

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**HİDROKSİAPATİT MATRİSLİ GÜMÜŞ VE KARBON NANOTÜP TAKVİYELİ
BİYOKOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

Serdar ÖZKAYA

**ARALIK 2021
TRABZON**



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**HİDROKSİAPATİT MATRİSLİ GÜMÜŞ VE KARBON NANOTÜP TAKVİYELİ
BİYOKOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

Serdar ÖZKAYA

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünce
"DOKTOR (METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ)
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 03 / 12 / 2021

Tezin Savunma Tarihi : 21 / 12 / 2021

Tez Danışmanı : Prof.Dr.Aykut ÇANAKÇI

Trabzon 2021

ÖNSÖZ

Artan dünya nüfusuna bağlı olarak biyomalzemelere olan ihtiyaç her geçen gün artmakta ve bu doğrultuda yeni ve üstün özellikli biyomalzemelerin üretimi için teknolojik ve bilimsel çalışmalar yapılmaktadır. Günümüzde kullanılan biyomalzemeler daha çok metalik ve seramik esaslı malzemelerdir. Her iki tür malzemenin birbirlerine göre olumlu ve olumsuz yönleri bulunmaktadır. Seramik esaslı biyomalzemeler arasında en çok dikkat çeken malzeme sahip olduğu mükemmel biyoyumu sayesinde hidroksiapatit olmuştur.

Bu çalışmada, hidroksiapatit matrisli CNT ve Ag partikül takviyeli biyokompozitler toz metalürjisi yöntemiyle üretildi. Farklı takviye oranlarına sahip numuneler farklı sıcaklıklarda sinterlenerek takviye türü, miktarı ve sinterleme sıcaklıklarının porozite, sertlik, kırılma tokluğu, plastik şekil verilebilirlik ve bası mukavemeti üzerine olan etkileri incelendi. Ayrıca numuneleri üretmekte kullandığımız kompozit tozlarının üç farklı mikroorganizma karşısında sahip olduğu antibakteriyel özelliği incelendi. Sonuç olarak, optimum özelliklere sahip biyomalzeme belirlendi.

Doktora çalışmalarım sırasında, tecrübeleriyle yol göstererek desteğini hiç esirgemeyen danışmanım Prof. Dr. Aykut ÇANAKÇI'ya teşekkürü bir borç bilirim. Çalışmalarımın her aşamasında yardımlarını esirgemeyen Arş.Gör.Müslim Çelebi, Arş.Gör. A.Hasan Karabacak ve Arş.Gör.Onur Güler'e çok teşekkür ederim. Ayrıca antibakteriyel testlerin gerçekleştirilmesinde her türlü imkanı sağlayan Prof. Dr. Sabriye ÇANAKÇI hocama en içten teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmama FDK-2018-7168 numaralı proje ile maddi destek sağlayan Karadeniz Teknik Üniversitesi BAP birimine teşekkürlerimi sunarım. Son olarak, ilk günden bu yana her zaman yanımda olan ve bana güç veren aileme teşekkürlerimi sunarım.

Serdar ÖZKAYA
TRABZON 2021

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Doktora Tezi olarak sunduğum “Hidroksiapatit Matrisli Gümüş ve Karbon Nanotüp Takviyeli Biyokompozitlerin Üretimi ve Karakterizasyonu” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Aykut ÇANAKÇI’nın sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 21/ 12 /2021

Serdar ÖZKAYA

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VIII
SUMMARY	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
TABLolar DİZİNİ.....	XIII
SEMBOLLER DİZİNİ	XIV
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş	1
1.2. Biyomalzemelerin Tanımı ve Tarihçesi.....	2
1.3. Biyomalzemelerin Kullanım Alanları.....	4
1.4. Biyomalzemelerden Beklenen Özellikler	5
1.5. Biyomalzemelerin Sınıflandırılması.....	8
1.5.1. Metalik Biyomalzemeler	9
1.5.2. Polimer Esaslı Biyomalzemeler.....	11
1.5.3. Kompozit Biyomalzemeler	12
1.5.4. Seramik Esaslı Biyomalzemeler	13
1.5.4.1. Biyoinert Seramikler.....	13
1.5.4.2. Biyoaktif Seramik ve Camlar	14
1.6. Hidroksiapatit	16
1.6.1. Hidroksiapatit Türleri	18
1.6.2. Hidroksiapatit Üretim Yöntemleri.....	19
1.6.2.1. Çöktürme Yöntemi ile Hidroksiapatit Üretimi	19
1.6.2.2. Sol-Jel Yöntemi ile Hidroksiapatit Üretimi.....	20
1.6.2.3. Mekanokimyasal Yöntemle Hidroksiapatit Sentezi	21
1.6.3. Hidroksiapatitin Faz Dönüşümleri.....	21
1.6.4. Hidroksiapatitin Kullanım Alanları	22

1.7.	Biyoseramiklerin Yapısına Katılan Takviye Elemanları.....	23
1.8.	Hidroksiapatit Esaslı Kompozitlerin Üretim Yöntemleri	24
1.8.1.	Ekstrüzyon Yöntemi	24
1.8.2.	Enjeksiyon Kalıplama.....	24
1.8.3.	Slip Döküm.....	25
1.8.4.	Şerit Döküm.....	25
1.9.	Toz Metalurjisi.....	26
1.9.1.	Seramik Tozlarının Üretimi.....	27
1.9.2.	Tozların Preslenmesi	28
1.9.3.	Sinterleme	30
1.9.4.	Toz Metalurjisi Yönteminin Avantaj ve Dezavantajları.....	32
1.9.5.	Mekanik Alaşımlama.....	33
1.9.6.	Mekanik Alaşımlama Prosesi	34
1.9.7.	Mekanik Alaşımlama Prosesinin Avantaj ve Dezavantajları	35
1.10.	Gümüşün Antibakteriyel Etkisi	36
1.11.	Literatür Özeti ve Amaç	38
2.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	41
2.1.	Deneyde Kullanılan Malzemeler	42
2.2.	Tozların Karıştırılması.....	44
2.3.	Tozların Preslenmesi	46
2.4.	Numunelerin Sinterlenmesi	47
2.5.	Numunelerin Metalografik Olarak Hazırlanması	48
2.6.	Yoğunluk ve Porozite İncelemesi	49
2.7.	Mikroyapı İncelemesi	49
2.8.	XRD İncelemeleri.....	50
2.9.	Bulk Malzeme Sertliği.....	51
2.10.	Kırılma Tokluğunun Belirlenmesi.....	52
2.11.	Gevreklik İndeksinin Belirlenmesi	53
2.12.	Bası Mukavemetinin Belirlenmesi	53
2.13.	Antibakteriyel Davranışın Belirlenmesi	54
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	56
3.1.	Yoğunluk ve Porozite	56
3.2.	Mikroyapıların İncelenmesi.....	60

3.2.1.	Takviyesiz Numunelerin Mikroyapı İncelemeleri.....	60
3.2.2.	CNT Takviyeli Numunelerin Mikroyapı İncelemeleri	63
3.2.3.	Ag Takviyeli Numunelerin Mikroyapı İncelemeleri	68
3.3.	XRD Analiz Sonuçları.....	73
3.4.	Sertlik Değerleri.....	75
3.5.	Kırılma Toklukları	79
3.6.	Gevreklik İndeksi.....	84
3.7.	Bası Mukavemeti	88
3.8.	Antibakteriyel Özellikler	92
4.	İRDELEME	98
5.	SONUÇLAR.....	101
6.	ÖNERİLER.....	103
7.	KAYNAKLAR	104
ÖZGEÇMİŞ		

Doktora Tezi

ÖZET

HİDROKSİAPATİT MATRİSLİ GÜMÜŞ VE KARBON NANOTÜP TAKVİYELİ BİYOKOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Serdar ÖZKAYA

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Aykut ÇANAKÇI
2021, 113 Sayfa

Bu tez çalışması kapsamında yüksek biyouyumluluğa ve mekanik özelliklere sahip implant malzemeleri üretmek için doğal hidroksiapatit matrisli, gümüş ve karbon nanotüp (CNT) takviyeli biyokompozitler üretildi. Farklı takviye türleri ve takviye miktarları içeren tozların bilyalı değirmende öğütülerek deneysel çalışmalar için uygun ölçülerde hazırlanan kalıplarda preslendi. Sinterleme sıcaklığının, üretilen numunelerin fiziksel, mekanik ve yapısal özelliklerine etkilerini inceleyebilmek adına üç farklı sinterleme sıcaklığında (1100, 1200, 1300°C) dört saat süreyle sinterleme işlemleri gerçekleştirildi. Üretilen numunelerin fiziksel ve mekanik özellikleri bakımından porozite, sertlik, mikroyapı, kırılma tokluğu, gevreklik indeksi ve basma mukavemetleri incelendi. Farklı bileşimdeki tozların antibakteriyel özelliklerini belirleyebilmek adına *E.Coli*, *S.Aerus* ve *C.Albicans* mikroorganizmalarına karşı antibakteriyel testler gerçekleştirildi. Yapılan testler sonucunda CNT ve gümüş takviyelerinin hem mekanik özelliklerin hem de antibakteriyel özelliklerin iyileşmesine katkı sağladığı görülmüştür. Katkısız hidroksiapatit numunelerin 1200°C’de sinterlenmesi sonucunda elde edilen kırılma tokluğu değeri 0.85 MPa.m^{1/2} iken bu değer ağırlıkça %1 CNT ve Ag takviye içeren numunelerde sırasıyla 1.24 MPa.m^{1/2} ve 1.51 MPa.m^{1/2} olarak hesaplanmıştır. CNT takviyeli numunelerde bakterilere karşı %85’in üzerinde direnç sağlanırken Ag takviyeli numunelerde %95 üzerinde antibakteriyel direnç sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Hidroksiapatit, CNT, Gümüş, İmplant, Biyomalzeme

PhD. Thesis

SUMMARY

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF HYDROXYAPATITE MATRIX SILVER AND CARBON NANOTUBE REINFORCED BIOCOMPOSITES

Serdar ÖZKAYA

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Metallurgy and Material Engineering Program
Supervisor: Prof. Aykut ÇANAKÇI
2021, 113 Pages

Within the scope of this thesis, biocomposites with natural hydroxyapatite matrix, silver and carbon nanotube (CNT) reinforced biocomposites were produced to produce implant materials with high biocompatibility and mechanical properties. Powders containing different reinforcement types and reinforcement amounts were ground in a ball mill and pressed in molds prepared in suitable sizes for experimental studies. In order to examine the effects of sintering temperature on the physical, mechanical and structural properties of the produced samples, sintering processes were carried out for four hours at three different sintering temperatures (1100, 1200, 1300°C). In terms of physical and mechanical properties of the produced samples, porosity, hardness, microstructure, fracture toughness, brittleness index and compression strength were examined. In order to determine the antibacterial properties of powders with different compositions, antibacterial tests were carried out against *E.Coli*, *S.Aerus* and *C.Albicans* microorganisms. As a result of the tests, it was seen that CNT and silver supplements contributed to the improvement of both mechanical properties and antibacterial properties. While the fracture toughness value obtained as a result of sintering of undoped hydroxyapatite samples at 1200°C was $0.85 \text{ MPa.m}^{1/2}$, this value was calculated as $1.24 \text{ MPa.m}^{1/2}$ and $1.51 \text{ MPa.m}^{1/2}$ for samples containing 1% CNT and Ag reinforcement by weight, respectively. While more than 85% resistance was provided against bacteria in CNT reinforced samples, over 95% antibacterial resistance was provided in Ag reinforced samples.

Keywords: Hydroxyapatite, CNT, Silver, Implant, Biomaterial

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1. Biyomalzemelerin omurga sisteminde bazı kullanım yerleri.....	5
Şekil 2. Paslanmaz çeliklerden imal edilmiş implantlar.....	10
Şekil 3. Titanyum alaşımlarından üretilmiş stent, vida ve diş.....	11
Şekil 4. Hidroksiapatitin kristalografik yapısı.....	16
Şekil 5. Geleneksel toz metalurjisi yöntemiyle malzeme üretim aşamaları	27
Şekil 6. Atomizasyon yöntemleri	28
Şekil 7 Tek eksenli preslemenin aşamaları.....	29
Şekil 8. Sinterlemede parçacıklar arası bağ gelişimini gösteren sinterleme modeli	31
Şekil 9. Sinterleme süresinin mikro yapı ve tane büyüklüğüne etkisi.....	32
Şekil 10. Gümüşün antibakteriyel etki mekanizması	37
Şekil 11. Deneysel çalışmaların iş-akış şeması	42
Şekil 12. Hidroksiapatit tozlarının morfolojik görüntüsü.....	43
Şekil 13. Çalışmalarda kullanılan hidroksiapatitin XRD analizi.....	43
Şekil 14. Çalışmalarda kullanılan hidroksiapatitin ortalama partikül boyutu	44
Şekil 15. Başlangıç tozlarının morfolojileri a) gümüş b) CNT	44
Şekil 16. Bilyalı değirmen	45
Şekil 17. Hidrolik Pres Cihazı	47
Şekil 18. Sinterleme fırını.....	48
Şekil 19. Zımparalama ve partlatma makinaları.....	49
Şekil 20. Taramalı elektron mikroskobu	50
Şekil 21. XRD cihazı.....	51
Şekil 22. Mikrosertlik ölçüm cihazı	51
Şekil 23. Mikrosertlik ölçümünde oluşan çatlak boyunun belirlenmesi	52
Şekil 24. Basma test cihazı.....	53
Şekil 25. Bakteriyel koloni sayım metodu	55
Şekil 26.CNT takviyeli numunelerde takviye miktarı ve sinterleme sıcaklığının bağlı yoğunluğa etkisi	57
Şekil 27.Gümüş takviyeli numunelerde takviye miktarı ve sinterleme sıcaklığının bağlı yoğunluğa etkisi	58

Şekil 28. Hibrit takviyeli numunelerde takviye miktarı ve sinterleme sıcaklığının bağlı yoğunluğa etkisi	59
Şekil 29. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş hidroksiapatit numunelerin iç yapı görüntüleri (a-a') 1100°C, (b-b') 1200°C ve (c-c') 1300°C'de sinterlenmiş numune	61
Şekil 30. % 0.5 CNT takviyeli numunede CNT partiküllerinin gözeneklere yerleşmesi....	64
Şekil 31. 1200°C'de sinterlenmiş %0.5 CNT takviyeli numunenin elementel haritası	65
Şekil 32. 1200°C'de sinterlenmiş %2 CNT takviyeli numunenin elementel haritası	66
Şekil 33. Şekil 3.8. 1200°C'de sinterlenmiş CNT takviyeli numunelerin genel mikroyapı görüntüsü 0.25, (b)0.5, (c) 0.75, (d) 1 ve (e) 2 CNT (% ağı.) içeren numune	67
Şekil 34. % 1 Ag takviyeli 1200°C'de sinterlenen numuneye ait elementel haritalama (EDX) görüntüsü.....	68
Şekil 35. 1100°C'de sinterlenmiş Ag takviyeli numunelerin genel mikroyapı görüntüsü..	69
Şekil 36. 1200°C'de sinterlenmiş Ag takviyeli numunelerin genel mikroyapı görüntüsü..	70
Şekil 37. 1300°C'de sinterlenmiş Ag takviyeli numunelerin genel mikroyapı görüntüsü..	71
Şekil 38. Gümüş takviyeli numunelerde meydana gelen katılaşma büzülmesi (a) 0.75 ve (b) 2 %(ağı.) gümüş içeren 1300°C'de sinterlenen numuneler	72
Şekil 39. Farklı sinterleme sıcaklıklarına sahip hidroksiapatit numunelerin XRD analiz sonuçları	74
Şekil 40. 1300°C'de sinterlenen kompozit ve hibrit numunelerin XRD analizleri.....	75
Şekil 41. CNT takviyeli numunelerde artan takviye miktarı ve sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak mikrosertlik değişimleri	77
Şekil 42. Ag takviyeli numunelerde artan takviye miktarı ve sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak mikrosertlik değişimleri	78
Şekil 43. CNT takviyeli numunelerde artan takviye miktarı ve sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak mikrosertlik değişimleri	79
Şekil 44. CNT takviyeli numunelerde artan takviye miktarı ve sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak kırılma tokluğu değerleri	82
Şekil 45. Ag takviyeli numunelerde artan takviye miktarı ve sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak kırılma tokluğu değerleri	83
Şekil 46. Hibrit takviyeli numunelerde artan takviye miktarı ve sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak kırılma tokluğu değerleri	84
Şekil 47. CNT takviyeli numunelerde artan takviye miktarı ve sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak kırılma tokluğu değerleri	86
Şekil 48. Ag takviyeli numunelerde artan takviye miktarı ve sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak kırılma tokluğu değerleri	87
Şekil 49. Hibrit takviyeli numunelerde artan takviye miktarı ve sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak kırılma tokluğu değerleri.....	88

Şekil 50. CNT takviyeli numunelerde artan takviye miktarı ve sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak bası mukavemeti değerleri.....	89
Şekil 51. Ag takviyeli numunelerde artan takviye miktarı ve sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak bası mukavemeti değerleri.....	91
Şekil 52. Hibrit takviyeli numunelerde artan takviye miktarı ve sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak bası mukavemeti değerleri.....	92
Şekil 53. Takviye türü ve miktarına bağlı olarak bakteri azalma oranını (% R) gösteren grafikler	96



TABLÖLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Biyouyumluluğa göre tepki/dokuların yanıtı	7
Tablo 2. Biyomalzemelerin kullanım amacına göre sınıflandırılması	8
Tablo 3. Biyomalzemelerin hammaddelerine göre sınıflandırılması	9
Tablo 4. Numunelerin kodu ve bileşimleri.....	46
Tablo 5. Kırılma tokluklarının hesaplanmasında kullanılan veriler ve kırılma tokluğu değerleri.....	80
Tablo 6. Farklı takviye türleri ve takviye miktarlarının <i>E.Coli</i> , <i>S.Aereus</i> , <i>C.Albicans</i> bakterileri sayılarında meydana getirdiği değişimler	93

SEMBOLLER DİZİNİ

HA : Hidroksiapatit

CNT : Karbon nanotüp

Ag : Gümüş

TCP : Trikalsiyum fosfat

β -TCP : Beta Trikalsiyum Fosfat

α -TCP : Alfa Trikalsiyum Fosfat

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Biyomalzemeler, insan vücudundaki canlı dokuların görevlerini yerine getirmek veya desteklemek amacıyla kullanılan doğal ya da yapay malzemelerdir[1]. Biyomalzemeler vücut içerisine yerleştirilebildiği gibi vücut dışında kullanılanları da mevcuttur. Biyomalzemeler için olmazsa olmaz özelliklerin başında biyouyumluluk, biyoaktivite ve yüksek mekanik özellikler gelmektedir. Günümüze kadar kullanılan biyomalzemelerin başında paslanmaz çelikler, platin, titanyum ve seramik gibi hammaddelerden üretilen implant ve protezler gelmektedir[2–4]. Bu metalik biyomalzemelerin mekanik özellikleri oldukça iyi olmasına rağmen düşük biyouyumluluk, zaman içerisinde ortaya çıkan toksik özellikler ve paslanma özelliklerinden dolayı bu malzemelerin yüzey özelliklerini iyileştirmeye yönelik çalışmalar önem kazanmıştır. Yüzey özelliklerini iyileştirmek amacıyla yapılan çalışmalar, metalik implantların yüzeyine biyouyumluluğu ve korozyon direnci yüksek olan malzemelerin kaplanması esasına dayanmaktadır[5–9]. Bir diğer uygulama ise dokularla temas halinde olan metalin dış yüzeyini, yüksek biyouyumluluğa sahip malzemeden oluşacak şekilde fonksiyonel olarak derecelendirilmiş malzeme tasarımıdır[10–14]. Her iki uygulamada da asıl amaç, yüksek mukavemete sahip malzemelerin mekanik özelliklerini koruyarak doku ile doğrudan temas halinde olan yüzeyin biyolojik özelliklerini iyileştirmektir. Bu uygulamalarda yıllar içerisinde ortaya çıkan en temel sorun, kaplama kalitesinin iyi olmaması ve zaman içerisinde mekanik ve kimyasal etkiler sonucunda kaplamanın yüzeyden ayrılmasıdır. Ayrıca bir diğer önemli sorunda kaplama işleminin maliyetinin yüksek olması ve her hastaya uygulanacak olan implantın ölçüleri değiştiği için hastaya özel kaplamaların yapılmasıdır. Bu nedenlerden dolayı özellikle son birkaç yıl içerisinde yapılan çalışmalar metalik biyomalzemelerin kaplanması yerine doğrudan yüksek mukavemetli ve yüksek biyolojik özelliklere sahip biyomalzemelerin geliştirilmesi esasına dayanmaktadır[10,15–19].

Yapılan çalışmalar incelendiğinde $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ kimyasal formülüne sahip hidroksiapatitin (HAp) çeşitli diş ve kemik implantlarında yaygın olarak kullanıldığı görülmektedir[19–22]. Ancak bu malzemelerin kullanım yerleri, düşük mukavemet ve kırılma tokluklarından dolayı sınırlıdır ve genellikle diş-çene implantları gibi kısıtlı

uygulamalarda kullanılmaktadır. Hidroksiapatitin mekanik özelliklerinin metalik biyomalzemelere göre düşük olmasına rağmen tercih edilmesinin en önemli nedeni doğal kemik ve diş dokusuna oldukça yakın kimyasal benzerlikte olması ve yüksek biyouyumluluğa sahip olmasıdır[23]. Böylesi yüksek biyouyumluluğa sahip bir matris malzemesinin mekanik özelliklerini iyileştirmek ve geliştirmek için uygulanan yöntemlerin başında yapıya ikincil fazların katılması gelmektedir. Bu ikincil fazlar çeşitli metaller veya seramikler olabilir ancak dikkat edilmesi gereken en önemli husus bu ikincil fazların nihai ürünün biyolojik özelliklerini olumsuz yönde etkilememesidir[24,25].

Bu çalışmanın amacı yüksek biyouyumluluğa ve mekanik özelliklere sahip hidroksiapatit matrisli gümüş ve karbon nanotüp takviyeli biyokompozitler üretmek ve özelliklerini incelemektir. Bu kapsamda farklı takviye miktarlarına sahip biyokompozitler toz metalürjisi yöntemiyle üretilmiş ve farklı sıcaklıklarda sinterlenerek hem takviye miktarının hem de sinterleme sıcaklığının üretilen biyokompozitlerin iç yapı, fiziksel, mekanik ve biyolojik özelliklerine etkileri incelenmiştir.

1.2. Biyomalzemelerin Tanımı ve Tarihçesi

Biyomalzemeler, insan vücudundaki canlı doku ve organların görevlerini yerine getirmek veya desteklemek amacıyla kullanılan doğal ya da sentetik malzemeler olup, kısmi süreli veya sürekli olarak vücutla temas halinde olan mühendislik malzemeleridir. Bilimsel ve teknolojik anlamda biyomalzemeler yeni bir alan olmasına rağmen, uygulama açısından biyomalzemelerin kullanımı milattan önceki tarihlere kadar gitmektedir. Mısır mumyalarında görülen çeşitli ahşap ve kemiklerden üretilmiş yapay göz, diş ve burunlar bunların en önemli kanıtıdır. Eski zamanlardan bu yana kullanılan bu biyomalzemelerin daha yaygın kullanılabilir olması, Dr. J. Lister'in 1860'lı yılların başında patojen mikroorganizma içermeyen cerrahi yöntemi geliştirmesiyle hızlanmıştır [26]. Bu tarihten önce yapılan cerrahi müdahaleler enfeksiyon nedeniyle başarısızlıkla sonuçlanmaktaydı, hatta vücuda yerleştirilen implantların çevre doku ve organlarla uyumsuz olması nedeniyle enfeksiyon riski daha da artmaktaydı. Bu dönemlerde yaygın olarak kullanılan biyomalzemelerin başında iskelet sistemlerinde kullanılan basit implantlar gelmekteydi. Daha büyük ve uzun kemik protezlerinin kullanılması ise 18.yüzyılın başlarına dayanmaktadır. Ancak bu protezlerde de hatalı tasarımdan kaynaklı kırılmalar meydana

gelmiştir. Bu nedenle, mekanik ve biyolojik özellikleri iyi biyomalzeme arayışı 18.yüzyıldan itibaren önem kazanmıştır[27].

İnsan vücudunda kullanmak amacıyla üretilen ilk metal alaşımlı implant, 1938 yılında vanadyum çeliğinden üretilmiş olan vida implantlarıdır. Vanadyum çeliğinin sahip olduğu yüksek mukavemet ve işlenebilirlik özelliklerine rağmen, hızlı korozyona uğraması ve vücut içerisinde korozif atıkların birikmesine yol açmasından dolayı 1960'lı yılların başında kullanımına son verilmiştir. İkinci Dünya Savaşı sırasında, savaş uçaklarının kırılan kokpit camlarının pilotların vücudunda herhangi bir enfeksiyona neden olmaması ve mukavemet değerlerinin iyi olması PMMA malzemesinin biyomalzeme olarak kullanılabilirliğini ortaya çıkarmıştır. Daha sonraki süreçlerde çeşitli seramikler, alümina ve zirkonya esaslı biyomalzemeler geliştirilmiş ve kalça protezlerinde yaygın olarak kullanılmıştır. Ancak inert yapıdaki bu malzemelerin dokularla oluşturdukları bağlar kuvvetli olmadığı için bazı sorunlar ortaya çıkmıştır. Bu nedenle Hench tarafından hidroksiapatit ve biyocam gibi dokularla kuvvetli bağlar oluşturan biyoaktif seramikler geliştirilerek bu sorun büyük oranda çözülmüştür. Hench'in bu buluşu bir savaşta yaralı askerlerle ilgilenmesi için görevlendirilmesiyle başlamaktadır. Hench, vücuda yerleştirilen yabancı maddelerin vücut tarafından kabul edilmediğini ancak vücutta bulunan kalsiyum ve fosfat esaslı malzemelerin vücut tarafından kabul edilebileceğini düşünerek çalışmalar yapmaya başlamıştır. Bu çalışmaların neticesinde biyocam malzemesini üreterek bunu bir maymun üzerinde uygulamış ve biyomalzemeler konusunda önemli bir gelişme sağlamıştır. 1970'li yıllarda ameliyatlarda kullanılan Poliglikolasit esaslı dikiş ipliği ise "biyobozunur" olması nedeniyle önemli bir gelişme olarak kabul edilmiştir[1,27].

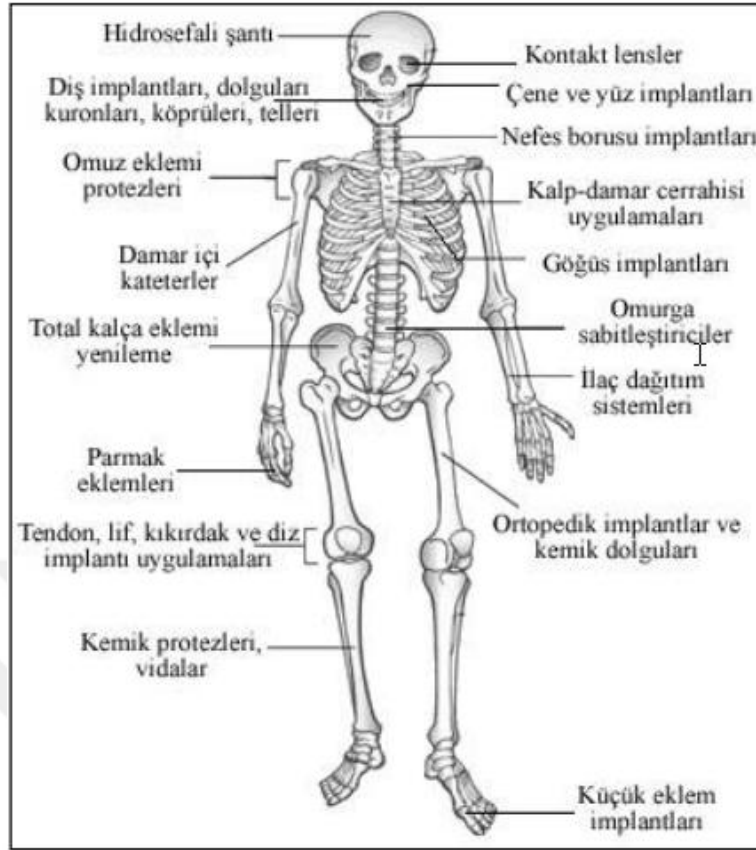
Genel olarak bakıldığında özellikle son yetmiş yılda, biyomalzemeler üzerine birçok araştırmanın yapıldığı ve birçok gelişmenin yaşandığı görülmektedir. Ayrıca biyomalzemelere olan ihtiyaç her geçen gün arttığı için bu konuda yapılan çalışmalara hergün yenisi eklenmektedir. Ancak hala çözülemeyen en önemli sorun, hem biyolojik özellikleri hem de mekanik özellikleri iyi olan net bir malzemenin ortaya konulamaması olmasıdır[28,29]. Bu nedenle nanoteknoloji, imalat mühendisliği ve malzeme mühendisliği gibi alanlarda geliştirilen yeni teknolojiler ve araştırmalar, istenilen özellikteki biyomalzemelerin geliştirilmesinde önemli ölçüde rol oynayacaktır.

1.3. Biyomalzemelerin Kullanım Alanları

Biyomalzemelerin vücutta temel olarak, hasarlı doku ve organların yapamadığı görevleri belirli bir süreyle veya kalıcı olarak yerine getirmek, iyileşme sürecine yardımcı olmak, bazı işlevlerin geliştirilmesini ve tedavisini sağlamak gibi görevleri vardır. Bunları örneklerle anlatmak gerekirse;

- Hasara uğrayan veya tamamen etkisiz hale gelen doku ve organların tamir etmek amacıyla kullanılan diş dolguları, implantlar ve protezler.
- Tedavi sürecini hızlandırmak ve daha sağlıklı tedavi sağlamak için kullanılan ameliyat iplikleri, diş telleri ve vida implantları
- Çeşitli hastalıkların tanısında kullanılan biyosensörler
- Zaman içerisinde omurgalarda meydana gelen hasarları gidermede kullanılan omurga sabitleştiriciler
- Çeşitli estetik görünümün sağlanabilmesi için kullanılan kontak lensler, porselen dişler
- İlaç sanayiinde kullanılan ve ilaçların belirli dozda/sürede vücuda salınımını sağlayan ilaç kapsülleri gibi biyomalzemelerin birçok kullanım alanı mevcuttur.

İnsan vücudunda kullanılan biyomalzemelerin kullanım yerlerinden bazıları Şekil 1’de görülmektedir.



Şekil 1. Biyomalzemelerin omurga sisteminde bazı kullanım yerleri[26]

1.4. Biyomalzemelerden Beklenen Özellikler

Biyomalzemeler, insan vücudunda kullanım yerine ve amacına bağlı olarak farklı çalışma koşullarına sahiptir. Bu değişkenlerin başında pH değerleri gelmektedir, çünkü insan vücudunda pH değerleri dokudan dokuya farklılık göstermektedir ve bu değer 1 ile 9 arasında değişmektedir. pH değerindeki bu değişim, kullanılan biyomalzemenin en başta korozif özelliklerini etkilemektedir. Örneğin kanın pH değeri 7.35 civarında iken midenin pH değeri 1.5-2 civarındadır. Bu nedenle mide sıvısıyla temas halinde olabilecek bir implant malzemesinin asidik ortama karşı dirençli olması beklenir. Bir diğer dikkat edilmesi gereken hususta kullanılan biyomalzemenin mekanik özellikleridir. Bir kalça kemiğine uygulanan yük ortalama olarak vücut ağırlığının 3 katı kadardır, dolayısıyla kalça kemiğine uygulanan bir implantın bu ağırlığı taşıyabilecek kapasitede olması gerekmektedir. Bir başka husus ise vücuda yerleştirilen implantın çevre doku ve organlara karşı verdiği tepki yani biyouyumluluk özelliğidir. Yerleştirilen implantın vücut tarafından

kabul edilmemesi doku ve organların zehirlenmesine hatta ölüme neden olabilmektedir. İnsan vücudu oldukça karmaşık bir yapıda olduğu ve vücut kimyasının/fiziksel özelliklerinin insandan insana hatta dokudan dokuya önemli değişiklikler gösterdiği için biyomalzemelerden beklenen özellikleri net bir şekilde sınırlandırmak ve derecelendirmek doğru değildir. Genel olarak biyomalzemelerden beklenen özellikleri biyouyumluluk, yüksek mekanik özellik ve yüksek korozyon direnci olarak belirtebiliriz[30].

Biyoyumluluk kavramı en genel tabiriyle vücut içerisinde herhangi bir olumsuz tepkiyle karşılaşmadan, vücutla uyum içerisinde çalışabilme kabiliyeti olarak tanımlanabilir. Bir biyomalzeme vücuda yerleştirildiğinde çevre doku ve organlarla tepkimeye girerler, bu tepkimeler toksik veya toksik olmayan tepkimeler olarak ikiye ayrılır. Eğer bir tepkime toksik ise, çevredeki doku ve organların vücuda yerleştirilen biyomalzemeyi kabul etmediği anlamına gelir. Bu durumda biyomalzeme biyotoksiktir ve vücutta bağışıklığı zayıflatıcı, alerjik ve kanserojen etkilerde bulunup, pıhtılaşma, iltihap, zehirlenme ve malzeme etrafındaki dokuların ölümüne sebep olabilir. Eğer vücudun verdiği tepki toksik değilse, malzeme ya biyoaktif ya da biyoinert özelliktedir. Eğer malzeme biyoinert özellikte ise vücut malzemeye karşı bir nevi tepkisiz kalmakta ve malzeme yüzeyi fiberimsi bir doku ile kaplanmaktadır. Biyoinert özellikteki malzemelere titanyum, alümina ve zirkonya implantlar verilebilir. Biyoaktif özellik ise biyouyumluluk açısından en çok istenen özelliktir, bu durumda malzeme ile dokular arasında güçlü bir bağ oluşur. Hatta kullanılan malzeme ve uygulama türüne göre, malzeme vücutta gerekli görevini yerine getirdikten sonra vücut tarafından emilir. Biyouyumluluk açısından çevre dokuların verdiği tepkiler aşağıdaki Tablo 1’de görülmektedir[31,32].

Tablo 1. Biyouyumluluğa göre tepki/dokuların yanıtı

Vücut Tarafından Verilen Tepki	Dokunun Yanıtı
Toksik	Yabancı madde olarak algılar ve çevre dokular ölür
Toksik olmayan / Biyoaktif olmayan	Fiberimsi doku oluşumu
Toksik olmayan / Biyoaktif	Fiberimsi doku oluşumu
Toksik olmayan / Biyobozunur	Zaman içerisinde biyomalzeme vücutta çözünür ve yerini çevre dokuya bırakır.

Biyoaktivite: Vücut tarafından kabul edilen, çevre dokularla etkileşim halinde olabilen ve malzeme ile doku arasında bağ oluşumu sağlayan malzemelere biyoaktif malzemeler denilmektedir. Bu malzemelere örnek olarak biyoaktif cam-seramikler, hidroksiapatit, biyocamlar, biyoaktif kompozitler verilebilir[30,33]. Bu malzemelerin en önemli ortak özelliği, kollajen doku lifleriyle, biyoaktif özellikte hidroksikarbona apatit(HCA) tabakası oluşturmalarıdır. HCA tabakası hem fiziksel hem de kimyasal özellikleri açısından kemik yapısıyla eşdeğerdir ve bu özelliği sayesinde implant ve doku ara yüzeyinde kuvvetli bir bağ oluşumunu sağlamaktadır. Ancak biyoaktif özellikli malzemelerin önemli bir dezavantajı, düşük mukavemet değerlerine sahip olmalarıdır. Bu nedenle biyoaktif özellikteki malzemeler uygulamalarda genellikle kompozit veya kaplama olarak kullanılmaktadır. Kompozit şeklinde yapılan uygulamalarda, biyoaktif özellikteki partikül veya fiberler biyoinert malzemelerin yapısına katılmaktadır[34–36]. Kaplama uygulamalarında da aynı şekilde biyoinert özellikteki malzemelerin yüzeyleri biyoaktif partikül veya fiberlerle kaplanarak, doku-implant arayüzeyinde iyi bir bağ oluşturulması hedeflenmektedir.

Kemiğe Yakın Fiziksel ve Mekanik Özellikler: İmplant malzemelerinde istenilen bir diğer önemli özellikte, implant malzemesi ile kemiğin mekanik özelliklerinin birbirine uyumlu olmasıdır. Özellikle kemiğe yerleştirilen vida ve kemiği destekleyici parçaların elastisite modülü kemikle uyumlu olmalıdır. Aksi takdirde, basit bir esneme ve gerilme hareketi bile implant malzemesi ile kemik arasındaki mekanik bağın kopmasına neden olabilir. Ayrıca implant ve kemik dokunun mekanik özelliklerinin uyumsuz olması, olası bir bası veya çekme gerilmesi altında, tüm yükün düşük özellikteki malzemeye

aktarılmasına ve hasara uğramasına neden olabilmektedir. Bu ve bu gibi nedenlerden dolayı implant malzemelerin, yorulma dayanımı, çekme-basma mukavemetleri, sertlik ve aşınma direnci gibi özelliklerinin kemiğe olabildiğince yakın değerlerde olması gerekmektedir[37–40].

Korozyon Direnci : Korozyon, malzemelerin çevreleriyle kimyasal ve elektrokimyasal olarak etkileşime girerek hasara uğraması ve malzeme kaybına uğraması olarak tanımlanabilir. İnsan vücudu da, metaller için yüksek korozyon potansiyeline sahip bir ortamdır. Vücut sıvıları içerisinde çözülmüş halde bulunan çeşitli anyonlar (Cl^- , HPO_4^{2-}), katyonlar (Na^+ , K^+ , Ca^{+2}) ve oksijen korozyon için önemli bir potansiyel yaratmaktadır. Metallerin korozyona uğraması çevre doku ve organların zehirlenmesine hatta ölümüne yol açabilir. Bu nedenle, implant malzemesi olarak kullanılan malzemelerin olabildiğince korozyon direnci yüksek olmalıdır ayrıca kullanılan malzemelerin vücutta mevcut olan elektriksel yapıya zarar vermeyecek şekilde seçilmesi ve tasarlanması gerekmektedir[41,42].

1.5. Biyomalzemelerin Sınıflandırılması

İnsan vücudunda kullanılan biyomalzemeler kullanım amacı, kullanım yeri, kullanılan malzemenin özellikleri, biyouyumluluk gibi birçok açıdan sınıflandırılabilir. Kullanım amacına göre yapılan sınıflandırma ve örnek uygulamalar Tablo 2’de görülmektedir.

Tablo 2. Biyomalzemelerin kullanım amacına göre sınıflandırılması

Kullanım Amacı	Örnek Uygulama
Hasarlı doku ve organın görevini yerine getirmek için	Kalça implantları, diyaliz makinaları
İyileşme sürecine yardımcı olmak için	Cerrahi dikiş iplikleri, kemik vidaları
Görevini yapamayan doku/organa destek olmak için	Kalp pili
Estetik sorunun giderilmesi	Estetik çene implantları
Tedaviye destek	Katater, Dren

Tablo 2’de görüldüğü üzere kullanım amacına göre birçok farklı biyomalzeme mevcuttur. Bu malzemeler, kullanıldıkları yere göre farklı mekanik özelliklere sahip olmalıdır. Örneğin bir dikiş ipliği elastik özellikte iken bir diş implantının bası mukavemetinin yüksek olması gerekmektedir. Benzer şekilde, bir dikiş ipliği zaman içerisinde vücut içerisinde çözünür bir malzemedan imal edilmelidir aksi takdirde dikiş ipliğinin ikinci bir cerrahi operasyonla vücuttan alınması gerekmektedir. Buna benzer sebeplerden dolayı, her amaca ve kullanım yerine bağlı olarak biyomalzemeler farklı hammaddelerden üretilmektedir. Biyomalzemelerin hammaddesine bağlı olarak sınıflandırma Tablo 3’te görülmektedir.

