

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ



**HİDROKSİAPATİT PARTİKÜLLERİ İÇEREN ALKALİ SİLİKATLARDAKİ
KARIŞIK ALKALİ ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Mehmet MOR

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TEMMUZ 2019

ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ



**HİDROKSİAPATİT PARTİKLLERİ İÇEREN ALKALİ SİLİKATLARDAKİ
KARIŞIK ALKALİ ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Mehmet MOR

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TEMMUZ 2019

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HİDROKSİAPATİT PARTÜKÜLLERİ İÇEREN ALKALİ SİLİKATLARDAKİ
KARIŞIK ALKALİ ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Mehmet MOR

KİMYA

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Bu tez T.C. Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon
birimi tarafından FYL-2018-2876 nolu proje ile desteklenmiştir.**

TEMMUZ 2019

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HİDROKSİAPATİT PARTİKÜLLERİ İÇEREN ALKALİ SİLİKATLARDAKİ
KARIŞIK ALKALİ ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Mehmet MOR

KİMYA

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bu tez 19/07/2019 tarihinde jüri tarafından Oybirliği / Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Murat AKARSU (Danışman)

Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ

Dr. Öğr. Üyesi Aslınur SIRCAN KÜÇÜKSAYAN



ÖZET

HİDROKSİAPATİT PARTİKÜLLERİ İÇEREN ALKALİ SİLİKATLARDAKİ KARIŞIK ALKALİ ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Mehmet MOR

Yüksek Lisans Tezi, KİMYA Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Murat AKARSU

Temmuz 2019; 70 sayfa

Son yıllarda, yapılan çalışmalarda biyomalzeme/doku etkileşimi üzerinde insan yaşamını etkileyen önemli çalışmalar yapılmıştır. Geçmiş yıllarda insan dokusu zarar gördüğünde veya işlevini yitirdiğinde çözüm bu dokunun vücuttan uzaklaştırılmasıydı. Ancak biyomalzeme biliminin gelişmesiyle hasarlı dokunun yerine implantasyon yöntemiyle yeni dokunun yerleştirilmesi sayesinde hasarlı dokunun insan dokusundan uzaklaştırılması ortadan kalkmıştır. Bu çalışmada insan vücudunda doğal dokuların yerine kullanılmak üzere biyoyumlu (insan vücudunda temas ettiği doku ile uyumlu) malzemelerin geliştirilmesine olanak sağladı.

Bu çalışmada biyoyumluluk özelliği yüksek olan kemik dokusunda oluşan çatlaklarda, kırıklarda, dental olarak kullanılan implantlarda ve ikinci bir operasyona gerek duyulması gibi durumları ortadan kaldıracak biyoyumlu malzemeler sentezlenmiştir. Bu amaçla biyoyumlu özelliği bulunan yaş çöktürme yöntemi ile hidroksiapatit (HAP) partikülleri ile elde edilecek biyomalzemelerin yüzey dayanımlarını arttırmak için 3 farklı silan bileşiği AMMO (3 aminopropil trimetoksisilan), GLYMO (3-Glisidiloksiopropil trimetoksisilan) ve MTMS (metiltrimetoksisilan) ve bunlara alkali silikatlar olan Sodyum Silikat (Na_2SiO_3), Potasyum Silikat (K_2SiO_3), Lityum Silikat (Li_2SiO_3) ve bunların karışımı katkılıdır.

Sentezlenen biyomalzemelerin yapılarını aydınlatmak için taramalı elektron mikroskopu (SEM), gravimetrik analiz – diferensiyel termal analiz (Tg-DTA), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre (FTIR) ve Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinde kalsiyum salınımı analizi yapıldı.

ANAHTAR KELİMELER: Biyomalzeme, biyoyumlu, hidroksiapatit, yaş çöktürme yöntemi

JÜRİ: Doç. Dr. Murat AKARSU

Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ

Dr. Öğr. Üyesi Aslınur SIRCAN KÜÇÜKSAYAN

ABSTRACT

INVESTIGATION OF MIXED ALKALINE EFFECT OF ALKALI SILICATES CONTAINING HYDROXYAPATITE PARTICLES

Mehmet MOR

MSc. Thesis in CHEMISTRY

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Murat AKARSU

July 2019; 70 pages

In recent years, important studies have been conducted on biomaterial / tissue interaction in human life. In the past years, when the human tissue was damaged or lost its function, it was the removal of this tissue from the body. However, with the development of biomaterial science, the removal of the damaged tissue from the human tissue has been eliminated by the replacement of the damaged tissue with the implantation method. As a result of these studies, it allowed the development of biocompatible materials (compatible with the tissue in contact with the human body) to replace the natural tissues in the human body.

In this study, biocompatible materials were synthesized in fractures of bone tissue with high biocompatibility, fractures, dental implants and need for a second operation. For this purpose, 3 different silane compounds AMMO (3 aminopropyl trimethoxysilane), GLYMO (3-glycidylpropyl trimethoxysilane) and MTMS (methyltrimethoxysilane) and alkaline silicates to increase the surface strength of biomaterials with hydroxyapatite (HAP) particles with biocompatible age precipitation method. Sodium Silicate (Na_2SiO_3), Potassium Silicate (K_2SiO_3), Lithium Silicate (Li_2SiO_3) and their mixture are doped.

The scanning electron microscope (SEM), gravimetric analysis - differential thermal analysis (Tg-DTA), differential scanning calorimeter (DSC), Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR) and Atomic Absorption Spectrophotometry were used to elucidate the structures of synthesized biomaterials.

KEYWORDS: Biomaterials, biocompatible, hydroxyapatite, wet precipitation method

COMMITTEE: Assoc. Prof. Dr. Murat AKARSU

Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ

Asist. Prof. Dr. Aslınur SIRCAN KÜÇÜKSAYAN

ÖNSÖZ

Hayatım boyunca hep yeni bir şeyler öğrenmeyi amaçladım. Çocukluğumdan beri hep merak eden ve sürekli sorular soran bir çocuktum. Çocukluğumdan süre gelen merak ve sorgulama duygusu beni bir çok konuda araştırma yapmaya yönlendirdi. Özellikle lise öğrencilik yıllarımda Kimya öğretmenim Yurdusev ÜNAL'ın etkisiyle bu merak ve ilgim giderek Kimya bilimi üzerine yoğunlaştı ve ardından kendimi geliştirmek için üniversite tercihlerinde Kimya bölümünü seçtim. Üniversitede aldığım teorik ve uygulamalı derslerin etkisiyle Kimya bölümünde akademik kariyer yapmayı hedefledim. Bu hedefe ulaşabilmenin ilk aşaması olan Yüksek Lisans eğitime başlayarak hedeflediğim ilke doğrultusunda ilk somut adımı attığımı ve devamını başarılı bir şekilde sürdürebileceğimi temenni ediyorum.

Ayrıca;

Beni, Kimya Bilimi'ne ilk adımı atmamı sağlayan lise Kimya öğretmenim Sayın Yurdusev ÜNAL'a,

Gelecekte bilime faydası olacak olan bu tez konusunu çalışmamı sağlayan ve engin bilgi ve birikimi ile bana her zaman yardımcı olan sayın danışman hocam Doç. Dr. Murat AKARSU'ya

Bu çalışmanın ilerlemesinde Sol-Jel Laboratuvarındaki tüm imkanlardan faydalanmamı sağlayan değerli hocam Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ'a ve kendisine soru sorduğumuzda her zaman yardımını esirgemeyen Uzm. Dr. Ömer KESMEZ'E, Dr.Öğr. Üyesi Esin AKARSU'ya ve laboratuvardaki diğer çalışma arkadaşlarıma,

Eğitim ailede başlar. Okul hayatım boyunca beni maddi ve manevi yönden hiçbir fedakarlıktan ödün vermeden beni bu günlere getiren annem Nebahat MOR, babam Hüseyin MOR ve Yeditepe Üniversitesi öğretim üyesi Doç. Dr. Dilara DEMİRBULAK'a

Bu çalışmayı FYL-2018-2876 nolu proje numarası ile destekleyen Bilimsel Araştırma Projeleri Kordinasyon Birimine,

Teşekkürlerimi bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
AKADEMİK BEYAN	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK TARAMASI	3
2.1. Biyomalzemelere Genel Bir Bakış	3
2.2. Geçmişten Günümüze Biyomalzemeler	4
2.2.1. II. Dünya Savaşı ve sonrası	6
2.2.2. Kahraman Cerrah Döneminde Tasarlanan Biyomalzemeler	8
2.2.3. Modern Çağ	9
2.3. Biyomalzemelerin Sahip Olması Gereken Özellikler	9
2.4. Biyomalzemelerin Sınıflandırılması.....	10
2.4.1. Metalik biyomalzemeler	11
2.4.1.1. Paslanmaz çelikler	12
2.4.1.2. Kobalt-krom alaşımlar	12
2.4.1.3. Titanyum ve Titanyum Alaşımları.....	13
2.4.2. Kompozit biyomalzemeler.....	14
2.4.3. Polimerik biyomalzemeler.....	15
2.4.4. Seramik biyomalzemeler	15
2.4.4.1.Hidroksiapatit.....	16
2.4.4.2.Hidroksiapatitin sentez yöntemleri ve implant malzemesi olarak kullanımı	17
2.4.4.3. Cam Seramikler	18
2.5. Mixed Alkali Effect (Karışık Alkali Etkisi)	20
2.5.1. Karışık alkali etkisinin etkileri.....	20
2.5.1.2. Yoğunluk ve atomik hacim.....	20
2.5.1.3 Kimyasal dayanıklılık	22
2.6. Sol-Jel Yöntemi.....	23

2.6.1 Sol-Jel yöntemi çıkış maddeleri	23
2.6.2. Sol-Jel yönteminin reaksiyonları	24
2.6.3. Sol-Jel yönteminin avantaj ve dezavantajları	26
2.6.4. İnce film oluşturmasında kullanılan kaplama teknikleri	27
2.6.4.1. Daldırma ile kaplama tekniği (Dip-Coating)	27
2.6.4.2. Döndürme ile kaplama tekniği (Spin-Coating).....	27
2.6.4.3. Püskürterek kaplama tekniği (Spray Coating).....	28
3. MATERYAL VE METOT	29
3.1. Materyel.....	29
3.1.1. Kullanılan kimyasallar.....	29
Çizelge 3.1. Tez çalışmasında kullanılan kimyasallar	29
3.1.2. Kullanılan cihazlar.....	30
Çizelge 3.2. Tez çalışmasında Kullanılan Cihazlar	30
3.2. Metot	31
3.2.1. Yaş Çöktürme Yöntemi ile Hidroksiapatit (HAP) Partiküllerinin Sentezi..	31
3.2.2. Kaplama Çözeltilerinin Hazırlanması.....	31
3.2.2.1 Toplam katıda %5 MTMS içeren kaplama çözeltileri.....	31
3.2.2.2 Toplam katıda %5 AMMO içeren kaplama çözeltileri.....	36
3.2.2.3. Toplam katıda %5 GLYMO içeren kaplama çözeltileri	40
3.2.3. Yapay Vücut Sıvısı (SBF) Çözeltisinin Hazırlanması ve Kaplamaların SBF Çözeltisinde Bekletilmesi	44
4. BULGULAR	45
4.1. Hidroksiapatit Partiküllerinin Sentezi	45
4.1.1. Hidroksiapatit partiküllerinin FT-IR ile karakterizasyonu	45
4.1.2. Hidroksiapatit partiküllerinin XRD ile karakterizasyonu	45
4.1.3. Hidroksiapatit partiküllerinin SEM ile karakterizasyonu.....	46
4.2. XRD Analizleri.....	48
4.2.1. M1 sistemine ait XRD verileri.....	48
4.2.2. M2 sistemine ait XRD verileri.....	48
4.2.3. M3 sistemine ait XRD verileri.....	49
4.2.4. M4 sistemine ait XRD verileri.....	49
4.2.5. M5 sistemine ait XRD verileri.....	50

4.2.6. M6 sistemine ait XRD verileri.....	50
4.3. Sem Analizleri	51
4.4. Tga Analizi	57
4.5. Örneklerin Vücut Sıvısında Bekletilmesi ve Kalsiyum Salınımı Analizleri	61
4.6. Yapılan Mekanik Testler	62
4.6.1. Tutunma testi	62
4.6.2. Kalem sertlik testi	63
4.7. Mekanik Test Sonuçları.....	64
5. TARTIŞMA	67
6. SONUÇLAR	70
7. KAYNAKLAR	71
ÖZGEÇMİŞ	

AKADEMİK BEYAN

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Hidroksiapatit Partikülleri İçeren Alkali Silikatlardaki Karışık Alkali Etkisinin İncelenmesi.” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

19/07/2019

Mehmet MOR



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

dk	: dakika
g	: gram
g/cm ³	:yoğunluk birimi
GPa	:Gigapaskal
MPa	:Megapaskal
°C	:Santigrat derece
rpm	:Dakikada dönüş sayısı
Tg	:Camsı geçiş sıcaklığı
Ca	:Kalsiyum
P	:Fosfor

Kısaltmalar

AMMO	: Aminopropil Trimetoksisilan
FT-IR	:Fourier Transform Infrared Spektrometresi
GLYMO	:3- Glisidiloksipropil Trimetoksisilan
HAP	:Hidroksiapatit
NIH	:Ulusal Kalp ve Akciğer Enstitüsü
MTMS	: Metiltrimetoksisilan
PE	:Polietilen
PEG	:Polietilen Glikol
PEO	:Polietilen Oksit
PET	:Polietilentereftalat
PGA	:Poliglikolik Asit
PMMA	:Polimetilmetakrilat
PS	:Polisülfon

PTFE	:Politetra Flora Etilen
PU	:Poliüretan
SEM:	:Taramalı elektron mikroskobu
TGA	:Termogravimetrik Analiz
XRD	:X-ışını Difraktometresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Biyomalzemelerin vücutta kullanım alanları	4
Şekil 2.2. Metalik biyomalzemelerin avantaj ve dezavantajları.....	12
Şekil 2.3. Titanyumun kafes yapıları (a) sıkı hegzagonal yapısı (b) hacim merkezli kübik yapısı.....	13
Şekil 2.4. Titanyum yüzeyinde oluşan oksit tabakasının bileşimleri	14
Şekil 2.5. Titanyum dioksitin kristal yapıları	14
Şekil 2.6. Hidroksiapatitin kristal birim hücre yapısı	16
Şekil 2.7. Cam seramiğe ait sıcaklık zaman gösterimi.....	19
Şekil 2.8 Çözülebilir mg başına H ₂ SO ₄ a) I) %20(Na ₂ O + K ₂ O) • 20PbO • 60SiO ₂ , II) %20(Na ₂ O + K ₂ O) • 30PbO • 50SiO ₂ b) % 20(Na ₂ O + K ₂ O) • 80SiO ₂ alkali camı 1) Na ⁺ , (2) K ⁺ , (3) Na ⁺ K ⁺ iyon değişimi	23
Şekil 2.9. Hidroliz reaksiyonun.....	24
Şekil 2.10. Su kondenzasyonu reaksiyonu.....	25
Şekil 2.11. Alkol kondenzasyonu reaksiyonu.....	25
Şekil 2.12. Sol-Jel yönteminin şematik gösterimi	26
Şekil 2.13. Daldırma ile kaplama tekniği	27
Şekil 2.14. Döndürerek kaplama tekniği.....	28
Şekil 4.1. Hidroksiapatit partiküllerine ait FT-IR grafiği.....	45
Şekil 4.3. Hidroksiapatit partiküllerine ait SEM görüntüsü (x1000).....	46
Şekil 4.4. Hidroksiapatit partiküllerine ait SEM görüntüsü (x10000).....	47
Şekil 4.5. M1 sistemine ait XRD grafiği.....	48
Şekil 4.6. M2 sistemine ait XRD grafiği.....	48
Şekil 4.7. M3 sistemine ait XRD grafiği.....	49
Şekil 4.8. M4 sistemine ait XRD grafiği.....	49
Şekil 4.9. M5 sistemine ait XRD grafiği.....	50
Şekil 4.10. M6 sistemine ait XRD grafiği.....	50

Şekil 4.11. M1 (x200) örneğine ait SEM görüntüsü.....	51
Şekil 4.12. M1 (x1000) örneğine ait SEM görüntüsü.....	51
Şekil 4.13. M2 (x200) örneğine ait SEM görüntüsü.....	52
Şekil 4.14. M2 (x1000) örneğine ait SEM görüntüsü.....	52
Şekil 4.15. M3 (x200) örneğine ait SEM görüntüsü.....	53
Şekil 4.16. M3 (x1000) örneğine ait SEM görüntüsü.....	53
Şekil 4.17. M4 (x200) örneğine ait SEM görüntüsü.....	54
Şekil 4.18. M4 (x1000) örneğine ait SEM görüntüsü.....	54
Şekil 4.19. M5 (x200) örneğine ait SEM görüntüsü.....	55
Şekil 4.20. M5 (x1000) örneğine ait SEM görüntüsü.....	55
Şekil 4.21. M6 (x200) örneğine ait SEM görüntüsü.....	56
Şekil 4.22. M6 (x1000) örneğine ait SEM görüntüsü.....	56
Şekil 4.23. M1 sistemine ait TGA grafiği.....	58
Şekil 4.24. M2 sistemine ait TGA grafiği.....	58
Şekil 4.25. M3 sistemine ait TGA grafiği.....	59
Şekil 4.26. M4 sistemine ait TGA grafiği.....	59
Şekil 4.27. M5 sistemine ait TGA grafiği.....	60
Şekil 4.28. M6 sistemine ait TGA grafiği.....	60
Şekil 4.29. Erichsen marka Cross Hatch Cutter Model 295 tutunma testi aparatı.....	62
Şekil 4.30. Erichsen marka Scratch Hardness Tester Model 291 kalem sertlik testi aparatı.....	64
Şekil 5.1. M4 sistemine ait (x44) SEM görüntüsü.....	69

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Biyomalzemelerin tarihsel süreci.....	5
Çizelge 2.2.Vücutta kullanılan biyomalzemelerin sınıflandırılması.....	11
Çizelge 2.3. Hidroksiapatitin mekanik özellikleri.....	16
Çizelge 2.4. Kalsiyum fosfat tuzlarının gösterimi	17
Çizelge 2.5. Hidroksiapatitin titanyum implantlarına kaplama yöntemleri	18
Çizelge 2.6. Cam seramiklerin üretimindeki % bileşenleri	29
Çizelge 2.7. 20 °C’de alkali silikat camlarının molar hacim değişimleri	21-22
Çizelge 2.8. Sol-Jel yönteminin başlıca çıkış maddeleri	24
Çizelge 3.1. Tez çalışmasında kullanılan kimyasallar	29
Çizelge 3.2. Tez çalışmasında kullanılan cihazlar	30
Çizelge 3.3. M1 sisteminin şematik gösterimi	32
Çizelge 3.4. M2 sisteminin şematik gösterimi	33
Çizelge 3.5. M3 sisteminin şematik gösterimi	33
Çizelge 3.6. M4 sisteminin şematik gösterimi	34
Çizelge 3.7. M5 sisteminin şematik gösterimi	35
Çizelge 3.8. M6 sisteminin şematik gösterimi.....	35
Çizelge 3.9. A1 sisteminin şematik gösterimi	36
Çizelge 3.10. A2 sisteminin şematik gösterimi.....	37
Çizelge 3.11. A3 sisteminin şematik gösterimi.....	37
Çizelge 3.12. A4 sisteminin şematik gösterimi.....	38
Çizelge 3.13. A5 sisteminin şematik gösterimi.....	39
Çizelge 3.14. A6 sisteminin şematik gösterimi.....	39
Çizelge 3.15. G1 sisteminin şematik gösterimi.....	40
Çizelge 3.16. G2 sisteminin şematik gösterimi.....	41
Çizelge 3.17. G3 sisteminin şematik gösterimi.....	41

Çizelge 3.18. G4 sisteminin şematik gösterimi.....	42
Çizelge 3.19. G5 sisteminin şematik gösterimi.....	43
Çizelge 3.20. G6 sisteminin şematik gösterimi.....	43
Çizelge 4.1. Sentezlenen hidroksiapatit ve referans hidroksiapatite ait düzlem ve açı değerleri.....	46
Çizelge 4.2. Kaplamaların kalsiyum salınımı sonuçları.....	61
Çizelge 4.3. Cross-cut tutunma testinde ASTM D 3363 standartları ve sınıflandırması...	63
Çizelge 4.4. Kaplama kalınlığı ölçüm sonuçları.....	64
Çizelge 4.5. Kalem sertlik sonuçları.....	65
Çizelge 4.6. Tutunma testi sonuçları.....	66

1. GİRİŞ

Günümüzde önemli ve uygulama alanı gittikçe gelişen biyoyumlu, güvenilir ve etkin olan malzemeler biyomalzeme olarak adlandırılmaktadır. İnsan vücudundaki canlı dokuların işlevini yerine getirmek amacıyla kullanılan malzemeler olup, vücut sıvısı ile temas halindedir (Pasinli ve Aksoy 2010).

Biyomalzemelerin en önemli özelliği ise biyoyumlu olmasıdır. Biyoyumluluk iki şekilde incelenmektedir. Bunlar yapısal ve yüzey uyumluluktur. Malzemenin vücut dokularının mekanik davranışa sağladığı optimum uyum yapısal uyumluluktur. Yüzey uyumluluğu ise bir biyomalzemenin vücut dokularına kimyasal, biyolojik ve fiziksel olarak uygun olmasıdır (Wintermantel 1996).

Biyomalzemeler insan vücudunda hemen hemen her yerinde kullanılmaktadır. Gün içerisinde gerçekleşen aktivite ve hareketler sırasında kemiklere ağır yükler binmektedir. İnsan vücudu protein, oksijenli ve tuzlu çözeltiler içerdiğinden dolayı biyomalzemelerin seçimi konusunda dikkatli olunmalıdır. Biyomalzemelerin sahip olması gereken başlıca özellikler ise şunlardır; toksit olmamalı, dış ortam ile reaksiyona girmemeli, korozyona uğramamalı, deforme olmamalı, dayanıklı olmalı ve en önemlisi ise biyoyumlu olmasıdır.

Biyomalzemelerin seçiminde korozyon dayanımının önemli bir yeri vardır. Bir metal vücut içerisinde kimyasal bir reaksiyona girmesi sonucunda hidroksit ve oksijen gibi bileşikler oluşturarak bozulur veya hasara uğrayabilir. Oluşan korozyon vücut içerisine dahil olup hücrelere verir. İnsan vücudunda oksijen, su protein ve klorür gibi iyonları barındırır. Bundan dolayı insan vücudu metaller için korozif bir etki oluşturmaktadır. Bu durum metal implantların sadece ömrünü kısaltmakla kalmaz, aynı zamanda hücrelere de zarar verebilmektedir.

Biyoyumluluğu yüksek olan biyomalzemeler metaller, seramikler, polimer ve kompozit malzemeler olarak sınıflandırılmaktadır. Alüminyum oksit, biyoaktif cam, karbon ve hidroksiapatit (HA) biyoyumlu seramik malzemelere örnek olarak gösterebiliriz.

Metal biyomalzeme; dayanıklı olması, aşınmaya karşı dirençli olması, kolay şekil almaları nedeniyle biyomalzeme olarak tercih edilmektedirler. Ancak yüksek yoğunluğa sahip olmaları, insan vücudundaki dokulardan daha sert olmaları, düşük biyoyumluluğa sahip olmaları, korozyona uğrayabilme ihtimalleri ve alerjik reaksiyonlara neden olmaları da metal biyomalzemelerin dezavantajlarıdır.

Seramik biyomalzemeler ise yüksek biyoyumluluk göstermelerinin yanı sıra korozyona karşı dirençlerinin yüksek olmasına rağmen kolay kırılabilen, mekanik özellikleri düşük ve yüksek yoğunluğa sahip biyomalzemelerdir. Seramik biyomalzemeler; biyo inert (Zirkonya, Alumina), biyoaktifler (cam seramikler) ve bio-emilebilir (Kalsiyum fosfatlar) olmak üzere 3 kategoriye ayrılır.

Cam seramikler de ilk olarak altın, gümüş ve bakır çökeltilerinin görünür bölgede ışığa duyarlı malzemelere uygulandı. Daha sonra ilerleyen dönemlerde ise implant sektöründe uygulanmaya başlandı. İmplantasyon amacıyla geliştirilen cam

seramikler $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ ve $\text{Li}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$ sistemleridir. Standart bir bioaktif camın genel yapısı 45S5 olarak bilinmektedir. 45S5 camı yapısı %45 SiO_2 , %24.5 Na_2O ve CaO ayrıyeten %6'da P_2O_5 içermektedir.

Bu tez çalışmasında alkali silikatların (Li_2SiO_3 , Na_2SiO_3 ve K_2SiO_3) farklı silan bileşikleri olan (MTMS, AMMO ve GLYMO) modifiye edildikten sonra yaş çöktürme metodu ile sentezlenen hidroksiapatit partikülleri katkılanarak biyouyumluluk özelliği yüksek olan kemik dokusunda oluşan çatlaklarda, kırıklarda, dental olarak kullanılan implantlarda ve ikinci bir operasyona gerek duyulması gibi durumları ortadan kaldıracak biyouyumlu malzemeler sentezlenmesi amaçlanmıştır.

