

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KARBON NANO TÜP TAKVİYELİ BİYOAKTİF SERAMİK
TOZLARININ SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE Ti-6AL-4V
ALAŞIMI ÜZERİNE KAPLANMASI**

CEM BÜLENT ÜSTÜNDAĞ

**DOKTORA TEZİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
MALZEME PROGRAMI**

**DANIŞMAN
DOÇ.DR. CENGİZ KAYA**

İSTANBUL, 2011

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARBON NANO TÜP TAKVİYELİ BİYOAKTİF SERAMİK
TOZLARININ SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE Ti-6AL-4V
ALAŞIMI ÜZERİNE KAPLANMASI

Cem Bülent ÜSTÜNDAĞ tarafından hazırlanan tez çalışması 22.02.2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Cengiz KAYA
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Cengiz KAYA
Yıldız Teknik Üniversitesi



Prof. Dr. Mustafa ÇİĞDEM
Yıldız Teknik Üniversitesi



Prof. Dr. Gültekin GÖLLER
İstanbul Teknik Üniversitesi



Doç. Dr. Nilgün KUŞKONMAZ
Yıldız Teknik Üniversitesi



Doç. Dr. Sedat ALKOY
Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü



ÖNSÖZ

Doktora çalışması, kutsal bir meslek olan akademisyenlik ve bilim adamlılığı serüveninde en önemli basamaklardan biri olduğunu düşüncesindeyim, bilimsel gelişimime çok büyük katkısı olan doktora çalışmaları için öğrenme ve bilgiyi paylaşma adına araştırmalar ve deneyler yaptım. Bu süreç üretmenin ve paylaşmanın mutluluğu ile çok keyifli geçti, bazen hedefe ulaşmama ve başarılı olmayan denemeler nedeni ile kısa süreli can sıkıcı ve bunaltıcı evrelerde geçirdim, fakat geriye dönüp baktığımda daha çok tatlı anılar aklımda kalmış, bu tezde o sürecin kalıcı bir eseri. Bu akademik çalışmanın bilime ve insanlığa faydalı olması dileğiyle.

Doktora çalışmalarım sırasında ufuk açıcı önerileri ile her zaman bana destek olan değerli tez danışmanı hocam Sayın Doç. Dr. Cengiz KAYA Bey'e ve beraber aynı projelerde yer aldığımız Sayın Ali Can ZAMAN Bey'e, Sayın Kemal Dönertaş Bey'e ve Cansu NOBERİ Hanım'a, YTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm laboratuvarlarında araştırma imkânları sağlayarak çalışmalarımıza destek olan Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Ahmet EKERİM Bey'e, ayrıca tez çalışmalarım süresince her zaman desteklerini hissettiğim YTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünün kıymetli öğretim üyelerine, araştırma görevlilerine, bölüm personeline ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tez izleme komitesinde bulunan değerli öğretim üyesi YTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Mustafa Çiğdem Bey'e, gerek tez izleme komitesindeki desteklerinden dolayı, gerekse Biyomalzeme Araştırma Laboratuvarındaki imkanlar ile destek sunan İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Gültekin GÖLLER Bey'e teşekkür ederim.

Her zaman yakın ilgi ve desteklerini hissettiğim YTÜ Meslek Yüksek Okulunun değerli öğretim elemanları Sayın Yrd. Doç. Dr. Oğuzhan AVCIATA Bey'e, Sayın Öğr. Gör. Kadir DEMİR Bey'e ve YTÜ Meslek Yüksek Okulunun kıymetli öğretim elemanlarına, personeline ve öğrencilerine teşekkür ederim.

Tez çalışmaları için araştırma imkânları sunan Tohoku Üniversitesinin kıymetli öğretim üyesi Sayın Koji IOKU Bey'e, araştırmalarım sırasında bana destek olan Doç. Dr. Masanabo KAMİTAKAHARA Bey'e ve IOKU laboratuvarında çalışan arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tez çalışmasına 105T253 ve108T651 numaralı projeler ile maddi destek sağlayan TUBİTAK'a, 2010-07-02-DOP01 numaralı proje ile maddi destek sağlayan YTÜ BAPK'na, karakterizasyon çalışmalarında destek olan YTÜ Fen Edebiyat Fakültesi Dekanı Sayın Prof. Dr. Ulvi AVCIATA Bey'e, YTÜ Kimya Bölümün değerli öğretim elemaları Sayın Doç. Dr. Ali ERDOĞMUŞ Bey'e, Sayın Yrd. Doç. Dr. İbrahim ERDEN Bey'e ve Sayın Uzman Dr. Ahmet Lütfi UĞUR Bey'e teşekkür ederim.

Tezin hazırlanma aşamasında teknik destek sağlayan YTÜ Elektrik Mühendisliği Bölümü araştırma görevlisi Sayın Dr. Fazıl UYGUR Bey'e, YTÜ Fizik Bölümü doktora öğrencisi Sayın Zekeriya DOĞRUYOL Bey'e teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım sırasında özveri ile bana destek olan, yoğun iş temposundan dolayı zaman zaman ihmal ettiğim, ailemin değerli mensupları sevgili eşim Songül ve yuvamızın neşesi kızım Gülpembe'ye teşekkür ederim.

Şubat, 2011

Cem Bülent ÜSTÜNDAĞ

Bu alışma, TUBİTAK-1001 Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı'nın 105T253 ve 108T651 numaralı projeleri ile, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün, 2010-07-02-DOP01 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	viii
KISALTMA LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xiv
ÖZET.....	xv
ABSTRACT	xvii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı	3
1.3 Hipotez	4
BÖLÜM 2	
7	
GENEL BİLGİ	7
2.1 İskelet Sistemi ve Protezler	7
2.2 Kemiğin Yapısı ve Özellikleri	8
2.3 Biyomalzemeler	12
2.3.1 Metalik Biyomalzemeler	13
2.3.1.1 Titanyum ve Alaşımları.....	15
2.4 Hidroksiapatit Seramikler	16
2.4.1 Hidroksiapatit Sentez Yöntemleri	21
2.4.1.1 Yaş Kimyasal Metot.....	23
2.4.1.2 Hidrotermal Metot.....	25
2.5 Karbon Nano Tüpler	28
2.5.1 Karbon Nano Tüplerin Üretimi.....	32
2.5.1.1 Kimyasal Buhar Buhar Biriktirme Yöntemi (CVD) ile KNT Üretimi... 33	
2.5.1.2 Ark Boşaltma Yöntemi ile KNT Üretimi	34
2.5.1.3 Lazer Aşındırma Yöntemi ile KNT Üretimi.....	35
2.5.2 Karbon Nano Tüplerin Fonksiyonelleştirilmesi	36
2.5.3 Karbon Nano Tüplerin Biyomedikal Uygulamaları.....	40

2.6	Elektrokinetik Biriktrime Yöntemi (EKB)	42
2.6.1	EKB Prosesinin Mekanizması	47
2.6.2	Elektrokinetik Biriktirmeyi Etkileyen Faktörler	50
2.6.2.1	Süspansiyona Bağlı Parametreler	51
2.6.2.2	EKB Prosesine Bağlı Parametreler	55
2.6.3	Elektrokinetik Biriktirmenin Modellenmesi	56
2.6.3.1	Hirata Kinetik Modeli	58
2.6.3.2	Susman ve Ward Kinetik Modeli	59
2.6.3.3	Zhang Kinetik Modeli	60
2.7	EKB Yöntemi ile HA/KNT Kompozit Kaplama Üretimi	61
BÖLÜM 3		63
DENEYSEL ÇALIŞMA		63
3.1	Nano Boyutlu Hidroksiapatit Tozların Sentezi	63
3.1.1	Yaş Çöktürme Yöntemleri ile HA Nano Toz Üretimi	64
3.1.1.1	HA-1 Kodlu HA Tozlarının Sentezi	64
3.1.1.2	HA-2 Kodlu HA Tozlarının Sentezi	65
3.1.1.3	HA-3 Kodlu HA Tozlarının Sentezi	66
3.1.1.3	Hidrotermal Yöntem ile HA Nano Toz Üretimi	67
3.2	Hidroksiapatit Tozları ile Karbon Nanotüplerin Karıştırılması	69
3.3	Kolloidal Süspansiyon Hazırlanması ve Elektro Kinetik Biriktirme Yöntemi ile Kaplama	70
3.3.1	Kolloidal Süspansiyonların Hazırlanması	70
3.3.2	Elektro Kinetik Biriktirme Yöntemi ile Kaplama	71
3.4	Karakterizasyon Çalışmaları	72
3.4.1	X Işınları Difraksiyonu Analizi	72
3.4.2	FT-IR Analizi	73
3.4.3	Partikül Boyutu Analizi	73
3.4.4	Yüzey Alanı Ölçümü	74
3.4.5	Taramalı Elektron Mikroskopu ile Morfolojik Analiz	75
3.4.6	Geçirimli Elektron Mikroskopu ile Morfolojik Analiz	76
3.4.7	Zeta Potansiyeli Ölçümleri	76
3.4.8	Sedimentasyon Testi	77
3.4.9	Sinterleme	78
3.4.10	Optik Mikroskop ile Kaplama Kalınlığının Belirlenmesi	78
BÖLÜM 4		80
DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMA		80
4.1	Hidroksiapatit Nano Tozların Sentezlenmesi	80
4.1.1	X Işınları Kırınım Analizi Sonuçları	81
4.1.2	FT-IR Analizi Sonuçları	83
4.1.3	Taramalı Elektron Mikroskopu Analizi Sonuçları	86
4.1.4	Geçirimli Elektron Mikroskopu Analizi Sonuçları	91
4.1.5	Yüzey Alanı Ölçümü Sonuçları	95
4.2	Hidrotermal Proses ile HA/KNT Nano Tozlarının Karıştırılması	96

4.2.1	Hidrotermal Yüzey Modifikasyonu Sonrası Yapılan FT-IR Analizi Sonuçları	99
4.2.2	Partikül Boyutu Analizi Sonuçları	100
4.2.3	Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi Sonuçları	102
4.2.4	Geçirimli Elektron Mikroskobu Analizi Sonuçları.....	104
4.3	Kolloidal Süspansiyonların Hazırlanması ve Elektrokinetik Biriktirme Yöntemi ile Kaplama	110
4.3.1	Koloidal Süspansiyonların Hazırlanması ve Uygun Solventin Seçimi: ...	110
4.3.2	Sedimentasyon Testi Sonuçları	115
4.3.3	Zeta Potansiyeli Ölçüm Sonuçları	117
4.3.4	Elektro Kinetik Biriktirme Yöntemi ile Kaplama Deneyleri	118
4.3.5	Sinterleme Çalışmaları	123
BÖLÜM 5		128
SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....		128
5.1	Sonuçlar	128
5.2	Öneriler	129
KAYNAKLAR.....		131
ÖZGEÇMİŞ.....		142

SİMGE LİSTESİ

A	Amper
Atm	Atmosfer basınç
C	Konsantrasyon
D	Partiküller Arası
do	Elektrotlar Arası Mesafe
$d_D(t)$	Deposit Kalınlığı
Fd	Drag kuvveti
g	Yer çekimi ivmesi
H	Hamaker Sabiti
Hz	Hertz
I,i	Akım
j	Akım yoğunluğu
J	Joule
m	Metre
mol	Mol (madde miktarı)
°C	Santigrat derece
°K	Kelvin
P	Basınç
Q	Elektrik yükü
R	Partikül çapı
s	Saniye
T	Sıcaklık
V	Gerilim, Volt
V_s	Partikülün çökme hızı
α	Absorpsiyon Sabiti
μ	Elektro Kinetik Mobilite
μ	Sıvının viskozitesi
ρ_p	Partikülün yoğunluğu
ρ_f	sıvının yoğunluğu

KISALTMA LİSTESİ

ACP	Amorf Kalsiyum Fosfat
BET	Brunauer, Emmet, Teller (BET yüzey alanı)
CIA	Klor Apatit
CVD	Chemical Vapor Deposition (Kimyasal Buhar Çöktürme)
ÇDKNT	Çok Duvarlı Karbon Nano Tüp
DCPA	Dicalcium phosphate anhydrous
DCPD	Dicalcium phosphate dihydrate
DLVO	Derjaguin – Landau – Verwey – Overbeek
EKB	Elektro Kinetik Biriktirme
FA	Flor Apatit
FTIR	Fourier Transform InfraRed
GPa	Giga Paskal
HA	Hidroksiapatit
KNT	Karbon Nano Tüp
MPa	Mega Paskal
OA	Oksi Apatit
OCP	Octacalcium Phosphate
OHA	Oksi Hidroksiapatit
SEM	Scanning Electron Microscope
TDKNT	Tek Duvarlı Karbon Nano Tüp
TEA	Triethanolamine
TEM	Transmission Electron Microscope
TTCP	Tetracalcium Phosphate
XRD	X-ray Diffraction
α -TCP	α - Tricalcium Phosphate
β -TCP	β - Tricalcium Phosphate

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	İmplant edilmiş bir kalça protezinin modeli.....	8
Şekil 2.2	Kemiğin yapısının nano ve makro boyuttaki şematik gösterimi.....	9
Şekil 2.3	HA'in kristal yapısının şematik gösterimi.....	18
Şekil 2.4	HA kristalinin yapısının şematik gösterimi.....	19
Şekil 2.5	Ca(OH) ₂ – H ₃ PO ₄ – H ₂ O sisteminde kalsiyum fosfat fazlarının 37°C deki çözünürlük izotermleri	21
Şekil 2.6	Hidrotermal yöntem kullanılarak HA üretimi ile ilgili yapılan yayınların son 10 yıldaki artış grafiği	27
Şekil 2.7	Karbon altıgenlerinden oluşmuş grafit yapı.....	28
Şekil 2.8	sp ² hibritleşmesinin şematik gösterimi.....	29
Şekil 2.9	Tek duvarlı ve çok duvarlı KNT'ler	30
Şekil 2.10	KNT türleri ve vektörler.....	31
Şekil 2.11	CVD yöntemi ile elde edilen nanotüplerin katalizör partiküller üzerinde büyümesini gösteren resim	34
Şekil 2.12	CVD yöntemi ile KNT üretimi	34
Şekil 2.13	Ark boşaltma yöntemi ile KNT üretimi.....	35
Şekil 2.14	Lazer aşındırma yöntemi ile KNT üretimi.....	36
Şekil 2.15	Bir solvent içinde seramik partiküllerin boyutlarına bağlı olarak heterokoagülasyon süreci ile elde edilen nanotüp partikül etkileşimleri ...	37
Şekil 2.16	Karbon nano tüplerin fonksiyonelleşmesi; (A) kovalent duvar fonksiyonelleşmesi, (B) Hata-grup fonksiyonelleşmesi, (C) polimerler ile kovalent olmayan ekzohedral (yüzeyden) fonksiyonelleşme, (D) endohedral (içeriden) fonksiyonelleşme örneğinin C60 ile, (E) yüzey aktif maddeler ile kovalent olmayan ekzohedral (içeriden) fonksiyonelleşme	39
Şekil 2.17	Asidik fonksiyonelleşme sonrasında nanotüplerin yapılarında oluşan hasarlar	39
Şekil 2.18	Katodik ve Anodik Kaplamaların şematik görünümü.....	43
Şekil 2.19	DLVO teorisi ve elektriksel çift tabaka etkileşimi ile partiküllerin birbirleri ile etkileşimi.....	43
Şekil 2.20	H ⁺ ile yüzeyi adsorbe olmuş yüklü oksit partiküllerin EKB mekanizmasının şematik gösterimi.....	43
Şekil 2.21	EKB prosesi sırasında gerçekleşen elektriksel çift tabaka bozunumu ve liyosfer incelmeye mekanizması.....	43

Şekil 2.22	Partikül yüzeyinde oluşan çift tabaka ve Zeta potansiyelinin şematik gösterimi.....	43
Şekil 2.23	Süspansiyon içerisindeki partiküllerin elektrostatik stabilizasyonu gösterimi	43
Şekil 2.24	Süspansiyon içerisindeki partiküllerin sterik stabilizasyonu.....	43
Şekil 3.1	HA-1 kodlu nano HA toz sentezinin akış şeması	65
Şekil 3.2	HA-2 kodlu nano HA toz sentezinin akış şeması	66
Şekil 3.3	HA-3 kodlu nano HA toz sentezinin akış şeması	67
Şekil 3.4	Hidrotermal proses ile HA üretiminde kullanılan reaktörün resmi.....	68
Şekil 3.5	HHA-3 kodlu nano HA toz sentezinin akış şeması.....	68
Şekil 3.6	HHA-2 kodlu nano HA tozları ile KNT'lerin hidrotermal yöntem ile karıştırılmasını gösteren akış şeması	69
Şekil 3.7	HA tozları ile ÇDKNT'lerin Hidrotermal reaktör içerisinde karışmasını gösteren şema.....	70
Şekil 3.8	Kaplama çalışmalarında kullanılan DC güç kaynağı	71
Şekil 3.9	Karakterizasyon çalışmalarında kullanılan X ışınları kırınım cihazı	72
Şekil 3.10	Karakterizasyon çalışmalarında kullanılan FT-IR ATR cihazı	73
Şekil 3.11	Partikül boyutu ölçümünde kullanılan cihaz.....	74
Şekil 3.12	Yüzey alanın tayininde kullanılan cihaz.....	75
Şekil 3.13	Morfolojik analiz için kullanılan Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	75
Şekil 3.14	Morfolojik analiz için kullanılan Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)	76
Şekil 3.15	Zeta potansiyeli ölçümünde kullanılan cihaz	77
Şekil 3.15	Sinterleme işleminde kullanılan vakum fırın.....	78
Şekil 4.1	HA-1 ve HHA-1 kodlu tozların X-ışınları kırınım analizi	82
Şekil 4.2	HA-2 ve HHA-2 kodlu tozların X-ışınları kırınım analizi	83
Şekil 4.3	HA-3 ve HHA-3 kodlu tozların X-ışınları kırınım analizi	83
Şekil 4.4	HA-1 kodlu senteze ait FT-IR analizi sonucu	84
Şekil 4.5	HA-2 kodlu senteze ait FT-IR analizi sonucu	85
Şekil 4.6	HA-3 kodlu senteze ait FT-IR analizi sonucu	86
Şekil 4.7	HA-1 kodlu senteze ait SEM mikrografı	87
Şekil 4.8	HA-2 kodlu senteze ait SEM mikrografı	87
Şekil 4.9	HA-3 kodlu senteze ait SEM mikrografı	87
Şekil 4.10	HHA-1 kodlu senteze ait SEM mikrografı.....	88
Şekil 4.11	HHA-2 kodlu senteze ait SEM mikrografı.....	88
Şekil 4.12	HHA-3 kodlu senteze ait SEM mikrografı.....	89
Şekil 4.13	HA-2 kodlu senteze ait TEM mikrografı	91
Şekil 4.14	HA-3 kodlu senteze ait TEM mikrografı	92
Şekil 4.15	HHA-2 kodlu senteze ait TEM mikrografı.....	92
Şekil 4.16	HHA-3 kodlu senteze ait TEM mikrografı.....	93
Şekil 4.17	HA-2 (sağdaki) ve HHA-2 (soldaki) tozlarına ait TEM difraksiyon paternleri	94
Şekil 4.18	HA-3 (sağdaki) ve HHA-3 (soldaki) tozlarına ait TEM difraksiyon paternleri	94
Şekil 4.19	HHA-3 tozlarına ait TEM difraksiyon çizgi analizi.....	95
Şekil 4.20	Hidrotermal karıştırma sonrasında tozların fotoğrafları (HHA-1/KNT (A), HHA-2/KNT (B) ve HHA-3/KNT (C))	97
Şekil 4.21	KNT'lerin hidrotermal yüzey modifikasyonu ve HA partikülleri ile etkileşiminin şematik gösterimi	98

Şekil 4.22	HHA-2 ve HHA-2/KNT tozlarına ait FT-IR analizi sonucu.....	100
Şekil 4.23	HHA-3 ve HHA-3/KNT tozlarına ait FT-IR analizi sonucu.....	100
Şekil 4.24	HHA-2 kodlu senteze ait lazer partikül difraksiyonu analizi dağılım grafiği.....	102
Şekil 4.25	HHA-2/KNT toz karışımına ait lazer partikül difraksiyonu analizi dağılım grafiği	102
Şekil 4.26	Hidrotermal yöntem ile karıştırılan HHA-2/KNT tozları SEM fotoğrafı (40.000X).....	103
Şekil 4.27	Hidrotermal yöntem ile karıştırılan HHA-2/KNT tozları SEM fotoğrafı (60.000X).....	103
Şekil 4.28	Hidrotermal yöntem ile karıştırılan HHA-3/KNT tozları SEM fotoğrafı (40.000X).....	104
Şekil 4.29	Hidrotermal yöntem ile karıştırılan HHA-3/KNT tozları SEM fotoğrafı (60.000X).....	104
Şekil 4.30	HA kristalinin yüzey yüklerinin şematik gösterimi	105
Şekil 4.31	Sentezlenen HA kristallerinin hekzagonal yapıda olduğunu gösteren TEM fotoğrafı	106
Şekil 4.32	Hidrotermal yöntem ile karıştırılan HHA-2/KNT tozları TEM fotoğrafı.....	107
Şekil 4.33	Hidrotermal yöntem ile karıştırılan HHA-3/KNT tozları TEM fotoğrafı.....	107
Şekil 4.34	Hidrotermal yöntem ile karıştırılan HHA-3/KNT tozları TEM fotoğrafı.....	108
Şekil 4.35	Hidrotermal yöntem ile karıştırılan KNT duvar ve uç hataları TEM fotoğrafı	108
Şekil 4.36	Hidrotermal yöntem ile karıştırılan KNT duvar hatası üzerinde HA nano kristalinin tutunmasını gösteren TEM fotoğrafı.....	109
Şekil 4.37	KNT içerisinde HA nano kristalinin oluştuğunu gösteren TEM fotoğrafı ...	110
Şekil 4.38	Stokes kanununa göre sıvı içerisindeki kürenin çökme davranışı.....	112
Şekil 4.39	Kimyasal çöktürme (A) ve hidrotermal proses (B) sonrası HA nano partiküllerin aglomerasyon durumları ve çökme davranışına ilişkin şematik gösterim	113
Şekil 4.40	Farklı solventler için küresel ve hekzagonal HA nano çökme davranışı	114
Şekil 4.41	Ağırlıkça % 5 konsantrasyonla hazırlanan HA-etanol süspansiyonu sedimentasyon testi (Başlangıçtan 10 dk sonra)	115
Şekil 4.42	Hidrotermal karıştırma sonrasında etanol ile hazırlana süspansiyonlar (başlangıçta).....	116
Şekil 4.43	Hidrotermal karıştırma sonrasında etanol ile hazırlana süspansiyonlar (10 dakika sonra).....	116
Şekil 4.44	HHA-2 ve HHA-2/KNT tozlarının zeta potansiyeli analiz sonuçları	117
Şekil 4.45	HHA-3 ve HHA-3/KNT tozlarının zeta potansiyeli analiz sonuçları	118
Şekil 4.46	EKB kaplama hücresinin şematik gösterimi	118
Şekil 4.47	HHA-2 ve HHA-2/KNT tozları ile hazırlanan n-Butanol süspansiyonu	119
Şekil 4.48	EKB deneylerinin yapıldığı kaplama düzeneği	119
Şekil 4.49	HHA-2 tozları ile kaplanmış çatlak içermeyen kaplama tabakası	120
Şekil 4.50	HHA-2 ve HHA-2/KNT tozlarının EKB yöntemi ile Ti6Al4V teller üzerine kaplandıktan sonraki fotoğrafları.....	121
Şekil 4.51	HHA-2/KNT tozlarında elde edilmiş kaplama tabakalarının kesitleri (DC, 30 V) A, 90 saniye ve B 180 saniye.....	121

Şekil 4.52	HHA-2 tozlarından elde edilmiş kaplama tabakalarının zamana bağlı olarak değişimi (DC, 30 V)	122
Şekil 4.53	HHA-2/KNT tozlarında elde edilmiş kaplama tabakalarının zamana bağlı olarak değişimi (DC, 30 V) A, 90 saniye ve B 180 saniye.....	123
Şekil 4.54	HHA2/KNT aglomeratların grup halinde Ti-6Al-4V alaşım yüzeyinde birikmesi.....	125
Şekil 4.55	HHA-2 ve HHA2/KNT'den oluşan kaplama tabakalarının SEM fotoğrafları.....	125
Şekil 4.56	HHA2/KNT'den oluşan kaplama kesitinin SEM fotoğrafı	126
Şekil 4.57	HHA2/KNT'den oluşan kaplama kesitinin SEM analizi EDX haritası	127

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1	İnsan kemiğinin mineral ve kimyasal kompozisyonu 10
Çizelge 2.2	İnsan kemiğinin mekanik özellikleri 11
Çizelge 2.3	Biyomalzemelerin Özellikleri 13
Çizelge 2.4	Bazı metalik alaşımların yoğunlukları 14
Çizelge 2.5	Ti alaşımlarının özellikleri 15
Çizelge 2.6	HA seramiklerin fiziksel ve mekanik özellikleri 17
Çizelge 2.7	HA birim hücresindeki atomların ve iyonların konumları 18
Çizelge 2.8	Kalsiyum fosfat bileşiklerinin kimyasal yapıları 20
Çizelge 2.9	Hidroksiapatit hazırlama yöntemleri 22
Çizelge 2.10	Oksit tozların üretim proseslerinin karşılaştırılması 25
Çizelge 2.11	Hidrotermal yöntem kullanılarak HA üretimi ile ilgili yapılan yayınların son 10 yıldaki sayıları 27
Çizelge 2.12	Karbon nano tüplerin mekanik özellikleri 31
Çizelge 2.13	Karbon nano tüplerin üretim yöntemlerinin karşılaştırılması 33
Çizelge 2.14	Solventlerin fiziksel özellikleri 53
Çizelge 3.1	HA sentezi için kullanılan başlangıç malzemeleri ve sentezleme yöntemine bağlı olarak ürünlerin adlandırılması 63
Çizelge 4.1	HA içerisinde görülebilecek fonksiyonel gruplar 84
Çizelge 4.2	Yaş kimyasal yöntemle sentezlenen HA tozlarının EDX analizi sonuçları 90
Çizelge 4.3	Hidrotermal proses sonrası HA tozlarının EDX analizi sonuçları 90
Çizelge 4.4	BET Analizi ile yüzey alanı ölçüm sonuçları ve TEM analizi ile karşılaştırılması 96
Çizelge 4.5	Sentezlenen tozların içerdiği KNT yüzey modifikasyonuna yardımcı olabilecek fonksiyonel gruplar 99
Çizelge 4.6	Lazer ışınları difraksiyon analizi ile partikül boyutu ve yüzey alanı ölçüm sonuçları 101

**KARBON NANO TÜP TAKVİYELİ BİYOAKTİF SERAMİK TOZLARININ
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE Tİ-6AL-4V ALAŞIMI ÜZERİNE
KAPLANMASI**

Cem Bülent ÜSTÜNDAĞ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Cengiz KAYA

Biyomedikal endüstrisinde kullanılmakta olan biyomalzemeler, çeşitli malzemelerden üretilmektedir. Bilinen en eski biyomalzeme; halen günümüzde de kullanılmakta olan metalik malzemelerdir. Bu malzemeler insan vücudunda, çeşitli hastalıklar yada yaralanmalar sonucu işlevini yitiren birçok organ ve dokunun görevini yapacak şekilde farklı uygulamalarda karşımıza çıkmaktadır. Metalik malzemelerin biyomalzeme olarak en yaygın kullanım alanlarından biride protezlerdir. Protez olarak kullanılan malzemeler implant edildiği ortama ve koşullara uyum sağlayabilecek yapıda olmalıdırlar, protezler implant edildiği ortam ile daha iyi bir bağ oluşturabilmesi amacıyla, biyo uyumluluğunun ve biyolojik tutunmanın artırılması için yüzeyleri, biyoaktivitesi yüksek, kararlı bir kaplama malzemesi ile kaplanmaktadır. Protezlerin kaplanmasında yaygın olarak biyoaktif özelliği olan ve vücutla uyumlu olduğu çok iyi bilinen hidroksiapatit (HA) $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$, biyocam veya değişik kalsiyum fosfatlar içerikli seramik tozları kullanılmaktadır.

Yapay olarak üretilen HA seramikler mineralojik ve kimyasal olarak doğal kemiğe benzerdir. HA seramikler bu özelliğinden dolayı yüzeyinde kemik dokusu oluşumuna imkân tanımaktadır. HA seramiklerin biyolojik uyumluluğunun iyi olmasına karşın mekanik özellikleri değişken devirli yüklerin olabileceği ortamlar için yeterli değildir. HA seramiklerin mekanik özellikleri çeşitli katkı malzemeleri ile artırılmaya çalışılmıştır.

Karbon nano tüpler (KNT) mükemmel mekanik özellikleri nedeniyle birçok uygulamada malzemelerin mekanik özelliklerinin artırılması amacıyla kullanılmaktadırlar. Tez çalışmasında metalik protez malzemelerinin yüzeyinin kaplanılmasında kullanılacak biyoaktif tabaka oluşturmak amacıyla HA/KNT den oluşan nano kompozit toz karışımı kullanılmıştır.

Nano boyutta HA toz üretimi farklı başlangıç malzemeleri kullanılarak, asit baz yöntemi, yaş çöktürme teknikleri ile nano boyutlu çökelti elde edilmiş, bu çökelti içerisine KNT'ler ilave edilerek hidrotermal proses ile karıştırılmaya çalışılmıştır. Bu çalışmanın odak noktası KNT'lerin yüzeylerinin fonksiyonelleştirilmesinin hidrotermal metot ile gerçekleştirilmesidir. KNT'lerin yüzeylerinin fonksiyonelleştirilmesinde en yaygın olarak asidik yöntem kullanılmaktadır, nitrik asit ve sülfürik asit karışımından oluşan çözelti ile yüzey fonksiyonelleşmesi gerçekleştirilmektedir. Asidik yöntem KNT'lerin özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. Asit karışımı içerisine karıştırılan KNT'ler, asitlerin parçalayıcı etkisi nedeniyle yüzeylerinde hatalar ve kopmalar meydana gelmektedir. Bu nedenle kompozit malzeme üretimi için KNT'lerin yapısını bozmayan, yeni bir yüzey fonksiyonlaştırma işlemi ihtiyacı ortaya çıkmaktadır.

Bu tez çalışmasında bilimsel literatürde ilk kez uygulanan hidrotermal yöntem ile KNT'lerin yüzeyleri fonksiyonelleştirmeye çalışılmıştır. HA nano partiküllerin sentezi ve HA/KNT nano kompozit yapı hidrotermal proses kullanılarak elde edilmiştir. Bu yeni teknik ile asidik modifikasyonun aksine KNT'lerde hasar oluşmamaktadır. Böylece daha ekonomik, çevreci, proses basamakları ve süresi daha kısa olan bir yöntem geliştirilmiştir.

Hidrotermal yöntem ile elde edilen HA/KNT nano kompozit karışım Elektro Kinetik Biriktirme (EKB) yöntemi kullanılarak biyomedikal uygulamalarda protez olarak kullanılan metalik alaşımlar üzerine kaplanmışlardır. EKB metodu diğer kaplama tekniklerine göre daha ekonomik, kaplama parametrelerinin kolay kontrol edilebilmesi ve basit düzenekler kullanılarak uygulanabilmesi nedeniyle avantajlı bir kaplama tekniğidir. Yapılan deneysel çalışmalarda kaplama parametreleri değiştirilerek elde edilen kaplamaların özellikleri incelenmiştir. Üretilen HA ve HA/KNT tozları ve kaplama tabakalarının özellikleri çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanılarak belirlenmeye çalışılmıştır, ayrıca HA ve KNT'lerin etkileşim mekanizmaları tartışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Hidroksiapatit; Karbon Nano Tüp; Elektrokinetik Biriktirme; Hidrotermal; Biyomedikal Alaşımlar

SYNTHESIS OF CARBON NANOTUBE REINFORCED BIOACTIVE CERAMIC POWDERS AND ELECTROPHORETIC DEPOSITION ON Ti-6Al-4V ALLOYS

Cem Bülent ÜSTÜNDAĞ

Department of Metallurgy and Materials Engineering

PhD. Thesis

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Cengiz KAYA

The materials that are used in biomedical industry are made of several materials. The oldest known biomaterials are the metals that are being used presently. These materials appear in place of the organs or tissues that lost their functionality as a result of injuries or diseases. One of the most common uses of metallic materials as biomaterials is prosthesis. The materials that are used as prosthesis must provide suitability of the environment or conditions that they are implanted. To make a better bonding with the medium that the prosthesis are implanted in and also to increase the biocompatibility and biological grabbing, their surfaces are coated with coating materials which exhibit high bioactivity and stability. The ceramic powders including Hydroxyapatite (HA) $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$, bioglass and diverse calcium phosphates are commonly used for the coating process of the prosthesis because of their high bioactivity and comprehensively known biocompatibility.

Artificially made HA ceramics are similar to bone in terms of their chemical and mineralogical nature. Because of this feature HA ceramics allow bone tissue formation on their surface. Unlike their high biocompatibility their mechanical properties doesn't meet the demand when variable cycling stresses are involved. There were attempt to increase the mechanical properties of HA ceramic by different additives. Carbon nanotubes are being used in diverse applications because of their excellent mechanical properties to increase the mechanical properties of the materials. In the study of the

thesis, to obtain a bioactive coating on the surface of the metallic prosthesis materials, HA/CNT composite powders were used.

Nanosized HA powder processing was accomplished by using different starting materials, acid base method, wet precipitation techniques and incorporation of CNTs into these precipitates was done by means of hydrothermal processing. The focus of this study is the functionalization of CNTs with hydrothermal method. The most commonly used technique for the surface functionalization of the CNTs is acidic method in which nitric and sulphric acids are used. Acidic method has a negative effect on the properties of CNTs. Because of the effect of the demolishing ability of acids, there occurred flaws and ruptures on the surface of the CNTs in acid mixtures. Therefore, for the production of composite materials there need to be a new method that is not giving rise to damages on CNTs.

In this thesis study, for the first time in the literature, the surface functionalization of CNTs was tried to be achieved by hydrothermal surface functionalization process. The synthesis of HA nanoparticles and HA/CNTs were obtained by means of hydrothermal process. In the present study hydrothermal process was applied to functionalize the CNTs. Unlike acid treatment, the steps of the hydrothermal process are few and also it is economical and environmentally benign method.

The HA/CNT nano composite mixture which was obtained with hydrothermal synthesis was coated on metallic alloys by means of electrophoretic deposition. The used alloys are in the class of materials, used in biomedical applications as prosthesis. EPD method is more economical compared to other coating methods. Because of its ease of control over the coating parameters and simplicity of implementation of it by using simple equipment it is an advantageous coating technique. In the experimental studies, by changing coating parameters the obtained coatings properties were investigated. The properties of the produced HA and HA/CNT powders and the coated layers were tried to be confirmed by using different characterization techniques, besides the interaction mechanisms of HA and CNTs were also considered.

Keywords: Hydroxyapatite; Carbon Nano Tube; Electrophoretic Deposition; Hydrothermal; Biomedical Alloy

1.1 Literatür Özeti

Tıp endüstrisinde farklı özelliklere sahip biyomalzemeler, insan vücudunda birçok uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu malzemelerden en yaygın olarak kullanılanlardan biri metalik malzemelerdir. Metalik biyomalzemeler daha çok protez uygulamalarında insan iskelet sisteminde oluşan hastalıkları ve hasarları tedavi etmek amacı ile kullanılmaktadır. Protez olarak kullanılan malzemeler implant edildiği ortama ve koşullara uyum sağlayabilecek yapıda olmalıdırlar, bu ortam koşulları yüksek devirli değişken yükler ve ağır korozif vücut sıvısıdır. Bu ortam koşullarında implant edilecek bir biyomalzeme hastanın geri kalan ömrü boyunca her hangi bir yan etki yada mekanik bir arıza göstermeksizin kullanılabilmelidir. Aksi takdirde vücut içerisinde istenmeyen enfeksiyonlara ve mekanik yüklerden dolayı protezin gevşemesine neden olarak, hastanın hayati tehlike ile karşı karşıya kalmasına neden olabilir.

Metalik protezlerin implant edildiği kemiğe tutunabilmesi için bağlantı iki şekilde yapılmaktadır. Birinci yöntem; bağlayıcı görevi gören ve kısa zamanda katılaşabilen tıp çimentosunun protez ile kemik arasına doldurularak protezin kemiğe sabitlenmesidir. İkinci yöntem ise implant edilen protezin daha uzun ömürlü olabilmesi amacı ile metalik protezlerin yüzeyleri, biyoaktivitesi yüksek kararlı bir kaplama malzemesi ile kaplanmasıdır. Birinci yöntemin uygulandığı hastalarda zamanla protezin gevşemesi sonucu bazı sorunlar ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle yüzeyi biyoaktif bir tabaka ile kaplanmış malzemeler daha önem kazanmaktadır. Biyomedikal uygulamalarda

Hidroksiapatit (HA), biyocam veya değişik kalsiyum fosfat içerikli seramik tozları metalik protezlerin üzerine kaplanmaktadır. Kaplama tabakasının biyo aktivitesinin ve biyo uyumluluğunun yüksek olması protezin implant edildiği bölgedeki canlı dokularla etkileşimini artırarak bağlanma mukavemetini artırmaktadır.

HA seramikler, mineralojik ve kimyasal yapısının kemik ve diőe benzerliği nedeniyle ortopedik ve dişçilik uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. HA seramik malzemeler yüzeylerinde ve gözeneklerinde kemik dokusunun oluşmasına imkân tanımaktadır. Bu zellikleri nedeni ile iskelet sisteminde birçok uygulamada kullanılmaktadır, fakat HA seramiklerinin mekanik özelliklerinin yetersiz olması, insan hareketi esnasında oluőabilecek aşırı gerilmelerin oluőabileceęi eklem ve benzeri bölgelerde uygulanmasını kısıtlamaktadır. Bu nedenle HA seramikler yüke maruz kalacak bölgelerde kullanılmamaktadırlar. HA seramiklerin mekanik özelliklerini artırmak amacı ile çeşitli katkı malzemeleri ilave edilerek mekanik özellikleri artırılmaya çalışılmaktadır. HA seramiklerinin mekanik özellikleri araştırmacılar tarafından KNT ilavesi ile artırılmaya çalışılmıştır. Karbon nano tüpler (KNT) mkemmek mekanik özellikleri nedeniyle birçok uygulamada malzemelerin mekanik özelliklerinin artırılması amacıyla kullanılmaktadırlar. Metalik protezlerin yüzeyinde oluşan kaplama tabakasının biyolojik olarak aktif ve mekanik özelliklerinin iyi olması protezin ömrü açısından önemli bir kriterdir.

Metalik protez malzemelerinin yüzeyleri değişik tekniklerle kaplanmaktadır. Biyomedikal uygulamalarda en yaygın olarak kullanılan kaplama tekniği ise plazma püskürtme yöntemidir. Bu tekniğin çok pahalı ve üretim parametrelerinin (gaz akıőı ve tozların beslenme hızları ve miktarı gibi) kontrolünün çok karmaşık ve zor olmasına rağmen günümüzde metalik protezlerin kaplanmasında kullanılan baőlıca yöntemlerden biridir. Bu tekniğin en büyük dezavantajı ise kullanılan yüksek plazma sıcaklığının HA kaplama tabakası içerisinde faz ayrıőmasına neden olması. Plazma püskürtme işlemi sırasında oluşan bu faz ayrıőımı ile CaO oluőmakta ve vücutla uyumlu olmayan bu faz bulunduğu bölgede enfeksiyon ve doku yıpranmasına neden olmaktadır. CaO biyolojik olarak insan vücuduna uyumlu değildir ve vücudun biyolojik ortamında diğer fazlardan çok daha kolay znr. Bu nedenle CaO fazını bünyesinde

içeren pek çok kaplama tabakasına sahip metalik protez normal kullanım ömründen önce (protezler, ortalama 15 yıllık bir kullanım süresine göre üretilirler) değiştirilmek durumunda kalmaktadır. Bu nedenle CaO'in kaplama tabakasında oluşumuna engel olunması protezin kullanım ömrü ve hastanın ileriki aşamalarda herhangi bir komplikasyonla karşılaşmaması bakımından temel gereksinimlerden biridir.

Plazma püskürtme tekniğinin yukarıda bahsedilen olumsuzlukları nedeni ile bu yönetime alternatif olabilecek alternatif bir kaplama yönteminin gereksinimini ortaya koymaktadır. Tez çalışmasında plazma püskürtme yöntemine alternatif olarak EKB tekniği kaplama yöntemi olarak kullanılmıştır. EKB yöntemi oldukça ekonomik ve üretim parametrelerinin kontrolünün diğer kaplama yöntemlerine göre daha kolay olması nedeniyle ince ve kalın kaplamalar, fonksiyonel kaplamalar ve kompozitlerin tek veya çok katlı tabakalarla kaplanmasında ve kütle malzeme üretiminde son yıllarda yaygın olarak kullanılabilir.

Hidrotermal yöntem ile elde edilen HA/KNT nano kompozit karışım EKB yöntemi kullanılarak biyomedikal uygulamalarda protez olarak kullanılan Ti-6Al-4V alaşımı üzerine kaplanmıştır. Kaplama prosesi için nano toz içeren süspansiyonun kararlılığı önemlidir. Bu nedenle değişik solventler ve dispersantlar kullanarak süspansiyonun kararlılığı artırılmaya çalışılmıştır.

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasında; biyomedikal uygulamalarda kullanılan protezlerin daha uzun ömürlü olması amacıyla yüzeylerinin biyoaktif tabakalarla kaplanması amaçlanmıştır. Protezlerin yüzeylerinin kaplandığı tabaka KNT'ler kullanılarak mekanik özellikleri artırılmaya çalışılmıştır. KNT'ler ile kompozit malzeme oluşturabilmek için yüzeyleri modifiye edilerek fonksiyonel gruplarla bağ yapmalıdır. Literatürde KNT takviyeli seramik kompozit üretebilmek için KNT'ler asidik işleme fonksiyonelleştirilirler. Böylece KNT'ler matris içerisinde daha iyi dağıtılabilmektedirler. Asidik modifikasyon KNT'leri fonksiyonelleştirir iken yüzeylerinde de hasar oluşturmaktadır. Bu nedenle KNT'ler kendisinden beklenen mekanik dayanım gibi performans özelliklerinde fonksiyonelleşme sonrası düşüş gözlemlenmektedir. Bu tez çalışmasının amacı asidik

yönteme alternatif KNT yüzey modifikasyonunu ve HA/KNT nano kompozit yapının elde edilebileceği ve yukarıda bahsedilen olumsuzlukları içermeyen daha pratik bir yöntem geliştirmektir. Bu amaç doğrultusunda hidrotermal proses kullanılarak hekzagonal HA nano kristallerinin üretimi, KNT'lerin yüzey modifikasyonu ve nano yapılı biyoaktif kompozit yapı tek bir basamakta elde edilmiştir.

Bu tez çalışmasında literatürde yapılmış olan çalışmalar incelenmiş, bu araştırmalar çerçevesinde alternatif HA toz sentezleme yöntemleri değerlendirilmiştir. Yapılan incelemeler neticesinde farklı başlangıç malzemeleri kullanılarak kimyasal çöktürme ve ardından hidrotermal proses yöntemleri kullanılarak nano HA tozları üretilmiştir. Daha sonraki aşamada elde edilen çökelti içerisine KNT'ler ilave edilerek hidrotermal proses ile HA/KNT nano kompozit toz karışımı elde edilmeye çalışılmıştır. Bilimsel literatürde ilk kez uygulanan hidrotermal yüzey modifikasyonu prosesi ile KNT'lerin yüzey fonksiyonelleştirilmesi işlemi gerçekleştirilerek, HA/KNT nano kompozit yapı hidrotermal proses ile elde edilmeye çalışılmıştır. Bunun yanında hidrotermal proses esnasında HA nano partiküllerinin morfolojik özellikleri iyileşmektedir. Bu yeni teknik ile KNT'lerde hasarlar oluşmamaktadır. Böylece işlem basamakları ve süresi daha kısa olan daha ekonomik, çevreci, asidik yönteme göre daha avantajlı bir yöntem geliştirilmiştir.

Elde edilen nano kompozit yapı plazma püskürtme kaplama tekniğine alternatif olabilecek EKB yöntemi kullanılarak Ti-6Al-4V alaşımı üzerine kaplanmıştır. Böylece daha üstün özelliklere sahip kaplama tabakası elde edilerek daha uzun ömürlü olabilecek alternatif kaplamalar geliştirilmeye çalışılmıştır.

1.3 Hipotez

Bu tez çalışmasının hipotezi KNT'lerin asidik fonksiyonelleşme yöntemine alternatif bir yöntemin geliştirilmesi üzerine kurgulanmıştır. KNT ilavesi yapılarak kompozit malzeme üretiminde, KNT'lerin fiziksel ve kimyasal yapısından kaynaklanan bazı problemler ortaya çıkmaktadır. KNT'ler yüzey özellikleri nedeniyle hidrofobik yapıya sahiptirler ve van der waals kuvvetleri nedeniyle topaklaşma eğilimindedirler. Kompozit malzeme

üretiminde KNT'lerin beklenen mekanik performansı gösterebilmesi için kompozit malzeme içerisinde homojen olarak dağıtılmış olması çok önemlidir. KNT'lerin çeşitli yöntemlerle yüzeyleri fonksiyonel gruplar ile dekore edilmektedir, böylece KNT içeren kompozit malzemelerin üretimi için homojen karışımı sağlanabilmektedir. KNT yüzeylerinin fonksiyonelleştirilmesinde en yaygın olarak asidik yöntem kullanılmaktadır, nitrik asit ve sülfirik asit karışımından oluşan çözelti ile yüzey fonksiyonelleştirilmesi gerçekleştirilmektedir. Asidik yöntemin uygulanması sırasında KNT'lerin yüzeyleri asitlerle etkileşime girer, fakat bu işlem esnasında fonksiyonelleşme gerçekleşirken, KNT'lerin bazı özellikleri olumsuz yönde etkilenir. Asit karışımı içerisine karıştırılan KNT'ler, asitlerin parçalayıcı etkisi nedeniyle yüzeylerinde yarık ve çukur gibi süreksizlikler oluşur. Hatta kusurların yoğunlaştığı bölgelerde kopmalar meydana gelebilir. KNT'lerin nitrik asit ve sülfirik asit ile fonksiyonelleştirilmesine alternatif olabilecek yeni bir fonksiyonelleşme metodunun ortaya konulması gerekmektedir. Bu nedenle kompozit malzeme üretimi için KNT'lerin yapısını bozmayan, yeni bir yüzey fonksiyonelleşme işlemi ihtiyacı ortaya çıkmaktadır.

KNT'ler üretim şartlarından kaynaklanan yüzey (duvar) ve uç kusurlarına sahiptir. Bu kusurlar uygun şartlar oluşturulması durumunda fonksiyonel gruplarla etkileşime girerek yüzey modifikasyonu sağlanabilir. Tez çalışmasında asidik yüzey modifikasyonuna alternatif olabileceği düşünülen hidrotermal yöntemin kullanılabileceği düşünülmüştür. Hidrotermal proses ile fonksiyonelleşmeyi sağlayabilmek için KNT 'erin bulunduğu ortamda fonksiyonelleşmeyi sağlayacak bileşenlerin bulunması gerekmektedir. Hidrotermal işlem sırasında sıcaklık ve basıncın etkisi ile mevcut hatalar fonksiyonel gruplarla etkileşime girerek modifikasyonu sağlayacağı düşünülmüştür.

Hidrotermal proses ile hekzagonal nano HA kristallerinin sentezi ve KNT'lerin modifikasyonun bir arada gerçekleşebileceği varsayımı ile yaş kimyasal çöktürme sonrası elde edilen çökelti içerisine KNT ilave edilmiştir. Böylece HA sentezi için gerçekleşen reaksiyon sonrasında artakalan fonksiyonel grupların hidrotermal proses esnasında KNT'leri modifiye edeceği düşünülmüştür. Bu amaç ile üç farklı reaksiyon

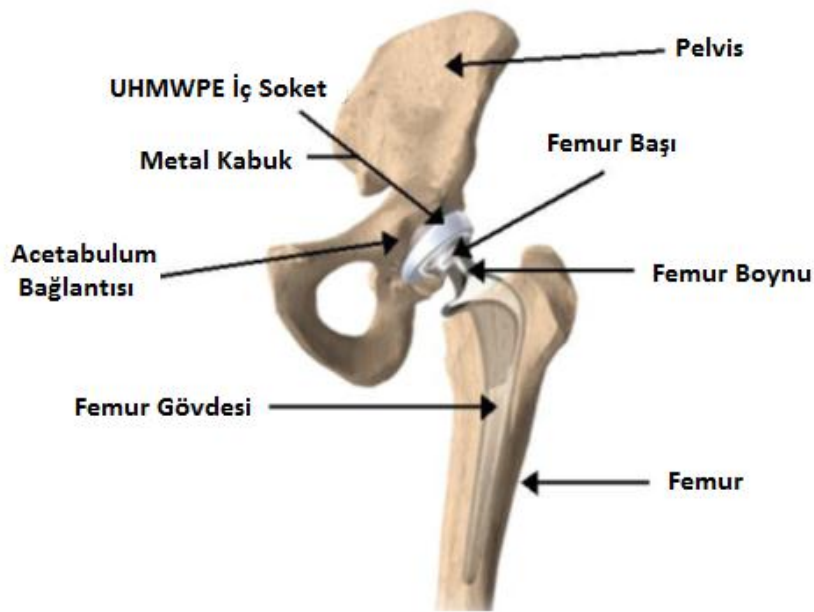
kullanılarak HA sentezi ile birlikte KNT yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmeye çalışılmıştır. Fonksiyonelleşme sonrasında KNT'ler negatif yüzey yüküne sahip olacaklardır. HA nano kristallerinin a yüzeyleri Ca^{+2} iyonları nedeni ile pozitif yüke sahiptir. Bu nedenle HA nano kristalleri KNT'ler ile etkileşime girebileceklerdir.

Yapılan deneysel çalışmalarda yukarıda bahsedilen hidrotermal yöntem ile yüzey modifikasyonu gerçekleştirilerek KNT'ler ile etkileşmesi sağlanmıştır. Daha sonra elde edilen nano kompozit toz karışımları Ti-6Al-4V alaşımı üzerine EKB yöntemi ile kaplanmaya çalışılmıştır.

2.1 İskelet Sistemi ve Protezler

Metalik protezler insan iskelet kas sisteminde hasara uğrayan yada hastalıklar nedeni ile işlevini yitiren kemik yada dişlerin eski işlevlerini yerine getirebilmesi amacı ile kullanılmaktadırlar. İnsan vücudunda 206 adet kemik 360 adet eklem bulunmaktadır. Bu kemik ve eklemleri tedavi etmek için insan vücudunda çok değişik çeşitte ve özellikle biyomalzemeler kullanılmaktadır. Araştırmacılar, antik çağlardan bu yana çeşitli hastalıklar ve kazalar sonucunda hasar gören eklem ve kemiklerin yerini alabilecek protezler geliştirmişlerdir. Günümüzde bilim ve teknolojiye ilerlemeler yolu ile daha üstün özelliklere sahip protezler geliştirilerek hastaların yaşam kaliteleri artırılmıştır. Diş protezi gibi bir çok İmplant sadece bir bileşenden oluşur iken kalça ve diz protezleri gibi implantlar birkaç bileşenden oluşmaktadırlar, örneğin kalça protezleri; metal yada HA kaplı metal (protez gövdesi, baş, kabuk ve vidalar), seramik yada polimer (iç ve dış soket) malzemelerden oluşmaktadır. Bu protezlerin parçalarının değişik malzemelerden yapılmasının nedeni kullanım bölgesine bu malzemelerin uygun olmasıdır. Örneğin soket olarak seramik malzemelerin kullanılması üstün tribolojik özellikler göstermesinden kaynaklanır. Protezdeki iç ve dış soket yüzeyi minimum pürüze sahip olacak şekilde üretilmelidir ayrıca hasta hareket ettikçe yük altında hasara uğramamalı ve aşınmamalıdır, aksi takdirde hastanın tekrar operasyon geçirmesi gerekebilmektedir. Protezlerin kemiğe implant edilmesinde, kemikle mekanik ve biyolojik uyum göstermesi önemlidir. Kemiğin yapısının bilinmesi, kendi yerini

alabilecek aday malzemenin seçimi ve üretimi için önemli bir noktayı teşkil etmektedir. Bu nedenle hasar gören bir kemik yada eklem yerini alacak protezin hem biyomekanik hemde biyolojik olarak uyumlu olması gerekmektedir. Aksi takdirde protez değişken devirli ve çok yönlü yüklerle maruz kalacak bölgede kullanılacak ise gerilim farkı oluşturmayacak mekanik özelliklere sahip değildir. Günümüzde implant olarak kullanılan metalik malzemeler biyolojik olarak inerttirler. Bu nedenle bir çok uygulamada biyolojik olarak protezin implant edildiği bölgedeki sert ve yumuşak dokulara daha iyi tutunabilmesi için yüzeyleri biyoaktif tabakalarla kaplanmaktadır.



