

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TİCARİ İNERT CAM KATKILI HİDROKSİAPATİT-ALÜMİNA VE  
HİDROKSİAPATİT-ZİRKONYA KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Berrak BULUT**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Malzeme Mühendisliği Programı**

**MAYIS 2014**



**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TİCARİ İNERT CAM KATKILI HİDROKSİAPATİT-ALÜMİNA VE  
HİDROKSİAPATİT-ZİRKONYA KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Öğrenci Berrak BULUT  
(506111409)**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Malzeme Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Eyüp Sabri KAYALI**

**MAYIS 2014**



İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506111409 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Berrak BULUT**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “ **TİCARİ İNERT CAM KATKILI HİDROKSİAPATİT - ALÜMİNA VE HİDROKSİAPATİT - ZİRKONYA KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU** ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :** **Prof. Dr. Eyüp Sabri KAYALI** .....  
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Eş Danışman :** **Prof.Dr. Ziya Engin ERKMEN** .....  
Marmara Üniversitesi

**Jüri Üyeleri :** **Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENOĞLU** .....  
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Doç. Dr. Murat BAYDOĞAN** .....  
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Doç. Dr. Erdem ATAR** .....  
Gebze İleri teknoloji Enstitüsü

**Teslim Tarihi :** **5 Mayıs 2014**  
**Savunma Tarihi :** **29 Mayıs 2014**



*Babam Turgay BULUT Anısına,*





## ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca tez danışmanlığımı üstlenen, yaptığım çalışmalarda bilgi ve deneyimini benimle paylaşan ve bana her konuda destek olan değerli hocalarım Prof. Dr. Eyüp Sabri KAYALI'ya ve Prof. Dr. Ziya Engin ERKMEN'e, çalışmalarında bana yol gösteren ve desteklerini esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. Faik Nüzhet OKTAR'a ve Yrd. Doç. Dr. Nermin DEMİRKOL'a,

Laboratuvar çalışmalarım sırasında emekleri geçen Arş. Gör. Faiz MUHAFFEL'e, Arş. Gör. Onur TAZEGÜL'e, Arş. Gör. Murat ALKAN'a, Arş. Gör. Emre TEKOĞLU'na, Arş. Gör. N. Burcu ÇETİNER'e, Dr. Mustafa İLHAN'a, Dr. Hasan GÖKÇE'ye, doktora öğrencisi Dilek TEKER'e,

Zor anlarımda beni yalnız bırakmayan, desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Fatma ÜNAL'a ve değerli meslektaşım Emir KARAÇAM'a,

Yapılan bu çalışmayı 213M633 nolu proje kapsamında destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'na,

Eğitim hayatım boyunca ilgisini ve desteğini benden esirgemeyen, her zaman yanımda olan ve bugünlere gelmemi sağlayan annem Şeyda BULUT'a, ablam Beril BULUT'a, dayım Eyüp Recep FUNDA'ya, aileme ve tüm arkadaşlarıma,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs 2014

Berrak BULUT  
Metalurji ve Malzeme Mühendisi



## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
KISALTMALAR.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xiv
SUMMARY.....	xxi
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. GENEL BİLGİLER.....</b>	<b>3</b>
2.1 Biyomalzemelerin Tanımı .....	3
2.2 Biyomalzemelerden Beklenen Temel Özellikler .....	5
2.2.1 Biyoyumluluk.....	5
2.2.2 Biyoaktivite.....	7
2.2.3 Korozyon direnci.....	7
2.2.4 Kemiğe yakın elastiklik modülü ve mekanik özellikler .....	8
2.3 Biyomalzemelerin Sınıflandırılması.....	8
2.3.1 Metalik biyomalzemeler .....	10
2.3.2 Polimerik biyomalzemeler .....	14
2.3.3 Kompozit biyomalzemeler.....	16
2.3.4 Biyoseramikler .....	17
2.3.4.1 Biyo inert seramikler .....	19
Alümina .....	19
Zirkonya .....	21
Zirkonya fazları .....	22
Hidroksiapatit ve zirkonya kompozitlerinin faz dönüşümleri.....	24
Alümina ve zirkonya biyoseramiklerinin özelliklerinin karşılaştırılması .....	25
2.3.4.2 Biyoaktif seramikler .....	27
Hidroksiapatit .....	27
Hidroksiapatitin üretim yöntemleri.....	32
Hidroksiapatitin faz dönüşümleri .....	33
Biyoaktif camlar ve cam seramikler .....	34
2.4 Kaynaklarda Hidroksiapatit Esaslı Kompozitlerle Yapılan Çalışmalar .....	36
<b>3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....</b>	<b>41</b>
3.1 Kullanılan Malzemeler ve Özellikleri .....	41
3.1.1 Hidroksiapatit (HA) – Alümina ( $Al_2O_3$ ).....	41
3.1.2 Hidroksiapatit (HA) – Zirkonya ( $ZrO_2$ ).....	43
3.1.3 Ticari inert cam (CIG).....	44
3.2 Kompozitlerin Hazırlanması.....	45
3.3 Tane Boyut Dağılım Ölçümü.....	46
3.4 Peletlerin Hazırlanması ve Sinterlenmesi.....	47
3.5 Yoğunluk Ölçümü .....	48
3.6 Termodinamik Analizi.....	50
3.7 X-Işını Kırınım Analizi.....	51

3.8 Mikroyapı İncelemeleri.....	51
3.9 Basma Testi .....	53
3.10 Mikrosertlik Ölçümü .....	54
3.11 Yapay Vücut Sıvısı Hazırlanması (SBF) ve <i>In Vitro</i> Biyoaktivite Deneyi... 55	
<b>4. DENEYSEL SONUÇLAR.....</b>	<b>59</b>
4.1 Tane Boyut Ölçüm Sonuçları .....	59
4.2 Yoğunluk Ölçüm Sonuçları.....	61
4.3 Termal Analiz Sonuçları .....	66
4.3.1 HA-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Kompozitlerinin Termal Analiz Sonuçları .....	66
4.3.1.1 HA-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ağ. %5 CIG katkılı kompozitlerin termal analizi .....	66
4.3.1.2 HA-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ağ. %10 CIG katkılı kompozitlerin termal analizi .....	71
4.3.2 HA-ZrO <sub>2</sub> Kompozitlerinin Termal Analiz Sonuçları.....	76
4.3.2.1 HA-ZrO <sub>2</sub> -ağ. %5 CIG katkılı kompozitlerin termal analizi .....	76
4.3.2.2 HA-ZrO <sub>2</sub> -ağ. %10 CIG katkılı kompozitlerin termal analizi .....	80
4.4 X Işını Kırınım (XRD) Analiz Sonuçları .....	84
4.5 Mikroyapı İnceleme Sonuçları .....	92
4.6 Mekanik Özelliklerin İnceleme Sonuçları.....	100
4.6.1 Basma Testi Sonuçları.....	100
4.6.2 Mikrosertlik Ölçüm Sonuçları .....	102
4.7 <i>In Vitro</i> Biyoaktivite Deneyi Sonuçları.....	106
<b>5. GENEL SONUÇLAR.....</b>	<b>115</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>117</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>123</b>

## KISALTMALAR

<b>ağ.</b>	: Ağırlıkça
<b>HA</b>	: Hidroksiapatit
<b>CSHA</b>	: Ticari Sentetik Hidroksiapatit
<b>SHA</b>	: Koyun Hidroksiapatit
<b>BHA</b>	: Sığır Hidroksiapatit
<b>EHA</b>	: Mine Hidroksiapatit
<b>CIG</b>	: Ticari İnert Cam
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	: Alümina
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	: Zirkonya
<b>TCP</b>	: Tri Kalsiyum Fosfat
<b>W</b>	: Whitlockite
<b>SC-Si</b>	: Sodyum Kalsiyum Silikat
<b>C-Si</b>	: Kalsiyum Fosfat
<b>Ca/P</b>	: Kalsiyum/Fosfor Oranı
<b>CaP</b>	: Kalsiyum Fosfat
<b>dk.</b>	: Dakika
<b>hac.</b>	: Hacimce
<b>HV</b>	: Vickers Sertliği
<b>MPa</b>	: Mega Paskal
<b>SEM</b>	: Taramalı Elektron Mikroskopu
<b>TF-FTIR</b>	: İnce film infrared
<b>XRD</b>	: X-Işını Kırınımı



## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

Çizelge 2.1 : Dokuların yabancı maddelere verdikleri tepkiler .....	6
Çizelge 2.2 : İmplant cihazlarda kullanılan doğal ve sentetik malzemeler .....	9
Çizelge 2.3 : Metalik biyomalzemelerin karşılaştırılması .....	13
Çizelge 2.4 : İmplant olarak kullanılan polimerler ve simgeleri.....	14
Çizelge 2.5 : Bazı polimerler ve kullanım alanları.....	16
Çizelge 2.6 : Alümina ve zirkonya seramiklerin özelliklerinin karşılaştırılması.....	26
Çizelge 2.7: Kompakt insan kemiğinin mekaniksel özellikleri .....	29
Çizelge 2.8 : Hidroksiapatitin özellikleri.....	31
Çizelge 3.1 : Ticari inert camın kimyasal analiz sonucu .....	44
Çizelge 3.2 : Hazırlanan kompozitler ve kodları .....	46
Çizelge 3.3 : 1000ml, 1.5X SBF hazırlama işleminde kullanılan kimyasal maddeler ve miktarları .....	56
Çizelge 4.1 : Hazırlanan kompozitlerin ortalama tane boyut değerleri.....	59
Çizelge 4.2 : HA esaslı kompozitlerin sinterleme sonrası ağırlık ve hacim hesabı ile ölçülen yoğunluk değerleri .....	62
Çizelge 4.3: Sinterlenen kompozitlerin yoğunluk değerleri .....	63
Çizelge 4.4 : Sinterlenen kompozitlerin porozite değerleri .....	64
Çizelge 4.5 : Farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin relatif yoğunlukları .....	65
Çizelge 4.6 : 1000 °C sıcaklık değerinde yapılan HA-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ağı. %5 CIG katkılı kompozitinin termodinamik analiz sonucu .....	70
Çizelge 4.7 : 1300 °C sıcaklık değerinde yapılan HA-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ağı. %5 CIG katkılı kompozitinin termodinamik analiz sonucu .....	70
Çizelge 4.8 : 1000 °C sıcaklık değerinde yapılan HA-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ağı. %10 CIG katkılı kompozitinin termodinamik analiz sonucu .....	74
Çizelge 4.9 : 1300 °C sıcaklık değerinde yapılan HA-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ağı. %10 CIG katkılı kompozitinin termodinamik analiz sonucu .....	75
Çizelge 4.10 : 1000 °C sıcaklık değerinde yapılan HA-ZrO <sub>2</sub> - ağı. %5 CIG katkılı kompozitinin termodinamik analiz sonucu .....	79
Çizelge 4.11 : 1300 °C sıcaklık değerinde yapılan HA-ZrO <sub>2</sub> - ağı. %5 CIG katkılı kompozitinin termodinamik analiz sonucu .....	80
Çizelge 4.12 : 1000 °C sıcaklık değerinde yapılan HA-ZrO <sub>2</sub> - ağı. %10 CIG katkılı kompozitinin termodinamik analiz sonucu .....	83
Çizelge 4.13 : 1300 °C sıcaklık değerinde yapılan HA-ZrO <sub>2</sub> - ağı. %10 CIG katkılı kompozitinin termodinamik analiz sonucu .....	84
Çizelge 4.14 : Farklı sıcaklıklarda sinterlenen ağı. %5 ve %10 CIG katkılı HA-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kompozitlerin yapılarında bulunan fazlar .....	87
Çizelge 4.15 : Farklı sıcaklıklarda sinterlenen ağı. %5 ve %10 CIG katkılı HA-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kompozitlerin yapılarında bulunan fazlar .....	88
Çizelge 4.16 : Sinterlenen numunelerin basma testi sonuçları .....	100
Çizelge 4.17: Sinterlenen numunelerin mikrosertlik ölçüm sonuçları .....	102





## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1 : Biyomalzeme biliminin diğer dallarla ilişkisi .....	3
Şekil 2.2 : Biyomalzemelerin insan vücudundaki bazı kullanım yerleri .....	5
Şekil 2.3 : Metalik biyomalzemelerden üretilen diz implantları .....	11
Şekil 2.4 : Metalik biyomalzemelerden üretilen kalça implantları .....	12
Şekil 2.5 : Polimerik malzemeden üretilen implant .....	15
Şekil 2.6 : Korundumun kristal yapısı .....	20
Şekil 2.7 : Tetragonal zirkonyanın kristal yapısı .....	22
Şekil 2.8 : $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ faz diyagramına .....	23
Şekil 2.9 : Kompakt ve spongiyöz kemiğin şematik görünümü .....	28
Şekil 2.10 : Hidroksiapatitin kristal yapısı .....	30
Şekil 3.1 : HA- $Al_2O_3$ toz karışımının tane boyut dağılım grafiği .....	42
Şekil 3.2 : HA- $Al_2O_3$ toz karışımının XRD grafiği .....	42
Şekil 3.3 : HA- $ZrO_2$ toz karışımının tane boyut dağılım grafiği .....	43
Şekil 3.4 : HA- $ZrO_2$ toz karışımının XRD grafiği .....	43
Şekil 3.5 : Hazırlanan CIG tozunun tane boyut dağılım grafiği .....	44
Şekil 3.6 : CIG tozunun X-ışını kırınım grafiği .....	45
Şekil 3.7 : Tane boyut dağılım ölçüm cihazı .....	47
Şekil 3.8 : Hazırlanan peletlerin preslenmesi .....	47
Şekil 3.9 : a) Elektrik dirençli sinter fırını b) Sinter sonrası numuneler .....	48
Şekil 3.10 : Hassas terazi ve Arşimet düzeneği .....	49
Şekil 3.11 : DTA analiz cihazı .....	51
Şekil 3.12 : Yarı yüzeyi dağlanmış numuneler .....	52
Şekil 3.13 : Optik mikroskop .....	52
Şekil 3.14 : Taramalı elektron mikroskobu .....	53
Şekil 3.15 : Universal basma testi cihazı .....	53
Şekil 3.16 : Vickers mikrosertlik ölçüm cihazı .....	54
Şekil 3.17 : 36.5 °C sıcaklıkta sabit tutulan numune düzeneği .....	57
Şekil 4.1 : HA- $Al_2O_3$ -ağ. %5 CIG kodlu kompozitin tane boyut dağılım grafiği ...	60
Şekil 4.2 : HA- $Al_2O_3$ -ağ. %10 CIG kodlu kompozitin tane boyut dağılım grafiği..	60
Şekil 4.3 : HA- $ZrO_2$ -ağ. %5 CIG kodlu kompozitin tane boyut dağılım grafiği .....	60
Şekil 4.4 : HA- $ZrO_2$ -ağ. %10 CIG kodlu kompozitin tane boyut dağılım grafiği ...	61
Şekil 4.5 : Farklı sinterleme sıcaklıkları ile kompozitlerin ağırlık ve hacim hesabı ile ölçülen yoğunluk değerleri .....	62
Şekil 4.6 : Farklı sinterleme sıcaklıkları ile kompozitlerin yoğunluk değerleri .....	63
Şekil 4.7 : Farklı sinterleme sıcaklıkları ile kompozitlerin porozite değerleri .....	64
Şekil 4.8 : Farklı sinterleme sıcaklıkları ile kompozitlerin relatif yoğunluk değerleri ..	65
Şekil 4.9 : HA- $Al_2O_3$ - ağ. %5 CIG kompozitine ait HA-W dönüşüm diyagramı .....	67
Şekil 4.10 : HA- $Al_2O_3$ - ağ. %5 CIG kompozitine ait dönüşüm diyagramı .....	68
Şekil 4.11 : HA- $Al_2O_3$ - ağ. %5 CIG kompozitine ait DTA diyagramı .....	68
Şekil 4.12 : HA- $Al_2O_3$ - ağ. %10 CIG kompozitine ait HA-W dönüşüm diyagramı ..	71

<b>Şekil 4.13</b> : HA-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ağ. %10 CIG kompozitine ait dönüşüm diyagramı.....	72
<b>Şekil 4.14</b> : HA-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ağ. %5 CIG kompozitine ait DTA diyagramı.....	72
<b>Şekil 4.15</b> : HA-ZrO <sub>2</sub> - ağ. %5 CIG kompozitine ait HA-W dönüşüm diyagramı.....	76
<b>Şekil 4.16</b> : HA-ZrO <sub>2</sub> - ağ. %5 CIG kompozitine ait dönüşüm diyagramı.....	77
<b>Şekil 4.17</b> : HA-ZrO <sub>2</sub> - ağ. %5 CIG kompozitine ait DTA diyagramı.....	77
<b>Şekil 4.18</b> : HA-ZrO <sub>2</sub> - ağ. %10 CIG kompozitine ait HA-W dönüşüm diyagramı...	81
<b>Şekil 4.19</b> : HA-ZrO <sub>2</sub> - ağ. %10 CIG kompozitine ait dönüşüm diyagramı.....	82
<b>Şekil 4.20</b> : HA-ZrO <sub>2</sub> - ağ. %10 CIG kompozitine ait DTA diyagramı.....	82
<b>Şekil 4.21</b> : HA-ZrO <sub>2</sub> - ağ. %10 CIG (a) 1000 °C’de sinterlenen (b) 1300 °C’de sinterlenen ağ. %5 ve 10 CIG katkılı HA-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kompozitlerin XRD grafikleri boyut dağılım ölçüm cihazı.....	85
<b>Şekil 4.22</b> : HA-ZrO <sub>2</sub> - ağ. %10 CIG (a) 1000 °C’de sinterlenen (b) 1300 °C’de sinterlenen ağ. %5 ve 10 CIG katkılı HA-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kompozitlerin XRD grafikleri boyut dağılım ölçüm cihazı.....	86
<b>Şekil 4.23</b> : HA- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kompozitlerine ait optik mikroskobu görüntüleri (100x) a) HA- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ağ. %5 CIG (1000°C) b) HA- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ağ. %5 CIG (1300°C) c) HA- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ağ. %10 CIG (1000°C) d) HA- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ağ. %10 CIG (1300°C) kompozitleri.....	92
<b>Şekil 4.24</b> : HA-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ağ. %5 CIG (1300 °C) kompozitinin EDS analiz sonucu ....	93
<b>Şekil 4.25</b> : HA-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ağ. %10 CIG (1300 °C) kompozitinin EDS analiz sonucu ..	94
<b>Şekil 4.26</b> : HA- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kompozitlerine ait SEM görüntüleri (5000x) a) HA- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ağ. %5 CIG (1000°C) b) HA- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ağ. %5 CIG (1300°C) c) HA- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ağ. %10 CIG (1000°C) d) HA- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ağ. %10 CIG (1300°C) kompozitleri.....	95
<b>Şekil 4.27</b> : HA- ZrO <sub>2</sub> kompozitlerine ait optik mikroskobu görüntüleri (100x) a) HA- ZrO <sub>2</sub> -ağ. %5 CIG (1000°C) b) HA- ZrO <sub>2</sub> -ağ. %5 CIG (1300°C) c) HA- ZrO <sub>2</sub> -ağ. %10 CIG (1000°C) d) HA- ZrO <sub>2</sub> -ağ. %10 CIG (1300°C) kompozitleri.....	96
<b>Şekil 4.28</b> : HA- ZrO <sub>2</sub> -ağ. %5 CIG (1300 °C) kompozitinin EDS analiz sonucu.....	98
<b>Şekil 4.29</b> : HA- ZrO <sub>2</sub> kompozitlerine ait SEM görüntüleri (5000x) a) HA- ZrO <sub>2</sub> -ağ. %5 CIG (1000°C) b) HA- ZrO <sub>2</sub> -ağ. %5 CIG (1300°C) c) HA- ZrO <sub>2</sub> -ağ. %10 CIG (1000°C) d) HA- ZrO <sub>2</sub> - ağ. %10 CIG (1300°C) kompozitleri.....	98
<b>Şekil 4.30</b> : HA-ZrO <sub>2</sub> -ağ. %10 CIG içeren kompozit yapısında meydana gelen kırılmanın SEM görüntüleri (a) x2000 (b) x10000.....	99
<b>Şekil 4.31</b> : Farklı sıcaklıklarda kompozitlerin basma mukavemeti değerleri.....	101
<b>Şekil 4.32</b> : Mikrosertlik ölçüm izi.....	102
<b>Şekil 4.33</b> : Farklı sinterleme sıcaklıkları ile kompozitlerin mikrosertlik değerleri.....	103
<b>Şekil 4.34</b> : Biyoaktivite deneyleri sırasında oluşan apatit kaplamaya ait TF-FTIR Spektrumu.....	106
<b>Şekil 4.35</b> : SBF’de bekletilmiş HA-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ağ. %10 CIG kompozite ait XRD grafiği.....	107
<b>Şekil 4.36</b> : SBF içinde bekletilmiş HA-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ağ. %10 CIG katkılı numunelere ait SEM görüntüleri (a) 1 Hafta (H)-500x (b) 1 H-2000x (c) 2 H-500x (d) 2 H-2000x (e) 3 H-500x (f) 3 H-2000x (g) 4 H-500x (h) 4 H-2000x.....	108
<b>Şekil 4.37</b> : 1200 °C sinterlenen SBF’de bekletilen HA-ZrO <sub>2</sub> -ağ. %5 CIG katkılı numunelere ait XRD grafiği.....	109

<b>Şekil 4.38</b> : 1200 °C sıcaklıkta sinterlenen SBF’de bekletilmiş HA-ZrO <sub>2</sub> - ağ. %5 CIG katkıli numunelere ait SEM görüntüleri (a) 1 Hafta (H)-500x (b) 1 H-1000x (c) 2 H-500x (d) 2 H-2000x (e) 3 H-500x (f) 3 H-2000x (g) 4 H-500x (h) 4 H-2000x.....	110
<b>Şekil 4.39</b> : 1300 °C sinterlenen SBF’de bekletilen HA-ZrO <sub>2</sub> -ağ. %5 CIG katkıli numunelere ait XRD grafiği.....	111
<b>Şekil 4.40</b> : 1300 °C sıcaklıkta sinterlenen SBF’de bekletilmiş HA-ZrO <sub>2</sub> - ağ. %5 CIG katkıli numunelere ait SEM görüntüleri (a) 1 Hafta (H)-500x (b) 1 H-2000x (c) 2 H-200x (d) 2 H-1000x (e) 3 H-500x (f) 3 H-1000x (g) 4 H-500x (h) 4 H-1000x.....	112
<b>Şekil 4.41</b> : Numunelerin ağırlık farkının haftalara göre değişimi .....	113



# TİCARİ İNERT CAM KATKILI HİDROKSİPATİT-ALÜMİNA VE HİDROKSİPATİT-ZİRKONYA KOMPOZİTLERİNİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

## ÖZET

Biyomalzemeler, insan vücudundaki organ ya da dokuların işlevlerini yerine getirmek veya desteklemek amacıyla kullanılan malzemeler olup, metaller, seramikler, polimerler ve kompozitler olmak üzere 4 gruba ayrılırlar. Biyomalzemelerden beklenen en önemli özellik biyouyumluluk (vücutla uyuşabilirlik) olup, kendisini çevreleyen dokuların normal değişimlerine engel olmaması ve dokuda istenmeyen tepkiler (iltihaplanma, pıhtı v.b.) neden olmamasıdır. Vücudun zarar görmüş parçalarının değişimi ve yeniden yapılandırılması için kullanılan seramik malzemelere biyoseramik denir. Biyoseramiklerden biri olan ve klinik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan hidroksiapatit  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  kimyasal formülüne sahiptir. Hidroksiapatit kemik ve dişin mineral bileşimine çok benzer olması nedeniyle biyolojik olarak en uyumlu malzemelerden biridir. Bu nedenle vücut içerisinde sert dokularla bağ yapabilmek, hastalıklı veya hasarlı bölgelerde kemik oluşumunu hızlandırma ve bağışıklık sisteminin neden olacağı bir takım ters etkileri önleyebilmektedir. Bu tür özellikleri nedeniyle hidroksiapatit, ortopedik uygulamalar, diş implantları, kontrollü ilaç salım sistemleri gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

Hidroksiapatitin biyouyumlu ve biyoaktif bir malzeme olmasına karşın, zayıf mekanik özellikler göstermesi implant malzemesi olarak kullanımını kısıtlamaktadır. Bu nedenle, biyouyumluluktan ödün vermeden mukavemet ve tokluğu arttıran HA esaslı kompozitlerin üretimi gündeme gelmiştir. Günümüzde HA esaslı biyokompozitler HA-alümina, HA-zirkonya, HA-biyocam ve  $HA_w$  (visker) kompozitleridir. Alümina ve alaşımlarıyla birlikte zirkonya ve alaşımları yüksek dayanımları, kırılma toklukları ve iyi biyouyumluluğu nedeniyle incelenmektedir. Diğer yandan biyocamlar hidroksiapatite göre biyoaktivite açısından daha iyi özelliktedir.

Bu çalışmada hidroksiapatit-alümina ve hidroksiapatite-zirkonya toz karışımlarına ağırlık % 5 ve 10 oranlarında ticari inert cam (CIG) ilave edilerek kompozitler üretilmiş, üretilen kompozitler 1000, 1100, 1200 ve 1300 °C sıcaklıklarda 4 saat sinterlenmiştir. Hazırlanan numunelerin fiziksel, mekanik, mikroyapısal özellikleri ve *in vitro* biyoaktivite testleri yapılmıştır. Biyomedikal uygulamalar için incelenen kompozitlerden en uygun olanının belirlenmesi amaçlanmıştır.

Yapılan çalışmada hazırlanan kompozitlerin yoğunluk ölçümleri Arşimet metodu ile, mikroyapısal özellikleri taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile, oluşan fazlar XRD analizi ile, mekanik özellikler basma testi ve sertlik ölçümleri ile, biyoaktivite *in vitro* biyoaktivite testi ile değerlendirilmiştir.

Artan sinterleme sıcaklığı ile birlikte kompozitlerin yoğunlukları artarken paralel olarak porozite değerleri de azalmaktadır. En düşük porozite değeri 1300 °C sinterleme sıcaklığında HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ağ. %5 CIG kompozitinde tespit edilmiştir. En yüksek relatif yoğunluk değeri 1300 °C sinterleme sıcaklığında HA-ZrO<sub>2</sub>-ağ. %5 CIG kompozitinde tespit edilmiştir. Sinterleme sıcaklıklarının artırılmasıyla beraber yapıda dekompozisyondan dolayı TCP (W) ve sodyum içerikli camsı fazlar oluşmuştur. Bu fazların sinterleme sıcaklığının artırılmasıyla beraber miktarlarında artış görülmüştür.

HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve HA-ZrO<sub>2</sub> kompozit yapıları mikroyapı olarak karşılaştırıldığında, artan CIG katkısının HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve HA-ZrO<sub>2</sub> kompozitlerinin mikroyapılarına etkisi farklı olduğu tespit edilmiştir. HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompozitlerinde artan CIG oranı ile yapıda porozite azalır, yapı düzelirken HA-ZrO<sub>2</sub> kompozitlerinde artan CIG katkısı tam ters etki yaratmıştır. Artan CIG oranıyla birlikte porozite artarken yapıda kırılmalar gözlemlenmiştir. Her iki kompozit tipinde de artan sinterleme sıcaklığı ve artan CIG oranıyla birlikte tane büyümesi meydana gelmiştir.

Basma mukavemeti sonuçları incelendiğinde; en düşük basma mukavemeti değeri (16,42 MPa) 1300 °C sıcaklıkta sinterlenen HA-ZrO<sub>2</sub>- ağ. %10 CIG içeren kompozite ait iken en yüksek basma mukavemeti değeri (75,22 MPa) 1200 °C sıcaklıkta sinterlenen HA-ZrO<sub>2</sub>- ağ. % 5 CIG içeren kompozite aittir. HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompozitlerinde 1200 ve 1300 °C sıcaklıklarda artan cam oranı ile birlikte mikrosertlik değerlerinde artış gözlemlenmiştir. HA-ZrO<sub>2</sub> kompozitlerinde, %5 CIG katkılı numunelerde 1200 ve 1300 °C sinterleme sıcaklıklarında mikrosertlik değerlerinde artış gözlemlenirken, %10 CIG katkılı numunelerde 1300 °C sıcaklık değerine kadar mikrosertlik değerlerinde artış gözlemlenirken 1300 °C sıcaklıkta mikrosertlik değerinde düşüş gözlemlenmiştir. Tüm kompozitler içerisinde en yüksek sertlik değerleri (382,49 HV) 1300 °C sıcaklıkta sinterlenen HA-ZrO<sub>2</sub>- ağ. %5 CIG katkılı kompozitlere aittir.

1300 °C sıcaklıkta sinterlenen HA-ZrO<sub>2</sub>- ağ. %5 CIG katkılı numunelerin iyi derecede biyoaktivite özelliğine sahip olduğu ancak bunun yanında düşük mekanik özelliklere sahip olduğu ortaya konmuştur. 1200 °C sıcaklıkta sinterlenen HA-ZrO<sub>2</sub>- ağ. %5 CIG katkılı numunelerin en iyi mekanik özelliklere sahip olmasının yanı sıra iyi derecede biyoaktivite özelliklerine sahip olduğu ortaya konmuştur.

Biyocam takviyeli hidroksiapatit kompozitlerinin yapay vücut sıvısı içerisinde bekletilmeleriyle numune yüzeylerinde apatit tabakası gelişimi gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlar hidroksiapatite takviye edilen biyocamın, kompozit malzemenin biyoaktivitesini iyi yönde geliştirerek yapay vücut sıvısına daldırılan numunelerin ilk haftadan itibaren yüzeyinde apatit tabakası elde edilebileceğini göstermiştir. Uzun bekletme zamanlarında ise (2 hafta, 4 hafta) apatit tabakasının yoğunluğunun arttığı gözlemlenmiştir.

Bu çalışma sonucunda, optimum cam katkısının kompozitlerin biyoaktifliğini olumlu yönde etkilediği ve HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompozit türünün biyoaktivite ve mekanik özelliklerinin HA-ZrO<sub>2</sub> kompozit türüne göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Yapılan çalışmada en ideal kompozit türü olarak 1200 °C sinterlenen HA-ZrO<sub>2</sub>- ağ. %5 CIG katkılı kompozit seçilmiştir.

## **PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF HYDROXYAPATITE-ALUMINA AND HYDROXYAPATITE-ZIRCONIA COMPOSITES WITH COMMERCIAL INERT GLASS ADDITION**

### **SUMMARY**

Biomaterials have been used to replace or support the human organ or tissues in many years. They are classified into four groups as metals, ceramics, polymers and composites. Biocompatibility is considered as the most important feature in biomaterials, allowing the surrounding tissue to differentiate normally and preventing undesired reactions (such as infection and blood clot). The ceramics used for the alteration and renovation of damaged parts of human body are called bioceramics. Depending on the type of their response in the body, bioceramics can be classified as “bioinert”, “bioactive” and “resorbable”. Bioactive materials are nontoxic and they are able to create and promote bone formation when placed in a bone tissue. The second type of biomaterials is called as bioinert. They are biologically inactive and form a fibrous tissue of variable thickness when they interact with bone tissue. The last type is resorbable biomaterials and they are designed to degrade over a period of time and being replaced by the natural host tissue.

The term “apatite” describes a family of compounds that includes the ions OH<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, and Cl<sup>-</sup> and they are known as hydroxyapatite, fluorapatite and chlorapatite, respectively. The member of this family, Hydroxyapatite, chemical formula Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>, is a calcium phosphate based bioceramic and mostly used in clinic applications. Hydroxyapatite is biocompatible because of the calcium to phosphorus ratio (Ca/P) is 1,67 similar to bone and teeth. In the last two decades, hydroxyapatite ceramics have attracted attention since it may be possible to use them as an alternative to autogenous free bone grafting, because of its excellent osteoconductive and bioactive properties.

Hydroxyapatite can be obtained both by synthetic and natural methods. There are several methods to synthesize synthetic hydroxyapatite such as chemical precipitation, microemulsion and hydrolysis. Natural hydroxyapatite powders can be extracted by calcination of some biosources, such as fish teeth, eggshell and bovine bones.

In spite of being a biocompatible and bioactive material, hydroxyapatite has a limited usage as an implant material because of its weak mechanical properties. HA material is not suitable for the applications requiring strength such as orthopedics and dentistry. For load bearing applications, metals such as stainless steel, titanium, and cobalt chromium alloys have been widely used. There are, however, various problems related to metallic materials in the human body due to corrosion, wear, and/or negative tissue reaction. HA based composites are required to supply improvement of strength and toughness of the implant materials without compromising of biocompatibility. To this end, HA could be used in combination

with another metal/ceramic phase, which can improve the physical properties of HA without deteriorating its biocompatibility. The development of improved biocompatible materials with ultimately bone-like mechanical properties is a continuous task in the bioceramics research field. The excellent mechanical properties and higher biocompatibilities are expected from a biomedical composite. Several ceramic materials have been clinically applied. HA-alumina, HA-zirconia, HA-bioglass and HA-whisker composites are the main HA based composites.

An inert ceramic, alumina is used in load bearing hip prosthesis and dental implants in dense and pure state because of its excellent corrosion resistance, high strength and high wear resistance. Alumina's long term use in orthopedic surgery has been motivated by its excellent biocompatibility and very thin capsule formation which permits cementless fixation of prostheses as well as its very low coefficients of friction and wear. As a mechanically strong ceramic alumina is also used as a reinforcing material in biocomposites. Strength, fatigue resistance and fracture toughness of polycrystalline alpha alumina are functions of grain size and purity.

Zirconia is an inert ceramic in its pure form which possesses extraordinary properties when doped with certain stabilizing oxides such as yttria, magnesia and calcium. It is a well-known polymorph that occurs in three forms: monoclinic (M), tetragonal (T), and cubic (C). Pure zirconia is monoclinic at room temperature. This phase is stable up to 1170°C. Above this temperature it transforms into tetragonal and then into cubic phase at 2370°C. During cooling, a T-M transformation takes place in a temperature range of about 100°C below 1070°C. The improved mechanical properties due to transformation toughening of tetragonal zirconia are utilized in biocomposites as well as conventional ceramic applications because of its good biocompatibility. The properties of interest to the engineer utilizing zirconia ceramics include strength, toughness, hardness, wear resistance and thermal properties.

Bioglasses are interesting versatile class of materials and structurally all silica-based glasses. Glasses of various compositions can be obtained and they show very different properties. Bioglasses are embedded in a biomaterial support to form prosthetics for hard tissues. They are biocompatible, show excellent mechanical properties and are useful for orthopedic and dental prosthetics. The biocompatibility of bioglass powders were deduced from studies carried out both *in vivo* and *in vitro*.

The aim of this study is to compare the microstructural and mechanical properties of HA-ZrO<sub>2</sub> and HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites with the addition of 5 and 10 wt% commercial inert glass (CIG), separately. In this study, composites' physical, mechanical and microstructural properties were characterized. In addition, their *in vitro* bioactivity tests were conducted. The most suitable composite composition for biomedical applications was determined among the studied composites.

Commercial synthetic hydroxyapatite was used as the major material. Alumina ( $\alpha$ -corundum), zirconia and commercial inert glass (CIG) were selected as additives. Four batches were prepared: Batch 1 was composed of 90 wt % of HA, 10 wt % of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 5 wt % of CIG, Batch 2 was 90 wt % of HA, 10 wt % of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 10 wt % of CIG, Batch 3 was 90 wt % of HA, 10 wt % of ZrO<sub>2</sub> and 5 wt % of CIG, Batch 4 was 90 wt % of HA, 10 wt % of ZrO<sub>2</sub> and 10 wt % of CIG. The HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the HA-ZrO<sub>2</sub> powders were mixed for 24h and then the powders were separately mixed with 5 and 10 wt% CIG powders for 4h using ballmilling. The powders were



pressed at 350 MPa and the pressed samples were sintered at 1000, 1100, 1200, 1300 °C for 4h (+5 °C min<sup>-1</sup>).

Microstructural characterization was carried out by optical (Nikon Eclipse L-150), scanning electron microscopy (SEM-Joel JSM-5910 LV-Low Vacuum Scanning) and energy dispersive spectroscopy (EDX-Oxford Inca Energy 200). Phase analyses of samples were executed by X-Ray Diffraction (XRD- Brucker D8-Advanced X-ray diffractometer) with CuK<sub>α</sub> radiation, in the 10°- 90° range at a scan speed of 2°/min. Density, Vickers microhardness, and compression strength tests were performed consequently. Densities of the samples were determined by Archimedes method. The hardness measurements of the samples were done using Vickers microhardness testing system (HMV Shimadzu), 200 g load for 15 s. The compression tests were performed using Universal Testing machine (Shimadzu) at a crosshead speed of 3 mm/min. The bioactivity studies were done by *in vitro* bioactivity test method.

Sintering temperature plays an important role on densification of products. The lowest sintering temperature caused the lowest relative density value and the highest porosity value. The relative density of the samples increased as sintering temperature increased from 1000 °C to 1300 °C. The lowest porosity value was obtained in HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 wt% CIG composite sintered at 1300 °C. The highest relative density value was obtained in HA-ZrO<sub>2</sub>-5 wt% CIG composite sintered at 1300 °C. With increasing sintering temperature, Tri calcium phosphate (TCP) (W) and glassy phases were formed due to decomposition of hydroxyapatite. The amounts of these phases were increased with increasing sintering temperature.

When we compared the microstructural properties of HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and HA-ZrO<sub>2</sub> composites, At all the composites, the grain growth occurred with increasing sintering temperature. At the HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites, the composite's porosity was decreased and denser microstructure occurred with increasing CIG content. At HA-ZrO<sub>2</sub> composites, increase of CIG content enhanced grain growth, glassy phases were formed and these phases were caused crack formations.

Analyzing the results of the compressive strength; the lowest compressive strength value (16,42 MPa) was obtained in HA-ZrO<sub>2</sub>-10 wt% CIG composite sintered at 1300 °C and the highest compressive strength value (75,22 MPa) was obtained in HA-ZrO<sub>2</sub>-5 wt% CIG composite sintered at 1200 °C. Analyzing the results of the Vickers microhardness; the highest Vickers microhardness value (382,49 HV) was obtained in HA-ZrO<sub>2</sub>-5 wt% CIG composite sintered at 1300 °C. At HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites, the mechanical properties of composites increased with increasing CIG content. At HA-ZrO<sub>2</sub> composites, glassy phase formed above 1200 °C with CIG addition. The latter caused increased with increase in hardness and decrease in strength because of crack formation in HA-ZrO<sub>2</sub> composites with 5 wt% CIG addition. HA-ZrO<sub>2</sub> composites showed reduction in compression strength values at 1300 °C due to SCS (Sodium Calcium Silicate) glassy phase in which crack propagations were enhanced.

The composites which have the highest physical and mechanical properties also showed good bioactive properties. From the first week, intensive apatite layer formed on the surface of the sample was determined. At the fourth week, apatite layer is

coated on almost the all matrix structure. According to the results, HA-ZrO<sub>2</sub>- 5wt% composite sintered at 1300 °C is more bioactive material.

In conclusion, the optimum CIG content was provided an increase of mechanical properties and bioactivities of the composites. The mechanical properties and bioactivities of HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites have been found lower than HA-ZrO<sub>2</sub> composites. In this study, the ideal composite is selected as HA-ZrO<sub>2</sub>- 5 wt% composite sintered at 1200 °C.

## 1. GİRİŞ

Biyomalzemeler, biyolojik sıvılarla ara yüzeye sahip olan, insan vücudundaki canlı dokuların işlevlerini yerine getirmek ya da desteklemek amacıyla kullanılan doğal ya da sentetik malzemelerdir. Biyomalzemelerden beklenen temel özellikler; biyouyumluluk, biyoaktivite, korozyon direnci, kemiğe yakın elastik modülü, mekanik özellikler ve uygun tasarımıdır. Biyolojik ortamda kullanılacak malzemenin aşınma direnci ve yüklere karşı yorulma dayanımı da biyomalzemelerden beklenen özellikler arasındadır. Bu amaçla kullanılan en yaygın malzemeler kalsiyum fosfat seramikleridir. Vücudun hasarlı veya hastalıklı bölgelerinin onarımı için yeniden yapılandırma veya yerine geçme amacıyla özel olarak geliştirilen seramikler ise biyoseramikler adını alır. Biyoseramikler biyoinert seramikler, hidroksiapatit, biyoaktif cam, biyoaktif cam-seramik veya biyoaktif kompozitlerdir [1,2].

Kemik yerine geçen maddeler arasında olan hidroksiapatit,  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  kimyasal formülüne sahip olup, kemik ve dişin mineral yapısına çok benzeyen apatit ailesinin bir üyesidir. Bu benzerliğinden dolayı biyolojik olarak en uyumlu malzemelerden biridir. Hidroksiapatitin sert dokularla bağ yapma kabiliyeti, hastalıklı veya hasarlı bölgelerde kemik oluşumunu hızlandırmakta ve bağışıklık sisteminin neden olacağı bir takım olumsuz etkileri önlemektedir. Bu nedenle hidroksiapatit, ortopedik uygulamalar, diş implantları ve kontrollü ilaç salım sistemleri gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Hidroksiapatitin mükemmel biyouyumluluğuna ve kemiğe benzer dokulara etkin biyolojik bağlanmasına rağmen, kırılma ve düşük kırılma tokluğundan kaynaklanan zayıf mekanik özellikler yük taşıyıcı uygulamalarda kullanımını kısıtlamaktadır [2,3]. Mekanik özellikleri arttırmak amacıyla seramik, metal, visker gibi ikincil fazların ilavesiyle biyouyumluluktan ödün vermeden HA esaslı kompozit malzemeler üretilmektedir [4].

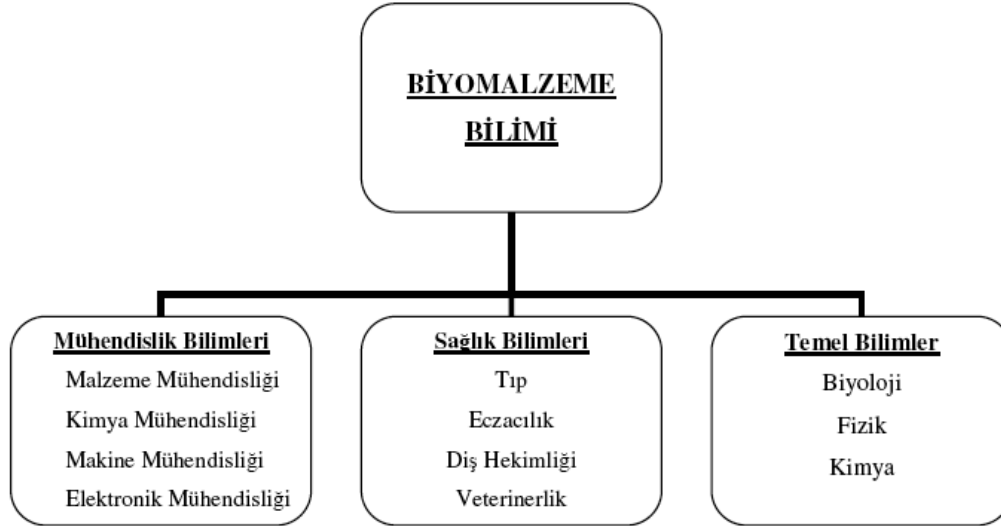
Bu çalışmanın amacı Hidroksiapatit- $Al_2O_3$  ve Hidroksiapatit-  $ZrO_2$  kompozitlerine ayrı ayrı ağırlıkça %5 ve %10 oranlarında ticari inert cam (CIG) ilave ederek kompozit malzemeler üretmek, mekanik özellikleri arttırarak ortopedik uygulamalarda kullanımını sağlamak, optimum katkı miktarı ve çeşidini bularak, biyouyumluluk değerlendirmesi yapmaktır.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1 Biyomalzemelerin Tanımı

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 temas eden malzemelerdir. Bu amaca uygun olarak yeni malzemelerin geliştirilmesi için yoğun çaba harcamaktadır [1].

Biyomalzeme bilimi ise malzemelerin fiziksel ve biyolojik çalışmalarını ve onların biyolojik ortamdaki etkileşimlerini inceleyen disiplinlerarası bir dilim dalıdır. Şekil 2.1’de biyomalzeme biliminin diğer dallarla ilişkisi gösterilmiştir. Çeşitli bilim dallarının yardımıyla biyomalzeme sentezlenmesi, optimizasyonu, karakterizasyonu, test metodları ve doku-malzeme etkileşimini incelemektedir [2].



Şekil 2.1 : Biyomalzeme biliminin diğer dallarla ilişkisi.

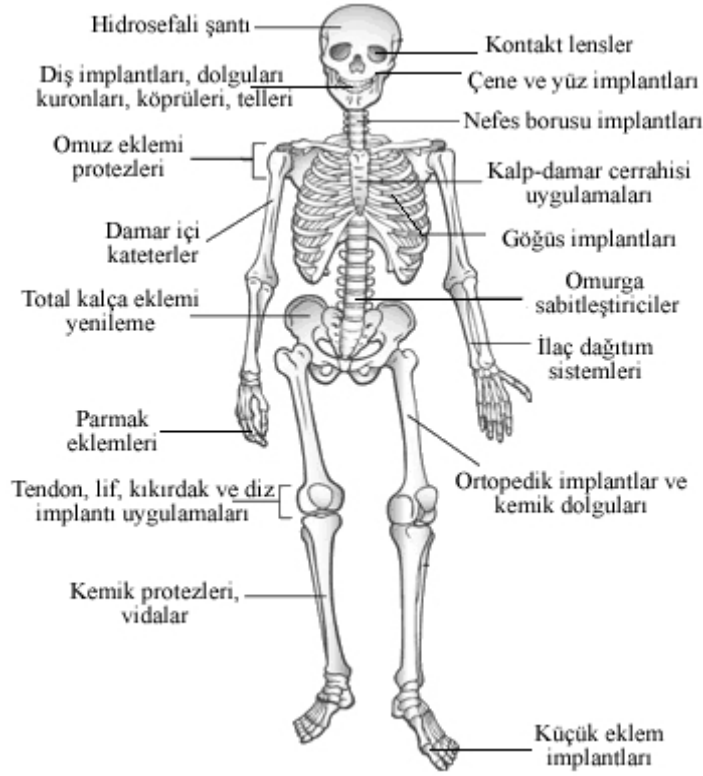
Günümüzde ortopedi cerrahisinde her yıl artan hasta sayısı ortopedi pazarının gelişimini ivmelendirmektedir. Bu durum cerrahi operasyon sayısı ve operasyon sonrası hızlı iyileşme süresi ile birlikte taleplerin sürekli artmasına neden olmaktadır.

Ancak, halen biyomalzemelerde aşılamamış sorunlar da vardır. Bunların çözümünde doku mühendisliği ve gen tedavisi alternatif yaklaşımlar sunmaktadır. Özellikle nanoteknoloji, bilişim teknolojileri ve imalat yöntemlerindeki gelişmelere paralel olarak daha mükemmel biyomalzemelerin geliştirilmesi hedeflenmektedir [3,4].

Biyomalzemelerin kullanım sahaları, belirli amaçlar doğrultusunda aşağıda maddeler halinde irdelenmiştir [5]:

- Zarar görmüş veya tamamen kullanılamaz hale gelmiş doku veya organları tamir etmek ya da yenilemek (örnek: yapay dokular-organlar-dişler, implantlar, protezler, kemik ve diş dolguları, kalp kapakçıkları)
- Tedavi sürecinin bir parçası olarak (örnek: ameliyat ipliği, vidalar, teller, santlar, kateterler, serum şişeleri, kan torbaları)
- Hastalık teşhis çalışmalarında (örnek: biyoalgılayıcılar, endoskop, kolonoskop, enjektörler)
- Vücut fonksiyonelliğini arttırabilmek (örnek: kontakt lensler, işitme cihazları, kalp pilleri)
- Vücuttan beklenen işlevlerde görülen aksamaların giderilmesi (örnek: omurga sabitleştiriciler)
- Arzu edilen estetik görünümün sağlanabilmesi (örnek: kontakt lensler, göğüs implantları, diş telleri, porselen dişler, deri implantasyonu, yüz-çene cerrahisi)
- Vücut içerisinde ilaç dağıtımı/salımı yapan kapsüller ve mekanizmalar gibi ileri teknoloji ürünleri (biyotüpler, makro ve mikro kapsüller, akıslı cihazlar)

Biyomalzemelerin insan vücudundaki kullanım yerlerinden bazıları Şekil 2.2’de gösterilmiştir [5].