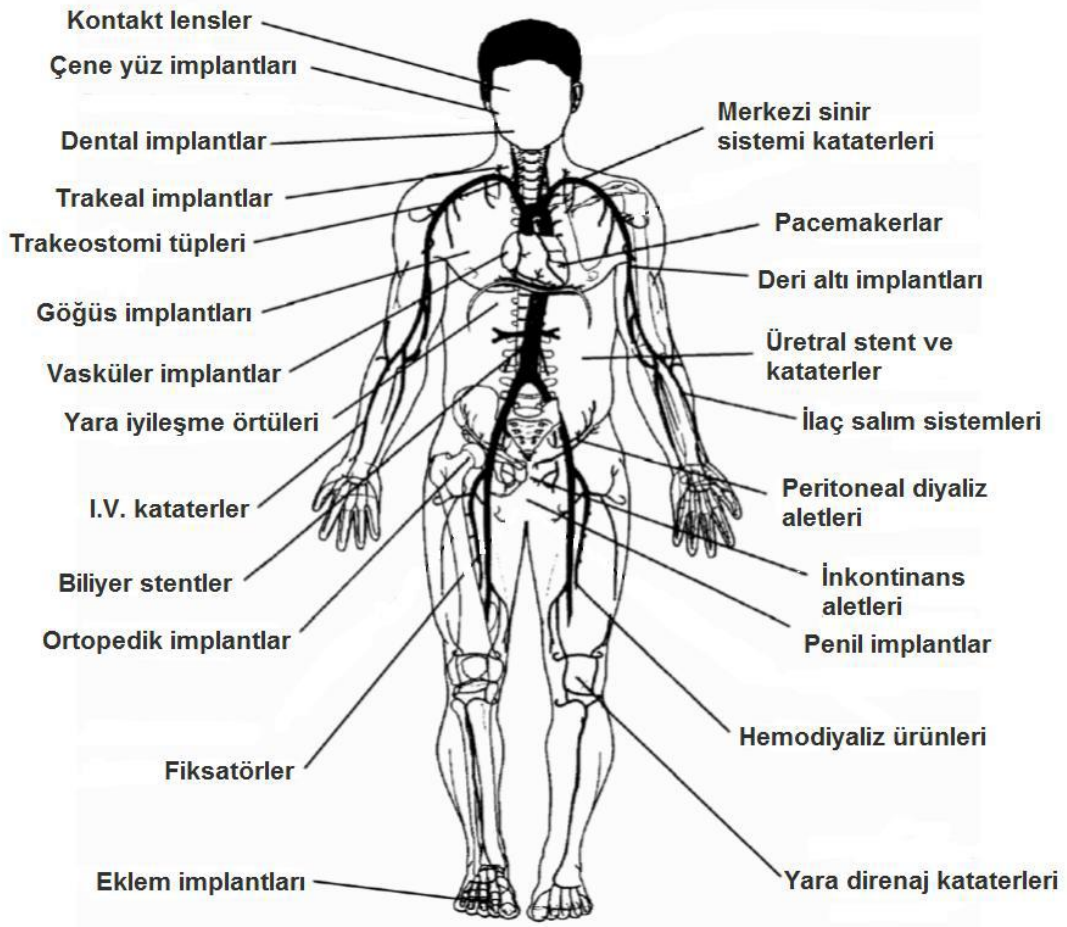
2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Biyomalzemelere Genel Bir Bakış

Günümüzde büyük ilerlemelerin, buluşların olduğu bir bilim dalı da biyomalzeme bilimidir. Biyomalzeme bilimi yeni bir alan olmasına rağmen kullanımı Mısır dönemine kadar uzanmaktadır (Gümüşderelioğlu 2002).

Biyomalzemeler, insan vücudundaki canlı dokuların ve organların, vücut işlevlerini yerine getirmek yada desteklemek amacıyla kullanılan sentetik yada doğal malzemeler olup, vücut sıvılarıyla belirli süre veya sürekli temas halindedirler (Pasinli ve Aksoy 2010).

Biyomalzemelerin en önemli özelliği biyoyumlu olmasıdır. Biyoyumluluk iki biçimde incelenebilir. Bunlar; yapısal ve yüzeysel uyumluluktur. Bir biyomalzemenin bağlantılı olduğu vücut dokularına kimyasal, fiziksel ve biyolojik olarak uyumlu olması yüzey uyumluluğu olarak tarif edilebilir. Yapısal uyumluluk ise biyomalzemenin vücut dokularının mekanik davranışlara karşı sağladığı ideal bir uyumdur (Pasinli ve Aksoy 2010). Biyoyumlu olan bir malzeme vücutta kendisini çevreleyen dokular üzerinde iltihaplanma ve pıhtı oluşumu gibi ters etki yapmayan malzemelerdir (Güven 2014).



Şekil 2.1. Biyomalzemelerin vücuttaki kullanım alanları (Kalelioğlu 2015)

2.2. Geçmişten Günümüze Biyomalzemeler

Biyomalzeme bilimi her ne kadar yeni bilim olsa dahi tarihi çok eskilere dayanır. Biyomalzeme tarihi; tarih öncesi, kahraman cerrah dönemi, biyomalzeme/mühendislik cihazlarının tasarlanması ve modern çağ olmak üzere 4 döneme ayrılır (Ratner vd. 2013). Biyomalzeme bilimi tarih öncesi yıllara dayandığı Çizelge 2.1'den anlaşılmaktadır.

Çizelge 2.1. Biyomalzemelerin tarihsel süreci (Zümrüt 2009)

TARİH		BİYOMALZEME ÇEŞİDİ
M.Ö 500 yılları	Etruscan	Altın plakanın dış uygulamaları için kullanılmıştır.
M.S 100 yılları	Romalılar	Demirden diş implantları
1565	Petronius	Palatum fissumun kaplanmasında kullanılan altın plaka
17.yüzyıl	Hieronymus Fabricius	Yaralar için dikişlerde kullanılan altın, demir ve bronz teller
1829	Levert	Vücuttaki metallerin biyouyumluluğunu çalıştı.
1869-1863	J.Lister	Kırılan diz kapakçıkları için gümüş tel kullanımı ve bunun geliştirilmesi
1886	H.Hansmann	Çelik üzerine nikel kaplamasıyla ilk kemik plaka
1893-1912	W. A. Lane	Çelik vida ve plakalar geliştirerek kemik bozuklukları tedavisi
1909	A.Lambotte	Cu, Ag ve Al plakaların geliştirilmesi
1912	W. O'Neil Sherman	V alışımlı çeliklerden kemik plakalar
1920	Krupp	Cr-Ni-Mo ve Cr-Ni çeliklerinin geliştirilmesi
1938	P. Wiles	İlk tamamen kalça protezi
1940-1950	Leventhal	Ta, Ti, soğuk şekillendirilmiş W ve Ni içeren Co alaşımlarının implant malzemesi olarak incelenmesi
1946	J.Cotton	Ti ve Ti alaşımlarının ticari üretimi
1956	McKee and Farrar	Uzun ömürlü kalça protezi

2.2.1. II. Dünya Savaşı ve sonrası

II. Dünya Şavaşı sonlarında barış zamanına kadar geçen sürede yüksek performanslı metal, seramik ve polimerik malzemeler kullanılabilir durma gelmiştir. Bu materyellerin kullanım imkanları, hastalıklı yada hasar görmüş dokunun veya vücut parçalarının değıştirilmesi durumundan dolayı o dönemdeki cerrahların ilgisini büyük oranda çekmiştir. Bu malzemelerde poliüretanlar silikonlar, titanyum ve paslanmaz çelikler kullanılmaktadır. Bu dönemde geliştirilmeye başlanan başlıca biyomalzemeler şunlardır (Ratner vd. 2013).

Kalça ve Diz Protezleri

Kalça protezi çalışmaları ilk olarak Alman bir cerrah olan Theodore Gluck tarafından 1891 yılında gerçekleştirilmiş ancak bu çalışma başarısızlıkla sonuçlanmıştır. Kalça protezini geliştirmek amacıyla ilerleyen yıllarda (1920-1950) bir çok çalışma yapılmıştır. 1953 yılında ilk defa Dr. Edward J. Haboush tarafından diş akriliklerinin protezlere uygulanması fikri geliştirilmiştir. Dr. Charnley tarafından 1958 yılında aşınma problemleri nedeniyle olumsuz sonuçları olan teflon asetaburlar kullanılmıştır. 1961 yılında ise büyük kütle ağırlığına sahip polietilen kullanılmaya başlandı. Bir diş topluluğunda Dennis Smith, Dr Charnley'e poli metil metakrilat'ı tanıtarak ve bunu uygun hale getirerek kalça protezinin gelişmesine büyük katkıda bulunmuştur. Daha sonra 19868-1972 döneminin doktorlarından Frank Gunston ve John Insall önderliğinde bir çok başarılı sonuçlar alındı (Ratner vd. 2013).

Dental İmplantlar

Maggiolo 1809 yılında yeni ekstraksiyon oyunlarına altın implant koymuştur ve durumun iyileşmesini bekledikten sonra bu yapıya diş ilave etmiştir. Bu durum günümüzdeki dental implantlara çok yakındır. Daha sonra 1887 yılında altın yerine platin kullanılmaya başlanmıştır. Fakat platin ve altın ilerleyen süreçlerde olumsuz sonuçlar verdiğiinden dolayı prosedür başarılı olamamıştır (Ratner vd. 2004). Venable ise bu durumdaki implantlar için 1937 yılında Vitalyum ve Co-Cr-Mo alışımlarını kullanmıştır ve aynı yıl Strock tarafından vitalyum içeren vida tipli ilk diş implantı başarılı bir şekilde kullanıldı. Fakat vitalyum korozyona uğraması sebebiyle ve bundan dolayı insan sağlığına zarar verdiğiinden 1960 yılına kadar kullanılmıştır(Ratner vd. 2004). 1952 yılında İsveç'te Lund Üniversitesi'ndeki ortopedi doktoru Ingvar Brånemark tarafından bir rastlantı sonucunda iyileşme reaksiyonlarını gözlemlemek amacıyla tavşan kemiğine titanyumdan yapılmış bir kafes yerleştirmiştir. Çalışmayı tamamladıktan sonra kemikten titanyumu çıkarmaya çalışmış fakat titanyumun kemiğe sıkıca entegre olduğunun farkına varmıştır. Doktor Branemark bu olayı "osseointegrasyon" olarak tanımlamış ve böylece titanyumların cerrahi ve diş implantlarına uygulanmasını araştırmıştır. Çağımızda bir çok implant ve ortopedik tedavilerde titanyum ve alaşımları kullanılmaktadır (Ratner vd. 2013).

Yapay Kalp

Willem Kolff, yapay kalp gelişimine öncülük etmiştir ve 1957 yılında ilk yapay kalbi bir köpeğe entegre etmiştir (Ratner vd. 2013). John Gibbon ise 1953 yılında ilk kalp-akciğer makinesini geliştirmiş, fakat bu keşif akut tedavisi için açık kalp ameliyatlarında başarılıydı (Ratner vd. 2004). 1964 yılında ise Ulusal Kalp ve Akciğer Enstitüsü (NIH) 1970 yılına kadar yapay bir kalbin hedeflerini belirlemiştir. 1966 yılında Dr Michael DeBakey tarafından bir insana sol vertiküler cihazı implante etmiş ve ardından Dr. Denton Cooley'de poliüretandan yapılmış yapay kalp yerleştirmiştir (Ratner vd. 2013).

Yapay Böbrek

Johns Hopkins Üniversitesin'de 1910 yılında John Jacob Abel tarafından yapılan kandaki toksinleri atmaya yönelik ilk çalışmalar insanlar üzerinde gerçekleştirilmesi mümkün olmadığı için deneyler tavşan kanları üzerinden yapıldı (Ratner vd. 2013). Willem Kolff 1943 yılında Hollanda'da bir diyaliz merkezi kurarak, böbrek yetmezliği hastalığı ile ilgili başarılı sonuçlar elde etmiştir. Washington Üniversitesi'ndeki Dr. Belding Scribner tarafından böbrek yetmezliği ile ilgili olarak bir çok gelişmeler gerçekleştirilmiştir (Ratner vd. 2004).

Kalp Pilleri

1820 ile 1880 yılları arasında kalp atışlarının elektrik şoklama etkisiyle değiştirebildiği biliniyordu (Ratner vd. 2004). Kanadalı Elektrik mühendisi olan John Hops 1949 yılında hipotermi alanında ü araştırmalar yaparken ilk kalp plini icat etmiştir. Hops bu olaydan esinlenerek 1950 yılında ise vakum tüplü kalp pili icat etmiştir. (Ratner vd. 2013). Medtronics Inc'nin kurucularından olan Earl E. Bakken 1957-1958 yıllarında, dönemin kalp doktorlarından olan Dr. C. Walton Lillehe'nin talebi üzerine ilk takılabilir kalp pilini keşfetmiştir. Mühendis Wilson Greatbatch ile kardiyolog W. M. Chardack tarafından yerleştirilebilen ilk kalp pili 1959 yılında geliştirilmiştir ve kalp pilinin vücut sıvısı ile aktifliğini engellemek amacıyla epoksi ile kaplamıştır (Ratner vd. 2004).

Kalp Kapakçıkları

1952 yılında Charles Hufnagel kalbe poli (metil metakrilat) ve naylon toptan oluşan bir valf entegre etmiştir ancak bu durum olumsuzlukla sonuçlanmasına rağmen ilerleyen dönemlerdeki kalp cerrahlarına kalp kapakçığı ameliyatının olabileceğinin ilk somut kanıtını vermiştir (Ratner vd. 2004).

2.2.2. Kahraman Cerrah Döneminde Tasarlanan Biyomalzemeler

Silikonlar

Polimer sınıfı olarak bilinen silikonlar yıllardır araştırılmış olsa da Ge'nin Eugene Rochow'un 1940 yılında metil klorürün katalizör varlığında silikon ile tepkimesi sonucunda ticari silikonları üretmiştir (Ratner vd. 2004). Lahey tarafından ise ilk silikon implantı gerçekleştirilmiştir. 1946 yılında Rochow'un Silikon Kimya'sı kitabında silikonların düşük toksiteye sahip olduğunu vurguluyor fakat silikonların tıbbi amaçlar için kullanılabilmesini önermiyordu. Ancak 1954 yılında silikonlar üzerine yazılan başka bir kitapta ise yapılan toksikolojik çalışmalar sayesinde McGrehor'a vücuda entegre edilecek olan silikonların sağlık açısından tamamen zararsız olduğu düşüncesini aşmıştır (Ratner vd. 2013).

Poliüretanlar

Poliüretanlar Almanya'da 1937 yılınca Otta Bayer ve arkadaşları tarafından diisosiyanat ve diaminlerin reaksiyonu sonucunda geliştirilmiştir. Poli üretanlar bir çok sentetik gelişime neden olmuştur. Bunlarda bazıları; sert plastikler, esnek filmler ve elastomerlerdir. 1959 yılında kalp kapakçığı gibi tıbbi uygulamalar için poliüretanlar araştırılmıştır. Ayrıca 37 °C'de biyolojik sıvılarda yüksek biyoyumluluk ve son derece yüksek esnekliğe sahip olan poliüretan sınıfları geliştirilmiştir (Ratner vd. 2013).

Teflon

Dupont firmasında çalışan kimyager Roy Plunkett 1938 yılında son derece inert olan bir polimer geliştirdi. Bu polimeri Teflon (politetrafloroetilen) olarak adlandırdı. Daha sonra 1969 yılında William L. Gore ve Vieve'nin oğulları olan Bob teflonlar ısıtılmış yada gerilmiş durumda ise son derece dikkat çekici bir gözenekli yapıya sahip olabileceğini bulmuştur (Ratner vd. 2013).

Hidroksiapatit

Kemiğin doğal bir bileşeni olan ve kemik iyileşmelerini sağlamak amacıyla en çok çalışılan malzemelerden biride hidroksiapatittir. Aslında hidroksiapatitin gelişimi tarih öncesi dönemlerde sedef implantına dayandırılabilir. Çünkü sedefin kalsiyum karbonatı fosfat çözeltileri içerisinde hidroksiapatite dönüşebileceğini kanıtlamıştır. Ayrıca hidroksiapatitin tıbbi uygulamalarda kullanılabileceğine dair ilk yayınlardan biri 1969 yılında Levitt ve arkadaşlarına aittir. (Ratner vd. 2013).

Titanyum

1971 yılında kimyager William Gregor bir nehirden ilmenit ($FeTiO_3$) olarak tanınan cevheri çıkartmak maksadıyla mknatis kullanmıştır. Ardından Saf titanyum dioksit kalıntısını elde etmek için hidroklorik asit ile ilmenitten demiri ekstrakte etmiştir. 1940'lı yıllarda ise titanyumun implantlarda kullanılmasında olumlu sonuçlar

alınmıştır. Bu durumda titanyumun kemik doku implantlarında kullanılması Branemark'ın osseintegrasyon fikri ile olmuştur (Ratner vd. 2004).

Poli(Etilen Glikol)

Yüksek molekül kütlesine sahip poli (etilen glikol) (PEG) bir başka deyişle poli (etilen oksit) (PEO), çapraz bağlı zincirler olduğundan dolayı hidrojel sınıfına girebilirler (Ratner vd. 2004). 1970 yıllarının ortalarına gelindiğinde ise Abuchowski ve arkadaşları eğer enzimlere veya proteinlere PEG zincirleri bağlanmış ise, hiç PEG zincirleri bağlanmamış enzim veya proteinlerden daha uzun süreli işlevsel (fonksiyonel) bulunma eğiliminde olduklarını keşfetmişlerdir (Ratner vd. 2013).

Biyocam

Kemiğe problemsiz bir şekilde bağlanan ilk sentetik biyomalzemelerden biride Profesör Larry Hench ve meslektaşları tarafından geliştirilen biyocamlardır (Ratner vd. 2013). Profesör Hench 1969 yılı Ekim ayında Ca ve P iyonlarını kritik miktarda içeren silikat bazlı cam seramiklerin kemik rejenerasyonu tarafından reddedilemeyeceği düşüncesini denemek amacıyla projeye bütçe sağlanmıştır. Buna istinaden Kasım ayında Profesör Hench 45S5 olarak adlandırdığı (ağırlıkça %45 SiO₂ içeren) dikdörtgen şeklinde malzeme yapmıştır. Profesör Hench bu malzemeyi Florida Üniversitesi'nde Ortopedi Cerrahisi olan Ted Greenlee'ye vererek Gainesville'de bulunan VA Hastanesinde fare kemiklerine transfer etmiştir. Daha sonra Hench tarafından yapılan çalışmalarda fosfat ve silikat bakımından zengin bir içeriğe sahip olduğunu yüzey analiz cihazları kullanarak saptamıştır. Hench'e göre bu fosfat ve silikat bakımından zengin içerik hidroksiapatite dönüştüğünü göstermiştir (Ratner vd. 2004).

2.2.3. Modern Çağ

Günümüz çağında kullanılan ve bugünlere zemin hazırlayan biyomalzeme bilimindeki önemli fikirlerden bazıları şunlardır (Ratner vd. 2004);

- Kontrollü salınım
- Protein adsorpsiyonu
- Doku mühendisliği
- Rejeneratif tıp
- Nanoteknoloji

2.3. Biyomalzemelerin Sahip Olması Gereken Özellikler

Biyomalzemeler, insan vücudundaki canlı dokuların ve organların, vücut işlevlerini yerine getirmek yada desteklemek amacıyla kullanılan sentetik yada doğal malzemeler olup, vücut sıvılarıyla belirli süre veya sürekli temas halindedirler (Pasinli ve Aksoy 2010). Hastalıkların veya yaralanmaların tedavisi için biyomalzemeler ve

cihazlar kullanılmaktadır. Bunlardan en çok kullanılanları şu şekilde sıralayabiliriz (Park ve Lakes 2007);

- Diş dolguları
- Dikiş iplikleri
- İğneler
- Kateterler
- Kemik plakaları (Park ve Lakes 2007).

Clemson Üniversitesi Biyomalzemeler Danışma Kurulu biyomalzeme terimini “canlı sistemler içine entegre etmek için tasarlanmış sistematik yada farmakolojik olarak inert bir madde” olarak ifade etmiştir. Biyomalzemelerin kullanılmasının esas amacı; vücuttaki zarar görmüş canlı doku veya organların işlevini geri kazandırarak insan sağlığını yönde olduğu için biyolojik malzemelerin özelliklerini, işlevlerini ve yapıları arasındaki ilişkiyi değerlendirmek biyomalzemeler açısından oldukça önemlidir. Bu yüzden, biyomalzemeler konusundaki çalışmaları biyolojik materyaller, implant materyalleri ve vücudun bunlar ile olan ilişkisi olmak üzere üç yönlü olarak düşünülebilir. Ayrıca bir biyomalzemenin ve implantın başarısı üç ana faktöre bağlıdır. Bunlar; implantın özellikleri ve biyoyumluluğu, implant takılacak kişinin sağlık durumu ve implantasyon işlemini gerçekleştirecek cerrahın yeterliliği olarak sıralanabilir. Deformasyona uğramış bir kemik plakasını iyileştirmek için implate edilecek biyomalzemenin sahip olması gereken özellikleri ise aşağıdaki gibidir (Park ve Lakes 2007);

- İyi bir biyoyumluluk
- Farmakolojik açıdan kabul edilebilirlik
- Uygun mekanik dayanım
- Uygun ağırlık ve yoğunluk
- Ucuz, tekrarlanabilirlik ve kolay üretilebilir
- Kimyasal olarak inert ve kararlı olması (Park ve Lakes 2007).

2.4. Biyomalzemelerin Sınıflandırılması

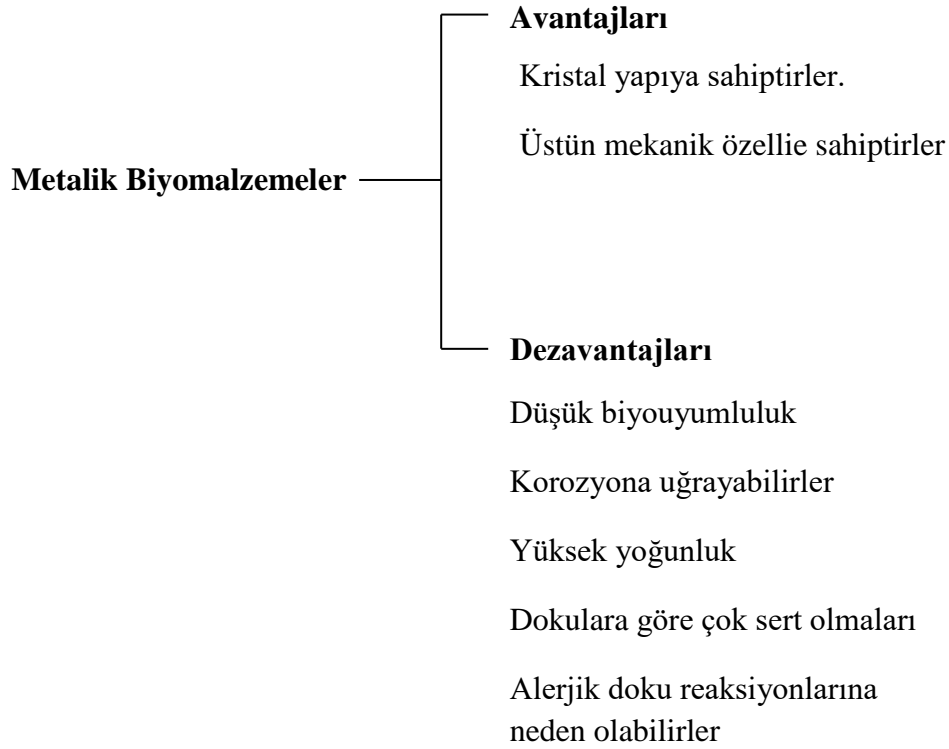
Biyomalzemeler, seramik, metal, kompozit ve polimerik olmak üzere 4 gruba ayrılabilir. Ayrıca biyomalzemeleri sert doku yerine kullanılabilenler ve yumuşak doku üzerine kullanılabilenler olmak üzere ayrılabilirler (Pasinli,2004). Çizelge 2.2’de gösterildiği gibi vücutta kullanılan biyomalzemelerin sınıflandırılması detaylandırılmıştır (Park ve Lakes 2007).

Çizelge 2.2. Vücutta kullanılan biyomalzemelerin sınıflandırılması (Park ve Lakes 2007)

Malzeme	Avantaj	Dezavantaj	Örnek
Polimer (naylon, silikon, poliester, politetrafloroetilen vb.)	Esnek Üretiminin kolay olması	Zayıf olması Zamanla deforma olmaları	Kalp damarları Kalça protezleri Dikişler
Metaller (Ti ve onun alaşımları, Cr ve onun alaşımları, altın ve paslanmaz çelikler	Sert Güçlü dayanım	Aşınabilir olması Yüksek yoğunluk Korozyona uğramaları	Diş implantları Kalp pili Kemik plakaları Dikiş telleri
Seramikler (Alümina, Zirkonya ve hidroksiapatit	Mükemmel biyouyumluluğa sahip olmaları	Kırılgan olmaları Esnek olmamaları Zayıf mukavemet	Dental ve ortopedil implantlar
Kompozitler	Güçlü olmaları	Üretiminin zor olması	Diş reçinesi

2.4.1. Metalik biyomalzemeler

Metaller implant çeşidi olarak bir çok farklı yerlerde kullanılmışlardır. İlk kullanılan kemik kırığı plakaları ve vidaları üretmek için kullanılan metal “Sherman Vanadyum Çeliği” dir (Park ve Lakes 2007). Daha sonra insan vücudunda genellikle kullanılan metaller ise demir, nikel, kobalt, titanyum, tantal, molibden, tungsten ve kromdur. Ancak bu metalleri az miktarda kullanılması şartıyla insan vücudu üzerine uyumluluk göstermiştir (Pasinli 2004). Şekil 2.2’de metalik biyomalzemelerin avantaj ve dezavantajları ayrıntılı bir şekilde verilmiştir (Pasinli 2004).



Şekil 2.2. Metalik biyomalzemelerin avantaj ve dezavantajları (Pasinli 2004)

2.4.1.1. Paslanmaz çelikler

İmplant malzemeleri olarak kullanılan ilk paslanmaz çelik vanadyum çeliğidir. Ancak vanadyum çeliğinden daha güçlü ve korozyon dayanımı daha iyi olan 18-8sMo çeliği tanıtıldı. Bu çelik molibden içerdiği için tuzlu sudaki korozyon direnci artırılmıştır. 18-8 sMo çeliğini günümüzde 316 tipi paslanmaz çelik olarak tanır. 316 tipi paslanmaz çeliğin daha iyi korozyon direnci sağlamak için karbon içeriği ağırlıkça %0.08'den %0.03'e düşürüldü ve 316L paslanmaz çeliği olarak anılmaya başlandı (Park ve Lakes 2007). Ayrıca 316L paslanmaz çeliğinin %60-65'i demir, %17-19'u krom ve %12-14'ü ise nikelden oluşmaktadır ve yapısında eser miktarda azot, mangan, silisyum, kükürt, fosfor ve molibden de bulunmaktadır (Pasinli 2004).