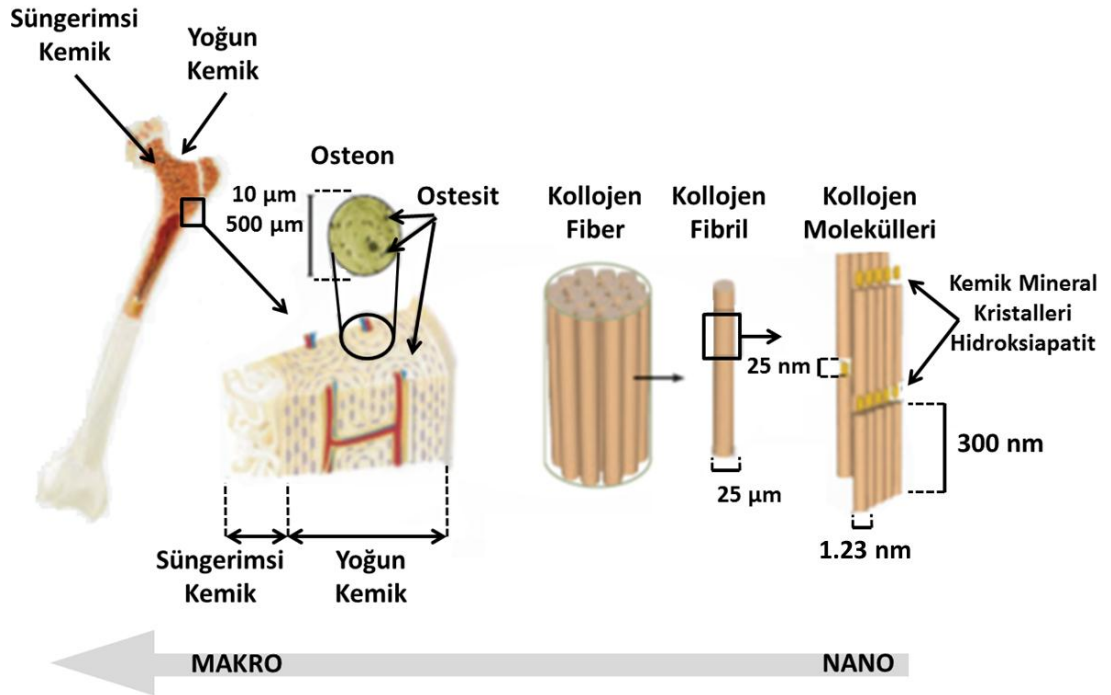
Şekil 2. 1 İmplant edilmiş bir kalça protezinin modeli [1]

2.2 Kemiğin Yapısı ve Özellikleri

Kemiğe benzer yada onun yerini alabilecek malzeme üretiminde, kemiğin mekanik, kimyasal ve biyolojik özelliklerinin bilinmesi biyomedikal uygulamalarda kullanılacak malzemelerin tasarımı açısından önemlidir. Kemik inorganik ve organik bileşenlerden oluşan bir yapıdır. İskelet sistemi, kaslarla birlikte vücudun hareket etmesini sağlar. İnsan vücudunda diğer bağ dokularına benzer olarak kemik dokuları da kemik hücreleri, lifler ve inorganik maddeden oluşmuş, mineral yapısı nedeni ile sert bir dokudur [2]. Kemiğin ana bileşenini oluşturan inorganik mineral yapı kalsiyum fosfat bileşiği olan HA'nin kristal yapısına benzemektedir [3], [4]. Kemiğin geriye kalan kısmını oluşturan

organik yapı ise kollojen fiberlerdir. Kollojen fiberler nanometre çapında olan organik yapılardır.

İskelet sistemindeki kemikler iki türden oluşmaktadır, bunlar kortikal ve trabeküler kemiklerdir. Kortikal kemik, yoğunluğu trabeküler kemiğe göre yüksek olan insan vücudundaki toplam iskelet kütlelerinin % 80'ini oluşturan, kemiklerin dışını çevreleyen diğer kemiklere göre daha yoğun olan ve % 5 ila 10 arasında porozite içeren koruyucu yapıdaki kemiklerdir [5]. Kortikal kemikler ise birçok tabakadan oluşmaktadır, içerisindeki matris kollojen fiberlerden ve onu çevreleyen kristalin HA yapıdan oluşmaktadır. Bu fiberlerin yer aldığı kanallar lamela olarak adlandırılmaktadır. Lamelalar değişik çaplara sahiptirler, bunlar içerisinde boş bir kanal olan havers kanallarını oluştururlar. Havers kanalları ise kan, besin ve mineral gibi maddelerin taşınmasına olanak tanır. Trabeküler kemikler ise omurgadaki kemik uçlarında bulunurlar ve pelvis gibi kemiklerdir, yoğunlukları düşüktür ve %50 ila 90 arasında porozite içerirler [6], [7].



Şekil 2.2 Kemiğin yapısının nano ve makro boyuttaki şematik gösterimi [8]

Kemiğin mikro boyuttaki yapısı şekil 2.2'de gösterilmiştir. Kemik havers kanalları etrafındaki çapları 3 ila 7 mikrometre arasında değişen lamellerden, kemik

hücrelerinden ve inorganik yapıdan oluşan sert bir matrisin oluşmaktadır [2]. Kemik içerisindeki apatit kristalleri iğne şekilli yapılardır, bu kristaller bir araya gelerek lamelleri oluştururlar. Mineralize kollojen fiberler lamella tabakaları içerisinde ve bunlar spiral şekilde kıvrılmışlardır. Osteonlar yaklaşık 4 ila 20 lamella dan oluşmaktadır. Osteonlar halka şeklinde bir araya gelerek merkezlerinde havers kanallarını oluştururlar [9].

Doğal kemik hem organik hemde inorganik bileşenlerden oluşmaktadır. Kemik %90-95'i kollojen gibi organik bileşenlerden ve kalsiyum fosfat inorganik bileşenden oluşmaktadır. İskelet sistemindeki bir kortikal kemik ağırlıkça %25 organik faz, % 65 inorganik faz ve % 10 su içerir.

Çizelge 2.1 İnsan kemiğinin mineral ve kimyasal kompozisyonu [10], [11]

Kimyasal Bileşen	Kimyasal Formül	Ağırlık (%)
Kalsiyum	Ca	24.5
Fosfor	P	11.5
Karbonat	CO ₃ ⁻²	5.8
Sodyum	Na ⁺	0.7
Magnezyum	Mg ⁺²	0.55
Potasyum	K ⁺	0.03
Klor	Cl ⁻	0.10
Flor	F ⁻	0.02
Ca/P	-	1.65
Toplam inorganik mineral	-	65.0
Toplam organik bileşen	-	25.0
Absorbe H ₂ O	-	9.7

Organik bileşenlerden kollojen lifler kemiğe esneklik sağlamaktadır. İnsan kemiğinin bileşenleri kalsiyum iyonları, fosfat iyonları ve hidroksil iyonlarından oluşmaktadır ve kimyasal formülü $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ şeklinde gösterilmektedir. Gerçekte HA karbonat iyonu içeren bir yapıdır ve ilave olarak Mg, Na ve K iyonları içerebilmektedir.

İskelet sistemini oluşturan kemikler, insanın günlük yaşamında yapması gereken hareketler ve yüklemeler esnasında oluşan gerilmelere dayanabilecek kadar yeterli mukavemete sahiptirler. Bu kemikler buldukları bölgelere göre 4 MPa'a kadar gerilmeye, tendonlar da ise 40 ila 80 MPa arasında değişen gerilmeye maruz kalabilmektedirler. İskelet sisteminde en fazla yüklemenin görüldüğü yer kalça eklemleridir, bu bölgedeki yük ortalama vücut ağırlığının 3 katına çıkabilmektedir, zıplama ve sıçrama gibi hareketler esnasında ise bu yük vücut ağırlığının 10 katına çıkabilmektedir. Kemiklerin yapıları ani darbelere karşı dayanım gösterebilecek özelliktedir. Bununla beraber kemiklerin mekanik özellikleri yaş, cinsiyet ve beslenme alışkanlıklarına bağlı olarak değişim gösterebilmektedir [12]. Sünek yapıları ile beraber, gerilme dayanımları ve elastik modülleri çeşitli yüklemelere karşı dayanabileceğini göstermektedir.

Çizelge 2.2 İnsan kemiğinin mekanik özellikleri [13], [14]

	Kortikal Kemik	Süngerimsi Kemik
Çekme Mukavemeti (MPa)	50-150	10-20
Basma Mukavemeti (MPa)	170-193	7-10
Elastik Modül (GPa)	14-20	0.05-0.5
Kırılma Tokluğu (MPa.m ^{1/2})	2-12	0.1
Yoğunluk (g/cm ³)	1.8-2.2	0.1-1.0

Kemikler kollejen fiberler ve mineralleşmiş HA ile birlikte kompozit yapılara benzemektedir. Kemiklerin içerisinde bulunan kollojen fibrillerden oluşan organik bileşen, kemiğin dayanımını artırmaktadır. HA inorganik bileşeni ise kemiğin daha dayanıklı olmasını sağlar, kemiğin hem inorganik, hemde organik bileşenlere sahip olması kompozit bir malzeme gibi özellik göstermektedir. Kemiğin mekanik özellikleri bir çok faktöre bağlı olarak değişim gösterebilmektedir. Bu faktörler mineral içeriği, su içeriği, kemiğin yoğunluğu ve mikro yapısıdır.

2.3 Biyomalzemeler

Biyomalzemeler insan vücudunda hastalıklar yada kazalar nedeni ile hasar gören, işlevini yitiren doku yada organların tedavisinde kullanılan malzemeler olarak tanımlanabilir. Biyomalzemeler hastalıkların tedavisinde kullanıldığı gibi işlevini yitiren bir organın yerini alabilecek şekilde tasarlanırlar. Biyomalzemelerin ilk kullanımı antik çağlara kadar uzanmaktadır. Günümüzden 2000 yıl önce Romalılar, Çinliler ve Aztekler altını dişçilik uygulamalarında kullanmışlardır. Bilim ve teknolojideki yenilikler, yeni malzemelerin keşfedilmesini ve bu malzemelerin alternatif uygulamalarını ortaya çıkarmıştır. Geçen yüz yıl içerisinde özellikle savaşlar nedeni ile biyomedikal endüstrisi gelişerek metal, seramik, polimer gibi biyomalzemelerin kullanımını artırmıştır.

Biyomalzemelere duyulan gereksinim ortalama insan ömrünü uzamasına bağlı olarak sürekli artmaktadır. Refah düzeyinin artması ve buna bağlı olarak beslenme ve yaşam koşullarının iyileşmesi ortalama insan ömrünü uzamasını sağlamıştır. İnsan vücudunda yaşlanmaya bağlı olarak bir takım metabolizmik değişiklikler ortaya çıkmaktadır, özellikle insan iskelet sistemi bu değişimden en fazla etkilenen sistemdir.

Yaşın ilerlemesine bağlı olarak kemik üretimini ve yenilenmesini sağlayan hücreler azalmakta ve buna bağlı olarak kemik yoğunluğu düşmektedir. Bu durum bayanlar için daha önemlidir, çünkü 40'lı yaşlardan sonra kadınların hormonal düzeni değişmekte ve kemik yoğunluğu erkeklere nazaran daha hızlı düşüş göstermektedir. Kemik yoğunluğunun azalmasına bağlı olarak yaşlanma ile birlikte kemiğin dayanımı da düşmektedir. Bu nedenle 50'li yaşlardan sonra kazalar sonucunda kemiklerin hasara uğraması (özellikle kalça kemikleri) daha kolay olabilmektedir.

Çizelge 2.3 Biyomalzemelerin Özellikleri [3], [15]

Biyomalzemeler	Avantajları	Dezavantajları
Metal	Dayanıklı Tok Sünek	Korozyon Yoğunluk
Seramik	Biyouyumlu	Gevrek Düşük tokluk
Polimer	İşlenebilirlik/Üretim Göreceli tokluk Biyolojik indirgenlik	Düşük dayanım Düşük rijitlik Zamana bağlı deformasyon İndirgenlik

2.3.1 Metalik Biyomalzemeler

Metalik implantlar insan vücudunda farklı amaçlarla kullanılmaktadırlar. Kalça, diz ve diş protezlerinde vücuda kalıcı olarak implant edilirken, kırılan ve hasar gören kemiklerin tedavisinde ise çivi, vida, çubuk, plaka gibi implantlar geçici olarak vücuda implant edilmektedir. Metalik biyomalzemelerin en büyük avantajları yüksek gerilme dayanımları ve yüksek tokluklarıdır. İnsan vücudunda yaygın olarak kullanılan metalik biyomalzemeler titanyum alaşımları, paslanmaz çelik ve kobalt-krom alaşımlarıdır.

Kemiğin kırılma tokluğu değeri $1.7-6 \text{ MPa.m}^{1/2}$ arasında değişmektedir [17]. Metalik biyomalzemelerin kırılma toklukları, HA seramiklerin kırılma tokluğu değeri olan $0.79-1.40 \text{ MPa.m}^{1/2}$ değerinden ve insan kemiğinin kırılma tokluğundan yüksektir, fakat bu malzemelerin insan vücuduna implant edildiğinde vücut sıvısının korozif bir ortam olması nedeni ile kullanımında sınırlamalar bulunmaktadır[16]. Metalik protezler vücuda implant edildiklerinde aşırı korozif ortam olan vücut sıvısı ile temas ederler eğer bu malzemeler vücut sıvısı ile etkileşime girerek çözülür veya oksijen, hidroksit yada diğer iyonlarla etkileşerek bozulurlar ise korozyon gerçekleşir. Metalik protezin korozyona uğraması malzemenin mekanik özelliklerinde düşüşe neden olduğu gibi

enfeksiyona yol açan sonuçlarda ortaya çıkarmaktadır. Korozyon ile metalik protezin yorulma direnci ve mukavemeti düşer ve daha kısa süre içinde kırılmalar gözlenir. Vücut sıvısı ile etkileşen metalik protez korozyon yolu ile bazı metalik iyonların serbest kalmasına neden olur, bu iyonlar protezin implant edildiği bölgede enfeksiyon ve iltihaplanmaya neden olmaktadır. Titanyum, paslanmaz çelik ve kobalt-krom alaşımlarının vücut sıvısı içerisindeki korozyon dirençleri yüksektir bu özellikleri nedeni ile biyomedikal uygulamalarda tercih edilmektedirler [18].

Metalik biyomalzemeler; kemik ve diş gibi sert dokuların tedavisinde yada bu dokunun yerini alacak malzeme olarak yüksek mukavemet, kolay şekillendirilebilme, göreceli olarak korozyon direnci ve biyolojik olarak vücuda zarar vermemeleri nedeni ile kullanılmaktadırlar. Metalik biyomalzemelerin mekanik özellikleri yüksek olmasına karşın biyoyumlulukları ve biyolojik aktiviteleri düşüktür. Biyolojik aktivitenin düşük olması biyomalzemenin implant edildiği bölgedeki dokuya biyolojik olarak yeterince tutunamamasına yol açar. Eğer protez kalça gibi aşırı yüklere maruz kalan bir bölgede ise protez zamanla gevşer ve hasta için riskli bir durum ortaya çıkar. Bu malzemelerin implant edildiği bölgedeki dokular ile biyolojik olarak etkileşimini artırmak için yüzeyleri çeşitli yöntemlerle biyoaktif tabakalarla kaplanmaktadır. Protezlerin yüzeylerinin biyoaktif bir tabaka ile kaplanması protezin implant edildiği dokuya daha iyi bağlanmasını sağlar ve protezin ömrünü uzatarak hastanın yaşam kalitesinin artmasını sağlar.

Çizelge 2.4 Bazı metalik alaşımların yoğunlukları [18]

Alaşım	Yoğunluk (g/cm ³)
Titanyum ve alaşımları	4.5
Paslanmaz çelik 316	7.9
CoCrMo	8.3
CoNiCrMo	9.2
NiTi	6.7

2.3.1.1 Titanyum ve Alaşımları

Titanyumun implant olarak üretilmesi 1930'lu yılların sonlarındadır. Titanyum diğer metallere nazaran daha düşük yoğunluğa sahiptir, ayrıca mekanik özellikleri birçok metalden daha iyidir [18]. Titanyum ve alaşımları düşük yoğunlukları, yüksek mukavemetleri ve biyolojik olarak inert olmaları nedeni ile en yaygın olarak kullanılan implant malzemeleridir. İmplant edilecek protez yoğunluk ve mekanik özellikler açısında kemiğe benzer özelliklere sahip olmalıdır, titanyum alaşımları bu özellikleri karşılamaktadır. Bu alaşımların göreceli olarak düşük elastik modülleri kemik-implant ara yüzeyindeki stres yoğunluğunun oluşmasını azaltmaktadır [19], [20]. Titanyum alaşımları paslanmaz çelik ve Co alaşımlarına kıyasla üstün işlenebilme ve şekillendirilebilme özelliğine sahiptir bunun yanında aşırı korozif ortam olan vücut sıvısı içerisinde korozyon direnci daha iyidir. Ayrıca yüzeylerinde biyoinert aktif bir tabaka oluşturması nedeni ile titanyum alaşımları biyo uyumludurlar.

Çizelge 2.5 Ti alaşımlarının özellikleri [21]

Özellik	Ti (Ticari olarak Saf)	Ti-6Al-4V
Yoğunluk (g/cm ³)	4.4	4.4
Elastik Modül (GPa)	121	121
Çekme Mukavemeti (MPa)	710	1000
Akma Mukavemeti (MPa)	470	970

Ti-6Al-4V alaşımları istenilen düzeydeki mukavemet ve süneklik değerlerinin α faz sabitleştirici (Al) ve β faz sabitleştiricilerin (V) makul miktarda ilave edilmesi sonucu elde edilirler bu nedenle Titanyum alaşımları arasında en büyük pazar payına sahiptir [22].

Ti elementinin alaşımlandırılması sonucu değişik değerlerde fiziksel ve mekanik özelliklerde malzemeler üretilebilmektedir. Titanyum alaşımları mikroyapılarına göre fazları şu şekilde kategorize edilmektedir; α , α/β ve β alaşımlarıdır.

α fazına sahip saf titanyum hekzagonal sıkı paket yapılıdır ve düşük sıcaklıklarda kararlıdır. Yaklaşık 980 °C de (dönüşüm sıcaklığı) α fazı β fazına dönüşerek hacim merkezli kübik yapılı olur, β fazı Ti erğime sıcaklığı olan 1650°C ye kadar stabildir. α fazından β fazına dönüşüm sıcaklığı alüminyum, galyum ve germanyum gibi faz kararlaştırıcı elementler ilave edilerek yükseltilebilir. Bu grup alaşımların özellikleri yüksek oranda alüminyum ilavesi ile artmaktadır. Alüminyum ilavesi ile mekanik dayanımı ve oksidasyon direnci (150 ile 315 °C arası) artmaktadır.

Krom, bakır, demir, manganez, molibdenyum, tantalyum ve vanadyum elementleri α - β faz dönüşüm sıcaklığını düşürerek β fazını kararlı hale getirir. β fazını kararlı hale getiren elementlerin ilave edilmesi ile Titanyum alaşımı oda sıcaklığında kararlı hale gelmesi sonucu daha iyi şekillendirilebilme özelliklerine sahip olur ve ısı işlem ile dayanımı artırılabilir.

α/β titanyum alaşımları α ve β fazlarının karışımından oluşan alaşımlardır, α fazı malzemeye dayanım kazandırır, β fazı ise sünekliği artırmaktadır. α / β titanyum alaşımlarının özellikleri ve geniş bir yelpazedeki mikroyapı uygun ısı işlem ve termomekanik işleme ile bu elde edilebilmelerine imkân tanımaktadır. Bu nedenlerle alaşımlama işlemi ve alaşımın mikro yapısı malzemenin özellikleri üzerinde etkilidir.

2.4 Hidroksiapatit Seramikler

HA seramik malzemeler son yıllarda hasarlı kemiklerin tedavisinde alternatif bir malzeme olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [23], [24], [25], [26], [27]. HA seramikler kemikle özdeş kimyasal yapıya sahiptirler ve doğal kemik ile biyolojik uyum gösterirler [28]. Biyolojik özellikleri nedeni ile biyomedikal endüstrisinde yaygın olarak kullanılan HA bazlı seramiklerle ilgili birçok araştırma yapılmıştır. Günümüzde halen bu malzemelerin özelliklerini ve uygulama alanlarını geliştirmek için araştırmalar yapılmaya devam etmektedir. HA seramikler ortopedik ve dental implantlar, alveolar duvar kemiği ve omurga güçlendirmesi, çene ve yüz cerrahisi, kulak burun ve boğaz cerrahisinde, kemik gelişimi için kalıp olarak, kalça ve diz protezlerinde kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır [29], [30] [31], [32], [33.] HA seramikler mükemmel

biyoyumluluk ve biyoaktivite göstermektedirler. Ayrıca sert dokular ile direk kimyasal bağ yapma yeteneğine sahiptirler [34].

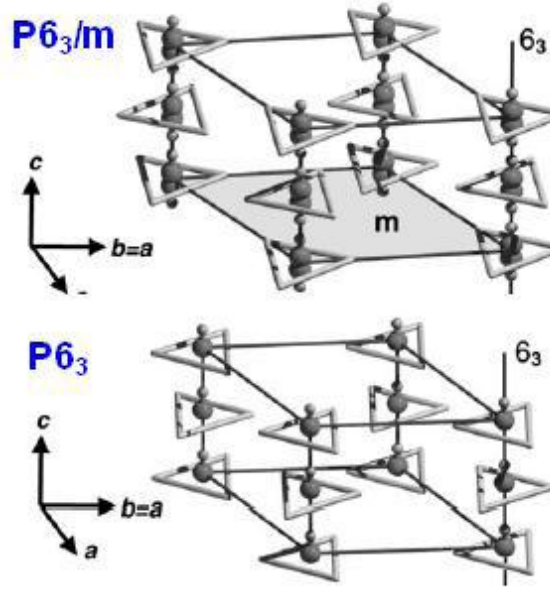
Çizelge 2.6 HA seramiklerin fiziksel ve mekanik özellikleri [10], [11]

Özellik	Değer
Yoğunluk (g/cm ³)	3-3.219
Porozite (%)	0.1-3
Birim Hücre Boyutu $a=b$ (Å)	9.418–9.432
Birim Hücre Boyutu c (Å)	6.881-6.884
Kristalinite İndeksi	33-37
Çekme Mukavemeti (MPa)	38-48
Elastik Modül (GPa)	7-13
Basma Mukavemeti (MPa)	350-450
Kırılma Tokluğu (MPa)	$\leq 1 \text{ MPa.m}^{1/2}$

HA seramiklerin kimyasal formülü $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ şeklindedir. HA seramikler hekzagonal yapıya sahiptirler ve uzay grubu $P6_3/m'$ dir, birim hücre boyutları $a=b=9.42$ Å ve $c = 6.88$ Å dur. HA kristalinin uzay yapısı 3 tane eşit a eksenine ile 120 derecede dik olacak şekilde 6 katlı c eksenine ile oluşturduğu birim hücre şeklindedir. [15], [25]. HA seramiklerin ideal Ca/P oranı 1.667 dir ve teorik yoğunluğu 3.156 gr/cm^3 [10]. HA sentezi için yapılan birçok çalışmada sentez için en uygun pH değerinin 9 ve üzerinde ki değerler olduğu belirtilmiştir.

Şekil 2.3'de a ve b eksenine üzerinde yarım bir HA hekzagonal yapısına ait birim hücre gösterilmiştir. Hidroksil iyonları c eksenine boyunca eşit aralıklarla sütun gibi üst üste dizilmişlerdir. Kalsiyum iyonları, hekzagonal ve sütun dizilim göstererek kristal yapı içerisinde iki türde konumlanmışlardır [34]. Hekzagonal kalsiyum iyonları hidroksil iyonları ile eşleşerek c eksenine boyunca konumlanmış hidroksiller ile eşkenar üçgen

oluştururlar. Altı tane PO_4^{2-} tetrahedronu bu düzlemler üzerinde konumlanır ve HA yapısı oluşur [35].

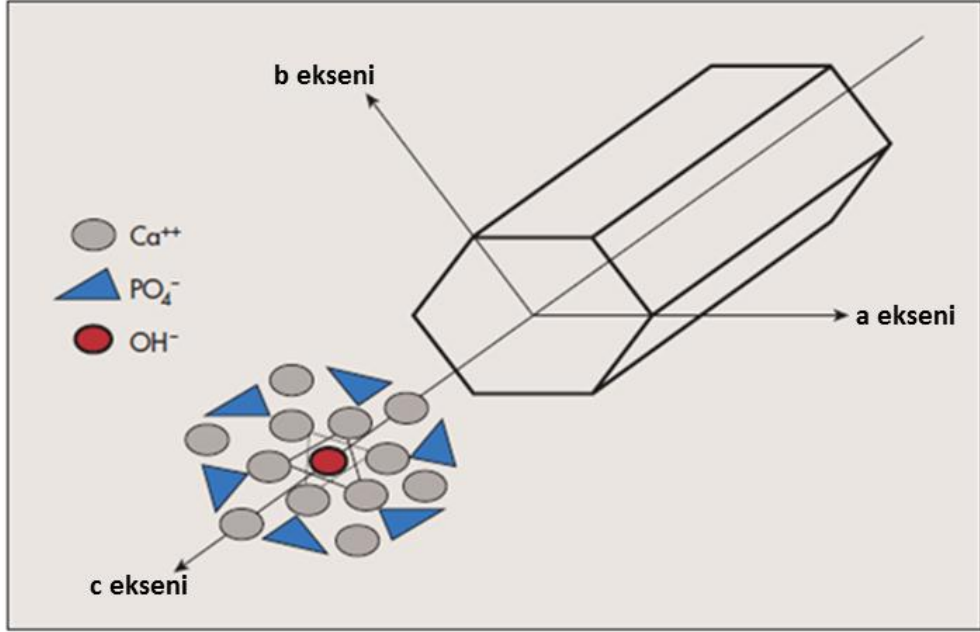


Şekil 2.3 HA'nin kristal yapısının şematik gösterimi (Deneysel HA: $P6_3/m$ ve Teorik HA: $P6_3$) [36]

HA seramikler kalsiyum fosfat bileşikleri grubuna dâhildirler bu seramikler çizelge 2.8'de özetlenmiştir. Kalsiyum fosfat seramikler kemiğin yerini alacak takviye malzemesi olarak ve metalik protezlerin yüzeylerinin biyoaktif tabakalar ile kaplanmasında kullanılmaktadırlar.

Çizelge 2.7 HA birim hücresindeki atomların ve iyonların konumları, $\alpha = 90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, [37]

Atom / İyon	a	b	c
Ca(I)	0.3333	0.6667	0.0010
Ca(II)	0.2464	0.9938	0.2500
P	0.3999	0.3698	0.2500
O(I)	0.3272	0.4837	0.2500
O(II)	0.5899	0.4666	0.2500
O(III)	0.3457	0.2595	0.0736
OH^-	0.0000	0.0000	0.1930



Şekil 2.4 HA kristalinin yapısının şematik gösterimi

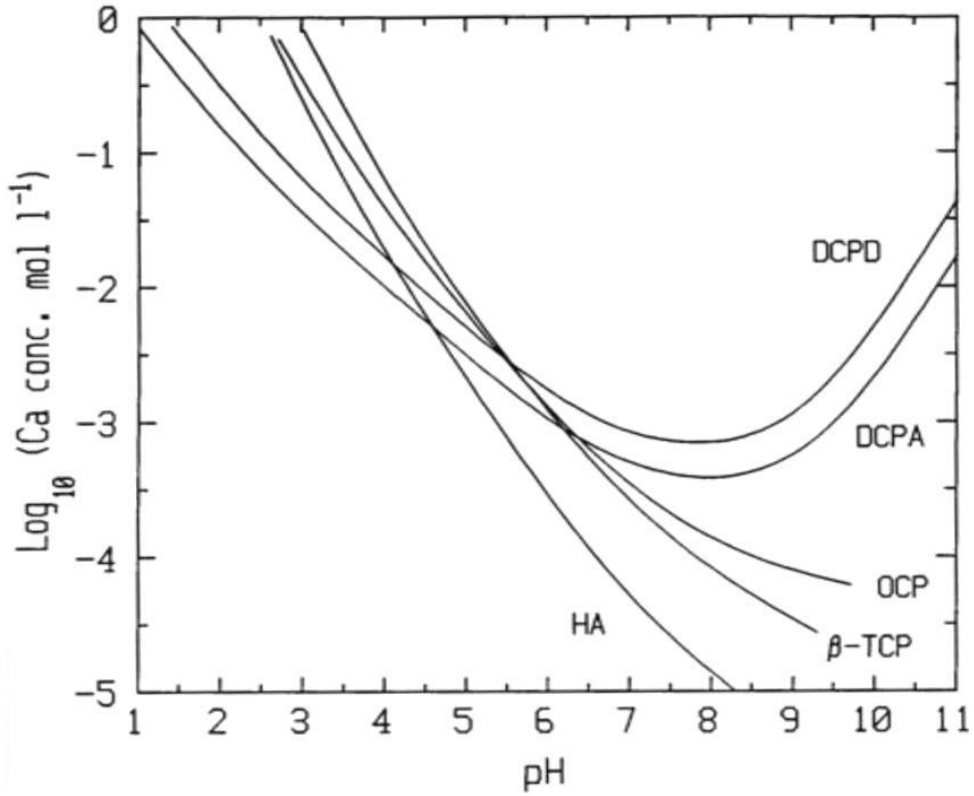
Kalsiyum fosfat seramikler gerek kaplama tabakası gerek ise destek ve yapay kemik malzemesi olarak vücuda implant edildiklerinde vücut sıvısı ve etrafındaki dokularla etkileşime girerek yüzeylerinde kemik dokusu oluşumuna imkân tanır ya da kendisi vücut içerisinde çözülerek bulunduğu yerde yeni kemik dokusunun oluşmasını sağlar. Herhangi bir kalsiyum fosfat malzemenin çözünürlük değeri doğal kemikten düşük ise implant malzemesi indirgenebilir yapıdadır. Kalsiyum fosfat seramiklerin vücut içerisindeki çözülme eğilimleri ile ilgili birçok araştırma yapılmıştır, bu araştırmalar sonucunda çözünürlük oranı değişimi sırası ile şu şekildedir;

$$TTCP \approx \alpha - TCP > DCPD > DCPA > OCP > \beta - TCP > Ca - dHA > HA \quad (2.1)$$

Çizelge 2.8 Kalsiyum fosfat bileşiklerinin kimyasal yapıları [38],[39]

Sembol	Kimyasal Tanımlama	Kimyasal Formül	Ca/P
DCPA	Di kalsiyum Fosfat Anhidrat	CaHPO_4	1.00
DCPD	Di kalsiyum Fosfat Di-hidrat	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.00
OCP	Octa Kalsiyum Fosfat	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1.33
α -TCP	α –Tri Kalsiyum Fosfat	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1.50
β -TCP	β –Tri Kalsiyum Fosfat	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1.50
TTCP	Tetra Kalsiyum Fosfat	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	2.00
OHA	Oksi Hidroksiapatit	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2x}\text{O}_x$	1.67
OA	Oksi Apatit	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$	1.67
HA	Hidroksiapatit	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1.67

HA seramikler, kalsiyum fosfat seramikler arasında fizyolojik vücut sıvısı içerisinde en kararlı olan biyoseramiklerdir. Bu özellikleri nedeni ile sert dokunun tedavisinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. HA seramiklerinin kararlı olması kristal yapısı ile ilgilidir. Kalsiyum fosfat bileşiklerinden PO_3^- veya $\text{P}_2\text{O}_7^{-4}$ iyonları içeren biyomalzemeler HA fazına göre daha kararsızdırlar, bunun nedeni bu iyonların vücut sıvısı içerisinde hidroliz olmasıdır. Bunun yanında Şekil 2.5'te de görüleceği üzere herhangi bir kalsiyum fosfat bileşiğin çözünürlük değeri, çözeltinin pH'ı, sıcaklığı ve Ca iyon konsantrasyonuna bağlıdır.



Şekil 2.5 $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ sisteminde kalsiyum fosfat fazlarının 37°C deki çözünürlük izotermeleri [40]

2.4.1 Hidroksiapatit Sentez Yöntemleri

HA seramiklerin üretiminde birçok yöntem kullanılmaktadır bunlar sırası ile katı hal reaksiyonları [41], sol-jel [42], [43], [44], [45], eş çöktürme [46], hidrotermal reaksiyon [47], mikroemülsiyon sentezi [48] ve mekanokimyasal sentezlemedir [49], [50]. Son yıllarda kalsiyum fosfat sentezi için üstün avantajları nedeni ile yaş kimyasal çöktürme yönteminin (özellikle sol-jel tekniği) kullanımı önem kazanmıştır. Sol-jel yöntemi geleneksel yöntemlerle karşılaştırıldığında kalsiyum ve fosfat içerikli başlangıç malzemelerinin moleküler düzeyde karışmasını sağlayarak düşük sıcaklıklarda daha homojen sentezleme yapılmasına olanak tanımaktadır.

Başlangıç malzemeleri yada hammaddeleri genellikle sentetik malzemelerdir. Son yıllarda bazı doğal malzemelerin kullanımı üzerinde araştırmalar yapılmaktadır. Bernard ve arkadaşları HA sentezinde başlangıç malzemelerinin saflığının nihai ürün özelliklerine olan etkisini araştırmışlardır. Stokiyometrik HA eldesinin yüksek saflıkta başlangıç malzemelerinin kullanılması bağlı olduğu sonucuna ulaşmışlardır [46].

Çizelge 2.9 Hidroksiapatit hazırlama yöntemleri [51]

Yöntem	Başlangıç Malzemeleri	Sentez Koşulları	Sonuçlar
Katı Hal Reaksiyon (Katı hal reaksiyonları ve mekanik-kimyasal reaksiyonlar)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaCO}_3$ $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{CaCO}_3$	900-1300°C arasında, genellikle su buharı	Ca/P: 1.67, iri tane boyutu, düzensiz form, homojen olmayan ürün
Yaş Kimyasal Metot (Hidroliz ve Sol-jel)	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$	Oda sıcaklığı-100°C pH:7-12	Ca/P ≤ 1.67, homojen olmayan kristalitesi düşük ince kristaller
Hidrotermal Metot	Yaş Kimyasal Yöntemle Hazırlanmış HA, Diğer Kalsiyum Fosfatlar, Çekirdeklendiriciler	100-200°C (1-2 MPa), 300-600°C (1-2 Kbar)	Ca/P: 1.67, homojen düzgün tane yapısı, küçük yada büyük tek kristal
Jel Büyütme Metodu	Jel + $\text{Ca}^{+2} + \text{PO}_4^{-3}$	Oda sıcaklığı-60°C pH:7-10	Elde edilen fazın büyük miktarı Monetite, Brushite, OCP, düşük miktarı HA
Çoklu Emülsiyon metodu	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{HPO}_4$	50°C de 24 saat pH: 12 (başlangıçta)	Poroz 3 µm den küçük mikro küreler
Eritken Büyütme Metodu	CaF_2 , CaCl_2 eritken olarak veya $\text{Ca}(\text{OH})_2$ eritken olarak	1325 °C (FA, CIA) HA	Düşük latis gerilimli iri kristaller

Yaş kimyasal çöktürme tekniğinin en önemli avantajı sentezleme süreci sonunda yan ürün olarak su oluşması ve kirlilik oluşturacak bileşenlerin ortaya çıkmamasıdır. Bazı reaksiyonlarda nitrat yada asetat içeren yan ürünler ortaya çıkabilmektedir, fakat bu yan ürünler suda çözülmüş durumdadırlar ve sentezleme sonrası yıkama işlemi ile yapıdan uzaklaştırılabilirler.

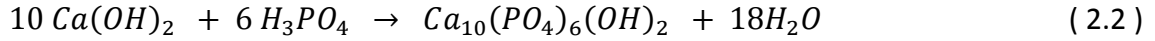
Yaş kimyasal çöktürme yönteminin en önemli dezavantajı reaksiyon şartlarındaki küçük bir değişiklik ile sentezlenen ürünün özellikleri değişmesidir. Bu nedenle reaksiyon koşullarının kontrolü elde edilecek tozların özellikleri üzerinde çok büyük öneme sahiptir. Kuru yöntemlerle üretilen tozların yeniden üretilebilirliği yaş yöntemine göre

daha iyidir fakat uzun mekanik karıştırma süreci esnasında tozların kirlenme riski çok yüksektir. Sonuç olarak yaş kimyasal yöntemler diğer tekniklere göre göreceli olarak ucuz ve kolay bir tekniktir.

2.4.1.1 Yaş Kimyasal Metot

Yaş kimyasal yöntem HA sentezinde en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Bu yöntemin avantajlı olmasının nedeni çok miktarda malzemenin uygun fiyatla organik çözücüler kullanılmaksızın HA tozlarının üretilebilmesidir [52].

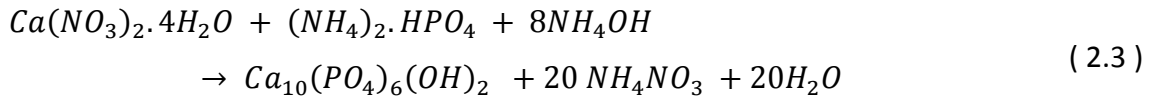
Bu yöntem ile HA tozları ilk kez 1978 yılında Tagai ve Aoki adlı Japon araştırmacılar tarafından üretilmiştir. Tagai ve Aoki yaş kimyasal yöntem ile ilk sentetik HA tozlarını üreten araştırmacılar [53]. Araştırmacılar kalsiyum hidroksit ($Ca(OH)_2$) ve fosforik asidi (H_3PO_4) başlangıç malzemesi olarak kullanılarak HA tozları üretmişlerdir. Kullanılan asit ve alkali çözelti arasında reaksiyon oluşur, aslında bu reaksiyon klasik asit baz reaksiyonuna benzer, reaksiyon sonucunda çökelti halinde HA tozları ve su oluşmaktadır.



Elde edilen HA tozlarının şekli ve yüzey alanı fosforik asit ilavesinin oranına ve reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak değişim göstermektedir. Fosforik asit ilave oranı reaksiyon sonundaki pH ile ilgili olarak süspansiyonun kararlılığını değiştirmektedir. Bouyer ve arkadaşları hazırlanan karışımın pH değerinin amonyak çözeltisi ilavesi ile 10,5'in üzerinde olması gerektiğini belirtmişlerdir [54]. Asit çözeltisi hızlı bir şekilde ilave edilir ise pH ayrışma sabitini düşürür, H_3PO_4 ün ayrışması tamamlanamadığı için kalsiyumca eksik HA elde edilmiş olur [54],[55]. Reaksiyon sıcaklığı ise elde edilen sentetik HA kristallerinin monokristalin veya polikristalin olmasını belirler. Eğer sentezleme sıcaklığı $60^\circ C$ 'nin altında olur ise elde edilen HA tozları monokristalin yapılı olurlar [56]. Sıcaklık partiküllerin morfolojisi ve yüzey alanı ile ilgili bir faktördür. Sentezleme sıcaklığı $35^\circ C$ olduğunda iğne şekilli ve yüksek yüzey alanına sahip HA tozları üretilebilir, sıcaklık artırılarak $80^\circ C$ ye çıkarıldığında ise küresel yapıya benzer

düşük yüzey alanına sahip HA tozları üretilebilir [55]. Osaka ve arkadaşları da benzer şekilde düşük sıcaklıkta daha küçük kristaller elde etmişlerdir.

Yaş kimyasal yöntemle diğer bir örnek ise kalsiyum nitrat $[Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]$ ile amonyum hidrojen fosfatın $[(NH_4)_2 \cdot HPO_4]$ reaksiyona sokularak HA tozlarının sentezlenmesidir. Ioku ve Yoshimura isimli Japon araştırmacılar 1991 yılında yukarıda bahsedilen başlangıç malzemelerini kullanarak nano boyutta HA kristallerini üretmişlerdir. Sentezleme esnasında pH değerini ayarlamak için amonyak çözeltisi kullanmışlardır. Karıştırılan kalsiyum ve fosfat çözeltisi içerisine amonyak ilavesi ile birlikte beyaz çökelti oluşmaya başlamıştır, amonyak ilavesi pH 10 değerine kadar yapılmıştır [57].



Çökeltme tekniği ile üretilen tozlar çubuk şeklindedir, HA kristalleri hekzagonal prizma şekline sahiptirler, sentezlenen tozların şekilleri ise düzgün şekle sahip olmayan nano kristallerdir. Kweh ve arkadaşları reaksiyonun sıcaklığı, reaktant konsantrasyonu, reaktantların karıştırma oranı ve bekleme süresinin HA kristallerinin özellikleri üzerinde etkili olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Araştırmacılar yaptıkları çalışmada reaksiyonun pH değerlerinin değiştirilmesi durumunda diğer fazlara rastlamışlardır [28].

Endüstriyel olarak HA tozlarının üretiminde ucuz ve basit olması nedeni ile (2.2) numaralı reaksiyon yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemin bir diğer avantajı reaksiyon sonunda yan ürün olarak HA fazı haricinde sadece su ortaya çıkmasıdır. Bu yöntem ile elde edilen HA tozları proses çok kontrollü olarak yapılmaz ise stokiometrik olmazlar ve üretilen HA'lerde sıklıkla bu problem ile karşılaşılırmaktadır. Bu yöntem ile üretilen HA seramikler sinterleme esnasında dekompoze olurlar ve TCP fazına dönüşürler (Ca/P molar oranının 1.67 den küçük olduğu durumlarda) yada yapı içerisinde CaO fazı bulunur (Ca/P molar oranının 1.67 den büyük olduğu durumlarda). HA üretimi için (2.3)'teki reaksiyon (2.2)'deki reaksiyona göre daha pahalıdır, ayrıca reaksiyon sonucunda amonyum nitrat açığa çıkmaktadır. Fakat elde edilen HA stokiometrik ve kristaller daha küçük boyuta ve yüksek yüzey alanına sahiptirler.

2.4.1.2 Hidrotermal Metot

Hidrotermal teknolojisi suyun yada sulu bir çözeltinin basınç altında normal kaynama noktasının üzerinde gerçekleştirildiği bir işlemdir. Su normal şartlarda 100 °C de kaynar, eğer suyun kaynama sıcaklığının 100 °C'den daha fazla olması istenirse kapalı bir kap içerisinde bu işlemi gerçekleştirilir. Kapalı kap içerisinde sıcaklığın artışı ile birlikte su buharlaşır, oluşan buhar basıncı suyun 100 °C'nin üzerinde kaynamasını sağlar. Reaktör içerisinde normal koşullardan farklı olan bu ortam nano partiküllerin elde edilmesine imkan tanır.

Çizelge 2.10 Oksit tozların üretim proseslerinin karşılaştırılması [58]

	Geleneksel	Sol-Jel	Eş-çöktürme	Hidrotermal
Maliyet	Düşük-Orta	Yüksek	Orta	Orta
Geliştirme Temeli	Ticari	Ar&Ge	Ticari	Ar&Ge
Kompozisyon Kontrolü	Kötü	Mükemmel	İyi	İyi-Mükemmel
Morfolojik Kontrol	Kötü	Orta	Orta	İyi
Toz reaktivitesi	Kötü	İyi	İyi	İyi
Safılık (%)	< 99.5	> 99.9	> 99.5	> 99.5
Kalsinasyon Basmağı	Var	Var	Var	Yok
Öğütme Basamağı	Var	Var	Var	Yok

Hidrotermal yöntem ile nanokristal ya da daha büyük boyutlu bir kristalin üretimi normal koşullar altında çözülemeyen bileşenlerin sıcaklık ve basınç yardımı ile

çözünmesi ve yeniden kristallenmesi olayı ile gerçekleşmektedir. Hidrotermal proses malzeme bilimi ve mühendislik uygulamalarında kristal büyütme, toz üretme gibi uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu teknik ile nano boyuttan birkaç santimetreye kadar kristaller üretilebilir.

Hidrotermal teknoloji diğer nano kristal üretim tekniklerine kıyasla birçok avantaja sahiptir. Bu avantajları şu şekilde sıralayabiliriz; düşük maliyet, daha az enerji tüketimi, kolay, çevreci bir yöntemdir. Bu teknikte sıcaklık, basınç, pH gibi parametreler değiştirilerek istenilen boyutta ve morfolojide nano kristaller üretmek mümkündür [59].

Hidrotermal yöntem ile toz üretiminin sınıflandırılması şu şekildedir;

- Hidrotermal oksidasyon
- Hidrotermal çökeltme
- Hidrotermal sentezleme
- Hidrotermal dekompozisyon
- Hidrotermal kristalizasyon

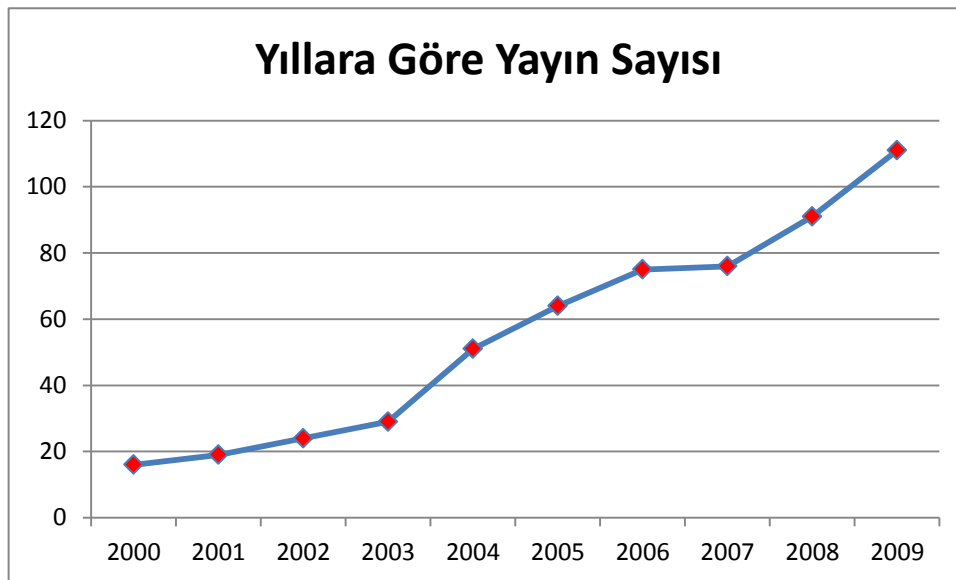
Hidrotermal yöntem ile HA tozlarının üretimi hidrotermal kristalizasyon uygulaması ile gerçekleştirilmektedir. HA tozlarının üretiminde birçok yöntem kullanılmasına rağmen hidrotermal yöntem bu sentezleme tekniklerine kıyasla birçok avantaja sahiptir. Hidrotermal yöntem ile üretilen HA tozları yüksek kristaliniteye sahiptir ayrıca Ca/P oranı ise stokiyometrik HA ile aynı değere çok yakındır. Sentezlenen HA'in kristal boyutu nanometre mertebesinde birkaç milimetreye kadar değişebilir. Hidrotermal yöntem ile genellikle 100 °C'nin altında, trikalsiyum fosfat, monetite, brushite yada oktokalsiyum fosfat başlangıç malzemesi olarak kullanılarak iğnemi yada bıçak ucuna benzer şekilli mikrometre mertebesinde HA kristalleri üretilebilir. Hidrotermal proses ile atomik boyutlarda çok küçük partiküller üretilebilir, böylece atomik boyutlarda homojen nano kristaller üretilmiş olur, ayrıca bu yöntem homojen şekilli ve boyutlu partiküller üretilebilmesine imkan tanımaktadır [60], [61], [62].

Hidrotermal teknolojinin geliştirilmesi çok eski olmasına rağmen nano toz sentezi ve uygulamaları ile ilgili hidrotermal teknoloji kullanılarak yapılan çalışmalar son 20 yıl içerisinde sürekli artmaktadır. Buna paralel olarak HA üretimi ve uygulamaları ile ilgili

Web of Science veritabanı kullanılarak yapılan hidroksiapatit ve hidrotermal kelimelerini içeren başlıklara sahip makalelerin sayısal değerleri aşağıda gösterilmiştir.

Çizelge 2.11 Hidrotermal yöntem kullanılarak HA üretimi ile ilgili yapılan yayınların son 10 yıldaki sayıları (Web of Science veritabanı)

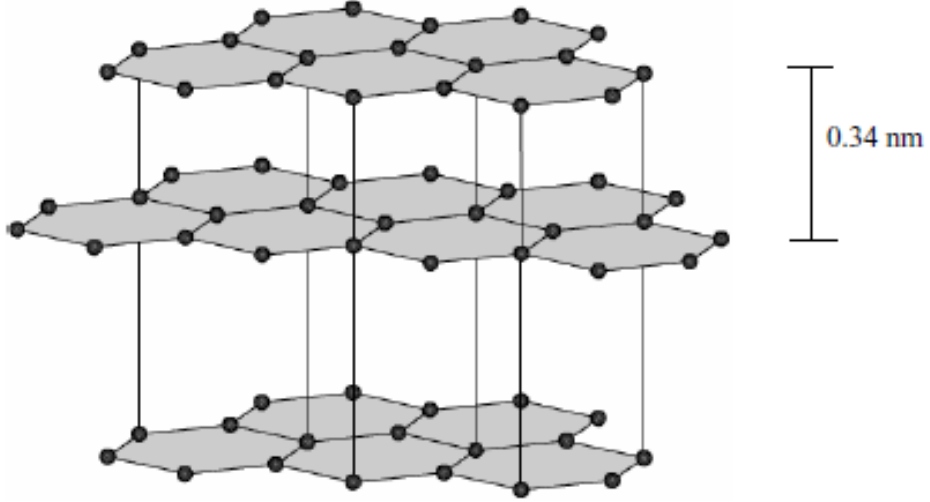
Yayın Yılı	Sayı	%
2000	16	2.86
2001	19	3.40
2002	24	4.29
2003	29	5.19
2004	51	9.12
2005	64	11.45
2006	75	13.42
2007	76	13.60
2008	91	16.28
2009	111	19.86
Toplam	559	100



Şekil 2.6 Hidrotermal yöntem kullanılarak HA üretimi ile ilgili yapılan yayınların son 10 yıldaki artış grafiği (Web of Science veritabanı).

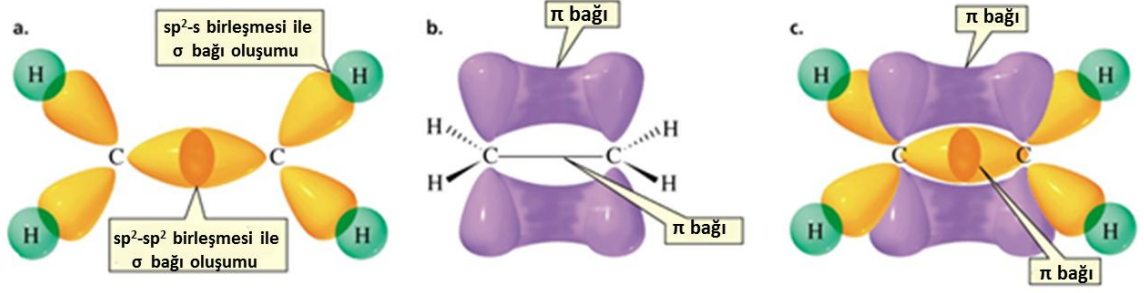
2.5 Karbon Nano Tüpler

Karbon nano tüpler (KNT'ler) 1991 yılında Japon araştırmacı Iijima tarafından keşfedilmesinin ardından araştırmacılar için en önemli konulardan biri olmuştur. KNT'ler grafit bir levhanın kıvrılarak oluşturduğu tüpü andıran bir yapıya sahiptirler. KNT'lerin özelliklerinin daha iyi anlaşılabilmesi için bu yapının nasıl oluştuğu ve karbonun nasıl bağ yatığının bilinmesi önemlidir.



Şekil 2.7 Karbon altıgenlerinden oluşmuş grafit yapı [63]

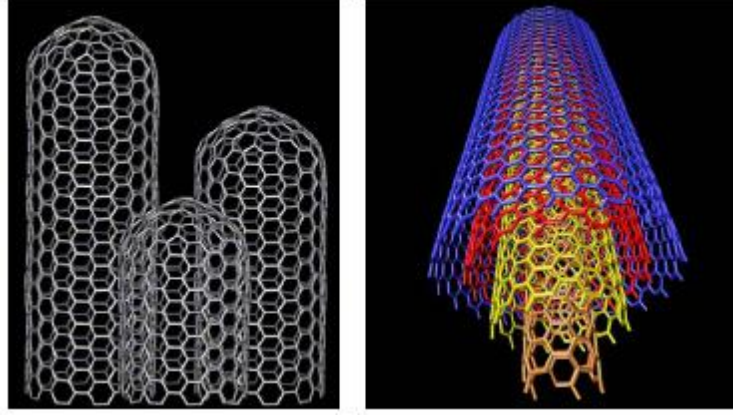
Karbon malzemeler ya da onların türevleri, karbon elementinin yaptığı bileşiklerin çeşitliliği ve bu bileşiklerin gösterdiği üstün özellikler nedeni ile günümüzde birçok uygulamada kullanılmaktadır. Karbon yapıları oluşturan atomlar birbirleri ile 3 farklı hibritleşme göstererek bağ yapmaktadırlar. Karbon atomlarının oluşturduğu hibrit bağlar sırası ile sp , sp^2 ve sp^3 tür. Karbon yapıların en önemli örnekleri grafit ve elmadır. Grafit tabakalı yapıya sahiptir ve bu tabakaların oluşmasında her bir karbon atomu yapı içerisindeki üç karbon atomu ile sp^2 hibritleşmesi göstererek bağ oluşturur.



Şekil 2.8 sp² hibritleşmesinin şematik gösterimi [64]

Grafit kristali aralarında 3.40 Å mesafe olacak şekilde zayıf Van der Waals kuvveti ile tabakalı yapı oluşturur. Elmas yapısının oluşmasında ise her bir karbon atomu yapı içerisindeki diğer 4 karbon atomu ile sp³ hibritleşmesi göstererek bağ oluşturur. Elmas kristalini oluşturan karbon atomlarının diğer karbon atomları ile 4 bağ yapması, yapının kararlı ve dayanıklı olmasını sağlamaktadır, bu nedenle elmas doğadaki en sert malzemedir.

KNT'ler isimlerinden de anlaşılabilineceği gibi grafitte benzer yapıda sp² bağları ile bağlanmış karbon atomlarından oluşan karbon allotroplarıdır. KNT'ler tek ya da birçok grafit tabakasından meydana gelebilen karbon atomlarının altıgen dizilimde olduğu sıra dışı ve çok yönlü özelliklere sahip cisimlerdir. Bir karbon nanotüp çok duvarlı veya tek duvarlı olabilir ve aslen grafit yapılıdır; ancak grafitin sergilediği düşük dayanım özelliklerini göstermez. Karbon nanotüpler karbon atomlarının her birinin sp² hibritleşmesi ile birbirleri ile 3'er bağ yaparak benzen halkalarında olduğu gibi hegzagonal desenler oluşturup tek atom kalınlığında olan içi boş tüp şeklindeki yapıları alması ile meydana gelir. Sıra dışı olan bu mekanizma, bilinen en sert madde olan elmasa bu özelliğini veren sp³ hibritleşmesiyle bir araya gelmiş karbon atomlarının bağ kuvvetlerinin karbon nano tüplerinkinden daha düşük olmasıdır [65]. Nanotüplerin silindirik yapıları boyları doğrultusunda 63 GPa gibi çekme dayanımı değerlerine sahip olmalarını sağlamaktadır [66]. Elastisite modülünün ise 1 TPa değerine ulaştığı saptanmıştır [67]. KNT'lerin vakum ortamında 2800°C ye kadar ısı dayanım göstermektedirler. Yüksek boy/en oranlarına sahip olmaları nedeni ile kompozit malzeme üretimi için çok avantajlı malzemelerdir. Yüzeylerinin kimyasal özellikleri nedeni ile biyolojik ve kimyasal uygulamalar için eşsiz malzemelerdir.