Tablo 3. Biyomalzemelerin hammaddelerine göre sınıflandırılması

Malzeme	Avantaj	Dezavantaj	Örnek Uygulama
Metaller	Yüksek mukavemet, tokluk, süneklik	Zaman içerisinde korozyona uğrayabilir	Kemik levhaları, diş implantları
Seramikler	Yüksek biyouyum, yüksek bası mukavemeti	Gevreklik ve düşük elastisite	Diş, kalça protez soketleri
Kompozitler	Yüksek mukavemet	Üretim zorluğu	Kalp kapakçığı
Polimerler	Kolay üretilebilirlik, yüksek elastisite	Düşük mukavemet, zamanla deforme olması	Yapay damarlar

1.5.1. Metalik Biyomalzemeler

Metaller sahip oldukları yüksek mekanik özellikler ve işleme kolaylığı nedeniyle biyomalzeme olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Tıbbi uygulamalarda malzeme seçimi oldukça önemli ve karmaşık bir konudur. Malzeme seçimi yapılırken sadece mekanik ve kimyasal özelliklerine bakmaktan öte biyolojik özellikleri de incelemek gerekir. Metalik malzemelerin kemik plakaları, vida implantları ve kalça protezleri olarak

kullanılabilmelerinde mekanik ve biyolojik özellikleri bakımından insan vücuduna uygun olmaları yatmaktadır. Hali hazırda kullanılan metalik biyomalzemelerin başında paslanmaz çelikler, titanyum alaşımları ve kobalt-krom alaşımları gelmektedir[13–15,18,43]. Önceleri yaygın olarak kullanılan Vanadyum çeliklerinin yapılan testler sonucunda korozyon direncinin uygun olmadığı belirlenmiş ve biyomalzeme olarak kullanımına son verilmiştir. Daha yüksek korozyon direncine sahip çelik geliştirmek amacıyla yapılan çalışmalar sonucunda 316 paslanmaz çelikleri ortaya çıkmıştır. Ancak bu çeliklerinde korozyon direnci Vanadyum çeliklerinden iyi olmasına rağmen tam olarak istenilen değerlerde olmadığı görülmüştür. Bunun sonucunda 316 paslanmaz çeliklerinin korozyon direncini daha da arttırmaya yönelik çalışmalar yapılarak, 316 çeliklerinin karbon oranı %0.08'den %0.03'e azaltılmıştır ve 316L paslanmaz çelikleri ortaya çıkmıştır. %16-30 krom, %10-25 nikel, %7 molibden ve %0.4'a kadar karbon içeren östenitik paslanmaz çelikler biyomalzeme üretiminde yaygın kullanılan çeliklerdir. Bu çeliklerin içerdiği nikel, östenit fazını kararlı kılar ve bu da malzemeye korozyon direnci sağlar[18].



Şekil 2. Paslanmaz çeliklerden imal edilmiş implantlar

Paslanmaz çeliklerden sonra en yaygın kullanılan metalik implantların başında titanyum alaşımları ve kobalt-krom alaşımları gelmektedir. Kobalt-krom alaşımları yapılarında bulunan molibden ve nikel elementleri sayesinde yüksek mukavemet ve korozyon direncine sahiptir. Kobalt-krom alaşımları, paslanmaz çeliklere kıyasla daha

yüksek mekanik özelliklere ve işlenme kabiliyetine sahip olmalarına rağmen kobalt elementinin insan kemik hücrelerine zarar verdiği belirlenmiştir.

Titanyumun yüksek mukavemet ve korozyon direncinin yanı sıra düşük yoğunluğa sahip olması 1930'lu yıllarda biyomalzeme olarak kullanılmasının önünü açmıştır. Ticari olarak alaşımlandırılmış ve biyomalzeme olarak kullanılan dört farklı titanyum alaşımı vardır. Bunların birbirinden en önemli farkı yapılarındaki oksijen, azot ve demir gibi elementlerin miktarıdır. Bu elementlerin miktarı, süneklik ve mukavemet açısından önemli farklılıklar yaratmaktadır. Titanyum alaşımları arasında biyomalzeme olarak en yaygın kullanıma, yorulma direnci oldukça iyi olan Ti6Al4V alaşımı sahiptir[10,44,45]. Titanyum alaşımlarının biyouyumluluğu ve korozyon dirençleri yüksek olmasına rağmen, kayma mukavemetleri düşüktür. Bu nedenle kemik içi vidalar ve plakalar olarak pek fazla tercih edilmezler. Ayrıca şekil bellekli Ti-Ni alaşımları da özellikle ortodontik teller, yapay kas ve stent gibi uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır.



Şekil 3. Titanyum alaşımlarından üretilmiş stent, vida ve diş teli

Yukarıda bahsedilen metalik biyomalzemelerde ortak olarak görülen olumsuz özelliklerin başında düşük biyouyumluluk ve korozyona uğramaları gelmektedir. Bu sorunları ortadan kaldırmak için son yıllarda yapılan çalışmalar yüzey kaplamaları ve tabakalı malzeme üzerine yoğunlaşmıştır.

1.5.2. Polimer Esaslı Biyomalzemeler

Metal ve seramiklere göre daha karmaşık şekillerde ve kolayca işlenip şekillendirilebilen polimerik biyomalzemeler optik, dental uygulamalar ve ilaç salınımı gibi uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Kalça protezlerinde ise çoğunlukla polimetilmetakrilat (PMMA) ve polietilen (PE) kullanılmaktadır. İşlenmesi daha zor olan PTFE'nin hidrofobik yapısındaki hali Gore-Tex damar protezlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Tüp formunda kullanılan polivinilklorür (PVC) ise genellikle kan nakli, diyaliz gibi tıbbi uygulamalarda kullanılmaktadır. Kateterlerde, damar protezleri ve solunum cihazlarında yaygın olarak kullanılan polidimetilsiloksan (PDMS), yüksek kararlılığa ve esnekliğe sahip olmasıyla bilinen bir polimerdir. Sahip olduğu bu yüksek esneme kabiliyeti PDMS'nin göğüs, çene, kulak ve burun implant uygulamaları gibi farklı doku ve organlarda kullanımına olanak sağlamaktadır[30].

1.5.3. Kompozit Biyomalzemeler

İnsan vücudunda mevcut olan dokular sert ve yumuşak dokular olarak ikiye ayrılırlar. Sert dokulara örnek olarak diş ve kemik, yumuşak dokulara örnek olarak da damarlar ve kaslar verilebilir. Dokuların implantlarla uyum içinde çalışabilmesi için yumuşak dokuların yumuşak implantlarla, sert dokuların sert implantlarla çalışması biyoyum açısından daha uygundur. Metal ve seramiklerin sertlikleri insan vücudunda mevcut sert dokulardan ortalama 10 kat daha fazladır. Sertlikler arasındaki bu önemli fark, ortopedik uygulamalarda ortaya çıkan en önemli sorundur. Çünkü implanta veya kemiğe binen yük, bu sertlik derecelerine göre dağıtılmaktadır. Ayrıca, birbirleriyle temas halinde çalışan implant ve doku arasında oluşan aşınma deformasyonunun temel sebebi sertlikler arasındaki bu farklılıktır. Biyomalzemelerin kullanımını sınırlayan özellikle mekanik özelliklerden kaynaklı bu tür sorunları ortadan kaldırmak için biyokompozitler ortaya çıkmıştır.

Kompozitler, farklı mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip iki ya da daha fazla malzemenin bir araya getirilerek yeni özellikler kazandırmak veya mevcut özellikleri kombine etmek için geliştirilen malzemelerdir. Kompozit biyomalzemeler matris malzemelerinin türüne göre, polimer matrisli, metal matrisli ve seramik matrisli biyokompozitler olarak üç gruba ayrılabilir. Kompozit biyomalzemeler, matris ve takviye fazının özelliklerine göre biyoinert, biyoaktif veya biyoçözünür olabilirler. Günümüze

kadar geliştirilen farklı türden biyokompozitler kemik doku, kalp kapakçıkları ve sinirdoku sistemlerinde kullanılmaktadır[11,46].

1.5.4. Seramik Esaslı Biyomalzemeler

Son yıllarda, seramik malzemeler üzerine birçok araştırmalar yapılmaktadır. Bu araştırmalar neticesinde seramiklerin sahip olduğu karakteristik özellikler geliştirilerek daha yaygın bir kullanım alanına sahip ve üstün özellikler sergileyen seramikler ortaya çıkarılmıştır. Bu üstün özellikli seramiklerin kullanım alanlarından bir tanesi de biyomalzeme uygulamalarıdır. İnsan vücudunun hasar görmüş veya kayba uğramış doku/organlarını tedavi amaçlı geliştirilen seramiklere biyoseramikler denilmektedir. Biyoseramiklerin başında, geleneksel seramiklerin içerisinde bol miktarda bulunan alümina gelmektedir. Seramik malzemeler gevrek olmaları, gözenekli olmaları, düşük çekme mukavemeti ve darbe dayanımlarına sahip olmalarına rağmen medikal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Biyoseramiklerin bu olumsuz özelliklerine rağmen hala yaygın şekilde tercih edilmelerinin en önemli sebebi biyouyumlu olmalarıdır. Çünkü bilindiği üzere biyouyumluluk özelliği, bir biyomalzeme için gereken en önemli özelliktir. Biyoseramikler her ne kadar düşük mukavemet değerlerine sahip olsa da, yüksek biyouyumluluk özellikleri bu olumsuzluğu göz ardı edilebilir kılmıştır. Biyoinert özellikteki biyoseramikler, basma dayanımları yüksek olduğu için bazı uygulamalarda kemik olarak kullanılmaktadır. Bazı karbon esaslı biyoseramikler de, vücut sıvısı ve kanla reaksiyona girmedikleri için kalp kapakçığı olarak kullanılmaktadır. Biyoseramiklerin sahip oldukları en önemli özellikleri;

- Yüksek biyouyumluluğa sahip olmaları
- Toksik olmamaları
- Korozyon dirençlerinin yüksek olması
- Vücutta alerjik etkilere sebep olmamaları olarak belirtilebilir.

Biyoseramikler, biyouyumluluk açısından üç gruba ayrılmaktadır.

1.5.4.1. Biyoinert Seramikler

Biyoinert seramikler, kimyasal açıdan son derece kararlı olmaları nedeniyle vücut ile herhangi bir reaksiyona girmeyen ve vücut dokularıyla mekanik olarak bağ kuran

malzemelerdir. Bu malzemeler vücuda yerleştirildikleri andan itibaren çevrelerinde koruyucu ipliksi bir kapsül oluşturarak malzemenin etrafını sararlar ve bir nevi koruyucu duvar oluştururlar. Bu kapsülün kalınlığı, biyomalzemenin özelliğine göre değişmektedir. Biyoinert özellikteki malzemelerde görülen en önemli sorun, bu koruyucu kapsülün çevre doku ve organların büyümesini/iyileşmesini sınırlamasıdır.

Alümina: Biyoinert özellikteki seramik malzemelerin başında gelen alümina(Al_2O_3), düşük sıcaklıklarda farklı formlarda bulunabilir. Ancak bu farklı formlar zaman ve sıcaklığa bağlı olarak 750-1200 °C sıcaklıklarda $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ yapısına dönüşür. Daha yüksek sıcaklıklarda yapılan ısıtma işlemi bu dönüşümün daha hızlı gerçekleşmesini sağlar.

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ hekzagonal sıkı paket yapıda kararlı bir faz olup biyomalzeme olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Sahip olduğu yüksek yoğunluk, mukavemet, biyouyumluluk ve aşınma direnci alüminanın özellikle yük taşıyan implantlarda ve diş protezlerinde kullanım açısından ön plana çıkmasını sağlamıştır[47,48]. Alüminanın sahip olduğu ve biyoygulamalar için önemli özelliklerini maddeler halinde sıralamak gerekirse;

- Yüksek biyouyumluluk
- Yüksek yoğunluk
- Kuvvetli bağların bulunduğu kristal yapı
- Yüksek sertlik ve mukavemet değerleri
- Kimyasal olarak kararlı olması şeklinde sıralanabilir.

Zirkonyum Oksit (ZrO_2): Zirkonyum elementinin oksiti olan zirkonya, alüminaya alternatif olarak kullanılan önemli bir biyomalzemedir. Zirkonyum sahip olduğu yüksek kimyasal kararlılık ve biyoinert özelliğin yanı sıra metallerle yarışabilecek kadar yüksek mekanik özelliklere sahiptir. Zirkonyum oksitin biyomalzeme olarak en yaygın kullanım alanları diş ve kalça protezleridir. Ancak zirkonyanın en önemli riski, hammadde olarak ayrıştırılması aşamasında yapısındaki radyoaktif maddelerin yapıdan yeterince uzaklaştırılamamasıdır. Çeşitli cevher zenginleştirme yöntemleriyle saflaştırma işlemi gerçekleştiriliyor olsa da bu yöntemler ekonomik değildir ve doğrudan insan vücudunda kullanım açısından riskler taşımaktadır[36,49].

1.5.4.2. Biyoaktif Seramik ve Camlar

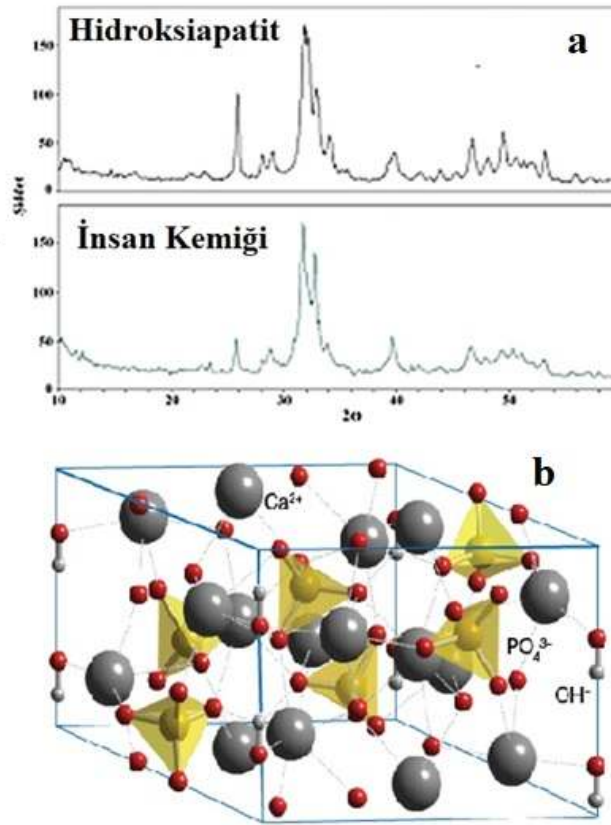
Biyoaktif seramikler Larry Hench'in seramik ve cam malzemeleri biraraya getirerek biyomalzeme olarak kullanmasıyla ortaya çıkmış malzeme türleridir. Biyoaktif seramikler, çevre doku ve organlarla biyokimyasal olarak bağ kuran ve uyum içerisinde çalışan biyomalzemelerdir. Biyoaktif seramikler, biyolojik olarak yüksek aktiviteye sahip oldukları için çevre doku ve organların içerisine doğru büyüme ve gelişme eğilimine sahiptirler. Bu tür malzemelerin sahip oldukları en önemli özellik ise "osteointegrasyon" adı verilen kemik doku ile birleşme/bütünleşme özelliğidir. Bu özellik sayesinde hasarlı kemiğin onarılması, desteklenmesi ve yenilenmesi daha kolaydır. Dolayısıyla hastanın tedaviye cevap vermesi, daha az acı çekmesi ve daha hızlı tedavi olması biyoaktif seramiklerin cerrahi uygulamalarda sağladığı avantajların başında sayılabilir. Ayrıca biyoaktif seramiklerde, biyoinert seramiklerde görülen kapsül oluşumu görülmez ve bu nedenle vücuda yerleştirilen malzeme gevşek bir halde değildir ve dışarıdan uygulanan herhangi bir gerilime karşı daha mukavemetlidir[30].

Biyoaktif camlar, özellikle sert doku ve organlarla bağ kurma yeteneğine sahip SiO_2 , Na_2O , P_2O_5 ve CaO gibi çeşitli bileşimlere sahip camlardır. Biyoaktif camların yapılarına MgO ve Al_2O_3 gibi bileşikler katılarak yumuşak doku ve organlarla da bağ kurması sağlanabilmektedir. Dolayısıyla kullanım amacına ve yerine göre biyoaktif camların yapılarına farklı oksit seramikler katılarak özel amaçlı biyoaktif camlar elde edilebilmektedir. Biyoaktif camların en önemli özelliği, vücuda yerleştirildikten sonra yüzeyde oluşan bağ kuvvetinin zamana bağlı olarak değişmesidir. Biyoaktif camların SiO_2 oranı %60'dan daha azdır ve yüksek miktarda CaO ve Na_2O içermektedirler. Ayrıca biyoaktif camların sahip oldukları $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ oranı kimyasal ve mekanik özellikler açısından son derece önemlidir. Larry Hench tarafından üretilen ağırlıkça %45 SiO_2 , %24.5 CaO , %24.5 Na_2O ve %6 P_2O_5 içeren malzeme biyocam olarak isimlendirilmekte ve 45S5 ve 45S5.4F gibi ticari isimlerle anılmaktadır. 45S5 ticari isminde "S" harfi SiO_2 bileşenini temsil etmekte ve 45'de ağırlıkça yüzdesini ifade etmektedir. Sonda bulunan "5" ise $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ oranını ifade etmektedir. Bu değer 5'ten düşük olması malzemenin biyoaktifliğini azalttığı için istenilen bir bileşim değildir.

Biyoaktif camların diğer implant malzemelere göre en önemli avantajı doku ve organlarla çok hızlı etkileşime girerek bağ oluşumunu hızlandırmalarıdır. Ancak bunun yanında sahip oldukları düşük mekanik mukavemet ve kırılma tokluğu değerleri de en önemli dezavantajları olarak önümüze çıkmaktadır.

1.6. Hidroksiapatit

Hidroksiapatit ve doğal insan kemiğine ait XRD analizleri Şekil 4.a'da görülmektedir. Şekil 4.a'dan görüleceği üzere doğal kemik ve hidroksiapatitin yapılarında bulunan fazlar birbirlerine yüzde yüze yakın benzerliktedir. Bu benzerlik, hidroksiapatitin insan vücudunda çeşitli kemik ve diş implantlarında yaygın olarak kullanılmasına imkan sağlamaktadır. Şekil 4.b ise hidroksiapatit malzemesinin kristal yapısını göstermektedir. Bu şekil üzerinde görülen gri renkli atomlar kalsiyum, sarı renkli bölgeler fosfat gruplarını, köşelerde bulunan küçük atomlar ise OH⁻ iyonlarını temsil etmektedir. Hidroksiapatit hegzagonal kristal yapıya sahip olup her bir birim hücre 44 atom içermektedir. Hidroksiapatit malzemenin gevrek olmasının sebebi fosfat grupları, hidroksil grupları ve kalsiyum iyonları arasındaki iyonik bağ oluşumudur[50].



Şekil 4. Hidroksiapatitin kristalografik yapısı

Hegzagonal kristal yapıya sahip olan hidroksiapatitin latis parametreleri ($a : 0,6101$ nm) ve ($b, c : 0,9432$ nm)'dir. Kimyasal bileşim bakımından ise yapıda en çok bulunan kalsiyumun ağırlıkça oranı % 39,84 iken fosforun miktarı 18,52'dir. Her bireyde yaşa,

cinsiyete ve sağlık durumuna bağlı olarak değişkenlik gösterse de bu oranlar yetişkin bir insanda sırasıyla 34,8 ve 15,2 şeklindeyir. İnsan kemiğine olduğu yağın kimyasal bileşime sahip olan hidroksiapatitin doğal kaynaklardan elde edilmesi üzerine birçok çalışma yapılmaktadır. Bu doğal kaynakların başında sığır kemikleri, deniz kabukları, yumurta kabukları ve mercan kayalıkları gelmektedir[27,51–54]. Ancak bu doğal kaynaklardan elde edilen hidroksiapatitin yapısındaki kalsiyum miktarı daha azdır ve stokiyometrik değildir. Yapıda bulunması gereken kalsiyumun yerine karbonat grupları bulunmaktadır. Bu tür apatitlere karbonat apatitleri denilmektedir. Karbon apatitlerinin genel kimyasal formülleri $(Ca,Mg,Na)_{10}(PO_4CO_3)_6(OH)_2$ şeklindeyir ve yapılarında iyon değişiminden kaynaklanan kafes hataları bulunmaktadır. Bu kafes hataları, kristalliği azaltarak malzemenin kimyasal kararlılığını zayıflatmakta ve çözünme eğilimini arttırmaktadır. Doğal kaynaklardan elde edilen apatitte görülen bu sorun, sentetik hidroksiapatit üretiminin önünü açmıştır. Hidroksiapatitin biyomalzeme olarak kullanılabilirliğini etkileyen en önemli parametre (Ca/P) molar oranıdır. Hidroksiapatitin biyomalzeme olarak kullanılabilmesi için bu oranın en az 1 olması gerekmektedir. 1’den düşük olan kalsiyum fosfat mineralleri biyomalzeme olarak kullanmaya uygun değildir. Çünkü, bu değerin azalması, mineralin asitlik derecesini arttırarak çözünme eğilimini arttırmaktadır. (Ca/P) molar oranının 1’in üzerinde olması asitlik derecesini ve çözünme eğilimini azaltmaktadır. 1,67 değer, en ideal (Ca/P) molar oranı olup bir pik nokta olarak kabul edilmektedir. Hidroksiapatitin en yüksek kimyasal kararlılığına, çözünme direncine ve mukavemet değerlerine 1,67 (Ca/P) molar oranında ulaşılabilmektedir. Bu değerin artması veya azalması durumunda yapı, vücutta çözünme eğilimi göstermektedir. Özellikle (Ca/P) oranı 1,67’nin altına düştüğünde hidroksiapatit trikalsiyum fosfat (TCP) fazına dönüşmektedir. (Ca/P) molar oranı 1,5 olan TCP’nin kimyasal kararlılığı çok düşüktür ve vücut sıvıları tarafından kolayca znelebilmektedir. Hidroksiapatit ise vücut içerisinde 4,1-8,0 aralığında değerşen pH değerlerine sahip farklı doku ve vücut sıvılarıyla temas halinde kararlı bir şekilde çalışabilmektedir[51,55].

Poroz bir yapıya sahip olan hidroksiapatitlerin gözeneksiz yoğunlukları $3.16g/cm^3$, mikro sertlik değer 500 HV ve basma mukavemetleri 100-200 MPa civarındadır[56]. Hidroksiapatitin biyoaktivitesi olduğu yüksektir. Metalik malzemelerde porozite mekanik özellikleri olumsuz yönde etkilemesine rağmen biyoaktif seramiklerde birçok avantaj sağlamaktadır. Bunun sebebi yapıda mevcut olan gözeneklerin evre doku ve organlarla etkileşime girerek biyokimyasal bağ oluşturmasıdır. Ayrıca, bu gözenekler hücrelerin büyümesi ve implant malzeme ile kaynaması bakımından son derece önemlidir. Bu

gözeneklerin sağladığı bir diğer özellikte, vücut sıvılarının malzeme içerisine daha kolay ulaşabilmelerini sağlamalarıdır ki bu durum ilaçların hasarlı doku ve organlara daha hızlı nüfuz etmesini sağlamaktadır[19].

Hidroksiapatit biyolojik malzeme olarak, yapay kemik, diş implantları, dolgu malzemeleri, metalik malzemelerin kaplanması gibi fazla dayanım gerektirmeyen uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak mekanik dayanımları düşük olduğu için yük taşıyan implantlarda doğrudan kullanımları uygun değildir. Sahip oldukları üstün biyoaktivite özelliklerini biyomalzemeye kazandırmak için genellikle kompozit veya kaplamalar şeklinde kullanılmaktadırlar. Hidroksiapatit esaslı biyomalzemeler vücut içerisine yerleştirdiğinde bağışıklık sistemine herhangi bir zarar vermezler, vücut tarafından kabul edilirler ve herhangi bir toksik etki oluşturmazlar[57].

1.6.1. Hidroksiapatit Türleri

Biyolojik Hidroksiapatit : İnsan vücudunda bulunan kemik ve dişin yapısını oluşturan biyolojik apatitler kimyasal bileşim, fiziksel ve mekanik özellikler bakımından hidroksiapatitten farklı özelliklere sahiptir. Biyolojik apatitler yapısında genel olarak daha az kalsiyum içermektedir ayrıca farklı yer alan atomları içermektedirler. Biyolojik apatitlerin yapısında bulunan kalsiyum iyonlarının yerine sodyum iyonları, fosfat gruplarının yerine de karbonat grupları gelerek yer değiştirme yapabilmektedirler. Yapıda bulunan yer alan atomları ve bu yer değiştirme mekanizması, biyolojik hidroksiapatitleri sentetik apatitlerden ayıran en önemli özellik olup fiziksel ve mekanik özellikler açısından aralarında önemli farklar oluşmasına neden olmaktadır. İnsan kemiğinin yapısını oluşturan biyolojik hidroksiapatitin elastik modülü 7-30 GPa arasında değişirken sentetik hidroksiapatitin elastik modülü 10 GPa değerindedir. Benzer şekilde çekme mukavemetleri de insan kemiğinde 50-150 MPa arasında değişken değerlere sahipken sentetik hidroksiapatit için bu değer 100 MPa değerindedir[20].

Yoğun Hidroksiapatit: Çeşitli uygulamalarda kullanılan ileri teknolojinin üretim şekli büyük oranda toz metalürjisi prosesiyle yapılmaktadır. Seramik tozlarına öncelikle basınç altında istenilen ön şekil verilmekte daha sonra bu tozlar yüksek sıcaklıklarda sinterlenerek mukavemet kazandırılmaktadır. Sinterleme işlemi sırasında oluşan kimyasal ve fiziksel değişimler malzemenin elektriksel, manyetik, mekanik ve optik özelliklerinde önemli değişiklikler meydana getirmektedir. Hidroksiapatit esaslı malzemelerde sinterleme

esnasında oluşan faz dönüşümleri malzemenin özelliklerini tamamen değiştirmektedir. Yüksek sıcaklıklarda kimyasal dönüşüme uğrayan hidroksiapatit, Ca/P oranının da değişimine neden olarak hem biyolojik hem de mekanik özellikler bakımından farklılaşmaya yol açmaktadır. Ca/P oranının 1.67'den düşük olması durumunda β -TCP ve TTCP gibi fazlar oluşmaktadır[17,40].

Poroz Hidroksiapatit: Poroz yapıdaki hidroksiapatit seramikleri genellikle ortopedik uygulamalarda ve kemik tedavi uygulamalarında tercih edilmektedir. Makro boyutta porozite içeren hidroksiapatitin çevre doku ve organlarla oluşturacağı bağın mukavemeti, kabul edilme süresinin daha kısa olması gibi nedenlerden dolayı biyouyumluluğu daha fazladır. Ayrıca bu poroz bölgelerin kemiğin büyümesi ve tutunmasına olanak sağlaması poroz hidroksiapatitin sağladığı en önemli avantajdır. Ancak bu biyolojik avantajların aksine porozitenin sebep olduğu düşük mekanik özellikler poroz hidroksiapatitlerin kullanımını sınırlandırmaktadır.

1.6.2. Hidroksiapatit Üretim Yöntemleri

1.6.2.1. Çöktürme Yöntemi ile Hidroksiapatit Üretimi

Hidroksiapatitin başlıca üretim yöntemleri; çöktürme, sol-jel yöntemi, hidrotermal kazanım ve doğal apatit kaynaklarından kazanım şeklinde sınıflandırılabilir. Çöktürme yöntemiyle hidroksiapatit tozları üretimde başlıca üç yöntem bulunmaktadır. Bunlardan ilki kalsiyum asetat yöntemidir. Bu yöntemin uygulanmasında öncelikle $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ve saf su karıştırılarak solüsyon elde edilir. Bir diğer kapta aynı şekilde hazırlanan $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ve saf su solüsyonuna NH_3 ilave edilir. Bu solüsyona, daha önce hazırlanmış olduğumuz $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ solüsyonu kontrollü şekilde ilave edilerek hidroksiapatit tozlarının çöktüğü gözlenir. Çökelen bu hidroksiapatit tozları solüsyondan alındıktan sonra yıkanıp kurutularak sonraki prosesler için veya doğrudan kullanım için hazır hale getirilir.

Çöktürme yöntemiyle hidroksiapatit elde etmede kullanılan diğer bir yöntem ise asitli ortamda çöktürme esasına dayanmaktadır. Bu yöntemde fosforik asit ve kalsiyum hidroksitin nötralizasyon reaksiyonundan faydalanılarak hidroksiapatit tozları elde edilmektedir. Nötralizasyon tepkimesiyle hidroksiapatit tozları elde etmek için $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve saf su karıştırılarak solüsyon elde edilir. Daha sonra bu solüsyona H_3PO_4 ilave edilerek

hidroksiapatit tozları solüsyon içerisine çökeltilir. Bu tozlar solüsyondan alınıp yıkandıktan sonra kurutulur ve kullanıma hazır hale gelir.

Hidroksiapatitin çöktürme metoduyla sentezlenmesinde uygulanan bir diğer yöntem de metathesis yöntemidir. Bu yöntemde öncelikle belirli oranlarda $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve NH_4OH kimyasalları saf su ile karıştırılarak bir solüsyon elde edilir. Bir diğer kapta da $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ile NH_4OH karıştırılarak başka bir solüsyon elde edilir. Bu aşamadan sonra bu iki solüsyon yavaş bir şekilde karıştırılarak hidroksiapatit tozlarının çökmesi beklenir. Çökelen bu tozlar alınarak yıkanıp kurutulduktan sonra kullanıma hazır hale gelmektedir[58].

1.6.2.2. Sol-Jel Yöntemi ile Hidroksiapatit Üretimi

Bu yöntemde çeşitli kimyasallar kullanılarak hazırlanan çözelti jel haline dönüştürüldükten sonra kurutma ve kalsine etme işlemlerine tabi tutulur. Sol-jel yönteminin diğer yöntemlere göre en önemli avantajı üretilen hidroksiapatit tozunun saflık derecesinin çok yüksek olmasıdır. Hidroksiapatitin kimyasal kararlılığı ve mekanik özelliklerinin iyi olması için üretilen tozların Ca/P oranının 1,67 olması istenmektedir. Sol-jel yönteminde bu oranı kontrol etmek ve istenilen değerde tutmak hem kullanılan kimyasalları değiştirerek hem de sentezleme sıcaklığını değiştirerek mümkün olabilmektedir. Brendel ve arkadaşları, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$ başlangıç maddelerini kullanarak 400 °C’de sol-jel yöntemiyle hidroksiapatit sentezlemişlerdir. Ancak sentezledikleri bu hidroksiapatitin saflığının ve kristal yapısının uygun olmadığını belirlemişlerdir. Aynı başlangıç maddelerini kullanarak 900 °C’de yaptıkları sentezleme işleminde ise tamamen saf ve istenilen kristalografik yapıda hidroksiapatit elde etmeyi başarmışlardır. Bu çalışmada da görüldüğü üzere, sol-jel yönteminde proses kontrol edilerek istenilen saflıkta ve kristal yapıda hidroksiapatit sentezlemek mümkündür[59].

1.6.2.3. Mekanokimyasal Yöntemle Hidroksiapatit Sentezi

Mekanokimyasal sentez, çeşitli metal ve seramiklerin üretiminde ve özellikler kazandırılmasında son yıllarda önemli gelişmeler kateden öğütme prosesine dayanan bir sentez işlemidir. Öğütme işlemi esnasında öğütücü bilyalar veya çubuklar tarafından kırılarak ezilen malzemeler toz haline gelmektedir. Öğütme işlemi yaş veya kuru şekilde yapılabilmektedir. Doğada bol miktarda bulunan deniz kabukları, hayvansal kemikler ve yumurta kabuğu gibi fosfat ve kalsiyum bakımından zengin maddelerin öğütülmesi ve toz haline getirilmesi suretiyle hidroksiapatit tozlarını elde etmek mümkündür. Ancak bu hammaddelerin doğrudan öğütme işlemine tutulması ve elde edilen ürünün doğrudan kullanımı mümkün değildir. Hayvansal kemiklerin veya yumurta kabuğu gibi malzemelerin öncelikle bir kimyasal saflaştırma işlemine tabi tutulmaları gerekmektedir. Hayvansal kemiklerde bulunan ilik ve yumuşak doku hem öğütme işleminin verimini azaltmakta hem de nihai ürünün safsızlığını arttırmaktadır. Bu safsızlıkları ortadan kaldırmak için kemikler öncelikle asit çözeltilerinde bekletilerek bu yumuşak doku ve iliğin yapıdan uzaklaştırılması gerekmektedir. Daha sonra değirmene şarj edilecek olan malzemeler kalsine edilerek kimyasal yapısı hidroksiapatit yapısına dönüştürülür. Mekanokimyasal yöntemle yapılan üretimin en önemli avantajı, kullanılan hammaddenin doğadan elde ediliyor olması ve biyouyumluluğunun çok yüksek olmasıdır. Ayrıca öğütme prosesinde toz boyutunun kontrol edilebilir olması da bir diğer önemli avantajıdır[57–60].

1.6.3. Hidroksiapatitin Faz Dönüşümleri

Hidroksiapatit seramik esaslı bir malzeme olmasına rağmen yüksek sıcaklıklarda ısı kararlılığı iyi değildir. Özellikle toz metalürjisi yöntemiyle üretilen ve sinterlenen hidroksiapatit, sinterleme işlem sıcaklığına bağlı olarak tri-kalsiyum fosfat (TCP), kalsiyum oksit ve su şeklinde ayrışabilmektedir. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ kimyasal formülüyle bilinen trikalsiyum fosfatın Ca/P oranı 1.5'tir ve dört farklı kristal yapıda bulunabilmektedir.

Biyomalzemelerde yaygın olarak görülen fazlar α ve β -TCP fazlarıdır. Yapılan çalışmalar β -TCP fazının 1200-1350 °C sıcaklıklarında α -TCP fazına dönüştüğünü ortaya çıkarmıştır. Ayrışma sonucu ortaya çıkan su, buharlaşarak implant yapısında boşlukların oluşmasına neden olmaktadır. Oluşan bu boşluklar implantta gerilmelere ve yapısal bozukluklara neden olarak implantın mekanik özelliklerinin kötüleşmesine neden

olmaktadır. Ayrıca TCP ve kalsiyum oksitin biyoaktifliğinin düşük olması da implant malzemede istenilen biyoaktiflik seviyesine ulaşmada engel teşkil etmektedir[40,51,61].

1.6.4. Hidroksiapatitin Kullanım Alanları

Biyomalzeme üretiminde kullanılan malzemelerin başında sahip oldukları mekanik özelliklerden dolayı çeşitli metal ve alaşımlar gelmektedir. Bu metal ve alaşımlar özellikle ortopedik uygulamalarda, diş protezlerinde ve iskelet sistemi gibi yük taşıyan sistemlerde kullanılmaktadır. Ancak bu tür metalik malzemelerde karşılaşılan en önemli sorun, mekanik özellikleri iyi olmasına rağmen vücut içerisinde uzun süreli bulunmaları durumunda korozyona uğramaları ve toksik ürünler oluşturmalarıdır. Vücut sıvısı gibi değişken pH değerine ve saldırgan bir yapıya sahip ortamda, paslanmaz özellikte olan metal ve alaşımların bile zaman içerisinde toksik etkiler oluşturduğunu görmek yeni bir malzeme türüne ihtiyaç olduğunu göstermiştir. Mekanik özellikleri metallere kıyasla daha düşük olmasına rağmen vücut tarafından kabul gören biyoseramikler bu ihtiyacı gidermek için ortaya çıkan en önemli malzemelerdir. Biyoseramiklerin en önemli üyesi olan hidroksiapatit ise günümüzde biyomalzeme olarak diş hekimliği, ortopedi alanı ve ilaç sanayinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Diş çürüklerinin tedavisinde kullanılan dolgular zaman içerisinde düşmekte ve yeniden dolgu yapma veya farklı bir tedavi uygulama gereksinimi yaratmaktadır. Bu durumun nedeni, dolgu malzemesi ile dişin arasında bakteriler tarafından yeni bir çürük oluşturulmasıdır. Metal esaslı dolgulara alternatif olarak uygulanan bir diğer tedavi yöntemi ise bozulan mine minerallerinin yeniden mineral yapısını kazandırmak için nano boyutlu hidroksiapatit veya diğer ortofosfat gruplarının kullanılmasıdır. Örneğin, diş macunlarının içerisine takviye edilen nanoboyutlu hidroksiapatit hasarlı mine tabakasını onarmada ve dişleri beyazlatmada oldukça etkilidir. Diş minesi karmaşık yapılıdır ve sentezlenmiş apatitler boyut, morfoloji ve kristal yapı bakımından diş minesinde bulunan apatitlerden farklılıklar göstermektedir. Bu durum sentezlenmiş apatitler kullanılarak tedavi edilen diş minesinin mekanik özellikler bakımından zayıf kalmasına neden olmaktadır. Bu konuda yapılan araştırmalar, doğal hidroksiapatit kullanımının daha avantajlı olduğu hatta doğal hidroksiapatitin kullanıldığı uygulamalarda yeni hidroksiapatit partiküllerinin kendiliğinden oluşabileceğini göstermiştir. Diş minesinde görülen hasarları gidermek için uygulanan hidroksiapatit, diğer dolgu malzemelerinde görülen arayüzeyde

oluşan çürük oluşumunu engellemektedir. Sağladığı bu avantajlardan dolayı hidroksiapatit diş hekimliği uygulamalarında önemli bir kullanım alanına sahiptir[20,62,63].

Ortopedik uygulamalarda kullanılan kemik greftlerinin sadece hasar gören kemik dokunun yerini alması değil aynı zamanda osteoindüktif özellikle olması yani uygulandığı bölgede kemik hücrelerinin oluşumunu ve gelişimini olumlu yönde etkilemesi istenmektedir. Bu özelliği sağlayabilecek malzemelerin başında biyoaktif özellikteki biyoaktif camlar ve hidroksiapatit gelmektedir. Hidroksiapatitin sahip olduğu gözenekli yapı ve vücutta yeni hidroksiapatit oluşumuna sağladığı katkılar göz önüne alındığında, ortopedik uygulamalar için eşsiz bir malzeme olduğu görülmektedir. Yapılan araştırmalar sonucunda üretilen, nano boyutlu toz halde ve enjekte edilebilir formda olan sentetik hidroksiapatit kalça çöküklüğü, kırılmış kemik ve kist oluşumu gibi durumlarda tedavi edici olarak kullanılmaktadır. Hidroksiapatitin ortopedik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan bir diğer uygulaması da metal implantların yüzeylerini kaplama şeklindedir. Kobalt, paslanmaz çelik, platin ve titanyum alaşımları yük taşıyan uygulamalar için uzun yıllardır kullanılmaktadır. Ancak bu malzemelerin biyoinert olması ve uzun süreli kullanımda korozyona uğrayarak çevre doku ve organlarda toksik etki yaratması bazı sorunları beraberinde getirmiştir. Bu malzemelerin biyoyumluluklarını arttırmak ve kemikle bağ oluşturmalarını sağlamak amacıyla yüzeyleri hidroksiapatitle kaplamak hem iyileşme sürecini hızlandırmakta hem de implantın vücutta kalıcı olmasını sağlamaktadır[6,48,64].

İlaç sanayinde özellikle kemik hastalıklarının tedavisinde antibiyotik, antimikrobiyal veya kemik gelişimi için kullanılan ilaçların taşınabilmesi için ilaç iletim sistemleri mevcuttur. İlaçların iletimi için birçok biyobozunur veya biyoaktif seramik taşıyıcılar geliştirilmiştir. Bu taşıyıcılar arasında hidroksiapatit biyoyumluluk ve osteoendüktif özelliği açısından ön plana çıkmaktadır. Yüksek poroziteye sahip olan hidroksiapatitin gözenekleri arasına ilaçlar yerleştirilerek doğrudan hasarlı bölgeye salınımı sağlanabilmektedir.

1.7. Biyoseramiklerin Yapısına Katılan Takviye Elemanları

Biyoseramikler genel yapı seramiklerinde olduğu gibi gevrek ve kırılgan yapılı malzemelerdir. Bu malzemelerin biyomalzeme olarak tercih edilmesindeki en önemli sebep biyoyumluluklarının çok iyi olmasıdır. Ancak sahip oldukları yüksek biyoyum

özelliklerine rağmen, mekanik özellikleri kullanım alanlarını sınırlamaktadır. Bu malzemelerin mekanik özelliklerini arttırmak için yapılarına çeşitli yöntemlerle takviye malzemeleri eklenmektedir. Bu malzemelerin biyoaktifliği, tokluğu, bası mukavemetini, elastisiteyi arttırmak gibi farklı katılma amaçları olabilmektedir. Kemik implantlarına farklı amaçlar doğrultusunda katılan takviye malzemelerine örnek vermek gerekirse zirkonya, alümina, MgO, SiO₂, karbon türevleri ve gümüş iyonları yaygın kullanılan takviye malzemelerinin başında gelmektedir[40,65–67].

1.8. Hidroksiapatit Esaslı Kompozitlerin Üretim Yöntemleri

Hidroksiapatit seramik yapıda bir organik madde olduğu için hidroksiapatit matrisli kompozitlerin üretilmesinde geleneksel seramik üretim yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemleri ekstrüzyon, enjeksiyon döküm yöntemleri ve toz metalürjisi yöntemleri olarak sınıflandırabiliriz.

1.8.1. Ekstrüzyon Yöntemi

Ekstrüzyon yöntemi seramik malzemelerin üretiminde kullanılan en eski üretim yöntemlerinden bir tanesidir. Toz haldeki matris malzememiz olan hidroksiapatit ile takviye tozlarının yanı sıra %20-30 civarında bağlayıcılar karıştırılarak ekstrüze edilmesi esasına dayalı bir üretim yöntemidir. Bu yöntemle elde edilen numuneler daha çok düz çubuk şekillerinde üretilmekte ve sonrasında talaşlı işleme tabi tutulmaktadır. Bu yöntemle biyomalzeme üretiminde karşılaşılan en önemli sorun, yapıya katılan bağlayıcıların tam olarak uzaklaştırılamaması nedeniyle biyoyumluluk açısından yaratmış olduğu sorunlardır. Ayrıca üretim aşamasında ekstrüzyon kalıbından çıkarılan malzeme bağlayıcı miktarı iyi ayarlanmalı ve üretilen malzemenin yeterli derecede ham mukavemete sahip olması gerekmektedir aksi halde sinterleme işlemi yapılamadan numune dağılmaktadır.