**Şekil 2.2 :** Biyomalzemelerin insan vücudundaki bazı kullanım yerleri.

## 2.2 Biyomalzemelerden Beklenen Temel Özellikler

Biyomalzemeler, insan vücudunun çok değişken koşullara sahip olan ortamında kullanılmaktadırlar. Örneğin vücut sıvılarının pH değeri farklı dokulara göre 1 ila 9 arasında değişmektedir. Günlük aktivitelerimiz sırasında kemiklerimiz yaklaşık 4MPa, tendonlar ise 40-80 MPa değerinde gerilime maruz kalmaktadır. Bir kalça eklemindeki ortalama yük, vücut ağırlığının 3 katına kadar çıkabilmekte, sıçrama gibi faaliyetler sırasında ise bu değer vücut ağırlığının 10 katı kadar olabilmektedir. Vücudumuzdaki bu gerilimler ayakta durma, oturma ve koşma gibi faaliyetler sırasında sürekli tekrarlanmaktadır. Biyomalzemelerin tüm bu zor koşullara dayanıklı olması için bazı özelliklere sahip olması gerekir [6].

### 2.2.1 Biyouyumluluk

Bir biyomalzemenin şüphesiz taşınması gereken en önemli özellik biyouyumluluktur. Biyouyumlu yani, “vücutla uyuşabilir” malzeme kendisini çevreleyen dokuların

anormal değişimlerine ve anormal hücre oluşumlarına neden olmayan, dokuda istenmeyen tepkiler (iltihaplanma, pıhtı oluşumu vb.) oluşturmeyen malzemelerdir. Vücut içerisine yerleştirilmiş olan her malzeme, onu çevreleyen doku ve sıvılara karşı bir tepki göstermektedir. Bunlar toksik veya toksik olmayan tepkiler olmak üzere ikiye ayrılır. Eğer verilen tepki toksik ise canlı dokunun o malzemeyi kabul etmediğini ve çevre dokuların ölümünün gerçekleştiği anlamına gelmektedir. Bu tepki, vücuda zarar verecek nitelikteyse malzeme kesinlikle biyouyumlu değildir. Biyouyumlu olmayan bir malzeme, biyotoksik olarak da tanımlanabilmekte ve vücutta bağışıklığı zayıflatıcı, toksik, alerjik, kanserojen etkilerde bulunup iltihaplanmaya, pıhtılaşmaya, zehirlenmelere, malzeme etrafındaki dokunun ölümüne dolayısıyla uzuv kayıplarına ve hatta kişinin hayatını kaybetme riskine neden olabilmektedir. Eğer verilen tepki toksik değil ise biyomalzemeler biyoaktif ya da biyoinert olarak bilinmektedir. Malzeme biyoinert ise bu durumda implant malzemesi üzerinde farklı kalınlıkta fiberimsi doku oluşmaktadır [7,8,9]. Biyonert malzemelere örnek olarak alümina, zirkonya, pirolitik karbonlar, titanyum ve titanyum dioksit verilebilir [10].

Biyoaktif olması durumunda ise malzeme ile dokunun arasında güçlü bir bağ oluşur. Bir diğer olasılık ise malzemenin “resorbable” yani emilen olması durumudur ve malzeme çevre dokular tarafından emilerek onların yerine geçmektedir [7,8,9]. Dokuların yabancı malzemelere verdikleri tepkiler Çizelge 2.1’de özetlenmiştir.

**Çizelge 2.1 : Dokuların yabancı maddelere verdikleri tepkiler.**

Verilen Tepki	Doku Yanıtı
Toksik	Çevre Dokular Ölümü
Toksik Olmayan/Biyolojik Olarak Aktif Olmayan	Değişken Kalınlıkta Fiberimsi Dokular Oluşumu
Toksik Olmayan/Biyolojik Olarak Aktif	Değişken Kalınlıkta Fiberimsi Dokular Oluşumu
Toksik Olmayan/Emilebilir	Çevreleyen Dokunun Malzemenin Yerini Alması



### 2.2.2 Biyoaktivite

Vücut içerisinde hücrelerin tercih ettiği ve dokularla etkileşim içinde olabilen malzemelere biyoaktif malzemeler denir [11]. Biyoaktif malzemelere örnek olarak biyocamlar, biyoaktif cam-seramikler (Cerabone), A/W cam-seramik, işlenebilir cam-seramikler, yoğun hidroksiapatit (Durapatite, Calcitite), biyoaktif kompozitler (Polietilen-Hidroksiapatit, HAPEX) verilebilir. Biyoaktif camların, cam seramiklerin ve biyoaktif seramiklerin yaygın bir özelliği kollajen doku lifleriyle, biyolojik olarak aktif olan hidroksikarbona apatit (HCA) katmanı oluşturmalarıdır. Biyoaktif implant üzerinde oluşan HCA katmanı, kemiğin yapısına fiziksel ve kimyasal olarak eşdeğerdir. Bu eşdeğerlik ara yüzeyde bağlanmanın sebebidir [12].

Biyoaktif malzemelerin en büyük dezavantajı; düşük mukavemetli olmasıdır. Bu nedenle çoğunlukla kompozit olarak kullanılır. Uygulamalarda genellikle bir biyoaktif malzemenin, biyoinert malzeme üzerine kaplama olarak kullanılması tercih edilmiştir. Ancak bir başka seçenek ise biyoyumlu fiber veya partikül ile pekiştirilmelidir. Bu bize üretilecek malzemenin istenilen biçimde oluşturabilmeyi ve özelliklerini önceden tahmin edebilme olanağını sağlamaktadır [13].

Biyoaktivite durumunda yüzey biyolojik olarak aktif ve kemik yapısının mineral fazına kimyasal ve yapısal olarak çok benzerlik gösteren Hidroksikarbonapatit (HCA) oluşturur ve bu tabaka doku ile bağlanmayı sağlar. Biyoaktif malzemelerin biyoinert olanlardan farkı ise yapışkanlık (adherent) özelliği sayesinde implant ile doku arasında bağ oluşması ve mekanik kuvvetlere dayanımının daha yüksek olmasıdır [14].

### 2.2.3 Korozyon direnci

Korozyon, malzemenin ortamla kimyasal veya elektrokimyasal etkileşime girmesi olarak tanımlanmaktadır. Biyomalzemeler vücut içerisinde korozif ortamda bulunmaktadırlar. Vücut sıvıları içinde çözülmüş çeşitli anyonlar ( $Cl^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ), katyonlar ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ), organik bileşikler ve oksijen bulunmaktadır [15].

Sulu çözeltilerde yani vucüt sıvısı içerisinde metaller elektrokimyasal olarak aktif olup, polimerler ise yumuşarlar. Hücrelerden gelen güçlü oksitlenme ajanları ve enzimler de implant malzemedeki korozyona neden olur. Korozyon ürünleri ortam pH'ını değiştirir ve başka reaksiyonların gerçekleşmesine de imkan verir. Korozyon ürünleri toksin ve kanserojen olabilirler ve bu yüzden uygulanacak olan implant malzemelerin biyolojik açıdan uyumlu olup aynı zamanda korozyona meydan vermeyecek şekilde seçilmesi gerekmektedir. Biyomalzeme yüzeyinin kimyasal yapısı, biyomalzeme-doku ara yüzeyi tabakasının kimyasal yapısı ve çevreleyen doku ile etkileşimi önemlidir [13].

#### **2.2.4 Kemiğe yakın elastiklik modülü ve mekanik özellikler**

Biyouyumluluk bir malzemenin implant olarak kullanılabilmesinin birinci şartıdır. Ancak bir malzemenin biyomalzeme olması için en önemli ikinci şart, kemik ile benzer mekanik özellik göstermesidir. Malzeme ile protez doğal uyum içinde olmalıdır. Uyumu sağlanması aynı mekanik değerlere sahip olmakla sağlanır. Mekanik özelliklerinin mutlaka protezde kullanılan (protetik) malzeme ile aynı olma kuralı tüm fiziksel değerler için geçerlidir [13,8].

Biyouyumun dışında; yorulma dayanımı, mekanik mukavemet gibi mekanik özellikler, kimyasal kararlılık gibi kimyasal bir özellik, aşınmaya dirençli yüzey, ses emici tasarım gibi fiziksel özelliklerin yanı sıra seri üretim için gerekli elverişli koşullar da bir biyo malzemedeki beklenmektedir [16].

### **2.3 Biyomalzemelerin Sınıflandırılması**

Biyomalzemeler üretildikleri malzeme türüne göre sınıflandırıldıklarında; metalik biyomalzemeler, polimerik biyomalzemeler, biyokompozit malzemeler ve biyoseramik malzemeler olmak üzere dört sınıfa ayrılırlar. Çizelge 2.2'de çeşitli biyomedikal uygulamalarda kullanılan biyomalzemeler görülmektedir [17].

**Çizelge 2.2 : İmplant cihazlarda kullanılan doğal ve sentetik malzemeler.**

Uygulama	Malzeme Türü
İskelet Sistemi	
-Eklem protezleri (kalça,diz)	-Titanyum Ti6Al4V alaşımları, polietilen
-Kırık kemik uçlarını tespitite kullanılan ince metal levhalar	-Paslanmaz çelik, kobalt-krom alaşımları
-Kemik çimentosu	-Poli metil meta akrilat (PMMA), hidroksiapatit
-Kemikte oluşan şekil bozukluklarında yapay tendon ve bağlar	-Teflon, Dakron
-Diş implantları	-Ti6Al4V alaşımı, polietilen paslanmaz çelik, polietilen titanyum, alümina, kalsiyum fosfat
Kalp Damar Sistemi	
-Kalp kapakçıkları	-Dakron, Teflon, poliüretan
-Kalp damar protezleri	-Paslanmaz çelik, karbon, yeniden işlenmiş doku
-Kataterler	-Silikon kauçuk, Teflon, poliüretan
Organlar	
-Yapay Kalp	- Poliüretan
Duyu Organları	
-İç kulak kanalında	-Platin elektrotlar
-Göz içi lensler	-PMMA silikon kauçuk, hidrojeller
-Kontakt lensler	-Silikon akrilat, hidrojeller
-Kornea bandajı	-Kollajen, hidrojeller

### 2.3.1 Metalik biyomalzemeler

Metalik biyomalzemeler kas-iskelet sistemimizin mekanik koşullarına en iyi uyum gösteren malzemelerin başında gelirler. Metalik biyomalzemeler belirli sınırlarda, ağır, uzun süreli, değişken ve ani yüklemelere karşı özelliklerini kaybetmeden dayanabilmeleri nedeniyle tercih edilmektedirler [1].

Biyouyumluluklarının düşük olması, korozyona uğramaları, dokulara göre çok sert olmaları, yüksek yoğunlukları ve alerjik doku reaksiyonlarına neden olabilecek metal iyonu salımı gibi dezavantajlarına rağmen, kristal yapıları ve sahip oldukları güçlü metalik bağlar nedeniyle üstün mekanik özellikler taşıyan; Titanyum ve titanyum alaşımları, paslanmaz çelikler, altın ve kobalt gibi metal ve metal alaşımlarının biyomalzeme alanındaki payı büyüktür [1].

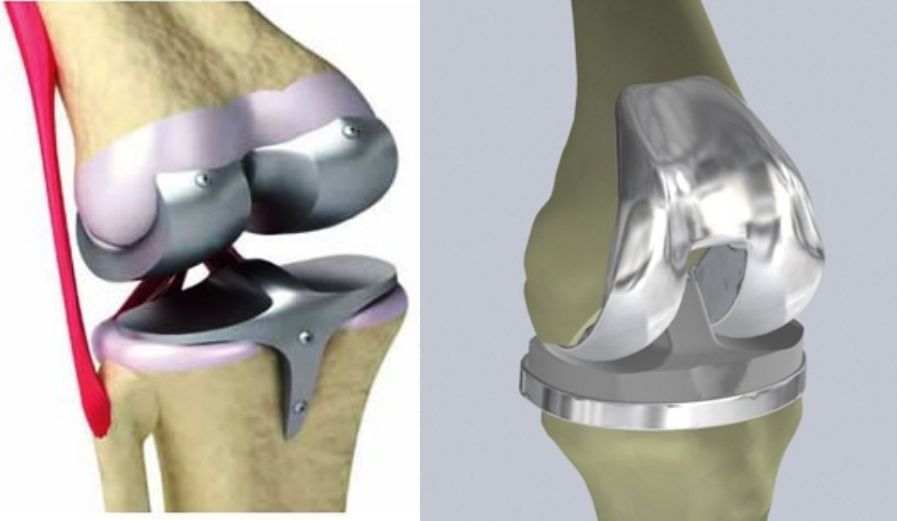
Metalik biyomalzemelerin fonksiyon gösterdikleri alanlar aşağıda belirtilmiştir [5]:

- Ortopedi cerrahisi uygulamaları (kemik yenileme malzemesi, eklem protezleri, sabitleştirici vidalar ve diskler, bilek, toplam diz ve kalça implantları)
- Kalp ve damar cerrahisi uygulamaları (kalp kapakçıkları, kalp atış hızını ayarlayıcı aygıtlar)
- Ağız ve çene cerrahisi uygulamaları (çene implantları, diş implantları ile kuronları, telleri, köprüleri, dolguları)
- Ameliyatlarda kullanılan aletler ve aygıtlar, teşhis cihazlarının metalden yapılmış olan kısımları.

Biyomalzeme olarak en sık karşılaşılan metalik malzemeler; Paslanmaz çelik (316L), Titanyum ve alaşımları (Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb, Ti-13Nb-13Zr), Kobalt-krom alaşımları (Co-Cr-Mo, Co-Ni-Cr-Mo-Ti, Co-Cr-W-Ni), Altın ve alaşımları, gümüş, platin grubu metallerdir [5]. Şekil 2.3'de ve Şekil 2.4'te metalik biyomalzemelerden üretilen implantlara örnekler verilmiştir.

Paslanmaz çelikler implant yapımında uzun zamandır kullanılan metalik alaşımlardır. %10.5 krom ilavesi, çeliklerin paslanmaz özellik kazanmasını sağlamaktadır. ASTM 316 ve 316 L östenitik paslanmaz çeliklerinden imal edilmiş metalik biyomalzemeler

oldukça yaygın kullanım alanına sahiptir. Bu alaşımlar sıcak sertleştirme işlemlerine tabi tutulmazlar, fakat bu malzemelere soğuk sertleştirme uygulanabilir. Bu grup paslanmaz çelikler nonmanyetikler ve diğer paslanmaz çeliklere göre in-vivo ortamda daha yüksek korozyon dayanımına sahiptirler. Alaşıma Mo katılarak alaşımın tuzlu su ortamındaki çukurcuk korozyonuna karşı olan direncini arttırılır. 316 ve 316L paslanmaz çelik arasındaki fark “L” serisinin karbon miktarının %0.08’den %0.03 seviyesine indirilmiş olmasıdır. Böylece korozyon direnci arttırılmıştır. Bahsedilen bu özelliklerinden dolayı, biyomalzeme olarak kullanmak amacıyla, 316 L tipi paslanmaz çeliği 316 paslanmaz çeliğinden daha fazla tercih etmektedir. ASTM standartlarında, “L” karbon içeriğinin düşük olduğunu ifade etmek için eklenmiştir [18,1].



**Şekil 2.3 :** Metalik biyomalzemelerden üretilen diz implantları.

Kobalt içeren alaşımlar, genelde kobalt-krom alaşımlarıdır. Biyomalzeme olarak kullanılan iki tip kobalt-krom alaşımı vardır. Bunlar; CoCrMo alaşımları dişçilik ve yeni geliştirilen yapay eklemlerde kullanılmaktadır. CoNiCrMo alaşımı ise CoCrMo alaşımlarına nazaran daha ağır yükler taşıyan, kalça ve diz eklemlerinde protez sapı malzemesi olarak kullanılmaktadırlar. CoCr alaşımlarında temel alaşım elementleri olan Co ve Cr, alaşımın çözeltilere karşı olan korozyon dayanımının %65 Co tarafından sağlanmaktadır. Mo ilavesiyle, malzemenin yapısındaki tanelerde küçülmesi olduğu dolayısıyla malzemenin mekanik özelliklerinin iyileştiği görülmektedir. Cr miktarının arttırılması alaşımın katı çözeltilere karşı olan korozyon dayanımını daha da artırır. Kobalt içeren alaşımların elastiklik modülü paslanmaz

çeliğinkinden yüksektir. Paslanmaz çelikten daha iyi biyouyumluluk özellikleri sağlarken, sertliğin getirdiği aşındırma sorunları gündeme gelmektedir [19].

Titanyum, paslanmaz çelik ve CoCrMo alaşımına göre daha hafiftir. Titanyumun, biyomalzeme uygulamaları için mekanik ve kimyasal özellikleri yanı sıra, hafif oluşu da önemli özelliklerden biridir. Titanyumun, hafif olması, kimyasallar ve asitlerden etkilenmemesi, iyi korozyon direncinin olması, dokuda alerjik reaksiyon oluşturmaması, renk değiştirmemesi, tuzlu sudan etkilenmemesi, yüksek güç ve düşük yoğunluk gibi özelliklere sahiptir. Ticari olarak çoğunlukla saf titanyum (ASTM F67) ve Ti-6Al-4V (ASTM F136) implant olarak kullanılmaktadır. Titanyum ve titanyum alaşımları diş implantı, diş braketleri ve telleri ile kalça implantı uygulamalarında kullanılmaktadır [12,19,20,21].



**Şekil 2.4 :** Metalik biyomalzemelerden üretilen kalça implantları.

Titanyumun biyomalzeme olarak kullanılmasının avantajları:

- Uzun süreli implantasyonda (deri içine yerleştirme) en iyi biyouyumluluk.
- Enjekte edilen maddelerle birlikte, kimyasal reaksiyona girme olasılığı en azdır. Manyetik olmadığından, MR (Mağnetik Rezonans) için uyumludur.
- Yoğunluğu düşük olduğundan dolayı, hafif ağırlıktadır.
- Hipoalerjiktir (alerjik özelliği az).

Nikel-Titanyum alaşımları, ısıtıldıklarında bozulan ilk şekillerine dönebilme özelliğine sahiptirler. Bu özellik nedeniyle, “şekil hafızalı alaşımlar” olarak

isimlendirilirler. Bu malzemelerin gerekli olduğu bazı biyomalzeme uygulamaları; diş köprüleri, kafatası, içerisindeki damar bağlantıları, yapay kalp için kaslar ve ortopedik protezler olarak sıralanabilir [22].

Son yıllarda titanyum ve titanyum alaşımlarının, medikal ve dental uygulamasında ciddi bir artış görülmektedir. Geleneksel olarak titanyum kullanımı uzay, uçak ve deniz sanayi alanlarında yoğunlaşmıştır. Metalin, dayanıklılık ve rijit yapısı, düşük özgül ağırlığı ve göreceli hafif oluşu, yüksek ısılara dayanıklılığı ve korozyona karşı direnci kullanımın bu özel alanlarda yaygınlaşmasına neden olmuştur.

Biyomalzeme olarak kullanılan metallerin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile avantaj, dezavantaj ve kullanım yerleri Çizelge 2.3'te özetlenmiştir [4].

**Çizelge 2.3 : Metalik biyomalzemelerin karşılaştırılması**

	Paslanmaz Çelikler	Kobalt Alaşımları	Titanyum Alaşımları
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	7,90	7,80	4,50
Elastise Modülü (MPa)	200	235	117
Avantajları	Düşük Maliyet Kolay Temin Edilebilme	Aşınma Direnci Korozyon Direnci Yorulma Dayanımı	Biyouyumluluk Korozyon Direnci Düşük Elastise Modülü Yorulma Dayanımı
Dezavantajları	Uzun Kullanıma Uygun Olmama Yüksek Elastisite Modülü	Düşük Biyouyumluluk Yüksek Elastisite Modülü	Düşük Aşınma Direnci Düşük Kayma Mukavemeti
Kullanım Alanları	Plakalar, Vidalar,Kalça Protezleri	Diş İmplantları Kalça ve Diz Protezleri	Kalça ve Diz Protezleri, Plakalar

### 2.3.2 Polimerik biyomalzemeler

Polimer, küçük, tekrarlanabilir birimlerin oluşturduğu uzun zincirli moleküllere denir. Tekrarlanan birimler, “mer” olarak adlandırılır. Senteze başlarken kullanılan küçük molekül ağırlıklı birimlere ise “monomer” adı verilir. Polimerizasyon sırasında, monomerler doygun hale gelerek (zincir polimerizasyonu) veya küçük moleküllerin yapıdan ayrılmasıyla ( $H_2O$  veya  $HCl$ ) değişir ve “mer” halinde zincire katılırlar. Zincir molekülleri çok uzun ve esnek olduklarından, birbirleriyle kolayca bağlanabilirler ve kristal olmayan yapılar meydana getirebilirler.

Mekanik ve fiziksel yapısı geniş bir aralıkta değişen polimer malzemelere, ince iplik, şeffaf film, kalın levha, blok veya profil gibi çok değişik şekiller istenilen kolaylıkla verilebilir ve maliyetleri de çok düşüktür. Çizelge 2.4’te implant olarak kullanılan polimerler ve simgelerine yer verilmiştir [22,23].

**Çizelge 2.4** : İmplant olarak kullanılan polimerler ve simgeleri.

<b>CF</b>	:Karbon Fiberleri	<b>PBT</b>	:Polibutilenterepyalat
<b>PELA</b>	:Laktik Asidin blok ko-polimeri	<b>PC</b>	:Polikarbonat
<b>GF</b>	:Cam Fiberleri	<b>PCL</b>	:Polikaprolakton
<b>PET</b>	:Polietilenteraftalat	<b>PMA</b>	:Polimetaakrilat
<b>HDPE</b>	:Yüksek Yoğunluklu Polietilen	<b>PMMA</b>	:Polimetilmetaakrilat
<b>PGA</b>	:Poli (glikolikasit)	<b>MMA</b>	:Metilmetaakrilat
<b>KF</b>	:Kevlar Fibri	<b>Polyglactin</b>	:PLA ve PGA’nın ko-polimeri
<b>PHB</b>	:Polihidroksibutrat	<b>PE</b>	:Polietilen
<b>LCP</b>	:Sıvı Kristal Polimer	<b>PP</b>	:Polipropilen
<b>PHEMA</b>	:Poli (HEMA) ya da Poli (hidroksietilmetaakrilat)	<b>PEA</b>	:Polietakrilat
<b>LDPE</b>	:Düşük Yoğunluklu Polietilen	<b>PS</b>	:Polisülfon
<b>PLA</b>	:Poli (Laktik asit)	<b>PEEK</b>	:Polietherekton
<b>PLLA</b>	:Poli (L-Laktik-asit)	<b>PTFE</b>	:Politetraflorit
<b>PLDLA</b>	:Poli (L-DL-Laktik asit)	<b>PEG</b>	:Polietilen glikon
<b>PA</b>	:Poliaktal	<b>PU</b>	:Poliüretan
<b>PVC</b>	:Polivinilklorür	<b>UHMWPE</b>	:Ultra yoğunluklu polietilen

Polimerik malzemeler biyomedikal alanında yaygın olarak uygulanmaktadır. Şekil 2.5’te polimerik biyomalzemeye örnek verilmiştir. PMMA (polimetil metakrilat), hidrofobik, doğrusal yapıda bir zincir polimeridir. Oda sıcaklığında camsı halde bulunur. Işık geçirgenliği, sertliği ve kararlılığı nedeniyle göz içi lensler ve sert



kontakt lenslerde kullanımı yaygındır. Yumuşak kontakt lensler ise, aynı ailenin bir başka polimer türünden hazırlanırlar. Bu polimer, metil metakrilat metilol ( $-CH_2OH$ ) grubunun eklenmesiyle oluşan 2-hidroksietilmetakrilat (HEMA) monomerinden sentezlenir. Yumuşak kontakt lensler, poli(HEMA)'nın az miktarda etilenglikoldimetakrilat (EGDMA) ile çapraz bağlanmasıyla hazırlanırlar [24].



**Şekil 2.5 :** Polimerik malzemeden üretilen implant.

Tıbbi uygulamalarda yüksek-yoğunluklu polietilen (PE) kullanılır. Çünkü düşük yoğunluklu PE sterilizasyon sıcaklığına dayanamadan erir. PE, tüp formundaki uygulamalarda ve kateterlerde, çok yüksek molekül ağırlıklı olanıysa yapay kalça protezlerinde kullanılır. Malzemenin sertliği iyidir, yağlara dirençlidir ve ucuzdur. Polipropilen, PE'e benzer, ancak daha sert olur. Kimyasal direnci yüksek ve çekme dayanımı iyidir. PE'nin yer aldığı uygulamalarda polipropilen de kullanılabilir. Politetrafloroetilen (PTFE), Teflon ticari adıyla bilinir. PE ile benzer yapıda olup, PE'deki hidrojenlerin, flor atomlarıyla yer değiştirmesi sonucu sentezlenir. PTFE, hem ısısal, hem de kimyasal açıdan çok kararlı bir polimer çeşididir. Ancak, işlenmesi zordur ve çok hidrofobiktir. Mükemmel kayganlığa sahip olma özelliği iel genellikle damar protezlerinde kullanılır [24,25].

Polivinilklorür, tıbbi uygulamalarda tüp formunda kullanılır. Bu uygulamalar, kan nakli, diyaliz (kanın makineyle süzülmesi) ve beslenme amaçlı olabilir. PVC, sert ve kırılğan bir malzeme olmasına karşın, plastikleştirici ilavesiyle yumuşak ve esnek hale getirilebilir.

Naylon, Du Pont tarafından poliamid ailesine verilen genel addır. Naylonlar, diaminlerin, dibazik asitlerle reaksiyonu sonucu oluşurlar, ya da laktomların halka açılması polimerizasyonuyla hazırlanırlar. Naylonlar cerrahide ameliyat ipliği olarak kullanılırlar [23,25].

Poliüretanlar, “yumuşak” ve “sert” segmentlerden oluşan blok ko-polimerlere denir. Kanla uyumlulukları çok iyi olduğundan özellikle kalp-damar uygulamalarında tercih edilirler. Çizelge 2.5’te bu polimerlerin kullanım alanları özetleyici bir şekilde verilmiştir [26].

**Çizelge 2.5 : Bazı polimerler ve kullanım alanları.**

Sentetik Polimerler	Uygulamaları
Polivinilklorür (PVC)	Kan ve solüsyon taşıyıcısı, cerrahi ambalaj, diyaliz gereçleri, katater şişesi
Polietilen (PE)	Katater, ecza şişesi, esnek kap, torba, ortopedik implantlar
Polipropilen (PP)	Tek kullanımlık enjektör, yapay damar, dikiş ipi
Polimetilmetakrilat (PMMA)	Kan pompası ve haznesi, kemik çimentosu, kan diyaliz cihazı için membran
Polistiren (PS)	Doku kültürü kabı, filtreler
Polietilenteraflat (PET)	Dikiş ipi, ağ, yapay damar ve kalp kapakçığı
Polietrafloretilen (PTFE)	Katater ve yapay damar
Poliüretan (PU)	Film, hortum ve bileşenleri
Poliamid (Naylon)	Dikiş ipliği, ambalaj filmi, katater ve kalıp parçaları

### 2.3.3 Kompozit biyomalzemeler

Dokular genel olarak sert ve yumuşak dokular olmak üzere iki gruba ayrılır. Sert dokulara örnek olarak kemik ve diş, yumuşak dokulara örnek olarak kan damarları, deri ve bağlar verilebilir. Yapısal uyumluluk düşünüldüğünde, metaller ya da seramikler sert doku uygulamaları için, polimerler ise yumuşak doku uygulamaları için seçilebilir. Metaller ve seramiklerin “elastik modül” ile tanımlanan sertlik dereceleri, insan vücudundaki sert dokulara oranla 10-20 kat daha fazla olur. Ortopedik cerrahide karşılaşılan en önemli problemlerden biri, kemikle metal ya da

seramik implantın sertlik derecesinin birbirini tutmamasıdır. Kemik ve implanta binen yükün paylaşılması doğrudan bu malzemelerin sertliğiyle ilgilidir. İmplantın sertlik derecesinin, temasta olduğu dokularla aynı olacak şekilde ayarlanması, kemikte oluşacak deformasyonları engeller. Kullanımdaki tüm bu olumsuzlukları ortadan kaldırmak amacıyla, kompozitler alternatif olarak sunulmaktadır [6,22].

Kompozit, farklı kimyasal yapıdaki iki ya da daha fazla sayıda malzemenin, iyi özelliklerini bir araya toplamak ya da ortaya yeni bir özellik çıkarmak amacıyla oluşturduğu çok fazlı malzeme olarak tanımlanabilir. Dolayısıyla kompozit malzeme, kendisini oluşturan bileşenlerden birinin tek başına sahip olamadığı özelliklere sahip olur. Kompozit yapı oluşumuyla yorulma dayanımı, aşınma dayanımı, korozyon dayanımı, kırılma tokluğu, mukavemet, yüksek sıcaklık özellikleri, elektrik iletkenliği, ısı iletkenlik, akustik iletkenlik, rijitlik, fiyat ve estetik görünüm gibi özelliklerin geliştirilmesi hedeflenmektedir. Günümüzde özellikle otomotiv, uzay, denizcilik, demiryolu taşımacılığı ve spor malzemeleri gibi endüstriyel sanayi alanlarının birçoğunda kompozit malzemelerin geleneksel malzemelerin yerine kullanımı gün geçtikçe artmıştır. Genel anlamda kompozit kullanımının getirdiği 3 temel avantaj vardır:

- 1- Farklı özelliklerin birleştirilerek daha iyi bir malzeme elde edilmesi,
- 2- Bu özelliklerin belirli aralıklarda kontrol edilebilmesi,
- 3- Bileşen fazlarda var olmayan nadir fiziksel özelliklerin elde edilebilmesidir.

Kompozit malzeme, “matris” olarak adlandırılan bir malzeme içerisine çeşitli güçlendirici takviye malzemelerin katılmasıyla hazırlanır [27,28].

#### **2.3.4 Biyoseramikler**

Son yıllarda, seramik malzemelere olan talep çok büyük bir artış göstermiştir. Bu artış, özellikle biyomalzeme uygulamalarında belirgin bir biçimde göze çarpmaktadır. İskelet ve kas sisteminin hastalıklı veya zarar görmüş kısımlarının (kemik, eklem ve diş) onarılması ve yenilenmesi amacı ile özel olarak tasarlanan biyoseramiklerin geliştirilmesi, insan yaşamı üzerinde köklü bir değişim sağlayan büyük bir ilerlemedir [29,30].

Seramik malzemeler kırılganlıkları, gözenekli yapıları, düşük çekme kuvvetleri ve düşük darbe dayanımlarına rağmen uzun yıllardır medikal malzemeler olarak kullanılmaktadır. Yakın zamanlarda gelişen yeni yöntemlerle, seramikler ve kompozitler vücut içinde kemik yerine geçebilen biyomalzemeler olarak uygulanmaya başlanmıştır. Biyoseramiklerin klinik uygulama sahası oldukça geniştir. Kafatasına ait onarımlarda, göz çukuru protezlerinde, kulak burun boğaz implantlarında, diş implantlarında, derialtında kullanılan (endoskopik) cihazlarda, yapay kalp kapakçığı üretiminde, belkemiği cerrahisinde, kemik boşluğu dolgularında, ortopedik yük taşıyıcılarında, yapay tendon ve bağ dokularında ve eklemlerde kullanımları yaygındır [19,31,32,33]. Biyoseramik bir malzeme için arzu edilen temel özellikler şu şekilde sıralanabilir [29,34,35]:

1. Toksik etkisi olmamalıdır.
2. Kanserojen etkisi olmamalıdır.
3. Alerjik reaksiyona neden olmamalıdır.
4. İltihap oluşumuna neden olmamalıdır.
5. Biyoyumlu olmalıdır.
6. Uygulandığı bölgede ömür boyu uyum içerisinde (biyofonksiyonel) olmalıdır.

Biyoseramiklerin kullanımını sınırlayan nedenlerin en önemlileri, bazı klinik uygulamalardaki yavaş ilerleyen çatlaklar, yorulma ve değişik darbe ve basınçlara dayanımlarının tam olarak bilinmemesidir. Bu olumsuzlukları önlemek için kullanılan iki yeni yaklaşımdan birisi, biyoaktif kompozitler, diğeri ise biyoaktif seramiklerle yapılan kaplamalardır [22].

Vücut dokuları ile etkileşim, aslında biyoseramik malzemenin aktifliğini derecelendiren bir unsur olarak da düşünülebilmektedir. Biyoseramik malzemeler, temasta buldukları vücut dokuları ile üç temel tipte reaksiyon verebilmektedir: biyoinert, biyoaktif ve biyoemilebilir. Biyoseramik malzemenin türü ne olursa olsun her birinin hedefi, hasarlı dokuyu onarmak veya yerini almak suretiyle acıyı azaltma, iyileşmeyi optimum düzeyde tutma ve bu şekilde kişinin sağlığına yeniden kavuşmasını sağlamaktır [36].

### 2.3.4.1 Biyoinert seramikler

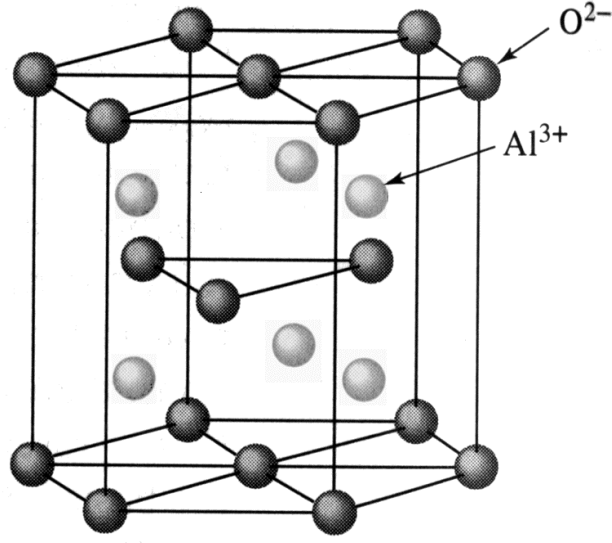
Biyoinert seramik malzemelerin temelinde, vücut dokuları ile mekanik birleşme yeteneği bulunmaktadır. Biyoinert malzemeler kimyasal açıdan oldukça kararlıdır. Bu nedenle malzeme ile doku arasında herhangi bir kimyasal reaksiyon mümkün olmamakta ve bu durum malzemeye yüksek ölçüde inertlik kazandırmaktadır [37].

Biyoinert seramik malzemelerin çevresinde vücut dokuları ile temasa geçtikleri andan itibaren ipliksi bir kapsül oluşmaya başlamakta ve bu kapsül, malzemenin etrafını tamamen sarmaktadır. Söz konusu bu ipliksi kapsülün kalınlık değeri, biyoinert seramik malzemesinin türüne göre değişmektedir. Bu ipliksi kapsül, malzemenin doku ile iletişimini sınırlayıcı bir görev gördüğü için dokudaki büyüme hücrelerinin malzeme içerisine doğru ilerlemesiyle yeni dokunun gelişmesi zorlaşmaktadır. Ancak bu ipliksi kapsülün organizmaya karşı herhangi bir toksik etkisi bulunmamakta ve malzeme ile dokular arasında morfolojik bir sabitleme sağlanmaktadır [38,39].

### Alümina

Alüminyum oksit ( $Al_2O_3$ ) yani bilinen adı ile alümina, biyoinert seramik malzemelerin en önemli temsilcisidir. Saf alümina, düşük sıcaklıkta birkaç formda bulunur. Fakat bütün bu formlar zaman, kristal boyutu ve atmosfere bağlı olarak, 750–1200 °C arasında  $\alpha$ -alüminaya dönüşür. 1600 °C sıcaklığın üzerinde yapılan ısıtma bu dönüşümü hızlandırır [40].

Alüminanın tek kararlı fazı olan  $\alpha$ - $Al_2O_3$ , korundum şeklinde adlandırılmakta ve biyomalzeme olarak yoğun ilgi görmektedir [41,42]. Korundumun kristal yapısı hekzagonal sıkı pakettir (HSP). Yani latis parametrelerinden a ve b (0,4758 nm) birbirine eşit olup c (1,299 nm) farklı değerdedir. Korundumun kristal yapısı Şekil 2.6'da gösterilmiştir [43,44,45].



Şekil 2.6 : Korundumun kristal yapısı.

Yüksek yoğunluk ve saflığa (% 99,5) sahip alümina mükemmel korozyon direnci, biyoyumluluk, yüksek mukavemet ve aşınma direnci nedeniyle yük taşıyan kalça implantlarında ve dental uygulamalarda kullanılır [22]. Biyomedikal açıdan bilhassa yük taşıyıcı ortopedi protezleri ve diş implantı uygulamalarında fonksiyon gösteren alüminanın özellikleri maddeler halinde aşağıda sıralanmaktadır [5]:

- Vücut doku ve sıvıları ile iyi biyoyumluluk (Özellikle ortopedi ve dişimplantlarında yoğun olarak kullanılmaktadır.)
- Yüksek yoğunluk
- Atomlar arasında kuvvetli seramik bağların bulunduğu kristal yapısı
- Yüksek sertlik (Mohs sertlik derecesi 9'dur ve en yüksek Mohs sertlik derecesine (10) sahip olan elmas göz önünde bulundurulduğunda korundumun çizilmeye karşı gösterdiği direncin ne kadar güçlü olduğu anlaşılmaktadır.)
- Yüksek basma mukavemeti
- Yüksek elastik modülü (Kemiğe göre çok daha sert olması, alüminanın çok daha fazla yükü karşılama kabiliyetini ortaya koymakta ve bu durum, özellikle genç hastalarda kemik yapılarını daha sağlam olduğu için daha uzun bir servis ömrü sunmaktadır.)
- İyi yorulma dayanımı

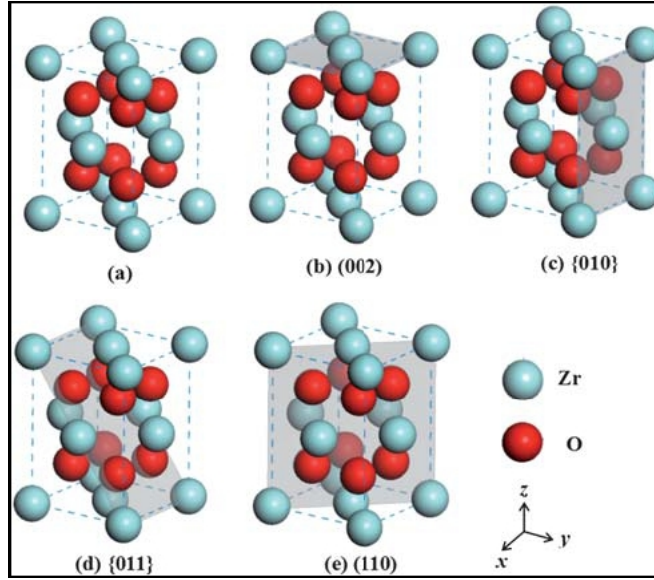
- Çok iyi triboloji özellikleri (yüzey düzgünlüğü ve düşük sürtünme katsayısı sayesinde yüksek aşınma direnci dolayısıyla yavaş aşınma hızı)
- Yüksek kimyasal kararlılık (kuvvetli asidik veya bazik ortamlara, korozyona karşı direnç)
- Isı ve elektrik iletkenliğinin zayıf olması (iyi bir yalıtkan)
- Yüksek ergime sıcaklığı ve düşük termal genleşme katsayısı
- Alerjik, toksik ve kanserojen etkiler göstermeme
- Islatılabilir (hidrofilik) ve son ürün hali için kolayca hazırlanabilen yüzey (Vücut sıvıları, hidrofilik yüzeyi sorunsuzca ıslatabilmekte ve malzemenin vücut dokuları ile temasa geçtiği andan itibaren büyüme hücrelerini uyaran, harekete geçiren ve ilerlemelerini sağlayan protein gibi bileşenler, düzgün malzeme yüzeyine tutunabilmektedir.)
- Zayıf çekme mukavemeti (gevrek yapı)
- Zayıf kırılma tokluğu

Korundum en iyi basma dayanımını, elastikiyeti ve tribolojik özellikleri, yüksek yoğunlukta (safiyeti % 99,7'nin üzerinde) ve ortalama tane boyutu 4  $\mu\text{m}$ 'den küçük olduğunda göstermektedir. Ortalama tane boyutunun artması ( $\sim 7 \mu\text{m}$ 'ye) ile mekanik özelliklerin verimliliği düşmektedir [9].

## **Zirkonya**

Zirkonyum oksit ( $\text{ZrO}_2$ ) yani bilinen adı ile 'zirkonya', alüminaya alternatif olarak gösterilen bir başka biyoinert seramik malzemesidir [5,41]. Zirkonyum ve oksit bileşiği olan zirkonya, mekanik özellikler açısından birçok metalik malzemeyle benzerlik göstermektedir. Zirkonyanın kristalin yapısı; değişik sıcaklık aralıklarına bağlı olarak monoklinik (M), kübik (C) ve tetragonal (T) olmak üzere üç değişik faz yapısında bulunabilir. Zirkonya; MgO, CaO veya  $\text{Y}_2\text{O}_3$  gibi oksitlerle karıştırılması ile yüksek moleküler kararlılık gösterebilmektedir. Üzerinde en çok çalışılan kombinasyon,  $\text{ZrO}_2$ 'nin  $\text{Y}_2\text{O}_3$  bileşeni ile karıştırılmasıyla elde edilen kombinasyondur. Bu kombinasyon ile elde edilen  $\text{ZrO}_2$ 'ye de itriyum stabilize edilmiş zirkonya denir ayrıca tetragonal-zirkonya (TZP) olarak da bilinir. Şekil 2.7'de tetragonal zirkonyanın kristal yapısı gösterilmiştir.  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ile kararlı hale

getirilmiş  $ZrO_2$ ; diğer metal oksitlerle oluşturulan kombinasyonlara nazaran daha iyi mekanik özellikler sergilemektedir. Ancak mekanik özelliklerinin bu denli iyi olmasına karşın  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  kombinasyonunun sinterlenme özelliği yeterince iyi değildir ve bu durum da medikal uygulamalar açısından önemli sorun teşkil etmektedir [46].



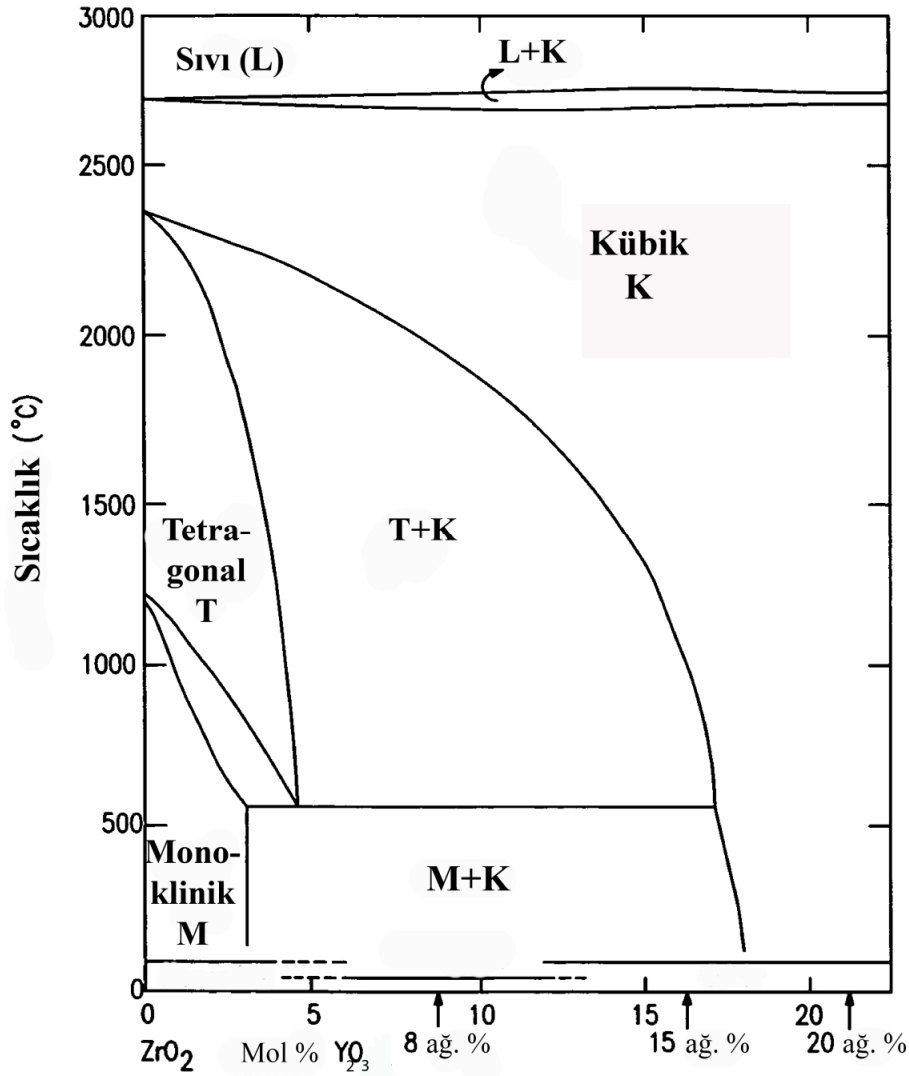
Şekil 2.7 : Tetragonal zirkonyanın kristal yapısı.

### Zirkonya fazları

Saf zirkonya değişik sıcaklıklar üç farklı faz yapısında bulunabilmektedir. Zirkonya; 2370 °C gibi yüksek sıcaklıklarda kübik, 1170-2370 °C sıcaklık aralığında tetragonal ve 1170 °C sıcaklığın altında da monoklinik faz yapısında bulunmaktadır. Tetragonal kristal yapısına sahip zirkonya, daha küçük taneli ve metastabil (yarı kararlı) iken; monoklinik kristal yapısındaki zirkonya, daha büyük taneli ve karardır. Zirkonyanın tetragonal faz yapısından monoklinik faz yapısına dönüşümü, oldukça hızlı olmaktadır. Aynı zamanda daha büyük taneli bir forma dönüşme, malzeme hacminin artmasına dolayısıyla da yoğunluğunun azalmasına neden olmaktadır. Bu dönüşüm ile malzeme yapısında oldukça büyük çatlaklar meydana getirebilecek nitelikte hacim artışı da meydana gelmektedir. Zirkonyanın bu davranışı; zirkonyanın üretiminde soğuma kademesinde mekanik özelliklerinin oldukça düşmesine neden olmaktadır ve bu durum neticesinde saf zirkonya herhangi yapısal ve mekanik uygulamalarda işlevsiz hale gelmektedir. MgO, CaO ve  $Y_2O_3$  gibi zirkonyanın



kristalin yapısında çözünebilir oksitlerin ilavesi, zirkonyanın mekanik özellikleri üstünde olumsuz etkiye sahip kristal yapı değişimini yavaşlatabilir veya elimine edebilir. Şekil 2,8’de  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  faz diyagramına yer verilmiştir. Kübik zirkonya; ısıtma ve soğutma esnasında yıkıcı faz dönüşümüne maruz kalmadığı için, ideal refrakter malzemesi olarak kullanılmaktadır. Zirkonya; tetragonal faz yapısından monoklinik faz yapısına dönüşümünde kontrollü yüke maruz bırakılarak hacimsel genişlemenin sağlanmasıyla zirkonyanın sertlik ve mukavemetinde artış elde edilebilmektedir [38,47,48].



Şekil 2.8 :  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  faz diyagramına.