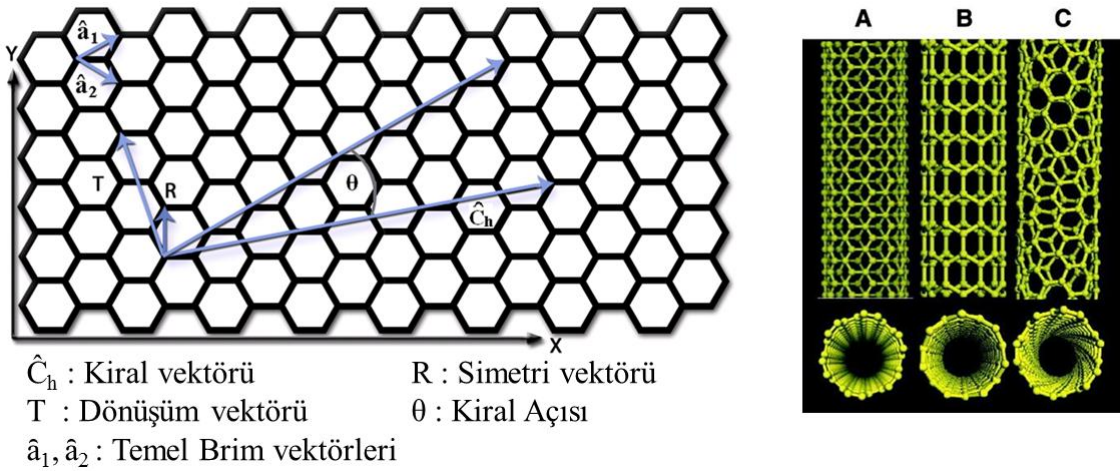
Şekil 2.9 Tek duvarlı ve çok duvarlı KNT'ler [68]

KNT'ler araştırmacılar tarafından birçok alandaki uygulamalarda kullanım amacıyla araştırılmaktadır. KNT'ler sıra dışı mekanik dayanım, rijitlik, elektriksel ve ısıl özellikler sergilemektedir. KNT'lerin kompozit malzemenin tokluğunu istenilen düzeyde artırabilmesi için ana faz içerisinde iyi bir şekilde dağıtılması ve iki faz arasındaki ara yüzey bağlantısının iyi olması gerekmektedir. KNT'ler sahip oldukları mükemmel mekanik özellikleri nedeni ile metal, seramik ve polimer malzemelerin dayanımını artırmak amacıyla takviye malzemesi olarak kullanılmaktadırlar. KNT takviyeli seramik matrisli kompozitler çok işlevli ve eşsiz özellikler göstermektedir. Seramik malzemelerin en önemli sorunlarından biri olan kırılma tokluklarıdır, bu malzemeler katstrofik tipte kırılırlar ve kırılma anında düşük enerji emilimi gösterirler. KNT'ler seramikler içerisine ilave edildiğinde tokluk arttırıcı katkılar olarak destek tokluğu mekanizmasını gösterirler (fiber çekmesi, çatlak sapması ve köprüleme). Ayrıca tek duvarlı karbon nanotüplerle ilave edilmiş alüminanın aynı tane boyutundaki saf alüminaya göre 100 kat daha fazla sürünme dayanımı gösterdiği saptanmıştır. Karbon nanotüplerde ısı elektronlarla değil fononlar ile yayılır, bu durum ısıl iletken ancak elektriksel olarak yalıtkan yarıiletken seramikler kullanıldığında elde edilebileceği anlamına gelir. Dünya genelinde birçok araştırmacı nanotüplerin seramikler ve diğer ana fazlar içinde eş dağılımlılığı sürecine odaklanmışlardır. Değişik solventler ve kararlılığı sağlayan ajanlar ile hazırlanan KNT'leri içeren süspansiyonlarda işlem görmemiş nanotüplerin yüzeylerinin tepkisiz olması, düşük yüzey yüklerine sahip olmalarına ve nanotüplerin solventler içinde düşük dağılım göstermektedir.

Çizelge 2.12 Karbon nano tüplerin mekanik özellikleri [69], [70]

	TDKNT	ÇDKNT	Çelik
Yoğunluk (g/cm ³)	1.4	2.6	7.8
Elastik Modül (GPa)	1054	1200	208
Çekme Gerilimi (GPa)	13-126	11-150	0.4

Nanotüpler içinde karbon atomları arasındaki bağlara katılmayan elektronlar, delokalize olarak (bağlara sınırlı kalmayarak) kuantum sınırlaması olarak adlandırılan mekanizma nedeni ile de sadece nanotüplerin boyu doğrultusunda yüksek derecede iletkenliğin ortaya çıkmasını sağlamaktadır [71]. Nanotüplerin iletkenlikleri yüzey geometrilerine bağlı olarak değişir ve böylece metalik, yarı iletken ve yarı metal gibi farklı düzeylerde elektriksel özelliklere sahip nanotüpler meydana getirilebilir [72].



Şekil 2.10 KNT türleri ve vektörler [73]

Karbon nanotüpler boyutları açısından düşünüldüğünde sınır değer olan 0,4 nm ve 100 nm arasındaki çaplar ile 1000 veya daha üzeri olabilen en boy oranlarına ulaşabilmektedir. Karbon fiberler ile kıyaslandıklarında yukarıda belirtilen mekanik özelliklerinin yanında tek duvarlı nanotüpler düşünüldüğünde fiberin sahip olduğu bütün atomların yüzeyinde bulunuyor olması matris nanotüp etkileşiminin olabilecek

en yüksek düzeye ulaşabileceği sonucunu doğurmaktadır. Böylelikle fiber takviyesi ile elde edilen tokluk artırıcı çatlak sapması, köprüleme, lif çekmesi mekanizmalarının gerçekleşebilirliği matris ara yüzey bağlanmasının etkin bir şekilde gerçekleştiği durumlarda bir destek malzemesi ile elde edilebilecek en yüksek düzeylere ulaşılacağı düşünülebilir. Bu şekilde elde edilmiş KNT takviyeli seramik malzemeler yüksek mekanik dayanım ve üstün tribolojik özelliklere sahiptirler.

2.5.1 Karbon Nano Tüplerin Üretimi

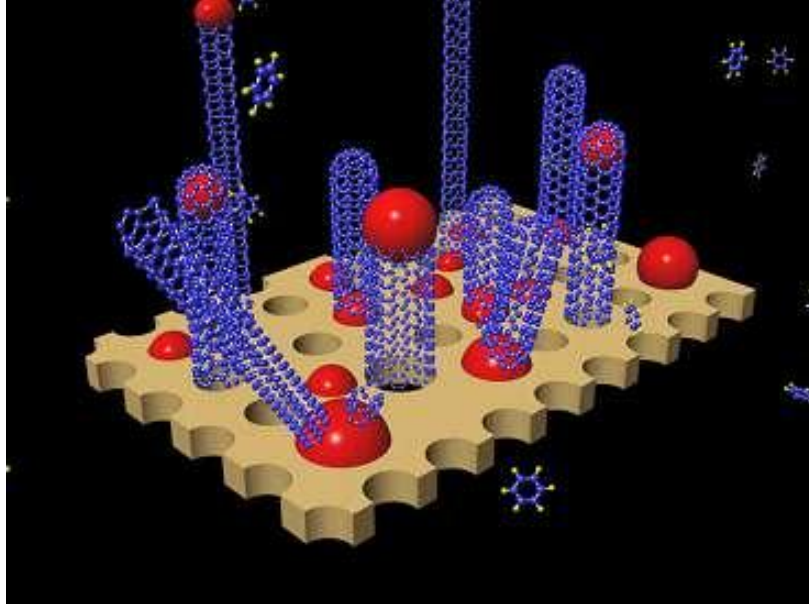
KNT'ler temel olarak üç yöntemle üretilmektedirler, bunlar; ark boşaltımı, lazer aşındırma ve kimyasal buhar depomla (CVD; Chemical vapor deposition) teknikleridir. Ticari olarak KNT'lerin üretiminde kullanılan en yaygın yöntem CVD'dir. KNT'lerin sentezlenmesi incelendiğinde üç basamaklı aşama sonucunda KNT'lerin oluştuğu gözlemlenmiştir. Sentezleme esnasında metal katalizör üzerinde önce C₂ yapısı oluşur daha sonra bu çekirdek vazifesi görür ve çubuk benzeri yapılar oluşur, bir sonraki basamakta ise çubuklardan grafit duvarlar oluşmaya başlar ve nano tüp oluşumu gerçekleştirilmiş olur. KNT'lerin sentezleme yöntemlerinin tümünde bu aşamalar aynıdır. Lazer aşındırma tekniği ile üretilen KNT'ler yüksek kaliteye sahiptirler. KNT'lerin içerdiği metal kataliz kalıntısı kaliteyi etkilemektedir. Biyomedikal uygulamalarda kullanılacak KNT'lerde üretimden kaynaklanan kataliz artıklar minimum düzeyde olmalıdır. KNT'lerin içerdiği kalıntılar canlı dokularla etkileşime girerek çeşitli enfeksiyonlara neden olurlar. KNT üretiminden kaynaklanan kataliz kalıntı içeriği azlığına göre sentezleme teknikleri şu şekilde sıralanabilir; lazer aşındırma tekniği, CVD tekniği ve ark boşaltma tekniği.

Çizelge 2.13 Karbon nano tüplerin üretim yöntemlerinin karşılaştırılması [74]

Yöntem	CVD	Lazer Aşındırma	Ark Boşaltım
Araştırmacı	Iijima (1991)	Yacaman vd. (1993)	Guo vd. (1995)
Verim	> 75 %	< 75 %	< 75 %
KNT türü	TDKNT veya ÇDKNT	TDKNT veya ÇDKNT	TDKNT veya ÇDKNT
Avantaj	Basit, düşük sıcaklık, yüksek saflık, büyük miktarda üretim, yönlendirilmiş üretim mümkün,	Göreceli olarak yüksek saflık, oda sıcaklığında sentezleme	Basit, ucuz, yüksek kalitede nano tüp
Dezavantaj	Sentezlenen KNT'ler genellikle ÇDKNT ve hatalar	Yöntem laboratuvar uygulamaları ile sınırlı, saflaştırma gerekli	Yüksek sıcaklık, saflaştırma gerekli, birbirine karışmış nano tüp

2.5.1.1 Kimyasal Buhar Buhar Biriktirme Yöntemi (CVD) ile KNT Üretimi

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile KNT üretimi metan, asetilen, etilen benzeri hidrokarbonların dekompozisyonu ile bir altlık üzerine bulunan Co, Ni, Fe gibi kataliz partiküllerin üzerinde karbon atomlarının depolanması ile gerçekleştirilir. Hidrokarbonların dekompozisyonu 550-750 °C sıcaklıkta oluşur ve bazı durumlarda uygulama sıcaklığı 1200 °C kadar çıkabilir. Büyütme şartlarına (kataliz türü, gaz türü, sıcaklık, gaz akış hızı ve sentez süresi gibi) bağlı olarak KNT'lerin boyutları 10-400 nm çapında ve 0.1-50 µm uzunluğunda üretilebilir [75]. Plazma ile güçlendirilmiş CVD yöntemi ile nano boyutta mükemmel olarak yönlendirilmiş KNT'ler üretmek mümkündür [76]. Bu yöntem ile yüksek boyutsal hassasiyete sahip KNT üretimi gerçekleştirilebilir [77].



Şekil 2.11 CVD yöntemi ile elde edilen nanotüplerin katalizör partiküller üzerinde büyümesini gösteren resim [78]

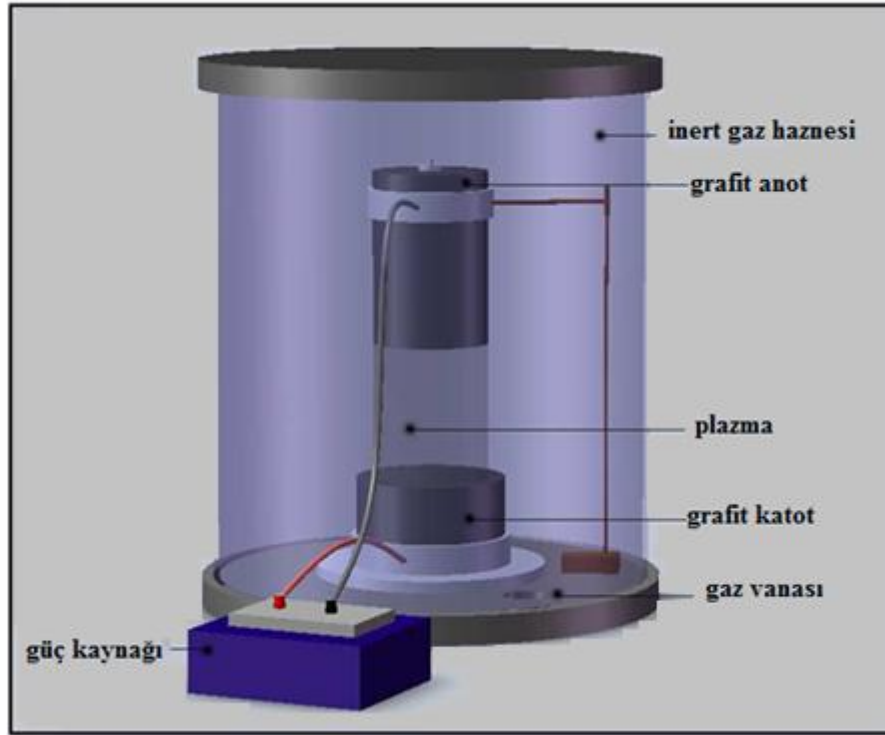


Şekil 2.12 CVD yöntemi ile KNT üretimi [79]

2.5.1.2 Ark Boşaltma Yöntemi ile KNT Üretimi

Bu yöntem ile KNT üretmek için iki karbon elektrot arasında DC gerilim ile ark oluşturulur. Elektrotlar argon helyum gibi inert gaz atmosferindedirler, uygulanan

gerilim ile oluşan yüksek sıcaklığın etkisi ile anot elektrottaki karbon atomları plazma fazına geçerek buharlaşır. Daha sonra katot üzerinde birikerek KNT oluşumu sağlanır. Bu yöntem ile üretilen KNT'ler yüksek kalitededirler. Bu yöntem ile TDKNT ve ÇDKNT elde edilebilir. Bununla birlikte ÇDKNT'lerin aksine TDKNT'ler bir kataliz üzerinde büyütülür. Üretim sonrasında metal kataliz artıkları ve kurumlar proses sonrasında temizlenmelidir. Üretim sonrasında oluşan ana yabancı maddeler amorf karbon, fuleren, katalizler ve grafit parçacıklarıdır [80]. Ark boşaltma tekniği ile üretilen KNT'ler yüksek kristaliniteye sahiptir çapları 2-20 nm arasında boyları ise birkaç mikrometredir [81].

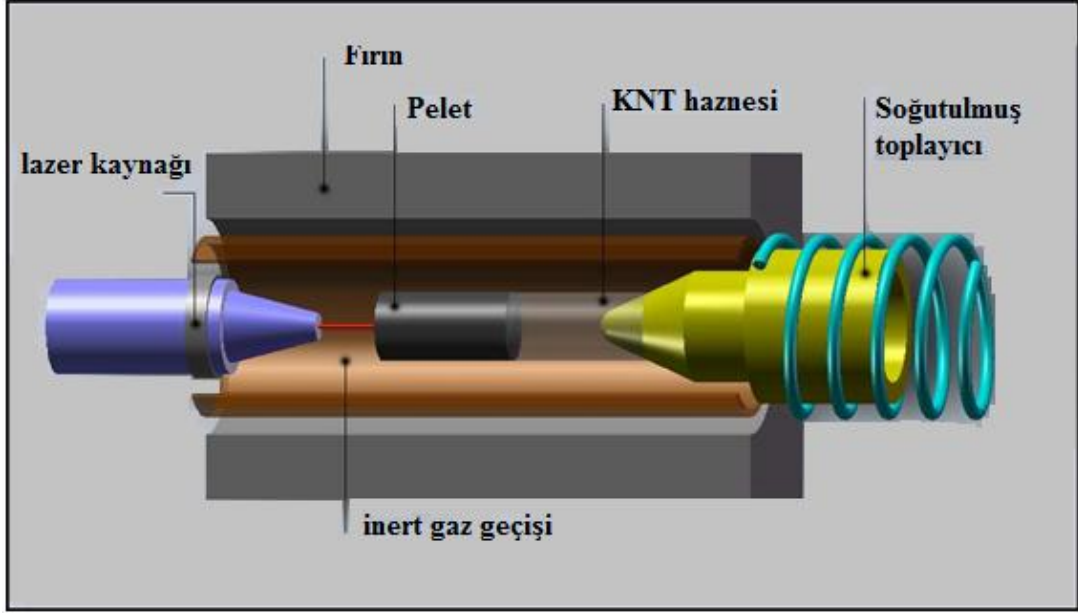


Şekil 2.13 Ark boşaltma yöntemi ile KNT üretimi [82]

2.5.1.3 Lazer Aşındırma Yöntemi ile KNT Üretimi

Lazer aşındırma yöntemi ile KNT üretimi sürekli yada belirli bir periyotta kesikli olarak uygulanan bir lazer ışını kullanılarak grafit ve metal katalizden oluşan karışım buharlaştırılır. Grafit ve metal kataliz helyum yada argon gibi inert gaz atmosferinde bulunmaktadır. Lazerin etkisi ile 1200°C gibi yüksek bir sıcaklık oluşur ve buharlaşma

gerçekleşir. Buharlaştırma sonrasında kataliz üzerinde karbon atomları birikmeye başlar KNT'ler oluşur. Bu teknik ile TDKNT ve ÇDKNT üretmek mümkündür. Lazer aşındırma yöntemi ile üretilmiş ÇDKNT'lerin uzunlukları diğer tekniklerle üretilmiş olanlara göre daha elde [71].

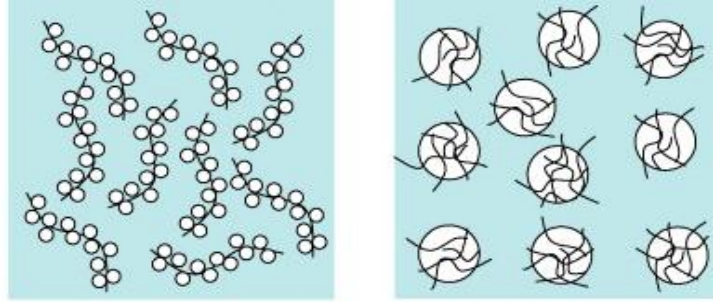


Şekil 2.14 Lazer aşındırma yöntemi ile KNT üretimi [82]

2.5.2 Karbon Nano Tüplerin Fonksiyonelleştirilmesi

KNT'ler birçok endüstriyel uygulamalarda ve araştırma çalışmalarında fonksiyonelleştirilerek kullanılmaktadırlar. Fonksiyonelleştirilmiş KNT'lerin sıvı içerisinde dağılıma ve yüzeylerinin ıslatılabilme özellikleri artmaktadır. Kompozit malzeme üretiminde KNT'ler matris içerisinde daha iyi dağılılabilmesi için yüzeyleri fonksiyonelleştirilerek kullanılırlar. KNT içeren seramik kompozitlerinde ise aşılması gereken en önemli durum matris içinde nanotüp dağılımının gerçekleşmesidir. Topaklar matris içinde çatlakların oluşması için uygun ortam oluşturacak bölgeler olarak görev yapar [83]. Genel olarak KNT takviyeli seramik malzemelerin üretiminde ilk basamak toz halindeki matrisi oluşturacak seramik partikülleri ile KNT'lerin sıvı bir ortamda karıştırılmasıdır. Bu yöntem nanotüplerin ve seramik partiküllerin karışmasını sağlayacak bir itici kuvvet mevcut olmadığından sınırlı karışımın sağlandığı bir yöntemdir [83]. Bir diğer aşama ise koloidal yöntemlerle sürdürülendir; düşük sıcaklıkta gerçekleşen bu süreçlerde

nanotüplerin ve seramik partiküllerin etkileşime girerek nanotüp yüzeylerinin seramik partiküller ile kaplanması ya da tam tersi süreçler ile gerçekleştirilir. Bu yöntemlerde nanotüplerin ve seramik partiküllerin yüzey kimyaları değiştirilerek farklı yüzey yüklerine sahip olmaları ve böylelikle heterokoagülasyon adını alan bu mekanizma ile etkileşime girmeleri sağlanır. Buna ek olarak nanotüplerin yüzeylerinin modifikasyonu kimyasal ya da kimyasal olmayan yöntemlerle sürdürülerek nanotüplerin karıştırma ortamı olarak kullanılan solventlerde dağılması sağlanabilir. Bu bağlamda çeşitli organik sürfaktantlar ve dispersantlar da kullanılarak nanotüp topaklarının çözülmesi süreci elde edilir. Örneğin nanotüplerin ve seramik partiküller tarafından kaplanmasının sağlanması için yüzey yüklerinin ayarlanmasında PEI (polyethyleneimine) [84], [85] SDS (sodium dodecyl sulfate) [86] ve PAA (polyacrylic acid) [84] gibi birçok dispersant kullanılmıştır. Şekil 2.15’de heterokoagülasyon yöntemi ile elde edilen bir solvent içindeki nanotüp seramik etkileşiminin partikül boyutuna bağlı olarak değişimi görülmektedir.



Şekil 2.15 Bir solvent içinde seramik partiküllerin boyutlarına bağlı olarak heterokoagülasyon süreci ile elde edilen nanotüp partikül etkileşimleri [87]

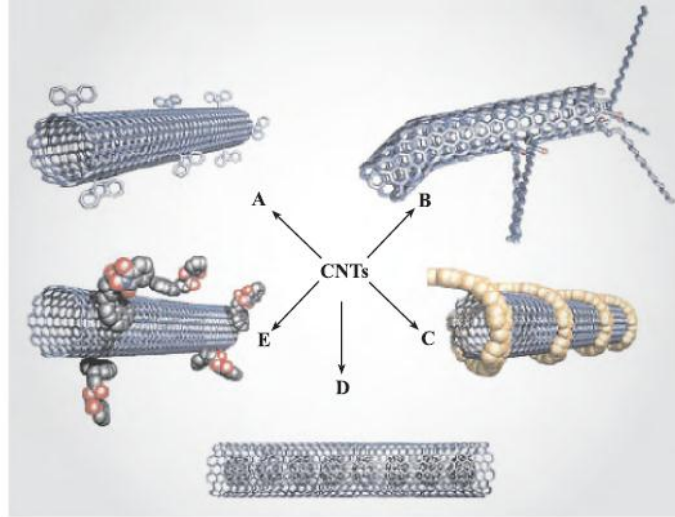
Sol-gel de KNT/seramiklerde kullanılan bir yöntemdir [88]. Bu yöntemde moleküler düzeydeki başlangıç malzemeleri nanotüplerin yüzeylerinde gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda yoğunlaşır ve ana fazı oluşturur. İn situ CVD tekniğinde ise seramik partiküller geçiş metallere katılarak katalizör partiküllerle katkılandırılır ve karbon kaynağı olan $CH_4:H_2$ karışımı gibi gazların bozunması ile karbon, katalizör partiküller üzerinde yoğunlaşarak oksit partiküllerin üzerinde büyür ve nanotüpleri oluşturur [89].

CVD yönteminde ortaya çıkan nanotüpe dönüşmemiş yabancı karbon içeren malzemeler ve katalizör partiküllerin yapıdan uzaklaştırılması büyük bir sorundur ve

nihai yapının özelliklerini etkilemektedir. KNT takviyeli seramik kompozit üretiminde kullanılan bu yöntemler yüksek esneklikte ve uzun moleküller olan nanotüplerin topaklaşma eğilimlerinin engellenmesi ve ana faz ile etkileşimlerinin gerçekleşmesi yapılan birçok araştırma olmasına rağmen halen büyük bir sorun olarak görülmektedir.

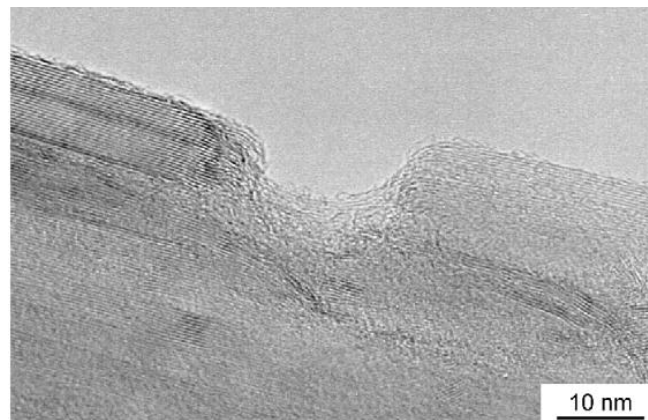
KNT takviyeli seramik elde etmede yeni bir yöntem olan hidrotermal sentezleme etkin bir yöntem olarak kullanılabilir. Bu yöntemin başarılı olabilirliliğinin altında yatan unsur hidrotermal sıvıların yüksek yayılım kabiliyeti, düşük viskozitesi ile sağlanan kütle hareketlerinin ve çözücülük özelliğinin yüksek olmasıdır [90]. Böylelikle nanotüplerin ve seramik partiküllerin yüzey modifikasyonu, hidrotermal sıvıların topakların ayrışmasını sağlaması, seramik partiküllerin ve nanotüplerin farklı yüzey yüklerine sahip olması nedeni ile etkileşime girip bağlanması aynı ortam içinde gerçekleşebilir. Ayrıca hidrotermal koşullarda çeşitli ve uygun kimyasalların varlığında sadece nanotüplerin modifikasyonu da gerçekleştirilebilir.

İşlem görmemiş nanotüpler düşük yüzey yüklerine sahip olarak polar solventler içinde (polar solventler ile hazırlanan süspansiyonlarda partikül yüzeyindeki iyon tabakası kalınlığı yüksek olduğundan kararlılık yüksektir) dağılım göstermeden çökme eğilimi göstermektedir. Bu nedenle etkin kompozitlerin üretilmesi için nanotüplerin modifikasyonu (fonksiyonelleşmesi) gerekmektedir. Fonksiyonelleşme işlemi nanotüplerin yüzeylerinin fonksiyonel gruplar ile dekore edilmesi sürecidir. Fonksiyonel gruplar, bağlı buldukları yapının kimyasal ve fiziksel özelliklerini değiştiren atom ya da molekül gruplarıdır. Örneğin etan (C_2H_6) molekülünün ergime derecesi $-89^\circ C$ 'dir, etan'dan farkı tek bir hidroksil grubu ($-OH$) olan etanol (C_2H_6O), molekülleri birbirleri ile hidrojen bağları yapmaları nedeni ile $78^\circ C$ kaynama derecesine sahiptir ve aynı hidroksil grupları sayesinde su ile her oranda karışabilir. Fonksiyonel gruplar bünyesinde buldukları moleküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini önemli ölçüde değişime uğratırlar; böylelikle nanotüplerin yüzeyindeki fonksiyonel gruplar ile solvent molekülleri etkileşime girme eğilimine sahip olur ve dağılım gerçekleşir.



Şekil 2.16 Karbon nano tüplerin fonksiyonelleşmesi; (A) kovalent duvar fonksiyonelleşmesi, (B) Hata-grup fonksiyonelleşmesi, (C) polimerler ile kovalent olmayan ekzohedral (yüzeyden) fonksiyonelleşme, (D) endohedral (içeriden) fonksiyonelleşme örneğin C60 ile, (E) yüzey aktif maddeler ile kovalent olmayan ekzohedral (içeriden) fonksiyonelleşme [91]

Nanotüplerin yüzey kimyalarını değiştirmek için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Nanotüplerin fonksiyonelleştirilmesinde kuvvetli asitler kullanılarak yapılan modifikasyon (3:1 oranında $H_2SO_4-HNO_3$ karışımı) genel olarak kullanılan kabul görmüş yöntemdir [83], [92]. Ancak bu yöntem nanotüplerin zarar görmesine yol açmaktadır [92] (Şekil 2.17). Asidik yöntemden kaynaklanan hasarlar mekanik elektriksel ve ısı özelliklerin düşmesine yol açar. Bu nedenle nanotüplerin zarar görmeden modifikasyonu önemli bir aşamadır ve hidrotermal yöntem ile yapılan modifikasyon nanotüplerin zarar görmeden fonksiyonelleşmesi için etkin bir yöntem olmaktadır.



Şekil 2.17 Asidik fonksiyonelleşme sonrasında nanotüplerin yapılarında oluşan hasarlar [92]

2.5.3 Karbon Nano Tüplerin Biyomedikal Uygulamaları

KNT'ler birçok araştırmaya konu olduğu gibi biyomedikal uygulamalar için de araştırmacılar için önemli konulardan birisi olmaktadır. Araştırmacılar insan vücudundaki yumuşak ve sert dokuların yerini alabilecek alternatif malzemeler üzerinde çalışmalar yapmaktadırlar. Genelde organları oluşturan dokular nano boyutlu bileşenlerden oluşmaktadırlar. Örneğin hücrenin davranışını belirleyen ve destekleyen hücre dışı matris nano boyutta gözenekler ve fiberler içeren zengin bir yapıdır ve bu yapılar dokulardaki hücrelere doğal olarak bağlanıp destekler [93]. Örneğin kemiğin ana maddelerinden biri olan tip I kollajen fiberleri hidroksiapatit kristalleri ve kollajen moleküllerinden oluşur. Kristaller ortalama olarak 50 nm derinlik, 300 nm uzunluk ve 1.23 nm çapa sahiptirler [94]. Buna ek olarak, sayısız hücre bileşeni nano boyutlara sahiptir, örneğin hücre trans membran reseptörlerinden integrinin global baş kısmı 8-14 nm ve ipe benzer kuyruk kısımları ise 14-17 nm arasındadır [95]. Hücre dışı matristeki bu nano yapıların varlığı göz önünde bulundurulduğunda, hücre davranışlarını ve dolayısıyla doku gelişimini kontrol etmek için nano boyutlardaki biyolojik yapılar tasarlamak gereklidir.

Karbon nano tüplerin yüksek mekanik dayanımları ve nano yapıları morfolojileri nedeniyle biyomedikal uygulamalar için ilgi çekici malzemelerdir. Nanofiber yapıları biyoaktif yüzeylerin HA ve biyocamlar ile kombinasyonu ile yeni biyomalzemeler geliştirilmeye çalışılmaktadır [96],[97]. KNT tabakaları hücrelerin adezyonu ve büyümesi için uygun yüzey topografyasına sahiptir [98],[99]. KNT'ler biyopolimerler ile kombine edilerek doku mühendisliği uygulamaları için destek malzemeleri olarak üretilmektedir [100], [101]. KNT kaplamaların biyolojik sıvılar ile teması ile üzerinde kemik benzeri kalsiyum fosfat kristallerinin oluşumuna imkan tanımaktadır [102], [103].

Biyomedikal endüstrisinde birçok kullanım potansiyeli olan, ümit vaat edici materyallerden biri KNT'lerdir. KNT'lerin çekiciliği, doğal hücre dışı matriste bulunan nano boyuttaki yapıların (örneğin kollajenler) benzerlerinin oluşturulmasındaki kolaylığından kaynaklanmaktadır. Buna ek olarak KNT'lerin kendilerine has elektrik özelliği, yüksek mekanik gücü, mükemmel elastik modülleri ve düşük yoğunluğu ile

hayal edilebilen biyolojik ve fiziksel özelliklere sahip malzemelerin tasarlanması ve üretilmesi için araştırmacılara ilham kaynağıdır.

KNT'lerin sıra dışı mekanik özellikleri onları dokulardaki matrislerin üretimi için çekici ve gelecek vaat edici hale getirmektedir. KNT'lerin yüzeyine kolaylıkla eklenebilen fonksiyonel gruplar, KNT 'lerin polimer yapılı matristeki birçok maddeyle etkileşime girmesini arttırmakta böylelikle nano kompozitlerin mekanik özelliklerini geliştirmektedir. Polimer içine dağılmış olan KNT'lerin kompozitlerin mekanik özelliğini artırdığına dair bir çok veri bulunmaktadır [104], [105], [106] . Şimdiye kadar KNT'ler birçok sentetik polimerin yanı sıra biyopolimerlerin de içerisine ilave edilmişlerdir. Örneğin kitosan ile birleştirilen nanotüpler kompozitlerin mekanik gücüne ciddi katkıda bulunmuştur [107] .

Polimer geliştirmenin yanı sıra, KNT'ler biyoseramik seramik matrislerin desteklenmesi için de kullanılmaktadır. Bir çok uygulamada KNT'lerin kırılma olan hidroksiapatit (HA) biyoseramik içerisinde düzenli olarak dağıtılarak nanokompozit yapı elde edilmeye çalışılmıştır. Yapılan bir çok araştırmada KNT'leri ilavesi ile mekanik özelliklerin arttığı gözlemlenmiştir [108].

KNT'lerin kullanılmasının öncelikli nedeni mekanik dayanımı artırmak olmasına rağmen, KNT'lerin hücre büyümesini yönettiği ve hızlandırdığına dair bulgular vardır. Birçok in vitro çalışmada KNT veya nanokompozitlerin memelilerin hücreleri ile etkileşimi araştırılmıştır. SWNT 'ler ile gömülü olan kollajen matrislerinin düz kas hücrelerinin yaşayabilirliğini artırdığı gösterilmiştir [109]

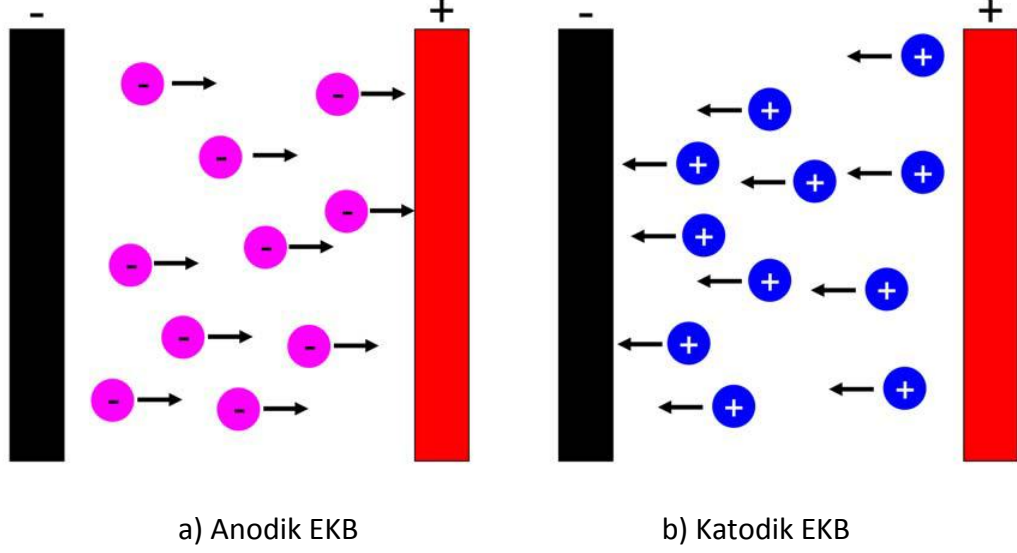
Zanello ve arkadaşları tarafından yapılan çalışma beş farklı şekilde fonksiyon kazandırılan KNT ler ile gömülü olan kemik hücrelerinin büyümesini araştırmışlardır [110]. Bu çalışma kemik hücrelerinin elektrik olarak nötr olan KNT leri tercih ettiğini ve bu tarz KNT lerin kemik hücrelerinin büyüme ve kemik oluşturma özelliğini koruduğunu göstermiştir. Bunu takip eden bir diğer çalışmada kemik, bağ, sinir ve astrosit hücrelerinin polikarbon ürenat /karbon nanotüp (PU/CNT) nanokompozitleri üzerindeki adhezyon özelliklerinin araştırılmıştır [111] .Birbirine bağlı yapılan deneyler glial yaralı doku oluşumu ve fibroz doku kapsülasyonu sağlayan hücrelerin fonksiyonunun azaldığını göstermiştir.

Kontrollü elektrik stimülasyonunu sağlamak amacıyla KNT ler kullanılarak iletken polimer ve doku matriksleri de tasarlanmıştır. İletken KNT/polimer kompozitlerinin birçok kemik hücresi fonksiyonunu etkilediği rapor edilmiştir. Farklı akımlar uyulanan bu nanokompozitlerin kemik hücresi büyümesini %46 oranında ve Ca^{+2} depolanmasını %307 oranında artırdığı gözlemlenmiştir [112] . Bu sonuçlar KNT lere dayalı kompozitlerin kemik oluşumunu stimüle ettiği sonucuna varılmasına imkân tanımaktadır. George ve arkadaşları [113] tarafından yapılan bir çalışmada akciğer, epitel, kemik benzeri ve birincil kemik hücrelerinin MWNT lere karşı gösterdiği cevap test edilmiştir. Grup bu hücrelerin düz kontrol altlığına kıyasla daha az olmakla beraber KNT'ler üzerine yapışıp büyüdüğünü bulmuştur. Ayrıca KNT'lerin boşlukları ve boyutlarının hücre yayılması ve büyümesinde anahtar rol üstlendiğini ileri sürmüşlerdir. KNT'lerin biyo uyumlu olması ile ilgili bir çalışmada kısa fibrillerin ($< 7 \mu m$) toksisite göstermediğini rapor etmiştir [114]. KNT'ler biyopolimer ve biyoaktif seramikler için takviye malzemesi olarak kullanılabilceği yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır [115], [116].

2.6 Elektrokinetik Biriktrime Yöntemi (EKB)

EKB prosesi 1808 yılında Rus araştırmacı Ruess tarafından keşfedilmiş olmasına rağmen ilk pratik uygulama 125 yıl sonra elektron tüpü uygulaması için torya partiküllerinin platin üzerine biriktirilmesi ile gerçekleştirilmiştir [117]. EKB prosesi 20 yıl öncesine kadar daha çok emaye ve seramik kaplama üretiminde yaygın olarak kullanılmaktaydı, daha sonraki yıllarda ise proses üzerindeki çalışmalar ile yeni uygulama alanları keşfedilerek kompleks kaplamalar ve kütle malzeme üretimi gerçekleştirilmiştir [118]. EKB prosesi sıvı içerisindeki yüklü partiküllerin uygulanan elektrik alan etkisi ile hedef elektrot üzerinde biriktirme işlemidir. Bu proseste elektrot üzerinde partiküllerin birikmesi, sıvı içerisindeki partiküllerin elektrostatik yüklere sahip olması nedeniyle gerçekleşmektedir [119]. Birikme işlemi iki basamaktan oluşan bir prosestir, birinci basamakta partiküller sıvı içerisindeki iki elektrotun kullanılması ve uygulan gerilim ile hedef elektroda harekete geçerler. İkinci basamakta ise hedef elektrot üzerinde partiküller homojen bir kalınlıkta birikmeye başlarlar [120]. Partiküller negatif yada pozitif yüzey yüklerine sahiptirler, partiküller yüzey yüküne bağlı olarak anot yada katot

üzerinde birikme gösterirler. Partiküller negatif yük değerine sahip ise anodik biriktirme, pozitif yük değerine sahip ise katodik biriktirme gerçekleşmektedir [121], [122].



Şekil 2.18 Katodik ve Anodik Kaplamaların şematik görünümü [123]

EKB yöntemi kısa şekillendirme ve birikim süresi, karmaşık ve pahalı aparatlara ihtiyaç duyulmaması, kaplama yüzeyinde fazla kısıtlamaların bulunmaması, diğer kaplama (green coating) proseslerindeki gibi organik bağlayıcı içermemesi ve bu sebepten ek bağlayıcı giderme işlemlerinin yapılmaması gibi nedenlerden dolayı pek çok kaplama yöntemine kıyasla daha avantajlıdır [121], [122], [123]. Diğer gelişmiş şekillendirme tekniklerine göre EKB birçok alanda da daha uygun ve özel uygulamalara rahatlıkla adapte edilebilir bir yöntemdir. Örneğin: düz yüzeylere rahatça kaplama yapılabildiği gibi silindirik ve herhangi karmaşık şekil içeren başka altlıklarda kaplanabilir, boyut ve şekil sınırlaması yoktur [117], [123]. Kaplama prosesi için giren maddelerin yapısında belirli değişikliklerle birlikte elektrot dizaynında ve pozisyonunda değişiklik yapmak karmaşık şekilli ürünler üretebilmek için yeterli olacaktır. EKB yöntemi kaplama süresi ve uygulama potansiyelinin kontrolü ile kaplama kalınlığının ve morfolojisinin kolay kontrolünü sağlar [117], [123].

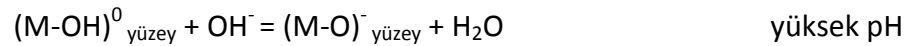
EKB prosesi metal, polimer, seramik ve cam gibi malzemelerin kaplanmasına imkân tanır. Proses için küçük tane boyutuna sahip partiküller ($\leq 30 \mu\text{m}$) yada kolloidler kullanılmaktadır [124]. Kaplama sonrasında biriken tabaka yüzeyde sadece mekanik olarak tutunmuştur ve kısmi olarak porozite içermektedir, bu nedenle kaplama tabakasının dayanımını artırmak ve yoğunlaştırmak için kaplama sonrasında çoğunlukla ısı işlem uygulanmaktadır.

EPD'nin avantajları [117], [123];

- Birikim hızı yüksektir
- Kaplama tabakası yoğun ve yüzeyi düzgündür
- Kaplama kalınlığı biriktirme koşullarının değiştirilmesi ile kontrol edilebilir
- Pratik ve ekonomik bir kaplama tekniğidir
- Karmaşık şekilli kaplamalar elde edilebilir
- Mikro boyutta kütle malzemeler ve çok katmanlı kaplamalar üretilebilir

EKB prosesinde partiküllerin hedef elektrot üzerinde birikebilmesi için yüklü partiküllerden oluşan kararlı bir süspansiyona gereksinim duyulmaktadır. Süspansiyonun kararlılığı aşağıda tanımlanan işlemler ile elde edilmektedir [121], [122], [123].

- Sıvıdan katı parçacık üzerine iyonların seçici adsorpsiyonu. Bu genellikle, amine grupları veya karboksilik asitle adsorblu oksit yüzeylerde gözlenir. Oksit yüzeylerin H^+ ve OH^- iyonları üretimi için ayrılma geçirebilen birçok sayıda amfoterik hidroksil grup bulundurduğu düşünülebilir.



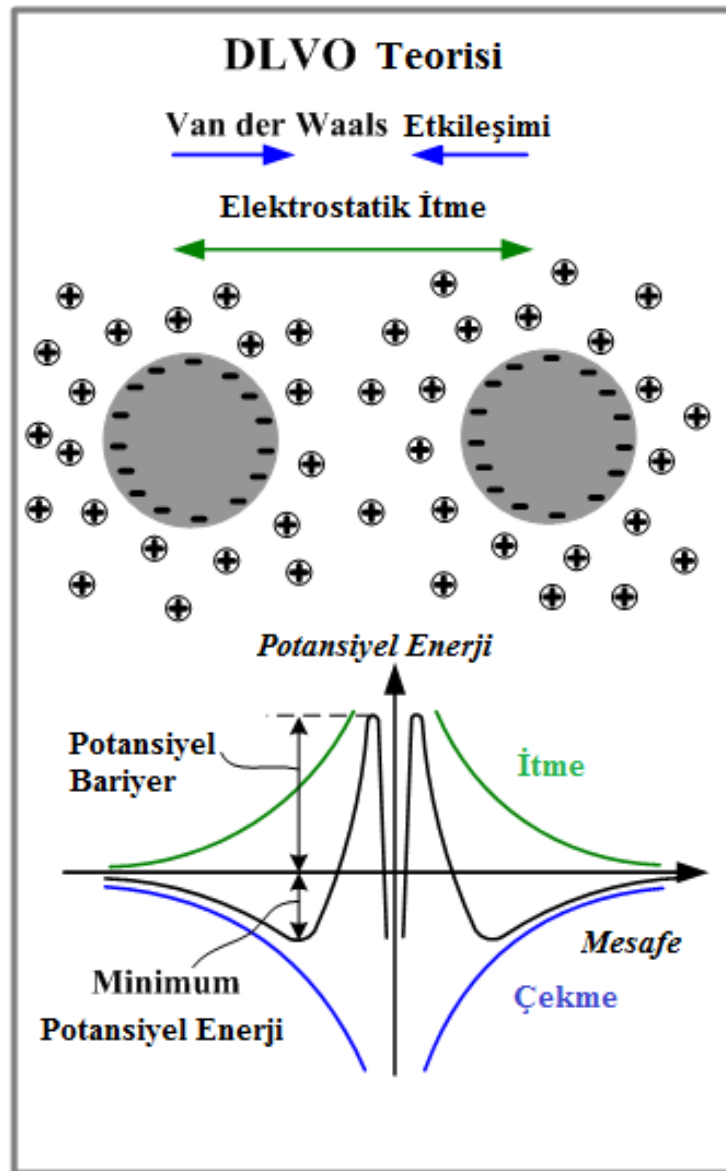
Parçacık yüzeyi üzerindeki elektrottan iyonların adsorpsiyonu diğer bir yükleme işlemidir. Örnek olarak siyah karbon, anyonik yüzey aktif maddeler tarafından negatif olarak yüklenir [122]. Al^{+3} iyonları SiC parçacıkları üzerinde tutunabilir [125].

- Katı fazdan iyonların sıvı içerisinde ayrılması. Bu mekanizmaya örnek olarak, AgI-su sistemi içinde ya Ag^+ ya da I^- iyonlarının ayrılarak AgI partikülleri yüzeyinde tutunması ve elektrostatik dengenin oluşması verilebilir.
- Partikül yüzeylerinde dipollerin tutunması
- Katı faz ve sıvı faz arasında iş fonksiyonun farklılığı nedeni ile birbiri arasında elektron transferi.

Sıvı içerisindeki karşıt yüklü iyonlar yüklü bir partikülün etrafında iyonlardan oluşan bir bulut tabakası oluşturur ve bu iyonlar partikülün yüzeyini maskeleyerek yüklenmesini sağlar [121], [122], [123]. Yüzeyde oluşan bu bulutumsu iyonik tabaka elektriksel çift tabaka yada liyosfer olarak adlandırılır. Bir elektrik alan uygulandığında bu iyonlar ve partikül elektrik alana zıt yönde hareket ederler. Bir partikülün hızı yüzey yükü ile tanımlanmaz fakat partikülün net yükü etrafında oluşan sıvı küre ile ilgidir ve bu hız ile bağlantılıdır. Partikül yüzeyinde bulunan elektrostatik yük zeta potansiyeli olarak tanımlanır. Zeta potansiyelinin değeri mV cinsinden ifade edilir (+) yada (-) değerde olabilir. Zeta potansiyeli kolloidal süspansiyonların kararlılığı için önemli bir değerdir. Partiküller sıvı içerisinde yer çekimi kuvvetinin etkisi ile zamanla çökerler. Zeta potansiyeli yüksek olan sıvılar daha kararlıdır ve partiküller çok daha geç çökerler. Bu durum süspansiyon içerisindeki partiküllerin aynı yük değerine sahip olması nedeni ile birbirlerini itmesinden kaynaklanmaktadır. Zeta potansiyeli ne kadar yüksek ise partiküller o oranda birbirlerini iterler ve kararlı bir süspansiyon oluştururlar.

Kolloidal süspansiyonların kararlılığı partikül etrafında oluşan çift tabaka ile ilgilidir. Partiküller birbirleri ile van der Waals kuvvetlerinin etkileşimi ile topaklanırlar. Topaklaşma van der Waals kuvvetlerinin elektrostatik itme kuvvetlerinden daha fazla olması durumunda gerçekleşir. İdeal bir kolloidal süspansiyonda partiküller topaklaşmayı oluşturacak van der Waals kuvvetlerinden daha fazla elektrostatik itme kuvvetine sahip olmalıdırlar. Bu durumda partiküller birbirini iter ve kararlı süspansiyon elde edilir. Partiküller arasındaki kuvvetleri ve partiküllerin sıvı içerisindeki etkileşimi DLVO (Derjaguin–Landau–Verwey–Overbeek) teorisi ile açıklanmaya çalışılmıştır. DLVO teorisi kolloidal süspansiyonda itme ve çekme enerjisi kuvvetlerine dayanılarak tanımlanır [122]. İki partikül birbirine yaklaştığında, onların çift tabakaları üst üste biner

ve partiküller bir birini iterler. Aynı değere sahip yüklü parçacıklar arasındaki itici güç kaynağı osmotiktir ve bu itme olayı elektrostatik değildir. Partiküller arasında herhangi bir noktada kuvvet iki bileşenden oluşur bunlar elektrostatik ve osmotik basınçtır. Bu bileşenlerden elektrostatik bileşen her zaman çekicidir ve osmotik basınç her zaman iticidir [126]. Çift tabakada, itici osmotik basınç partikül yüzeylerinin etrafındaki zıt iyonların kuvvetleri oluşmasına neden olur. Elektrostatik kuvvet ise partiküller arasında çekim etkisi oluşturmaktadır. Böylece iki etkinin sonucu net kuvvet itime olarak ortaya çıkar.

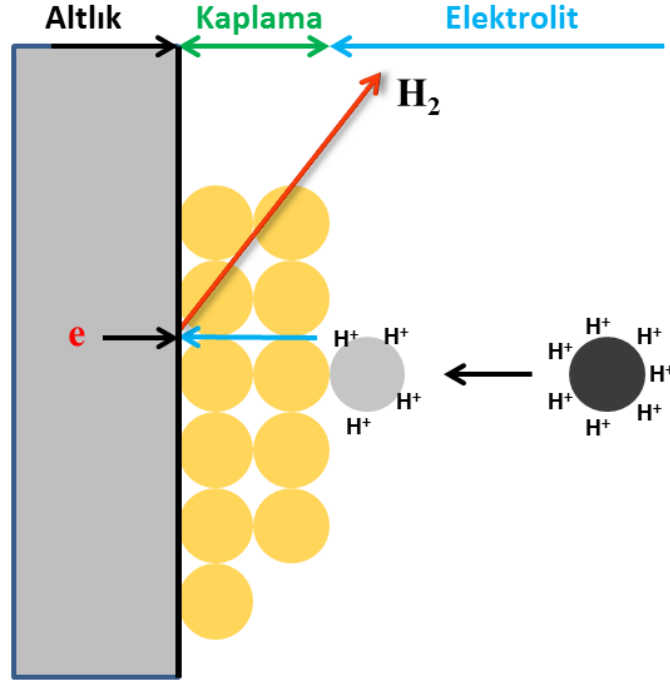


Şekil 2.19 DLVO teorisi ve elektriksel çift tabaka etkileşimi ile partiküllerin birbirleri ile etkileşimi [127]

Bir elektrik alanda, parçacığın denge hız parçacık üzerine etkiyen dört güç tarafından belirlenir [128-129]. Önce partiküller yüzey yükleri nedeni ile uygulanan elektrik alanın etkisi ile hızlanırlar. Partikülün içerisinde bulunduğu ortamdan kaynaklanan diğer kuvvetler partikülün hızını azaltır. Bunlar sıvının viskozitesi nedeni ile sürtünme kuvveti, çift tabaka nedeniyle oluşan zıt yüklü iyonların sınırlayıcı etkisi ile oluşan kuvvet ve partikülün hareketi esnasında negatif ve pozitif yüklerin yer değişimi ile çift tabakadaki bozulmadır.

2.6.1 EKB Prosesinin Mekanizması

EKB mekanizmasını açıklamak için ilk girişim Hamaker ve Verwey tarafından yapılmıştır [120]. Fakat EKB mekanizması hala tam olarak açık bir şekilde tanımlanamamıştır. Hamaker ve Verwey EKB prosesini sıvı içerisindeki partiküllerin elektrot üzerine biriktiğini ilk kez tanımlamışlardır. Yaptıkları çalışmada bir EKB süspansiyonundaki partiküllerin çökerek birbirlerine güçlü bir şekilde bağlandığını gözlemlediler. Bu nedenle doğada gerçekleşen sedimantasyon olayının EKB ile ilgili bir olay olduğunu düşünerek, yer çekimi kuvveti ile çöken partiküllerin, EKB prosesinde elektrik alan etkisi ile elektrot üzerinde birikimine benzer olduğunu ifade etmişlerdir. EKB prosesinde uygulanan elektrik alanın birinci işlevi elektrot üzerinde partiküllerin birikimini gerçekleştirecek hareketi sağlamaktır. Yaptıkları gözlemler neticesinde başarılı bir EKB prosesi için kararlı bir süspansiyon olması gerektiği sonucuna varmışlardır. Koelmans ve Overbeek EKB prosesinde polar organik sıvılar kullanarak Hamaker mekanizması ile partiküllerin birikimini elektrot üzerinde partikül birikimini ve iyonların paralel olarak transferini göz ardı ederek tanımlamaya çalıştılar [130] Hamaker ve Verwey yaptıkları çalışmada iyonik konsantrasyondaki artışı ile birlikte birikimin gerçekleştiği elektrot üzerindeki elektrot reaksiyonunu yok sayarak deneysel çalışmalarını tanımlamıştır. Grillon ve arkadaşları partiküllerin biriktirme elektrotuna yada biriken partikül tabakasına temas ettiğinde nütürleşerek statik hale geleceğini tanımlamıştır [131].



