

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



SERYUM ESASLI SAMARYUM KATKILI
HİDROKSİAPATİTLERİN SENTEZ VE KARAKTERİZASYONU

Gülay VURAL

Yüksek Lisans Tezi

FİZİK ANABİLİM DALI

Genel Fizik Bilim Dalı

AĞUSTOS 2020

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Fizik Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

SERYUM ESASLI SAMARYUM KATKILI HİDROKSİAPATİTLERİN
SENTEZ VE KARAKTERİZASYONU

Tez Yazarı
Gülay VURAL

Danışman
Prof. Dr. Ömer KAYĞILI

AĞUSTOS 2020
ELAZIĞ

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Fizik Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Başlığı: Seryum Esaslı Samaryum Katkılı Hidroksiapatitlerin Sentez ve Karakterizasyonu

Yazarı: Gülay VURAL

İlk Teslim Tarihi: 13.07.2020

Savunma Tarihi: 17.08.2020

TEZ ONAYI

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına göre hazırlanan bu tez aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından değerlendirilmiş ve akademik dinleyicilere açık yapılan savunma sonucunda OYBİRLİĞİ ile kabul edilmiştir.

Danışman:	Prof. Dr. Ömer KAYĞILI Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi	<i>İmza</i> Onayladım
Başkan:	Prof. Dr. Niyazi BULUT Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi	Onayladım
Üye:	Dr. Öğr. Üyesi Tankut ATEŞ Malatya Turgut Özal Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi	Onayladım

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunun/...../20..... tarihli toplantısında tescillenmiştir.

İmza
Prof. Dr. Soner ÖZGEN
Enstitü Müdürü

BEYAN

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım “Seryum Esaslı Samaryum Katkılı Hidroksiapatitlerin Sentez ve Karakterizasyonu” Başlıklı Yüksek Lisans Tezimin içindeki bütün bilgilerin doğru olduğunu, bilgilerin üretilmesi ve sunulmasında bilimsel etik kurallarına uygun davrandığımı, kullandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi, maddi ve manevi desteği olan tüm kurum/kuruluş ve kişileri belirttiğimi, burada sunduğum veri ve bilgileri unvan almak amacıyla daha önce hiçbir şekilde kullanmadığımı beyan ederim.

17.08.2020

Gülay VURAL



ÖNSÖZ

Hidroksiapatitlerin tekli katkıları kullanılarak üretilmesi ve karakterizasyonu yaygın olarak gerçekleştirilmektedir. Fakat bu malzemelerin ikili element katkılanması yoluyla üretilmesi ve karakterizasyonu bir takım zorluklara sahiptir. Yapılan bu yüksek lisans tezi çalışması bu bağlamda önemlidir. Ayrıca bu çalışma literatürde Ce ve Sm'un birlikte HAp'e katkılanması bakımından ilk olma niteliğine haizdir.

Yüksek Lisans eğitimin ve tez çalışmalarım boyunca her zaman desteğiyle yanımda olan, bilgi ve birikimleriyle bana daima yol gösteren ve gerekli tüm imkânları sağlayan danışman hocam Prof. Dr. Ömer KAYĞILI'ya çok teşekkür ederim.

Çalışma aşamalarımda maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen ve her koşulda yanımda olan değerli aileme çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (FÜBAP) tarafından FF.19.32 protokol numaralı proje ile desteklenmiştir.

Gülay VURAL
ELAZIĞ, 2020

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER	v
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	x
1. GİRİŞ	1
2. BİYOSERAMİK	3
2.1. Biyoseramik Türleri.....	4
2.1.1. Biyoinert Seramikler	4
2.1.2. Biyoaktif Seramikler	5
3. HİDROKSİAPATİT VE ÖZELLİKLERİ	9
4. MATERYAL VE METOT	13
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	14
5.1. X-ışını Kırınımı (XRD) Analiz Sonuçları	14
5.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Analiz Sonuçları	16
5.3. Termal Analiz Sonuçları.....	18
5.4. Morfolojik İncelemeler.....	20
5.5. Bant Yapısı ve Elektron Yoğunluk Fonksiyonu	22
6. SONUÇLAR.....	25
ÖNERİLER	26
KAYNAKLAR.....	27
ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

Seryum Esaslı Samaryum Katkılı Hidroksiapatitlerin Sentez ve Karakterizasyonu

Gülay VURAL

Yüksek Lisans Tezi

FIRAT ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Ağustos 2020, Sayfa: x + 30

Bu çalışmada, seryum (Ce) esaslı samaryum (Sm) katkılı hidroksiapatit (HAp) numuneleri yaş kimyasal yöntem vasıtasıyla hazırlandı ve deneysel olarak karakterize edildi. X-ışını kırınımı (XRD) analizi sonuçları her bir numunenin herhangi bir safsızlık fazı olmaksızın HAp fazına sahip olduğunu gösterdi. Sm katkısındaki artışın kristal yapı ile alakalı parametreleri etkilediği tespit edildi. Sm miktarındaki artışla kristal büyüklüğünün arttığı gözlemlendi. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektrumu analizleri her bir numune için HAp fazının oluşumunu destekledi. 25–800 °C sıcaklık aralığında alınan diferansiyel termal analiz (DTA) ve termogravimetrik analiz (TGA) sonuçlarından, numunelerin bu sıcaklık aralığında termal olarak kararlı oldukları ve her bir numune için ihmal edilebilir kütle kaybı meydana geldiğini görüldü. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemeleri, Sm katkısının morfoloji üzerinde belirgin bir etkiye sahip olmadığını gösterdi. Enerji dağılımlı X-ışını (EDX) analizleri katkılama işleminin başarılı olduğunu destekledi. Bunlara ilave olarak, teorik sonuçlar Sm katkısı arttıkça bant aralığı enerjisinin azaldığını gösterdi.

Anahtar Kelimeler: X-ışını kırınımı (XRD), Hidroksiapatit, Kristal büyüklüğü, Bant aralığı

ABSTRACT

Synthesis and Characterization of Cerium-Based Hydroxyapatites Doped with Samarium

Gülay VURAL

Master's Thesis

FIRAT UNIVERSITY
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

August 2020, Pages: x + 30

In this study, cerium (Ce) based samarium (Sm) doped hydroxyapatite (HAp) samples were prepared via the wet chemical method and they were characterized experimentally. X-ray diffraction (XRD) analysis results showed that each sample has the HAp phase without any impurity phase. It was determined that an increase in Sm amount affected the parameters related to the crystal structure. It was observed that the crystallite size increased with the increase in Sm amount. Fourier transform infrared (FTIR) spectra analyses supported the formation of the HAp phase for each sample. From differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetric analysis (TGA) results taken in the temperature range of 25–800 °C, it was seen that the samples were thermally stable in this temperature range, and it occurred a negligible mass loss for each sample. Scanning electron microscope (SEM) investigations showed that Sm-doping has not got any significant effect on the morphology. Energy dispersive X-ray (EDX) analyses supported the doping procedure is successful. In addition to these, the theoretical results showed that the bandgap energy decreased with an increasing amount of Sm.

Keywords: X-ray diffraction (XRD), Hydroxyapatite, Crystallite size, Band gap

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 3.1. Doğal kemik dokusu ve HAp'ın SEM görüntüleri	9
Şekil 3.2. Hidroksiapatitin kristal yapısı	11
Şekil 5.1. Sentezlenen Ce/Sm katkılı HAp numunelerinin XRD desenleri.....	14
Şekil 5.2. Üretilen Ce-esaslı Sm katkılı HAp numunelerine ait FTIR spektrum analiz sonuçları	17
Şekil 5.3. Numunelere ait DTA eğrileri	18
Şekil 5.4. Sentezlenen numunelerin TGA grafikleri	19
Şekil 5.5. Üretilen HAp numunelerin SEM fotoğrafları ve fotoğraf alınan bölgelere ait EDX spektrum analiz sonuçları	20
Şekil 5.6. 0.4Ce-HAp numunesine ait bant yapıları ve durum yoğunluğu grafikleri	22
Şekil 5.7. 0.4Ce-0.6Sm-HAp numunesine ait bant yapıları ve durum yoğunluğu grafikleri	23
Şekil 5.8. 0.4Ce-1.2Sm-HAp numunesine ait bant yapıları ve durum yoğunluğu grafikleri	23
Şekil 5.9. 0.4Ce-1.8Sm-HAp numunesine ait bant yapıları ve durum yoğunluğu grafikleri	24

TABLÖLAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Alüminanın mekanik özellikleri	4
Tablo 2.2. Zirkonyanın mekanik özellikleri.....	5
Tablo 2.3. Kalsiyum ortofosfat seramikleri	7
Tablo 3.1. Hidroksiapatitin mekanik özellikleri.....	10
Tablo 5.1. D , a , c , V ve $X_C\%$ parametrelerinin hesaplanmış değerleri	16
Tablo 5.2. Sentez sonrasında tespit edilen bazı molar oranların beklenen değerlerle mukayesesi	21

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

a, b, c	: Örgü parametreleri
α, β, γ	: Örgü açıları
$B_{1/2}$	: Yarı pik genişliği
ε	: Örgü gerilmesi
θ	: Kırınım açısı
λ	: X-ışınlarının dalga boyu
σ	: Örgü zorlanması
D	: Kristal büyüklüğü
V	: Birim hücre hacmi
$X_c\%$	: Kristalleşme yüzdesi
Sm	: Samaryum
Ce	: Seryum
eV	: Elektronvolt

Kısaltmalar

TCP	: Trikalsiyum fosfat
DAP	: Diamonyum fosfat
EDX	: Enerji dağılımlı X-ışını
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi
HAp	: Hidroksiapatit
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
XRD	: X-ışını kırınımı
DTA	: Diferansiyel termal analiz
TGA	: Termogravimetrik analiz

1. GİRİŞ

İnsanoğlu var olduğundan beri yeryüzünde farklı arayışlar içerisinde olmuştur. Bu arayışlar insan hayatını kolaylaştırmak ve yaşam kalitesinin daha iyi olabilmesi için olmuştur. Teknolojik gelişmeler ve bilimsel çalışmalara paralel olarak dünyada malzeme bilimine olan ihtiyaç giderek artmıştır. Özellikle son zamanlarda biyomalzemelere olan ilgi bir hayli fazla hale gelmiştir. Biyomalzemeler doğal veya sentetik malzemeler olup vücut sıvılarıyla sürekli ya da aralıklarla temas halinde olurlar. Biyomalzemeler, insan vücut dokusunu değiştirmek veya yerine konmak amacıyla kullanılırlar. Biyomalzemelere olan talep ve ihtiyaç giderek artmaktadır. Çünkü insanlar yaşamı boyunca farklı kazalar geçirebilmekte ve sonrasında da çeşitli sakatlıklarla karşı karşıya kalabilmektedir. Bu olumsuzluklar, insan organ ve dokularında kalıcı ya da geçici hasarlara yol açabilmektedirler. Dünyada hasarlı organ ve dokuların değiştirilmesi ya da yenilenmesi amacıyla 2 milyonu aşan yıllık ortopedi ameliyat uygulamaları gerçekleştirilmektedir.

Biyomalzemeler insan vücudunun hasar ve zarar görmüş kısımlarının eksiklerinin giderilmesi amacıyla vücuda sonradan ilave edilen malzemeler olup; metaller, seramikler, cam ve cam-seramiklerden yapılabilir [1-6].

Metal ve ametallerin birbirleriyle yapmış oldukları iyonik ve kovalent bağ sonucu elde edilen inorganik yani metal olmayan malzemelere seramik malzemeler denilmektedir. Seramikler katı ve sert malzemelerdir. Ayrıca kimyasal kararlılığa, düşük elektriksel ve ısı iletkenliğe, yüksek erime sıcaklığı gibi özelliklere sahip malzemelerdir. Aşınma direncinin önemli olduğu alanlarda kullanılırlar. Bu malzemelerin kırılğan yapıları, kolay şekil alamamaları ve yüksek sıcaklıkta üretilmesi gibi özelliklerinden kaynaklı olarak kullanım alanları sınırlıdır [7-9].

Seramik malzemelere olan ihtiyaç gün geçtikçe artış göstermektedir. Bu artış kendini biyomalzemelerde belirgin bir şekilde göstermektedir. Seramik malzemelerin tıp alanında kullanılan kısmı ise biyoseramikler malzemelerdir. Bu alanda kullanılan seramikler insan hayatının köklü bir değişimin merkezi olarak gösterilebilir. Biyoseramikler, iskelet ve kas sistemlerindeki hastalıklı veya hasar görmüş dokuların yenilenmesi, onarılması için hazırlanırlar ve insan yaşamının değişimi üzerinde bir etki sağlarlar. İnsan vücudunun hastalıklı ve hasarlı bölgelerin iyileştirmek ve onarılmasını sağlamak için geliştirilen malzemelere biyoseramik malzemeler olarak adlandırılırlar. Biyoseramik malzemelerde en büyük ilgiyi çeken ve kullanılan ise kalsiyum fosfat ailesini üyesi olan hidroksiapatitlerdir [10-12].