Tetragonal zirkonya üzerinde ki çeşitli araştırmalar göstermiştir ki; özellikle radyoaktif bileşenlerinden ayrılmış tetragonal zirkonya yüksek biyouyumluluğa sahiptir. Tetragonal zirkonya kimyasal olarak inert malzemedir ve ne yerel ne de vücut sisteminin bütününde olumsuz reaksiyonlar meydana getirmemiştir. Tetragonal zirkonya alumina ile eşdeğerde sitotoksitaya sahiptir ve sitotoksite değeri titanyumdioksitin olduğundan daha da düşüktür. Tetragonal zirkonyanın bu özelliği sebebiyle; tetragonal zirkonya fibroblastlar ve kan hücreleri üstünde herhangi bir olumsuz etkiye sahip olmaması yüksek biyouyumluluk açısından önemli bir özelliktir. Kısmi kararlı hale getirilmiş zirkonya implantları, herhangi bir biyomekanik sorun açığa çıkarmaksızın uzun süre kararlı olarak kemik yapısı ile uyum içinde varlığını sürdürebilmektedir [49,50].

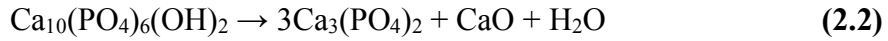
### **Hidroksiapatit ve zirkonya kompozitlerinin faz dönüşümleri**

Kompozit yapılarda sinterleme işlemi esnasında HA ile ZrO<sub>2</sub> arasında meydana gelebilecek iyon değişimi sonucu HA'nın yüksek sıcaklıklarda ki ısıl kararlılığını düşürerek, biyouyumluluğunu olumsuz etkileyebilecek reaksiyon ürünlerinin oluşmasını neden olan faz dönüşümlerinin meydana gelebilir. HA ile zirkonya arasındaki iyon değişimi aynı zamanda, yüksek kırılma tokluğu-sertlik optimizasyonu sağlanmış yarı kararlı zirkonyanın tam kararlı hale gelmesiyle kompozitin mekanik özelliklerinin olumsuz etkilenmesine neden olmaktadır.

HA ile zirkonya, yüksek sıcaklık sinterlemelerinde TCP ve/veya CaZrO<sub>3</sub> dönüşür. HA'ya zirkonya ilavesinin artmasıyla birlikte aşağıdaki kimyasal denklemde gözüktüğü gibi HA'nın bozunumu da dolayısıyla artmaktadır. Bunun nedeni ise zirkonyanın varlığında HA yapısından CaO'nun daha hızlı çekilmesi ve bunun sonucu olarak HA bozunmasıdır [51,52]. Başlangıçta açığa çıkan CaO yarı kararlı zirkonya ile katı eriyik oluşturur. Ancak, daha sonra zirkonyanın çözüdürebileceğinden daha fazla CaO salınımı olması halinde zirkonya ile Eşitlik 2.1'de ki gibi CaZrO<sub>3</sub> oluşturmaya başlar. Bu noktada artık yarı kararlı zirkonyadan bahsetmek söz konusu değildir.



HA, sinterleme esnasında önce  $\beta$ -TCP' a daha sonra bu sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda da  $\alpha$ -TCP' a dönüşür. Ancak bu dönüşüm zirkonya varlığında 1300 °C gibi bir sıcaklığın altında gerçekleşir. Bu durumda bize zirkonya ilavesinin, HA'nın bozunmasına olan etkisini açıkça göstermektedir. Aşağıdaki kimyasal reaksiyon denkleğinde ise HA'nın zirkonya ile reaksiyona girmediği durum Eşitlik 2.2'de, HA'nın zirkonya reaksiyona girdiği durum Eşitlik 2.3'te oluşabilecek reaksiyon ürünlerini göstermektedir [53].



HA-ZrO<sub>2</sub> kompozitlerinde, faz dönüşümleri açısından HA olumsuz etkilenebildiği gibi aynı durum zirkonya içinde geçerlidir. HA ile ZrO<sub>2</sub> etkileşiminde HA fazı bu etkileşimden biyouyumluluk ve biyoaktiflik açısından zarar görürken, ZrO<sub>2</sub> fazı ise kompozit yapısındaki asli görevi olan mekanik özelliklerin geliştirilmesi yönünden zarar görmektedir. Zirkonyanın çözebileceği CaO miktarının aşılması durumunda ise zirkonya ile reaksiyona girerek kalsiyum zirkonat oluşturabilir. Bu durumda CaO, zirkonya fazını tam kararlı yaparak mekanik özelliklerini olumsuz etkilemektedir.

Sonuç olarak seramikler gibi gevrek malzemelerde tokluk, sertlik, mukavemet, elastisite modülü gibi mekanik özellikler; doğrudan doğruya yapıda bulunan gözenek miktarı ve dağılımıyla alakalıdır. Dolayısıyla HA-ZrO<sub>2</sub> kompozitlerinin mekanik özelliklerinin en yüksek değerlere ulaşabilmesinde sinterleme aşamasının oldukça önemi vardır. Başarılı bir sinterleme prosesi ile kompozit yapısında; hem gözenekliliğe neden olan HA'nın bozunumu yavaşlatılacak hem de var olan gözeneklilik miktarının ve dağılımının en düşük seviyeye indirilmesiyle mekanik özellikler oldukça iyi olacaktır.

### **Alümina ve zirkonya biyoseramiklerin özelliklerinin karşılaştırılması**

Zirkonya, alümina ile benzer uygulamalarda kullanılmaktadır. Zirkonya alüminaya göre daha düşük elastisite modülüne, basma dayanımına, kararlılığa ve daha yüksek çekme dayanımı ile kırılma tokluğuna sahiptir [5,54]. Zirkonyanın gelişmesini

tetikleyen en büyük faktör, alüminanın zayıf kırılma tokluğu yüzünden arayışlara gidilmesidir. Zirkonyanın elastikiyeti korunduma göre daha iyidir ve bu durum da malzemenin kırılma tokluğunun artması anlamına gelmektedir. Diğer seramik malzemelere göre yüksek kırılma tokluğu sağlamakla birlikte iyi yorulma dayanımı da zirkonyanın olumlu yönlerindedir. Alümina implantlarda tokluk (5-6 MPa.m<sup>1/2</sup>) iken tetragonal zirkonya için kırılma tokluğu (15 MPa.m<sup>1/2</sup>) değerindedir [5].

Zirkonyadan  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile kompozit oluşturmak suretiyle de faydalanılmaktadır. Bu şekilde çok daha uzun servis ömrüne, çok daha yüksek performansa ve daha iyi kaliteye sahip biyomalzemeler üretilebilmektedir. Ancak daha önce de ifade edildiği üzere zirkonyanın son derece saf hammaddelerden elde edilmiş olması büyük önem taşımaktadır [38,48]. Alümina ve zirkonya seramiklerin fiziksel ve mekanik özelliklerinin karşılaştırılması Çizelge 2.6'da verilmiştir [9].

**Çizelge 2.6 :** Alümina ve zirkonya seramiklerin özelliklerinin karşılaştırılması.

Özellik	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>
Safılık (%)	>99,7	97
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	3,98	6,05
Eğme Mukavemeti (MPa)	595	1000
Basma Mukavemeti (MPa)	4250	2000
Sertlik (HV)	2400	1200
Kırılma Tokluğu (MN/m <sup>3/2</sup> )	5	7

### 2.3.4.2 Biyoaktif seramikler

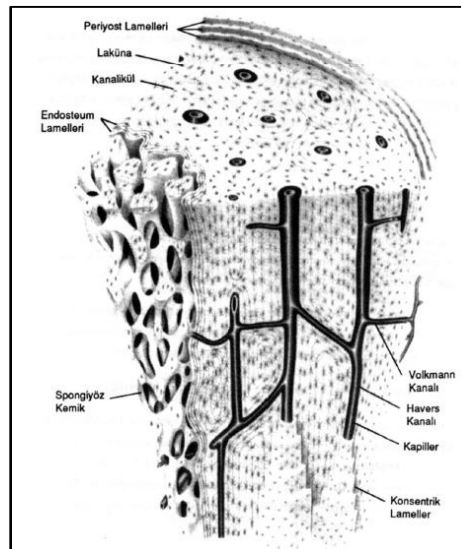
Biyoaktif seramikler kemik ile etkileşime girdiğinde bağlanma gerçekleştirebilen seramiklerdir. İstenilen biyolojik aktivite, biyoaktif malzemelerin, canlı vücut dokusu ile kaynaşıp, temas halinde olduğu kemik ile kuvvetli bağ oluşturmasıdır. Biyoaktif camlar, kalsiyum fosfat seramikler ve hidroksiapatit biyoaktif seramiklerdir. Hidroksiapatit aynı zamanda kemiğin temel bileşimi olan bir kalsiyum fosfat ürünüdür. Biyoaktif malzemelerin implant malzemesi ile etkileşimi sırasında seramik yüzeyinde çözünme, çökelme ve iyon değişimi gibi reaksiyonlar gerçekleşerek karbonat içeren kalsiyumca fakir hidroksiapatit oluşumu gerçekleşir. Değişen malzeme yüzeyinde proteinlerin ve diğer biyolojik moleküllerin absorpsiyonu gerçekleşir ve hücreler seramik yüzeyinde kemik büyümesi gerçekleştirir [55].

Biyoaktif seramiklerin fonksiyon prensibi, çevresini saran vücut dokuları ile direkt olarak sıkı biyokimyasal bağlar kurmaktır; dolayısıyla biyoaktif seramik malzemelerde görülen ipliksi kapsül oluşumu söz konusu değildir. Kemik ile birleşme/bütünleşme, biyoaktif seramik malzemelerin sunduğu en önemli avantajlardandır. Biyoaktif malzeme ile doku arasında ipliksi kapsül mevcut olmadığından malzeme gevşek bir halde kalmamaktadır ve uygulanan gerilimleri çok daha kuvvetli bir şekilde karşılayabilmektedir [48]. Kemiği onarma, destekleme veya yenileme gibi uygulamalarda malzemenin kemik dokuları ile aktif bağlar kurarak onunla bir bütünlük oluşturabilmesi; vücudun tedaviye daha kolay cevap vermesinde ve acının azalmasında, hızlı bir şekilde verim alınabildiğinden günlük yaşantının eskisi gibi sürdürülmesinde ve mükemmel biyouyumluluk sayesinde kişiye uzun süreli rahatlık kazandırmasında etkili olmaktadır.

### Hidroksiapatit

Kemik, hücreler ve kan desteğinden oluşan canlı bir malzemedir. Ömrün başından sonunda kadar hiç yara izi bırakmaması, kendini yenileme ve yeniden şekillendirme gibi eşsiz bir yeteneğinin göstergesi ve dokunun dinamik olduğunu gösteren bir örnektir. Vücut içinde sağladığı mekanik dayanımın yanında kalsiyum ve fosfat açısından mineral deposudur. Canlıların iskelet sistemini oluşturan kemikler, kolajen ana faz içerisinde HA kristalleriyle desteklenmiş doğal kompozit bir yapıdır.

Canlının türüne, yaşına ve cinsiyetine bağlı olmakla beraber, kemik ağırlıkça yaklaşık %20 oranında organik matris ki bunun %90'ı kolajen ve %10'u ise diğer organik maddeler (yağlar, proteinler, polisakkaritler), %70'i mineral ve % 10'u sudan oluşur. Kemiğin mineral fazının ana yapısı kalsiyum, fosfat ve oksijen atomları tarafından oluşturulmuştur. Bunun yanında mikroyapısal özelliğindeki diğer farklılıkları oluşturan Na<sup>+</sup>, Mg<sup>+2</sup>, K<sup>+</sup>, (CO<sub>3</sub>)<sup>-2</sup>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> ve H<sub>2</sub>O içermektedir. Kemikteki mineral, temel olarak HA'nin kristal yapısına benzeyen bir çeşit kalsiyum ve fosfat apatitidir. Kemiğin ana bileşen olarak kollojenden oluşan organik kısmı yumuşak bir yapıya sahip olup kemiğe sertliğini veren hidroksiapatit bileşenidir. Seramik-organik kompozit olarak kemik yüksek elastik modüle ve tokluğa sahiptir [56,57,58]. Biyoseramiklerin medikal uygulamalarıyla ilişkili iki temel kemik türü olup bunlar; süngerimsi kemik ve kompakt kemiktir. Canlı vücudunun iskelet sistemini oluşturan kemikler, küçük iğnemi veya yassı parçacıkların oluşturduğu bal peteği şeklindeki süngerimsi kemiği kaplayan yoğun dış katmandan meydana gelmektedir. Kompakt kemik süngerimsi kemiğe göre daha yoğun ve sert yapıdadır. Düşük yoğunluğu nedeniyle süngerimsi kemik, kompakt kemiğe göre, daha düşük bir elastik modüle ve daha yüksek gerinim oranına sahiptir. Bununla birlikte süngerimsi kemik biyolojik olarak daha aktif olup kompakt kemiğe göre kendini yenilime hızı daha yüksektir. Şekil 2.9'da kompakt ve spongiyöz kemiğin şematik görünümü, Çizelge 2.7'de ise kompakt insan kemiğinin mekaniksel özellikleri gösterilmiştir [29].



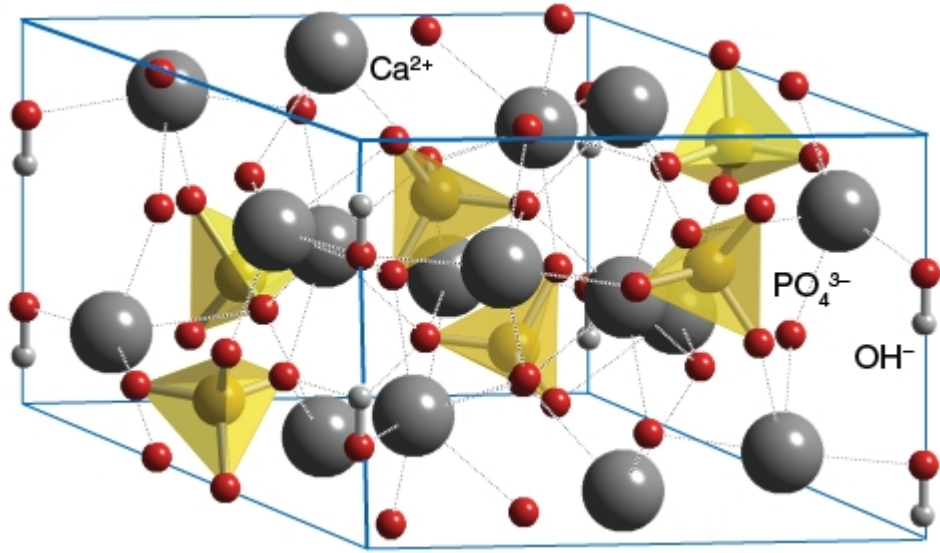
**Şekil 2.9** : Kompakt ve spongiyöz kemiğin şematik görünümü.

**Çizelge 2.7 : Kompakt insan kemiğinin mekaniksel özellikleri.**

Mekanik Özellikler	Kemik Eksenine Göre Test Yönü	
	Paralel	Dik
Çekme Gerilmesi (MPa)	124-174	49
Basma Gerilmesi (MPa)	170-193	133
Burma Gerilmesi (MPa)	160	

Apatit terimi benzer yapılara sahip olan bileşenler ailesini tanımlamaktadır. Apatit ailesini ifade etmekte kullanılan formül  $M_{10}(XO_4)_6Y_2$  şeklindedir. Burada M çeşitli metalleri ( $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $P^{+2}$ ), X harfi P, As, Si, Ge, S ya da Cr atomlarını, Y harfi de OH, F, Cl, Br,  $CO_3$  gibi atom ve molekülleri temsil etmektedir [56,59]. Apatit ailesi fosfat minerallerinden oluşup genellikle  $OH^-$ ,  $F^-$ , ve  $Cl^-$  iyonlarını içeren sırasıyla hidroksiapatit, florapatit, klorapatit olarak bilinen bir gruptur. Bu ailenin bir üyesi olan hidroksiapatit,  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  formülü ile gösterilir ve içerisinde bulunan kalsiyum fosfat oranının (Ca/P) doğal kemik ve dişe yakınlığından dolayı biyoaktif olan hidroksiapatit klinik uygulamalarda implant malzemesi olarak sıkça kullanılmaktadır [60].

Hidroksiapatit, hegzagonal yapıda bir malzeme olup latis parametreleri (a,b: 0,9432 nm) ve (c: 0,6101 nm) değerlerindedir. Ca/P oranı 1.67'dir. Hidroksiapatitin kristal yapısı Şekil 2.10'da gösterilmiştir. Hidroksiapatitin gözeneksiz yoğunluğu yaklaşık  $3.16 \text{ g/cm}^3$ , yaklaşık mikro sertliği 500-600 HV'dir ve 100-200 MPa arasında basma mukavemetine sahiptir [19,31,56]. En küçük yapı olan birim hücre, Ca,  $PO_4$  ve OH gruplarının sıkı paketlenildiği, apatit kristal yapısının tümünü kapsar. Apatit yapısı diğer iyonlarla yer değiştirmeye açıktır. Apatit yapıdaki  $Ca^{+2}$ ,  $PO_4^{-3}$  ve  $OH^-$  grupları yerine geçen iyonlar, hegzagonal simetriyi fazla değiştirmeden yapının kafes parametresi, morfolojisi ve çözünürlük özelliklerinde değişime neden olmaktadır [19,56,61].



Şekil 2.10 : Hidroksiapatitin kristal yapısı.

Hidroksiapatit, canlı vücudunda bulunan sert dokuların başlıca inorganik yapısını oluşturan kalsiyum fosfat esaslı bir seramik olup, biyoyumluluğu ve biyoaktifliği nedeniyle yapay kemik ve kemik dolgu maddesi olarak çeşitli protezlerin yapımında, çatlak ve kırık kemiklerin onarımında, metalik biyomalzemelerin kaplanmasında, ortopedik uygulamalarda, fazla dayanım gerektirmeyen kemik dolgu malzemesi uygulamalarında, diş implantları ve kontrollü ilaç salınım sistemleri gibi çok sayıda alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat yük taşıyan implant/protez uygulamalarında mekanik dayanımı düşük olduğundan bir kompozit parçası olarak ya da metal implantların üzerine kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadırlar. Hidroksiapatit kaplamaların yaygınlaşması, kaplama teknikleri açısından önem taşıdığı gibi biyomimetik uygulamaların günlük hayata entegre olması açısından da önemlidir. Bunlar insan kemiğinin mineral fazına en yakın kalsiyum fazı olarak kabul edilirler, insan ve hayvanların kemiklerine yerleştirildikleri zaman hiçbir şekilde bağışıklık sistemlerine etki etmezler ve toksik de değildirler. Hidroksiapatit biyoseramiklerin bir diğer kullanım alanı ise oküler implant uygulamasıdır. Biyoygunluk ve toksik olmama gibi özellikler, hidroksiapatit oküler implant uygulaması için ideal bir biyomalzeme yapmaktadır [58,62].

Canlı vücudundaki sert dokuyla olan söz konusu yapısal benzerlikleri biyoaktif özelliğinin kaynağı olup implant ve sert doku arasında doğal bağlanmayı sağlar. Hidroksiapatitin sert dokularla bağ yapma kabiliyeti, hastalıklı veya hasarlı



bölgelerde, kemik oluşumunu hızlandırmakta ve implant yüzeyinde fiber doku oluşumu gibi, bağışıklık sisteminin neden olacağı bir takım ters etkileri önlemektedir. Doku, biyoaktif davranış gösteren HA ile bağlanarak yapışır ve implantin kaymasını engeller. Aynı zamanda vücut implantı yabancı madde olarak algılamaz. HA'in lokal büyüme faktörlerine, özellikle kemik proteinlerine karşı kuvvetli kimyasal bağlanma eğilimi olduğu saptanmıştır. HA implant uygulamalarda, kemik oluşturan hücreler, osteoblastlar, hidroksiapatit yüzey üzerine yapışmakta, ardından kollojen ve kemik mineralleri doğrudan yüzeyde büyümektedir. HA'in kemik gelişimine olan etkisi, gözenek büyüklüğü, morfolojisi, kristal yapısı, gözeneklerin birbiriyle olan bağlantıları ve kimyasal yapı (Ca/ P oranı) gibi birçok faktöre bağlıdır. Hidroksiapatit kemik dolgu materyali olarak, toz ya da poröz blok gibi çeşitli formlarda kullanılır. Gözenekli yapı bir kanallar sistemi gibi davranarak, oluşan yeni hücrelerin gözeneklerin içine doğru büyümesini, implant-doku etkileşimini arttırıp daha iyi bir entegrasyonun sağlanmasını ve implant kaymasıyla ortaya çıkabilecek olan olumsuzlukların engellenmesini, dokuya kanın ve diğer önemli vücut sıvılarının ulaşmasını sağlamaktadır. Bir başka önemli görevi ise kalsiyum ve fosfat kaynağı olmasıdır [56,63]. Çizelge 2.8'de HA'nın fiziksel ve kimyasal özellikleri gösterilmiştir [64].

**Çizelge 2.8 : Hidroksiapatitin özellikleri.**

Özellikler	
Basma Dayanımı (MPa)	400-900
Gerilme Dayanımı (MPa)	115-200
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	3,16
Bozunma Sıcaklığı (°C)	>1000
Biyoaktiflik	Yüksek
Biyobozunma	Düşük
Hücresel Uygunluk	Yüksek
Kemik İletkenliği	Yüksek

## Hidroksiapatitin üretim yöntemleri

HA'nın üretim yöntemleri; çöktürme, sol-jel, hidrotermal ve doğal malzemelerden kazanımdır.

Çöktürme yöntemiyle HA tozları elde etmede kullanılan belli başlı üç yaş yöntem bulunmaktadır. Bunlardan ilki asitli ortamda çöktürme yöntemidir. Bu yöntemde kalsiyum hidroksit ile fosforik asit kimyasallarının nötralizasyon tepkimesinden faydalanılır [65]. Asitli ortamda çöktürme yönteminde öncelikle belirli oranlarda  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ve saf su karıştırılarak solüsyon elde edilir. Daha sonraki aşamada bu solüsyona kontrollü olarak ve pH değeri gözlemlenerek yavaş yavaş  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ilavesi yapılır. Bu işlemler sonrası HA çökeltileri solüsyondan alınarak tekrarlı olarak üç kere banyo edilir.

Çöktürme yöntemiyle HA tozları elde etmede kullanılan bir diğer yöntem ise kalsiyum asetat yöntemidir. Bu yöntemde öncelikle belirli oranlarda  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  ve saf su ile karıştırılarak solüsyon oluşturulur. Diğer taraftan aynı yöntemle karıştırmak kaydıyla  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  ve saf su solüsyonu hazırlanır ve bu solüsyona  $\text{NH}_3$  ilave edilir. Hazırlanan bu solüsyona,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  solüsyonu kontrollü ve yavaş yavaş ilave edilir. Son işlem olarak en son elde edilen solüsyon belli sıcaklık ve süre de karıştırılarak tutulur ve HA çökeltileri solüsyondan alınarak yıkanır ve kullanıma hazır hale gelir.

Üçüncü yöntem ise metathesis yöntemidir. Bu yöntemde ilk önce belirli oranlarda  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{NH}_4\text{OH}$  saf su ile karıştırılarak solüsyon elde edilir. Daha sonra belirli oranlarda  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  ve  $\text{NH}_4\text{OH}$  saf su ile karıştırılarak ikinci bir solüsyon elde edilir. Son olarak elde edilen ikinci solüsyon kontrollü ve yavaş yavaş ilk solüsyon ilave edilir ve belirli sıcaklıkta bir süre bekletilir. Son aşamada karışımdan HA çökeltileri alınır, banyo edilir ve kullanıma hazır hale gelir.

HA'nın sol-jel yöntemi ile üretimi yönteminde uygun kimyasallar çözeltiliye alındıktan sonra jelleştirme işlemine bırakılırlar ve sonrasında kurutma, kalsine etme gibi işlem basamaklarından sonra HA toz halde elde edilmektedir. Sol-jel üretim yönteminin en büyük avantajı düşük sıcaklıklarda yüksek saflıkta HA tozu

üretilebilmesidir. Bu yöntemde kullanılan bileşenler kalsiyum nitrat ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), fosforik asit ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) ve  $\text{NH}_4\text{OH}$ 'tır [66].

HA; sol-jel, çöktürme, katı hal reaksiyonu gibi birçok yöntemle üretilebilmesine karşın yalnızca birkaç yöntem de morfoloji kontrollü üretim söz konusudur. Diğer üretim yöntemlerinin aksine hidrotermal yöntemle üretimde, üretilecek HA tozlarının morfolojisinin kontrolü mümkündür. Hidrotermal yöntemle HA tozlarının üretimi yönteminde arzulanan toz morfolojisinin elde edilmesinde, pH ve uygulanan sıcaklık önemli parametrelerdir [67].

HA; kemik ve diş gibi doğal kaynaklardan doğrudan elde edilebileceği gibi midye kabuğu, yumurta kabuğu ve kalsiyum içeren diğer doğal olmayan materyallerin fosfat bileşikleriyle reaksiyonu yoluyla da elde edilebilmektedir. HA'nın elde edilmesinde kullanılan kemik doğal malzemelerden kazanım yönteminde kullanılabilmesi için öncelikle bazı aşamalardan geçirilmelidir. Kemik ilk aşama olarak ilik ve yumuşak dokularından ayrılır. Daha sonra kemik numuneleri uygun kimyasallar içerisinde belirli sürelerde bekletilerek yağından arındırılır. Bir sonraki aşamada kemik organik fazlarından ayrılmak üzere farklı derişiklikte ki belirli sayıdaki NaOH çözeltilerinde ayrı ayrı kademeli olarak bekletilir. Her türlü organik kısımdan ayrılmış kemik dokusu belirli sıcaklıkta kalsine edilerek HA elde edilir [58].

### **Hidroksiapatitin faz dönüşümleri**

HA; yüksek biyo-uyumluluğa, yüksek biyo-aktifliğe sahip olmasına rağmen yüksek sıcaklıklarda ki ısıl kararlılığı o derece iyi değildir. HA; sinterlenmesi esnasında çıkılan yüksek sıcaklıklarda tri-kalsiyum fosfat (TCP), kalsiyum oksit (CaO) ve su gibi bileşenlere ayrışır.

HA yapısında yüksek sıcaklıklarda meydana gelen faz dönüşümleri ile TCP ve CaO gibi bileşenleri yanı sıra su açığa çıkardığı için, açığa çıkan su yüksek sıcaklıklarda buharlaşacağından implant yapısında büyük boşluklar oluşturacaktır. Bu boşlukların oluşması ile HA yapısında yüksek gerinimler oluşacak ve böylelikle kendisinden beklenen mekanik özellikleri karşılayamayacaktır. Sonuç olarak; HA'nın yüksek

sıcaklıklarda gösterdiği bu davranış neticesinde açığa çıkan TCP ve CaO gibi biyoyumluluğu ve biyoaktifliği yüksek olmayan bileşenlerin açığa çıkması ile istenilen biyoaktiviteye ulaşılamaması ve açığa çıkan su ile de implantın zarar görmesi ve mekanik özelliklerinde kaybın yaşanmasından dolayı, HA'nın yüksek sıcaklıklarda göstermiş olduğu faz dönüşümü önemli bir sorundur [53,64].

### **Biyoaktif camlar ve cam seramikler**

Biyoaktif seramikler grubu arasında yer alan biyoaktif camlar (amorflı katı malzemeler), özellikle sert vücut dokularıyla (kemikler, dişler) bağ kurma yeteneği ile SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, CaO ve P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> esaslı bir bileşime sahip biyoyumlu yapılardır. Biyoaktif camlar, değişik oranlarda SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, CaO ve P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> içeren çeşitli bileşimlerde camlardan oluşur. Ayrıca biyoaktif camların bileşimlerinde MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de yer alabilmekte ve kimi durumlarda malzemenin bileşimine bağlı olarak yumuşak vücut dokularıyla da bağ oluşturabilmektedir. Bu amaçla birçok biyoaktif cam özel kompozisyonlarda hazırlanmaktadır. Biyoaktif cam ve cam seramiklerin karakteristik özelliği, implantasyon sonrasında yüzeyin kinetik özelliklerine bağlı olarak yüzeyde oluşan bağ kuvvetinin zamana bağımlı değişimidir. Biyoaktif malzemeler, doku ile yüksek mekanik kuvvetlere karşı direnebilecek seviyede bir ara yüzey oluşturmalıdır. Bu camları geleneksel soda-kireç-silika camlarından ayıran üç önemli bileşim farkı vardır. Biyoaktif camlar ağırlıkça %60'dan az SiO<sub>2</sub>, yüksek miktarlarda Na<sub>2</sub>O ve CaO ve yüksek CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oranı içerirler. Bu bileşimsel farklılık, özellikle vücut sıvıları gibi sulu ortamlarda yüzeyi oldukça aktif hale getirir.

Üretimi Larry Hench ve ekibinin çalışmalarıyla başlayan, ağırlıkça %45 SiO<sub>2</sub>, % 24,5 Na<sub>2</sub>O, % 24,5 CaO ve % 6 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bileşimindeki ürünler biyocam olarak adlandırılmakta ve 45S5 ile 45S5.4F gibi ticari isimlerle tanınmaktadır. 45S5 ticari isminde S, SiO<sub>2</sub> bileşenini; 45, SiO<sub>2</sub> bileşeninin ağırlıkça yüzdesini; 5 ise ağırlıkça CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oranını ifade etmektedir. (CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) oranının daha düşük değerlerde olması, malzemenin biyoaktifliğini olumsuz yönde etkilemektedir. Zira CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oranının yüksek olması, biyocamların diğer camlardan farklı olan taraflarından birisidir. Larry Hench'e ait olan 45S5 biyocamı kemik ile kimyasal bağ

gerçekleştiren ilk yapay malzeme olarak bilinir ve bu malzemenin keşfinden sonra biyoaktif cam üzerine çalışmalar artırılmıştır [37,56,68,69].

Biyoaktif camların en önemli avantajı hızlı doku bağlanmasını sağlayan hızlı yüzey reaksiyonlarıdır. En önemli dezavantajı ise, amorf iki yönlü cam ağına bağlı olarak mekanik zayıflığı ve düşük kırılma tokluğudur. Ağır yük uygulamalarına uygun olmamasına neden olan çekme dayanımı ise, cam bileşimine göre 40-60 MPa arasında değişir. Bazı uygulamalar için, 30-35 GPa arası olan camın düşük elastik modülü ile düşük dayanımı dengelenmiştir. Bu değer önemi kortikal kemiğinkine yakın oluşudur aynı zamanda düşük dayanım, biyoaktif camın kaplama olarak kullanımı sınırlayan bir etken değildir. Biyoaktif cam, gömme implant, düşük yüklü veya basma yüklemesi yapılan parçalarda toz şeklinde veya kompozitlerde biyoaktif faz olarak kullanıldığından düşük dayanımın etkisi olmaz [11]. Silika içerikli biyocamlar aşağıdaki gibi özelliklere sahip olmalıdır;

1. Osteokondüktif olmak; sentetik malzemelere göre daha hızlı kemik oluşumu sağlamak
2. Biyouyumlu olmak; dokuyla uyumlu olmak -yumuşak dokuyla bağlanabilen dünyadaki ilk malzeme-
3. Zehirleyici olmamak; kullanımının güvenli olması
4. Kolay kullanılabilir ve işlenebilir olmak.
5. Bakteriostatik; arayüzeydeki bakterilerin tekrar üremesini sağlamak
6. Osteoindüktif olmamak; böyle malzemeler kemik üreten hücrelerle üretmeyen hücreleri değiştirir.
7. Poroz olmamak

Biyoaktif camların, boşlukları doldurmak ve hasar görmüş kemiksi dokunun yerini almak için temel bir malzeme olduğu söylenebilir. Biyoaktif camlar, hasarlanmış dokuların onarımı ve yapımında birkaç uygulamaya sahiptir. Biyoaktif camlar, diğer biyoaktif seramikler ve cam seramiklerden kimyasal özelliklerin kontrolü ve dokulara bağlanma (özellikle sert dokulara-kemik-) hızı ile ayrılırlar. En reaktif cam bileşimleri, yumuşak dokularla stabil ve bağlanmış bir ara yüzey geliştirirler. Belirli bir klinik uygulama için spesifik özelliklere sahip camlar dizayn edilebilir [11].

## 2.4 Kaynaklarda Hidroksiapatit Esaslı Kompozitlerle Yapılan Çalışmalar

Nath ve çalışma ekibi [70], sinterleme şartlarının etkisi ve ağırlıkça %30 müllit ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) ilavesinin yoğunlaşma mekanizması, faz kümeleri ve mikroyapı gelişmesi üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Deneysel sonuçlar, 1300-1350 °C sıcaklık aralığında sinterlenen kompozisyonlarla %95'e yakın teorik yoğunluk elde edilmiştir. Geçirimli elektron mikroskopunu kullanarak daha hassas skalada mikroyapı analizi yapılarak hem  $\beta$  hem de  $\alpha$ -TCP ve üçlü birleşme noktalarında kristalin gehlenit [ $Ca_2Al(AlSiO_7)$ ] miktarının arttığı gözlemlenmiştir. Daha önce yapılan çalışmalar ile karşılaştırıldığında daha iyi uzun çatlaklı kırılma tokluğu, basma mukavemeti ve eğme mukavemeti yeni geliştirilen kompozitlerde elde edilmiştir.

Xihua ve çalışma ekibi [71], sıcak presleme metodu ile hidroksiapatit/ alümina / diopsit seramik kompozitler üretmişlerdir. Yeni üretilen kompozitlerin kırılma tokluğu, sertlik ve eğme mukavemetini ölçmüşlerdir. Hidroksiapatit matrisli seramik kompozitlerin kompozisyonları XRD ve FT-IR analizleri ile incelenmiştir. Hacimce %58 hidroksiapatit, %40 alümina ve %2 diopsit numunenin eğme mukavemeti ve kırılma tokluğu sırasıyla 200 MPa ve  $2.80 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  olarak bulunmuştur.

Ayed ve Bouaziz [72], tri kalsiyum fosfat ağ. %26.52 florapatit kompozitlerin yoğunlaşması üzerinde alümina ilavesinin etkisini X-ışını kırınımı, taramalı elektron mikroskobu kullanarak araştırmıştır. Sinterlenmiş alümina ilaveli kompozitler sinterlenebilirliği arttırmak için test edilmiştir. Küçük bir miktar  $Al_2O_3$  ilave edildiğinde, tri kalsiyum fosfat-ağ. %26.52 florapatit kompozitlerin yoğunlaşması dikkate değer bir şekilde artmıştır. Saf tri kalsiyum fosfat-ağ. %26.52 florapatitin yoğunlaşması 1300 °C'de yaklaşık olarak %87 dir. Ağırlıkça %2.5  $Al_2O_3$  ilaveli kompozitte ise yoğunlaşma %91'e ulaşmıştır. 1400 °C'de tane büyümesi meydana gelmiştir ve yoğunluğun azalmasını sağlayan taneler arası porozite oluşmuştur.

Erkmen ve çalışma ekibi [73], hidroksiapatit-zirkonya kompozitlerin mikroyapısal ve mekanik özelliklerini araştırmışlardır. Bu çalışmada %3 mol yitria stabilize zirkonyanın (PSZ) hidroksiapatite ilavesi ile mekanik özelliklerin geliştirilmesi hedeflenmiştir. İnsan dışından elde edilen mineden türetilmiş hidroksiapatit (EHA) ve sentetik hidroksiapatit (CSHA) matris olarak seçilmiştir. Ağırlıkça %10 PSZ

kullanılmış ve 1000-1300 °C sıcaklıkları arasında sinterlenmiştir. PSZ miktarının ve sinterleme sıcaklığının yoğunluk, mikrosertlik ve basma mukavemeti üzerindeki etkisi araştırılmıştır. EHA-PSZ kompozitler için ağırlıkça %5 PSZ ilavesi ile 1200 °C’de sinterlendikten sonra yoğunluk ve mekanik özelliklerin arttığı gözlemlenmiştir. CSHA-PSZ kompozitler EHA-PSZ kompozitler ile karşılaştırıldığında 1200 ve 1300 °C sinterleme sıcaklıklarında daha düşük mukavemet değerleri gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu durumun CSHA-PSZ kompozitlerin 1100 °C üzerinde yüksek miktarlarda kalsiyum zirkonat oluşmasıyla EHA-PSZ kompozitler ile karşılaştırıldığında daha düşük kararlılık göstermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Zhang ve çalışma ekibi [74], ortopedik uygulamalar için hidroksiapatit-zirkonya kompozitlerin üretimini araştırmışlardır. Başlangıçta, HAp ve ZrO<sub>2</sub> tozlar dispersant olarak poliakrilik asit ve glutonik asit ile sulu ortamda disperse edilmiştir. Slip dökümüyle yüksek yoğunluklu (> %60) yaş numuneler elde edilmiştir. Yaş HA- ZrO<sub>2</sub> numuneler 1450 °C’ de 2 saat tutularak basınçsız sinterleme ile kolayca yoğunlaşmıştır. Sinterlemeden sonra, sadece hidroksiapatit Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub>(1-x)(HOA), ZrO<sub>2</sub> ve eser miktarda α-trikalsiyum fosfat fazlar belirlenmiştir. HA- ZrO<sub>2</sub> numuneler mükemmel mekanik ve biyolojik özellikler göstermiştir. Hacimce %40 HA –hacimce %60 ZrO<sub>2</sub> içeren numuneler için 1450°C’de sinterlenen numuneler için 220 MPa eğme mukavemeti ve 4.37 MPa.m<sup>1/2</sup> kırılma tokluğu elde edilmiştir.

Silva ve çalışma ekibi [75], biyomedikal uygulamalar için zirkonya-hidroksiapatit kompozitlerin mekanik özelliklerini ve mikroyapısını incelemişlerdir. Bu çalışmada sırasıyla hacimce %40 ve %60 zirkonya içeren Z4H6 ve Z6H4 olmak üzere iki çeşit zirkonya-hidroksiapatit kompozit, 700 MPa presleme basıncında tozların eş eksenli olarak preslenmesi ile ve hava atmosferinde 1200-1500°C’ de 3 saat süre ile sinterlenmesi ile hazırlanmıştır. Sinterleme davranışı, mikroyapısal karakteristik ve mekanik özellikler değerlendirilmiştir.. Teorik yoğunluğun %89-91’i arasında göreceli yoğunluklar, 1400 ve 1500°C’ de sinterlenen bütün numunelerde mikroçatlaklar olmasına rağmen, Z6H4 seramik serisi ve 1400°C’ de sinterlenen Z4H6 numuneler ile elde edilmiştir.

Göller ve çalışma ekibi [76], HA’in farklı sinterleme sıcaklıklarında ağırlıkça %5 ve %10 biyocam (45S5) takviyesi ile mekanik özelliklerin iyileştirilmesini

çalışmışlardır. HA'in insan vücuduyla iyi bir biyouyumluluk göstermesine rağmen, düşük mekanik özellikler göstermesinden dolayı yük taşıma gerektiren alanlarda kullanımının sınırlı olduğunu belirtmişlerdir. Yapılan çalışmada, insan dışından üretilen HA'e ağırlıkça %5 ve 10 biyocam takviye edilerek 4 saat süre ile 1200 ve 1300°C'de sinterlenmiştir. HA'e ağırlıkça %10 oranında biyocam ilaveli 1200°C'de sinterlenen numuneler ile ortalama 383 HV sertlik değeri, 2,72 g/cm<sup>3</sup> yoğunluk değeri ve 82,96 MPa basma mukavemeti değeri elde edilmiştir.

Oktar ve çalışma ekibi [77], SiO<sub>2</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve ZrO<sub>2</sub> katkılı sığır hidroksiapatit (BHA) kompozitlerin mekanik özelliklerini araştırmışlardır. 850°C'de kalsine olmuş biyolojik olarak türetilmiş hidroksiapatit, ağırlıkça %5 ve ağırlıkça %10 SiO<sub>2</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve ZrO<sub>2</sub> (%8 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile stabilize edilmiş) ile kompozit oluşturulmuştur. Bu çalışmada sinterleme davranışı ve mekanik özelliklerin iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Silindirik numuneler 1000 ve 1300°C arasında 4 saat süre ile sinterlenmiştir. Deneysel sonuçlar sinterlemenin genellikle 1200°C'de meydana geldiğini göstermiştir.

Göller ve Oktar [78], biyolojik olarak türetilmiş dentin hidroksiapatitin mekanik özellikleri üzerinde sinterlemenin etkilerini araştırmışlardır. Hidroksiapatitin insan vücudu ile iyi bir biyouyumluluk göstermesine rağmen, düşük mekanik özelliklerinden dolayı, yük taşıyan alanlarda ve kaplamalarda kullanımının kısıtlı olduğu belirtilmiştir. Bu mekanik özellikler, yeterli bir sinterleme ile iyileştirilebilmektedir. Yapılan çalışmada, insan dışından doğal olarak üretilen HA optimum sinterleme sıcaklığını bulmak için sinterlenmiş ve yoğunluk, mikrosertlik ölçümleri ve basma testleri uygulanmıştır. Sonuçlar, literatürdeki sentetik HA sonuçları ile kıyaslanmıştır.

Gündüz ve çalışma ekibi [79], sığır kemiğinden elde edilen doğal hidroksiapatit (BHA) içerisine ağ. %5 ve 10 ticari inert cam (CIG) ilaveleri yapılarak sinterlenebilirliği yüksek, biyolojik olarak uyumlu kompozitlerin üretilmesini amaçlamışlardır. Yapılan çalışmada, basma mukavemeti, mikrosertlik ve yoğunluk ölçümleri yapılmıştır. Artan CIG oranıyla mekanik özellikler azaldığından dolayı optimum miktarda cam kullanılması önerilmiştir. Optimum cam oranıyla elde edilen kompozitler, iyi bir basma mukavemeti ve mikrosertlik göstermiştir.



Demirkol ve çalışma ekibi [80], ağı. %5 ve 10 ticari inert cam (CIG) ilaveli ticari sentetik hidroksiapatit (CSHA) kompozitlerin mikroyapı ve mekanik özellikleri üzerinde sinterlemenin etkisini araştırmışlardır. Bu çalışmada, CSHA tozları ayrı ayrı ağı. %5 ve %10 CIG ilaveleri yapılarak preslenmiştir. Preslenen numuneler 1000-1300 °C sıcaklık aralığında sinterlenmiştir. Üretilen kompozitler taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-ışını kırınım analizi ile incelenmiştir. Yapılan çalışmada, basma mukavemeti, mikrosertlik ve yoğunluk ölçümleri yapılmıştır. Kompozitlerin mekanik özellikleri artan CIG oranıyla azalmıştır. En yüksek mekanik özellikler 1300 °C sıcaklıkta sinterlenen CSHA-ağı. %5 CIG katkılı kompozitlerde belirlenmiştir.

Salman ve çalışma ekibi [81], ağı. %5 ve 10 ticari inert cam (CIG) ilaveli sıgır kemiğinden türetilmiş hidroksiapatit kompozitlerin mekanik özellikleri üzerinde sinterlemenin etkisini araştırmışlardır. HA üretimi ekonomik olması ve zaman kazandırması açısından doğal kaynaklar kullanılarak yapılmıştır. İlave edilen cam ise hem ekonomik olması hem de ekolojik açılarından tercih edilmiştir. Üretilen kompozitler taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-ışını kırınım analizi ile incelenmiştir. Yapılan çalışmada, basma mukavemeti, mikrosertlik ve yoğunluk ölçümleri yapılmıştır. Deneysel sonuçlar, kullanılan cam türü ve kompozisyonunun çok önemli olduğunu göstermiştir. Sonuç olarak, optimum miktarda cam kullanılması şartıyla elde edilen malzeme, iyi bir basma mukavemeti ve mikrosertlik göstermiştir.

Çetiner ve çalışma ekibi [82], biyocam-titanyum takviyeli hidroksiapatit kompozitlerin üretimi ve karakterizasyonunu araştırmışlardır. Öncelikle biyocam 45S5 dökülmüş ve diferansiyel termal analiz (DTA), XRD, ve SEM analizleri yapılmıştır. Daha sonra biyocam partikül boyutunu hidroksiapatit ve titanyuma yaklaştırmak için öğütülmüştür. Sonra, 3 bileşen daha iyi homojenlik sağlanması için değirmende 24 saat karıştırılmıştır. 24 saat kurutmadan sonra, 1 inç çapında peletler basılmıştır ve 1000,1100 ve 1200°C' de sinterlenmiştir. Kompozitlerin basma mukavemeti, mikrosertlik ölçümü, arşimet metodu ile porozite ölçümü, XRD ile faz tanımlanması, SEM ile mikroyapısal karakterizasyon yapılmıştır. Sonuç olarak, sinterleme sıcaklığı arttığında, yapıdaki porozitenin azaldığı görülmüştür. 1100 ve 1200°C sıcaklıklar arasında faz dönüşümü gözlemlenmiştir.

Silva ve çalışma ekibi [83], poroz cam takviyeli hidroksiapatit seramiklerin mekanik karakterizasyonunu çalışmışlardır. Mikrosertlik, eğme ve basma testleri, kırılma tokluğu ölçülmüştür. Kompozitlerin son mikroyapısı camsı faz ve hidroksiapatit matris arasındaki reaksiyonlardan dolayı hidroksiapatit, alfa ve beta tri kalsiyum fosfattan ( $\alpha$  ve  $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) oluşmaktadır. Mekanik testlerin sonuçları camsı fazın literatürdeki saf hidroksiapatit verileri ile karşılaştırıldığında daha yüksek kırılma tokluğu ve eğme mukavemeti meydana getirdiğini göstermektedir.

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

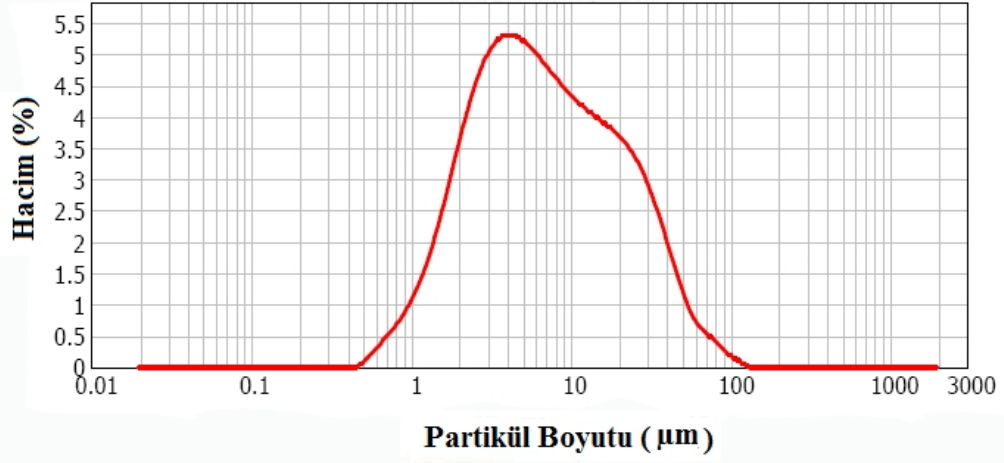
Bu bölümde yapılan deneysel çalışmalar detaylı bir şekilde açıklanmıştır. Sırasıyla kullanılan malzemeler ve özellikleri, kompozitlerin hazırlanması, tane boyut dağılım ölçümü, yoğunluk ölçümü, termodinamik analizi, X-ışını kırınım analizi (XRD), mikroyapı incelemeleri, basma testi ile mukavemet ölçümü, mikrosertlik ölçümü, yapay vücut sıvısı (SBF) hazırlanması ve *in vitro* biyoaktivite deneyi anlatılmıştır.

