

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

**SOL JEL METODU İLE ÜRETİLEN HİDROKSİAPATİT ESASLI
BİYOSERAMİK MALZEMELERİN MİKROYAPI VE FİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Arş. Gör. Ömer KAYĞILI

Anabilim Dalı: Fizik

Programı: Genel Fizik

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Cengiz TATAR

HAZİRAN-2011

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

**SOL JEL METODU İLE ÜRETİLEN HİDROKSİAPATİT ESASLI
BİYOSERAMİK MALZEMELERİN MİKROYAPI VE FİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Arş. Gör. Ömer KAYGILI

(05114202)

Anabilim Dalı: Fizik

Programı: Genel Fizik

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Cengiz TATAR

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 14.06.2011

HAZİRAN-2011

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

**SOL JEL METODU İLE ÜRETİLEN HİDROKSİAPATİT ESASLI
BİYOSERAMİK MALZEMELERİN MİKROYAPI VE FİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Arş. Gör. Ömer KAYGILI

(05114202)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 14 Haziran 2011

Tezin Savunulduğu Tarih : 29 Haziran 2011

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Cengiz TATAR (F.Ü)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU (F.Ü)

Prof. Dr. Mustafa AKSOY (F.Ü)

Prof. Dr. İskender ASKEROĞLU (GÖÜ)

Doç. Dr. Raşit ZENGİN (F.Ü)

HAZİRAN-2011

ÖNSÖZ

Bu Doktora Tez çalışmasının hazırlanmasında yardımlarını esirgemeyen bilgi ve görüşlerinden faydalandığım doktora tez danışmanım Doç. Dr. Cengiz TATAR'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca emekli olan yüksek lisans tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Hulusi YAVUZ'a, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen değerli aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Deneyisel çalışmalarım sırasında Elektronik Malzeme Laboratuvarı'nın tüm imkânlarını sunan Prof. Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU'na, Fırat Üniversitesi Elektron Mikroskopi Laboratuvarı (FÜEMLAB)'nda çalışma fırsatı veren Prof. Dr. Yusuf ATICI'ya, Fizik Bölümü'nde görev yapan Doç. Dr. Niyazi BULUT ve arkadaşım Arş. Gör. Köksal YILDIZ'a, Fırat Üniversitesi Metal Eğitimi Bölümü'nden Doç. Dr. Niyazi ÖZDEMİR'e, Fırat Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nden Doç. Dr. Ertan EVİN, Arş. Gör. Ömer GÜLER ve Uzman Selçuk KARATAŞ'a, arkadaşım Cihat AYDIN'a, Fırat Üniversitesi Kimya Bölümü'nden Doç. Dr. A. Orhan GÖRGÜLÜ, Arş. Gör. Serhat KESER, Arş. Gör. Zuhale ERGİN ve Sibel SELÇUK'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (FÜBAP) Birimi 1676 No'lu Proje kapsamında desteklenmiştir.

Ömer KAYGILI
ELAZIĞ - 2011

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET	IV
SUMMARY	V
ŞEKİLLER LİSTESİ	VI
TABLolar LİSTESİ	IX
KISALTMALAR LİSTESİ	X
SEMBOLLER LİSTESİ	XII
1. GİRİŞ	1
2. BİYOSERAMİKLER	3
2.1. Biyoseramik Türleri	4
2.1.1. Oksit Seramikleri	4
2.1.2. Kalsiyum Fosfat Seramikleri	5
2.1.3. Cam ve Cam-Seramikler	6
2.2. Biyoseramikler ile Dokuların Etkileşimi	6
2.2.1. Biyouyumluluk	8
2.3. Hidroksiapatit.....	9
2.4. Sol-Jel Metodu	14
3. DİELEKTRİK ÖZELLİKLER VE ALTERNATİF AKIM İLETKENLİK ÖZELLİKLERİ	17
3.1. Dielektrik Özellikler	17
3.1.1. Dielektrik Malzemenin Kutuplanması	17
3.1.1.1. Elektronik Kutuplanma	18
3.1.1.2. İyonik Kutuplanma	19
3.1.1.3. Yönelimli Kutuplanma.....	19
3.1.1.4. Ara Yüzey Kutuplanması.....	20
3.2. Alternatif Akım İletkenlik Özellikleri.....	23
4. MATERYAL VE METOT.....	26
4.1. Deneysel İşlemler.....	26
4.1.1. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizleri	29

	<u>Sayfa No</u>
4.1.2. Elektriksel Direnç Ölçümleri	29
4.1.3. Dielektrik Ölçümler ve Alternatif Akım İletkenliği Ölçümleri	29
4.1.4. Yoğunluk Ölçümleri	29
4.1.5. Fourier Dönüşüm Kızılötesi (FTIR) Spektrumu Ölçümleri.....	30
4.1.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntülemeleri ve Enerji Dağılımlı X-Işını (EDX) Analizleri.....	31
4.2. Ölçüm Sonuçları	31
4.2.1. XRD Analiz Sonuçları	31
4.2.2. Elektriksel Direnç Ölçüm Sonuçları	39
4.2.3. Dielektrik ve Alternatif Akım İletkenliği Ölçüm Sonuçları	40
4.2.4. Yoğunluk Ölçüm Sonuçları	59
4.2.5. FTIR Spektrumu Analiz Sonuçları	60
4.2.6. SEM Görüntüleri ve EDX Analiz Sonuçları.....	67
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	72
5.1. XRD Analiz Sonuçları	72
5.2. Elektriksel Direnç Ölçüm Sonuçları	75
5.3. Dielektrik ve Alternatif Akım İletkenliği Ölçüm Sonuçları..	75
5.4. Yoğunluk Ölçüm Sonuçları	76
5.5. FTIR Spektrumu Ölçüm Sonuçları	77
5.6. SEM Görüntüleri ve EDX Analiz Sonuçları.....	80
6. ÖNERİLER	83
KAYNAKLAR	84
ÖZGEÇMİŞ.....	

ÖZET

Bu çalışmada, Mg, Zn ve Al katkılanmış hidroksiapatit biyoseramikleri Sol-Jel metodu kullanılarak hazırlandı. Numunelerin yapısal özellikleri; X-ışını kırınımı (XRD) ve Fourier dönüşüm kızılötesi (FTIR) spektroskopisi, taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve enerji dağılımlı X-ışını (EDX) spektroskopisi teknikleri ile incelendi. Numunelerin elektriksel dirençleri ve dielektrik parametreleri, DC ve AC ölçümleri ile ölçüldü.

Tüm numunelerin kristal yapıları, katkı maddesi miktarı ile değişmektedir. Kristalleşme derecesi, katkı maddesi miktarının artırılmasıyla azalmaktadır. X-ışını kırınımı sonuçları, numunelerin nanokristal olduklarını gösterir. Tüm numuneler, elektriksel dirençlerinin $1 \times 10^{11} \Omega$ civarında olmasından dolayı elektriksel olarak yalıtıkandırlar. Numunelerin alternatif akım iletkenliği mekanizmasının sıçrama mekanizması ile kontrol edildiği bulunur. Zn ve Al katkılı numunelerin yoğunluk değerleri katkı miktarının artırılmasıyla artar fakat Mg katkılı numunelerin yoğunluk değerleri, Mg miktarının artırılmasıyla azalır. FTIR spektrumu analizleri, numunelerin yapısında özellikle fosfat ve hidroksil gruplarının varlığına işaret eder. Numunelerin yapısal özellikleri ve kimyasal bileşimleri, katkı maddesinin miktarına bağlı olarak değişmektedir.

Anahtar Kelimeler: Hidroksiapatit, biyomalzeme, Sol-Jel metodu, fiziksel özellikler, dielektrik

SUMMARY

Investigation of Microstructure and Physical Properties of Hydroxyapatite Based Bioceramic Materials Produced by Sol Gel Method

In present work, Mg, Zn and Al doped hydroxyapatite bioceramics were prepared by Sol-gel method. The structural properties of the samples were investigated using X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray (EDX) spectroscopy techniques. The electrical resistance and dielectrical parameters of the samples were measured by DC and AC measurements.

The crystal structures of all the samples were changed with the content of dopant. The degree of crystallization is decreased with increasing content of dopant. X-ray diffraction results show that the samples are from the nanocrystals. All the samples are electrically insulator due to their electrical resistances of $1 \times 10^{11} \Omega$. The dielectric constants of the samples were changed by the content of dopant. It is found that the alternating current conductivity mechanism of the samples is controlled by hopping mechanism. The density values of Zn- and Al-doped samples are increased with increasing the amount of the dopant, but the density values of the Mg-doped samples are decreased with increasing the amount of Mg. FTIR spectra analysis indicates the presence of the phosphate and hydroxyl groups, especially, in the structure of the samples. The structural and chemical compositions of the samples were changed with depending on type and amount of the dopant.

Keywords: Hydroxyapatite, biomaterial, Sol-Gel Method, Physical properties, dielectric

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. HAP'in atomik düzenlenmesi [62].....	11
Şekil 2.2. Metal alkoksitler kullanılarak gerçekleştirilen sol-jel işleminin temel adımları [48].....	16
Şekil 3.1. Dielektrik kutuplanma türleri [1,48]	19
Şekil 3.2. Kondansatör plakaları arasına yerleştirilen dielektrik bir malzemedeki kutuplanma olayı [84].....	21
Şekil 4.1. Sol-jel yöntemi ile hidroksiapatit üretiminin şematik gösterimi	28
Şekil 4.2. HAP* numunesi ve Mg katkılı (A serisi) numunelerin X-ışını kırınımı analiz sonuçları.....	32
Şekil 4.3. HAP* numunesi ve Zn katkılı (B serisi) numunelerin X-ışını kırınımı analiz sonuçları.....	33
Şekil 4.4. HAP* numunesi ve Al katkılı (C serisi) numunelerin X-ışını kırınımı analiz sonuçları.....	34
Şekil 4.5. Kristalleşme oranının magnezyum katkısına göre değişimi	38
Şekil 4.6. Kristalleşme oranının çinko katkısına göre değişimi	38
Şekil 4.7. Kristalleşme oranının alüminyum katkısına göre değişimi	39
Şekil 4.8. HAP* numunesi ve A serisi numuneler için empedansın frekansa göre değişim grafikleri	41
Şekil 4.9. HAP* numunesi ve A serisi numuneler için kapasitenin frekansa göre değişim grafikleri	42
Şekil 4.10. HAP* numunesi ve A serisi numuneler için alternatif akım iletkenliğinin frekansa göre değişim grafikleri	43
Şekil 4.11. HAP* numunesi ve A serisi numuneler için dielektrik sabitinin reel kısmının frekansa göre değişim grafikleri	44
Şekil 4.12. HAP* numunesi ve A serisi numuneler için dielektrik sabitinin sanal kısmının frekansa göre değişim grafikleri	45
Şekil 4.13. HAP* numunesi ve B serisi numuneler için empedansın frekansa göre değişim grafikleri	47

Şekil 4.14. HAP* numunesi ve B serisi numuneler için kapasitesinin frekansa göre değişim grafikleri	48
Şekil 4.15. HAP* numunesi ve B serisi numuneler için alternatif akım iletkenliğinin frekansa göre değişim grafikleri	49
Şekil 4.16. HAP* numunesi ve B serisi numuneler için dielektrik sabitinin reel kısmının frekansa göre değişim grafikleri	50
Şekil 4.17. HAP* numunesi ve B serisi numuneler için dielektrik sabitinin sanal kısmının frekansa göre değişim grafikleri	51
Şekil 4.18. HAP* numunesi ve C serisi numuneler için empedansın frekansa göre değişim grafikleri	52
Şekil 4.19. HAP* numunesi ve C serisi numuneler için kapasitenin frekansa göre değişim grafikleri	53
Şekil 4.20. HAP* numunesi ve C serisi numuneler için alternatif akım iletkenliğinin frekansa göre değişim grafikleri	54
Şekil 4.21. HAP* numunesi ve C serisi numuneler için dielektrik sabitinin reel kısmının frekansa göre değişim grafikleri	55
Şekil 4.22. HAP* numunesi ve C serisi numuneler için dielektrik sabitinin sanal kısmının frekansa göre değişim grafikleri	56
Şekil 4.23. Açısal frekans üstelinin (s) magnezyum katkısına göre değişimi grafiği	58
Şekil 4.24. Açısal frekans üstelinin (s) çinko katkısına göre değişimi grafiği	58
Şekil 4.25. Açısal frekans üstelinin (s) alüminyum katkısına göre değişimi grafiği	59
Şekil 4.26. HAP* numunesi ve Mg katkılı (A serisi) numunelerin FTIR spektrumu sonuçları.....	61
Şekil 4.27. HAP* numunesi ve Zn katkılı (B serisi) numunelerin FTIR spektrumu ölçüm sonuçları.....	63
Şekil 4.28. HAP* numunesi ve Al katkılı (C serisi) numunelerin FTIR spektrumu ölçüm sonuçları.....	65
Şekil 4.29. HAP* numunesinin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri ve 2500X büyütme oranındaki EDX sonuçları	68
Şekil 4.30. A serisi numunelerin 10000X büyütme oranında alınan SEM görüntüleri ve EDX analiz sonuçları.....	69