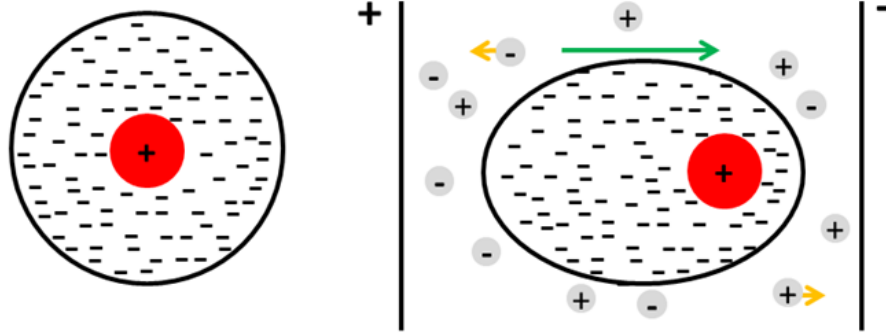
Şekil 2.20 H^+ ile yüzeyi adsorbe olmuş yüklü oksit partiküllerin EKB mekanizmasının şematik gösterimi. [132]

Shimbo ve arkadaşları partiküllerin depolanma sırasında elektrot üzerinde hidroksit oluştuğunu bunların partikül yüzeyine tutunduğunu ve polimerizasyonu sağlayarak partiküllerin elektrot üzerinde birbirlerine tutunduğunu belirtmişlerdir [133] Mizuguchi ve arkadaşları EKB prosesinde birikim mekanizmasını oksit seramik partiküllerinin Shimbo polimerizasyon mekanizması ile nötralizasyon mekanizmasını birleştirerek açıklamaya çalışmışlardır [134]. Daha sonraki yıllarda birçok araştırmacı depozisyon mekanizması ile ilgili çalışmalar yapmışlardır, buldukları sonuçlar Hamaker'in tanımlamış olduğu teori ile uyuşmadığını göstermektedir [135-136]. Sakar ve arkadaşları bir diyaliz membranı kullanarak hedef elektrotu süspansiyondan ayırmaya çalışarak EKB mekanizmasını anlamaya çalışmışlardır. Proses sırasında katot ve membran arasındaki boşluk, iyonik bir yol oluşturmak için süspansiyon sıvısı ile doldurulmuştur. EKB prosesi için DC voltaj uygulandığında partikül harekete geçer ve membran üzerinde durur. Partikülün membran yüzeyine gelmesi ile birlikte akım geçmeye devam eder, iyonlar membrandan geçer elektrik yolu oluşturur. Sakar ve arkadaşları membran üzerinde yoğun bir birikim tabakası oluşumunu birikim tabakası ve elektrot arasındaki reaksiyonun mevcut olmamasına bağlamışlardır. Partikül

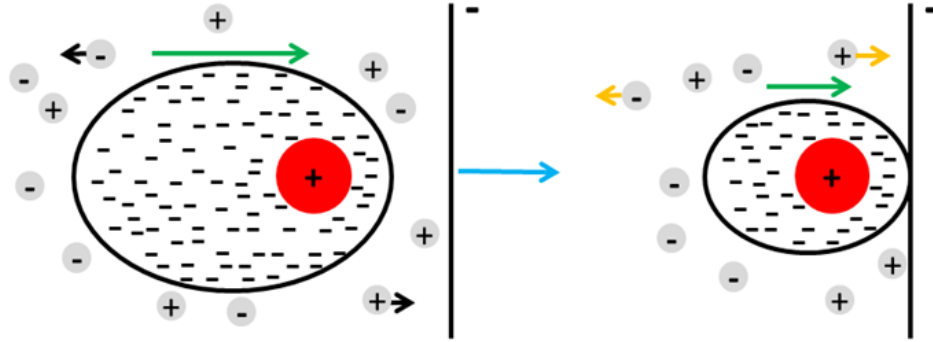
nötralizasyonu membranın mevcudiyeti nedeni ile elektrot üzerinde gerçekleşmemektedir. Grillon ve arkadaşları partiküllerin nötralizasyonun partikülün elektrotta veya biriken tabakaya teması ile gerçekleşerek kararlı hale geleceğini belirtmişlerdir [131]. Bu mekanizma sadece bir türde partikül içeren süspansiyonlar ve tek tabakadan oluşan kaplamalar elde etmek için önemlidir. Süspansiyona ilave edilen tuzlar ile partikül yüklenmesi (elektrostatik yüzey yükü) sağlanarak partikül birikmesi sağlanır. Tanımladıkları mekanizma başlangıç aşamasındaki seyreltik süspansiyondan kaplama eldesini açıklamaktadır. Tanımlanan bu mekanizma şu koşullarda geçersiz olur; uzun kaplama süreleri (kalın birikim tabakası), partikül-elektrot ilişkisinin engellenmesi (elektrot ile biriken yüzey arasında oluşturulan yarı geçirgen membran gibi), elektrotta birikmenin oluşumu için belirli pH değerlerinin değişmesi [123] .

Sarkar ve arkadaşlarının öne sürdüğü mekanizmada yukarıda da tanımlandığı gibi pozitif bir partikül ve etrafındaki katman ile birlikte katoda doğru ilerlemektedir. Bu esnada partikülü etrafındaki çift tabaka bozunuma uğrayarak ön tarafta daha ince arka tarafta daha geniş olan bir şekil alır. Çift tabakanın böyle bir geometrik şekil almasının nedeni sıvı ortamın mekaniğinden ve uygulanan elektrik alan kaynaklanır. Bu etki ile şekli değişen çift tabakanın şekli elipse benzer partikül etrafındaki zıt iyonlar (negatif) arka kısımda daha yoğunlaşırlar ve elektrot tarafından daha düşük çekim etkisinde kalırlar. Çift tabakanın bu şekilde yapısının bozulması tabakanın kalınlığını düşürür; böylece birbirine yaklaşan ince çift tabakalı partiküller birbiri ile van der Waals kuvvetlerin etkisiyle etkileşime girerek ve pıhtılaşırlar. Şekil 2.21'de EKB prosesi sırasında oluşan çift tabaka bozunması ve pıhtılaşma gösterilmiştir.

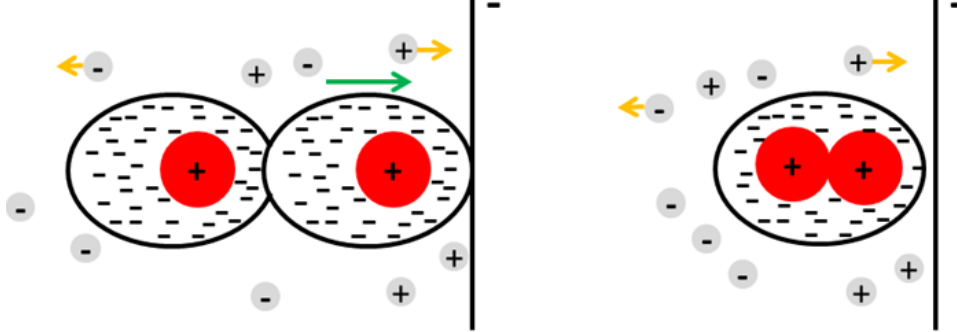
Elektro kinetik etki ile liyosfer bozunumu



Liyosferin bölgesel olarak incelmesi



Pıhtılaşma



Şekil 2.21 EKB prosesi sırasında gerçekleşen elektriksel çift tabaka bozunumu ve liyosfer incelmesi mekanizması [122]

2.6.2 Elektrokinetik Biriktirmeyi Etkileyen Faktörler

EKB prosesi süspansiyon içerisindeki yüklü partiküllerin uygulanan elektrik alan etkisi ile hedef elektrot üzerine birikme işlemidir. Partiküllerin birikimini yani prosesi etkileyen bir takım faktörler vardır. Bu faktörler literatürde EKB prosesi için hazırlanan süspansiyona bağlı faktörler ve prosesin şartlarına bağlı faktörler olarak tanımlanmıştır.

2.6.2.1 Süspansiyona Bağlı Parametreler

EKB prosesinde uygun bir sıvı içerisinde ilave edilen partiküllerle oluşturulan süspansiyonlar kullanıldığı için partiküllerin fiziksel ve kimyasal özellikleri ve kullanılan sıvının özellikleri, kaplama için kullanılan tozların yüzey özellikleri ve süspansiyonu kararlı hale getirebilmek amacıyla ilave edilen elektrolit (yada surfaktant) özellikleri kaplama prosesini etkileyen unsurlardır.

Partikül boyut ve morfolojisi kaplama prosesinde süspansiyonun kararlılığı ve kaplama prosesi sırasında partikülün hareketi ile ilgili önemli bir özelliktir. EKB mekanizmasının tanımlanmasında partiküllerin şekli matematiksel hesaplamalarda ideal şekil olan küre olarak tanımlanmıştır. Herhangi bir sıvı içerisinde bir partikülün çökme hızı partikülün çapının karesi ile doğru orantılı olarak tanımlanmıştır. Bu nedenle partikül boyutunun küçük olması çökme hızının daha yavaş olacağını göstermektedir. Bu nedenle EKB uygulamalarında kullanılan partiküllerin boyutları birkaç mikron yada daha küçük nano boyutlu partiküller kullanılmaktadır. Partiküller yer çekiminin etkisi ile süspansiyon içerisinde çökeceği için iri partiküllerin kullanması kaplama tabakasının homojen elde edilmesi zorlaştırmaktadır. EKB prosesinde ideal olan durum partiküle etkiyen elektro kinetik etkinin partiküle etkiyen yer çekimi etkisinden daha büyük olması gerekmektedir. Bu durum büyük partiküller için zorluk teşkil etmektedir. Eğer büyük partiküllerden oluşan bir kaplama prosesi gerçekleştirilecekse partikül yüzey yükleri elektrolitler kullanılarak dahada artırılmalı böylece yerçekimi etkisini geçecek bir elektro kinetik etki oluşabilsin. Öte yandan partikülün boyutunun küçülmesi yüzey alanını artırdığı için van der Waals kuvvetlerinin etkisi ile topaklaşma (aglomerasyon) eğilimini artırmaktadır. Eğer partiküller iyi bir şekilde disperse edilmez ise mevcut aglomeratlar her ne kadar nano partiküllerden oluşsa da çökmesi hızlı olacaktır. Bu nedenle düzgün yüzey özelliklerine ve ideal yoğunluğa sahip kaplama elde edebilmek için partiküller iyi bir şekilde disperse edilmesi gerekmektedir.

Partikülün şekli gerek çökme gerek EKB prosesindeki taşınım hareketi için önemlidir. Partiküller yukarıda da bahsedildiği gibi EKB mekanizmasının modellenmesinde küre olarak tanımlanmışlardır. Fakat partiküller karmaşık şekle sahip olabilmektedirler bu nedenle partikülün şekline bağlı olarak sıvı ile sürtünmesi değişim gösterdiği için

birikim gerçekteşecek elektrotta doğru hareket hızı da değişim gösterir. EKB prosesinde kaplama tabakasının paketlenmesi partikül morfolojisi ile değişkenlik gösterebilmektedir. Birikim esnasında partiküller birbirleri üzerine binerek nötralize olur ve paketlenir. İdeal bir kaplama tabakası elde etmek için partiküllerin adeta bir tuğla duvar oluşturacak şekilde elektrot üzerinde birikmesi gerekmektedir. Bu nedenle partiküllerin şekli elde edilecek kaplama tabakasının özelliklerine etki etmektedir. Ayrıca EKB prosesi ıslak bir kaplama prosesi olduğu için kuruma sırasında muhtemel oluşacak çatlaklar partiküllerin iyi bir şekilde paketlenmesi ile azaltılabilir. Çatlak oluşumunu azaltmak için küçük boyutlu partiküllerin kullanılması avantaj oluşturmaktadır. Bunun nedeni kuruma sırasında kaplama tabakasını oluşturan partiküllerin kaba partiküllere göre daha iyi paketlenmesi ve gözenek miktarının az olmasıdır.

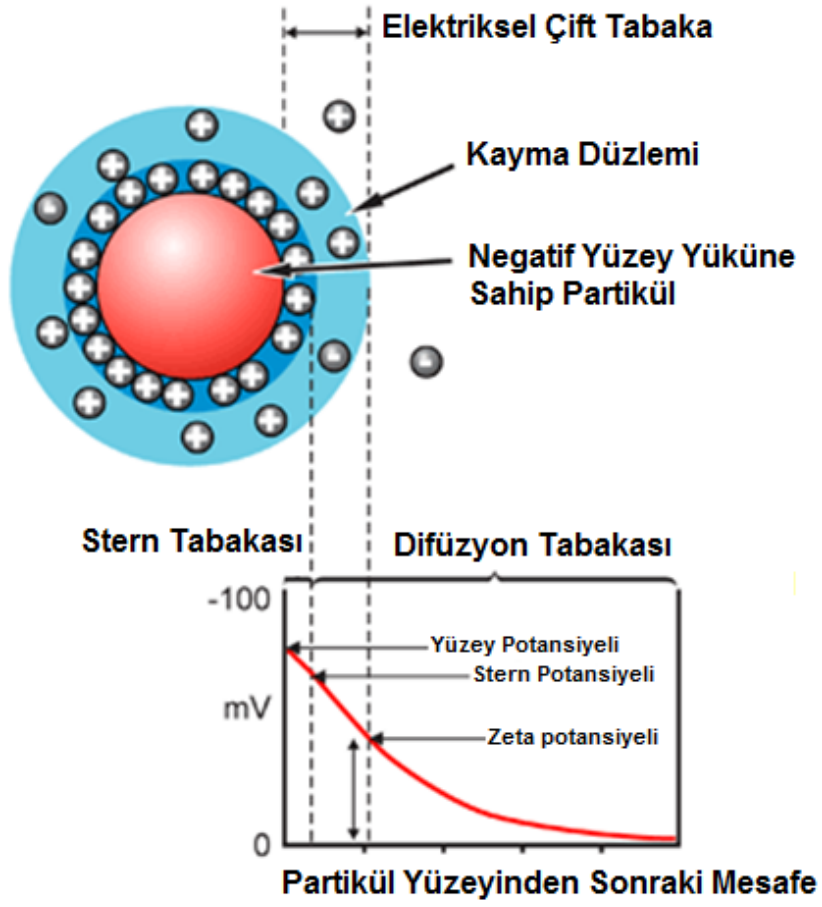
Süspansiyon oluşturmak için kullanılan sıvı partikül ile etkileşime girmektedir. Partiküller sıvı içerisinde dağıtıldıkları için kullanılan sıvının dielektrik sabiti partiküllerin dağılmasında etkilidir. Dielektrik sabiti düşük olan sıvılarda partiküllerin dispersiyonu yeteri düzeyde olmaz. Yüksek dielektrik sabitine sahip sıvılarda ise yüksek iyonik yoğunlaşma nedeni ile partikül etrafında oluşan çift tabakanın boyutunun küçük olmasına neden olur. Çift tabakanın küçük olması nedeni ile elektro kinetik taşınım daha az gerçekteşmektedir. EKB prosesi için sıvıların dielektrik sabiti 12-25 değerleri arasında olması yeterlidir [121], [122], [123].

Süspansiyonu oluşturan sıvının ve partiküllerin birbirleri ile etkileşime girdiği yukarıda belirtilmişti. Sıvı içerisindeki partikülün etrafında oluşan çift tabaka partikülün sıvı içerisindeki kararlılığı ile ilgilidir. Partikül etrafındaki çift tabaka partikülün elektrostatik olarak yüklenmesi ile ilgilidir ve bu yük zeta potansiyeli olarak tanımlanmaktadır.

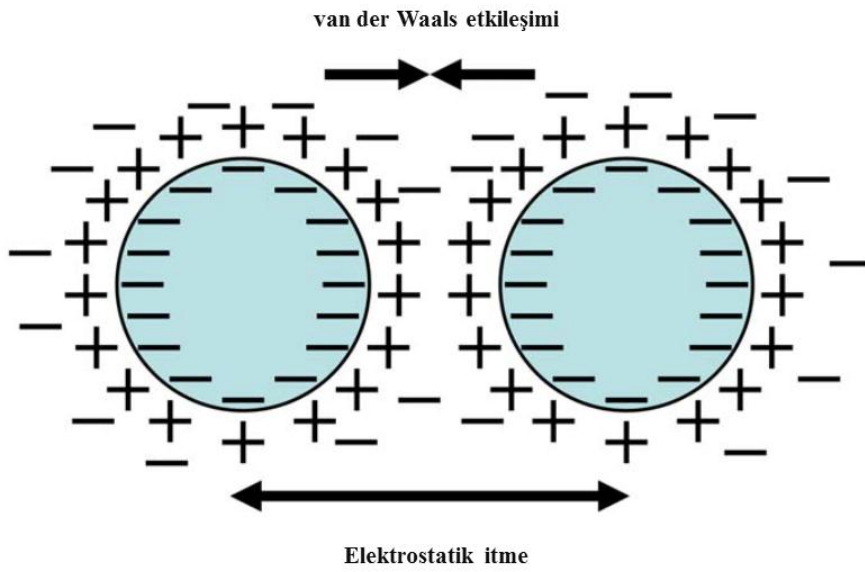
Çizelge 2.14 Solventlerin fiziksel özellikleri [123]

Solventler	Viskozite (cP) = 10^{-3} N.s.m ⁻²	Dielektrik Sabiti
Metanol	0.557	32.63
Etanol	1,0885	24.55
n-Propanol	1.9365	20.33
Izo-propanol	2,0439	19.92
n-Butanol	2.5875	17.51
Etilen glikol	16.265	37,7
Aseton	0,3087	20,7
Asetilaseton	1.09	25,7

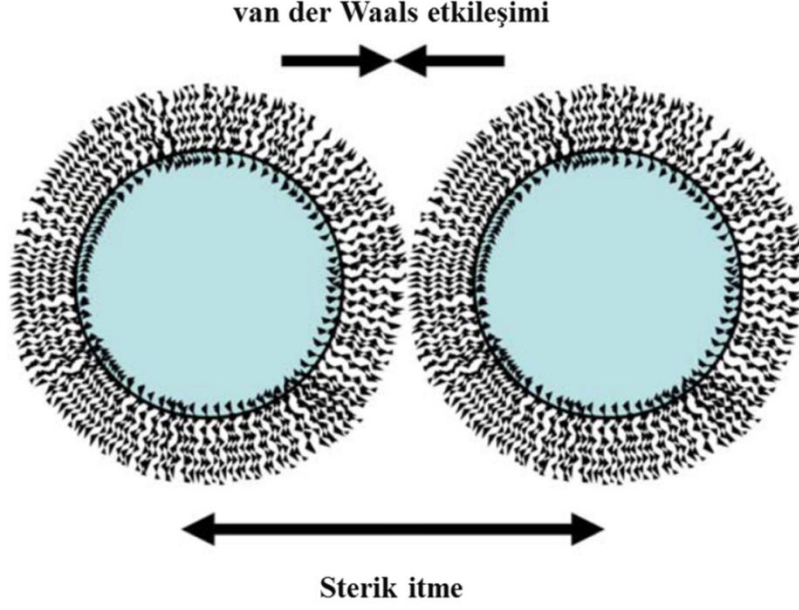
Zeta potansiyeli pozitif (+) yada negatif (-) olarak mV cinsinden ifade edilen bir değerdir. Zeta potansiyeli EKB prosesi için önemli bir parametredir ve süspansiyonun kararlılığı ile ilgilidir. Partikülün hangi elektrotta birikeceğini ve partiküllerin proses sırasında elektrokinetik hareketliliği hakkında bilgi verir. Potansiyelin yüksek olması kaplama prosesi sırasında daha fazla birikim olacağını göstergesidir. Zeta potansiyelini değiştirmek amacı ile çeşitli ilaveler kullanılmaktadır. Bunlar özel olarak üretilmiş tuzlar ve polielektrotlardır. İlave edilen katkı maddeleri farklı mekanizmalarla harekete geçerler ve partikülün yüzeyinde yüklenme ile birlikte elektrostatik yada sterik itmeyi sağlayarak süspansiyonu kararlı hale getirirler.



Şekil 2.22 Partikül yüzeyinde oluşan çift tabaka ve Zeta potansiyelinin şematik gösterimi [137]



Şekil 2.23 Süspansiyon içerisindeki partiküllerin elektrostatik stabilizasyonu [117]



Şekil 2.24 Süspansiyon içerisindeki partiküllerin sterik stabilizasyonu [117]

2.6.2.2 EKB Prosesine Bağlı Parametreler

EKB prosesinde biriken malzemenin miktarı ve özelliklerini etkileyen diğer parametreler ise prosese bağlı olan parametrelerdir. Biriktirme süresi, uygulama voltajı, süspansiyon konsantrasyonu gibi proses değişkenleri kaplama tabakasının özelliklerini etkileyen parametrelerdir.

EKB prosesinde zamana bağlı olarak kaplama tabakasının ağırlığı, dolayısı ile kaplama tabakasının kalınlığı değişmektedir. Kaplama prosesinde biriken malzeme miktarı başlangıçtan kısa bir süreye kadar lineere yakın bir seyir izleyerek artış gösterir daha sonra bu artış gittikçe azalan bir seyir izleyerek neredeyse değişmez hale gelir. Bunun nedeni süspansiyonun konsantrasyonunun zamanla azalması ve elektrot üzerinde biriken tabakanın elektrik alan şiddetini düşürmesidir. Süspansiyon içerisindeki partikül konsantrasyonu kaplamanın başlangıcından itibaren elektrot üzerinde birikime bağlı olarak düşüş göstermektedir. Bu nedenle kaplama miktarının artış hızı zamanla azalır. Seramik malzemeler bağ yapıları nedeni ile yalıtkan malzemeler oldukları için iletken elektrot üzerinde biriken tabaka yalıtandır ve zamanla kaplama tabakası arttıkça elektrik alan şiddetini düşüren bir etki oluşturur bu da kaplamanın artış hızını sınırlandırır.

Kaplama prosesi için uygulanan voltaj birikim miktarını ve elde edilen kaplama tabakasının kalitesini etkilemektedir. Uygulama voltajı yüksek olduğunda elektrot üzerinde daha fazla birikim olur fakat kaplama tabakası özellikleri açısından istenilmeyen bir yapıda olabilir. Bu nedenle uygun elektrik alan değeri 25-100 V/cm olarak belirtilmiştir [138]. Kaplama prosesi sırasında partiküller yüksek hızlarda elektrotta doğru hareket ederler ise birikim tabakasının morfolojik özellikleri kötü olabilmektedir. Uygulama voltajı yüksek olursa partiküller hızlı bir şekilde elektrodta doğru hareket ederler ve gözenekli yapıda paketlenmeye neden olurlar. Bunun nedeni partiküllerin en uygun pozisyonu bulabilecek kadar zamana sahip olmamalarıdır. Elektrot yada biriken malzeme üzerine gelen partikülün üzerine yada etrafına kısa bir süre sonra diğer partiküller gelir ve birbirlerinin en uygun pozisyonu bulmasına engel olurlar.

2.6.3 Elektrokinetik Biriktirmenin Modellenmesi

EKB prosesini daha uygulanabilir hale getirmek için EKB de oluşan kinetik olaylar hakkında iyi bir bilgiye sahip olunması gereklidir. Bu bilgiler sırasıyla kaplama miktarın kontrolü ve mikro yapıda uygun esnekliğin elde edilmesidir. Sistemden geçen yük miktarı ile oluşan kaplama kütlesi ve EKB ürünleri arasında doğrusal bir ilişki vardır. Biriken miktar süspansiyonun konsantrasyonu, kaplama süresi kaplama yüzey alanı ve uygulanan elektrik alana bağlı olduğu öne sürülmektedir. EKB, sabit veya değişen konsantrasyonlarda sabit akım veya sabit potansiyel ve kaplama süresi tarafından etkilenir. Aşağıda farklı sabit değerlerin, akım, potansiyel, konsantrasyon gibi zamana bağlı oluşturdukları kaplama kütlesi grafikte incelenmiştir.

Her ne kadar EKB mekanizması tanımlanmaya çalışılsa da bu mekanizma hala tam olarak tanımlanamamıştır. EKB yönteminin mekanizması farklı çalışmalarda incelenmiş ve farklı modeller ile tanımlanmıştır. Yapılan çalışmalar da sisteme etki eden etkenlerin ne oranda etki ettiği hesaplanmaya çalışılmıştır. Bu konuda yapılan üç çalışma oldukça önemlidir. Bunlar; Hirata, Zhang ve Susman-Ward'ın çalışmasıdır. Bunlardan önce bu modellerin alt yapısını oluşturmuş olan Hamaker ve Henry kanunlarından bahsetmek faydalı olacaktır.

EKB uygulamalarında akım yüklü partiküller veya serbest iyonlar tarafından taşınır. Bu yüzden kaplanan miktar yalnızca akıma bağlı değildir. Kaplanmış, birikmiş partiküller daha sonraki kaplamaları birikmeleri kısıtlarlar [139]

İlk olarak biriken tanelerin değişkenlerle olan ilişkisi Hamaker ve Augustinik tarafından incelenmiş ve Hamaker Kanunu olarak aşağıdaki eşitlik ile ifade edilmiştir:

$$\omega = \int_{t_1}^{t_2} f \mu \frac{V_{app}}{L} AC dt \quad (2.4)$$

ω : biriken kütle,

V_{app} : uygulanan voltaj,

μ : partiküllerin elektro kinetik hareket kabiliyeti,

L: elektrotlar arası mesafe,

A: elektrot alanı

C: süspansiyon içerisindeki partikül konsantrasyonu,

f: hamaker faktörü

Hamaker faktörü olup deneysel bir veridir. Genelde bu değer 0 ile 1 arasında olur. Ciou ve arkadaşlarının çalışmasında bu değer 0.45 olarak hesaplanmıştır.

Hamaker' in çalışmasının yanı sıra bu konuda Ishihara, Chen ve Liu' nun da ortak bir çalışması vardır. Çalışmalarında süspansiyon içerisindeki partiküllerin küresel formda olduğunu varsaymışlardır. Süspansiyon içerisindeki partiküllerin hareket kabiliyeti Henry eşitliği ile hesaplanabilir

$$w = f \frac{2}{3} C \epsilon_0 \epsilon_r \zeta \left(\frac{1}{\eta} \right) \left(\frac{V_{app}}{L} \right) t \quad (2.5)$$

C: süspansiyon içerisindeki partikül konsantrasyonu,

ϵ_0 : Boşluğun dielektrik sabiti,

ϵ_r : sıvının dielektrik sabiti,

ζ : zeta potansiyeli,

η : süspansiyonun viskozitesi

V_{app} : uygulama voltajı

L: elektrotlar arası mesafe,

t: zaman

Uygulanan elektrik alan süspansiyon içerisindeki koloidal partikülün hareketini etkiler. Kaplama tabakalarında oluşan kalınlık artışı uygulanan voltaja etki eder buda dolayısıyla uygulanan elektrik alanı değiştirir. Gerçekte uygulanan elektrik alan kaplama tabakasına bağlı olarak değişir ve aşağıdaki şekilde düzenlenmelidir.

$$V_{real} = V_{app} \left(1 - \frac{d_{dep}}{d_{dep} + (L - d_{dep}) r_s / r_b} \right) \quad (2.6)$$

Denklem (2.6)'da

V_{real} partikül hareketini etkileyen gerçek elektrik alan,

d_{dep} ; biriken kütlenin kalınlığı,

r_s : süspansiyonun direnci

r_b : kaplama tabakasının direnci

Bunların etkisinde Henry eşitliği yenilenirse aşağıdaki formu alır.

$$\begin{aligned} w &= f \frac{2}{3} C \varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta \left(\frac{1}{\eta} \right) \left(\frac{V_{app}}{L} \right) t \\ &= f \frac{2}{3} C \varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta \left(\frac{1}{\eta} \right) \left(\frac{V_{app}}{L} \right) t \left(1 - \frac{d_{dep}}{d_{dep} + (L - d_{dep}) r_s / r_b} \right) \end{aligned} \quad (2.7)$$

2.6.3.1 Hirata Kinetik Modeli

Hirata'nın modeli Faraday' in elektroliz kanunu üzerine temellenmiştir. Buna göre elektrolizde biriken (kaplanan) maddenin kütlesi direk olarak toplam yük ile orantılıdır.

Bu modelde kaplama kütlesi zamana bağlı olarak aşağıdaki şekilde hesaplanır.

$$W = \frac{2}{3} C_i \varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta \frac{Et}{\eta L} \quad (2.8)$$

Denklem (2.8)'de

W: birim alana biriken partiküllerin ağırlığı,

C_i: birim hacimdeki partikül kütlesi (konsantrasyon),

ε₀: boşluğun dielektrik sabiti,

ε_r: sıvının dielektrik sabiti,

ζ: yüklü partikülün zeta potansiyeli,

η: süspansiyonun viskozitesi,

E: uygulanan potansiyel fark,

L: iki elektrot arasındaki mesafe,

t: kaplama süresi

Bu modelde yukarıdaki terimlere bağlı olarak kaplanan kütle ile kaplama zamanı arasında lineer bir ilişki olduğunu öngörür. Bu yargı bu modelin gerçek ile ilişkisini sınırlamaktadır. Bunun nedeni kaplama sırasında kaplanan kütleye bağlı olarak süspansiyon içerisindeki katı partikül oranı, konsantrasyon, C_i, azalır sabit kalmaz. Buda kaplama süresine bağlı olarak artan sürelerde azalan kaplanan partikül anlamına gelir. Yani kaplama süresi ile kaplanan partikül arasında parabolik bir ilişki vardır.

2.6.3.2 Susman ve Ward Kinetik Modeli

Bu modelde kaplama miktarının koloidal partikül yoğunluğu ve koloidal partikülün hızıyla orantılı olduğu varsayılır. Koloidal süspansiyon içerisindeki partikül sayısının sınırsız olduğu ve kaplanan partikül miktarı ile kaplanmış alan arasında bir ilişkiden söz edilir. Buna bağlı olarak aşağıdaki formül bu modeli sayısal olarak ifade eder.

$$n = \left[\left(\frac{R_s V}{2 A \sigma} \right)^2 + \left(\frac{R_s V}{A \sigma} \frac{N \mu}{d} V_0 t \right) \right]^{1/2} - \frac{R_s V}{2 A \sigma} \quad (2.9)$$

n: kaplanmış birim alandaki partikül sayısı,

R_s: çözeltilinin veya süspansiyonun elektriksel direnci,

u; partikül hacmi,

σ; kaplanmış tabakanın iletkenliği,

A; kaplanmış tabakanın alanı,

V₀; başlangıç voltajı.

Denklem (2.9) göz önüne alındığında zamana bağlı olarak birim alana kaplanan partikül miktarı diğer değişkenler sabit iken yalnızca kaplanmış filmin iletkenliğine, σ , bağlıdır. Zamanla σ azalırken kaplama kalınlığı artacaktır [140].

Gerçekte katı partikül konsantrasyonu zamanla azaldıkça çözeltinin, süspansiyonun, elektriksel direncide azalır. Seramik partikülleri azalması R_s 'nin azalmasına neden olur. Denklem (2.9) göz önüne alındığı zaman eğer R_s miktarındaki azalma dahil edilmezse birim alana kaplanan partiküller gerçekte olduğundan çok daha fazla hesaplanacaktır. Buda bu formülün gerçekten uzaklaştığını göstermektedir. Çünkü gerçekte R_s değeri kaplama ile içerisindeki katı seramik miktarındaki azalmaya bağlı olarak azalma gösterir. Yüksek voltaj uygulamalarında çözeltiden partikülün ayrılması daha hızlı olacağından bu göz ardı edilen R_s oranındaki azalış daha fazla belli olacaktır.

2.6.3.3 Zhang Kinetik Modeli

Bu model önceki 2 modele göre daha gerçeğe yakındır bunun nedeni sistemde zamana bağlı olarak değişen değişkenleri sabit olarak almaz. Bu modelde Hirata'nın modelinde göz ardı edilen konsantrasyonun değişimi hesaplanarak çözüm yapılmıştır. Bu da bu modeli diğerlerine göre geçişe daha yakın kılmaktadır.

Diğer modeller sabit hacim ve sabit konsantrasyon değerlerinde hesaplamalar yaparken bu model elektrot üzerinde depolanan katı partiküllerin süspansiyondan ayrılan kütleinin miktarına ve hızına eşit olduğunu varsayar.

$$w = w_0(1 - e^{-kt}) \quad k = \frac{A \varepsilon_r \zeta}{V 4 \pi \eta} (E - \Delta E) \quad (2.10)$$

w: elektrot üzerinde biriken partikül kütlesi,

w_0 : başlangıçta hazırlanan süspansiyon içerisindeki katı partikül kütlesi,

A: iletken olan alan,

V: süspansiyon hacmi,

η : sıvı oranın viskozitesi,

ε_r : süspansiyonun dielektrik sabiti,

ζ : süspansiyon içerisindeki yüklü partikülün zeta potansiyeli,

E: uygulanan voltaj,

ΔE : uygulanan voltajdaki kaplanan tabakaya bağlı olan değişim [141].

Diğer modellerin sabit hacim ve sabit konsantrasyon varsayımlarına göre bu model gerçek EKB uygulamalarına daha yakın ve uygulanabilirdir.

2.7 EKB Yöntemi ile HA/KNT Kompozit Kaplama Üretimi

Metalik protez alaşımlarının implant edildiği ortama daha iyi uyum sağlayabilmesi için yüzeyleri biyoaktif bir tabaka ile kaplanmaktadır. HA matris içerisine çeşitli takviye bileşenleri ilave edilerek kaplama tabakasının özellikleri artırılmaya çalışılmaktadır. KNT'ler de üstün mekanik özelliklerinin yanında biyolojik olarak da uyumlu olmaları nedeni ile biyomedikal uygulamalarda takviye malzemesi olarak kullanılabilirliği birçok araştırmaya konu olmuştur. HA ve KNT kombinasyonu ile birçok araştırmacı üstün mekanik özellikler gösteren kaplama tabakaları üretilmişlerdir. [142-146]. KNT'lerin HA ile yüksek mekanik özelliklerde nano kompozit yapı oluşturabilmesi için yüzeyleri fonksiyonalize edilerek matris içerisinde homojen dağılması ve KNT ve HA arasında ideal bir ara yüzey oluşumu sağlanır. Metalik alaşımlar üzerine KNT takviyeli HA kaplama tabakası üretimi için EKB yöntemi kullanılarak yapılan ilk kaplam çalışması Singh ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Yaptıkları çalışmada Sol-Jel yöntemi ile ürettikleri nano HA tozlarını ÇDKNT ile karıştırarak Ti-6Al-4V üzerine EKB yöntemi ile kaplamışlardır.

Çizelge 2.15 Metalik protez alaşımları üzerine EKB yöntemi ile HA/KNT kaplam tabakasının üretilmesi ile ilgili yapılan çalışmalar

Araştırmacı	Yıl	HA Özellikleri	% KNT Oranı	KNT Yüzeysel Modifikasyon Yöntemi	Karıştırma Yöntemi	Kullanılan Metal	Kaplama Şartları	Kaplama Özellikleri
Singh vd. [143]	2006	Sol-Jel sentezleme 10-70 nm	1	#	Ultrasonik 60 dakika	Ti alaşım tel (1mm çapında)	pH = ~3.5 20 V 1-3 dk	1 dakikada 10 µm kalınlık
Kaya [144]	2008	Sol-Jel sentezleme 20 nm	0.5, 1, 2	Asidik yöntem	Ultrasonik 3 saat	Ti-6Al-4V	20 V 50-60 saniye	25-40 µm kalınlık E:178 GPa H:36.44 GPa
Kaya vd.[147]	2008	Sol-Jel sentezleme 60 nm	0.5, 2	Asidik yöntem	Ultrasonik 3 saat	Ti-6Al-4V	20 V 4 dakika	25 µm kalınlık Bağlanma mukavemeti 1.6-2.8 MPa
Lin vd. [145]	2008	Hidrotermal sentezleme 30-50 nm	20, 30	Nitrik asit ile 4.5 saat reflux	Ultrasonik 3 saat	Saf Ti	Etanol pH=4-5 30 V 50 saniye	10 µm kalınlık Bağlanma mukavemeti 34,94 -35,44 MPa
Kwok vd. [148]	2009	Ticari 12-20 nm	20	#	Ultrasonik 30 dakika	Ti-6Al-4V	200 V 30 dakika	10 µm kalınlık H:1432 MPa Bağlanma mukavemeti 10.6 MPa
Bai vd. [149]	2010	Kimyasal çöktürme sonrası hidrotermal	#	Nitrik asit ile 30 dakika	Sentezle birlikte karıştırma	Ti	10, 20, 40 V 0.5-8 dakika	10, 18, 34 µm kalınlık

BÖLÜM 3

DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu bölümde nano HA tozlarının üretimi, KNT'lerin yüzeylerini fonksiyonelleştirmek için kullanılan yöntemler, nano HA tozlarının KNT'ler ile karıştırılması, üretilen tozlar ve karışımlara ait karakterizasyon çalışmaları, üretilen tozlar ve karışımların elektrokinetik biriktirme tekniği kullanılarak metalik malzemeler üzerinde biriktirilmesi ve elde edilen kaplanmış malzemelerin karakterizasyonunu içermektedir.

3.1 Nano Boyutlu Hidroksiapatit Tozların Sentezi

Nano boyutlu HA tozlarının sentezlemede iki farklı yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemler sırası ile yaş kimyasal çöktürme ve hidrotermal toz üretim teknikleridir. Yaş kimyasal çöktürme tekniğinde sentezleme için 3 ayrı yöntem kullanılmıştır, hidrotermal proses ile elde aynı başlangıç malzemeleri kullanılarak elde edilen tozlar birbirleri ile kıyaslanmıştır.

Çizelge 3.1 HA sentezi için kullanılan başlangıç malzemeleri ve sentezleme yöntemine bağlı olarak ürünlerin adlandırılması

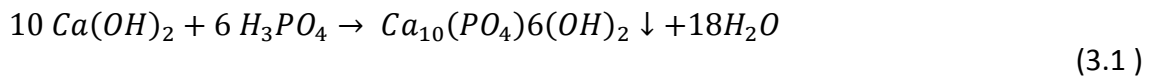
Yöntem Başlangıç Malzemeleri	Yaş Kimyasal Yöntem	Hidrotermal Yöntem
$\text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$	HA-1	HHA-1
$\text{Ca(CH}_3\text{COO)}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$	HA-2	HHA-2
$\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	HA-3	HHA-3

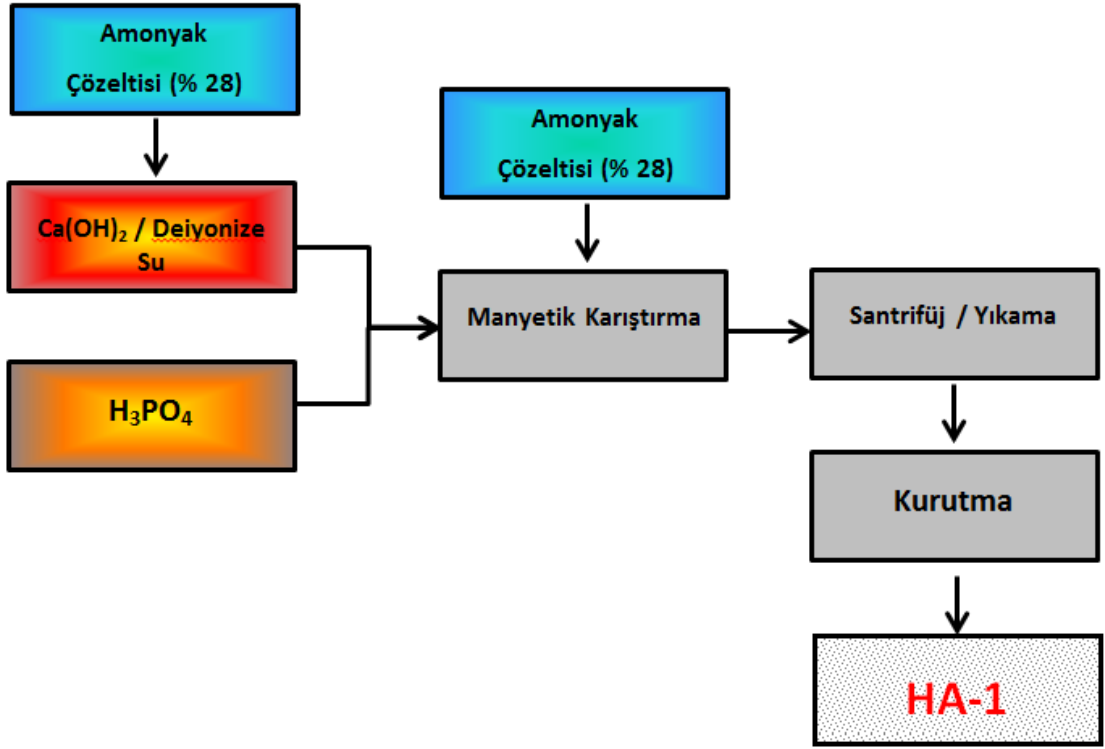
3.1.1 Yaş Çöktürme Yöntemleri ile HA Nano Toz Üretimi

Bu yöntemle üretimde iki farklı başlangıç malzemesi uygun bir çözücü ortamda çözülerek elde edilen sıvıların uygun oranlarda birbirine karıştırılması neticesinde tozlar elde edilmiştir. Aşağıdaki bölümlerde tozların genel elde edilme tekniğine ait akış şeması verilmiştir. Bu yöntem ile her birinde değişik başlangıç malzemeleri kullanılarak üç adet farklı karakteristik özelliklere sahip tozlar üretilmiştir.

3.1.1.1 HA-1 Kodlu HA Tozlarının Sentezi

HA-1 kodlu nano HA tozunun üretiminde başlangıç malzemesi olarak kalsiyum hidroksit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (Merck, Almanya) ve fosforik asit (H_3PO_4) (Merck, Almanya) kullanılmıştır. Ca/P oranı 1.67 olacak şekilde başlangıç malzemelerinin miktarı hesaplanmıştır. 10 g kalsiyum hidroksit 500 ml deiyonize suda manyetik karıştırıcıda karıştırılarak çözülmüştür. Kalsiyum çözeltisinin pH değeri amonyak çözeltisi (% 28 lik Merck, Almanya) ilavesi ile 10'a yükseltilmiştir. Kalsiyum hidroksit manyetik karıştırıcıda karıştırılırken, 9.338 g sıvı fosforik asit damla damla çözelti içerisine ilave edilmiştir. Hazırlanan karışımın pH değeri amonyak çözeltisi ilave edilerek 10 olması sağlanmıştır. Elde edilen çökelti 1 gün bekletildikten sonra santrifüjde çökeltme ve yıkama işlemi deiyonize su kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen tozlar etüvde 105°C de 24 saat süresince kurutularak HA sentezlemesi gerçekleştirilmiştir. Senteze ilişkin reaksiyon aşağıda gösterilmiştir.



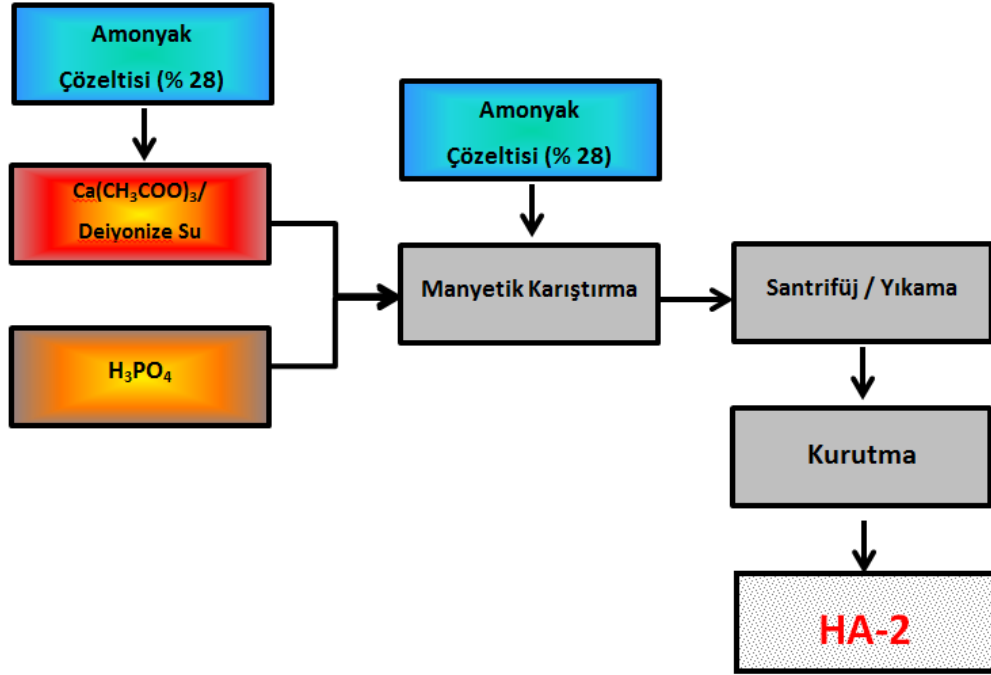
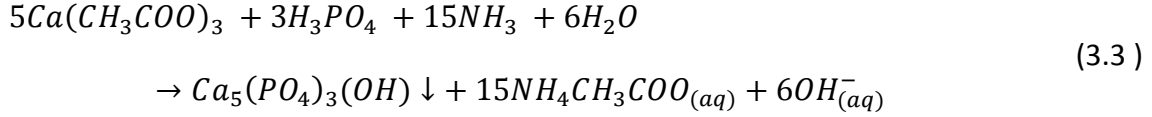


Şekil 3.1 HA-1 kodlu nano HA toz sentezinin akış şeması

3.1.1.2 HA-2 Kodlu HA Tozlarının Sentezi

HA-2 kodlu nano HA tozunun üretiminde başlangıç malzemesi olarak kalsiyum asetat ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) (Merck, Almanya) ve fosforik asit (H_3PO_4) (Merck, Almanya) kullanılmıştır. 20 g kalsiyum asetat 300 ml deiyonize su içerisinde manyetik karıştırıcı yardımı ile çözülmüştür. Hazırlanan çözeltinin pH değeri yaklaşık 8.5 olarak ölçülmüştür, daha sonra karışımın pH değeri amonyak çözeltisi (% 28 lik Merck, Almanya) ilave edilerek 10 olması sağlanmıştır. 8.812 g sıvı fosforik asit damla damla çözelti içerisine ilave edildi çözeltinin pH değeri amonyak çözeltisi ilave edilerek 10 değerine yükseltilmiştir.

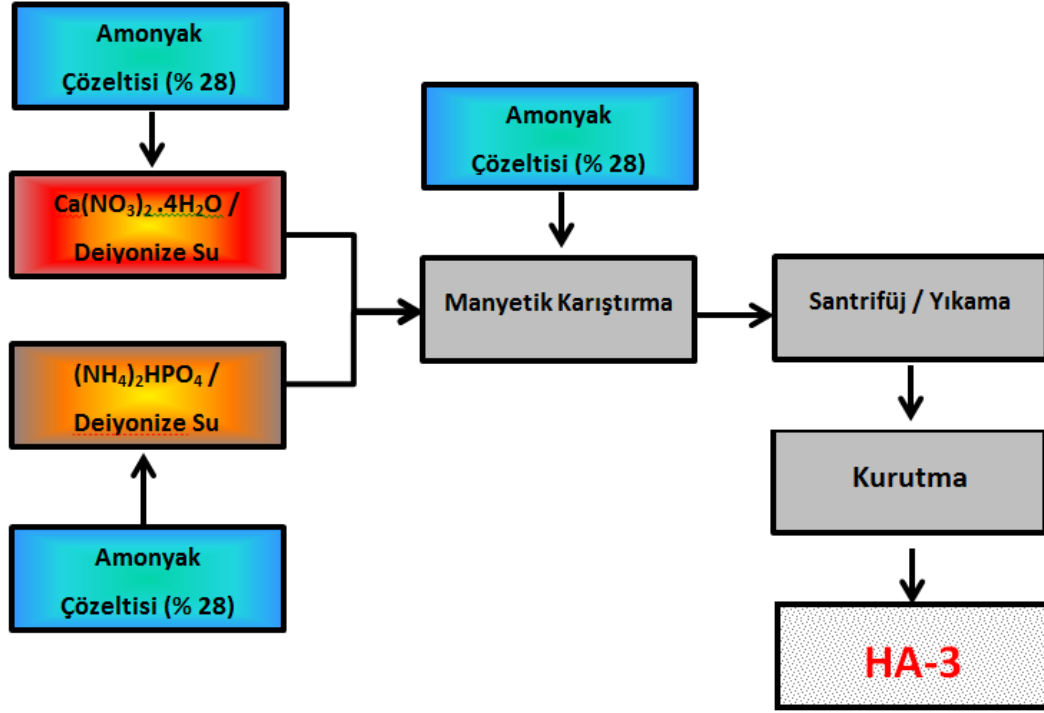
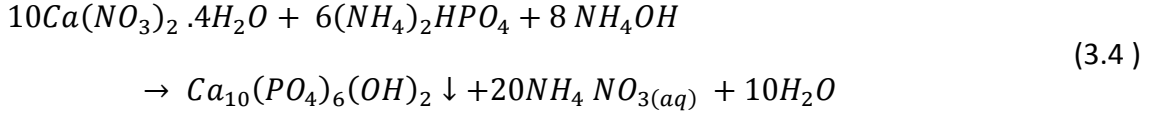
Elde edilen çökelti 1 gün bekletildikten sonra santrifüjde çökeltme ve yıkama işlemi deiyonize su kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen tozlar etüvde 105°C de 24 saat süresince kurutularak HA sentezlemesi gerçekleştirilmiştir. Senteze ilişkin reaksiyon aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 3.2 HA-2 kodlu nano HA toz sentezinin akış şeması

3.1.1.3 HA-3 Kodlu HA Tozlarının Sentezi

HA-3 kodlu nano HA tozunun üretiminde başlangıç malzemesi olarak kalsiyum nitrat ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) (Merck, Almanya) ve amonyum hidrojen fosfat ($(NH_4)_2HPO_4$) (Merck, Almanya) kullanılmıştır. 47.22 g kalsiyum 200 ml deiyonize su içerisinde manyetik karıştırıcı yardımı ile çözülmüştür. Hazırlanan çözelti içerisinde amonyak çözeltisi (% 28 lik Merck, Almanya) ilave edilerek pH 10 değerine yükseltilmiştir. 15.84 g amonyum hidrojen fosfat 300 ml deiyonize su içerisinde çözülmüştür. Karışım içerisinde amonyak çözeltisi (% 28 lik Merck, Almanya) ilave edilerek pH 10 değerine yükseltilmiştir. Kalsiyum nitrat çözeltisi içerisinde Amonyum hidrojen fosfat çözeltisi damla damla ilave edilerek manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Elde edilen çökelti 1 gün bekletildikten sonra santrifüjde çökeltme ve yıkama işlemi deiyonize su kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen tozlar etüvde $105^\circ C$ de 24 saat süresince kurutularak HA sentezlemesi gerçekleştirilmiştir. Senteze ilişkin reaksiyon aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 3.3 HA-3 kodlu nano HA toz sentezinin akış şeması

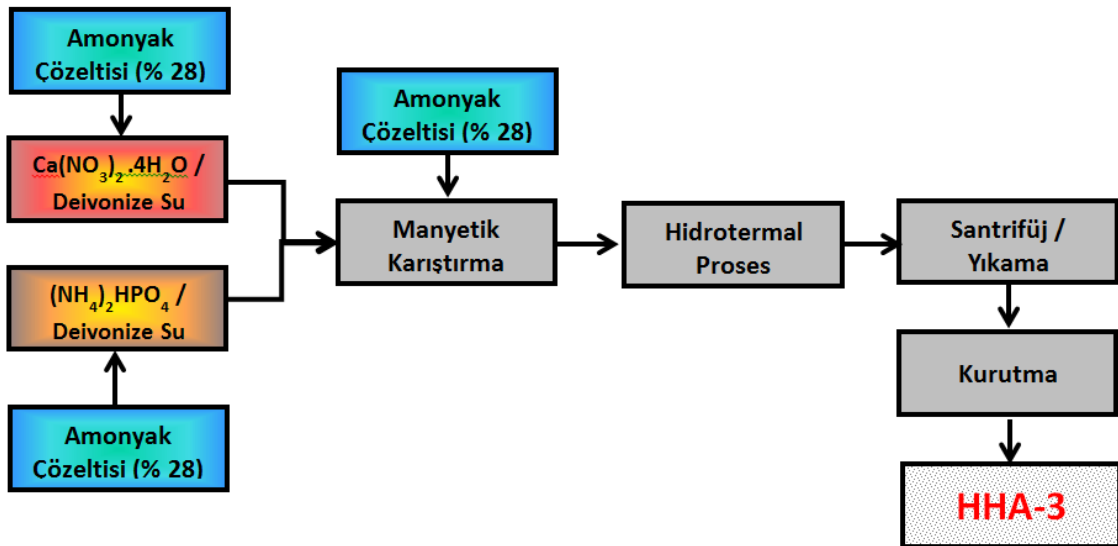
3.1.1.4 Hidrotermal Yöntem ile HA Nano Toz Üretimi

Bu tez çalışmasında hidrotermal proses yaş kimyasal çöktürme teknikleri ile elde edilen HA çökeltilerin reaksiyon sonrasında ikinci bir basamak olarak kullanılarak daha üstün morfolojik özelliklerde nano tozlar elde etmek amacı ile kullanılmıştır. Elde edilen tozlar birbirleri ile karşılaştırılarak en iyi özelliğe sahip HA tozları belirlenmeye çalışılmıştır. Yaş kimyasal yöntem ile elde edilen HA-1, HA-2 ve HA-3 çökeltileri sırası ile Berghof firmasının üretmiş olduğu BR300 kodlu reaktör içerisine konulmuştur. Reaktör içerisinde 300 ml teflon hücre bulunan dışı paslanmaz çelik olan bir yapıya sahiptir. Reaktörün içerisine hazırlanan çökeltiler toplam hacmin % 85'ini geçmeyecek şekilde konulmuştur. Hidrotermal sentezleme için proses koşulları 200 °C ve 2 saat olarak uygulanmıştır. Hidrotermal proses sonrasında elde edilen HA tozları santrifüj yardımı ile çöktürme ve yıkama işlemine tabi tutulmuştur, bu işlem birkaç kez deiyonize su

kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen tozlar etüvde 105°C de 24 saat süresince kurutularak HA sentezlemesi gerçekleştirilmiştir. Senteze ilişkin reaksiyon aşağıda gösterilmiştir.