#### 3.1 Kullanılan Malzemeler ve Özellikleri

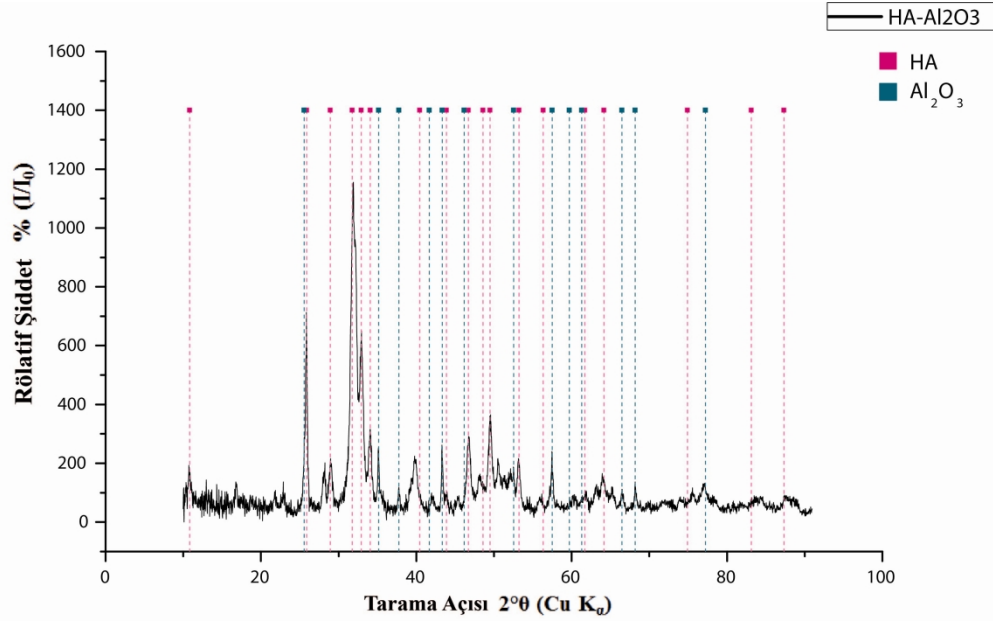
Yapılan çalışmada ticari sentetik hidroksiapatit (HA), zirkonya ( $ZrO_2$ ), alümina ( $Al_2O_3$ ), ticari inert cam (CIG) kullanılmıştır. Bu bölümde kullanılan malzemelerin özelliklerine yer verilmiştir.

##### 3.1.1 Hidroksiapatit (HA) – Alümina ( $Al_2O_3$ )

Bu çalışmada kullanılan HA Acros Company A.Ş.'den, kullanılan  $Al_2O_3$  Seranit A.Ş.'den temin edilmiştir. Şekil 3.1 HA-  $Al_2O_3$  karışımının tane boyut dağılımı grafiğini göstermektedir. Ortalama tane boyutu 6,5  $\mu m$  olarak ölçülmüştür. Şekil 3.2 HA-  $Al_2O_3$  karışımının XRD grafiğini göstermektedir.



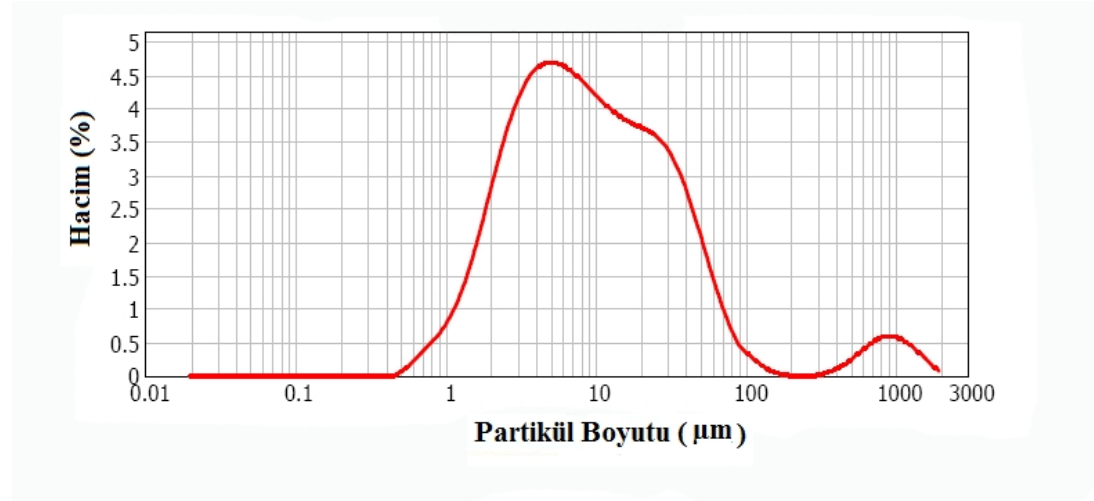
Şekil 3.1 : HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> toz karışımının tane boyut dağılım grafiği.



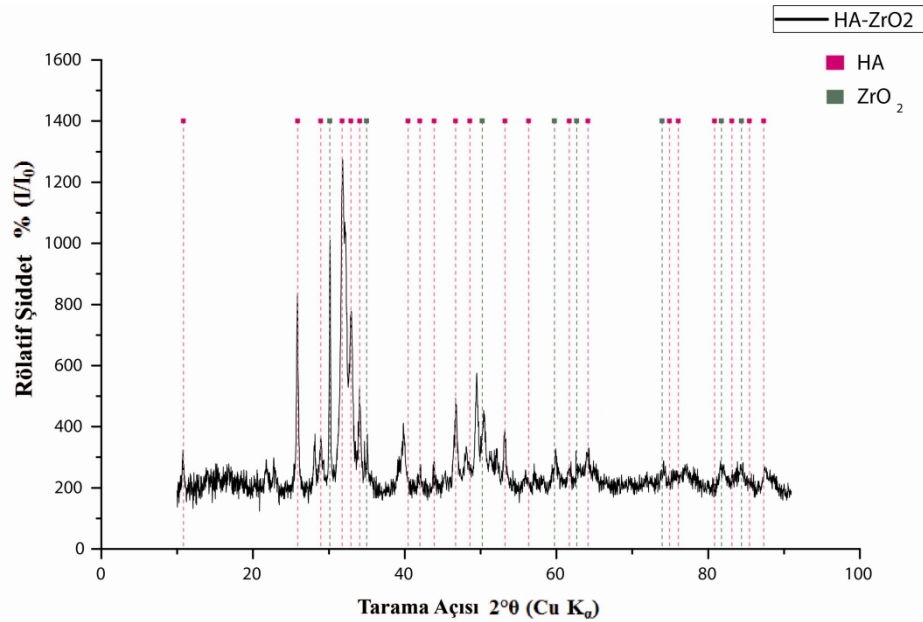
Şekil 3.2 : HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> toz karışımının XRD grafiği.

### 3.1.2 Hidroksiapatit (HA) – Zirkonya (ZrO<sub>2</sub>)

Bu çalışmada kullanılan ZrO<sub>2</sub> Alfa Aesar A.Ş.'den temin edilen yttria stabilize zirkonyadır (ZrO<sub>2</sub>+ %10-15 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Şekil 3.3 tane boyut dağılımı grafiğini göstermektedir. Ortalama tane boyutu 8,7 µm olarak ölçülmüştür. Şekil 3.4 HA-ZrO<sub>2</sub> toz karışımının XRD grafiğini göstermektedir.



Şekil 3.3 : HA-ZrO<sub>2</sub> toz karışımının tane boyut dağılım grafiği.



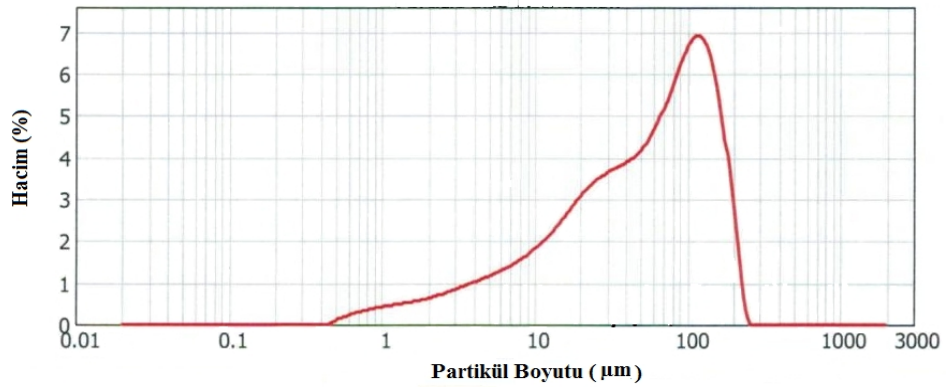
Şekil 3.4 : HA-ZrO<sub>2</sub> toz karışımının XRD grafiği.

### 3.1.3 Ticari inert cam (CIG)

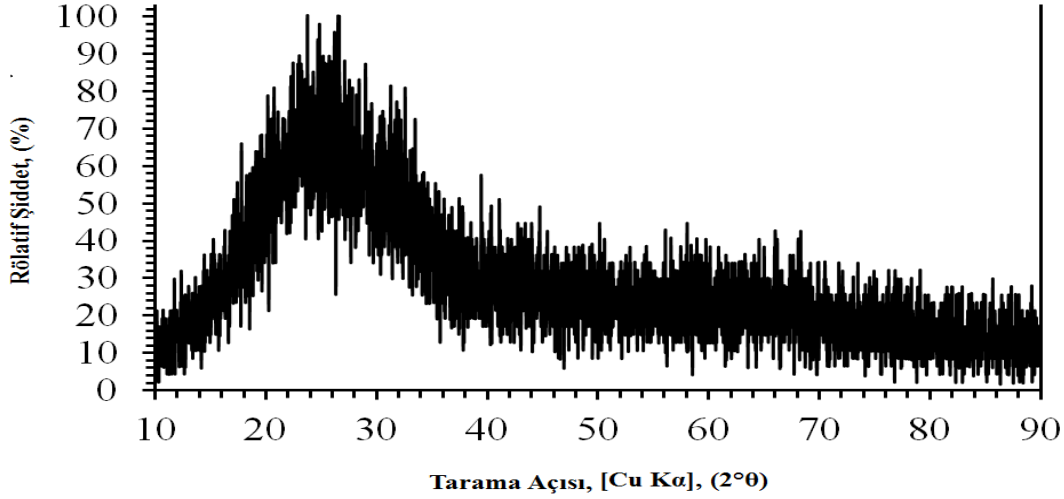
Bu çalışmada ticari inert cam olarak Demirkol ve ekibinin yapmış oldukları çalışmada [80] kullanılan cam katkısıyla aynı özelliklere sahiptir. Yapılan çalışmalarda ticari inert cam olarak Çizelge 3.1’deki kimyasal kompozisyona sahip pencere camı kullanılmıştır. Pencere camı öncelikle kırılmış ve havanda toz haline getirilip, 250 µm elek aralığına sahip elekten geçirilmiştir. Hazırlanan tozun tane boyut dağılım grafiği Şekil 3.5’de görülmektedir. Ortalama tane boyutu  $\approx 68 \mu\text{m}$  olarak belirlenmiştir. Kullanılan pencere camının X-ışını kırınım grafiği Şekil 3.6’de görülmektedir.

**Çizelge 3.1 :** Ticari inert camın kimyasal analiz sonucu.

Oksit	Ağ. %
SiO <sub>2</sub>	68.80
Na <sub>2</sub> O	17.02
CaO	9.25
MgO	1.77
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.084
TiO <sub>2</sub>	0.017
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.15
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.012
CuO	0.0036
Diğer	Eser miktar



**Şekil 3.5 :** Hazırlanan CIG tozunun tane boyut dağılım grafiği.



Şekil 3.6 : CIG tozunun X-ışını kırınım grafiği.

### 3.2 Kompozitlerin Hazırlanması

Bu çalışmada, ticari inert cam katkısına sahip HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve HA-ZrO<sub>2</sub> olmak üzere iki ayrı kompozit grubu hazırlanmıştır. HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve HA-ZrO<sub>2</sub> karışımlarına ayrı ayrı ağırlıkça %5 ve %10 oranında ticari inert cam ilavesi yapılmıştır. Hazırlanan HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompozit grubunun birinci bileşimi; ağırlıkça %90 oranında HA, ağırlıkça %10 oranında Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve ağırlıkça %5 oranında CIG içerir iken ikinci bileşimi; ağırlıkça %90 oranında HA, ağırlıkça %10 oranında Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve ağırlıkça %10 oranında CIG içerir. Hazırlanan HA-ZrO<sub>2</sub> kompozit grubunun birinci bileşimi; ağırlıkça %90 oranında HA, ağırlıkça %10 oranında ZrO<sub>2</sub> ve ağırlıkça %5 oranında CIG içerir iken ikinci bileşimi; ağırlıkça %90 oranında HA, ağırlıkça %10 oranında ZrO<sub>2</sub> ve ağırlıkça %10 oranında CIG içerir. Kompozitlerin hazırlanmasında öncelikle HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve HA-ZrO<sub>2</sub> toz bileşimleri bilyalı değirmende 24 saat karıştırılmıştır. Ardından hazırlanan bu toz bileşimlerine ayrı ayrı ağırlıkça % 5 ve %10 CIG ilavesi yapılarak 4 saat bilyalı değirmende karıştırılmıştır. Çizelge 3.2’de hazırlanan kompozitler ve bu kompozitlere verilen kodlar görülmektedir.

**Çizelge 3.2 : Hazırlanan kompozitler ve kodları.**

Hazırlanan Kompozitler	Hazırlanan Kompozitlerin Kodları
Hidroksiapatit-Alümina- ağırlıkça %5 ticari inert cam katkılı kompozit	HA-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ağırlıkça %5 CIG
Hidroksiapatit-Alümina- ağırlıkça %10 ticari inert cam katkılı kompozit	HA-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ağırlıkça %10 CIG
Hidroksiapatit-Zirkonya- ağırlıkça %5 ticari inert cam katkılı kompozit	HA-ZrO <sub>2</sub> - ağırlıkça %5 CIG
Hidroksiapatit-Zirkonya-ağırlıkça %10 ticari inert cam katkılı kompozit	HA-ZrO <sub>2</sub> - ağırlıkça %10 CIG

### 3.3 Tane Boyut Dağılım Ölçümü

Hazırlanan kompozitlerin tane boyutunun belirlenmesi için kompozit tozlarından bir miktar numune alınarak tane boyut dağılım ölçümü yapılmıştır. Ölçüm için Şekil 3.7'de görülen Malvern Instruments Mastersizer 2000 cihazı kullanılmıştır. Ölçüm için, numuneler cihazın gerektirdiği miktar kadar alınarak, ölçüm cihazının sulu ölçüm besleme ünitesine ilave edilmiştir. Cihaz tamamen bilgisayar kontrollü olarak çalışmaktadır. Ölçüm için gerekli olan toz miktarı ekranda görülmekte ve ilave edilen toz miktarı cihaz tarafından sürekli kontrol edilmektedir. Yeterli miktarda toz ilavesi yapıldığında ölçüm başlatılmaktadır. Cihaz sahip olduğu matematiksel modüller yardımıyla tane boyut dağılım hesabını yapabilmekte ve sonuçları grafik veya istatistiksel döküm olarak vermektedir. Her bir tane boyut dağılımı ölçümü için cihaza üçer ölçüm yaptırılmış ve bunların ortalaması alınmıştır.





**Şekil 3.7 :** Tane boyut dağılım ölçüm cihazı.

### **3.4 Peletlerin Hazırlanması ve Sinterlenmesi**

Her bir toz karışımından BS 7253 [84] standartına uygun olarak 350 MPa presleme basıncı ile 11 mm çapa sahip peletler oluşturulmuştur. Şekil 3.8’de hazırlanan peletlerin preslenme anı gösterilmiştir. Oluşturulan peletler 1000, 1100, 1200 ve 1300 °C sıcaklıklara 5 °C/dk sinterleme hızıyla çıkılarak o sıcaklık değerinde 4 saat süre ile beklenerek sinterlenmiştir. Şekil 3.9’da sinterleme işleminin gerçekleştirildiği Nabertherm marka elektrik dirençli fırını ve sinterleme sonrası fırından çıkarılan numuneler gösterilmiştir.



**Şekil 3.8 :** Hazırlanan peletlerin preslenmesi.



(a)



(b)

Şekil 3.9 : a) Elektrik dirençli sinter fırını b) Sinter sonrası numuneler.

### 3.5 Yoğunluk Ölçümü

Hemen hemen tüm seramik sistemlerde özellikle yüksek mukavemet ya da yüksek sıcaklık uygulamalarında malzemelerin yoğunluğu büyük öneme sahiptir. Bunun başlıca nedeni; porozitenin bir malzemenin mekanik özelliklerini (mukavemet ve elastisite), termal özelliklerini (özellikle ısı transferini) ve ortam içinde bulunan malzemelerden dolayı korozyon ve mekanik aşınma davranışlarını etkilemesidir. Yoğunluk ölçümü metodu Arşimet prensibine dayanır ve katı malzemelerin yoğunluklarının ölçümünde yaygın olarak kullanılır.

Prensipte, bir numunedeki porların hacmi, onları doldurmak için gerekli sıvının ağırlığından hesaplanır. Her ne kadar porların çoğu kullanılan sıvı tarafından doldurulabilir ise de (açık porlar), bazı porlar kapalıdır ve sıvı onları dolduramadığı için bu porlar hesaplanan değer içinde yer almazlar. Bu yüzden hesaplanan porozite ve katı yoğunluk değerleri görünen porozite ve görünen katı yoğunluğu olarak adlandırılır.

Yoğunluk ölçümleri Arşimet metodu kullanılarak dört farklı sıcaklıkta sinterlenen tüm kompozit grupları için yapılmıştır. Yoğunluğu ölçülecek numunelerin öncelikle kuru ağırlıkları ( $m_1$ ) tartılmıştır. Arşimet metodu ile yoğunluk ölçümünde ölçümü yapılacak numunelerin açık gözenekleri su ile doldurulmalıdır. Bu işlemin gerçekleştirilebilmesi için kuru ağırlığı ölçülen numuneler 24 saat süre ile saf su içerisinde bekletilmiştir. Bekletilme süresi sonucunda numunelerin yaş ağırlıkları ( $m_2$ ) ve son olarak numunelerin suyun içerisinde askıdaki ağırlıkları ( $m_3$ ) Şekil 3.10'da gösterilen Arşimet düzeneğiyle tartılmıştır.



**Şekil 3.10** : Hassas terazi ve Arşimet düzeneği.

Eşitlik 3.1'de verilen formül yardımıyla numunelerin yoğunluk hesaplamaları, Eşitlik 3.2'de verilen formül yardımıyla numunelerin porozite miktarı hesaplamaları yapılmıştır.

$$\rho = m_1 / (m_3 - m_2) \quad (3.1)$$

$$p = [ (m_3 - m_1) / (m_3 - m_2) ] \times 100 \quad (3.2)$$

$\rho$ = Numunenin yoğunluğu ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

$p$ = Numunenin porozite miktarı (%)

$m_1$ = Numunenin kuru ağırlığı (g)

$m_2$ = Numunenin suda asılı ağırlığı (g)

$m_3$ = Numunenin su emdirildikten sonraki yaş ağırlığı (g)

Kompozitlerin ağırlıkça oranlarına bağılı olarak numunelerin teorik yoğunlukları bulunmuştur. Bulunan teorik yoğunluk değerlerinin ölçülen ortalama yoğunluk değerlerine oranı alınarak relatif yoğunluk değerleri bulunmuştur.

### **3.6 Termodinamik Analizi**

Yapılan çalışmada termodinamik analiz olarak öncelikle FactSage termodinamik analiz programı ile yapıda oluşabilecek dönüşüm reaksiyonları ve bu dönüşümlerin hangi sıcaklık aralıklarında oluşacağı teorik olarak belirlenmiştir. FactSage termodinamik analiz programı veri tabanı, hesaplama ve manipülasyon modelleri ile saf maddeler ve çözeltiler için termokimyasal hesaplamalar, reaksiyonlar, grafikler ve tablolar oluşturulmasına olanak sağlayan bir bilgisayar programıdır. Genel olarak kimyasal ve fiziksel metalurji dallarında kullanılmaktadır.

FactSage termodinamik analiz programı ile yapılan incelemenin ardından Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ile sıcaklık artışıyla yapıda meydana gelen endotermik ve ekzotermik reaksiyonların hangi sıcaklık aralıklarında oluştuğu belirlenmiş ve teorik olarak yapılan incelemenin doğruluğu irdelenmiştir. DTA için başlangıçta hazırlanan sinter öncesi toz karışımlardan alınan bir miktar örnek etüvde yaklaşık 4 saat boyunca 110 °C sıcaklıkta tutulmuştur. Numunelerin analiz için yeterli kuruluğa ulaşmaları sağlandıktan sonra Şekil 3.11'de gösterilen TA Instruments SDT Q600 DTA-DSC-TGA analizleri cihazı ile hava atmosferinde, 10 °C/dk ısıtma hızıyla, maksimum 1300 °C sıcaklık değerine ulaşılarak DTA analizi gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 3.11** : DTA analiz cihazı.

### **3.7 X-Işını Kırınım Analizi**

X-ışını kırınım analizi, kompozit yapılar içerisinde var olan fazları ve sinterleme sonucu oluşan yeni fazları belirlemek için yapılmıştır. Bu çalışmada hazırlanan kompozitlerin faz analizleri Bruker marka X-ışını difraktometresi ile  $\text{Cu K}_\alpha$  radyasyon kullanılarak  $2\Theta=10^\circ\text{-}90^\circ$  açisal aralıkta,  $2^\circ/\text{dk}$  hızla gerçekleştirilmiştir.

### **3.8 Mikroyapı İncelemeleri**

1000 ve 1300 °C sıcaklıklarda sinterlenen kompozitlerin mikroyapıları öncelikle optik mikroskopta incelenmiştir. Optik mikroskopta mikroyapıların incelenebilmesi için 1000 ve 1300 °C sıcaklıklarda sinterlenen peletler bakalite alınmıştır. Bakalite alınan numuneler sırasıyla 600, 800, 1000, 1200 ve 2500 numara zımpara kağıtları ile zımparalanmış, 1 ve 3  $\mu\text{m}$  elmas pastalar ile parlatılmıştır. Şekil 3.12’de görüldüğü üzere parlatılan numunelerin yarı yüzeyi hac. %3 HF çözeltisi ile dağlanmış, yarı yüzeyi dağlanmadan incelenmiştir. Böylece dağlama işleminin seramik yapı üzerindeki etkisi de incelenmiştir. Hazırlanan numuneler Tübitak Marmara Araştırma Merkezi Malzeme Enstitüsü’nde Şekil 3.13’te gösterilen Nikon Eclipse L-150 marka optik mikroskobu ile incelenmiştir.



Şekil 3.12 : Yarı yüzeyi dağlanmış numuneler.



Şekil 3.13 : Optik mikroskop.

Optik incelemenin ardında 1000 ve 1300 °C sıcaklıklarda sinterlenen kompozitlerin mikroyapıları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Mikroyapı incelemelerinin yapıldığı taramalı elektron mikroskobu Şekil 3.14'te gösterilen Jeol JSM-5910 LV-Low Vacuum Scanning markadır. Taramalı elektron mikroskobu ile inceleme yapılırken numunelere zımparalama, parlatma ve dağlama işlemi uygulanmamış, yalnızca numunelerin yüzeyleri altın kaplanarak numunelerin yüzeylerinden görüntüler alınmıştır. Aynı zamanda SEM analizi ile birlikte enerji dağılımlı x-ışınları analizi (EDS) yapılmıştır. EDS analizinde EDX-Oxford Inca Energy 200 marka cihaz kullanılmıştır. *In vitro* biyoaktivite testine tabi tutulan numunelerin de mikroyapıları incelenmiş ve apatit oluşumları değerlendirilmiştir.



**Şekil 3.14 :** Taramalı elektron mikroskobu.

### **3.9 Basma Testi**

Bu çalışmada hazırlanan tüm kompozitlerin basma mukavemeti ölçümleri 3 mm/dk kafa hızı ile Şekil 3.15'te gösterilen 10 kN kapasiteli elektromekanik kontrollü universal test cihazında ölçülmüştür. Numuneler kırılana kadar yük uygulanmaya devam edilmiştir. Basma mukavemeti belirlenecek tüm kompozitler için 5'er numune test edilip, ortalama basma mukavemeti değeri belirlenmiştir.



**Şekil 3.15 :** Universal basma testi cihazı.

### 3.10 Mikrosertlik Ölçümü

Sertlik ölçme standart bir batıcı ucun malzemeye batırılmasına karşı malzemenin gösterdiği direnci ölçmekten ibarettir. Batıcı uçlar bilya, piramit veya koni biçiminde olup sertliği ölçüm yapılan numunenin sertliğinden çok daha yüksektir. Uygun olarak seçilen batıcı uç, tatbik edilen bir yük altında malzemeye batırıldığında malzeme üzerinde bir iz bırakır. Genel deyimle malzemenin sertliği, oluşan izin büyüklüğü ile ters orantılıdır.

Vickers mikro sertlik ölçme yönteminde tabanı kare, tepe açısı  $136^\circ$  olan elmas piramit uç kullanılmıştır. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin mikrosertlik ölçümleri Şekil 3.16'da görülen HMV Shimadzu marka mikrosertlik test cihazı ile ölçülmüştür. Mikrosertlik ölçümü sırasında numune üzerine 15 saniye süre ile 200 g yük uygulanmış ve uygulanan yük sonucu numune yüzeyinde oluşan iz üzerinden numunelerin mikrosertlik değerleri tayin edilmiştir. Mikrosertlik ölçümü uygulanacak numuneler ölçüm öncesinde numune hazırlama işlemlerine tabi tutulmuştur.  $1300^\circ\text{C}$  sıcaklıklarda sinterlenen peletler bakalite alınmıştır. Bakalite alınan numuneler 600, 800, 1000, 1200 ve 2500 numara zımpara kağıdı ile zımparalanmış, 1 ve 3  $\mu\text{m}$  elmas pastalar ile parlatılmıştır. Mikrosertlik ölçümleri tüm kompozit türleri için 3'er numune üzerinde 5'er farklı bölgeden sertlik ölçülmüş ve ortalama Vickers sertlik değerleri belirlenmiştir.



Şekil 3.16 : Vickers mikrosertlik ölçüm cihazı.



### 3.11 Yapay Vücut Sıvısı Hazırlanması (SBF) ve *In Vitro* Biyoaktivite Deneyi

Bir malzemenin biyoyumluluğunu tanımlamak için, implantasyon öncesi ve sonrası malzeme üzerinde testler yapılır ve biyolojik ortamın malzemenin özelliklerine etkisi belirtilir. İmplant malzemelerin biyoyumluluklarını test edebilmek için başlıca iki metot vardır; *In-vivo* test ve *İn-vitro* test yöntemleri. *In vivo* testleri karmaşık sistemlerde etkileşimlerin tespit edilmesine izin verir, *in vitro* testlere göre daha geniş kapsamlı ve daha gerçekçi sonuçlar verir. Ancak bu testte kullanılan materyallerle ilişkili tartışmalar devam etmektedir. Nispeten daha pahalı bir yöntemdir ve canlı bir organizma üzerinde çalışmalar yapıldığından etik açıdan tartışılmaktadır. Ayrıca testin kontrolü ve sonuçların değerlendirilmesi de zordur. *In vitro* testlerin avantajları ise hızlı uygulanması, nispeten ucuz olması, standardize edilerek sonuçları değerlendirmede sistematik bir yaklaşım yapılabilmesi, deney ortamının kontrolünün yapılabilmesi ve değerlendirmelerin geniş bir skalada yapılabilmesidir.

Bu çalışmada malzemelerin biyoyumluluğunu tanımlamak için *in vitro* biyoaktivite deneyi yapılmıştır. Bu çalışmada, yapay vücut sıvısının (SBF) hazırlanması için Kokubo tarafından geliştirilen SBF tercih edilerek literatürden faydalanılmıştır [18,85,86]. SBF içerisindeki kaplama işlemini hızlandırmak için çeşitli işlemler yapılabilmektedir. Genellikle mineralleşmeyi hızlandırmak için iyonik konsantrasyonları arttırılmış SBF solüsyonları (örneğin; 1.5X, 2X, 5X gibi) kullanılmaktadır [87]. Yapılan çalışmada ilk haftadan itibaren apatit oluşumuna olanak sağlayan 1.5X SBF kullanılmıştır.

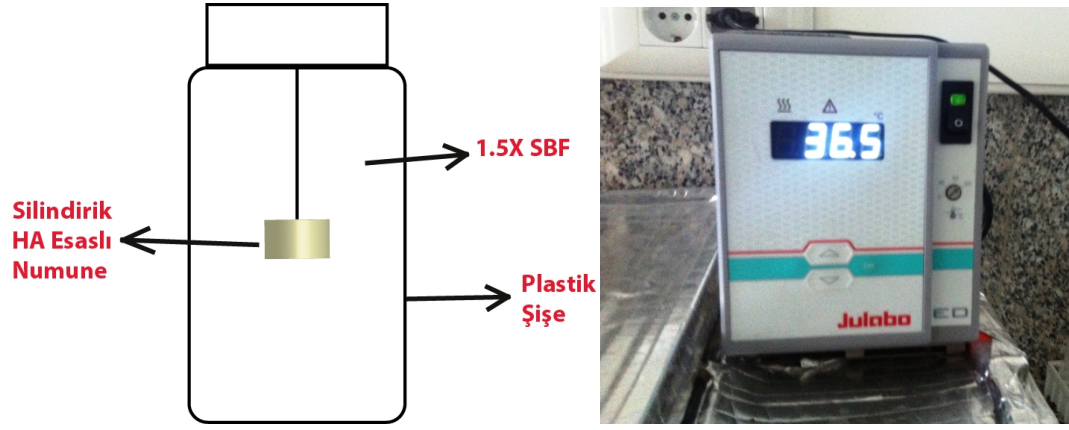
SBF hazırlama işlemine başlanılmadan önce kullanılacak olan tüm malzemeler sırasıyla aseton, etil alkol ve saf su ile yıkandıktan sonra kurutulmuşlardır. Öncelikle 750 ml saf su ısıtılması ile çözelti hazırlanmaya başlanılmıştır. Saf su 36.5 °C sıcaklığa eriştiğinde içerisine Çizelge 3.3’de verilen kimyasallar sırayla eklenmiştir. Saf suya eklenen bir kimyasal su içerisinde tamamen çözünmeden sıradaki kimyasal madde eklenmemiştir. Tüm kimyasallar eklenildikten sonra hazırlanan çözeltinin pH değeri 1M’lık HCl ve TRIS (hydroxymethyl aminomethane,  $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ ) kullanılarak ayarlanmıştır.

**Çizelge 3.3** : 1000ml, 1.5X SBF hazırlama işleminde kullanılan kimyasal maddeler ve miktarları [18,85,86].

Sıra	Bileşik	Miktar
1	NaCl	11,994 g.
2	NaHCO <sub>3</sub>	0.525 g
3	KCl	0.336 g
4	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .3H <sub>2</sub> O	0.342 g
5	MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0.458 g
6	1N-HCl	60 ml
7	CaCl <sub>2</sub>	0,417 g
8	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,107 g
9	NH <sub>2</sub> C(CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub>	9.086 g

Son olarak hazırlanan SBF üzerine 36.5°C sıcaklıkta saf su eklenerek 1000 ml'ye tamamlanmıştır. Vücut ortamının sağlanabilmesi için ortam sıcaklığı 36,5 °C sıcaklığa, pH değeri ise 7.4 değerine ayarlanmıştır. Yapay vücut sıvısı aşırı doygun bir çözelti olduğu için çözeltinin hazırlanması aşamasında pH değerinin kontrolü oldukça önemlidir. SBF'nin saydam olması ve içerisinde herhangi bir çökeltilerin oluşmaması gerekmektedir. SBF hazırlandıktan hemen sonra taze olarak kullanılabilmesi gibi soğutucu içerisinde 5°C sıcaklıkta ağzı sıkıca kapatılmış bir kap içerisinde en fazla 1 ay muhafaza edilebilirler.

*In vitro* biyoaktivite testi uygulanacak numuneler Şekil 3.17'de model olarak gösterilen 125 ml'lik plastik (HDPE) şişe içindeki 36.5 °C sıcaklıkta sabit tutulan SBF içerisine dik olarak daldırılmış ve bekleme süresi boyunca ağzı sıkıca kapatılmıştır. Apatit oluşumu için numuneler SBF içerisinde sırasıyla, 1 hafta, 2 hafta, 3 hafta ve 4 hafta süre ile bekletilerek biyoaktivite testine tabi tutulmuştur. Kaplama işlemi boyunca SBF içerisindeki iyon konsantrasyonunun değişmesinden dolayı SBF her iki günde bir taze hazırlanmış yeni yapay vücut sıvısı ile değiştirilmiştir. Böylece ortamın iyon konsantrasyonunun orijinal değerlerine dönmesi sağlanmıştır.



**Şekil 3.17** : 36.5 °C sıcaklıkta sabit tutulan numune düzeneği.

Kaplama işlemi sonunda yapay vücut sıvısından çıkarılan numuneler, saf suyla yıkandıktan sonra oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. In vitro deneyleri sonucunda yapay vücut sıvısı içerisinde bekletilen numunelerin yüzey morfolojileri yapay vücut sıvısına daldırılmadan önce ve sonra taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak, ince film FTIR (TF-FTIR) analizi ve X-Işını kırınım analizi (XRD) ile incelenmiştir.



## 4. DENEYSEL SONUÇLAR

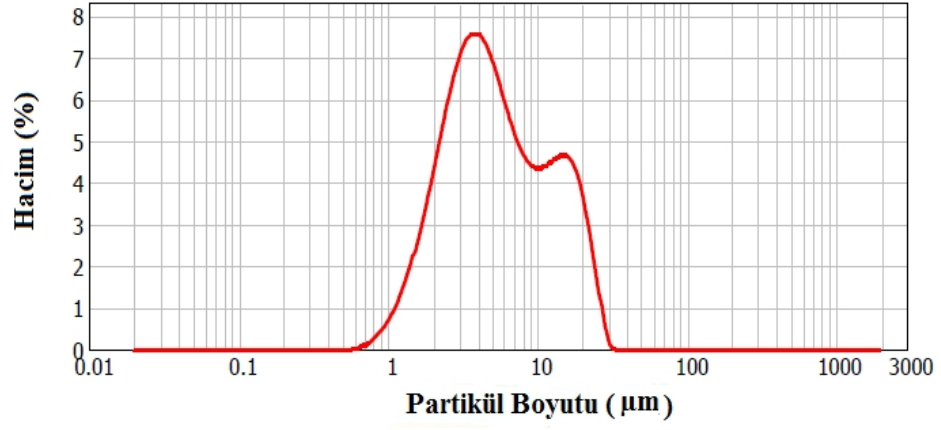
Bu bölümde, hidroksiapatit esaslı kompozitlerin üretiminde uygun sinterleme sıcaklığını, katkı maddelerini ve seçilen katkı maddelerinin ağırlıkça yüzdelerini belirlemek amacıyla gerçekleştirilen ve bir önceki bölümde tanımlanan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlara yer verilmiştir.

### 4.1 Tane Boyut Ölçüm Sonuçları

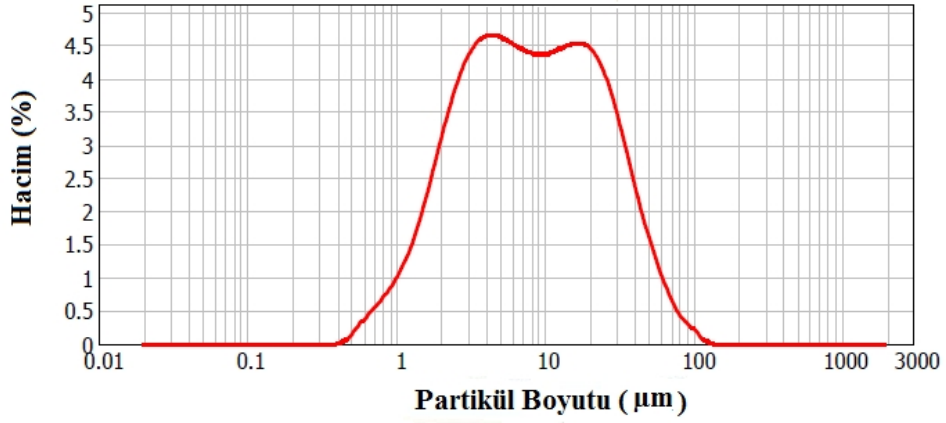
Hazırlanan kompozitlerin tane boyut dağılımları Şekil 4.1-4.4'de, ortalama tane boyut değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Hazırlanan kompozitlerin ortalama tane boyutları incelendiğinde, tüm kompozitlerin ortalama tane boyutlarının 10 µm altı olduğu görülmektedir.

**Çizelge 4.1** : Hazırlanan kompozitlerin ortalama tane boyut değerleri.

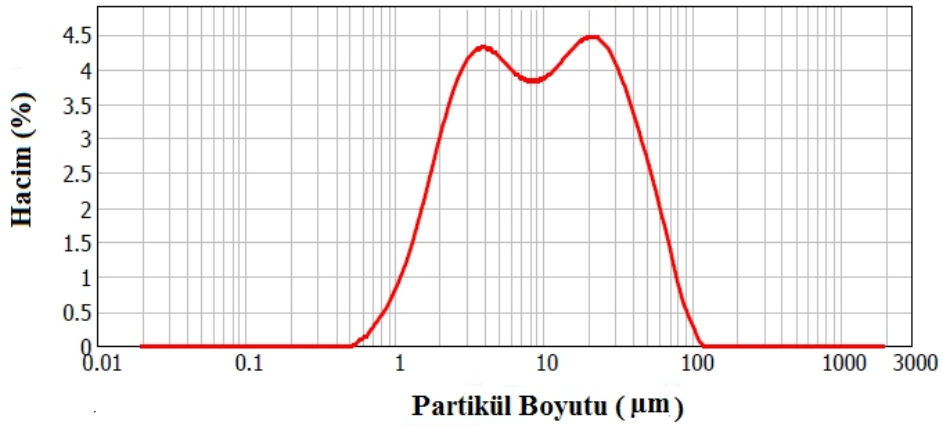
Kompozit Kodu	Ortalama Tane Boyutu (µm)
HA- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ağ. %5 CIG	7,9
HA- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ağ. %10 CIG	4,9
HA- ZrO <sub>2</sub> - ağ. %5 CIG	9,5
HA- ZrO <sub>2</sub> - ağ. %10 CIG	6,6



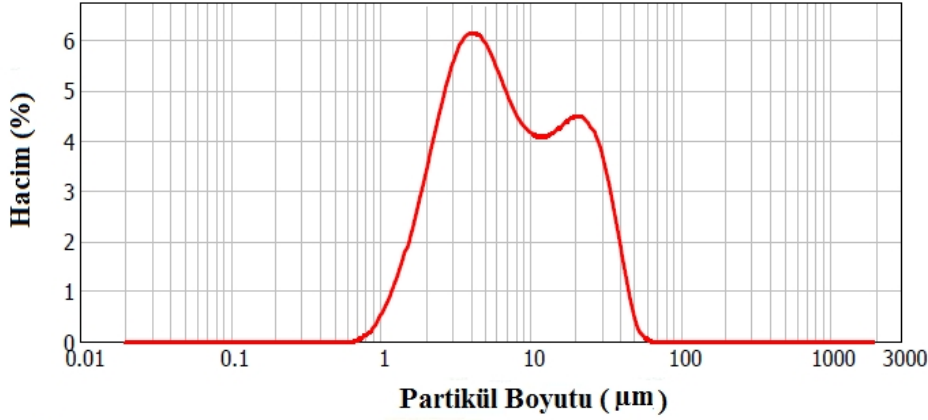
Şekil 4.1 : HA- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -ağ. %5 CIG kodlu kompozitin tane boyut dağılım grafiği.



Şekil 4.2 : HA- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -ağ. %10 CIG kodlu kompozitin tane boyut dağılım grafiği.



Şekil 4.3 : HA- ZrO<sub>2</sub> -ağ. %5 CIG kodlu kompozitin tane boyut dağılım grafiği.



Şekil 4.4 : HA- ZrO<sub>2</sub> -ağ. %10 CIG kodlu kompozitin tane boyut dağılım grafiği.

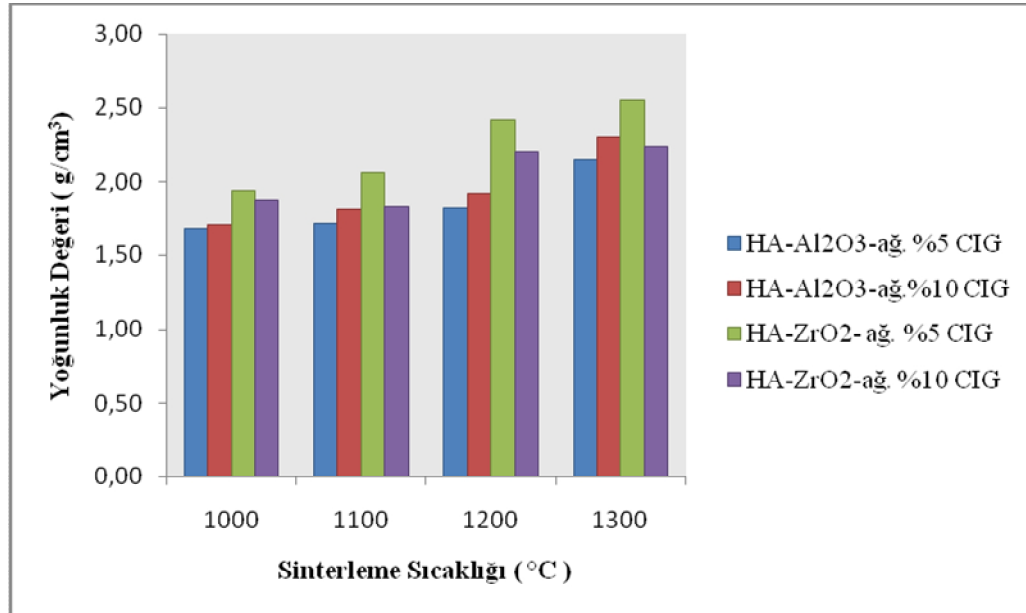
## 4.2 Yoğunluk Ölçüm Sonuçları

Üretilen hidroksiapatit esaslı kompozitlerin (3,1) ve (3,2) denklemlerinden yararlanılarak hesaplanan ağırlık ve hacim hesabı ile ölçülen yoğunluk değerleri Çizelge 4.2’de, yoğunluk değerleri Çizelge 4.3’de, porozite değerleri Çizelge 4.4’de, relatif yoğunluk değerleri Çizelge 4.5’te görülmektedir. Şekil 4.5’te, Şekil 4.6’da, Şekil 4.7’de ve Şekil 4.8’de sırası ile farklı sinterleme sıcaklıklarının ve kompozit bileşimlerinin, kompozitlerin ağırlık ve hacim hesabı ile ölçülen yoğunluk değerlerine, yoğunluk değerlerine, porozite değerlerine ve son olarak da relatif yoğunluk değerlerine etkisini gösteren grafikler yer almaktadır.

Kompozitlerin teorik yoğunlukları karışımlar kuralından (Ör.:  $\rho_{\text{HA-Al}_2\text{O}_3\text{-ağ.}\%5\text{CIG}} = 0,90 \rho_{\text{HA}} + 0,10 \rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 0,05 \rho_{\text{Cam}}$  ) hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalarla HA- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- ağ. %5 CIG kompozitinin teorik yoğunluk değeri 3,18 g/cm<sup>3</sup>; HA- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- ağ. %10 CIG kompozitinin teorik yoğunluk değeri 3,14 g/cm<sup>3</sup>; HA- ZrO<sub>2</sub>- ağ. %5 CIG kompozitinin teorik yoğunluk değeri 3,25 g/cm<sup>3</sup>; HA- ZrO<sub>2</sub>- ağ. %10 CIG kompozitinin teorik yoğunluk değeri 3,21 g/cm<sup>3</sup> olarak hesaplanmıştır.

**Çizelge 4.2 :** HA esaslı kompozitlerin sinterleme sonrası ağırlık ve hacim hesabı ile ölçülen yoğunluk değerleri (g/cm<sup>3</sup>).