Hidroksiapatit (HAp), $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ kimyasal formülüne sahiptir. Apatit ailesinin en önemli üyesidir. HAp, kalsiyum-fosfat formlarında en yaygın olanıdır. İnsan kemiklerinin ve dişlerin inorganik bileşenlerine o kadar benzediği için tıbbi uygulamalarda inanılmaz derecede ilgi çekmeyi başarmıştır. Son yıllarda biyomedikal uygulamalarda araştırılmış ve kullanımı giderek artmıştır [13,14].

Hidroksiapatit, biyouyumluluk, biyoaktivite, osteokondüktivite ve biyobozunurluk gibi seçkin özelliklere sahip biyoseramik bir malzemedir. Aynı zamanda metalik implantlar için kemik iyileşmesi ve kaplamalar gibi implant malzemesi olarak kullanılırlar. Biyouyumluluk ve biyoaktivite özelliklerine sahip olduklarından kemiklere sertlik, esneklik, kuvvet ve kırılma dayanıklılığı sağlarlar. Biyouyumluluğu özelliğinden dolayı toksik olmayan ve kemiğe bağlanabilme yeteneği göstermesinde kaynaklı kemiklerin düzgün bir şekilde kaynamasına olanak sağlar. Zayıf mekanik özelliklere sahipleridir. Ağır yük taşıyıcı ortopedik uygulamalarda kullanımları sınırlıdır.

Hidroksiapatiti sentezlemek için farklı yöntemler mevcuttur. Bu yöntemlerden bazıları şunlardır; yaş kimyasal, sol-jel, hidrotermal, termal çöktürme ve ultrasonik spreyl pirolizi gibi yöntemler kullanılmaktadır

Hidroksiapatit kafes örgüsü hem katyonik hem de anyonik indükleyici modifikasyonların çeşitli ikamelerini kolayca barındırabilir ve apatit yapının kristalleşmesi, morfolojisi ve örgü parametrelerinde değişiklikler ortaya çıkarabilir. Hidroksiapatit, Mg, Zn, Sr, Mo, Te, W, Ni, Ag, Cu, Ta, Se, Ti, Mn, Fe, Co ve Ce gibi birçok elementlerle katkılanarak üretilmiştir [15–26].

Bu çalışmada Ce ve Sm katkılanmasının etkileri araştırılmaya çalışılmıştır ki bildiğimiz kadarıyla bu iki elementin HAp'e birlikte katkılanması üzerine herhangi bir çalışma yoktur. Bu bağlamda, mevcut çalışma ilk olma özelliğine sahiptir.

2. BİYOSERAMİK

Seramik malzemeler kendine ait özelliklerle biyomalzeme dünyasının dışında olması düşünülemez. Metaller, polimerler ve kompozit malzemeler gibi seramikler malzemelerde biyomalzeme içerisinde var olmayı başarmışlardır. Seramik malzemeler günlük yaşantı içerisinde çoğu alanda kullanılmaktadır. Tabak, fincan vb. eşyalar mutfakta, küvet ve lavabo gibi banyo donanımları seramik malzemelerin geleneksel kullanım alanlarını göstermektedir. Ayrıca seramik malzemeler savunma sanayisinde, optik, elektronik, iletişim ve ulaşım gibi sektörlerde ileri teknoloji alanlarında uygulama çalışmaları yapılmaktadır [1-4].

1972’de Amadeo Bobbio adındaki bilim insanı bilinen en eski biyoseramiklerin kullanımlarını keşfetti. Aslında seramikler 4000 yıl öncesi Mayalar’a dayanır. Mayalar’dan kalma kafatasları incelendiğinde eksik dişlerin yerine sedef protez uygulamalarının olduğunu göstermektedir. Sedef, ağırlıkça %95-98 kalsiyum karbonat ve %2-5 organik maddeden oluşmaktadır. Klinik uygulamalar ise 18. yy sonlarında dişlerin porselen kullanımlarında ve 19. yy sonlarında ise ortopedik uygulamalarda alçı (Plaster of Paris) veya alçıtaşının (jips, kalsiyum sülfat dihidrat) kullanımı kemik boşluklarını doldurması ile başlamıştır [13,27-30].

Biyomalzeme uygulamalarına olan talep giderek artış göstermektedir. Bu artış çoğunlukla tıbbi uygulama alanlarına olmuştur. Tıp alanında kullanılan bu malzemeler biyoseramik olarak adlandırılmıştır. Bu alanda kullanılan seramikler insan hayatının köklü bir değişimin merkezi olarak gösterilebilir. Biyoseramikler, iskelet ve kas sistemlerindeki hastalıklı veya hasar görmüş dokuların yenilenmesi, onarılması için hazırlanırlar ve insan yaşamının değişimi üzerinde bir etki sağlarlar. İnsan vücudunun hastalıklı ve hasarlı bölgelerin iyileştirmek ve onarılmasını sağlamak için geliştirilen malzemelerdir [4-6,31].

Biyoseramik malzemeler klinik uygulamaları çok geniş alana sahiplerdir. Göz çukuru implantlarında, kafatası onarımlarında, dış implantlarında, kulak burun boğaz implantlarında, eklemlerde, ortopedik yük taşıyıcılarında ve yapay kalp kapakçıkları gibi cerrahi uygulamalarda kullanımı giderek yaygın bir haldedir.

İnsanların ilerleyen yaşlarına bağlı olarak kemik yoğunlukları ve dayanırlıkları giderek azalmaktadır. Bu nedenle kemik üreten hücreler, kemik çatlaklarının tamamen kapatılması giderek azalmaktadır. Bununla birlikte biyoseramik malzemelere olan ihtiyaç giderek artış göstermektedir. Biyoseramikler, polikristal yapıli seramikler (alümina ve zirkonya), biyoaktif cam, biyoaktif cam seramikler veya biyoaktif kompozitler (polietilen-hidroksiapatit) şeklinde farklı türlerde hazırlanabilmektedirler [31].

Bu biyoseramik malzemeler tıbbi uygulamalarda kullanılırlar. Örneğin gözlük camları, teşhis cihazları, termometreler, doku kültür kapları ve fiber optikler (endoskopide kullanılır) gibi uygulamalar örnek olarak verilebilir [10,32].

Biyoseramik malzemeler klinik uygulamalarda kemiğin dayanıma bağlı olarak bazı sınırlılıklara sahiptirler. Kemiklerin darbe ve basınca karşı dayanma gücü tam olarak bilinmediği için uygulama alanları sınırlıdır. Bu sınırlandırmaları ortadan kaldırmak için biyoaktif kompozitler ve biyoaktif seramiklerle kaplamalar yapılması düşünülmüştür [33].

2.1. Biyoseramik Türleri

Biyoseramik malzemeler yapısal işlevleri bakımından biyoinert, biyoaktif ve çözünebilir olmak üzere üç başlık altında incelenebilir.

2.1.1. Biyoinert Seramikler

Biyoinert seramikler insan vücut dokusuyla etkileşimi çok azdır, yüksek basma mukavemeti, mükemmel aşınma direncine sahiptirler.

Biyoinert malzemelerin çoğu metal veya metal oksitlerdir. Protez olarak kullanılan ilk malzemeler biyoinert malzemelerdir. Bunlar inert yapıda olan ve oksijen iyonlarının oluşturduğu düzlemde metal iyonlarının dağılmasıyla oluşan polikristal seramiklerdir. İki önemli türü mevcuttur. Bunlar alümina (Al_2O_3) ve zirkonyadır (ZrO_2) [31,34].

Alümina, elmasan sonra bilinen en sert mineraldir ve seramik oksit ailesinin üyesidir. Ayrıca en kararlı oksitlerden biridir. Alümina malzemeler, yüksek yoğunluk, korozyon direnci, yüksek dayanımı ve iyi biyouyumluluk özelliklerine sahip malzemeler olup, ortopedik ve diş implantları gibi geniş alanlarda kullanımı yaygındır. Alümina 30 yılı aşkındır ortopedik uygulamalarda biyoinert malzemeler olarak kullanılmaktadır. Alüminanın yüksek sertlik yanında düşük sürtünme ve aşınma özelliklerinden kaynaklı olarak ortopedik uygulamalarda tercih edilmektedirler. Ayrıca yüksek saflığa sahip alüminaya kullanıma olan talep artmıştır. Alüminanın mekanik özellikleri Tablo 2.1’de ifade edilmektedir [31,33-36].

Tablo 2.1. Alüminanın mekanik özellikleri [31]

Özellikler	
Elastisite Modülü (GPa)	190
Eğme Dayanımı (GPa)	>1,0
Sertlik (Mohs)	6,5
Yoğunluk (g/cm ³)	5,95
Tane Boyutu (µm)	6,0

Zirkonya metal oksit olup, bulunduğu fiziksel ortam üzerinde inert karakter etkisi gösterir. Yüksek kırılma tokluğu ve yüksek bükülme direncine sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı zirkonya, alümina seramiklerin kullanımlarından daha avantajlı hale getirmektedir. Cerrahi uygulamalarda zirkonya, uyluk kemiği protezlerinde başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Fakat bu uygulamalarda zamanla fizyolojik sıvılardan kaynaklı olarak önemli sorunlar ortaya çıkmaktadır. Bu sorunlar, gerilme direncinin azalması, kaplama özelliklerin zayıf oluşu ve potansiyel radyoaktif malzemeler içermesi olarak gösterilmektedir.

Zirkonya çoğunlukla uranyum, toryum gibi yarı ömrü uzun olan radyoaktif elementlerle birlikte bulunur. Bu yapıdaki radyoaktif elementleri ayırmak çok zor ve pahalı işlemler gerektirmektedir. Yapılan son yıllarda ki çalışmalarda zirkonya esaslı seramiklerde 0,5 ppm U^{235} gözlenmiştir. Bununla birlikte radyoaktif etkisi alfa ve gama etkileşimini ortaya çıkarır ve alfa-radyasyonu gamaya göre daha fazla olduğu rapor edilmiştir. Alfa-parçacıkları yüksek iyonlaştırmaya sahiptir. Bu iyonlaşmalar yumuşak ve sert doku hücrelerini tahrip edebilirler ve doku hücrelerini bozmaktadır. Zirkonya mekanik özellikleri Tablo 2.2’de gösterilmektedir [31,33-39].

Tablo 2.2. Zirkonyanın mekanik özellikleri [31]

Özellikler	
Elastisite Modülü (GPa)	190
Eğme Dayanımı (GPa)	>1,0
Sertlik (Mohs)	6,5
Yoğunluk (g/cm ³)	5,95
Tane Boyutu (µm)	6,0

2.1.2. Biyoaktif Seramikler

Bu tip seramiklerin en önemli özellikleri kemik ve doku ile etkileşimleri doğrudan ve kimyasal bağ oluşturacak şekilde meydana gelmektedir. Bu özellikleri sayesinde oluşan çevre dokunun yük taşımını ve yük kaldırımını kabiliyetini olumlu yönde etkiler. Kemiğin implantla olan uyumu çok iyidir. Bu uyumunun yanı sıra düşük mekanik mukavemete sahiptirler. Bundan kaynaklı olarak yüke maruz kalan bölgelerde kullanımı sınırlıdır. Diş ve çene implantların kaplanması için kullanılırlar. Biyoaktif seramikler iki grupta incelenirler. Bunlar cam ve cam-seramikler ile kalsiyum fosfat seramikleridir [35, 40–42].

Cam ve cam seramikler, biyoaktif seramik türlerden biridir. Cam ve cam seramikler amorf yapıdadırlar. Kimyasal özelliği bakımından silika (SiO_2) içeren camlardır ve implant malzeme olarak kullanımı yaygındır. Bunların en yaygın olarak kullanılanı biyocamdır [33,43]. Biyocamlarda bulunan silika grupların bazıları kalsiyum, fosfor veya sodyum ile yer değiştirerek mevcut olan kemik ve dokular arasına kimyasal bağlar oluştururlar. 45S5 kimyasal bileşime sahip biyocamın ağırlıkça yüzdeleri %45 SiO_2 , %24,5 Na_2O , %24,5 CaO ve %6 P_2O_5 dir. Bu üretilen ilk biyocam olup medikal alanlarda kullanımı giderek artmıştır. Daha sonra üretilen tüm biyoaktif camlar bu referans yüzdelere göre katılanmış olarak elde edilmiştir [3, 44-46]. Biyoaktif camlar kemik onarımı için önemi giderek artmıştır. Yüksek biyoaktif özelliklere sahip olmasının yanı sıra kırılğan yapıya sahip olduklarından kaynaklı kullanım alanları sınırlıdır. Bu yüzden biyocamlar eklem implatların ağır yüke maruz kaldıkları bölgelerde kullanılmazlar. Ancak, kemik çimentoları, diş kompozitleri tedavisinde ve kaplama malzemeler için dolgu malzemesi olarak kullanımına sahiplerdir [35, 47–50].