1.8.2. Enjeksiyon Kalıplama

Enjeksiyon kalıplama yöntemi seramik üretim yöntemleri arasında en yeni toz enjeksiyon kalıplama yöntemidir. Bu yöntemde seri üretim yapılabildiğinden dolayı

maliyet düşüktür. Kullanılan toz boyutları mikron mertebesinde daha küçük olabilir. Ayrıca küçük, karmaşık şekilli parçaların üretimine imkan sağladığı için özellikle diş hekimliğinde kullanılan implant malzemelerin üretimi için uygundur.

1.8.3. Slip Döküm

Slip döküm yöntemi yaşı bir toz şekillendirme yöntemi olup, toz malzemenin uygun bir taşıyıcı sıvı yardımıyla emici özellikteki kalıba dökülmesi ve istenilen şekli alması esasına dayanmaktadır. Bu yöntemde, taşıyıcı sıvı içerisinde mevcut olan tozlar kalıptaki gözenekler tarafından emilerek istenilen şekilde ham numuneler üretilir. Bu aşamadan sonra kalıptan çıkarılan parça kurutulup sinterlenerek istenilen şekil ve mukavemete sahip malzemeler üretilmektedir. Bu yöntemde görülen en önemli dezavantaj, toz partiküllerinin taşıyıcı sıvı içerisinde çökmesi veya çözünmeleridir. Çökmeyi önleyebilmek için kullanılan tozların olabildiğince küçük boyutta olması gerekmektedir. Ayrıca tozların yapısına ilaveler yapılarak sıvı içerisinde yüzmesi sağlanabilir. Ancak ilave edilen bu malzemeler düşük sıcaklıklarda yapıdan uzaklaştırılmalıdır aksi takdirde sinterleme sırasında parçada hataların oluşmasına neden olmaktadır. Slip döküm yönteminde karşılaşılan bir diğer önemli sorunda sinterleme prosesinde %20-30 arasında boyut küçülmesinin meydana gelmesidir. Bu nedenle bu yöntem seri üretimden ziyade prototip üretiminde ve laboratuvar çalışmaları için uygundur.

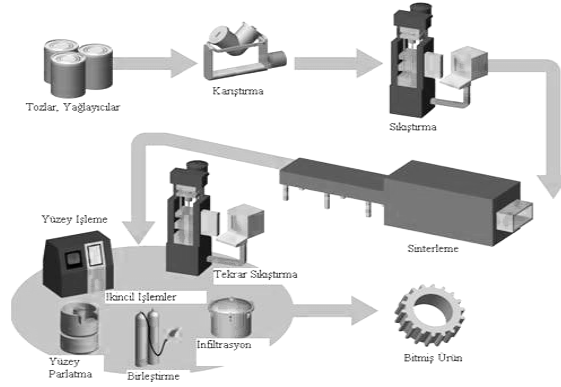
1.8.4. Şerit Döküm

Seramik endüstrisinde yaygın olarak kullanılan yöntemlerin başında şerit döküm yöntemi gelmektedir. Bu yöntemde öncelikle seramik tozları ve sıvıdan oluşan bir çamur hazırlanır. Bu sıvı içerisinde bağlayıcılar ve çamurun şekillendirilebilmesi için gerekli elastikiyeti sağlayacak solventler bulunmaktadır. Hazırlanan bu çamur düz bir zemin üzerine yatırılarak kurutulur. Kurutma işlemi sırasında aynı zamanda yapıdan solventlerin de uzaklaşması sağlanır. Kurutulan çamur sinterlenerek istenilen mukavemet özellikleri kazandırılır. Şerit döküm yöntemi daha çok plaka şeklinde nihai ürünlerin üretilmesi için kullanılmaktadır.

1.9. Toz Metalurjisi

Toz metalurjisi, malzemelerin ince ve küçük boyutlu toz parçacıkları haline getirilerek harmanlandığı, istenilen şekle dönüştürmek için preslendiği ve daha sonra toz yüzeylerinin birbirine tamamen bağlanması amacıyla ısıtıldığı, yüksek kalitede ve düşük boyutsal toleransta ürün elde edilmesine olanak sağlayan bir üretim yöntemidir. Yüksek boyut hassasiyetine sahip karmaşık şekilli, kompleks ve çok küçük parçaların üretiminde yaygın olarak kullanılan oldukça avantajlı bir yöntemdir. Diğer üretim yöntemlerine kıyasla birçok farklı alaşım ve malzeme grubuna kolaylıkla uygulanabilmesi ve hurda malzeme kaybı olmaması nedeniyle bu yöntemle üretilen malzemeler dünya genelinde birçok farklı endüstriyel uygulamada büyük bir pazar hacmine sahiptirler. Bu yöntemle üretilen parçalar; şiddeti yüksek ışık kaynakları, elektrik temas elemanları, zırh delici mermiler, yataklar, otomobil transmisyon milleri, nükleer güç yakıt çubukları, ortopedik protezler, yeniden doldurulabilen piller, uçak fren balataları, elektronik kapasitörler, yüksek sıcaklık elemanları, jet motoru türbinleri ve saat gövdeleri birçok farklı uygulamada kullanılmaktadır [68].

Toz metalurjisi yöntemi özellikle küçük parçacık boyutuna sahip seramik esaslı veya seramik takviyeli kompozit ve/veya nanokompozit üretiminde kullanılan en başarılı yöntemlerden birisidir. Toz metalurjisi yöntemi, seramik takviye tozlarının yapı içerisinde homojen dağılımının ve sıvı metal tarafından ıslanılabilirliğinin zor olması nedeniyle geliştirilmiş yöntemlerden birisidir. Bu teknikte yaygın kullanılan takviye elemanları titanyum karbür, silisyum karbür, grafit, grafen, alümina, CNT, bor karbür; en çok kullanılan matris malzemeleri ise alüminyum, magnezyum, titanyum ve bakırdır. Bu yöntemde, kalıpta preslenen malzemeler nihai ürün olduğundan dolayı ikincil bir şekil verme işlemine gerek kalmaz. Ayrıca metalin ergitilmesi ve döküm işlemleri olmadığı için diğer yöntemlere göre maliyeti daha düşüktür[69].



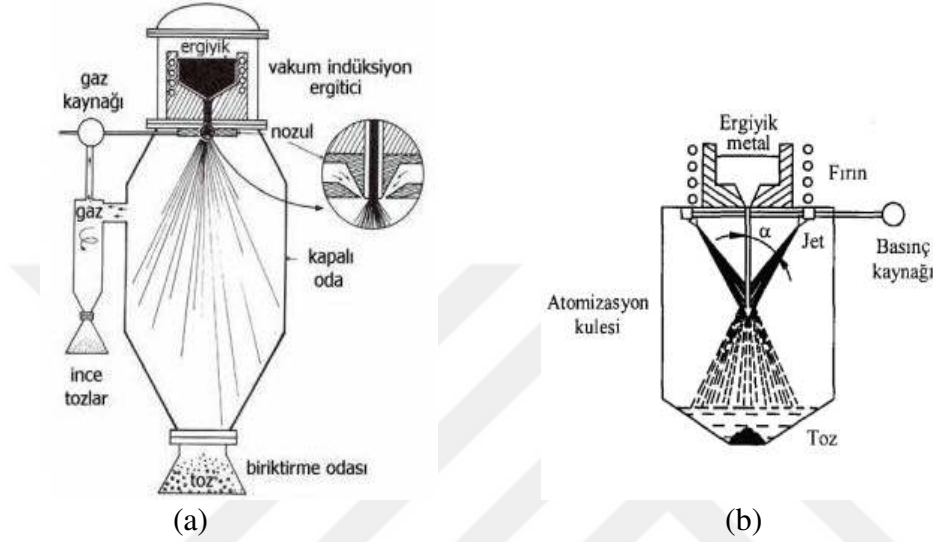
Şekil 5. Geleneksel toz metalurjisi yöntemiyle malzeme üretim aşamaları

1.9.1. Seramik Tozlarının Üretimi

İstenilen özelliklere sahip bir ürün elde edebilmek için başlangıç malzemelerinin karakteristikleri oldukça önemlidir. Tozların kimyasal bileşimi ve saflığının yanı sıra toz boyutu ve dağılımı, parçacık şekli ve tozların yüzey durumu da dikkat edilmesi gereken diğer parametrelerdir. Toz metalürjisinde genellikle 1 mm'den büyük tozlar kullanılmamakla birlikte en çok kullanılan toz boyut aralığı 1-200 μ m'dir. Üretilen toz şekilleri, üretim yöntemine ve üretim parametrelerine bağlı olarak küreselden dendritik yapıya kadar değişebilir.

Genel olarak bütün malzemeler toz haline getirilebilir. Toz üretimi için birçok yöntem bulunmakla beraber en çok tercih edilen sıvı metal atomizasyon yöntemidir. Atomizasyon ergimiş metalin basınçlı sprej yardımıyla hızlı bir şekilde soğutularak toz haline getirilmesidir. Soğutma işlemi için çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Su püskürtülerek soğutma ile küçük parçacıklar elde edilebilir ancak su metali çok hızlı soğutarak daha düzensiz şekilli tozların elde edilmesine neden olur. Bunun yanı sıra su bazı metallerin oksitlenmesine neden olur. İnert bir gaz püskürtülmesiyle uygulanan toz üretim yöntemiyle malzeme daha yavaş bir şekilde ve oksitlenmeye imkân vermeden soğuması sağlanır ve böylece daha düzgün şekilli tozlar elde edilebilir. Bir başka yöntemde eriyik malzeme dönen bir disk üzerine düşürülür ve diskten fırlayan toz toplayıcı haznenin duvarına çarpar ve hızlı bir şekilde soğuyarak toz formuna dönüşür.

Bir başka yöntem olan kimyasal indirgeme bir takım farklı kimyasal reaksiyonları yardımıyla metalin elemental toz haline indirgenmesi esasına dayanmaktadır. Elektroliz yöntemi de elektriksel akım kullanarak metali çözüp çok ince toz haline getirme esasına dayanan çok yüksek saflıkta tozlar üretmek için kullanılan bir yöntemdir. [74].



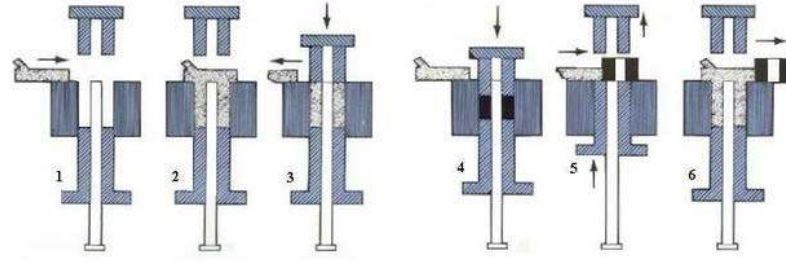
Şekil 6. Atomizasyon yöntemleri a)Gaz atomizasyonu b)Su atomizasyonu [74]

1.9.2. Tozların Preslenmesi

Üretilen tozlardan metal parça elde etmek için tozların uygun bir basınç altında preslenmesi gerekir. Tozların preslenmesinde esas amaç, ham yoğunluğa ve orta seviye dayanıma sahip bir parça elde edilmesidir. Sıkıştırma, ideal bir yük altında toz partiküllerinin istenilen şekle dönüştürülmesi için yoğunluk kazandırma işlemi olarak tanımlanabilir. Presleme işlemi sonrasında elde edilen bu yoğunluk üretilen parçanın mekanik özelliklerini doğrudan etkileyen temel faktörlerden biridir. Birçok farklı sıkıştırma teknikleri olmakla beraber en yaygın sıkıştırma yöntemi, tozun metal bir kalıp içerisinde istenilen basınç altında aksel preslenmesidir. Presleme işlemi sonrası parça kalıptan çıkarmak için yeterli bir mukavemete sahiptir.

Presleme esnasında tozlar kalıba gelişigüzel ve düzensiz bir şekilde yer çekimi etkisi altında yığılırlar. Dolayısıyla toz parçacıkları arasında büyük boşluklar bulunmaktadır. Kalıbın hareket ettirilmesi ve titreştirilmesiyle birlikte tozlar arasındaki mesafeler kısalarak

kalıp içerisinde daha yüksek yoğunluklu olarak düzene girerler. Presleme işlemini bu ilk safhasına “paketlenme safhası” adı verilir. Bu aşamadan sonra uygulanan presleme kuvvetiyle birlikte toz parçacıkları ilk önce elastik daha sonra ise plastik şekil değişikliğine uğrarlar. Eğer kullanılan tozlar çok gevrek ise, presleme kuvvetinin etkisiyle şekil değiştirmeden kırılırlar. Uygulanan basınç tozların simetrik ve asimetrik kuvvetlere etkisiyle toz yüzeylerindeki meydana gelen kayma deformasyonlarının bir sonucu olarak birbirlerine kenetlenerek şekil değiştirmelerine neden olur. Bu aşamaya da “elastik ve plastik şekil değiştirme safhası” adı verilir. Bu safhada şekil değiştirmiş ya da mekanik kenetlenmiş toz parçacıklarının temas alanlarında büyük bir artış söz konusudur ve tozlar arasındaki adezyon kuvveti artmaktadır. Dolayısıyla paketlenme faktörleri de artmıştır. Şekil değiştirme yeteneği kalmayan tozlar ise birbirleriyle veya şekil değiştirmiş tozlar ile soğuk kaynak olurlar ve böylece sıkıştırma işlemi tamamlanmış olur[75]. Presleme, tek etkili ve çift etkili olmak üzere 2 farklı şekilde yapılabilir. Şekil 7’de tek etkili preslemenin işlem aşamaları görülmektedir [76].



Şekil 7 Tek eksenli preslemenin aşamaları [75]

Tek yönlü preslemede, tozun kalıba doldurulması ve sıkıştırılması esnasında alt zımba sabit kalır ve sadece presleme işleminde sonra ham parçayı kalıp içerisinden çıkarmak için hareket eder. Üst zımba ise presleme basıncının kalıba iletilmesini sağlayan aşağı yönde hareket eden kısımdır. Kalıba doldurulan tozlara sadece bir yönden kuvvet uygulanır. Kalının orta kısmı uygulanan kuvvetin en düşük iletildiği yer olduğun için bu bölgede düşük yoğunluklu toz katmanları oluşur. En yüksek yoğunluk ise basıncın uygulandığı tarafta, yani üst zımbanın alt yüzeyi çevresince oluşur. Bu durum tek yönlü preslemenin en büyük dezavantajı olarak karşımıza çıkmaktadır. Bundan dolayı tek eksenli

presleme yöntemi ince ve tek kademeli parçaların imalatında kullanılır. Kalınlığı (yüksekliği) fazla olan parçaların üretiminde bu yöntem uygun değildir [76]

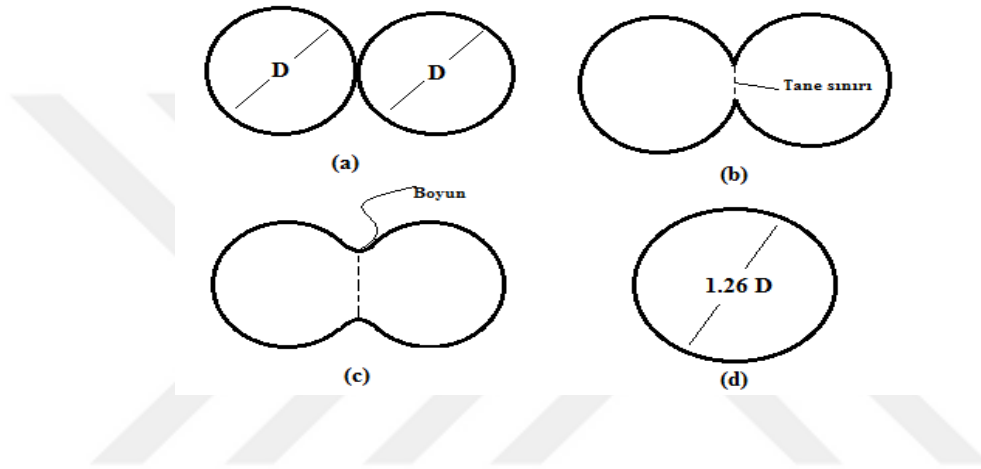
Tek yönlü preslemede uygulanan deformasyonla birlikte tozlar arası ve toz-kalıp duvarı arasında oluşan sürtünme düzensiz bir basınç dağılımına sebebiyet verir. Yani uygulanan yükün tamamı düzenli bir şekilde kalıp içerisindeki toza uygulanmamaktadır. Dolayısıyla preslenen parçadaki yoğunluk homojen bir dağılım göstermemektedir. Yoğunluk hareketli zımbaya yakın bölgelerde daha yüksek seviyelerde olmakta ve sabit zımbaya doğru bu seviye giderek azalmaktadır. Yoğunluk değerlerindeki bu dalgalanmayı azaltmak, yani sürtünmeyi azaltarak uygulanan yükün tamamını iş parça iletmek ve sıkıştırılabilirliği arttırmak için yağlayıcılar kullanılır. En çok tercih edilen yağlayıcılar stearik asit, çinko stearat ve asetondur. Metal kalıplarda preslemede sürtünmenin etkisiyle kalıp duvarlarının çizilmemesi ve aşınmaması oldukça önemlidir. Bu amaçla genellikle sertliği yüksek metal kalıplar kullanılmaktadır. Kalıp duvarlarının tozlardan çizilmemesi ve aşınmaması için çok sert olması gereklidir. Bundan dolayı genellikle çok sert metal kalıplar kullanılmaktadır [77].

Tozlar bir kalıba dolduruldukları zaman belirli bir yoğunluk değerine sahip olurlar. Bu görünür yoğunluk tane büyüklüğüne ve dağılımına, toz şekline, katkı maddelerine ve kısmen de olsa kalıbın şekline bağlıdır. Uygulanan presleme basıncı arttığında toz taneleri arasındaki gözenek miktarı azalır ve malzemenin yoğunluğu artar. Ancak presleme işleminden sonra elde edilen bu ham yoğunluk uygulamalarda kullanılması için yeterli değildir. Tozların birbirine daha iyi bağlanmasını sağlamak ve malzemenin mukavemetiyle birlikte yoğunluğunu arttırmak için şekillendirilmiş numunenin sinterleme adı verilen bir pişirme işlemine tabi tutulması gerekmektedir.

1.9.3. Sinterleme

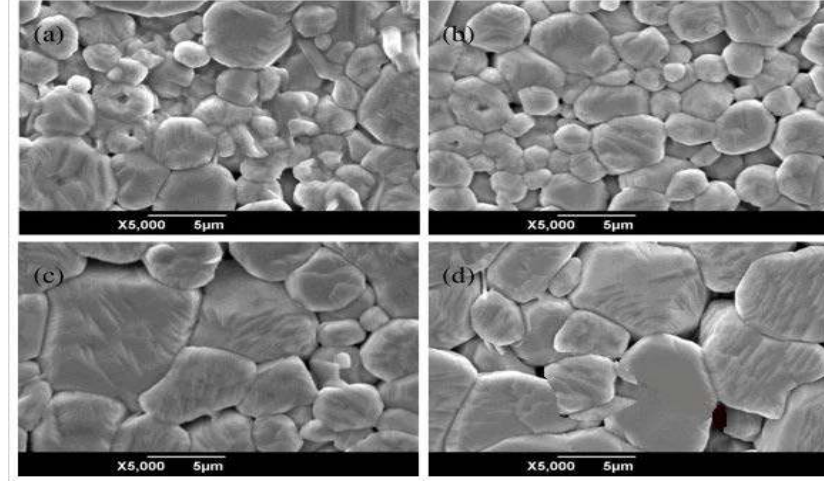
Preslenen ham parçalara mukavemet kazandırmak amacıyla yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen ısıl işleme sinterleme adı verilir. Toz metalurjisi yönteminin en önemli aşamasıdır çünkü bu aşamadan sonra nihai ürün elde edilir. Sinterleme işleminde ön şekil verilmiş tozların belli bir sıcaklık değerinde ve belirli süre içerisinde birbirlerine bağlanarak rijit bir kütleye dönüşmesi sağlanır. Sinterleme sıcaklığı toz metalurjisiyle üretilen malzemenin ana bileşeninin (matris elemanı) erime noktasından daha düşük olmalıdır. Sinterleme işlemi, sıkıştırılan belirli morfolojideki tozların, boyutlarını ve

gözeneklilik oranını değiştirerek tozların mukavemetli bir şekilde bağlanmasını sağlar. Bu bağlanma, birbirine temas eden toz tanelerinin temas noktalarında boyun oluşumuyla kendini göstermektedir. Sinterleme işlemi tozların spesifik yüzey alanının küçülmesine ve dolayısıyla partikül temas noktalarının büyümesine neden olur. Buna bağlı olarak da gözeneklerin şekli ve hacmi küçülerek daha yüksek yoğunluklu ve dayanımlı bir malzeme edilmesine olanak sağlar. Sinterleme ile partikül temas noktaları artmakta ve atomlar ile iyonlar arasında fiziksel bir bağ oluşmaktadır (Şekil 8).



Şekil 8. Sinterlemede parçacıklar arası bağ gelişimini gösteren sinterleme modeli

Sinterleme işleminde üretilecek malzemenin cinsine, şekline ve büyüklüğüne bağlı olarak sinterleme süresi ve sıcaklığının belirlenmesi gerekmektedir. Bu süre ve sıcaklık deneysel olarak belirlenmektedir. Sinterleme sıcaklığını belirlerken olabildiğince taneciklerin ergime sıcaklığına yakın bir sıcaklığın tercih edilmesine dikkat edilmelidir.



Şekil 9. Sinterleme süresinin mikro yapı ve tane büyüklüğüne etkisi a)0,5h b)1h c)1.5h d)2h sinterlenmiş seramik malzeme [79]

1.9.4. Toz Metalurjisi Yönteminin Avantaj ve Dezavantajları

Toz metalurjisi yöntemi ile üretilen parçaların genelde sıvı hal üretim yöntemleriyle üretilmiş parçalardan daha iyi mekanik özelliklere sahip oldukları bilinmektedir. Özellikle partikül takviyeli metal matrisli kompozitlerin üretiminde bu yöntemin tercih edilmesinin nedenleri şu şekilde sıralanabilir;

- Toz metalurjisi (TM) ile üretilen metal matrisli kompozit malzemelerin üretimi diğer yöntemlere göre daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir. Bunun sonucunda matris ve takviye elemanı arasında daha az kimyasal etkileşim olmaktadır. Böylece mekanik özelliklerin azalmasına neden olan istenmeyen arayüzey reaksiyonları en aza indirgenmiş olmaktadır.

- Takviye elemanının matris içinde homojen dağılımının sağlanabilmesi ancak TM yöntemiyle gerçekleştirilebilmektedir. Döküm metotlarında tam homojen olmayan parçacık dağılımı elde edildiğinden TM yöntemi tercih edilmektedir.

- Döküm tekniği yerine toz metalurjisi yöntemi tercih edilen parçacık ve Whisker takviyeli metal matrisli kompozitlerin üretiminde hem daha homojen partikül dağılımı hem de daha homojen yoğunluklu ürünler elde edilir.

- TM yönteminde daha yüksek takviye hacim oranının elde edilmesi mümkün olmaktadır. Bundan dolayı da yüksek elastisite modülüne ve düşük termal genleşme katsayısına sahip kompozitler üretilmektedir.

Toz metalurjisi yönteminin yukarıda yazıldığı gibi diğer üretim yöntemlerine göre bir çok üstünlüğü olmasına rağmen, bazı eksik ve yetersiz yönleri de vardır, bunlardan bazıları;

➤ Kısa fiber takviyelerin kullanıldığı kompozitlerde, toz karıştırma işlemi sırasında kısa fiberlerin kırılması yapıdaki homojenliği bozmaktadır. Farklı boyutlardaki fiberler yoğunluk gradyanı başta olmak üzere malzemenin mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkileyen birçok sorunu beraberinde getirmektedir.

➤ Yoğunlukları birbirinden çok farklı olan malzemelerin üretiminde, tozların preslenmesi sırasında düşük basınçlı tozların yüzeye doğru çıkması ürün özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir.

➤ Büyük parçaların homojenliği küçük parçalara göre daha düşüktür, çünkü üretilen parça büyüdükçe uygulanan basıncın her tarafa homojen olarak iletilmesi zorlaşır ve malzemenin çeşitli bölgelerinde yoğunluk, sertlik gibi özelliklerinde farklılıklar görülür.

➤ İlk yatırım maliyeti fazladır ve kullanılan kalıplar pahalı olmasına rağmen ömürleri çok fazla değildir, çünkü periyodik olarak uygulanan yüksek basınçlar kalıbın deforme olmasına ve kırılmasına sebep olmaktadır.

1.9.5. Mekanik Alaşımlama

Döküm, plastik şekillendirme gibi geleneksel yöntemlerle üretilmesi mümkün olmayan parçaların üretiminde yaygın olarak toz metalurjisi yöntemleri kullanılmaktadır ve bu yöntemler son yıllarda teknolojinin de gelişmesiyle hızlı bir gelişme göstermiştir. Ancak bu geleneksel yöntemlerde karşılaşılan üretim zorlukları, son üründe görülen hatalar, son yıllarda nano teknolojiye olan ilginin artması ve nano teknolojideki hızlı gelişme toz metalurjisini, özellikle de toz metalurjisinin yeni yöntemlerinden biri olan mekanik alaşımlama (MA) yöntemini çok önemli hale getirmiştir. MA normalde kuru ve yüksek enerjili bilyeli öğütme tekniğidir. Aynı zamanda son derece ince ve homojen mikro yapılar üretmek için toz malzemelerin inert bir ortamda yoğun öğütme işlemiyle sürekli olarak kırılma ve soğuk kaynaklanmaya ve yeniden kırılma ile yeniden kaynamaya maruz bırakılan düşük sıcaklıkta yapılan alaşım sentezleme yöntemidir. Bir başka ifadeyle mekanik alaşımlama, tozların sertleştirilmiş çelik veya tungstenkarbür bilyeler ile istenilen sürelerde öğütülerek ve karıştırılarak yapılan bir katı hal alaşımlama işlemidir. Bu teknik bilimsel ve ticari olarak kullanılabilen malzemelerin üretilmesinde kullanılmaktadır. Klasik

alaşımlama işlemleri sırasında karşılaşılan ergime problemleri, heterojenlik, işlemler sırasında meydana gelen istenmeyen reaksiyonlar, mekanik alaşımlama ile ortadan kaldırılabılır. Aynı zamanda ekonomik ve uygulama alanının geniş olması büyük avantaj sağlar. Bunların başında geleneksel yöntemlerle birbirleriyle karışması ve alaşım oluşturmaları mümkün olmayan elementlerin karıştırılabilmesi gelir. Bunu başka tekniklerle gerçekleştirmek mümkün değildir .

Ciddi mühendislik malzemeleri olan kompozit ve seramiklerin devreye girmesi ile metal ve alaşımlarının gelecekteki rolü işlem gelişiminin etkisine ve kalitesine bağımlı olacaktır. Alaşım gelişimi için yeni ve kaliteli bir teknoloji olan mekanik alaşımlama, geleneksel yöntemlerle üretilmeyen, normalde uyumsuz olan bileşenlerin elde edilmesinde önemli bir yeterlilik arz eder. İşlemin esnekliği, klasik alaşımların yanında yarı kararlı fazlar, amorf fazlar, intermetalikler ve hatta sermetler ve organik-seramik metalik malzeme sistemlerine uzanmaktadır [70–72].

1.9.6. Mekanik Alaşımlama Prosesi

Mekanik alaşımlama prosesi, yüksek enerjili bir bilyalı değirmene yerleştirilen toz karışımının, yüksek hızda bilye-toz-bilye ve bilye-toz-öğütücü yüksek enerjili çarpışmaya maruz bırakıldığı, inert bir atmosfer içerisinde gerçekleştirilen bir bilyalı öğütme işlemidir. Katı halde metalik ve seramik toz parçacıkları üretmek için uygulanan alternatif bir yöntemdir. Mekanik alaşımla işlemi, tane boyutunun küçültülmesine, katı çözünürlüğün artmasına, yarı kararlı ve amorf fazların oluşmasına ve takviye parçacıklarının matris içerisinde homojen bir şekilde dağılmasına imkan sağlayan bir yöntemdir. Mekanik alaşımlamadaki en önemli iki olay tozların kırılması ve soğuk kaynaklanmasıdır. Yüksek hızda meydana gelen çarpışmalar tozlar kırılarak soğuk kaynaklanmasına neden olur ve kırılma ve kaynaklanma olayları mekanik alaşımla süresi boyunca devam eder. Alaşımlama esnasında soğuk kaynak işlemiyle ortalama toz boyutu artarken kırılma işlemiyle toz boyutlarının küçülmesi sağlanır. Alaşımla işleminin devam etmesi için soğuk kaynak hızı ile kırılma hızının dengede kalması gerekmektedir. Bu dengenin sağlanması birçok malzeme sistemi için kolay değildir. Dolayısıyla bu tür sistemlere işlem kontrol katkısı (İKK) olarak adlandırılan yağlayıcı malzemeler ilave edilir. Bu katkı, hem tozların birbirine aşırı bir şekilde soğuk kaynaklanmasını engeller hem de tozların öğütme haznesi ve bilye yüzeylerine yapışmasını önleyerek öğütme verimine olumlu etki yapar [70,71].

Özellikle alüminyum ve bakır gibi sünek malzemelerin İKK olmadan öğütülmesi neredeyse imkansızdır. İşlem katkısı olarak en çok kullanılan malzemeler stearik asit, metanol ve etanoldür.

Mekanik alaşımla işleminde, öğütülen tozların son özelliklerini ve öğütme sistemini etkileyen bazı değişkenler bulunmaktadır. Bunların en önemlileri; toz-bilye ağırlık oranı, öğütme hızı ve işlem kontrol katkısı oranıdır. Bunların dışında; öğütme ortamı sıcaklığı, öğütücü kabın büyüklüğü ve bilye çapı gibi değişkenler de vardır.

1.9.7. Mekanik Alaşımlama Prosesinin Avantaj ve Dezavantajları

Diğer yöntemlerle elde edilen özelliklerden daha üstün karakterde malzemeler üretilmesine imkân sağladığından dolayı, mekanik alaşımla tekniği özellikle metal matrisli kompozit malzemelerin üretimi için oldukça uygun bir metottur. Bu yöntem sayesinde, kompozit üretimindeki en önemli problem olan takviye parçacıklarının topaklanması önlenir ve matris içinde homojen bir parçacık dağılımı sağlanır. Geleneksel üretim yöntemleriyle oluşan problemler, mekanik alaşımlama yöntemiyle en aza indirilmekte hatta tamamen ortadan kaldırılmaktadır. [83]. Bu yöntemin avantaj ve dezavantajları genel olarak şöyledir;

Avantajları:

- Bir katı hal işlemi olmasından dolayı ergime sıcaklıkları arasındaki farkın yüksek olduğu ve normal ergitme teknikleriyle üretilmesi zor veya imkânsız olan elementlerin (WC-Co gibi) üretilmesine imkan sağlarlar.

- Birbiri içinde sıvı veya katı fazda (Fe-Cu) çözünmeyen elementlerin kolaylıkla alaşımlanabilirler.

- Oldukça farklı ergime sıcaklığına sahip malzemelerden intermetalik yapıların üretilbilirler.

- MA temelde katı malzemelerin bilyeli bir değirmende asal bir ortamda işlendiği bir toz metalurjisi tekniğidir. Dolayısıyla sıvılar kontrol elemanı veya reaktant olarak kullanılabilir.

- Bir katı hal difüzyon işlemi olmasından dolayı alaşımlar sıvı halde bulunmayan karışımlardan yapılabilirler.

- Termodinamik olarak, alaşımlamada kompozisyon sınırlaması olmadığından çok geniş yelpazede ve sıra dışı alaşımlar elde edilebilir.

- Mekanik alaşımlama işleminde homojen dağılmış oksit parçacıkları dayanımı etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Bu oksit parçacıkları dislokasyon hareketlerini engelleyen bariyerler oluştururlar. Malzemenin dayanımının yüksek olması için için oksit parçacıklarının çok küçük (5-50 nm) ve birbirine oldukça yakın (100-150 nm) boyutlarda dağılmış olması gerekir. Mekanik alaşımla işlemiyle bunu sağlamak mümkündür.

- Matris yapısı içerisinde homojen olarak dağılmış oksit parçacıklar, topaklanmayı ve rekristalizasyonu engeller veya yavaşlatır, böylece bu malzemelerin yüksek sıcaklıkta kararlı bir yapıda olmalarını sağlar.

- MA işleminden sonraki termo mekanik işlemler neticesinde oldukça iri uzun ve birbirine geçmiş taneler elde etmek mümkündür. İri tane yapısı, ikinci yeniden kristalleştirme işleminden sonra ortaya çıkmakta ve malzemenin yüksek sıcaklıkta tane sınırı kaymasını engellemektedir.

- İstenilen reaksiyonların oluşumu ve kontrolü mümkündür.

- Nano kristalli malzeme üretimine elverişlidir.

- Tek seferde yüksek miktarda toz üretilip alaşımlanabilir. Depolanması ve fabrikasyonu kolaydır.

- Endüstriyel uygulamalarda karmaşık şekilli ve hassas toleranslar dahilinde malzeme üretimi mümkündür.

- Fiyat/performans dikkate alındığında ucuz malzeme üretimini mümkün kılmaktadır.

Dezavantajları:

- Tozlara uygulanan yüksek oranda plastik deformasyon neticesinde tozlar gevrekleşmekte ve sünekliği azalmaktadır, dolayısıyla son ürün kırılma eğilimindedir. Bunu gidermek için ekstra bir ısıtma işlemi yapmak gerekebilir.

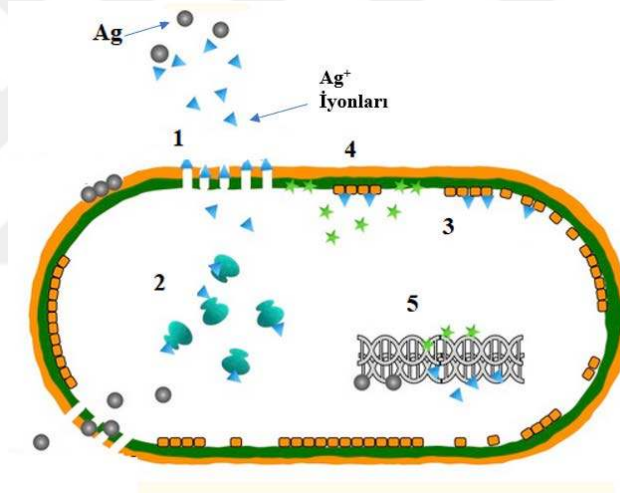
- Çok küçük boyutlu tozlar geniş yüzey alanına sahiptir ve öğütme sırasında yeni yüzeylerin oluşturularak tozun kirlenmesine neden olurlar.

- Mekanik alaşımla işleminde enerjinin büyük bir kısmı toz çarpışmaları sırasında ısı olarak açığa çıktığından dolayı enerji verimi düşüktür.

1.10. Gümüşün Antibakteriyel Etkisi

Gümüş antibakteriyel etkilerinin mekanizması tam olarak açıklığa kavuşturulmamış olsa da, Şekil 10'da çeşitli antibakteriyel etki mekanizmaları gösterilmiştir. Gümüş metalinden gümüş iyonlarının salınması, mikropları öldürme mekanizması olarak

düşünülebilir. Elektrostatik çekim kuvvetleri ve DNA'nın yapısında bulunan kükürt iyonlarının afinitesi nedeniyle, gümüş iyonları hücre duvarına ve sitoplazmik membrana yapışabilir. Yapışan iyonlar sitoplazmik membranın geçirgenliğini artırabilir ve bakteriyel zarfın bozulmasına yol açabilir. Serbest gümüş iyonlarının hücrelere alınmasından sonra, solunum enzimleri devre dışı bırakılabilir, bu da reaktif oksijen türleri üretir ancak adenosin trifosfat üretimini kesintiye uğratar. Reaktif oksijen gruplar, hücre zarı bozulmasının ve deoksiribonükleik asit (DNA) modifikasyonunun provokasyonunda ana ajan olabilir. Kükürt ve fosfor, DNA'nın önemli bileşenleri olduğundan, gümüş iyonlarının DNA'nın kükürt ve fosforuyla etkileşimi, DNA replikasyonunda, hücre çoğalmasında sorunlara ve hatta mikroorganizmaların ölmesine neden olabilir. Ayrıca gümüş iyonları sitoplazmada ribozom yapısını bozarak ederek protein sentezini engelleyebilir[73,74].



Şekil 10. Gümüşün antibakteriyel etki mekanizması[74]

Şekil 10'da görülen etki mekanizması şu şekilde ilerlemektedir;

1. Hücre zarının gümüş iyonları tarafından bozulması
2. Ribozomların bozulması
3. ATP üretiminin durması
4. Reaktif oksijen molekülleri tarafından hücre zarının saldırıya uğraması
5. DNA replikasyonunun kesilmesi

1.11. Literatür Özeti ve Amaç

Hızla artan dünya nüfusu beraberinde birçok hastalık ve sağlık sorunlarını da beraberinde getirmektedir. Artan sağlık sorunlarının bir kısmı implantlar ve biyomalzemeler ile çözülebilmekte ve bu tür malzemelere olan ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır. Biyoseramikler 1960'lı yıllarda ortaya çıkıncaya kadar, titanyum alaşımları, paslanmaz çelikler ve krom-kobalt alaşımları medikal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktaydı. İmplantların ortaya çıkış sürecinde bir malzemenin implant olarak kullanılabilirliği için sadece fiziksel özelliklerinin uygun olması ve toksik olmaması yeterli kriterler olarak kabul edilmekteydi. Günümüzde ise bu kriterlerin yetersiz olduğu, bunlardan daha önemli olarak biyoaktifliğin ve doku oluşumunu destekleyici özellikte olup olmadığı dikkate alınır hale gelmiştir. Metal ve alaşımların uygulandıkları bölgede doğal dokuların gelişmesine katkı sağlamaması ve biyouyumluluğunun düşük olması yeni tür biyomalzeme araştırmalarına ihtiyaç olduğunu göstermiştir.

Literatür incelemesinde hidroksiapatitin biyomalzeme uygulamaları için son derece önemli olduğu ve hidroksiapatitin sentezlenmesi, kaplama şeklinde kullanımı ve kompozit malzemelerde matris veya takviye fazı şeklinde kullanımı üzerine birçok çalışmanın olduğu görülmektedir. Ancak hidroksiapatitin doğrudan yük taşıyan uygulamalarda implant malzemesi olarak kullanımı mümkün değildir. Çünkü seramik yapıda olan hidroksiapatitin elastisitesi, mukevementi ve kırılma tokluğunun kötü olması düşük bir gerilmede bile kırılmasına neden olmaktadır. Hidroksiapatit mekanik özellikleri kötü olmasına rağmen sahip olduğu mükemmel biyouyum özelliğinden dolayı medikal uygulamalar için vazgeçilemez bir malzemedir. Bu nedenle, hidroksiapatite mukavemet kazandırmak için birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmaların bir kısmında hidroksiapatit matris malzemesi olarak kullanılırken bir kısmında takviye malzemesi olarak kullanılmıştır. Gautier ve arkadaşları hidroksiapatit matrisli Al_2O_3 takviyeli nanokompozitler üretmiş ve yapısal özelliklerini incelemişlerdir[75]. Bu çalışmanın sonucunda, hidroksiapatit ve alüminanın reaksiyona girerek düşük sıcaklıklarda bile TCP fazının oluşmasına neden olduğunu belirtmişlerdir. Fardi ve arkadaşları titanyum katkısının hidroksiapatit takviyeli kompozitlerin mekanik özelliklerini iyileştirmede oldukça önemli katkı sağladığını belirtmişlerdir[76]. Ancak yine aynı çalışmada yüksek sıcaklıklarda yapılan sinterleme işlemi neticesinde ikincil fazların oluşabileceği ve mekanik özellikleri olumsuz yönde etkileyebileceğini belirtmişlerdir. Yapılan çalışmalarda özellikle 1200

°C'nin üzerinde yapılan sinterleme işlemlerinde TTCP ve β -TCP oluşumunun görüldüğü ve bu fazların biyouyumluluklarının iyi olmasına rağmen oldukça gevrek bir yapıda olduğu ve mekanik özellikleri olumsuz yönde etkilediği belirtilmiştir. Bu faz dönüşümünü önlemek için Nath ve arkadaşları bazı çalışmalar yapmışlar ve bu çalışmanın sonucunda faz dönüşüm sıcaklığını 1350 °C sıcaklığa kadar çıkarmış olmalarına rağmen tam olarak istedikleri sonucu elde edememişlerdir.