2.4.1.2. Kobalt-krom alaşımlar

Genel olarak kobalt-krom alaşımları iki çeşittir. Bunlar; bir ürünü üretmek için kullanılan CoCrMo alaşımı diğeri ise sıcak dövülmüş olan CoNiCrMo alaşımıdır. CoCrMo alaşımları genellikle diş hekimliğinde kullanılmakta olup,

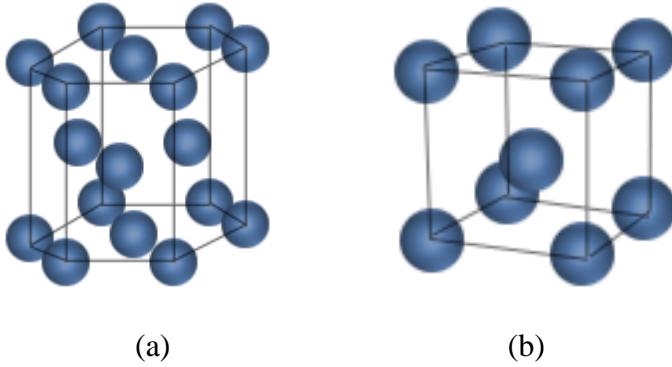
CoNiCrMo alaşımları ise diz ve kalça protezlerinde kullanılmaktadır (Park ve Lakes 2007).

Co-Cr alaşımlarında genellikle Cr_2O_3 yüzeyinde korozyon direnci sağlandığından dolayı krom varlığı her zaman bir sorun oluşturmuştur. Krom yonlarının salınımı genellikle protein içeren ortamlarda yada yüzey aşındırma işlemlerinde fazladan kullanılan kimyasal çözünme işlemiyle oluşur. Ancak Cr (III) iyonları Zararlı değildir, fakat insan vücudundaki Cr (IV) iyonlarının fazlalığı ise kanserojik etkisi vardır (Wen 2015).

2.4.1.3. Titanyum ve Titanyum Alaşımları

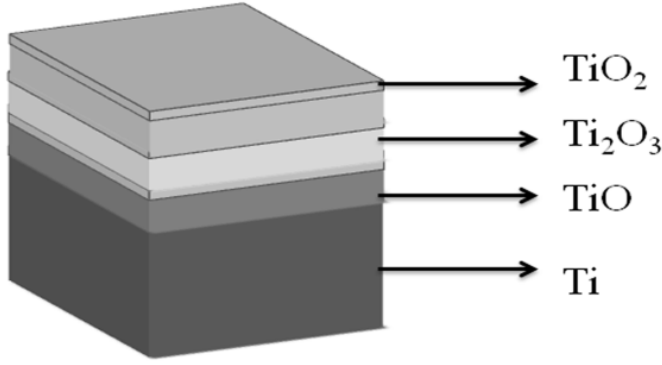
Titanyum implant olarak kullanılmaya başlanması 1930'lu yılların sonuna kadar dayanmaktadır. Titanyumda, paslanmaz çelik ve vitalyumda (Co-Cr-Mo) olduğu gibi kedi kemiklerinde tolere edilebileceği saptanmıştır (Park ve Lakes 2007).

Titanyumun fiziksel ve kimyasal özellikleri göz önüne alındığında 316 paslanmaz çelik ve kobalt alaşımlarına kıyasla daha hafiftir. Titanyum oda sıcaklığında sıkı kafes şeklinde hegzagonal yapıya ve yüksek sıcaklığa çıkıldığı zaman ise hacim merkezli küpik yapıya geçmektedir (Şekil 2.3), ayrıca ergime sıcaklığı $1680\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve özgül ağırlığı ise 4.5 g/cm^3 tür.



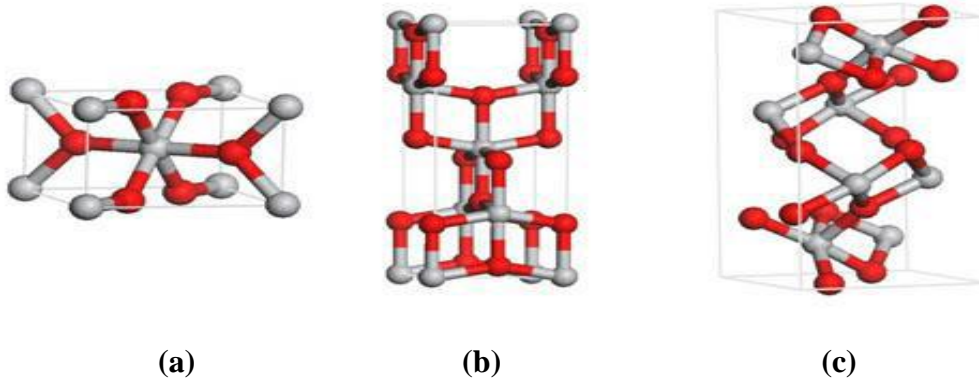
Şekil 2.3. Titanyumun kafes yapıları (a) sıkı hegzagonal yapısı (b) hacim merkezli kübik yapısı (Akdemir 2015)

Titanyum oda koşullarında oksijen ile reaksiyona girerek hızlı bir şekilde amorf yapıda oksit tabakası oluşturur. Oluşan bu oksit tabakası üç farklı tabakadan oluşmaktadır. Bunlar titanyum monoksit (TiO), titanyum trioksit (Ti_2O_3) ve titanyum oksit (TiO_2) tir (Akdemir 2015).



Şekil 2.4. Titanyum yüzeyinde oluşan oksit tabakasının bileşimleri (Been ve Grauman 2011)

Titanyum dioksit rutil, anataz ve brokit olmak üzere üç farklı kristal yapıda bulunur. Anataz ve rutil tip tetragonel yapıda, trokit tipi ise ortorombik yapıdadır. Bu üç yapıyı oluşum entalpisi değerlerine göre kıyasladığımızda kararlılıkları sırasıyla rutil, brokit ve anatazdır (Oshida 2010).



Şekil 2.5. Titanyum dioksitin kristal yapıları (a) rutil (b) anataz (c) brokit (Akdemir 2015)

2.4.2. Kompozit biyomalzemeler

Kompozit biyomalzemeler makro veya mikro boyutunda iki yada daha fazla farklı madde içerirler. Kompozit terime ise; atomik olarak daha büyük ölçekteki fazların ayrıldığı ve elastik modül gibi özelliklerin heterojen olmayan bir malzeme ile kıyaslandığında büyük ölçüde değiştirildiği malzemeler için kullanılır. Buna göre plastikler, cam elyaflar ve kemik kompozit malzeme olarak görülmekteyken çelik ve pirinç gibi metal alaşımlar kompozit malzeme olarak tanımlanmazlar (Park ve Lakes 2007).

Kompozit malzemelerin özellikleri yapılarına bağlıdır. Yani heterojenlik şekline, kapladığı malzemenin hacim fraksiyonuna ve bileşenlerindeki ara yüzün sertliğine ve bütünlüğüne bağlıdır (Park ve Lakes 2007).

Kompozit biyomalzemeler bağlayıcı türüne göre metal matriks kompozitler, polimer matriks kompozitler ve seramik matriks kompozitler olmak üzere üç sınıfa ayrılırlar.

2.4.3. Polimerik biyomalzemeler

Polimer (poly: çok, mer: birim) anlamına gelmektedir. C, N, O, Si atomları ile birlikte ana molekül zincir omurgalarının bir çok birimlerin kovalent bağlarla bir araya gelmesiyle oluşur. Örneğin polietilen, etilenlerin ($CH_2=CH_2$) kovalent bağlarla bir araya gelmesiyle oluşur. Burada karbon atomları elektronlarını iki hidrojen atomu ve karbon atomuyla paylaşarak oluşur (Park ve Lakes 2007). Buradan da anlaşılacağı üzere polimerler kovalent bağlarla bağlanmış birden fazla monomerlerden oluşan makromoleküllerdir (Godavitarne vd. 2017).

Polietilen (PE), poliüretan (PÜ), poliasetal (PA), polimetilmetakrilat (PMMA), politetrafloraetilen (PTFE), polietilenterefilat (PET), polisülfon (PS), polilaktik asit (PLA), poliglignonik asit (PGA) gibi çok sayıda polimer çeşidi biyomalzeme olarak biyomedikal alanında kullanılmaktadır (Banoriya vd. 2017).

Biyomedikal alanında kullanılacak olan polimer malzemesi kesinlikle biyouyumlu olması gerekir. Bu nedenle polimerler biyomedikal sektörde önemli bir rol üstlenmiştir. Polimerler diğer maddelere karşı bir çok üstün özellik göstermiştir. Polimerlerin bazı önemli özellikleri şunlardır (Banoriya vd. 2017);

- ✓ Mükemmel bir biyouyumluluk
- ✓ Esnek olmaları
- ✓ Hafif olmaları
- ✓ Kimyasallara karşı dirençli olmaları
- ✓ Kolay bir şekilde üretilip şekillendirilmeliler
- ✓ Uygun fiziksel ve mekanik özelliklere sahip olmaları (Banoriya vd. 2017).

2.4.4. Seramik biyomalzemeler

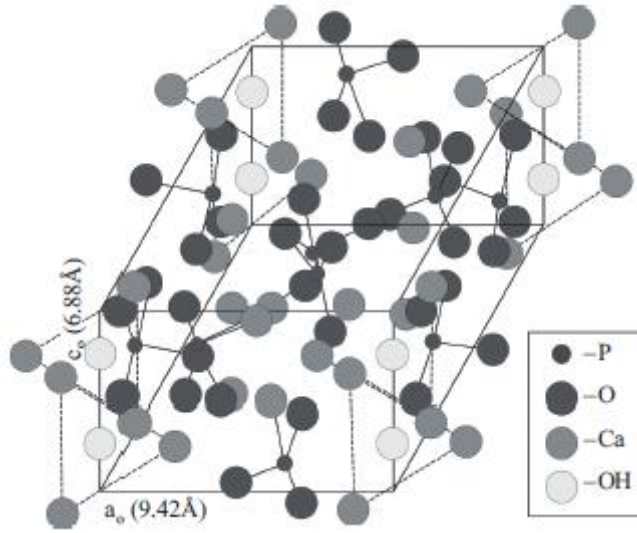
Seramiklerde metal oksitler, silikatlar, karbürler, sülfürler ve selenitler gibi genellikle inorganik polikristal bileşiklerdir. Al_2O_3 , MgO , SiO_2 vb gibi oksitler, metal yada metalik olmayan elementleri içerirler (Park ve Lakes 2007).

Seramik malzemelere olan ilgi giderek artmaktadır. Çünkü klinik uygulamalar için istenilen özelliklere sahiptirler. Seramikler, vücut sıvılarına olan etkileşimliliği, yüksek basınç dayanımları, doğal diş benzerliği ve estetik görünmeleri nedeniyle genel olarak diş hekimliğinde kullanılmaktadır (Park ve Lakes 2017). En çok kullanılan

seramikler ise; kalsiyum fosfatlar (CaPs), β - trikalsiyum fosfat (β -TCP), hidroksiapatit, silikatlar, alumina ve zirkonyum dioksittir (Bose vd. 2017).

2.4.4.1.Hidroksiapatit

Kemik dokusunun inorganik yapısını oluşturan kalsiyum fostat esaslı hidroksiapatit tıp ve dişçilikte kullanılan biyoseramik malzeme olup biyouyumluluğu sayesinde kemik rejenerasyonunda, çeşitli implantlarda ve metalik biyomalzemelerin kaplamasında kullanılmaktadır (Pasinli ve Aksoy 2010). Hidroksiapatit rombik kafes yapısında olduğu Şekil 2.6'da görülmektedir (Oshida 2015). En ideal Ca/P oranı 10/6 dır ve ayrıca hidroksiapatite ait mekanik özellikler Çizelge 2.3'te verilmiştir (Pasinli ve Aksoy 2010).



Şekil 2.6. Hidroksiapatitin kristal birim hücre yapısı (Oshida 2015)

Çizelge 2.3. Hidroksiapatitin mekanik özellikleri (Pasinli ve Aksoy 2010)

Elastik modül (GPa)	4-117
Baskı mukavemeti (MPa)	294
Eğilme mukavemeti (MPa)	147
Sertlik (GPa)	3.43
Poisson oranı	0.47
Yoğunluk (teorik, g/cm ³)	3.16

Hidroksiapatitin kayna kalsiyum kaynağına ve fosfor kaynağına ihtiyacı vardır. Bunun için en ideal Ca/P oranı 10/6 dır (Pasinli ve Aksoy 2010). Ayrıca Çizelge 2.4'te diğer kalsiyum fostat tuzlarına ait (Ca/P oranı, isimleri, sembolleri ve formülleri) gösterilmektedir. (Szczyz vd. 2017).

Çizelge2.4. Kalsiyum fosfat tuzlarının gösterimi (Szcze vd. 2017).

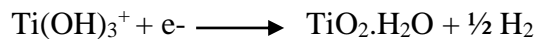
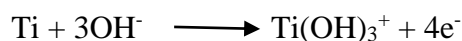
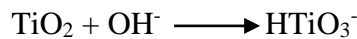
Ca/P	İsim	Sembol	Formül
0.5	Monokalsiyum fosfat monohidrat	MCPM	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ H ₂ O
0.5	Monokalsiyum fosfat susuz	MCPA	Ca(H ₂ PO ₄) ₂
1.0	Dikalsiyum fosfat dihidrat	DCPD	CaHPO ₄ .2H ₂ O
1.0	Dikalsiyum fosfat susuz (monetit)	DCPA	CaHPO ₄
1.33	Oktakalsiyum fosfat	OCP	Ca ₈ (HPO ₄) ₂ (PO ₄) ₄ 5H ₂ O
1.5	α-Trikalsiyum fosfat	(α-TCP)	Ca ₃ (PO ₄) ₂
1.5	β- α-Trikalsiyum fosfat	(β -TCP)	Ca ₃ (PO ₄) ₂
1.2-2.2	Amorf kalsiyum fosfat	ACP	Ca _x (PO ₄) _y .nH ₂ O
1.67	Hidroksiapatit	HA	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂

2.4.4.2.Hidroksiapatitin sentez yöntemleri ve implant malzemesi olarak kullanımı

Sadat-Shojai ve arkadaşları tarafından hidroksiapatit sentez yöntemlerini şu şekilde sıralayabiliriz.

- ✓ Katı hal ve mekanik yöntem içeren kuru yöntemler
- ✓ Kimyasal çöktürme, hidroliz, sol-jel, hidrotermal, emülsiyon ve sonokimyasal yöntemleri gibi ıslak yöntemler
- ✓ Yüksek sıcaklık yöntemleri

Hidroksiapatit mükemmel bir biyouyumluluğa sahip olmasına rağmen zayıf mekanik özellikleri bakımından tek başına bir biyomalzeme olarak kullanılmazlar. Genellikle titanyum implant malzemesinin üzerine kaplanarak kullanılırlar (Kalelioğlu 2015). Hidroksiapatitin titanyum implantlara kaplanma yöntemleri ile avantaj ve dezavantajları Çizelge 2.5'te ayrıntısı ile verilmiştir (De Jonge vd. 2008). Ayrıca hidroksiapatitin titanyum yüzeyinde oluşum mekanizması ise şu şekildedir





Çizelge 2.5. Hidroksiapatitin titanyum implantlara kaplama yöntemleri (De Jonde vd. 2008)

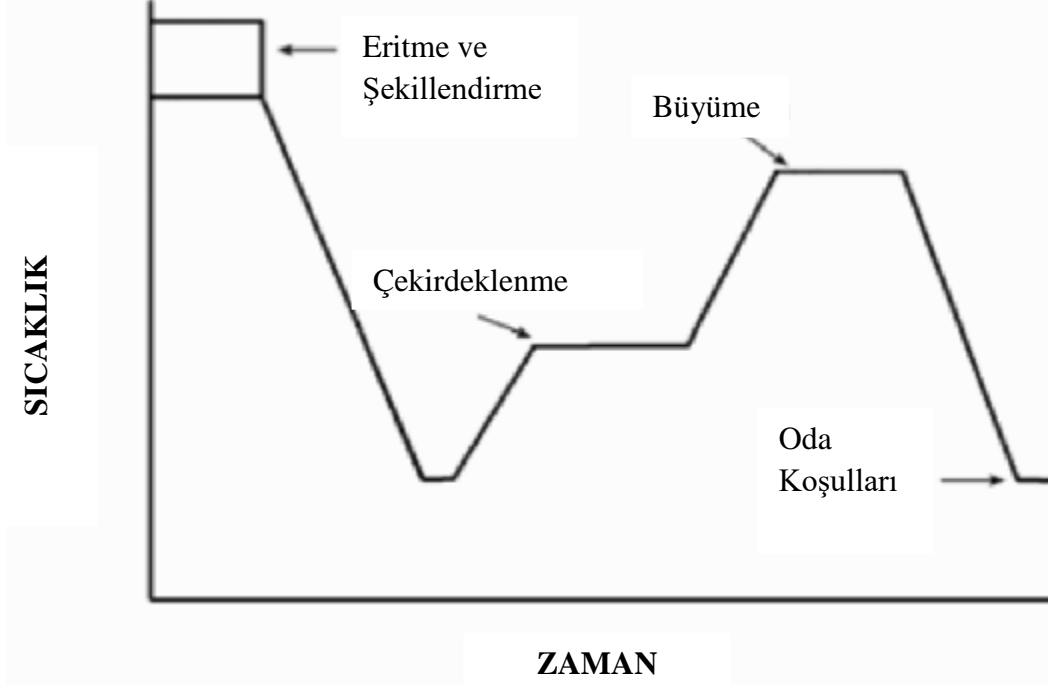
Kaplama Yöntemi	Avantaj	Dezavantaj	Kaplama kalınlığı
Biyomimetik	Karmaşık şekilli malzemeleri kaplama Biyomoleküllerle birlikte birikim	pH kontrolü zor olması Sürenin uzun olması	< 30 µm
Sol-Jel	Karmaşık şekilli malzemeleri kaplama Düşük sıcaklıklarda uygulanabilirlik	Ham maddenin pahalı olması Ortam koşullarının kontrolünün zor olması	< 1 µm
Elektrosprey	Kaplama çözeltisinin ve uygulanmasının kontrolü	Mekanik dayanımın düşük olması	< 0.1-5 µm

2.4.4.3. Cam Seramikler

Cam seramikler, camların kontrollü kristalizasyonu sonucunda yapılan birer polikristal seramiklerdir. İlk olarak düşük miktarlarda altın, gümüş ve bakır çökeleği ile görünür bölgedeki ışık ışıması sayesinde ışığa duyarlı camlara uygulandı (Park ve Lakes 2007).

Cam seramiklerin elde edilmesinde 1µm den daha küçük boyutlu kristallerin çekirdeklenmesi ve büyümesinden de etkilenmektedir. Bu amaç için metalik ajanlara ek olarak (Au, Cu ve Ag), Pt grupları, TiO₂, ZrO₂ ve P₂O₅ çoğunlukla kullanılmaktadırlar. Erime sıcaklığından daha düşük sıcaklıkta camın çekirdeklenmesi gerçekleşir. Mikrokristal fazın daha büyük bir kısmını elde etmek için malzeme maksimum kristal büyümeye gelebilmesi için uygun bir sıcaklığa ısıtılır. Kristallenmenin %90'dan fazlası

0.1-1 μm arasındadır (Park ve Lakes 2007). Şekil 2.7’de ise cam seramiğe ait sıcaklık-zaman döngüsü şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.7. Cam seramiğe ait sıcaklık zaman gösterimi (Park ve Lakes 2007)

İmplantasyon amacıyla geliştirilen cam seramikler $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ ve $\text{Li}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$ sistemleridir. Bu sistemlerde kullanılan malzemelerin yüzdeleri Çizelge 2.6’da verilmiştir (Park ve Lakes 2007)

Çizelge 2.6. Cam seramiklerin üretimindeki % bileşenler (Paek ve Lakes 2007)

Tip	Kod	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	MgO	K ₂ O
Bioglas	42S5.6	42.1	29.0	26.3	2.6	-----	-----
	45S5	46.1	26.9	24.4	2.6	-----	-----
	55S4.3	55.1	22.1	20.1	2.6	-----	-----
	60S3.8	60.1	19.6	17.7	2.6	-----	-----
Cervital	Bioaktif	40-50	30-35	5-10	10-15	2.5-5	0.5-3
	Nonbioaktif	30-35	25-30	3.5-7.5	7.5-12	1-2.5	0.5-2

Standart bir bioaktif camın genel yapısı 45S5 olarak bilinmektedir. 45S5 camı yapısı %45 SiO₂, %24.5 Na₂O ve CaO ayrıyetten %6'da P₂O₅ içermektedir. Cam seramik üretilirken veya modifiye edileceği zaman SiO₂ bileşimi değiştirilirken P₂O₅ bileşimi ise hep sabit tutulmaktadır. Malzeme üretilirken genellikle SiO₂ bileşimini %60'ın altında tutulması ve CaO/P₂O₅ oranının ise yüksek tutulması malzemenin yüksek reaktiflik yüzeyine sahip olmasını sağlar (Kulan ve Ulukapı 2011).

2.5. Mixed Alkali Effect (Karışık Alkali Etkisi)

Oksit camlarının yapısını aydınlatmada kullanılan en yaygın tanım Zachariasen-Waren modelidir. Bu modelde vitröz yapıdaki SiO₂'nin corner-sharing (köşe paylaşımı) SiO₂ tetrahedralinin ağıdır. Bu yapıdaki bağ açıları ve uzunlukları net bir şekilde belirtilmiştir ve yapıdaki Si-O-Si bağlarının yanı sıra tetrahedral arasındaki dihedral açılarından kaynaklanmaktadır (Hanon vd. 1992).

Bir alkali oksit camda başka bir alkali silikat ile yer değiştirildiğinde fiziksel özelliklerinde bir takım değişiklikler meydana gelmektedir. Özellikle elektriksel direnç, az bir miktarda genişleme katsayısı değişirken, viskozite maksimumunda olmasına karşın büyük bir düşüşle minimuma kadar gerileyebilir. Bunlara bağlı olarak molar hacim ise doğrusal olarak değişir (Isard 1968). Bu değişimler karışık alkali etkisi olarak adlandırılmaktadır (Pernice 1991).

2.5.1. Karışık alkali etkisinin etkileri

Karışık alkali etkisi ile ilgili olarak şuana kadar bir çok çalışma yapılmasına rağmen bu çalışmaların hepsi evrensel olarak kabul edilmemiştir. Çünkü yapılan çalışmaların büyük bir çoğunluğu elektriksel iletkenlik üzerine iken viskozite gibi özellikler hakkında ne sonuç olacağı tahmin edilmesi zordur (Isard 1968). Etkilenen özellikler ise şunlardır.

2.5.1.2. Yoğunluk ve atomik hacim

Karışık alkali etkisinde genellikle yoğunluk en az etkilenen özelliktir. Ancak yoğunluk bazı karışık alkali serilerinde maksimum bir değişiklikte gözlenebilir. Fakat karışık alkali etkisinde bir özellik genel olarak bileşimdeki değişikliğe bağlı olarak ölçülmelidir. Gerçek bir karşılaştırma yapabilmek için toplam alkali konsantrasyonun değiştirilmesi gerekmektedir. Toplam alkali içeriğinin alkali miktarları küçük bir değişiklikte doğrusallıktan saparak genellikle küçülür (Isard 1968).

Bir alkalinin bir başka alkali ile değişmesi eğer yüzde molar bazında ise atom yoğunluğundaki değişiklik hesaplanabilir. Bu da gram atom başına hacim olarak ifade edilmektedir. Bu değişiklikler bazen olumlu yönde iken bazen olumsuz yönde

etkilenmektedir. Caporili'nin yaptığı bir çalışmada Çizelge 2.7'de gösterildiği gibi değişen alkali silikatlara dağılı olarak yüzde hacim başına değişimleri göstermektedir (Isard 1968).

Çizelge 2.7. 20 °C'de alkali silikat camlarının molar hacim değişimleri (Isard 1968)

Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	Ölçülen molar hacim	Hesaplanan molar hacim	Aradaki fark (%)
33	0	0	21,34	0	0
0	33	0	24,42	0	0
0	0	33	29,12	0	0
16,5	16,5	0	22,73	22,88	-0,66
0	16,5	16,5	26,59	26,77	-0,68
24,8	0	8,2	22,34	23,28	+0,26
16,5	0	16,5	25,16	25,23	-0,28
11,7	0	21,3	26,23	26,37	-0,53
30	0	0	21,88	0	0
0	30	0	24,60	0	0
0	0	30	28,82	0	0

Çizelge 2.7'in devamı

Li2O	Na2O	K2O	Ölçülen molar hacim	Hesaplanan molar hacim	Aradaki fark (%)
15	15	0	23,09	23,24	-0,65
0	15	15	26,57	26,71	-0,53
28,9	0	1,1	22,12	22,13	-0,05
25,4	0	4,6	22,97	22,94	+0,13
21	0	9	23,96	23,96	0
17,1	0	12,9	24,81	24,86	-0,20
15	0	15	25,24	25,35	-0,44
10,6	0	19,4	26,23	26,37	-0,53
7,2	0	22,8	27	27,15	-0,56

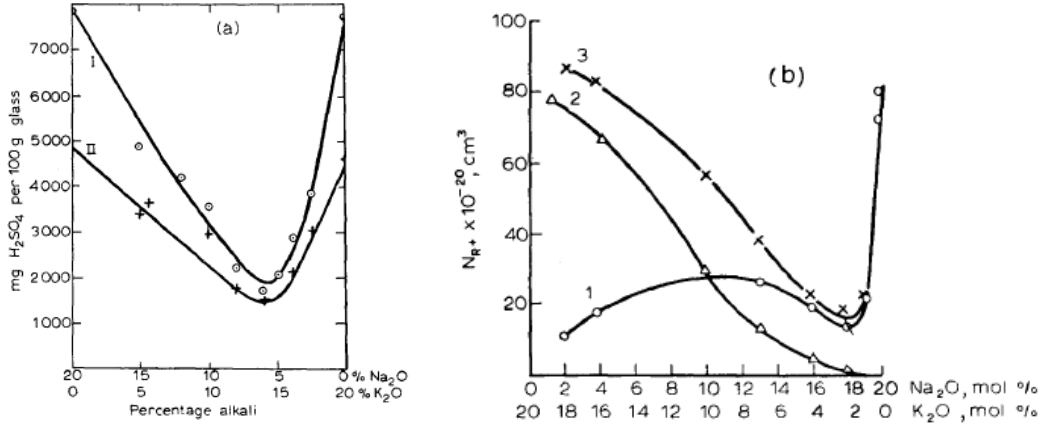
Çizelge 2,7'de $30(R^1O+R^2O).70SiO_2$ ve $33(R^1O+R^2O).67SiO_2$ arasındaki alkali silikatlardaki molar hacim değişimi gösterilmiştir. Li, Na ve Na, K alkali silikatlar arasındaki değişim lineer olup yüzde % 1 civarındadır. Bu değişim bazen negatif iken bazen pozitifdir (Isard 1968).