Şekil 4.31. B serisi numunelerin 500X büyütme oranında alınan SEM görüntüleri ve EDX analiz sonuçları	70
Şekil 4.32. C serisi numunelerin 1500X büyütme oranında alınan SEM görüntüleri ve EDX analiz sonuçları	71

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 4.1.	Deneysel süreçte kullanılan kimyasal maddeler	26
Tablo 4.2.	HAP* ve magnezyum katkılı numunelerin kimyasal bileşimleri.....	27
Tablo 4.3.	HAP* ve çinko katkılı numunelerin kimyasal bileşimleri	27
Tablo 4.4.	HAP* ve alüminyum katkılı numunelerin kimyasal bileşimleri.....	27
Tablo 4.5.	HAP* için örgü sabitleri, c/a oranı, birim hücre hacmi ve bu parametrelerin değişim yüzdeleri	37
Tablo 4.6.	HAP* için ölçülen ve hesaplanan kristal yapı parametreleri [102].....	37
Tablo 4.7.	Numuneler için kristal büyüklükleri ve kristalleşme oranları	39
Tablo 4.8.	Numuneler için elektriksel direnç ölçüm sonuçları.....	40
Tablo 4.9.	Her bir numunenin dielektrik sabitinin reel kısmının farklı frekanslardaki değerleri	57
Tablo 4.10.	Numuneler için açılal frekans üsteli (s) değerleri	57
Tablo 4.11.	Numuneler için yoğunluk ölçüm sonuçları	60
Tablo 4.12.	HAP* numunesi için FTIR spektrumuna ait bandlar ve bunlarla ilgili kısa açıklamalar [99,103-110].	62
Tablo 4.13.	A serisi numuneler için FTIR spektrumuna ait pikler ve bunlarla ilgili kısa açıklamalar [99,103-117]..	62
Tablo 4.14.	B serisi numuneler için FTIR spektrumuna ait pikler ve bunlarla ilgili kısa açıklamalar [99,103-124]..	64
Tablo 4.15.	C serisi numuneler için FTIR spektrumuna ait pikler ve bunlarla ilgili kısa açıklamalar [99,103-125]..	66

SEMBOLLER LİSTESİ

ε^*	: Kompleks dielektrik sabiti
ε'	: Dielektrik sabitinin reel kısmı
ε''	: Dielektrik sabitinin sanal kısmı
ε_0	: Boşluğun dielektrik geçirgenliği
ε_s	: Düşük frekans dielektrik sabiti
ε_∞	: Yüksek frekans dielektrik sabiti
λ	: Dalga boyu
ρ	: Numunenin yoğunluğu
ρ_s	: Daldırma sıvısının yoğunluğu
σ'	: Alternatif akım iletkenliğinin reel kısmı
σ''	: Alternatif akım iletkenliğinin sanal kısmı
σ_{ac}	: Alternatif akım iletkenliği
σ_{dc}	: Doğru akım iletkenliği
τ	: Durulma (relaksasyon) zamanı
χ	: Dielektrik alınganlık
ω	: Açısal frekans
A	: Kondansatördeki levhaların alanı
A_C	: X-ışını deseninde kristal yapılara karşılık gelen piklere ait toplam alan
A_T	: X-ışını desenindeki tüm piklere ait olan toplam alan
a, c	: Örgü parametreleri (sabitleri)
$B_{\frac{1}{2}}$	: Yarı pik genişliği
C	: Kapasite
C_0	: Kondansatörün levhaları arasında dielektrik malzeme yokken sahip olduğu kapasite
d	: Kristal düzlemleri arası mesafe
D	: Yer değiştirme vektörü
E	: Elektrik alan şiddeti

E_0	: Başlangıç durumu için elektrik alan şiddeti
hkl	: Miller indisleri
I_R	: Sürücü gerilim ile aynı fazda olan gerçel veya dirençsel bileşen
I_C	: Sürücü gerilim ile farklı fazda olan sanal veya sığasal bileşen
m_1	: Boş piknometrenin kütlesi
m_2	: Piknometre ve numunenin toplam kütlesi
m_3	: Ağzına kadar su ile dolu piknometrenin toplam kütlesi
m_4	: Piknometre, su ve numunenin toplam kütlesi
M^*	: Kompleks elektrik modülü
M'	: Elektrik modülünün gerçel kısmı
M''	: Elektrik modülünün sanal kısmı
P	: Kutuplanma
P_i	: Maddenin parçacıklarının temel elektriksel momentleri
Q	: Kondansatörün yükü
R	: Elektriksel direnç
X_C	: Kristalleşme derecesi
Z^*	: Kompleks empedans

KISALTMALAR LİSTESİ

A-W	: Apatit-Wollastonite
EDX	: Elektron enerji dağılım X-ışını
FTIR	: Fourier dönüşüm kızılötesi
HA, HAP	: Hidroksiapatit
ICDD	: Uluslararası Difraksiyon Veri Merkezi
JCPDS	: Joint Committee on Powder Diffraction Standards
OCP	: Okta kalsiyum fosfat
PE-HA	: Polietilen hidroksiapatit
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TCP	: Trikalsiyum fosfat
TTCP	: Tetra kalsiyum fosfat

1. GİRİŞ

Seramik malzemeler, metaller ile ametallerin birbirleriyle birinci derecede iyonik veya kovalent bağ yapmaları sonucu elde edilen metal dışı, inorganik malzemelerdir. Seramikler yüksek kimyasal kararlılığa, düşük elektriksel ve ısı iletkenliğe, yüksek erime sıcaklıklarına sahip olmaları gibi birçok özelliğı ile geniş bir uygulama alanına sahiptir. Fakat bu özelliklerinin yanı sıra kırılğan oluşları, kolay şekil verilememesi ve yüksek sıcaklıkta üretilmeleri gibi dezavantajlar kullanım alanlarının daha da genişlemesine engel olmaktadır. Yine de mevcut özellikleri sayesinde sayılamayacak kadar çok alanda kullanılmaktadırlar [1-3].

Seramik malzemelerin biyomedikal uygulama alanlarında kullanımı yaygındır. Biyoseramikler veya biyomedikal seramikler, seramik kökenli biyomalzemeler olarak tanımlanabilirler. Genelde biyoseramikler eklem veya doku protezlerinde, metallerin kaplanarak biyouyumluluklarının arttırılmasında, vücuttaki zarar görmüş dokuların onarılmasına yardımcı olmak için vücut tarafından emilip bunların yerine doku veya kemik oluşumu gerçekleşmesinde önemli rol oynarlar [4,5].

Hidroksiapatit, sert dokuların temel mineral bileşeni olup biyomedikal uygulamalarda sıkça kullanılan biyomalzemelerden biridir. Üstün biyoaktifliğe, mükemmel biyouyumluluğa ve bunların yanı sıra çok gözenekli yapıya sahip olması sebebiyle de geniş bir uygulama alanına sahiptir. Gözenekli yapıya sahip oluşu osteokondüktif olmasını sağlar ve apatit tabakasının oluşumu sayesinde doğal ve yapay kemik arasında yapışmayı arttırıcı rol oynar. Mekanik özelliklerinin zayıf olması, bu malzemeler için bir dezavantaj teşkil eder ve kullanım alanlarını kısıtlar. Bu bağlamda, hidroksiapatit biyomalzemelerin mekanik özelliklerinin yanı sıra bazı diğer özelliklerinin (fiziksel ve kimyasal özellikleri, biyouyumlulukları vb.) geliştirilmesi amacıyla bu malzemelere değişik elementler katkılanması yönünde birçok bilimsel araştırma mevcuttur [6-11].

Ayrıca üretilecek olan biyomalzemelerin homojen ve yüksek saflıkta olmaları çok önemlidir. Bunun yanı sıra numunelerin, düşük maliyetli olan metotla üretilmesi de bir diğer gerekli unsurdur. Bu sebepten dolayı, numunelerin üretilmesinde klasik yöntemlere kıyasla daha elverişli olan Sol-Jel metodu kullanılmıştır. Bu metot, klasik yöntemlere

oranla çok daha düşük üretim maliyetine sahip olan daha yüksek kalite ve saflıkta biyoseramik numunelerin elde edilmesine imkân tanımıştır.

Bu doktora tezinde; biyoseramik malzemeler, hidroksiapatitin yapısı, özellikleri ve üretim yöntemleri, bu üretim yöntemleri içerisinde de yaygın olarak kullanılan sol-jel yöntemi, ayrıca dielektrik özellikler ve alternatif akım iletkenliği konuları hakkında temel bilgiler verilmiştir. İkinci kısmında ise her biri beş farklı kimyasal bileşime sahip olan Mg, Zn ve Al katkılı hidroksiapatit esaslı yeni biyoseramik malzemelerin sol-jel yöntemi ile üretim şartlarına ve orijinal hidroksiapatit yapıya kıyasla ne tür değişikliklere uğradıklarının araştırılması sürecinin detaylı olarak verilmesine çalışılmıştır. Tezin son kısmında; üretilen tüm numunelerin kristal yapılarının, yoğunluklarının, alternatif akım iletkenlik özelliklerinin, kimyasal özelliklerinin ve mikro yapılarının, katkı maddesine ve bu katkı maddesinin bileşimdeki molar oranına göre nasıl bir değişim sergilediği hakkında detaylı bilgi verilmiştir.

2. BİYOSERAMİKLER

Son yıllarda, seramik malzemelere olan talep çok büyük bir artış göstermiştir. Bu artış, özellikle biyomalzeme uygulamalarında belirgin bir biçimde göze çarpmaktadır. Seramiklerin tıp alanında biyoseramik malzeme olarak kullanımı ise, bu alanda kilometre taşı sayılabilecek nitelikte büyük bir dönüm noktası olarak nitelendirilebilir. İskelet ve kas sisteminin hastalıklı veya zarar görmüş kısımlarının (kemik, eklem ve diş) onarılması ve yenilenmesi amacı ile özel olarak tasarlanan biyoseramiklerin geliştirilmesi, insan yaşamı üzerinde köklü bir değişim sağlayan büyük bir ilerlemedir [12,13].

Tarihsel süreç içerisinde biyoseramiklerin bilinen en eski kullanımı 1972 yılında Amadeo Bobbio tarafından keşfedilmiştir ve günümüzden 4000 yıldan daha öncesinden kalma Mayalar'a ait kafataslarında, yitirilmiş dişler yerine sedef protez uygulanmasına dayanır [14]. Sedef, ağırlıkça % 95-98 kalsiyum karbonat ve % 2-5 organik maddeden meydana gelen doğal bir kompozittir. Klinik uygulamalarda, seramiklerin kontrollü implantasyonu; dişçilikte 18. yüzyılın sonlarında porselenin diş tacı için kullanımı ve ortopedide ise 19. yüzyılın sonlarında alçı (Plaster of Paris) veya alçıtaşının (kalsiyum sülfat dihidrat, jips) kemik boşluklarını doldurmada kullanımı ile başlamıştır [15].

İnsan implantları için önemli malzemeler olan camlar ve cam-seramikler ilk olarak 1970'lerin başlarında, Larry Lewis Hench ve arkadaşları tarafından P_2O_5 - Na_2O - CaO - SiO_2 cam sistemine B_2O_3 ve CaF_2 ilave edilmesi sonucu geliştirilmişlerdir [16-21]. Daha sonra Kokubo ve diğerleri [22,23], Vogel ve Höland [24-26] diğer cam sistemleri üzerinde çalışmışlardır. Klinik olarak biyoseramiklerin kullanımı, metalik ve polimerik protez ve implantların başarısızlığından dolayı hızlı bir şekilde artış göstermiştir [27].