Nordin ve arkadaşları yaptıkları çalışmada hayvansal kemiklerden elde ettikleri hidroksiapatitin yapısına, mekanik alaşımlama yöntemiyle ağırlıkça %30 oranında demir tozları katmış ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Bu çalışmanın sonucunda artan mekanik alaşımlama süresi ile sertlik ve elastisitede artış meydana geldiğini belirtmişlerdir[77].

Karbon türevleri olan CNT, grafen ve karbon nanolevhaların takviye malzemesi olarak kullanıldığı çeşitli metal ve alaşımlarda mekanik özellikleri olumlu yönde etkilediği bilinmekteydi. Hidroksiapatit yapısına katıldığında ise sadece mekanik özellikleri değil, biyoyum özelliklerini de olumlu yönde etkilediği yapılan çalışmalar neticesinde ortaya konulan önemli bir sonuçtur. Bu çalışmalardan bir tanesinde Afroze ve arkadaşları CNT takviyeli hidroksiapatitin manyetik özelliklerinden faydalanarak, kemik kanseri tedavisinde kemoterapiye gerek kalmadan, manyetik dalgalar yardımıyla tedavi sağlanabileceğini ortaya koymuşlardır. Ayrıca CNT takviyesinin enzim aktivitesini ve hücre oluşumunu hızlandırdığı bu çalışma sonucunda raporlanan önemli bulgular arasındadır[78]. Fonseca ve arkadaşları karbon nanotüpün metal ve alaşımlarda mekanik özellikleri olumlu yönde etkilemesinden yola çıkarak hidroksiapatite % 4 oranında CNT takviye ettikleri çalışmada, kırılma tokluğunda 2,5 kat artış sağladığını belirtmişlerdir[79].

Mariana ve arkadaşları yaptıkları çalışmada doğal kaynaklardan elde ettikleri hidroksiapatitin yapısına TiO_2 ve karbon türevleri katarak biyouyumluluk ve mekanik özellikler üzerine olan etkilerini incelemiş ve bu çalışmanın sonucunda implant malzemenin biyoaktivitesinin önemli derecede iyileştiğini belirtmişlerdir[80]. Benzer bir çalışmada Siddiqui ve arkadaşları %3 CNT takviyesinin hidroksiapatit esaslı kompozitlerde kırılma tokluğunu iki kat arttırdığını biyoaktivitesinde de önemli derecede gelişme sağlandığını raporlamıştır[81].

Hidroksiapatit, yapısına herhangi bir takviye katılmadan dahi bir miktar antibakteriyel özellik taşımaktadır. Bu davranışı, sadece kimyasal bileşimi ile açıklanamayacak kadar karmaşıktır. Hidroksiapatitin sahip olduğu bu antibakteriyel

özelliği araştırmacılar tarafından farklı mekanizmalarla açıklanmaktadır. Bu açıklamalardan bir tanesi hidroksiapatitten salınan iyonların, negatif yüklü bakteri çeperine bağlanarak çepere hasar vermesi şeklindedir. Bir diğer yaklaşım da nano boyutlu hidroksiapatit partiküllerinin bakteri çeperinden geçerek reaktif oksijen atomları sayesinde bakteri yapısına zarar vermesi şeklindedir[82,83].

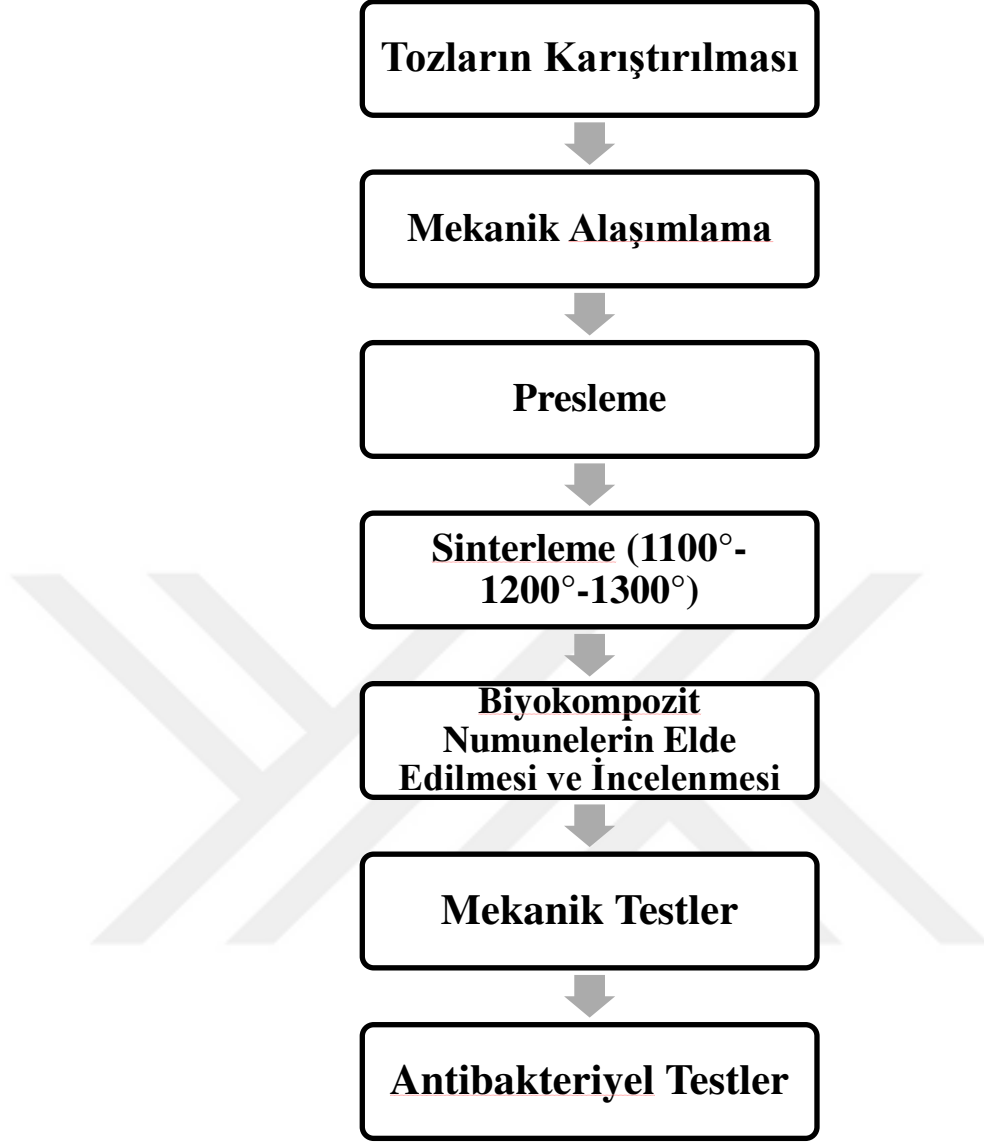
Hidroksiapatitin antibakteriyel özelliklerini iyileştirmek için çeşitli çalışmalarda kompozitin yapısına Ag, Cu, Zn, Sr, Mg, CuO ve TiO₂ takviyeleri katılarak antibakteriyel davranış üzerine olan etkileri incelenmiştir. Bu takviyeler arasında ön plana çıkan Ag, düşük miktarlarda katıldığında dahi bakteri üremesini durdurup, antibakteriyel davranışı ciddi miktarda arttırdığı yapılan birçok çalışmada belirtilmiştir[23,65,73,83]. Gümüşün kullanıldığı uygulamalarda, tek seferlik uygulamada bile antibakteriyel etkinin çok iyi olduğu ve bu etkiyi uzun süre muhafaza ettiği daha önce yapılan çalışmalarda belirtilmiştir. Özellikle antibiyotik direnci olan bakterilerin öldürülmesinde ve antibiyotik kullanımının yaratacağı başka sorunların önüne geçmek için gümüşün antibakteriyel ajan olarak kullanımı ön plana çıkmıştır. Bu kapsamda gümüş takviyeli kremler özellikle yanık tedavisinde kullanılmış ve gümüş iyonlarının bakteri çeperinden geçerek DNA yapısını bozduğu belirtilmiştir. Yamanka ve arkadaşları yaptıkları çalışmada *E.Coli* bakterilerine karşı gümüş iyonlarının etkilerini incelemiş ve bu çalışmanın neticesinde gümüş iyonlarının bakteri hücrelerine yerleşerek enzim ve protein yapısını bozdukları ve bunun neticesinde de ortamdaki bakterilerin yok olduğunu belirtmişlerdir[83].

Literatür çalışmalarını özetlemek gerekirse çeşitli çalışmalarda CNT ve Ag takviyelerinin biyomalzemelere mekanik ve biyolojik özellikler kazandırmak için kullanıldığı görülmektedir. Daha önce yapılan çalışmaların önemli bir kısmı metal yüzeylerinin kaplanması şeklindedir. Hidroksiapatitin matris malzemesi olarak kullanıldığı çalışma sayısı kısıtlıdır ve incelenen üretim yöntemleri arasında toz metalürji yöntemiyle yapılmış detaylı çalışma mevcut değildir.

Bu tez çalışması kapsamında toz metalürjisi yöntemiyle CNT ve Ag partikül takviyeli hidroksiapatit matrisli biyokompozitler üretilerek, bu malzemelerin mekanik, fiziksel ve antibakteriyel özellikleri incelenecektir. Üç farklı sinterleme sıcaklığında sinterlenen numunelerde sinterleme sıcaklığının nihai ürün özelliklerine olan etkileri incelenerek tartışılacaktır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada toz metalürjisi yöntemiyle hidroksiapatit matrisli CNT ve Ag takviyeli biyokompozitlerin üretimi, sinterleme sıcaklığı ile takviye türü ve takviye miktarının üretilen malzemelere etkiler incelenmiştir. Her iki tür takviye türü için, takviye miktarları ağırlıkça %0.25, 0,5, 0,75, 1 ve 2 olacak şekilde belirlenmiştir ayrıca belirtilen miktarlarda hibrit bileşime sahip numunelerde üretilmiştir. Bilyalı değirmende 1 saat süreyle mekanik alaşımlama işlemine tabi tutulan tozlar, yapılacak incelemelere uygun olarak silindirik(30x30mm ve 10x20mm) 500 MPa basınç altında preslenerek ham numuneler elde edilmiştir. Bu ham numunelere mekanik özellikler kazandırmak ve sinterleme sıcaklığının mekanik özelliklere etkilerini incelemek için her bir numune 1100°, 1200° ve 1300°C’de sinterlenmiştir. Üretilen bu biyokompozit numunelerin yoğunluk, porozite, sertlik, kırılma tokluğu, basma mukavemeti ve antibakteriyel özellikleri incelenmiştir. Bu çalışma boyunca yapılan işlem basamakları aşağıdaki şekilde verilmiştir.

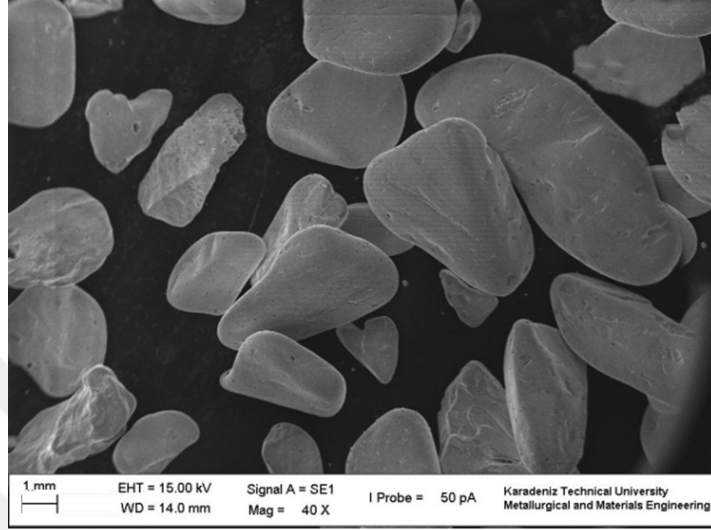


Şekil 11. Deneysel çalışmaların iş-akış şeması

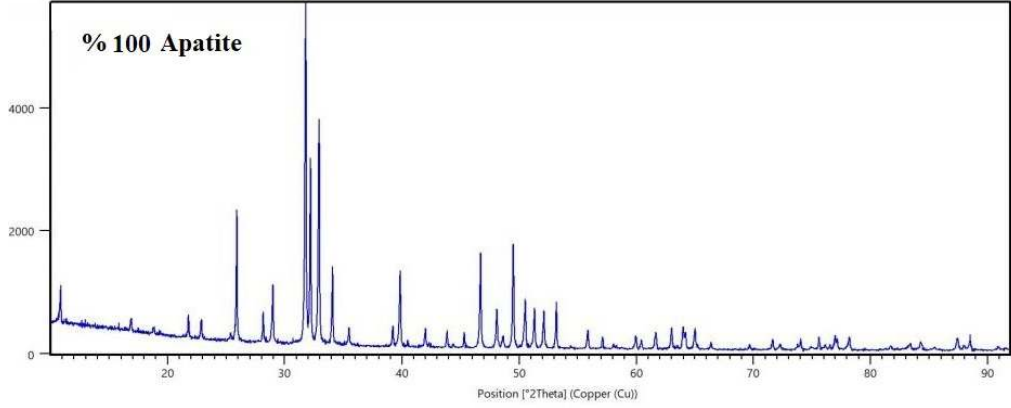
2.1. Deneyde Kullanılan Malzemeler

Biyokompozitlerin üretiminde matris malzemesi olarak büyükbaş hayvan kemiklerinden mekanokimyasal yöntemlerle sentezlenen hidroksiapatit tozları kullanılmıştır. Bu tozlar Akyüz Kimyevi Madde Malzeme ve İlaç Sanayi'nden temin edilmiştir. Çalışmada kullanılan hidroksiapatit tozunun taramalı elektron mikroskobunda çekilen morfolojik görüntüsü Şekil 12'de görülmektedir. Bu tozlara ait XRD analizi Şekil 13'te görülmektedir ve görüldüğü üzere herhangi ikincil bir faz içermemektedir. Bu

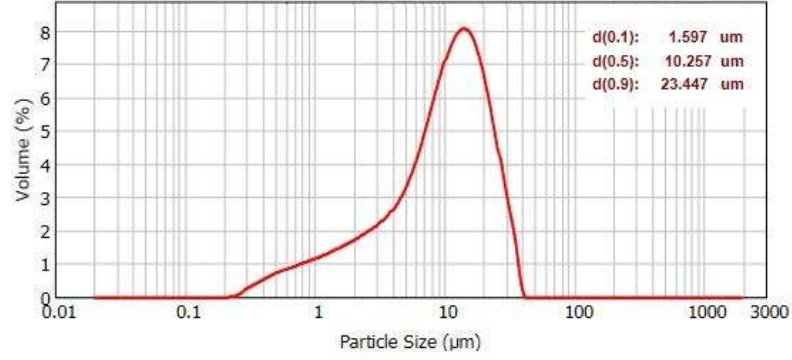
tozların partikül boyut dağılımı Master Sizer Hydro 2000 partikül boyut ölçüm cihazında incelenmiş olup boyut dağılım grafiği Şekil 14’te görülmektedir ve ortalama partikül boyutu 10.25 μm olarak ölçülmüştür.



Şekil 12. Hidroksiapatit tozlarının morfolojik görüntüsü

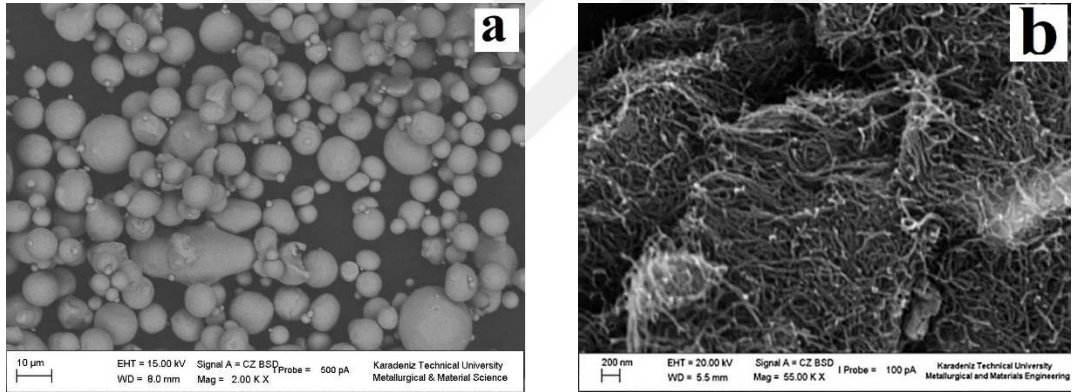


Şekil 13. Çalışmalarda kullanılan hidroksiapatitin XRD analizi



Şekil 14. Çalışmalarda kullanılan hidroksiapatitin ortalama partikül boyutu

Takviye malzemesi olarak kullanılan gümüş ve CNT tozları Alfa Aesar firmasından alınmış olup ortalama partikül boyutları sırasıyla 80 μm ve 84 nm'dir. Bu tozlara ait taramalı elektron mikroskopunda çekilmiş fotoğraflar Şekil 15'te görülmektedir.



Şekil 15. Başlangıç tozlarının morfolojileri a) gümüş b) CNT

2.2. Tozların Karıştırılması

Hidroksiapatit matris malzemesiyle takviye tozlarının homojen şekilde karışmasını ve mekanik olarak alaşımlanmasını sağlamak amacıyla ağırlıkça %0.25, 0,5, 0,75, 1 ve 2 oranlarında takviye malzemeleri içeren tozlar bilyalı değirmende (Retsch PM100) 1 saat süreyle mekanik alaşımlama işlemine tabi tutulmuşlardır. Hazırlanan tozların karışım miktarları Tablo 4'te görülmektedir. Öğütme işlemi esnasında yapıya safsızlık elementlerinin karışmasını önlemek için tungsten karbür esaslı öğütücü potalar ve bilyalar kullanılmıştır. Kullanılan bilyaların çapı 5 mm ve öğütme haznesinin hacmi 125 ml'dir.

Her bir öğütücü potaya 25gr toz şarj edilmiş olup toz-bilya ağırlık oranı 5:1 olarak seçilmiştir.



Şekil 16. Bilyalı değirmen

Tablo 4. Numunelerin kodu ve bileşimleri

Numune Kodu	Ag (% ağı.)	CNT (% ağı.)
HAp	0	0
HA CNT0.25	0	0.25
HA CNT 0.5	0	0.5
HA CNT 0.75	0	0.75
HA CNT 1	0	1
HA CNT 2	0	2
HA Ag 0.25	0.25	0
HA Ag 0.5	0.5	0
HA Ag 0.75	0.75	0
HA Ag 1	1	0
HA Ag 2	2	0
Hibrit 0.25	0.125	0.125
Hibrit 0.5	0.25	0.25
Hibrit 0.75	0.375	0.375
Hibrit 1	0.5	0.5
Hibrit 2	1	1

2.3. Tozların Preslenmesi

Bilyalı değirmenlerde mekanik alaşımlanan kompozit ve hibrit kompozit tozlarına ham mukavemet kazandırmak ve sinterleme işlemi için hazır hale getirmek için hidrolik preste 500MPa basınç altında preslenmişlerdir. Numuneler yapılacak incelemeye uygun ölçülerde basma numunesi (10x20mm) ve genel iç yapı, kırılma tokluğu incelemelerine uygun (30x30 mm) şekilde preslenmiştir.



Şekil 17. Hidrolik Pres Cihazı

2.4. Numunelerin Sinterlenmesi

Ham numunelere mukavemet kazandırmak ve mekanik testlere hazır hale getirebilmek için sinterleme işlemi yapılmıştır. Sinterleme işlemi, sinterleme sıcaklığının mekanik ve fiziksel özellikler üzerinde etkilerini inceleyebilmek için 1100°, 1200° ve 1300° olmak üzere üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Sinterleme işlemi koruyucu Argon gazı atmosferinde 4 saat süreyle gerçekleştirilmiş olup sinterleme işlemi sonrasında numunelerin fırında soğuması gerçekleştirilmiştir.



Şekil 18. Sinterleme fırını

2.5. Numunelerin Metalografik Olarak Hazırlanması

Üretilen biyokompozit numunelerin içyapı, yoğunluk ve sertlik ölçümleri için gerekli metalografik işlemler zımparalama ve parlatma cihazlarıyla yapılmıştır. Gerekli olması durumunda numuneler soğuk bakalite alınarak sırasıyla 600-800-1000 ve 1500 numaralı zımparalarda zımparalanmış ve alümina ile parlatılmıştır. Zımparalama ve parlatma işlemleri sırasında numunede bulunan gözeneklere giren partikülleri uzaklaştırmak için tüm numuneler 1 saat boyunca ultrasonik banyoda bekletilmiş ve daha sonra yıkanıp kurutularak sonraki incelemelere hazır hale getirilmiştir.



Şekil 19. Zımparalama ve parlatma makinaları

2.6. Yoğunluk ve Porozite İncelemesi

Metalografik olarak hazırlanan numunelerin porozite miktarlarını belirlemek için numunelerin yoğunluk ve porozite ölçümleri yapılmıştır. Numunelerimiz seramik esaslı ve poroz özellikli tozlardan üretildiği için Arşimet yöntemiyle yapılacak yoğunluk ölçümlerinin yanıltıcı değerler verebileceği dikkate alınarak yoğunluk ölçümleri mekanik yöntemle yapılmıştır. Porozite hesaplaması ise deneysel yoğunluğun teorik yoğunluğa oranlanması esasına dayanan aşağıdaki bağıntılar kullanılmıştır.

$$\rho_t = [(\%W)_1 \times \rho_1] + [(\%W)_2 \times \rho_2] + \dots + [(\%W)_n \times \rho_n]$$

$$\% \text{ Porozite} = (1 - \text{Deneysel Yoğ.} / \text{Teorik Yoğ.}) \times 100$$

Burada ;

ρ_t : kompozitin teorik yoğunluğu

ρ_n : her bir takviyenin yoğunluğu

$\% W_n$: takviyenin karışım içerisindeki ağırlıkça yüzdesi

2.7. Mikroyapı İncelemesi

Üretilen numunelerde takviye malzemelerinin dağılımı ve genel içyapı incelemeleri taramalı elektron mikroskobundan yapılmıştır. Ayrıca farklı takviyelerin ve fazların dağılımını incelemek amacıyla elementel haritalama yapılmıştır.



Şekil 20. Taramalı elektron mikroskobu

2.8. XRD İncelemeleri

Farklı sıcaklıklarda sinterlenen malzemelerin faz analizleri Cu-K α radyasyonlu (1.541874 Å) X-ışını difraktometresi (XRD, PANalytical - X'Pert³ Pro) ile incelenmiştir. Hidroksiapatit matrisinin yüksek sıcaklıklarda dönüşerek oluşması beklenen ikincil fazların 20-60° derece arasında görünebilir olmasından dolayı XRD analizleri 20-60° dereceleri aralığında 0,01 adım boyunda ve saniyede bir adım ölçümler ile kaydedilmiştir. Kullanılan XRD cihazı resmi Şekil 21'de verilmiştir.



Şekil 21. XRD cihazı

2.9. Bulk Malzeme Sertliği

Üretilen numunelerin sertlik incelemeleri, Vickers sertlik ölçüm yöntemiyle yapılmıştır. Numunelere Struers marka mikrosertlik ölçüm cihazında 100 g'lık yük 10 saniye süre boyunca uygulanmış olup her bir numunede en az beş ölçüm alınarak ortalama değer kaydedilmiştir. Batıcı uç olarak tepe açısı 136° olan elmas uç kullanılmıştır.



Şekil 22. Mikrosertlik ölçüm cihazı

2.10. Kırılma Tokluğunun Belirlenmesi

Seramik esaslı numunelerde, kırılma tokluğunun ölçülmesi yine mikrosertlik cihazında mikrosertlik ölçümü ve ölçüm sırasında numunede meydana gelen çatlak boyutunu dikkate alarak yapılan hesaplamalara dayanmaktadır. Bu şekilde yapılan kırılma tokluğu hesaplamalarında birçok farklı yaklaşım ve formül mevcuttur. Literatür incelemelerinde, bu çalışmada oluşan çatlak şekline ve malzeme özelliklerine en uygun formülün aşağıda verilen Antsis formülü olduğu belirlenmiştir [84–86].

$$K_{Ic} = 0.016 \left(\frac{E}{H} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{P}{c^{3/2}} \right)$$

Bu formülde;

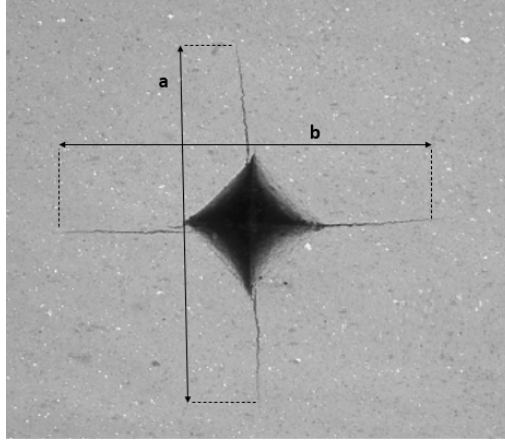
K_{Ic}: Kırılma tokluğunu (MPa.m^{1/2})

E: Elastiklik Modülü (GPa)

H: Sertlik (GPa)

P: Mikrosertlik ölçümünde uygulanan yük (Newton)

c: Çatlak boyunu (Şekil 23) ifade etmektedir.



Şekil 23. Mikrosertlik ölçümünde oluşan çatlak boyunun belirlenmesi ($\frac{a+b}{2}$)

2.11. Gevreklik İndeksinin Belirlenmesi

Malzemelerin işlenebilirliğini bir başka deyişle plastik şekil değiştirme kabiliyetini etkileyen en önemli parametre malzemenin kırılğanlığıdır. Metal malzemelerde bu özellik çekme testi, çentik-darbe testi ve eğme testleriyle belirlenebilmektedir. Ancak seramik malzemelerde kırılğanlık davranışını belirlemede gevreklik indeksinden yararlanılmaktadır. Gevreklik indeksi sertliğin kırılma tokluğuna oranı olup aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmaktadır.

$$B=H/K_{IC}$$

Bu eşitlikte “B” gevreklik indeksini ($m^{-1/2}$), “H” sertliği ve “ K_{IC} ” kırılma tokluğunu ifade etmektedir[65,87].

2.12. Bası Mukavemetinin Belirlenmesi

10 x 20 mm ölçülerinde preslenip sinterlenen numunelere, takviye türü, miktarı ve sinterleme sıcaklığının mekanik özelliklere olan etkilerini incelemek amacıyla basma testi uygulanmıştır. Basma mukavemeti ölçümleri MTS Criterion Model M45 universal tip test cihazında 3mm/dk hızda yapılmış olup her bir numune türü için üç ayrı test yapılarak ortalama değeri kaydedilmiştir.



Şekil 24. Basma test cihazı

2.13. Antibakteriyel Davranışın Belirlenmesi

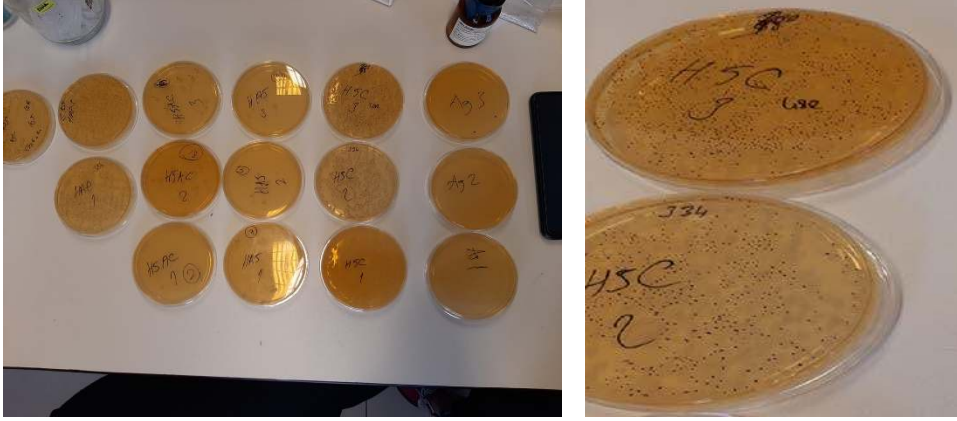
Çalışmada kullanılan nanomalzemelerin antibakteriyel ve antifungal özellikleri plak sayım tekniği ile değerlendirilmiştir. Örneklerin antibakteriyel özellikleri gram negatif *Escherichia coli* bakterisi (ATCC 25922 suşu) ve gram pozitif *Staphylococcus aureus* bakterisi (ATCC 25933 suşu) model olarak kullanılarak değerlendirilmiş, antifungal özellikleri ise *Candida albicans* (ATCC 24433 suşu) maya türü model olarak kullanılarak değerlendirilmiştir. Her bir mikroorganizma grubu için negatif kontrol olarak nanomateryal takviyesiz ekimler yapılmıştır. Pozitif kontrol olarak ise nano gümüş partikül katkılı gruplar oluşturulmuştur. Bütün denemeler üçlü tekrarlı olarak yapılmış olup, sonuçlar ortalama değer olarak verilmiştir.

Mikroorganizmalar için %0,6'lık maya ekstraktı takviyeli tryptic soy brot (TSB) sıvı besiyeri ve triptic soy agar (TSA) katı besiyerleri kullanılmıştır. Kanitatif testlerde kullanılacak mikroorganizmalar TSB sıvı besiyerlerine ekilerek 37°C'de çalkalayıcı inkübatörde 130 rpm hızda çalkalanılarak çoğaltılmıştır. Test edilecek siteril numuneler (0,5 g) hazırlanmış ve 100 ml'lik erlen içerisinde bulunan 10 ml'lik steril potasyum hidrojen forfat salin (PBS) (pH 7,2) çözeltisi ile karıştırılmıştır. Ardından çoğaltılan mikroorganizmalardan 0,1 ml alınarak farklı erlenlere inoküle edilmiştir. Akabinde erlenler 37°C, 130 rpm karışım hızında 4 saat inkübe edilmiştir. Çoğalan bakterilerden 0,1 ml suspansiyon alınarak 0,9 ml PBS ile karıştırılıp 0,1 ml'si %0,6 maya ekstraktı takviyeli TSA besiyerine yayılıp 37°C'de 24 saat inkübe edilmiştir. İnkübasyon süresi sonunda plaklarda gözlü görülür şekilde oluşan koloniler (koloni oluşturan üniteler) sayılmıştır. Mikroorganizma azalma oranları (%R) aşağıda belirtilen formül ile hesaplanmıştır [88].

$$\%R = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100$$

C₀ -nanopartikül içermeyen control grubundaki (negative kontrol) koloni sayısı

C -nanopartikül içeren gruplardaki koloni sayısı



Şekil 25. Bakteriye koloni sayım metodu

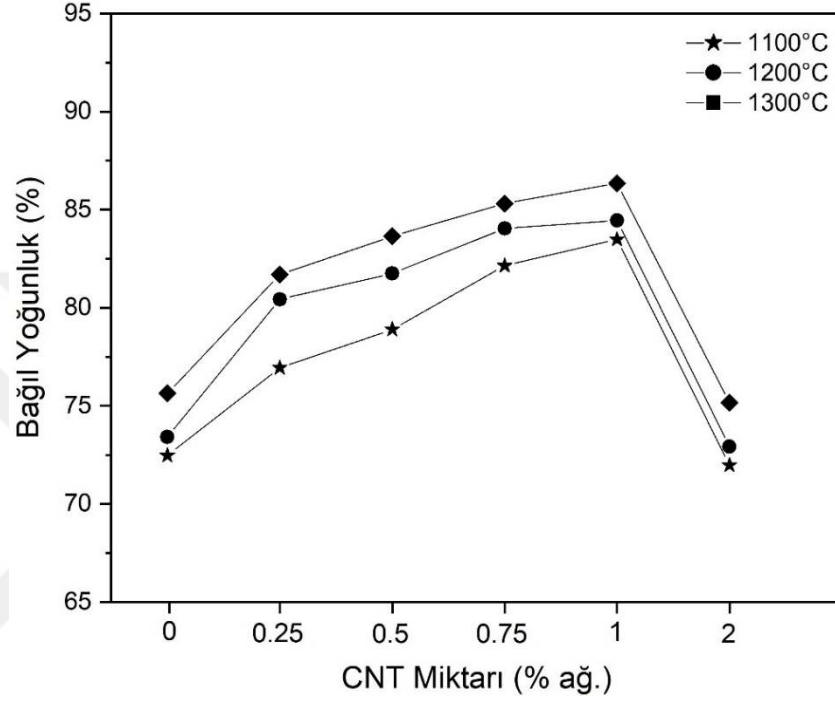
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Yoğunluk ve Porozite

Farklı takviye türleri ve takviye miktarlarına sahip numunelerin, farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucunda fiziksel, mekanik ve yapısal özellikleri bakımından birçok farklılık meydana gelmiştir. Bu farklılıkların başında yoğunluk ve porozitede meydana gelen değişimler gelmektedir. Çalışmada kullandığımız takviye malzemelerimizin yoğunlukları birbirinden oldukça farklı olduğu için (CNT 2.26, Ag 10.49 g/cm³) doğrudan bir yoğunluk kıyaslaması yapmak uygun değildir. Bu nedenle, ürettiğimiz malzemelerin porozite miktarı hakkında da fikir sahibi olmamızı sağlayan bağıl yoğunluk incelemeleri yapılmış ve elde edilen veriler grafiksel olarak verilmiştir.

Şekil 26'da görüldüğü üzere CNT takviyeli biyokompozit numunelerde artan takviye miktarı ile yoğunluk değeri %1 takviye miktarına kadar artmıştır. Ağırlıkça %2 takviye miktarında ise önemli bir azalma meydana gelmiştir. Toz metalürjisi yöntemiyle yapılan ve matris malzemesi ile takviye malzemesinin parçacık boyutlarının farklı olduğu üretimlerde yoğunluğun belirli bir takviye miktarına kadar artması ve bir noktadan sonra azalması beklenen bir durumdur. Çünkü irili ufaklı tozların karıştırılması ve preslenmesi işlemleri sırasında iri tozların aralarında bulunan boşluklara küçük boyutlu tozlar girerek o boşlukları doldurmakta ve porozite miktarını azaltmaktadır[89]. Bu çalışmada da aynı şekilde, presleme esnasında 10.25µm ortalama partikül boyutuna sahip hidroksiapatit tozlarının arasına 84 nm boyutlu CNT tozları girerek boşlukların doldurulmasına ve bağıl yoğunluk değerlerinin artmasına neden olmuştur. Takviye miktarını ağırlıkça %2 değerine ulaştığında ise tüm sinterleme sıcaklıklarında bağıl yoğunluk değerlerinde azalma meydana gelmiştir. Bu durum yapıya katılan CNT partiküllerinin, hidroksiapatit partikülleri arasındaki boşlukları tamamen doldurması ve kendi içinde topaklanmaya neden olmasıyla açıklanabilir. Topaklanan CNT partikülleri presleme esnasında direnç oluşturarak tozların paketlenme kabiliyetini düşürmüştür[90]. Ayrıca CNT'nin sertliğinin yüksek olması da benzer şekilde paketlenme kabiliyetini düşürerek toz partikülleri arasında boşlukların oluşmasına neden olmuştur. Artan sinterleme sıcaklığı ise tüm takviye miktarlarında bağıl yoğunluğun bir miktar artmasına neden olmuştur. Bu artışın sebebi, artan sıcaklıkla birlikte sinterlemenin daha verimli gerçekleşmesi ve taneler arasındaki boyun bölgelerinin büyüyerek boşlukları kapatmasıdır. Bu nedenle en yüksek bağıl yoğunluk değerlerine

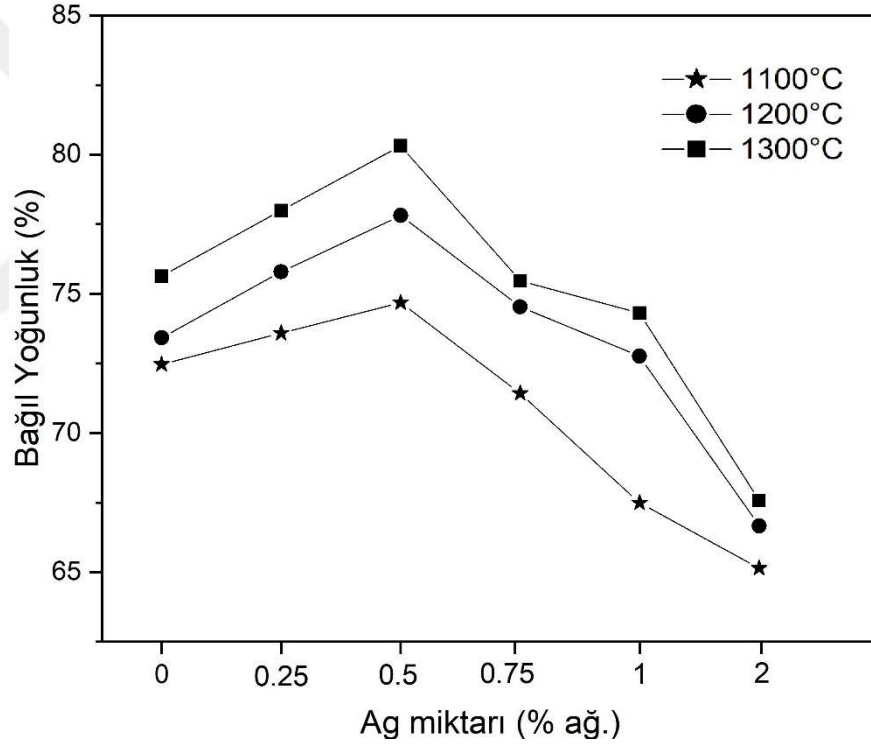
1300°'da yapılan sinterleme işlemlerinde ulaşılmıştır. Porozite değeri olarak belirtmek gerekirse CNT takviyeli numunelerde en düşük porozite değeri, 1300°C'de sintelenen %1 takviyeli numunede elde edilen %14 porozite değeridir. En fazla porozite değeri ise 1100°C'de sinterlenen %2 takviyeli numunede elde edilen %28 porozite değeridir.



Şekil 26. CNT takviyeli numunelerde takviye miktarı ve sinterleme sıcaklığının bağıl yoğunluğa etkisi

Gümüş takviyeli numunelerde de CNT takviyeli numunelere benzer şekilde bağıl yoğunlukta %0.5 takviye miktarına kadar artış meydana gelmiştir. Ancak bu değerden sonra bağıl yoğunluk değerinde her üç sinterleme sıcaklığı içinde azalma meydana gelmiştir. Gümüş takviyeli numunelerin bağıl yoğunluk değerlerinde meydana gelen bu değişimler, CNT takviyeli numunelerde meydana gelen değişimlerden daha farklı şekilde açıklanmaktadır. Gümüşün ergime sıcaklığı 981°C'dir. Dolayısıyla sinterleme işlemi esnasında gümüş partikülleri ergiyik hale geçmektedir. Numunelerin soğuması esnasında ergiyik hale geçen gümüş partikülleri tekrar katılaşıırken katılaşma büzülmesine maruz kalmakta ve gümüş partikülleri ile hidroksiapatit matrisi arasında boşlukların oluşmasında neden olmaktadır[91,92]. Bu durum içyapı incelemelerinde de görülmektedir. % 0.5 miktarına kadar olan gümüş takviyeli numunelerde, gümüşün sünek ve yumuşak

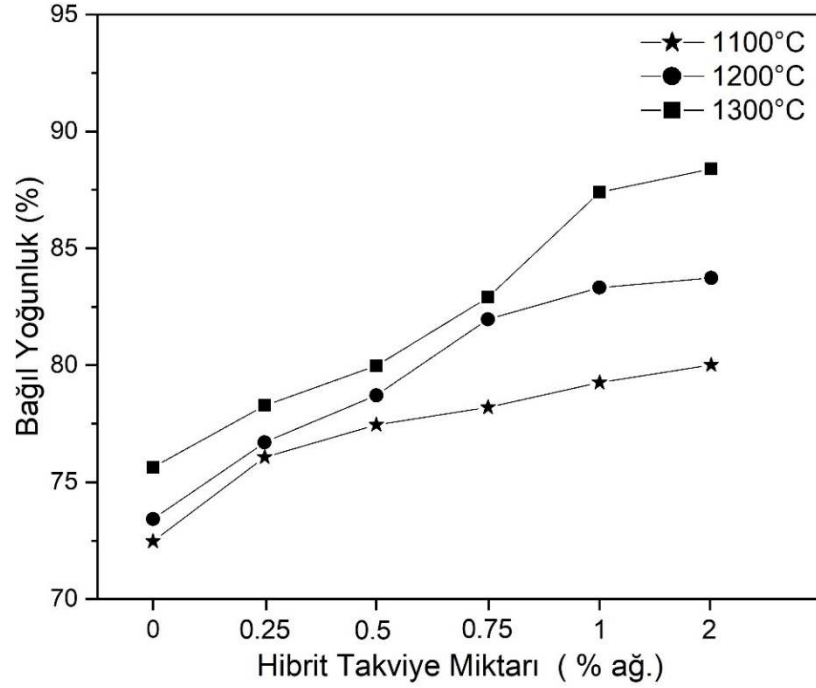
karakteristikte bir metal olması, katılaşma büzülmesinin neden olduğu boşlukları tolere edebilmektedir. Bir başka deyişle, gümüşün hidroksiapatite göre yumuşak karakteristikte bir malzeme olması ve kolay şekillendirilebilir olması, presleme esnasında paketlenme kabiliyetini olumlu yönde etkilemiştir. Ancak % 0.5 takviye miktarı gümüş takviye için pik noktadır ve bu aşamadan sonra yoğunluk ve poroziteyi etkileyen baskın mekanizma katılaşma büzülmesidir. Artan sıcaklığa bağlı olarak bağlı yoğunluğun artmasının nedeni de CNT takviyeli numunelerde olduğu gibi, sinterleme işleminin daha verimli gerçekleşmesidir. Gümüş takviyeli numunelerde en düşük porozite değeri %0.5 takviyeli numunenin 1300 C’de, en yüksek porozite değeri ise %2 takviyeli numunenin 1100 C’de sinterlenmesi sonucunda elde edilmiştir ve bu değerler sırasıyla %20 ve %35’tir.