2.5.1.3 Kimyasal dayanıklılık

Kimyasal dayanıklılık, test yöntemlerine ve koşullarına bağlı olarak değişmektedir. Genellikle karışık alkali camlar tekli alkali camlara göre daha fazla kimyasal dayanıklılığa sahiptir. Alkali camlara kimyasal saldırı mekanizması su veya hafif asidik ortamda alkali iyonları çevreleyen protonların değişimi ile gerçekleşmektedir (Day 1976).

Şekil 2.8a'da görüldüğü gibi mg başına düşen H_2SO_4 miktarı tekli alkali camlarda daha fazla iken karışık alkali camlarda ise giderek düşmektedir. Buradan anlaşılacağı gibi karışık alkali camlarda kimyasal direncin daha iyi olduğu anlamına gelmektedir. Şekil 2.8b'de ise $\%20(Na_2O + K_2O) \cdot 80SiO_2$ seri alkali camında 1 numara ile gösterilen seride direnç belirli bir miktara kadar pozitif iken daha fazla miktarda ilavesinden sonra kimyasal direnç tekrar negatif yönde etkilenmektedir. Aynı şeklin 2 numara ile gösterilen kısmında ise kimyasal direnç sürekli olarak azalmaktadır. Gene

aynı şekilde 3 numara ile gösterilen kısımda ise kimyasal direnç %2 Na₂O ve %18 K₂O içeren kısımda maksimumken artan Na₂O yüzdesine bağlı olarak belli bir noktaya kadar negatif yönde etkilenmektedir. Ancak alkali denge sağlandıktan sonra kimyasal direnç tekrar pozitif yönde artmaktadır (Day 1976).



Şekil 2.8 a) çözülebilen mg başına H₂SO₄ I) %20(Na₂O + K₂O) • 20PbO • 60SiO₂, II) %20(Na₂O + K₂O) • 30PbO • 50SiO₂ **b)** %20(Na₂O + K₂O) • 80SiO₂ alkali camı 1) Na⁺, (2) K⁺, (3) Na⁺ K⁺ iyon değişimi (Day 1976)

2.6. Sol-Jel Yöntemi

Sol-Jel yönteminin başlangıcı Ebelman'ın 1846 yılında atmosferdeki nem ile birlikte tetraetoksisilanın yavaş hidrolizi sonucunda jelle dönüşümü ile gerçekleşmiştir. Bu yüzden camsı bileşikler için ilk başlangıç maddesi olarak Si(OEt)₄ bilinir. Sol-jel terimi, koloidal süspansiyonların jelleştirilmesi ile katı bir fazın oluşumu anlamına gelir (Sanchez ve Livagne 1990).

Sol; Yeteri büyüklüğe sahip partiküllerin çözücü içerisinde disperzasyon karışımına "sol"denir. (Brinker ve Scherer 1990). Jel; sıvı içeren bir katıdır ve sıvı ile katının birbirine karıştığı sağlam bir ağ yapısıdır (Hench ve West 1990).

Sol-jel yönteminde yapılan bir çok çalışmada başlangıç maddesi olarak daha çok M(OR)_n formundaki alkoksitler (M:metal, n:değerlik, R:alkil grupları) kullanılmaktadır ve bu alkoksitler çoğu organik çözücüde çözülürler.(Schmidt, 1988).

2.6.1 Sol-Jel yöntemi çıkış maddeleri

Literatürde bir çok inorganik bileşiğin jel oluşturduğuna dair ipuçları olsa da, organik çözümlerde çözünürlükleri düşük olduğu için bunlardan bazıları sol-jel yönteminde kullanılabilmektedir.

Kullanılan sisteme göre sol-jel yönteminin bazı çıkış maddeleri aşağıdaki gibidir.

Çizelge 2.8. Sol-Jel yönteminin başlıca çıkış maddeleri (Gençer 2014)

Oksitler: Ağır modifiye edilen oksitler (Na ₂ O, K ₂ O, Li ₂ O...)	Metal alkolatlar: Ti(OEt) ₄ , Zr(OEt) ₄ ...
Hidroksitler: Al(OH) ₃ , Fe(OH) ₂ ...	Tuzlar: Nitratlar, metal tuzları veya oksit ağı oluşturabilen tuzlar
Organik Bileşikler: Kelat yapıcı ligantlar, açılmatlar, aminler ...	Silanlar: Tetraetoksisilan, metiltrietoksisilan

Bu çıkış maddelerinden en yaygın kullanılanları silan bileşikleri ve metal alkolatlardır. Bunun en önemli sebebi kimyasal fonksiyonlarının diğer bileşiklere göre daha net bilinmesi ve reaksiyon şartlarının daha kontrollü sağlanabilmesidir.

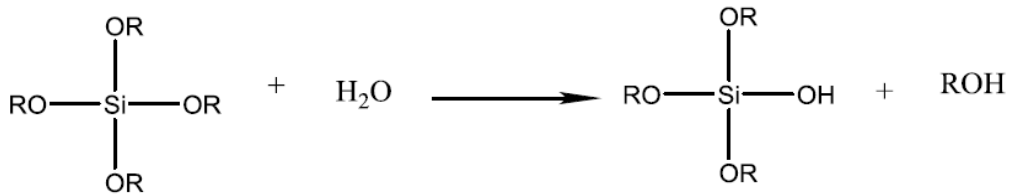
2.6.2. Sol-Jel yönteminin reaksiyonları

Sol-jel yönteminin esasını anorganik polimerizasyon tepkimeleriyle sol'ün jel fazına dönüşmesi sonucunda gerçekleşmektedir. (Sanchez ve Livage 1990). Bu yöntemin basamakları aşağıda belirtildiği gibi gerçekleşir;

- Başlangıç maddelerinin homojen bir biçimde çözünmesi
- Hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri sonucunda karışımın ilk olarak sol'e ve daha sonra jele dönüşmesi
- Oluşturulan jelin istenilen malzemeye uygun işlem ve işlemleri (film oluşturma, toz üretme vb.) uygulamak

1) Hidroliz reaksiyonu

Sol-jel yönteminin ilk reaksiyonu hidroliz reaksiyonudur ve metal alkoksitler en çok kullanılan ön başlatılardır, su ile reaksiyon vermeye yatkınlardır. Bu reaksiyon hidroliz reaksiyonu olarak adlandırılır. H₂O'daki hidroksil iyonu metala bağlanır.



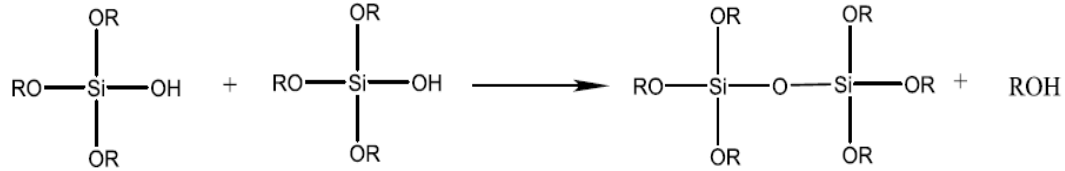
Şekil 2.9. Hidroliz reaksiyonu**2) Kondenzasyon reaksiyonu**

Silan bileşikleri hidroliz olduktan sonra birbiri ile reaksiyona girerek kondenzasyon tepkimesini oluştur. Kondenzasyon tepkimeleri su kondenzasyonu ve alkol kondenzasyonu olarak ikiye ayrılır.

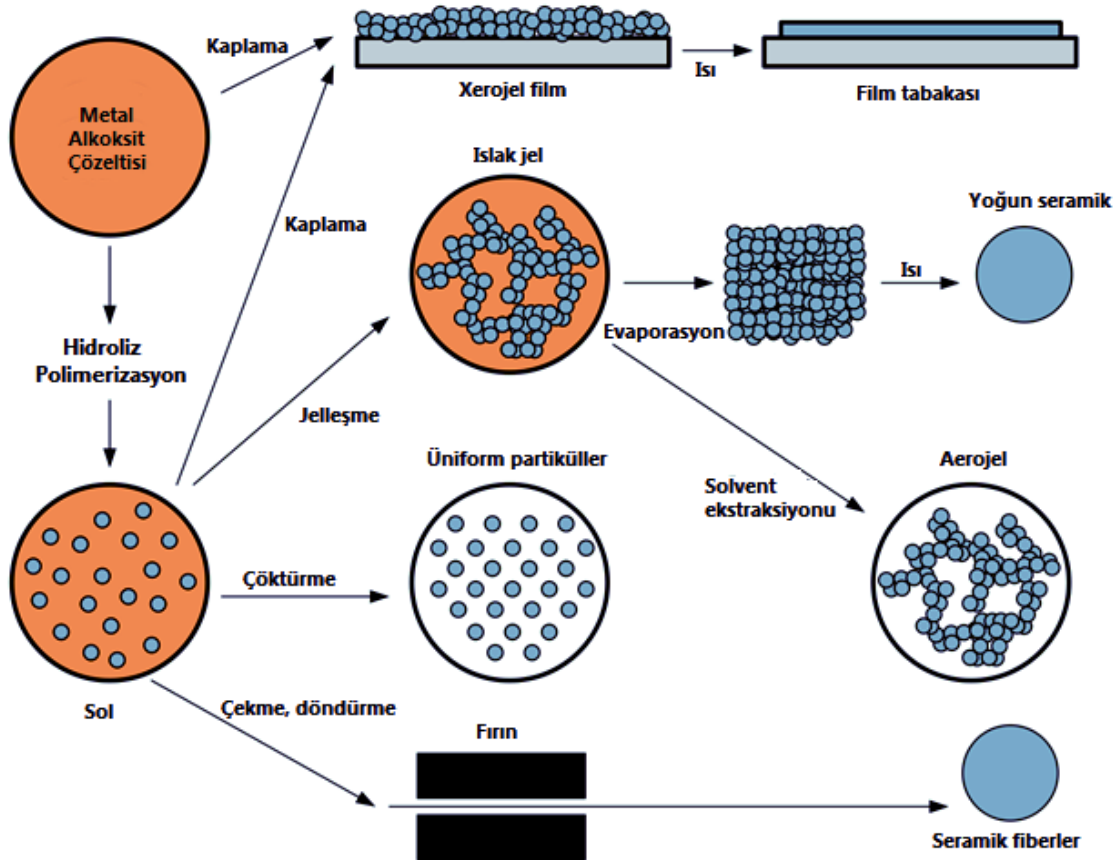
✓ Su kondenzasyonu

**Şekil 2.10.** Su kondenzasyonu reaksiyonu

✓ Alkol kondenzasyonu

**Şekil 2.11.** Alkol kondenzasyonu

Hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri sonucunda siloksan (Si-O-Si) bağları oluşmaktadır (Shcipunov 2008).Sol- jel yöntemde gerçekleşen durumları şekil 2.11 'de basit bir biçimde şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.12. Sol-Jel yönteminin şematik gösterimi (Gençer 2014)

2.6.3. Sol-Jel yönteminin avantaj ve dezavantajları

✓ Avantajları

- Karışım içerisinde bağ oluşumu gerçekleştiği için tam bir stokiyometri oluşur.(Dislich 1985).
- Sentezin ilk basamağı genellikle oda koşullarında gerçekleşir.(Pierre 1998).
- Çözeltilerin viskozitesi düşüktür.Bu sebeple daldırma, sprej gibi kolay yöntemler ile istenilen kalınlıkta filmler hazırlanabilir.(Sanchez ve Ribot 1994).
- Kolloidal parçacıkların büyümesi kontrol edilebilir (Pierre 1998).
- Başlangıç maddesi olarak genellikle saf maddeler kullanıldığından dolayı yüksek saflıkta malzemeler elde edilebilmektedir.(Dislich 1985).

✓ Dezavantajları

- Sol-jel yönteminin en önemli dezavantajı ısı işlem sırasında malzemede meydana gelen büzülmelemdir
- Zamana bağlı olarak viskozitenin değişmesi
- Çıkış maddelerinin pahalı olması
- Sentez süresinin bazen çok uzun olması

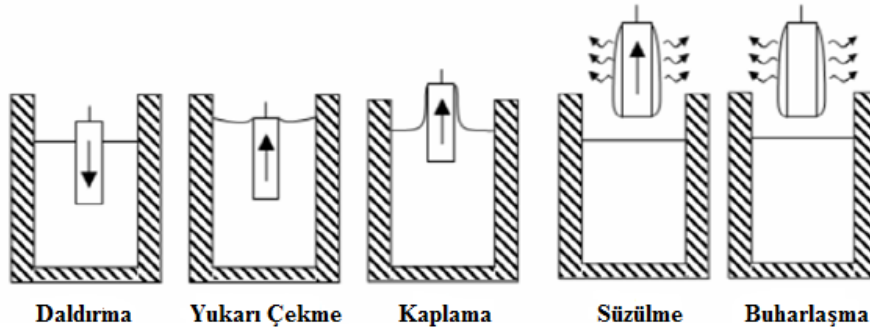
- Oluşan malzemede kalan, istenmeyen hidroksil grupları ve organik maddelerin kalıntılarını uzaklaştırma zorluğu

2.6.4. İnce film oluşturmasında kullanılan kaplama teknikleri

- ✓ Daldırarak Kaplama Tekniği (Dip-Coating)
- ✓ Döndürerek Kaplama Tekniği (Spin Coating)
- ✓ Püskürterek Kaplama Tekniği (Spray Coating)

2.6.4.1. Daldırma ile kaplama tekniği (Dip-Coating)

Daldırma ile kaplama tekniği kaplama yapılacak malzemenin, çözelti bulunan bir kap içerisine, sabit sıcaklık ve atmosferik koşullar altında ideal bir hız ile daldırılıp tekrar ideal bir hızla yuları doğru çekilme esasına dayanır (Brinker vd 1991). Daldırma ile kaplama tekniği şematik olarak şekil 2.12’de gösterilmektedir.



Şekil 2.13. Daldırma ile kaplama tekniği (Huang vd. 2001)

Daldırma ile kaplama tekniğinde istenilen kalınlıkta kaplamaların elde edilmesi, daldırma ve çekme hızlarının yanısıra, kaplama çözeltisinin yoğunluğu ve viskozitesi ile ilgilidir (Brinker vd 1991).

2.6.4.2. Döndürme ile kaplama tekniği (Spin-Coating)

Şekil 2.13’te görüldüğü gibi, kaplama çözeltisi kaplanacak malzemenin yüzeyine damlatılır ve malzeme yüksek hızda döndürülür. Böylece kaplama çözeltisi yüzeye tamamen yayılır ve çözgenin buharlaşması ile ince bir film elde edilir (Huang vd 2001).

Döndürerek kaplama tekniğinde film kalınlığı kaplama çözeltisinin (viskozitesine, katı oranına vb) bağlıdır. Ayrıca kaplama kalınlığı döndürme hızı ve süresine de bağlıdır. Eğer yavaş hızda ve düşük sürede döndürüldüğünde kaplama çözeltisi yüzeye yavaş yayılacağı için kaplama kalın olur. Ancak yüksek hızda ve uzun süre döndürüldüğünde daha ince kaplamalar elde edilir.



Şekil 2.14. Döndürerek kaplama tekniği

2.6.4.3. Püskürterek kaplama tekniği (Spray Coating)

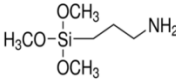
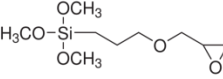
Bu kaplama tekniğinde kaplama çözeltisinin kaplanacak yüzeye, bir sprej tabancası yardımıyla püskürtülmesi esasına dayanır. Özellikle bu kaplama tekniği daldırma ve döndürme gibi kaplama teknikleri ile kaplanamayacak kadar düzgün olmayan yüzeylerin kaplanmasında bu yöntem kullanılır. Kaplama kalınlığının malzeme yüzeyinin her yerinde homojen olmaması ve kaplanan malzemede pürüzlüğe neden olmasından dolayı her yüzeye uygulanmamaktadır.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyel

3.1.1. Kullanılan kimyasallar

Çizelge 3.1. Tez çalışmasında kullanılan kimyasallar

No	Kimyasal Adı	Kimyasal Formülü	Üretici Firma
1	Kalsiyum Nitrat Tetra Hidrat	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Merck
2	Di Amonyum Hidrojen Fosfat	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Merck
3	Amonyum Hidroksit Çözeltisi	NH_4OH	Merck
4	AMMO (3-Aminopropil trimetoksisilan)		Dynaslan
5	MTMS (Metiltrimetoksisilan)		
5	GLYMO (3-Glisidiloksipropil trimetoksisilan)		Dynaslan
6	Sodyum Klorür	NaCl	Merck
7	Sodyum Bikarbonat	NaHCO_3	Merck
8	Potasyum Klorür	KCl	Merck
9	Potasyum Hidrojen Fosfat Trihidrat	$\text{KHO}_4\text{P} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Merck
10	Magnezyum Klorür Hegzahidrat	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck
11	Kalsiyum Klorür	CaCl_2	Merck
12	Sodyum Sülfat	Na_2SO_4	Merck
12	Tris(Hidroksimetil)aminometan	$\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$	Merck
14	Hidroklorik Asit	HCl	Merck
15	Lityum Silikat	Li_2SiO_3	?
16	Sodyum Silikat	Na_2SiO_3	?
17	Potasyum Silikat	K_2SiO_3	?
18	Kalsiyum standart çözeltisi		Merck

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Çizelge 3.2. Tez çalışmasında Kullanılan Cihazlar

No	Cihazın Adı	Cihazın Markası	Çalışmalarındaki Kullanım Alanı
1	Terazi	Precisa	Tartım işlemlerinde kullanılmıştır.
2	Magnetik Karıştırıcı	Variomag Multipoint	Karıştırma işlemlerinde kullanılmıştır.
3	Etüv Çizelge 3.2. Tez çalışmasında Kullanılan Cihazlar	Thermo Heraeus	Kaplamaların ön kurutma işleminde kullanılmıştır.
4	Kül Fırını	???	Kaplamaların sertleştirilmesi işleminde kullanılmıştır.
5	FT-IR spektrofotometresi	Bruker Tensor 27	Hidroksiapatit partiküllerinin modifikasyonu ve kaplamaların karakterizasyonu amacıyla kullanılmıştır.
6	Sprey Kaplama Kabini	Yerli (Yaptırıldı)	Substratların yüzeyini kaplama işeminde kullanıldı.
7	Tutunma Testi Aparatı	Erichsen Cross Hatch Cutter Model 295	Yapılan kaplamaların yüzey tutunmasına bakılması işleminde kullanıldı.
8	Kalem sertlik testi aparatı	Erichsen Scratch Hardness Tester Model 291	Kaplamaların sertlik ölçümlerinde kullanıldı.
6	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi	Shimatzu AA7000	Kalsiyum Salınımı ölçmek amacıyla kullanılmıştır.
7	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	Akdeniz Üniversitesi Tıp Fakültesi Elektron Mikroskop Görüntü Analiz Ünitesi	Kaplamaların karakterizasyonu için kullanılmıştır.
8	X-Işını Difraktometresi (XRD) Analizi	Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Bilimsel ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi	Hidroksiapatit partiküllerinin karakterizasyonu için kullanılmıştır.
9	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi	Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Bilimsel ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi	Kaplamaların karakterizasyonu için kullanılmıştır.
10	Termogravimetrik Analiz (TGA)	Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Bilimsel ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi	Kaplamaların karakterizasyonu için kullanılmıştır.

3.2. Metot

Kaplama çözeltilerinin hazırlığına geçmeden önce ilk olarak mikron boyunda hidroksiapatit (HAP) partikülleri yaş çöktürme metodu ile sentezlenmiştir. Daha sonra Lityum silikat (Li_2SiO_3), Sodyum Silikat (Na_2SiO_3) ve Potasyum silikat (K_2SiO_3) ikili olarak molce 1:1 olacak şekilde karıştırıldı ve üzerlerine sırasıyla Metiltrimetoksisilan (MTMS), 3-Aminopropil trimetoksisilan (AMMO) ve 3-Glisidiloksipropil trimetoksisilan (GLYMO) toplam katıda % 5 olacak şekilde sisteme eklendi ve 1 saat boyunca oda koşullarında karıştırılmaya bırakıldı. 1 saat sonunda sentezlenen HAP partiküllerinden her bir sisteme toplam katıda % 50 olacak şekilde ilave edildi ve 1 gece boyunca (12 saat) oda koşullarında karıştırıldı. Hazırlanan kaplama çözeltileri 5X5 paslanmaz çeliklerin üzerine el ile sprey atılarak kaplandı. Kaplanan substratlar ilk olarak 50 °C'lik etüvde 1 saat boyunca ön kurutma işlemi yapıldı ve ardından kaplamalar 550 °C'de setleştirme işlemine tutuldular.

3.2.1. Yaş Çöktürme Yöntemi ile Hidroksiapatit (HAP) Partiküllerinin Sentezi

Literatür incelendiğinde hidroksiapatit (HAP) sentezi için en uygun Ca/P oranı 1.67 olarak belirtilmiştir. HAP sentezi için bir kalsiyum kaynağı olarak (kalsiyum nitrat tetra hidrat) ve fosfor kaynağı olarak (Di amonyum hidrojen fosfat) kullanıldı. Kalsiyum nitrat tetra hidrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)'tan 885,6 g temiz cam beher içerisine tartıldı ve 2500 g'a saf su ile tamamlandı (A çözeltisi). Daha sonra di amonyum hidrojen fosfat ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)'ten 297 g ayrı bir temiz cam behere tartıldı ve 2500 g'a saf su ile tamamlandı (B çözeltisi). Daha sonra her iki çözeltide oda koşullarında 30 dakika boyunca 500 rpm'de homojen oluncaya kadar karıştırıldı. 30 dakika sonunda çözeltilerin pH'ları kontrol edilerek NaOH çözeltisi ile 11'e ayarlandı. Daha sonra B çözeltisi üzerine A çözeltisi damla damla (yaklaşık olarak saniyede 3 damla) olacak şekilde ilave edildi. Beyaz homojen bir çözelti elde edildi ve bu çözelti oda koşullarında 1 saat boyunca 500 rpm karışmaya bırakıldı. Daha sonra çözelti eşit miktarlarda falkon tüplerine alındı ve 5 dakika boyunca 7000 rpm'de santfirüj yapıldı. Ardından elde edilen beyaz çökelti porselen kaplara alınarak kül fırınında 5 saatte 500 °C'ye ve 5 saat burada kalacak şekilde ayarlanarak kalsinasyon işlemine tutuldu.

3.2.2. Kaplama Çözeltilerinin Hazırlanması

3.2.2.1 Toplam katıda %5 MTMS içeren kaplama çözeltileri

M1 sisteminin hazırlanışı

Temiz cam kaba mol'ce 1:1 olacak şekilde lityum silikat ve potasyum silikat tartıldı ve ardından 0.134 mol su ilave edildi. Daha sonra toplam katıda % 5 olacak şekilde MTMS ilave edildi. 1 saat boyunca oda koşullarında 750 rpm'de karıştırıldı. 1 saat sonunda sisteme toplam katıda %50 olacak şekilde HAP partikülleri eklendi ve 1

gece (12 saat) oda koşullarında karıştırıldı. Kaplama çözeltileri böylece hazır duruma geldi. Çizelge 3.3'de M1 sisteminin hazırlanışı gösterilmiştir.

Çizelge 3.3. M1 sisteminin şematik gösterimi

Kimyasal	Miktar (gram)
Lityum Silikat	25.975
Potasyum Silikat	20,165
H ₂ O	2,415
MTMS	1.45
1 saat 750 rpm'de oda koşullarında karıştırma	
HAP	14.3
1 gece (12 saat) 750 rpm'de oda koşullarında karıştırma	

M2 Sisteminin hazırlanışı

Temiz cam kaba mol'ce 1:1 olacak şekilde lityum silikat ve sodyum silikat tartıldı. Daha sonra toplam katıda % 5 olacak şekilde MTMS ilave edildi. 1 saat boyunca oda koşullarında 750 rpm'de karıştırıldı. 1 saat sonunda sisteme toplam katıda %50 olacak şekilde HAP partikülleri eklendi ve 1 gece (12 saat) oda koşullarında karıştırıldı. Kaplama çözeltileri böylece hazır duruma geldi. Çizelge 3.4'de M2 sisteminin hazırlanışı gösterilmiştir

Çizelge 3.4. sisteminin şematik gösterimi

Kimyasal	Miktar (gram)
Lityum Silikat	27.6
Sodyum Silikat	21.05
MTMS	1.315
1 saat 750 rpm'de oda koşullarında karıştırma	
HAP	14.3
1 gece (12 saat) 750 rpm'de oda koşullarında karıştırma	

M3 Sisteminin hazırlanışı

Temiz cam kaba mol'ce 1:1 olacak şekilde sodyum silikat ve potasyum silikat tartıldı ve ardından 0.67 mol su ilave edildi. Daha sonra toplam katıda % 5 olacak şekilde MTMS ilave edildi. 1 saat boyunca oda koşullarında 750 rpm'de karıştırıldı. 1 saat sonunda sisteme toplam katıda %50 olacak şekilde HAP partikülleri eklendi ve 1 gece (12 saat) oda koşullarında karıştırıldı. Kaplama çözeltileri böylece hazır duruma geldi. Çizelge 3.5'te M3 sisteminin hazırlanışı gösterilmiştir.