Kompozit Kodu	Sinterleme Sıcaklığı (°C)			
	1000	1100	1200	1300
HA - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ağ. % 5 CIG	1,68 ± 0,041	1,72 ± 0,023	1,82 ± 0,070	2,15 ± 0,033
HA - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ağ. % 10 CIG	1,71 ± 0,034	1,81 ± 0,057	1,92 ± 0,037	2,31 ± 0,042
HA - ZrO <sub>2</sub> - ağ. % 5 CIG	1,94 ± 0,012	2,06 ± 0,040	2,42 ± 0,053	2,55 ± 0,025
HA - ZrO <sub>2</sub> - ağ. % 10 CIG	1,87 ± 0,068	1,83 ± 0,059	2,2 ± 0,044	2,24 ± 0,231

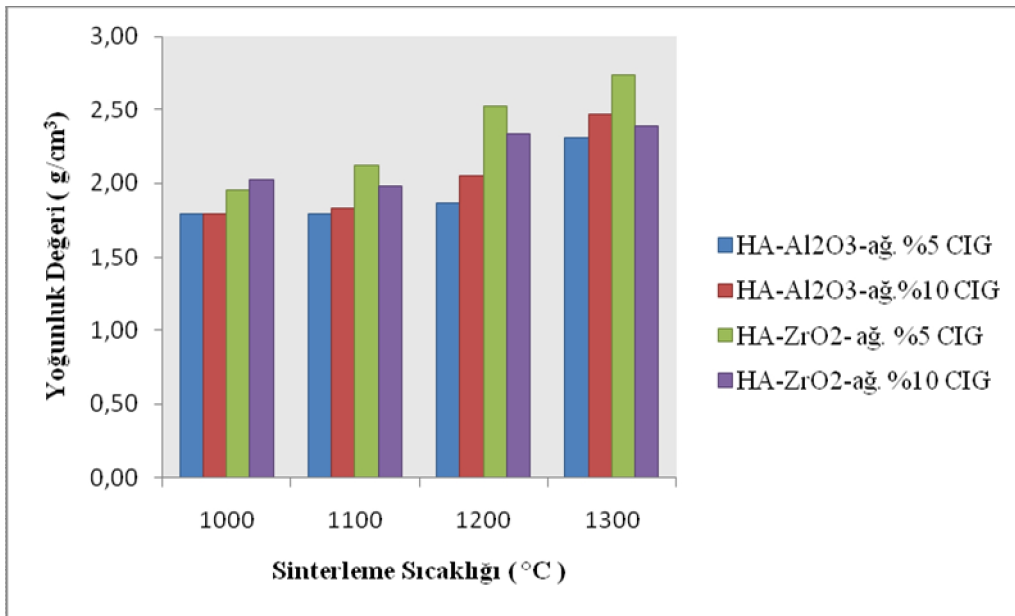


**Şekil 4.5 :** Farklı sinterleme sıcaklıkları ile kompozitlerin ağırlık ve hacim hesabı ile ölçülen yoğunluk değerleri.



**Çizelge 4.3 :** Sinterlenen kompozitlerin yoğunluk değerleri (g/cm<sup>3</sup>).

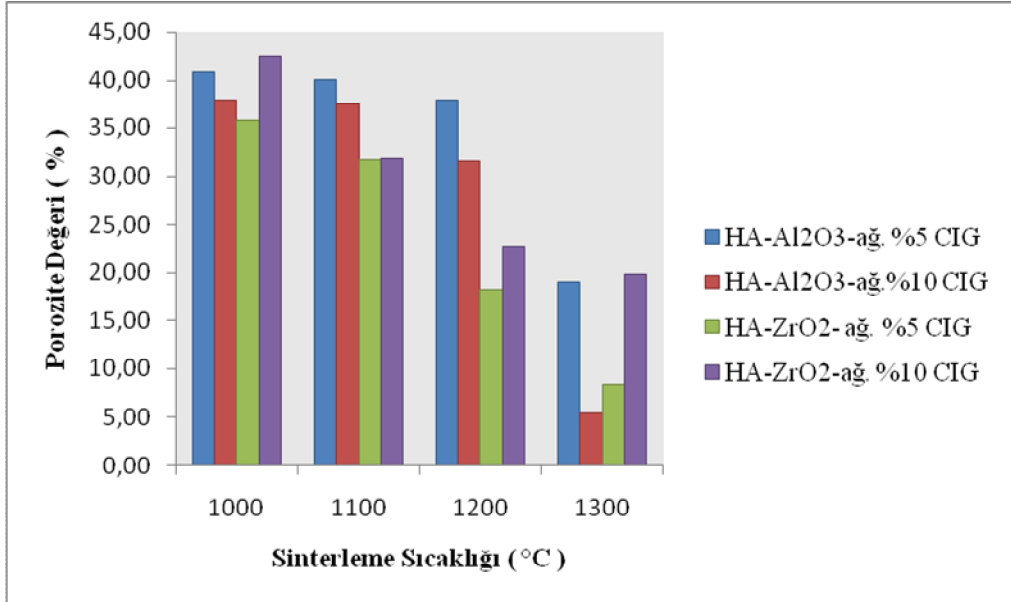
Kompozit Kodu	Sinterleme Sıcaklığı (°C)			
	1000	1100	1200	1300
HA - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ağ. % 5 CIG	1,79 ± 0,036	1,79 ± 0,010	1,87 ± 0,044	2,31 ± 0,055
HA - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ağ. % 10 CIG	1,79 ± 0,030	1,83 ± 0,017	2,05 ± 0,083	2,47 ± 0,017
HA – ZrO <sub>2</sub> - ağ. % 5 CIG	1,95 ± 0,036	2,12 ± 0,027	2,53 ± 0,095	2,74 ± 0,005
HA – ZrO <sub>2</sub> - ağ. % 10 CIG	2,02 ± 0,14	1,98 ± 0,09	2,34 ± 0,041	2,39 ± 0,25



**Şekil 4.6 :** Farklı sinterleme sıcaklıkları ile kompozitlerin yoğunluk değerleri.

**Çizelge 4.4** : Sinterlenen kompozitlerin porozite değerleri (%).

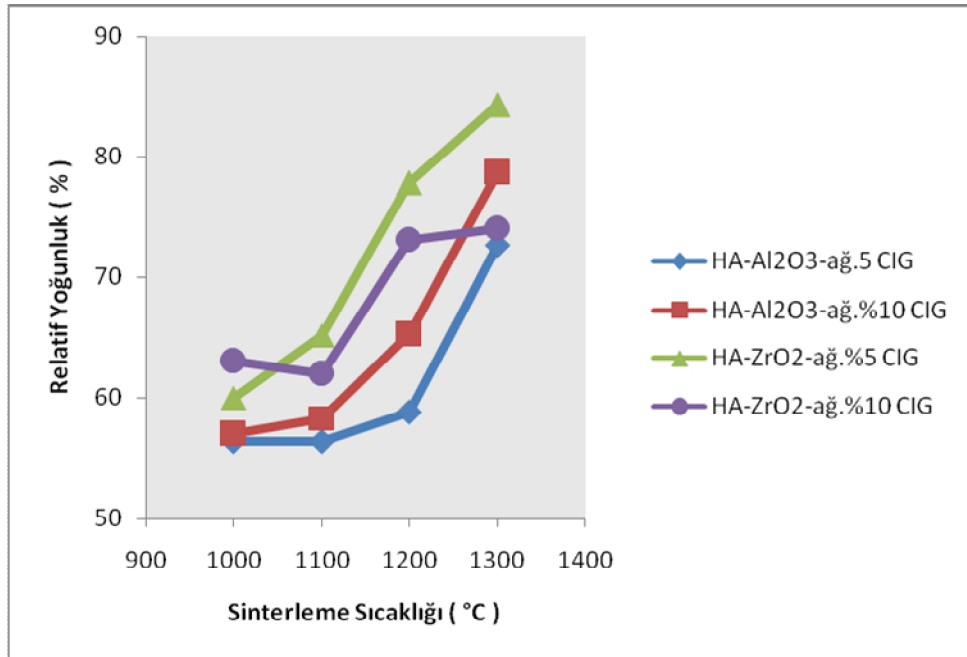
Kompozit Kodu	Sinterleme Sıcaklığı (°C)			
	1000	1100	1200	1300
HA - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ağ. % 5 CIG	40,89 ± 1,51	40,03 ± 0,24	37,95 ± 1,36	19,10 ± 2,85
HA - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ağ. % 10 CIG	37,96 ± 0,85	37,49 ± 0,83	31,58 ± 1,24	5,49 ± 0,94
HA - ZrO <sub>2</sub> - ağ. % 5 CIG	35,86 ± 0,66	31,67 ± 1,61	18,29 ± 3,56	8,44 ± 0,42
HA - ZrO <sub>2</sub> - ağ. % 10 CIG	42,48 ± 10	31,81 ± 8	22,71 ± 1,67	19,84 ± 8,57



**Şekil 4.7** : Farklı sinterleme sıcaklıkları ile kompozitlerin porozite değerleri.

**Çizelge 4.5 :** Farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin relatif yoğunlukları (%).

Kompozit Kodu	Sinterleme Sıcaklığı (°C)			
	1000	1100	1200	1300
HA - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ağ. % 5 CIG	56,3	56,3	58,8	72,6
HA - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ağ. % 10 CIG	57	58,3	65,3	78,7
HA - ZrO <sub>2</sub> - ağ. % 5 CIG	60	65,2	77,8	84,3
HA - ZrO <sub>2</sub> - ağ. % 10 CIG	63	62	73	74



**Şekil 4.8 :** Farklı sinterleme sıcakları ile kompozitlerin relatif yoğunluk değerleri.

Su emme testi sonucu elde edilen verilerle hesaplanan yoğunluk değerleri, kompozitlerin teorik yoğunluk değerlerinin altındadır. Kompozitlerin teorik yoğunlukları +3 iken, hesaplanan yoğunluk değerleri +2'dir. Ağırlık ve hacim hesabı ile ölçülen yoğunluk değerleri rakamsal olarak su emme testi sonucu ölçülen yoğunluk değerlerine yakın olsalar da seramiklerin gözenekli yapısından dolayı su emme testi ile ölçülen yoğunluk değerleri ağırlık ve hacim hesabı ile ölçülen yoğunluk değerlerinden yüksektir. Özellikle artan sinterleme sıcaklığı ile birlikte seramik yapılarıdaki porozite değerleri azaldığından dolayı iki farklı yoğunluk ölçüm metodu arasındaki değer farkları artmaktadır.

Artan sinterleme sıcaklığı ile birlikte kompozitlerin yoğunlukları artarken paralel olarak porozite değerleri de azalmaktadır.

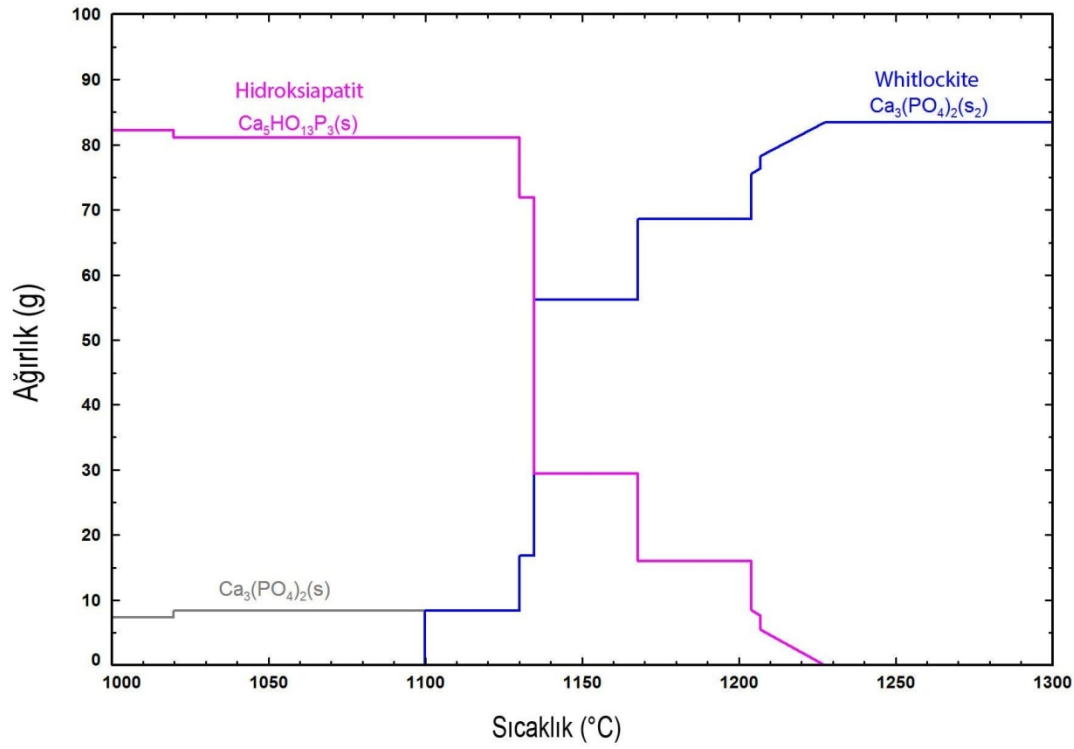
HA- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompozitlerinde, tüm sinterleme sıcaklıklarında HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ağ. %10 CIG kompoziti HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ağ. %5 CIG kompozitinden daha yüksek relatif yoğunluk değerlerine ve daha düşük porozite değerlerine sahiptir. HA-ZrO<sub>2</sub> kompozitlerinde ise 1000 °C sinterleme sıcaklığında HA-ZrO<sub>2</sub>-ağ. %10 CIG kompozitinin relatif yoğunluk değeri yüksek iken, 1000 °C sinterleme sıcaklığı üstündeki sıcaklık değerlerinde HA-ZrO<sub>2</sub>-ağ. %5 CIG kompozitinin relatif yoğunluk değeri yüksektir. Tüm sinterleme sıcaklıklarında HA-ZrO<sub>2</sub>-ağ. %5 CIG kompoziti HA-ZrO<sub>2</sub>-ağ. %10 CIG kompozitinden daha düşük porozite değerlerine sahiptir. En düşük porozite değeri 1300 °C sinterleme sıcaklığında HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ağ. %5 CIG kompozitinde tespit edilmiştir. En yüksek relatif yoğunluk değeri 1300 °C sinterleme sıcaklığında HA-ZrO<sub>2</sub>-ağ. %5 CIG kompozitinde tespit edilmiştir.

### **4.3 Termal Analiz Sonuçları**

#### **4.3.1 HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompozitlerinin termal analiz sonuçları**

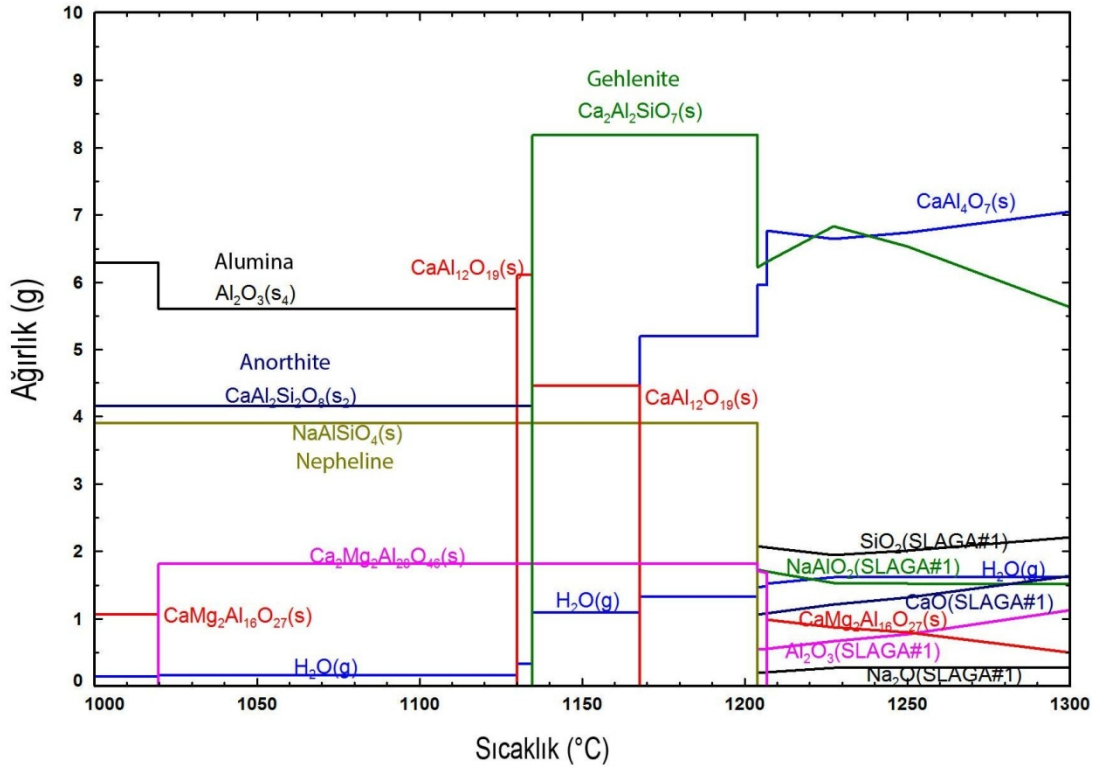
##### **4.3.1.1 HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- ağ. %5 CIG kompozitlerinin termal analizi**

HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- ağ. %5 CIG kompozitine ait FactSage termodinamik programı ile elde edilen denge diyagramları Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da, Diferansiyel Termal Analiz (DTA) sonucu Şekil 4.11'de verilmiştir.

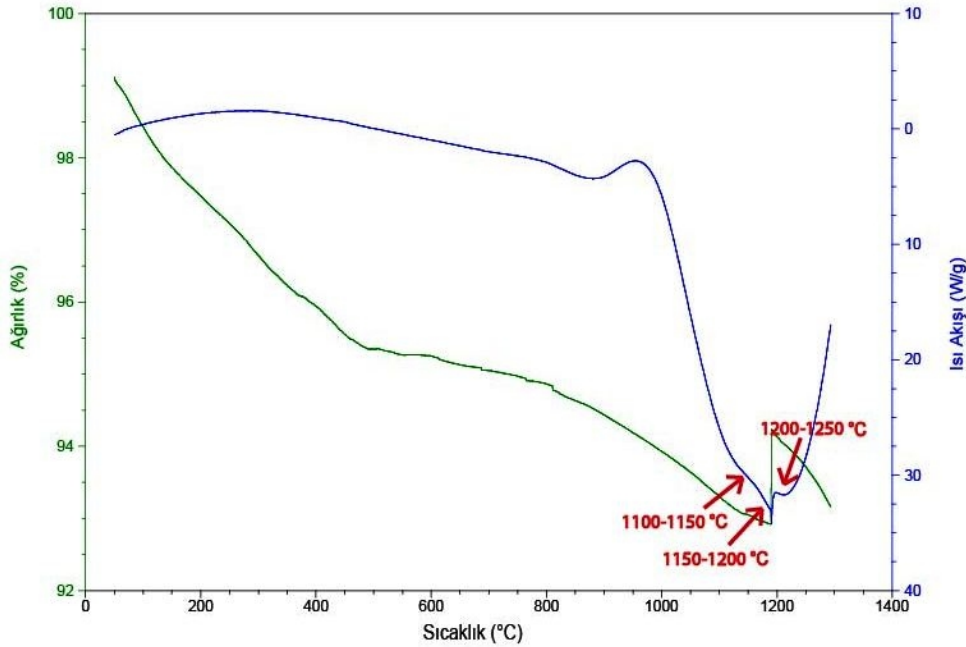


Şekil 4.9 : HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- ağ. %5 CIG kompozitine ait HA-W dönüşüm diyagramı.

Yapılan termodinamik analizlerde özellikle sinterleme sıcaklığı olarak belirlenen 1000 °C, 1100 °C, 1200 °C ve 1300 °C sıcaklıklar incelenmiştir. 1000 °C sıcaklıkta yapıda bulunan hidroksiapatit (HA) ağırlığı 82,138 g iken whitlockite (W) ağırlığı 7,282 g; 1100 °C sıcaklıkta yapıda bulunan HA ağırlığı 81,016 g iken W ağırlığı 8,320 g; 1200 °C sıcaklıkta yapıda bulunan HA ağırlığı 15,979 g iken W ağırlığı 68,562 g; 1300 °C sıcaklıkta yapıda HA tamamen tükenirken W ağırlığı 83,362 g'dır. Şekil 4.9 dönüşüm diyagramı irdelendiğinde 1020 °C, 1130 °C ve 1170 °C sıcaklıklarının HA'nın W'ye dönüştüğü sıcaklıklar olduğu belirlenmiştir. Yapıda HA'nın tamamen tükendiği sıcaklık ise 1220-1230 °C sıcaklık aralığı olarak belirlenmiştir. Şekil 4.9 ve yapıda yer alan malzemelerin sıcaklığa bağlı olarak ağırlıklarında meydana gelen değişimler göz önüne alındığında, artan sıcaklıkla birlikte yapıdaki HA'nın neredeyse tamamının W'e dönüştüğü gözlemlenmiştir.



Şekil 4.10 : HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- ağ. %5 CIG kompozitine ait dönüşüm diyagramı.



Şekil 4.11 : HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- ağ. %5 CIG kompozitine ait DTA diyagramı.

Yapılan termodinamik analizler incelendiğinde 1000 °C sıcaklıkta yapıda 6,2805 g Alümina fazı (korundum-alfa) ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); 4,1487 g Anorthite ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) fazı; 3,8964 g Nepheline ( $\text{NaAlSiO}_4$ ); 1,0633 g  $\text{CaMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{27}$  fazı bulunmuştur. 1020 °C sıcaklıkta  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ağırlığı azalırken aynı zamanda  $\text{CaMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{27}$  fazı  $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$  fazına dönüşmüştür. 1130 °C sıcaklıkta  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fazı tamamen  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$  fazına dönüşmüştür. 1134 °C sıcaklıkta Anorthite fazının tamamı  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$  fazının bir miktarı ile reaksiyona girerek Gehlenite ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ) fazını oluşturmuştur. 1167 °C sıcaklık değerinde  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$  fazı  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  fazına dönüşmüştür. 1203 °C sıcaklık değerinde Nepheline fazı tamamen cürufa geçmiştir. Bu sıcaklık değerinde ilk cüruf oluşumu başlamıştır. Aynı sıcaklık değerinde  $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$  fazının ağırlığında azalma gözlemlenmiştir. 1206 °C  $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$  fazı tekrar  $\text{CaMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{27}$  fazına dönüşmüştür. 1300 °C sıcaklıkta yapıda bulunan fazlar Gehlenite,  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ ,  $\text{CaMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{27}$  fazları ve cüruf yapısıdır. Çizelge 4.6 ve Çizelge 4.7’de 1000 ve 1300 °C sıcaklık değerlerinde oluşan fazlar ve bu fazların ağırlıkları verilmiştir.

HA- $\text{Al}_2\text{O}_3$ - ağ. %5 CIG kompozitine ait DTA grafiği incelendiğinde 1100-1150 °C, 1150-1200 °C ve 1200-1250 °C sıcaklık aralıklarında pikler gözlemlenmiştir. FactSage termodinamik analiz programı sonucu elde edilen dönüşüm sıcaklıkları ile DTA piklerinin görüldüğü sıcaklıklar birbirleriyle örtüşmektedir. Açıkça görülmektedir ki bu sıcaklık aralıklarında faz dönüşümleri gerçekleşmiştir.

**Çizelge 4.6 :** 1000 °C sıcaklık değerinde yapılan termodinamik analiz sonuçları.

1 atm 1000 °C	Faz 1	Faz 2	Faz 3	Faz 4	Faz 5	Faz 6	Gaz Fazı
90 g HA	83,13	7,282 g	6,28 g	4,148 g	3,8964 g	1,0633 g	0,140
+10 g	g	W	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Anorthite	Nepheline	CaMg <sub>2</sub> Al <sub>16</sub> O <sub>27</sub>	g
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HA	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	NaAlSiO <sub>4</sub>		%
+3,44 g							0.999
SiO <sub>2</sub>							9
+0,85 g							H <sub>2</sub> O
Na <sub>2</sub> O							
+0,46 g							
CaO							
+0,09 g							
MgO							
+0,11 g							
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							
104,95 g							
							Total = 104,95 g
H (J)	G (J)	S (J/K)	Cp (J/K)				
-1,3378 x 10 <sup>06</sup>	-1,63 x 10 <sup>06</sup>	2,33217x 10 <sup>02</sup>	1,24906x 10 <sup>02</sup>				

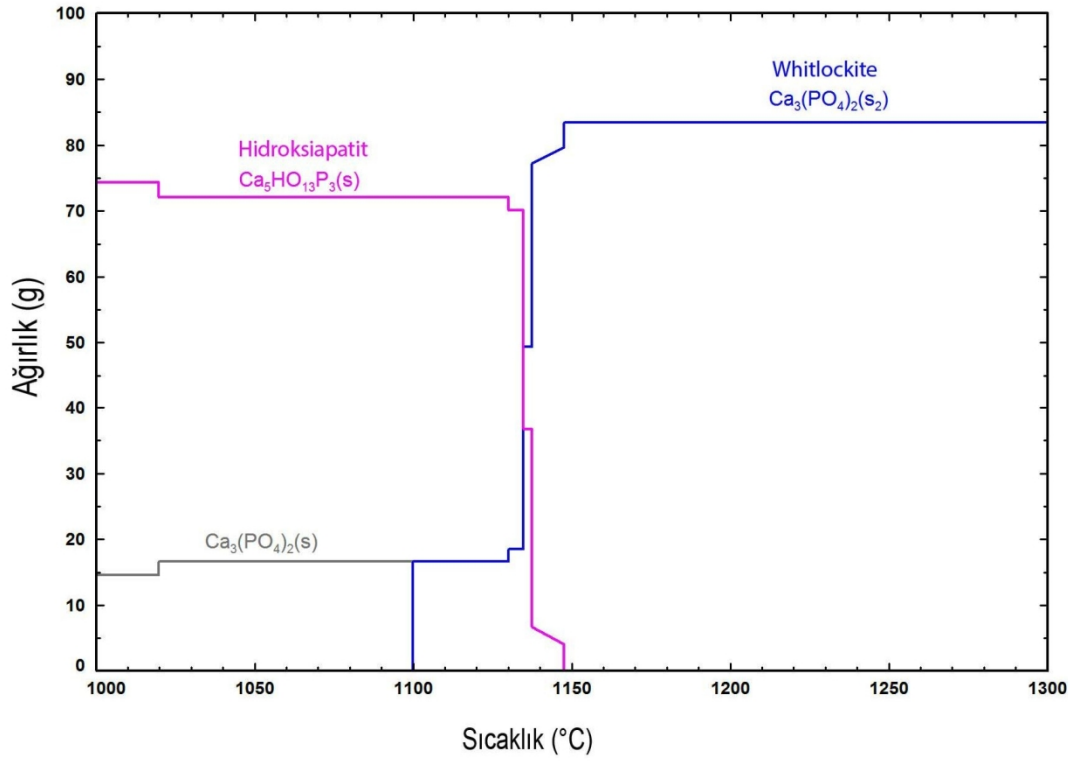
**Çizelge 4.7 :** 1300 °C sıcaklık değerinde yapılan termodinamik analiz sonuçları.

1 atm 1300 °C	Faz 1	Faz 2	Faz 3	Faz 4	Cüruf	Gaz Fazı
90 g HA	83,362 g	7,0479 g	5,6248 g	0,49903 g	6,8013 g	1,6146
+10 g ZrO <sub>2</sub>	W	CaAl <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Gehlenite	CaMg <sub>2</sub> Al <sub>16</sub> O <sub>27</sub>	wt.%	g
+3,44g	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		CaAl <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub>		Na <sub>2</sub> O	%
SiO <sub>2</sub>					14.1089	0.9991
+0,85 g					wt.%	4 H <sub>2</sub> O
Na <sub>2</sub> O					Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
+0,46 g					16.552	
CaO					wt.%	
+0,09 g					SiO <sub>2</sub>	
MgO					32.457	
+0,11 g					wt.%	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					NaAlO <sub>2</sub>	
					22.162	
104,95 g					wt.%	
					CaO	
					24.018	
					wt.%	
					MgO	
					0.70225	
						Total = 104,95 g
H (J)	G (J)	S (J/K)	Cp (J/K)			
-1,27011 x 10 <sup>06</sup>	-1,71138 x 10 <sup>06</sup>	2,8050x 10 <sup>02</sup>	1,33339 x 10 <sup>02</sup>			



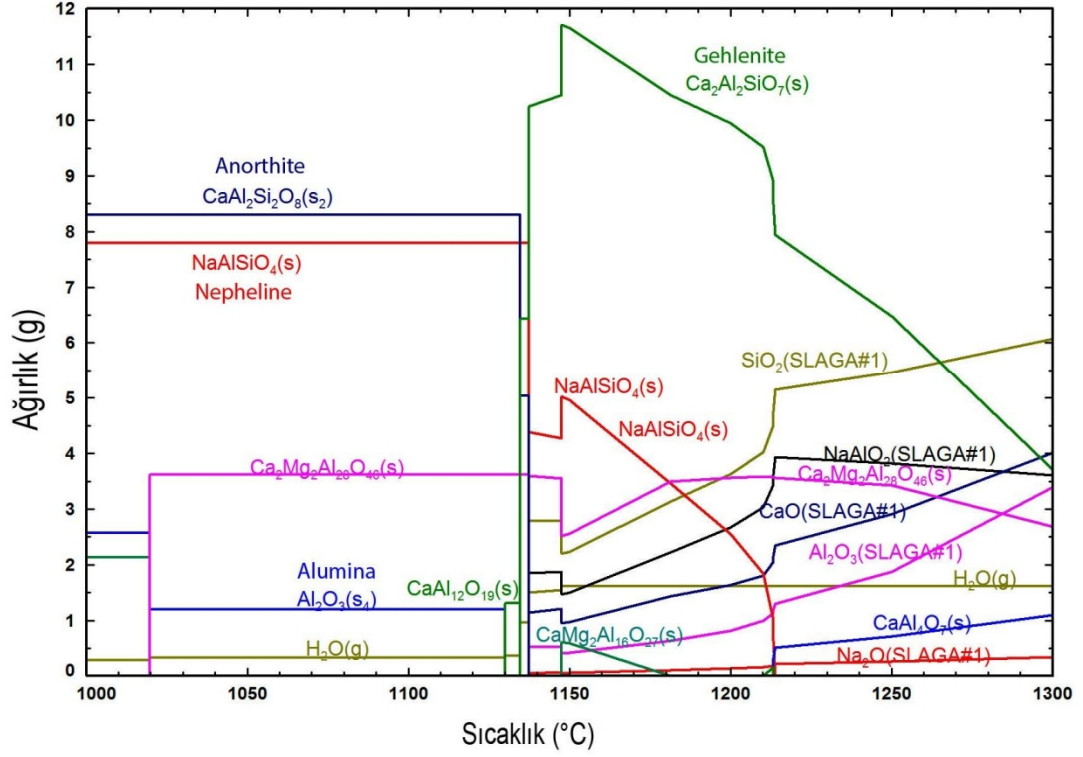
#### 4.3.1.2 HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- ağ. %10 CIG kompozitinin termal analizi

HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- ağ. %10 CIG kompozitine ait FactSage termodinamik programı ile elde edilen denge diyagramları Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'te, Diferansiyel Termal Analiz (DTA) sonucu Şekil 4.14'de verilmiştir.

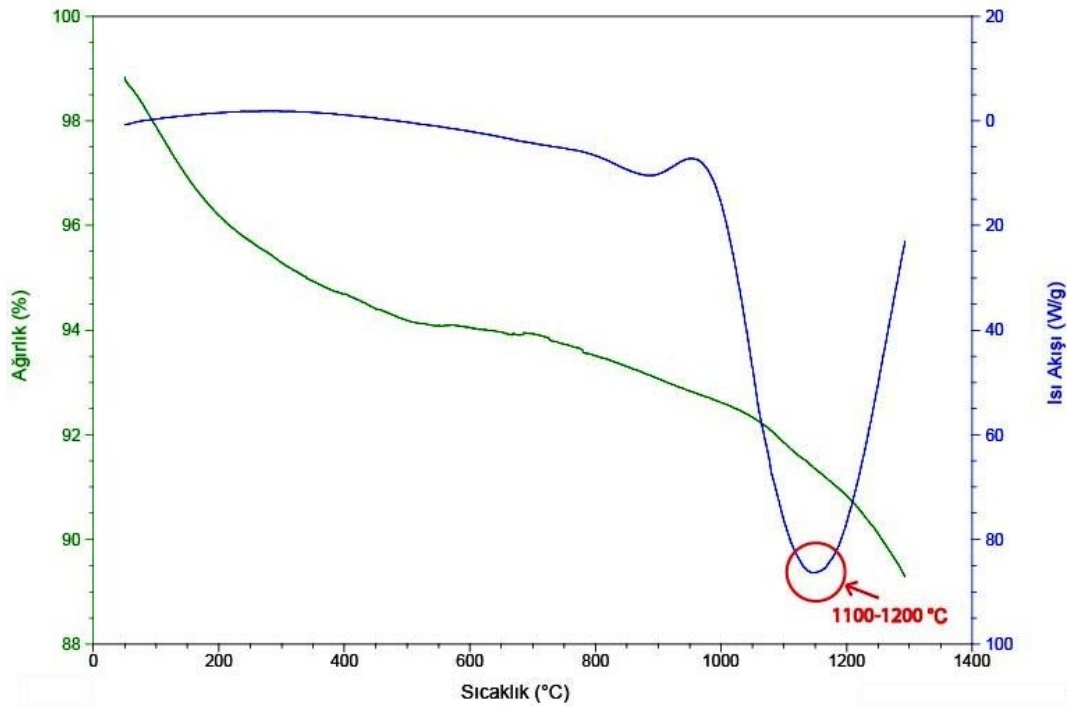


Şekil 4.12 : HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- ağ. %10 CIG kompozitine ait HA-W dönüşüm diyagramı.

1000 °C sıcaklıkta yapıda bulunan hidroksiapatit (HA) ağırlığı 74,276 g iken whitlockite (W) ağırlığı 14,564 g; 1100 °C sıcaklıkta yapıda bulunan HA ağırlığı 72,033 g iken W ağırlığı 16,642 g; 1200 °C sıcaklıkta yapıda bulunan HA tamamen tükenirken iken oluşan W ağırlığı 83,362 g; 1300 °C W ağırlığı değişmemiştir. Şekil 4.12 dönüşüm diyagramı irdelendiğinde 1020 °C, 1130 °C, 1134 °C, 1137 °C ve 1147 °C sıcaklıklarının HA'nın W'ye dönüştüğü sıcaklıklar olduğu belirlenmiştir. Yapıda HA'nın tamamen tükendiği sıcaklık ise 1147 °C sıcaklık değeridir.



Şekil 4.13 : HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- ağ. %10 CIG kompozitine ait dönüşüm diyagramı.



Şekil 4.14 : HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- ağ. %10 CIG kompozitine ait DTA diyagramı.

Yapılan termodinamik analizler incelendiğinde 1000 °C sıcaklıkta yapıda 2,5610 g Alümina fazı (korundum-alfa) ( $Al_2O_3$ ); 8,2973 g Anorthite ( $CaAl_2Si_2O_8$ ) fazı; 7,7927 g Nepheline ( $NaAlSiO_4$ ); 2,1267 g  $CaMg_2Al_6O_{27}$  fazı bulunmuştur. 1020 °C sıcaklıkta  $Al_2O_3$  ağırlığı azalırken aynı zamanda  $CaMg_2Al_6O_{27}$  fazı  $Ca_2Mg_2Al_{28}O_{46}$  fazına dönüşmüştür. 1130 °C sıcaklıkta  $Al_2O_3$  fazı tamamen  $CaAl_{12}O_{19}$  fazına dönüşmüştür. 1134 °C sıcaklıkta Anorthite fazı  $CaAl_{12}O_{19}$  fazının tamamı ile reaksiyona girerek Gehlenite ( $Ca_2Al_2SiO_7$ ) fazını oluşturmuştur. 1137 °C sıcaklık değerinde Anorthite fazı tamamen cürufa geçmiştir. Bu sıcaklık değerinde ilk cüruf oluşumu başlamıştır. 1147 °C sıcaklık değerinde  $Ca_2Mg_2Al_{28}O_{46}$  fazından tekrar  $CaMg_2Al_6O_{27}$  fazına dönüşmüştür ve 1181 °C sıcaklık değerinde  $CaMg_2Al_6O_{27}$  fazı yapıyı terk ederken  $Ca_2Mg_2Al_{28}O_{46}$  fazı sistemde varlığını sürdürmüştür. Bu sıcaklık değerinde ilk cüruf oluşumu başlamıştır. 1213 °C sıcaklıkta Nepheline fazının tamamı  $CaAl_4O_7$  fazına dönüşüyor. 1300 °C sıcaklıkta yapıda bulunan fazlar Gehlenite,  $CaAl_4O_7$ ,  $CaMg_2Al_6O_{27}$  fazları ve cüruf yapısıdır. Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.9'da 1000 ve 1300 °C sıcaklık değerlerinde oluşan fazlar ve bu fazların ağırlıkları verilmiştir.

HA- $Al_2O_3$ - ağ. %10 CIG kompozitine ait DTA grafiği incelendiğinde 1100-1200 °C sıcaklık aralığında bir pik gözlemlenmiştir. FactSage termodinamik analiz programı sonucu elde edilen dönüşüm sıcaklıkları ile DTA pikinin görüldüğü sıcaklık aralığı birbirleriyle örtüşmektedir. Bu sıcaklık aralığında faz dönüşümleri gerçekleşmiştir.

**Çizelge 4.8 :** 1000 °C sıcaklık değerinde yapılan termodinamik analiz sonuçları.

1 atm 1000 °C	Faz 1	Faz 2	Faz 3	Faz 4	Faz 5	Faz 6	Gaz Fazı
90 g HA +10 g ZrO <sub>2</sub> +6,88 g SiO <sub>2</sub> +1,70 g Na <sub>2</sub> O +0,92 g CaO +0,18 g MgO +0,22 g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	74,276 g HA	14,564 g W Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2,5610g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,2973 g Anorthite CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	7,7927g Nepheline NaAlSiO <sub>4</sub>	2,1267 g CaMg <sub>2</sub> Al <sub>16</sub> O <sub>27</sub>	0,28196 g % 0.99997 H <sub>2</sub> O
109,9 g							Total = 109,9 g
H (J)	G (J)	S (J/K)	Cp (J/K)				
- 1,4018x 10 <sup>06</sup>	- 1,71627 x 10 <sup>06</sup>	2,47003 x 10 <sup>02</sup>	1,32378 x 10 <sup>02</sup>				

**Çizelge 4.9** : 1300 °C sıcaklık değerinde yapılan termodinamik analiz sonuçları.

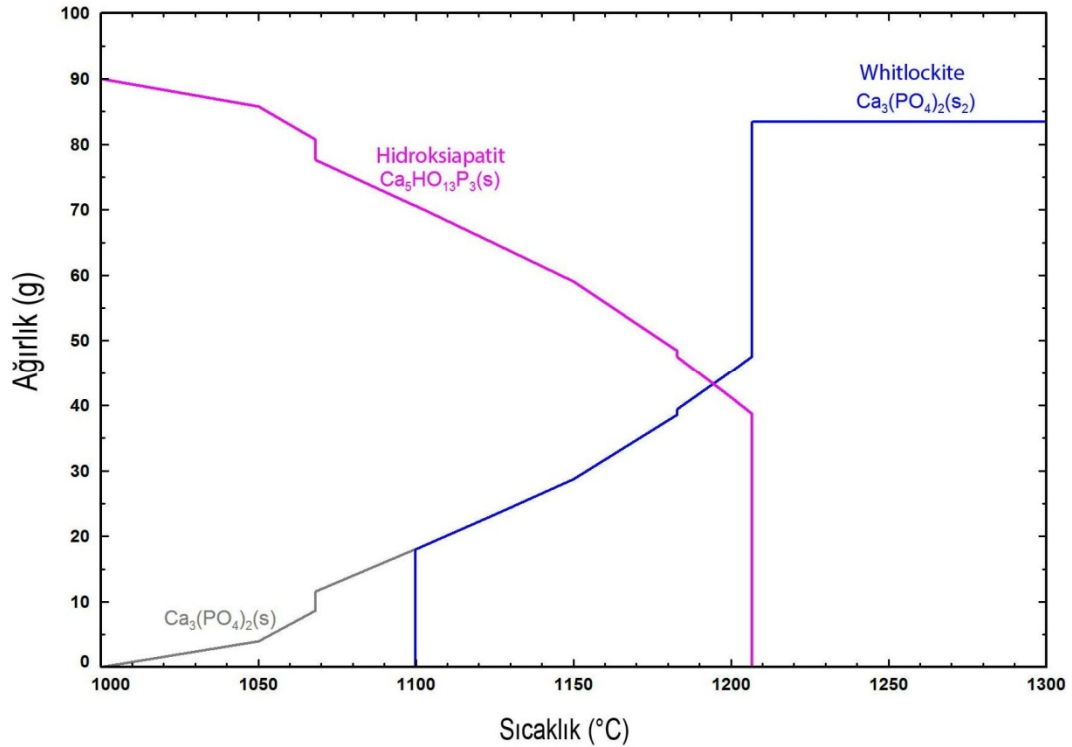
1 atm 1300 °C	Faz 1	Faz 2	Faz 3	Faz 4	Cüruf	Gaz Fazı
90 g HA	83,362 g	3,7052 g	2,6842 g	1,0877 g	17,446	1,6141
+10 g ZrO <sub>2</sub>	W Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Gehlenite CaAl <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub>	CaMg <sub>2</sub> Al <sub>16</sub> O <sub>27</sub>	CaAl <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	g wt. %	g %
+6,88 g SiO <sub>2</sub>					Na <sub>2</sub> O 1.9397	0.99932 H <sub>2</sub> O
+1,70 g Na <sub>2</sub> O					wt. % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
+0,92 g CaO					19.400 wt. %	
+0,18 g MgO					SiO <sub>2</sub> 34.781	
+0,22 g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					wt. % NaAlO <sub>2</sub>	
109,9 g					20.641 wt. % CaO	
					22.972 wt. % MgO	
					0.26627	
					Total = 109,9 g	
H (J)	G (J)	S (J/K)	Cp (J/K)			
-	-1,79808	2,96832 x	1,72250 x 10 <sup>02</sup>			
1,33112x	x 10 <sup>06</sup>	10 <sup>02</sup>				
10 <sup>06</sup>						

HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompozitlerinin termodinamik analizlerinde kompozit yapılarının aynı olup kompozitlerin içerisindeki CIG oranının farklı olmasından dolayı benzer sıcaklıklarda benzer dönüşümler tespit edilmiştir. Analiz sonucunda iki kompozit yapı arasındaki temel fark 1000 °C sıcaklıkta, HA ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yapılarının ağırlıklarının HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- ağ. %5 CIG kompozitinde HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ağ. %10 CIG kompozitine göre daha fazla olmasıdır. Bunun yanında bir diğer çıkarım ise HA'nın, HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ağ. %10 CIG kompozitinde sistemi daha düşük sıcaklık değerinde terk etmesidir.

### 4.3.2 HA-ZrO<sub>2</sub> kompozitlerinin termal analiz sonuçları

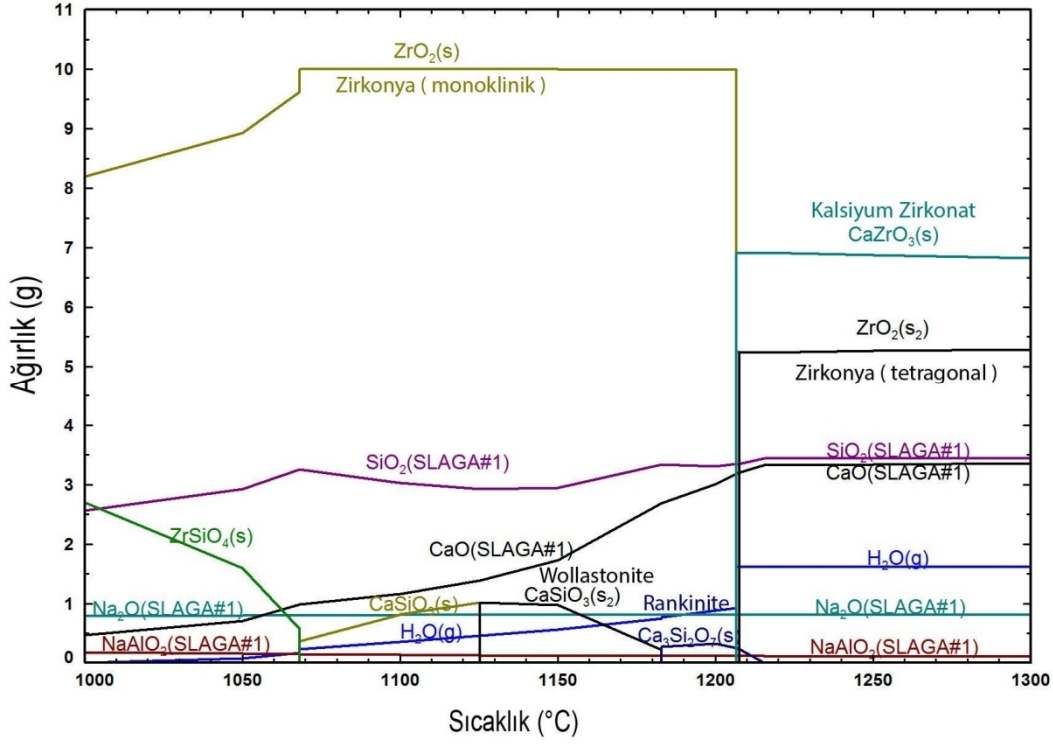
#### 4.3.2.1 HA- ZrO<sub>2</sub>- ağ. %5 CIG kompozitinin termal analizi

HA- ZrO<sub>2</sub>- ağ. %5 CIG kompozitine ait FactSage termodinamik programı ile elde edilen denge diyagramları Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'te, Diferansiyel Termal Analiz (DTA) sonucu Şekil 4.17'de verilmiştir.

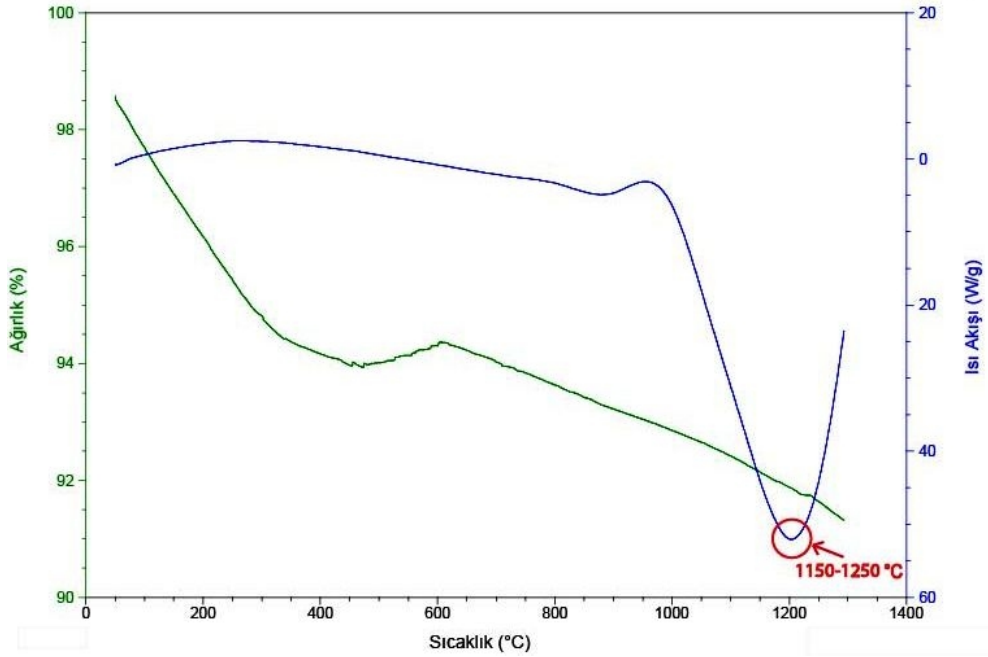


**Şekil 4.15 :** HA-ZrO<sub>2</sub>- ağ. %5 CIG kompozitine ait HA-W dönüşüm diyagramı.

1000 °C sıcaklıkta yapıda bulunan hidroksiapatit (HA) ağırlığı 90 g; 1100 °C sıcaklıkta yapıda bulunan HA ağırlığı 70,505 g iken W ağırlığı 18,053 g; 1200 °C sıcaklıkta yapıda bulunan HA ağırlığı 41,147 g iken oluşan W ağırlığı 45,250 g; 1300 °C sıcaklıkta yapıda bulunan W ağırlığı 83,362 g'dır. Şekil 4.15 dönüşüm diyagramı irdelendiğinde 1050 °C, 1068 °C, 1125 °C, 1150 °C, 1182 °C ve 1200 °C sıcaklıklarının HA'nın W'ye dönüştüğü sıcaklıklar olduğu belirlenmiştir. Yapıda HA'nın tamamen tükendiği sıcaklık ise 1206 °C sıcaklıktır.



Şekil 4.16 : HA-ZrO<sub>2</sub>- ağ. %5 CIG kompozitine ait dönüşüm diyagramı.



Şekil 4.17 : HA-ZrO<sub>2</sub>- ağ. %5 CIG kompozitine ait DTA diyagramı.

Yapılan termodinamik analizler incelendiğinde 1000 °C sıcaklıkta yapıda 90 g HA, 8,1904 g Zirkonya ( $ZrO_2$ ) (monoklinik),  $ZrSiO_4$  ve cüruf yapısı tespit edilmiştir. 1000 °C sıcaklık HA yapısının bozulmadığı ve ilk cüruf oluşum sıcaklığıdır. 1068 °C sıcaklıkta  $ZrSiO_4$  fazı sistemi terk ederken Wollastonite ( $CaSiO_3$ ) fazı oluşmuştur. 1182 °C sıcaklıkta Wollastonite fazı Rankinite ( $Ca_3Si_2O_7$ ) fazına dönüşmüştür. 1206 °C sıcaklık değerinde Kalsiyum Zirkonat ( $CaZrO_3$ ) fazı oluşmuştur. 1206 °C sıcaklıkta monoklinik kafes yapısında olan  $ZrO_2$ , tetragonal kafes yapısına dönüşmüştür. 1215 °C sıcaklıkta Rankinite fazı cürufa geçmiştir. Çizelge 4.10 ve Çizelge 4.11’de 1000 ve 1300 °C sıcaklık değerlerinde oluşan fazlar ve bu fazların ağırlıkları verilmiştir.

HA-  $ZrO_2$ - ağ. %5 CIG kompozitine ait DTA grafiği incelendiğinde 1150-1250 °C sıcaklık aralığında bir pik gözlemlenmiştir. FactSage termodinamik analiz programı sonucu elde edilen dönüşüm sıcaklıkları ile DTA pikinin görüldüğü sıcaklık aralığı birbirleriyle uyumludur.