şekil 27. Gümüş takviyeli numunelerde takviye miktarı ve sinterleme sıcaklığının bağlı yoğunluğa etkisi

Hibrit takviyeli numunelerin bağlı yoğunluk değerleri incelendiğinde ise artan takviye miktarı ile birlikte sürekli bir artışın meydana geldiği görülmektedir. Kompozit numunelerde görülen, bağlı yoğunluğun pik yaptığı nokta hibrit numunelerde görülmemiştir. Bu durum takviye malzemelerinin tane boyutlarının birbirinden çok farklı

olması ve CNT partiküllerinin, gümüş partiküllerinin katılaşması sırasında meydana gelen boşlukları doldurmasıyla açıklanabilir[93]. Sadece CNT takviye içeren biyokompozit numunelerde %1 takviye miktarından sonra CNT partikülleri yapıya daha fazla dağıtılamayarak topaklanmaktaydı. Gümüş takviyeli numunelerde ise soğuma esnasında boşluklar meydana gelmekteydi. Hibrit numunelerde ise bu iki olumsuz durum, CNT partiküllerinin, gümüşün çevresinde oluşan boşlukları doldurması ile açıklanabilir ki bu durum içyapı incelemelerinde de görülmektedir. Hibrit numunelerde en düşük porozite değerine 1300 °C’de sinterlenen % 2 takviyeli numunede, en yüksek porozite değerine ise 1100°C’de sinterlenen % 0.25 takviyeli numunede ulaşılmıştır ve bu değerler %12 ve % 24’tür.



Şekil 28. Hibrit takviyeli numunelerde takviye miktarı ve sinterleme sıcaklığının bağlı yoğunluğa etkisi

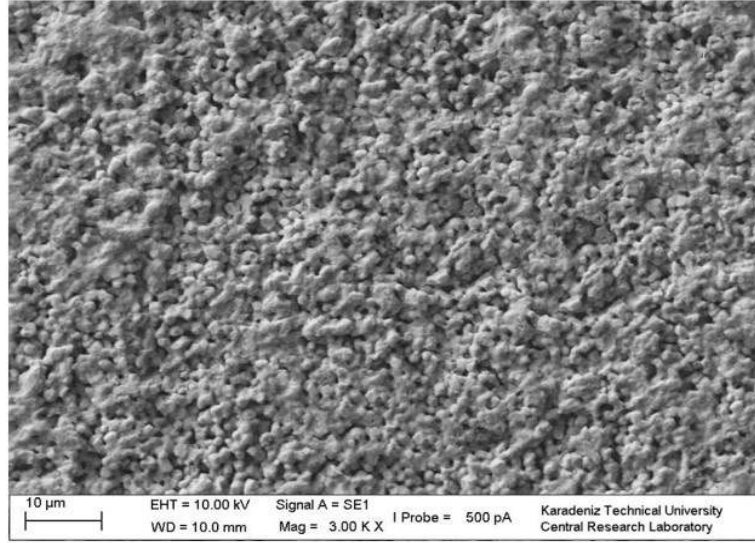
Elde edilen bağlı yoğunluk ve porozite değerlerinden görüleceği üzere, ürettiğimiz numunelerin porozite değerleri %12 ile %35 arasında geniş bir dağılıma sahiptir. Eğer sadece mekanik özellik bakımından bir inceleme yapacak olsaydık bu değerlerin yüksek olduğunu belirtebilirdi. Ancak biyomalzemelerde porozitenin yüksek olması mekanik özellikleri olumsuz yönde etkilese de biyolojik yönden fayda sağlamaktadır. İnsan

vücudunda kemiğin porozite değerini etkileyen cinsiyet, yaş, beslenme alışkanlıkları, boy, kilo ve başka birçok faktör bulunmaktadır. Hatta aynı kemikte bile porozite miktarı kademeli olarak değişmektedir. Örneğin, trabeküler kemikte porozite değeri %70-80'e kadar çıkarken, kortikal kemikte ise bu değer %2-4 civarındadır [27]. Bu nedenle bağıl yoğunluk ve porozite değerlerine bakarak ürettiğimiz numunelerde üstünlük açısından bir kıyaslama yapmak doğru değildir.

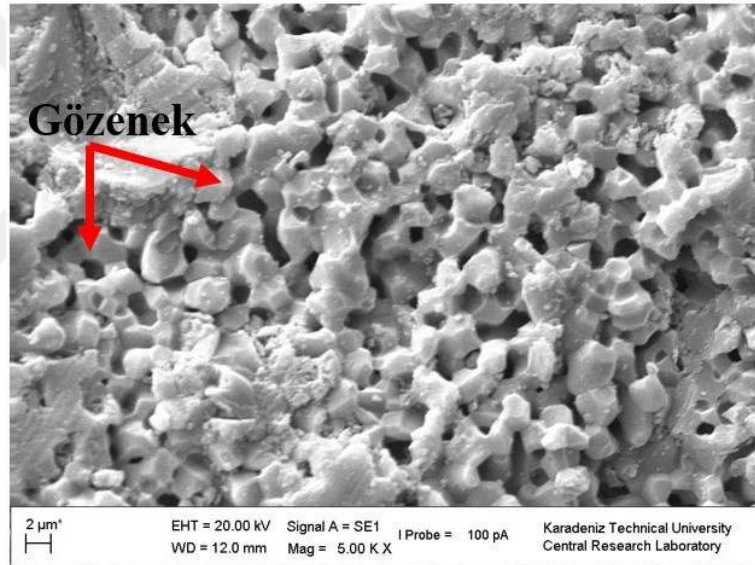
3.2. Mikroyapıların İncelenmesi

3.2.1. Takviyesiz Numunelerin Mikroyapı İncelemeleri

Üç farklı sinterleme sıcaklığında sinterlenen numunelerin mikroyapı fotoğrafları Şekil 29'da görülmektedir. Her üç sinterleme sıcaklığında da yapıda poroziteler mevcuttur. Ancak artan sinterleme sıcaklığı ile birlikte hidroksiapatit tozlarının birbirine daha iyi kaydığı ve mevcut porozitelerin daha etkili bir sinterleme ile kapandığı görülmektedir. 1100°C'de sinterlenen numunelerde hidroksiapatit partiküllerinin birbirinden bağımsız halde ve 1200°C ve 1300°C'de sinterlenen numunelere göre daha küçük taneli yapıda olduğu görülmektedir. Ancak artan sinterleme sıcaklığı bu tanelerde boyun oluşumuna ve tane irileşmesine yol açmıştır. Özellikle Şekil 29-c'de görüldüğü üzere, birbirleriyle temas halinde olan hidroksiapatit partikülleri sinterleme sırasında boyun oluşumunu gerçekleştirmiştir. Boyun oluşturan ve irileşen partiküller porozite incelemelerinde bahsedildiği üzere, daha düşük poroziteli numunelerin elde edilmesini sağlamıştır.



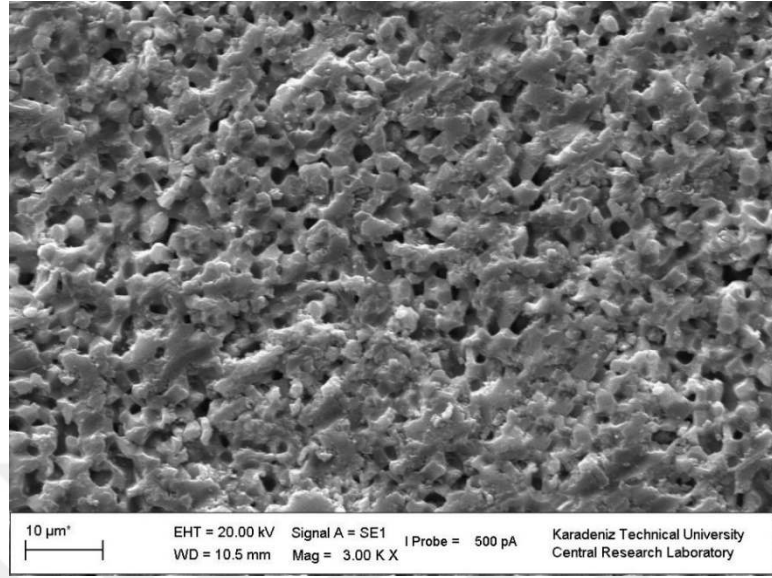
(a)



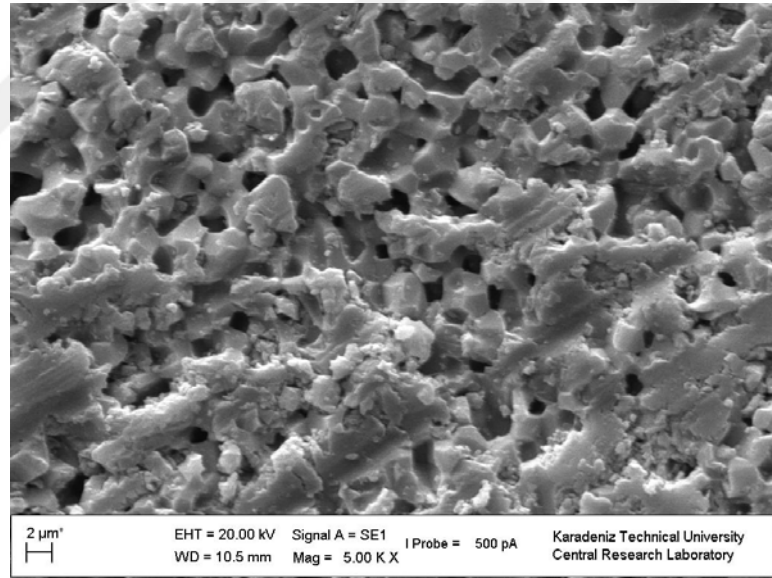
(a')

Şekil 29. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş hidroksiapatit numunelerin iç yapı görüntüleri (a-a') 1100°C, (b-b') 1200°C ve (c-c') 1300°C'de sinterlenmiş numune

Şekil 29'un devamı

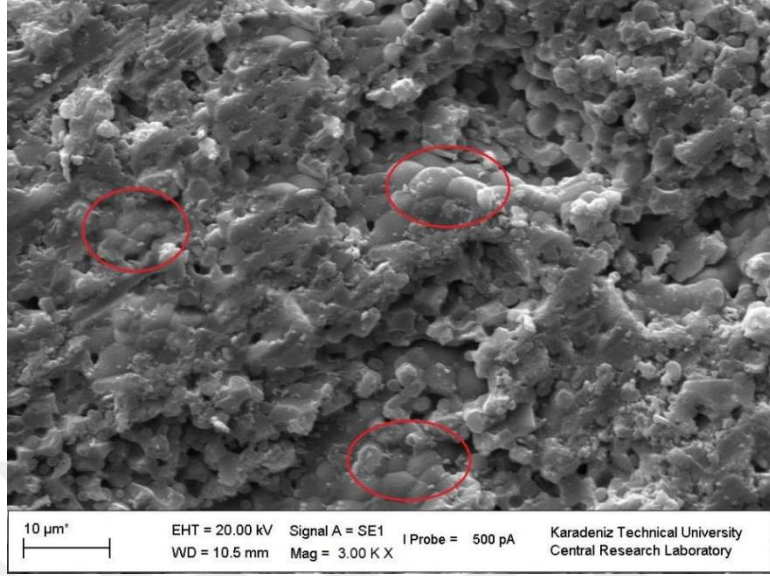


(b)

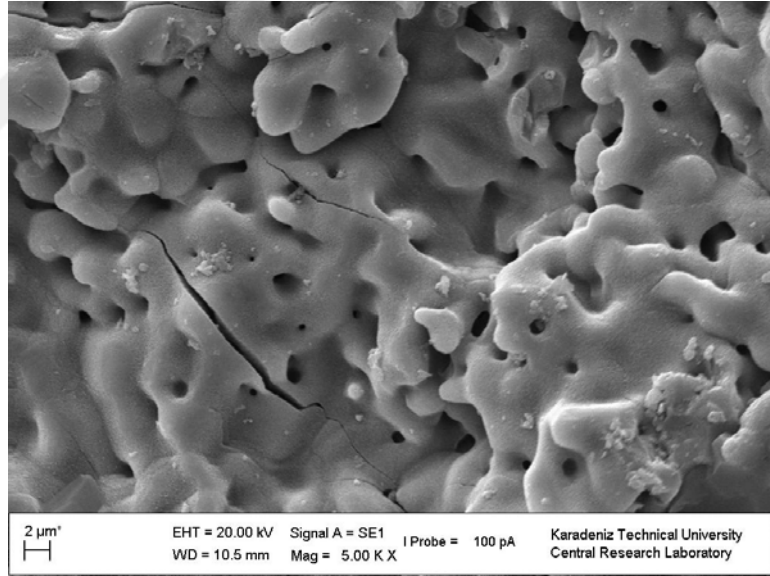


(b')

Şekil 29'un devamı



(c)

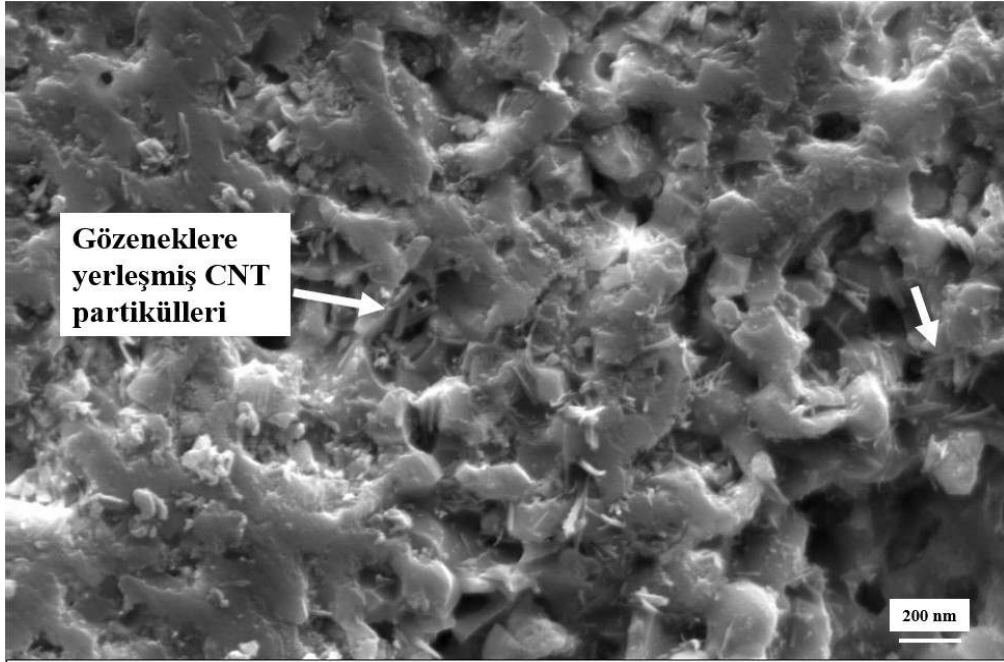


(c')

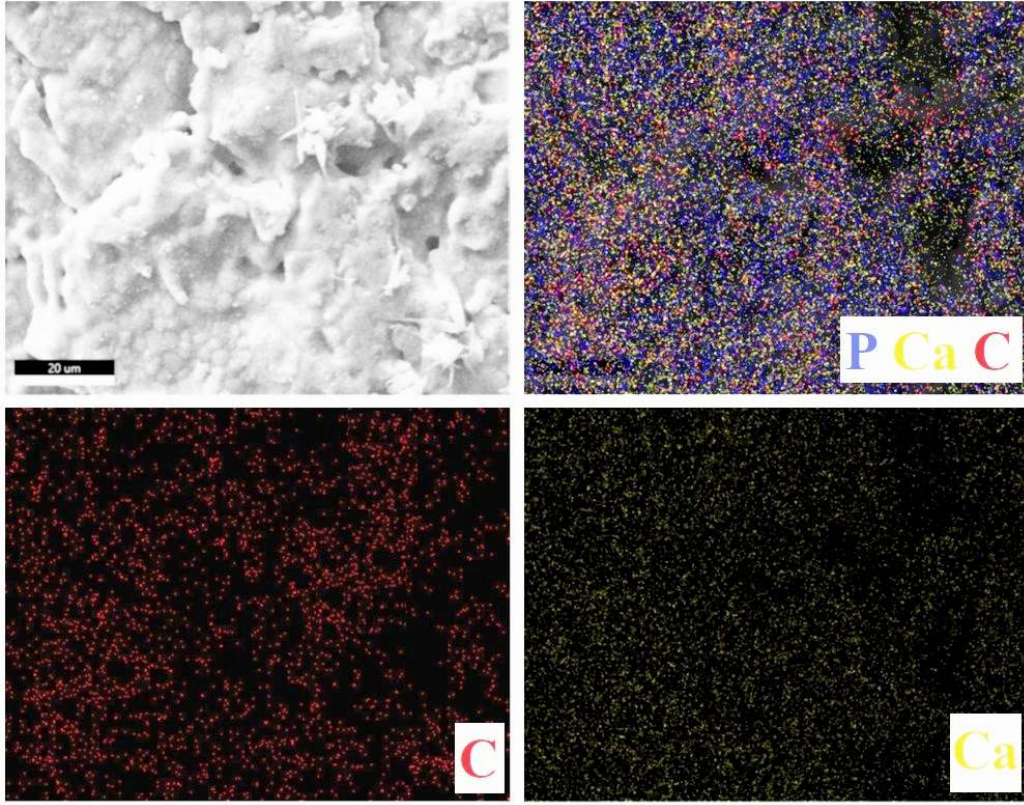
3.2.2. CNT Takviyeli Numunelerin Mikroyapı İncelemeleri

CNT takviyeli numunelerde, CNT partiküllerinin nano boyutlu olmasından dolayı yapıya nasıl dağıldıklarına dair net bir görüntü elde edilememiştir. Bu nedenle CNT partiküllerinin yapıya nasıl dağıldığını belirleyebilmek için elementel haritalama yapılmıştır. Ağırlıkça %0,5 CNT takviyeli 1200°C'de sinterlenmiş numuneye ait EDX

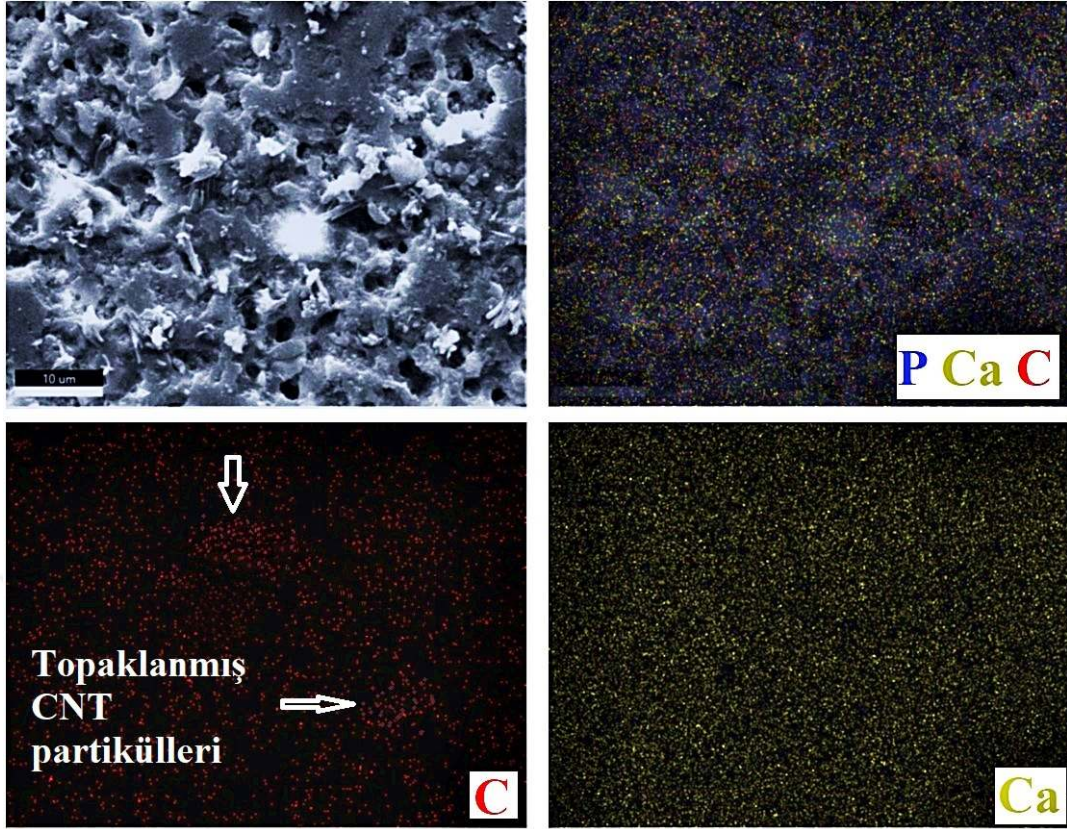
fotoğrafında, CNT kırmızı renkle gösterilmiştir ve görüldüğü üzere CNT partikülleri yapıya homojen olarak dağılmıştır (Şekil 31). %2 CNT içeren numunenin EDX fotoğrafında ise CNT partiküllerinin bölgesel olarak topaklandığı görülmektedir. CNT partikülleri nano boyutlu olmasından dolayı hidroksiapatit matris tozlarında ve kompozit yapı içerisinde mevcut olan gözeneklere yerleşmiştir. Gözeneklere yerleşen CNT partiküllerine ait iç yapı fotoğrafları Şekil 30'da verilmiştir. Ancak takviye miktarının %2 mertebesine çıkmasıyla Şekil 32'de görüldüğü üzere, CNT partiküllerinin bir kısmı yapıda topaklanmalara yol açmıştır.



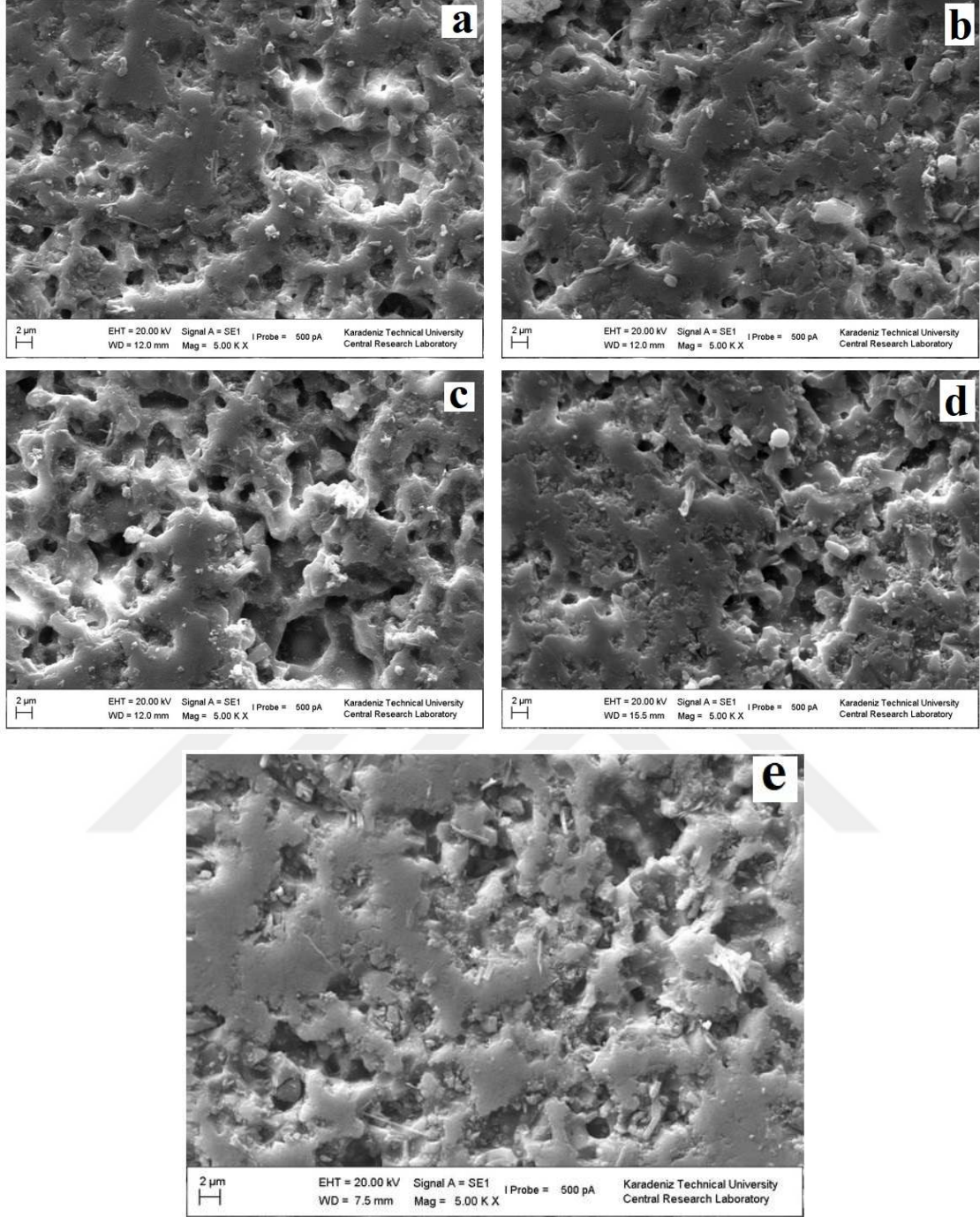
Şekil 30. % 0.5 CNT takviyeli numunede CNT partiküllerinin gözeneklere yerleşmesi



Şekil 31. 1200°C’de sinterlenmiş %0.5 CNT takviyeli numunenin elementel haritası



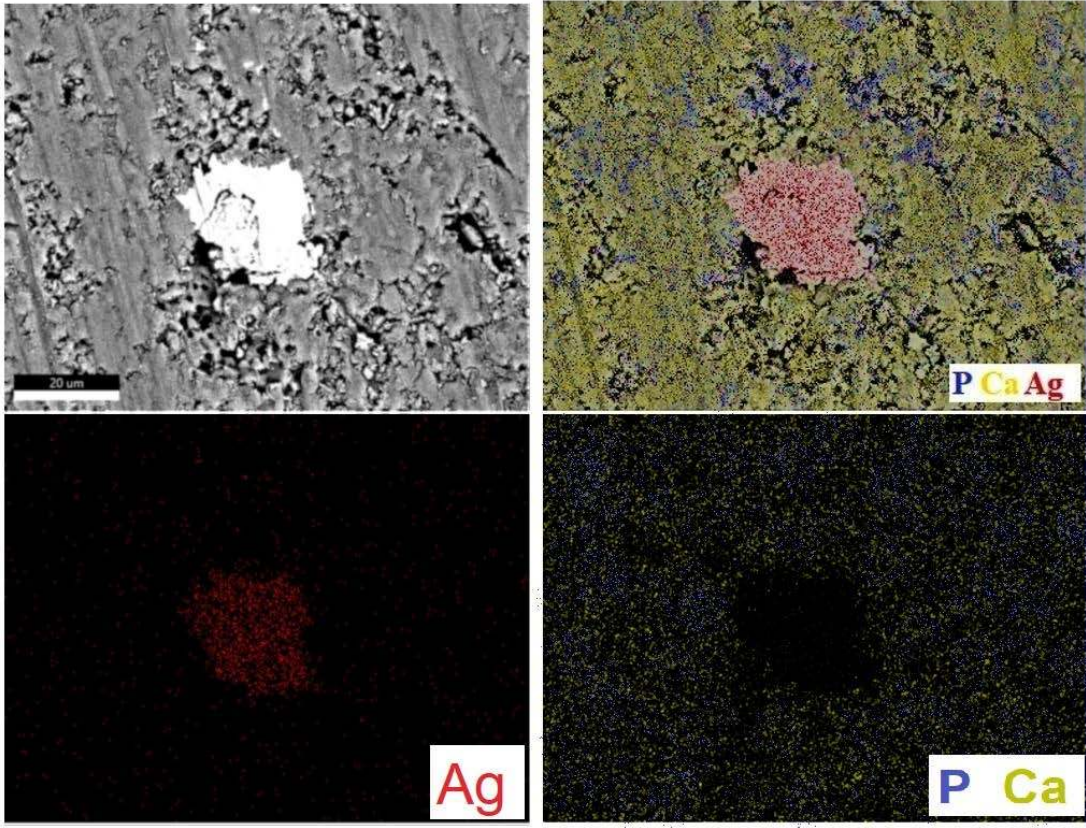
Şekil 32. 1200°C’de sinterlenmiş %2 CNT takviyeli numunenin elementel haritası



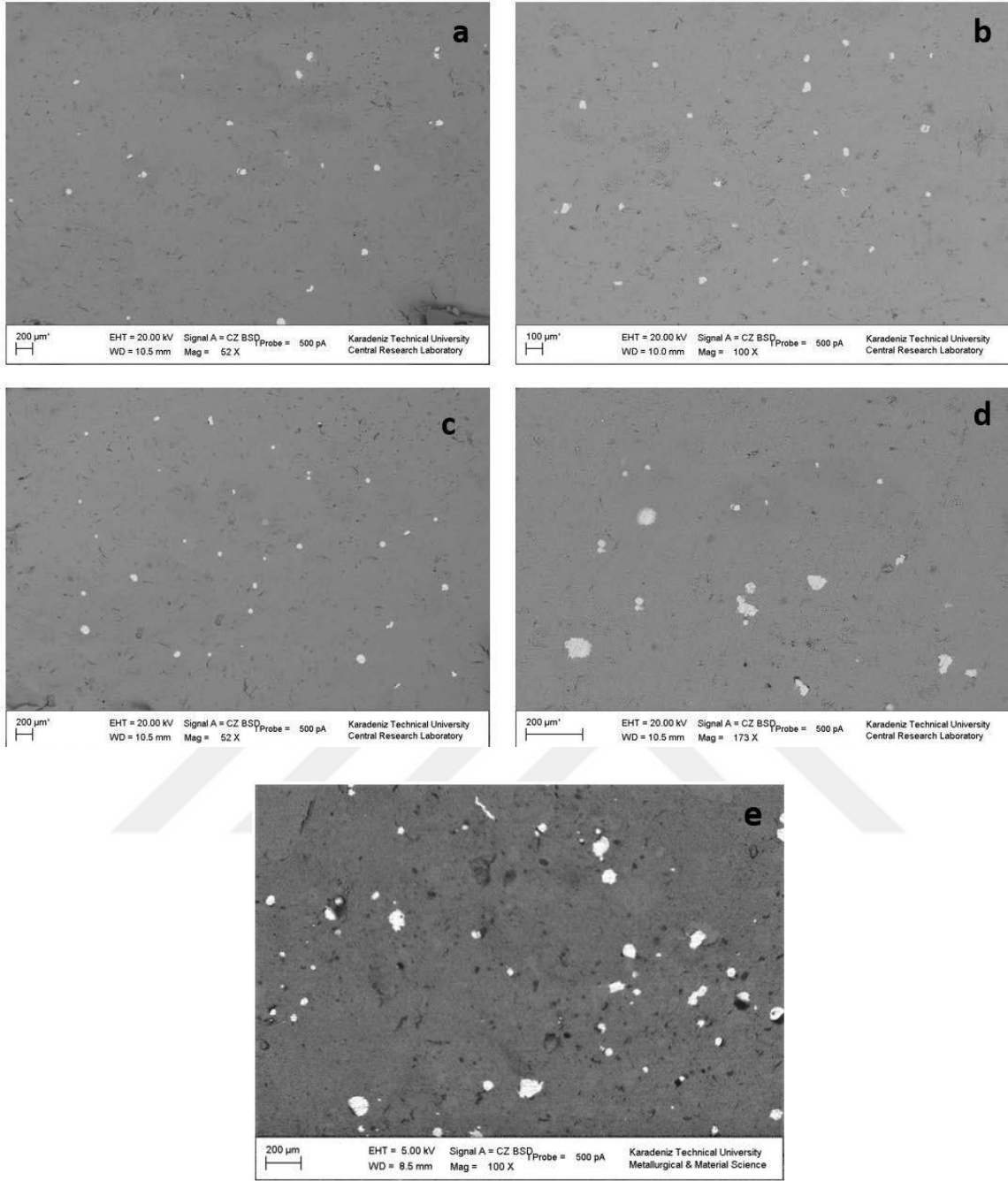
Şekil 33. 1200°C'de sinterlenmiş CNT takviyeli numunelerin genel mikroyapı görüntüsü 0.25, (b)0.5, (c) 0.75, (d) 1 ve (e) 2 CNT (% ağı.) içeren numune

3.2.3. Ag Takviyeli Numunelerin Mikroyapı İncelemeleri

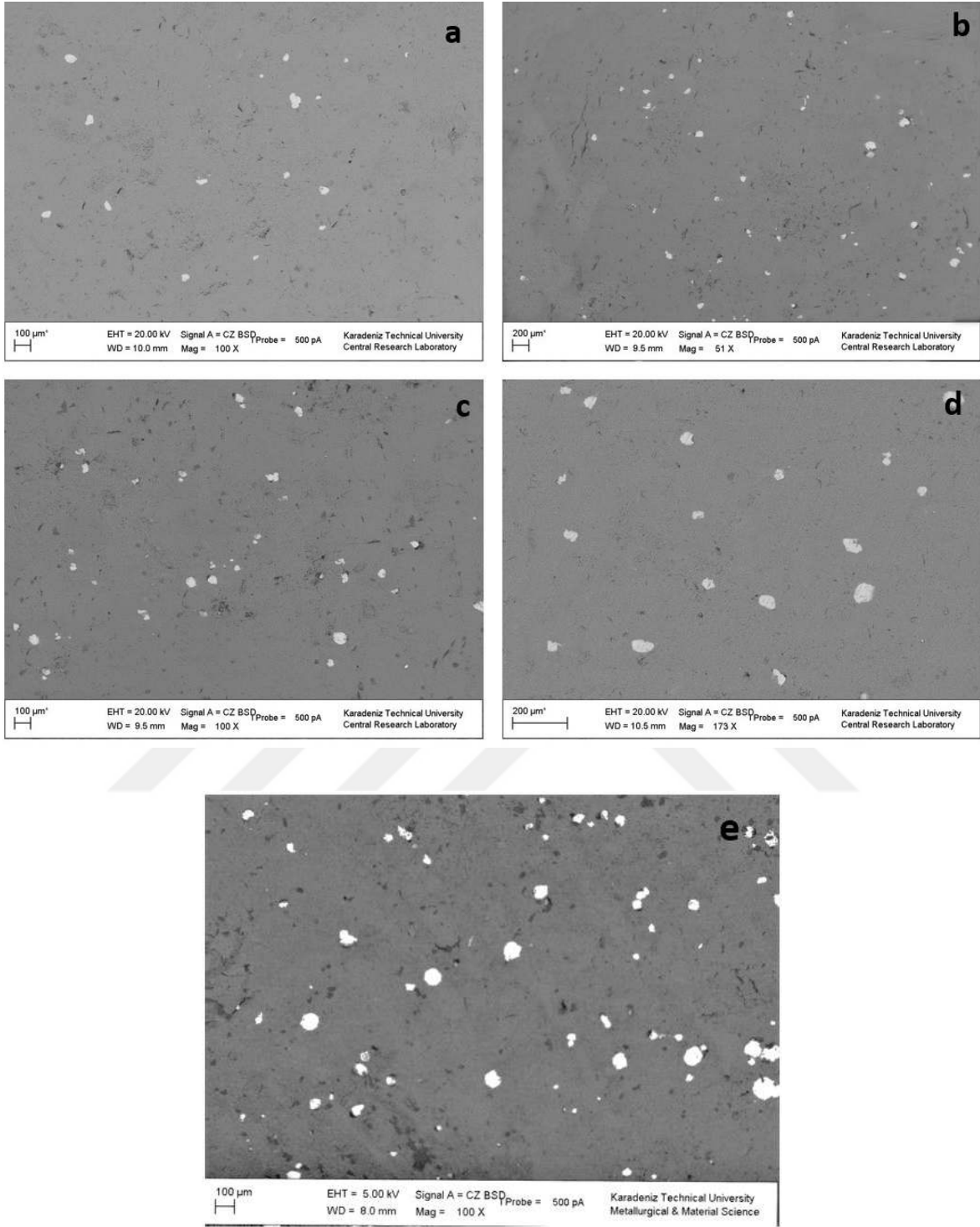
Gümüş takviyeli numunelere ait, gümüş partiküllerinin dağılımını gösteren mikroyapı fotoğrafları Şekil 35, 36 ve 37’de görülmektedir. Bu fotoğraflarda açık renkli olan alanlar gümüş partikülleri, koyu renkli alanlar ise hidroksiapatittir. Görüldüğü üzere gümüş partikülleri yapıya homojen olarak dağılmıştır. Gümüş takviyeli numunelere ait elementel haritalama (EDX) incelemesi Şekil 34’te görülmektedir. Elementel analizde hidroksiapatitte mevcut olan Ca ve P elementleri sırasıyla sarı ve mavi renkte görünmektedir. Gümüş ise kırmızı renkle belirtilmiştir. Ca ve P elementlerine ait renkler yani hidroksiapatiti tanımlayan renkler tüm yapıda mevcuttur. Ancak gümüş partikülleri ile hidroksiapatit arasında mekanik alaşımlama gerçekleşmediği için gümüş partikülleri ile hidroksiapatit birbirine tam olarak kaynamamıştır.