Kalsiyum ve fosfat atomlarının çoklu oksit yapılar olup ilerleyen zamanlarda dokunun yerine geçebilen emilir seramiklerdir. Bu tip seramiklere örnek olarak; hidroksiapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), trikalsiyum fosfat ($\text{TCP}, \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) ve oktakalsiyum fosfat ($\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) verilebilirler. Tıbbi uygulamalarda en çok tercih edilen kalsiyum fosfat seramikler hidroksiapatit (HAp) ve trikalsiyum (TCP) fosfattır. Çünkü kemiğe bağlanma ve kemiği oluşumunu sağlayan özelliklerinden dolayı kullanımı yaygındır. En yaygın olarak kullanılan ise hidroksiapatitir. Biyolojik apatite en çok benzerlik gösteren ve en az emilebilen kalsiyum fosfat türüdür. Bu özelliklerinden dolayı tıbbi uygulamalarda en çok tercih edilen seramikler olup 20 yıldan beri kullanılmaktadır. Bu malzemeler çene kemikleri, göz çukuru kemikleri, kulak kemikleri ve diş protezlerinde toz malzemeler olarak kullanılmaktadır. Tablo 2,3'te mevcut bulunan kalsiyum ortofosfat seramiklerin bazıları kullanılırken bazı çeşitleri ise kullanılmamaktadır. Kullanılan seramiklerin Ca/P oranını referans alınarak kullanılır. Eğer bu oran 1,00'dan düşük ise yüksek çözünürlüğe ve asitliğe sahip olacağından dolayı vücut dokusu için implant olarak kullanımına uygun değildir [1, 3, 13, 31, 33, 42, 51–53].

Tablo 2.3. Kalsiyum ortofosfat seramikleri [52]

Ca / P Mol Oranı	Adlandırılması	Kimyasal Formülü	Kısaltması
2,0	Tetrakalsiyum Fosfat	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	TetCP veya TTCP
1,67	Oksiapatit	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$	OA, OAp veya OXA
1,67	Flüorapatit	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	FA veya FAp
1,67	Hidroksiapatit	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	HAp, OHAp veya HA
1,50-1,67	Kalsiyum Eksikliği Bulunan Hidroksiapatit	$\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$ ($0 < x < 1$)	CDHA veya Ca-def HA
1,20-2,20	Amorf Kalsiyum Fosfatlar	$\text{Ca}_x\text{H}_y(\text{PO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n=3 - 4,5$; $\text{H}_2\text{O} \% 15-20$	ACP
1,50	α -Trikalsiyum Fosfat	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	α -TCP
1,50	β -Trikalsiyum Fosfat	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	β -TCP
1,33	Oktakalsiyum Fosfat	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	OCP
1,0	Dikalsiyum Fosfat Dihidrat	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	DCPD
1,0	Dikalsiyum Fosfat Susuz	CaHPO_4	DCPA veya DCP
0,5	Monokalsiyum Fosfat Monohidrat	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	MCPM
0,5	Monokalsiyum Fosfat Susuz	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	MCPA veya MCP

Hidroksiapatit, kemik dokusunu oluşturan inorganik yapıya sahip kalsiyum fosfat esaslı biyoseramik malzemelerdir. HAp biyouyumluluk özelliğine sahiplerdir. Hidroksiapatitin Ca/P atomik oranı 1,67 dir ve biyolojik apatite en çok benzerlik gösteren malzemelerdir. HAp bu oranından dolayı az çözünen ve az emilen bir kalsiyum fosfat seramiktir. Trikalsiyum fosfatın Ca/P atomik oranı ise 1,50'tir. Bu orandan dolayı TCP'lerin emilimi hızlıdır. Bu özelliklerinden dolayı kullanımı sınırlıdır. TCP nin emilimi HAp göre daha hızlıdır.

Kalsiyum fosfat seramikler, biyolojik olarak değişen hızlarda bozunurlar. Bu seramik malzemelerin sinterlenmesi genellikle 1000–1500 °C de gerçekleşir. Bunu takiben malzemeler istenen şekillere sıkıştırılabilirler.

Gözenekli seramiklerin en büyük avantajları; seramik malzemelerin gözenekleri içerisinde büyüyen kemik, meydana gelen ara yüzeyin mekanik olarak yüksek kararlılığına sahiplerdir.

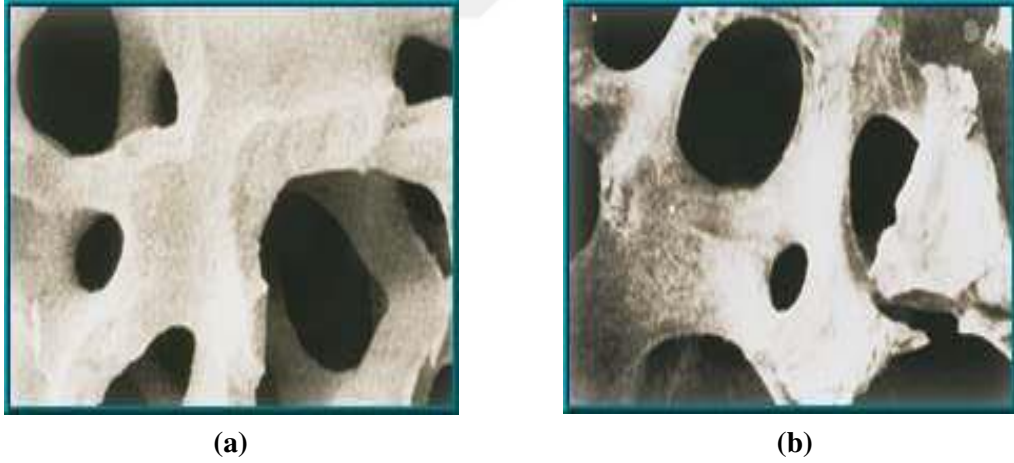
Gözenekli seramik implantlar kemik oluşumu için yapı iskeleti olarak kullanılırlar. Kalsiyum fosfat seramiklerin gözenekli olanları kemik kırıkları için kullanırken, diş implantlarının kaplaması için ise gözenekli hidroksiapatit malzemeler kullanılmaktadır [11, 13, 18, 54–56].



3. HİDROKSİAPATİT VE ÖZELLİKLERİ

Hidroksiapatit, kalsiyum fosfat seramiklerin bir üyesidir. Apatit ailesinin en yaygın olarak kullanılan bir malzeme olup ilgiyi üzerine çekmeyi başarmıştır. $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ formülüne sahip bileşikler kalsiyum fosfatlardır. Bu formüldeki X yerine OH^- iyonu geldiğinde oluşan bileşik hidroksiapatit olarak nitelenirken F^- iyonu geldiğinde meydana gelen bileşik florapatit olarak ifade edilir. Hidroksiapatit, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ kimyasal formülüne sahip biyoseramik bir malzemedir. Hidroksiapatit; HA, HAP ve HAp şeklinde kısa adlandırmalarla gösterilebilir. Ca/P oranı 1,67 olup bu değere eşit olduğunda en ideal hidroksiapatit elde edilir. Elde edilen HAp, teorik yoğunluğu da $3,15 \text{ g/cm}^3$ olur. Anyonik ve katyonik iyonlarını ikame ettikleri için HAp, farklı malzeme uygulamalarında kullanılmaktadır. HAp, biyouyumluluk, toksik olmayan etkiler ve biyoaktivite gibi özelliklere sahip oldukları için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [7, 10, 12, 15–26].

HAp, kimyasal bileşiklerine bakıldığında kemik ve dişlerin inorganik temel bileşiğine benzerlik göstermektedir. Doğal kemik dokusu ile HAp'ın yapısı arasındaki benzerlik Şekil 3,1'de verilen taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülerinden de anlaşılmaktadır [31].



Şekil 3.1. a) Doğal kemik dokusu ve b) HAp'ın SEM görüntüleri [31]

HAp doğal olarak kemik ve diş minesinde buluna bilen bir malzemedir. Doğal bir kemiğin ağırlığını % 60-70 ini ve hacminin %50 sini hidroksiapatit oluşturmaktadır [57,58]. HAp kemiğe bağlanma özelliğinin yanı sıra biyouyumluluğu, biyoaktif ve kemiğe yerleştğinde boşluğu doldurmaya yönelik hareket özelliklerinden dolayı ortopedi ve dişçilikte kullanılmaktadır. Çatlak ve kırık kemiklerin iyileştirilmesinde, protez yapımlarında ve kaplama malzemeleri olarak kullanılmaktadır. Kaplama yapılan metalik malzemeler bulundukları ortamda biyolojik etkenler

nedeniyle aşınma ve bu aşınma sonucunda da toksik metal iyonu salınımına karşı engelleyici bir duvar işlevi göstermektedir [14,59]. Saf HAp, zayıf mekanik özelliklere sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı kullanım alanları sınırlıdır. Yani HAp seramikler ağır yüke maruz kalan bölgelerde implant malzemeleri olarak kullanım için uygun değildir. Tıbbi uygulamalarda küçük yüklerin uygulandığı yüklerin implantı, kaplamalar ve diş tozlarının kullanımıyla sınırlıdır. Mekanik özellikleri yapılan ölçüm tekniklerine ya da üretilen HAp numunelerin gözenekli yapısı, tane boyutu ve safsızlığına bağlı olarak değişimler göstermektedir. HAp'in mekanik özellikleri Tablo 3.1'de belirtilmiş değerlere sahiptir [3, 15, 31].

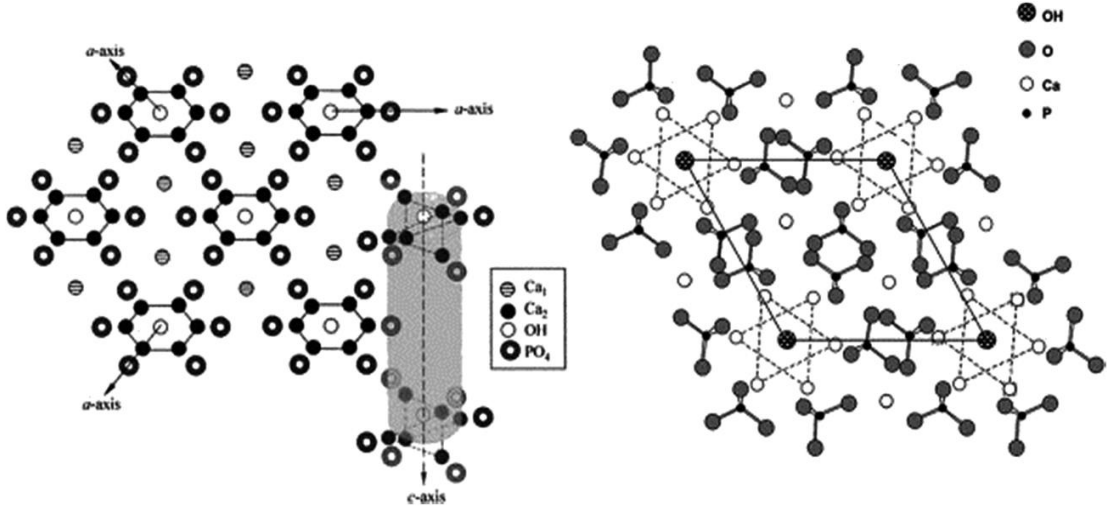
Tablo 3.1. Hidroksiapatitin mekanik özellikleri [31]

Elastisite modülü (GPa)	4,0-117
Bası mukavemeti (MPa)	294
Eğilme mukavemeti (MPa)	147
Sertlik (Vickers, GPa)	3,43
Poison oranı	0,27
Teorik yoğunluğu (g/cm ³)	3,16

Hidroksiapatit, Şekil 3.2'de gösterildiği gibi hekzagonal kristal yapıya sahip bir malzemedir. Örgü parametreleri $a=b=0,9418$ nm, $c=0,6884$ nm dir. Ayrıca hücre hacmi $V=0,5288$ nm³ tür. Hekzagonal kristal yapıya sahip HAp'in açıları ise $\alpha=\beta= 90^\circ$ ve $\gamma= 120^\circ$ dir [60,61].

Fizyolojik yapılarından kaynaklı sıcaklık ve pH ortamlarında az çözünü bilen bileşiklerdir. Zayıf ısı denge özelliği göstermektedirler. Ayrıca 1200 °C değerinin altında kendi yapılarını korurlar. Bu sıcaklıktan daha yüksek sıcaklık değerlerine çıkarıldığında yapıda bozunmalar gerçekleşir ve trikalsiyum fosfata (TCP) ayrışmalar olur. Trikalsiyum fosfat yüksek sıcaklıkta HAp göre daha termal kararlılık gösterir. HAp'in hem sinterlenme ve hem de yoğunluk özelliklerinden dolayı biyonert metalik implantlar üzerine kaplama olarak kullanılmaktadır [62-64].

Hidroksiapatit, anyonik ve katyonik iyon değiştirme yeteneklerine sahiptir. HAp, Mg, Zn, Sr, Mo, Te, W, Ni, Ag, Cu, Ta, Se, Sm, Ti, Mn, Fe, Co ve Ce gibi elementlerle ya takviye edilmiş ya da birbirlerine katılanmışlardır. Hidroksiapatit sentezlenmesi için veya karakteristik özelliklerin değiştirmek ve kontrol altına almak için birçok çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalar için birçok farklı element iyonları kullanılmaktadır [19–26].