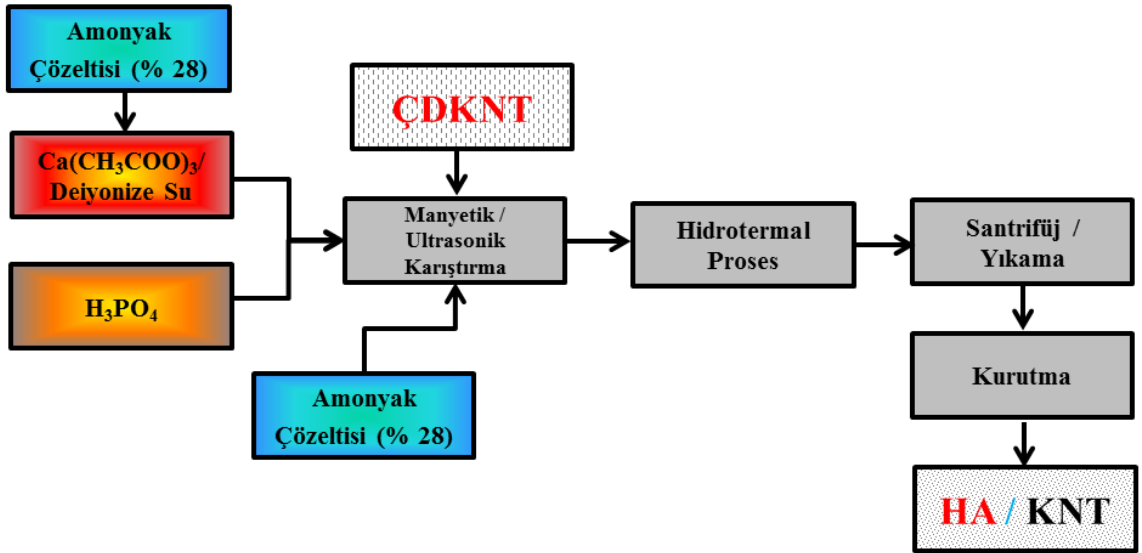
Şekil 3.4 Hidrotermal proses ile HA üretiminde kullanılan reaktörün resmi



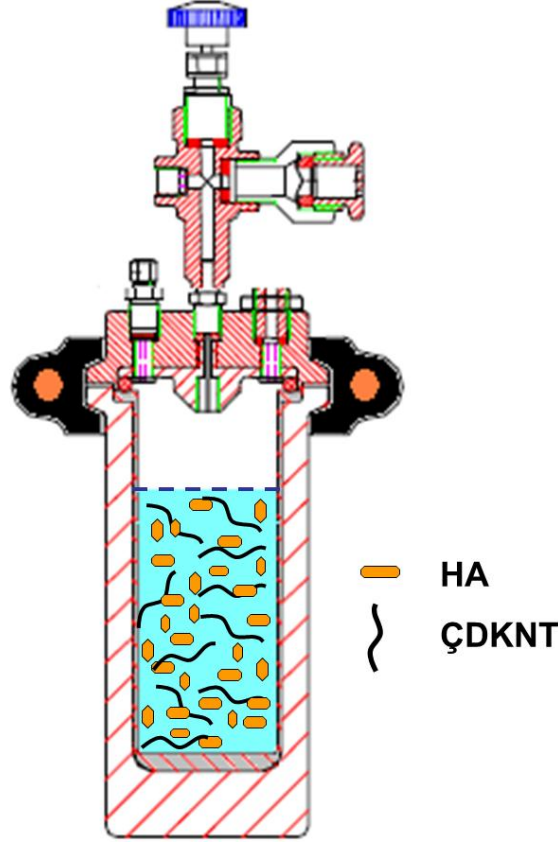
Şekil 3.5 HHA-3 kodlu nano HA toz sentezinin akış şeması

3.2 Hidroksiapatit Tozları ile Karbon Nanotüplerin Karıştırılması

HA ve KNT'den oluşan kompozit toz karışımını elde etmek için hidrotermal proses kullanılmıştır. Bu çalışmada kullanılan KNT'ler çapları 10-30 nm, boyu 30 mikrona kadar, yüzey alanı 40-300 m²/g olan ÇDKNT'lerdir (Shenzen Nanotechnologies Co Ltd, Çin). Bölüm 3.1 de sentezleme yöntemi detaylı olarak anlatılan HA tozları içerisine ağırlıkça % 1 oranında KNT ilave edilmiştir. Yaş kimyasal yöntem ile elde edilen HA-1, HA-2 ve HA-3 çöktellerin içerisine manyetik karıştırma aşamasında KNT ler ilave edilmiştir, daha sonra bu karışım 5 dakika süresince ultrasonik karıştırıcıda bekletilmiştir. Bu basamaktan sonra elde edilen HA/KNT karışımı reaktör içerisine konulmuştur. Reaktörün içerisine hazırlanan HA/KNT çözeltisinden oluşan karışımlar toplam reaktör hacminin % 85'ini geçmeyecek şekilde konulmuştur. Hidrotermal sentezleme için proses koşulları 200 °C ve 2 saat olarak uygulanmıştır. Hidrotermal proses sonrasında elde edilen HA/KNT toz karışımı deiyonize su kullanılarak santrifüjde çökteltme ve yıkama işlemine tabi tutulmuştur, bu işlem birkaç kez tekrar edilmiştir. Elde edilen toz karışımı etüvde 105°C de 24 saat süresince kurutulurken HA/KNT karışımları üretilmiştir. Gerçekleştirilen karıştırma prosesine ilişkin akış şeması aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 3.6 HHA-2 kodlu nano HA tozları ile KNT'lerin hidrotermal yöntem ile karıştırılmasını gösteren akış şeması



Şekil 3.7 HA tozları ile ÇDKNT'lerin Hidrotermal reaktör içerisinde karışmasını gösteren şema (Bu çizim Bergof GmbH'nin üretmiş olduğu reaktörlerinden revize edilmiştir)

3.3 Kolloidal Süspansiyon Hazırlanması ve Elektro Kinetik Biriktirme Yöntemi ile Kaplama

Yaş kimyasal yöntemlerle sentezlenen ve hidrotermal proses ile KNT'ler ile karıştırılan HA ve HA/KNT tozlarının metalik altlıklar üzerine kaplanması için EKB yöntemi kullanılmıştır. EKB yönteminin uygulanabilmesi için uygun bir çözücü içerisinde partiküllerin dağıtılması gerekmektedir, bu nedenle kaplama prosesi öncesi karalı süspansiyonların hazırlanması gerekmektedir.

3.3.1 Kolloidal Süspansiyonların Hazırlanması

Elektrokinetik biriktirme yöntemi kullanılarak kaplamaların eldesi için, tez çalışması amacı ile üretilen nano-boyutlu HA ve HA/KNT tozlarının etanol (Merck, Almanya), izoproil alkol (Merck, Almanya) ve n-butanol (Merck, Almanya) çözücüler içerisinde değişik katı içeriği oranlarında dağıtılmıştır. HA ve HA/KNT tozlarının sıvı içerisinde

karalılığını artırmak için triethanolamin (TEA) (Merck, Almanya) kullanılmıştır. TEA miktarı süspansiyoniçerisindeki katı madde miktarının % 0.3'ü kadar kullanılmıştır. Süspansiyonlar şu şekilde hazırlanmışlardır; katı madde miktarları belirlenen tozlar tüp içerisine konulan çözücü içerisine ilave edildilmiştir, daha sonra vorteks karıştırıcı ile 2 dakika karıştırılmıştır, bu işlemden sonra partiküllerin yüzey yükünü ayarlamak için TEA ilave edilmiştir ve tekrar vorteks karıştırıcıda 2 dakika karıştırılmıştır. Bir sonraki aşama ise elde edilen süspansiyon ultrasonik karıştırıcıda 30 dakika karıştırılmıştır.

3.3.2 Elektro Kinetik Biriktirme Yöntemi ile Kaplama

Elektro kinetik biriktirme tekniğiyle kaplama deneylerinde metalik protez malzemesi olarak titanyum alaşımı (Ti-6Al-4V) (Grade 23, Ti6Al4V-Eli low oxygen, ET UK LTD İngiltere) kullanılmıştır. Kaplama denemelerinde elektrik alan oluşturmak amacı ile 316L paslanmaz çelik elektrotlar kullanılmıştır. Kaplama denemeleri için TT Technic 303 DII çift kanallı DC güç kaynağı kullanılmıştır. Ağırlıkça % 2 katı içeren süspansiyonlar kullanılmıştır. Elektrokinetik biriktirme prosesi için elektrotlar arası mesafe 20 mm olarak ayarlanmıştır, kaplama süresi ve uygulama voltajı değişken olarak seçilmiş ve kaplama özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir.



Şekil 3.8 Kaplama çalışmalarında kullanılan DC güç kaynağı

3.4 Karakterizasyon Çalışmaları

3.4.1 X Işınları Difraksiyonu Analizi

X ışınları difraksiyonu analizi sentezlenen tozların faz yapılarının belirlenmesinde kullanılmıştır. HA tozlarının analizinde Rigaku D/MAX 2200 XRD cihazı kullanılmıştır. X ışını kaynağından elde edilen $\text{CuK}\alpha$ monokromatik X-ışını kullanılmıştır ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) ve cihazdan 40kV ve 40 mA şartlarında ölçüm yapılmıştır. HA tozlarının X ışınları analizi için tarama aralığı 0° ile 60° arasında, tarama aralığı 0.02° ve tarama hızı 2 saniye olarak uygulanmıştır. Sentezlenen tozlar yaklaşık ağırlığı 200 mili gram olacak şekilde cam altlık üzerinde bulunan bölmeye yerleştirilmişlerdir daha sonra cam plaka kullanılarak düzgünce yayılarak cam altlık üzerine konumlandırılmışlardır. Cihazın tozlar üzerine gönderdiği X ışınları numune üzerine çarparak kırılması sonucu elde edilen ışınlar yardımı ile tozlara ait veriler elde edilmiştir. Elde edilen datalar cihazın sahip olduğu yazılım vasıtası ile değerlendirilerek içerdiği fazlar tespit edilmiştir.



Şekil 3.9 Karakterizasyon çalışmalarında kullanılan X ışınları kırınım cihazı

3.4.2 FT-IR Analizi

FT-IR (Fourier transform infrared) spektrum analizi sentezlenen tozlardaki fonksiyonel grupların belirlenmesi için kullanılmıştır. Karakterizasyon çalışmalarında Perkin Elmer FT-IR ATR (Attenuated Total Reflectance) cihazı kullanılmıştır. HA tozların sahip olduğu fonksiyonel grupların tespiti için $4000-400\text{ cm}^{-1}$ dalga numarası aralığı seçilmiştir. Analiz sırasında cihaz tarafından gönderilen IR ışınları HA tozları tarafından absorbe edilir, bu absorpsiyon bantları yardımı ile malzeme içerisindeki fonksiyonel gruplar belirlenir. ATR moduna sahip cihazlarda analiz daha kısa sürede ve kolay gerçekleştirilir.



Şekil 3.10 Karakterizasyon çalışmalarında kullanılan FT-IR ATR cihazı

3.4.3 Partikül Boyutu Analizi

Sentezlenen HA tozlarının partikül boyutu analizi lazer ışını kırınımı yöntemi ile yapılmıştır. Bu analiz yönteminde tozlar uygun bir çözücü içerisinde disperse edilirler, ayrıca dispersiyon etkisini artırmak için analiz yapılacak malzemeye uygun dispersantlar çözelti içerisine ilave edilerek partiküllerin birbirinden daha iyi bir şekilde ayrılması sağlanır. Tane boyutu ölçümü Bettersize BT-9300H Laser Particle Size Analyzer (ölçüm aralığı; $0.1-340\mu\text{m}$) cihazı yardımı ile yapıldı. Partikül boyutu ölçümü için yaklaşık 0,3 gram toz 3 litre deiyonize su içerisine ilave edilmiştir, partiküllerin daha iyi disperse

olabilmesi için katı madde miktarının % 0,3'ü kadar sodyum heksametafosfat kullanılmıştır. Karıştırma işlemi 10 dakika süresince cihazın kendi üzerinde bulunan ultrasonik ve mekanik karıştırıcıya sahip olan bölümde yapılmıştır. Karıştırma işleminin ardından ölçüm yapılmıştır.



Şekil 3.11 Partikül boyutu ölçümünde kullanılan cihaz

3.4.4 Yüzey Alanı Ölçümü

Sentezlenen HA tozlarının yüzey alanı ölçümleri Brunauer Emmet Teller (BET) yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Üretilen tozların yüzey alanlarının tespit edilmesinde NOVA 2200e BET cihazı kullanılmıştır. Sentezlenen tozların içerdiği fiziksel suyun ve partikül yüzeylerinde bulunan organik maddelerin uzaklaştırılması amacı ile tozlar 200 °C'ye kadar ısıtıldıktan sonra yüzey alanı ölçüm yapılmıştır. BET yöntemi ile yüzey alanı tayini katı yüzeyindeki azot gazı adsorpsiyonuna dayanmaktadır. Absorblanan azot gazının miktarına bağlı olarak yüzey alanı tayin edilmektedir.



Şekil 3.12 Yüzey alanın tayininde kullanılan cihaz

3.4.5 Taramalı Elektron Mikroskobu ile Morfolojik Analiz

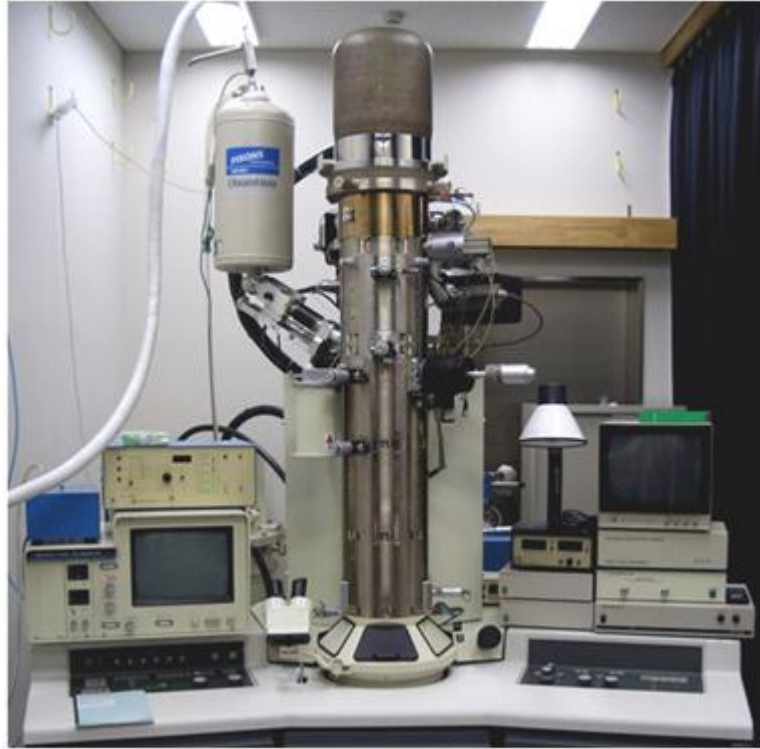
Taramalı elektron mikroskobu sentezlenen HA ve HA/KNT tozlarının morfolojik özelliklerinin belirlenmesi amacı ile kullanılmıştır. Sentezlenen tozların karakterizasyonunda Hitachi S-4100 SEM cihazı kullanılmıştır. Tozlar metal altlık üzerine yapıştırılan karbon bant üzerine sabitlenmiştir. Daha sonra tozların yüzeyleri analiz esnasında elektron birikimini engellemek için platin ile kaplanmıştır. Kaplama işlemi 60 mA akımda 1 dakika süresince gerçekleştirilmiştir. Görüntüleme için elektron üretimi amacı ile 5 kV gerilim uygulanmıştır. Cihaza bağlı bulunan EDX (Energy Dispersive X-ray Spectrometer) ünitesi ile tozların elementel analizi yapılmıştır.



Şekil3.12 Morfolojik analiz için kullanılan Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

3.4.6 Geçirimli Elektron Mikroskobu ile Morfolojik Analiz

Sentezlenen HA tozlarının şekillerini, büyüklüklerini ve HA/KNT toz karışımlarının birbirleri ile etkileşimini incelemek amacı ile Geçirimli Elektron Mikroskobu (Hitachi HF-2000 TEM) kullanılmıştır. Analizi için 10 mili gram toz 20 ml etanol içerisinde disperse edilmiştir, daha sonra 30 dakika ultrasonik banyoda bekletilerek tozların iyice ayrışması sağlanmaya çalışılmıştır, daha sonra hazırlanan süspansiyon karbon kaplı bakır gritler üzerine mikropipet kullanılarak konumlandırılmıştır ve kuruması için 5 dakika beklenilmiştir. Hazırlanan grit görüntüleme için cihazın kolonu üzerinde bulunan hazneye yerleştirilmiştir, analiz esnasında uygulama voltajı 200 kV olarak ayarlanmıştır.



Şekil 3.13 Morfolojik analiz için kullanılan Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

3.4.7 Zeta Potansiyeli Ölçümleri

Sentezlenen HA tozlarının ve HA/KNT toz karışımlarının zeta potansiyel değerlerinin ölçümleri Malvern Zetasizer Nano ZS cihazı kullanılarak yapılmıştır. Zeta potansiyeli partiküllerin sahip olduğu yüzey yükleri ile ilgilidir, partiküllerin yüzey yüklerinin (+) yada (-) değerlerde yüksek olması sıvı içerisinde daha kararlı olmasını ifade eder. Zeta

potansiyeli yüksek olan süspansiyonların içerisindeki partiküller birbirlerini ittikleri için çökmezler ve süspansiyon içerisinde daha kararlıdır. Zeta potansiyeli ölçüm sonuçları sentezlenen tozların morfolojik özellikleri üzerindeki etkisi ve süspansiyon karalılığı ile ilgisi analiz sonuçlarına göre değerlendirilmiştir.



Şekil 3.14 Zeta potansiyeli ölçümünde kullanılan cihaz

3.4.8 Sedimentasyon Testi

Elektrokinetik biriktirme yönteminde hedef elektrot üzerine kaplanacak tozların süspansiyon içerisinde çökme hızı önemli kaplama kalitesi için önemli bir parametredir, çökme hızının yavaş olması daha iyi kaplama elde edilmesini sağlamaktadır. Çökme hızının belirlenmesi amacı ile HA tozları ve HA/KNT toz karışımları ethanol içerisinde disperse edilmiştir. Sedimentasyon testleri için 0.2 gram tozlar 20 ml ethanol içerisinde ilave edilmiştir, daha sonra vorteks karıştırıcı ile 2 dakika ve ultrasonik karıştırıcıda 30 dakika karıştırılmıştır. Hazırlanan süspansiyonların çökme davranışları dijital fotoğraf makinesi ile kayıt altına alınmıştır, sedimentasyon testi bulguları morfolojik özelliklerle ilişkisi tanımlanmaya çalışılmıştır.

3.4.9 Sinterleme

EKB yöntemi ile kaplanmış olan malzemeler Gero LHTG 200-300 model vakum fırın kullanılarak sinterlenmiştir. Biyoaktif tabakalarla kaplanan Ti-6Al-4V alaşımları, kurutulduktan sonra 700 °C de 30 dakika süresince sinterlenmişlerdir. Isıtma hızı çatlak oluşumunu engellemek için 5 °C/dakika olacak şekilde ayarlanmıştır. Isıl işlem sırasında KNT'lerin yanmamasını ve Ti-6Al-4V alaşımının yüzeyinde oluşacak oksidasyonu engellemek amacıyla ortam Argon gazı ile süpürülmüş ve fırın ortamına vakum uygulanmıştır, bu işlem üç kez tekrarlanarak sinterleme atmosferi temiz hale getirilmeye çalışılmıştır.



Şekil 3.16 Sinterleme işleminde kullanılan vakum fırın

3.4.10 Optik Mikroskop ile Kaplama Kalınlığının Belirlenmesi

Elektro kinetik biriktirme yöntemi ile kaplanan Ti-6Al-4V alaşımlarının üzerinde biriken kaplama tabakasının kalınlığının tespit edilmesi amacı ile optik mikroskop (Leica DM8000 M) kullanılmıştır. Kaplanan teller akrilik esaslı reçineler kullanılarak bakalite

alınmıştır daha sonra kesit yüzeyleri 600, 800, 1000 ve 1200 numaralı SiC zımparalarla parlatılmıştır, en son aşamada ise 6 μm ve 3 μm elmas pasta ile parlatılmıştır. Parlatma sonrasında optik mikroskopta kaplamaların kesit görüntüleri alınarak kaplama tabakasının kalınlığı tespit edilerek kaplama prosesi parametreleri ile ilişkisi irdelenmiştir.

DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu bölümde deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen veriler ışığında sentezlenen tozların, hidrotermal yöntem ile karıştırılan tozların ve bu tozlarla kaplanmış malzemelerin özellikleri değerlendirilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar üç kısımdan oluşmaktadır;

1. HA nano tozlarının sentezlenmesi
2. Hidrotermal proses ile HA/KNT nano tozlarının karıştırılması
3. Elektro kinetik biriktirme tekniği ile kaplama

Yukarıda sıralan bölümler ve karakterizasyon sonuçları bu kısımda detaylı olarak irdelenmiştir.

4.1 Hidroksiapatit Nano Tozların Sentezlenmesi

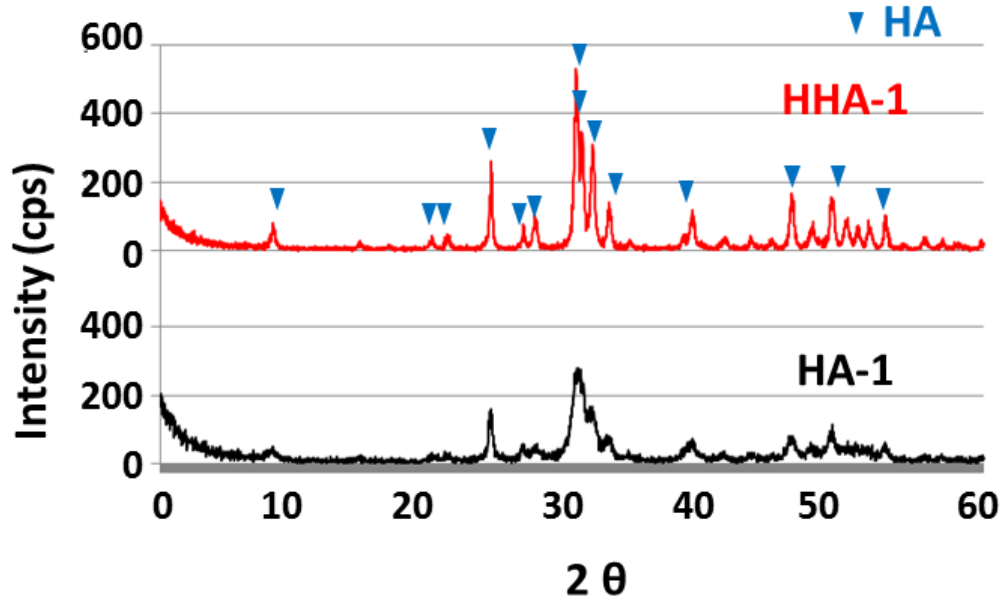
Tez konusu ile ilgili olarak daha önce yapılmış olan çalışmalar ile ilgili literatür araştırması yapılmıştır, ayrıca yapılan deneyler ve araştırmalar çerçevesinde alternatif HA toz sentezleme yöntemleri incelenmiştir. Yapılan incelemeler neticesinde iki farklı toz üretim metodunun kullanılması kararlaştırılmıştır. Bu yöntemler yaş çöktürme tekniği ve hidrotermal sentezlemedir. Bu yöntemlerin kendi içerisinde ise HA nano tozların sentezlenmesinde üç farklı başlangıç malzemeleri kullanılmıştır bu yöntemler bölüm 3.1 de detaylı olarak anlatılmıştır. HA sentezi için seçilen yöntemler aşağıda açıklanan amaçlar doğrultusunda belirlenmiştir. HA-1 kodlu toz sentezinin seçilmesinin nedeni hammaddelerin ucuz ve prosesin basit olmasıdır, bu yöntem ticari olarak

Üretilen HA tozlarının üretiminde en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. HA-2 kodlu toz sentezinin seçilmesinin nedeni ise tez konusunun ana hedefi olan karbon nano tüpler (KNT) ile takviye edilmiş kompozit yapıyı daha kolay ve homojen karışım olarak üretebilmek amacıyla seçilmiştir. Bu proses esnasında reaksiyon artığı olarak bazı fonksiyonel grupları oluşturabilecek suda nmş bileşikler mevcuttur. Bu fonksiyonel gruplar KNT'lerin yüzeyleri ile etkileşime girebileceği düşünülmüştür. Bu etkileşim neticesinde KNT'lerin yüzeylerine bazı fonksiyonel gruplar bağlanarak HA partikülleri ile homojen bir karışım oluşturarak, üretilecek kompozit malzemenin özelliklerini kayda değer oranda artırabileceği düşünülmüştür, bu sayılan nedenlerden dolayı HA-2 yöntemi seçilmiştir. HA-3 kodlu toz sentezinin seçilmesinin nedeni ise diğer yöntemlere göre daha üstün zellikli HA sentezlenebilme imknı tanımaktadır. Bu proses diğerlerine göre nispeten pahalı ve karmaşıktır, fakat daha üstün morfolojik özelliklerde toz eldesini sağlamaktadır.

4.1.1 X Işınları Kırınım Analizi Sonuçları

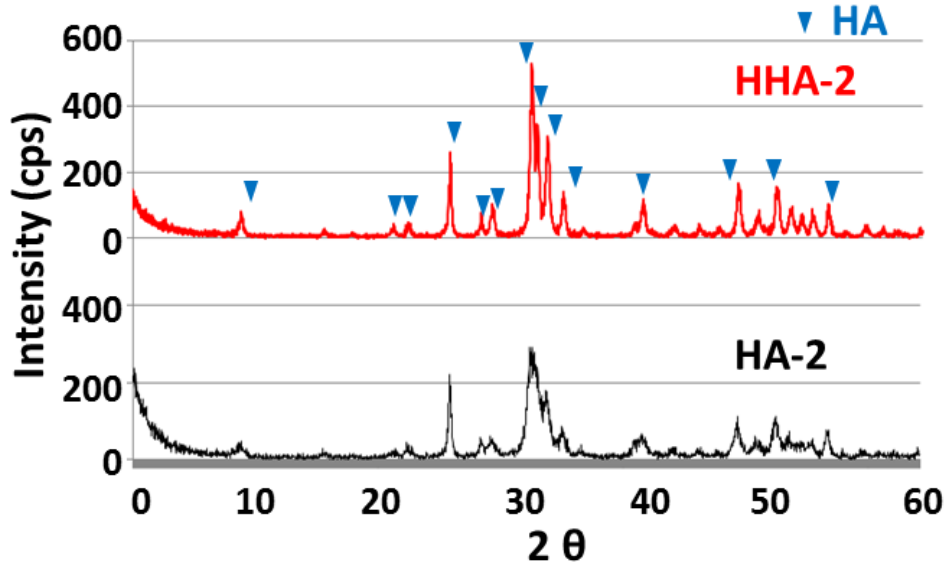
Yaş kimyasal yöntem ve hidrotermal proses sonrasında elde edilen HA tozlarına ait X-ışınları kırınım paternleri Şekil 4.1'de gösterilmiştir. XRD sonuçları aşağıdaki Şekilde gösterilmiştir. Sentezlerin tamamı HA fazı (JCPDS, Kart No: 9-432) içermektedir. Analizlerde hidrate olmamış kalsiyum fosfat fazı gözlemlenmemiştir analizdeki tüm pikler stokiyometrik HA'i işaret etmektedir. Yaş kimyasal yöntem ile elde edilen tozların pik yükseklikleri nispeten düşük olması kristalinite'nin düşük olduğunu göstermektedir. Piklerin geniş olması tozların aglomere halde olduğunu göstermektedir.

HA-1 kodlu tozun kristalinite değeri HA-2 ve HA-3 kodlu tozlara göre daha düşüktür. Bu nedenle gerçekleşen reaksiyonun veriminin diğerlerine göre düşük olduğu düşünülmektedir. HA-2 ve HA-3 kodlu sentezlerin kristalinite değerlerinin yüksek olması Ca kaynağı olarak kullanılan başlangıç malzemelerinin su içerisinde daha kolay çözünmesi ve PO_4^{-3} iyonları ile kolayca reaksiyona girerek HA kristallerini oluşturmasıdır.

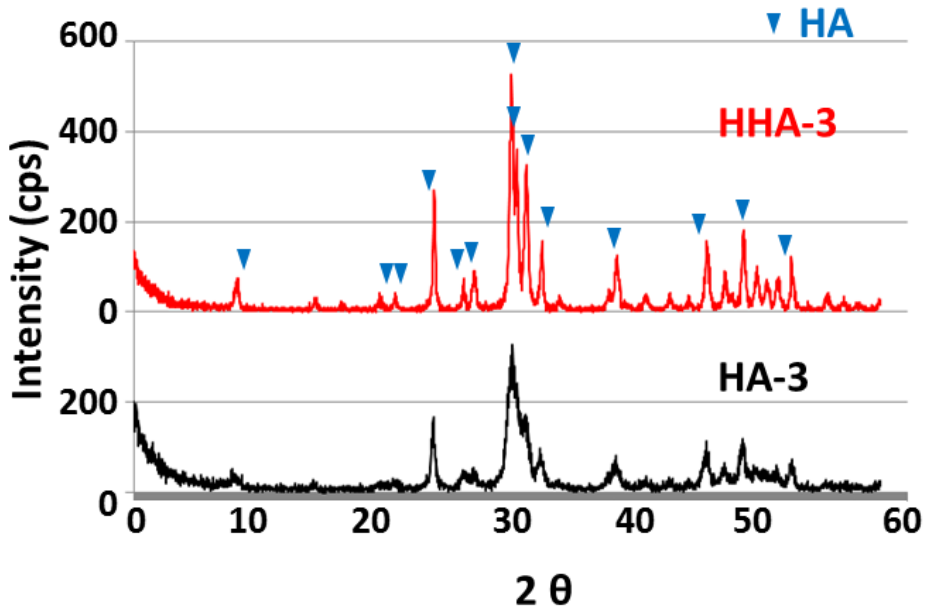


Şekil 4.1 HA-1 ve HHA-1 kodlu tozların X-ışınları kırınım analizi

Hidrotermal sentezleme sonrası yapılan X-ışınları kırınım analizi sonuçları tüm sentezlerde kristal faz oranının arttığını göstermektedir. Analiz sonuçları kimyasal çökeltme yöntemi ile elde edilen HA tozlarının daha düşük kristalinite değerlerine sahip olduğunu göstermektedir. Hidrotermal proses sonrasında yapılan X-ışınları kırınım analizi sonuçları daha keskin ve uzun piklerin olduğunu göstermektedir, bu durum tozların aglomerasyonun azaldığını ve kristal boyutunun arttığını göstermektedir. Bu sonuçlar Hidrotermal yöntemin daha iyi özelliklerde HA nano toz üretimi için başarılı bir yöntem olduğunu göstermektedir. Hidrotermal proses sonrasında HA-1 tozlarının kristalinite değeri proses sırasında çözünme yeniden kristalleşme olayı ile daha yüksek kristalinite değerine ulaşmıştır.



Şekil 4.2 HA-2 ve HHA-2 kodlu tozların X-ışınları kırınım analizi



Şekil 4.3 HA-3 ve HHA-3 kodlu tozların X-ışınları kırınım analizi

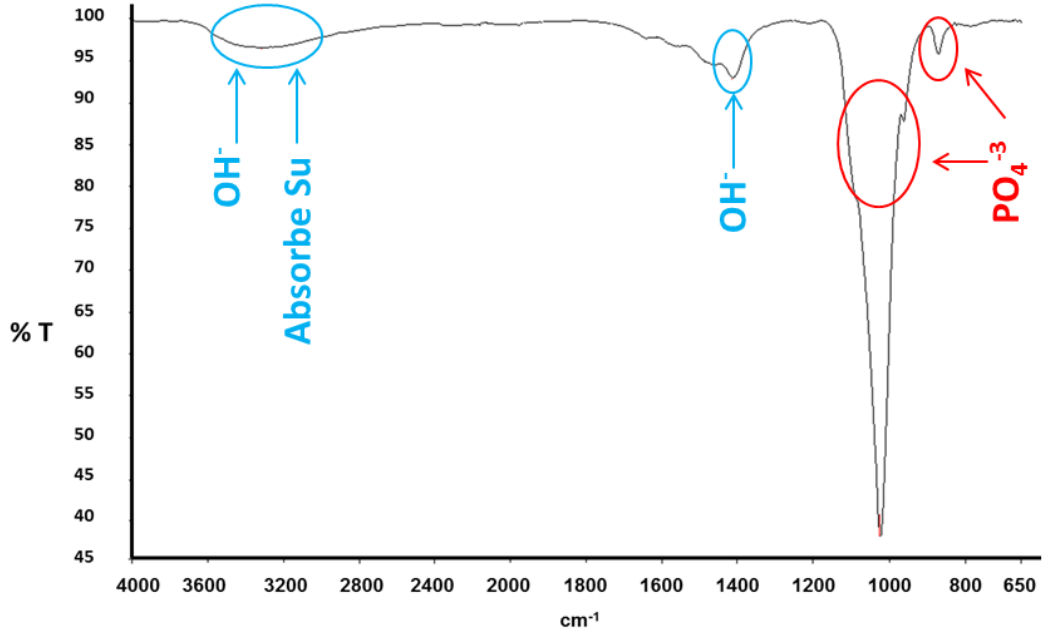
4.1.2 FT-IR Analizi Sonuçları

Sentezlenen HA tozlarına ait FT-IR spektrumları (Şekil 4.4 - Şekil 4.6)'da gösterilmiştir. HA tozları için yapılan FT-IR analizinde karşılaşılabilecek muhtemel pikler ve bu piklere ait dalga boyları Çizelge 4.1'de gösterilmiştir. Analiz sonrasında elde edilen piklerin hangi bileşiklere karşılık geldiği değerlendirilmiştir. Yapılan analizlerde yaş kimyasal

yöntem ve hidrotermal proses sonrasında HA tozlarına ait FT-IR pikleri değişiklik göstermemiştir.

Çizelge 4.1 HA içerisinde görülebilecek fonksiyonel gruplar.

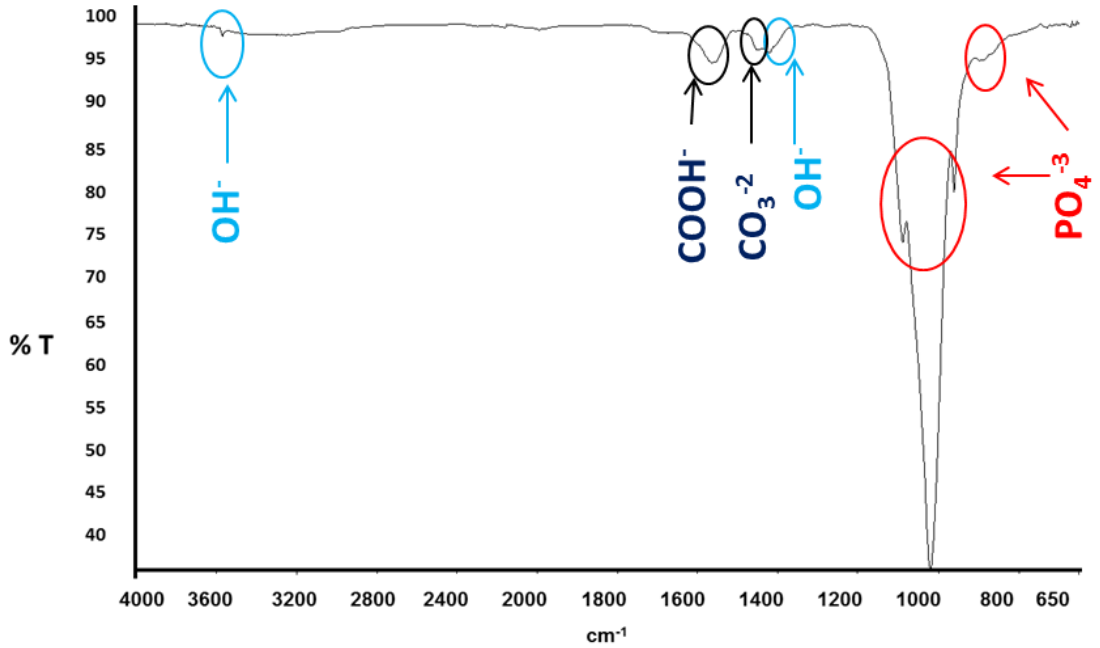
Pik	Dalga numarası (cm ⁻¹)
OH	3570, 633 [150]
Absorbe Su	3300,3500 [151]
PO ₄ ⁻³	1086, 1021, 961, 600,562 [152]
H PO ₄ ⁻²	867 [153]
Karbonatlar	1455, 1423, 875 [154]



Şekil 4.4 HA-1 kodlu senteze ait FT-IR analizi sonucu

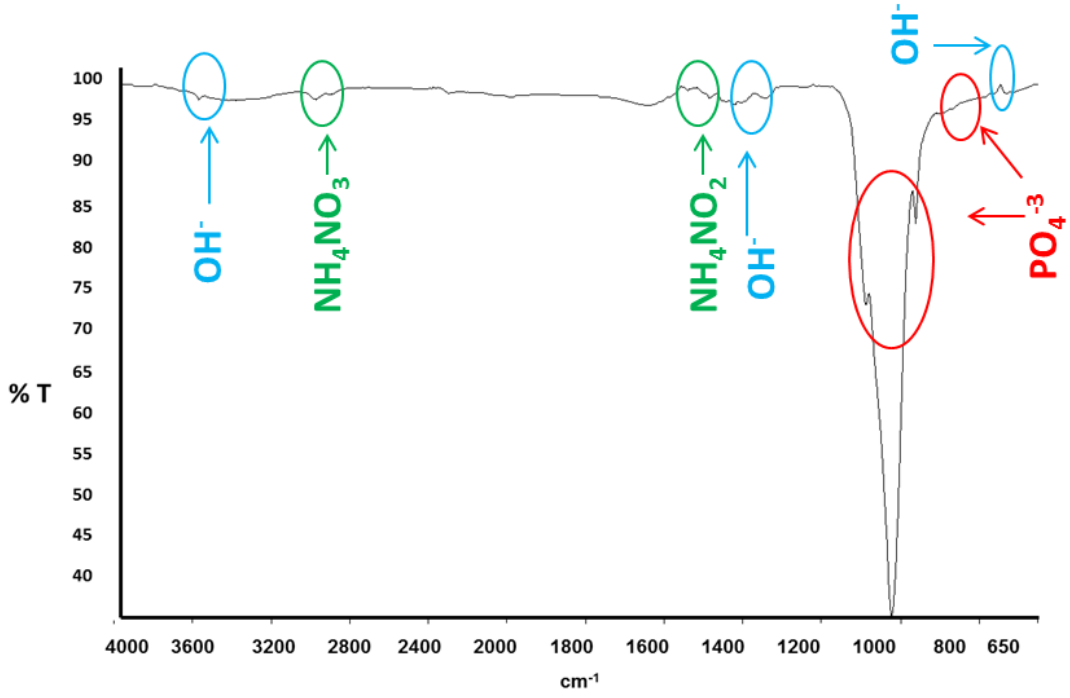
FT-IR analizinde PO_4^{-3} , OH iyonlarına ait pikler HA yapısını karakterize etmektedir. Bazı durumlarda başlangıç malzemelerine göre bu fonksiyonel gruplara ilave başka gruplara ait piklere rastlanmaktadır. HA-1 nolu sentez için yapılan analizde PO_4^{-3} , OH ve absorbe suya ait pikler elde edilmiştir. HA-1 nolu sentez için kullanılan başlangıç malzemelerinin oluşturabileceği fonksiyonel gruplar analizde elde edilenler ile örtüşmektedir.

HA-2 nolu senteze ait FT-IR spektrumları şekil 4.5'te gösterilmektedir. HA-2 sentezi için kullanılan başlangıç malzemeleri $Ca(CH_3COO)_3$ ve H_3PO_4 ten oluşmaktadır, sentez sonrasında yapılan FT-IR analizi sonuçlarına göre PO_4^{-3} , OH, $COOH^-$, CO_3^{-2} gruplarına ait pikler elde edilmiştir, $COOH^-$ ve CO_3^{-2} grupları başlangıç malzemesi kalsiyum asetatın kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.5 HA-2 kodlu senteze ait FT-IR analizi sonucu

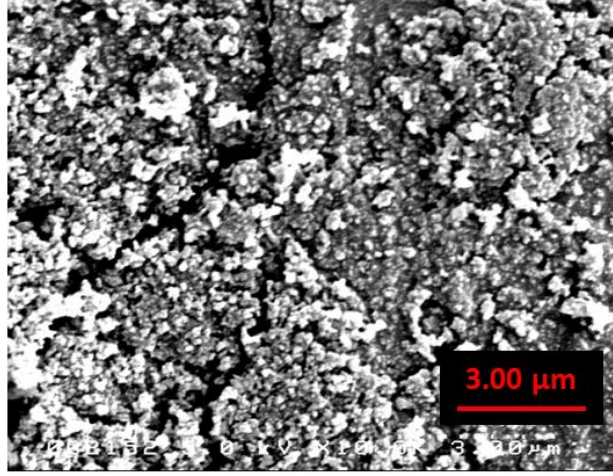
HA-3 nolu senteze ait FT-IR spektrumları şekil 4.6'da gösterilmektedir. HA-3 sentezi için kullanılan başlangıç malzemeleri $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ve $(NH_4)_2HPO_4$ ten oluşmaktadır, sentez sonrasında yapılan FT-IR analizi sonuçlarına göre PO_4^{-3} , OH, NH_4NO_3 ve NH_4NO_2 gruplarına ait pikler elde edilmiştir, NH_4NO_3 ve NH_4NO_2 grupları başlangıç malzemeleri kalsiyum nitrat ve amonyum hidrojen fosfattan kaynaklanan gruplardır.



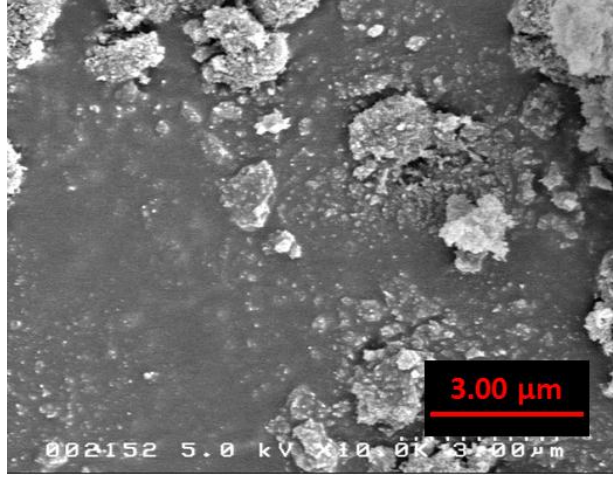
Şekil 4.6 HA-3 kodlu senteze ait FT-IR analizi sonucu

4.1.3 Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi Sonuçları

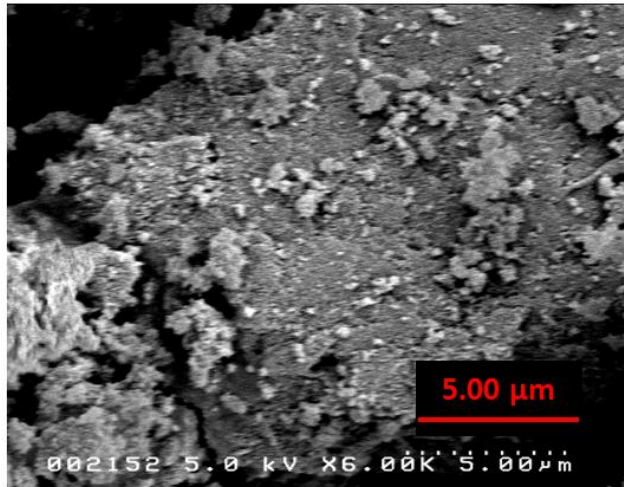
Yaş kimyasal yöntemle sentezlenen HA tozlarına ait taramalı elektron mikroskobu (SEM) mikrografları (Şekil 4.7 - Şekil 4.12)'de gösterilmiştir. SEM mikrograflarında HA partiküllerine ait morfolojik yapı hakkında herhangi bir veri elde edilememiştir, bunun nedeni sentezlenen tozların nano boyutlarda olmasıdır. X ışınları kırınımı analizi sonuçlarına göre yukarıda da belirtildiği üzere yaş kimyasal yöntemle üretilen tozlar aglomere olmuşlardır, bu durum SEM mikrograflarında görülmektedir. Sentezlenen tozların aglomere olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.7 HA-1 kodlu senteze ait SEM mikrografı

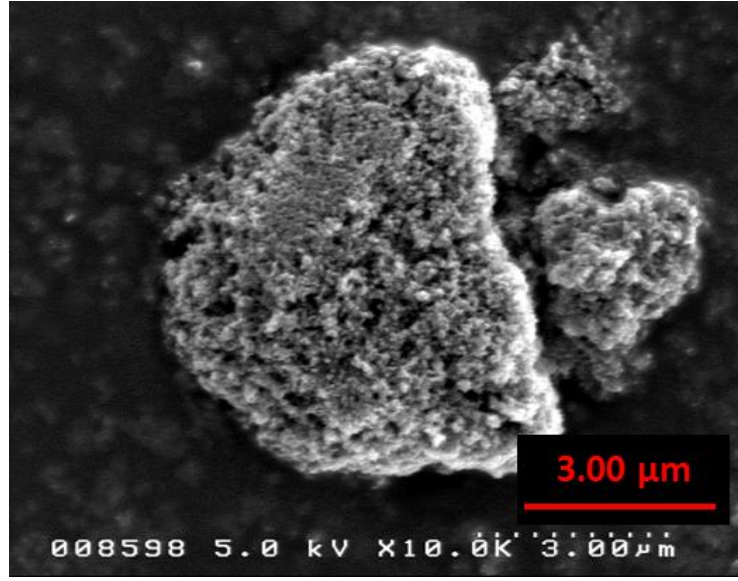


Şekil 4.8 HA-2 kodlu senteze ait SEM mikrografı

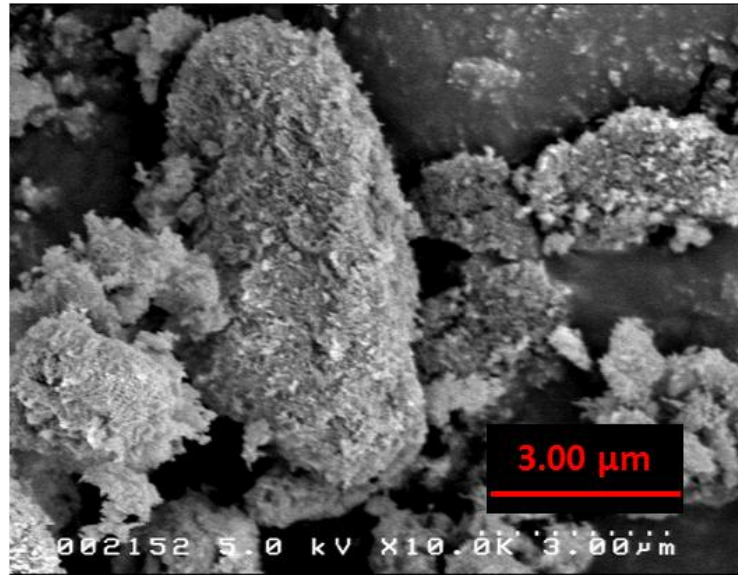


Şekil 4.9 HA-3 kodlu senteze ait SEM mikrografı

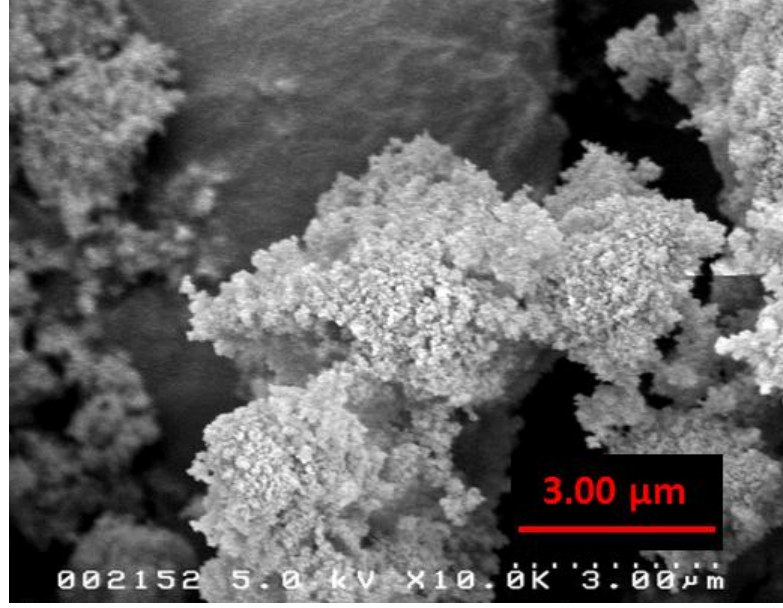
Hidrotemal proses sonrasında sentezlenen HA tozlarına ait SEM mikrografları (Şekil 4.10 - Şekil 4.12)'de gösterilmiştir. Hidrotermal proses sonrası HA kristalleri daha belirginleşmiştir, bunun nedeni kristallerin büyümesi ve aglomerasyonun azalmasıdır. X ışınları kırınımı analizi sonuçları hidrotermal proses sonrasında kristal boyutunun arttığını aglomerasyonun azaldığını göstermektedir, bu sonuç SEM görüntüleri ile doğrulanmaktadır.



Şekil 4.10 HHA-1 kodlu senteze ait SEM mikrografı



Şekil 4.11 HHA-2 kodlu senteze ait SEM mikrografı



Şekil 4.12 HHA-3 kodlu senteze ait SEM mikrografi

SEM-EDX analizi sonuçlarına göre sentezlenen tozlar stokiometrik HA'e yakın değerdendirler. Çizelge 4.2'de sentezlenen tozlara ait atomik yüzde değerleri ve Ca/P oranları verilmiştir. HA-1 kodlu tozların Ca/P oranı elde edilen verilere göre 1.75 olarak hesaplanmıştır. HA-1 tozlarının sentezi için başlangıç malzemelerinin Ca/P molar oranı 1.67 olarak hesaplanmıştır, fakat sentezlenen HA ait Ca/P molar oranı analiz sonrasında daha yüksek olarak hesaplanmıştır, bu durumun nedeni Ca(OH)_2 tam olarak çözülmemesinden kaynaklanmaktadır. Ca(OH)_2 deiyonize su içerisinde diğer başlangıç malzemelerine kıyasla daha zor çözünürlüğe sahiptir, bu nedenle yaş kimyasal çökeltme sonrasında daha yüksek Ca/P molar değere sahip HA kristalleri elde edilmiştir. HA-2 ve HA-3 kodlu tozların Ca/P molar oranı stokiometrik HA'te daha yakındır, HA-2 için bu değer 1.63 olarak hesaplanmıştır, HA-3 için ise 1.61 olarak hesaplanmıştır. HA-2 nin değerinin daha yüksek olmasının nedeni $\text{Ca(CH}_3\text{COO)}_3$ deiyonize su içerisinde kolay çözünmesi ve HA sentezinde titrasyon için H_3PO_4 (fosforik asit) kullanılması reaksiyon verimini artırmış olacağı düşünülmektedir. HA-3 sentezinde asidik başlangıç malzemeleri kullanılmadığı için Ca/P oranı HA-2'ye kıyasla daha düşük elde edilmiştir.

Çizelge 4.2 Yaş kimyasal yöntemle sentezlenen HA tozlarının EDX analizi sonuçları

Atomik %	HA-1	HA-2	HA-3
O	59.84	61.15	60.59
P	14.61	14.75	15.10
Ca	25.55	24.10	24.31
Toplam	100.00	100.00	100.00
Ca/P	1.75	1.63	1.61

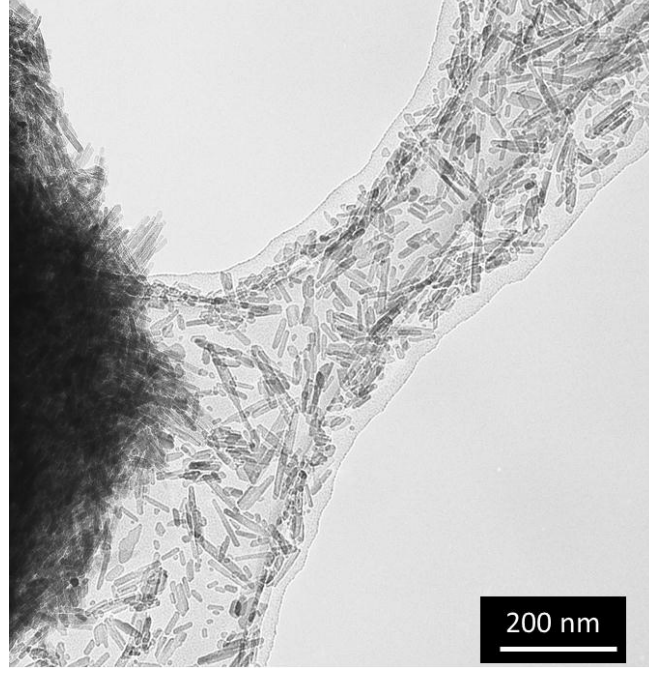
Hidrotermal proses sonrasında sentezlenen tozlara ait atomik yüzdeler ve Ca/P oranları SEM-EDX analizi verilerine göre çizelge 4.3’de gösterilmektedir. Hidrotermal proses sonrasında Ca/P molar oranları stokiometrik HA daha yaklaşmıştır bunun sebebi hidrotermal proses esnasında çözülme yeniden kristalleşme olayının gerçekleşerek çözelti içerisindeki reaksiyona girmeyen bileşenlerin HA kristalinin oluşumuna katkı sağlamasıdır.