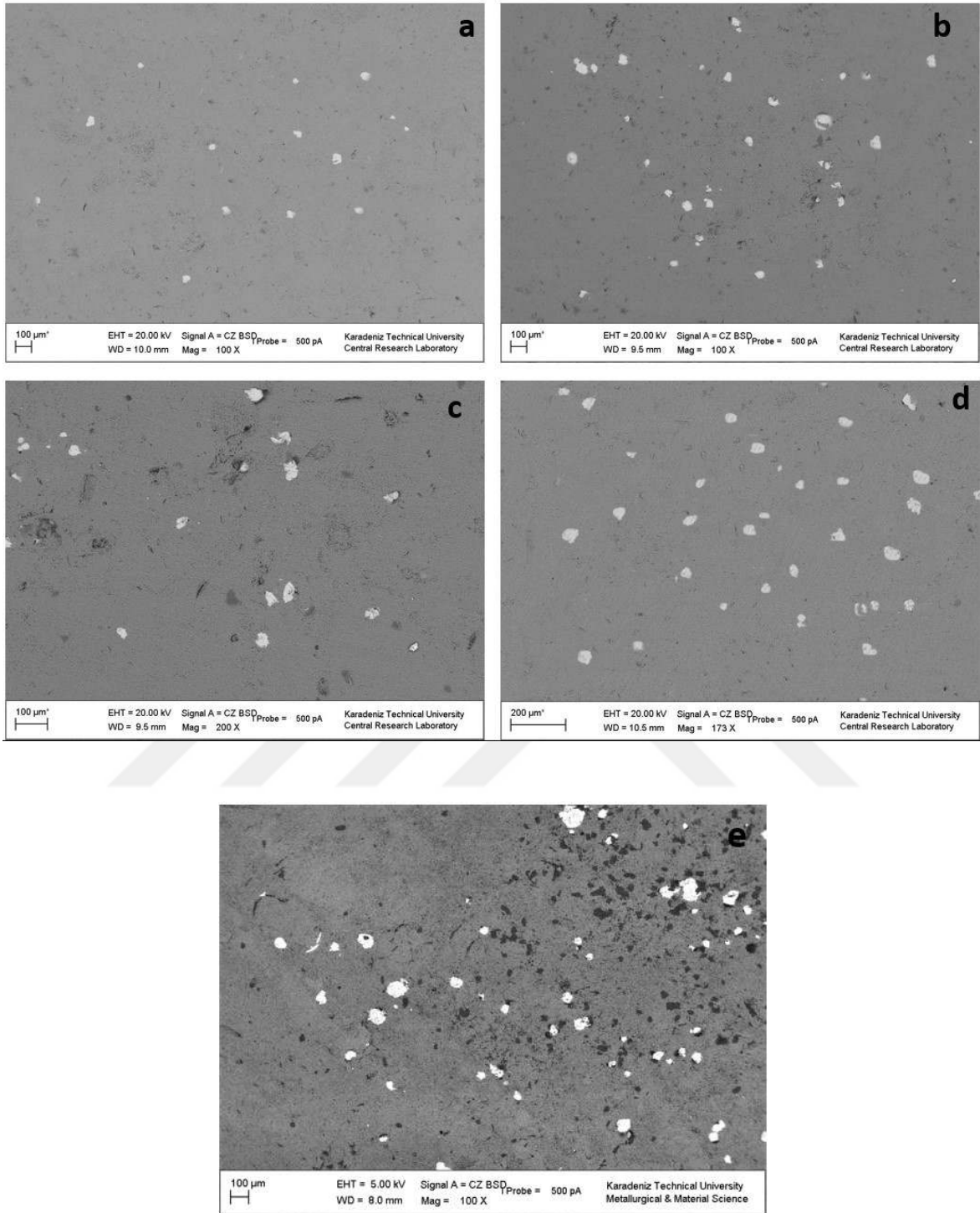
Şekil 34. % 1 Ag takviyeli 1200°C’de sinterlenen numuneye ait elementel haritalama (EDX) görüntüsü



Şekil 35. 1100°C’de sinterlenmiş Ag takviyeli numunelerin genel mikroyapı görüntüsü
(a) 0.25, (b) 0.5, (c) 0.75, (d) 1 ve (e) 2 Ag (% ağırlık) içeren numune

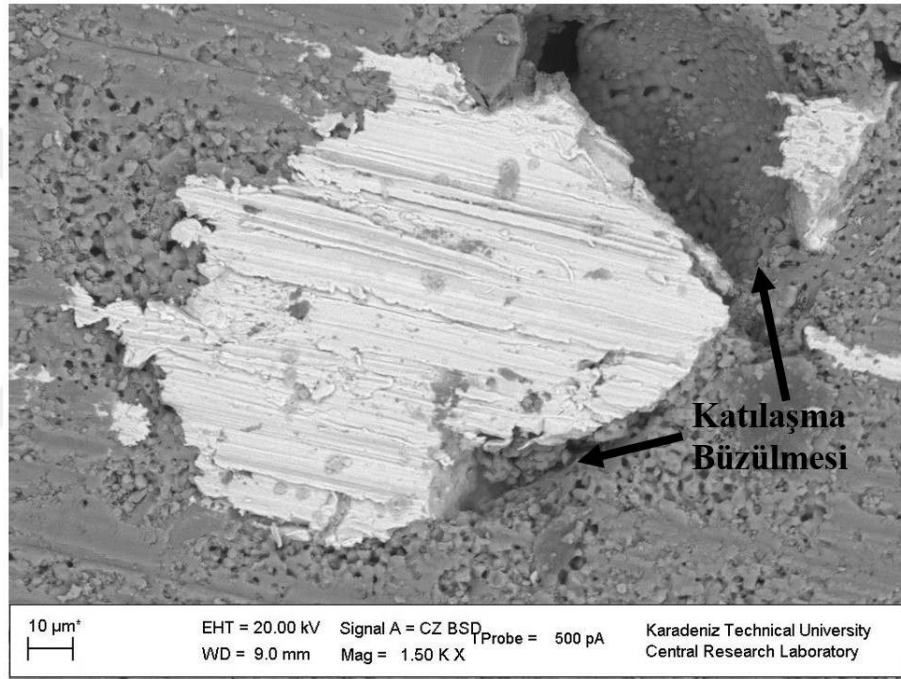


Şekil 36. 1200°C’de sinterlenmiş Ag takviyeli numunelerin genel mikroyapı görüntüsü
(a) 0.25, (b) 0.5, (c) 0.75, (d) 1 ve (e) 2 Ag (% ağı.) içeren numune



Şekil 37. 1300°C’de sinterlenmiş Ag takviyeli numunelerin genel mikroyapı görüntüsü
(a) 0.25, (b) 0.5, (c) 0.75, (d) 1 ve (e) 2 Ag (% ağı.) içeren numune

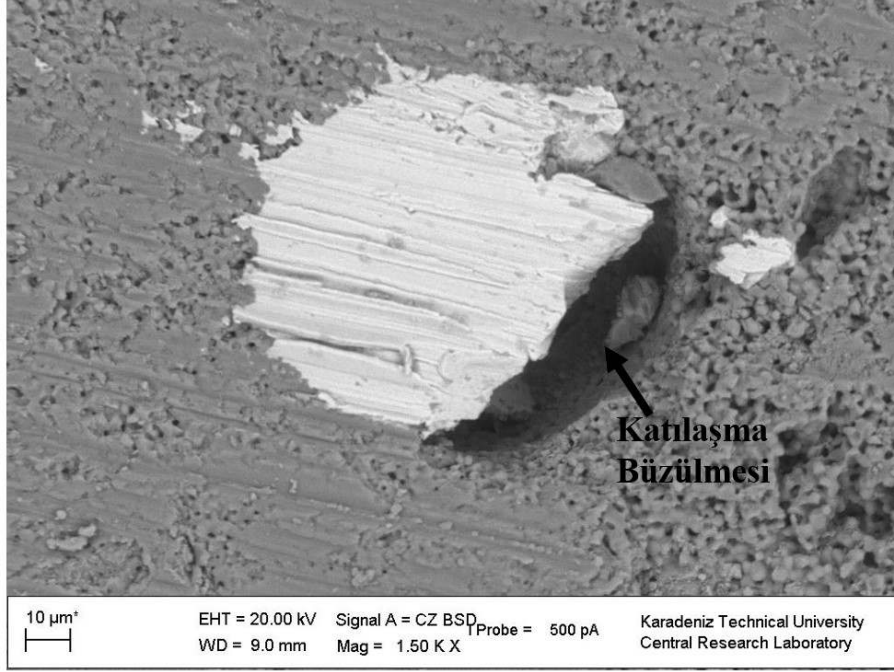
Yüksek büyütmelelerde yapılan incelemelerde, gümüş partiküllerinin etrafında boşlukların oluştuğu görülmektedir. Bu boşlukların oluşmasında en önemli sebep sinterleme işlemi sırasında gümüşün ergiyik hale geçmesi ve soğuma esnasında da katılaşma büzülmesinin meydana gelmesidir. Gümüşün ergime sıcaklığı olan 981°C, sinterleme sıcaklığımızın çok altındadır. Sinterleme esnasında eriyen gümüş fırında gerçekleştirilen soğuma işlemi sırasında büzülerek bu boşlukların oluşmasına neden olmaktadır. Bu durum sadece boşluk oluşumuna değil aynı zamanda hidroksiapatit ile gümüş arasında oluşan mekanik bağın zayıf kalmasına neden olmaktadır.



(a)

Şekil 38. Gümüş takviyeli numunelerde meydana gelen katılaşma büzülmesi
(a) 0.75 ve (b) 2 %(ağ.) gümüş içeren 1300°C’de sinterlenen numuneler

Şekil 38'in devamı



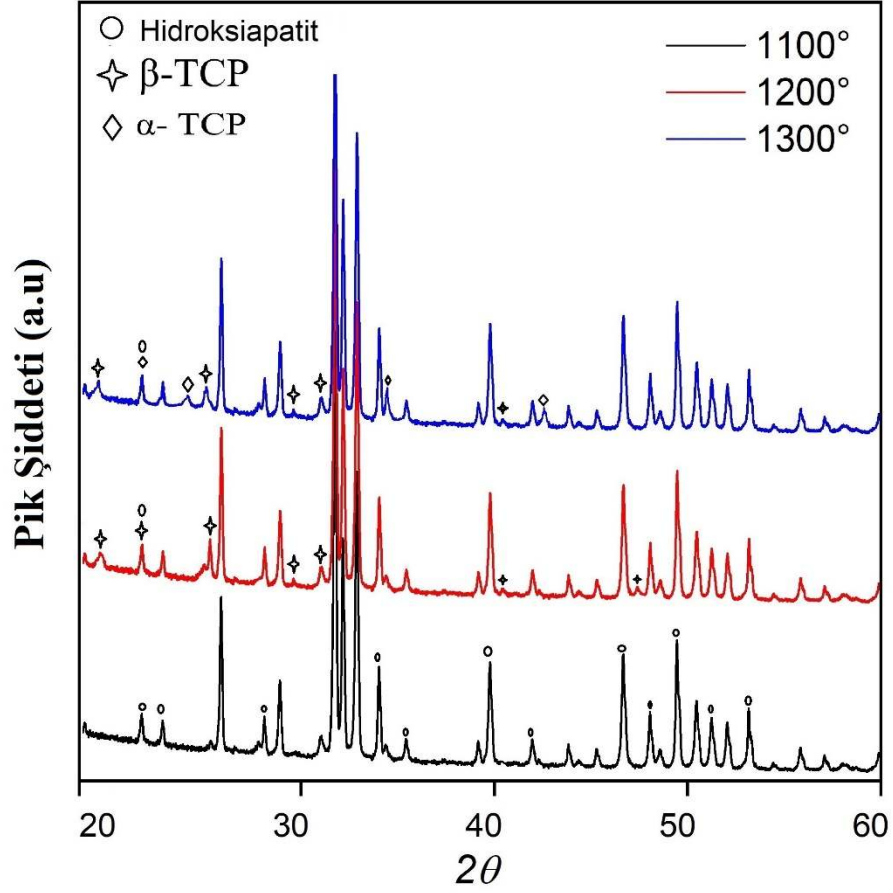
(b)

3.3. XRD Analiz Sonuçları

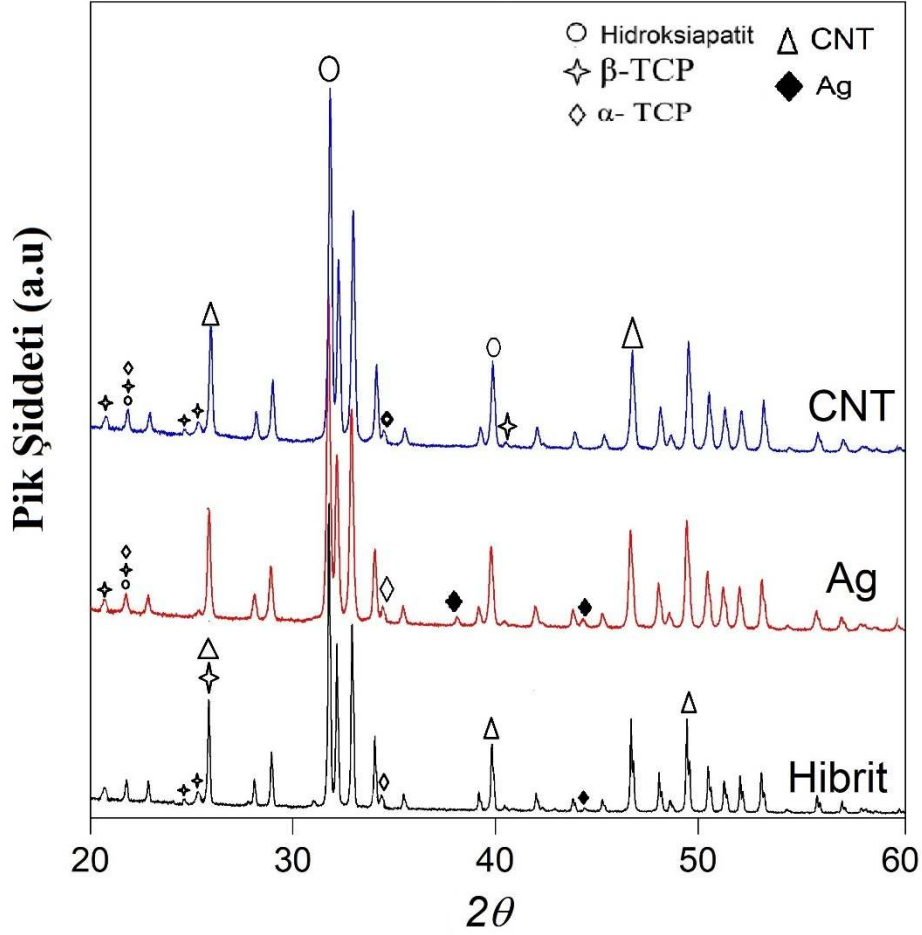
Hidroksiapatitin yüksek sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucunda, hidroksiapatit dekompozisyona uğrayarak TCP (Trikalsiyum fosfat) fazına dönüşmektedir. TCP fazında sıcaklığa bağlı olarak iki farklı formda bulunmaktadır. Nispeten düşük sıcaklıklarda görülen TCP formu β -TCP(<1200°C) ve daha yüksek sıcaklıklarda görülen formu α -TCP (1200-1450°C) şeklindedir [55,86]. Her iki fazında biyoyuymuluğu arttırdığı ancak mekanik özellikler bakımından farklı etkilerinin olduğu daha önce yapılan çalışmalarda belirtilmiştir[21,22,94].

Çalışma kapsamında üretmiş olduğumuz numunelerden öncelikle takviyesiz olan hidroksiapatitlerin 1100°C, 1200°C ve 1300°C sinterleme sıcaklıklarında meydana gelen faz dönüşümlerini incelemek gerekirse, 1100°C’de yapılan sinterleme işleminde faz dönüşümünün olmadığı ve yapının tamamen hidroksiapatitten oluştuğu görülmektedir (Şekil 39). Sinterleme sıcaklığı 1200°C’ye çıkartıldığında ise yapıda hidroksiapatitin yanında, β -TCP fazlarının da oluştuğu gözlenmiştir. 1300°C’de sinterlenen numunede ise TCP’nin iki formu da bulunmaktadır. CNT ve Ag takviyeli numunelerin sinterlenmesi

sonucunda da β -TCP ve α -TCP fazlarının olduğu Şekil 40'da görülmektedir. Bu fazların fiziksel ve mekanik özelliklere olan etkileri sertlik, kırılma tokluğu, gevreklik indeksi ve bası mukavemetlerinin incelenmesi kısmında tartışılacaktır.



Şekil 39. Farklı sinterleme sıcaklıklarına sahip hidroksiapatit numunelerin XRD analiz sonuçları



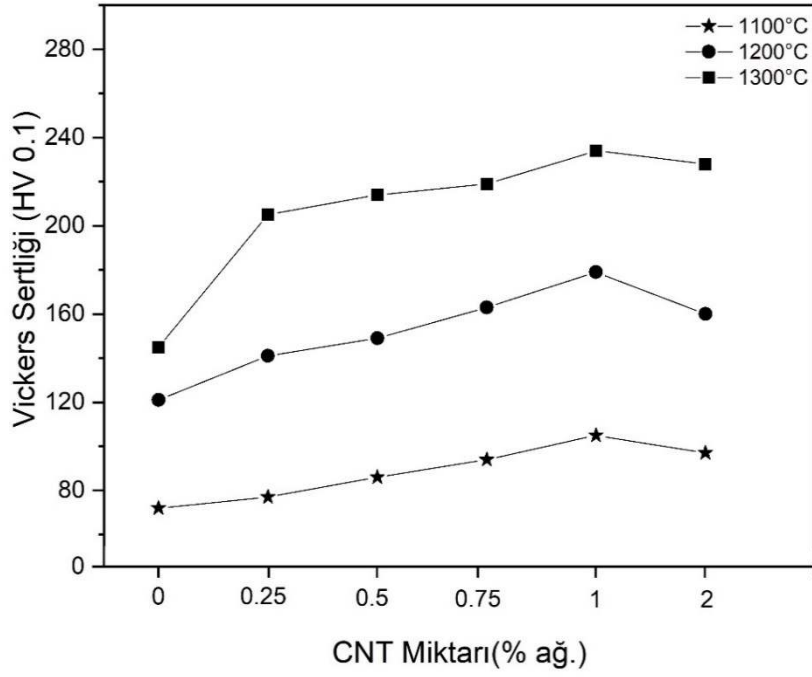
Şekil 40. 1300°C’de sinterlenen kompozit ve hibrit numunelerin XRD analizleri

3.4. Sertlik Değerleri

Farklı takviye türleri ve takviye miktarları içeren ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin mikrosertlik değerleri Şekil 41, Şekil 42 ve Şekil 43’te görülmektedir. CNT takviyeli numunelerde her üç sinterleme sıcaklığı için %1’e kadar artan takviye miktarı ile birlikte sertlik değerlerinde artış meydana geldiği görülmektedir. 1100°C’de sinterlenen numunelerde takviyesiz hidroksiapatit numunenin sertlik değeri 72 HV0.1 iken %1 takviyeli numunede 105 HV0.1 değerine yükselmiştir. Ancak takviye miktarı %2’ye çıktığında ise sertlik değerinde bir miktar azalma meydana gelmiş ve 97 HV0.1 değerine düşmüştür. Benzer şekilde 1200°C’de sinterlenen numunelerde takviyesiz numunenin sertlik değeri 121 HV0.1 iken %1 takviyeli numunede bu değer 179 HV0.1 değerine ulaşmıştır. Artan CNT miktarı ile sertlikte de artışın olması beklenen bir durumu çünkü

CNT'nin sertliği matris malzememize göre oldukça yüksektir ve karışım lar kuralına göre yapıda sert partikül miktarı arttıkça sertliğin doğrudan artması beklenen bir durumdur. CNT takviyeli numunelerde sertliğin artmasına neden olan bir diğer nedense CNT partiküllerinin hidroksiapatit matrisinde çözünen element gibi davranması ve katı çözelti sertleşmesine neden olmasıdır.

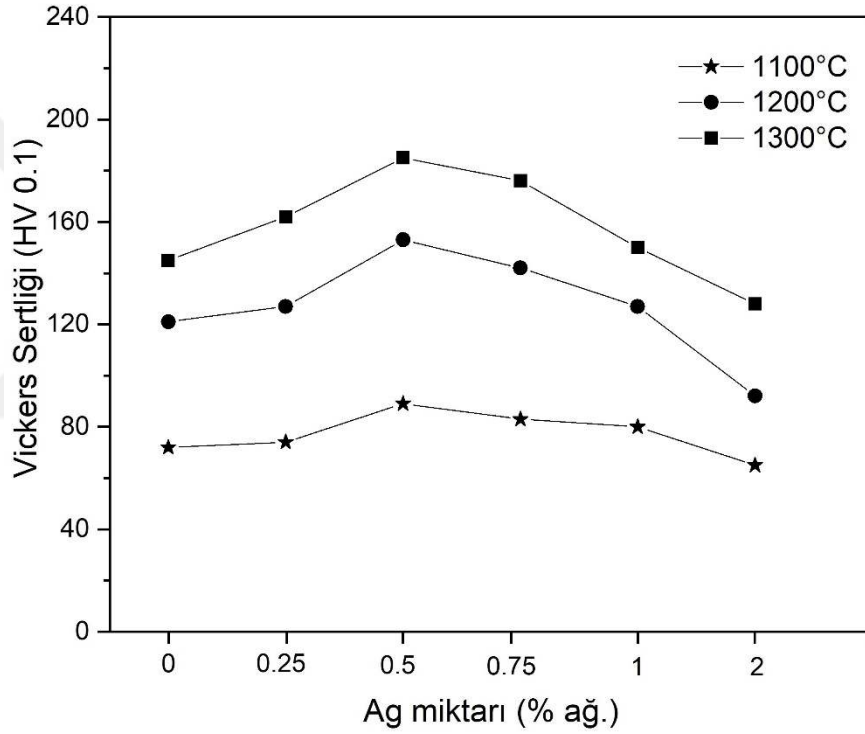
En yüksek sertlik değerlerine ise 1300°C'de sinterlenen numunelerde ulaşılmıştır. 1300 °C'de sinterlenen numunelerin sertlik değerlerini 1100°C'de sinterlenen numunelerle kıyaslırsak, sertlik değerlerinin tüm takviye türlerinde ve miktarlarında iki kat civarında arttığını söyleyebiliriz. Artan sinterleme sıcaklığıyla birlikte sertlikte meydana gelen bu artışın iki temel sebebi vardır. Bunlardan birincisi yoğunluk ve porozite incelemelerinde anlatıldığı üzere, sinterleme prosesinin daha verimli olarak gerçekleşmesi ve porozite miktarının azalmış olmasıdır. Ancak zellikle 1300°C'de sinterlenen numunelerde görülen sertlik artışının en önemli sebebi hidroksiapatitin β -TCP ve α -TCP'ye dönüşmesidir. β -TCP oldukça sert ve tok bir fazdır ve biyomalzemelere sertlik kazandırdığı daha önceki çalışmalarda belirtilmiştir. Dolayısıyla yüksek sıcaklıklarda oluş an β -TCP fazı kompozitin sertliğinin artmasına neden olmaktadır. 1300°C'de oluş an α -TCP ise β -TCP fazından daha sert ve gevrek bir fazdır[30,58]. Dolayısıyla bu sıcaklıklarda oluş an her iki fazda kompozitin sertliğini arttırmaktadır.



Şekil 41. CNT takviyeli numunelerde artan takviye miktarı ve sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak mikrosertlik değişimleri

Gümüş takviyeli numunelerin sertlik değerleri ağırlıkça %0.5 takviye miktarına kadar artmakta ve bu takviye miktarından sonra azalmaktadır. Öncelikle sertlikte meydana gelen artışın nedenini açıklamak gerekirse, yoğunluk ve porozite incelemelerinde belirtildiği üzere yine ağırlıkça %0.5 takviye miktarına kadar yapıya eklenen gümüş partikülleri yoğunluğun artmasına ve porozitenin azalmasına neden olmuştur. Porozitenin azalması neticesinde sertliğin artması beklenen bir durumdur. Ancak artan gümüş oranıyla birlikte hem porozitenin artması hem de gümüşün sertliğinin düşük olması kompozit numunelerimizde sertliğin azalmasına neden olmuştur. Gümüş miktarı ağırlıkça %2 oranına çıktığında ise sertlik değeri takviyesiz numunelerden bile daha düşük seviyeye gerilemiştir. 1100°C’de takviyesiz numunenin sertlik değeri 72 HV0.1 iken %2 takviyede bu değer 65 HV 0.1’e düşmüştür. Aynı şekilde 1200°C’de sinterlenen numunelerde bu değerler sırasıyla 127 HV0.1 ve 92 HV0.1 iken 1300°C’de sinterlenen numunelerde 145 HV0.1 ve 128 HV0.1 değerlerindedir. Yani gümüş partikül miktarının %2 değerine artması, hem porozitenin artması hem de gümüşün göreceli olarak yumuşak bir takviye fazı olmasından dolayı sertlik değerlerinin düşmesine neden olmuştur.

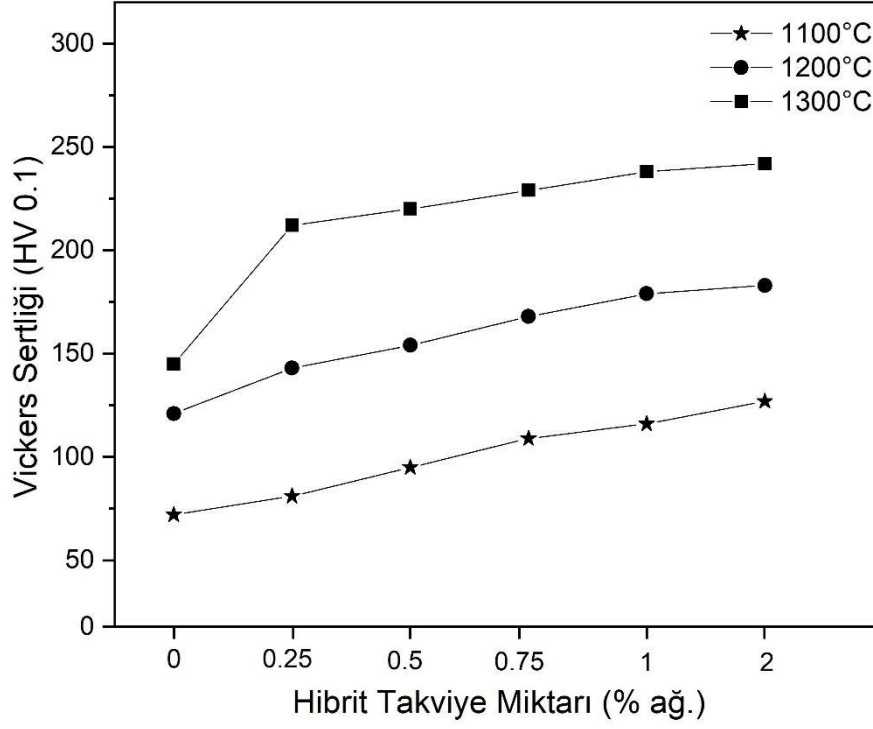
Her iki takviye türünü birbirleriyle kıyaslarsak, CNT takviyeli numunelerde sertlik değerlerinin Ag takviyeli numunelerden daha yüksek olduğu görülmektedir. CNT'nin kendi sertliğinin yüksek olması ve CNT partiküllerinin nano boyutta olması dolayısıyla bir katı çözelti sertleşmesi mekanizması ortaya koymasından kaynaklanmaktadır. CNT partikülleri hidroksiapatit partikülleri arasına ve poroz bölgelere yerleşerek malzemenin sertliğinin artmasına neden olmaktadır. Gümüşün ise hem kendi sertliğinin düşük olması hem de neden olduğu porozitelerden dolayı, gümüş takviyeli numunelerin sertlik değerleri CNT takviyeli numunelerden daha düşüktür.



Şekil 42. Ag takviyeli numunelerde artan takviye miktarı ve sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak mikrosertlik değişimleri

Hibrit numunelerde ise azalan poroziteye bağlı olarak sertlik değerlerinde sürekli bir artış meydana gelmiştir. Bu artış özellikle 1300°C'de sinterlenen hibrit numunede 1100°C ve 1200°C'de sinterlenen numunelere göre daha belirgindir. Hibrit numunelerde 1300°C'de sinterlenen numunelerde meydana gelen hidroksiapatitin β -TCP ve α -TCP'ye dönüşmesi sertliğin daha belirgin bir şekilde artmasına neden olmuştur. Ayrıca hibrit

numunelerde gümüşün neden olduğu katılaşma boşluklarına CNT partikülleri yerleşerek porozitenin azalmasına ve sertliğin artmasına neden olmuştur.



Şekil 43. Hibrit takviyeli numunelerde artan takviye miktarı ve sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak mikrosertlik değişimleri

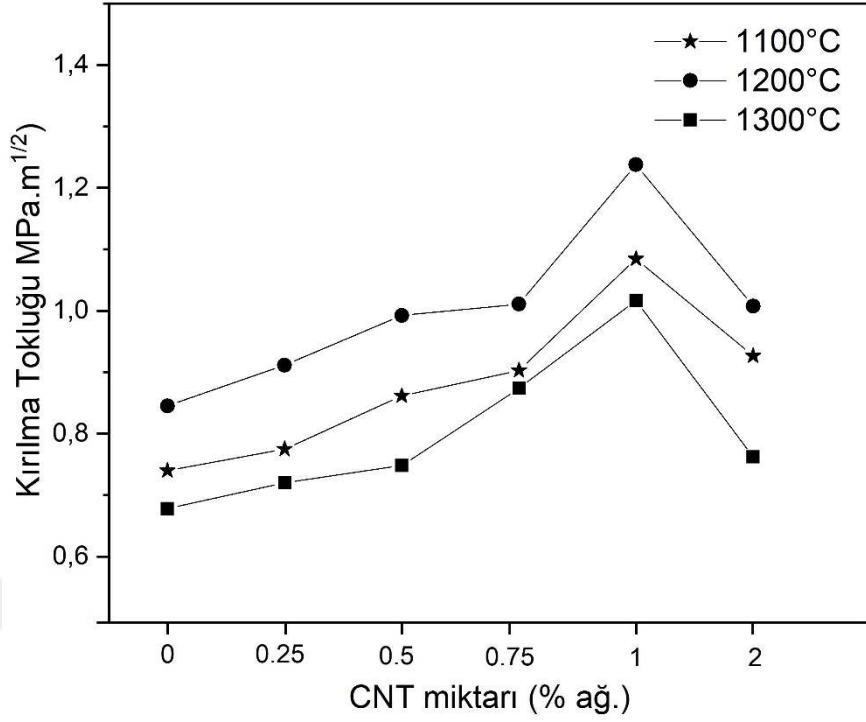
3.5. Kırılma Toklukları

Tablo 5’te, Antsis kırılma tokluğu hesaplamasında kullanılan deneysel veriler ve hesaplama sonuçları görülmektedir. Şekil 44, 45 ve 46’da da farklı takviye türleri, takviye miktarları ve sinterleme sıcaklıklarının kırılma tokluğuna etkisi görülmektedir.

Tablo 5. Kırılma tokluklarının hesaplanmasında kullanılan veriler ve kırılma tokluğu değerleri

		E(Gpa)	H(Gpa)	F(gf)	Çatlak Boyu(μm)	Kırılma Tokluğu ($\text{MPa.m}^{1/2}$)
1100°C	HAp	119	0,7	1000	43	0,74
	HA CNT 0.25	121	0,75	1000	41	0,77
	HA CNT 0.5	123	0,84	1000	37	0,84
	HA CNT 0.75	126	0,92	1000	35	0,90
	HA CNT 1	128	1,03	1000	30	1,08
	HA CNT 2	137	0,95	1000	35	0,93
	HA Ag 0.25	118,9	0,72	1000	40	0,81
	HA Ag 0.5	118,83	0,87	1000	36	0,87
	HA Ag 0.75	118,75	0,81	1000	32	1,07
	HA Ag1	118,66	0,78	1000	27	1,41
	HA Ag2	118,32	0,63	1000	32	1,21
	Hibrit 0.25	120	0,79	1000	40	0,78
	Hibrit 0.5	121	0,93	1000	36	0,85
	Hibrit 0.75	122	1,07	1000	31	0,99
	Hibrit 1	123	1,13	1000	27	1,19
	Hibrit 2	124	1,24	1000	28	1,08
1200°C	HAp	119	1,187	1000	33	0,85
	HA CNT 0.25	121	1,383	1000	30	0,91
	HA CNT 0.5	123	1,461	1000	28	0,99
	HA CNT 0.75	126	1,599	1000	27	1,01
	HA CNT 1	128	1,755	1000	23	1,24
	HA CNT 2	137	1,569	1000	28	1,01
	HA Ag 0.25	118,9	1,245	1000	30	0,95
	HA Ag 0.5	118,83	1,5	1000	24	1,21
	HA Ag 0.75	118,75	1,393	1000	22	1,43
	HA Ag1	118,66	1,245	1000	22	1,51
	HA Ag2	118,32	0,902	1000	27	1,31
	Hibrit 0.25	120	1,4	1000	29,5	0,92
	Hibrit 0.5	121	1,51	1000	26	1,08
	Hibrit 0.75	122	1,64	1000	23	1,25
	Hibrit 1	123	1,75	1000	21	1,39
	Hibrit 2	124	1,6	1000	24	1,20
1300°C	HAp	119	1,42	1000	36	0,68
	HA CNT 0.25	121	2,01	1000	31	0,72
	HA CNT 0.5	123	2,09	1000	30	0,75
	HA CNT 0.75	126	2,14	1000	27	0,87
	HA CNT 1	128	2,29	1000	24	1,02
	HA CNT 2	137	2,23	1000	30	0,76
	HA Ag 0.25	118,9	0,72	1000	40	0,77
	HA Ag 0.5	118,83	0,87	1000	36	0,83
	HA Ag 0.75	118,75	0,81	1000	32	1,00
	HA Ag1	118,66	0,78	1000	27	1,15
	HA Ag2	118,32	0,63	1000	32	1,05
	Hibrit 0.25	120	2,08	1000	31	0,70
	Hibrit 0.5	121	2,15	1000	30	0,73
	Hibrit 0.75	122	2,24	1000	28	0,80
	Hibrit 1	123	2,33	1000	28	0,78
	Hibrit 2	124	2,37	1000	30	0,70

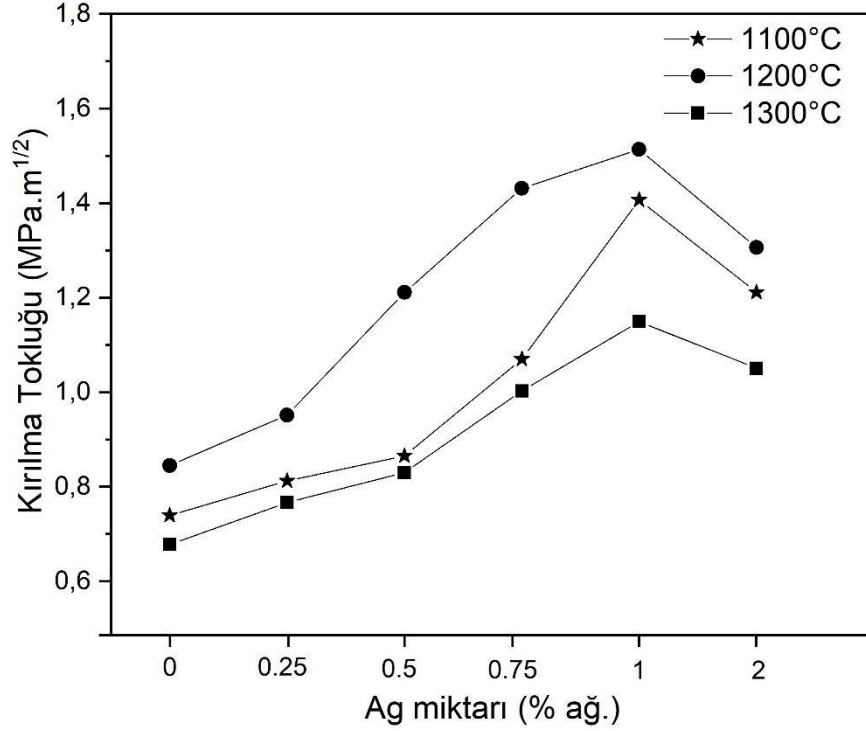
Öncelikle takviye miktarının etkisini incelemek gerekirse, CNT takviyeli numunelerde her üç sinterleme sıcaklığı için %1'lik takviye miktarına kadar artış meydana gelmiştir. Takviye miktarı % 2 değerine arttırıldığında ise kırılma toklukları bir miktar azalmıştır. Daha önce yapılan çalışmalarda CNT takviyesinin, kırılma tokluğunu önemli derecede iyileştirdiği belirtilmiştir. Ancak bu çalışmalarda kırılma tokluğunun sadece CNT miktarındaki artışa bağlı olmadığı bunun yanında takviye partiküllerinin dağılımına, CNT'te bulunan (-COOH) fonksiyonel grupları ile Ca^{+2} iyonlarının etkileşimine ve bu etkileşimin Van der Waals bağlarında meydana getirdiği bozulmalara ve hidroksil gruplarıyla CNT arasında meydana gelen bağlardan da etkilendiği belirtilmiştir[95,96]. Ağırlıkça %1'lik değere kadar olan CNT takviyeli numunelerde, diğer yapılan çalışmalarda da belirtilen CNT'nin kırılma tokluğunu arttırıcı etkisi görülmüştür. Bu numunelerde CNT partikülleri yapıya homojen olarak dağılmış ve hidroksiapatit matris tozları arasında mevcut olan poroz bölgelere yerleşerek kırılma tokluğunun artmasına neden olmuştur. Ancak takviye miktarı %2 değerine ulaştığında ise CNT partiküllerinin yapıda neden olduğu topaklanma kırılma tokluğu değerinde düşüşe neden olmuştur. CNT takviyeli numunelere ait grafik incelendiğinde en yüksek kırılma tokluğunun 1200°C'de sinterlenen %1 takviyeli numunede, en düşük değer ise 1300°C'de sinterlenen numunede elde edildiği görülmektedir. Literatürde yapılan çalışmaların birçoğunda hidroksiapatit matrisli biyomalzemelerin kırılma tokluk değerleri 1 MPa.m^{1/2} değerinin altında belirtilmiştir. Bu çalışmada ürettiğimiz 1200°C'de sinterlenen numunelerde elde edilen kırılma tokluğu değerleri, literatürde daha önce yapılmış çalışmalarda elde edilen ortalama 1 MPa.m^{1/2} değerine yakındır[2,13,50,53,87,97].



Şekil 44. CNT takviyeli numunelerde artan takviye miktarı ve sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak kırılma tokluğu değerleri

Gümüş takviyeli numunelerde de CNT takviyeli numunelere benzer şekilde artan takviye miktarı ile birlikte kırılma tokluğu değerleri artmış, %2 takviye içeren numunelerde ise bir miktar azalmıştır. Yoğunluk ve porozite incelemelerinde ağırlıkça % 0.5 takviye miktarından sonra yapıda porozitelerin arttığı belirtilmişti. Artan porozite miktarına bağlı olarak kırılma tokluğunda bir azalma olması beklenmekteydi. Ancak gümüşün sahip olduğu mekanik özellikler, porozitenin sebep olması beklenen olumsuz etkileri bir miktar tolere etmiş ve kırılma tokluğunun artmasına neden olmuştur. Bunun nedeni gümüşün sünek özellikli bir metal olması ve test esnasında numunenin maruz kaldığı gerilmeyi matris malzemeye ulaşmadan önce plastik deformasyona uğrayarak absorbe etmesidir. Daha önce yapılan çalışmalarda gümüş takviyeli seramiklerde, gümüşün yumuşak özellikte olmasından dolayı, matris malzemenin kırılma yüzey enerjisini arttırdığı belirtilmiştir[1,17,66]. Hidroksiapatit, seramik yapılı olmasından dolayı gevrek ve kırılgan olmasına rağmen yapıya homojen olarak dağılan gümüş partikülleri uygulanan gerilimi dağıtarak kırılma tokluğunu arttırmıştır. Kırılma tokluğunu arttıran bir diğer nedende, elmas batıcı uç numune üzerinde çatlak oluşturmak için yük altında numuneye

uygulandığında, gümüş partiküllerinin çatlak oluşumunu ve ilerlemesini geciktirmesidir[23]. Gümüş takviyeli numunelerde en yüksek kırılma tokluğu değerinin 1200°C’de sinterlenen ağırlıkça %1 takviye içeren numunede, en düşük değerin ise 1300°C’de sinterlenen % 0.25 takviyeli numunede elde edildiği ve bu değerlerin sırasıyla 1.51 MPa.m^{1/2} ve 0.72 MPa.m^{1/2} olduğu görülmektedir.

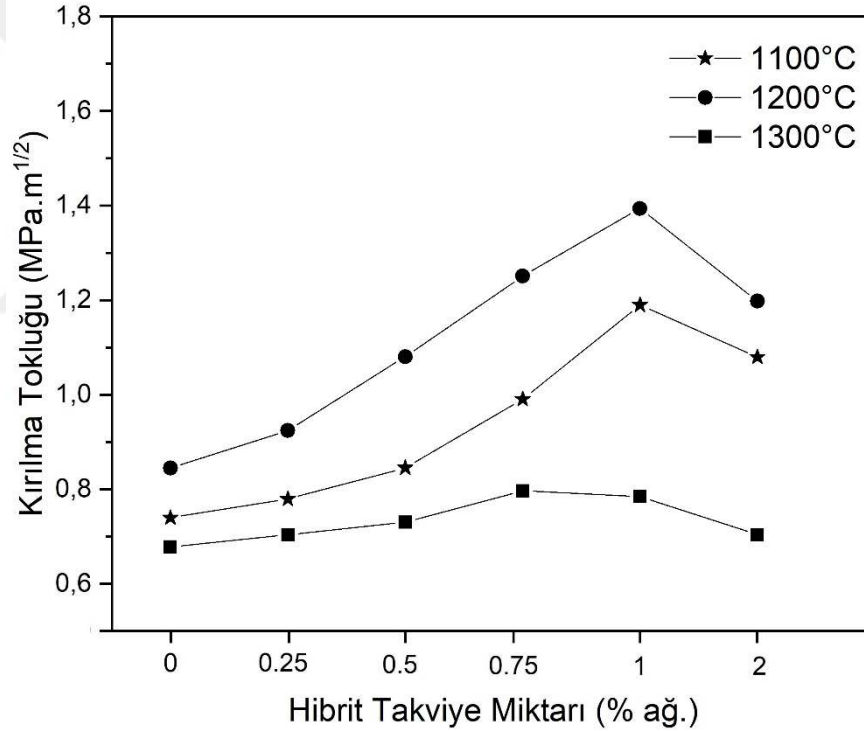


Şekil 45. Ag takviyeli numunelerde artan takviye miktarı ve sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak kırılma tokluğu değerleri

Hibrit takviyeli numunelerde ise kırılma tokluğu değerlerinin CNT takviyeli numunelerden bir miktar daha fazla, gümüş takviyeli numunelere göre bir miktar düşük olduğu görülmektedir. Bu durum doğrudan karışımlar kuralıyla açıklanabilmektedir. Tablo 3.1’de görüldüğü ve yukarıda anlatıldığı üzere gümüş takviyenin kırılma tokluğunu iyileştirmede daha etkili olduğu aşikardır. Dolayısıyla aynı toplam takviye miktarına sahip olmalarına rağmen hibrit numuneler ile gümüş takviyeli numunelerde mevcut olan gümüş miktarları aynı değildir. Uygulanan gerilmeyi dağıtarak kırılma tokluğunu arttıran gümüş

partiküllerinin yapıda daha az olması neticesinde hibrit takviyeli numunelerde kırılma tokluğunun daha az olması beklenen bir durumdur.