Çizelge 3.5. M3 sisteminin şematik gösterimi

Kimyasal	Miktar (gram)
Sodyum Silikat	18
Potasyum Silikat	18.35
H ₂ O	12.2
MTMS	1.45
1 saat 750 rpm'de oda koşullarında karıştırma	
HAP	14.3
1 gece (12 saat) 750 rpm'de oda koşullarında karıştırma	

M4 sisteminin hazırlanışı

Temiz cam kaba 0.277 mol lityum silikat ilave edip ardından toplam katıda %5 olacak şekilde MTMS ilave edildi ve 1 saat boyunca 750 rpm oda koşullarında karıştırılmaya bırakıldı. Daha sonra toplam katıda % 50 olacak şekilde HAP partikülleri ilave edildi ve 1 gece (12 saat) boyunca karıştırılmaya bırakıldı. Kaplama çözültüci böylece hazırlanmış oldu. Çizelge 3.6'te M4 sisteminin hazırlanışı gösterilmiştir.

Çizelge 3.6. M4 sisteminin şematik gösterimi

Kimyasal	Miktar (gram)
Lityum Silikat	25
MTMS	0.575
1 saat 750 rpm'de oda koşullarında karıştırma	
HAP	5.98
1 gece (12 saat) 750 rpm'de oda koşullarında karıştırma	

M5 Sisteminin hazırlanışı

Temiz cam kaba 0.162 mol potasyum silikat ilave edildi ve üzerine 0.546 mol saf su eklendi. Ardından toplam katıda %5 olacak şekilde MTMS ilave edildi ve 1 saat boyunca 750 rpm oda koşullarında karıştırılmaya bırakıldı. Daha sonra toplam katıda % 50 olacak şekilde HAP partikülleri ilave edildi ve 1 gece (12 saat) boyunca karıştırılmaya bırakıldı. Kaplama çözültüci böylece hazırlanmış oldu. Çizelge 3.7'te M5 sisteminin hazırlanışı gösterilmiştir

Çizelge 3.7. M5 sisteminin şematik gösterimi

Kimyasal	Miktar (gram)
Potasyum Silikat	25
Saf su	9.84
MTMS	1.036
1 saat 750 rpm'de oda koşullarında karıştırma	
HAP	10.26
1 gece (12 saat) 750 rpm'de oda koşullarında karıştırma	

M6 Sisteminin hazırlanışı

Temiz cam kaba 0.204 mol sodyum silikat ilave edildi ve üzerine 0.397 mol saf su eklendi. Ardından toplam katıda %5 olacak şekilde MTMS ilave edildi ve 1 saat boyunca 750 rpm oda koşullarında karıştırılmaya bırakıldı. Daha sonra toplam katıda % 50 olacak şekilde HAP partikülleri ilave edildi ve 1 gece (12 saat) boyunca karıştırılmaya bırakıldı. Kaplama çözültüci böylece hazırlanmış oldu. Çizelge 3.8'da M6 sisteminin hazırlanışı gösterilmiştir.

Çizelge 3.8. M6 sisteminin şematik gösterimi

Kimyasal	Miktar (gram)
Sodyum Silikat	25
Saf su	7.16
MTMS	0.95
1 saat 750 rpm'de oda koşullarında karıştırma	
HAP	9.46
1 gece (12 saat) 750 rpm'de oda koşullarında karıştırma	

3.2.2.2 Toplam katıda %5 AMMO içeren kaplama çözeltileri

A1 Sisteminin hazırlanışı

Temiz cam kaba mol'ce 1:1 olacak şekilde lityum silikat ve potasyum silikat tartıldı ve ardından 0.134 mol su ilave edildi. Daha sonra toplam katıda % 5 olacak şekilde AMMO ilave edildi. 1 saat boyunca oda koşullarında 750 rpm'de karıştırıldı. 1 saat sonunda sisteme toplam katıda %50 olacak şekilde HAP partikülleri eklendi ve 1 gece (12 saat) oda koşullarında karıştırıldı. Kaplama çözeltileri böylece hazır duruma geldi. Çizelge 3.9'de A1 sisteminin hazırlanışı gösterilmiştir.

Çizelge 3.9. A1 sisteminin şematik gösterimi

Kimyasal	Miktar (gram)
Lityum Silikat	25.975
Potasyum Silikat	20,165
H ₂ O	2,415
AMMO	1.91
1 saat 750 rpm'de oda koşullarında karıştırma	
HAP	14.3
1 gece (12 saat) 750 rpm'de oda koşullarında karıştırma	

A2 Sisteminin hazırlanışı

Temiz cam kaba mol'ce 1:1 olacak şekilde lityum silikat ve sodyum silikat tartıldı. Daha sonra toplam katıda % 5 olacak şekilde AMMO ilave edildi. 1 saat boyunca oda koşullarında 750 rpm'de karıştırıldı. 1 saat sonunda sisteme toplam katıda %50 olacak şekilde HAP partikülleri eklendi ve 1 gece (12 saat) oda koşullarında karıştırıldı. Kaplama çözeltileri böylece hazır duruma geldi. Çizelge 3.10'de A2 sisteminin hazırlanışı gösterilmiştir

Çizelge 3.10. A2 sisteminin şematik gösterimi

Kimyasal	Miktar (gram)
Lityum Silikat	27.6
Sodyum Silikat	21.05
AMMO	1.73
1 saat 750 rpm'de oda koşullarında karıştırma	
HAP	14.3
1 gece (12 saat) 750 rpm'de oda koşullarında karıştırma	

A3 Sisteminin hazırlanışı

Temiz cam kaba mol'ce 1:1 olacak şekilde sodyum silikat ve potasyum silikat tartıldı ve ardından 0.677 mol su ilave edildi. Daha sonra toplam katıda % 5 olacak şekilde AMMO ilave edildi. 1 saat boyunca oda koşullarında 750 rpm'de karıştırıldı. 1 saat sonunda sisteme toplam katıda %50 olacak şekilde HAP partikülleri eklendi ve 1 gece (12 saat) oda koşullarında karıştırıldı. Kaplama çözeltileri böylece hazır duruma geldi. Çizelge 3.11'da A3 sisteminin hazırlanışı gösterilmiştir.

Çizelge 3.11. A3 sisteminin şematik gösterimi

Kimyasal	Miktar (gram)
Sodyum Silikat	18
Potasyum Silikat	18.35
H ₂ O	12.2
AMMO	1.91
1 saat 750 rpm'de oda koşullarında karıştırma	
HAP	14.3
1 gece (12 saat) 750 rpm'de oda koşullarında karıştırma	

A4 Sisteminin hazırlanışı

Temiz cam kaba 0.277 mol lityum silikat ilave edip ardından toplam katıda %5 olacak şekilde AMMO ilave edildi ve 1 saat boyunca 750 rpm oda koşullarında karıştırılmaya bırakıldı. Daha sonra toplam katıda % 50 olacak şekilde HAP partikülleri ilave edildi ve 1 gece (12 saat) boyunca karıştırılmaya bırakıldı. Kaplama çözültüci böylece hazırlanmış oldu. Çizelge 3.1'da A4 sisteminin hazırlanışı gösterilmiştir.

Çizelge 3.12. A4 sisteminin şematik gösterimi

Kimyasal	Miktar (gram)
Lityum Silikat	25
AMMO	0.447
1 saat 750 rpm'de oda koşullarında karıştırma	
HAP	5.85
1 gece (12 saat) 750 rpm'de oda koşullarında karıştırma	

A5 Sisteminin hazırlanışı

Temiz cam kaba 0.162 mol potasyum silikat ilave edildi ve üzerine 0.56 mol saf su eklendi. Ardından toplam katıda %5 olacak şekilde AMMO ilave edildi ve 1 saat boyunca 750 rpm oda koşullarında karıştırılmaya bırakıldı. Daha sonra toplam katıda % 50 olacak şekilde HAP partikülleri ilave edildi ve 1 gece (12 saat) boyunca karıştırılmaya bırakıldı. Kaplama çözültüci böylece hazırlanmış oldu. Çizelge 3.13'de A5 sisteminin hazırlanışı gösterilmiştir.

Çizelge 3.13. A5 sisteminin şematik gösterimi

Kimyasal	Miktar (gram)
Potasyum Silikat	25
Saf su	10.08
AMMO	0.805
1 saat 750 rpm'de oda koşullarında karıştırma	
HAP	10.26
1 gece (12 saat) 750 rpm'de oda koşullarında karıştırma	

A6 Sisteminin hazırlanışı

Temiz cam kaba 0.204 mol sodyum silikat ilave edildi ve üzerine 0.410 mol saf su eklendi. Ardından toplam katıda %5 olacak şekilde AMMO ilave edildi ve 1 saat boyunca 750 rpm oda koşullarında karıştırılmaya bırakıldı. Daha sonra toplam katıda % 50 olacak şekilde HAP partikülleri ilave edildi ve 1 gece (12 saat) boyunca karıştırılmaya bırakıldı. Kaplama çözültüci böylece hazırlanmış oldu. Çizelge 3.14'de A6 sisteminin hazırlanışı gösterilmiştir.

Çizelge 3.14. A6 sisteminin şematik gösterimi

Kimyasal	Miktar (gram)
Sodyum Silikat	25
Saf su	7.39
AMMO	0.734
1 saat 750 rpm'de oda koşullarında karıştırma	
HAP	9.47
1 gece (12 saat) 750 rpm'de oda koşullarında karıştırma	

3.2.2.3. Toplam katıda %5 GLYMO içeren kaplama çözeltileri

G1 Sisteminin hazırlanışı

Temiz cam kaba mol'ce 1:1 olacak şekilde lityum silikat ve potasyum silikat tartıldı ve ardından 0.134 mol su ilave edildi. Daha sonra toplam katıda % 5 olacak şekilde GLYMO ilave edildi. 1 saat boyunca oda koşullarında 750 rpm'de karıştırıldı. 1 saat sonunda sisteme toplam katıda %50 olacak şekilde HAP partikülleri eklendi ve 1 gece (12 saat) oda koşullarında karıştırıldı. Kaplama çözeltileri böylece hazır duruma geldi. Çizelge 3.15'te G1 sisteminin hazırlanışı gösterilmiştir

Çizelge 3.15. G1 sisteminin şematik gösterimi

Kimyasal	Miktar (gram)
Lityum Silikat	25.975
Potasyum Silikat	20,165
H ₂ O	2,415
GLYMO	2.515
1 saat 750 rpm'de oda koşullarında karıştırma	
HAP	14.3
1 gece (12 saat) 750 rpm'de oda koşullarında karıştırma	

G2 Sisteminin hazırlanışı

Temiz cam kaba mol'ce 1:1 olacak şekilde lityum silikat ve sodyum silikat tartıldı. Daha sonra toplam katıda % 5 olacak şekilde GLYMO ilave edildi. 1 saat boyunca oda koşullarında 750 rpm'de karıştırıldı. 1 saat sonunda sisteme toplam katıda %50 olacak şekilde HAP partikülleri eklendi ve 1 gece (12 saat) oda koşullarında karıştırıldı. Kaplama çözeltileri böylece hazır duruma geldi. Çizelge 3.16'te G2 sisteminin hazırlanışı gösterilmiştir

Çizelge 3.16. G2 sisteminin şematik gösterimi

Kimyasal	Miktar (gram)
Lityum Silikat	27.6
Sodyum Silikat	21.05
GLYMO	2.28
1 saat 750 rpm'de oda koşullarında karıştırma	
HAP	14.3
1 gece (12 saat) 750 rpm'de oda koşullarında karıştırma	

G3 Sisteminin hazırlanışı

Temiz cam kaba mol'ce 1:1 olacak şekilde sodyum silikat ve potasyum silikat tartıldı ve ardından 0.677 mol su ilave edildi. Daha sonra toplam katıda % 5 olacak şekilde GLYMO ilave edildi. 1 saat boyunca oda koşullarında 750 rpm'de karıştırıldı. 1 saat sonunda sisteme toplam katıda %50 olacak şekilde HAP partikülleri eklendi ve 1 gece (12 saat) oda koşullarında karıştırıldı. Kaplama çözeltileri böylece hazır duruma geldi. Çizelge 3.17'te G3 sisteminin hazırlanışı gösterilmiştir.

Çizelge 3.17. G3 sisteminin şematik gösterimi

Kimyasal	Miktar (gram)
Sodyum Silikat	18
Potasyum Silikat	18.35
H ₂ O	12.2
GLYMO	2.515
1 saat 750 rpm'de oda koşullarında karıştırma	
HAP	14.3
1 gece (12 saat) 750 rpm'de oda koşullarında karıştırma	

G4 Sisteminin hazırlanışı

Temiz cam kaba 0.277 mol lityum silikat ilave edip ardından toplam katıda %5 olacak şekilde GLYMO ilave edildi ve 1 saat boyunca 750 rpm oda koşullarında karıştırılmaya bırakıldı. Daha sonra toplam katıda % 50 olacak şekilde HAP partikülleri ilave edildi ve 1 gece (12 saat) boyunca karıştırılmaya bırakıldı. Kaplama çözültücü böylece hazırlanmış oldu. Çizelge 3.18'da G4 sisteminin hazırlanışı gösterilmiştir.

Çizelge 3.18. G4 sisteminin hazırlanışı

Kimyasal	Miktar (gram)
Lityum Silikat	25
GLYMO	0.402
1 saat 750 rpm'de oda koşullarında karıştırma	
HAP	5.69
1 gece (12 saat) 750 rpm'de oda koşullarında karıştırma	

G5 Sisteminin hazırlanışı

Temiz cam kaba 0.162 mol potasyum silikat ilave edildi ve üzerine 0.563 mol saf su eklendi. Ardından toplam katıda %5 olacak şekilde GLYMO ilave edildi ve 1 saat boyunca 750 rpm oda koşullarında karıştırılmaya bırakıldı. Daha sonra toplam katıda % 50 olacak şekilde HAP partikülleri ilave edildi ve 1 gece (12 saat) boyunca karıştırılmaya bırakıldı. Kaplama çözültücü böylece hazırlanmış oldu. Çizelge 3.19'de G5 sisteminin hazırlanışı gösterilmiştir

Çizelge 3.19. G5 sisteminin şematik gösterimi

Kimyasal	Miktar (gram)
Potasyum Silikat	25
Saf su	10.15
GLYMO	0.725
1 saat 750 rpm'de oda koşullarında karıştırma	
HAP	10.26
1 gece (12 saat) 750 rpm'de oda koşullarında karıştırma	

G6 Sisteminin hazırlanışı

Temiz cam kaba 0.204 mol sodyum silikat ilave edildi ve üzerine 0.413 mol saf su eklendi. Ardından toplam katıda %5 olacak şekilde GLYMO ilave edildi ve 1 saat boyunca 750 rpm oda koşullarında karıştırılmaya bırakıldı. Daha sonra toplam katıda % 50 olacak şekilde HAP partikülleri ilave edildi ve 1 gece (12 saat) boyunca karıştırılmaya bırakıldı. Kaplama çözücü böylece hazırlanmış oldu. Çizelge 3.20'de G6 sisteminin hazırlanışı gösterilmiştir.

Çizelge 3.20. G6 sisteminin şematik gösterimi

Kimyasal	Miktar (gram)
Sodyum Silikat	25
Saf su	7.45
GLYMO	0.669
1 saat 750 rpm'de oda koşullarında karıştırma	
HAP	9.47
1 gece (12 saat) 750 rpm'de oda koşullarında karıştırma	

3.2.3. Yapay Vücut Sıvısı (SBF) Çözeltisinin Hazırlanması ve Kaplamaların SBF Çözeltisinde Bekletilmesi

Kaplanmış substratların kalsiyum salınımlarına bakabilmek için yapay vücut sıvısında bekletilmesi gerekmektedir. Bu amaçla 1 litre SBF çözeltisi hazırlandı. 1 litre SBF çözeltisi hazırlamak aşağıdaki yöntem kullanıldı.

- ✓ İlk olarak 1 litrelik temiz bir balon jojoye 750 ml saf su koyuldu ve su banyosunda 500 rpm 37 °C'ye dengeye getirildi.
- ✓ Balon joje içerisindeki su dengeye geldikten sonra içerisine 8.0756 g NaCl ilave edildi ve tamamen çözülmesi sağlandı.
- ✓ NaCl tamamen çözüldükten sonra 0.3532 g NaHCO₃ ilave edildi.
- ✓ NaHCO₃'te tamamen çözüldükten sonra 0.225 g KCl ilave edildi.
- ✓ KCl ilavesinden sonra 0.231 g K₂HPO₄ ilave edildi.
- ✓ Daha sonra 0.3032 g MgCl₂.6H₂O ilavesi yapıldı.
- ✓ MgCl₂.6H₂O'de tamamen çözüldükten sonra üzerine 1 M HCl'den 24 ml ilave edildi ve bu aşamada çözeltinin pH >2'den olması sağlandı.
- ✓ Ardından CaCl₂.2H₂O'dan 0.3637 g ilave edildi.
- ✓ CaCl₂.2H₂O'de tamamen çözüldükten sonra üzerine 0.0715 g Na₂SO₄ ilave edildi.
- ✓ Daha sonra üzerine yavaş yavaş 6.068 g NH₂C(CH₂OH)₃ ilave edildi. pH 7.42-7.45 arasında olması sağlandı.
- ✓ pH'ın daha fazla yükselmesini engellemek amacıyla 15 ml daha 1 M HCl ilave edildi.
- ✓ 3 saat boyunca karışmaya bırakıldı.

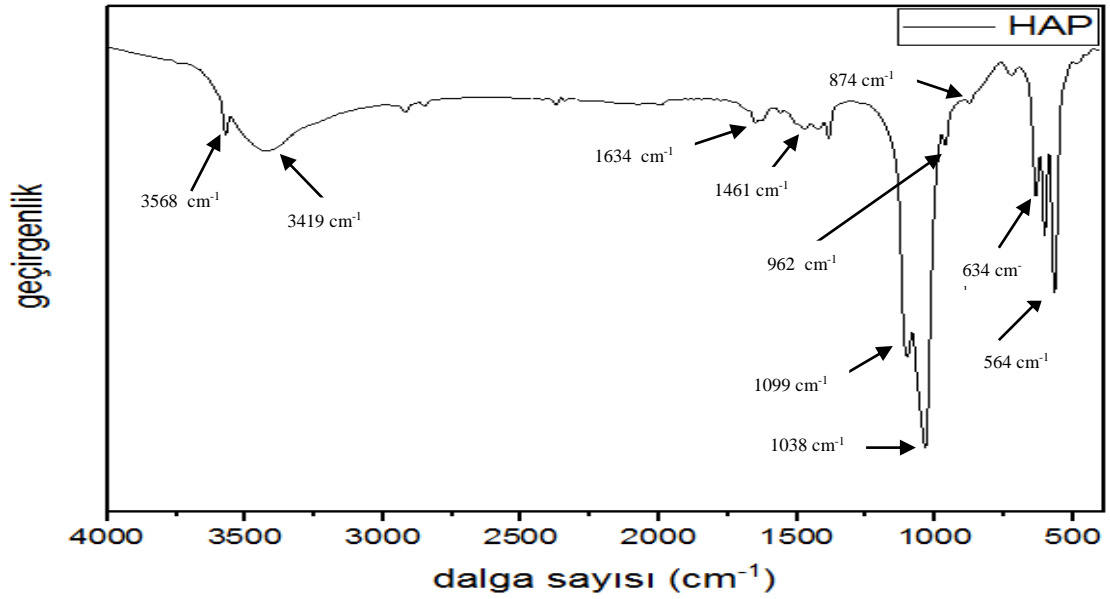
SBF çözeltisi hazır olduktan sonra, kaplamalar petri kaplarına alındı ve her birinin üzerine 20 ml SBF çözeltisi ilave edildi. Örnekler SBF çözeltilerinde 7,14 ve 21 gün kaldılar ve her süre sonunda Atomik Absorpsiyon Spektrometresin'de kalsiyum salınımlarına bakıldı.

4. BULGULAR

4.1. Hidroksiapatit Partikülerinin Sentezi

Bölüm 3.2.1’de anlatıldığı gibi yaş çöktürme metodu ile yaklaşık olarak 4-5 μm boyutta ve hekzagonal kristal yapıda hidroksiapatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})$) partikülleri sentezlendi. Bu partiküllerin yapısını aydınlatmak için FT-IR, XRD ve SEM metotları ile karakterizasyonu sağlandı.

4.1.1. Hidroksiapatit partiküllerinin FT-IR ile karakterizasyonu



Şekil 4.1. Hidroksiapatit partiküllerine ait FT-IR grafiği

Şekil 4.1’deki FT-IR grafiğini incelediğimizde 3568 cm^{-1} de belirlenen OH- piki hidroksiapatit partiküllerindeki serbest OH⁻ grubu olduğunu göstermektedir. Ayrıca 1099, 1038, 564 ve 603 cm^{-1} de belirlenen PO_4^{3-} pikleri ise hidroksiapatite ait karakteristik piklerdir. Fakat 1461 cm^{-1} de görülen CO_3^{2-} piki ise hidroksiapatit molekülünde beklenen bir pik değildir. Bu pikin hidroksiapatit sentezi sırasında havada bulunan CO_2 ’nin reaksiyon çözeltisi ile tepkimeye girerek CO_3^{2-} dönüştüğü tahmin edilmektedir.

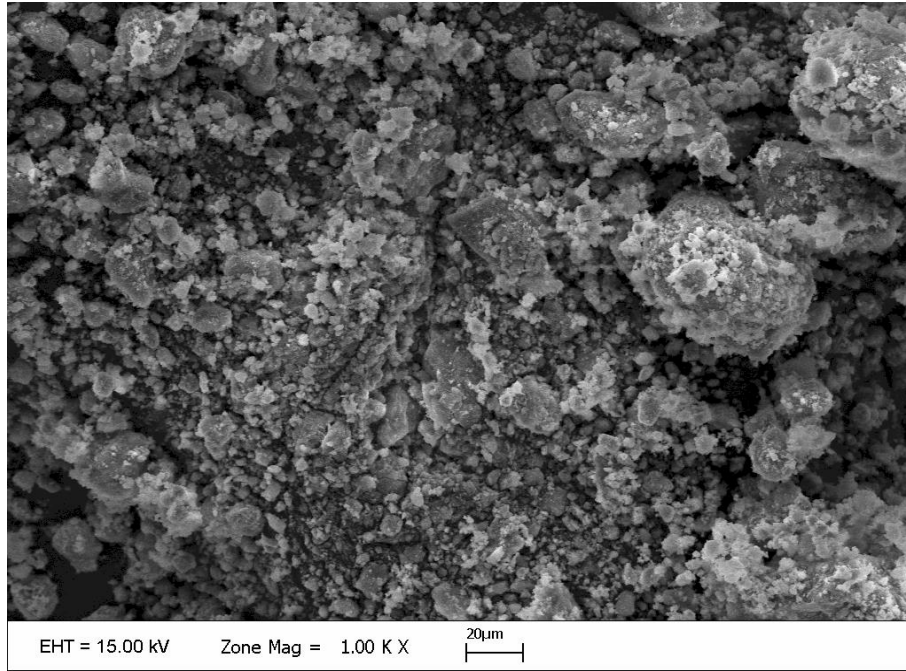
4.1.2. Hidroksiapatit partiküllerinin XRD ile karakterizasyonu

Sentezlenen hidroksiapatit partiküllerini kanıtlamak için (PDF 01-076-0694) referansı tarandığında sentezlenen hidroksiapatit ile referans alınan hidroksiapatit partiküllerinin 2θ açılarının örtüştüğü görülmektedir. Bu durum incelendiğinde hidroksiapatit partiküllerine ait piklerde keskinlik ve yoğunluk hakimdir. Bu da sentezlenen hidroksiapatit partiküllerinin son derece saf ve hekzagonal bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir (Rehman vd 2015). Karşılaştırılan referans hidroksiapatit ve sentezlenen hidroksiapatite ait düzlem ve açılar ise Çizelge 4.1’de sunulmaktadır.

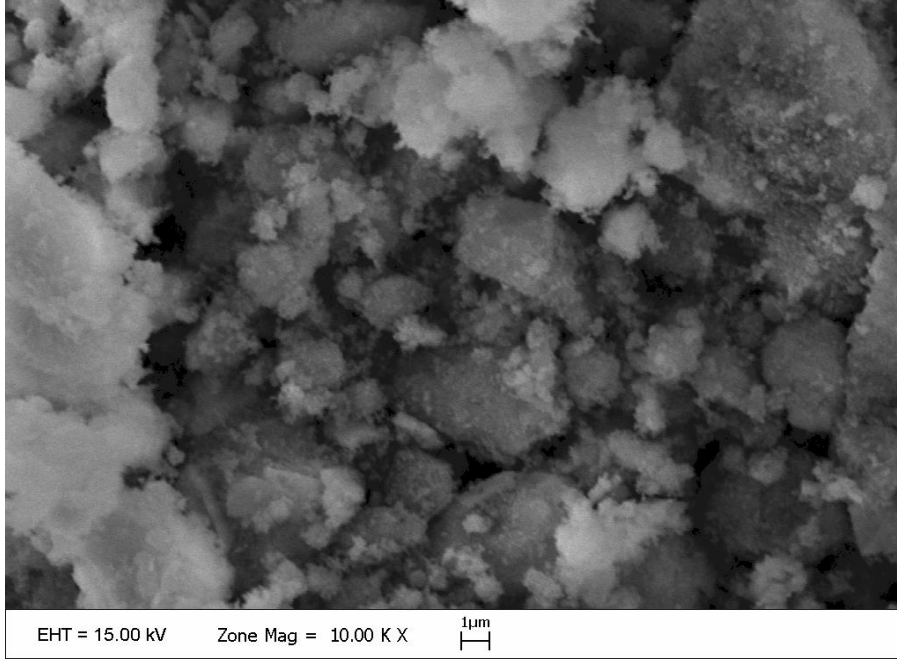
Çizelge 4.1. Sentezlenen hidroksiapatit ve referans hidroksiapatite ait düzelem ve açıl değerleri

Düzlen	Sentezlenen HAP (2θ)	Referans HAP (2θ)
(002)	25,86°	25,90°
(211)	31,65°	31,55°
(112)	32,08°	32,05°
(300)	32,96°	32,98°
(202)	34,08°	34,10°
(310)	39,68°	34,92°
(222)	46,77°	49,65°
(213)	49,57°	49,59°

4.1.3. Hidroksiapatit partiküllerinin SEM ile karakterizasyonu



Şekil 4.3. Hidroksiapatit partiküllerine ait SEM görüntüsü (x1000)

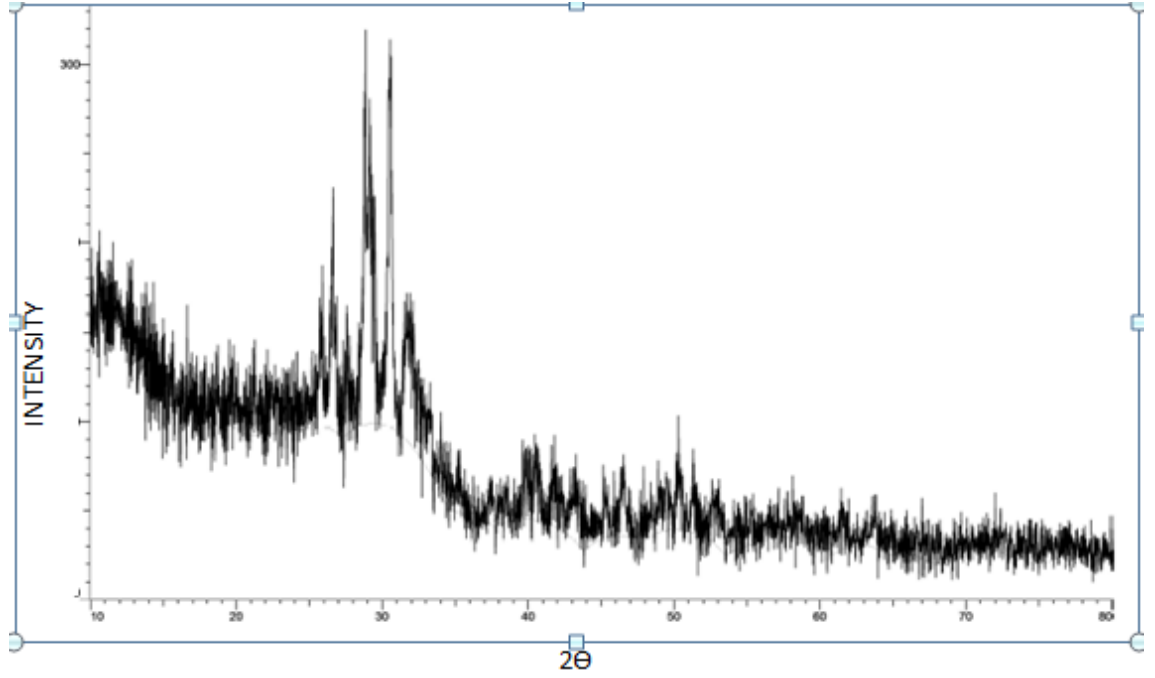


Şekil 4.4. Hidroksiapatit pariküllerine ait SEM görüntüsü (x10000)

Şekil 4.3 ve 4.4 'te yer alan farklı büyütmedeki SEM görüntüleri incelendiğinde sentezlenen hidroksiapatit partiküllerinin genel olarak 4-5 μm arasında boyuta sahip olduğu, ancak bazı bölgelerde ise hidroksiapatit partiküllerinin aglomere olduğu görülmektedir.