**Çizelge 4.10 :** 1000 °C sıcaklık değerinde yapılan termodinamik analiz sonuçları.

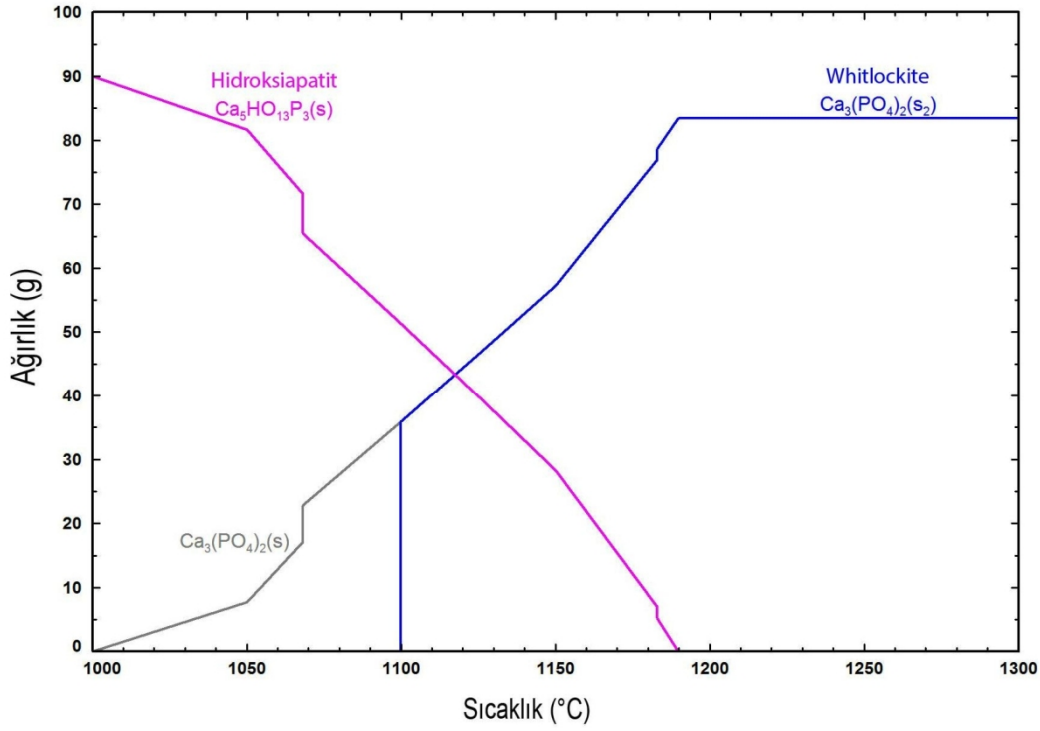
1 atm	Faz 1	Faz 2	Faz 3	Cüruf	
1000 °C					
90 g HA	90 g HA	8,1904 g	2,6907 g	4,0689 g	
+10 g ZrO <sub>2</sub>		ZrO <sub>2</sub>	ZrSiO <sub>4</sub>	wt.% Na <sub>2</sub> O	19.305
+3,44 g SiO <sub>2</sub>		(Monoklinik)		wt.% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0995723
+0,85 g Na <sub>2</sub> O				wt.% SiO <sub>2</sub>	62.868
+0,46 g CaO				wt.% NaAlO <sub>2</sub>	4.1929
+0,09 g MgO				wt.% CaO	11.305
+0,11 g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				wt.% MgO	2.2119
				wt.% ZrO <sub>2</sub>	0,020814
104,95 g				Total = 104,95 g	
H (J)	G (J)	S (J/K)	Cp (J/K)		
-1,2668x10 <sup>06</sup>	-1,55219	2,2412x10 <sup>02</sup>	1,18894		
	x10 <sup>06</sup>		x10 <sup>02</sup>		

**Çizelge 4.11 :** 1300 °C sıcaklık değerinde yapılan termodinamik analiz sonuçları.

1 atm 1300 °C	Faz 1	Faz 2	Faz 3	Cüruf	Gaz Fazı
90 g HA	83,362 g	5,2883 g	6,8166 g	7,8683 g	1,6144 g
+10 g ZrO <sub>2</sub>	W	ZrO <sub>2</sub>	CaZrO <sub>3</sub>	wt.% Na <sub>2</sub> O	% 0.99919
+3,44g SiO <sub>2</sub>	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	(Tetragonal)		10,302	H <sub>2</sub> O
+0,85 g Na <sub>2</sub> O				wt.% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
+0,46 g CaO				0.58453	
+0,09 g MgO				wt.% SiO <sub>2</sub>	
+0,11 g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				43.720	
				wt.% NaAlO <sub>2</sub>	
104,95 g				1.3080	
				wt.% CaO	
				42.599	
				wt.% MgO	
				1.1438	
				wt.% ZrO <sub>2</sub>	
				0.34373	
				Total = 104,95 g	
H (J)	G (J)	S (J/K)	Cp (J/K)		
-1,20176 x 10 <sup>06</sup>	-1,62630 x 10 <sup>06</sup>	2,69867 x10 <sup>02</sup>	1,11106 x 10 <sup>02</sup>		

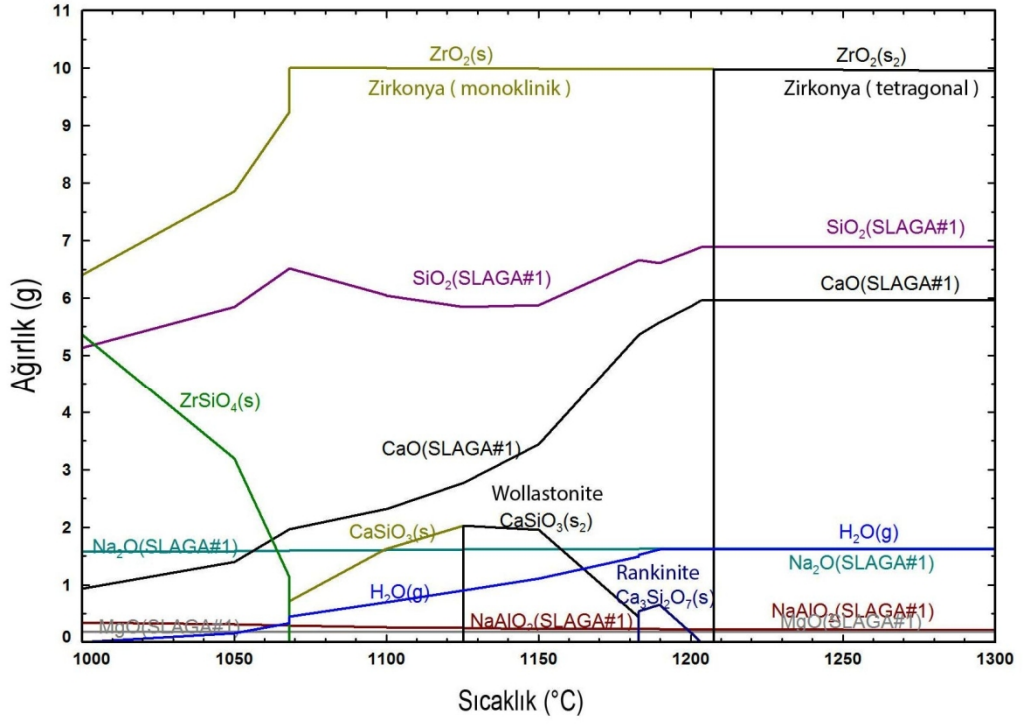
#### 4.3.2.2 HA- ZrO<sub>2</sub>- ağ. %10 CIG kompozitinin termal analizi

HA- ZrO<sub>2</sub>- ağ. %10 CIG kompozitine ait FactSage termodinamik programı ile elde edilen denge diyagramları Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'te, Diferansiyel Termal Analiz (DTA) sonucu Şekil 4.20'de verilmiştir.

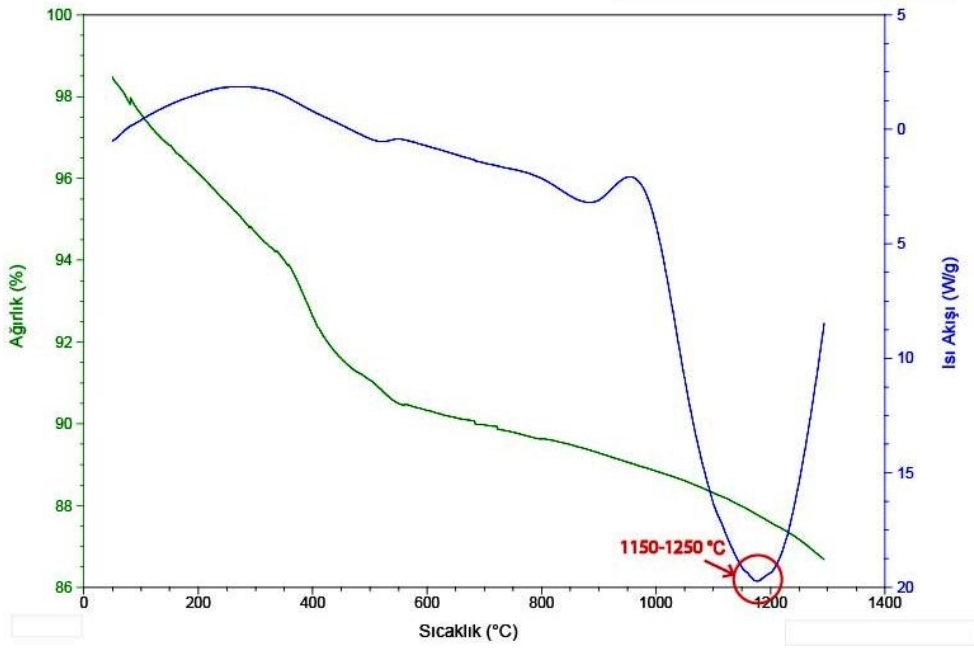


Şekil 4.18 : HA-ZrO<sub>2</sub>- ağırlık %10 CIG kompozitine ait HA-W dönüşüm diyagramı.

1000 °C sıcaklıkta yapıda bulunan hidroksiapatit (HA) ağırlığı 90 g; 1100 °C sıcaklıkta yapıda bulunan HA ağırlığı 51,019 g iken W ağırlığı 36,106 g; 1200 °C sıcaklıkta yapıda HA bulunmaz iken oluşan W ağırlığı 83,362 g; 1300 °C sıcaklıkta yapıda bulunan W ağırlığı 1200 °C sıcaklıkta ki W ağırlığı ile aynıdır. Şekil 4.18 dönüşüm diyagramı irdelendiğinde 1050 °C, 1068 °C, 1100 °C, 1125 °C, 1150 °C ve 1182 °C sıcaklıklarının HA'nın W'ye dönüştüğü sıcaklıklar olduğu belirlenmiştir. Yapıda HA'nın tamamen tükendiği sıcaklık ise 1189 °C sıcaklıktır.



Şekil 4.19 : HA-ZrO<sub>2</sub>- ağırlık %10 CIG kompozitine ait dönüşüm diyagramı.



Şekil 4.20 : HA-ZrO<sub>2</sub>- ağırlık %10 CIG kompozitine ait DTA diyagramı.

Yapılan termodinamik analizler incelendiğinde 1000 °C sıcaklıkta yapıda 90 g HA, 8,1904 g Zirkonya ( $ZrO_2$ ) (monoklinik),  $ZrSiO_4$  ve cüruf yapısı tespit edilmiştir. 1000 °C sıcaklık HA yapısının bozulmadığı ve ilk cüruf oluşum sıcaklığıdır. 1068 °C sıcaklıkta  $ZrSiO_4$  fazı sistemi terk ederken Wollastonite ( $CaSiO_3$ ) fazı oluşmuştur. 1182 °C sıcaklıkta Wollastonite fazı Rankinite ( $Ca_3Si_2O_7$ ) fazına dönüşmüştür. 1203 °C sıcaklıkta Rankinite fazı tamamen tükeniyor. 1207 °C sıcaklıkta monoklinik kafes yapısında olan  $ZrO_2$ , tetragonal kafes yapısına dönüşmüştür. Çizelge 4.12 ve Çizelge 4.13'de 1000 ve 1300 °C sıcaklık değerlerinde oluşan fazlar ve bu fazların ağırlıkları verilmiştir.

HA-  $ZrO_2$ - ağ. %10 CIG kompozitine ait DTA grafiği incelendiğinde 1150-1250 °C sıcaklık aralığında bir pik gözlemlenmiştir. FactSage termodinamik analiz programı sonucu elde edilen dönüşüm sıcaklıkları ile DTA pikinin görüldüğü sıcaklık aralığı birbirleriyle uyumludur.

**Çizelge 4.12 :** 1000 °C sıcaklık değerinde yapılan termodinamik analiz sonuçları.

1 atm	Faz 1	Faz 2	Faz 3	Cüruf	
1000 °C					
90 g HA	90 g HA	6,3808 g	5,3814 g	8,1378 g	
+10 g $ZrO_2$		$ZrO_2$	$ZrSiO_4$	wt.% $Na_2O$	19.305
+6,88 g $SiO_2$		(Monoclinic)		wt.% $Al_2O_3$	0,099572
+1,70 g $Na_2O$				wt.% $SiO_2$	62.868
+0,92 g CaO				wt.% $NaAlO_2$	4.1929
+0,18 g MgO				wt.% CaO	11.305
+0,22 g $Al_2O_3$				wt.% MgO	2.2119
				wt.% $ZrO_2$	0,020814
109,9 g				Total = 109,9 g	
H (J)	G (J)	S (J/K)	Cp (J/K)		
-1,33064 x	-1,63265 x	2,37217 x	1,26723 x		
$10^{06}$	$10^{06}$	$10^{02}$	$10^{02}$		

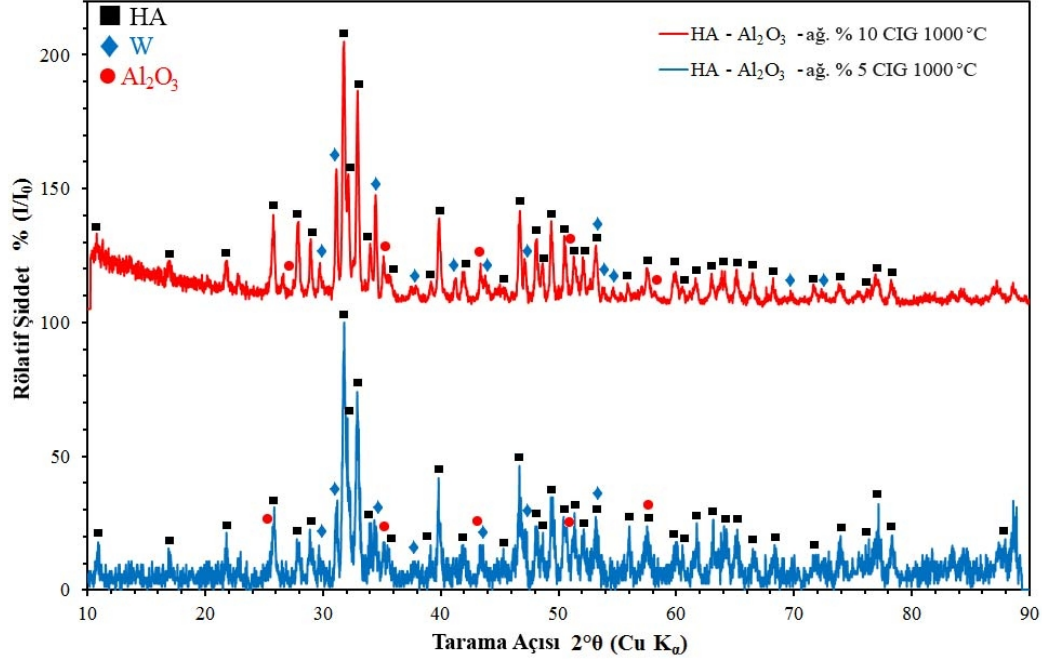
**Çizelge 4.13 :** 1300 °C sıcaklık değerinde yapılan termodinamik analiz sonuçları.

1 atm 1300 °C	Faz 1	Faz 2	Cüruf	Gaz Fazı
90 g HA	83,362 g	9,9514 g	14,972 g	1,6143 g
+10 g ZrO <sub>2</sub>	W	ZrO <sub>2</sub>	wt.% Na <sub>2</sub> O	% 0.99923 H <sub>2</sub> O
+6,88 g SiO <sub>2</sub>	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	(Tetragonal)	10.840	
+1,70 g Na <sub>2</sub> O			wt.% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
+0,92 g CaO			0.62753	
+0,18 g MgO			wt.% SiO <sub>2</sub>	
+0,22 g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			45.953	
			wt.% NaAlO <sub>2</sub>	
109,9 g			1.3536	
			wt.% CaO	
			39.699	
			wt.% MgO	
			1.2022	
			wt.% ZrO <sub>2</sub>	
			0.32465	
				Total = 109,9 g
H (J)	G (J)	S (J/K)	Cp (J/K)	
-1,26316 x 10 <sup>06</sup>	-1,71198 x 10 <sup>06</sup>	2,85305 x 10 <sup>02</sup>	1,27424 x 10 <sup>02</sup>	

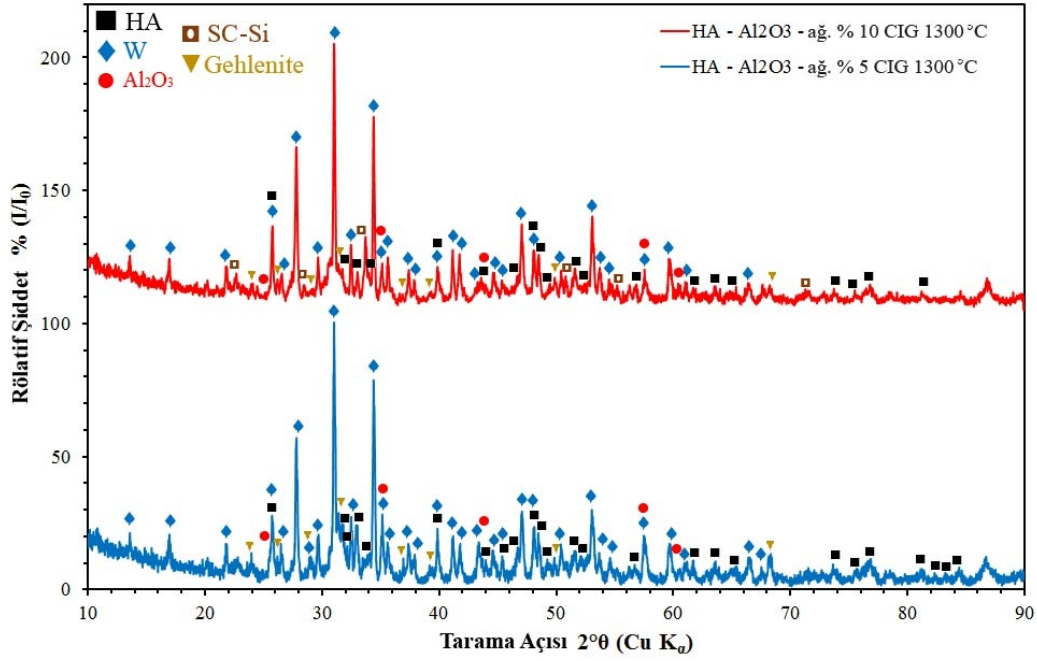
HA-ZrO<sub>2</sub> kompozitlerinin termodinamik analizlerinde, HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompozitlerinde görüldüğü gibi yapılarının aynı olup kompozitlerin içerisindeki CIG oranının farklı olmasından dolayı benzer sıcaklıklarda benzer dönüşümler tespit edilmiştir. Analiz sonucunda iki kompozit yapı arasındaki tek fark, HA-ZrO<sub>2</sub>- ağ. %10 CIG kompozitinde HA'nın yapıyı 1200 °C sıcaklık değerinden daha düşük bir sıcaklık değerinde terk etmesidir. Bu nedenle teorik olarak yapıda HA bulunmadığından dolayı CaZrO<sub>3</sub> fazı oluşmamıştır.

#### 4.4 X Işını Kırınım (XRD) Analiz Sonuçları

Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'de numunelere ait XRD verilerinden yararlanılarak çizilen grafikler yer almaktadır.

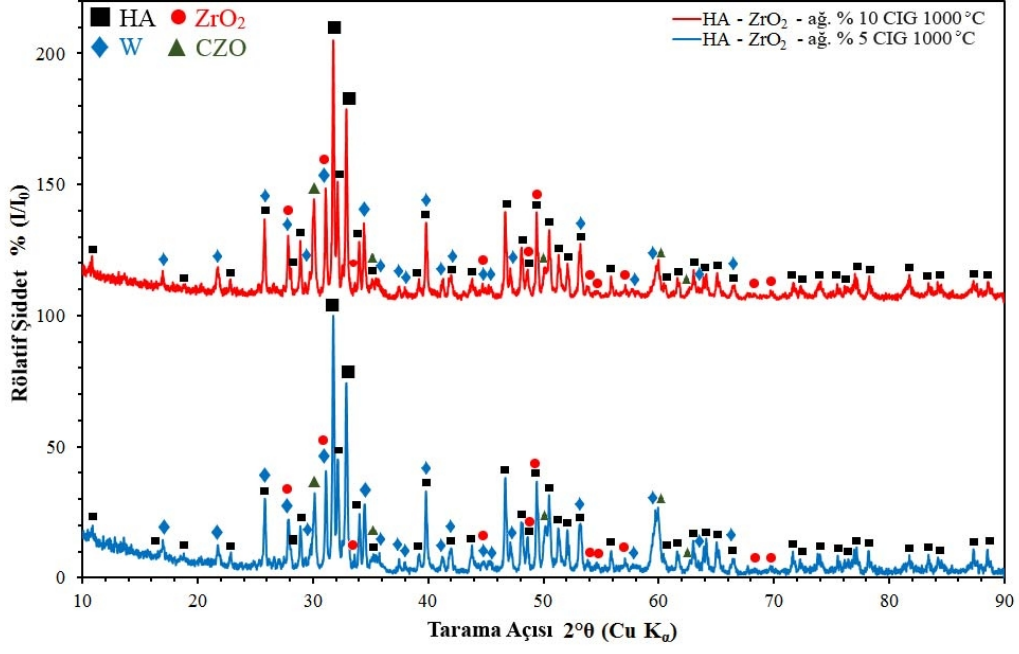


(a)

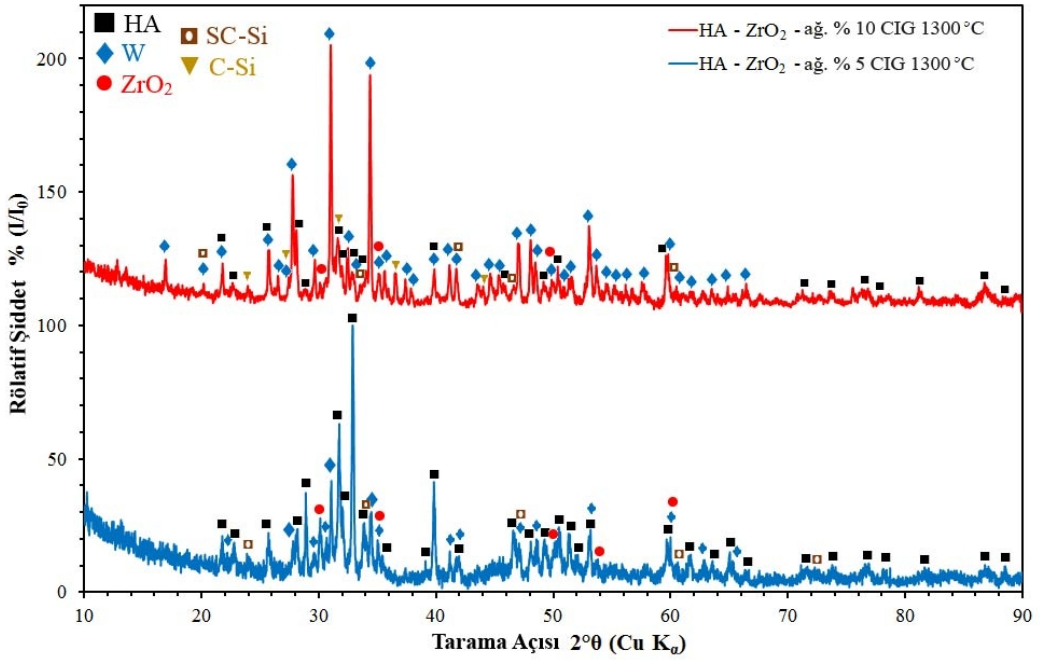


(b)

Şekil 4.21 : (a) 1000 °C'de sinterlenen (b) 1300 °C'de sinterlenen ağ. %5 ve 10 CIG katkılı HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompozitlerin XRD grafikleri.



(a)



(b)

**Şekil 4.22 :** (a) 1000 °C’de sinterlenen (b) 1300 °C’de sinterlenen ağı. %5 ve 10 CIG katkılı HA-ZrO<sub>2</sub> kompozitlerin XRD grafikleri.



Grafikler incelendiğinde, 1000 °C’de sinterlenen ağ. %5 ve %10 CIG katkılı HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompozitlerin yapılarında aynı fazları barındırdığı tespit edilmiştir. Yapıda bulunan fazlar; Hidroksiapatit (HA) ( Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> ), Alümina (korundum alfa) (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Whitlockite (W) ( Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ) fazlarıdır. 1300 °C’de sinterlenen ağ. %5 ve %10 CIG katkılı HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompozitlerin yapılarında bulunan fazlar; HA, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, W, Gehlenite ( Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub> ) fazlarıdır. 1300 °C’de sinterlenen ağ. %10 CIG katkılı HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompozitlerin yapılarında tespit edilen bu fazlara ilave olarak Sodyum kalsiyum silikat (SC-Si) ( Na<sub>2</sub>CaSiO<sub>4</sub> ) fazı bulunmaktadır.

1000 °C’de sinterlenen ağ. %5 ve %10 CIG katkılı HA-ZrO<sub>2</sub> kompozitlerin yapılarında aynı fazları bulundurduğu tespit edilmiştir. Yapıda bulunan fazlar; HA, Zirkonya (monoklinik) (ZrO<sub>2</sub>), W ve Kalsiyum zirkonat (CZO) (CaZrO<sub>3</sub>) fazlarıdır. 1300 °C’de sinterlenen ağ. %5 ve %10 CIG katkılı HA-ZrO<sub>2</sub> kompozitlerin yapılarında bulunan fazlar; HA, ZrO<sub>2</sub> (tetragonal) , W ve SC-Si fazlarıdır. 1300 °C’de sinterlenen ağ. %10 CIG katkılı HA- ZrO<sub>2</sub> kompozitlerin yapılarında tespit edilen bu fazlara ilave olarak Kalsiyum silikat (C-Si) ( Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> ) fazı bulunmaktadır. HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve HA-ZrO<sub>2</sub> kompozitlerinde ağ. %10 CIG içeren kompozitler, ağ. %5 CIG içeren kompozitlere göre daha yoğun ve belirgin W fazı içermektedir. Çizelge 4.14 ve 4.15’te kompozitlerin yapılarında bulunan fazlar gösterilmiştir.

**Çizelge 4.14:** Farklı sıcaklıklarda sinterlenen ağ. %5 ve 10 CIG katkılı HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompozitlerin yapılarında bulunan fazlar.

	1000 °C	1300 °C
HA-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - %5 CIG	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> (HA) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (W)	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub>
HA-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - %10 CIG	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> Na <sub>2</sub> CaSiO <sub>4</sub> (SC-Si)

**Çizelge 4.15 :** Farklı sıcaklıklarda sinterlenen ağ. %5 ve 10 CIG katkılı HA-ZrO<sub>2</sub> kompozitlerin yapılarında bulunan fazlar.

	1000 °C	1300 °C
HA-ZrO <sub>2</sub> - %5 CIG	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> (HA) ZrO <sub>2</sub> (monoklinik) Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (W) CaZrO <sub>3</sub> (CZ)	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub> (tetragonal) Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> CaSiO <sub>4</sub> (SC-Si)
HA-ZrO <sub>2</sub> - %10 CIG	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub> (monoklinik) Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CaZrO <sub>3</sub>	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub> (tetragonal) Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> CaSiO <sub>4</sub> Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (C-Si)

Yapılan termodinamik analizle tespit edilen fazları XRD analizi ile elde edilen fazlarla karşılaştırdığımızda, iki analiz tipinde de yapıda bulunan temel fazların aynı olduğu belirlenmiştir. Bu fazların oluşum sıcaklıkları ve fazların yapıyı terk ediş sıcaklık değerleri arasında farklar bulunmuştur. Örneğin; termodinamik analizle 1000 °C sıcaklık değerinde yapıda W oluşmaz iken XRD analizinde aynı sıcaklık değerinde W pikleri tespit edilmiştir. Aynı şekilde termodinamik analizde 1300 °C sıcaklıkta yapıda HA bulunmaz iken XRD analizinde bu sıcaklıkta HA pikleri bulunmuştur. XRD analizinde pikleri bulunan camsı fazlar termodinamik analizde yer almamaktadır. Bu farklılıkların temel sebebi; termodinamik analiz yapılırken kompozitlerin belirtilen sıcaklıktaki davranışları öngörülmektedir. XRD analizinde ise sinter sonrasında soğutulan kompozit numuneler üzerinde analiz yapılmaktadır. Dolayısıyla sinter sonrasında soğuma sırasında faz dönüşümü tekrar meydana gelebilmektedir. Ayrıca termodinamik analiz yapılırken basınç 1 atm sabit tutulmaktadır. Atmosferik koşullarda yapıda farklılıkların oluşması normal bir durumdur.

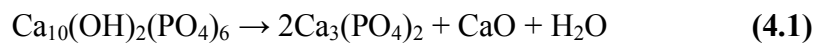
Nath ve çalışma ekibi [70], sinterleme şartlarının etkisi ve farklı miktarlardaki müllit (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>) ilavelerinin yoğunlaşma mekanizması, faz kümelerine mikroyapı gelişmesi üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. XRD analizleri ile yapılarda bulunan fazlar belirlenmiştir. 1300 °C sıcaklıkta sinterlenen ağırlıkça %20 ve %30 müllit

katkılı kompozitlerin analizlerinde yapılarda HA, Müllit, W, Gehlenite, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve CaO fazları belirlenmiştir.

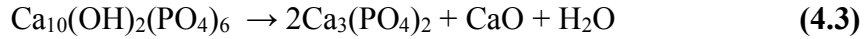
Xihua ve çalışma ekibi [71], sıcak presleme metodu ile hidroksiapatit-alümina ve diopsit seramik ( %55 SiO<sub>2</sub>, %24 CaO ve %18 MgO) kompozitler üretmişlerdir. Hazırlanan kompozitlerde Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranı %10-40 arasında değişmektedir. Hazırlanan kompozitler 1320 °C sıcaklıkta sinterlenmiştir. Saf haldeki HA ve hazırlanan kompozitlerin XRD analizleri yapılmıştır. 1320 °C sinterleme sıcaklığında saf haldeki HA incelendiğinde; yapıda HA ve W fazları tespit edilmiştir. Aynı sıcaklık değerinde HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompozitlerinde HA, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, camsı faz, Anorthite ve Müllit fazları tespit edilmiştir. Oluşan camsı fazın diopsit seramikteki SiO<sub>2</sub>'den kaynaklandığı, oluşan Anorthite ve Müllit fazlarının ise Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün diopsit seramik ile reaksiyonundan kaynaklandığı belirtilmiştir.

Ayed ve çalışma ekibi [72], tri kalsiyum fosfat (W) ağı. %26.52 florapatit kompozitlerin yoğunlaşması üzerinde alümina ilavesinin etkisini X-ışını kırınımı, taramalı elektron mikroskobu ile araştırmışlardır. Küçük bir miktar Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilavesi ile tri kalsiyum fosfat-ağı. %26.52 florapatit kompozitlerin yoğunlaşması belirgin olarak artmıştır. Yapılan çalışmada Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilavesi tri kalsiyum fosfat oluşumunu hızlandırmıştır.

Erkmen ve çalışma ekibi [73], hidroksiapatit-zirkonya kompozitlerin mikroyapısal ve mekanik özelliklerini araştırmışlardır. İnsan dişinden elde edilen mineden türetilmiş hidroksiapatit (EHA) ve sentetik hidroksiapatit (CSHA) matris olarak seçilmiştir. Ağırlıkça %10 oranında %3 mol yitria stabilize zirkonyanın (PSZ) kullanılmış ve 1000-1300°C sıcaklıkları arasında sinterlenmiştir. Yapılan XRD incelemelerinde dört farklı kristalin faz tespit edilmiştir. Tespit edilen fazlar; HA, ZrO<sub>2</sub>, W ve CaZrO<sub>3</sub>'tür. Artan sinterleme sıcaklığı ile W ve CaZrO<sub>3</sub> fazlarının XRD piklerinde yoğunlaşma gözlemlenirken, HA ve ZrO<sub>2</sub> fazlarının XRD piklerinde seyrelme gözlemlenmiştir. Artan sinterleme sıcaklığı HA'nın parçalanarak W'e dönüşme reaksiyonu ve CaZrO<sub>3</sub> oluşum reaksiyonları Eşitlik 4.1 ve 4.2'de gösterilmiştir.



Zhang ve çalışma ekibi [74], ortopedik uygulamalar için hidroksiapatit-zirkonya kompozitlerin üretimini araştırmışlardır. Sinterlemeden sonra yapılan XRD analizinde HA, ZrO<sub>2</sub> ve W (TCP) fazları belirlenmiştir. HA ve ZrO<sub>2</sub> arasında belirgin reaksiyonlar gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmada HA'nın parçalanması sonucu oluşan reaksiyon Eşitlik 4.3'te gösterilmiştir.



Silva ve çalışma ekibi [75], biyomedikal uygulamalar için zirkonya-hidroksiapatit kompozitlerin mekanik özelliklerini ve mikroyapısını incelemişlerdir. Bu çalışmada sırasıyla hacimce %40 ve %60 zirkonya içeren Z4H6 ve Z6H4 olmak üzere iki çeşit zirkonya-hidroksiapatit kompozit, 1200-1500°C sıcaklık değerleri olmak üzere 5 farklı sıcaklık değeri incelenmiştir. Bu çalışmada yapılan XRD analiz sonuçlarına göre her iki kompozit türünde de tüm sıcaklık değerlerinde tetragonal ZrO<sub>2</sub> baskın faz olarak belirtilmiştir. Ayrıca yapılarda bulunan diğer fazlar; HA, W, CaZr<sub>4</sub>O<sub>9</sub> ve CaZrO<sub>3</sub> fazları olarak belirtilmiştir. Sinterleme sıcaklığı arttığında HA piklerinin şiddetlerinde azalma gözlenmiştir.

Göller ve çalışma ekibi [76], HA'nın farklı sinterleme sıcaklıklarında ağırlıkça %5 ve %10 biyocam (45S5) takviyesi ile mekanik özelliklerin iyileştirilmesi üzerine çalışmışlardır. Yapılan çalışmada %10 biyocam takviyesi içeren yapılarda W ve Kalsiyum fosfat silikat ( Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub> ) fazları tespit edilmiştir.

Oktar ve çalışma ekibi [77], SiO<sub>2</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve ZrO<sub>2</sub> katkılı sığır hidroksiapatit (BHA) kompozitlerin mekanik özelliklerini araştırmışlardır. Yapılan XRD incelemelerinde özellikle 1200 ve 1300 °C sıcaklıklarda sinterlenen numunelerde camsı faz oluşumu tespit edilmiştir. Aynı zamanda bu sıcaklık değerlerinde TCP'nin XRD piklerinde yoğunlaşma olduğu belirtilmiştir. Özellikle BHA-SiO<sub>2</sub> kompozitlerinde 1300 °C sinterleme sıcaklığında yoğun camsı faz oluşumu tespit edilmiştir.

Oktar ve çalışma ekibi [78], hidroksiapatitin mekanik özellikleri üzerine ikili (ağ. % 45,5 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ağ. %54,5 CaO) ve üçlü ( ağ. %45 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ağ. %28 CaO, ağ. %27 Na<sub>2</sub>O) oksit cam bileşimleri ilavesinin etkisini araştırmışlardır. Yapılan XRD analizinde

1200-1450 °C sıcaklık değerlerinde HA dekompozisyonu sonucunda W fazının oluştuğu belirtilmiştir.

Gündüz ve çalışma ekibi [79], ağ. %5 ve %10 ticari inert cam katkısının sıgır hidroksiapatitin mekanik özelliklerini artırıcı etkisini araştırmışlardır. Yapılan bu çalışmada, 1000 ve 1300 °C sıcaklıklarda sinterlenen numunelere XRD analizi yapılmıştır. XRD analiz sonucuna göre, 1000 °C sıcaklıkta sinterlenen numunelerde HA ve W fazları, 1300 °C sıcaklıkta sinterlenen numunelerde bu fazlara ilave olarak Sodyum Kalsiyum Silikat fazı tespit edilmiştir. Artan cam oranıyla birlikte W fazının XRD piklerinde yoğunlaşma tespit edilmiştir.

Demirkol ve çalışma ekibi [80], ağ. %5 ve 10 ticari inert cam (CIG) ilavesinin ticari hidroksiapatit kompozitlerin mekanik özellikleri üzerinde etkisini araştırmışlardır. Yapılan çalışmada her iki kompozitte HA, W, Sodyum Kalsiyum Alüminyum Fosfat Silikat (SCAPS) fazları tespit edilmiştir. Bu fazların yanı sıra 1300 °C sıcaklıkta sinterlenen, ağ. %10 CIG içeren kompozitlerde Sodyum Kalsiyum Silikat fazı bulunmuştur.

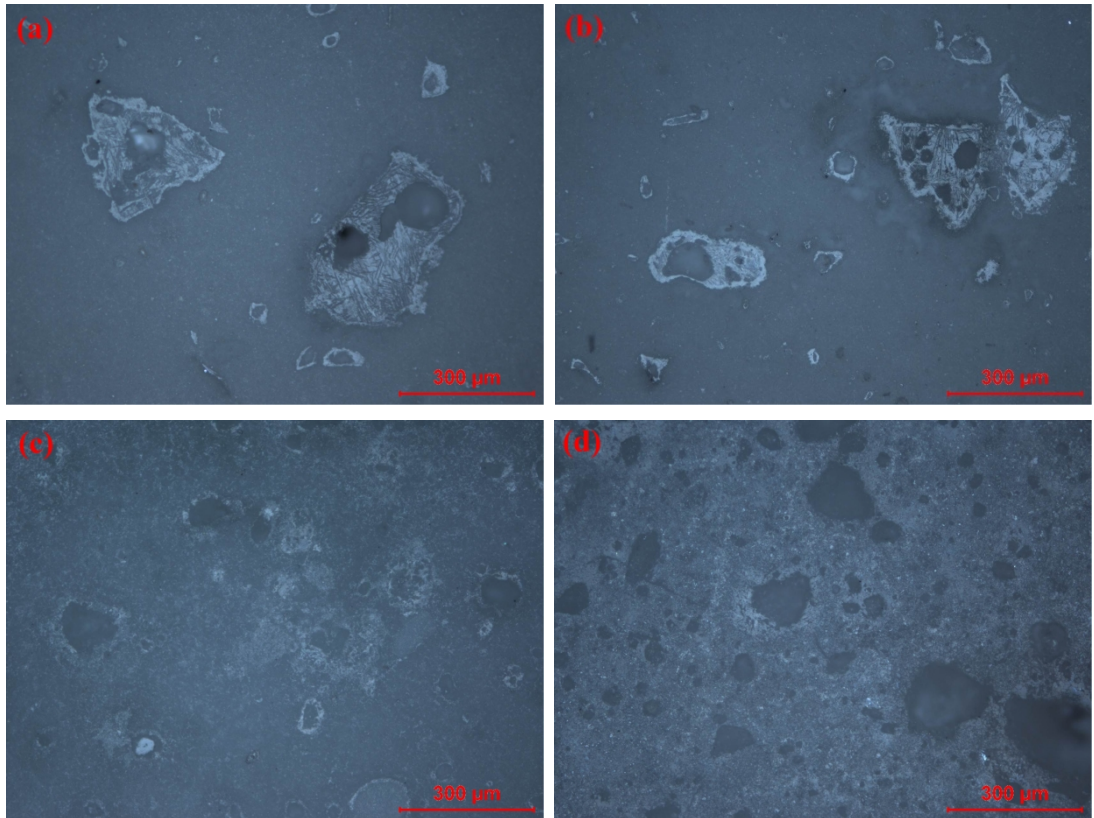
Salman ve çalışma ekibi [81], ağ. %5 ve 10 ticari inert cam (CIG) ilaveli sıgır kemiğinden türetilmiş hidroksiapatit kompozitlerin mekanik özellikleri üzerinde sinterlemenin etkisini araştırmışlardır. Yapılan XRD analizi sonucu olarak 1000 ve 1300 °C sıcaklıklarda sinterlenen numunelerde Sodyum Kalsiyum Fosfat Silikat ve Sodyum Silikat camsı fazları belirtilmiştir. Artan sinterleme sıcaklığı ile birlikte oluşan camsı fazların XRD piklerinde yoğunlaşma tespit edilmiştir.

Çetiner ve çalışma ekibi [82], biyocam titanya takviyeli hidroksiapatit kompozitlerin üretimi ve karakterizasyonunu araştırmışlardır. Bu çalışmada 1000 ve 1200 °C'de sinterlenen numunelere XRD analizi yapılmıştır. 1000 °C sinterleme sıcaklığında yapıda HA ve W fazları bulunurken, 1200 °C sinterleme sıcaklığında yapıda HA, W, Sodyum Kalsiyum Fosfat ve Kalsiyum Fosfat fazları bulunmuştur.

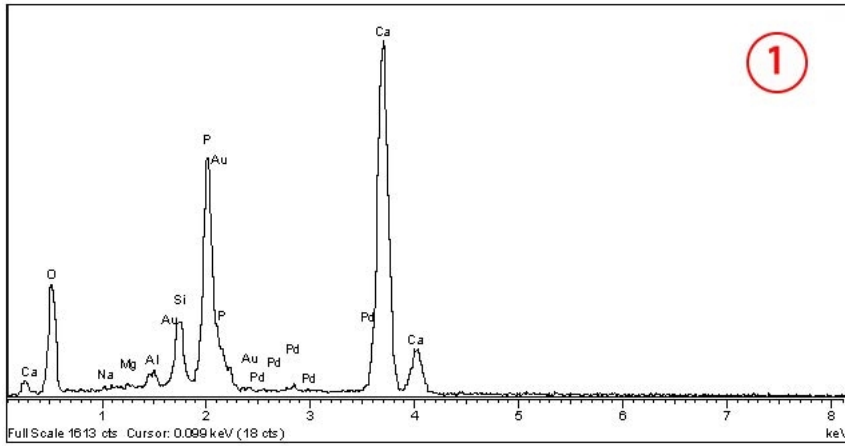
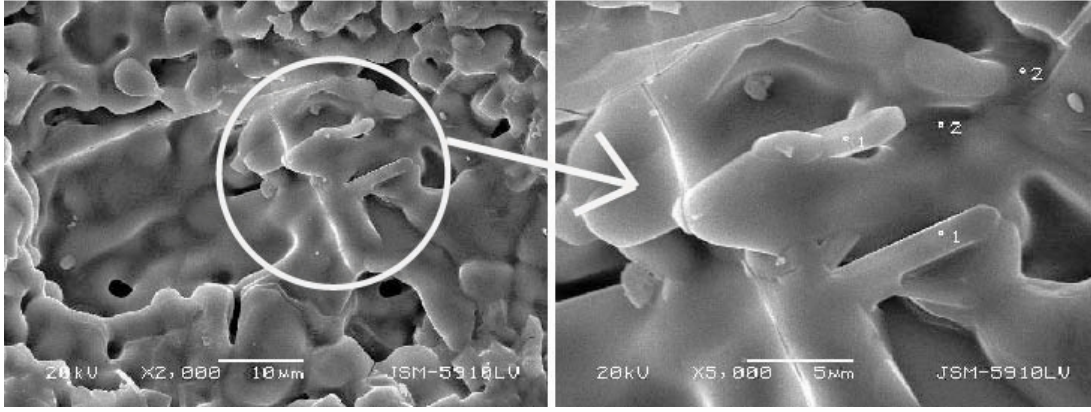
Silva ve çalışma ekibi [83], poroz cam takviyeli hidroksiapatit seramiklerin mekanik karakterizasyonunu çalışmışlardır. Sinterlenmiş numunelerin mikroyapısının camsı faz ve hidroksiapatit matris arasındaki reaksiyonlardan dolayı hidroksiapatit, alfa ve beta tri kalsiyum fosfattan ( $\alpha$  ve  $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) oluştuğu belirtilmiştir.

#### 4.5 Mikroyapı İnceleme Sonuçları

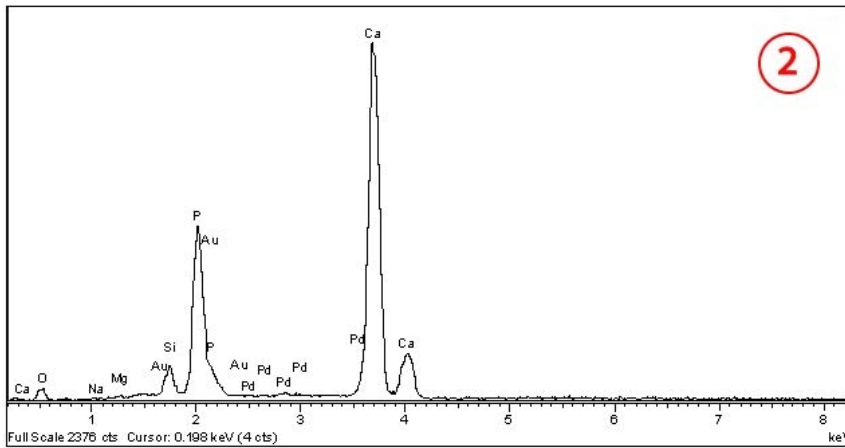
HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve HA-ZrO<sub>2</sub> kompozitlerinin Optik Mikroskobu ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) inceleme sonuçlarına ve Elektron Dağılım Spektrometresi (EDS) analiz sonuçlarına bu bölümde yer verilmiştir. Mikroyapı incelemelerinde 1000 ve 1300 °C sıcaklıklarda sinterlenen numuneler kullanılmıştır. Bu sayede, fazların yapısı ve dağılımının yanı sıra sinterleme sıcaklığının tane yapısına ve yapıdaki gözenekliliğe etkisinin incelenmesi hedeflenmiştir. EDS analizi ile SEM mikroyapı görüntülerinde görülen yapıların hangi fazlar olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.23 (a)-(d) HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompozitlerine ait Optik Mikroskobu görüntülerine, Şekil 4.26 (a)-(d) HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompozitlerine ait SEM görüntülerine yer verilmiştir. Şekil 4.24 ve 4.25'te HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompozitlerinin EDS analiz sonuçları sunulmuştur.



**Şekil 4.23 :** HA- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompozitlerine ait optik mikroskobu görüntüleri (100x)  
a) HA- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ağ. %5 CIG (1000°C) b) HA- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ağ. %5 CIG (1300°C) c) HA- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ağ. %10 CIG (1000°C) d) HA- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ağ. %10 CIG (1300°C) kompozitleri

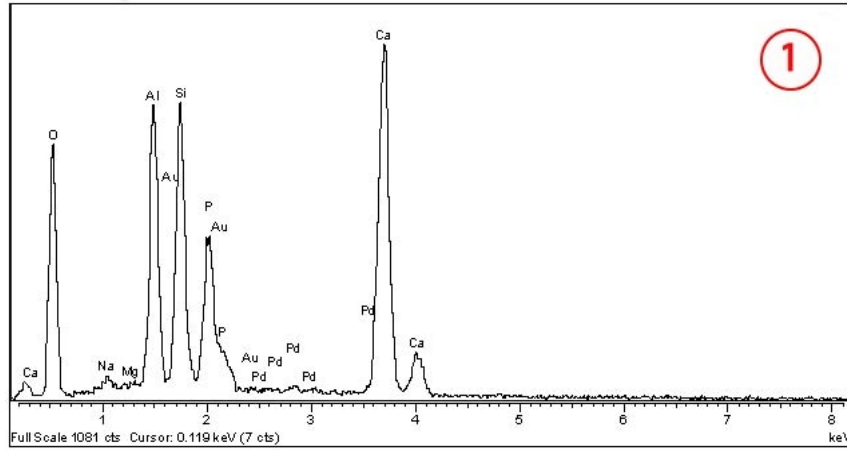
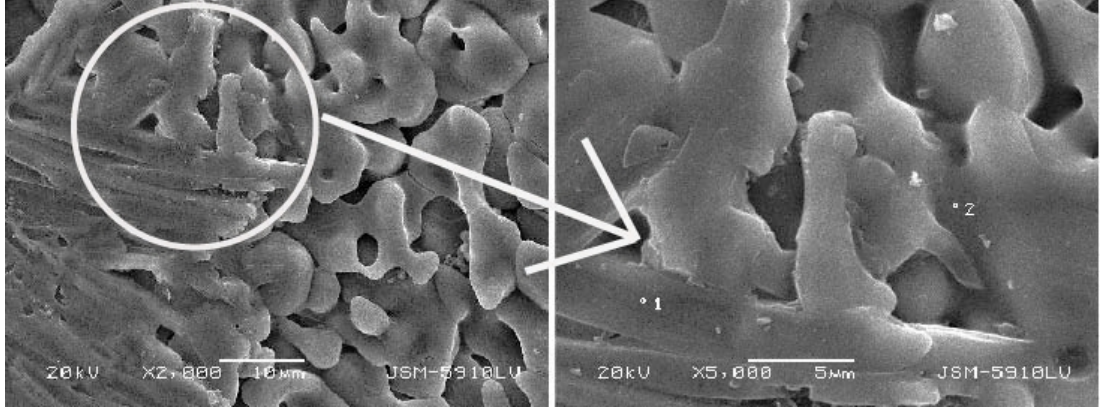


Spektrum	O	Na	Mg	Al	Si	P	Ca
Spektrum 1	50,67	0,04	0,11	0,91	3,65	13,76	30,86

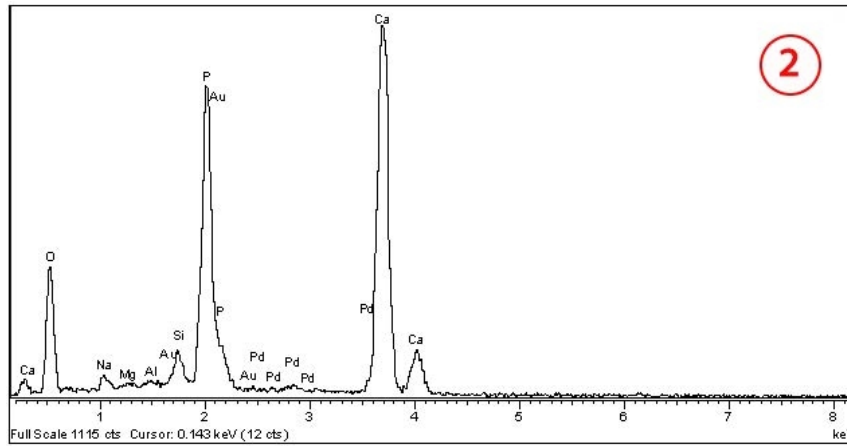


Spektrum	O	Na	Mg	Si	P	Ca
Spektrum 1	19,29	0,03	0,22	2,90	18,94	58,61

Şekil 4.24 : HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ağ. %5 CIG (1300 °C) kompozitinin EDS analiz sonucu.