Biyoseramikler safır gibi tek kristaller, alüminyum oksit veya hidroksiapatit (HA) gibi çok kristaller, Bioglass[®] (biyocam) gibi cam, A-W (Apatit-Wollastonite) cam-seramiği ve Ceravital[®] gibi cam-seramikler ve paslanmaz çelik-fiber takviyeli Bioglass[®] (biyocam) veya polietilen-hidroksiapatit (PE-HA) gibi kompozitler halinde olabilirler [12,13].

Biyoseramiklerin klinik uygulama sahası oldukça geniştir. Kafatasına ait onarımlarda, göz çukuru protezlerinde, kulak burun boğaz implantlarında, diş implantlarında, derialtında kullanılan (endoskopik) cihazlarda, yapay kalp kapakçığı üretiminde, belkemiği

cerrahisinde, kemik boşluğu dolgularında, ortopedik yük taşıyıcılarında, yapay tendon ve bağ dokularında ve eklemlerde kullanımları yaygındır [28-33]

Biyoseramikler, iskeletteki sert bağ dokusunun tamiri veya yenilenmesinde kullanılırlar. Bu malzemelere olan gereksinim, özellikle ilerleyen yaşa bağlı olarak ortaya çıkmaktadır. Yaşlılarda kemikler çok kırılabilir durumdadır; çünkü kemik yoğunluğu ve dayanımı 30 yaşından itibaren azalır. Bu azalma kadınlarda ise ilerleyen yaş ile beraber vücutta meydana gelen hormonal değişimler sebebiyle erkeklere kıyasla çok daha ciddi boyutlardadır. Bunun sonucunda kemik üreten hücreler, yani osteoblastların yeni kemik üretiminde ve kemikte oluşan mikro çatlakların kapanmasındaki üretkenliği azalmaktadır. Ortalama insan ömrü 80 yıl olarak düşünülürse, 60 yaş civarında bağ dokusu için yedek malzeme ihtiyacı başlamakta ve en azından 20 yıl boyunca biyoseramiklere gerek duyulmaktadır.

Biyoseramiklerin kullanımını sınırlayan nedenlerin en önemlileri, bazı klinik uygulamalardaki yavaş ilerleyen çatlaklar, yorulma ve değişik darbe ve basınçlara dayanımlarının tam olarak bilinmemesidir. Bu olumsuzlukları önlemek için kullanılan iki yeni yaklaşımdan birisi, biyoaktif kompozitler, diğeri ise biyoaktif seramiklerle yapılan kaplamalardır [34].

2.1. Biyoseramik Türleri

Biyoseramik malzemeler yapısal işlevlerine göre üç çeşittir. Bunlar: oksit seramikleri, kalsiyum fosfat seramikleri, cam ve cam-seramiklerdir [34].

2.1.1. Oksit Seramikleri

Bunlar inert yapıda olan ve oksijen iyonlarının oluşturduğu düzlemde metal iyonlarının dağılmasıyla oluşan çok kristalli seramiklerdir. İki önemli türü mevcuttur. Bunlar: Alümina (Al_2O_3) ve zirkonyadır (ZrO_2).

Yüksek yoğunluk ve yüksek saflığa (> % 99,5) sahip alümina, korozyon direnci, yüksek dayanımı ve iyi biyouyumluluk özelliğinden dolayı kalça protezlerinde ve diş implantlarında yaygın kullanıma sahiptir. Bu uygulamalarda kullanılan alüminanın çoğu, çok kristalli $\alpha-Al_2O_3$ 'ün 1600-1700 °C'de preslenmesi ve sinterlenmesi sonucu elde edilir. Alümina, 20 yılı aşkın süredir ortopedik uygulamalarda kullanılmaktadır.

Zirkonya da, alümina gibi bulunduğu fiziksel ortam üzerinde inert etki gösterir. Alüminanın seramiklere göre avantajı, çok daha yüksek çatlama ve bükülme direncine sahip olmasıdır. Zirkonya, uyluk kemiği protezlerinde başarıyla kullanılmaktadır. Ancak uygulamalarında üç önemli problemle karşılaşmaktadır. Fizyolojik sıvılar nedeniyle zamanla gerilme direncinin azalması, kaplama özelliklerinin zayıf oluşu ve potansiyel radyoaktif malzemeler içermesidir.

Zirkonya içerisinde yarılanma ömrü çok uzun olan radyoaktif elementler bulunur (uranyum, toryum, vb). Bu elementleri yapıdan ayırmak çok zor ve pahalı işlemler gerektirmektedir. Zirkonya esaslı seramiklerde bulunan 0,5 ppm U^{235} 'in radyoaktif etkisi ise, alfa ve gama etkileşimi olarak ortaya çıkar. Alfa-radyasyonu daha fazladır ve alfa-parçacıkları, yüksek iyonlaştırma kapasitesine sahip olduklarından yumuşak ve sert doku hücrelerini tahrip edebilirler.

2.1.2. Kalsiyum Fosfat Seramikleri

Bu tür seramikler: Kalsiyum ve fosfat atomlarının çoklu oksitleri şeklindeki yapılardır. Hidroksiapatit (HAP, $Ca_5(PO_4)_3OH$), trikalsiyum fosfat (TCP, $Ca_3(PO_4)_2$), tetrakalsiyum fosfat (TTCP, $Ca_4(PO_4)_2O$) ve okta kalsiyum fosfat (OCP, $Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$) bu tür seramik yapılara örnek verilebilir [34,35].

Özellikle hidroksiapatit (HAP) ve trikalsiyum fosfat (TCP) en çok tercih edilen kalsiyum fosfat seramiklerindendirler. Bunların tercih edilmesinin en önemli sebebi: Her ikisinin de kemiğe bağlanmayı ve kemik oluşumunu sağlayıcı etkiye sahip olmasıdır. HAP'te Ca/P atomik oranı 1,67 iken TCP'de bu oran 1,5'tir. HAP, biyolojik apatit ile en çok benzerlik gösteren, en az çözünen ve en az emilen kalsiyum fosfattır. HAP'in aksine TCP'nin emilimi çok hızlıdır [34,35].

Kalsiyum fosfat esaslı biyoseramikler tıpta ve dişçilikte 20 yıldan beri kullanılmaktadırlar. Bu malzemeler, ortopedik kaplamalar ve diş implantlarında, yüz kemiklerinde, kulak kemiklerinde, kalça ve diz protezlerinde kemik tozu olarak kullanılırlar. Kalsiyum fosfat seramiklerin sinterlenmesi genellikle 1000-1500 °C'de gerçekleşir ve bunu istenilen şekle sıkıştırılması aşaması izler. Tüm kalsiyum fosfat seramikleri değişen hızlarda biyolojik olarak bozunurlar.

Kalsiyum fosfat seramikleri, gözenekli yapıda da hazırlanabilirler. Gözenekli seramik implantların en büyük avantajı; kemik, seramik malzemenin gözenekleri içerisinde

büyüdüğünde, oluşan ara yüzeyin mekanik açıdan yüksek kararlılığa sahip olmasıdır. Gözenekli implantlar kemik oluşumu için yapı iskeleti olarak kullanılırlar. Mercanların mikro yapısı, kontrollü gözenek büyüklüğüne sahip seramiklerin oluşturulması açısından en ideal malzeme olmalarını sağlamaktadır. Gözenekli malzemelerde artan gözenekliliğe bağlı olarak, malzemenin dayanımında düşüş meydana gelmektedir. Kemik kırıklarını doldurmak için gözenekli sentetik kalsiyum fosfat seramikler kullanılırken, diş implantlarında kaplama olarak gözenekli hidroksiapatit malzeme kullanılmaktadır [34].

2.1.3. Cam ve Cam-Seramikler

Bunlar, silika (SiO_2) esaslı seramiklerdir. Bu tür camların en bilineni ise biyocamdır. Biyoaktif bir seramik türü olan biyocamda SiO_2 , Na_2O , CaO ve P_2O_5 türü oksitler belirli kimyasal oranlarda kullanılır. Örneğin 1970'lerin başında Hench ve arkadaşları tarafından üretilen ilk biyocam olma özelliğini elinde bulunduran ve medikal alanda kullanımı en çok rağbet gören seramik yapılardan biri olan 45S5 tipi biyocamın kimyasal bileşimi: ağırlıkça % 45 SiO_2 , % 24,5 Na_2O , % 24,5 CaO ve % 6 P_2O_5 'ten oluşmaktadır. Genellikle üretilen biyocamlar bu yapı esas alınıp, değişik miktarda katkılamalar yapılarak üretilmektedir. Yüksek biyoaktifliklerine rağmen sahip oldukları düşük mekanik özellikleri bu malzemelerin kullanım alanlarını kısıtlamaktadır [34-40].

Cam-seramikler, kristalleşmeye uygun bileşime sahip camların eritilmesi ve sonrasında da kontrollü kristalleştirme işlemi neticesinde elde edilen ve yine içerisinde kalıntı cam fazı barındıran özel bir seramik malzeme türüdür. Kırılgan malzeme olmaları nedeniyle kullanım alanları kısıtlı olup, ufak kemik kusurlarının giderilmesinde ve destek için kullanılan protezlerin inert alt tabakaları üzerine kaplama yapımında kullanımları yaygındır [41-44].

2.2. Biyoseramikler ile Dokuların Etkileşimi

Doku ile etkileşim mekanizması doğrudan doku-implant ara yüzeyinde dokunun verdiği cevaba bağlıdır. Bu tür malzemelerin dokuyla dört çeşit etkileşimi vardır:

- i) Eğer malzeme toksik ise, malzemeyi çevreleyen doku ölür.
- ii) Eğer malzeme toksik değil ve biyolojik olarak hemen hemen etkisiz (biyoinert) ise, malzemenin etrafında değişik kalınlıklarda lifsi bir doku oluşur.

- iii) Eğer malzeme toksik değil ve biyolojik olarak aktif ise (biyoaktif), doku ile implant arasında bir ara yüzey bağı oluşur.
- iv) Eğer malzeme toksik değil ve çözünebilir yapıda ise, malzemeyi çevreleyen doku implantın yerini alır.

Burada dikkat edilmesi gereken en önemli unsur ise uygulanan implantın toksik etkisinin olmamasıdır. Aksi halde toksik etki sonucu implantı çevreleyen dokular ölür. Bu etkileşim sonucunda açığa çıkan kimyasal ürünler doku sıvıları içerisine taşınır ve hasta vücudunda hasar oluşmasına neden olur. Kadmiyum, vanadyum ve diğer toksik elementleri içeren alaşımlar, karbon çelikleri ve karbürler dokuya implant olarak uygulandığında biyotoksik özellik gösteren biyomalzemelerdir. Bu bağlamda seramikleri etkileyici kılan temel nedenlerden biri de toksik özellik sergilememeleridir. Biyoseramik bir malzeme için arzu edilen temel özellikler şu şekilde sıralanabilir [12,45-47]:

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

Dokunun uygulanan implanta karşı verdiği en yaygın cevap, yapışkan olmayan lifli bir kapsül oluşturmaktır. Aslında bu olay vücudu savunma amaçlı gerçekleşir ve zamanla lifli doku içerisindeki implantın tamamen kaplanmasını sağlar. İmplant olarak kullanılan metaller ve çoğu polimerlerde bu durum meydana gelir. Alüminyum oksit ve zirkonyum oksit gibi biyolojik olarak etkisiz (biyoinert) seramiklerin ara yüzeylerinde de lifli kapsül oluşumu gözlenir. Alüminyum oksit ve zirkonyum oksidin kimyasal olarak kararlılığı (tepkimeye girmemesi), ideal şartlar altında çok ince lifli bir tabaka oluşumunu sağlar. Lifli tabakanın kalınlığı ise doku türü, dokunun sağlığı, dokunun yaşı, dokudaki kan dolaşımı, ara yüzeydeki kan dolaşımı, ara yüzeydeki hareket ve mekanik yük gibi etmenlere bağlıdır. Yine bu lifli tabakanın kalınlığı; implantın bileşimi, implanttaki fazların yapıları, faz sınırları, implantın yüzey morfolojisi, yüzey gözenekliliği ve kimyasal reaksiyonlara bağlı olarak değişim gösterir [12].