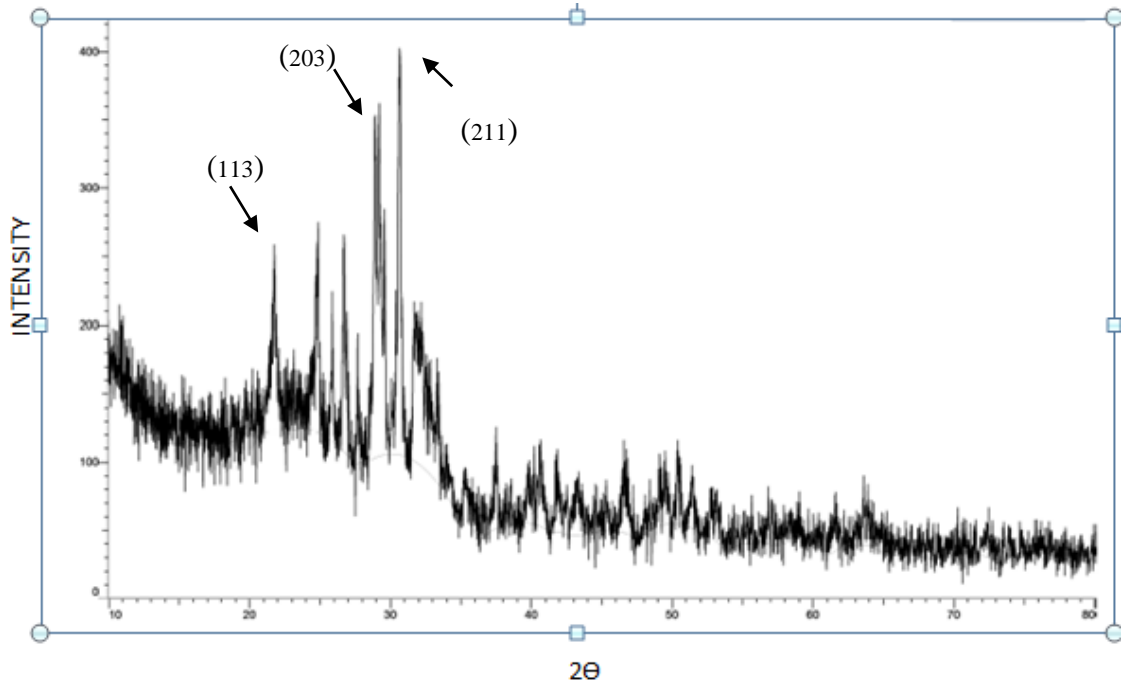
4.2. XRD Analizleri

4.2.1. M1 sistemine ait XRD verileri



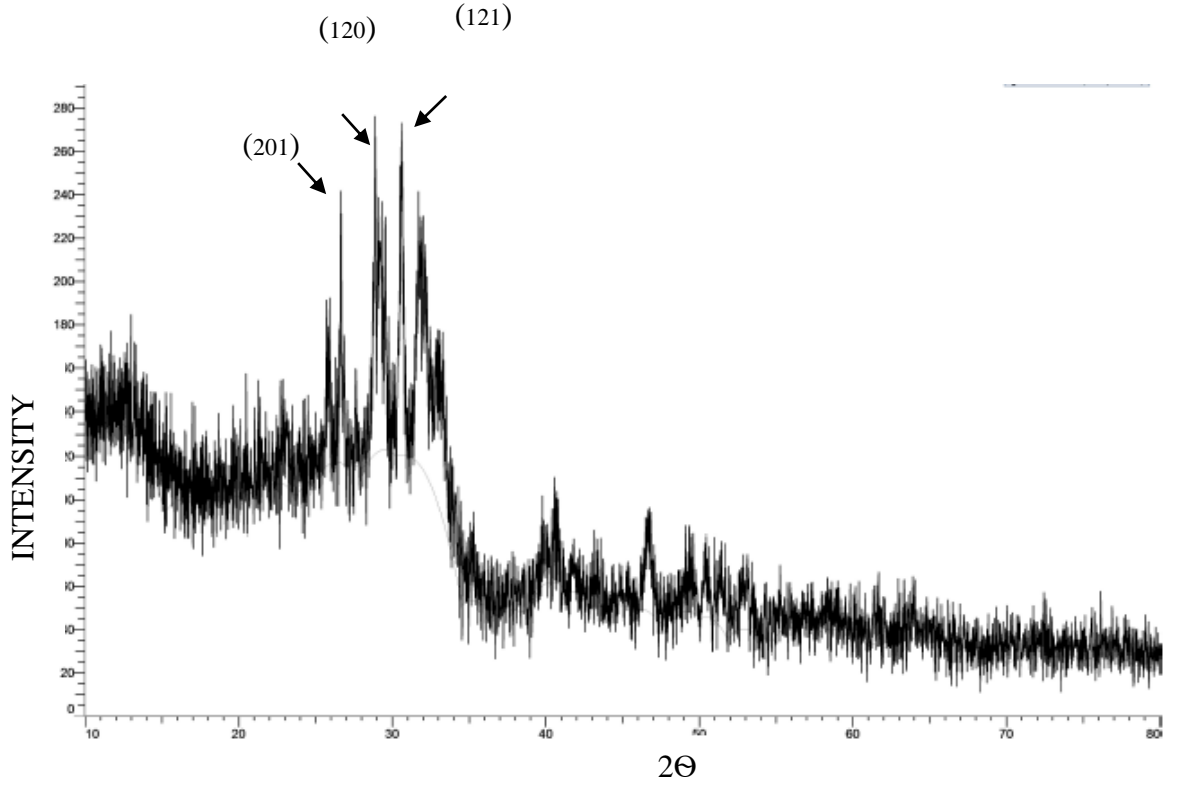
Şekil 4.5. M1 sistemine ait XRD grafiği

4.2.2. M2 sistemine ait XRD verileri



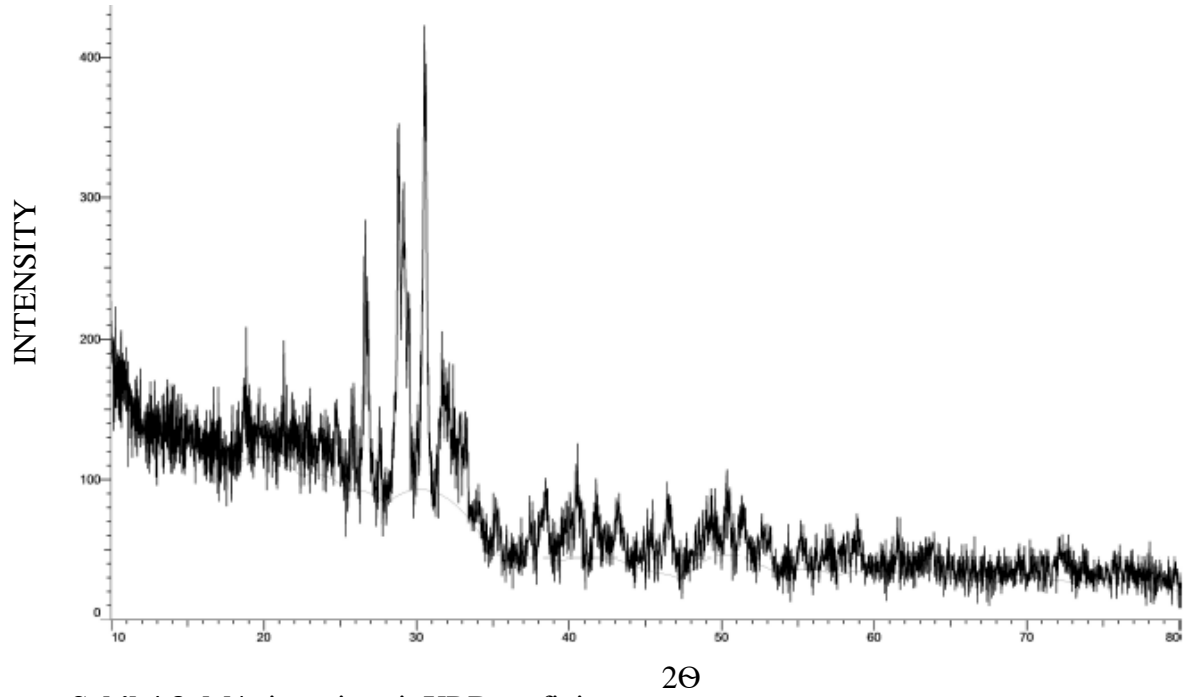
Şekil 4.6. M2 sistemine ait XRD grafiği

4.2.3. M3 sistemine ait XRD verileri



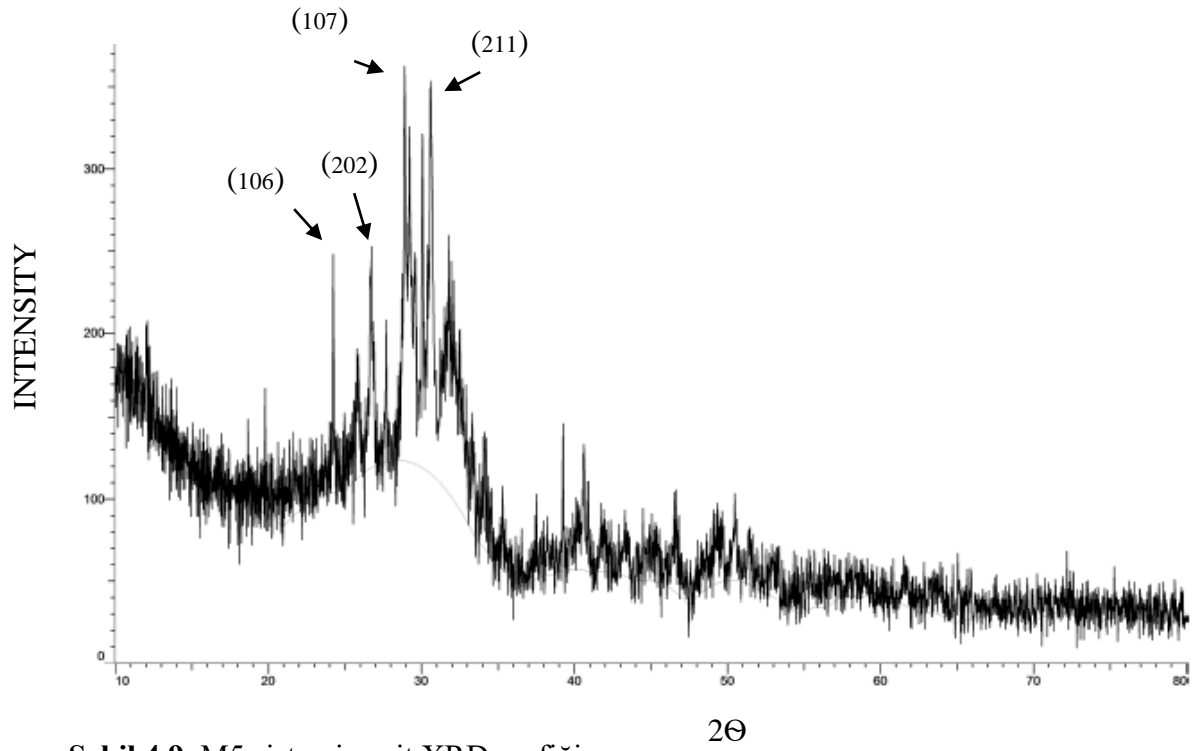
Şekil 4.7. M3 sistemine ait XRD grafiği

4.2.4. M4 sistemine ait XRD verileri



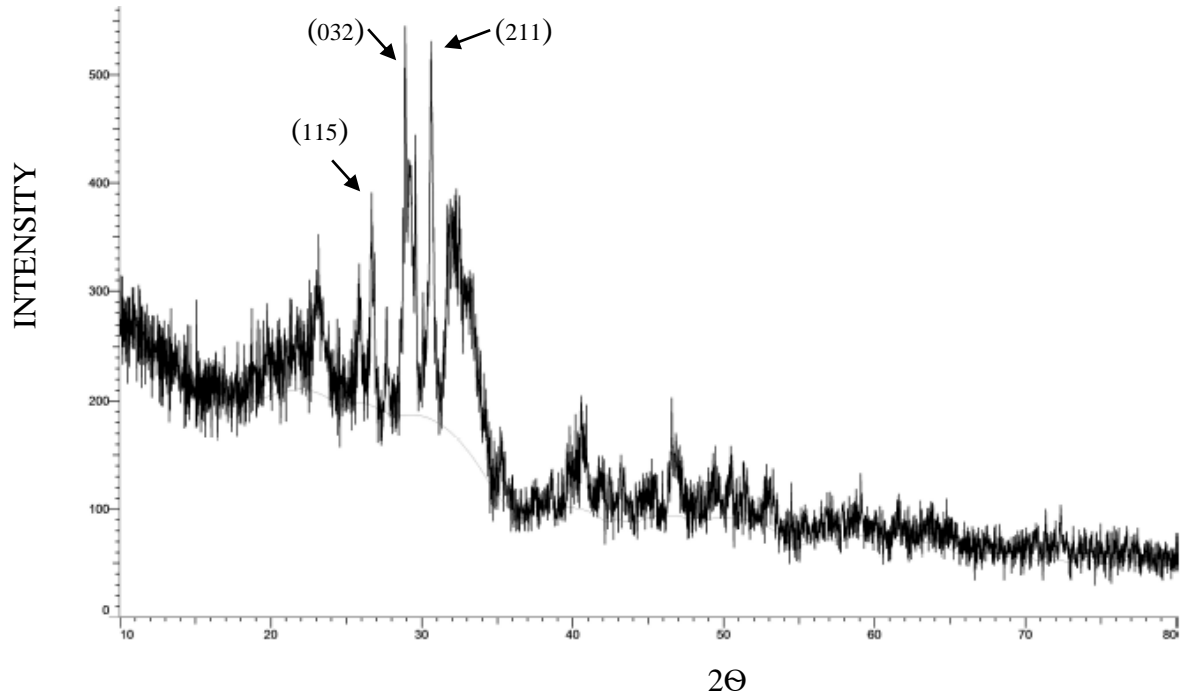
Şekil 4.8. M4 sistemine ait XRD grafiği

4.2.5. M5 sistemine ait XRD verileri



Şekil 4.9. M5 sistemine ait XRD grafiği

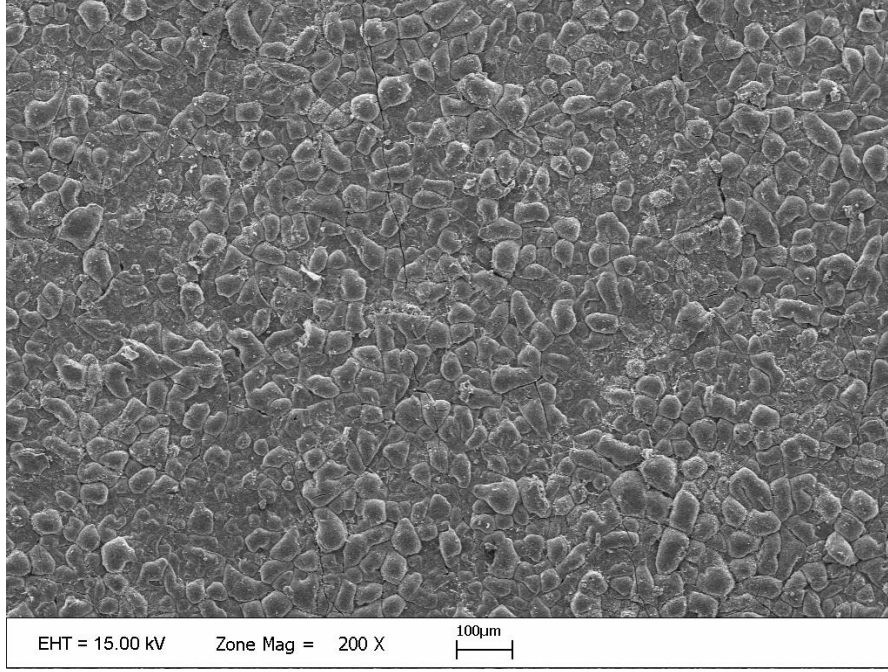
4.2.6. M6 sistemine ait XRD verileri



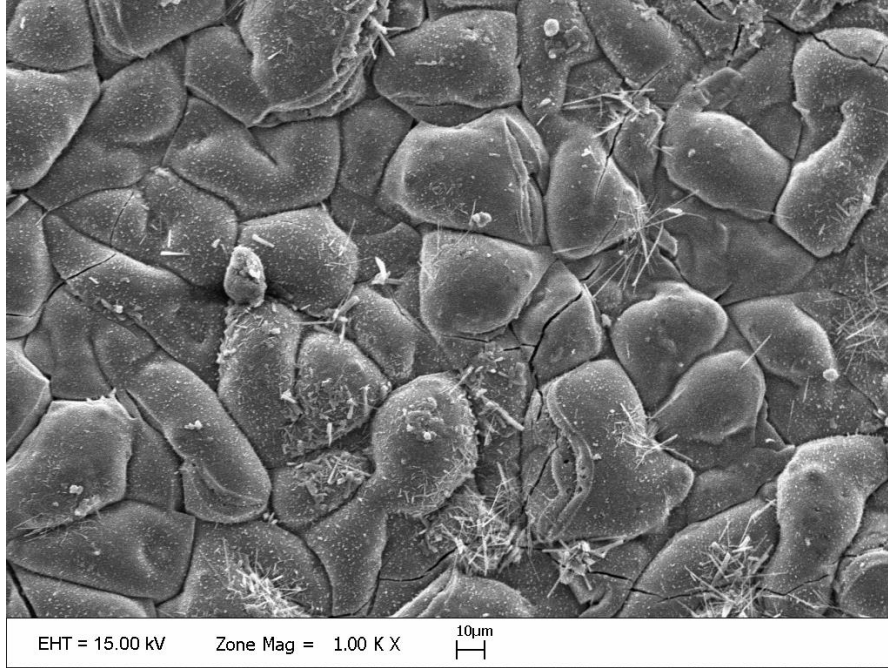
Şekil 4.10. M6 sistemine ait XRD grafiği

4.3. Sem Analizleri

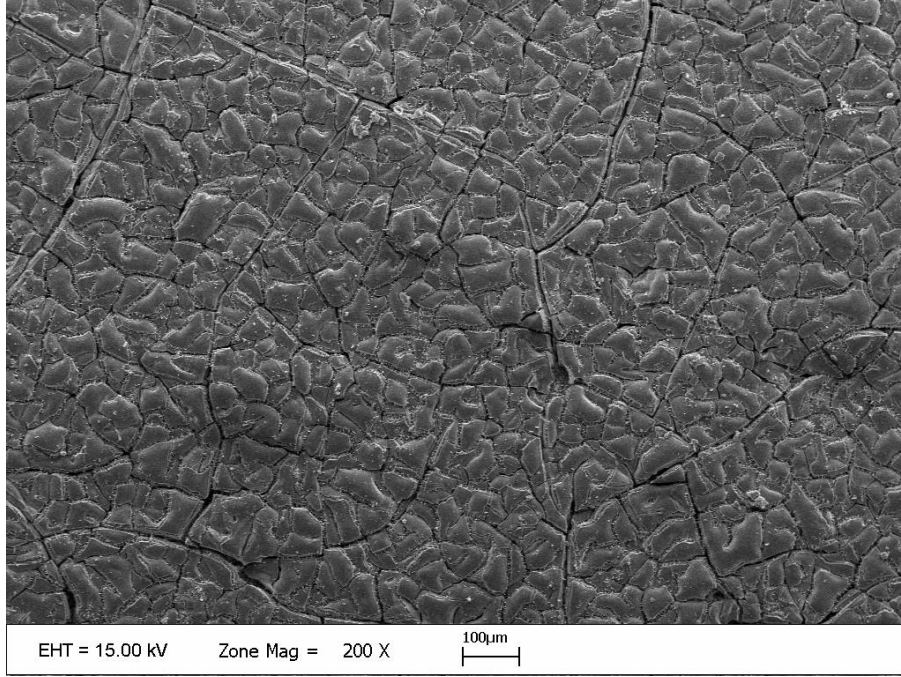
Akdeniz Üniversitesi Tıp Fakültesi'nde Zeiss marka Leo 1430 model Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak M1, M2, M3, M4, M5 ve M6 örneklerine ait (x200 ve x 1000) büyütülmüş görüntüler aşağıdadır.