Çizelge 4.3 Hidrotermal proses sonrası HA tozlarının EDX analizi sonuçları

Atomik %	HHA-1	HHA-2	HHA-3
O	60.33	61.03	60.22
P	14.57	14.78	15.21
Ca	25.10	24.19	24.57
Toplam	100.00	100.00	100.00
Ca/P	1.72	1.64	1.62

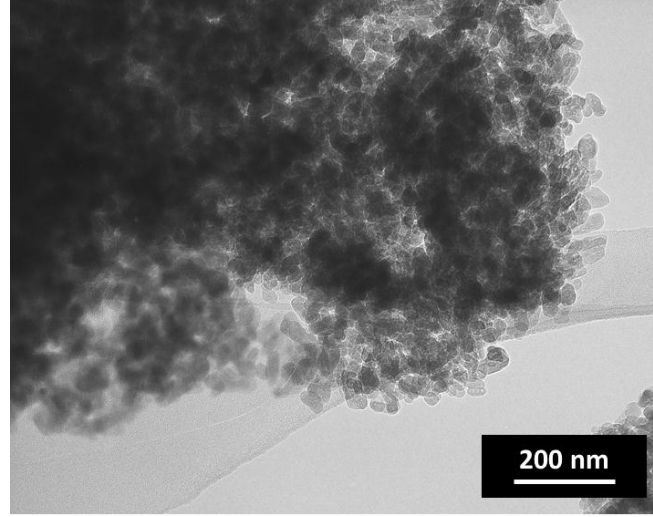
4.1.4 Geçirimli Elektron Mikroskobu Analizi Sonuçları

Kimyasal çöktürme tekniği ile üretilen HA tozlarına ait TEM mikrografları aşağıdaki şekilde gösterilmektedir. Sentezlenen tozların nano boyutta olduğu gözlemlenmiştir. HA tozların boyutlarına ilişkin veriler Çizelge 4.4'de detaylı olarak verilmiştir. HA-1 kodlu sentez için TEM analizleri yapılmamıştır, bunun nedeni HA-2 ve HA-3' e kıyasla daha kötü sedimantasyon ve karışma özelliklerine sahip olmasıdır.

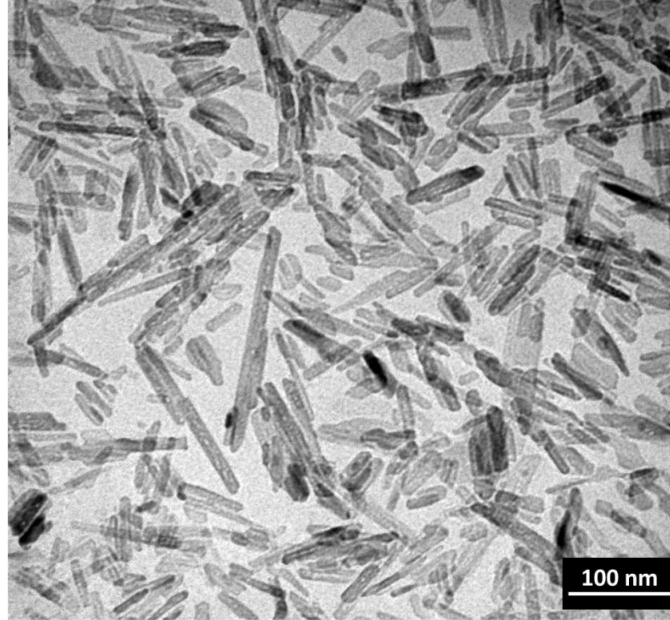


Şekil 4.13 HA-2 kodlu senteze ait TEM mikrografı

Yaş kimyasal yöntem sonrasında elde edilen HA-2 tozları nano boyutludurlar ve kristallerin büyük kısmı iğnemsî yapıları olarak gözlemlenmiştir, yüksek boy/en oranına sahiptirler ve yüzeyleri düzgün değildir. HA-3 tozları yaş kimyasal çöktürme sonrası nano boyuta sahip eş eksene yakın nano kristalleridir, partiküllerin şekilleri homojen değildir ayrıca yüzeyleri düzgün değildir. HA-2 kristallerinin şeklinin HA-3 ten farklı olmasının nedeni başlangıç malzemelerinin farklı olmasıdır. HA-2 sentezi için kalsiyum asetat başlangıç malzemesi olarak kullanılmıştı, asetat yapı HA kristallerinin oluşumunda Ca^{+} iyonlarının fosforik asitten gelen PO_4^{-3} iyonları ile birleşerek C yönü doğrultusunda büyümesini teşvik etmektedir. Bu nedenle HA kristalleri hidrotermal proses sırasında uzun ve ince olarak kristalleşmişlerdir. Elde edilen verilere göre HA-2 nano kristalleri HA-3'e göre daha yüksek boy/en oranına sahiptir.

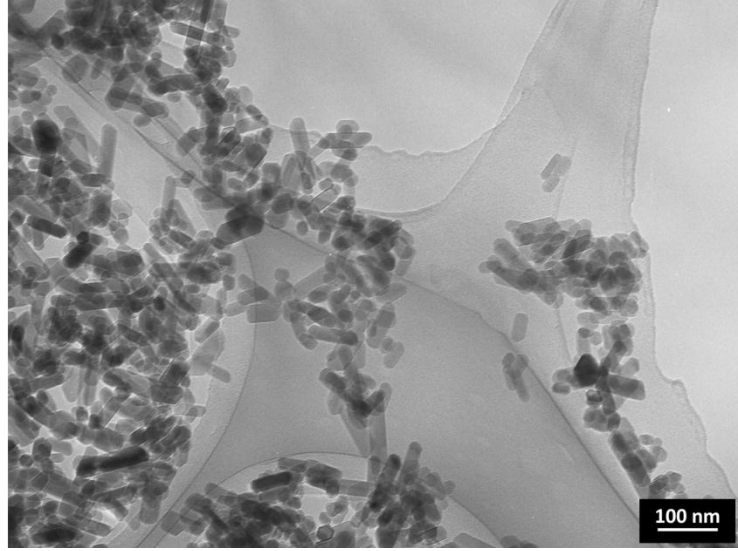


Şekil 4.14 HA-3 kodlu senteze ait TEM mikrografi



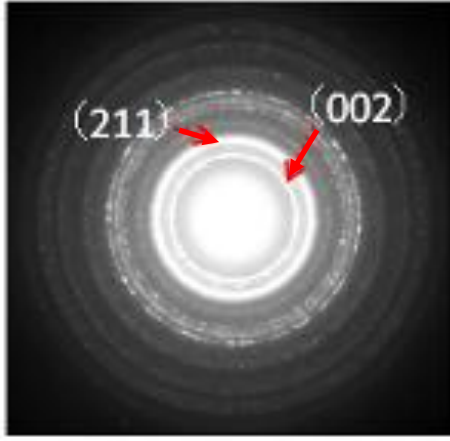
Şekil 4.15 HHA-2 kodlu senteze ait TEM mikrografi

Hidrotermal proses sonrasında yapılan TEM analizi sonuçlarına göre HHA-2 ve HHA-3 nano kristalleri daha düzgün morfolojik özelliklere sahip olduğu gözlemlenmiştir. Kristallerin hekzagonal prizma şeklinde olduğu görülmektedir, kusursuz bir HA kristali hekzagonal yapıya sahiptir, hidrotermal proses kristallerin yeniden yapılanmasını sağlayarak daha düzgün yapılı kristaller üretilmesine imkan tanımıştır. Hidrotermal proses sonrasında kristaller daha düzgün yüzey özelliklerine sahip homojen şekilli olmuşlardır.

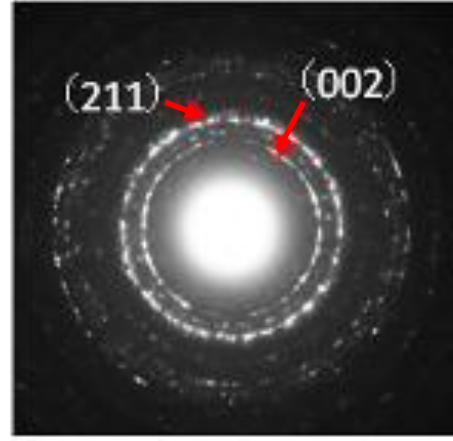


Şekil 4.16 HHA-3 kodlu senteze ait TEM mikrografı

TEM difraksiyon paternleri analizi sonuçları (Şekil 4.17-Şekil 4.18)'de gösterilmiştir HA kristallerine ait (211) ve (002) difraksiyon halkaları görülmektedir. Elde edilen görüntülere göre yapılan hesaplamalar sonucunda kristallerin bu düzlemler için d değerleri hesaplanmıştır, elde edilen değerler kristallerin HA kristali yapısında olduğunu kanıtlamaktadır. Düzlemin tespit edilmesi çizgi analizinde gözlemlenen halkalar arasındaki mesafeler kullanılarak yapılmıştır. TEM difraksiyon paternleri analizi sonuçları sentezlenen HA'lerin kristalinitesinin hidrotermal proses sonrasında artış gösterdiği görülmektedir. Difraksiyon paterni görüntüsündeki parlaklık kristalinite ile ilgilidir, kristalinitenin az olması daha parlak bir görüntü oluşmasını sağlar, kristalinitenin artışı ile parlaklık azalır ve difraksiyon halkaları daha belirginleşir. XRD analizlerinde de benzer şekilde hidrotermal proses sonrasında kristalinitenin arttığı görülmüştür.

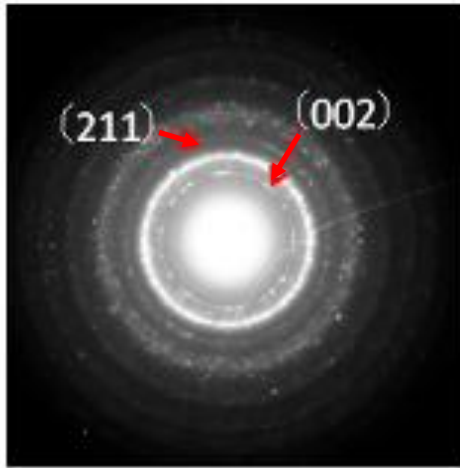


$d=3.42$ A (002)
 $d=2.83$ A (211)

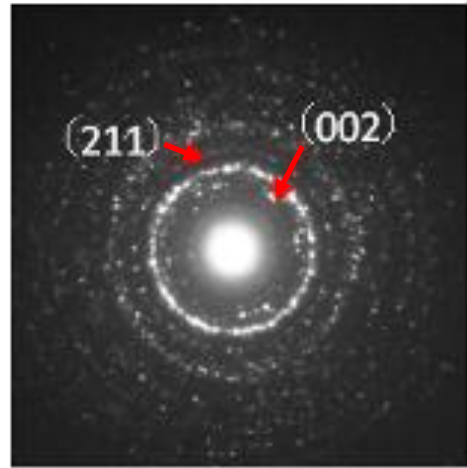


$d=3.49$ A (002)
 $d=2.83$ A (211)

Şekil 4.17 HA-2 (sağdaki) ve HHA-2 (soldaki) tozlarına ait TEM difraksiyon paternleri



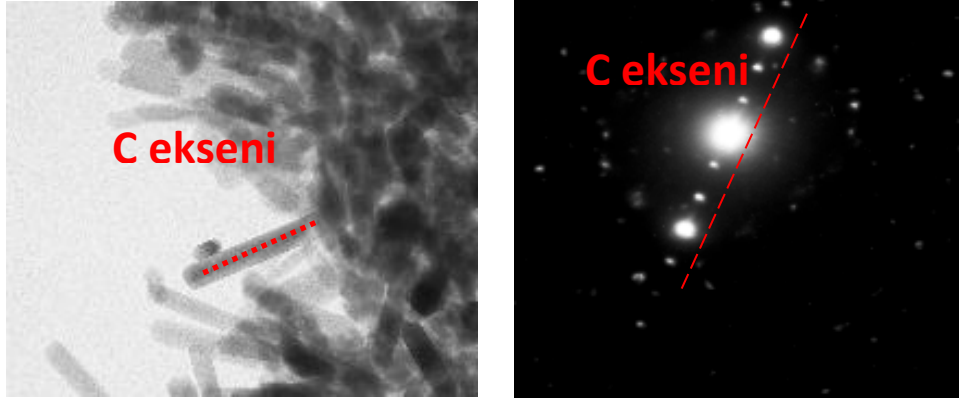
$d=3.49$ A (002)
 $d=2.83$ A (211)



$d=3.49$ A (002)
 $d=2.87$ A (211)

Şekil 4.18 HA-3 (sağdaki) ve HHA-3 (soldaki) tozlarına ait TEM difraksiyon paternleri

TEM çizgi analizi sonuçları Şekil 4.19'da gösterilmiştir, analiz TEM fotoğrafında gösterilen düzlem üzerinden yapılmıştır. C eksenini doğrultusunda elde edilen çizgi analizi (100) düzlemine aittir.



Şekil 4.19 HHA-3 tozlarına ait TEM difraksiyon çizgi analizi

4.1.5 Yüzey Alanı Ölçümü Sonuçları

Sentezlenen tozların yüzey alanlarına ilişkin veriler Çizelge 4.4’de verilmiştir. Tozların yüzey alanı değeri partikül boyutu ile ilgilidir. Yüzey alanı yüksek olan tozların partikül boyutu küçük olur. Partiküllerin yüzey alanları ölçülerek tane boyutu hakkında bilgi sahibi olabiliriz. BET analizi sonrasında elde edilen yüzey alanı değeri aşağıdaki formüle göre hesaplanır ise partikülün küreye eşdeğer çapı bulunur.

$$D_{BET} = \frac{6}{S_{BET}\rho_T} \quad (4.1)$$

D_{BET} = partikül boyutu (m)

S_{BET} =spesifik yüzey alanı (m^2/kg)

ρ_T = Partikülün teorik yoğunluğu (kg/m^3)

Elde edilen yüzey alanlarından yapılan hesaplama sonucu bulunan partikül boyu ile TEM analizi ile yapılan ölçümler kıyaslanmıştır. HA kristalleri hekzagonal prizma şekline sahip olduğu için hesaplama sonucunda boyutlarda farklılık görülmektedir, bu farklılığın nedeni kürenin yüzey alanı ile hekzagonal prizmanın yüzey alanlarının farklı olmasıdır. Sentezlenen tozların nano boyutta olduğu ve hidrotermal proses sonrasında kristal büyümesi nedeni ile boyutların arttığı gözlemlenmektedir. Proses sonrasında tozların yüzey alanı değerleri düşmekte partikül boyutları artmaktadır, bu durum sentezlenen tüm tozlar için geçerli bir sonuçtur. Yaş kimyasal çöktürme sonrasında yapılan BET analizi sonuçlarına göre sentezlere ilişkin yüzey alanı değerleri küçükten büyüğe doğru

sırası ile HA-1, HA-2 ve HA-3 tür. Hidrotermal proses sonrasında da kristal büyümesine bağlı olarak benzer şekilde yüzey alanı değerleri küçükten büyüğe doğru sırası ile şu şekildedir HHA-1, HHA-2 ve HHA-3.

Çizelge 4.4 BET Analizi ile yüzey alanı ölçüm sonuçları ve TEM analizi ile karşılaştırılması

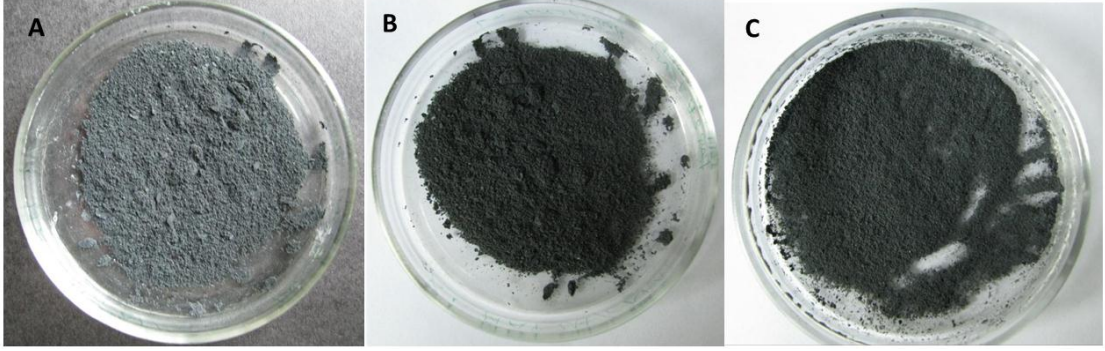
	HA-1	HA-2	HA-3	HHA-1	HHA-2	HHA-3
Yüzey Alanı (m ² /g) BET	34.13	58.14	97.62	26.13	40.23	61.43
Küreye Eşdeğer Partikül Çapı (nm)	55.70	32.70	19.47	72.76	47.26	30.95
Ortalama Partikül Boyutu TEM (Uzunluk/Genişlik) (nm)	#	46.00/9.49	21.14/9.26	#	67.32/10.34	51.49/19.48
En/Boy oranı	#	4.87	2.29	#	6.51	2.64

Bu numunelere TEM analizi yapılmamıştır

4.2 Hidrotermal Proses ile HA/KNT Nano Tozlarının Karıştırılması

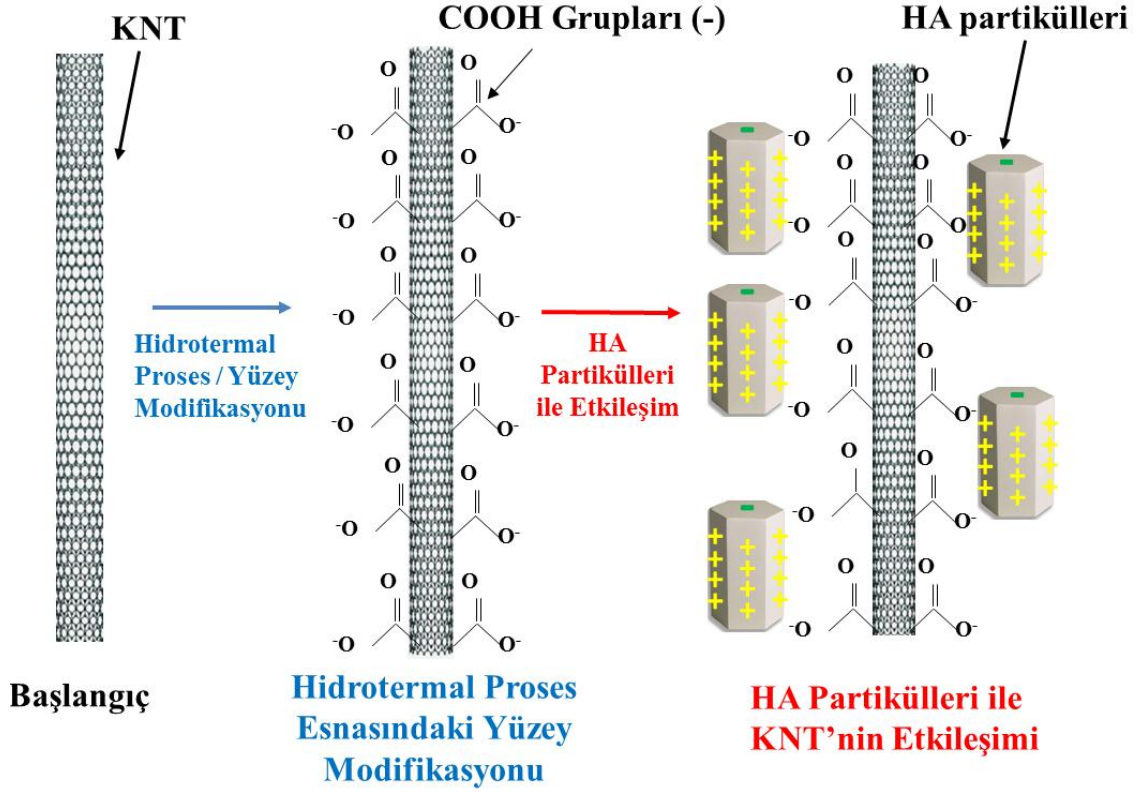
HA tozları ile KNT'leri karıştırılması için hidrotermal yöntem kullanılmıştır, KNT'lerin sıvı içerisinde dispersiyon özellikleri zayıftır ve bu nedenle seramik matris içerisinde dağılmaları güçtür. Kompozit uygulamaları için KNT'lerin yüzeylerinin modifiye edilmesi gerekmektedir. KNT'ler nano partiküller ile karıştırılarak kompozit elde edilmesi durumlarında KNT'lerin boylarının nano partiküllere göre çok uzun olması karışımı zorlaştırmaktadır ayrıca karbon nano tüplerin yapısı grafit levhalarının kıvrılarak boru haline getirilmesine benzemektedirler, bu yapıları nedeni ile KNT'ler birbirleri ile van deer Waals kuvvetlerinin etkileşimi sonucu yumak halinde bulunurlar. KNT'lerin toprak halinde bulunması ve yüzeylerinin hidrofobik yapısı nedeni ile sıvı içerisinde disperse edilmeleri çok zordur. Yüzey modifikasyonu KNT'lerin sıvı içerisinde daha iyi disperse olmasını ve kararlı bir çözelti elde edilmesini sağlar. KNT içeren kompozit malzeme üretiminde en iyi karıştırma yöntemi sıvı ortam kullanılarak yapılabilir. Birçok araştırmada asidik yöntem kullanılarak modifiye edilmiş KNT'ler kullanılarak kompozit

üretimi gerçekleştirilmiştir. KNT'ler başka bir faz ile karıştırılmadan önce nitrik asit ve sülfürik asit karışımından oluşan çözelti içerisinde bekletilerek yüzeyleri fonksiyonelleştirilirler. Bu fonksiyonelleştirme işlemi KNT'lerde hasar oluşmasına neden olur, asidik yöntem KNT'lerin mekanik özelliklerini düşürür ve kompozit malzeme içerisinde istenilen performansı göstermesini engeller.



Şekil 4.20 Hidrotermal karıştırma sonrasında tozların fotoğrafları (HHA-1/KNT (A), HHA-2/KNT (B) ve HHA-3/KNT (C))

Hidrotermal fonksiyonelleştirme yöntemi bilimsel literatürde ilk kez bu tez çalışmasında tanımlanmıştır. Bu yöntemde KNT'ler sentezlenecek malzeme ile hidrotermal proses öncesi karıştırılarak hem sentezleme (veya yaş kimyasal çöktürme sonrası nano kristal büyütme) hem de fonksiyonelleştirme bir arada gerçekleştirilmektedir.



Şekil 4.21 KNT'lerin hidrotermal yüzey modifikasyonu ve HA partikülleri ile etkileşiminin şematik gösterimi

Fonksiyonelleştirmenin veriminin yüksek olması için başlangıç malzemelerinin önemi çok yüksektir. Örneğin başlangıç malzemelerinden birisi asetat yapılı bir bileşik ise reaksiyon sonrasında yan ürün olarak ortaya çıkan karboksil, karbonil gibi gruplar fonksiyonelleştirmenin verimini artırmaktadır. Sentez reaksiyonu sonrasında ne kadar fazla fonksiyonel grup yan ürün olarak ortaya çıkar ise bu gruplar KNT'lerin fonksiyonelleştirilemesini o kadar daha kolay ve etkin olmasını sağlayacaktır. KNT'lerin fonksiyonelleştirilmesi KNT'lerin yüzeylerinde ve uçlarında üretim sırasında oluşan hataların fonksiyonel gruplar ile etkileşimi ile oluşmaktadır. Asidik yöntemde ise KNT'lerdeki mevcut kusurlara ilave olarak yeni kusurlar oluşmaktadır. Hidrotermal yöntemde ise mevcut kusurlar üzerinde fonksiyonel gruplar kovalent fonksiyonelleşme olayını gerçekleştirir ve KNT'lerde herhangi bir hasar gerçekleşmeksizin nano kompozit karışım tek bir aşamada elde edilir, böylece daha az basamakta, daha kısa sürede, daha az maliyetle, daha çevreci ve basit bir metot ile fonksiyonelleşme ve karıştırma işlemi gerçekleştirilmiş olur.

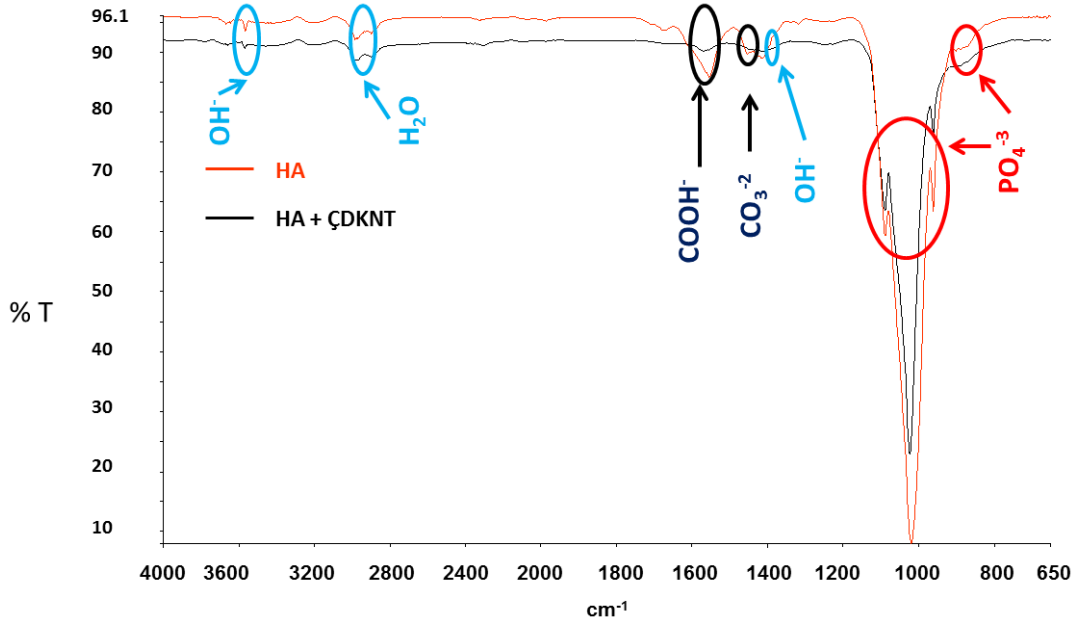
4.2.1 Hidrotermal Yüzey Modifikasyonu Sonrası Yapılan FT-IR Analizi Sonuçları

Hidrotermal yüzey modifikasyonu sonrasında fonksiyonelleşmenin belirlenmesi amacı ile FT-IR analizi yapılmıştır. Sentezleme sonrasında yapılan FT-IR analizlerinde tozların içerdiği fonksiyonel gruplar belirlenmeye çalışılmıştır. Çizelge 4.5'te KNT'lerin yüzeylerini modifiye edilmesine yardımcı olacak sentezlenen tozların içerdiği fonksiyonel gruplar gösterilmiştir. HHA-1 ve HHA-3 kodlu sentezlerde fonksiyonelleştirmeye yardımcı olabilecek OH⁻ grubu mevcuttur, HHA-2 kodlu sentezde ise daha fazla sayıda fonksiyonel grup mevcuttur. HHA-3 no.lu sentezde reaksiyon sonrasında amonyum nitarat grubuna ait piklere rastlanmıştır. Bu pikler reaksiyondan arta kalan artıklara aittir.

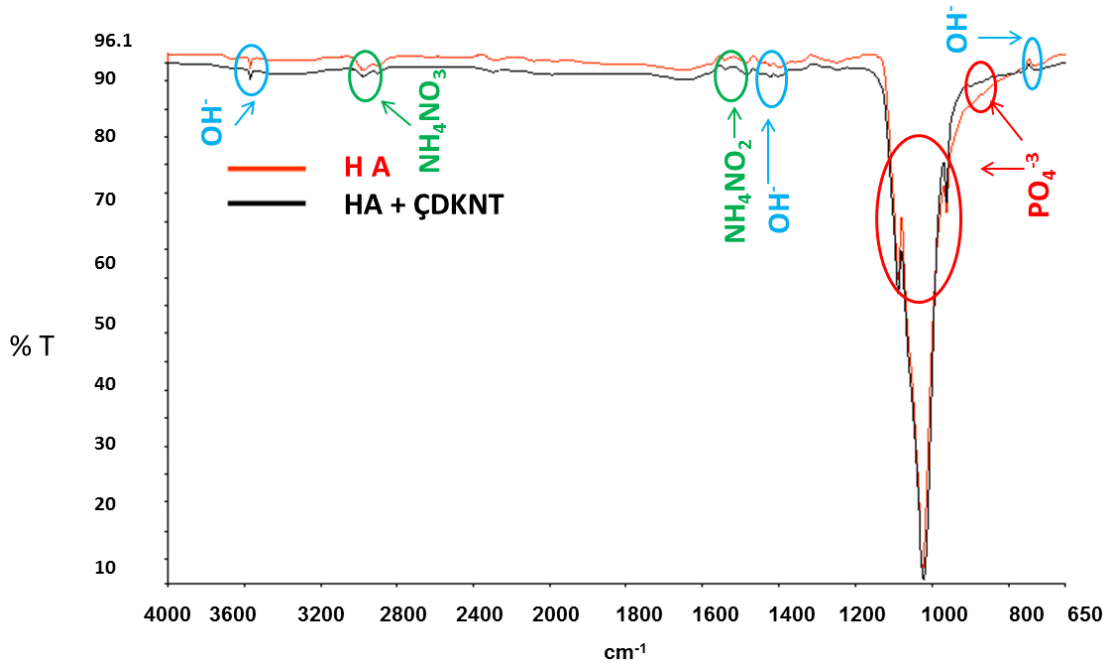
Çizelge 4.5 Sentezlenen tozların içerdiği KNT yüzey modifikasyonuna yardımcı olabilecek fonksiyonel gruplar

	HHA-1	HHA-2	HHA-3
OH	√	√	√
COO	-	√	-
COOH	-	√	-

HHA-2/KNT karışımı için yapılan FT-IR analizinde 1500 ve 1420 cm⁻¹ dalga numaralarında gözlemlenen pikler karboksil ve karbonil gruplarına aittir, bu grupların pik yükseklikleri KNT ile karıştırma sonrasında yapılan FT-IR analizinde azalmıştır. Pik şiddetlerinin azalması bu grupların KNT'ler ile etkileşime girerek fonksiyonelleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir. HHA-3/KNT karışımı için yapılan FT-IR analizinde ise pik şiddetlerindeki değişiklik net olarak gözlemlenmemiştir. HHA-3/KNT karışımında fonksiyonelleştirme için sadece OH etkili olmaktadır. FT-IR analizi sonuçlarına göre en etkili fonksiyonelleşme HHA-2/KNT karışımında gerçekleşmiştir.



Şekil 4.22 HHA-2 ve HHA-2/KNT tozlarına ait FT-IR analizi sonucu



Şekil 4.23 HHA-3 ve HHA-3/KNT tozlarına ait FT-IR analizi sonucu

4.2.2 Partikül Boyutu Analizi Sonuçları

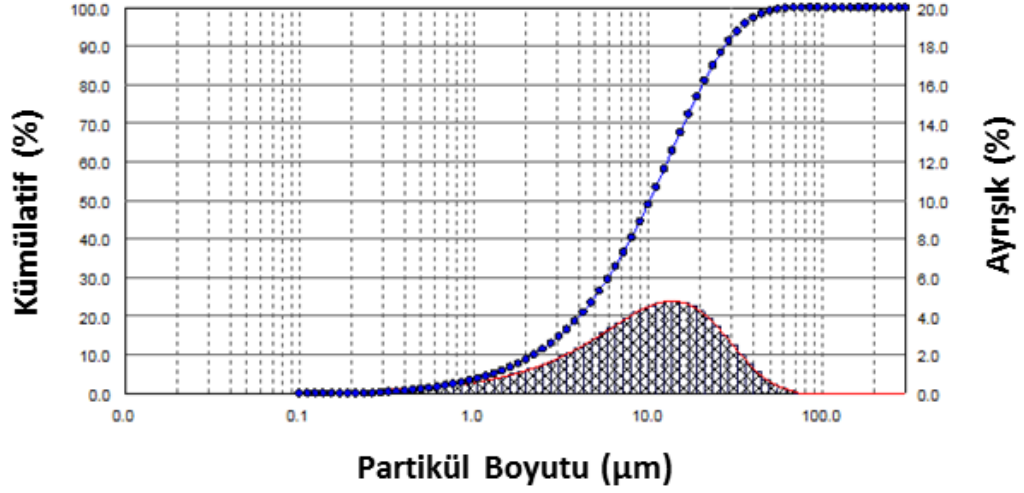
Sentezlenen tozların partikül boyut ölçümleri TEM analizi haricinde lazer ışınları difraksiyonu yöntemiyle de yapılmıştır. Lazer ışınları difraksiyon cihazının partiküllerinin boyutunu ayırma gücü düşüktür nano boyutlu partikülleri tanımlamak çok zordur,

ayrıca partiküller boyut ölçümü için su içerisinde disperse edilmeleri gerekmektedir. Sentezlenen HA partikülleri her ne kadar sıvı içerisinde dağıtılmaya çalışılsa da partiküller kısmi olarak floküle haldedirler bu nedenle elde edilen veriler partiküllerin boyutlarına ait gerçek veriler değildir. Cihazın çalışma prensibi sıvı içerisinde disperse edilmiş partiküllerin bir kuvars küvet içerisinde sirküle edilirken kuvars küvete lazer ışınları gönderilmesi ve sıvı içerisindeki partiküllere çarpılarak difraksiyon yapmasıdır. Cihazın üzerinde bulunan detektör algıladığı lazer difraksiyonu verilerine göre partiküllerin boyut dağılımı ve yüzey alanı tespit edilir. Analiz sonrasında elde edilen sonuçlar ancak birbirleri ile kıyaslanarak proses değişkenlerinin etkisi hakkında yorum yapılabilmesine imkan tanır. Elde edilen sonuçlar BET ve TEM analizlerine kıyasla çok farklı değerlere sahiptir. Partikül boyutu analiz sonuçları HA tozlarının KNT'ler ile karıştırılması sonrasında yüzey alanının düştüğünü, partikül boyutunun arttığını göstermektedir.

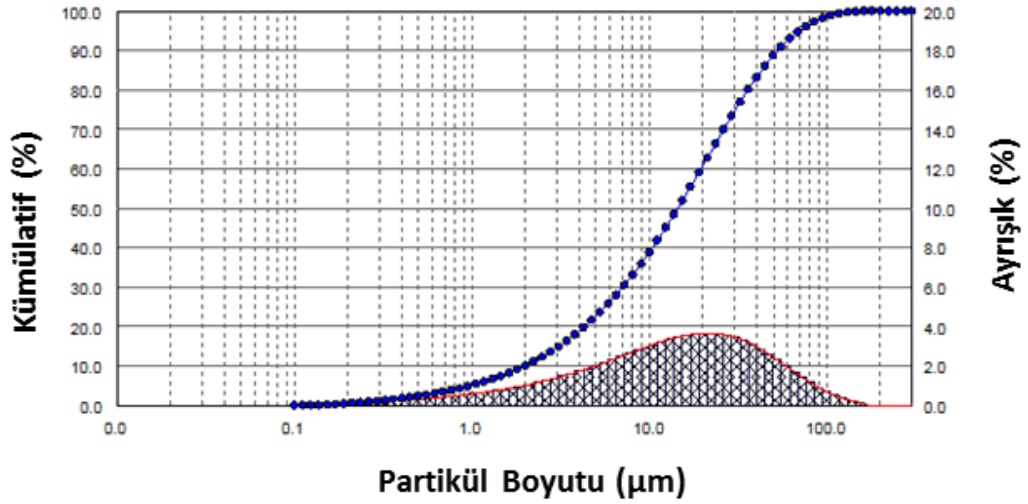
Çizelge 4.6 Lazer ışınları difraksiyon analizi ile partikül boyutu ve yüzey alanı ölçüm sonuçları

	HHA-1	HHA-2	HHA-3	HHA-1/KNT	HHA-2/KNT	HHA-3/KNT
Yüzey Alanı (m ² /kg) (Lazer Difraksiyonu)	355.23	553.12	611.51	315.75	342.23	410.75
Partikül Boyutu (µm) (Lazer Difraksiyonu)	13.14	11.55	9.41	17.52	14.87	12.70

Hidrotermal prosesin HA tozlarının ve KNT'lerin birbirleri ile etkileşim girdiğinin bir kanıtıdır. (Şekil 4.24-Şekil 4.25)'de HHA-2 ve HHA-2/KNT tozlarına ait partikül boyutu dağılım grafiği gösterilmektedir. KNT ilavesi ile eğrinin sağa doğru kaydığı görülmektedir, HA kristallerinin KNT yüzeylerine tutunması nedeni ile bu partikül grubunu cihaz daha büyük partikül gibi algılamaktadır.



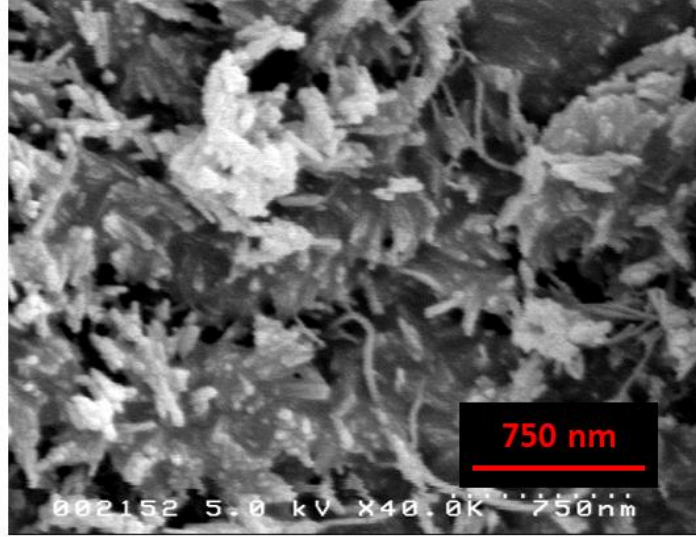
Şekil 4.24 HHA-2 kodlu senteze ait lazer partikül difraksiyonu analizi dağılım grafiği



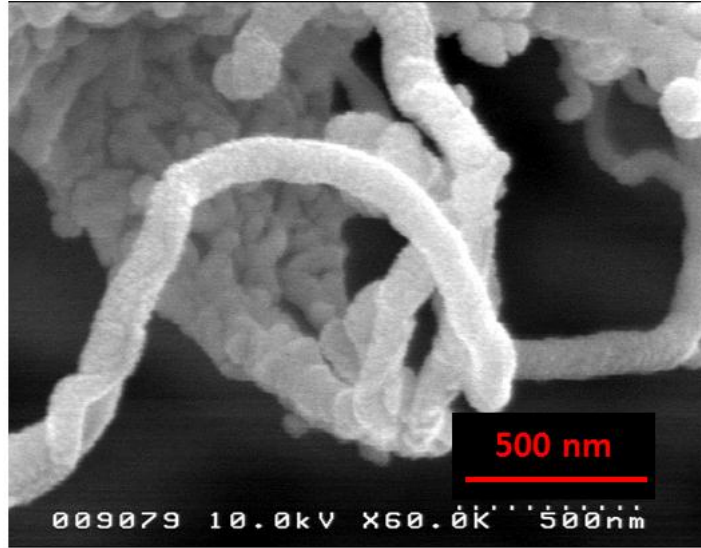
Şekil 4.25 HHA-2/KNT toz karışımına ait lazer partikül difraksiyonu analizi dağılım grafiği

4.2.3 Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi Sonuçları

Hidrotermal yöntem ile karıştırılan HA ve KNT tozlarına ait SEM fotoğrafları incelendiğinde HHA-2 ve HHA-3 tozları ile iyi bir karışım gösterdiği görülmektedir. Hidrotermal proses KNT'lerin ve HA partiküllerinin karıştığı gözlemlenmektedir. HHA-2 tozları ve KNT karışımına ait SEM fotoğraflarında KNT'lerin HA nano kristalleri tarafından kaplandığı görülmektedir. HHA-2 tozları daha fazla fonksiyonel grup içermesi HA ile KNT arasındaki etkileşimi daha da artırmaktadır.

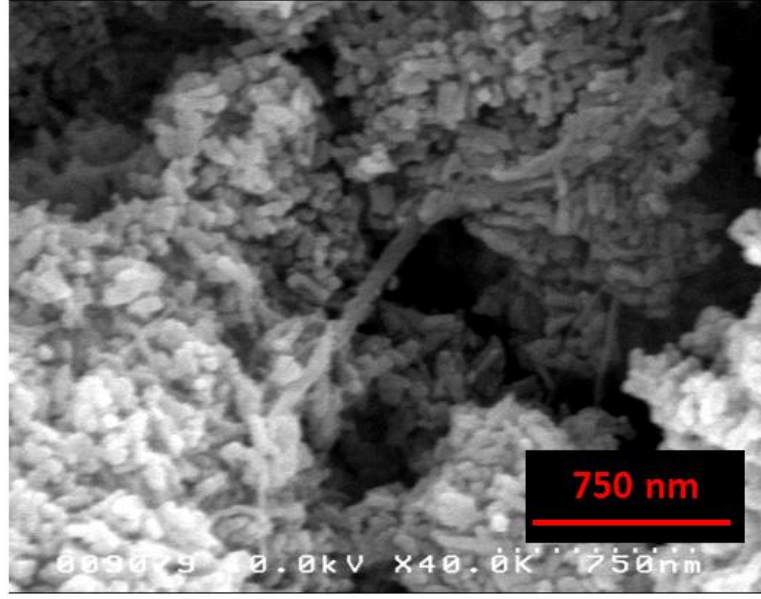


Şekil 4.26 Hidrotermal yöntem ile karıştırılan HHA-2/KNT tozları SEM fotoğrafı (40.000X)

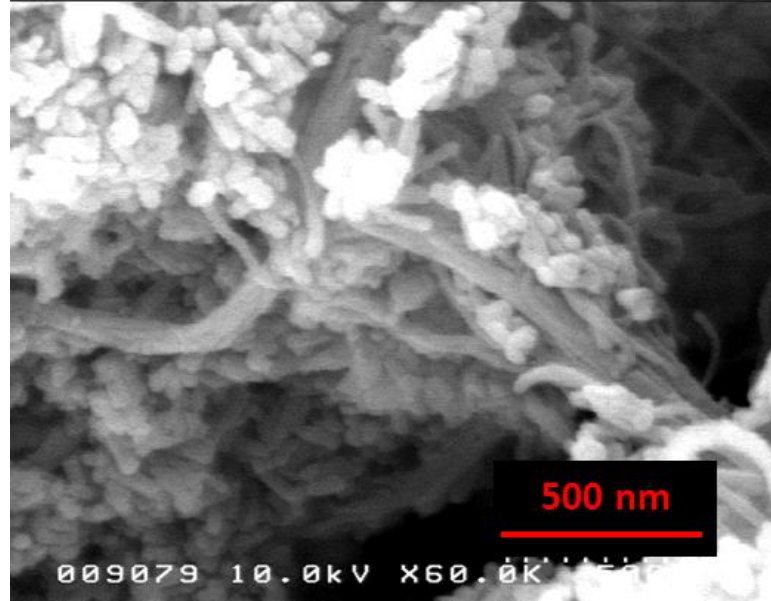


Şekil 4.27 Hidrotermal yöntem ile karıştırılan HHA-2/KNT tozları SEM fotoğrafı (60.000X)

HHA-3 tozları ile KNT'lerin hidrotermal yöntem ile karıştırılması sonrasında yapılan SEM analizlerinde karışımın gerçekleştiği fakat KNT'lerin kısmi olarak bir arada bulunduğu gözlemlenmiştir. KNT'lerin bazı bölgelerde dağılmamasının nedeni fonksiyonellenmenin tam olarak gerçekleşmediğini göstermektedir. Her ne kadar KNT'lerin bir arada olduğu gözlemlense de HA nano kristalleri ile etkileştiği görülmektedir.



Şekil 4.28 Hidrotermal yöntem ile karıştırılan HHA-3/KNT tozları SEM fotoğrafı (40.000X)

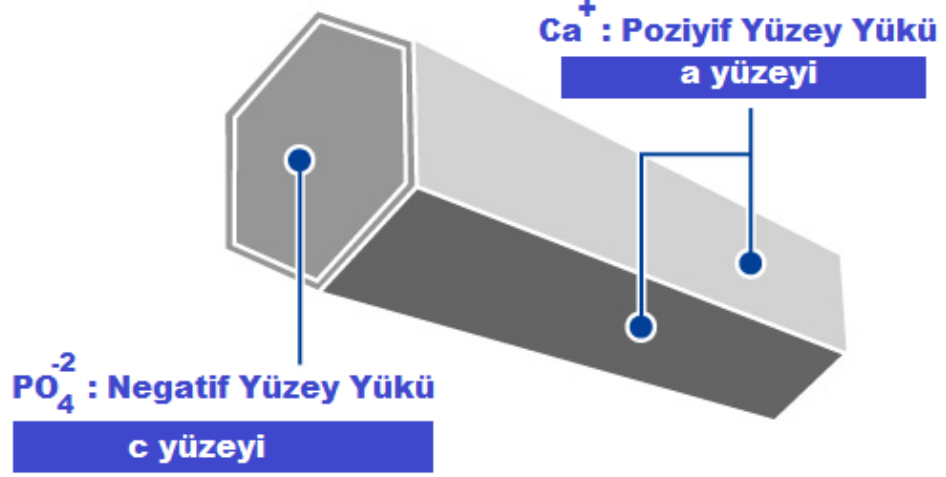


Şekil 4.29 Hidrotermal yöntem ile karıştırılan HHA-3/KNT tozları SEM fotoğrafı (60.000X)

4.2.4 Geçirimli Elektron Mikroskobu Analizi Sonuçları

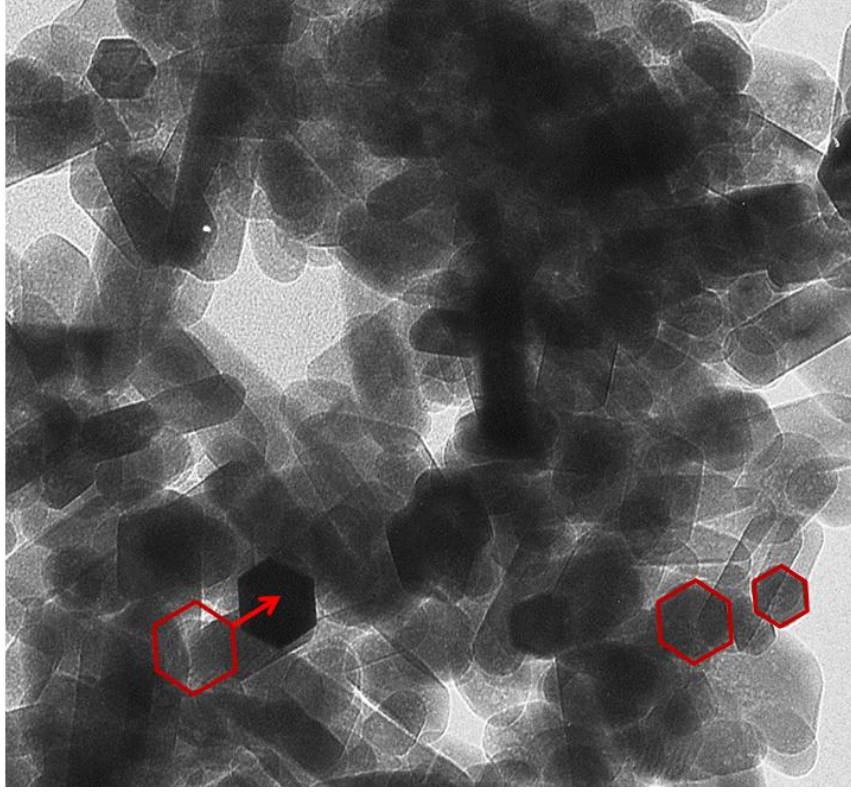
Hidrotermal yöntem ile karıştırılan tozlara ait TEM fotoğraflarından KNT'lerin hidrotermal proses esnasında yüzeylerinin fonksiyonelleşerek HA ile etkileşime girdiği

net olarak gözlemlenmektedir. KNT'lerin yüzeylerinde fonksiyonel grupların bağ yapması sonucu negatif (-) yüke sahip olurlar.



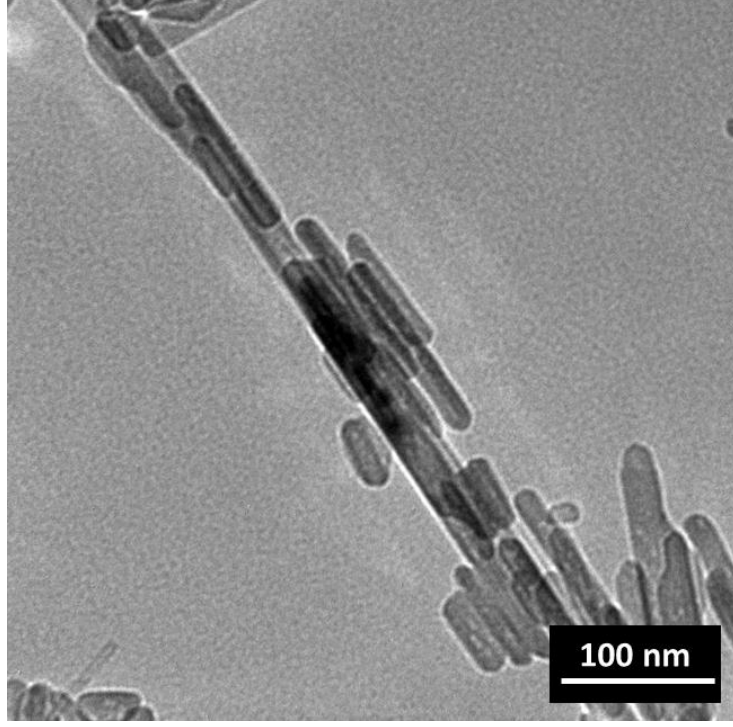
Şekil 4.30 HA kristalinin yüzey yüklerinin şematik gösterimi

HA kristalleri ise hegzagonal yapıdadırlar ve a yüzeyleri negatif (-) c yüzeyleri pozitif (+) yüke sahiptirlerŞekil 4.30'da HA nano kristalinin yüzey yükleri şematik olarak gösterilmektedir. Şekil 4.31'deki TEM fotoğrafında sentezlenen HA nano kristallerinin hegzagonal prizma şekline sahip olduğunu göstermektedir. Hidrotermal proses esnasında fonksiyonelleşme neticesinde negatif yüzey yükleri ile yüklenen KNT'ler HA kristallerinin a yüzeylerinin pozitif yüklü olması nedeni ile c eksenine paralel doğrultuda KNT'lerin duvarlarına tutunurlar. Hidrotermal proses sonrasında KNT yüzeylerinin HA nano kristallerle kaplandığı görülmektedir. HA kristalleri KNT duvarlarına elektrostatik kuvvetlerin etkileşimi ile a yüzeyinin temas etmesi ile KNT'nin boyuna olan doğrultusunda tutunmuşlardır.

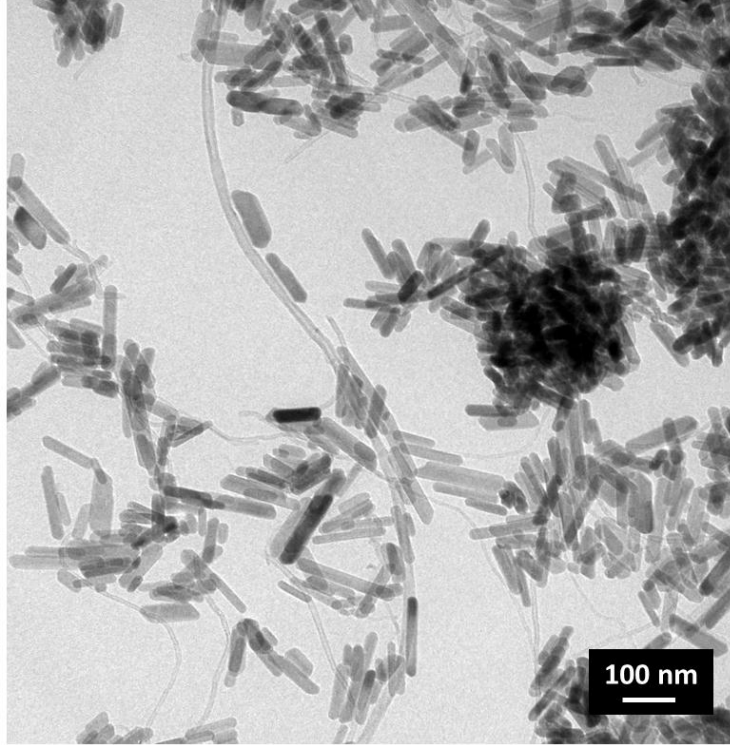


Şekil 4.31 Sentezlenen HA kristallerinin hekzagonal yapıda olduğunu gösteren TEM fotoğrafı

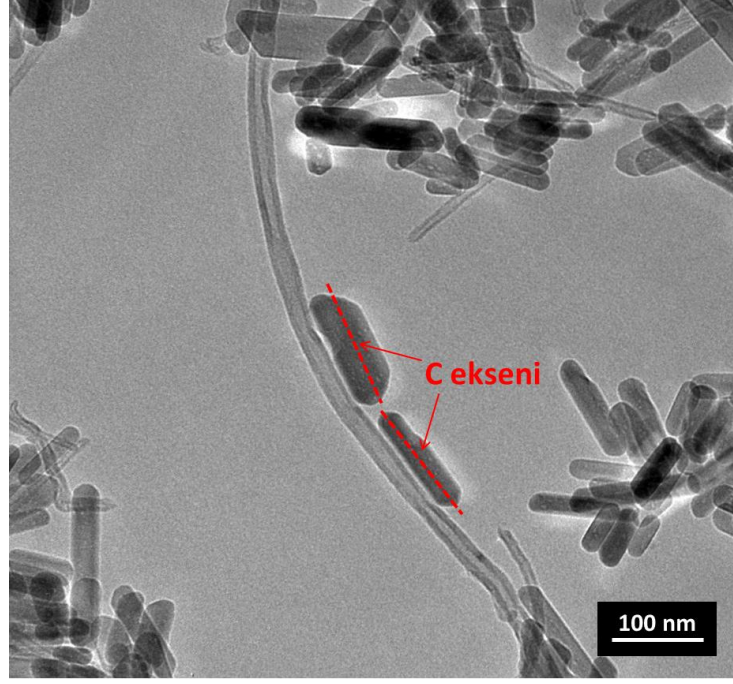
HHA-2/KNT karışımına ait TEM fotoğrafları incelendiğinde fonksiyonelleşmenin HHA-3/KNT karışımına göre daha verimli olması nedeni ile KNT yüzeyine daha fazla sayıda HA kristalinin tutunduğu gözlemlenmektedir. HHA-2 çözeltisi daha fazla fonksiyonel grup içermesi bu olay ile ilgili bir durumdur.