2.2.1. Biyouyumluluk

Biyomalzemeler, insan vücudunun çok değişken koşullara sahip olan ortamlarında kullanılırlar. Örneğin vücut sıvılarının pH değeri farklı dokulara göre 1 ile 9 arasında değişir. Günlük aktivitelerimiz sırasında kemiklerimiz yaklaşık 4 MPa, tendonlar ise 40-80 MPa değerinde gerilime maruz kalır. Bir kalça eklemesindeki ortalama yük, vücut ağırlığının 3 katına kadar çıkabilir ve bu değer sıçrama gibi faaliyetler sırasında vücut ağırlığının 10 katı kadar olabilir. Vücudumuzdaki bu gerilimler ayakta durma, oturma ve koşma gibi faaliyetler sırasında sürekli tekrarlanır. Biyomalzemelerin tüm bu zor koşullara dayanıklı olması gerekmektedir. Geçmişte tahta ve kauçuk gibi doğal malzemelerin biyomalzeme olarak kullanımı deneme yanılma yolu ile yapılmaktaydı. Vücudun bu malzemelere verdiği cevaplar son derece farklıydı. Başlangıçta uygulandığı bölgede herhangi bir yan etki meydana getirmeyen bazı malzemeler, vücut içindeki ortam şartlarında özelliklerini yitirip vücuda fayda yerine zarar vermeye başlıyorlardı. Bu durum ise, o malzemenin vücut tarafından kabul edilmemesine neden olmaktaydı. Son 30 yıl içinde biyomalzeme-doku etkileşimlerinin anlaşılması konusunda önemli bilgiler elde edilmiştir. Özellikle canlı ve cansız malzemeler arasında çok büyük farklılıklar olduğu bilinmektedir. Araştırmacılar biyomalzeme ve biyouyumluluk terimlerini, malzemelerin biyolojik performanslarını belirtmek için kullanmışlardır. Biyouyumlu olan malzemeler, biyomalzeme olarak adlandırılmış ve biyouyumluluk; uygulama sırasında malzemenin vücut sistemine uygun cevap vermesi olarak tanımlanmıştır. Biyouyumluluk, bir biyomalzemenin en önemli özelliğidir. Biyouyumlu yani vücutla uyuşabilir bir biyomalzeme, kendisini çevreleyen dokuların normal değişimlerine engel olmayan ve dokuda istenmeyen tepkiler (iltihaplanma, pıhtı oluşumu, vb.) meydana getirmeyen malzemelerdir. Wintermantel ve Mayer bu terimi biraz daha genişleterek biyomalzemelerin yapısal ve yüzey uyumluluğunu ayrı ayrı tanımlamışlardır. Yüzey uyumluluğu, bir biyomalzemenin vücut dokularına fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak uygun olmasıdır. Yapısal uyumluluk ise, malzemenin vücut dokularının mekanik davranışına göre sağladığı optimum uyumdur.

Biyoyumluluğu yüksek olan malzemeler, bedene yerleştirilebilir cihazların hazırlanmasında kullanılmaktadırlar. Ancak halen mükemmel biyoyumluluğa sahip bir malzeme sentezi gerçekleştirilebilmiş değildir.

Biyoyumluluğu yüksek olan malzemeler, kısacası biyomalzemeler metaller, seramikler, polimerler ve kompozitler olarak gruplandırılmaktadırlar. Alüminyum oksit,

biyoaktif cam ve hidroksiapatit (HA) biyouyumlu seramik malzemelere örnek olarak verilebilir.

Polimerler; lif, film, jel ve boncuk gibi çok değişik şekillerde hazırlanabilmeleri sebebiyle biyomalzeme olarak geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Fakat ortopedik alanda mekanik dayanımları zayıftır. Ayrıca sıvıları yapısına alarak şişebilir ya da istenmeyen zehirli ürünler (monomerler ve antioksidan gibi) salgılayabilirler. Daha da önemlisi sterilizasyon işlemleri polimer özelliklerini etkileyebilmektedir.

Metaller, sağlamlıkları, şekillendirilebilir olmaları ve yıpranmaya karşı dirençli olmaları nedeniyle biyomalzeme olarak bazı uygulamalarda tercih edilebilmektedirler. Metallerin olumsuz yanları ise, biyouyumluluklarının düşük olması, korozyona uğramaları, dokulara göre çok sert olmaları, yüksek yoğunlukları ve alerjik doku reaksiyonlarına neden olabilecek metal iyonu salınımı yapmalarıdır.

Seramikler, biyouyumlulukları son derece yüksek olan ve korozyona dayanıklı malzemelerdir. Fakat avantajlarının yanı sıra kırılgan, işlenmesi zor, düşük mekanik dayanıma sahip, esnek olmayan ve yüksek yoğunluğa sahip malzemelerdir.

Tıbbi uygulamalarda kullanılan biyomalzemeleri; sert doku yerine kullanılacak biyomalzemeler ve yumuşak doku yerine kullanılacak biyomalzemeler olarak iki grupta toplamak mümkündür.

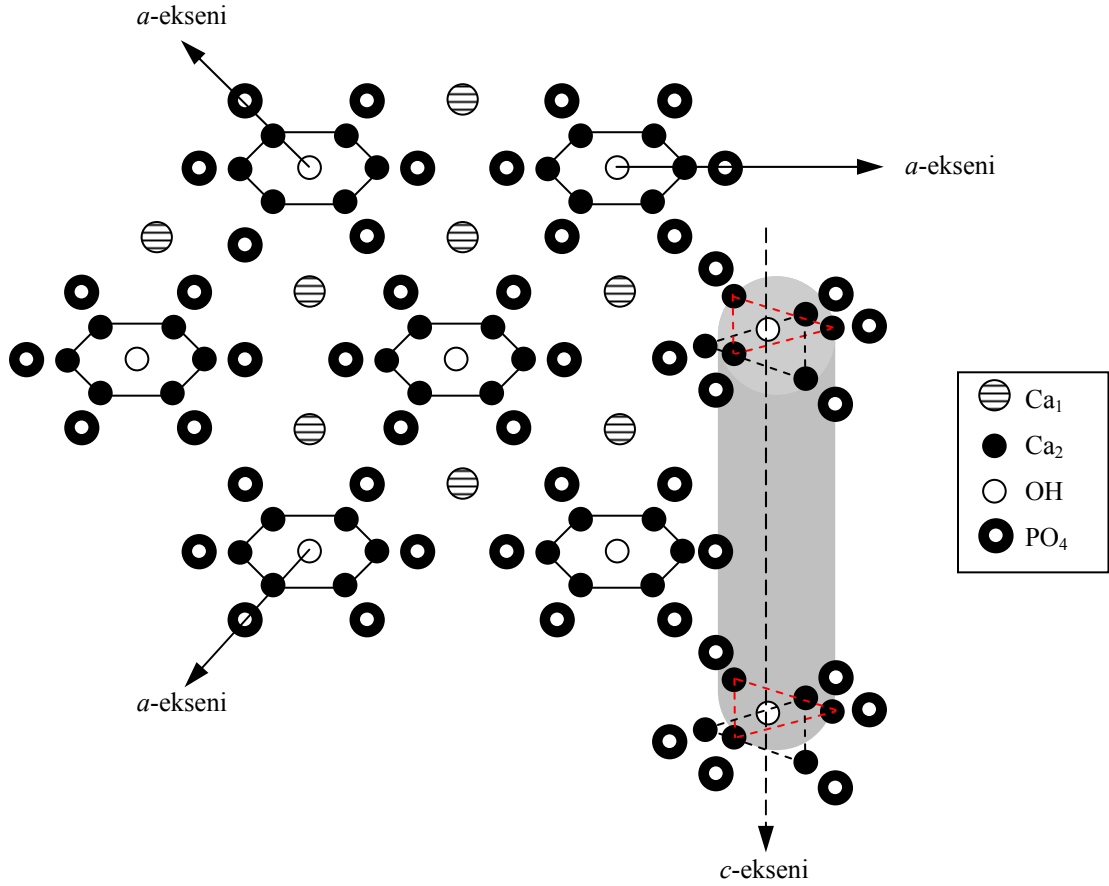
Ortopedik ve diş implantları, genelde birinci grup biyomalzemeler kapsamına giren metal ve seramiklerden hazırlanırken, kalp-damar sistemi ve genel plastik cerrahi malzemeleri polimerlerden üretilmektedirler. Ancak böyle bir gruplandırma her zaman geçerli değildir. Örneğin, bir kalp kapakçığı polimer, metal ve karbondan hazırlanabilir. Bir kalça protezi de metal ve polimerlerin kompozitlerinden oluşabilir [34].

2.3. Hidroksiapatit

Hidroksiapatit veya yaygın olarak kullanılan adıyla hidroksiapatit, seramiklerin apatit grubunun bir üyesidir. Apatit terimi Yunanca'dan apatê kelimesinden türetilmiş olup, yanıltıcı veya aldatici anlamına gelmektedir. Bu isimlendirme apatitlerin biçim ve renk farklılıklarından kaynaklanmaktadır. Kalsiyum fosfat apatitleri $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ formüllü bileşiklerdir. Formüldeki X; F^- iyonu olursa fluoroapatit, Cl^- iyonu olursa kloroapatit ve

OH^- iyonu olursa da hidroksiapatit olarak isimlendirilir. Yapılan literatür taramalarında hidroksiapatitin kısa gösteriminin HA, HAP, HAp veya OHAp şeklinde yapıldığı ve $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ veya daha yaygın kullanımı olan $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ kimyasal formülü ile gösterildiği belirlenmiştir. İdeal bir HAP için Ca/P oranı 10/6 veya 1,67'dir. Teorik yoğunluğu $3,15 \text{ g/cm}^3$ 'tür. HAP en yaygın çalışılan biyoaktif seramiklerden biridir ve kimyasal olarak kemiğin ve memelilerdeki diğer sert dokuların (dişler ve kemiğin) mineral bileşenleri ile benzer yapıya sahiptir. Doğal kemiğin yaklaşık olarak ağırlıkça %70 ve hacimce % 50'si HAP'tir. Bunlara ilave olarak doğrudan kemiğe bağlanma özelliği ile beraber osteokondüktifliği (kemik içine yerleştirildiğinde kemikte var olan hücrelerin malzeme içindeki boşluklara ilerlemesi özelliği), yüksek biyoaktifliği ve biyouyumluluğu nedeniyle ortopedi ve dişçilikte; yapay kemik olarak çeşitli protezlerin yapımında, çatlak ve kırık kemiklerin onarılmasında ve metalik biyomalzemelerin kaplanmasında yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Metalik malzemeler üzerine kaplandığı zaman, metalin çevresindeki biyolojik ortamdan etkilenecek aşınmasını ve bu aşınmanın sonucunda da zehirli metal iyonları salmasını engelleyen etkin bir bariyer vazifesi görmektedir [48-61].

HAP, kristal yapı olarak hekzagonal örgüye sahiptir ve uzay grubu $P6_3/m$ 'dir. HAP'in atomik düzenlenmesi ise; birbirleriyle aralarında 120° bulunan 3 adet *a*-ekseni ve bu eksenlere dik olan bir *c*-ekseni ile karakterize edilir. En küçük yapı birimi olarak tanımlanan birim hücre, HAP kristali için Şekil 2.1'deki belirtildiği gibi hekzagonal (altıgen) dizilime sahip birbirine yakın paketlenmiş Ca^{+2} , PO_4^{-3} ve OH^- gruplarından meydana gelmektedir. Birim hücre içerisindeki konumuna göre 10 kalsiyum (Ca) atomu Ca_1 ve Ca_2 olmak üzere iki türde sınıflandırılır. Dört kalsiyum atomu hekzagonal düzenlenmenin içerisinde oktahedral (sekizyüzlü) mevkide Ca_1 konumunu işgal eder ve hekzagonal sütunun köşelerine yerleşen ve hidroksil (OH^-) iyonlarını kuşatan altı kalsiyum atomu ise Ca_2 konumunda bulunur. Ancak Ca_2 atomları aynı düzlemde değildir, bir üçlü $z = 0,25$ ve diğer üçlü ise $z = 0,75$ 'de üçgen konumlarında yerleşir. Altı Ca_2 atomuna benzer şekilde altı fosfat PO_4^{-3} ise $z = 0,25$ 'den $z = 0,75$ 'e sarmal ve tetrahedral (dört adet üçgen yüzlü) olarak düzenlenir. Fosfat grupları, HAP için yapısal kararlılığı sağlayan bir iskelet çatı yapısal ağı meydana getirirler [62].



Şekil 2.1. HAP'in atomik düzenlenmesi [62].