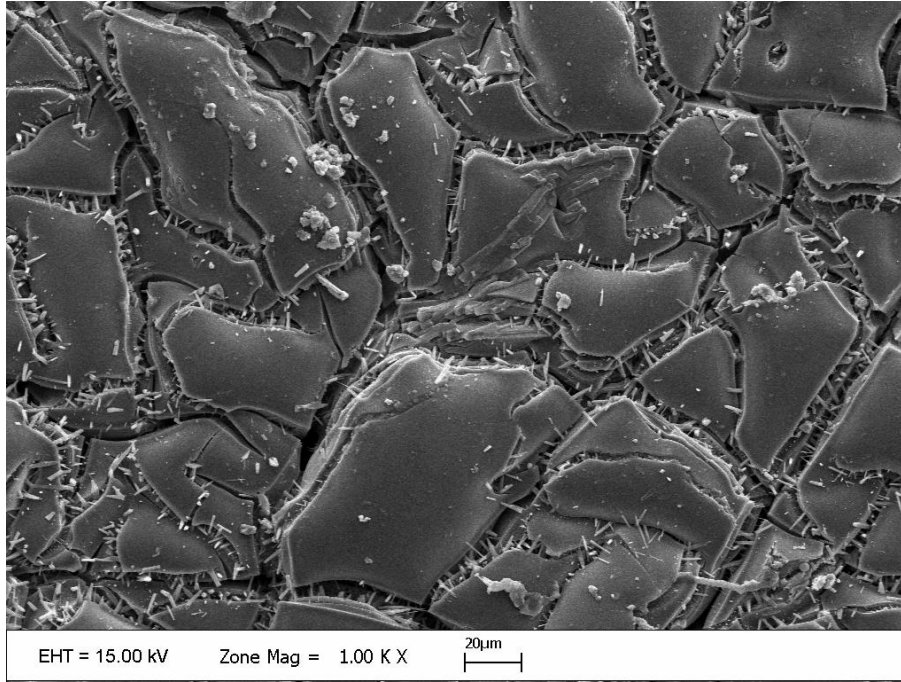
Şekil 4.11. M1 (x200) örneğine ait SEM görüntüsü



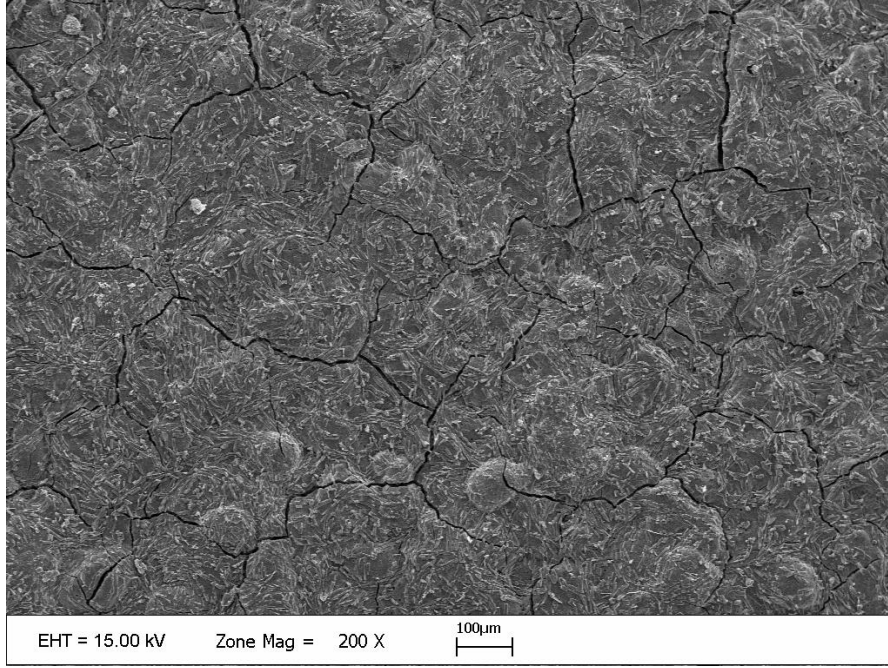
Şekil 4.12. M1 (x1000) örneğine ait SEM görüntüsü



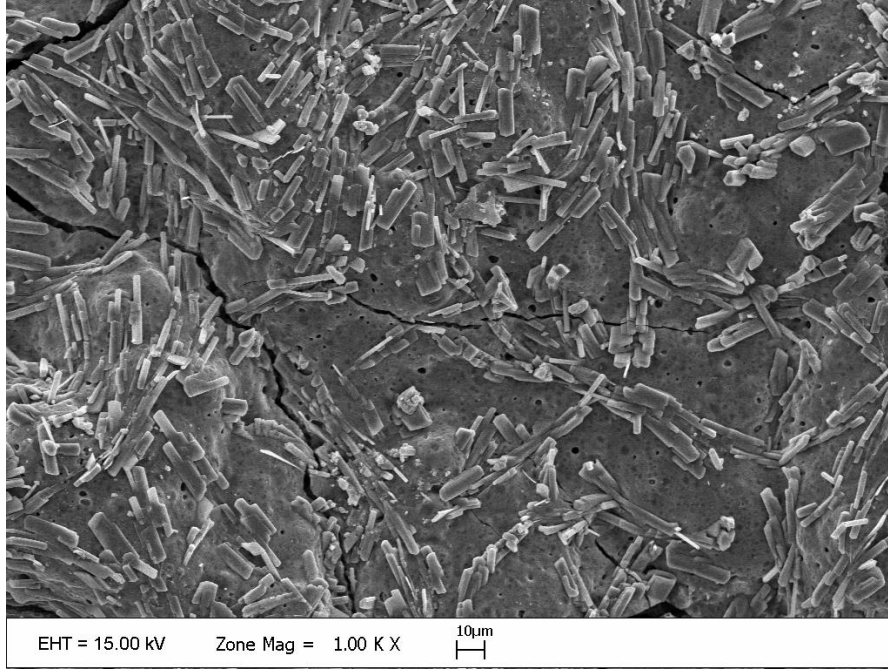
Şekil 4.13. M2 (x200) örneğine ait SEM görüntüsü



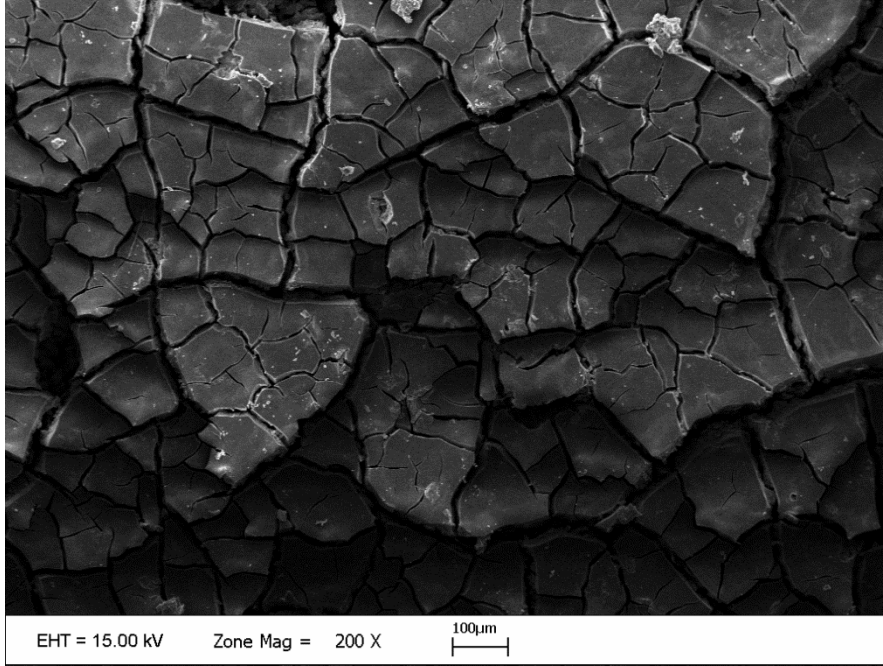
Şekil 4.14. M2 (x1000) örneğine ait SEM görüntüsü



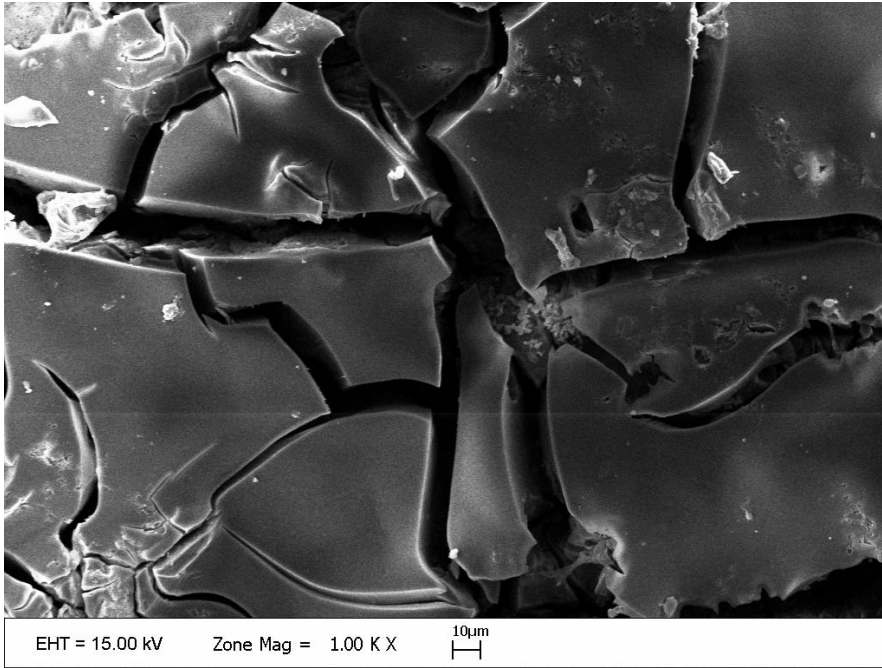
Şekil 4.15. M3 (x200) örneğine ait SEM görüntüsü



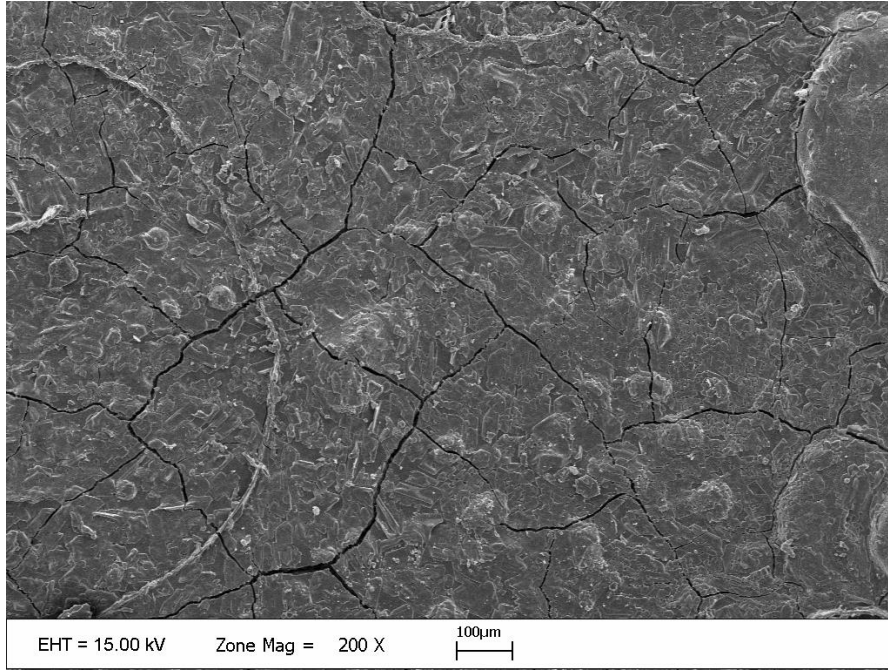
Şekil 4.16. M3 (x1000) örneğine ait SEM görüntüsü



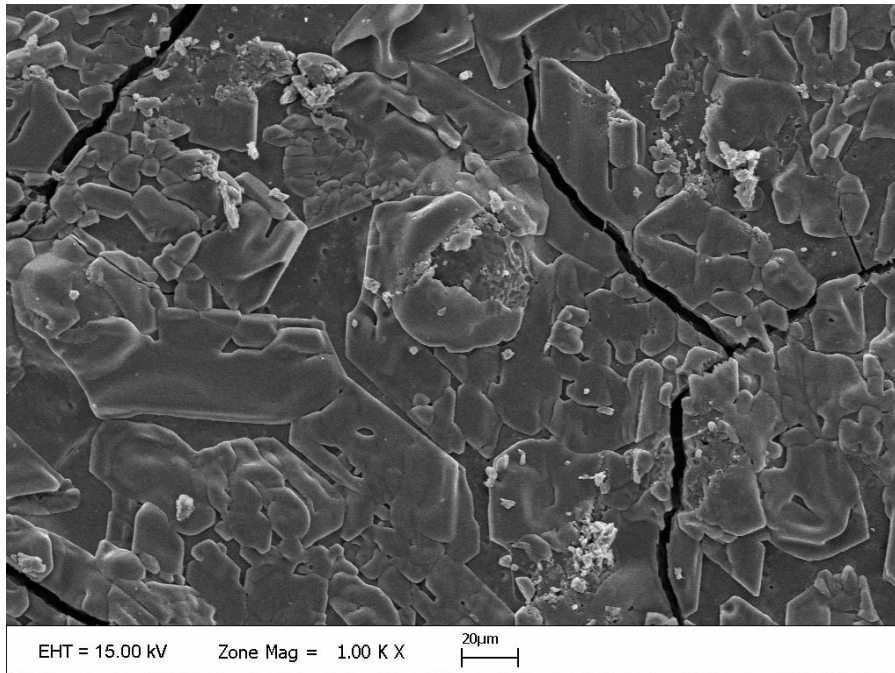
Şekil 4.17. M4 (x200) örneğine ait SEM görüntüsü



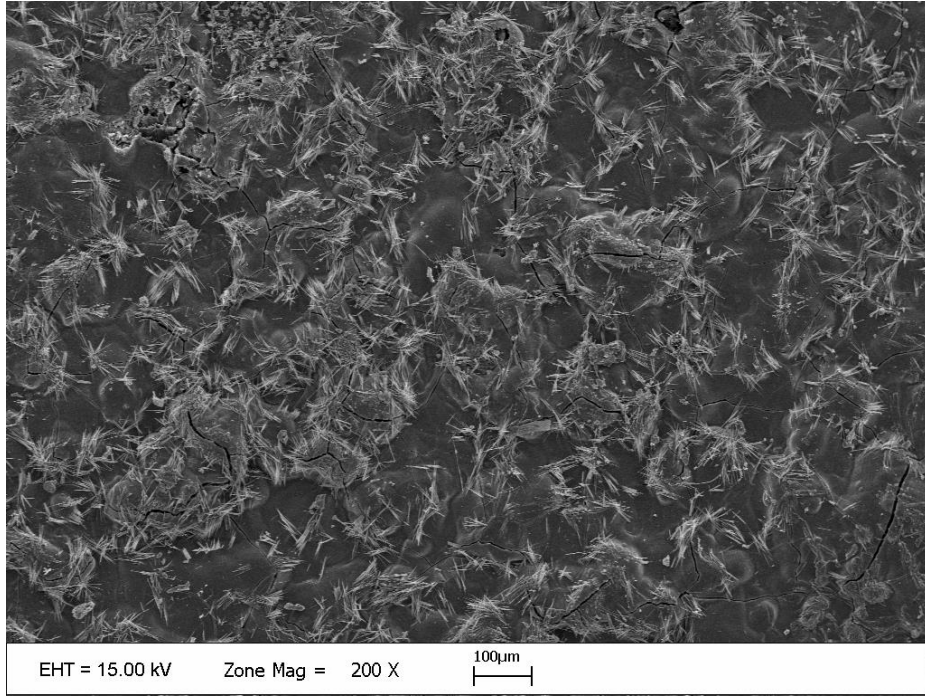
Şekil 4.18. M4 (x1000) örneğine ait SEM görüntüsü



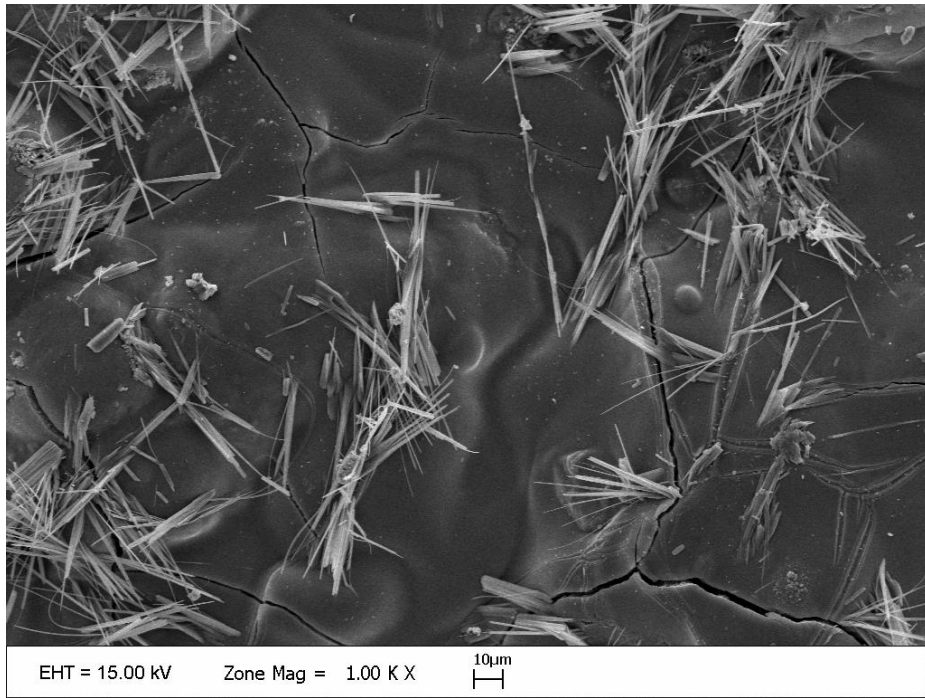
Şekil 4.19. M5 (x200) örneğine ait SEM görüntüsü



Şekil 4.20. M5 (x1000) örneğine ait SEM görüntüsü



Şekil 4.21. M6 (x200) örneğine ait SEM görüntüsü



Şekil 4.22. M6 (x1000) örneğine ait SEM görüntüsü

M1 sistemine ait SEM görüntüleri incelendiğinde (Bkz. Şekil 4.11 ve 4.12) yüzeyde HAP partiküllerinin homojen bir görüntü sergilediği (fakat bazı noktalarda homojen olmadığı) görülmektedir. Bazı bölgelerde ise kılcal çatlaklıklar görülmektedir. Oluşan bu kılcal çatlaklıklar; kaplamalara sprey atılırken homojen atılmadığından veya kaplamaları sertleştirme sırasında uygulanan sıcaklık programından kaynaklandığı düşünülmektedir.

M2 sistemine ait SEM görüntüleri incelendiğinde (Bkz. Şekil 4.13 ve 4.14) yüzeyde HAP partiküllerinin homojen davranmadığı ve kaplamalarda kalkmalar olduğu görülmektedir.

M3 sistemine ait SEM görüntüsü incelendiğinde (Bkz Şekil 4.15 ve 4.16) yüzeyde HAP partiküllerinin kısmen homojen davrandığı, yüzeyde kılcal çatlaklıklar ve kalkmaların olduğu görülmektedir.

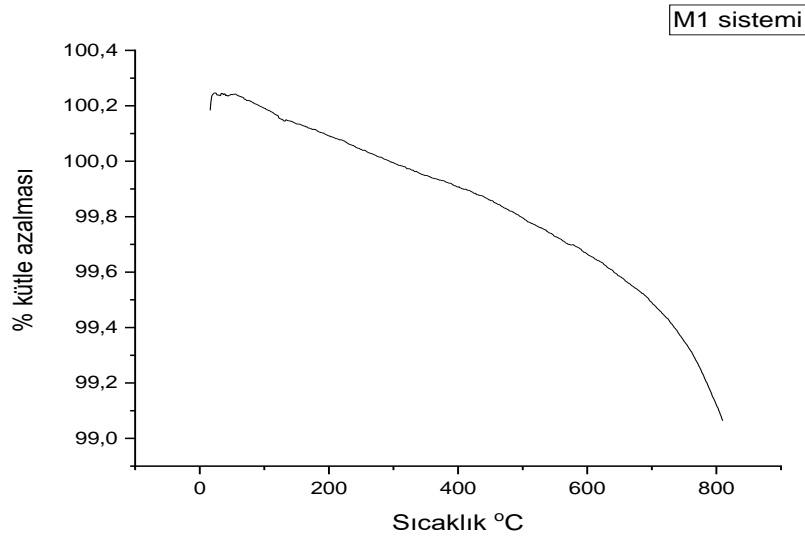
M4 sistemine ait SEM görüntüleri incelendiğinde (Bkz Şekil 4.17 ve 4.18) yüzeydeki HAP partiküllerinin bozunduğu ve büyük çatlaklıklar olduğu görülmektedir. Bu durum tekli alkali silikatlar, karışık alkali silikatlara göre elektron bombardımına dayanımı zayıftır. M4 sisteminde kullanılan alkali silikat olan lityum silikat bir toprak alkali iyonu olduğu için dayanımı diğer tekli alkali silikatlara göre çok daha zayıftır. M4 sistemindeki SEM görüntüsünün bu durumlardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

M5 sistemine ait SEM görüntüleri incelendiğinde (Bkz Şekil 4.19 ve 4.20) yüzeydeki HAP partiküllerinin bazı bölgelerde homojen olmadığı, kılcal çatlaklıklar ve belirli bölgelerler yüzeyde kalkmaların olduğu görülmektedir.

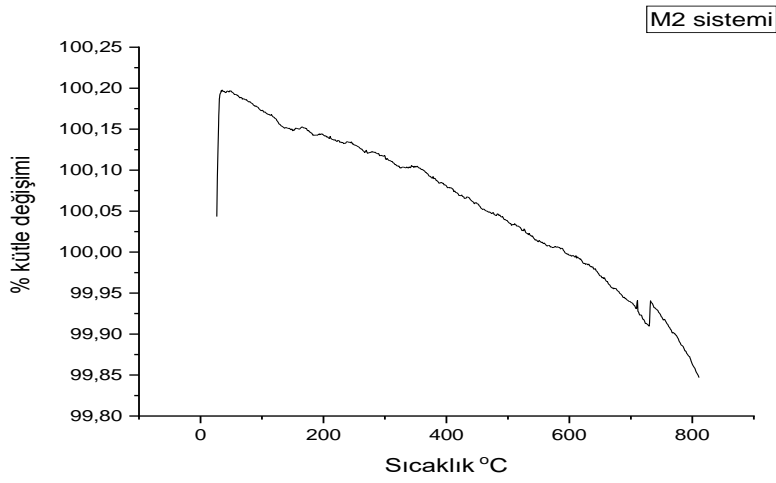
M6 sistemine ait SEM görüntüleri incelendiğinde (Bkz Şekil 4.21 ve 4.22) yüzeydeki HAP partiküllerinin homojen olmasına rağmen yüzeyde kılcal çatlaklıkların olduğu görülmektedir.

4.4. Tga Analizi

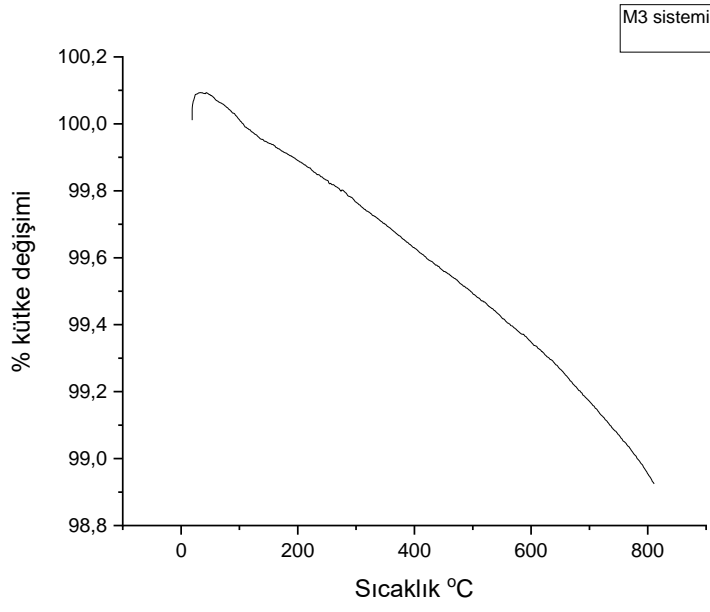
Kontrollü bir atmosferde (programlı olarak sıcaklığın artırıldığı bir ortamda) numune kütlesindeki değişimin, sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak incelendiği yöntemdir.



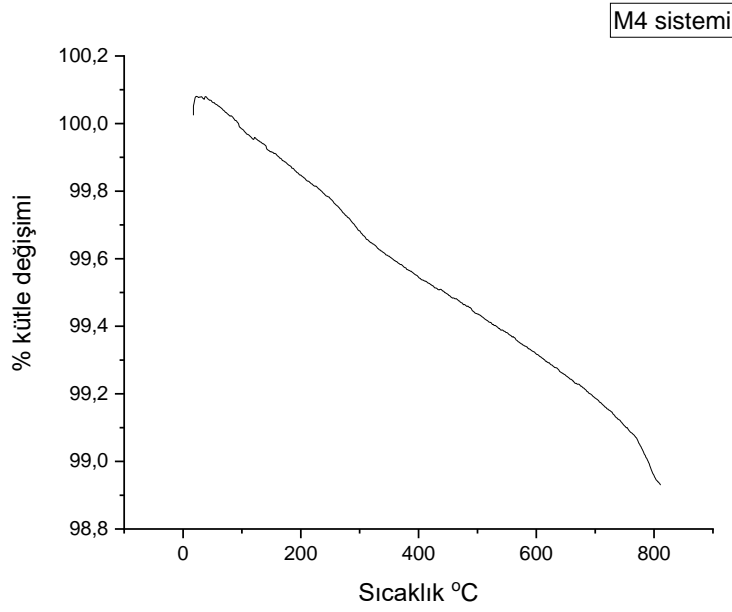
Şekil 4.23. M1 sistemine ait Tga grafiği



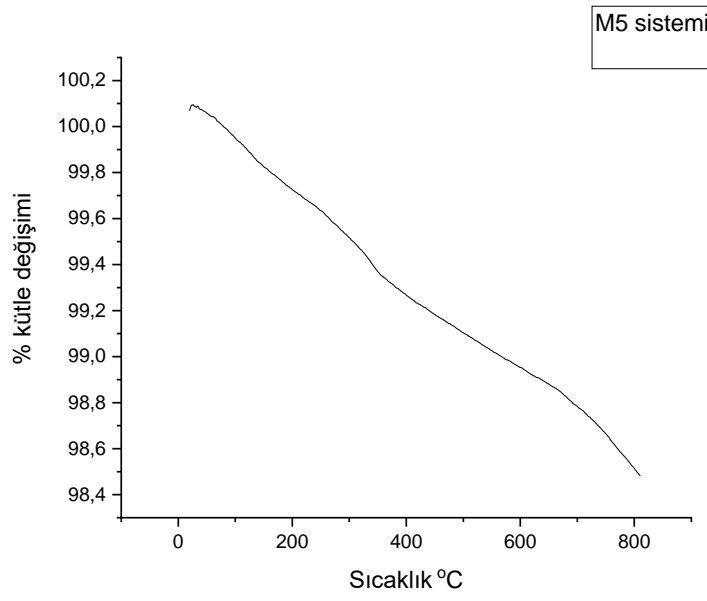
Şekil 4.24. M2 sistemine ait Tga grafiği



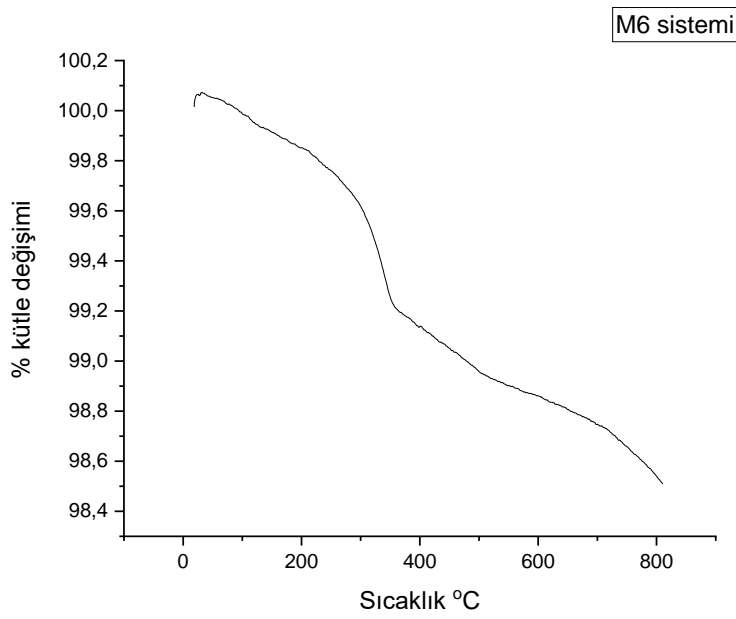
Şekil 4.25. M3 sistemine ait Tga grafiği



Şekil 4.26. M4 sistemine ait Tga grafiği



şekil 4.27. M5 sistemine ait Tga grafiği



şekil 4.28. M6 sistemine ait Tga grafiği

4.5. Örneklerin Vücut Sıvısında Bekletilmesi ve Kalsiyum Salınımı Analizleri

Hazırlanan kaplamalar ayrı ayrı petri kaplarına alınarak üzerlerine 20 ml vücut sıvısı ilave edildi ve 7, 14 ve 21. günlerde Atomik Absorbsiyon Spektroskopisinde kalsiyum salınımlarına bakıldı. İlgili sonuçlar Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Kaplamaların kalsiyum salınımı sonuçları

Örnek Kodu	SONUÇLAR		
	7. Gün	14. Gün	21. Gün
M1	23.26	48.12	63.51
M2	13,39	21.58	30,05
M3	20.61	48.66	63,60
M4	30.65	75.02	86.43
M5	29.72	72.01	89.75
M6	29.60	64.66	78.85
A1	19,48	18.71	22,32
A2	27.02	36.74	48,85
A3	29.33	68.52	82,72
G1	15,46	21.40	32,42
G2	22,34	49.01	60,55
G3	28.07	65.68	79.69

Çizelge 4.2 incelendiğinde **M kodlu** örneklerde düzenli bir artış gözlenirken sadece M2 kodlu örnekte ise kalsiyum salınımı fazla görülemedi. Bu durumu da SEM analizde görüldüğü gibi kaplamaların homojen olmamasından ve kaplamaları sertleştirirken ısı işlemin uygun olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

A1, A2 ve A3 numuneleri incelendiğinde ise A1 kodlu örneklerde kalsiyum salınımının düzensiz olduğu, A2 ve A3 kodlu örneklerde ise kalsiyum salınımında artış olduğu gözlenmektedir.