Şekil 4.32 Hidrotermal yöntem ile karıştırılan HHA-2/KNT tozları TEM fotoğrafı

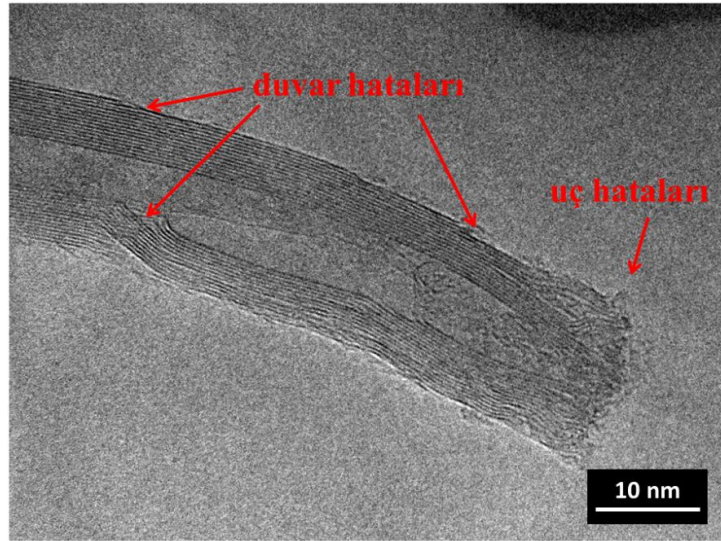


Şekil 4.33 Hidrotermal yöntem ile karıştırılan HHA-3/KNT tozları TEM fotoğrafı

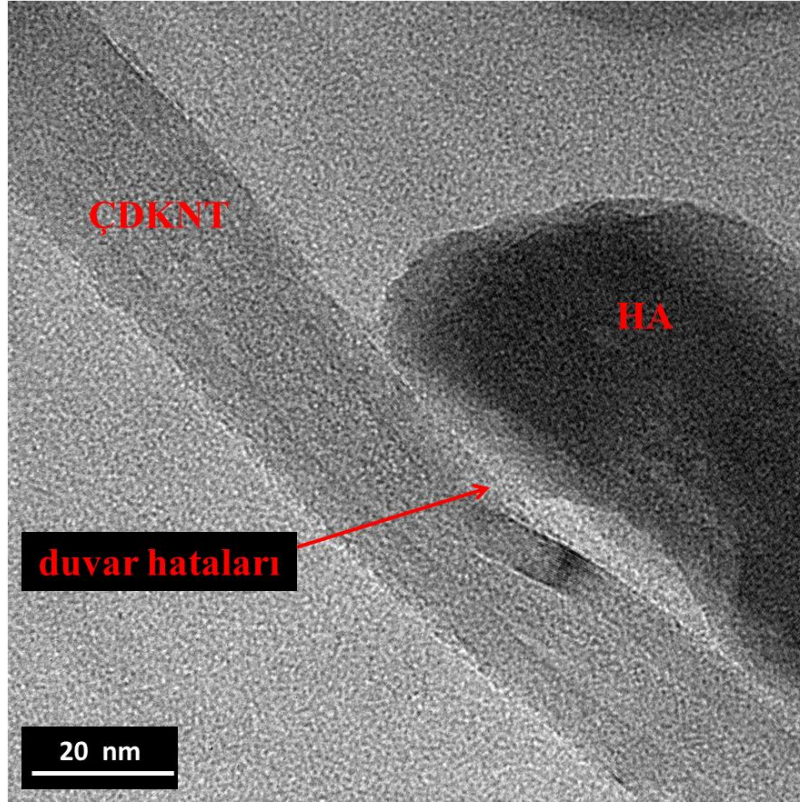


Şekil 4.34 Hidrotermal yöntem ile karıştırılan HHA-3/KNT tozları TEM fotoğrafı

Yüksek çözünürlüklü TEM analizlerinde KNT'lerin bazılarının üretimden kaynaklanan duvar ve yüzey hatalarına sahip olduğu görülmüştür, bu hatalar hidrotermal proses sırasında yüksek basınç ve sıcaklığın etkisi ile fonksiyonel gruplar ile bağ yaparlar daha sonra çözelti içerisindeki HA kristalleri KNT yüzeyine tutunarak nano kompozit yapı oluşturur. Şekil 4.34'de KNT duvarındaki kusurun üzerinde HA nano kristalinin tutunması gösterilmiştir.

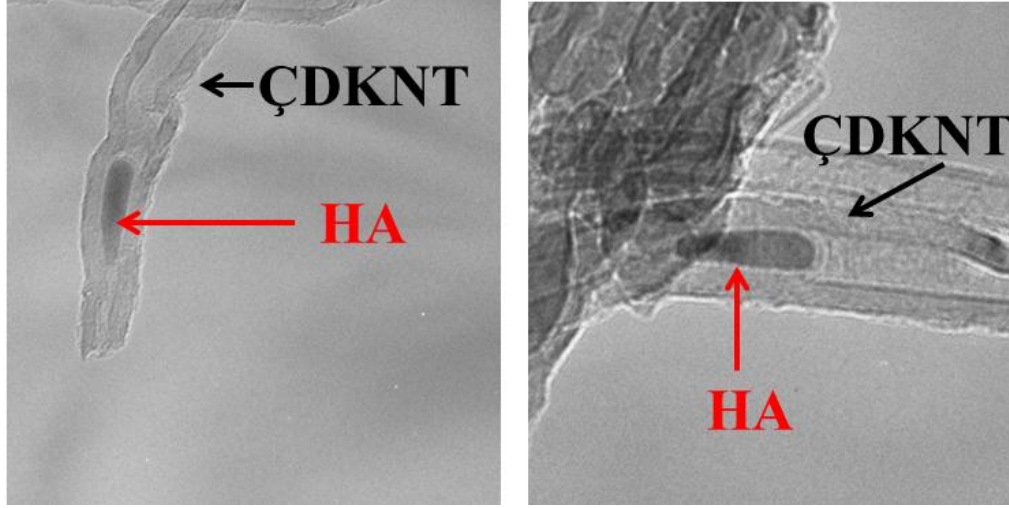


Şekil 4.35 Hidrotermal yöntem ile karıştırılan KNT duvar ve uç hataları TEM fotoğrafı



Şekil 4.36 Hidrotermal yöntem ile karıştırılan KNT duvar hatası üzerinde HA nano kristalinin tutunmasını gösteren TEM fotoğrafı

Hidrotermal proses ile kristal büyümesinin daha önceki bölümlerde değinildiği gibi çözünme ve yeniden kristallenme olayı ile gerçekleşmektedir. Proses sırasında yüksek basınç ve sıcaklık etkisi ile KNT içerisine çözelti nüfus eder. TEM analizleri sırasında bazı KNT'lerin içerisinde HA kristallerinin oluştuğu gözlemlenmiştir, Şekil 4.37'de bu kristallerin oluşumu gösterilmiştir.



Şekil 4.37 KNT içerisinde HA nano kristalinin oluştuğunu gösteren TEM fotoğrafı

4.3 Kolloidal Süspansiyonların Hazırlanması ve Elektrokinetik Biriktirme Yöntemi ile Kaplama

4.3.1 Koloidal Süspansiyonların Hazırlanması ve Uygun Solventin Seçimi:

Farklı nano partikül içeren nano kompozit üretiminde koloidal süspansiyonlar, partiküllerin homojen olarak karıştırılması için önemli bir proses aşamasıdır. Nano tozlar doğası gereği van der Waals kuvvetleri etkisi ile topaklaşma eğilimindedirler bu durum iki yada daha fazla farklı malzemenin karıştırılmasında dezavantaj oluşturmaktadır. Bu nedenle partiküller sıvı ortamda homojen olarak dağıtılır ve kararlı bir süspansiyon oluşturulur ise daha üstün özelliklere sahip kompozit üretilir, bunun yanında EKB prosesinde kararlı süspansiyon oluşturmak kaplama parametrelerini ve dolayısı ile malzemenin özelliklerini etkileyen önemli bir unsurdur.

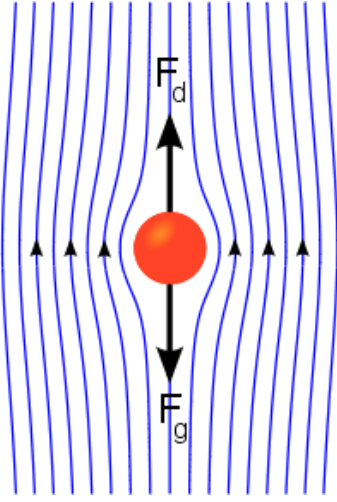
Nano HA tozlarında oluşan kolloid hazırlanmasında çeşitli solventler kullanılmıştır, bunlar etil alkol, izopropil alkol ve n-butanoldür. Bahsedilen solventlerin gerek kaplama prosesi gerek ise kompozit malzeme üretimi için nano partiküllerin çökme davranışları incelenmeye çalışılmıştır. Nano partiküllerin boyutları küçüldükçe sıvı içerisindeki çökme hızı azalmaktadır, fakat nano partiküller aglomere olan gruplar halinde solvent içerisinde bulunurlar ise bu durumda, boyutları ne kadar küçük olursa olsun çökme hızı daha fazla olmaktadır. Bu neden dolayı partiküller mümkün olan oranda, üretim süreci içerisinde daha az aglomerasyona sahip düzgün morfolojiye sahip olarak

üretilmelidirler. Yaş kimyasal çöktürme yöntemi ile elde edilen nano tozlar yukarıdaki bölümlerde açıklandığı gibi daha küçük boyuta sahiptirler fakat aglomere olmaları nedeni ile solvent içerisinde daha hızlı çökmektedirler. Hidrotermal proses ise kristallerin morfolojik özelliklerini iyileştirerek aglomerasyonları azaltmaktadır. Hidrotermal proses sonrasında elde edilen tozlar ile hazırlanan süspansiyonların çökme hızı daha yavaş olduğu gözlemlenmiştir.

Elektro kinetik biriktirme tekniğinde kaplama şartlarının belirlenmesinde önemli etkenlerden biriside hazırlanan süspansiyonun kararlılığıdır, bu nedenle üretilen tozlardan sedimantasyon testleri yapılarak, süspansiyonların kararlılığı belirlenmeye çalışılmıştır. Kararlı süspansiyonlar oluşturmak için başlangıçta HA tozları etanol içerisinde ağırlıkça % 5 konsantrasyonda hazırlandılar. Deney tüpleri tüp standına yerleştirildi ve 10 dakika sonra fotoğrafları çekildi. Gözlemler neticesinde genel olarak hidrotermal yöntemle sentezlenen tozlar daha iyi disperse eğilimi göstermektedirler. Bunu nedeni hidrotermal proses daha üstün morfolojik özelliklere sahip partiküller üretilmesine imkan tanımaktadır. Daha önceki bölümlerde açıklandığı üzere kimyasal çöktürme yöntemi ile üretilmiş tozlar nispeten düzgün şekle sahip değildirler ayrıca aglomere olmuşlardır, bu onların daha kolay çökmesine neden olmaktadır.

Stokes denklemi sıvı içerisinde küresel bir tanenin yerçekimi etkisiyle çökme hızını tanımlamaktadır. Stokes denkleminde kullanılan sıvı değişmez ise hız çapın karesi ile orantılı olarak değişmektedir, bu durumda çap büyüdükçe yani partiküller daha büyük aglomeratlar halinde ise çöküş hızı daha hızlı olmaktadır.

$$V_s = \frac{2(\rho_p - \rho_f)}{9\mu} gR^2 \quad (4.2)$$



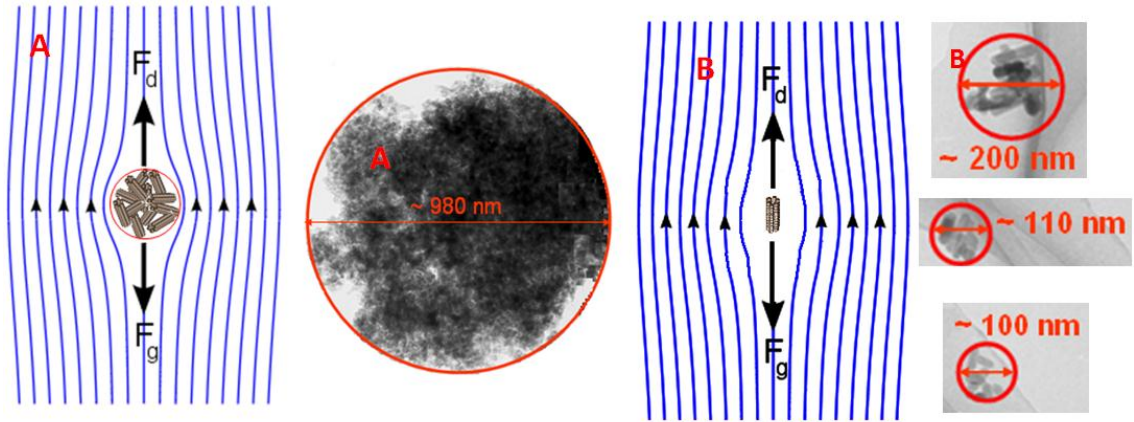
- V_s partikülün çökme hızı (m/s)
- g yer çekimi ivmesi (m/s^2),
- ρ_p partikülün yoğunluğu (kg/m^3),
- ρ_f sıvının yoğunluğu (kg/m^3).
- μ sıvının viskozitesi [$kg\ m^{-1}\ s^{-1}$],
- R partikülün (yada aglomeratın) çapı (m)
- F_d drag kuvveti (sürtünme kuvveti/direnci)
- F_g yer çekimi kuvveti

Şekil 4.38 Stokes kanununa göre sıvı içerisindeki kürenin çökme davranışı

Bu nedenle sıvı içerisindeki partiküller ne kadar iyi dağıtılıp aglomerasyonlar azaltılır ise partiküller daha geç çöker ve kısmi olarak kararlı çözelti elde edilmiş olur. Partiküller aglomere halde iken küre şeklinde olduğu varsayımını yapmaktayız, aslında partiküller yüzey yüklerine bağlı olarak sentezleme aşamasında rast gele aglomere olmaktadır ayrıca bu aglomerasyonlar çeşitli boyutlarda meydana gelmektedir. Bu nedenle çökme hızının kesin olarak tespit edilmesi zordur, çünkü oluşan aglomerat karmaşık şekilli bir yapıdadır. Değişik geometrilere ait partiküllerin çökme hızının belirlenmesinde şekil düzeltme faktörü kullanılmaktadır. Sıvı içerisindeki partikülün çökme hızı şekille ilgilidir, şekil değiştikçe çökme hızıda değişmektedir, örneğin aynı malzemedan, aynı ağırlıkta üretilmiş bir küre ile bir diskin çökme hızları farklıdır. Küre şeklindeki tane daha hızlı çökerken disk çok daha yavaş çökmektedir.

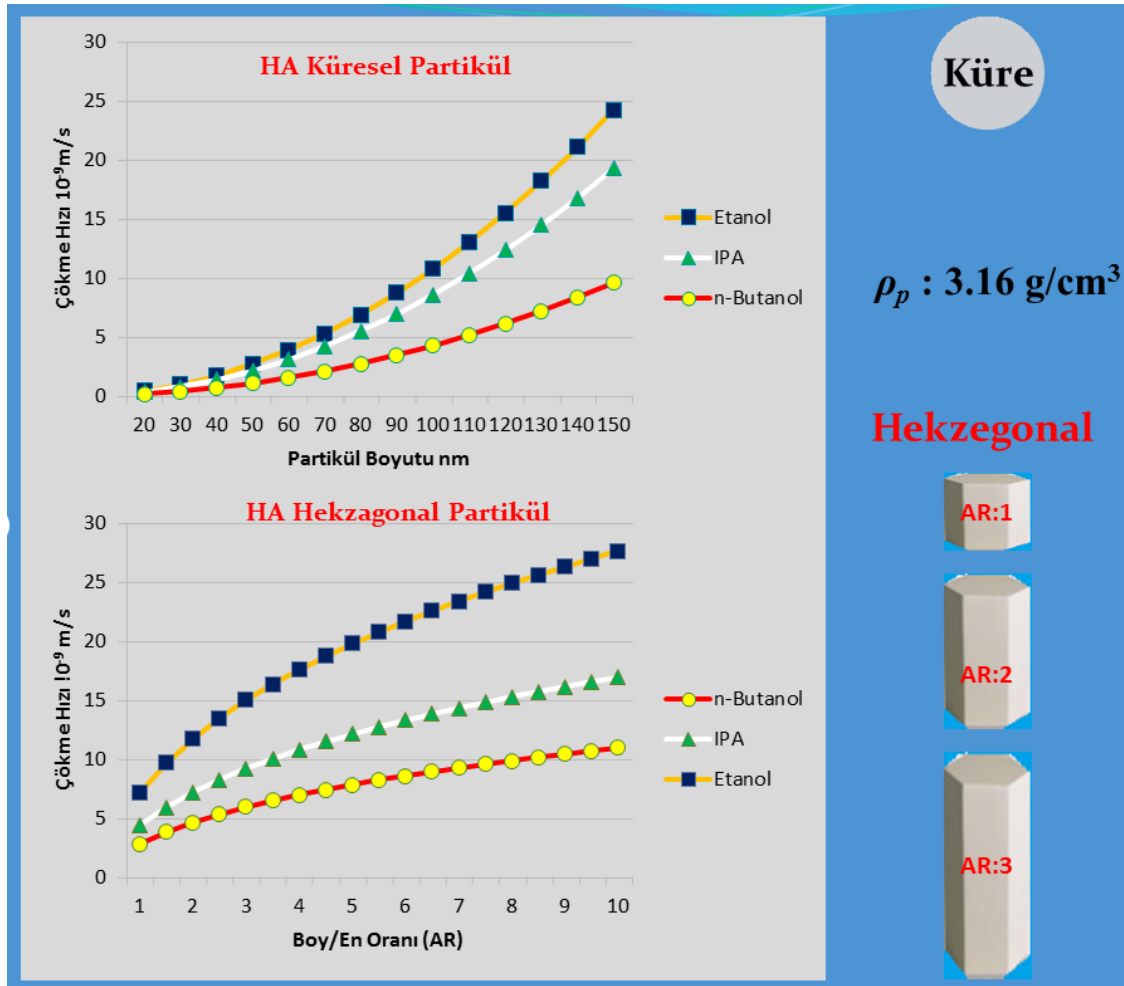
Nano partiküllerden oluşan aglomerasyonlar azaltıldıkça partiküller bireysel olarak sıvı içerisinde dağılacaklardır. Bu durumda partiküller daha yavaş çökeceklerdir, partiküllerin şekli daha belirgin olduğu için çökme hızını hesaplama yaparak tahmin edebiliriz. Yaş kimyasal çöktürme tekniği ile üretilen tozlar genelde nano boyutlara sahiptirler fakat proses sonunda aglomere olmaktadır, bu nedenle sıvılar içerisinde kolayca çökmektedirler. Kimyasal çökeltme tekniği ile elde edilen çökelek hidrotermal yöntem ile işlem görür ise elde edilen nano partiküllerin proses koşullarına bağlı olarak partikül boyutu artar, aglomerasyonlar azalır ve daha düzgün morfolojik özelliklere sahip olurlar. Bu nedenle hidrotermal proses sonrası partiküller daha geç çökerler. Şekil

4.39'da şematik olarak aglomere olmuş ve bireysel olarak çöken partiküller gösterilmiştir.



Şekil 4.39 Kimyasal çöktürme (A) ve hidrotermal proses (B) sonrası HA nano partiküllerin aglomerasyon durumları ve çökme davranışına ilişkin şematik gösterim

Sıvı içerisindeki partiküllerin çökme hızının belirlenmesinde aglomerasyonlarının önemli olduğu kadar kullanılan sıvının cinside önemlidir, stokes denkleminin hesaplanmasında sıvının yoğunluğu ve viskozitesi kullanılmaktadır, dolayısı ile bu iki parametre çökme hızını değiştirmektedir.



Şekil 4.40 Farklı solventler için küresel ve hekzagonal HA nano çökme davranışı

Tez çalışmasında kullanılması düşünülen organik solventler sırası ile etil alkol, izopropil alkol ve n-butanoldür, bu solventlerin viskozite ve yoğunluk değerlerinin partikülün çökme hızına olan etkisi şekil 4.40'taki grafikte incelenmiştir.

HA nano partiküllerinin çökme hızı partikül boyutunun artışına bağlı olarak artmaktadır, partikül boyutunun küçülmesi oluşturulan süspansiyon içerisindeki partiküllerin daha geç çökeceği anlamına gelmektedir. Etil alkol, izopropil alkol ve n-butanol ün içerisinde ilave edilen partiküllerin çökme hızları bir birinden farklı olacağı grafik üzerinde görülmektedir. Süspansiyon kararlılığı solventlere bağlı olarak değişmektedir. Kararlılığın artması solventin (alkolün) zincir uzunluğunun artması ile açıklanabilir [121], [122], [123]. Ayrıca n Butanol zincir uzunluğu fazla olan bir solventtir. Grafikte kısmi olarak kararlı süspansiyon üretebilmek için en uygun solventin n Butanol olduğu görülmektedir. Ayrıca EKB yöntemi için kullanılan solventin buharlaşma eğilimi

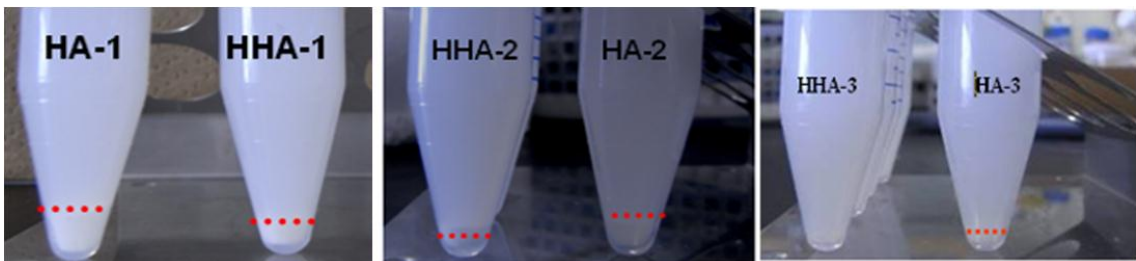
kuruma esnasında meydana gelebilecek çatlakların oluşumu için önemlidir, bu üç solvent içerisinde en iyisi yine kaynama noktasının yüksek olması nedeni ile n Butanol dür.

HA Nano partiküllerin sentezlendikten sonra çözeltideki reaksiyon artıklarından yıkanarak arındırılması gerekmektedir. Su ile yapılan bu arındırma işlemi partiküllerin aglomere olmasını sağlar bunun iki nedeni vardır; birincisi bir biri ile bitişik olan nano partiküller kapiler kuvvetler nedeniyle suyun buharlaşması esnasında topaklaşırlar, diğer neden ise birbiri ile temas halindeki nano partiküllerin yüzeyindeki su molekülleri hidrojen bağlarının oluşmasını sağlar [155].

4.3.2 Sedimentasyon Testi Sonuçları

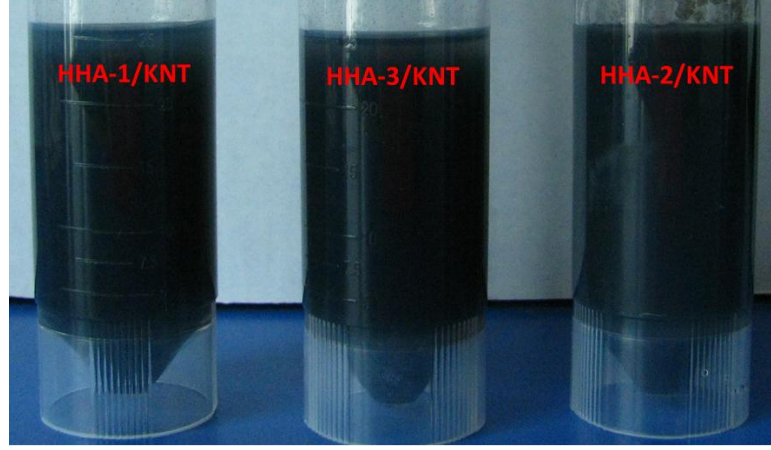
Yaş kimyasal çöktürme ve hidrotermal proses sonrasında elde edilen tozların kararlılıklarının belirlenmesi amacı ile ağırlıkça % 5 toz içeren etanol süspansiyonları hazırlanmıştır. Testler sonucunda hidrotermal proses sonrasında partiküllerin daha karalı hale geldiği gözlemlenmiştir. Yaş kimyasal çöktürme sonrasında partiküller aglomere halde oldukları için daha kolay çökmektedirler.

Hidrotermal proses aglomerasyonları azalttığı gibi daha düzgün kristallerin oluşumunu sağlamaktadır, bu nedenle partiküller daha yavaş çökmektedirler. Süspansiyonun kararlılığı açısından en iyi toz HHA-3 olarak gözlemlenmiştir. HHA-3 tozları daha yapılan TEM analizlerine göre küçük kristal boyutuna sahip olmaları nedeni ile daha geç çökme eğilimi göstermektedirler.

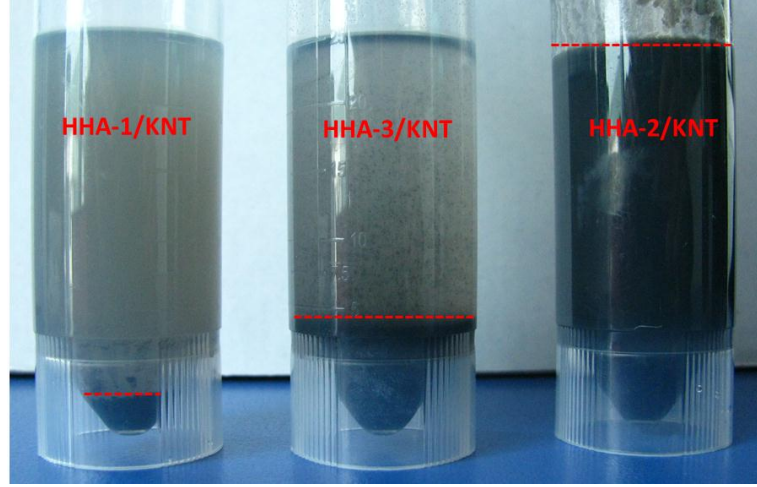


Şekil 4.41 Ağırlıkça % 5 konsantrasyonla hazırlanan HA-etanol süspansiyonu sedimentasyon testi (Başlangıçtan 10 dk sonra)

Hidrotermal yöntem ile karıştırılan HA/KNT tozların sedimentasyon testlerinde fonksiyonelleşmeye bağlı olarak karalılık değişmektedir. Yapılan testlerde HHA-1/KNT tozlarının daha hızlı çöktüğü görülmüştür.



Şekil 4.42 Hidrotermal karıştırma sonrasında etanol ile hazırlanan süspansiyonlar (başlangıçta)

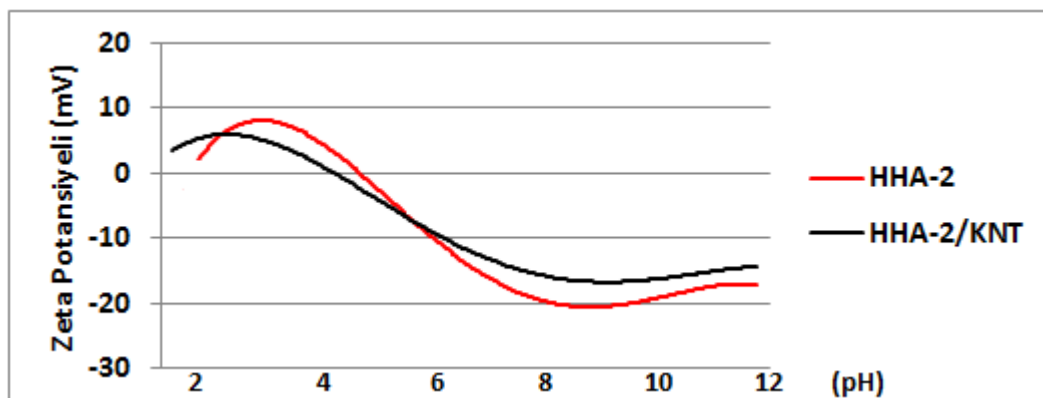


Şekil 4.43 Hidrotermal karıştırma sonrasında etanol ile hazırlanan süspansiyonlar (10 dakika sonra)

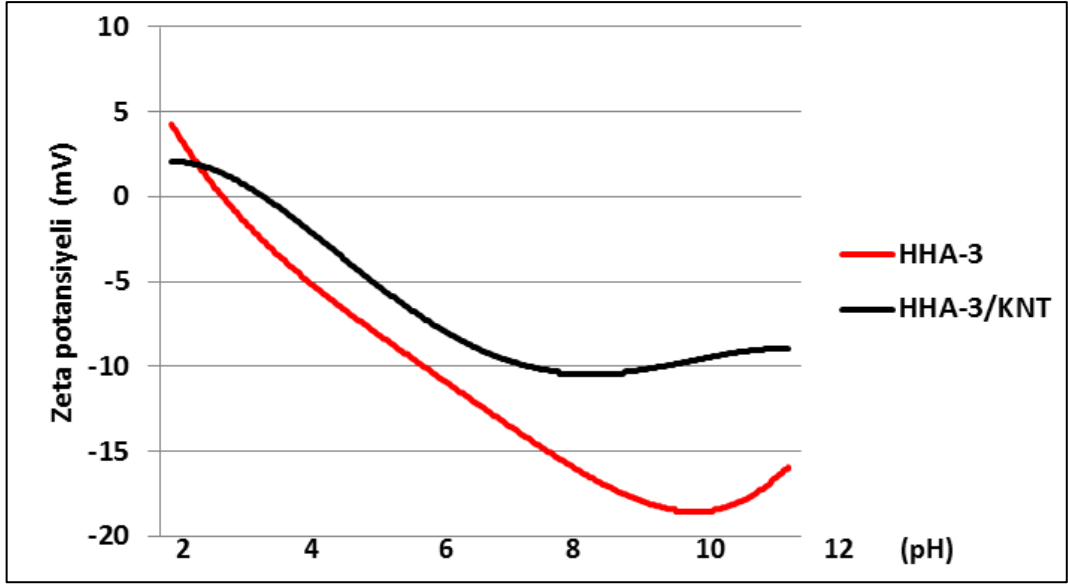
Karışımlardan HHA-2/KNT en geç çöken süspansiyondur, yukarıda değinildiği gibi KNT'lerin hidrotermal proses esnasında daha verimli fonksiyonelleşmesi neticesinde KNT'ler sıvı içerisinde daha iyi disperse olur ve çökme hızı azalır.

4.3.3 Zeta Potansiyeli Ölçüm Sonuçları

Elde edilen HA ve HA/KNT karışımlarının sıvı içerisindeki kararlılığını tayin etmek amacıyla zeta potansiyelleri ölçülmüştür. Tozlar deiyonize su içerisinde süspansiyon edilmiş ve çözeltinin pH değeri değiştirilerek zeta potansiyeli ölçümü yapıldı. HHA-2 ve HHA-3 tozlarının morfolojik açıdan birbirinden farklı olması nedeni ile zeta potansiyeli değerleri farklılık göstermektedir. HHA-2 nano kristalleri ince ve uzun yapıya sahiptir kristallerin büyük yüzeyi daha fazla alana sahip olması partikülün zeta potansiyel değerini değişimine neden olmaktadır. HHA-3 nano kristalleri daha küçük boy/en oranına sahiptirler bu nedenle zeta potansiyel değerleri HHA-2 ile aynı seyri göstermemektedir. HHA-2 tozunun izoelektirik noktası (IEP) yani zeta potansiyelinin sıfır olduğu pH değeri 4,93 ve HHA-3 için 3,05 olarak saptanmıştır. HA tozlarına KNT ilavesi sonrasında tozların zeta potansiyelinde düşüş gözlemlenmiştir. Zeta potansiyelindeki düşüş HHA-3/KNT toz karışımında daha fazla gözlemlenmiştir, bunun nedeni KNT'lerin kısmi olarak bir arada bulunması süspansiyonun dengesini bozarak çökmesine neden olduğu düşünülmektedir. Fonksiyonelleşme sonrasında KNT'ler negatif yüzey yüküne sahip oldukları için süspansiyon içerisinde birbirlerini iterler, bu davranış çökme hızını azaltır ve süspansiyon daha kararlılığını artırmaktadır. HHA-3/KNT karışımındaki KNT'lerin fonksiyonelleşmesi HHA-2/KNT'ye göre daha düşük olduğu FT-IR ve TEM analizleri neticesinde gözlemlenmişti, yapılan sedimentasyon testi bu analizler ile paralel verileri işaret etmektedir. HHA-2/KNT tozlarının izoelektirik noktası pH 4,15 ve HHA-3/KNT için 3,87 olarak saptanmıştır.



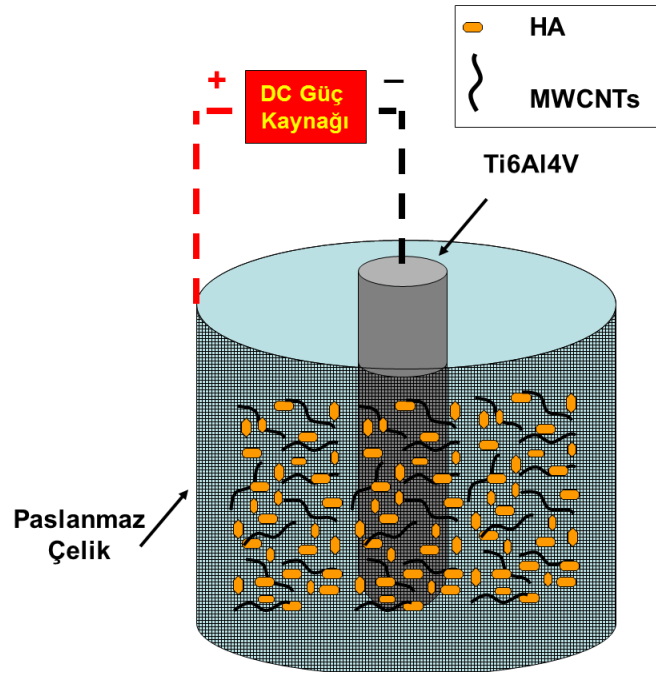
Şekil 4.44 HHA-2 ve HHA-2/KNT tozlarının zeta potansiyeli analiz sonuçları



Şekil 4.45 HHA-3 ve HHA-3/KNT tozlarının zeta potansiyeli analiz sonuçları

4.3.4 Elektro Kinetik Biriktirme Yöntemi ile Kaplama Deneyleri

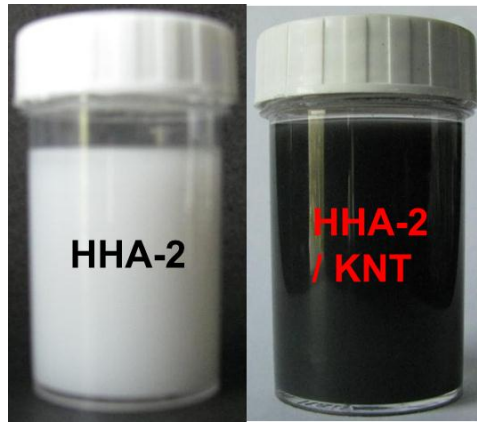
EKB aşamasına kadar yapılan analizler ve gözlemler neticesinde en iyi HA/KNT karışımının HHA-2/KNT olduğu anlaşılmaktadır. HHA-2/KNT karışımının diğer tozlara göre daha iyi özelliklere sahip olması nedeni ile kaplama denemeleri HHA-2 ve HHA-2/KNT tozları kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 4.46 EKB kaplama hücresinin şematik gösterimi

EKB için yukarıdaki bölümlerde en uygun solventin n-Butanol olduğu belirtilmiştir bundan dolayı kaplama deneylerinde bu solvent kullanılmıştır. Kaplama prosesi için ağırlıkça % 2 katı içeren süspansiyonlar hazırlanmış ve süspansiyonun kararlılığını artırmak için katı madde miktarın % 0.3'ü kadar TEA kullanılmıştır.

EKB yöntemi ile elde edilen kaplamaların verimli olabilmesi için süspansiyonun kararlılığı önemli bir faktördür. Kararlı olmayan süspansiyonların hızlı çökmesi nedeni ile kaplama tabakası değişken kalınlıkta hedef elektrot üzerinde birikir, çökme etkisi ile süspansiyonun üst kısımlarında daha düşük toz konsantrasyonuna sahip bölge oluşur bu bölgede oluşan kaplama kalınlığı daha ince olur. Ayrıca kaba partiküllerin daha hızlı çökmesi nedeni ile aşağı bölgelerde daha iri partiküller hedef üzerinde birikir. Bahsedilen hataları önlemek için daha kararlı süspansiyonlar oluşturmalı ve tozlar kaba partikül içermemelidir.

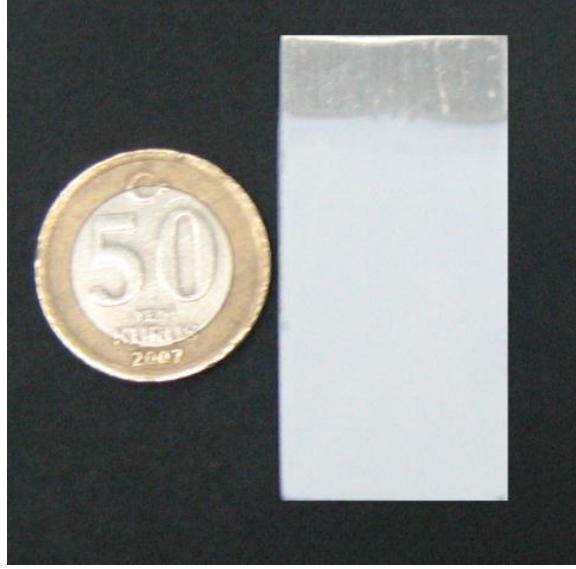


Şekil 4.47 HHA-2 ve HHA-2/KNT tozları ile hazırlanan n-Butanol süspansiyonu



Şekil 4.48 EKB deneylerinin yapıldığı kaplama düzeneği

Kaplama sonrasında kaplama tabakası uygun şartlarda kurutulmalıdır, aksi takdirde kurumanın hızlı olmasına bağı olarak çatlaklar oluşabilir. Çatlak oluşumunun azaltılmasında kullanılan solvent çok önemlidir. Solvent olarak kullanılan etanol hızlı buharlaştığı için kaplama tabakasında çatlak oluşma ihtimali çok yüksektir. n-Butanol ise diğer solventlere göre daha zor buharlaştığı için çatlak oluşumu diğer solventlere oranla çok daha az görülür. Ayrıca kurutma şartlarının iyileştirilmesiyle de çatlak oluşumu engellenebilir.



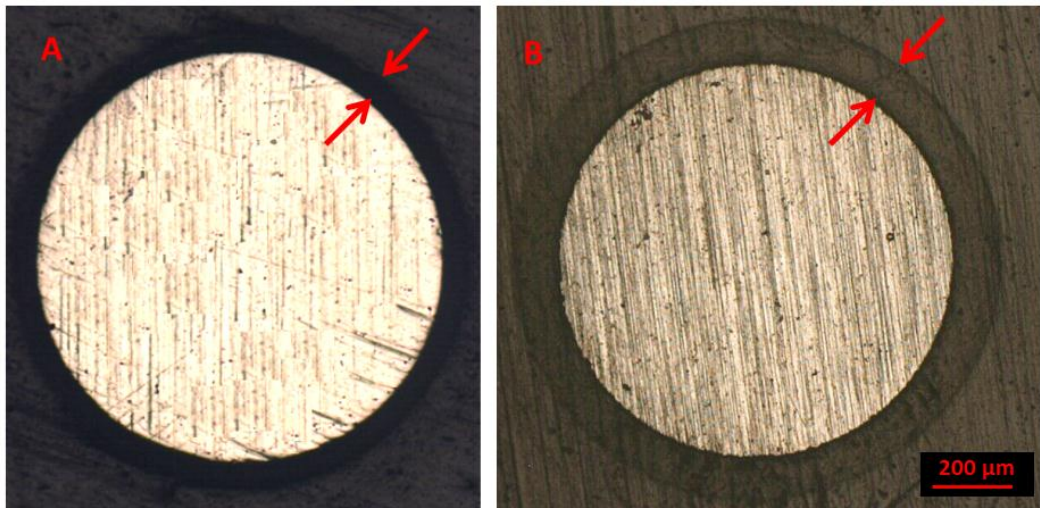
Şekil 4.49 HHA-2 tozları ile kaplanmış çatlak içermeyen kaplama tabakası

EKB yöntemi ile yapılan kaplama çalışmalarında HA ve HA/KNT tozları katot elektrot üzerinde birikmişlerdir. Deneysel çalışmalarda üretilen HA nano kristalleri hekzagonal yapıya sahiptirler ve a yüzeylerinin pozitif yüklü olması nedeniyle hedef elektrot üzerinde boyuna paralel (c eksen) doğrultuda birikirler. HA/KNT karışımları HA kristallerinin pozitif yüzey yükü yardımı ile gruplar halinde hareket ederek katot elektrot üzerinde birikirler.

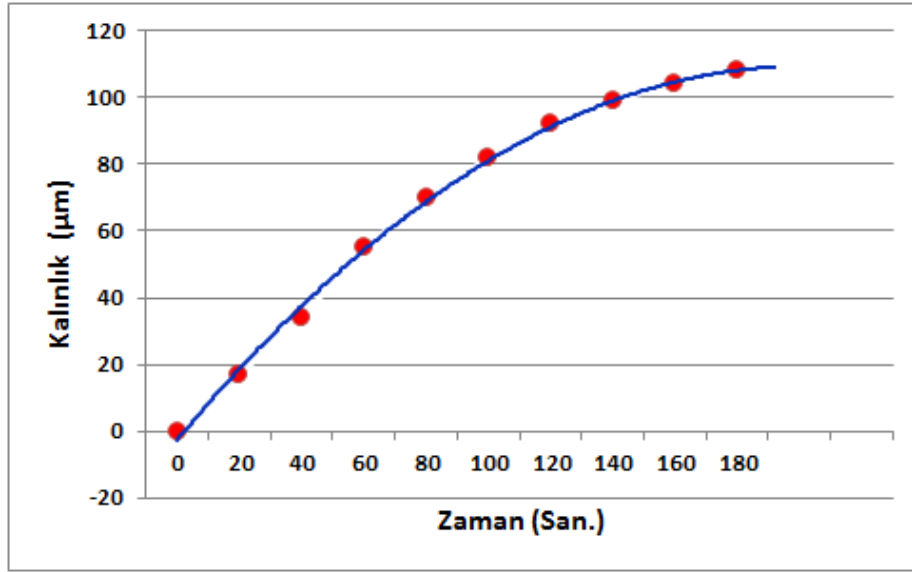


Şekil 4.50 HHA-2 ve HHA-2/KNT tozlarının EKB yöntemi ile Ti6Al4V teller üzerine kaplandıktan sonraki fotoğrafları

EKB ile üretilmiş kaplama tabakalarının kalınlıkları zamana bağlı olarak artış göstermektedir. Zaman bağlı olarak kalınlık artışı lineer değildir. Bunun birkaç nedeni vardır zamanla kaplama tabakası artarak elektrik alan şiddetini düşürmektedir ayrıca süspansiyon konsantrasyonu kaplama sürecinde birikime bağlı olarak azalmaktadır. HHA-2 tozlarının zamana bağlı olarak kaplama kalınlığındaki değişim 100 saniye kadar lineer bir davranış göstermektedir, artan zamana bağlı olarak kaplama kalınlığının artması ile elektrik alan şiddetinin düşmesi ve çözelti içerisindeki katı madde miktarının azalması nedeni ile doygunluk seviyesine doğru yaklaşmıştır.



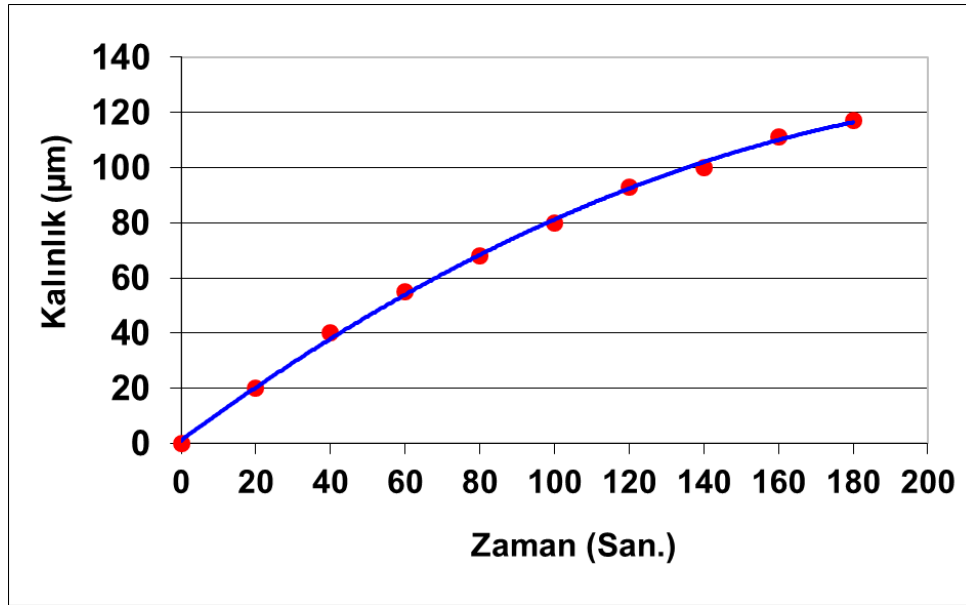
Şekil 4.51 HHA-2/KNT tozlarında elde edilmiş kaplama tabakalarının kesitleri (DC, 30 V)
A, 90 saniye ve B 180 saniye



Şekil 4.52 HHA-2 tozlarından elde edilmiş kaplama tabakalarının zamana bağlı olarak değişimi (DC, 30 V)

HHA-2/KNT tozu kullanılarak yapılan kaplama deneylerinde kaplama tabakasının kalınlığındaki değişim HHA-2 tozlarının göstermiş olduğu davranışa benzemektedir. Aynı sürelerde yapılan denemelerde kaplama tabakasının kalınlığı HHA-2 ye göre biraz daha fazla olduğu görülmektedir. HHA-2/KNT den üretilmiş kaplama tabakasının kalınlığının HHA-2'ye göre yüksek olmasının nedeni HA nano kristallerinin KNT'lerin yüzeyine tutunması ile aglomere olması ve bu aglomere grupların hedef elektrot üzerine birikmesidir. HHA-2 den elde edilmiş kaplama tabakaları daha yoğun bir yapıya sahip olduğu anlaşılmaktadır. HHA-2 den oluşan kaplama tabakasının yoğun yapısı kaplama prosesi sırasında elektrik alan şiddeti azaltmaktadır, aynı kalınlıktaki HHA-2/KNT'den oluşan kaplama tabakasının yoğunluğu daha düşük olabileceği ve KNT'leri iletken yapıları nedeni ile kaplama tabakasının çok azda olsa elektrik alan şiddetini dengeleyebileceği düşünülmektedir. Süspansiyon içindeki partiküllerin zeta potansiyeli değerleri EKB prosesi ile ilgili bir parametredir. Zeta potansiyeli yüksek olan partiküllerden oluşan süspansiyonlar daha kararlılırlar ve kaplama prosesi esnasında partiküller daha hızlı hareket ederler. HHA-2 tozlarının HHA-2/KNT tozlarına kıyasla aynı pH değerlerinde daha yüksek zeta potansiyeli değerine sahiptirler. Zeta potansiyeli ölçümleri deiyonize su kullanılarak yapılmıştır. Kaplama denemeleri n butanol kullanılarak yapıldığı için zeta potansiyeli ölçüm sonuçları tozların kaplama şartlarında

ne kadar yüke sahip olduğu hakkında net bilgi vermemektedir. Zeta potansiyeli ölçüm sonuçları HA ve HA/KNT tozlarının birbirleri ile kıyaslanmasına yardımcı olmaktadır.



Şekil 4.53 HHA-2/KNT tozlarında elde edilmiş kaplama tabakalarının zamana bağlı olarak değişimi (DC, 30 V) A, 90 saniye ve B 180 saniye

4.3.5 Sinterleme Çalışmaları

EKB yöntemi ile kaplanan metalik protezler kaplama tabakasının kararlı hale getirilmesi amacı ile sinterlenmişlerdir. Sinterleme işlemi vakum fırında 700° C de gerçekleştirilmiştir. Sinterleme işlemi Ti-6Al-4V alaşımının oksitlenmesini engellemek amacı ile vakum fırında yapılmıştır. Ti-6Al-4V yüzeyinde oluşan oksit tabakası kaplama ile metalik malzemenin ara yüzey özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. Sinterleme sırasında titanyum elementi oksitlenerek yüzeyde rutil fazı oluşturmaktadır. Yüzeyde oluşan rutil tabakası kaplama tabakası ve altlık arasındaki bağlanma mukavemetini düşürür [156]. Sinterleme işleminin vakum fırında yapılması Ti-6Al-4V yüzeyinde TiO_2 oluşumunu azaltarak kaplama ve altlığın birbirine daha iyi adezyonunu sağlar.

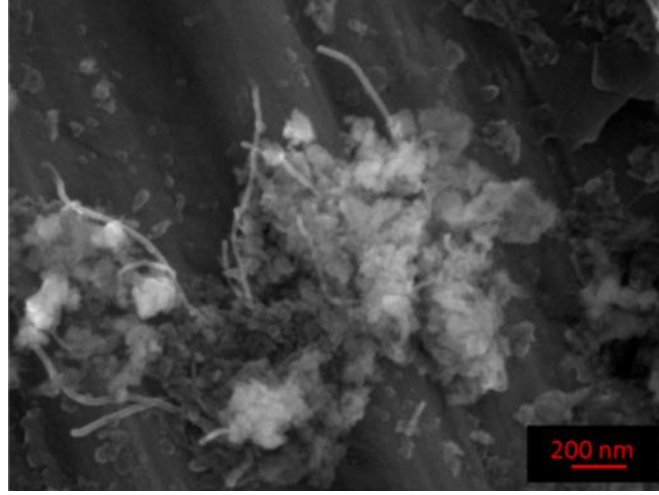
Ti-6Al-4V alaşımları $\alpha+\beta$ fazındadır, faz yapısının bozulmaması için bu tür alaşımlar faz sönüşüm sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulmalıdırlar. Ticari saflıktaki Titanyumun α fazından β fazına dönüşüm sıcaklığı 885° C dir [157]. Yüksek sıcaklıklarda $\alpha+\beta$ yapısı kararlılığını kaybeder ve yapı mekanik özellikleri kısmi olarak

düŖer. EKB yöntemi ile kaplanan Ti-6Al-4V alaŖımlar 700° C de ısıı iŖleme tabi tutuldukları için faz dönüŖüm gerçekteŖmemektedir.

HA ısıı iŖlem sırasında 1200° C'ye kadar kararlıdır, bu sıcaklıktan sonra dekompoze olur ve kalsiyum fosfat yapısına dönüŖür. HA seramiklerin dekompoze sıcaklığı metalik protezler üzerine kaplandığı durumlarda düŖmektedir. ısıı iŖlem gerçekteŖirken metal iyonları HA seramiğe göç eder. Bu olay HA seramiklerin beklenenden daha düŖük sıcaklıklarda dekompoze olmasına neden olur. Wei ve arkadaşlarının yaptıkları çalıŖmaya göre Ti alaŖımları üzerine kaplanmış HA tabaka 900° C de dekompoze olamaya baŖlar. Metalik altlıklar üzerine HA tabakası ile kaplanmış seramikler bu nedenle daha düŖük sıcaklıklarda ısıı iŖleme tabi tutulmalıdırlar.

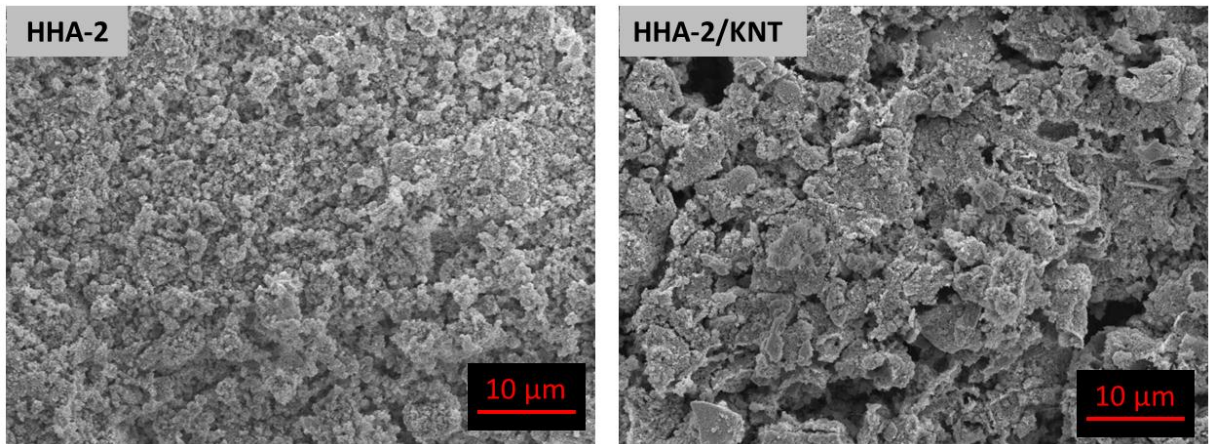
Deneysel çalıŖmalarda sinterleme sıcaklığı 700° C olarak uygulandığı için söz konusu dekompoze olayı gerçekteŖmeyecektir. Ayrıca sentezlenen HA kristalleri nano boyutta olduğu için daha düŖük sıcaklıklarda sinterleŖmeye imkân tanımaktadır.