Gerçekte ise vücuttaki biyolojik HAP stokiometrik, bileşim, fiziksel özellikler ve mekanik özellikler bakımından saf HAP'ten farklıdır. Bu ise HAP'in iyon yer değiştirmelerine yatkın oluşundan kaynaklanır. Biyolojik HAP'te genelde kalsiyum eksikliği mevcuttur (Ca/P molar oranı, saf HAP'in stokiometrik oranı olan 1,67 değerinden çok küçüktür) ve kalsiyum yerine her zaman karbonat bulunur. Yer değiştirmeler: Ca^{+2} için Mg^{+2} , Na^+ , K^+ , Sr^{+2} veya Ba^{+2} , PO_4^{-3} için H_2PO_4^- , HPO_4^{-2} ve SO_4^{-2} ve OH^- için de F^- , Cl^- ve CO_3^{-2} şeklinde olabilir. HAP içerisindeki herhangi bir grubun yer değiştirmesi örgü parametreleri, kristalleşme, kristal simetrisi, termal kararlılık, morfoloji, çözünürlük ve bunlara ilave olarak fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikler gibi karakteristiklerinde değişime neden olabilir [62].

HAP içerisinde, karbonatın (CO_3^{-2}) yer değiştirmesi kristalleşmede düşüşe ve apatitlerin çözünme miktarında bir artışa neden olabilir. Karbonat, yapı içinde iki türlü yer

değiştirmesi yapabilir. Bunlardan birincisi OH^- ile yer değiştirmesidir ki, bu A-tipi yer değiştirme olarak adlandırılır. İkincisi ise fosfat ile yer değiştirmesi sonucu meydana gelen ve B-tipi yer değiştirmedir. Bu iki tür yer değiştirmenin de örgü parametreleri üzerine birbirinden farklı etkileri mevcuttur. A-tipi yer değiştirmede daha küçük olan OH^- iyonunun yerini daha büyük bir CO_3^{2-} iyonu alır ve böylelikle *a*-ekseninde bir genişleme, *c*-ekseninde ise bir daralma meydana gelir. B-tipi yer değiştirmede ise daha büyük bir PO_4^{3-} iyonunun yerini daha küçük bir CO_3^{2-} iyonu alır ve bu durum ise *a*-ekseninde bir daralma ve *c*-ekseninde ise bir genişleme meydana getirir. Bunun dışında diğer iyonlarla da yer değiştirme meydana gelebilir. Örneğin Mg^{+2} , Na^+ , K^+ , Sr^{+2} , Ba^{+2} ve Pb^{+2} gibi bazı iyonlar Ca^{+2} ile yer değiştirebilir. V^{+5} , Mn^{+5} ve BO_3^{3-} gibi bazı iyonlar ise PO_4^{3-} ile yer değiştirebilirler [62].

Mekanik özelliklerin değeri büyük ölçüde ölçüm tekniklerine ve HAP numunelerinin gözenekliliğine, tane büyüklüğüne ve safsızlığına bağlıdır. HAP'in en tipik özelliği kırılğan bir seramik malzeme olmasıdır. HAP'in mekanik dayanımı ve kırılma tokluğunun düşük oluşu, yük mukavemeti gerektiren uygulama alanlarındaki kullanımı için bir engel teşkil eder. Yoğun HAP'in eğilme dayanımı 38–250 MPa, basma dayanımı 120–900 MPa ve çekme dayanımı ise 38–300 MPa aralığındadır. Ayrıca Vickers sertliği 600 HV ve Young modülü ise 80–110 GPa aralığındadır [50,62-64].

HAP alkali çözeltide çözünmezken asidik çözeltide çözünür ve saf suda ise çok az çözünür. Ayrıca, HAP'in çözünürlüğü amino asitler, proteinler, enzimler ve diğer organik bileşiklerin varlığıyla değişir. Bu çözünürlük özellikleri HAP'in biyoyumluluğu ve diğer bileşiklerle yaptığı kimyasal reaksiyonlar ile yakından alakalıdır. Bununla birlikte çözünme hızı; şekil, gözeneklilik, kristal büyüklüğü ve kristalleşmesindeki farklılıklara bağlıdır. Sinterlenmiş HAP'in çözünürlüğü çok düşüktür ve derialtı dokusundaki çözünme hızı 0,1 mg/yıl'dır. HAP proteinler, yağlar ve diğer inorganik ve organik türler ile aktif olarak tepkimeye girer [62].

HAP'in termal kararlılığı ise düşük olup, 1200 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda trikalsiyum fosfata ayrılır [65,66].

HAP'in hazırlanmasında en yaygın olarak yaş kimyasal çöktürme yöntemi başta olmak üzere sol-jel, hidrotermal, termal çöktürme, ultrasonik sprej pirolizi, mekanokimyasal, emülsiyon ve kıyı mercanlarının dönüştürölmesi gibi farklı yöntemler kullanılmaktadır.

Ayrıca arzu edilen yapı ve özelliklere sahip, yüksek miktarda malzeme üretimine imkân tanıyan nispeten kolay ve kimyasal tehlikesi bulunmayan diğer bir metot olan katı-hal reaksiyonları yöntemiyle HAP üretimi yapılması ile ilgili fazla çalışma bulunmamaktadır. Bu yöntem, yüksek maliyeti ve yöntemin bir parçası olan sıcak izostatik preslemede meydana gelen problemler yüzünden kullanışlı değildir. HAP tozları, sulu çözeltiler içerisinde yaş kimyasal çöktürme yöntemi ile sentezlenmektedir. Bu yöntemde karşılaşılan en önemli sorun stokiometrik olmayışı ve bu yöntemle sentezlenen HAP tozlarının yüksek oranda biyoçözünürlüğe sahip olan α -TCP veya β -TCP fazına kısmi ayrışması sonucu düşük termal kararlılığa sahip olmasıdır. Yapılan çalışmalar HAP'in 700-1200 °C'de ısıtılmasının ardından hacimce % 10-35 oranda α -TCP ve β -TCP fazlarının oluştuğunu göstermektedir. HAP içerisinde az miktarda β -TCP'in bulunması, yapay kemiğin doğal kemiğe hızlıca çözünmek suretiyle hızlı bir şekilde bağlanmasına yardımcı olur. β -TCP'in aşırı miktarda bulunması ise yapay kemiklerin mekanik özelliklerinin ve kimyasal kararlılığının ciddi bir şekilde kötüleşmesine sebep olur. Bu nedenle HAP'in β -TCP içeriğinin hassas kontrolü biyomedikal uygulamalar için kritik bir konudur. Daha önce de değinildiği gibi sol-jel yönteminin düşük işlem sıcaklıklarında moleküler seviyede homojen karışımların elde edilmesinde ve nanokristal tozların üretilmesinde doğal bir avantaja sahip olması, HAP üretiminde bu yöntemin kullanılmasını kaçınılmaz kılmaktadır [67-71].

Değinilmesi gereken bir diğer önemli konu ise: Üretim sırasında HAP'e katkı maddesi olarak kullanılacak elementler tercih edilirken, bunların toksik etki meydana getirmeyecek ve biyouyumluluğa aykırı bir durum teşkil etmeyecek şekilde belirlenmesidir. Seramikler içerisindeki bazı elementler (kirlilik ya da seramiği oluşturan temel elementler) toksik etki meydana getirebilirler. Yaşam için elzem olan cüzi miktardaki olmazsa olmaz bazı elementler ile toksik etkiye sahip eser miktardaki elementler arasındaki ayrımı iyi yapmamız gerekir. Ayrıca yapıda bulunan bazı elementler tek başlarına çok tehlikeli olabileceği gibi seramik yapı içerisinde vücut için herhangi bir yan etki oluşturmayacak durumda olabilir. Buna örnek verecek olursak; çok çözünmez bir yapıya sahip olan fluoroapatit, içerisinde bulunan florun toksikliğine rağmen herhangi olumsuz bir reaksiyona yol açmaz. Yine ortofosfatlar zararsız iken fosforun bazı organik türevleri aşırı toksik etkiye sahiptir [35].

2.4. Sol-Jel Metodu

Sol-jel metodu iki aşamadan oluşmaktadır: İlk aşamada, bir Sol oluşturulur. İkinci aşama ise Sol'un Jel haline dönüştürülmesidir. Sol ve jel birbirinden bağımsız kavramlardır. Sol, koloidal parçacıkların veya moleküllerin bir sıvı ya da bir çözelti içerisinde askıda kalması sonucunda oluşur. Jel oluşumu için sol, üç boyutlu sürekli bir ağ oluşumuna neden olacak başka bir sıvı ile karıştırılır [48].

Bu yöntemin en belirgin avantajı, klasik yöntemlere kıyasla daha düşük sıcaklıklarda hazırlanabilen çok homojen oksit tozlarının elde edilmesidir. Ayrıca sol-jel işleminde, yüksek saflıkta kristal seramik ve cam tozlarının oluşumuna izin veren tepkenler (reaktantlar) kullanılır. İşlem sırasında gerçekleştirilen karıştırma süreci moleküler düzeyde olduğundan üretilen seramik ve camlar homojen bir yapıya sahiptir. Sol-jel işlemi sırasında uygulanan ısı işlem sıcaklıkları genellikle 1000 °C'nin altında olduğundan önemli ölçüde enerji tasarrufu sağlanır. Eritme işleminde karşılaşılan, buharlaşmadan dolayı meydana gelen kayıplar en aza indirgenir. Camların ve plastik gibi yüksek sıcaklığa karşı dayanıksız olan malzemelerin fiziksel (çizilme, sürtünme, aşınma ve mukavemet gibi), optik ve kimyasal özellikleri geliştirilebilir. Bu yöntem sayesinde ince filmler gibi özel ürünlerin üretilmesi mümkündür. Bahsi geçen avantajlarının yanı sıra bu yöntemin bazı dezavantajları da mevcuttur. Bu dezavantajların en önemlileri: yüksek hammadde maliyeti, çok uzun işlem süresi, çözeltiyi jel oluşumu esnasında sabit viskozitede tutma zorlukları, kullanılan organik maddelerin sağlığa zararlı oluşu sebebiyle özel koruyucu tedbirler alınması gerekliliğinden doğan maliyet artışı, sinterleme sırasında görülen büzülmenin şekillendirmeyi zorlaştırmasıdır. Bunlara ilave olarak, jel içerisinde kalan gözenekler, hidroksil iyonları ve karbon atomları bazı özel amaçlı seramiklerde hataya sebep olabilir [48,72-76].

Oksitlerin sentezi için yaygın olarak kullanılan yöntem, uygun metal alkoksitlerin hidrolizidir. Seramik tozlarının üretiminde alkoksitlerin kullanılmasının birçok avantajı vardır. Alkoksitlerin çoğunun ticari olarak üretimi kolay ve saflıkları yüksektir. Alkoksitlerin su ile etkileşmesinden elde edilen ürün hidroksit, hidrat ve oksit çökeltileridir. Çökelti parçacıklar hidroliz şartlarına bağlı olarak genelde 0,01-1µm büyüklüğündedirler. Bundan dolayı nanoparçacıkların kolaylıkla üretilmesi mümkündür [48,72,73].

Sol-jel işleminin üç temel adımı Şekil 2.2’de açık bir şekilde verilmiştir. Hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları ile sol, bir jele dönüştürülür. Daha sonra elde edilen bu jel, kurutma ve tavlama aşamalarından geçirilip oksit haline dönüştürülür [48].

Alkali ve toprak alkali metaller gibi bazı metaller için alkoksitlerin kullanılması uygun değildir. Çünkü ya mevcut değildirler ya da hazırlanmaları oldukça zordur. Bazı metallerin alkoksitlerinin düşük uçuculuğa ve çok az çözünübilirliğe sahip olmalarından dolayı, bunların yerine alternatif olarak organik çözücüler içerisinde çözünen organik asit tuzları olan asetatlar, sitratlar, formatlar ve nitratlar kullanılır. Nitratlar daha yaygın olarak kullanılırlar fakat başlangıç maddesi olarak asetatlar daha uygundur. Çünkü asetatlar hem daha iyi çözünürler hem de bazik olduklarından dolayı jelleşmeleri daha hızlı gerçekleşir.

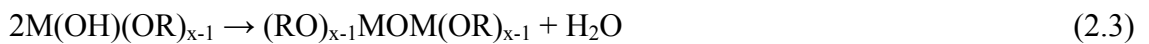
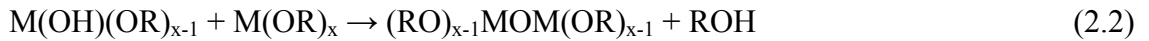
Hem alkoksitlerin hem de metal tuzlarının birlikte kullanılacağı durumlarda: İlk önce alkoksitler kullanılarak çözeltinin ilk hali elde edilir. Daha sonra çözeltiye tuzların mümkünse alkol içerisindeki çözeltileri, eğer bu mümkün değilse sudaki çözeltileri ilave edilir. Elde edilen son çözelti karıştırılarak homojen hale getirilir [48,76].