Şekil 3.2. Hidroksiapatitin kristal yapısı [3]

Son yıllarda hidroksiapatit çalışmalar nadir toprak elementler üzerinde odaklanmıştır. Nadir toprak iyonları ile katkılı hidroksiapatit, kemikle ilgili tıbbi uygulamalarda ilgi çekici duruma gelmektedir. Lantanitler, lantan ve lityum olarak adlandırılan elementler nadir toprak elementlerin birer üyesidir. Lantanitler, lüminesans özelliklerinden dolayı özellikle biyolojik flüoresans etiketleme uygulamalarında kullanışlılıkları sebebiyle HAp üretiminde yaygın olarak kullanılan katkı elementlerindendirler [11]. Litarütürde rapor edildiği üzere; samaryum (Sm) biyolojik özelliklerin kontrol edilmesinde anahtar rol oynar. Sm' un HAp'in antimikrobiyal ve antibakteriyal özelliklerinin geliştirci bir katkıya sahip olduğu rapor edilmektedir [19,65].

Sm katkılı HAp tabakalarının, yeni antifungal ajanlarının geliştirilmesinde kullanıldığı da görülmektedir [66,67].

Bir diğer lantanit grubu üyesi olan seryum (Ce), biyolojik rolü hemen hemen kalsiyumunki ile aynı olup, bu özelliği sayesinde hidroksiapatit için yaygın şekilde kullanılan bir katkı elementidir [24,68]. Ciobanu ve diğerleri Ce katkılı hidroksiapatitlerin katkısız hidroksiapatite kıyasla daha belirgin antibakteriyal karakteristiğe sahip olduklarını rapor etmişlerdir [69]. Dos Santos ve diğerleri Ce katkılı hidroksiapatitler ile doğal sakızları kullanarak kompozitler üretmişlerdir ve özellikle Ce katkılı Hap ile kaju sakızının kompozit malzemesinin biyolojik uygulamalar için uygun olduğunu göstermişlerdir [70].

Yapılan detaylı litaretür taraması neticesinde Ce katkılı ve Sm katkılı hidroksiapatitler üzerine çok sayıda çalışma gerçekleştirildiği görülmektedir. Bununla beraber, Ce ve Sm'nin

birlikte katkılanması üzerine herhangi bir çalışmaya rastlanamamıştır. Bu sebeple hazırlan bu yüksek lisans tezi çalışması Ce ve Sm katkılı hidroksiapatitler üzerine yapılan ilk çalışma olma özelliğine sahiptir.



4. MATERYAL VE METOT

Bu yüksek lisans çalışması kapsamında kullanılan tüm numuneler yaş kimyasal yöntemle sentezlenmiştir. Deneysel işlemler sırasında diamonyum hidrojen fosfat ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, Merck), kalsiyum nitrat tetrahidrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Carlo-Erba), seryum (III) nitrat heksahidrat ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich), samaryum (III) nitrat heksahidrat ($\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich) kimyasalları kullanılmıştır. Üretilen tüm numuneler için seryumun miktarı sabit tutulmuş (atomik yüzde 0,4) samaryumun miktarı ise sırasıyla at. % 0, 0,6, 1,2 ve 1,8 olacak şekilde farklı değerlerde seçilmiştir. Tüm deneysel süreçlerde saf su kullanılmıştır. İlk aşamada uygun miktarda DAP çözeltisi hazırlanmıştır. İkinci aşamada ise kalsiyum nitrat tetrahidrat, seryum (III) nitrat heksahidrat ve samaryum(III) nitrat heksahidrat çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra hazırlanan bu çözeltiye en başta hazırlan DAP çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. Elde edilen yeni çözeltinin pH' ı amonyak (NH_3 , Sigma-Aldrich) kullanılarak 10 değerine ayarlanmıştır. Bu çözelti 50 °C' de 2 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ve bu süreç içerisinde jel hale oluşumu gözlenmiştir. Bu jel 25 saat boyunca 120 °C' deki etüv içerisinde kurutulmuştur. Daha sonra kurutulan bu ürün kül fırınında 900 °C' de 2 saat boyunca kalsine edilmek suretiyle, HAp numuneleri beyaz tozlar halinde üretilmiştir. Üretilen numuneler 0.4Ce-HAp, 0.4Ce-0.6Sm-HAp, 0.4Ce-1.2Sm-HAp ve 0.4Ce-1.8Sm-HAp olarak adlandırılmıştır.

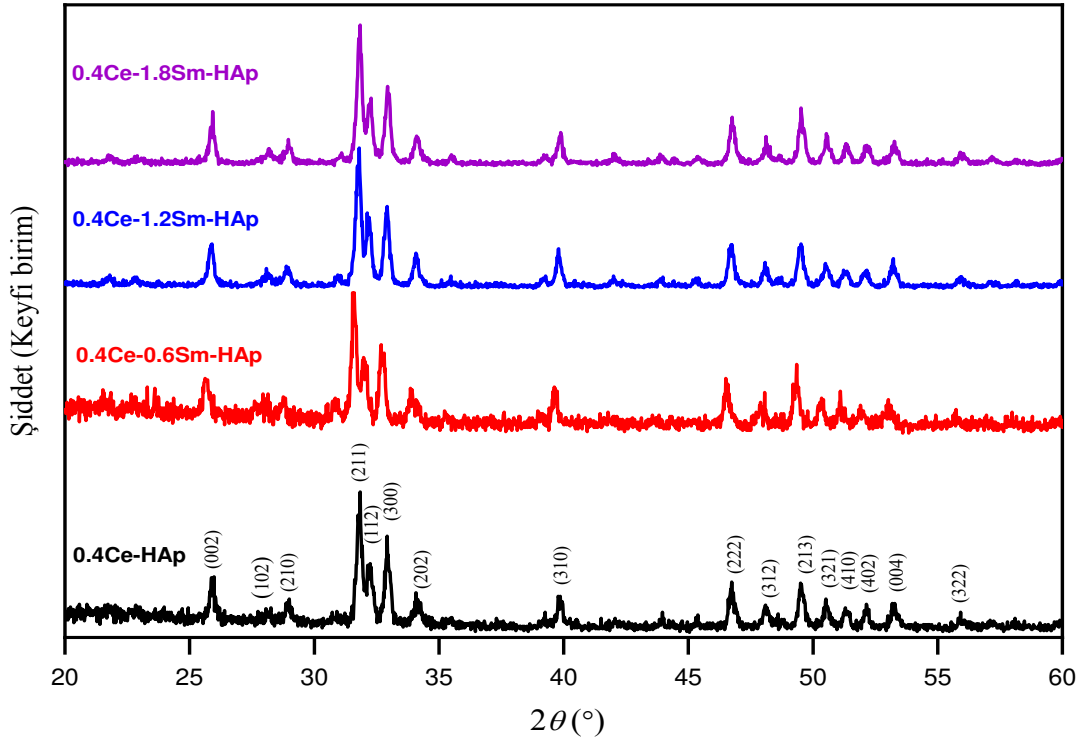
Sentezlenen numunelerin karakterizasyon işlemleri şu şekilde gerçekleştirildi. X-ışını kırınımı (XRD) analizleri, 40 kV ve 40 mA'de çalıştırılan Rigaku RadB-Dmax II cihazı ile 0,15406 nm dalga boylu (λ) $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu kullanılarak gerçekleştirildi. Numunelerin 400 ile 4000 cm^{-1} spektral aralığındaki gerçekleştirilen Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi incelemeleri, Perkin Elmer Spectrum One spektrometresi vasıtasıyla, potasyum bromür (KBr) pelet tekniği kullanılarak tamamlandı. 20 keV ivmelendirme voltajında çalıştırılan taramalı elektron mikroskobu (SEM, FEI QUANTA 450 FEG) kullanılarak numunelerin morfolojileri incelenmiştir. Görüntü alınan bölgelere ait elementel bileşimler ise SEM cihazına entegre olarak kullanılan Amatek Octane Plus analizörü vasıtasıyla enerji dağılımlı X-ışını (EDX) analizleri alınarak tespit edilmiştir. Üretilen numunelerin termal (ısı) özellikleri, diferansiyel termal analiz (Shimadzu DTA 50) ve termogravimetrik analiz (Shimadzu TGA 50) teknikleri kullanılarak, 10°C/dak ısıtma hızında ve 25 °C ile 800 °C sıcaklık aralığında incelenmiştir.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, üretilen HAp numuneleri için alınan ölçümler vasıtasıyla elde edilen bulgular ve bunların literatürle mukayesesi detaylı bir biçimde verilmeye çalışılmaktadır.

5.1. X-ışını Kırınımı (XRD) Analiz Sonuçları

Sentezlenen numunelerin X-ışını kırınımı analiz sonuçları Şekil 5.1’de gösterildiği gibidir. Tüm numuneler için HAp (JCPDS pdf no: 09-0432) fazın oluşumu gözlenmiştir. Ce ve Sm katkılanması sonrasında pik şiddetlerinde değişimler gözlenmiştir. Tüm numuneler için de herhangi bir safsızlık fazının oluşumuna rastlanmamıştır. Bahsi geçen pik şiddetindeki değişimler Ca (0,100 nm) ile farklı iyonik yarıçapa sahip olan Ce (0,107 nm) ve Sm (0,113 nm) iyonlarının yer değiştirmesinin bir işareti olarak kabul edilebilir. Çünkü örgü içerisine giren yabancı iyonların kristal örgüde distorsiyonlar meydana getirmesi muhtemeldir ve bu distorsiyonlar da XRD desenlerinde gözlenen piklerin şiddetlerin değişmesine neden olabilir. Dahası, Ca^{+2} , Ce^{+3} ve Sm^{+3} iyonları için bir iyonik uyumsuzluk söz konusudur. İyonik denge sağlanması açısından her üç Ca^{+2} iyonunun iki tane Ce^{+3} veya Sm^{+3} iyonu ile yer değiştirmesi gerekmektedir. Bu sebeple her bir katkılamada gerek Ce^{+3} gerekse Sm^{+3} iyonları Ca^{+2} ile birebir oranda yer değiştirmezler. Haliyle yüksek miktardaki katkılamalar daha karmaşık sonuçların ortaya çıkmasına neden olabilir.



Şekil 5.1. Sentezlenen Ce/Sm katkılı HAp numunelerinin XRD desenleri

Her bir numune için kristal büyüklüğünün (D) hesaplanması, aşağıda verilen Scherrer denklemi kullanılarak yapılmıştır.

$$D = \frac{0,9\lambda}{B_{1/2} \cos \theta} \quad (5.1)$$

Burada λ X-ışını dalga boyu, $B_{1/2}$ yarı genişlikte tam maksimum (FWHM) ve θ ise Bragg açısıdır. Hekzagonal örgüye ait örgü parametreleri (a ve c), XRD desenlerinde gözlemlenen (hkl) Miller indisleri kullanılmak süratiyle aşağıdaki formül yardımıyla her bir numune için hesaplanmıştır.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (5.2)$$

Hesaplanan bu örgü parametrelerin değerleri aşağıda verilen formülde yerine yazılarak birim hücre hacmi (V) değerlerinin hesaplanması gerçekleştirilmiştir.

$$V = 0.866a^2c \quad (5.3)$$

Numunelerin kristalleşmesi yüzdesi (X_c %) değerleri aşağıda verilen bağıntı kullanılarak hesaplandı.

$$X_c \% = \left(1 - \frac{V_{112/300}}{I_{300}} \right) \times 100 \quad (5.4)$$

Burada $V_{112/300}$, (112) ve (300) pikleri arasında kalan çukur bölgenin şiddeti ve I_{300} ise (300) difraksiyon pikine ait pik şiddetidir. Tablo 5.1’de görüleceği üzere Sm katkısıyla kristalleşme yüzdesi değeri değişmektedir. Bu durum katkılanmanın kristal yapı üzerine etkili olduğunun bir göstergesi kabul edilebilir.

Yukarıda bahsi geçen D , a , c , V ve $X_c\%$ parametrelerin hesaplanmış değerleri Tablo 5.1’de verilmektedir. Tablodaki değerlerden açıkça görüleceği üzere hesaplanan tüm parametreler katkı miktarından ciddi bir biçimde etkilenmektedir. Bu parametrelerdeki değişimler, katkı miktarıyla

orantılı olarak kademeli bir artış veya azalış göstermemektedir (D değeri hariç) . Bu durum aşağıdaki gibi açıklanabilir: Yabancı iyonların kristal yapı içerisine girmeleri hem kristal büyümesini engeller hem de kristal yapıyı kararsız hale getirir [71]. Ayrıca Ca^{+2} , Ce^{+3} ve Sm^{+3} iyonlarının iyonik yarı çapları sırasıyla 0,100 nm, 0,107 nm ve 0,113 nm dir [24,72]. Dahası Ca^{+2} ile Ce^{+3} ve Sm^{+3} iyonları arasında iyon yükü bakımından bir uyumsuzluk söz konusudur. Bu durumun aşılp iyonik dengenin sağlanması için her üç Ca^{+2} iyonunun iki tane Ce^{+3} veya Sm^{+3} iyonuyla yer değiştirmesi gerekmektedir. Böylelikle kristal yapı içerisinde kusurların meydana gelmesi muhtemeldir. Bu çalışmada her ne kadar Ce^{+3} miktarı sabit tutulsada Sm^{+3} miktarı her bir numune için değiştirildiğinden daha karmaşık sonuçlara neden olabilecek kusurların meydana gelmesi olasıdır.