G1,G2 ve G3 örneklerinde ise G1 örneğinin kalsiyum salınımı artışı G2 ve G3 örneklerine göre daha yavaş olduğu söylenebilmektedir.

4.6. Yapılan Mekanik Testler

Kaplamaların mekanik özelliklerini belirlemek amacıyla kalem sertlik testi, tutunma testi, kaplama kalınlığı testleri yapılmıştır.

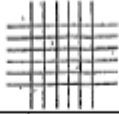
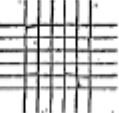



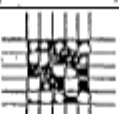
4.6.1. Tutunma testi



Şekil 4.29. Erichsen marka Cross Hatch Cutter Model 295 tutunma testi aparatı

Tutunma testi aparatı yardımıyla kaplamaların üzerine birbirine dik yönde ve bir artı şeklinde olacak şekilde çizildi. Çizilen bu bölgeye bir bant yapıştırıldı ve yüzeye iyice yapışması sağlandı. Ardından bandı tek seferde ve hızlı bir şekilde kaldırılarak kaplama alanında oluşan yüzeyde ne ölçüde kalktığı ASTM D 3363 standardına göre incelendi.

Çizelge 4.3. Cross-cut tutunma testinde ASTM D 3363 standartları ve sınıflandırması

Tutunma Testi Sınıflandırma		
Sınıf	% Kaybedilen alan	Çizilen bölgede görsel olarak kaybedilen alan
5 B	% 0 (Hiç)	
4 B	%5 veya daha az	
3 B	%5 – 15	
2 B	%15 – 35	
1 B	%35 – 65	
0 B	%65 veya daha çok	

4.6.2. Kalem sertlik testi

Farklı sertliğe sahip olan kalemler standart ağırlığı olan ve hareket edebilen parçaya takıldı. Ardından kalemler kaplamaya 45oC'lik bir açı oluşturmakta ve hareket eden sistem bir su terazisi yardımıyla yüzeye paralel olacak şekilde ayarlandı. Daha sonra hareket eden parçaya hiçbir ağırlık uygulamadan yani hareket eden parçanın kendi ağırlığı ile kaplama yüzeyi farklı kalınlıklardaki kalemler vasıtası ile çizilip çizilmediğine bakıldı. Eğer gerekli bir durum olursa kaplama yüzeyi mikroskopa incelenebilir.



Şekil 4.30. Erichsen marka Scratch Hardness Tester Model 291 kalem sertlik testi aparatı

4.7. Mekanik Test Sonuçları

Çizelge 4.4. Kaplama kalınlığı ölçüm sonuçları

Örnek Kodu	Kaplama kalınlığı (μm)
M1	232
M2	196
M3	152
M4	75
M5	130
M6	115
A1	179
A2	190
A3	230
G1	207
G2	185
G3	175

Çizelge 4.5. Kalem sertlik sonuçları

Örnek Kodu	Sonuçlar
M1	6H
M2	6H
M3	5H
M4	6H
M5	6H
M6	6H
A1	7H
A2	6H
A3	7H
G1	6H
G2	5H
G3	7H

Çizelge 4.6. Tutunma testi sonuçları

Örnek Kodu	Sonuçlar
M1	4B
M2	4B
M3	4B
M4	5B
M5	4B
M6	5B
A1	3B
A2	4B
A3	4B
G1	3B
G2	5B
G3	4B

5. TARTIŞMA

. Son yıllarda, yapılan çalışmalarda biyomalzeme/doku etkileşimi üzerinde insan yaşamını etkileyen önemli çalışmalar yapılmıştır. Daha önceki yıllarda insan dokusu zarar gördüğünde veya işlevini yitirdiğinde çözüm olarak bu dokunun vücuttan uzaklaştırılmasıydı. Ancak biyomalzeme biliminin gelişmesiyle hasarlı dokunun yerine implantasyon yöntemiyle yeni dokunun yerleştirilmesi sayesinde hasarlı dokunun insan dokusundan uzaklaştırılması ortadan kalkmıştır. Bu çalışmalar neticesinde insan vücudunda doğal dokuların yerine kullanılmak üzere biyoyumlu (insan vücudunda temas ettiği doku ile uyumlu) malzemelerin geliştirilmesine olanak sağladı.

Biyomalzemeler, insan vücudu içerisinde hemen hemen yer yerinde kullanılmaktadır. Gün içerisinde gerçekleşen aktiviteler sırasında kemiklere ağır yükler binmektedir ve bu yüzden biyomalzeme seçimi yaparken yorulma dirençleri ve mekanik dayanımları önemlidir.

Biyomalzemeleri; metalik seramik, polimerik ve kompozit malzemeler olarak 4 ana gruba ayırmak mümkündür. Metalik biyomalzemelerin mekanik dayanımlarının iyi olmasına rağmen zamanla dokular arasında korozyona uğrayabilme ihtimalinden dolayı insan sağlığına zarar verebilmektedir. Bu durum göz önüne alındığında seramik biyomalzemeler geliştirilmiştir. Ancak seramik biyomalzemelerin yüksek biyoyumluluğa sahip olması, korozyona karşı dirençlerinin yüksek olması önemli avantajları iken kırılma ve sert olmaları dezavantajlarıdır.

Bu tez çalışmasında dental amaçla kullanılacak olan biyoyumlu malzemeler sentezlemek amacıyla ilk olarak yaş çöktürme metodu kullanılarak hidroksiapatit partikülleri sentezlenmiş olup daha sonra alkali silikatların silan bileşikleri modifiyesinden sonra sentezlenen hidroksiapatit partikülleri karışıma entegre edilerek 45S5S paslanmaz çelin üzerine spreyle kaplama yöntemi ile atılıp ilk olarak 50 °C’de ön kurutma işlemine tabi tutulmuş olup daha sonra 500 °C sertleştirme işlemi görmüştür.

Literatür taraması yapıldığında hidroksiapatit partiküllerinin silan bileşiklerine katılarak yapılan çalışmalar rastlanırken ektradan alkali silikatlar kullanılarak yapılan çalışmalara rastlanılmamıştır.

Biyomalzeme üretimin ilk aşaması olan yaş çöktürme metodu ile sentezlenen hidroksiapatit partiküllerini karakterizasyonlarını incelemek amacıyla XRD, SEM ve FT-IR analizleri yapılmıştır. Şekil 4.1 FT-IR grafiği incelendiğinde (Bkz sayfa 46) hidroksiapatitin yapısında serbest OH⁻ pikinin 3571 cm⁻¹ de geldiğini ve ayrıca 1082, 1034, 565 ve 602 cm⁻¹ deki pikler PO₄⁻³ ait karakteristik piklerdir. Aslında hidroksiapatit sentezinde 1456 cm⁻¹’de gelen CO₃⁻² pikinin olmaması gerekmektedir. Bu pikin reaksiyon gerçekleşirken havadaki CO₂ ile çözelti arasında gerçekleşen reaksiyon sonucunda oluştuğu düşünülebilir. Şekil 4.2’deki XRD grafiği incelendiğinde (Bkz sayfa 47) literatürdeki (PDF 01-076-0694) referans alınıp incelendiğinde hidroksiapatite ait piklerin keskin ve yoğun olduğu anlaşılmaktadır ve bu durum aynı zamanda hidroksiapatit partiküllerinin yüksek oranda saf olduğunu ve kristal bir forma sahip olduğunu kanıtlar. Son olarak Şekil 4.3 ve 4.4 incelendiğinde (Bkz sayfa 48-49) hidroksiapatit partiküllerinin SEM görüntüleri incelendiğinde genel olarak homojenliğin hakim olduğu görülmekte ve partikül boyutlarının yaklaşık olarak 4,5 ile 5 µm

aralığında olduğu görülmektedir. Ancak bazı yerlerde partikül boyutunun bu boyut aralığından daha düşük boyutta partiküllerinin olduğu ve kısmen de hidroksiapatit partiküllerini aglomere olduğu görülmektedir.

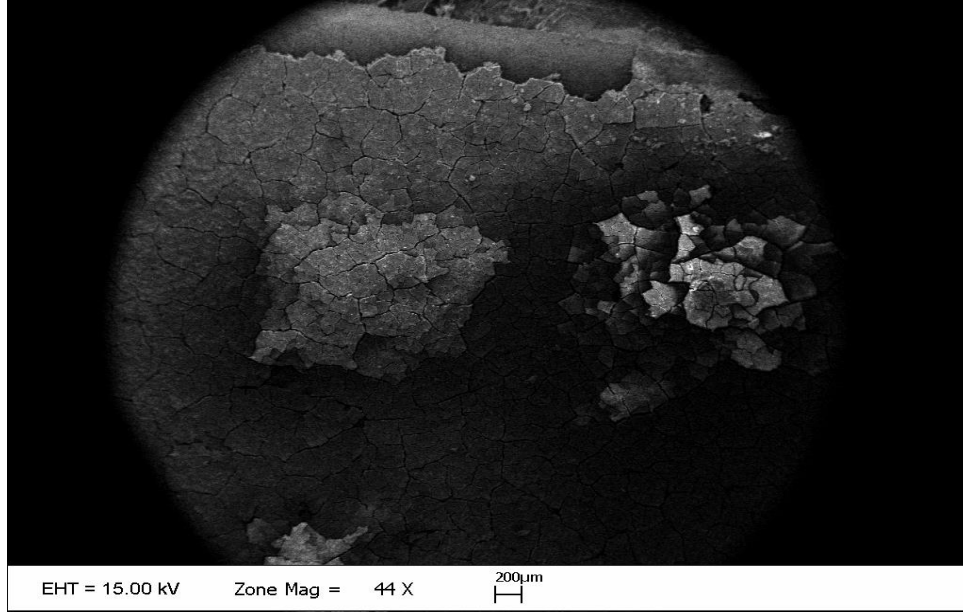
M kodlu sistemlere ait XRD analizleri incelendiğinde Şekil 4.5, 4.6, 4.7, 4.8, 4.9 ve 4.10 (Bkz sayfa 50-51-52) M2 sistemine ait XRD grafiği PDF (00-009-0346) referans alınarak karşılaştırıldığında (113), (203) ve (211) kristal düzlemlerine karşılık gelen 2θ açılarının derleri sırasıyla 21.165° , 28.871° ve 30.106° 'dir. M3 sistemine ait XRD grafiğinde PDF (01-070-3522) ile karşılaştırıldığında (201), (120) ve (121) kristal düzlemlerine karşılık gelmekte olan 2θ açıları sırasıyla 25.330° , 28.946° ve 31.753° 'tür. M5 sisteminde ise PDF (00-009-0346) referans alınarak incelendiğinde (106), (202), (107) ve (211) kristal düzlemlerine ait 2θ açıları sırasıyla 25.803° , 27.681° , 29.603° ve 30.106° 'dir. M6 sistemine ait XRD incelendiğinde ise PDF (00-033-0297) referans alınarak (115), (032) ve (211) kristal düzlemine sahip 2θ açıları sırasıyla 26.347° , 28.871° ve 30.797° 'dir. XRD grafikleri karşılaştırılan referans numuneler ile kristal düzlemlerine ait 2θ açılarının eşdeğer olduğu görülmektedir.

SEM analizlerini incelediğimizde M1 sistemine ait Şekil 4.11 ve 4.12'deki SEM görüntüleri (Bkz sayfa 53) HAP partikülleri genel olarak homojenlik hakimdir. Ancak bazı bölgelerde ise homojenlikten sapmalar mevcuttur. Bu durum da yüzeyde çatlaklıklar meydana getirdi düşünülmekte olup bu durumun nedeni kaplama yapılırken homojen atılmamasından veya kaplamaların sertleştirilmesi esnasında sıcaklık programının düzgün bir şekilde ayarlanmadığından kaynaklanabilmektedir.

M2 sistemindeki Şekil 4.13 ve 4.14'teki SEM görüntüleri incelendiğinde (Bkz sayfa 54) homojenlikten tamamıyla uzak bir görüntü çizmektedir ve bununla birlikte yüzeyde bol miktarda kılcal çatlamlar mevcuttur.

M3 sistemine ise SEM görüntüleri incelendiğinde Şekil 4.15 ve 4.16'da görüldüğü gibi (Bkz sayfa 55) yüzeyde HAP partiküllerinin kısmen homojen davrandığı, yüzeyde kılcal çatlaklıklar ve kalkmaların olduğu görülmektedir.

M4 sisteminde Şekil 4.17 ve 4.18'deki SEM görüntüleri incelendiğinde (Bkz sayfa 56) durumun tamamıyla farklı olduğu görülmektedir. Yüzeydeki HAP partiküllerinin bozulduğu ve derin çatlaklıkların mevcut olduğu görülmektedir. Ancak bu durumun SEM analizinde görüntü alırken elektron bombardımanı yapıldığından kaynaklanmaktadır. Çünkü tekli alkali silikatların elektron dayanımları karışık alkalilere oranla daha zayıftır. Elektron bombardımanı yapılan ve yapılmayan yerlerdeki SEM görüntüsü ile bu durum kanıtlanabilir. İlgili yönergeye ait durum Şekil 5.1'de (Bkz sayfa 71) açık bir şekilde görülmektedir.



Şekil 5.1. M4 sistemine ait x44 SEM görüntüsü

M5 ve M6 sistemlerindeki SEM görüntüleri Şekil 4.19, 4.20, 4.21 ve 4.22 incelendiğinde (Bkz sayfa 57 ve 58) yüzeyde HAP partiküllerinin kısmen homojen davranmadığı ve homojen olmayan bölgelerde kılcal çatlaklıkların mevcut olduğu görülmektedir. Bu durumda daha önce M1 sisteminde olduğu gibi kaplamaların sprej atılırken homojen atılmadığından veya kaplamaların sertleştirilirken ısı programının uygun ayarlanmadığından kaynaklanabilmektedir.

Kaplamaların TGA analizleri incelendiğinde kütle kaybının ortalama % 1.5 civarında oldu görülmektedir. Ancak en düzensiz kütle kaybının M2 sisteminde olduğu bariz bir şekilde bellidir. Bu durumun XRD ve SEM analizlerinde de olduğu gibi homojenlikten sapmalardan ibaret olduğu düşünülmektedir. Ayrıca bu durum numuneleri hazırlarken inert bir ortamda hazırlanmadığından havadaki nemi kaparak kütle artışına sebep olduğu düşünülmektedir. Kaplamalar için en uygun sıcaklık programının 200°C ile 250 °C arasında olduğu görülmektedir.

Örneklerin vücut sıvısında 7, 14, ve 21 gün bekletilip ve her süre sonunda atomik absorpsiyon AA7000 serisinde kalsiyum salınımlarına bakıldığında M kodlu sistemlerde düzenli bir artış söz konusu iken sadece M2 sisteminde 7. Gün sonunda 19 ppm den yüksek çıkması gereken sonucun 13.39 ppm çıktığı görülmüştür. Bu durum kaplama yüzeyinde hidroksiapatit tabakasının oluşmadığının bir kanıtıdır. Ancak M sistemlerini genele vurduğumuzda 45S5S paslanmaz çeliğin üzerinde hidroksiapatit tabakalarının oluştuğunu artan kalsiyum salınımlarından anlaşılmaktadır.

6. SONUÇLAR

Teknolojinin hızlı bir şekilde gelişmesiyle birlikte toplumun biyomalzemelere olan ihtiyacı giderek artmaktadır. Bu tez çalışmasında, yüksek biyouyumluluğa sahip dental amaçla kullanılabilir ve sıklıkla karşılaşılan yara ve kemik dokularında çatlama ve bazı durumlarda ikincil bir operasyona gerek kalmasını ortadan kaldıracak biyomalzemeler geliştirildi. Bu amaç doğrultusunda alkali silikatlar olan (Na_2SiO_3 , K_2SiO_3 ve Li_2SiO_3) silan bileşikleri (MTMS, AMMO ve GLYMO) ile modifiye edildikten sonra kemgin inorganik bölümünü oluşturan hidroksiapatit partikülleri katkılıdır. Daha sonra sprey kaplama yöntemi ile biyomalzemeler elde edildi. Bu kapsam doğrultusunda sentezlenen biyomalzemeler XRD, SEM, Tga ve kalsiyum salınımları ile karakterizasyonları sağlandı.

Sistemlerin SEM analizlerinde yüzeyde hidroksiapatit tabakasının oluştuğu net bir şekilde bellidir. Ancak bazı bölgelerde kaplamalarda kalkmalar ve kılcal çatlaklıklar mevcut olduğu da görülmektedir.

Temal olarak ağırlık kaybı sonuçlarında ise biyomalzemelerde % 1.5 civarında bir ağırlık kaybının olduğu söylenebilir. Ağırlık kaybının az olması silan bileşikleri yapıdaki mekanik davranışları geliştirmesinin yanı sıra termal olarak stabiliteyi de arttırdığına neden olduğu söylenebilir.

Biyomalzemelerin kalsiyum salınımı belirlemek amacıyla kaplamalar 20 ml'lik vücut sıvısı içerisine bırakılmıştır ve 7, 14 ve 21. gün sonunda kalsiyum salınımlarına bakılmıştır. Bu netice de kalsiyum salınımlarında artış gözlenmiş ve bu durumun kaplama üzerinde hidroksiapatit tabakasının oluştuğunun bir kanıtı olduğu bizlere göztermiştir.

Yapılan tutunma testi, kaplama kalınlığı ve kalem sertlik testleri sonucunda; ASTM D 3363 tutunma testi standartlarına göre genel olarak 4B görülmekteyken bazı sistemlerde ise 3B de görülmektedir. Kalem sertlik sonuçları ise 6 ila 7H arasında değişmektedir.

Sonuç olarak, dental implantlarda karşılaşılan olumsuzlukları örtmek amacıyla mekanik dayanımları iyi olan, termal olarak stabilitesi yüksek olan ve biyouyumlu malzemeler sentezlendi. Ancak bu malzemelerin ileride hücre kültürü ve hayvan deneyleride tıp alanında daha geniş kullanım alanına sahip olabileceği düşünülmektedir.

7. KAYNAKLAR

- Akdemir, S., M., 2015. Oseointegrasyonu arttıracak hidroksiapatit/ siklodekstrin kompozit taşıyıcıların geliştirilmesi. Yüksek lisans tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 150s.
- Banoriya, D., Purohit, R., Dewivedi, R. K. 2017. Advanced application of polymer based biomaterials. 5th. International Conference of Materials Processing and Characterization 4:3534-3541
- Been, J. and Grauman, J., Titanium and titanium alloys, 2011, *Uhlig's Corrosion Handbook*, 3, 861-878.
- Bose, S., Robertson, S. F., Bandyopadhyay, A. 2017. Surface modification of biomaterials and biomedical devices using additive manufacturing. *Acta Biomaterialia*, 66:6-22.
- Brinker, C. J., Scherer, G. W. 1990. Sol-gel science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press, INC, An Imprint of Elsevier, pp. 1-20.
- Brinker, C. J., Frye, G. C., Hurd, A. J. and Ashley, C. S. 1991. Fundamentals of sol-gel dip coating. *Thin Solid Films*. 201, 97, 108, Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press, San Diego.
- Day, D., E. Mixed alkali glasses- their properties and uses. *Journal of Non-Crystalline*, 21 (176) 343-372.
- De Jonge, L. T., Leeuwenburgh, S. C., Wolke, J. G., Jansen, J. A. 2008. Organic-inorganic surface modifications for titanium implant surfaces, *Pharmaceutical Research*, 25, 2357-2369.
- Dishlich, H. 1985. Sol-gel 1984-2004. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 73: 599-612.
- Gençer, A. 2014. Anorganik Partiküller İçeren Ultraviyole Koruyucu Sert Kaplamalar. Yüksek Lisans Tezi, TC. Akdeniz Üniversitesi, Antalya 113s.
- Godavitarne, C., Robertson, A., Peters, J., Rogers, B. 2017. Biodegradable materials. *Orthopedics and Trauma*, 31(5): 316-320.
- Gümüşderelioğlu, M., 2002. Yeni ufuklara biyomalzemeler, *Bilim ve Teknik Dergisi*, 7, 2-5.
- Güven, Ş. Y. 2014. Biyouyumluluk ve biyomalzemelerin seçimi. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*. 2 (3):303-311
- Hanon, C., A., Vessal, B., Parker, M., J. 1992, The structure of alkali silicate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* , 150 (1992) 97-102.
- Hench, L. L. and West, J. K. 1990. The Sol-Gel Process. *Chem. Rev.*, 90:33-72.
- Huang, Y., Zheng, H. 2001. Advanced in Sol-Gel Technology. *Ceramic Industry*, 17-20.
- Isard, J., O.1968. The Mixed Alkali Effect In Glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1 (1969) 235-261, North-Holland Publishing Co. Amsterdam.
- Kalelioğlu, D. 2015. Kemik doku implant malzemeleri: Osseointegrasyon ve antibakteriyel etkinlik. Yüksek lisans tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 112s.

- Kokubo, T., 1998. Apatite formation on surfaces of ceramics, metals and polymers in body environment. *Acta Materials*, vol. 146 no: 7, pp, 2519-2527.
- Kulan, M., Ulukapı, I. 2011. Dış Hekimliğinde Biyoaktif Camlar. İstanbul Üniversitesi, Dış Hekimliği Dergisi, Cilt 45, Sayı 1, Sayfa 65-70.
- Oshida, Y. 2015. Hydroxyapatite synthesis and applications. Momentum Pres, New York, pp. 400.
- Oshida, Y., 2010, Bioscience and bioengineering of titanium materials, Elsevier, 1, 11-419.
- Park, J., Lakes, R. S. 2007. Biomaterials, Third Edition, Springer, USA 535.
- Pasinli, A., 2004. Biyomedikal Uygulamalarda Kullanılan Biyomalzemeler, Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi. 2004 (4): 25-34
- Pasinli, A., Aksoy, R.S. 2010. Yapay kemik uygulamaları için hidroksiapatit. *Biyoteknoloji Elektronik Dergisi*. 1 (1):41-51
- Pernice, P., Aronne, A, 1991. The mixed - alkali effect in lithium - sodium metasilicate glasses. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS* 10 (1991) 297-298.
- Pierre, A.C. 1998. Introduction to Sol-gel Processing. Library of Congress Cataloging-in-Publication Data, pp. 1-10, New York.
- Quezon, O. N. 2013. Preparation of a Polylactic Acid with Hydroxyapatite Reinforcement Composite. A Senior Project, California Polytechnic State University, San Luis Obispo, pp 22.
- Rather, B.D., Hoffman, A.S., Schoen, F. J., Lemons, J.E. 2004. *Biomaterials Science*. Elsevier Third Edition , Amsterdam, pp 844.
- Rather, B.D., Hoffman, A.S., Schoen, F. J., Lemons, J.E. 2013. *Biomaterials Science*. Elsevier Third Edition , Amsterdam, pp 1573.
- Rehman, S., Khan, k., Mujahid, M., Nosheen, S. 2015. Synthesis of nanohydroxyapatite and its rapid mediated surface functionalization by silane coupling agent, *Materials Science and Engineering*. 58 (1):675-681.
- Sanchez, C. and Livage, J. 1990. Sol-gel chemistry from metal alkoxide precursors. *New journal of chemistry*. 18, 1007-1047.
- Sanchez, C. and Ribot, F. 1994. Design of hybrid organic – inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry. *New Journal of Chemistry*, 16: 1014-1028.
- Schipunov, Y. A. 2008. Entrapment of Biopolymers into Sol–Gel-derived Silica Nanocomposites. In: Ruiz-Hitzky E., Ariga K., Lvov Y. M. *Bio-inorganic Hybrid Nanomaterials*, pp. 75-112.
- Schmidt, H. 1988. Chemistry of Materials Preparation by the Sol-Gel Process. *Journal of Non-Crystalline*. 100, 51-64.
- Wen, C. 2015. Surface coating and modification of metallic biomaterials. Elsevier, Amsterdam, pp. 427.

- Wintermantel, E., Mayer, J., Blum, K., Eckert, L., K., Lüscher, P., Mathet, M. 1996. Tissue engineering scaffolds using superstructures. *Biocompatible Materials Science and Engineering*, Elsevier Science Limited, Biomaterials 17 (1996) 83-91.
- Zümrüt, Z. 2009. Tam Faktöriyel Deney Tasarımları Tekniğı ile Hidroksiapatit Kaplı Titanyum İmplant Malzemelerinin Mekanik Özellikleri Üzerine Parametrelerin Etkisi. Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 90s.

ÖZGEÇMİŞ

MEHMET MOR

mehmetmor007@gmail.com



ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Yüksek Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2015-2019 (devam ediyor)	Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Antalya
Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2010-2015	Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Antalya