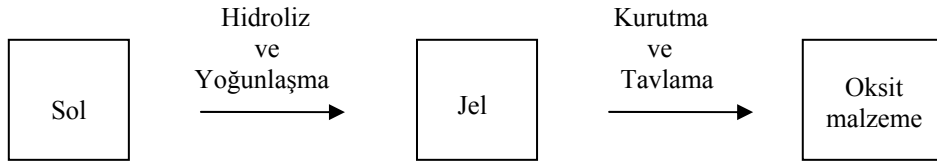
Metal alkoksitler oldukça kolay bir biçimde hidrolize uğrarlar. Yani suyla reaksiyon verirler. Metal alkoksitler çoğu durumda neme karşı çok hassastırlar. Bu yüzden ambalajlanmaları ve depolanmaları için N₂ eldiven kutusu ve susuz çözeltiler kullanılması gibi özel tedbirler alınır [48].

ROH formülü ile ifade edilen bir alkol molekülü, hidrolizin ilk başlangıcı esnasında uzaklaştırılır.



Bu, etanol gibi bir alkolün uzaklaştırılmasını içeren bir yoğunlaşma reaksiyonuna örnektir. Hidroksi metal alkoksit ürün, başka bir yoğunlaşma reaksiyonu sayesinde polimerleşebilen türler oluşturacak bir reaksiyon verebilir.





Şekil 2.2. Metal alkoksitler kullanılarak gerçekleştirilen sol-jel işleminin temel adımları [48].

Hidroliz, ya bazik ya da asidik şartlarda gerçekleştirilebilir. Sol-jel işlemi bağlamında asit katalizörlü şartlar $pH < 2,5$ ve bazik katalizörlü şartlar $pH > 2,5$ olarak tanımlanır. Tabi ki bu asit ve bazın genel tanımı olmayıp, nötr durumdaki pH değeri 7'dir. Alkoksit konsantrasyonu, reaksiyon ortamı, katalizör konsantrasyonu ve sıcaklık etmenleri, hidroliz reaksiyonun kinetikleri ve oluşan jelin yapısı üzerine etki eden temel deneysel faktörlerdir. Viskozite, sol-jel dönüşümünün gerçekleştiğini belirleyen anahtar parametredir. Bu dönüşüm esnasında viskozitede ani bir artış olur.

Jelleşmeden sonra, jel genellikle sıvı dolu küçük gözeneklerden oluşan birbirine bağlı bir bağ içeren zayıf iskelet yapısına sahip amorf malzemeden oluşur. Buradaki sıvı, genellikle yapıdan uzaklaştırılamayan bir alkol ve su karışımıdır. Bu adımda büzülme genellikle fazladır.

Kurutma işlemi, özellikle yekpare seramikler üretilmek istendiği zaman karmaşıktır. Çatlama, yüksek kurutma hızları ve 1 cm'den fazla kalınlığa sahip jellerde sık karşılaşılan bir problemdir. Çatlama meydana gelmesinden kaçınarak kurutma hızlarını arttırmak için aşağıdaki işlemler uygulanır:

- Jelin gözenek büyüklüğünü arttırmak
- Sıvı/Buhar ara yüzey enerjisini düşürmek
- Jeli güçlendirmek
- Süperkritik kurutma yapmak (sıvı, T_c kritik sıcaklığı ve P_c kritik basıncının üzerinde uzaklaştırılır). Sol-jel işleminde kullanılan sıvılar, çoğunlukla su ve etanoldür. Su için $T_c=647$ K ve $P_c=22$ MPa, etanol için $T_c=516$ K ve $P_c=6,4$ MPa'dır [48].

3. DİELEKTRİK ÖZELLİKLER VE ALTERNATİF AKIM İLETKENLİK ÖZELLİKLERİ

3.1. Dielektrik Özellikler

Dielektrik, elektriksel olarak yalıtkan anlamına gelmektedir. Dielektrik, iletken olmayan ve yalıtkan terimleri çoğu zaman birbirlerinin yerine kullanılmaktadır. Bununla beraber dielektrikler, yalnızca elektriksel olarak yalıtkan değil, aynı zamanda yüksek dielektrik sabitine sahip malzemeler olarak tanımlanırlar. Dielektrik davranış, bazı seramikler ve polimerler ile ilişkilendirilebilir fakat dielektrik davranış, metallerle ilişkilendirilemez. Tüm malzemeler elektriksel yüklü parçacıklar içerirler ve bu yüklü parçacıklar, atomu oluşturan elektronlar ve protonlardır. Çoğu seramikler, bu parçacıklara ilave olarak pozitif veya negatif yüklü iyonlar da içerirler. Bir dielektrikte yükler, sınırlı bir hareket yeteneğine sahiptir ve yalnızca eylemsizliklerini aşmaya yeterli bir enerjiye sahip olduklarında hareket ederler [48].

3.1.1. Dielektrik Malzemenin Kutuplanması

Her ne kadar bir dielektrik malzemede yük taşınması söz konusu olmasa da, dielektrik malzeme bir elektrik alan içerisine yerleştirildiğinde, elektrik dipollerinin oluşmasına ve bunların hareket etmesine neden olacak şekilde yeniden bir yük dağılımı meydana gelir. Dipolün yönü, negatif uçtan pozitif uca doğrudur. Her ne kadar uygulanan bu elektriksel alan bir akım meydana getirmese de; dielektrik malzemelerin atomik veya elektriksel yapıları ile elektriksel durumlarında bir takım değişikliklere sebep olur. Bu değişiklikler elektriksel kutuplanma olarak tanımlanır. Kutuplanma (P), bir dielektrik malzemede, birim hacim başına elektrik dipol yoğunluğu olarak bilinen vektörel bir niceliktir ve

$$P = \sum P_i \quad (3.1)$$

ile ifade edilir [77-80]. Burada P_i , maddenin parçacıklarının temel elektriksel momentleridir.

Dielektrik özellikleri, ε dielektrik sabiti ile tanımlanır. Dielektrik sabiti, belirli bir elektrik alan altında bir malzemenin kutuplanma derecesi veya yük biriktirme yeteneği olarak tanımlanır. Elektrik alan şiddeti (E) olmak üzere, D yer değiştirme vektörü ile dielektrik sabiti arasındaki ilişki;

$$D = \varepsilon E = \varepsilon_0 E + P \quad (3.2)$$

eşitliği ile verilir. Burada ε_0 , boşluğun dielektrik geçirgenliğidir ve değeri $8,85 \times 10^{-12}$ F/m'dir. Denklem (3.2)'den dielektrik sabiti,

$$\varepsilon = 1 + P/(\varepsilon_0 E) = 1 + \chi \quad (3.3)$$

olarak bulunur ve χ , dielektrik alınganlık olarak tanımlanır [81,82].

Bir dielektrik malzeme için mümkün olan dört çeşit kutuplanma mekanizması vardır. Bunlar: Elektronik, iyonik, dipolar (yönelimli) ve ara yüzeysel kutuplanma şeklinde sıralanır. Bu kutuplanma mekanizmalarının gösterimleri, Şekil 3.1'de verilmiştir.

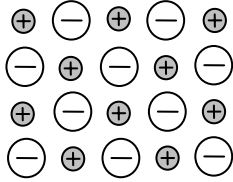
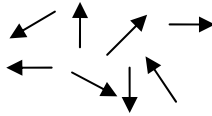
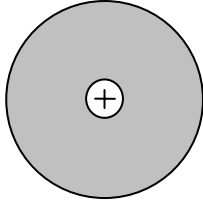
Her bir dielektrik mekanizma, karakteristik bir rezonans ve durulma frekansına sahiptir. Frekans artarken, depolamaya katkısı olan daha yavaş mekanizmalar ortadan kalkar ve daha hızlı mekanizmalar etkili olmaya başlar. Her kritik frekansta kayıp faktörüne (ε'') karşılık gelen bir dielektrik relaksasyon (durulma) piki oluşur. Rezonans etkisi genellikle elektronik ve iyonik kutuplanma ile ilgili iken, durulma etkisi dipolar (yönelimli) kutuplanma ile ilgilidir [48].

3.1.1.1. Elektronik Kutuplanma

Atoma bir elektrik alan uygulandığı zaman, elektronların çekirdeğe göre konumlarında bir değişiklik meydana gelir. Elektronlar, çekirdeğin alanının pozitif ucuna yakın olan kenarlarına yoğunlaşırlar. Atom geçici olarak indüklenmiş bir dipol gibi davranır. Bu etki, tüm malzemelerde meydana gelir. Fakat bu etkinin şiddeti çok küçüktür. Elektronik kutuplanma, yalnızca kovalent bağlı ve kalıcı dipoller içermeyen silisyum ve elmas gibi saf malzemeler içerisinde meydana gelen bir mekanizmadır. Rezonans frekansı ise morötesi bölgededir [48,81-83].

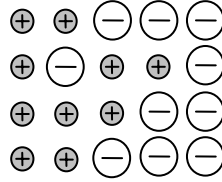
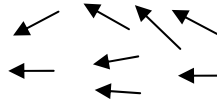
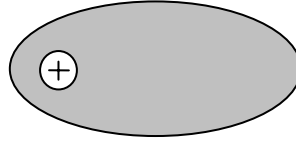
Elektrik alan yokken

$$E=0$$



Elektrik alan varken

$$\leftarrow E$$



Elektronik
kutuplanma

İyonik
kutuplanma

Dipolar
(Yönelimli)
kutuplanma

Ara yüzey
kutuplanması

Şekil 3.1. Dielektrik kutuplanma türleri [1,48].

3.1.1.2. İyonik Kutuplanma

İyonik bağlı bir malzemenin elektrik alana yerleştirilmesi sonucu açığa çıkan bu etkiye; MgO , Al_2O_3 ve $NaCl$ gibi çoğu seramikte sıkça rastlanır. Atomik kutuplanma olarak da bilinir. Heteropolar moleküllerde iyonların karşılıklı olarak yer değiştirmelerinden kaynaklanır. İyonik bağa sahip bir malzeme, bir elektrik alan içerisine yerleştirildiği zaman, birbirine yakın olan pozitif ve negatif iyonlar zıt yönlerde hareket ederler. Bunun sonucunda da iyonlar arasındaki bağlar elastik olarak bozulmaya uğrar. Bu nedenle yük, malzeme içerisinde yeniden dağılır. Bu etki sayesinde malzemenin boyutu da değişebilir. Rezonans, kızılötesi veya ona yakın frekans bölgesinde meydana gelir [48,81-83].

3.1.1.3. Yönelimli Kutuplanma

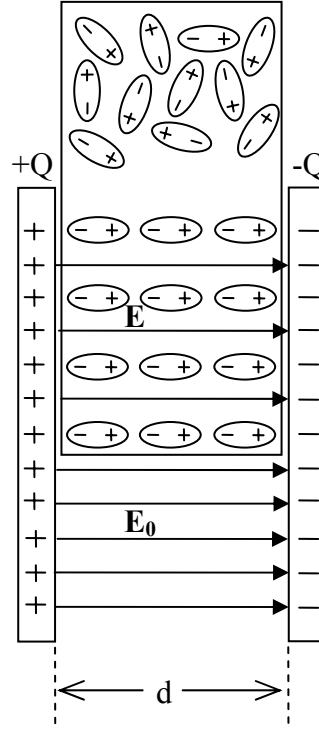
Bazı malzemeler kalıcı dipoller içerir. Bu tip malzemelere polar malzemeler adı verilir. Bir elektrik alan uygulandığında, dipoller uygulanan alanla birlikte dönerler. Alan uzaklaştırıldığında dipoller aynı hizaya kalarak, kalıcı kutuplanmaya neden olurlar. Dipol

kutuplanması, elektrik alan etkisi ile moleküllerin ısı hareketlerinin düzenlenmesinden ortaya çıkar. Farklı türdeki moleküller arasındaki simetrik olmayan yük dağılımları, elektrik alanın yokluğunda kalıcı dipol momentlerin oluşmasına neden olur ve böyle momentler, uygulanan bir elektrik alanda onları alan doğrultusunda yönelmeye zorlayan bir tork meydana getirir. Malzeme içerisindeki moleküller, elektrik alan etkisi ile alan doğrultusunda olmaya zorlanan dipol momentleriyle kendilerini sıralamak için yönelirler. Dipollerin yönelmesi, genellikle mikrodalga bölgesine düşen bir durulma frekansına neden olur. Kristal yapıdaki malzemelerde dipoller, erime sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkta yönelmezler ve dipol kutuplanması, bu tür malzemelerde meydana gelmez. Yalnızca moleküllerin gevşek olarak bağlı olduğu kristallerde dipol kutuplanması oluşabilir [48,81-83].