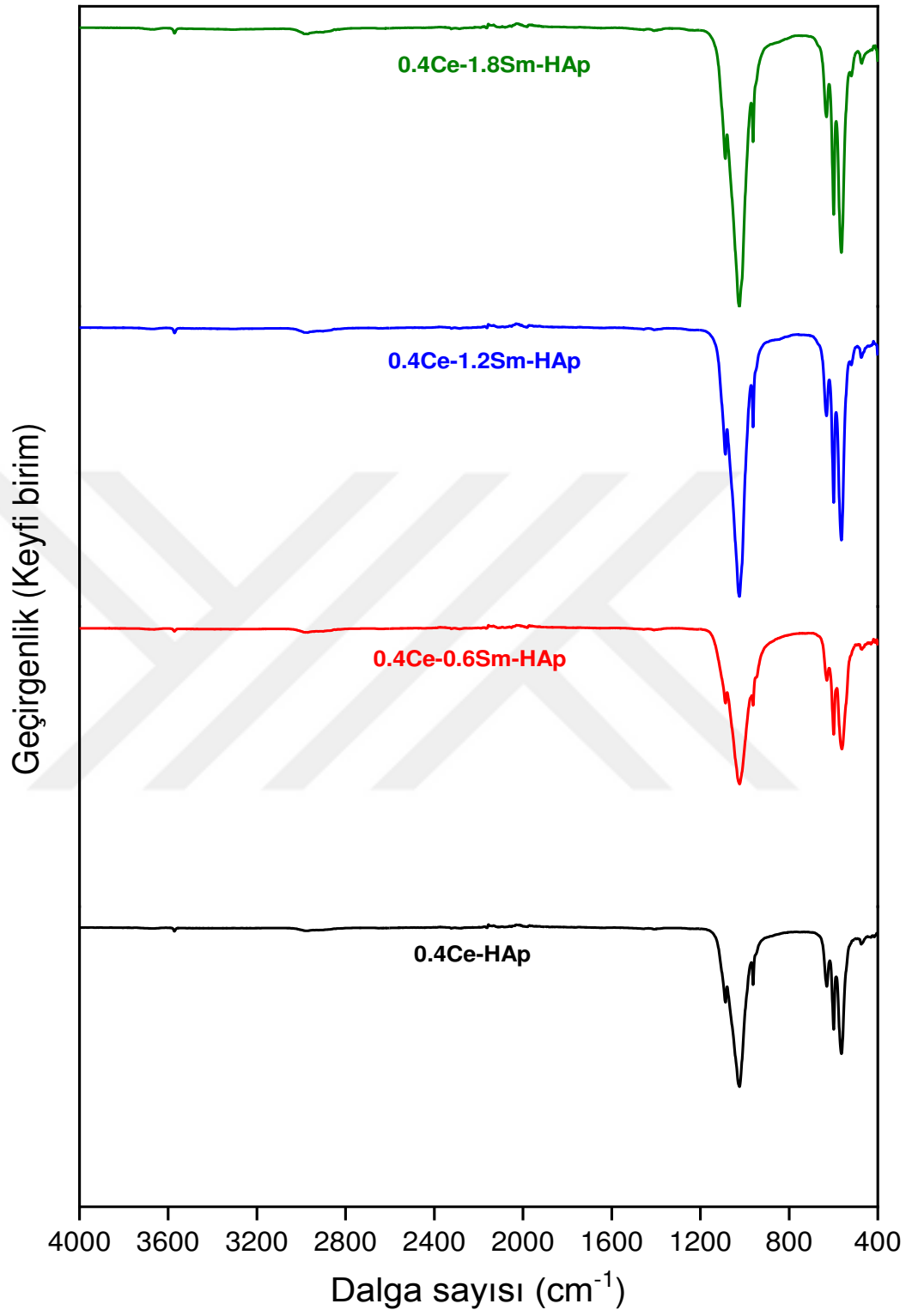
Kristal büyüklüğü değerleri Sm katkısı artıka artış göstermektedir. Bu durum yukarda da verildiği gibi Sm^{+3} iyonunu Ca^{+2} iyonundan daha iyonik yarıçapa sahip olması ile ilişkilendirilebilir.

Tablo 5.1. D , a , c , V ve $X_c\%$ parametrelerinin hesaplanmış değerleri

	0.4Ce-HAp	0.4Ce-0.6Sm-HAp	0.4Ce-1.2Sm-HAp	0.4Ce-1.8Sm-HAp
D (nm)	26.56	33.02	35.91	36.23
a (nm)	0.9422	0.9454	0.9419	0.9404
c (nm)	0.6872	0.6903	0.6881	0.6874
V (nm³)	0.5283	0.5343	0.5287	0.5264
$X_c\%$	89.91	90.48	88.74	89.71

5.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Analiz Sonuçları

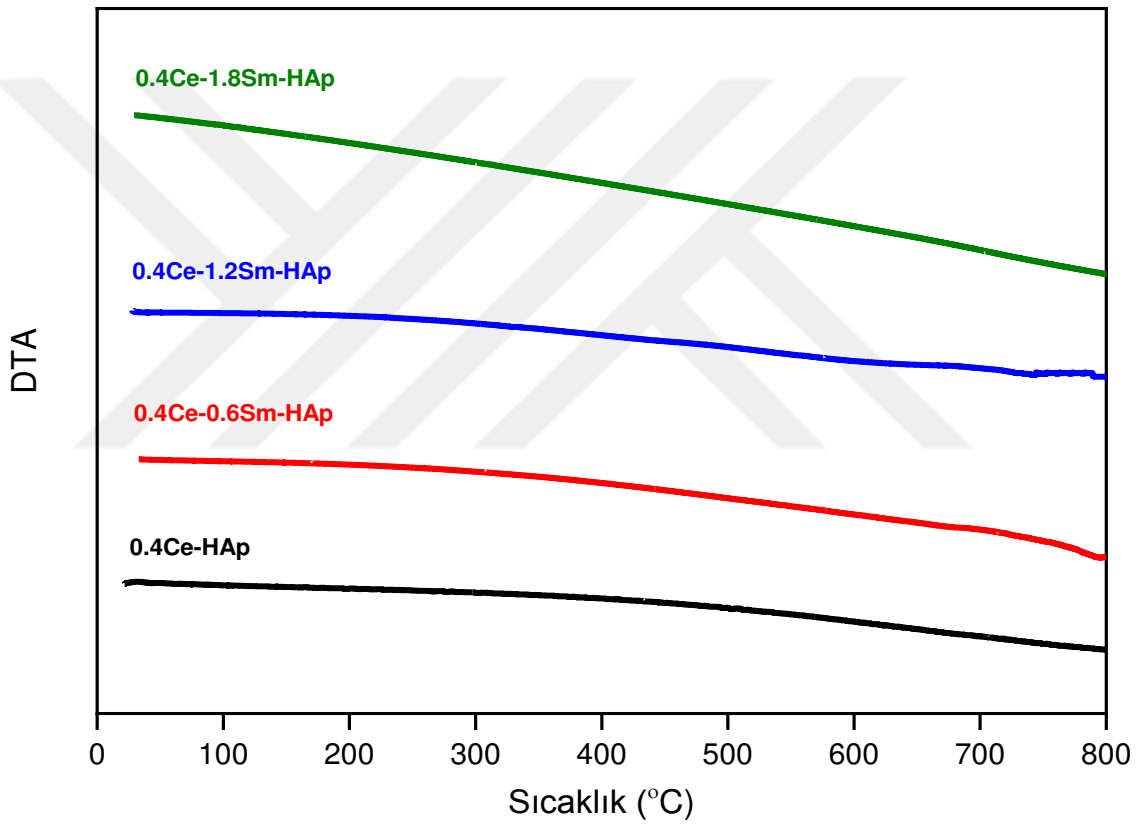
Şekil 5.2’de numunelere ait FTIR ait grafikleri göstermektedir. Gözlenen bu FTIR spektrum sonuçları yardımıyla numuneler içindeki fonksiyonel gruplar tespit edilmiştir. Fosfat grubuna ait bantlar 1088, 1025, 963, 599, 564 ve 473 cm^{-1} konumlarında tespit edilmiştir [73,74]. Hidroksil grubuna ait karakteristik bantlar 3571 ve 631 cm^{-1} konumlarında gözlenmiştir [75,76]. Gözlemlenen fosfat ve hidroksil gruplarına ait bu bantlar, her bir numune için Hap yapının oluşumunu desteklemektedir.



Şekil 5.2. Üretilen Ce-esaslı Sm katkılı HAp numunelerine ait FTIR spektrum analiz sonuçları

5.3. Termal Analiz Sonuçları

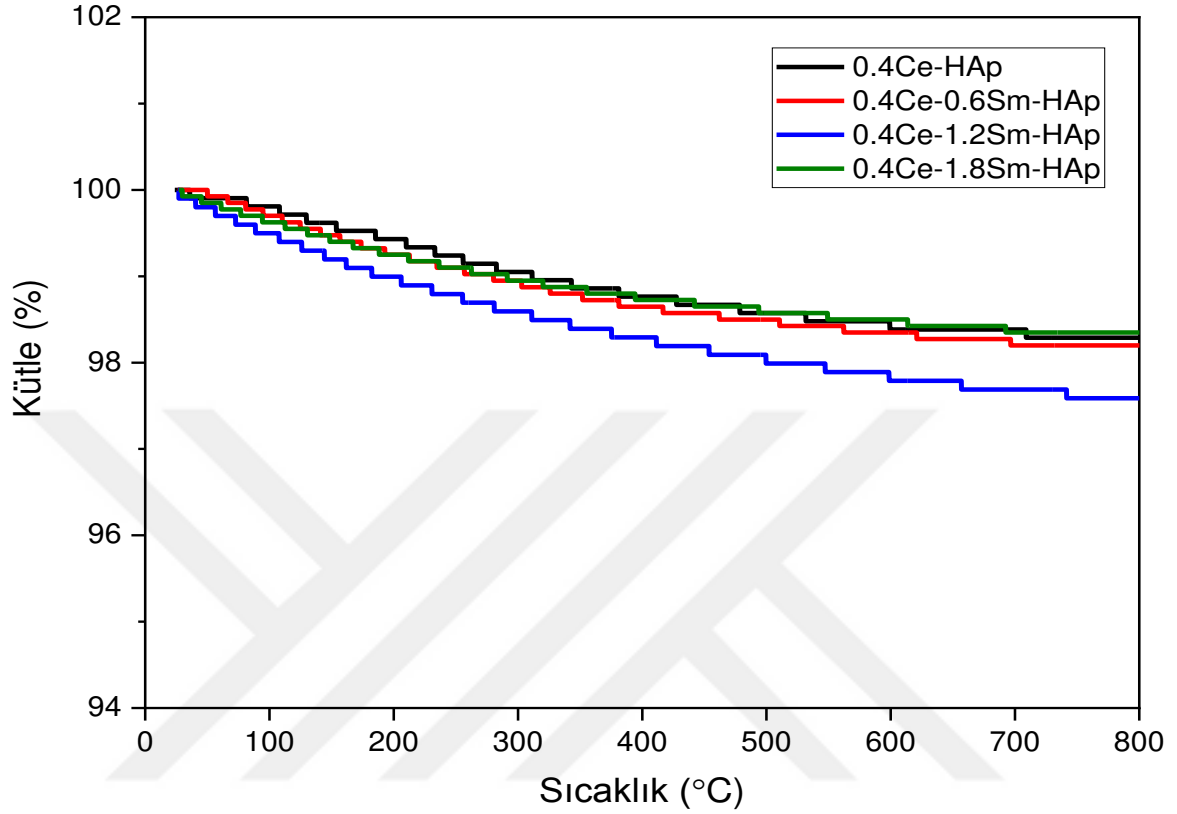
Samaryum içermeyen ve samaryum katkılı seryum esaslı HAp numunelerine ait diferansiyel termal analiz (DTA) sonuçları Şekil 5.3’de gösterilmiştir. Şekilde açıkça görüleceği üzere; üretilen tüm numuneler için 25 °C ile 800 °C sıcaklık aralığında herhangi bir ekzotermik veya endotermik pike rastlanmamıştır. Bu da üretilen tüm numunelerin bu sıcaklık aralığında termal olarak kararlı olduğuna işaret etmektedir [77]. Ayrıca bu eğriler, numuneler içerisinde karbonat grupları gibi herhangi bir safsızlığın bulunmadığına da işaret etmektedir [78]. Bu sonuç XRD ve FTIR sonuçlarıyla uyum içerisinde.



Şekil 5.3. Numunelere ait DTA eğrileri

Numunelere ait termogravimetrik analiz (TGA) eğrileri Şekil 5.4’de gibidir. Bu eğrilerden de açıkça görülebileceği üzere numuneler ısıtıldıkça sıcaklıkla orantılı kütle kayıplar meydana gelmektedir. Numunelerin 25 °C ile 800 °C sıcaklık değerleri arasındaki toplam kütle kayıpları 0.4Ce-HAp için % 1,71, 0.4Ce-0.6Sm-HAp için % 1,80, 0.4Ce-1.2Sm-HAp için % 2,41 ve 0.4Ce-1.8Sm-HAp için % 1,65 olarak tespit edilmiştir. Numunelerin bu sıcaklık aralığındaki

kütle kayıpları tespit edilen bu değerlerden görüleceği üzere neredeyse ihmal edilebilir düzeydedir ve bu kütle kayıpları numunelerdeki suyun buharlaşmasıyla ilişkilendirilebilir [79].