Sinterleme sıcaklıklarının kırılma tokluğuna etkisini incelemek gerekirse, tüm takviye türleri için en iyi kırılma tokluğu değerlerinin 1200°C’de sinterlenen numunelerde, en düşük değerlerin de 1300°C’de sinterlenen numunelerde elde edildiği görülmektedir. Özellikle hibrit takviyeli numunelerde 1300°C’de kırılma tokluğu değerlerinin daha belirgin bir şekilde azaldığı görülmektedir. 1200°C’de oluşmaya başlayan β -TCP fazı daha önce yapılan çalışmalarda da belirtildiği üzere malzemenin tokluğunu arttırmaktadır. 1300°C’de oluşan α -TCP fazı ise gevrek yapıya bir faz olduğu için kırılma tokluğunun azalmasına neden olmuştur.



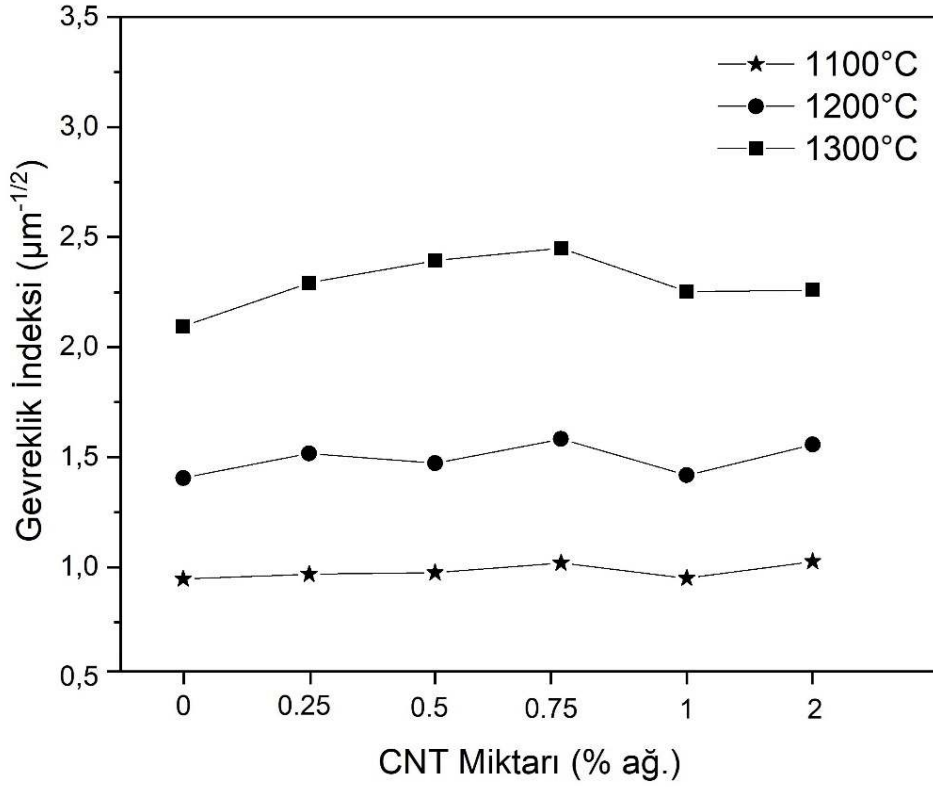
Şekil 46. Hibrit takviyeli numunelerde artan takviye miktarı ve sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak kırılma tokluğu değerleri

3.6. Gevreklik İndeksi

Seramik malzemelerin nihai ürün haline dönüştürülmesinde karşılaşılan en büyük sorun, seramiklerin gevrek yapıya malzemeler olmalarından dolayı şekillendirme esnasında

kırılmalarıdır. Bu nedenle seramiklerin üretimi genellikle daha az talaş kaldırma ve işleme gerekliliği olan slip döküm veya toz metalürjisi yöntemleriyle yapılmaktadır. Seramik malzemelerin şekillendirilebilirliğini sayısal olarak tanımlamada kullanılan “gevreklik indeksi” kavramı, malzeme sertliğinin kırılma tokluğuna bölünmesiyle elde edilmektedir ve malzemede herhangi bir kırılma veya çatlama olmadan plastik deforme edilebilme kabiliyetini ifade etmektedir. Seramik malzemelerin diş ve kemik implantı olarak kullanılabilmesi için hastaya uygulamadan önce talaş kaldırma işlemi yapmak gerekmektedir çünkü bu malzemeler genel hatlarıyla şekillendirilmiş olup cerrahi uygulama esnasında boyutsal ve şekilsel müdahale gerektirmektedir. Bu nedenle seramik esaslı diş ve kemik implantlarının bir miktar şekillendirilebilirlik özelliğine sahip olması gerekmektedir. Boccaccini yaptığı çalışmada, diş ve kemik implantlarının gevreklik indeksi değerinin $4.3\mu\text{m}^{-1/2}$ ’den küçük olması gerektiğini belirtmiştir[98]. Bu değerden daha büyük gevreklik indekslerine sahip malzemelerde işlenebilirliğin kötü olduğunu, çatlak ve kırılmaların meydana geldiğini yaptığı çalışma sonucunda ortaya koymuştur. Şekil 47, Şekil 48 ve Şekil 49’da üretmiş olduğumuz numunelerin gevreklik indeks değerleri görülmektedir.

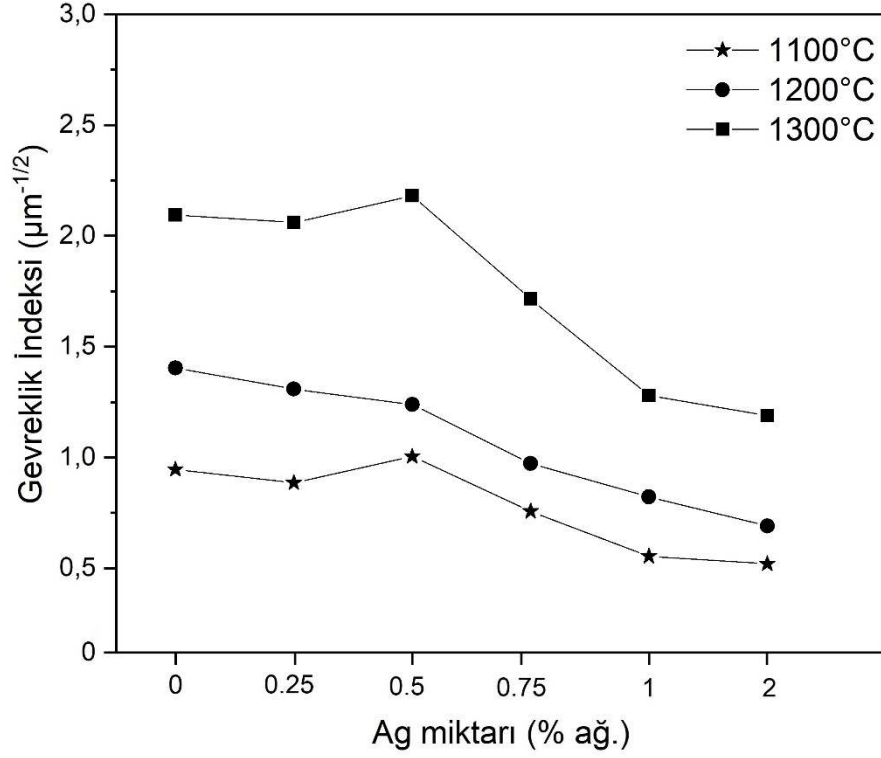
CNT takviyeli numunelerde gevreklik indeks değerlerinin takviye miktarı ile çok fazla değişmediği görülmektedir. 1100°C ’de sinterlenen numunelerde ortalama $0.98\mu\text{m}^{-1/2}$ olan gevreklik indeksi değeri, 1200°C ’de sinterlenen numunelerde $1.5\mu\text{m}^{-1/2}$ ’e yükselmiş ve en yüksek değerine 1300°C ’de gerçekleştirilen sinterleme işleminde ulaşmıştır. Yani artan sinterleme sıcaklığı ile birlikte numunelerin gevrekliğinde artış meydana gelmiştir. Her üç sinterleme sıcaklığı için elde edilen gevreklik indeks değerleri Boccaccini’nin belirtmiş olduğu kritik değer olan $4.3\mu\text{m}^{-1/2}$ ’den küçüktür yani üretmiş olduğumuz CNT takviyeli numunelerin implant malzeme olarak kullanılmasında, işlenebilirlik açısından bir sakınca yoktur[63,98].



Şekil 47. CNT takviyeli numunelerde artan takviye miktarı ve sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak kırılma tokluğu değerleri

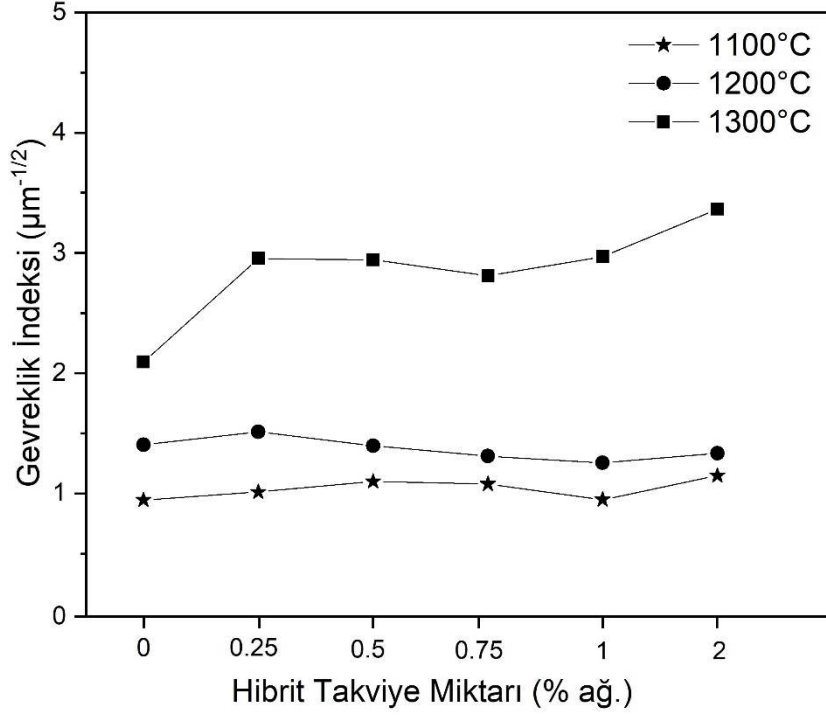
Gümüş partikül takviyeli numunelerde ise artan gümüş miktarı ile birlikte gevreklik indeksi değerinin azaldığı görülmektedir. Yani artan gümüş miktarı ile birlikte malzeme süneklik kazanmıştır. En düşük gevreklik indeksi değeri yani en fazla şekillendirilebilirlik kabiliyeti 1100°C’de sinterlenen ağırlıkça %2 gümüş içeren numunede elde edilmiştir ve gevreklik indeksi $0.52\mu\text{m}^{-1/2}$ değerindedir. Gümüş partikül takviyeli numuneler için en yüksek gevreklik indeksi değeri, 1300°C’de sinterlenen ve ağırlıkça % 0.5 gümüş içeren numunede elde edilmiştir ve $2.18\mu\text{m}^{-1/2}$ ’dir. İşlenebilirliği mükemmel olan gümüş, hidroksiapatitin yapısına katıldığında bu özelliğini kompozit yapıya da aktararak gevreklik indeksinin azalmasını sağlamıştır. Ayrıca, hidroksiapatitten ve CNT’den çok daha yumuşak bir malzeme olan gümüş daha düşük akma mukavemetine sahiptir. Bu nedenle, kompozit yapıya homojen olarak dağılan gümüş partikülleri, kırılma tokluğunu artırarak uygulanan gerilmeler altında numunede çatlak oluşumunu ve ilerlemesini önleyici yönde etki göstermiştir. CNT takviyeli numunelerde olduğu gibi artan sinterleme sıcaklığı gevreklik indeksinde bir miktar artışa neden olmuştur. Ancak meydana gelen bu artış

implant malzemeler için kritik değer olan $4.3\mu\text{m}^{-1/2}$ değerini geçecek kadar bir artış değildir. Tüm takviye miktarları ve sinterleme sıcaklıkları için, gümüş takviyeli numunelerin gevreklik indeksi değerleri CNT takviyeli numunelerden daha düşüktür ve diş/ortopedik uygulamalarda kullanımında gevreklik açısından sorun teşkil etmemektedir.



Şekil 48. Ag takviyeli numunelerde artan takviye miktarı ve sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak kırılma tokluğu değerleri

Hibrit takviyeli numunelerde 1100°C ve 1200°C’de sinterlenen numunelerin takviye miktarındaki değişim gevreklik indekslerini çok fazla etkilememiştir ve ortalama değer sırasıyla $1.04\mu\text{m}^{-1/2}$ ve $1.37\mu\text{m}^{-1/2}$ olarak hesaplanmıştır. 1300°C’de yapılan sinterleme işlemi sonrasında hibrit takviyeli numunelerin gevreklik indeksi değerleri ortalama $3.01\mu\text{m}^{-1/2}$ olarak hesaplanmıştır. 1300°C’de sinterlenen numunelerde görülen bu gevreklik artışının temel sebebi bu sıcaklıkta oluşan α -TCP fazıdır. α -TCP fazı, hem kendisinin gevrek bir faz olması hem de kalıntı gerilmelere yol açması neticesinde malzemenin daha gevrek olmasına neden olmuştur.

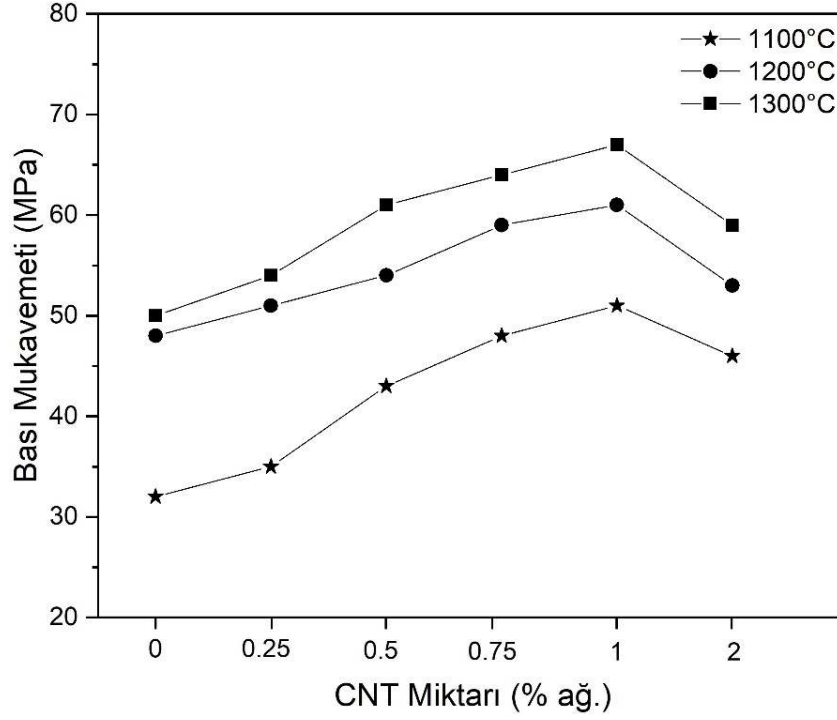


Şekil 49. Hibrit takviyeli numunelerde artan takviye miktarı ve sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak kırılma tokluğu değerleri

3.7. Bası Mukavemeti

Şekil 50, Şekil 51 ve Şekil 52’de görüldüğü üzere üretmiş olduğumuz numunelerin bası mukavemeti değerleri sinterleme sıcaklığı, takviye türü ve takviye miktarına bağlı olarak değişim göstermiştir. CNT takviyeli numunelerde %1 takviye miktarına kadar artan takviye miktarıyla birlikte bası mukavemeti değerleri her üç sinterleme sıcaklığı için de artış göstermiştir. Takviye miktarı %2 değerine çıkarıldığında ise bası mukavemeti değerlerinde bir azalma gözlenmiştir. %1 takviye miktarına kadar gerçekleşen bu artışın sebebi numunelerimizin porozitesinin azalması ve sertliğinin artmasıyla açıklanabilir. 1100°C’de sinterlenen numunelerde takviyesiz hidroksiapatit numunenin basma mukavemeti değeri 32 MPa iken %1 CNT içeren numunede bu değer 51 MPa’a yükselmiştir. CNT miktarı %2 değerine arttığında ise iç yapıda meydana gelen topaklanmalar neticesinde basma mukavemeti değeri bir miktar azalarak 46MPa değerine düşmüştür. 1200°C ve 1300°C’de sinterlenen numunelerde de takviyesiz hidroksiapatit

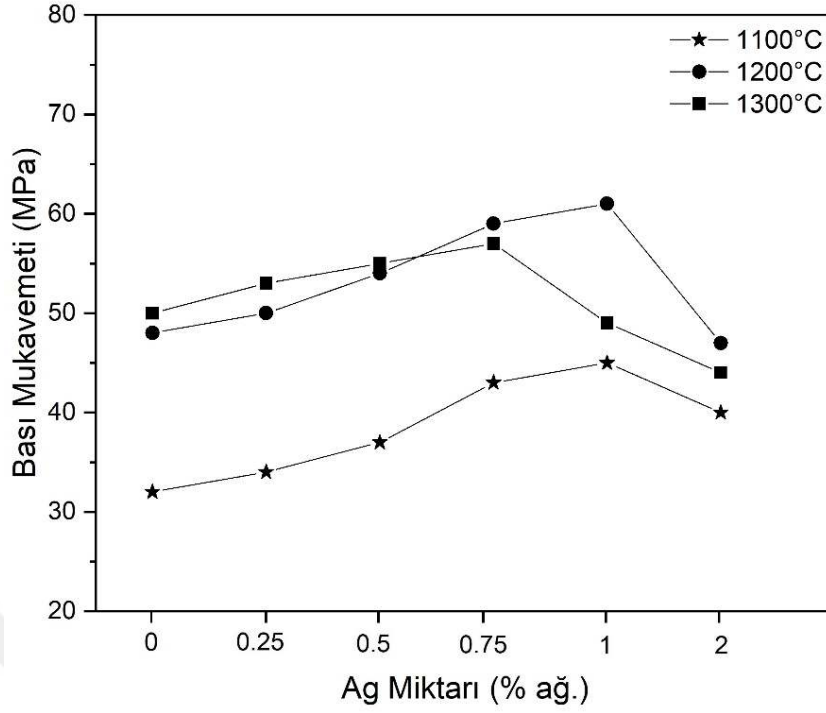
numunenin basma mukavemeti değerleri sırasıyla 48 MPa ve 50MPa olarak belirlenmiştir. Yine bu sinterleme sıcaklıklarında da %1 takviye miktarında sırasıyla 61 MPa ve 67 MPa olmak üzere en yüksek basma mukavemeti değerleri elde edilmiştir.



Şekil 50. CNT takviyeli numunelerde artan takviye miktarı ve sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak bası mukavemeti değerleri

Gümüş takviyeli numunelerde 1100°C ve 1200°C'lik sinterleme sıcaklıklarında %1'e kadar artan takviye miktarıyla birlikte bası mukavemeti değerleri de artış göstermiştir. 1100°C'de sinterlenen takviyesiz hidroksiapatit numunenin bası mukavemeti değeri 32MPa iken %1 takviyeli numunede bu değer 45 MPa değerine yükselmiştir. 1200°C'de sinterlenen numunelerde ise bu değerler sırasıyla 48MPa ve 61 MPa olarak ölçülmüştür. Ancak 1300°C'de sinterlenen numunelerde ise bu artış %0.75 takviye miktarına kadar devam etmiş bu noktadan sonra ise bir miktar azalmıştır. 1300°C'de sinterlenen numunelerde takviyesiz hidroksiapatit numune 50 MPa bası mukavemetine sahipken takviyeli numunelerde en düşük ve en yüksek mukavemet değerleri 57 MPa ve 44 MPa olmak üzere sırasıyla %0.75 ve %2 gümüş takviyeli numunelerde elde edilmiştir. Bu durum gümüş takviyeli numunelerde, sadece takviye miktarının değil sinterleme sıcaklığı

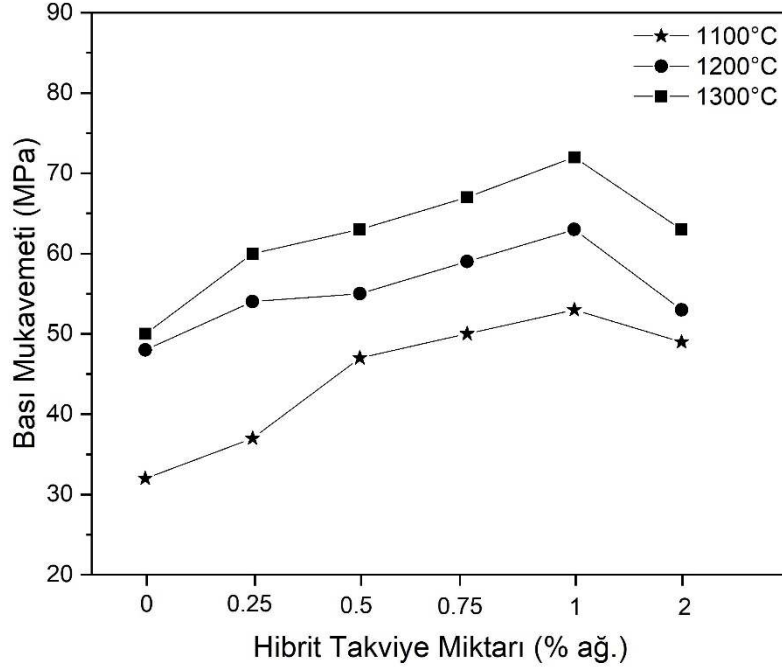
sonucunda ortaya çıkan ikincil fazların da bası mukavemetine etki ettiğini göstermektedir. 1100°C ve 1200°C’de yapılan sinterleme işleminde XRD irdelemesinde anlatıldığı üzere sadece β -TCP fazı oluşmaktaydı. Oluşan β -TCP fazının malzemenin sertlik ve tokluğunu olumlu yönde etkilediği bilinmektedir. Dolayısıyla bu iki sıcaklıkta gerçekleştirilen sinterleme işlemlerinde gümüş takviyeli numunelerin porozite değerleri diğer numunelerden bir miktar fazla olmasına rağmen oluşan β -TCP fazı, porozitenin neden olabileceği olumsuz etkiye karşı baskın gelmiştir. Ayrıca gümüşün takviyeli numunelerin kırılma tokluğu değerlerinin artan takviye miktarıyla birlikte artması da bası mukavemetindeki artışı doğrulamaktadır. 1300°C’de bası mukavemeti değerlerinin ağırlıkça %0.75 değerine kadar artıp bu noktadan sonra azalmasının sebebi gümüşün bası mukavemeti üzerine sağlamış olduğu olumlu etkiye karşı α -TCP fazının baskın gelmesidir. Şekil 51’den de görüldüğü üzere, 1300°C’de sinterlenen numunelerde gerçekleşen mukavemet artışı hem takviyesiz numunelerde hemde gümüş takviye içeren numuneler için diğer iki sıcaklığa göre daha azdır. Yani %0.75’den az gümüş içeren numunelerde de α -TCP fazı bası mukavemetinde meydana gelebilecek artışı sınırlandırmıştır. Bu kritik değerden sonra ise gümüşün bası mukavemetini arttırmaya yönelik etkisi, α -TCP fazının yaratmış olduğu olumsuz etkiden daha pasif kalmıştır. Ayrıca yapıda oluşan α -TCP fazının kalıntı gerilmeler yarattığı ve bası mukavemeti üzerine olumsuz etki yaptığı daha önce yapılan çalışmalarda rapor edilmiştir. CNT takviyeli numunelerle kıyaslamak gerekirse, CNT takviyeli numunelerin sahip oldukları yüksek sertlik ve düşük poroziteye bağlı olarak gümüş takviyeli numunelerden daha yüksek bası mukavemeti değerlerine sahip olduğu görülmektedir[51,61,99].



Şekil 51. Ag takviyeli numunelerde artan takviye miktarı ve sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak bası mukavemeti değerleri

Hibrit takviyeli numunelerde de ağırlıkça %1'e kadar artan takviye miktarı ve sinterleme sıcaklığıyla birlikte bası mukavemeti değerlerinde artış meydana gelmiştir. %2 takviye içeren numunelerin bası mukavemetleri ise bir miktar azalmıştır. Hibrit takviyeli numunelerde en yüksek bası mukavemeti değeri ağırlıkça %1 takviye içeren 1300°C'de sinterlenen numunede elde edilirken en düşük değer ağırlıkça %0.25 takviyeye sahip 1100°C'de sinterlenen numunede elde edilmiştir ve bu değerler sırasıyla 72 MPa ve 37 MPa olarak belirlenmiştir. Hibrit takviyeli numunelerin bası mukavemetlerinin diğer kompozitlerden fazla olması porozitenin azalması ile açıklanabilir. En yüksek bağıl yoğunluk değerlerinin hibrit takviyeli numunelerde elde edildiği belirtilmişti. Dolayısıyla azalan gözenek miktarıyla birlikte bası mukavemetinin artması beklenen bir durumdur. Gümüş takviyeli numunelerde görülen α -TCP fazının yaratmış olduğu olumsuz etki hibrit takviyeli numunelerde görülmemektedir. Bunun nedeni ise yapıda yine α -TCP fazı oluşmuş olmasına rağmen, CNT'nin bası mukavemetini attırmaya yönelik sağlamış olduğu etkinin daha fazla olmasıdır. Bu durum aynı zamanda CNT takviyeli kompozitlerde de

aynı etkiyi yapmıştır. Dolayısıyla CNT takviyesinin, α -TCP'nin olumsuz etkilerini bastırdığını göstermektedir.



Şekil 52. Hibrit takviyeli numunelerde artan takviye miktarı ve sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak basınç mukavemeti değerleri

3.8. Antibakteriyel Özellikler

Tablo 6'da negatif kontrol grubu ve deney grubunda 24 saatlik inkübasyon süresi sonucunda sayılan bakteriyel koloni sayıları görülmektedir. Negatif kontrol grubunda koloni sayısının az olması ve deney grubumuzda koloni sayısının az olması ürettiğimiz numunelerin antibakteriyel özellikte olduğunu göstermektedir. Başka bir deyişle, ürettiğimiz hidroksiapatit matrisli CNT ve Ag partikül takviyeli tozların mevcut olduğu kültür ortamında bakterilerin üreyememesi, üretmiş olduğumuz numunelerin antibakteriyel özellikte olduğunu göstermektedir. Farklı takviye miktarlarının ve türlerinin ne kadar antibakteriyel özelliğe sahip olduğunu belirlemek için "bakteri azalma oranı" incelemesi yapılmıştır.

Tablo 6. Farklı takviye türleri ve takviye miktarlarının *E.Coli*, *S.Aereus*, *C.Albicans* bakterileri sayılarında meydana getirdiği değişimler

Numune Kodu	Ag (%ağ.)	CNT (%ağ.)	E.Coli (x10 ⁶)			S.Aerus(x10 ⁵)			C.Albicans(x10 ⁴)		
			Kontrol Grubu	Deney grubu	%R	Kontrol Grubu	Deney grubu	%R	Kontrol Grubu	Deney grubu	%R
HAp	0	0	205	36	82,44	162	25	84,57	180	27	85,00
HA CNT0.25	0	0.25	205	22	89,27	162	23	85,80	180	24	86,67
HA CNT 0.5	0	0.5	205	15	92,68	162	22	86,42	200	25	87,50
HA CNT 0.75	0	0.75	205	12	94,15	162	22	86,42	200	23	88,50
HA CNT 1	0	1	205	6	97,07	162	17	89,51	180	19	89,44
HA CNT 2	0	2	205	4	98,05	162	13	91,98	180	15	91,67
HA Ag 0.25	0.25	0	205	8	96,10	220	6	97,27	200	6	97,00
HA Ag 0.5	0.5	0	205	6	97,07	220	5	97,73	200	4	98,00
HA Ag 0.75	0.75	0	205	4	98,05	220	3	98,64	200	3	98,50
HA Ag 1	1	0	205	2	99,02	162	2	98,77	180	2	98,89
HA Ag 2	2	0	205	1	99,51	162	1	99,38	180	1	99,44
Hibrit 0.25	0.125	0.125	205	10	95,12	220	11	95,00	200	9	95,50
Hibrit 0.5	0.25	0.25	205	6	97,07	220	6	97,27	200	6	97,00
Hibrit 0.75	0.375	0.375	205	5	97,56	220	5	97,73	200	5	97,50
Hybrid 1	0.5	0.5	205	3	98,54	162	4	97,53	180	2	98,89
Hybrid 2	1	1	205	2	99,02	162	3	98,15	180	2	98,89

Tablo 6’da ve Şekil 53’te görüldüğü üzere, üretmiş olduğumuz tüm numuneler antibakteriyel özellik taşımaktadır. Hatta Ag ve CNT içermeyen takviyesiz hidroksiapatit bile kontrol gruplarına göre bakteri üremesini %80’in üzerinde azaltmıştır. Hidroksiapatit’in sahip olduğu sahip olduğu Ca^{+2} ve hidroksil iyonları hidroksiapatite antibakteriyel özellik kazandırmaktadır. Ca^{+2} iyonu bakterinin hücre zarının iyon dengesini bozarak, hücre zarını bozmakta ve bakterinin ölmesine neden olmaktadır. Hidroksil iyonları ise oldukça reaktif serbest radikallerdir ve iyon yüklü olan bakteri çeperiyle etkileşime girerek bakteri çeperini bozmakta ve bakterilerin ölmesine neden olmaktadır. Ancak hidroksiapatitin sağlamış olduğu antibakteriyel özellik tek başına yeterli olmamaktadır. Bir malzemenin antibakteriyel özelliğe sahip kabul edilebilmesi için ortamdaki bakteri sayısını %95’in üzerinde azaltması gerekmektedir[23,89]. Bu çalışmada kullandığımız hidroksiapatit tozları *E.Coli* bakterileri sayısında %82.44, *S.Aerus* bakteri sayısında %84.57 ve *C.Albicans* bakteri sayısında %85 miktarında azalma sağlamıştır. Bu

nedenle takviyesiz hidroksiapatit numunelerimizin biyomedikal uygulamalarda doğrudan kullanımı uygun değildir.

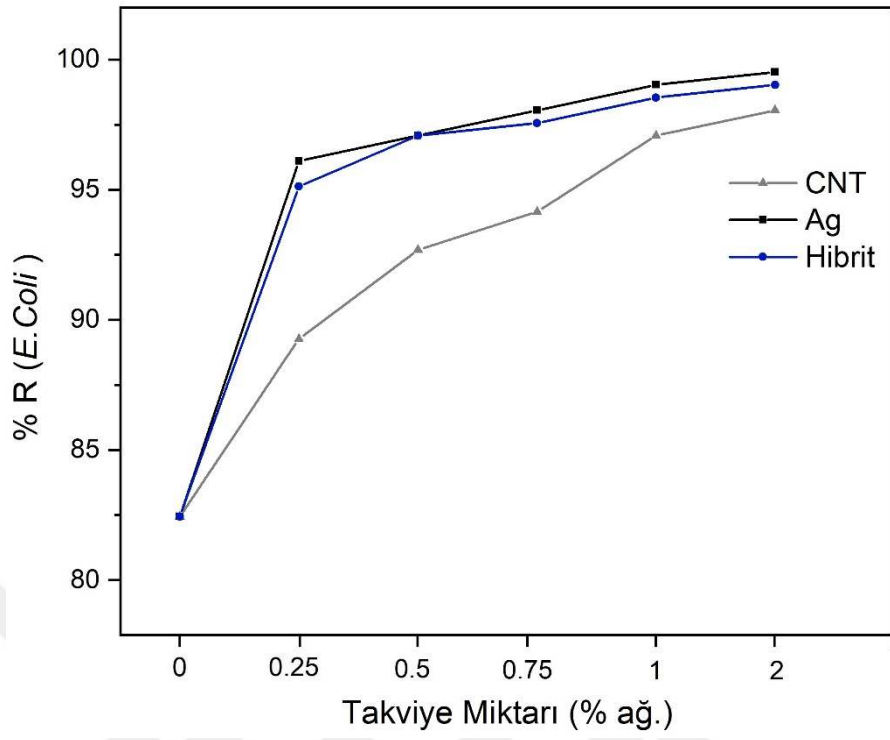
CNT takviyeli numunelerde artan takviye miktarı ile birlikte özellikle *E.Coli* bakterilerinin koloni sayısında önemli derecede azalma olduğu görülmektedir. %0.25lik bir CNT ilavesi (HACNT0.25), takviyesiz hidroksiapatite göre bakteri direncinin %7 civarında artmasını sağlamıştır. CNT miktarı %2'ye çıktığında ise (HACNT2) ortamdaki *E.Coli* bakterilerinin azalma miktarı %98.05'e kadar yükselmiştir. *S.Aerus* ve *C.Albicans* bakteri sayıları da artan CNT miktarı ile azalmıştır ancak bu azalma miktarı *E.Coli*'deki kadar yüksek değildir. CNT'nin sağlamış olduğu bu antibakteriyel özellik hem nano boyutlu olmasından hem de sahip olduğu elektriksel özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Nano boyutlu olan CNT, bakterinin çeperine temas ederek fiziksel olarak zarar vermekte ve yırtılmalara neden olmaktadır. Böylece nano boyutlu olan CNT partikülleri bakteri çeperinde oluşan boşluklardan geçerek, bakteri DNA'sına zarar vermekte ve bakterinin ölümüne neden olmaktadır. Ayrıca CNT'nin sahip olduğu karbon atomları hidroksiapatitte mevcut olan (OH)⁻ gruplarıyla reaksiyona girerek iyon alışverişinde bulunmaktadır. Bu iyon alışverişi, bakteri çeperinin elektriksel dengesini bozarak bakteri DNA'sının zarar görmesine neden olmaktadır[6,85,90,100].

Gümüş takviyeli numuneler incelendiğinde hidroksiapatite eklenen gümüşün, antibakteriyel direnci önemli derecede arttırdığı görülmektedir. Her üç bakteri türü içinde, yapıya eklenen ağırlıkça %0.25 gümüşün bile önemli derecede bakteriyel direnç sağladığı görülmektedir. Takviyesiz hidroksiapatit *E.Coli*, *S.Aerus* ve *C.Albicans* bakterilerine karşı sırasıyla %82.44, %84.57 ve %85 oranında direnç sağlarken, %0.25 gümüş içeren numunelerde bu değerler %96.10, %97.27 ve %97 değerine yükselmiştir. Bu değerler artan gümüş miktarı ile artmış ve her üç bakteri türü içinde en yüksek değerine %2 gümüş takviyesinde ulaşmıştır. %2 gümüş içeren numunelerde, bakteri sayılarında meydana gelen azalma en çok *E.Coli* bakterilerinde meydana gelmiştir ve azalma miktarı %99.51'dir. Tüm bakteri türleri ve gümüş miktarlarını değerlendirmek gerekirse gümüş takviyeli numunelerin %96'nın üzerinde bakteri direncine sahip olduğu görülmektedir ve bu değer antibakteriyel özellik için kritik değer olan %95'in üzerindedir. Dolayısıyla gümüş takviyeli numunelerimizin antibakteriyel özellikte olduğunu söylemek mümkündür.

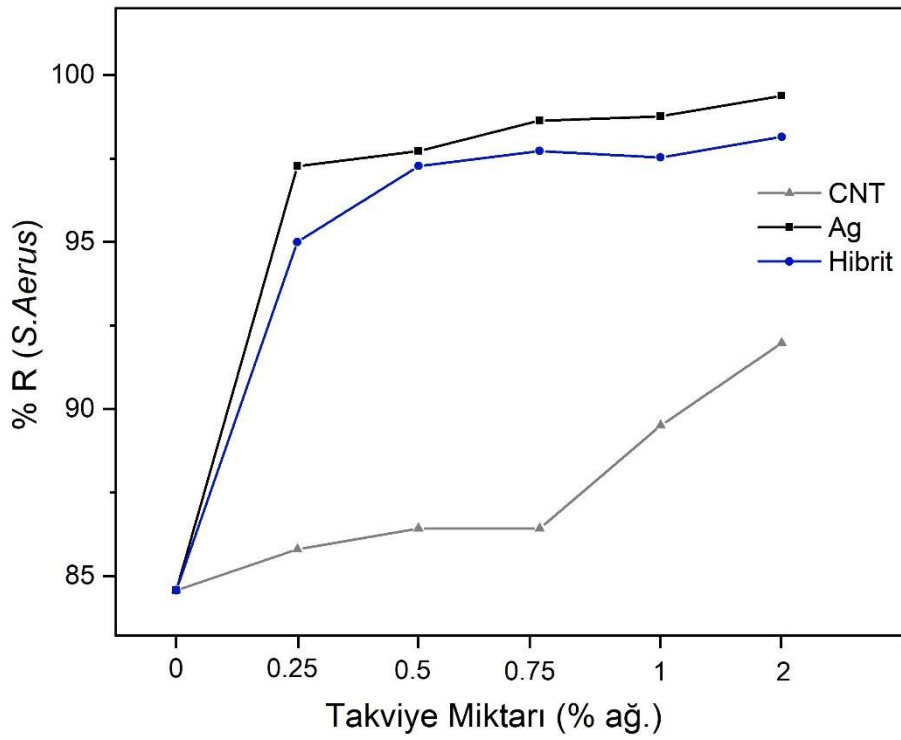
CNT takviyeli numunelerle gümüş takviyeli numunelerin antibakteriyel özelliklerini karşılaştırmak gerekirse gümüşün antibakteriyel özelliğinin daha fazla olduğu açıkça görülmektedir. CNT takviyeli numunelerde antibakteriyel direnç özellikle *S.Aerus* ve

C.Albicans bakterilerinde belirli bir noktaya kadar artmış ve takviye miktarındaki artıştan çok fazla etkilenmemiştir. Ayrıca *S.Aerus* ve *C.Albicans* bakteri türlerine karşı oluşturdukları bakteriyel direnç %95 değerinin altında kalmıştır. Ancak gümüş takviyeli numuneler %96 ile %99.51 arasında bakteriyel direnç sağlamıştır. Gümüşün antibakteriyel etki mekanizması birkaç farklı şekilde gerçekleşebilmektedir. Bunlardan birincisi gümüşten Ag^+ iyon salınımı ve bu iyonların bakteri hücre zarında tiyol gruplarına bağlanarak zarların ve hücre duvarlarının kararsızlaştırılması şeklindedir. Bir diğer etki mekanizması, iyon haline geçen gümüşün, bakterilerin protein ve enzimleriyle etkileşime girerek hücre zarını hasara uğratması ve bakteriyi öldürmesi şeklindedir. Ag^+ iyonunun hücre zarından geçerek kendisini bakteri DNA'sına ve RNA'sına bağlaması ve bakterilerin çoğalmasını önlemesi de gümüşün antibakteriyel etkisini açıklayan bir diğer mekanizmadır[73,74,101].

Hibrit takviyeli numunelerin antibakteriyel etkisi gümüş takviyeli numunelere çok yakinken, CNT takviyeli numunelere göre belirgin derecede yüksektir. Bu durumu gümüşün antibakteriyel etkisinin CNT'den çok daha iyi olmasıyla açıklayabiliriz. Hibrit numunelere katılan gümüş partikülleri antibakteriyel özelliği önemli derecede iyileştirmiştir. Ancak ağırlıkça eşit takviye miktarlarına sahip hibrit ve kompozit numunelerde, gümüş takviyeli kompozit numunelerin içerdiği gümüş miktarı hibritlerden daha fazladır. Dolayısıyla antibakteriyel etkisi daha fazla olan gümüşün yapıda daha fazla bulunuyor olması hibrit kompozitlerin antibakteriyel özelliklerinin CNT takviyeli kompozitlerden daha iyi olmasını sağlamıştır.