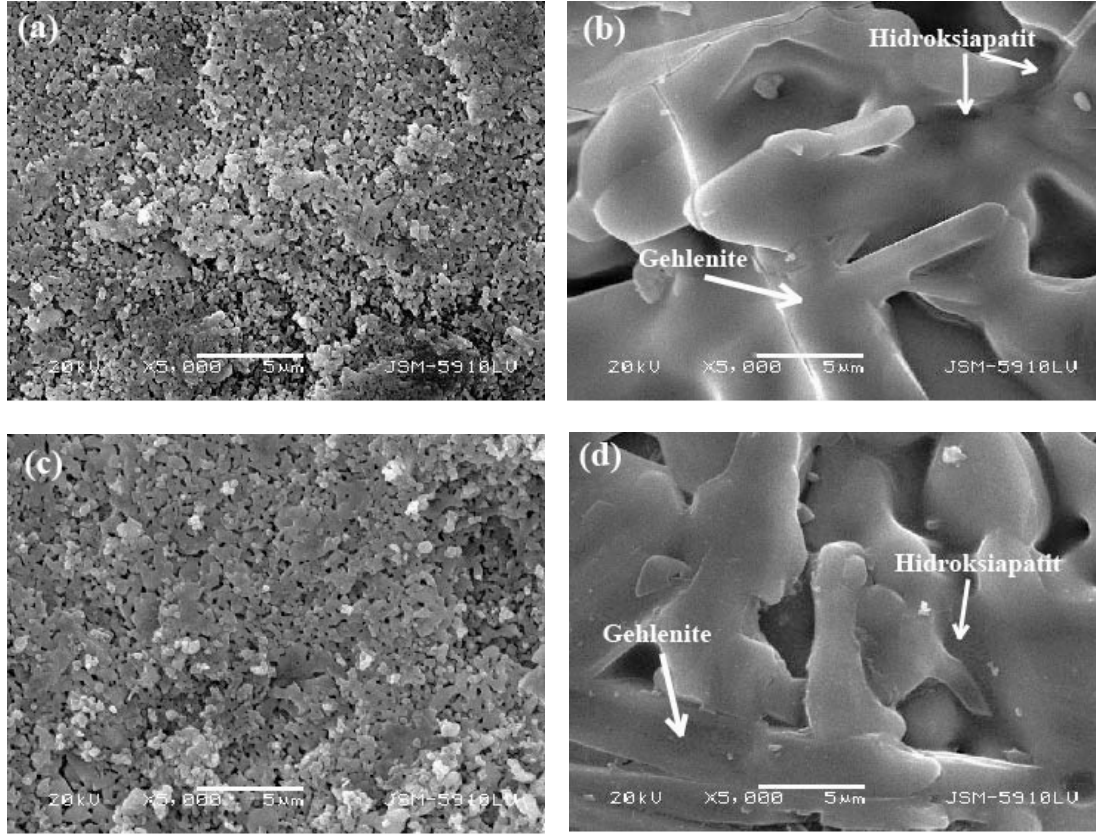
Spektrum	O	Na	Mg	Al	Si	P	Ca
Spektrum 1	53,09	0,66	0,08	9,57	10,97	6,65	18,98



Spektrum	O	Na	Mg	Al	Si	P	Ca
Spektrum 1	54,88	1,32	0,18	0,21	1,56	16,28	28,58

Şekil 4.25 : HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ağ. %10 CIG (1300 °C) kompozitinin EDS analiz sonucu.





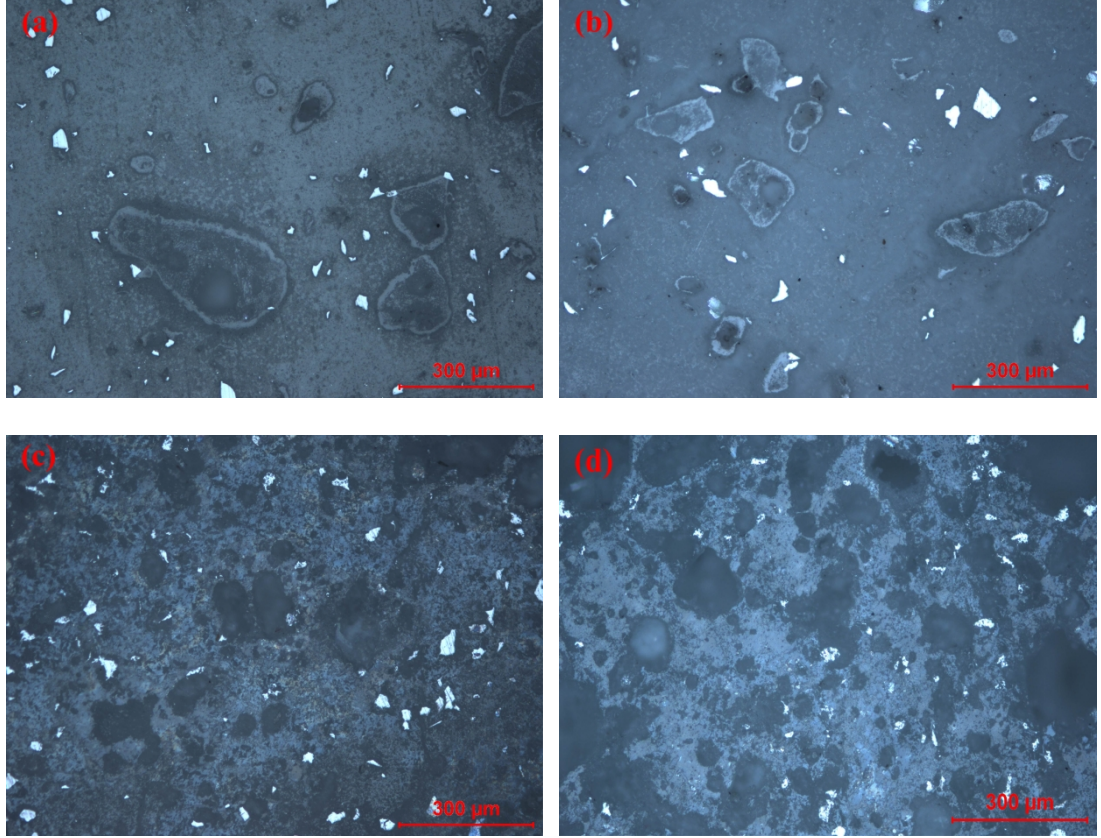
**Şekil 4.26** :HA- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompozitlerine ait SEM görüntüleri (5000x)  
a) HA- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ağ. %5 CIG (1000°C) b) HA- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ağ. %5 CIG (1300°C) c) HA- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ağ. %10 CIG (1000°C) d) HA- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- ağ. %10 CIG (1300°C) kompozitleri.

Şekil 4.23'te Optik Mikroskobu ile alınan görüntülerde yapı içerisinde var olan fazlar gözlemlenmiştir. Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'te 1300 °C sıcaklıkta sinterlenen numunelere ait EDS analizinde yapıdaki fazlar içerisinde bulunan elementlerin ağırlıkça yüzdeleri gösterilmiştir. Yapılan moleküler hesap ile formülasyonu belirlenen, yapıda gözlenen fazlardan spektrum 2'nin HA ve spektrum 1'in Gehlenite fazlarına ait olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.26'da SEM görüntüleri incelendiğinde 1000 °C sıcaklıkta sinterlenen kompozitlerin yüksek porozite içeriğine sahip olduğu, her iki sıcaklık değeri için de ağ. %5 CIG içeriğine sahip olan kompozitin ağ. %10 CIG içeren kompozite göre porozitesinin yüksek olduğu ve ağ. %10 CIG içeren kompozitin daha kompakt bir yapıya sahip olduğu açıkça görülmektedir. 1300 °C sıcaklıkta sinterlenen numunelerde HA fazlarında ve iğnemsî kristal yapıdaki Gehlenite fazlarında tane büyümesi SEM görüntülerinde net bir şekilde

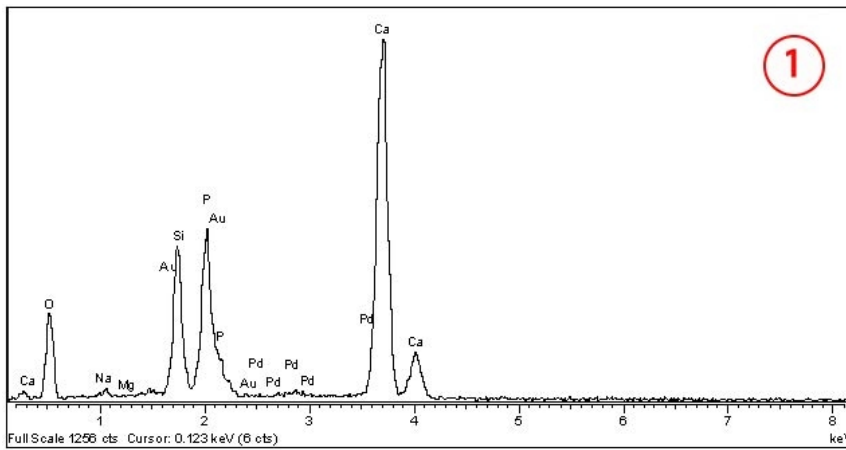
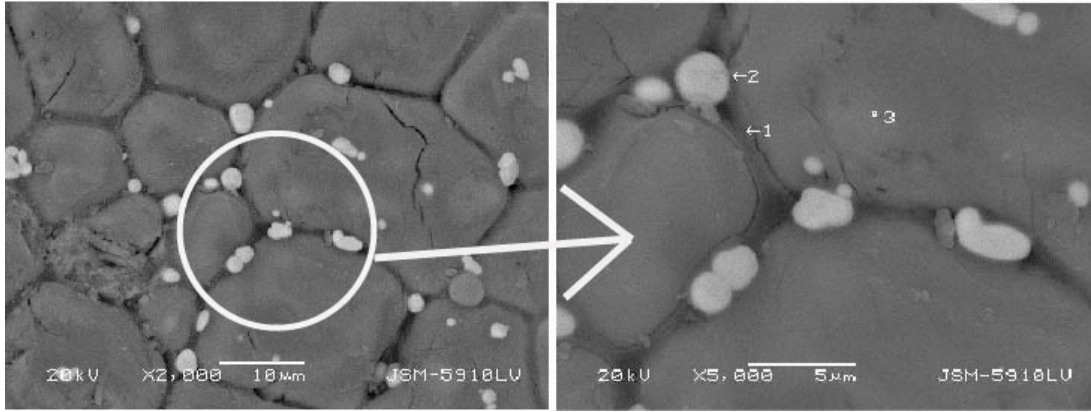
görülmektedir. Dolayısıyla, artan sinterleme sıcaklığı ve artan CIG oranı ile kompozit yapılarda tane büyümesinin meydana geldiği tespit edilmiştir.

Şekil 4.27 (a)-(d) HA-ZrO<sub>2</sub> kompozitlerine ait Optik Mikroskobu görüntülerine, Şekil 4.30 (a)-(d) HA-ZrO<sub>2</sub> kompozitlerine ait SEM görüntülerine yer verilmiştir.

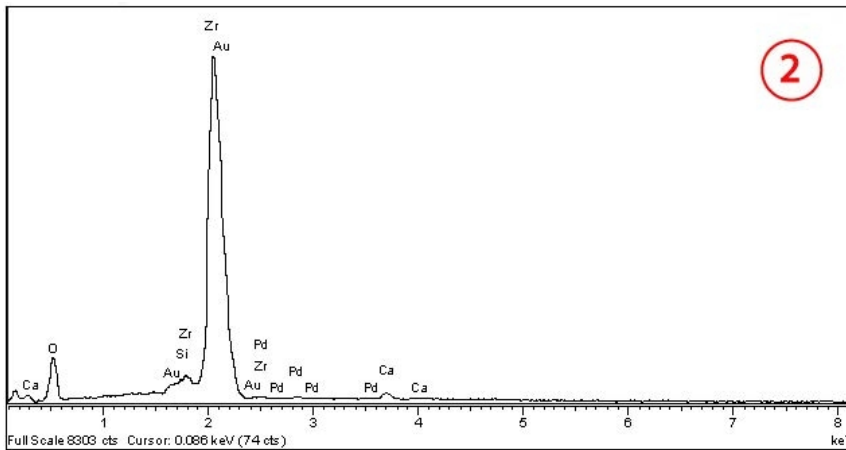
Şekil 4.28’de HA-ZrO<sub>2</sub> kompozitlerinin EDS analiz sonuçları sunulmuştur.



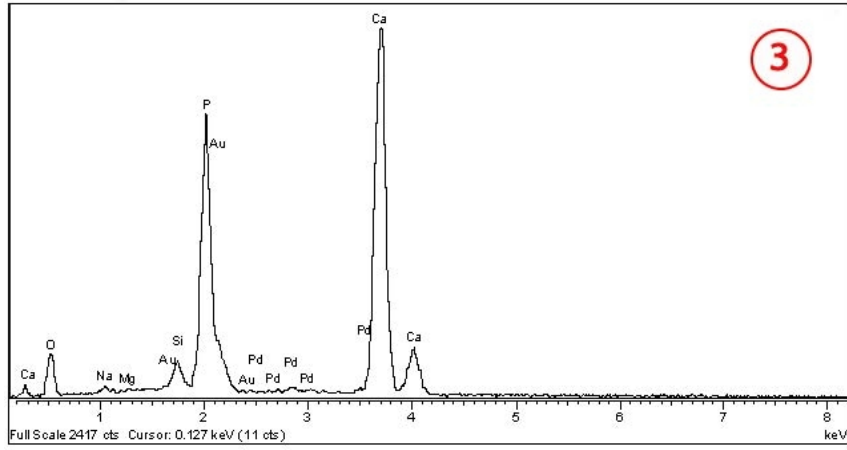
**Şekil 4.27 :** HA- ZrO<sub>2</sub> kompozitlerine ait optik mikroskobu görüntüleri (100x)  
a) HA- ZrO<sub>2</sub>-ağ. %5 CIG (1000°C) b) HA- ZrO<sub>2</sub>-ağ. %5 CIG (1300°C) c) HA- ZrO<sub>2</sub>- ağ. %10 CIG (1000°C) d) HA- ZrO<sub>2</sub>-ağ. %10 CIG (1300°C) kompozitleri.



Spektrum	O	Na	Mg	Si	P	Ca
Spektrum 1	46,45	0,64	0,02	8,77	10,68	33,43

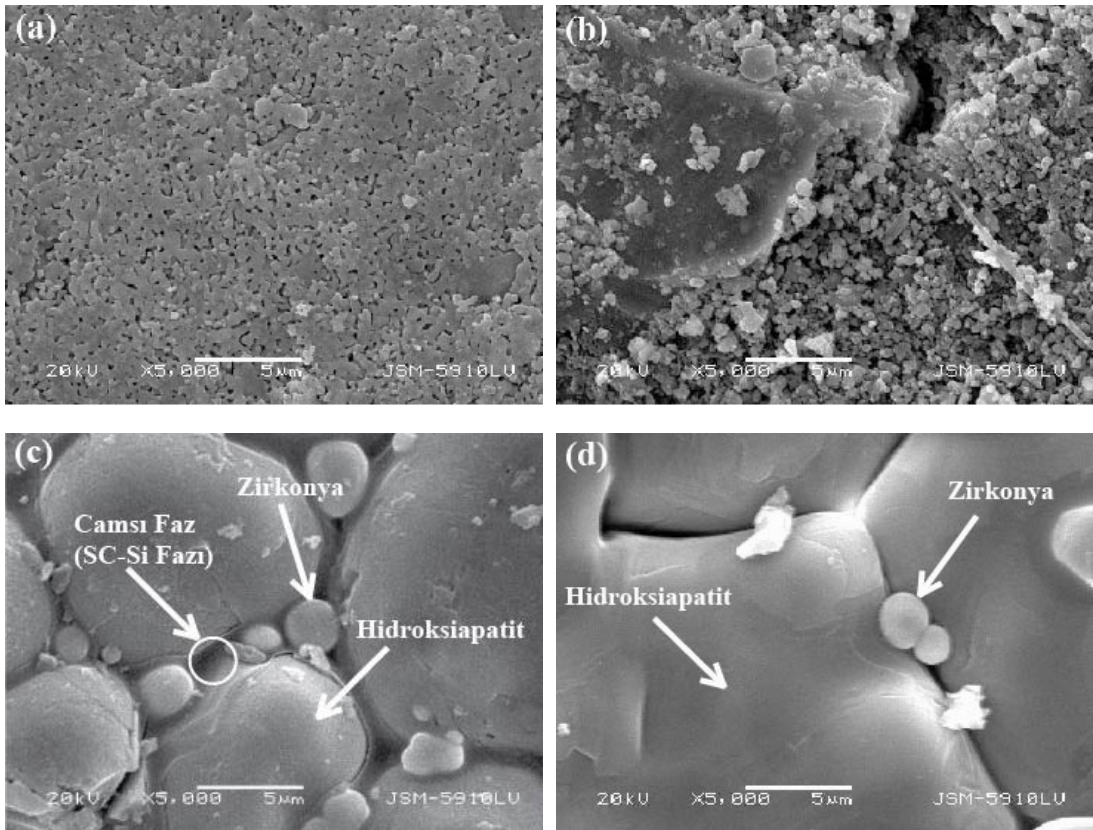


Spektrum	O	Zr	Si	Ca
Spektrum 2	31,15	67,92	-0,07	1,00



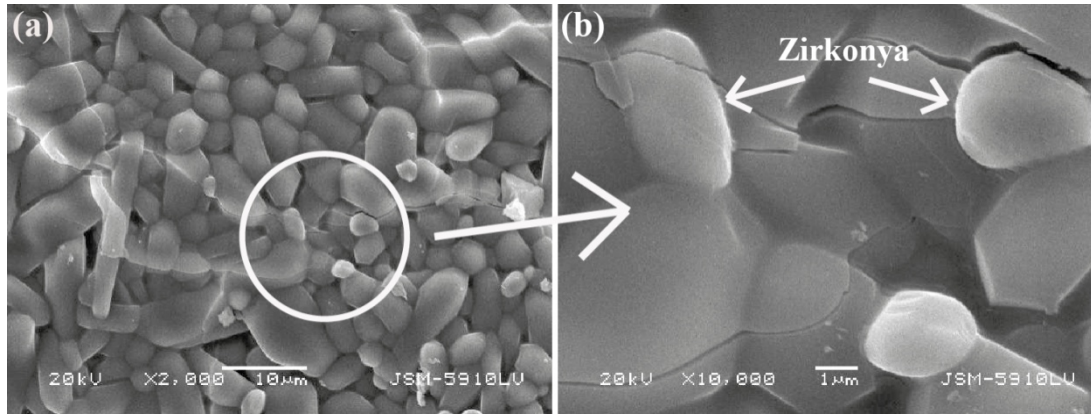
Spektrum	O	Na	Mg	Si	P	Ca
Spektrum 3	34,39	0,73	0,13	1,82	20,55	42,37

Şekil 4.28 : HA- ZrO<sub>2</sub>-ağ. %5 CIG (1300 °C) kompozitinin EDS analiz sonucu.



Şekil 4.29 : HA- ZrO<sub>2</sub> kompozitlerine ait SEM görüntüleri (5000x)  
a) HA- ZrO<sub>2</sub>-ağ. %5 CIG (1000°C) b) HA- ZrO<sub>2</sub>-ağ. %5 CIG (1300°C) c) HA- ZrO<sub>2</sub>-ağ. %10 CIG (1000°C) d) HA- ZrO<sub>2</sub>- ağ. %10 CIG (1300°C) kompozitleri.

Şekil 4.27’de Optik Mikroskobu ile alınan görüntülerde yapı içerisinde var olan fazlar ve beyaz renkte zirkon taneleri gözlemlenmiştir. Optik mikroskobu ile alınan görüntülerde artan CIG katkısıyla birlikte zirkon tanelerinde küçülme gözlemlenmiştir. Şekil 4.28’de 1300 °C sıcaklıkta sinterlenen HA-ZrO<sub>2</sub>-ağ. %5 CIG kompozitine ait EDS analizinde yapıdaki fazlar içerisinde bulunan elementlerin ağırlıkça yüzdeleri gösterilmiştir. Yapılan moleküler hesap ile formülasyonu belirlenen, yapıda gözlenen fazlardan spektrum 1’in SC-Si camsı fazına, spektrum 2’nin ZrO<sub>2</sub> fazına, spektrum 3’ün HA fazına ait olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.29’da SEM görüntüleri incelendiğinde 1000 °C sıcaklıkta sinterlenen kompozitlerin yüksek porozite içeriğine sahip olduğu, her iki sıcaklık değeri için de ağ. %10 CIG içeriğine sahip olan kompozitin ağ. %5 CIG içeren kompozite göre porozitesinin yüksek olduğu açıkça görülmektedir. Şekil 4.29 (a) ve (b) görüntüleri karşılaştırıldığında ağ. %5 CIG içeren HA-ZrO<sub>2</sub> kompozitinin ağ %10 CIG içeren kompozite göre daha kompakt bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. Artan sinterleme sıcaklığı ve artan CIG oranı ile kompozit yapılarda ileri derecede tane büyümesinin meydana geldiği tespit edilmiştir. Şekil 4.29 (c) ve (d) incelendiğinde ZrO<sub>2</sub> yapılarının tane sınırlarına yerleştiği görülmüştür. Şekil 4.30’de HA-ZrO<sub>2</sub>-ağ. %10 CIG içeren kompozitin yapısının SEM görüntülerine yer verilmiştir.



**Şekil 4.30 :** HA-ZrO<sub>2</sub>-ağ. %10 CIG içeren kompozit yapısında meydana gelen kırılmanın SEM görüntüleri (a) x2000 (b) x10000.

Şekil 4.30’da HA-ZrO<sub>2</sub>-ağ. %10 CIG içeren kompozit yapısında meydana gelen kırılma incelenmiştir. Görüldüğü üzere HA-ZrO<sub>2</sub> kompozitlerinde artan CIG oranı yapıyı olumsuz etkilemiştir ve kompozit yapısında kırılmalar gözlemlenmiştir. Meydana gelen kırılmayı yapıda bulunan ZrO<sub>2</sub> taneleri durduramamıştır. Oluşan

kırık kimi bölgede ZrO<sub>2</sub> tanesinin etrafından dolaşıp ilerlemeye devam ederken, kimi bölgede ZrO<sub>2</sub> tanesine de zarar vererek yoluna devam etmiştir.

HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve HA-ZrO<sub>2</sub> kompozit yapıları mikroyapı olarak karşılaştırıldığında; 1000 °C sıcaklıkta sinterlenen numuneler içerisinde en iyi mikroyapı HA-ZrO<sub>2</sub>-ağ. %5 CIG katkılı kompozit olarak belirlenmiştir. Kompozitler içerisinde elde edilen en kompakt yapı bu kompozite aittir. Artan CIG katkısının HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve HA-ZrO<sub>2</sub> kompozitlerinin mikroyapılarına etkisi farklı olmuştur. HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompozitlerinde artan CIG oranı ile yapıda porozite azalır, yapı düzeldiğinde HA-ZrO<sub>2</sub> kompozitlerinde artan CIG katkısı tam ters etki yaratmıştır. Artan CIG oranıyla birlikte porozite artarken yapıda kırılmalar gözlemlenmiştir. Her iki kompozit tipinde de artan sinterleme sıcaklığı ve artan CIG oranıyla birlikte tane büyümesi meydana gelmiştir.

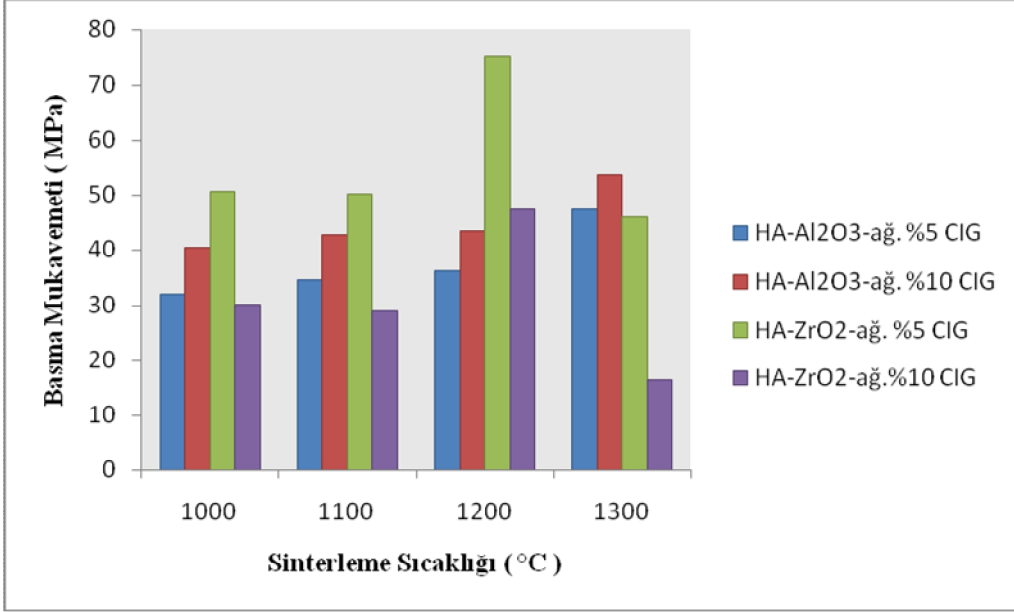
#### 4.6 Mekanik Özelliklerin İnceleme Sonuçları

##### 4.6.1 Basma testi sonuçları

Universal test cihazı ile sabit çene hızında ölçülen basma mukavemeti ortalama değerleri, standart sapma değerleri ile birlikte Çizelge 4.16'da verilmiştir. Şekil 4.31'de farklı sinterleme sıcaklıklarının ve kompozit bileşimlerinin basma mukavemeti değerlerine etkisini gösteren grafiğe yer verilmiştir.

**Çizelge 4.16 :** Sinterlenen numunelerin basma mukavemeti değerleri (MPa).

Kompozit Kodu	Sinterleme Sıcaklığı (°C )			
	1000	1100	1200	1300
HA - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ağ. % 5 CIG	32,13 ± 8,66	34,64 ± 10,18	36,21 ± 9,47	47,34 ± 14,08
HA - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ağ. % 10 CIG	40,58 ± 11,9	42,78 ± 6,81	43,55± 2,69	53,82 ± 16,25
HA – ZrO <sub>2</sub> - ağ. % 5 CIG	50,74± 14,16	50,31 ± 6,07	75,22± 16,43	46,08 ± 10,07
HA – ZrO <sub>2</sub> - ağ. % 10 CIG	30,19 ± 5	29,13 ± 9,20	47,54 ± 11,94	16,42 ± 1,68



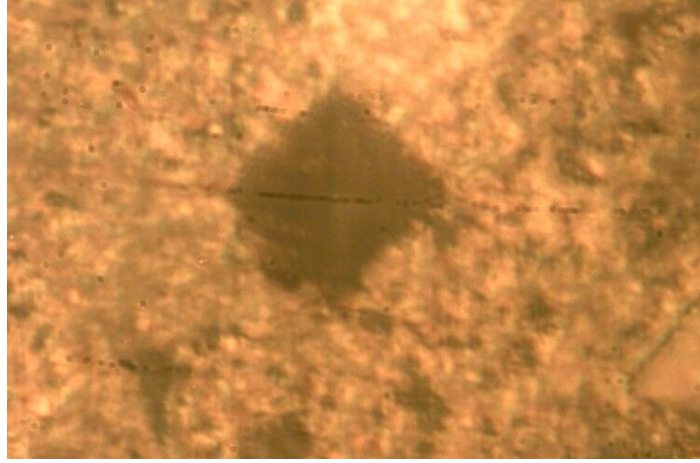
**Şekil 4.31** : Sinterleme sıcaklıkları ile kompozitlerin basma mukavemeti değerleri.

HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompozitleri, artan sinterleme sıcaklığı ve artan cam oranıyla birlikte basma mukavemeti değerlerinde düzenli bir artış göstermiştir. HA-ZrO<sub>2</sub> kompozitlerinde ise sinterleme sıcaklığı ve cam oranının basma mukavemeti değerleri üzerine farklı bir etkisi olmuştur. HA-ZrO<sub>2</sub>- ağ. %5 CIG katkılı kompozitler ve HA-ZrO<sub>2</sub>- ağ. %10 CIG içeren kompozitler kendi içerisinde kıyaslandığında; 1000 ve 1100 °C sıcaklık değerlerinde basma mukavemeti değerleri birbirine yakın değerler iken, 1200 °C sıcaklıkta basma mukavemeti değerlerinde ani bir artış ve bu artışın peşi sıra 1300 °C sıcaklıkta ani bir düşüş tespit edilmiştir. HA-ZrO<sub>2</sub> kompozitlerinde tüm sıcaklık değerlerinde artan cam oranı basma mukavemeti değerlerini olumsuz etkilemiştir.

Tüm kompozit yapılar içerisinde, en düşük basma mukavemeti değeri 1300 °C sıcaklıkta sinterlenen HA-ZrO<sub>2</sub>- ağ. %10 CIG içeren kompozite ait iken en yüksek basma mukavemeti değeri 1200 °C sıcaklıkta sinterlenen HA-ZrO<sub>2</sub>- ağ. % 5 CIG içeren kompozite aittir.

#### 4.6.2 Mikrosertlik ölçüm sonuçları

Çizelge 4.17’de ortalama sertlik değerleri, standart sapma değerleri ile birlikte verilmiştir. Şekil 4.32’de zımparalama ve parlatma işlemlerinden sonra numuneden alınan mikrosertlik ölçüm izi gösterilmiştir. Şekil 4.33’te farklı sinterleme sıcaklıklarının ve kompozit bileşimlerinin mikrosertlik değerlerine etkisi gösterilmiştir.

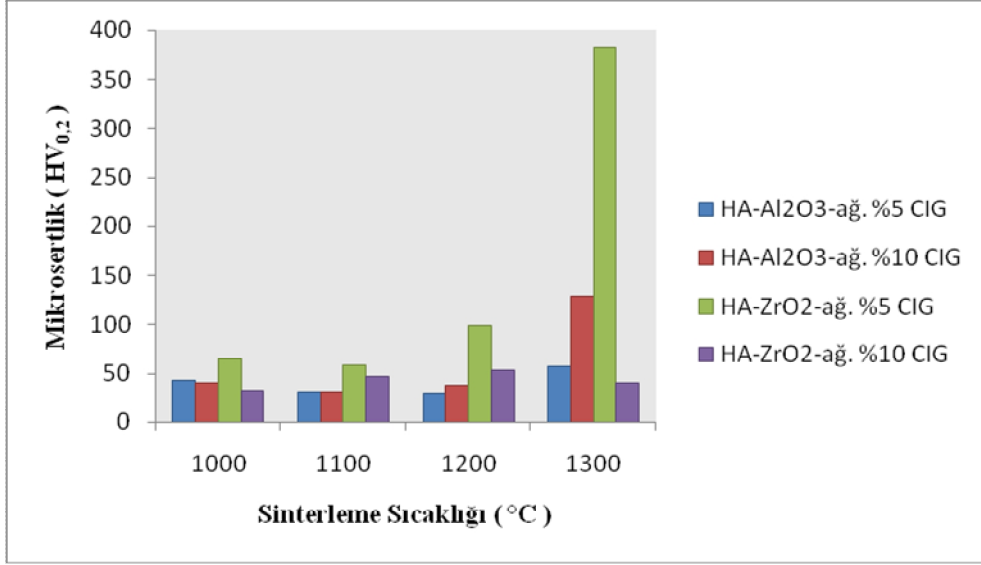


Şekil 4.32 : Mikrosertlik ölçüm izi

Çizelge 4.17 : Sinterlenen numunelerin mikrosertlik değerleri ( $HV_{0,2}$ ).

Kompozit Kodu	Sinterleme Sıcaklığı (°C)			
	1000	1100	1200	1300
HA - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ağ. % 5 CIG	43,06± 13,14	31,2 ± 6,03	29,47 ± 4,43	56,76 ± 1,86
HA - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ağ. % 10 CIG	39,73 ± 2,68	30,84 ± 3,59	36,90 ± 3,46	129,36 ± 9,8
HA – ZrO <sub>2</sub> - ağ. % 5 CIG	65 ± 2,20	57,82 ± 9,18	98,27 ± 3,89	382,49 ± 7,1
HA – ZrO <sub>2</sub> - ağ. % 10 CIG	32,77 ± 8,39	46,56 ± 5,55	53,19 ± 6,11	39,66 ± 3,93





**Şekil 4.33** : Farklı sinterleme sıcaklıkları ile kompozitlerin mikrosertlik değerleri.

HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompozitlerinde 1200 ve 1300 °C sıcaklıklarda artan cam oranı ile birlikte mikrosertlik değerlerinde artış gözlemlenmiştir. HA-ZrO<sub>2</sub> kompozitlerinde, %5 CIG katkıli numunelerde 1200 ve 1300 °C sinterleme sıcaklıklarında mikrosertlik değerlerinde artış gözlemlenirken, %10 CIG katkıli numunelerde 1300 °C sıcaklık değerine kadar mikrosertlik değerlerinde artış gözlemlenirken 1300 °C sıcaklıkta mikrosertlik değerinde düşüş gözlemlenmiştir. Tüm kompozitler içerisinde en yüksek sertlik değerleri 1300 °C sıcaklıkta sinterlenen HA-ZrO<sub>2</sub>- ağ. %5 CIG katkıli kompozitlere aittir.

Xihua ve çalışma ekibinin [71], yapmış oldukları çalışmada artan alümina oranı ile birlikte kompozitlerin mekanik özelliklerinde artış gözlemlenmiştir. Optimum alümina katkısının kompozitlerin mekanik özelliklerine olumlu etkide bulunduğu belirtilmiştir.

Ayed ve çalışma ekibi [72], yaptıkları çalışmada TCP-Florapatit kompozitlerin iyi sinterlenebilirlik özellikle olduklarının, ancak hazırlanan kompozitlerin porozitelerinin yüksek, yoğunluklarının ve mekanik özelliklerinin düşük olduğunu tespit etmişlerdir. Yapılan çalışmada, mekanik özelliklerin düşük oluşunun porozite değerlerinin yüksek oluşundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Alümina katkısı ile birlikte 1300 °C sıcaklıkta sinterlenen numunelerin porozite değeri %13'ten %9'a düşerken, mekanik özelliklerde artış tespit edilmiştir.

Erkmen ve çalışma ekibinin [73], yapmış oldukları çalışmada EHA-PSZ kompozitler için ağ. %5 PSZ ilavesi ile 1200 °C sıcaklıkta sinterlenen numunelerin yoğunluk ve mekanik özelliklerinde artış gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmada CSHA-PSZ kompozitler, EHA-PSZ kompozitlere göre 1200 ve 1300 °C sinterleme sıcaklık değerlerinde daha düşük mekanik özelliklere sahip olduğu belirtilmiştir. Mekanik özelliklerdeki bu düşüş W ve CZO fazları ile ilişkilendirilmiştir.

Zhang ve çalışma ekibinin [74], yapmış oldukları çalışmada kompozit yapıların mekanik özelliklerindeki düşüşü, HA'nın dekompozisyonu sonucu açığa çıkan CaO fazının ZrO<sub>2</sub> fazı ile reaksiyonu sonucu oluşan CZO fazına ve yine HA'nın parçalanma reaksiyonu sonucu açığa çıkan W (TCP) fazıyla bağdaştırmışlardır.

Göller ve çalışma ekibi [76], Salman ve çalışma ekibi [81], Gündüz ve çalışma ekibi [79], Demirkol ve çalışma ekibi [80], yaptıkları çalışmalarda cam katksının mekanik özelliklere etkisine dair benzer sonuçlar elde etmişlerdir. Demirkol ve ekibinin yapmış oldukları çalışma hariç, bahsi geçen tüm bu çalışmalarda 1300 °C sinterleme sıcaklığına kadar artan sinterleme sıcaklıkları ile birlikte mekanik özelliklerde artış gözlemlenirken, 1300 °C sinterleme sıcaklığında mekanik özelliklerde ani bir düşüş gözlemlenmiştir. Aynı zamanda artan CIG oranıyla birlikte mekanik özelliklerde düşüş tespit edilmiştir. Demirkol ve ekibi, en iyi sonuçları 1300 °C sinterleme sıcaklığında elde etmişlerdir. Yapılan bu çalışmada da artan CIG oranı mekanik özellikleri olumsuz etkilemiştir. Mekanik özelliklerdeki bu düşüş oluşan W ve Sodyum içerikli camsı fazlarla ilişkilendirilmiştir.

Göller ve ekibi, yapılan literatür çalışmalarına dayanarak 1300 °C sinterleme sıcaklığının HA malzemesi için kritik bir sıcaklık değeri olduğunu belirtmişlerdir. Demirkol ve ekibi ağ. %10 CIG katkılı kompozitlerde SCS fazının daha belirgin olduğunu, oluşan bu fazın mekanik özellikleri olumsuz etkilediğinin tespit etmişlerdir. Salman ve ekibi, optimum cam katkısıyla elde edilen kompozit yapılarının sinterlenebilirliğinin yüksek ve mekanik özelliklerinin iyi olabileceğini belirtmişlerdir. Yüksek sıcaklıklarda yapılan sinterleme işlemi sonrasında yapıda meydana gelen camsı fazların kristalizasyonu mekanik özelliklerde ekstra bir düşüşe neden olduğunu ve cam katksının belli bir sınıрын üstünde olduğunda kristalizasyonun olumsuz etkisinin daha belirgin ve zararlı olduğunu belirtmişlerdir.

CIG katkılı HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve HA-ZrO<sub>2</sub> kompozitleri ile yapılan bu çalışmanın *in vitro* biyoaktivite deneyi öncesinde tüm sonuçları genel olarak değerlendirilmiştir. HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompozitleri kendi içerisinde değerlendirildiğinde, HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- ağ. %10 CIG katkılı kompozitler, daha küçük tane boyutuna sahiptir. Bu kompozitlerin porositeleri daha düşük, dolayısıyla yoğunluk değerleri de daha yüksektir. Her iki kompozit türünde de sinterleme sonucu oluşan W fazı kompozitlerin mekanik özelliklerini olumsuz etkilemiştir. Yapılan XRD analizi değerlendirildiğinde HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- ağ. %10 CIG içeren kompozitlerde 1300 °C sinterleme sıcaklığında yapıda SC-Si camısı fazı tespit edilmiştir. Ayrıca HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- ağ. %5 CIG içeren kompozitlerde W fazının XRD piklerinin daha belirgin ve yoğun olduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- ağ. %10 CIG katkılı kompozitlerin basma mukavemeti değerleri ve mikrosertlik değerleri daha yüksektir. Yapıda oluşan SC-Si camısı fazının herhangi bir olumsuz etkisi görülmemiştir.

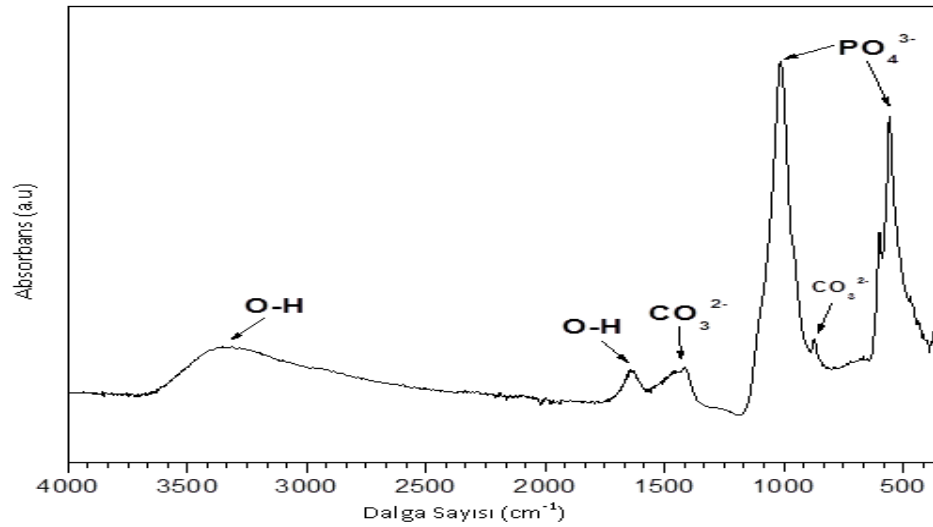
HA-ZrO<sub>2</sub> kompozitleri kendi içerisinde değerlendirildiğinde, HA-ZrO<sub>2</sub>- ağ. %5 CIG içeren kompozitlerin porositeleri düşük, yoğunlukları yüksektir. XRD analiz sonuçları değerlendirildiğinde görülmüştür ki mekanik özelliklere olumsuz etki yaratan W fazı, HA-ZrO<sub>2</sub>- ağ. %10 CIG katkılı kompozitlerde daha belirgin ve yoğundur. Her iki kompozit yapılarında da yine mekanik özelliklere olumsuz etkisi bilinen CZ fazı 1300 °C sinterleme sıcaklığında görülmezken, SC-Si camısı fazı bu sıcaklık değerinde her iki yapıda da tespit edilmiştir. HA-ZrO<sub>2</sub>- ağ. %10 CIG katkılı kompozitlerde bu fazlara ilaveten C-Si camısı fazı tespit edilmiştir. Mikroyapı resimlerinde de görüldüğü üzere bu kompozit türünün yapısında mikro kırıklar görülmüştür. HA-ZrO<sub>2</sub> kompozitlerinde 1300 °C sinterleme sıcaklığında oluşan Silisyum içeren camısı fazlar mekanik özelliklerde düşüğe neden olmuştur. Dolayısıyla, HA-ZrO<sub>2</sub>- ağ. %5 CIG katkılı kompozitin mekanik özellikleri daha iyidir.

Tüm kompozitler içerisinde en iyi özelliklere sahip olan kompozit HA-ZrO<sub>2</sub>- ağ. %5 CIG katkılı kompozittir. Bir sonraki bölümde mekanik özellikler bakımından daha iyi sonuçlar veren 1300 °C sıcaklıkta sinterlenen HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- ağ. % 10 CIG katkılı kompozit, 1200 °C sıcaklıkta sinterlenen HA-ZrO<sub>2</sub>- ağ. %5 CIG katkılı kompozit ve 1300 °C sıcaklıkta sinterlenen HA-ZrO<sub>2</sub>- ağ. %5 CIG katkılı kompozit yapıların *in vitro* biyoaktivite deneyi sonuçlarına yer verilmiştir.

#### 4.7 *In Vitro* Biyoaktivite Deneyi Sonuçları

CIG katkılı HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve HA-ZrO<sub>2</sub> kompozitlerden en iyi mekanik sonuçların elde edildiği numunelere *in vitro* biyoaktivite testi uygulanmıştır. 1 hafta, 2 hafta, 3 hafta ve 4 hafta süre ile vücut sıvısı (SBF) içerisinde bekletilen numunelerin SEM görüntüleri, XRD analizleri sonuçları ve ince film FTIR sonuçları kompozitlerin biyoaktivitesini belirlemek amacıyla incelenmiştir.

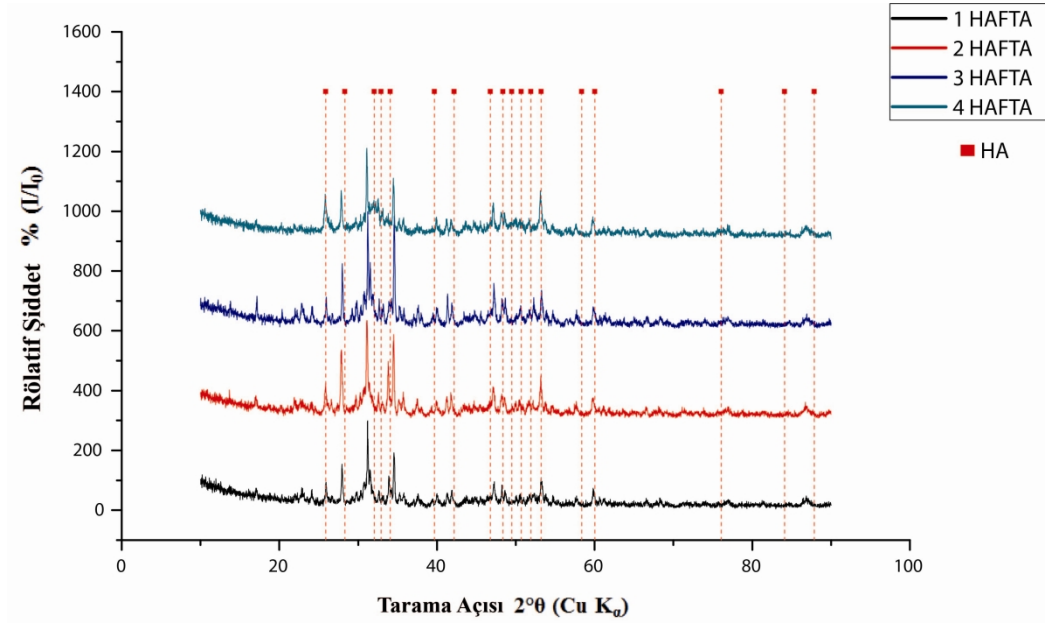
Kompozit numunelerin yüzeylerinde biriken tabakanın kimyasal bağ yapısını belirlemek amacıyla SBF testinin yapıldığı kaptaki biriken çökeltilerin ince film FTIR (TF-FTIR) analizleri yapılmıştır. Şekil 4.34'te kompozitin yüzeyinde oluşan tabakaya ait TF-FTIR sonucu verilmiştir.



Şekil 4.34 : Biyoaktivite deneyleri sırasında oluşan apatit kaplamaya ait TF-FTIR Spektrumu [18].