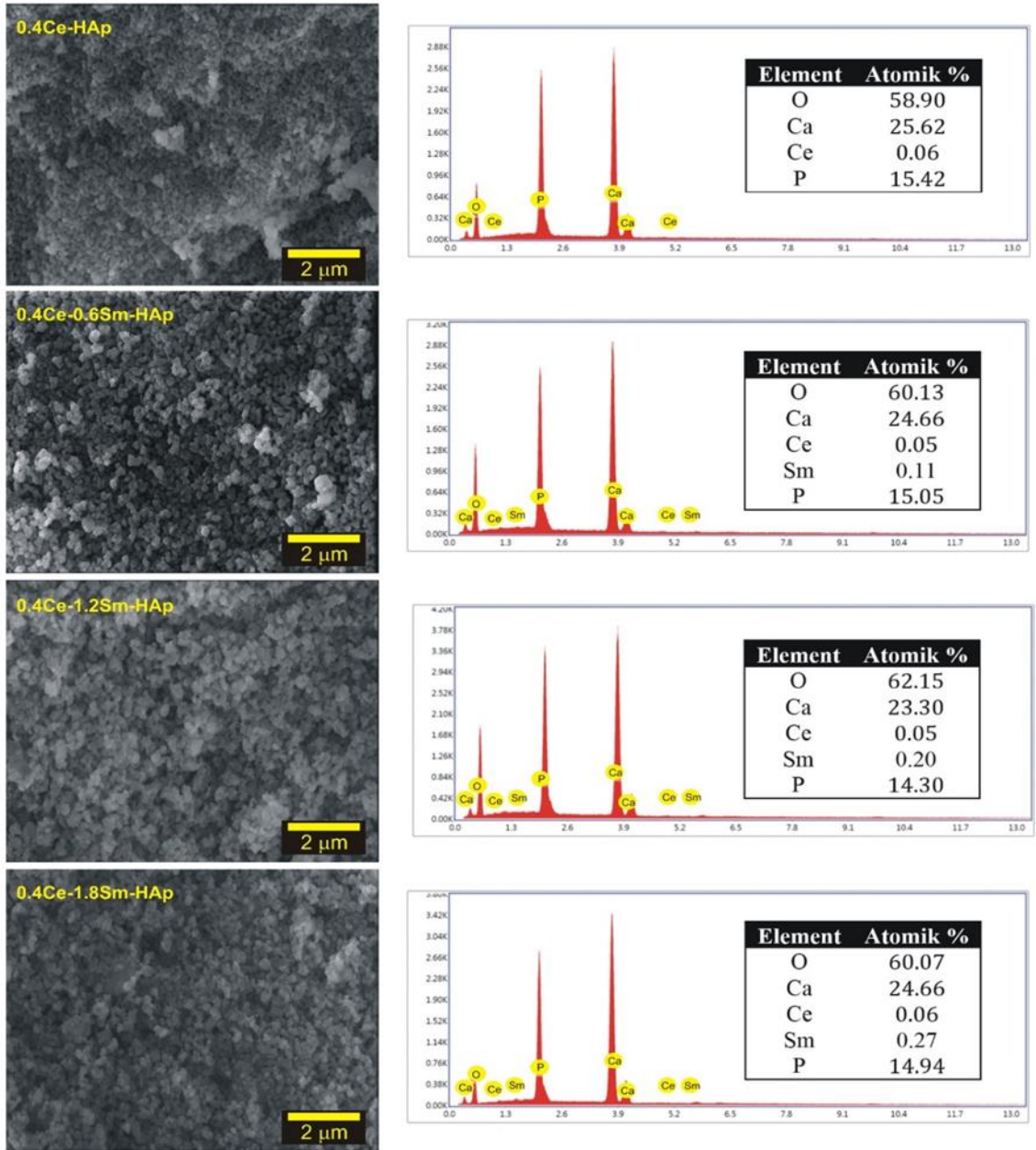


Şekil 5.4. Sentezlenen numunelerin TGA grafikleri

5.4. Morfolojik İncelemeler

Şekil 5.5’de SEM görüntüleri ve EDX analiz sonuçlarını göstermektedir. Tüm numuneler üst üste istiflenmiş nano boyuttaki küresel parçacıklardan meydana gelmektedir. Katkılanma neticesinde morfolojide ciddi manada bir değişime rastlanamamıştır. EDX sonuçlarından da görülebileceği üzere numunelerin içerisinde herhangi bir safsızlık dedekte edilmemiştir. Yine bu EDX analiz sonuçları, beklenildiği üzere Ce’un miktarının neredeyse sabit olduğu ve Sm’un miktarının ise giderek arttığını ve bu her iki katkının numuneler içerisinde nüfuz ettiğini destekler niteliktedir. Ayrıca dedekte edilen bu EDX sonuçları Tablo 5.2’de detaylıca irdelenmiştir.

Tablodaki gerek sentez öncesi durumda gerekse analiz sonrasında elde edilen $(Ca+Ce+Sm)/P$, $Ce/(Ca+Ce+Sm)$, $Sm/(Ca+Ce+Sm)$ ve $(Ce+Sm)/(Ca+Ce+Sm)$ oranları birbirlerine yakındır. Bu kısımda gözlenen sonuçlar her iki katkı elementinin de apatit yapısı içerisinde kısmi olarak yer değiştirdiğini destekler niteliktedirler [80].



Şekil 5.5. Üretilen HAp numunelerin SEM fotoğrafları ve fotoğraf alınan bölgelere ait EDX spektrum analiz sonuçları

Tablo 5.2. Sentez sonrasında tespit edilen bazı molar oranların beklenen değerlerle mukayesesi

	$\frac{Ca + Ce + Sm}{P}$		$\frac{Ce}{Ca + Ce + Sm}$		$\frac{Sm}{Ca + Ce + Sm}$		$\frac{Ce + Sm}{Ca + Ce + Sm}$	
	Sentez	Analiz	Sentez	Analiz	Sentez	Analiz	Sentez	Analiz
0.4Ce-HAp	1.667	1.665	0.400	0.234	0	0	0.400	0.234
0.4Ce-0.6Sm-HAp	1.667	1.649	0.400	0.201	0.600	0.443	1.000	0.645
0.4Ce-1.2Sm-HAp	1.667	1.647	0.400	0.212	1.200	0.849	1.600	1.062
0.4Ce-1.8Sm-HAp	1.667	1.673	0.400	0.240	1.800	1.080	2.200	1.320

5.5. Bant Yapısı ve Elektron Yoğunluk Fonksiyonu

Katı bir malzemenin elektronik özellikleri genellikle Brillouin bölgesi boyunca elektronik yapıya bağlı olarak hesaplanır. Bunun için elektronların her enerji durumundaki elektronik yapı ve elektron yoğunluğu, durum sayısının bir durumu işgal eden bir elektron olasılığı ile çarpımı gerekir ve bu çarpım sonucunda istenilen değerler elde edilebilir. Elektron yoğunluğu enerjinin bir fonksiyonu olarak,

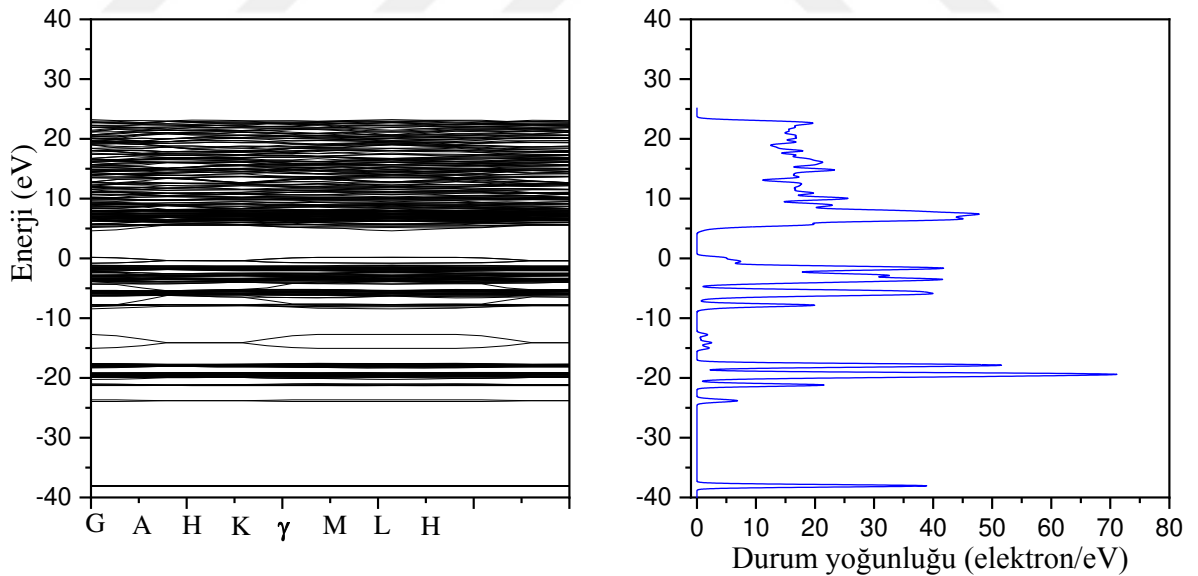
$$DOS(E) = \sum g(E - \varepsilon_i) \quad (5.5)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada g seçilen dalgaının gaussian genişliğidir. ε_i ise i numaralı moleküler orbitalin enerjisi olarak tanımlanır. Bu denklem kullanılarak elde edilen bant yapıları ve yoğunluk fonksiyonları Şekil 5.6a-Şekil 5.6d de verilmiştir. Elde edilen bu enerji bant yapıları ve elektron yoğunluğu değerleri kuantum mekaniksel olan Quantum Espresso paket programı kullanılarak elde edildi. Bu programda metot olarak Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT) metodu kullanıldı. DFT metodunda elektronların enerjileri mikroskobik olarak düşünülen ve ele alınan ortalama bir potansiyel içerisinde elde edildi. Katıdaki elektronların oluşturduğu bu ortalama potansiyel, maddenin saf ya da katılanmasına bağlı olarak değişebilir ve bu değişim de katılar için bant yapısının farklı olmasına sebebiyet verir.

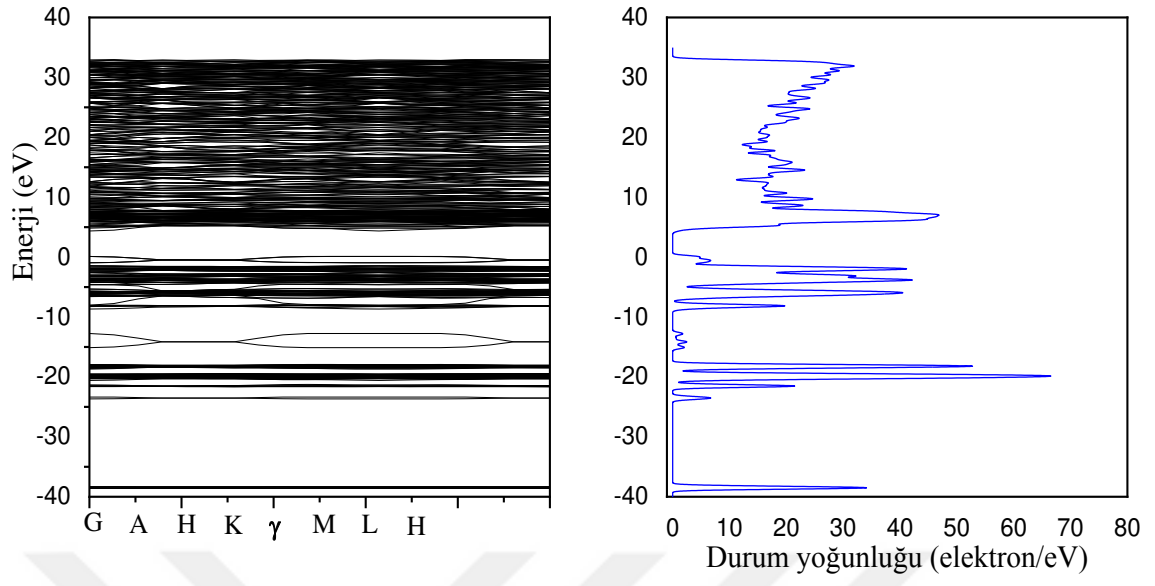
Tüm numuneler için elde edilen bant yapıları Şekil 5.6, Şekil 5.7, Şekil 5.8 ve Şekil 5.9’da verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi bant yapısı L-H aralığında bulunmaktadır. Buradaki L-H aralığı incelenen maddenin simetri eksenlerini tanımlar. Şekilde görüldüğü üzere bant yapıları özellikle düşük ve yüksek enerji bölgelerinde sürekli enerji spektrumu şeklinde davranmaktadır. Valans ve iletkenlik bandı neredeyse düz bir şekil almaktadır. En yüksek ve en düşük işgal edilmiş bantlar L-H arasında bulunmakta olup bu durum maddenin direkt bir bant geçişi yapısına sahip olduğu anlamına gelir. Fakat katkısız olan madde için bant yapısı $k = \Gamma$ noktasında yoğunlaşmış olup dolaylı (indirect) bir bant yapısına sahiptir.