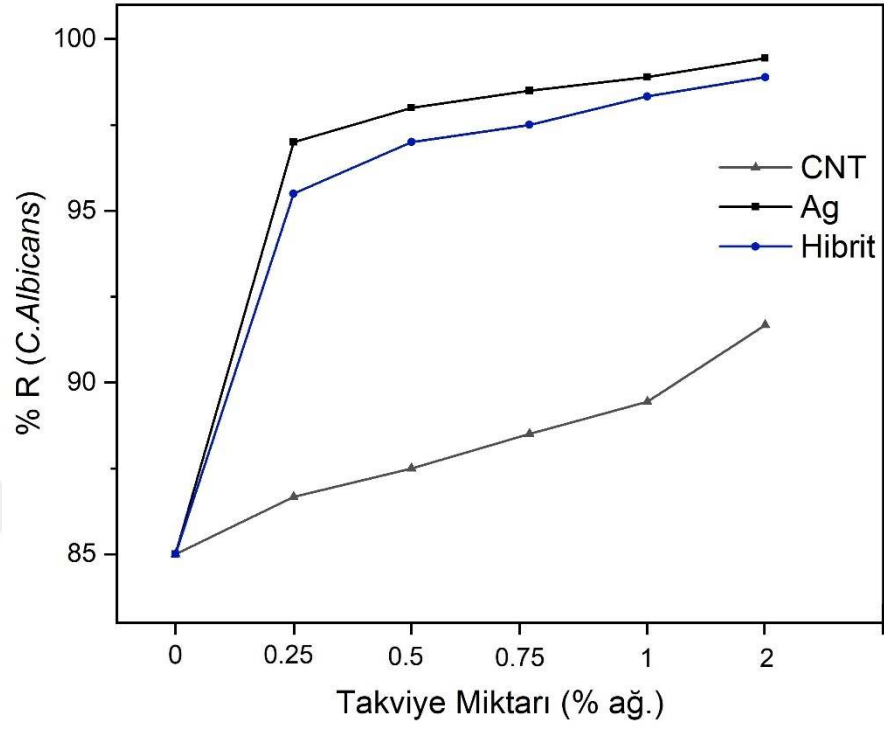
(a)



(b)

Şekil 53. Takviye türü ve miktarına bağlı olarak bakteri azalma oranını (% R) gösteren grafikler (a) *E.Coli* (b) *S.Aerus* (c) *C.Albicans*

Şekil 53'ün devamı;



(c)

4. İRDELEME

Yürütülen tez çalışması kapsamında hidroksiapatit matrisli Ag ve CNT takviyeli kompozit ve hibrit biyokompozitler üretilerek fiziksel, mekanik ve antibakteriyel özellikleri incelenmiştir. Öncelikle numunelerin sahip olduğu poroz özellikleri irdelemek gerekirse CNT takviyeli numunelerimizde %14 ile %28, gümüş takviyeli numunelerde %20 ile %35 ve hibrit takviyeli numunelerde ise %12 ile %24 değerleri arasında poroziteye sahip olduğu görülmektedir. Bu değerler literatürde yapılan çalışmalarla kıyaslandığında elde ettiğimiz porozite değerlerinin literatüre uygun olduğu görülmektedir. İnsan vücudunda bulunan trabeküler kemik(%70 poroz) ve kortikal kemik (%2-4 poroz) ile kıyaslama yaparsak da porozite değerlerinin çok geniş aralıklı değerlere sahip olduğunu görmekteyiz[53]. Bu nedenle biyomalzemelerde porozitenin yüksek veya az olmasından ziyade kullanım yerine bağlı olarak optimum bir değerde olması istenmektedir. Çünkü uygulandığı bölgede çevre doku ve organlarla bağ oluşturması ve vücut sıvısının taşınması açısından porozitenin yüksek olması istenmektedir. Ancak porozitenin çok yüksek olması da mekanik özellikler açısından sorun teşkil etmektedir. Bu nedenden dolayı ürettiğimiz numunelerin porozite değerleri bakımından vücutta kullanımı açısından bir sakınca olmadığını söyleyebiliriz.

Mikroyapısal olarak baktığımızda ise gümüş partiküllerinin yapıya homojen olarak dağıldığını ancak sinterleme sıcaklıklarının gümüşün ergime sıcaklığından fazla olmasından dolayı çekilme boşlukları yarattığını söylemek mümkündür. CNT takviyeli numunelerde ise nano boyutlu olan CNT partiküllerinin, yapıda mevcut olan poroz bölgelere homojen olarak dağıldığını ancak %2 takviye miktarından sonra ise kısmen topak bölgelerin görüldüğünü söylemek mümkündür.

Yapısal incelemede, hidroksiapatit numunelerinin 1100°C’de sinterlenmesiyle yapıda herhangi ikincil bir fazın oluşmadığı ancak 1200°C’de sinterlenmesiyle β -TCp fazının oluştuğu görülmüştür. β -TCp fazının biyouyumluluk açısından faydaları olduğu daha önce yapılan çalışmalara belirtilmiştir. Ayrıca β -TCp fazının mekanik özellikler üzerine olumsuz bir etkisinin olmadığı hatta sertlik, kırılma tokluğu, gevreklik ve bası mukavemeti üzerine olumlu etkisi olduğu görülmüştür. Mekanik etkilere sağladığı bu özellikler literatürde mevcut olan çalışmalarla uyumludur[65,102–106]. Dolayısıyla hem biyouyumluluk açısından hem mekanik özellikler açısından β -TCp fazının bir sorun teşkil

etmediği hatta mekanik özellikleri iyileştirdiği göz önüne alınırsa 1100°C ve 1200°C’de sinterlenerek üretilen numunelerin insan vücudunda kullanım açısından bir sorun teşkil etmeyeceği görülmektedir. Ancak 1300°C’de yapılan sinterleme işlemlerinde yapıda α -TCp fazının oluşması mekanik özellikleri olumsuz yönde etkilemiştir. α -TCp fazı biyolojik özellikler açısından bir sorun teşkil etmemesine rağmen kırılma tokluğu değerlerinde azalma ve gevreklik indeksinde azalmaya neden olmuştur. Ancak meydana gelen bu artışa rağmen implant malzemelerin insan vücudunda kullanılabilirliği için gerekli olan kritik değeri aşmamıştır. Dolayısıyla her üç sinterleme sıcaklığında üretilen numuneler de insan vücudunda kullanım açısından bir sorun teşkil etmemektedir.

Kırılma tokluğu incelemelerinde elde edilen değerlerin takviye miktarı ve türüne bağlı olarak 0.7-1.51 MPa.m^{1/2} değerleri arasında değiştiği görülmektedir. Literatürde hidroksiapatit matrisli implant malzemelerinin kırılma tokluğu değerleri incelendiğinde bu değerlerin mevcut çalışmalarda rapor edilen değerlerle çelişmediği ve beklenen tokluk değerlerini elde ettiğimiz görülmektedir.

Bası mukavemetleri bakımından değerlendirmek gerekirse, elde edilen bası mukavemetleri değerlerimizin literatürde mevcut çalışmalarla uygun olduğu ve implant malzeme olarak kullanımında herhangi bir sakınca olmadığı görülmektedir. Hatta şunu da belirtmek gerekir ki literatürde sentetik hidroksiapatit üzerine yapılan çalışmalarla kıyaslama yaparsak, elde ettiğimiz bası mukavemeti değerlerinin sentetik hidroksiapatit esaslı numunelerden daha yüksek olduğu görülmektedir. Literatürde doğal hidroksiapatit matrisli implant malzemelerin üretimi ve karakterizasyonu üzerine birçok çalışma mevcuttur. Bu çalışmalarda hidroksiapatit kaynağı olarak deniz kabukları, yumurta kabukları, kuş-balık kemikleri ve birçok farklı türden hayvan kemikleri kullanılmıştır. Bu çalışmalarla kıyaslama yaptığımızda da elde ettiğimiz bası mukavemeti değerlerinin literatüre ve implant malzeme olarak kullanıma uygun olduğunu görmekteyiz.

Üretmiş olduğumuz numunelerin antibakteriyel özelliklerini incelediğimizde CNT takviyeli numunelerin *E.Coli* bakterilerine %98.05, *S.Aerus* bakterilerine %91.98 ve *C.Albicans* mikroorganizmasına karşı da %91.67 oranında bir direnç sağladığı görülmektedir. Literatür incelemelerinde bir malzemenin veya ürünün antibakteriyel özellikte olduğunu belirtebilmek için sahip olması gereken antibakteriyel etkinin en az %95 olması gerektiği belirtilmektedir. Dolayısıyla CNT takviyeli numunelerimizden sadece %1 ve %2 takviye içeren numunelerimizin *E.Coli* bakterisine karşı antibakteriyel özelliğe sahip olduğunu ancak diğer iki mikroorganizmaya karşı antibakteriyel

özelliklerinin yetersiz olduğunu söylemek mümkündür. Gümüş ve hibrit takviyeli numunelerimizde ise yapıya katılan gümüş antibakteriyel özellikleri belirgin bir şekilde iyileştirmiştir. Gümüş takviyeli numunelerde *E.Coli*, *S.Aerus* ve *C.Albicans* mikroorganizmalarının koloni sayılarında meydana gelen azalma miktarları sırasıyla en az %96.10, %97.27 ve %97 değerlerinde olmuştur dolayısıyla gümüş takviyeli numunelerin antibakteriyel özellik taşıdığını söylemek mümkündür. Hibrit takviyeli numunelerde ise bu değerler sırasıyla %95.12, %95 ve %95.50 olarak hesaplanmıştır. Bu nedenle hibrit takviyeli numunelerin de antibakteriyel özellik taşıdığını söylemek mümkündür[73,83,107].



5. SONUÇLAR

1. Büyükbaş hayvan kemiklerinden elde edilen hidroksiapatit tozlarından toz metalürjisi yöntemiyle mukavemetli bulk malzemeler üretilmiştir.
2. CNT takviyeli numunelerimizde %14 ile %28, gümüş takviyeli numunelerde %20 ile %35 ve hibrit takviyeli numunelerde ise %12 ile %24 değerleri arasında porozite değerlerine sahip numuneler üretilmiştir. Üretilen numunelerin porozite değerleri insan vücudunda kullanıma uygun aralıktadır.
3. CNT partiküllerinin %1 takviye miktarına kadar mevcut gözeneklere yerleştiği, %1'den fazla takviye miktarında ise kısmi topaklanmaların oluştuğu görülmüştür.
4. Gümüş partiküllerinin sinterleme sırasında ergiyip katılaşmasına bağlı olarak çekilme boşluklarının oluştuğu görülmüştür.
5. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak numunelerde 1100°C'de herhangi bir ikincil fazın oluşmadığı ancak 1200°C'de β -TCP fazının ve 1300°C'de ise α -TCP fazlarının oluştuğu görülmüştür.
6. CNT takviyeli numunelerde sertlik değerlerinin artan takviye miktarı ve sinterleme sıcaklığı ile birlikte arttığı ve ağırlıkça %1 takviye içeren numunede 1100°C'de gerçekleştirilen sinterleme işleminde 105 HV0.1 olarak ölçülen sertlik değerinin 1300°C'de sinterlenen numunede 240 HV0.1 değerine kadar yükseldiği görülmüştür.
7. Gümüş takviyeli numunelerin sertlik değerlerinin %0.5 takviye miktarına kadar arttığı ve %0.5'den fazla gümüş içeren numunelerde ise hem gümüşün kendi sertliğinin düşük olması hem de artan porozite nedeniyle sertlik değerinin azaldığı görülmüştür.
8. Hibrit takviyeli numunelerde nispeten iri ve küçük partiküllerin bir arada bulunması ve preslenmesi nedeniyle porozite miktarında meydana gelen azalmaya bağlı olarak sertlik değerleri de artan takviye miktarı ile artış göstermiştir. Ayrıca hibrit takviyeli numunelerin sertlik değerleri CNT ve Ag takviyeli numunelere kıyasla daha yüksektir.
9. Antsis kırılma tokluğu bağıntısına göre yapılan hesaplamalara göre en yüksek kırılma tokluğu değerleri aynı takviye miktarına sahip numunelerde 1200°C'lik sinterleme sıcaklığında en yüksek değerine ulaşmıştır. Bu sıcaklıkta oluşan β -TCP fazı malzemenin tokluğunu arttırmıştır. Ancak 1300°C'de oluşan α -TCP fazı gevrek bir faz olduğu için kırılma tokluklarının azalmasına neden olmuştur.

10. Gümüşün numuneye kazandırdığı sünek özellikten dolayı gümüş takviyeli numunelerin kırılma toklukları CNT takviyeli numunelerden daha yüksektir.

11. Artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak numunelerin gevreklik indeksi değerleri artmıştır. Ancak hiçbir numunede implant malzemeler için kritik değer olan $4.3\mu\text{m}^{-1/2}$ değerinin üzerine çıkılmamıştır. Yani üretmiş olduğumuz numunelerin gevreklik indeksi değeri implant malzeme olarak kullanım açısından uygundur. 1200°C ve 1300°C 'de oluşan ikincil fazlar numunelerin gevreklik indeksini arttırmıştır.

12. Bası mukavemeti değerleri CNT ve hibrit takviyeli numuneler için artan sinterleme sıcaklığı ile artmıştır. Ancak gümüş takviyeli numunelerde 1300°C 'de yapılan sinterleme işleminde oluşan α -TCP fazının bası mukavemeti üzerine etkisi daha fazla olduğu için 1300°C 'de sinterlenen numunelerin bası mukavemeti değerleri 1200°C 'de sinterlenen numunelerden daha düşüktür.

13. CNT takviyeli numunelerin *E.Coli* bakterilerine %98.05, *S.Aerus* bakterilerine %91.98 ve *C.Albicans* mikroorganizmasına karşı da %91.67 oranında bir direnç sağladığı görülmektedir. Gümüş takviyeli numunelerde bu değerler en az %96.10, %97.27 ve %97 değerlerinde olmuştur dolayısıyla gümüş takviyeli numunelerin antibakteriyel özellik taşıdığını söylemek mümkündür. Hibrit takviyeli numunelerde ise bu değerler sırasıyla %95.12, %95 ve %95.50 olarak hesaplanmıştır. Bu nedenle hibrit takviyeli numunelerin de antibakteriyel özellik taşıdığını söylemek mümkündür.

6. ÖNERİLER

1. Kullanmış olduğumuz hidroksiapatit tozlarının %100 saflıkta olması tez çalışması kapsamında planlamış olduğumuz farklı öğütme sürelerinin etkilerini incelememizde engel yaratmıştır. Bu nedenle %90-%98 saflıkta tozlar kullanılarak öğütme süresinin etkileri incelenebilir.
2. Nano boyutlu gümüş partikülleri kullanılarak katılaşma büzülmesinden kaynaklanan boşluk oluşumu ortadan kaldırılabilir.
3. 1250°C ve 1400°C arası farklı sıcaklıklarda sinterleme işlemleri yapılarak yapısal kararlılık ve mekanik özellikler üzerine etkileri incelenebilir.
4. Yapıya 316L veya ZrO_2 gibi bir takviye fazı daha katılarak mekanik özellikler daha da iyileştirilebilir.
5. Vücut sıvısıyla etkileşimleri incelemek adına vücut sıvısında korozyon testleri yapılabilir.

7. KAYNAKLAR

1. Başıpınar M., Özsoy S., Çolak F., Görhan G. Ve Kara R., Farklı Mineral Yapıya Sahip Kalsiyum Fosfat Tozlarının Sinterlenme Özelliklerinin Karşılaştırılması, Afyon Kocatepe University, Journal of Science, , 9, 3(2009) 69 - 75.
2. Khanal S.P., Mahfuz H., Rondinone A.J.ve Leventouri T., Improvement of the fracture toughness of hydroxyapatite (HAp) by incorporation of carboxyl functionalized single walled carbon nanotubes (CfSWCNTs) and nylon, Material Science and Engineering C, 60 (2016) 204–210.
3. Slotwinski J.A., Garboczi E.J., Stutzman P.E., Ferraris C.F., ve Peltz M.A, Characterization of Metal Powders Used for Additive Manufacturing, Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, 119 (2014) 460.
4. Li H., Song X., Li B., Kang J., Liang C., Wang H., Yu Z., ve Qiao Z., Carbon nanotube-reinforced mesoporous hydroxyapatite composites with excellent mechanical and biological properties for bone replacement material application, Materials Science and Engineering C, 77 (2017) 1078–1087.
5. Liu X., Mao J., Liu P. ve Wei W., Fabrication of metal-graphene hybrid materials by electroless deposition, Carbon, 49 (2011) 477–483.
6. Li M., ve Cheng Y., An overview of graphene-based hydroxyapatite composites for orthopedic applications, Bioactive Materials, 3 (2018) 1–18.
7. Wu M., Lin B., Cao Y., Song J., Sun Y., Yang H., ve Zhang X., Preparation and sintering properties in air of silver-coated copper powders and pastes, Journal of Material Science and Materials Electronic, 24 (2013) 4913–4918.
8. Chen Y., Zhang T.H., Gan C.H. ve Yu G., Wear studies of hydroxyapatite composite coating reinforced by carbon nanotubes, Carbon N. Y., 45 (2007) 998–1004.
9. Pei X, Wang J., Wan Q., Kang L., ve Xiao M., Functionally graded carbon nanotubes/hydroxyapatite composite coating by laser cladding, Surface Coatings Technology, 205 (2011) 4380–4387.
10. Miranda G., Araújo A., Bartolomeu F., M. Buciumeanu, O. Carvalho, J.C.M. Souza, F.S. Silva, B. Henriques, Design of Ti6Al4V-HA composites produced by hot pressing for biomedical applications, Materials Design, 108 (2016) 488–493.
11. Yusong P., Qianqian S., Chengling P., Jing W., Prediction of mechanical properties of multilayer gradient hydroxyapatite reinforced poly(vinyl alcohol) gel biomaterial, Journal of Biomedical Materials Research - Part B, 101 (2013) 729–735.
12. Tavassoli H., Javadpour J., Taheri M., Mehrjou N., Koushki N. ve Bonakdar S.,

Incorporation of Nanoalumina Improves Mechanical Properties and Osteogenesis of Hydroxyapatite Bioceramics, ACS Biomaterial Science Engineering, 4 (2018) 1324–1336.

13. Han C., Li H., Wang Q., Cai D., ve Wei Q., Titanium/hydroxyapatite (Ti/HA) gradient materials with quasi-continuous ratios fabricated by SLM: Material interface and fracture toughness, Materials Design, 141 (2018) 256–266.
14. Hussain M., Maqbool A., Khalid A., Bakhsh N. ve Kim M., Mechanical properties of CNT reinforced hybrid functionally graded materials for bioimplants, Transactions of Nonferrous Metal Society of China (English Ed., 24 (2014) s90–s98.
15. Vasconcellos L., Carvalho Y.R., Prado R., Vasconcellos L., Graça M. ve Cairo C., Porous titanium by powder metallurgy for biomedical application: characterization, cell cytotoxicity and in vivo tests of osseointegration, Biomedical Engineering, Technology Applications in Medicine, (2012) 48–74.
16. Hussain M., Maqbool A., Khalid F., Farooq M., Abidi I., ve Bakhsh N., Improved sinterability of hydroxyapatite functionally graded materials strengthened with SS316L and CNTs fabricated by pressureless sintering, Ceramic International, 41 (2015) 10125–10132.
17. Pazarlioglu S., Algan O., Isikogullari M. ve Gokce H., The effect of lanthanum addition on the microstructure and mechanical properties of Mg-modified hydroxyapatite ceramics, Processing and Application of Ceramics, 15 (2021) 226–237.
18. Szewczyk-A., ve Nykiel M., Study of hydroxyapatite behavior during sintering of 316L steel, Archives of Foundry Engineering, 10 (2010) 235–240.
19. Liu Q., Hydroxyapatite/polymer composites for bone replacement, Biomaterials, (1997).
20. Zhou H., ve Lee J., Nanoscale hydroxyapatite particles for bone tissue engineering, Acta Biomaterial, 7 (2011) 2769–2781.
21. Khonina T., Chupakhin O., Shur V., Turygin A., ve Sadovsky V., Silicon-hydroxyapatite–glycerohydrogel as a promising biomaterial for dental applications, Colloids Surfaces B Biointerfaces, 189 (2020) 110851.
22. Yoshida S., Sugii H., Itoyama T., Kadowaki M., Hasegawa D., Tomokiyo A., ve Hamano S., Development of a novel direct dental pulp-capping material using 4-META/MMA-TBB resin with nano hydroxyapatite, Materials Science and Engineering C, 130 (2021) 112426.

23. Martínez M.O., Esparza-González S., Castillo-Martínez N., Múzquiz-Ramos M., Synergism in novel silver-copper/hydroxyapatite composites for increased antibacterial activity and biocompatibility, Ceramics International, 46 (2020) 20215–20225.
24. Yazdanpanah Z., Bahrololoom M. ve Hashemi B., Evaluating morphology and mechanical properties of glass-reinforced natural hydroxyapatite composites, Journal of Mechanical Behaviours of Biomedical Materials 41 (2015) 36–42.
25. Al-khazraji P., Al-nasir A. ve Ahmed P., Fabrication and characterization of highly crystalline Hydroxyapatite used for bone joining , replacement and reconstruction, Science and Engineering of Composite Materials (2011) 34–39.
26. Bulut B., Ticari inert cam katkılı hidroksiapatit-alümina ve hidroksiapatit-zirkonya kompozitlerin üretimi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü(2014).
27. Akça S.G., Doğal Hidroksiapatit Toz Üretimi, Karakterizasyonu ve Antibakteriyel Özelliklerinin Belirlenmesi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü , (2016).
28. [28] Y. Zaokari, A. Persaud, A. Ibrahim, Biomaterials for Adhesion in Orthopedic Applications: A Review, Eng. Regen., 1 (2020) 51–63.
29. Yin W., Chen M., Bai J., Xu Y., Wang M. ve Pan G., Recent advances in orthopedic polyetheretherketone biomaterials: Material fabrication and biofunction establishment, Smart Materials in Medicine, 3 (2021) 20–36.
30. Kükürtcü B, Biyoaktif Cam Ve Cam-seramik Malzemelerin Üretimi Ve Yapay Vücut Sıvısı İçerisindeki Davranımlarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü(2008).
31. K. Zhang, B. Zhang, C. Huang, S. Gao, B. Li, R. Cao, J. Cheng, R. Li, Z. Yu, X. Xie, Biocompatibility and antibacterial properties of pure titanium surfaces coated with yttrium-doped hydroxyapatite, Journal of Mechanical Behaviour of Biomedical Materials, 100 (2019).
32. Afzal M., Kesarwani P., Reddy K., Kalmodia S., Basu B. ve Balani K., Functionally graded hydroxyapatite-alumina-zirconia biocomposite: Synergy of toughness and biocompatibility, Materials Science and Engineering C, 32 (2012) 1164–1173.
33. S. Jain, R. Gujjala, P.A. Azeem, S. Ojha, A review on mechanical and In-vitro studies of polymer reinforced bioactive glass-scaffolds and their fabrication techniques, Ceramics International, (2021).
34. Dhinasekaran D., Kaliaraj G., Jagannathan M., Rajendran A., Prakasarao A., ve Subramanian B, Pulsed laser deposition of nanostructured bioactive glass and hydroxyapatite coatings: Microstructural and electrochemical characterization, Materials Science and Engineering C, 130 (2021) 112459.

35. Yadav S., P. Singh, R. Pyare, Synthesis, characterization, mechanical and biological properties of biocomposite based on zirconia containing 1393 bioactive glass with hydroxyapatite, Ceramics International., 46 (2020) 10442–10451.
36. Antonijević D., Despotović A., Biočanin V., ve Milašin J., D. Ilić, Influence of the addition of different radiopacifiers and bioactive nano-hydroxyapatite on physicochemical and biological properties of calcium silicate based endodontic ceramic, Ceramics International, 47 (2021) 28913–28923.
37. Giraldo-Betancur A., Espinosa-Arbelaez D., Real-López A., ve Rodriguez-García M., Comparison of physicochemical properties of bio and commercial hydroxyapatite, Current Applied Physics, 13 (2013) 1383–1390.
38. Brzezińska-Miecznik J., Haberko K., Sitarz M., Bućko M. ve Macherzyńska B., Hydroxyapatite from animal bones - Extraction and properties, Ceramics International, 41 (2015) 4841–4846.
39. Q. Zhao, Y. Shen, M. Ji, L. Zhang, T. Jiang, C. Li, Effect of carbon nanotube addition on friction coefficient of nanotubes/hydroxyapatite composites, Journal of Industrial Engineering Chemistry., 20 (2014) 544–548.
40. Aminzare M., Eskandari A., Baroonian M., Berenov A., Razavi Hesabi Z., Taheri M.ve Sadrnezhaad S., Hydroxyapatite nanocomposites: Synthesis, sintering and mechanical properties, Ceramics International, 39 (2013) 2197–2206.
41. Adzali N., Jamaludin S. ve Derman M., Mechanical Properties, Corrosion Behavior, And Bioactivity Of Composite Metal Alloys Added With Ceramic For Biomedical Applications, Reviews on Advanced Material Science., 30 (2012) 262–266.
42. Guo Y., Li G, Xu Y.ve Ren L., The microstructure, mechanical properties, corrosion performance and biocompatibility of hydroxyapatite reinforced ZK61 magnesium-matrix biological composite, Journal of Mechanical Behaviour of Biomedical Materials., 123 (2021) 104759.
43. Hayles A., Hasan J., Bright R., Palms D., Brown T., Barker D. ve Vasilev K., Hydrothermally etched titanium: a review on a promising mechano-bactericidal surface for implant applications, Materials Today Chemistry, 22 (2021) 100622.
44. Samanta A., Rane R., Jhala G., Kundu B., Datta S., Ghosh J., Joseph A. ve Mukherjee S., Biocompatibility and cyclic fatigue response of surface engineered Ti6Al4V femoral heads for hip-implant application, Ceramics International., 47 (2021) 6905–6917.
45. Sonekar M. ve Rathod W.S., An experimental investigation on tribological behavior of bio-implant material (SS-316 l & Ti6Al4V) for orthopaedic applications, Materials Today Proceddings., 19 (2019) 444–447.

46. Nasiri-Tabrizi B, Fahami A. ve Ebrahimi-Kahrizsangi R., A comparative study of hydroxyapatite nanostructures produced under different milling conditions and thermal treatment of bovine bone, Journal of Industrial Engineering Chemistry., 20 (2014) 245–258.
47. Xie H., Zhang L., Xu E., Yuan H., Zhao F. ve Gao J., SiAlON–Al₂O₃ ceramics as potential biomaterials, Ceramics International., 45 (2019) 16809–16813.
48. Venkatesh N. ve Hanumantharaju H.G., A Study of Bio-Active Coating of Al₂O₃, Egg and Sea Shell Powder on Pvc, Teflon, and Polyurethane, Materials. Today Proceedings., 5 (2018) 13392–13399.
49. Gautam A., Gautam C., Mishra M., Sahu S., Nanda R., Kisan B.ve Gautam S., Synthesis, structural, mechanical, and biological properties of HAp-ZrO₂-hBN biocomposites for bone regeneration applications, Ceramics International., 47 (2021) 30203–30220.
50. Ramesh S., Tan C.Y., Bhaduri S.B. ve Teng W.D., Densification behaviour of nanocrystalline hydroxyapatite bioceramics, Journal of Materials Processing Technology. 206 (2008) 221–230.
51. Khamkongkao A. ve Boonchuduang T., Sintering behavior and mechanical properties of hydroxyapatite ceramics prepared from Nile Tilapia (*Oreochromis niloticus*) bone and commercial powder for biomedical applications, Ceramics International., 47 (2021) 34575–34584.
52. Balu S., Andra S. ve Jeevanandam J., , Emerging marine derived nanohydroxyapatite and their composites for implant and biomedical applications, Journal of Mechanical Behaviour of Biomedical Materials., 119 (2021) 104523.
53. Obada D.O., Dauda E.T., Abifarin J.K., Dodoo-Arhin D. ve Bansod N.D., Mechanical properties of natural hydroxyapatite using low cold compaction pressure: Effect of sintering temperature, Materials Chemistry and Physics., 239 (2020) 122099.
54. Akpan E.S., Dauda M., Kuburi L.S., Obada D.O. ve Dodoo-Arhin D., A comparative study of the mechanical integrity of natural hydroxyapatite scaffolds prepared from two biogenic sources using a low compaction pressure method, Results in Physics., 17 (2020) 103051.
55. Carrodeguas R.G.ve De Aza S., α -Tricalcium phosphate: Synthesis, properties and biomedical applications, Acta Biomateriala., 7 (2011) 3536–3546.
56. S. V. Dorozhkin, Calcium orthophosphate-based bioceramics, Materials (Basel)., 6 (2013) 3840–3942.

57. Akpan E.S., Dauda M., Kuburi L.S., Obada D.O., Bansod N.D. ve Dodoo-Arhin D., Hydroxyapatite ceramics prepared from two natural sources by direct thermal conversion: From material processing to mechanical measurements, Materials Today Proceedings., 38 (2020) 2291–2294.
58. Metin N., Hidroksiapatit Zirkonya Kompozitlerinin Üretim ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü 2012.
59. Uysal U., Nano ve Mikron Boyutta Hidroksiapatiti Üretimine Proses Parametrelerinin Etkisinin İncelenmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, 2012.
60. Lei Y., He Y., Li R., Chen F. ve Xu J, Solvothermal synthesis of ternary CdSxSe1-x-graphene composites with improved photoelectric properties, Ceramics International., 41 (2015) 10835–10838.
61. Muralithran G. ve Ramesh S., The Effects of sintering temperature on the properties of hydroxyapatite, Ceramics International., 26 (2000) 221–230.
62. Subaşı M. ve Karataş Ç., Titanyum ve Titanyum Alaşımlarından Yapılan İmplantlar Üzerine İnceleme, Politek. Derg., 15 (2012) 87–103.
63. Tsitrou E.A., Northeast S.E., ve Noort R., Brittleness index of machinable dental materials and its relation to the marginal chipping factor, Journal of Dentistry., 35 (2007) 897–902.
64. Sivaraj D. ve Vijayalakshmi K., Novel synthesis of bioactive hydroxyapatite/f-multiwalled carbon nanotube composite coating on 316L SS implant for substantial corrosion resistance and antibacterial activity, Journal of Alloys and Compounds., 777 (2019) 1340–1346.
65. Bensalem A., Kucukosman O.K., Raszkiewicz J. ve Topkaya F., Synthesis, characterization, bactericidal activity, and mechanical properties of hydroxyapatite nano powders impregnated with silver and zinc oxide nanoparticles (Ag-ZnO-Hap), Ceramics International., 47 (2021) 21319–21324.
66. Liu L. ve Shinozaki K., Toughening silica glass by imparting ductility using a small amount of silver nanoparticles, Materials Science and Engineering A, 817 (2021) 141372.
67. Evis Z., Usta M. ve Kutbay I., Hydroxyapatite and zirconia composites: Effect of MgO and MgF2 on the stability of phases and sinterability, Materials Chemistry and Physics, 110 (2008) 68–75.
68. Topcu A., Öztürk B. ve Cora Ö.N., Performance evaluation of machined and powder metallurgically fabricated Crofer®22 APU interconnects for SOFC applications, International Journal of Hydrogen Energy, (2021).

69. Ramakrishnan P., Autommotive Applications of metallurgy, Advanced Powder Metallurgy, (2013) 493-.
70. Aghaali V., Ebadzadeh T., Karimi Z., Kazemzadeh A.ve Marzbanrad E., Effect of mechanical alloying and preheating treatment on the phase transformation of the Al-Cu-Fe compacts annealed by microwave radiation, Journal of Materials Research and Technology, 12 (2021) 749–759.
71. Sun C., Guo Y., Yang Z., Li J., Xi S., Jie Z. ve Xu T., Microstructurally stable nanocomposite WTaMoNb/Cu prepared by mechanical alloying and hot pressing sintering, Materials Letter, 306 (2022) 130894.
72. Niespodziana K., Jurczyk K. ve Jurczyk M., Titanium-ceramic nanocomposites fabricated by the mechanical alloying process, Materials Science Polonica, 26 (2008) 341–348.
73. Kazmi S.J., Shehzad M.A., Mehmood S., Yasar M., ve Naeem A., A.S. Bhatti, Effect of varied Ag nanoparticles functionalized CNTs on its anti-bacterial activity against E coli, Sensors Actuators, 216 (2014) 287–294.
74. Yin X., Zhang J., Zhao I.S., Mei M.L., Li Q. ve Chu C.H., The antibacterial mechanism of silver nanoparticles and its application in dentistry, International Journal of Nanomedicine, 15 (2020) 2555–2562.
75. Gautier S., Champion E. ve Bernache-Assollan D., Processing, microstructure and toughness of Al₂O₃ platelet-reinforced hydroxyapatite, Journal of European Ceramic Society, 17 (1997) 1361–1369.
76. Fardi S.R., Khorsand H., Askarnia R., Pardehkorram R. ve Adabifiroozjaei E., Improvement of biomedical functionality of titanium by ultrasound-assisted electrophoretic deposition of hydroxyapatite-graphene oxide nanocomposites, Ceramics International, 46 (2020) 18297–18307.
77. Wan N., Kasani N.A., Nordin R., Ahmad Z.A. ve Shamsuddin S., Effect of verifying sintering temperature of Ti-Nb-Sn with hydroxyapatite composites on density and porosity via powder metallurgy, Advances in Environmental Biology, 8 (2014) 2723–2726.
78. Afroze J.D., Abden M.J., Alam M.S., Bahadur N.M. ve Gafur M.A., Development of functionalized carbon nanotube reinforced hydroxyapatite magnetic nanocomposites, Materials Letter, 169 (2016) 24–27.
79. Canobre S.C., Almeida D.A.L., Fonseca C. ve Neves S, Synthesis and characterization of hybrid composites based on carbon nanotubes, Electrochimia Acta, 54 (2009) 6383–6388.
80. Prodana M., Duta M., Ionita D., Bojin D., Stan M.S., Dinischiotu A.ve Demetrescu I., A new complex ceramic coating with carbon nanotubes, hydroxyapatite and TiO₂

nanotubes on Ti surface for biomedical applications, Ceramics International., 41 (2015) 6318–6325.

81. Michael F.M., Khalid M., Walvekar R., Ratnam C.T., Ramarad S., Siddiqui H. ve Hoque M.E., Effect of nanofillers on the physico-mechanical properties of load bearing bone implants, Materials Science and Engineering C, 67 (2016) 792–806.
82. Gong P., Li H., He X., Wang K., Hu J. ve Tan W., Preparation and antibacterial activity of Fe₃O₄@Ag nanoparticles, Nanotechnology, 18 (2007) 285604.
83. Lansdown A.B., Silver I: Its antibacterial properties and mechanism of action, Journal of Wound Care, 11 (2002) 125–130.
84. Aguirre T.G., Cramer C.L., Torres V.P., Hammann T.J., Holland T.B. ve Ma K., Effects of the addition of boron nitride nanoplate on the fracture toughness, flexural strength, and Weibull Distribution of hydroxyapatite composites prepared by spark plasma sintering, Journal of Mechanical Behaviour of Biomedical Materials., 93 (2019) 105–117.
85. Mukherjee S., Kundu B., Sen S. ve Chanda A., Improved properties of hydroxyapatite-carbon nanotube biocomposite: Mechanical, in vitro bioactivity and biological studies, Ceramics International., 40 (2014) 5635–5643.
86. Lopes M.A., Monteiro F.J. ve Santos J., Glass-reinforced hydroxyapatite composites: Fracture toughness and hardness dependence on microstructural characteristics, Biomaterials, 20 (1999) 2085–2090.
87. Alinda S., Priya G. ve Mary L., An outlook on the mechanical attributes and load curve analysis of hydrothermally acquired hydroxyapatite bioceramic nanoparticles, Physica B Condensed Matter, 590 (2020) 412223.
88. Stanić V., Dimitrijević S., Antić-Stanković J., Mitrić M. ve Jokić B., Synthesis, characterization and antimicrobial activity of copper and zinc-doped hydroxyapatite nanopowders, Applied Surface Science, 256 (2010) 6083–6089.
89. Imani S., Kazemi S.A. ve Öchsner A., Carbon nanotubes as reinforcement in composites: A review of the analytical, numerical and experimental approaches, Computational Materials Science., 136 (2017) 85–101.
90. Radhamani A.V., Lau H.C. ve Ramakrishna S., CNT-reinforced metal and steel nanocomposites: A comprehensive assessment of progress and future directions, Composite Part A : Applied Science and Manufacturing., 114 (2018) 170–187.
91. Szaraniec B. ve Goryczka T., Structure and properties of Ti-Ag alloys produced by powder metallurgy, Journal of Alloys and Compounds, 709 (2017) 464–472.

92. Ray N., Froyen L., Vanmeensel K. ve Vleugels J., Wetting and solidification of silver alloys in the presence of tungsten carbide, Acta Material., 144 (2018) 459–469.
93. Patil O.M., Khedkar N.N., Sachit T.S. ve Singh T.P., A review on effect of powder metallurgy process on mechanical and tribological properties of Hybrid nano composites, Materials Today Proceedings., 5 (2018) 5802–5808.
94. Aljabo A., Abou E.A., Knowles J.C. ve Young A.M., Development of dental composites with reactive fillers that promote precipitation of antibacterial-hydroxyapatite layers, Materials Science and Engineering C, 60 (2016) 285–292.
95. Nosrati H., Sarraf-Mamoory R., Le D.Q.S. ve Bünger C.E., Enhanced fracture toughness of three dimensional graphene- hydroxyapatite nanocomposites by employing the Taguchi method, Composite Part B Engineering, 190 (2020) 107928.
96. Jyoti J., Kiran A., Sandhu M., Kumar A., Singh B.P. ve Kumar N., Improved nanomechanical and in-vitro biocompatibility of graphene oxide-carbon nanotube hydroxyapatite hybrid composites by synergistic effect, Journal of Mechanical Behaviour of Biomedical Materials., 117 (2021) 104376.
97. Hu X., Zhang W. ve Hou D., Synthesis, microstructure and mechanical properties of tricalcium phosphate–hydroxyapatite (TCP/HA) composite ceramic, Ceramics International., 46 (2020) 9810–9816.
98. Boccaccini A.R., Machinability and brittleness of glass-ceramics, Journal of Materials Processing Technology., 65 (1997) 302–304.
99. Islam M.S. ve Todo M., Effects of sintering temperature on the compressive mechanical properties of collagen/hydroxyapatite composite scaffolds for bone tissue engineering, Materials Letter., 173 (2016) 231–234.
100. Ding M. ve Sahebgharani N., F, Synthesis and properties of HA/ZnO/CNT nanocomposite, Ceramics International., 44 (2018) 7746–7753.
101. Riaz M., Zia R., Ijaz A., Hussain T., Mohsin M. ve Malik A., Synthesis of monophasic Ag doped hydroxyapatite and evaluation of antibacterial activity, Materials Science Engineering C, 90 (2018) 308–313.
102. Lahiri D., Ghosh S. ve Agarwa A., Carbon nanotube reinforced hydroxyapatite composite for orthopedic application: A review, Materials Science Engineering C, 32 (2012) 1727–1758.
103. Chenglin C., Jingchuan Z., Zhongda Y. ve Shidong W., Hydroxyapatite-ti functionally graded biomaterial fabricated by powder metallurgy, Materials Science Engineering A, 271 (1999) 95–100.

104. Palmero P., Structural Ceramic Nanocomposites: A Review of Properties and Powders' Synthesis Methods, Nanomaterials 2015, Vol. 5, Pages 656-696, 5 (2015) 656–696.
105. Zhao F., Zhang L., Guo Y., Sheng H., Zhang P., Zhang Y., Li Q., Yang H. ve Mikhalovsky S.V., Mechanically strong and bioactive carbon fiber-SiC nanowire-hydroxyapatite-pyrolytic carbon composites for bone implant application, Ceramics International., 47 (2021) 3389–3400.
106. Adzali N.M.S., Jamaludin S.B. ve Derman M.N., Effect of sintering on the physical and mechanical properties of Co-Cr-Mo (F-75)/HAP composites, Sains Malaysiana, 42 (2013) 1763–1768.
107. X. Yang, P. Huang, H. Wang, S. Cai, Y. Liao, Z. Mo, X. Xu, C. Ding, C. Zhao, J. Li, Antibacterial and anti-biofouling coating on hydroxyapatite surface based on peptide-modified tannic acid, Colloids Surfaces B Biointerfaces, 160 (2017) 136–143.

ÖZGEÇMİŞ

2006 yılında Gazipaşa Anadolu Lisesi'nden mezun oldu. 2007 yılında, Karadeniz Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde lisans eğitimine başladı. 2012 yılında tamamladığı lisans eğitiminin ardından aynı yıl içerisinde yüksek lisans eğitimine başladı ve Eylül 2012'de Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümüne Araştırma Görevlisi olarak atandı. Ocak 2015'de yüksek lisans öğrenimini tamamlamasının akabinde aynı anabilim dalında doktora eğitime başladı. 05/2017-08/2017 tarihleri arasında Viyana Teknik Üniversitesi'nde misafir araştırmacı olarak görev yapmıştır. 19 adeti SCI/SCI exp. indeksli dergilerde olmak üzere toplam 27 adet uluslararası dergilerde yayınlanmış makalesi, çeşitli sempozyum ve kongrelerde sunulmuş 95 adet bildirisi bulunmaktadır. Yaptığı bu çalışmalara 250 atıf almıştır ve Web of Science h-index değeri 9'dur. 1 adet TUBİTAK 1001 ,1 adet TEYDEB-1505 ve 8 adet BAP projesinde bursiyer araştırmacı olarak görev yapmıştır. Hidroksiapatit matrisli biyomalzeme konusunda yaptığı patent başvurusu ön değerlendirme ve inceleme aşamalarını tamamlamış olup teknik inceleme aşamasındadır.