3.1.1.4. Ara Yüzey Kutuplanması

Elektronik, iyonik ve dipolar kutuplanma mekanizmaları homojen maddelerde gözlenmektedir. Heterojen maddelerde ise bu üç mekanizmaya ilave olarak ara yüzeysel kutuplanma veya uzay yükü kutuplanması adı verilen dördüncü bir kutuplanma türü meydana gelebilir. Bu kutuplanma türünün meydana gelmesinde, numune içerisindeki safsızlıkların rolü büyüktür. Bu safsızlıklar sebebiyle, ara yüzeylerde veya faz sınırlarında bir yük oluşabilir. Malzeme bir elektrik alan içerisine yerleştirildiğinde, oluşan bu yük yüzey üzerinde hareket eder. Pratikte çoğu malzemenin gerçekte tamamen saf olmamasından dolayı kayda değer bir öneme sahip olmasına rağmen, bu tür kutuplanma tam olarak anlaşılmış değildir. Dielektriklerin çoğunda bu tür kutuplanma büyük önem taşımaz. Çoğunlukla bu süreç göz ardı edilebilir çünkü bu etki çok düşük frekanslarda açığa çıkar ve çoğu elektronik devre ise bu frekans değerlerinin üzerinde çalışmaktadır.

Dielektrik malzemelerde, serbest elektron yoktur. Yasak enerji aralığı 4 eV'tan büyüktür. Elektrik iletmemelerine rağmen uygulanan elektrik alandan etkilenirler. Elektrik alan etkisinde atomlar ve elektronlar yer değiştirirler. Dolayısıyla elektrik yük merkezleri kayar. Bunun sonucu olarak elektriksel kutuplanma oluşur. Oluşan elektriksel kutuplar, malzeme yüzeyinde elektriksel yük birikimi sağlar. Bu nedenle dielektrik malzemeler kondansatör üretiminde yaygın olarak kullanılırlar. Elektrik yalıtım malzemesi olarak ve mikrodalga ısıtıcıların üretiminde kullanılırlar [48,81-83].



Şekil 3.2. Kondansatör plakaları arasına yerleştirilen dielektrik bir malzemedeki kutuplanma olayı [84].

Düzlem levhalı bir kondansatörün kapasitesi;

$$C_0 = \frac{\epsilon_0 A}{t} \quad (3.4)$$

eşitliği ile verilir. Burada A kullanılan levhaların alanı, t iletken levhalar arası uzaklık ve C_0 kondansatörün dielektrik malzeme yok iken sahip olduğu kapasitedir [77,80]. Eğer Şekil 3.2’de gösterildiği gibi, düzlem levhalı kondansatörün levhaları arasında bir dielektrik malzeme yerleştirildiğinde kapasite;

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{t} \quad (3.5)$$

ifadesiyle verilir. Dielektrik sabiti $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$ şeklinde tanımlanır. Dielektrik malzeme levhalar arasına yerleştirilince E_0 başlangıç elektrik şiddeti, E değerine düşer dolayısıyla da levhalar arasındaki potansiyel farkı düşer fakat levhalar üzerindeki yük (Q) sabit kalır.

Böylelikle kondansatörün sığası artar. Denklem (3.5)'de ε_r bağıl dielektrik sabitidir [84]. Bağıl dielektrik sabiti, bir malzemenin dielektrik geçirgenliğinin boşluktaki dielektrik geçirgenliğe oranıdır ve

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \frac{C}{C_0} \quad (3.6)$$

şeklinde verilir. Dielektrik sabitinin sanal kısmı veya dielektrik kayıp;

$$\varepsilon'' = \varepsilon' \tan \delta \quad (3.7)$$

şeklinde tanımlanır. $\tan \delta$ ise kayıp tanjantı olarak bilinir. Ölçüm esnasında, akımın dirençsel bileşeninin sığasal bileşene oranı olarak;

$$\tan \delta = \frac{|I_R|}{|I_C|} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (3.8)$$

şeklinde ifade edilir [85,86]. Dielektrik kayıp adı verilen enerji kaybı, elektrik alan tarafından soğurulur. Aynı zamanda ısı şeklinde açığa çıkan bu enerji kaybı, dielektrik malzemenin ısınmasına da neden olur. Dielektrik kaybın maksimum olduğu frekansa, relaksasyon (durulma) frekansı adı verilir. Bu frekans değerinin tersine veya uygulanan elektrik alanın etkisi ile dipollerin, yönelimlerini tamamlaması için geçen süreye durulma zamanı adı verilir. Durulma zamanı, her bir kutuplanma mekanizması için farklıdır. Durulma frekansı, malzemenin rezonans frekansına karşılık gelir. Eğer uygulanan elektrik alanın frekansı, kutuplanma mekanizmasına ait durulma frekansına denk gelirse, dielektrik kayıp maksimum olur. Elektrik alanın frekansı, durulma frekansından küçük olduğu zaman, kutuplanma kolaylıkla oluşur ve elektrik alanı izler. Bu durumda dielektrik kayıplar, ihmal edilebilecek kadar az olur. Elektrik alanın frekansı, durulma frekansı bölgesine yaklaştığında, kutuplanma elektrik alana uymakta zorluk çeker. Malzemeye uygulanan gerilim ile malzemedan geçen akım arasındaki faz farkı artar ve dielektrik kayıp maksimum olur. Durulma frekansından daha yüksek frekanslarda ise, kutuplanma

meydana gelmez ve dielektrik sabiti hızla azalır. Kutuplanma oluşmadığı için dielektrik kayıp yoktur [48,77].

Bir dielektrik malzeme; alternatif bir elektrik alana konulursa, dielektrik sabiti, kompleks bir büyüklük olarak

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (3.9)$$

şeklinde tanımlanır [77]. Dielektrik malzemelerin elektriksel özellikleri genellikle dielektrik sabitleri cinsinden ifade edilir. Çoğu malzemelerde dielektrik sabitinin değeri, elektrik alan şiddetinden bağımsızdır, ancak değişken elektrik alan etkisinde frekansa bağlı olur [87-89]. Çoğu seramik ve camın dielektrik sabiti 4-10 aralığındadır. Elmas gibi kovalent bağlı seramiklerde kutuplanma, elektroniktir. MgO gibi iyonik bağlı seramiklerde ise kutuplanma, elektronik ve iyonik kutuplanmanın bir arada görüldüğü bütünleşik bir mekanizmaya sahiptir. Özellikle baryum titanat (BaTiO_3) ve diğer titanatlar ile zirkonatlar da dielektrik sabitinin değeri, bunların sahip oldukları kalıcı dipol momentlerinden dolayı çok yüksektir. Örneğin BaTiO_3 için dielektrik sabitinin 1 MHz’de ölçülen değeri 3000’dir [48].

Dielektrik sabitinin (ε') değeri, t kalınlıklı disk şeklindeki bir numune için şu şekilde hesaplanabilir:

$$\varepsilon' = \frac{C_p \times t}{\varepsilon_0 A} \quad (3.10)$$

Burada C_p numunenin kapasitesi ve A ise disk şeklindeki numunenin etkin yüzey alanıdır. Bulunan bu değer (3.7) denkleminde yerine yazılarak, kompleks dielektrik sabiti (ε'') bulunabilir [90].

3.2. Alternatif Akım İletkenlik Özellikleri

Dielektrik bir madde alternatif alan içerisine konulduğunda yer değiştirme vektörü, (3.2) bağıntısı ile ifade edilir. $\mathbf{D}$ ve $\mathbf{P}$ vektörleri elektrik alanı bir faz gecikmesi ile izlediklerinden, ortamın dielektrik sabiti denklem (3.9)’da kompleks bir sayı ile ifade

edilir. ε' kompleks dielektrik sabitinin reel kısmı olup, ε'' ortamın elektriksel alandaki kutuplanması ile ilgilidir.

Kompleks alternatif akım iletkenliği,

$$\sigma^* = \sigma' - i\sigma'' \quad (3.11)$$

ifadesi ile verilir [91,92]. İfadedeki σ' alternatif akım iletkenliğinin reel kısmı ve σ'' alternatif akım iletkenliğinin sanal kısmıdır. Alternatif akım iletkenliğinin frekansa bağıllığı;

$$\sigma_{ac} = \sigma_{dc} + A\omega^s \quad (3.12)$$

ifadesi ile verilir. Burada σ_{dc} doğru akım iletkenliği, s açısal frekans üsteli ve A ise sabittir. Açısal frekans üsteli değeri $\log \sigma_{ac} = f(\log \omega)$ grafiği çizilerek bulunabilir. Bu grafiğin eğimi, s değerine karşılık gelir [93].

Zamanla değişen elektrik alanlarda malzemenin dielektrik sabiti frekansla değişmektedir. Dipol, bir elektrik alanda yöneldiğinden alan doğrultusunda titreşir ve çevresi ile etkileşir. Dipolün orijinal konuma dönüşü gecikir. Bu durumda çevreye aktarılan enerji hızı $e^{-t/\tau}$ ile verilir ve ifadede τ durulma zamanıdır ve dipol ile sistem arasındaki etkileşmenin şiddetinin bir ölçüsüdür. Uygulanan alanın titreşim periyodu τ mertebesinde veya daha yüksek olduğunda dipol alanı takip edemez ve yeni bir problem ortaya çıkar. Debye ve daha sonra geliştirilen teorilere göre, dielektrik sabitler;

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (3.13)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (3.14)$$

Debye denklemleri ile verilir [83] ve (3.13) ile (3.14) ifadelerinde ε_s ve ε_{∞} sırasıyla düşük ve yüksek frekans dielektrik sabitleridir. ε'' 'nün değeri, $\omega\tau$ 'nun küçük ve çok büyük

değerleri için sıfıra gider. Maksimum değerini ise $\omega\tau = 1$ 'de alır ve bu değeri (3.13) ile (3.14) ifadelerinde yerine yazarsak;

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2} \quad (3.15)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{2} \quad (3.16)$$

ifadeleri elde edilir.

Kompleks empedans (Z^*) değerinin ölçülmesi ile alternatif akım değeri deneysel olarak aşağıdaki bağıntı kullanılarak hesaplanabilir [94]:

$$\sigma_{ac} = \frac{t}{Z^* A} \quad (3.17)$$

Frekans arttırıldığında taşıyıcı yüklerin ortalama yer değiştirmesi azalır ve bu şekilde bir malzemenin AC iletkenliği $\sigma_{ac} \approx \omega^s$ kanununa uyar. Dielektrik sabit AC alanın etkisi altında malzemenin kutuplanması ile birleştirilir. Ara yüzey kutuplanmasının iletkenlikle açıklanması güçtür ve dielektrik sabiti düşük frekanslarda çok yüksektir [95]. Bu durumu açıklamak için dielektrik modülü kullanılır. Kompleks elektrik modülü M^*

$$M^* = \frac{1}{\varepsilon^*} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + i \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} = M' + iM'' \quad (3.18)$$

şeklinde tanımlanır [96]. Elektriksel modülün sanal kısmı elektrik alan altında malzemedeki enerji kayıplarının göstergesidir.

4. MATERYAL VE METOT

4.1. Deneysel İşlemler

Deneysel işlemler sırasında kullanılan kimyasal maddeler ile ilgili bilgiler Tablo 4.1’de verilmiştir:

Tablo 4.1. Deneysel süreçte kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Madde	Temin Edildiği Firma	Safılık Derecesi (%)
Etil alkol	Sigma-Aldrich	99,8
Kalsiyum nitrat tetrahidrat	Sigma-Aldrich	99,0
Fosfor penta oksit	Merck	97,0
Magnezyum nitrat hekzahidrat	Sigma-Aldrich	99,0
Çinko nitrat hekza hidrat	Sigma-Aldrich	99,0
Alüminyum nitrat nonahidrat	Merck	98,5

Numunelerin üretimi, sol-jel yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Malzeme üretiminde ilk olarak hidroksiapatit (HAP*) üretilmiştir. Daha sonra hidroksiapatite (HAP*’a) Mg, Zn ve Al metalleri katkılanmıştır. Hazırlanan yeni seri numunelerin isimlendirilmesi şu şekilde yapılmıştır: Mg katkılı numuneler A, Zn katkılı numuneler B ve Al katkılı numuneler C harfi ile temsil edilmiştir. Daha sonra bu harflerin sağına, katkı maddesi miktarı düşük olan numuneden katkı maddesi miktarı yüksek olana doğru bir sıralama oluşturacak şekilde, 1’den 5’e kadar rakamlar ilave edilmek suretiyle numuneler isimlendirilmiştir.