Değerlik bandının en yüksek enerji noktası $k = \Gamma - M$ ya da $\Gamma - K$ dir [81]. Slepko ve Demkov tarafından teorik olarak hesaplanan saf HAp (5.23 eV) için bant aralığı enerjisi ile karşılaştırıldığında, buradaki bant aralığı değerleri 0.4Ce-HAp, 0.4Ce-0.6Sm-HAp, 0.4Ce-1.2Sm-HAp ve 0.4Ce-1.8Sm-HAp numuneleri için sırasıyla 4,6078, 4,3507, 4,1733 ve 4,0477 eV olarak hesaplanmıştır. Görüldüğü gibi Ce esaslı HAp yapısına Sm ilavesi ile bu değerler kademeli olarak azalır [82].

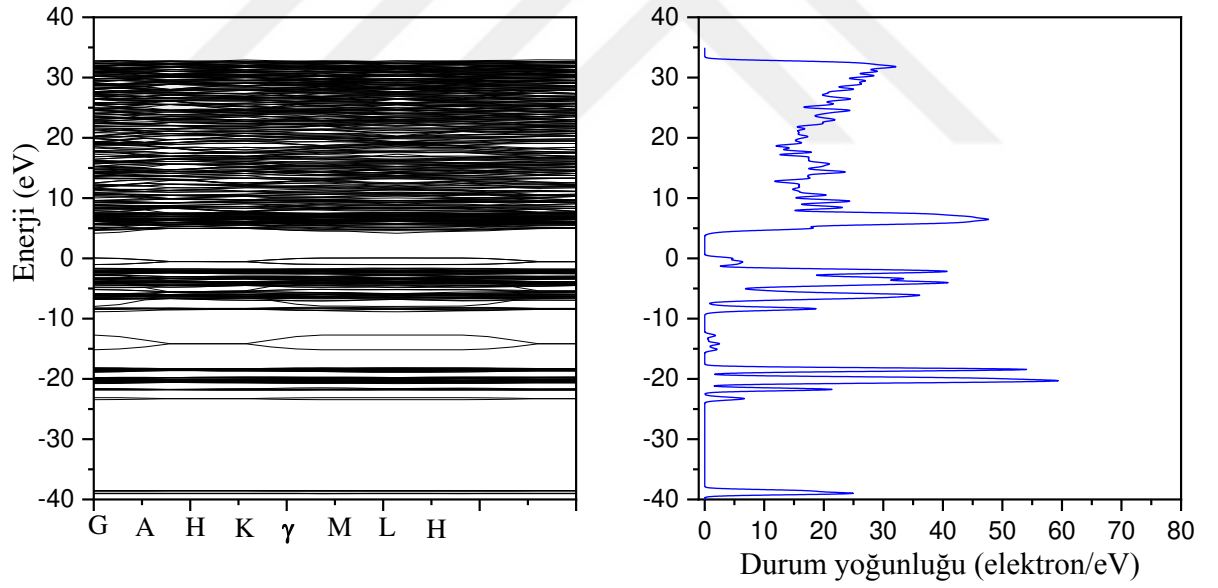
Bant aralığı enerjisindeki azalma, yüzey rekonstrüksiyonunun detayları ile ilişkilendirilebilir. Bant yapısı, simetri çizgileri boyunca elektronik durumları gösterir ve bu durum simetrinin katkısı değişebilir anlamına gelip bant aralığının değerini etkileyebilir.



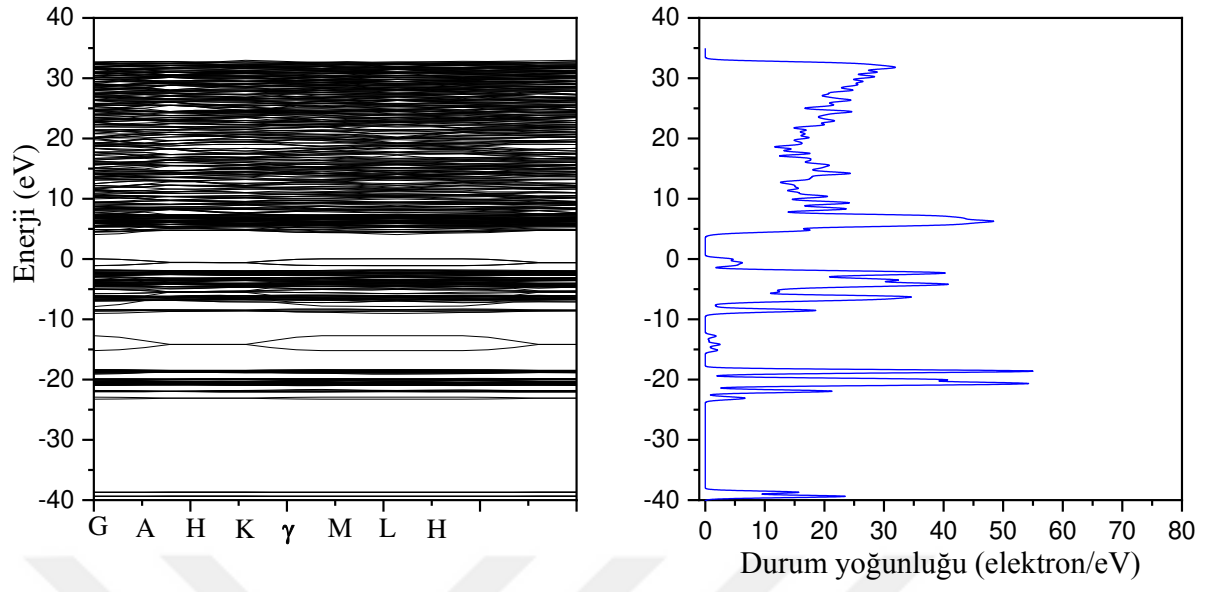
Şekil 5.6. 0.4Ce-HAp numunesine ait bant yapıları ve durum yoğunluğu grafikleri



Şekil 5.7. 0.4Ce-0.6Sm-HAp numunesine ait bant yapıları ve durum yoğunluğu grafikleri



Şekil 5.8. 0.4Ce-1.2Sm-HAp numunesine ait bant yapıları ve durum yoğunluğu grafikleri



Şekil 5.9. 0.4Ce-1.8Sm-HAp numunesine ait bant yapıları ve durum yoğunluğu grafikleri

6. SONUÇLAR

Bu çalışmada, yaş kimyasal yöntem kullanılarak; bir adet Ce esaslı HAp referans numunesi ile dört adet farklı oranda Sm katkılanmış Ce esaslı HAp numuneleri sentezlenmiştir. Yapılan karakterizasyon işlemleri neticesinde şu sonuçlara varılmaktadır:

- Sm miktarı kristal yapı ile alakalı parametreler (birim hücre hacmi, örgü sabitleri ve kristalleşme) üzerinde etkili rol oynadığı XRD sonuçlarından açıkça görülmektedir. Dahası Sm katkısı arttıkça, kristal büyüklüğünde buna bağlı olarak bir artış meydana gelmektedir.

- FTIR sonuçları, HAp'e ait karakteristik fonksiyonel gruplar olan hidroksil ve fosfat gruplarının varlığını desteklemektedir. Dolayısıyla her bir üretilen numune için HAp yapının oluşumu FTIR sonuçlarından doğrulanmaktadır.

- DTA ve TGA analizleri ise bize şu bilgileri vermektedir:

Numuneler 25 °C ile 800 °C sıcaklık aralığında termal olarak kararlıdır ve yine bu sıcaklık aralığında gözlemlenen kütle değişimi (kütle kaybı olarak) ihmal edilebilecek kadar düşüktür.

- Numuneleri morfolojilerinde Sm katkısının miktarıyla bariz bir değişim olmadığı SEM gözlemleri ile tespit edilmektedir. EDX analizleri ise her bir numune için beklenen elementler dışında herhangi bir safsızlığa rastlanmadığını ve katkı elementleri olan Ce ve Sm'un numuneler içerisine nüfuz ettiğini doğrular niteliktedir.

- Yapılan teorik hesaplamalar sonucunda ise; Sm katkısıyla orantılı bir biçimde katkı arttıkça bant genişliğinin giderek azaldığı sonucuna ulaşılmaktadır.

ÖNERİLER

Yapılan bu yüksek lisan tezi çalışmasından yola çıkılarak ileriki dönemde yapılabilecekler aşağıda önerildiği gibidir.

- Ce ve Sm miktarları değiştirilerek yeni HAp numuneleri oluşturulabilir ve bunlar karakterize edilebilir.
- Farklı bir üretim metodu kullanılarak numuneler sil baştan üretilebilir.
- Üretilen numunelerin geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) ve indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) analizleri gerçekleştirilerek numuneler hakkında daha detaylı bilgiler elde edinilebilir.
- Numunelerin dielektrik ve alternatif akım (AC) elektriksel iletkenlik analizleri yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Ramesh, S., Aw, K.L., Tolouei, R., Amiriyani, M., Tan, C.Y., Hamdi, M., Purbolaksono, J., Hassan, M.A., Teng, W.D. (2013). Sintering properties of hydroxyapatite powders prepared using different methods, *Ceramics International*, 39, 111-119
- [2] Prezas, P.R., Melo, B.M.G., Costa, L.C., Valente, M.A., Lança, M.C., Ventura, J.M.G., Pinto, L.F.V., Graça, M.P.F. (2017). TSDC and impedance spectroscopy measurements on hydroxyapatite, β -tricalcium phosphate and hydroxyapatite/ β -tricalcium phosphate biphasic bioceramics, *Applied Surface Science*, 424, 28-38
- [3] Kaygılı, Ö. (2011). *Sol Jel Metodu ile Üretilen Hidroksiapatit Esaslı Biyoseramik Malzemelerin Mikroyapı ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- [4] İnce, T. (2018). Nikel Katkısının Magnezyum Esaslı Hidroksiapatit Numunelerin Kristal Yapısı ve Isıl özellikleri Üzerine Etkilerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- [5] Hasniyati, M.R., Zuhailawati, H., Ramakrishnan, S. (2016A). Statistical Prediction of Multiple Responses Using Overlaid Contour Plot on Hydroxyapatite Coated Magnesium via Cold Spray Deposition, *Procedia Chemistry*, 19, 181-188
- [6] Cengiz, B. (2007). *Hidroksiapatit Nanoparçacıklarının Sentezi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- [7] Kaygılı, O., Keser, S., Ates, T., Al-Ghamdi, A.A., Yakuphanoglu, F. (2013). Controlling of dielectrical and optical properties of hydroxyapatite based bioceramics by Cd content, *Powder Technology*, 245, 1-6
- [8] Callister, W.D. (2005). *Fundamentals of Materials Science and Engineering, An Integrated Approach*, John Wiley & Sons, USA
- [9] Smith, W.F. (2001). *Malzeme Bilimi ve Mühendisliği*, Çeviri-Kınıkoğlu, N.G., Mart Matbaacılık, İstanbul
- [10] Yelten, A., Yılmaz, S. (2016). Various Parameters Affecting the Synthesis of the Hydroxyapatite Powders by the Wet Chemical Precipitation Technique, *Materials Today: Proceedings*, 3, 2869-2876
- [11] Šupová, M. (2015). Substituted hydroxyapatites for biomedical applications: A review, *Ceramics International*, 41, 9203-9231
- [12] Fihri, A., Len, C., Varma, R.S., Solhy, A. (2017). Hydroxyapatite: A review of syntheses, structure and applications in heterogeneous catalysis, *Coordination Chemistry Reviews*, 347, 48-76
- [13] Dorozhkin, S.V. (2010). Bioceramics of calcium orthophosphates, *Biomaterials*, 31, 1465-1485
- [14] Kebiroglu, M.H., Orek, C., Bulut, N., Kaygılı, O., Keser, S., Ates, T. (2017). Temperature dependent structural and vibrational properties of hydroxyapatite: A theoretical and experimental study, *Ceramics International*, 43, 15899-15904
- [15] Farrokhi-Rad, M. (2018). Electrophoretic deposition of fiber hydroxyapatite/titania nanocomposite coatings, *Ceramics International*, 44, 622-630
- [16] Kaygılı, O., Keser, S., Bulut, N., Ates, T. (2018). Characterization of Mg-containing hydroxyapatites synthesized by combustion method, *Physica B: Condensed Matter*, 537, 63-67
- [17] Othmani, M., Bachoua, H., Ghandour, Y., Aissa, A., Debbabi, M. (2018). Synthesis, characterization and catalytic properties of copper-substituted hydroxyapatite nanocrystals, *Materials Research Bulletin*, 97, 560-566
- [18] Best, S.M., Porter, A.E., Thian, E.S., Huang, J. (2008). Bioceramics: Past, present and for the future, *Journal of the European Ceramic Society*, 28, 1319-1327
- [19] C.S. Ciobanu, S.L. Iconaru, C.L. Popa, M. Motelica-Heino, D. Predoi. (2015). Evaluation of Samarium Doped Hydroxyapatite, *Ceramics for Medical Application: Antimicrobial Activity*, J. Nanomater, 849216
- [20] Feng Z., Liao Y., Ye M. (2005). Synthesis and structure of cerium-substituted hydroxyapatite, *Journal Of Materials Science*, 417– 421