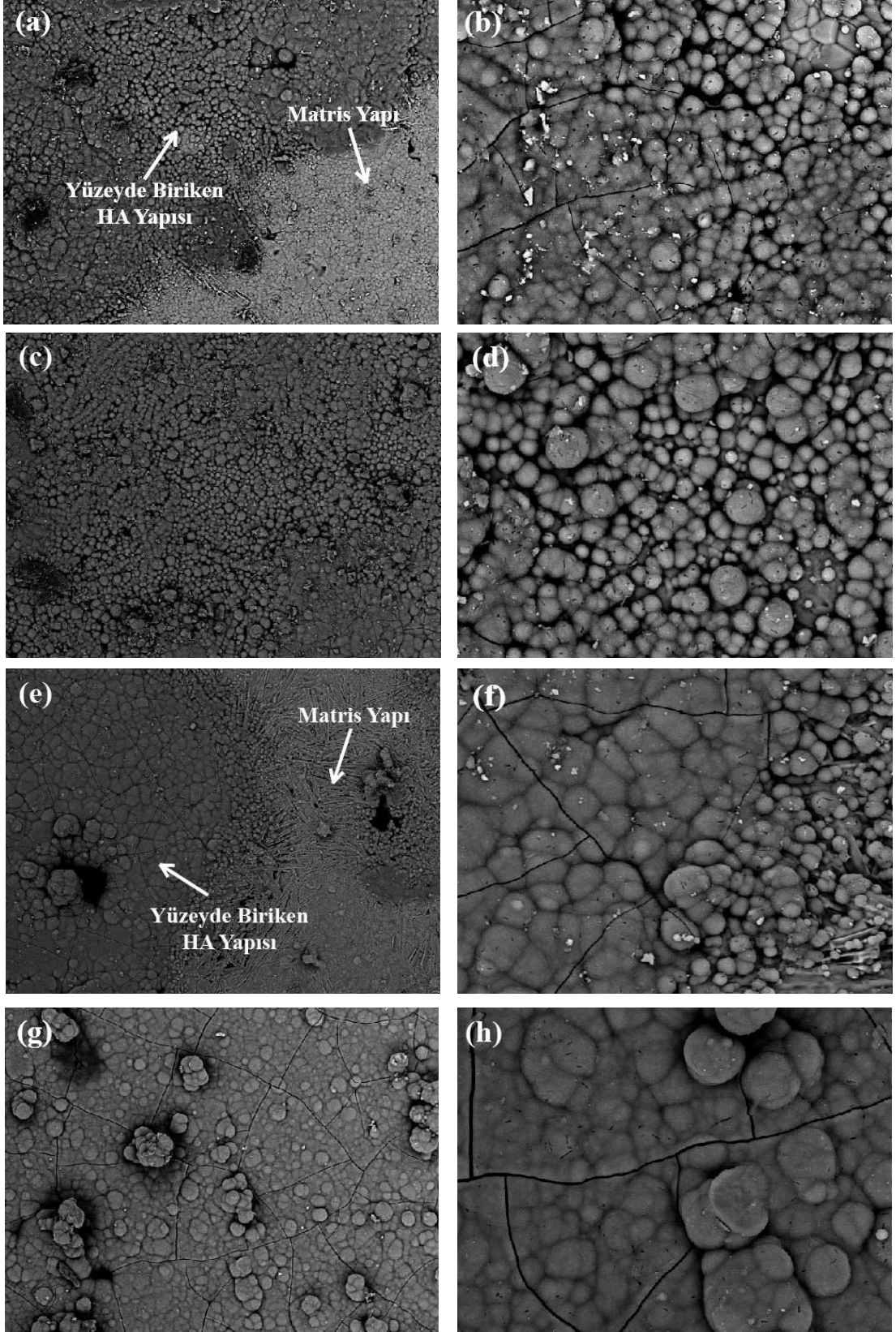
O-H gerinim moduna ait bir bant 3354 cm<sup>-1</sup> ve titreşim moduna ait bir pik 1657 cm<sup>-1</sup> değerlerinde elde edilmiştir. Sırasıyla 1041, 598 ve 557 cm<sup>-1</sup> bantları da **PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>** gruplarının varlığını göstermektedir. Karbonat grupları sırasıyla 1415, 1452 ve 872 cm<sup>-1</sup> bantlarında bulunmaktadır. Böylece, SBF içinde mineralleşerek meydana gelen katının karbonatlı kalsiyum fosfat (hidroksikarbonaapatit) yani “kemiğe benzer” apatit olduğu anlaşılmıştır [18].

1300 °C sıcaklıkta sinterlenen HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- ağ. %10 CIG katkılı numunelerin yüzeyinde biriken apatit morfolojisinin üzerinde SBF’de bekletme süresinin etkisini görebilmek amacıyla, numunelere XRD analizi yapılmış ve yüzeyler SEM incelenmiştir. 1 hafta, 2 hafta, 3 hafta ve 4 hafta SBF içerisinde bekletilen numunelerin XRD analiz sonuçları Şekil 4.35’de, SEM görüntüleri ise Şekil 4.36’da verilmiştir.



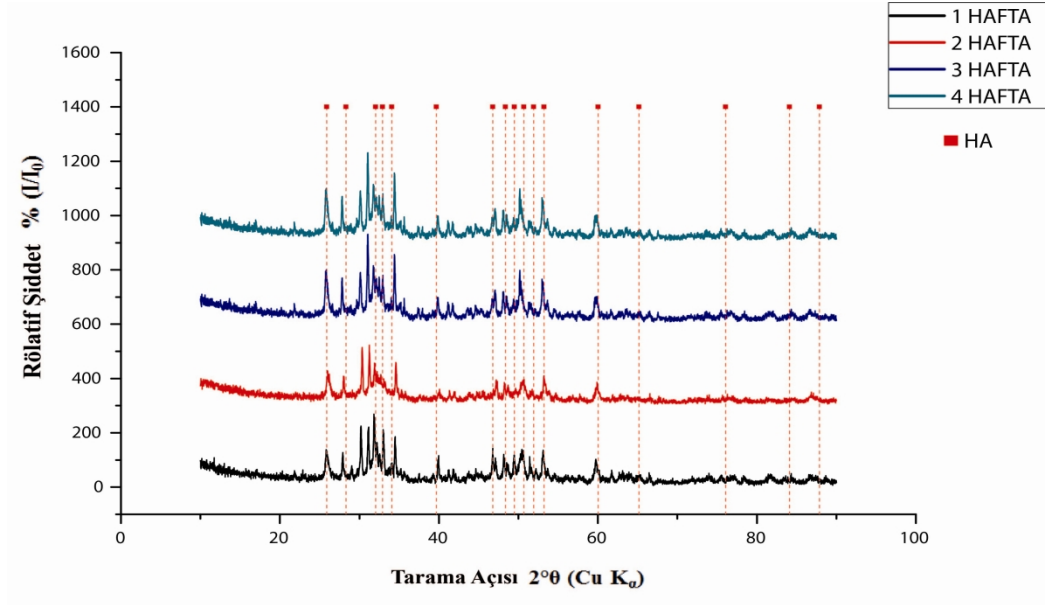
Şekil 4.35 : SBF’de bekletilmiş HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ağ. %10 CIG kompozite ait XRD grafiği.

Yapılan analiz ve incelemeler sonucunda ilk haftalardan itibaren apatit tabakasının oluştuğu belirlenmiştir. Numunelerin SBF içerisinde kalma süresi arttıkça oluşan apatit tabakasının yoğunluğu artmıştır. 3 haftanın sonunda apatit öbekleriyle birlikte matris yapının neredeyse tamamı apatit tabakasıyla kaplanmıştır.



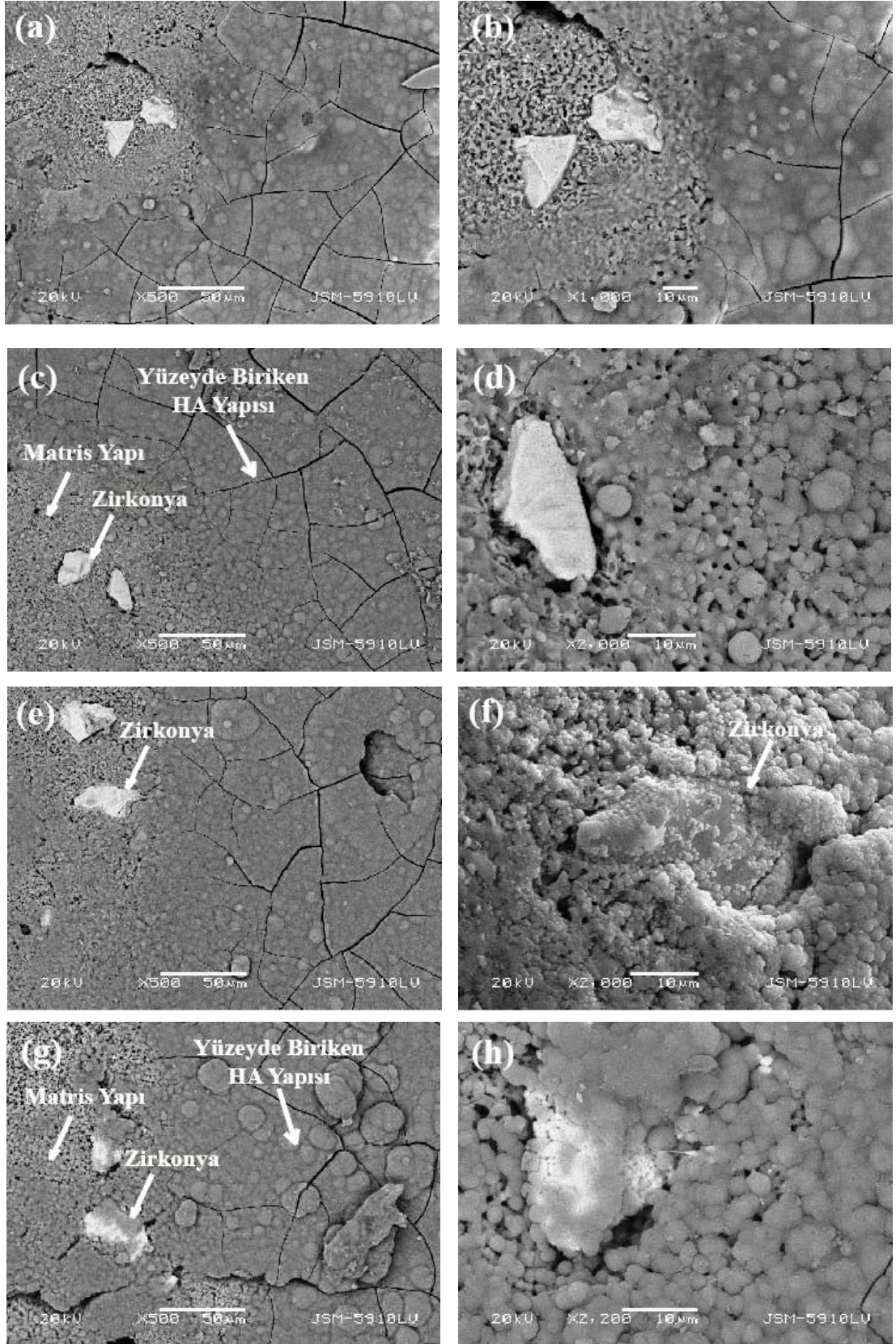
**Şekil 4.36 :** SBF içinde bekletilmiş HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ağ. %10 CIG katkılı numunelere ait SEM görüntüleri (a) 1 Hafta (H)-500x (b) 1 H-2000x (c) 2 H-500x (d) 2 H-2000x (e) 3 H-500x (f) 3 H-2000x (g) 4 H-500x (h) 4 H-2000x.

1200 °C sıcaklıkta sinterlenen HA-ZrO<sub>2</sub>- ağ. %5 CIG katkılı numunelerin yüzeyinde biriken apatit yapısı üzerinde SBF’de bekletme süresinin etkisini görebilmek amacıyla, numunelere XRD analizi yapılmış ve yüzeyler SEM ile incelenmiştir.1 hafta, 2 hafta, 3 hafta ve 4 hafta SBF içerisinde bekletilen numunelerin XRD analiz sonuçları Şekil 4.37’de, SEM görüntüleri ise Şekil 4.38’de verilmiştir.



Şekil 4.37 : 1200 °C sinterlenen SBF’de bekletilen HA-ZrO<sub>2</sub>-ağ. %5 CIG katkılı numunelere ait XRD grafiği.

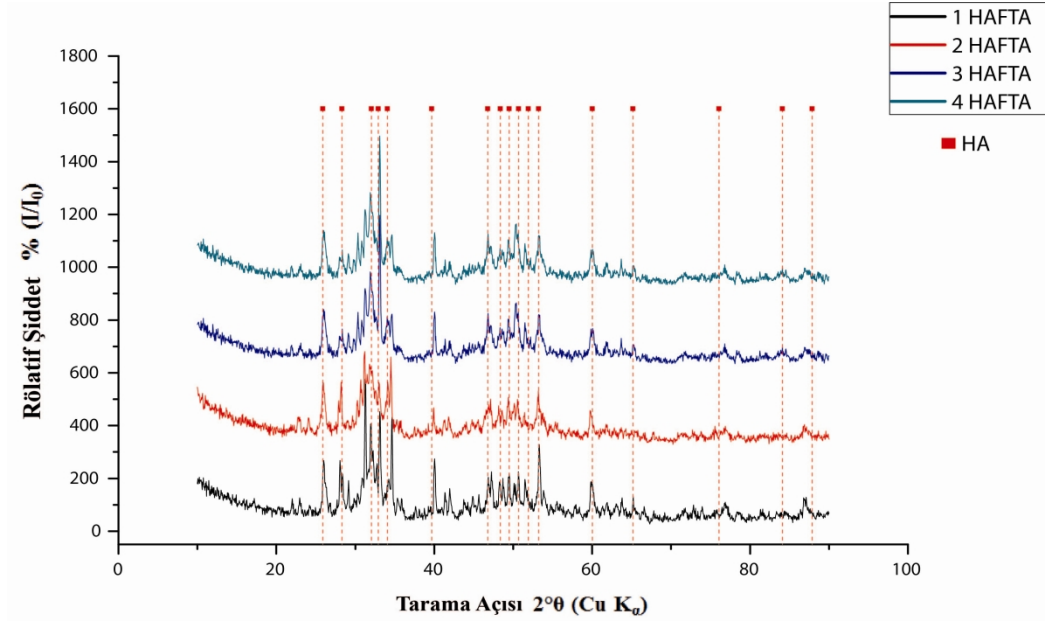
Yapılan analiz ve incelemeler sonucunda ilk haftalardan itibaren apatit tabakasının oluştuğu belirlenmiştir. Numunelerin SBF içerisinde kalma süresi arttıkça oluşan apatit tabakasının yoğunluğu artmıştır. İlk haftalarda yapı içerisinde varolan ZrO<sub>2</sub> tanelerinin yalnızca etrafında apatit birikmesi gözlemlenirken 3 haftanın sonunda ZrO<sub>2</sub> tanelerinin üzerinde de apatit öbeklenmeleri gözlemlenmiştir. 1200 °C sıcaklıkta sinterlenen HA-ZrO<sub>2</sub>- ağ.%5 CIG katkılı kompozitlerde HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- ağ. %10 CIG içeren kompozitlere göre daha yoğun apatit oluşumu gözlemlenmiştir.



**Şekil 4.38 :** 1200 °C sıcaklıkta sinterlenen SBF’de bekletilmiş HA-ZrO<sub>2</sub>-ağ. %5 CIG katkıli numunelere ait SEM görüntüleri (a) 1H-500x (b) 1H-1000x (c) 2H-500x (d) 2H-2000x (e) 3H-500x (f) 3H- 2000x (g) 4H- 500x (h) 4H- 2000x.

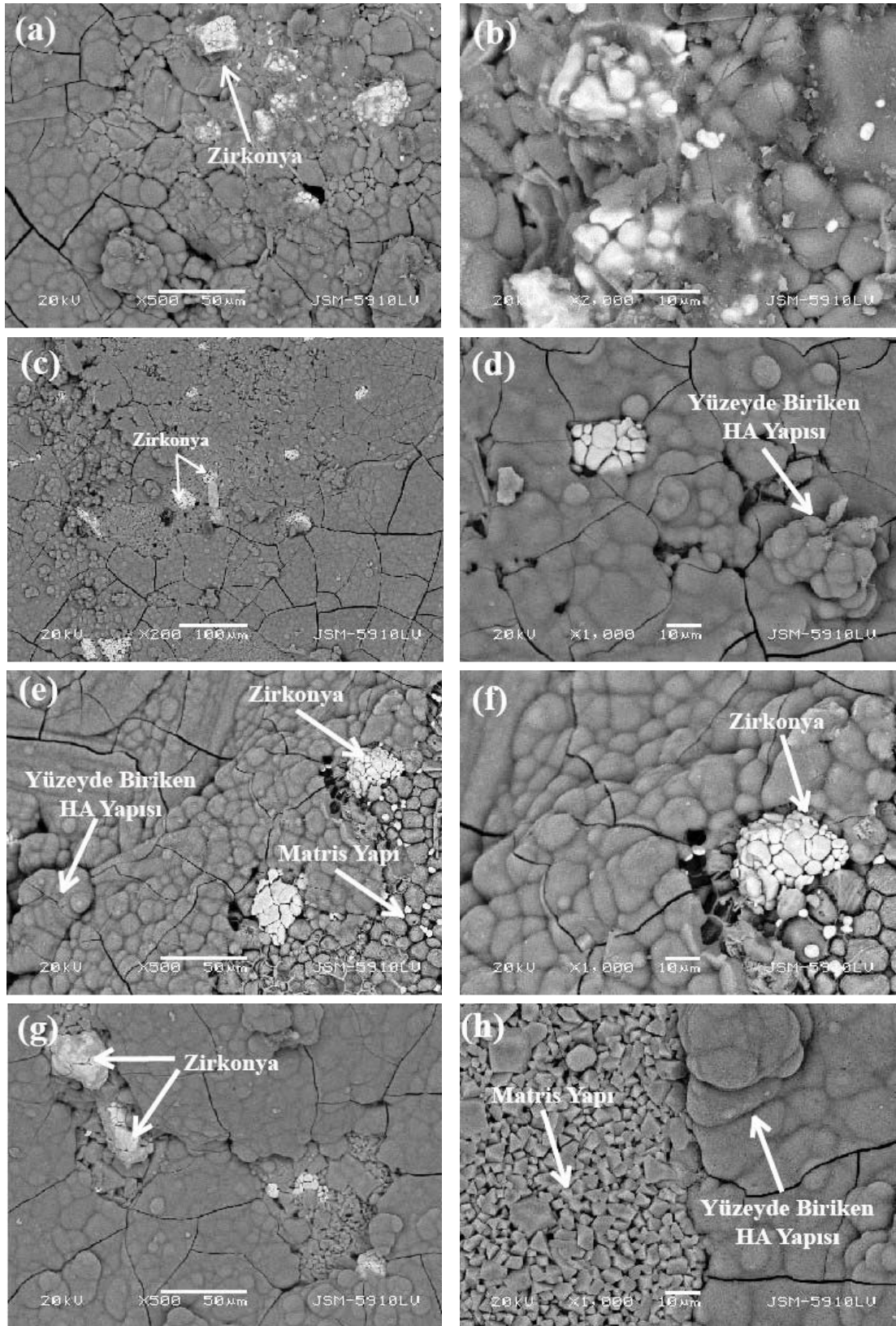


1300 °C sıcaklıkta sinterlenen HA-ZrO<sub>2</sub>- ağı. %5 CIG katkılı numunelerin yüzeyinde biriken apatit yapısı üzerinde SBF’de bekletme süresinin etkisini görebilmek amacıyla, numunelere XRD analizi yapılmış ve yüzeyler SEM ile incelenmiştir. 1 hafta, 2 hafta, 3 hafta ve 4 hafta SBF içerisinde bekletilen numunelerin XRD analiz sonuçları Şekil 4.39’da, SEM görüntüleri ise Şekil 4.40’da verilmiştir.



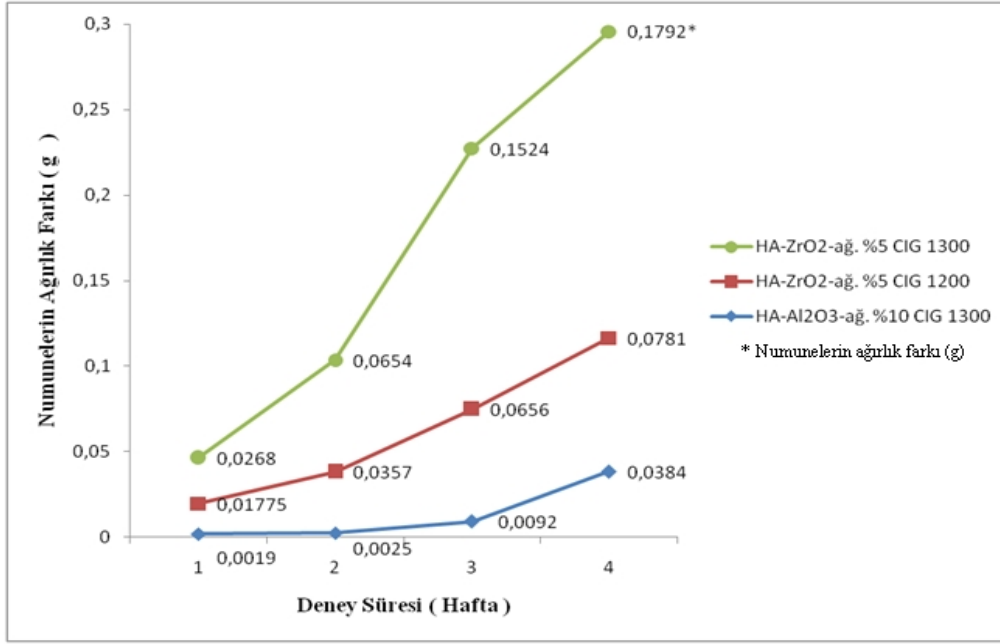
**Şekil 4.39** : 1300 °C sinterlenen SBF’de bekletilen HA-ZrO<sub>2</sub>- ağı. %5 CIG katkılı numunelere ait XRD grafiği

Yapılan analiz ve incelemeler sonucunda ilk haftalardan itibaren numune yüzeylerinde yoğun apatit tabakasının oluştuğu belirlenmiştir. İlk haftalardan itibaren üzüm salkımı şeklinde apatit öbekleri oluşmuştur ve yapı içerisinde varolan ZrO<sub>2</sub> tanelerinin üzerinde de apatit çekirdeklenmesi gözlemlenmiştir. Numunelerde ilk haftalardan itibaren apatit öbekleriyle birlikte matris yapının neredeyse tamamı apatit tabakasıyla kaplanmıştır.



**Şekil 4.40 :** 1300 °C sıcaklıkta sinterlenen SBF’de bekletilen HA-ZrO<sub>2</sub>-ağ.%5 CIG katkıli numunelerin SEM görüntüleri (a)1H-500x (b) 1H 2000x (c) 2H-200x (d) 2H-1000x (e) 3H-500x (f) 3H-1000x (g) 4H-500x (h) 4H-1000.

Tüm kompozitlerde artan SBF içerisinde bekleme süresiyle artan apatit oluşumu gözlemlenmiştir. XRD analizi ve SEM görüntüleri incelendiğinde HA-ZrO<sub>2</sub>-ağ. %5 CIG katkılı kompozitlerin tüm kompozitler içerisinde bir haftada apatit oluşumunun en hızlı olduğu numuneler olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.41 incelendiğinde en iyi biyoaktivite sonuçlarını 1300 °C sıcaklıkta sinterlenen HA-ZrO<sub>2</sub>-ağ. %5 CIG katkılı kompozitlerde tespit edilmiştir.



Şekil 4.41 : Numunelerin ağırlık farkının haftalara göre değişimi.

Bu çalışma sonucunda, HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompozit türünün biyoaktivite ve mekanik özelliklerinin HA-ZrO<sub>2</sub> kompozit türüne göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir. 1300 °C sıcaklıkta sinterlenen HA-ZrO<sub>2</sub>- ağ. %5 CIG katkılı numunelerin iyi derecede biyoaktivite özelliğine sahip olduğu ancak bunun yanında düşük mekanik özelliklere sahip olduğu ortaya konmuştur. 1200 °C sıcaklıkta sinterlenen HA-ZrO<sub>2</sub>- ağ. %5 CIG katkılı numunelerin en iyi mekanik özelliklere sahip olmasının yanı sıra iyi derecede biyoaktivite özelliklerine sahip olduğu ortaya konmuştur.



## 5. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada hidroksiapatit- alümina ve hidroksiapatit-zirkonya tozlarına ağ. %5 ve %10 oranlarında CIG katılarak kompozitler üretilmiştir. Üretilen bu kompozitlerin fiziksel, mekanik, mikroyapısal ve biyoaktivite özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

Hazırlanan kompozitlerin ortalama tane boyutları incelendiğinde, tüm kompozitlerin ortalama tane boyutlarının 10 µm altı olduğu belirlenmiştir.

Su emme testi sonucu elde edilen verilerle hesaplanan yoğunluk değerleri, kompozitlerin teorik yoğunluk değerlerinin altındadır. Kompozitlerin teorik yoğunlukları +3 iken, hesaplanan yoğunluk değerleri +2'dir. Artan sinterleme sıcaklığı ile birlikte kompozitlerin yoğunlukları artarken paralel olarak porozite değerleri de azalmaktadır. En düşük porozite değeri 1300 °C sinterleme sıcaklığında HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ağ. %5 CIG kompozitinde tespit edilmiştir. En yüksek relatif yoğunluk değeri 1300 °C sinterleme sıcaklığında HA-ZrO<sub>2</sub>-ağ. %5 CIG kompozitinde tespit edilmiştir.

Sinterleme sıcaklıklarının artırılmasıyla beraber yapıda dekompozisyonun dolaylı β-TCP (W) ve sodyum içerikli camsı fazlar oluşmuştur. Bu fazların sinterleme sıcaklığının artırılmasıyla beraber miktarlarında artış görülmüştür.

HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve HA-ZrO<sub>2</sub> kompozit yapıları mikroyapı olarak karşılaştırıldığında, artan CIG katkısının HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve HA-ZrO<sub>2</sub> kompozitlerinin mikroyapılarına etkisi farklı olduğu tespit edilmiştir. HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompozitlerinde artan CIG oranı ile yapıda porozite azalır, yapı düzeldikçe HA-ZrO<sub>2</sub> kompozitlerinde artan CIG katkısı tam ters etki yaratmıştır. Artan CIG oranıyla birlikte porozite artarken yapıda kırılmalar

gözlemlenmiştir. Her iki kompozit tipinde de artan sinterleme sıcaklığı ve artan CIG oranıyla birlikte tane büyümesi meydana gelmiştir.

Basma mukavemeti sonuçları incelendiğinde; en düşük basma mukavemeti değeri (16,42 MPa) 1300 °C sıcaklıkta sinterlenen HA-ZrO<sub>2</sub>- ağ. %10 CIG içeren kompozite ait iken en yüksek basma mukavemeti değeri (75,22 MPa) 1200 °C sıcaklıkta sinterlenen HA-ZrO<sub>2</sub>- ağ. % 5 CIG içeren kompozite aittir.

HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompozitlerinde 1200 ve 1300 °C sıcaklıklarda artan cam oranı ile birlikte mikrosertlik değerlerinde artış gözlemlenmiştir. HA-ZrO<sub>2</sub> kompozitlerinde, %5 CIG katkılı numunelerde 1200 ve 1300 °C sinterleme sıcaklıklarında mikrosertlik değerlerinde artış gözlemlenirken, %10 CIG katkılı numunelerde 1300 °C sıcaklık değerine kadar mikrosertlik değerlerinde artış gözlemlenirken 1300 °C sıcaklıkta mikrosertlik değerinde düşüş gözlemlenmiştir. Tüm kompozitler içerisinde en yüksek sertlik değerleri (382,49 HV) 1300 °C sıcaklıkta sinterlenen HA-ZrO<sub>2</sub>- ağ. %5 CIG katkılı kompozitlere aittir.

1300 °C sıcaklıkta sinterlenen HA-ZrO<sub>2</sub>- ağ. %5 CIG katkılı numunelerin iyi derecede biyoaktivite özelliğine sahip olduğu ancak bunun yanında düşük mekanik özelliklere sahip olduğu ortaya konmuştur. 1200 °C sıcaklıkta sinterlenen HA-ZrO<sub>2</sub>- ağ. %5 CIG katkılı numunelerin en iyi mekanik özelliklere sahip olmasının yanı sıra iyi derecede biyoaktivite özelliklerine sahip olduğu ortaya konmuştur.

Biyocam takviyeli hidroksiapatit kompozitlerinin yapay vücut sıvısı içerisinde bekletilmeleriyle numune yüzeylerinde apatit tabakası gelişimi gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlar hidroksiapatite takviye edilen biyocamın, kompozit malzemenin biyoaktivitesini iyi yönde geliştirerek yapay vücut sıvısına daldırılan numunelerin ilk haftadan itibaren yüzeyinde apatit tabakası elde edilebileceğini göstermiştir. Uzun bekletme zamanlarında ise (2 hafta, 4 hafta) apatit tabakasının yoğunluğunun arttığı gözlemlenmiştir.

Bu alışma sonucunda, Bu alışma sonucunda, optimum cam katkısının kompozitlerin biyoaktifliğini olumlu yönde etkilediği ve HA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompozit türünün biyoaktivite ve mekanik zelliklerinin HA-ZrO<sub>2</sub> kompozit türüne göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Yapılan çalışmada en ideal kompozit türü olarak 1200 °C sinterlenen HA-ZrO<sub>2</sub>- ağ. %5 CIG katkılı kompozit seçilmiştir.





## KAYNAKLAR

- [1] **Özmen, M.** (2012). *Hidroksiapatit Zirkonya Kompozitlerin Üretimi ve Karakterizasyonu* (yüksek lisans tezi). Adres: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/>
- [2] **Ratner, B., Hoffman, A.S., Schoen, F.J., Lemon, E.J.** (2004). An Introduction to Materials in Medicine.
- [3] **Altuncu, E. ve Ustel, F.** (2012). Medikal Kaplamalar ve Teknolojik Beklentiler. *TMMOB Metalurji Dergisi*, 164.
- [4] **Pasinli, A.** (2004). Biyomedikal Uygulamalarda Kullanılan Biyomalzemeler. *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 4, 25-34.
- [5] **Yelten, A.** (2010). *Sol-Jel Yöntemi İle Üretilmiş Alümina-Bovine Hidroksiapatit (BHA) Kompozitlerinin Özellikleri ve Karakterizasyonu* (yüksek lisans tezi). Adres: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/>
- [6] **Cengiz, B.** (2007). *Hidroksiapatit Nanoparçacıkların Sentezi* (yüksek lisans tezi). Adres: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/>
- [7] **Ramakrishna, S., Huang, Z. M., Kumar, G. V., Batchelor, A. W., Mayer, J.** (2004). An Introduction to Biocomposites-Series on Biomaterials and Bioengineering. *Imperial College Press, 1-15*, 18-32.
- [8] **Erkan, M.E.** (2005). *Biyoaktif Seramik Katkılı Kemik Çimentosunun Mekanik Özelliklerinin Araştırılması* (yüksek lisans tezi). Adres: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/>
- [9] **Metin, N.** (2013). *Organik Hidroksiapatit Tozlarının Sinterlenmesi ve Karakterizasyonu* (yüksek lisans tezi). Adres: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/>
- [10] **Billotte, W.G.** (2000). Ceramic Biomaterials, *The Biomedical Engineering Handbook*.
- [11] **Ma, J., Wong, H., Kong, L.B., Peng, K.W.** (2003). Biomimetic Processing of Nanocrystallite Bioactive Apatite Coating on Titanium. *Nanotechnology*, 14, 619-623.
- [12] **Demirkıran, H.** (2003). *Biyocam Takviyeli Hidroksiapatit Kompozitlerin Geliştirilmesi* (yüksek lisans tezi).
- [13] **Toykan, D.** (2003). *Biyomedikal Uygulamalar için Titanyum ile Takviye Edilmiş Hidroksiapatit Kompozitlerinin Geliştirilmesi* (yüksek lisans tezi).

- [14] **Hench L.L. ve Jones J.R.** (2005). *Biomaterials, Artificial Organs, Tissue Engineering*.
- [15] **Muhaffel, F.** (2010). *Mikro Ark Yöntemiyle Titanyum Esaslı İmplantların Yüzey Özelliklerinin Geliştirilmesi* (yüksek lisans tezi).
- [16] **Başar, H.M.** (2006). *Organik Kökenli Doğal Absorbanlarla Kontrollü İlaç Salınımı* (yüksek lisans tezi).
- [17] **Rather, B.D. ve Hoffman A.S.** (1996). *Biomaterials Science-An Introduction to Materials in Medicine* 2<sup>nd</sup> ed., San Diego, USA: Academic Press.
- [18] **Demirkol, N.** (2013). *Koyun Hidroksiapatit Esaslı Kompozitlerin Üretimi ve Karakterizasyonu* (doktora tezi).
- [19] **Kıyıcı, İ.A.** (2011). *Plazma Püskürtme Yöntemiyle Üretilen Hidroksiapatit-Cam Kompozit Kaplamaların Karakterizasyonu* (yüksek lisans tezi). Adres: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/>
- [20] **Paital, S.R. ve Dahotre, N.B.** (2009). Calcium phosphate coatings for bio-implant applications: Materials, performance factors, and methodologies. *Materials Science and Engineering*, **R66**, 1-70.
- [21] **Yazıcı, T.** (2003). *Plazma Sprey Yöntemiyle Üretilmiş Biyocam Kaplamaların Karakterizasyonu* (yüksek lisans tezi).
- [22] **Gümüşderelioğlu, M.** (2002). Yeni Ufuklara: Biyomalzemeler, TÜBİTAK Bilim ve Teknik Dergisi Eki, Ankara.
- [23] **Bhattacharya, A.** (2000). Radiation and Industrial Polymers. *Polymer Science*, **25**, 371-401.
- [24] **Gladius L.** (2001). Properties of Crosslinked Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene. *Biomaterials*, **22**, 371-401.
- [25] **Ramakrishna S.** (2001). Biomedical Applications of Polymer-Composite Materials. *Composite Science and Tech.*, **61**, 1189-1224.
- [26] **Park, J. B. ve Kim, Y. K.** (2003 ). *Biomaterials: Principles and Applications*. BocaRaton, Florida, USA, CRC Press LLC.
- [27] **Gören, Ş., Gökbayrak, H., Altıntaş, S.** (2004). Production of Hydroxylapatite From Animal Bone. *Key Engineering Materials*, **264-268**, 1949-1952.
- [28] **Ulçay, Y., Akyol, M., Gemci, R.** (2002). Polimer Esaslı Lif Takviyeli Kompozit Malzemelerin Arabirim Mukavemeti Üzerine Farklı Kür Metotlarının Etkisinin İncelenmesi. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi*, Cilt 7, Sayı 1, 93-116.
- [29] **Hench, L.L.** (1991). Bioceramics: From Concept to Clinic. *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 1487-1510.
- [30] **Chevalier, J.** (2009). Ceramics for Medical Applications. *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 1487-1510.
- [31] **Köseoğlu, N.C.** (2009). *Hidroksiapatit/ Biyoaktif Cam İnce Filmlerinin Üretilmesi ve in vitro Davranışlarının İncelenmesi* (yüksek lisans tezi).

- [32] **Van't Hoen, C., Rheinberger, V., Höland, W., Apel, E.** (2007). Crystallization of Oxyapatite in Glass-Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, **27**, 1579-1584.
- [33] **Shirtliff, V.J. ve Hench, L.L.** (2003). Bioactive Materials for Tissue Engineering, Regeneration and Repair *J. Mater. Sci.*, **38**, 4697-4707.
- [34] **Black, J.** (1984). Systemic Effects of Biomaterials, *Biomaterials*, **5**, 11-18.
- [35] **Çiftçioğlu, R.** (2000). *The Preparation and Characterization of Hydroxyapatite Bioceramic Implant Material* (yüksek lisans tezi). Adres: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/>
- [36] **Kaygılı, Ö.** (2011). *Sol-Jel Metodu ile Üretilen Hidroksiapatit Esaslı Biyoseramik Malzemelerin Mikroyapı ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi* (doktora tezi).
- [37] **Regi, M. V.** (2001). Ceramics for Medical Applications. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 97-108.
- [38] **De Aza, P. N., De Aza A. H., De Aza, S.** (2005). Crystalline Bioceramic Materials. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, **44**, 135-145.
- [39] **Best, S. M., Porter, A. E., Thian, E. S., Huang, J.** (2008). Bioceramics: Past, Present and for the Future, *Journal of the European Ceramic Society*, **28**, 1319-1327.
- [40] **Ekinci, V. Ş.** (2007). *Alümina Takviyeli Alüminyum Matrisli Kompozit Malzeme Üretimi ve Mekanik Özelliklerinin Araştırılması* (yüksek lisans tezi). Adres: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/>
- [41] **Piconi, C., Maccauro, G., Muratori, F., Brach Del Prever, E.** (2003). Alumina and Zirconia Ceramics in Joint Replacements. *Journal of Applied Biomaterials & Biomechanics*, **1**, 19-32.
- [42] **Nofz, M., Dorfel, I., Sojref, R.** (2007). Microstructure of Sol-Gel Derived Corundum Containing Coatings, *Thin Solid Films*, **515**, 7145-7154.
- [43] **Thamaraiselvi, T. V. ve Rajeswari, S.** (2004). Biological Evaluation of Bioceramic Materials-A Review, *Trends Biomater. Artif. Organs*, **18**, 9-17.
- [44] **Onaran, K.** (2009). *Malzeme Bilimi*, Bilim Teknik Yayınevi, İstanbul, 38.
- [45] **Yılmaz, S.** (1992), *Alümina İçeren Seramik Kompozitlerin Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi* (yüksek lisans tezi). Adres: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/>
- [46] **Manicone, P.F., Iommetti, P.R., Raffaelli, L.** (2007) . An Overview of Zirconia Ceramics: Basic Properties and Clinical Applications. *Journal of Dentistry*, **35**, 819–826.

- [47] **Liu, X.M. ve Yan, Z.F.** (2006). Phase Transformation of Nanosized Zirconia. *Journal of Structural Chemistry*, **25**, 424–432.
- [48] **Heimann, R. B.** (2002). Materials Science of Crystalline Bioceramics: A Review of Basic Properties and Applications. *Chiang Mai University Journal*, **1**, 23-46.
- [49] **Vagkopoulou, T., Koutayas, S.O., Koidis, P., Strub, J.R.** (2009). Zirconia in Dentistry: Part 1. Discovering The Nature of an Upcoming Bioceramic. *The European Journal of Esthetic Dentistry*, **4**, 130–151.
- [50] **Munoz, J., Balmori, H., Iga, T., Schneider, G., Jaramillo, D.** (2003) Mechanical Properties and Low Temperature Aging of Tetragonal Zirconia Polycrystals Processed by Hot Isostatic Pressing. *Journal of Materials*, **18**, 2415–2426.
- [51] **Evis, Z.** (2007). Reactions in Hydroxyapatite–Zirconia Composites. *Ceramics International*, **33**, 987–991.
- [52] **Kmita, A.R., Slosarczyk, A., Pazskiewicz, Z., Paluszkiewicz, C.** (2004). Phase Stability of Hydroxyapatite–Zirconia (HAp–ZrO<sub>2</sub>) Composites for Bone Replacement. *Journal of Molecular Structure*, **704**, 333–340.
- [53] **Aykul, A.** (2013). *Hidroksiapatit ve Yarı Kararlı Zirkonya Kompozitlerine İttriyum Florür (YF3) İlavesinin İçyapı ve Mekanik Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi* (yüksek lisans tezi).
- [54] **Pria, P. D.** (2007). Evolution and New Application of the Alumina Ceramics in Joint Replacement. *Eur J Orthop Surg Traumatol*, **17**, 253-256.
- [55] **Daculsi, G., Le Geros, R.Z. ve Devdon, C.** (1990). Scanning and Transmission Electron Microscopy, and Electron Probe Analysis of the Interface Between Implants and Host Bone: Osseocoalescence versus Osseointegration, *Scanning Microsc*, **4**, 309-314.
- [56] **Larry, L., Wilson, H.J.** (1993). An Introduction to Bioceramics. *World Scientific Publishing Co.*, **1-25**, 139-189.
- [57] **Orlovskii V. P., Komlev V. S., Barinov S. M.,** (2002). Hydroxyapatite and Hydroxyapatite-Based Ceramics. *Inorganic Materials*, **38**, 973–984.
- [58] **İpekoğlu, M., Gören, Ş., İpek, M., Gümüspala, S., Altuntaş, S.** (2003). *Hidroksiapatit Üretiminde Farklı Yöntemlerin Karşılaştırılması* (yüksek lisans tezi).
- [59] **Brown, P. W. ve Constantz B.** (1994). Hydroxyapatite and Related Materials. *CRC Press*, **3**, 45.
- [60] **Ooi C.Y., Hamdi, M., Ramesh, S.** (2007). Properties of Hydroxyapatite Produced by Annealing of Bovine Bone. *Ceramics International*, **33**, 1171–1177.

- [61] **Carter, B.C. ve Norton, G.M.** (2007). *Ceramic Materials Science and Engineering*, Part VII, New York: Springer Science-Business Media, LLC.
- [62] **Oktar, F. N., Göller, G., Heybeli, N., Varol, R.** (2002). İnsan Dişi Kullanılarak Gözenekli Biyoseramik Üretimi, *Deneysel araştırma*, **13**, 99-104.
- [63] **Shackelford, J.F.** (1999). Bioceramics-An Historical Perspective, *Materials Science Forum*, **293**, 1-4.
- [64] **Hasret, E.** (2010), *Hidroksiapatit Sentezi, Karakterizasyonu ve Adsorban Özelliğinin İncelenmesi* (yüksek lisans tezi). Adres: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/>
- [65] **Wei, M., Ruys, A.J., Milthorpe, M.K., Sorrell, C.C.** (2005). Precipitation of Hydroxyapatite Nanoparticles: Effects of Precipitation Method on Electrophoretic Deposition. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **16**, 319-324.
- [66] **Sanosh, K.P., Chu, M.C., Balakrishnan, A., Kim, T.N., Cho, S.J.** (2009). Preparation and Characterization of Nano-Hydroxyapatite Powder Using Sol – Gel Technique. *Bulletin of Material Science*, **32**, 465-470.
- [67] **Liu, J., Ye, X., Wang, H., Zhu, M., Wang, B., Yan, H.** (2003). The Influence of Ph and Temperature on Morphology of Hydroxyapatite Synthesized by Hydrothermal Method. *Ceramics International*, **29**, 629-633.
- [68] **Sinha, A., Ingle, A., Munim, K. R., Vaidya, S. N., Sharma, B. P., Bhisey, A. N.** (2001). Development of Calcium Phosphate Based Bioceramics. *Bull. Mater. Sci. Indian Academy of Sciences*, **24**, 653-657.
- [69] **Jones, J.R.** (2013). A Review of Bioactive Glass- from Hench to Hybrids, **9**, 4457-4486.
- [70] **Nath, S., Biswas, K., Wang, K., Bordia, R.K., Basu, B.** (2010). Sintering, Phase Stability, and Properties of Calcium Phosphate-Mullite Composites. *J. Am. Ceram. Soc.*, **93**, 1639-1649.
- [71] **Xihua, Z., Changxia, L., Musen, L., Yunqiang, R., Junlang, S.** (2009). Fabrication of Hydroxyapatite/Diopside/Alumina Composites by Hot-Press Sintering Process. *Ceramics International*, **35**, 1969-1973.
- [72] **Ayed, F.B. ve Bouaziz, J.** (2008). Sintering of Tricalcium Phosphate-Fluorapatite Composites by Addition of Alumina. *Ceramics International*, **34**, 1885-1892.
- [73] **Erkmen, Z.E., Genç, Y., Oktar, F.N.** (2007). Microstructural and Mechanical Properties of Hydroxyapatite-Zirconia Composites. *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, 2885-2892.

- [74] **Zhang, J., Iwasa, M., Kotobuki, N., Tanaka, T., Hirose, M., Ohgushi, H., Jiang, D.** (2006). Fabrication of Hydroxyapatite-Zirconia Composites for Orthopedic Applications. *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 11,3348-3355.
- [75] **Silva, V.V., Lameiras, F.S., Domingues, R.Z.** (2001). Microstructural and Mechanical Study of Zirconia-Hydroxyapatite (ZH) Composite Ceramics for Biomedical Applications. *Composites Science and Technology*, **61**,301-310.
- [76] **Göller, G., Ohtar, F.N., Demirkıran, H., Demirkesen, E.** (2003). Sintering Effects on Mechanical Properties of Bioglass Reinforced Hydroxyapatite Composites. *Key Engineering Materials*, **240-242**, 939-942.
- [77] **Ohtar, F.N., Agathopoulos, S., Özyeğin, L.S., Gündüz, O., Demirkol, N., Bozkurt, Y., Salman, S.** (2007). Mechanical Properties of Bovine Hydroxyapatite (BHA) Composites Doped with SiO<sub>2</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and ZrO<sub>2</sub>. *J Mater Sci: Mater Med*, **18**, 2137-2143.
- [78] **Göller, G. ve Ohtar, F.N.** (2002). Sintering Effects on Mechanical Properties of Biologically Derived Dentine Hydroxyapatite. *Materials Letters*, **56**, 142-147.
- [79] **Gündüz, O., Ahmaz, Z., Ekren, N., Agathopoulos, S., Salman, S., Ohtar, F.N.** (2009). Reinforcing of Biologically Derived Apatite with Commercial Inert Glass. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*,**22**,407-419
- [80] **Demirkol, N., Ohtar, F.N., Kayalı, E.S.** (2013). Influence of Commercial Inert Glass Addition on the Mechanical Properties of Commercial Synthetic Hydroxyapatite. *Acta Physica Polonica A*, **123**, 427-429.
- [81] **Salman, S., Ohtar, F.N., Gündüz, O., Agathopoulos, S., Öveçoğlu, M.L., Kayalı, E.S.** (2007). Sintering Effect on Mechanical Properties of Composites Made of Bovine Hydroxyapatite (BHA) and Commercial Inert Glass (CIG). *Key Engineering Materials*, **330-332**, 189-192.
- [82] **Çetiner, B.N. ve Erkmen, Z.E.** (2012) Production and Characterization of Bioglass-Titania Reinforced Hydroxyapatite Composite. *Key Engineering Materials*, **493-494**, 566-571.
- [83] **Silva, M.H.P., Lemos, A.F., Ferreira, J.M.F., Santos, J.D.** (2003). Mechanical Characterisation of Porous Glass Reinforced Hydroxyapatite Ceramics-Bonelike®. *Materials Research*, **6,3**, 321-325.
- [84] **British Standard Non-Metallic Materials for Surgical Implants.** Part 2  
Specification for ceramic materials based on alumina, BS 7253: Part 2: 1990 ISO 6474-1981.
- [85] **Kokubo, T. ve Takadama, H.** (2006). How Useful is SBF in Predicting in Vivo Bone Bioactivity? *Biomaterials*, **27**, 2907-2915.
- [86] **Kokubo, T.** (1990). Bioactive Glass Ceramics: Properties and Applications. *Biomaterials*, **12**, 155-163.

[87] **Teker, D.** (2010). *Hidrotermal Ön-İşlem Yapılmış Titanyum Yüzeyinin Yapay Vücut Sıvısı (SBF) Yardımıyla Apatit Mineraliyle Kaplanması* (yüksek lisans tezi).





## ÖZGEÇMİŞ



**Ad Soyad:** Berrak BULUT

**Doğum Yeri ve Tarihi:** İstanbul/ 03.02.1988

**E-Posta:** bebulut@itu.edu.tr

**Lisans:** Yıldız Teknik Üniversitesi  
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği (2007-2011)

Anadolu Üniversitesi  
İşletme Bölümü (2009-2013)

### **Konferans/Kongre/Sempozyum/Çalıştay Katılımları:**

- INTERM 2013, International Multidisciplinary Microscopy Congress, 10-13 Ekim 2013, Katılımcı, Antalya, Türkiye.

- APMAS 2014, Advances in Applied Physics and Materials Science Congress, 24-27 Nisan 2014, Katılımcı, Fethiye, Türkiye.

### **Tezden Çıkan Yayınlar/Bildiriler:**

- **Bulut B.**, Demirkol N., Erkmen Z.E., Kayalı E.S., "Comparison of Microstructural and Mechanical Properties of Hydroxyapatite-ZrO<sub>2</sub> Composites with Commercial Inert Glass Addition", E.K.Polychroniadis et. al. (eds.), International Multidisciplinary Microscopy Congress, Springer Proceedings in Physics 154, pp 241-246 , International Multidisciplinary Congress, InterM 2013, (2014).

- **Bulut B.**, Demirkol N., Erkmen Z.E., Kayalı E.S., "Comparison of Microstructural and Mechanical Properties of Hydroxyapatite-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composites with Commercial Inert Glass Addition", The International Advances In Applied Physics and Materials Science Congress, APMAS 2014.