HHA-2 tozu ile kaplanmış malzemelerin sinterleme sonrası yüzeyleri incelendiğinde herhangi bir çatlak ve kavlama oluŖumu gözlemlenmemiŖtir. HHA-2/KNT den oluŖan kaplama tabakası da benzer özellikler göstermektedir. HHA-2/KNT kaplama tabakası HHA-2 den oluŖan kaplama tabakasına kıyasla daha gözenekli yapıya sahiptir. Kaplama tabakasının gözenekli yapıda olması HA nano kristallerinin hidrotermal proses sırasında KNT'lerin etrafında birikmesi ve bu biriken grupların kaplama prosesi sırasında büyük gruplar halinde metalik altlık üzerinde kaplanması sonucu gözenekli yapı oluŖmaktadır. Kaplama kalınlığının tespit edilmesi amacı ile yapılan çalıŖmalarda HHA-2/KNT oluŖan kaplama tabakalarının HA kaplama tabakalarına kıyasla daha kalın olduğu gözlemlenmiŖtir. Kaplama prosesinin aynı Ŗartlarda gerçekteŖmesine rağmen tabaka kalınlığının farklılık göstermesi KNT yüzeylerinde HA nano kristallerinin tutunarak büyük aglomeratlar oluŖturması ve bu aglomeratların yüzeyde kısmi olarak gözenekli yapı oluŖturarak birikmesi olarak açıklanabilir.



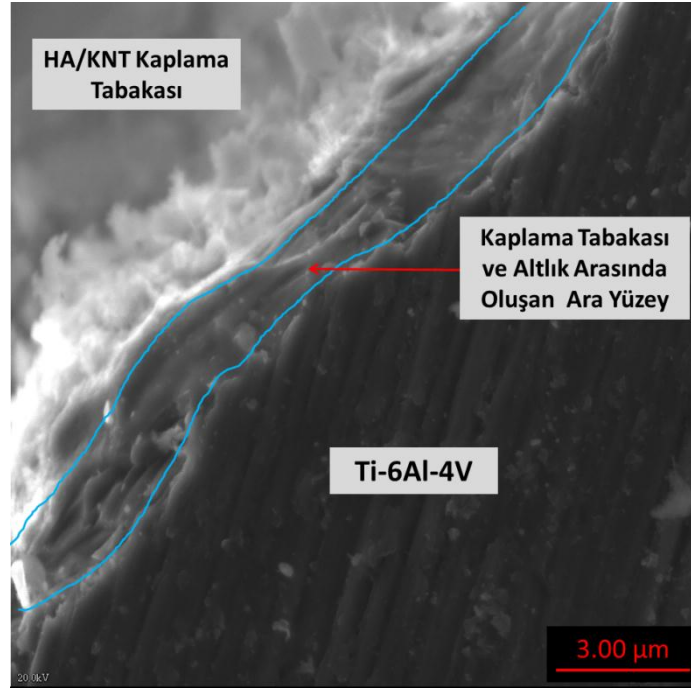
Şekil 4.54 HHA2/KNT aglomeratların grup halinde Ti-6Al-4V alaşım yüzeyinde birikmesi

Gözenekli yapı sert doku yerine kullanılacak biyomalzemeler için büyük önem taşımaktadır. Biyomalzemenin gözenekli yapısı vücut sıvısının içeriye doğru yayılarak malzeme içerisinde kemik dokusu oluşumuna imkân tanımaktadır. Böylece biyolojik olarak tutunma gözenekli yapı ile daha iyi sağlanacaktır. Şekil 4.55 de gösterilen SEM fotoğraflarında HHA-2/KNT den oluşan kaplama tabakasının gözenek yapısının daha fazla olduğu görülmektedir. Protez vücuda implant edildikten sonra vücut sıvısı protezin yüzeyindeki gözenekli kapla tabası içerisinde doğru kapiler kuvvetler yardımı ile ilerler daha sonra vücut sıvısı gözeneklerde kemik dokusunun oluşmasını sağlar. Kaplama tabakasının gözeneklerinde ve yüzeyine gelişen oluşan kemik tabakası implantın çevresindeki sert doku (kemik) ile bağ yapar ve biyolojik olarak bağlanma gerçekleşmiş olur.



Şekil 4.55 HHA-2 ve HHA2/KNT'den oluşan kaplama tabakalarının SEM fotoğrafları

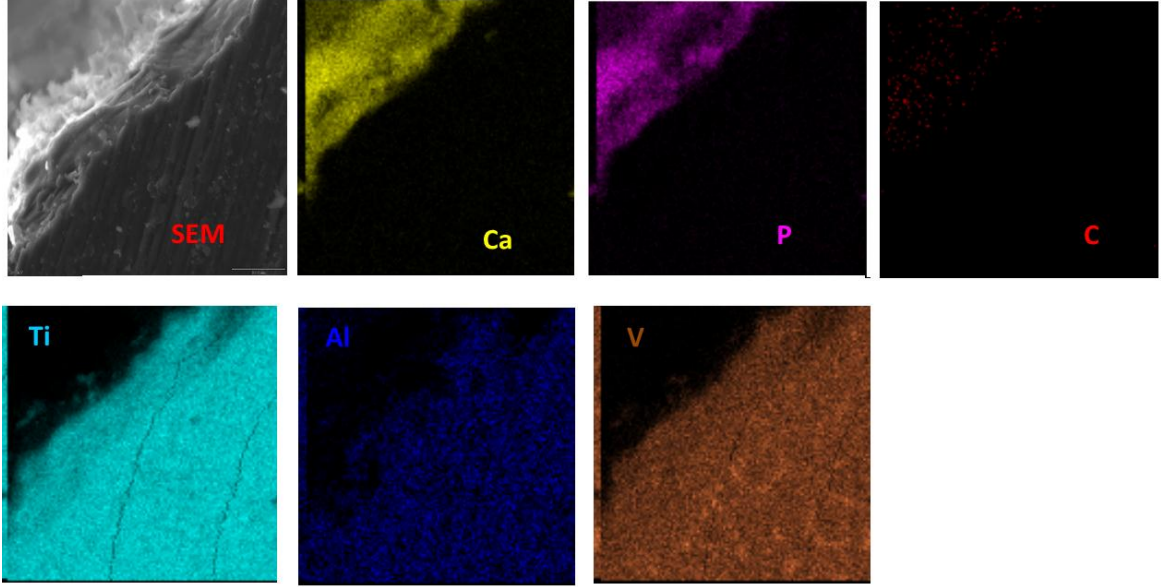
EKB yöntemi ile HA ve HA/KNT tozları ile kaplanmış olan malzemeler vakum fırında 700 °C de sinterlenmişlerdir. Sinterleme sonrasında gelişen kaplama tabakası ve metalik protez alaşımı arasındaki ara yüzeyin özellikleri protezin hastaya implant edildikten sonraki mekanik dayanımı açısından önemlidir. Metalik protezler biyolojik olarak inert olduğu için yüzeyleri biyoaktif bir tabaka ile kaplanmaktadır. Protezin yüzeyine kaplanan biyoaktif tabaka etrafındaki doku ile etkileşime girerek protezin biyolojik olarak tutunmasını sağlamaktadır. Bunun yanında yüzeydeki kaplama tabakası protezin korozyon direncini artırmaktadır. HA ile metalik alaşım arasındaki ara yüzey etkileşimi iyi bir şekilde oluşmaz ise kaplama tabakasının bağlanma mukavemeti ve tokluğu düşük olur. EKB yöntemi ile üretilen kaplamalara ait sinterleme sonrası kesit görüntüleri şekil 4.56-4.57 de gösterilmiştir. Sinterleme sonrasında metalik alaşım ile kaplama tabakası arasında oluşan ara yüzey protezin bağlanma mukavemetini artıracığı düşünülmektedir.



Şekil 4.56 HHA2/KNT'den oluşan kaplama kesitinin SEM fotoğrafı

Kaplama kesitinin SEM EDX haritası kaplama tabakasının Ca, P ve C atomlarından oluştuğu görülmektedir. Ca ve P elementleri HA matris'ten C ise takviye malzemesi olarak kullanılan KNT'ten kaynaklanmaktadır. Metal altlığın Ti, Al ve V elementlerinde

oluştugu gözlemlenmiştir. Sinterleme sonrasında oluşan ara yüzey Ti alaşım ile HA matrisli kompozit arasında geçiş bölgesini oluşturur ve altlık ile kaplama tabakasının bütünleşmesini sağlayarak mekanik dayanımı artırır.



Şekil 4.57 HHA2/KNT'den oluşan kaplama kesitinin SEM analizi EDX haritası

5.1 Sonuçlar

Bu tez çalışmasının odak noktası geleneksel KNT fonksiyonelleştirilmesine alternatif olan bir yöntemin geliştirilmesi ve elde edilen HA/KNT tozlarının EKB yöntemi ile metalik protez alaşımları üzerine kaplanmasıdır. Bu amaç doğrultusunda asidik fonksiyonelleştirme işlemine alternatif daha avantajlı bir fonksiyonelleştirme yönteminin hidrotermal olabileceği düşünülmüştür. Hidrotermal yöntem ile HA sentezi ve fonksiyonelleştirme aynı anda gerçekleştirilmiştir. Kompozit toz karışımı üretmek amacı ile her birinin başlangıç maddeleri birbirinden farklı olan üç alternatif HA sentezi denenmiştir. Öncelikle HA'ler yaş kimyasal çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş daha sonra KNT ilavesi yapılarak hidrotermal prosese tabi tutulmuşlardır. Yapılan deney ve analizler sonuçları en iyi özelliklere sahip toz karışımının HHA-2/KNT olduğunu göstermektedir. HHA-2 tozları ile gerçekleştirilen karıştırma işleminin daha başarılı olmasının nedeni yaş kimyasal çöktürme sonrasında yan ürün olarak ortaya çıkan hidroksil, karboksil ve karbonil gruplarının KNT'lerin fonksiyonelleşmesini sağlamasıdır. Hidrotermal proses sırasında oluşan yüksek basın ve sıcaklığın etkisi ile reaksiyon sonrasında oluşan yan ürünler KNT yüzeylerindeki ve uçlarındaki hata bölgelerinde bir ucu açık olan karbon atomları ile bağ yaparak fonksiyonelleşme gerçekleşmektedir.

Tezde belirtildiği gibi bütün denemelerde HA sentezi başarı ile gerçekleştirilmiştir. Hidrotermal yöntem, kimyasal çöktürme yöntemine göre daha iyi karakteristik özelliklere sahip HA eldesine imkân tanıdığı yapılan deneyler ve karakterizasyon

çalışmaları ile gözlemlenmiştir. Hidrotermal proses sonrasında tozlar daha iyi morfolojik özelliklere sahip olmuşlardır.

Hidrotermal yöntem ile elde edilen HHA-2/KNT tozları ve n butanol karışımı ile hazırlanan süspansiyonlar kullanılarak kaplama denemeleri yapıldı. HHA-2 ve HHA-2/KNT tozları EKB yöntemi kullanılarak Ti6Al4V alaşımları üzerine kaplandı. HHA-2 den oluşan kaplama kalınlığının HHA-2/KNT kaplama kalınlığına göre daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. HHA-2 tozları daha iyi paketlenme göstererek daha yoğun kaplama tabakası oluşturmuştur, HHA-2/KNT tozları ise aglomere halde oldukları için kaplama tabakası daha kalın olan fakat iyi paketlenmediği için göreceli olarak yoğunluğu daha azdır.

EKB yöntemi ile elde edilen kaplamaların kalınlığı 180 saniye süre 30 V uygulama voltajı şartlarında HHA-2 yaklaşık 110 µm, HHA-2/KNT yaklaşık 120 µm olarak tespit edilmiştir. Kaplama tabakasının kalınlığının artışı 100 saniyeye kadar hemen hemen lineer davranış göstermektedir, sürenin artmasına bağlı olarak kalınlık artışı limit değere doğru yaklaşmaktadır. Üretilen tüm kaplamalar çatlak içememektedir.

Sinterleme sonrasında yapılan SEM analizlerine göre HA/KNT den oluşan kaplama tabakalarının daha gözenekliği olduğu gözlemlenmektedir. Kaplama tabakasının gözenekli yapıya protezin iplant edildiği dokuya daha iyi bağlanmasını sağlayacaktır. Bu nedenle HA/KNT ile elde edilen kaplama tabakasının daha iyi biyolojik tutunma göstereceği düşünülmektedir. Kaplama tabakasının metalik alaşım ile uyumu gösteren ara yüzey oluşumu sinterleme sonrasında elde edilen SEM görüntülerinde gözlemlenmiştir. Ara yüzeyin kaplama ve altlık arasındaki bağlanma mukavemetini artırabileceği düşünülmektedir.

5.2 Öneriler

- Yaş kimyasal çöktürme sonrasında gerek reaksiyon verimini belirlemek için iyon kromatografi analizi yapılarak çözelti içerisindeki reaksiyona girmeyen iyonlar tespit edilebilir. Böylece HA üretimi için kullanılan farklı reaksiyonların verimleri birbirleri ile kıyaslanabilir.
- KNT fonksiyonelleşmesini daha net olarak ortaya koymak için Raman

spekstroskopi analiz yapılabilir.

- Zeta potansiyeli analizinde solvent olarak etanol ve n butanol kullanılabilir ise EKB kinetiği hakkında daha sağlıklı yorumlar yapılabilir.
- Kaplama prosesi sonrasında birikim miktarı kaplama kalınlığı ölçülerek elde edildi, bu sonuçlar değişik yoğunluktaki kaplama tabakalarının birikimi hakkında kesin yorumlar yapılmasını kısıtlamaktadır. Kaplama prosesi sırasında birikim ağırlığını ölçecek EKB hücresi dizayn edilir ise EKB'nin kinetik yorum daha sağlıklı yapılabilir.
- Sinterlenmiş kaplama tabakalarının ara yüzey özelliklerin daha iyi belirlenmesi için Raman spekstroskopi analizi yapılarak kaymaya bağlı olarak ara yüzeyin kimyasal profili çıkarılabilir.
- Sinterleme sonrasında mekanik karakterizasyonlar yapılarak elde edilen kaplamanın bağlanma mukavemeti, setlik ve elastik modül gibi özellikleri belirlenebilir.
- Elde edilen kaplamaların biyoaktivite testleri yapılarak kaplama tabakasının biyouyumluluğu tespit edilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Medical Multimedia Group, (2002). A Patient's Guide to Artificial Joint Replacement of the Hip., Montana Spine Center (Appalachian State University), Missoula, Montana.
- [2] Bloom, W. ve Fawcett D.W., (1986). A Textbook of Histology, 11 th. Ed. Saunders Comp., Philadelphia.
- [3] Park, J.B., (1987). Biomaterials Science and Engineering, New York, London: Pleum Press.
- [4] LeGeros, R.Z. ve LeGeros J.P., (1993). "Dense hydroxyapatite", An introduction to bioceramics. L. L. Hench ve J. Wilson., 139-180, World Scientific, Singapore.
- [5] Martin, R.B., Burr, D.B. ve Sharkey, N.A., (1998). Skeletal Tissue Mechanics. New York: Springer- Verlag.
- [6] Buckwalter, J.A., Glimcher, M.J., Cooper, R.R. ve Recker, R., (1995). Bone Biology Parts I & II, J. Bone & Joint Surg, 77-A: 8.
- [7] Goldstein, SA., (1987). "The mechanical properties of trabecular bone: Dependence on anatomic location and function", J Biomech;20:1055–1062.
- [8] Weiner, S. ve Wagner, H.D., (1998). "The materials bone: Structure-Mechanical Function Relations" Annu. Rev. Mater. Sci. 28: 271.
- [9] Currey, J.D., (1981). What is bone for? Property-function relationships in bone, Mechanical properties of Bone, Editör Cowin S.C., New York, 13-26.
- [10] Orlovskii, V.P., Komlev, V.S. ve Barinov, S.M., (2002). "Hydroxyapatite and Hydroxyapatite-Based Ceramics", Inorganics Materials, 38:973 – 984.
- [11] Brown, P. A, (1994). Hydroxyapatite and Related Materials, CRC Press, Inc., ISBN: 0 - 8493 - 4750 – 5

- [12] Mov, V.C ve Hayes, W.C (1991). Basic orthopedics biomechanics, New York: Raven pres Ltd.
- [13] Murugan, R. ve Ramakrishna, S., (2005). "Development of naocomposites for bone grafting" Composites Science and Technology, 65:2385-2406.
- [14] Black, J. (1988). Ortopedic biometarials in research and practice, New York: Churchill Livingston.
- [15] Hench, L.L. ve Wilson, J., (1993). An introduction to bioceramics, Singapore, World Scientific: 139-180.
- [16] Li, S., Izui, H. ve Okano, M., (2008). "Densification, Microstructure, and Behavior of Hydroxyapatite Ceramics Sintered by Using Spark Plasma Sintering," J. Eng. Mater. Technol., 130:7.
- [17] Ritchie, R.O., Kinney, J.H, Kruzic, J.J. ve Nalla, R.K, (2006). "Cortical Bone Fracture" Wiley Encyclopedia of Biomedical Engineering, John Wiley & Sons, Inc.
- [18] Park, J.B., ve Kim, Y.K., (2006). "Mettalic Biomaterials" Editör; J. Bronzino, Biomedical Engineering Handbook (Fundamentals) 3rd ed (CRC).
- [19] Myer, K., (2003). Standard handbook of biomedical engineering and design, McGraw-Hill.
- [20] Teoh, S.H., (2004). Engineering materials for biomedical applications, Singapore, World scientific.
- [21] Begic, A., Malina, J. ve Matkovic, P., (2003). "Passivity of some dental materials in Ringer's solution" Acta Stomatol Croat, 37: 3.
- [22] Picu, R.C. ve Majorell, A., (2002). "Mechanical behavior of Ti-6Al-4V at high and moderate temperatures-Part II: Constitutive modelling," Mat. Sci. Eng. A, 326:306-316.
- [23] Jarcho, M., (1981). "Calcium Phosphate Ceramics as Hard Tissue Prosthetics", Clinical Orthopaedics and Related Research 157:259-278.
- [24] Hulbert, S.F, Bokros, J.C, Hench, L.L, Wilson, J., ve Heimke, G,. (1987). Ceramics in Clinical Applications: Past, Present, and Future. Hight Tech Ceramics. Editör P. Vincenzini, 189-213.
- [25] Groot, K., Klein, C.P.A.T., Wolke, J.G.C., ve de Blicck-Hogervorst, (1990). Chemistry of Calcium Phosphate Bioceramics. in Handbook of Bioactive Ceramics, Editörler; Yamamuro, T., Hench, L.L., ve Wilson J. 3-15.
- [26] Williams, D.F., (1985). The Biocompatibility and Clinical Uses of Calcium Phosphate Ceramics. Biocompatibility of Tissue Analogs, Editör; Williams, D.F. 43-66.
- [27] Damien, C.J., ve Parsons, J.R., (1991). "Bone Graft and Bone Graft Substitutes: A Reviewof Current Technology and Applications". J. Appl. Biomater. 2:187-208.

- [28] Kweh, S.W.K., Khor, K.A. ve Cheang, P., (1999). "The Production and Characterisation of Hydroxyapatite (HA) Powder", *Journal of Materials Processing Technologies*, 89-90:373 – 377.
- [29] Hench, L.L., (1998). "Bioceramics". *J. Am. Ceram. Soc.* 81:1705-28.
- [30] Legeros, R., (1988). "Calcium phosphate materials in restorative dentistry: a review". *Adv. Dental Res.* 2:164.
- [31] Klein, C.P., Patka, P., van der Lubbe, H.B., Wolke, J.G., ve de Groot K., (1991). "Plasma- sprayed coatings of tetracalciumphosphate, hydroxyl-apatite, and alpha-TCP on titanium alloy: an interface study", *J Biomed Mater Res* 25: 53-65.
- [32] Jansen, J.A., Van der Waerden, J.P.C.M, ve Wolke, J.G.C. (1993). "Histologic investigation of the biologic behavior of different hydroxyapatite plasma-sprayed coating in rabbits" *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 27:603-610.
- [33] Oonishi, H., Hench, L.L., Wilson, J., Sugihara, F., Tsuji, E., Kushitani, S., ve Iwaki, H., (1999). "Comparative Bone Growth Behavior in Granules of Bioceramic Materials of Various Sizes", *J. Biomed Mater Res.* 44:31-43.
- [34] Park, J.B., ve Lakes, R.S., (1992). *Biomaterials 2.* baskı, Plenum Press, 185-222, New York.
- [35] Kumar, R., Cheang, P. ve Khor, K.A., (2001). "RF Plasma Processing of Ultra-Fine Hydroxyapatite Powders", *Journal of Materials Processing Technology*, 113:(1-3)456 – 462.
- [36] Corno, M., (2006). "Periodic ab initio Study of Structural and Vibrational Features of Hexagonal Hydroxyapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ " , *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8:2464– 2472.
- [37] Puajindanetr, S., (1993). Doktora tezi, Characterisation and Sintering of Precipitated Hydroxyapatite , Queen Mary and Westfield College London, Great Britain.
- [38] Lacout, J.L., (1992). "Calcium phosphates as bioceramics", *Biomaterials- Hard Tissue Repair and Replacement*, D. Muster, Ed., North- Holland: Elsevier Science Publishers.
- [39] Ravaglioli, A. ve Krajewik, A., (1992). *Bioceramics- Materials, Properties, Applications*, London: Chapman and Hall.
- [40] Elliott, J., (1994). *Structure and Chemistry of Apatites and Other Calcium Orthophosphates* , Amsterdam, Elsevier.
- [41] Young, R.A. ve Holcomb, D.W., (1982). "Variability of Hydroxyapatite Preparations" *Calif. Tissue Int.* 34:17-32.
- [42] Shih, W.J., Chen, Y.F., Wang, M.C. ve Hon, M.H., (2004). "Crystal growth and morphology of the nano-sized hydroxyapatite", *J. Cryst. Growth* 270:211-218.

- [43] Kuriakose, T.A., Kalkura, S.N., Palanichamy, A.M., Dierks, D., Bocelli, K.G., ve Betzel, C., (2004). "Synthesis of stoichiometric nano crystalline hydroxyapatite by ethanol-based sol-gel technique at low temperature", *J. Cryst. Growth* 263:517523.
- [44] Sarig, S. ve Kahana, F., (2002). "Rapid formation of nanocrystalline apatite"*J. Cryst. Growth* 55: 237-239.
- [45] Kivrak, N. ve Tas, A.C., (1998). "Synthesis of calcium hydroxyapatite-tricalcium phosphate (HA-TCP) composite bioceramic powders and their sintering behavior" *J. Am. Ceram. Soc.* 81:(9),2245.
- [46] Bernard, L., Freche, M., Lacout, J.L. ve Biscans B., (1999). "Preparation of Hydroxyapatite by Neutralization at Low Temperature - Influence of Purity of the Raw Material", *Powder Technology*, 103:19 – 25.
- [47] Liu, H.S., Chin, T.S., Lai, L.S., Chiu, S.Y., Chung, K.H., Chang, C.S. ve Liu, M.T., (1997). "Synthesized by a simplified hydrothermal method" *Ceram. Int.* 23:19.
- [48] Lim, G.K., Wang, J., Ng S.C., Chew, C.H. ve Gan, L.M., (1997). " Processing of hydroxyapatite via microemulsion and emulsion routes" *Biomaterials* 18:1433.
- [49] Suchanek, W.L., Shuk, P., Byrappa, K., Riman, R.E., TenHuisen, K.S. ve Janas, V.F., (2002). "Mechanochemical Hydrothermal Synthesis of Carbonated Apatite Powders at Room Temperature" *Biomaterials* 23:699.
- [50] Manuell, C.M., Ferraz, M.P. ve Monteiro, F.J., (2003). "Bioceramics" *Engineering Materials* 15, ISBN 0-87849- 911-3, 240-242.
- [51] Kimura, I., (2007). "Synthesis of hydroxyapatite by interfacial reaction in a multiple emulsion". *Res Lett Mater Sci.* Article ID 71284: 1-4.
- [52] Santos, M.H., de Oliveira, M., de Freitas Souza, P., Mansur, H.S. ve Vasconcelos, W.L. (2004). "Synthesis control and characterization of hydroxyapatite prepared by wet precipitation process". *Mater Res.* 7: (4)625-630.
- [53] Tagai, H. ve Aoki, H., (1987). "Preparation of synthetic hydroxyapatite and sintering of apatite ceramics: Mechanical properties of biomaterials", Chapter 39, Editörler; Hastings, G. W. ve Williams, D. F. (John Wiley & Sons Ltd.).
- [54] Bouyer, E., Gitzhofer, F. ve Boulos, M.I., (2000). "Morphological study of hydroxyapatite nanocrystal suspension", *Journal of Materials Science - Materials in Medicine* 11(8):523-31.
- [55] Osaka, A., Miura Y., Takeuchi, K., Asada, M. ve Takahashi, K., (1991). "Calcium apatite prepared from calcium hydroxyde and orthophosphoric acid", *J.Mater. Sci.Mat.Med.*, 2:51-55.
- [56] Ferraz, M.P., Monteiro, F.J. ve Manuel, C.M., (2004). "Hydroxyapatite nanoparticles: A review of preparation methodologies", *Appl Biomater Biomech*, 2: 74-80.

- [57] Ioku, K. ve Yoshimura, M., (1991) "Stoichiometric apatite fine single crystals by hydrothermal synthesis", Phosphorus Research Bulletin 1:15-20.
- [58] Somiya, S. ve Roy, R., (2000) "Hydrothermal synthesis of fine oxide powders," Bull. Mater. Sci., 23:(6)453-60.
- [59] Yoshimura, M., Byrappa, K., (2008), "Hydrothermal Processing of Materials: Past, Present and Future " 43:2085-2103.
- [60] Tani, E., Yoshimura, M., ve Somiya, S., (1981). "Hydrothermal Preparation of Ultrafine Monoclinic ZrO₂ Powder", J. Am. Ceram. Soc. 64:181.
- [61] Futagami, R.S., Ioku, K., Nishizawa, H. ve Yamasaki, N., (1994). "Hydrothermal Preparation of Na_{1.0}Ti₂(PO₄)₃ Fine Powders", J. Mater. Sci. Lett. 13:533-534.
- [62] Ioku, K., Okada, T., Okano, E., Yanagisawa, K. ve Yamasaki, N., (1995). "Hydrothermal Synthesis of Xenotime Fine Crystals", Phosphorus Res. Bull. 5:71-76.
- [63] Delhaes, P., (2000). "Graphite and precursors", World of carbon, 1:1–24, London: Gordon and Breach.
- [64] Kimyasal bağlar, <http://www.chem1.com/acad/webtext/chembond/cb07.html>, 10 Şubat 2011.
- [65] Advani, S.G., (2007). Processing and Properties of Nanocomposites, World Scientific.
- [66] Yu, M., Lourie, O., Dyer, M., Moloni, K., Kelly, T. ve Ruoff, R., (2000). "Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load", Science, 287:637–40.
- [67] Treacy, M., Ebbesen, T. ve Gibson, J., (1996). "Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes", Nature, 381:678–80.
- [68] Dolcera Public wiki, [http://www.dolcera.com/wiki/index.php?title=Carbon Nanotubes \(CNT\)](http://www.dolcera.com/wiki/index.php?title=Carbon+Nanotubes+(CNT)), 5 Şubat 2011.
- [69] Harris, P.J., (1999). Carbon nanotubes and related structures. Cambridge: Cambridge Univ. Press.
- [70] Saito, R., Dresselhaus, G. ve Dresselhaus, M.S., (1998). Physical properties of carbon nanotubes. London: London and Imperial College Press.
- [71] Meyyappan, M., (2005). Carbon Nanotubes Science and Applications, CRC Press, New York.
- [72] Tjong, S., (2009). Carbon naotube reinforced composites: metal and ceramic matrices, Wiley-VCH, Weinheim.
- [73] Harris, P.J., (1999). Carbon nanotubes and related structures. Cambridge: Cambridge Univ. Press.

- [74] Corrias, M., Caussat, B., Ayrat, A., Durand, J., Kihn, Y., Kalck, Ph. ve Serp, Ph., (2003). "Carbon nanotubes produced by fluidized bed catalytic CVD: first approach of the process", *Chemical Engineering Science* 58:(19)4475–4482.
- [75] Ren, Z.F., Huang, Z.P., Xu, J.W., Wang, J.H., Bush, P., Siegel, M.P. ve Provencio, P.N., (1998). "Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass". *Science* 282:1105.
- [76] Huang, Z.P., Carnaham, D.L., Rybczynski, J., Giersig, M., Sennett, M., M., Wang, D.D., Wen, J.G., Kempa, K. ve Ren, Z.F., (2003). "Growth of large periodic arrays of carbon nanotubes". *Appl. Phys. Lett.* 82:460.
- [77] Chhowalla, M., Teo, K.B.K., Ducati, C., Rupesinghe, N.L., Amaratunga, G.A.J., Ferrari, A.C., Roy, D., Robertson, J. ve Milne, W.I., (2001). "Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition". *J. Appl. Phys.* 90:5308.
- [78] Endo Laboratory, <http://endomoribu.shinshu-u.ac.jp/suishin07/>, 1 Şubat 2011.
- [79] Atomic Physics, Göteborg University
<http://www.fy.chalmers.se/atom/research/nanotubes/experimental.xml>, 4 Şubat 2011.
- [80] Jose-Yacaman, M., (1993). "Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure". *Appl.Phys. Lett.* 62:202.
- [81] Ebbesen, T.W. ve Ajayan P.M., (1993). "Large scale synthesis of carbon nanotubes". *Nature*, 363:603.
- [82] Gargate, R.V., (2008). Yüksek Lisans Tezi, Synthesis and characterization of carbon nanotubes using scanning probe based nanolithographic techniques, Texas A&M University.
- [83] Cho, J., Boccaccini, A. ve Shaffer, M., (2008). "Ceramic matrix composites containing carbon nanotubes", *J Mater Sci*, 44:1934–51.
- [84] Sun, J., Gao, L., ve Li, W., (2002). "Colloidal Processing of Carbon Nanotube/Alumina Composites", *Chem Mater*, 14:5169-72.
- [85] Sun, J. ve Gao, L., (2003). "Development of a dispersion process for carbon nanotubes in ceramic matrix by heterocoagulation", *Carbon*, 4:1063-1068.
- [86] Fan, J., Zhao, D., Wu, M., Xu, Z. ve Song, J., (2006). "Preparation and Microstructure of Multi-Wall Carbon Nanotubes-Toughened Al₂O₃ Composite", *J Am Ceram Soc*, 89:750-753.
- [87] Boccaccini, A., Cho, C., Subhani, T., Kaya, F. ve Kaya, C., (2010). "Electrophoretic deposition of carbon nanotube–ceramic nanocomposites", *J Eur Ceram Soc*, 30: 115-129.
- [88] Mo, C., Cha, S., Kim, K., Lee, K. ve Hong, S., (2005). "Fabrication of carbon nanotube reinforced alumina matrix nanocomposite by sol–gel process", *Mater. Sci. Eng., A*, 395:124-128.

- [89] Zhang, Z., Huang, Y. ve Liang, Z., (1994). "Electrophoretic deposition forming of Sio-TZP composites in nonaqueous sol media", *J. Amer. Ceram. Soc.*, 77:1946.
- [90] Yoshimura, M. ve Byrappa, K., (2008). "Hydrothermal processing of materials: past, present and future", *J. Mater. Sci.*, 43:2085-2103.
- [91] Hirsch, A., (2002). "Functionalization of single-walled carbon nanotubes", *Angew Chem Int Ed.* 41:1853–1859.
- [92] Yamamoto, G., Omori, M., Hashida, T. ve Kimura, H., (2008). "A novel structure for carbon nanotube reinforced alumina composites with improved mechanical properties", *Nanotechnology* 19:315,708-715.
- [93] Mwenifumbo, S., Shaffer, M.S. ve Stevens, M.M., (2007). "Exploring cellular behaviour with multiwalled carbon nanotube constructs". *J. Mater. Chem.* 17:1894.
- [94] Weiner, S. ve Wagner, H.D., (1998). "The materials bone: Structure-Mechanical Function Relations", *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 28:271.
- [95] Carrell, N.A., Fitzgerald, A.L.B., Steiner, B., Erickson, H.P. ve Phillips, D.R., (1985). "Structure of human platelet membrane glycoproteins IIb and IIIa as determined by electron microscopy", *J. Biol. Chem.* 260:1743.
- [96] Chen, Y., Zhang, Y.Q., Zhang, T.H., Gan, C.H., Zheng, C.H. ve Yu, G., (2006). "Carbon nanotube reinforced hydroxyapatite composite coatings produced through laser surface alloying", *Carbon*, 44:37–45.
- [97] Boccaccini, A.R., Chicatun, F., Cho, J., Bretcanu O., Roether J.A., Novak S. ve Chen Q.Z., (2007). "Carbon nanotube coatings on bioglass-based tissue engineering scaffolds", *Adv. Funct. Mater.* 17:2815–2822.
- [98] Harrison, B.S. ve Attala, A., (2007). "Carbon nanotube applications for tissue engineering", *Biomaterials* 28:344–353.
- [99] MacDonald, R.A., Laurenzi, B.F., Viswanathan, G., Ajayan, P.M. ve Stegemann, J.P., (2005). "Collagen-carbon nanotube composite materials as scaffolds in tissue engineering", *J. Biomed. Mater. Res. Part A*, 74A:489–495.
- [100] Misra, S.K., Watts, P.C.P., Valappil, S.P., Silva, S.R.P., Roy, I. ve Boccaccini, A.R., (2007). "Poly(3-hydroxybutyrate)/Bioglass composite films containing carbon nanotubes". *Nanotechnology*, 18:7.
- [101] Mwenifumbo, S., Shaffer, M.S. ve Stevens, M.M., (2007). "Exploring cellular behaviour with multi-walled carbon nanotube constructs", *J. Mater. Chem.* 17:1894–1902.
- [102] Akasaka, T., Watari, F., Sato, Y. ve Tohji, K., (2006). "Apatite formation on carbon nanotubes", *Mater. Sci. Eng. C* 26:675–678.

- [103] Aryal, S., Bhattari, S.R., Bahadur, R., Khil, M. S., Lee, D.R. ve Kim, H.Y., (2006). "Carbon nanotubes assisted biomimetic synthesis of hydroxyapatite from simulated body fluid". *Mater. Sci. Eng. A*, 426:202–207.
- [104] Coleman, J.N., Cadek, M., Blake, R., Nicolosi, V., Ryan, K.P., Belton, C., Fonseca, A., Nagy, J.B., Gunk'ko, Y.K. ve Blau, W.J., (2004). "High-performance nanotube-reinforced plastics: understanding the mechanism of strength increase". *Adv. Funct. Mater.* 14.
- [105] Liu, T., Phang, I.Y., Shen, L., Chow, S.Y. ve Zhang, W.D., (2004). "Morphology and mechanical properties of multiwalled carbon nanotubes reinforced nylon-6 composites". *Macromolecules*, 37:7214.
- [106] Coleman, J.N., Khan, U.M. ve Gun'ko, Y.K., (2006). "Mechanical reinforcement of polymers using carbon nanotubes". *Adv. Mater.*, 18:689.
- [107] Wang, S.F., Shen, L., Zhang, W.D. ve Tong, Y.J., (2005). "Preparation and mechanical properties of chitosan/carbon nanotubes composites", *Biomacromolecules*, 6:3067.
- [108] Balani, K., Anderson, R., Laha, T., Andara, M., Tercero, J., Crumpler, E. ve Agarwal, A., (2007). "Plasmasprayed carbon nanotube reinforced hydroxyapatite coatings and their interaction with human osteoblasts in vitro". *Biomaterials*, 28:618.
- [109] MacDonald, R.A., Laurenzi, B.F., Viswanathan, G., Ajayan, P.M. ve Stegemann, J.P., (2005). "Collagencarbon nanotube composite materials as scaffolds in tissue engineering". *J. Biomed. Mater. Res.* 74A: 489.
- [110] Zanello, L.P., Zhao, B., Hu, H. ve Haddon, R.C., (2006). "Bone cell proliferation on carbon nanotubes", *Nano Lett.* 6:562.
- [111] Webster, T.J., Waid, M.C., McKenzie, J.L., Price, R.L. ve Ejiogor, J.U., (2004). "Nano-biotechnology: carbon nanofibers as improved neural and orthopaedic implants". *Nanotechnology*, 15:48.
- [112] Supronowicz, P.R., Ajayan, P.M., Ullmann, K.R., Arulanandam, B.P., Metzger, D.W. ve Bizios, R., (2002). "Novel current-conducting composite substrates for exposing osteoblasts to alternating current stimulation". *J. Biomed. Mater. Res.* 5:499.
- [113] George, J.H., Shaffer, M.S. ve Stevens, M.M., (2006). "Investigating the cellular response to nanofibrous materials by use of a multi-walled carbon nanotube model." *J. Exp. Nanosci.*, 1:1-12.
- [114] Smart, S.K., Cassady, A.I., Lu, G.Q. ve Martin, D.J., (2006). "The biocompatibility of carbon nanotubes." *Carbon*, 44: 1034-1047.
- [115] White, A. A., Best, S.M. ve Kinloch, I.A., (2007). "Hydroxyapatite-carbon nanotube composites for biomedical applications: a review". *Int. J. Appl. Ceram., Tech.* 4:1–13.

- [116] Singh, K.M., Shokuffar, T., Gracio, J.J.A., Sousa, A.C.M., Fereira, J.M.D.F., Germestani, H. ve Ahzi, S., (2008). "Hydroxyapatite modified with carbon-nanotube-reinforced poly(methyl methacrylate): a nanocomposite material for biomedical applications", *Adv. Functional Materials*, 18:694–700.
- [117] Corni, I., Ryan, M.P. ve Boccaccini, A.R., (2008). "Electrophoretic deposition: From traditional ceramics to nanotechnology", *J European Ceram. Soc.*, 1-11.
- [118] Ferrari, B. ve Moreno, R., (2010). "EPD kinetics: A review" *Journal of the European Ceramic Society* 30:1069–1078.
- [119] Van der Biest, O.O. ve Vandeperre, L.J., (1999) "Electrophoretic deposition of materials", *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 29:327-352.
- [120] Hamaker, H.C. ve Verwey, E.J.W., (1940). "The role of the forces between the particles in electrodeposition and other phenomena", *Trans. Faraday Soc.*, 180-185.
- [121] Gani, M.S.J., (1994). "Electrophoretic deposition – A review", *Industrial ceramics*, 14:164-174.
- [122] Sarkar, P. ve Nicholson, P.S., (1996). "Electrophoretic deposition (EPD): Mechanisms, Kinetics, and Application to ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, , 79:(8)1987-2001.
- [123] Besra, L. ve Liu, M., (2007). "A review on Fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD)", *Progress in Materials Science*, 52:1-67.
- [124] Boccaccini, A.R. ve Zhitomirsky, I., (2002). "Application of electrophoretic and electrolytic deposition techniques in ceramic processing", *Current Opinion in solid state & materials science*, 6:251-260.
- [125] Bouyer, F. ve Foissy, A., (1999). "Electrophoretic deposition of silicon carbide", *J. Am. Ceram. Soc.*, 82:(8)2001-2010.
- [126] Sarkar, P., Datta, S. ve Nicholson, P.S., (1997). "Functionally graded ceramic / ceramic and metal/ ceramic composites by electrophoretic deposition", *Composites Part B*, 28B:49-56.
- [127] Substances & Technologies - free and open knowledge source on Materials Engineering, <http://www.substech.com>, 3 Ocak 2011.
- [128] Lyklema, J., (1968). "Principle of the stability of lyophobic colloidal dispersion in non- aqueous media", *Adv. Colloid. Interface Sci.*, , 2:67-114.
- [129] Hiemenz, P.C., (1991). *Principles of colloidal and surface chemistry*, New York: Dekker.
- [130] Koelmans, H. ve Overbeek, J.T.G., (1954). "Stability and electrophoretic deposition os suspensions in non-aqueous media", *Discuss. Faraday Soc.*, 18:52-63.

- [131] Grillon, F., Fayeulle, D. ve Jeandin, M., (1992). "Quantitative image analysis of electrophoretic coating", *J. Mater. Sci. Lett.*, 11:272-275.
- [132] Koura, N., Tsukamoto, T., Shoji, H. ve Hotta, T., (1995). "Preparation of various oxide films by electrophoretic deposition method: A study of the mechanism", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34:1643-1647.
- [133] Shimbo, M., Tanzawa, K., Miyakawa, M. ve Emoto, T., (1985). "Electrophoretic deposition of glass powder for passivation of high voltage transistors", *J. Electrochem. Soc.*, 132: (2)393-398.
- [134] Mizuguchi, J., Sumi, K. ve Muchi, T., (1983). "A highly stable nonaqueous suspension for the electrophoretic deposition of powder substances", *J. Electrochem. Soc.*, 130:(9)1819-1825.
- [135] Giersig, M. ve Mulvaney, P., (1993). "Formation of ordered two-dimensional gold colloid lattices by electrophoretic deposition", *J. Phys. Chem.*, 97:6334-6336.
- [136] Zhao, S.Y., Lei, S.B., Chen, S.H., Ma, H.Y., Wang, S.Y., (2000). "Assembly of two-dimensional ordered monolayers of nanoparticles by electrophoretic deposition", *Colloid. Polym. Sci.*, 278:682-686.
- [137] Particle Size & Shape Analyzers and Molecular Weight Instruments <http://www.malvern.com>, 10 Aralık 2010.
- [138] Basu, R.N., Randall, C.A. ve Mayo, M.J., (2001). "Fabrication of dense zirconia electrolyte films for tubular solid oxide fuel cells by electrophoretic deposition", *J Am Ceram Soc*, 84(1):33-40.
- [139] Ciou, S.J., Fung, K.Z. ve Chiang, K.W, (2008). "A comparison of the artificial neural network model and the theoretical model used for expressing the kinetics of electrophoretic deposition of YSZ on LSM", *J. Powder Sources*, 175:338-344.
- [140] Susman, A. ve Ward, T.J., (1981). "Electrophoretic deposition of coatings from glass-isopropanol slurries", *RCA Review*, 42:178-197.
- [141] Zhang, Z., Huang, Y. ve Liang, Z., (1994). "Electrophoretic deposition forming of SiO-TZP composites in nonaqueous sol media", *J. Amer. Ceram. Soc.*, 77:1946.
- [142] Chen, Y., Zhang, Y.Q., Zhang, T.H., Gan, C.H., Zheng, C.H. ve Yu, G., (2006). "Carbon nanotube reinforced hydroxyapatite composite coatings produced through laser surface alloying". *Carbon* 44:37-45.
- [143] Singh, I., Kaya, C., Shaffer, M.S.P., Thomas B.C. ve Boccaccini A.R. (2006). "Bioactive ceramic coatings containing carbon nanotubes on metallic substrates by electrophoretic deposition", *J. Mater. Sci.* 41:8144-8151.
- [144] Kaya, C., (2008). "Electrophoretic deposition of carbon nanotube-reinforced hydroxyapatite bioactive layers on Ti-6Al-4V alloys for biomedical applications", *Ceram. Int.* 34:1843-1847.

- [145] Lin, C., Han, H. ve Zhang, F., (2008). "Electrophoretic deposition of HA/MWNTs composite coating for biomedical applications", *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 19:2569–2574.
- [146] White, A.A., Best, S.M. ve Kinloch, I.A., (2007). "Hydroxyapatite-carbon nanotube composites for biomedical applications: a review", *Int. J. Appl. Ceram. Tech.* 4:1–13.
- [147] Kaya, C., Singh, I. ve Boccaccini, A.R., (2008). "Multi-walled carbon nanotube-reinforced hydroxyapatite layers on Ti6Al4V medical implants by electrophoretic deposition (EPD)", *Adv. Eng. Mater.*, 10:131-138.
- [148] Kwok, C.T., Wong, P.K., Cheng, F.T. ve Man, H.C., (2009). "Characterization and corrosion behavior of hydroxyapatite coatings on Ti6Al4V fabricated by electrophoretic deposition", *Applied Surface Science*, 255:6736–6744.
- [149] Bai, Y., Neupane, M.P., Park, I.S., Lee, M.H., Bae, T.S., Watari, F. ve Uo, M., (2010). "Electrophoretic deposition of carbon nanotubes–hydroxyapatite nanocomposites on titanium substrate", *Materials Science and Engineering C*, 30:1043-1049.
- [150] Edeline, L. Wentrup-Byrne, Suzuk,i S., ve Grøndahl, L., (2007). "FT-IR spectroscopy of fluoro-substituted hydroxyapatite: strengths and limitations", *J Mater Sci: Mater Med* 18:1701–1709.
- [151] Salma, K., Borodajenko, N., Plata, A., Berzina-Cimdina, L. ve Stunda, A., (2008). "Fourier Transform Infrared Spectra of Technologically Modified Calcium Phosphates", 14th Nordic-Baltic Conference on Biomedical Engineering and Medical Physics.
- [152] Fowler, B.O., (1974). "Infrared studies of apatites. II. Preparation of normal and isotopically substituted calcium, strontium, and barium hydroxyapatites and spectra-structure-composition correlations", *Inorg. Chem.* 13:207-214.
- [153] Young, R.A. ve Holcomb, D.W. (1982). "Variability of hydroxyapatite preparations", *Calcif Tissue Int* 34:17.
- [154] Nelson, D.G.A. ve Williamson, B.E., (1982). "Low temperature laser Raman spectroscopy of synthetic carbonated apatites and dental enamel" *Aust. J. Chem.* 35715-35727.
- [155] Chen, F., Wang, Z. ve Lin, C. (2002). "Preparation and characterization of nano-sized hydroxyapatite particles and hydroxyapatite/chitosan nano-composite for use in biomedical materials", *Materials Letters*, 57:858-861.
- [156] Xiao, X.F., Liu, R.F. ve Tang, X.L., (2007). "Electrophoretic deposition of silicon substituted hydroxyapatite coatings from n-butanol–chloroform mixture" *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 19:(1)175-182.
- [157] Black, J. ve Hastings, G., (1998). *Handbook of biomaterial properties*. London; New York : Chapman & Hall,. ISBN: 0412603306.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Cem Bülent ÜSTÜNDAĞ
Doğum Tarihi ve Yeri : 18.07.1975 / Şebinkarahisar-Giresun
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : ustundagcem@yahoo.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul / Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Malzeme Bilimi ve Müh.	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü	2003
Lisans	Seramik Müh.	Dumlupınar Üniversitesi	1999
Lise	Matematik	Bahçelievler Kocasinan Lisesi	1992

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2005-....	Yıldız Teknik Üniversitesi	Öğretim Görevlisi
2002-2005	Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi	Öğretim Görevlisi

YAYINLARI

Makale

1. A.C. Zaman, C.B. Üstündağ, A. Çelik, A. Kara, F. Kaya, C. Kaya, Carbon nanotube/boehmite-derived alumina ceramics obtained by hydrothermal synthesis and spark plasma sintering (SPS), Journal of the European Ceramic Society, Issue 16, Vol. 30, pp. 3351-3356, (2010)
2. A.C. Zaman, C.B. Üstündağ, C. Kaya, Boehmite derived surface functionalized carbon nanotube-reinforced macroporous alumina ceramics, Journal of the European Ceramic Society, Issue 12, Vol. 30, pp. 2525-2531, (2010)
3. A.C. Zaman, C.B. Üstündağ, N. Kuşkonmaz, F. Kaya, C. Kaya , 3 D micro ceramic components from hydrothermally processed carbon nanotube boehmite powders by electrophoretic deposition, Ceramics International, Issue 5, Vol. 36, pp. 1703-1710, (2010)
4. C.B. Ustundag, Y.K. Tur and A. Capoglu, Mechanical behaviour of a low-clay translucent whiteware, Journal of the European Ceramic Society, Issue 1, Vol. 26, pp. 169-177, (2006)

Uluslararası Bildiri

1. M. Kamitakahara, N. Ito, Y. Enari, N. Watanabe, K. Ioku, C. B. Ustundag, Synthesis of Designed Hydroxyapatite Particles using Hydrothermal Process, 15.Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, (2010)
2. C.B. Üstündağ, C. Kaya, K. Ioku, M. Kamitakahara, Makroporoz Hidroksiapatit Seramik Tüplerin Elektrokinetik Biriktirme Yöntemi ile Şekillendirilmesi, 15.Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, (2010)
3. A.C. Zaman, C.B. Üstündağ, C. Kaya, Karbon Nanotüp Takviyeli Alümina Seramik Dişlilerin Elektrokinetik Biriktirme Yöntemiyle Üretim ve Karakterizasyonu, 15.Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, (2010)
4. W. Park, Z. Mohamad, M. Kamitakahara, N Watanabe, C.B. Ustundag, K. Ioku, Carbonate Hydroxyapatite Prepared by Hydrothermal Treatment of Calcium Carbonate, 15.Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, (2010)
5. C.B. Ustundag, K. Ioku, F. Kaya, C. Kaya, Production of Tubular Shape Macroporous Hydroxyapatite Ceramic Tubes Using Electrophoretic Deposition (EPD), International Conference & Course on Orthopaedic Biomechanics, Clinical Applications & Surgery, (2010)

6. C. Kaya, C.B. Ustundag, F. Kaya , Carbon Nanotube-Reinforced Hydroxyapatite Biocomposite Coatings by Hydrothermal Synthesis and Electrophoretic Deposition (EPD), International Conference & Course on Orthopaedic Biomechanics, Clinical Applications & Surgery , (2010)
7. A.C. Zaman, C.B. Üstündağ, A. Çelik, A. Kara, F. Kaya, C. Kaya, Carbon nanotube (CNT) Reinforced Alumina Based Ceramic Nanocomposites by means of Hydrothermal Synthesis and Spark Plasma Sintering, NanoTR6, (2010)
9. O. Yıldız, A. M. Soydan, C. B. Ustundag, Synthesis and Characterization of ZnO Nano Powde rs Used in Rubber Technology, NanoTR6, (2010)
10. C. Kaya, C.B. Ustundag, F. Kaya, A.R. Boccaccini, Structural Investigation of Hydrothermally-Surface Functionalised Carbon Nanotube-Reinforced Hydroxyapatite Biocomposite Layers Formed by Electrophoretic Deposition (EPD), I-SUP2010 , (2010)
11. A.C. Zaman, C. Kaya, C.B. Ustundag, Structure and Properties of Carbon Nanotube-Reinforced Alumina Based Ceramics, NanoTR5, (2009).
12. C. Kaya, F. Kaya, C.B. Ustundag, A.R. Boccaccini, Hydrothermally-Processed Carbon Nanotube-Reinforced Hydroxyapatite Coatings On Biomedical Implants Using Electrophoretic Deposition (EPD), Ceramics, Cells And Tissues 12th Annual Seminar & Meeting, (2009)
13. C. Kaya, F. Kaya, C.B. Üstündağ, I. Singh, A.R.Boccaccini, Karbon Nano-Tüplerle Takviyeli Biyoaktif Seramik Tabakaların Elektrokinetik Biriktirme Yöntemiyle Metalik Protezler Üzerine Kaplanması, 14. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi , (2008)
14. C. Kaya, C. Ustundag, F. Kaya, I Singh, A.R. Boccaccini, Multi-Walled Carbon Nanotube-Reinforced Nano-Structured Bioactive Ceramic Coatings On Metal-Based Implants Using Electrophoretic Deposition (EPD), ICC 2, (2008)
15. O. Avciata, C. Ergun, I. Erden, C. Ustundag, S. Yılmaz, S. Cihangir, Synthesis of B4C From Sugar Based Precursor, ICC 2, (2008)
16. C. Kaya, F. Kaya, C.B. Ustundag, Aligned Multi-Walled Carbon Nanotube Reinforced Nano-Bio-Layers on Ti Alloys Using Electrophoretic Deposition (Epd) for Orthopaedic Applications, WACBE World congress on Bioengineering , (2007)
17. G.Topateş, C.B. Ustundag, Ö. Özay, M.Yıldız, A. Baba, Utilisation of Çan Thermal Power Plant s Fly Ashes in Ceramic Glazes, SERES 2005, (2005)

Ulusal Makale

1. C.B. Üstündağ, F. Kaya, A.R. Boccaccini, C. Kaya, Elektrokinetik Biriktirme Yöntemiyle Co Ve Ti Alaşımları Üzerine Kaplanan Çok Duvarlı Karbon Nanotüp/Hidroksiapatit Tabakaların Proses Ve Karakterizasyonu, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, Özel Sayı, pp. 169-177, (2008)

Ulusal Bildiri

1. A.C. Zaman, C.B. Üstündağ, C. Kaya, Filtrasyon uygulamaları için karbon nanotüp içeren makroporoz alümina seramiklerin proses ve karakterizasyonu, İleri Teknolojiler Çalıştayı, (2010)
2. C. Kaya, F. Kaya, C.B. Ustundag, Karbon nanotup iceren koloidal karışımların ve kaplamaların TEM ve AFM teknikleriyle karakterizasyonu, 19. Ulusal Elektron Mikroskopi Kongresi , (2009)
3. Ö.Özay, C.B. Ustundag, G. Topateş, M.Yıldız, A. Baba, Çan Termik Santrali Uçucu Küllerinin İncelenmesi ve Seramik Yapımında Kullanımı, XIX. Ulusal Kimya Kongresi, (2005)

Projeler

1. Nano-Yapılı Antimikrobiyal Kaplamaların Üç Boyutlu Metalik Filtreler Üzerine Elektrokinetik Biriktirme Yöntemi Kullanılarak Eldesi ve Karakterizasyonu. (TUBİTAK-COST 109R007)
2. Yüzeyi Fonksiyonlaştırılmış Karbon Nano-Tüplerle Takviyeli Alümina Ve Hidroksiapatit Esaslı Nano-Yapılı Seramiklerin Üretimi Ve Karakterizasyonu (TUBİTAK 108T651)
3. Metalik Protezlerin Nano Boyutlu Biyoseramik Tozlarla Elektrokinetik Biriktirme Yöntemi Kullanılarak Kaplanması (TUBİTAK 105T253)
5. Karbon nano tüp-hidroksiapatit nano kompozit biyoaktif kaplamalarının elektrokinetik birleştirme yöntemiyle metalik protezler üzerine kaplanması. (YTÜ-BAPK 2010-07-02-DOP01)

4. Seramik Sektöründeki KOBİ'ler için Uzaktan Öğrenme ve Destek Sistemi (Avrupa Birliği Projesi AB EL / 04 / B / F / PP-148270)

Ödüller

1. Japan Society for the Promotion of Science (JSPS) RONPAKU Bursu (2009-2013 Tohoku University, Advisor: Prof. Dr. Koji IOKU)
2. Dr. İbrahim Bodur Kaleseramik Eğitim Sağlık Ve Sosyal Yardım Vakfı Yüksek Lisan Eğitim Bursu
2. Kaleseramik Eğitim Vakfı Lisan Eğitim Bursu