- [21] Heshmatpour F., Lashteneshaee S., Samadipour M. (2018). Study of in vitro bioactivity of nano hydroxyapatite composites doped by various cations, *Polymers Of Materials*, 28, 2063-2068
- [22] Lv Y., Shi Q., Jin Y., Ren H., Qin Y., Wang B., Song S. (2018). Preparation and luminescent properties of the antibacterial materials of the La⁺³ doped Sm⁺³ hydroxyapatite, *Journal of Physics*, 986
- [23] Bogdanoviciene I., Misevicius M., Bauermeister L., Viksna A., Gross K.A., Beganskine A., Kareiva A. (2012). Sol-Gel Synthesis and characterization of cerium substituted calcium hydroxyapatite, *Proceedings Of The International Conference Nanomaterials*, Vol. 1, No 1, cilt 3, pp. 2304-1862
- [24] Kaygili, O., Dorozhkin, S.V., Keser, S. (2014). Synthesis and characterization of Ce-substituted hydroxyapatite by sol-gel method, *Materials Science and Engineering: C*, 42, 78-82
- [25] Khoo, W., Nor, F.M., Ardhyana, H., Kurniawan, D. (2015). Preparation of Natural Hydroxyapatite from Bovine Femur Bones Using Calcination at Various Temperatures, *Procedia Manufacturing*, 2, 196-201
- [26] Kaygili, O., Keser, S. (2016). Zr/Mg, Zr/Sr and Zr/Zn co-doped hydroxyapatites: Synthesis and characterization, *Ceramics International*, 42, 9270-9273
- [27] Bobbio, A. (1970). The first endosseous alloplastic implant in the history of man, *Bull. Hist. Dent.*, 20, 1-6
- [28] Dorozhkin, S.V. (2015). Calcium orthophosphate bioceramics, *Ceramics International*, 41, 13913-13966
- [29] Ring, M.E. (1992). *Dentistry: an illustrated history* Harry N. Abrams, Inc., New York, USA, 320 pp
- [30] Chevalier, J., Gremillard, L. (2009). Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years, *Journal of the European Ceramic Society*, 29, 1245-1255
- [31] Pasinli, A. (2004). Hidroksiapatit Biyoseramiklerin Biyomedikal Uygulamaları, Doktora Tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- [32] Özmen, M. (2012). Hidroksiapatit Zirkonya Kompozitlerinin Üretim ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- [33] Gümüşderelioglu M. (2002). Biyomalzemeler, *Bilim ve Teknik, Yeni Ufuklara Kitapçığı*, TÜBİTAK
- [34] Pasinli, A. (2004). Biyomedikal uygulamalarda kullanılan biyomalzemeler, *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi* (4), 25-34
- [35] Avcı, G. (2010). Hidroksiapatitin Özelliklerine Sodyum Fosfat Esaslı İlavelerin Etkisi, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- [36] Öz Cantürk, D. (2018). Sol-Jel Yöntemiyle Üretilen Alüminanın Fizikokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hitit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- [37] Pazarlıoğlu, S.S. (2017). Farklı Bileşimlerde Hidroksiapatit Esaslı Biyoseramiklerin Üretimi, Mekanik Özelliklerinin ve Vücuda Uyumluluklarının İncelenmesi, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- [38] Yerliyurt, K. (2014). Restoratif Diş Hekimliğinde Zirkonyum Uygulamaları, *Kocatepe Tıp Dergisi*, 15, 202-6
- [39] Gür, V. (2018). Farklı Sıcaklıkta Üretilen Kobalt Katkılı Hidroksiapatitlerin Kristal Yapısı ve Morfolojilerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- [40] Begam, H., Nandi, S.K., Chanda, A., Kundu, B. (2017). Effect of bone morphogenetic protein on Zn-HAp and Zn-HAp/collagen composite: A systematic in vivo study, *Research in Veterinary Science*, 115, 1-9
- [41] Baykan, E. (2015). Sert Doku Onarımı İçin Üç-Boyutlu Polimer-Biyoseramik Yapıların Geliştirilmesi ve Hücre Kültürlerinde Kullanımı, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- [42] Metin, N. (2013). Organik Hidroksiapatit Tozların Sinterlenmesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- [43] <http://www.totbid.org.tr/upload/files/Modul1-BiyomalzemeveBiyomekanikBiyolojikYanit.pdf>, Erişim: 05-06-2020

- [44] Rodriguez, G. P. (2001). Measurement of Thermal Diffusivity of Bone, Hydroxyapatite and Metals for Biomedical Application, Vol.17, pp357-360, The Japan Society for Analytical Chemistry
- [45] Cao, W. ve Hench, L.L.(1996). Bioactive materials, *Ceram. Int.*,22, 493-507
- [46] Thamaraiselvi, T.V., Rajeswari, S. (2004). Biological Evaluation of Bioceramic Materials - A Review, *Trends Biomater. Artif. Organs*, 18, 9-17
- [47] Cabal, B., Alou, L., Cafini, F., Couceiro, R., Sevillano, D., Esteban-Tejeda, L., Guitián, F., Torrecillas, R., Moya, J.S. (2014). A New Biocompatible and Antibacterial Phosphate Free Glass-Ceramic for Medical Applications, *Sci. Rep.*, 4, 5440
- [48] Billotte, W. G. (2000). Ceramic Biomaterials, *The Biomedical Engineering Handbook: Second edition*, Ed Joseph D Bronzio, Boca Raton: CRC Pres LLC
- [49] Williams, D. (1990). Fracture Toughness An Introduction to Medical and Dental Materials, *Concise Encyclopedia of Medical & Dental Materials*, Pregmann Press, pp. 87-95
- [50] Chow, L. C., Takagi, S. (2001). A Natural Bone Cement—A Laboratory Novelty Led to the Development of Revolutionary New Biomaterials, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 106, 1029–1033
- [51] Dorozhkin, S.V. (2011). Calcium orthophosphates, *Biomater*, 1, 121-164
- [52] Dorozhkin, S.V. (2017). A history of calcium orthophosphates (CaPO₄) and their biomedical applications, *Morphologie*, 101, 143-153
- [53] Dorozhkin, S.V. (2013). Calcium orthophosphates in dentistry, *Journal Of Materials Science*, 24, 1335-1363
- [54] Sönmez, S. (2011). Biyoseramik Kaplamanın MA8M ve AA6061-T4 Alaşımlarında Korozyon Direncine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- [55] Guidara, A., Chaari, K., Fakhfakh, S., Bouaziz, J. (2017). The effects of MgO, ZrO₂ and TiO₂ as additives on microstructure and mechanical properties of Al₂O₃-Fap composite, *Materials Chemistry and Physics*, 202, 358-368
- [56] Karimzadeh, A., Ayatollahi, M.R., Bushroa, A.R., Herliansyah, M.K. (2014). Effect of sintering temperature on mechanical and tribological properties of hydroxyapatite measured by nanoindentation and nanoscratch experiments, *Ceramics International*, 40, 9159-9164
- [57] Robles-Águila, M.J., Reyes-Avendaño, J.A., Mendoza, M.E. (2017). Structural analysis of metal-doped (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) calcium hydroxyapatite synthesized by a sol-gel microwave-assisted method, *Ceramics International*, 43, 12705-12709
- [58] Laurencin, D., Almora-Barrios, N., de Leeuw, N.H., Gervais, C., Bonhomme, C., Mauri, F., Chrzanowski, W., Knowles, J.C., Newport, R.J., Wong, A., Gan, Z., Smith, M.E. (2011) Magnesium incorporation into hydroxyapatite, *Biomaterials*, 32, 1826-1837
- [59] Kaygılı, O., Dorozhkin, S.V., Ates, T., Canan Gursöy, N., Keser, S., Yakuphanoglu, F., Selçuk, A.B. (2015). Structural and dielectric properties of yttrium-substituted hydroxyapatites, *Materials Science and Engineering: C*, 47, 333-338
- [60] Çağan, S.Ç. (2014). Çinko Katkılı Antibakteriyel Özellikte Hidroksiapatit Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- [61] Haider, A., Haider, S., Han, S.S., Kang, I.K. (2017). Recent advances in the synthesis, functionalization and biomedical applications of hydroxyapatite: a review, *RCS Advances*, 7, 7442-7458
- [62] Abidi, S.S.A., Murtaza, Q. (2014). Synthesis and Characterization of Nano-hydroxyapatite Powder Using Wet Chemical Precipitation Reaction, *Journal of Materials Science & Technology*, 30, 307-310
- [63] Tomozawa, M., Hiromoto, S. (2011). Microstructure of hydroxyapatite- and octacalcium phosphate-coatings formed on magnesium by a hydrothermal treatment at various pH values, *Acta Materialia*, 59, 355-363
- [64] Cacciotti, I., Bianco, A., Lombardi, M., Montanaro, L.(2009). Mg-substituted hydroxyapatite nanopowders: Synthesis, thermal stability and sintering behaviour, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 29, 2969–2978

- [65] Morais, D.S., Coelho, J., Ferraz, M.P., Fernandes, M.H., Hussain, N.S., Santos, J.D., Lopes, M.A. (2014) *J. Mater. Chem. B* 2, 5872
- [66] Iconaru, S.L., Stanciu, G.A., Hristu, R. (2017). *R.V. Ghita, Rom. Rep. Phys.* 69, 508
- [67] Turculet, C.S., Prodan, A.M., Negoii, I., Teleanu, G., Popa, M., Andronescu, E., Beuran, M., Stanciu, G.A., Hristu, R., Badea, M.L., Iosif, A., Raita, S.M., Vineticu, N., Trusca, R., Lupescu, O. (2018). *Rom. Biotech. Lett.* 23, 13927
- [68] Phatai, P., Futralan, C.M., Utara, S., Khemthong, P., Kamonwannasit, S. (2018). *Res. Phys.* 10, 956
- [69] Ciobanu, C.S., Popa, C.L., Predoi, D. (2016). *J. Serb. Chem. Soc.* 81, 433
- [70] Dos Santos, M.V.B., Rocha, L.B.N., Vieira, E.G., Oliveira, A.L., Lobo, A.O., De Carvalho, M.A.M., Osajima, J.A., Silva-Filho, E.C. *Mater.* (2019). 12, 2389
- [71] Boanini, E., Gazzano, M., Bigi, A. (2010). *Acta Biomater.* 6, 1882
- [72] Alicka, M., Sobierajska, P., Kornicka, K., Wiglusz, R.J., Marycz, K. (2019). *Mater. Sci. Eng. C* 99, 1257
- [73] Stoch, A., Jastrzebski, W., Brozek, A., Trybalska, B., Cichocinska, M., Szarawara, E. (1999). *J. Mol. Struct.* 511-512, 287
- [74] Goldberg, M., Gafurov, M., Makshakova, O., Smirnov, V., Komlev, V., Barinov, S., Kudryavtsev, E., Sergeeva, N., Achmedova, S., Mamin, G., Murzakhanov, F., Orlinskii, S. (2019). *J. Phys. Chem. B* 123, 9143
- [75] Smirnov, V.V., Barinov, S.M., Smirnov, S.V., Krylov, A.I., Antonova, O.S., Goldberg, M.A., Obolkina, T.O., Kononov, A.A., Leonov, A.V. (2019). *Inorg. Mater.* 55, 715
- [76] Rajabnejadkeleshteri, A., Kamyar, A., Khakbiz, M., Lotfi bakalani, Z., Basiri, H. (2020). *Microchem. J.* 153, 104485
- [77] Kaygili, O., Keser, S., Al Orainy, R.H., Ates, T., Yakuphanoglu, F. (2014). *Mater. Sci. Eng. C* 35, 239
- [78] Mishra, V.K., Rai, S.B., Asthana, B.A., Parkash, O., Kumar, D. (2014). *Ceram. Int.* 40, 11319
- [79] Sheikh, L., Tripathy, S., Nayar, S. (2016). *RSC Adv.* 6, 62556
- [80] Liu, Y., Ma, J., Zhang, S. (2015). *Front. Mater. Sci.* 9, 392
- [81] Avakyan, L.A., Paramonova, E.V., Coutinho, J., Öberg, S., Bystrov, V.S., Bugaev, L.A. (2018). *J. Chem. Phys.* 148, 154706
- [82] Slepko, A., Demkov, A.A. (2011). *Phys. Rev. B* 84, 134108

ÖZGEÇMİŞ

Gülay VURAL

KİŞİSEL BİLGİLER

Doğum Yeri : Kahramanmaraş
Doğum Yılı : 03.01.1987
Uyruğu : .T.C
Adres : Bağcılar Mah. 1200. Sok. AYC Yıldız Sitesi No:14/4 Bağlar/ Diyarbakır
E-posta : gulaygokyarvural@gmail.com
Yabancı Diller : İngilizce

EĞİTİM BİLGİLERİ

Lisans : Dicle Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 2009
Lise : Fatih Lisesi, Kahramanmaraş, 2004

AKADEMİK FAALİYETLER

Projeler:

1. Seryum Esaslı Samaryum Katkılı Hidroksiapatitlerin Sentez ve Karakterizasyonu, Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (FÜBAP) FF.19.32 No'lu proje (Araştırmacı).