Üretilen numunelerin kimyasal bileşimleri ise; A serisi numuneler için Tablo 4.2’de, B serisi numuneler için Tablo 4.3’te ve C serisi numuneler için Tablo 4.4’te verilmiştir. Ayrıca, HAP* numunesinin kimyasal bileşimi bu üç tabloda da yinelenerek verilmiştir.

Sentezlerde, başlangıç maddesi olarak nitratlar (asit tuzları) ve çözücü olarak da etil alkol (etanol) kullanılmıştır. Tüm numuneler için hazırlanan çözeltilerin molarite değeri 1 M’dır. HAP* numunesi, hidroksiapatit yapı için karakteristik bir özellik olan, Ca/P=1,67 molar oranına sahip olacak şekilde üretildi. Katkılı numunelerde ise; A serisi numunelerde (Ca+Mg)/P oranı, B serisi numunelerde (Ca+Zn)/P oranı ve C serisi numunelerde (Ca+Al)/P oranı 1,67 olacak şekilde numunelerin üretim süreci tamamlandı. [97].

Tablo 4.2. HAP* ve magnezyum katkılı numunelerin kimyasal bileşimleri

Numune Adı	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (mol)	P_2O_5 (mol)	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mol)
HAP*	0,050	0,015	-
A1	0,040	0,015	0,010
A2	0,030	0,015	0,020
A3	0,025	0,015	0,025
A4	0,020	0,015	0,030
A5	0,010	0,015	0,040

Tablo 4.3. HAP* ve çinko katkılı numunelerin kimyasal bileşimleri

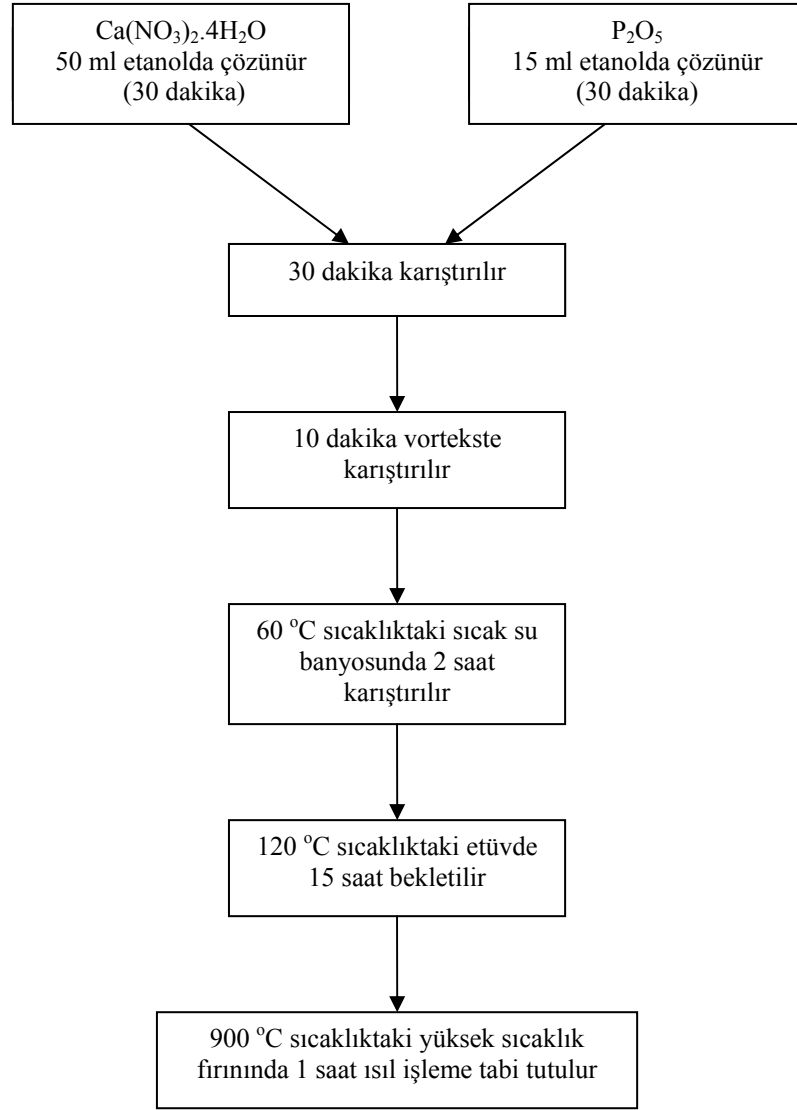
Numune Adı	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (mol)	P_2O_5 (mol)	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mol)
HAP*	0,050	0,015	-
B1	0,040	0,015	0,010
B2	0,030	0,015	0,020
B3	0,025	0,015	0,025
B4	0,020	0,015	0,030
B5	0,010	0,015	0,040

Tablo 4.4. HAP* ve alüminyum katkılı numunelerin kimyasal bileşimleri

Numune Adı	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (mol)	P_2O_5 (mol)	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (mol)
HAP*	0,050	0,015	-
C1	0,040	0,015	0,010
C2	0,030	0,015	0,020
C3	0,025	0,015	0,025
C4	0,020	0,015	0,030
C5	0,010	0,015	0,040

Yukarıdaki tablolarda belirtilen kimyasal bileşimlere sahip numunelerin üretim safhaları, Şekil 4.1’de gösterilen akış diyagramı ile verilmiştir. Bu safhalar şu şekilde özetlenebilir:

- Başlangıç maddeleri farklı beherlerde, ayrı ayrı etil alkol içerisinde çözündürüldü.
- Beherlerdeki çözeltiler aynı beher içerisine boşaltılarak karıştırıldı.
- Karışım, jelleşme başlayıncaya kadar vortekste çalkalandı.
- Sıcak su banyosunda karıştırma işlemi devam ettirildi.
- Üretilen jeller içerisindeki kalan alkol ve suyun uçurulması için etüvde yeterli sıcaklık ve sürede bekletildi.
- Üretilen toz halindeki numuneler yüksek sıcaklık fırınında sinterlendi.



Şekil 4.1. Sol-jel yöntemi ile hidroksiapatit üretiminin şematik gösterimi

Şekil 4.1'deki akış diyagramındaki işlem sırası takip edilerek üretilen toz malzemeler 100 MPa basınç uygulanarak 13 mm çapında ve 1 mm kalınlığında diskler haline getirilmişlerdir.

Katkılı seramik malzemelerin üretilmesi aşamasında, yine Şekil 4.1'deki işlem sırasına ve şartlarına uyulmuştur. İlk işlem basamağında, eklenecek olan katkı maddesinin de etil alkol içerisinde çözeltisi hazırlandı ve ayrı ayrı hazırlanan bu üç çözelti bir kaba boşaltılarak aynı işlemler tekrarlandı.

4.1.1. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizleri

Hazırlanan toz halindeki numunelerin X-ışını analizleri Fırat Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü X-Işınları Laboratuvarı'nda Bruker D8 Advance marka X-ışını kırınım ölçer ile $0,02^\circ$ tarama hızında Cu K α ($\lambda=0,15406$ nm) radyasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4.1.2. Elektriksel Direnç Ölçümleri

13 mm çapında ve 1 mm kalınlığında peletlenen numunelerin elektriksel dirençleri Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Elektronik Malzeme Laboratuvarı'nda Keithley 6517A Electrometer/High-Resistance Meter cihazıyla 200 V'luk DC gerilim uygulanarak ölçülmüştür.

4.1.3. Dielektrik Ölçümler ve Alternatif Akım İletkenliği Ölçümleri

Dielektrik ölçümler ve alternatif akım iletkenliği ölçümleri, Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Elektronik Malzeme Laboratuvarı'nda HIOKI 3532-50 LCR HiTESTER cihazı vasıtasıyla 20 °C sıcaklıkta ve 42 Hz - 5 MHz frekans aralığında alınmıştır.

4.1.4. Yoğunluk Ölçümleri

Numunelerin yoğunlukları Arşimet yöntemi kullanılarak, 50 ml'lik kalibreli bir piknometre (ISOLAB Laborgeräte GmbH) vasıtası ile ölçülmüştür. Burada daldırma sıvısı olarak ultra saf su kullanılmıştır.

Toz halindeki numunelerin yoğunluk ölçümleri esnasında şu işlem sırası takip edilmiştir:

- Öncelikle ölçüm yapılacak numune tozları gözenekliliği minimuma indirmek için porselen havanda ezildi.
- Boş piknometre, kapağıyla birlikte hassas terazide $\pm 0,001$ g'lık hassasiyetle tartıldı ve m_1 kütlesi belirlendi.
- Piknometrenin içerisine birkaç gram olacak şekilde toz numune koyularak kapağı kapatıldı. İkinci bir tartım gerçekleştirilerek m_2 kütlesi ölçüldü.
- Deney sırasında kullanılacak olan saf suyun sıcaklığı termometre yardımıyla tespit edilerek ölçüm sırasında kullanılan suyun bu sıcaklıkta sahip olduğu yoğunluğu hesaplandı. Daha sonra piknometre içerisindeki toz numuneye, numuneyi örtecek

miktarda saf su ilavesi yapılarak tozlar ile su arasında hava kalmaması için piknometre dikkatlice çalkalandı. Piknometre tamamen doluncaya kadar azar azar su ilavesine devam edildi. Tamamen dolan piknometrenin kapağı kapatıldı ve taşan suyun kalmaması için piknometrenin tüm yüzeyi kurutuldu. İçerisinde saf su ve numune bulunan piknometre tekrar tartılarak m_3 kütlesi ölçüldü. Burada gözden kaçırılmaması gereken iki önemli durum mevcut olduğu için şunlara dikkat edildi: Birincisi, su ilavesi sırasında toz numuneler askıda kalıyorsa piknometre kapağı kapatılmadan önce; kapak kapatılırken piknometre dışına numune çıkışını engellemek amacıyla, bu zerreciklerin piknometre tabanına çökmesi beklendi. İkincisi, piknometreden taşan su kurulanırken, kurulama kâğıdının piknometre üzerindeki kapiler bölgeyle (fazla su tahliyesini sağlayan ince boru kısmı) temas ettirilmemesine özen gösterildi.

- Piknometre içerisindeki su ve numune boşaltıldı. Piknometre içerisinde numune kalmamasına özen gösterilerek piknometre tamamen numune tozlarından arındırılana kadar saf su ile çalkalandı. Daha sonra saf su ile doldurularak kapağı kapatılan piknometrenin dış yüzeyi dikkatlice kurulandıktan sonra su dolu piknometrenin kütlesi (m_4) ölçüldü.

Elde edilen deneysel veriler kullanılarak,

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{(m_4 - m_1) - (m_3 - m_2)} \rho_s \quad (4.1)$$

bağıntısı yardımıyla numune yoğunluğu (ρ) hesaplandı. Burada ρ_s daldırma sıvısının yoğunluğudur [98].

4.1.5. Fourier Dönüşüm Kızılötesi (FTIR) Spektrumu Ölçümleri

Numunelerin Fourier dönüşüm kızılötesi (FTIR) spektrumu ölçümleri Fırat Üniversitesi Kimya Bölümü Laboratuvarları'nda PerkinElmer Precisely Spectrum One cihazı ile alınmıştır.

İzlenen süreç ise özetle şu şekildedir: Ölçüm alınacak numuneden 0,5-1 mg alınıp, iyice kurutulmuş olan 100-200 mg potasyum bromür (KBr) ile karıştırıldı. Daha sonra karışım, bir agat havanda dövülerek toz haline getirildi ve hidrolik preste 4500 kg/cm² basınç

uygulanarak, 13 mm çapında ve 0,3 mm kalınlığında bir tablet hazırlandı. Hazırlanan tabletin 400-4000 cm⁻¹ bölgesinde kızılötesi spektrumu analizleri gerçekleştirildi [99].

4.1.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntülemeleri ve Enerji Dağılımlı X-Işını (EDX) Analizleri

Tüm numunelerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülemeleri ve enerji dağılımlı X-ışını (EDX) analizleri, Fırat Üniversitesi Elektron Mikroskopi Laboratuvarı'nda (FÜEMLAB) JEOL JSM 7001F elektron mikroskobu ve buna bağı Oxford INCAx-act detektörü vasıtasıyla yapılmıştır.

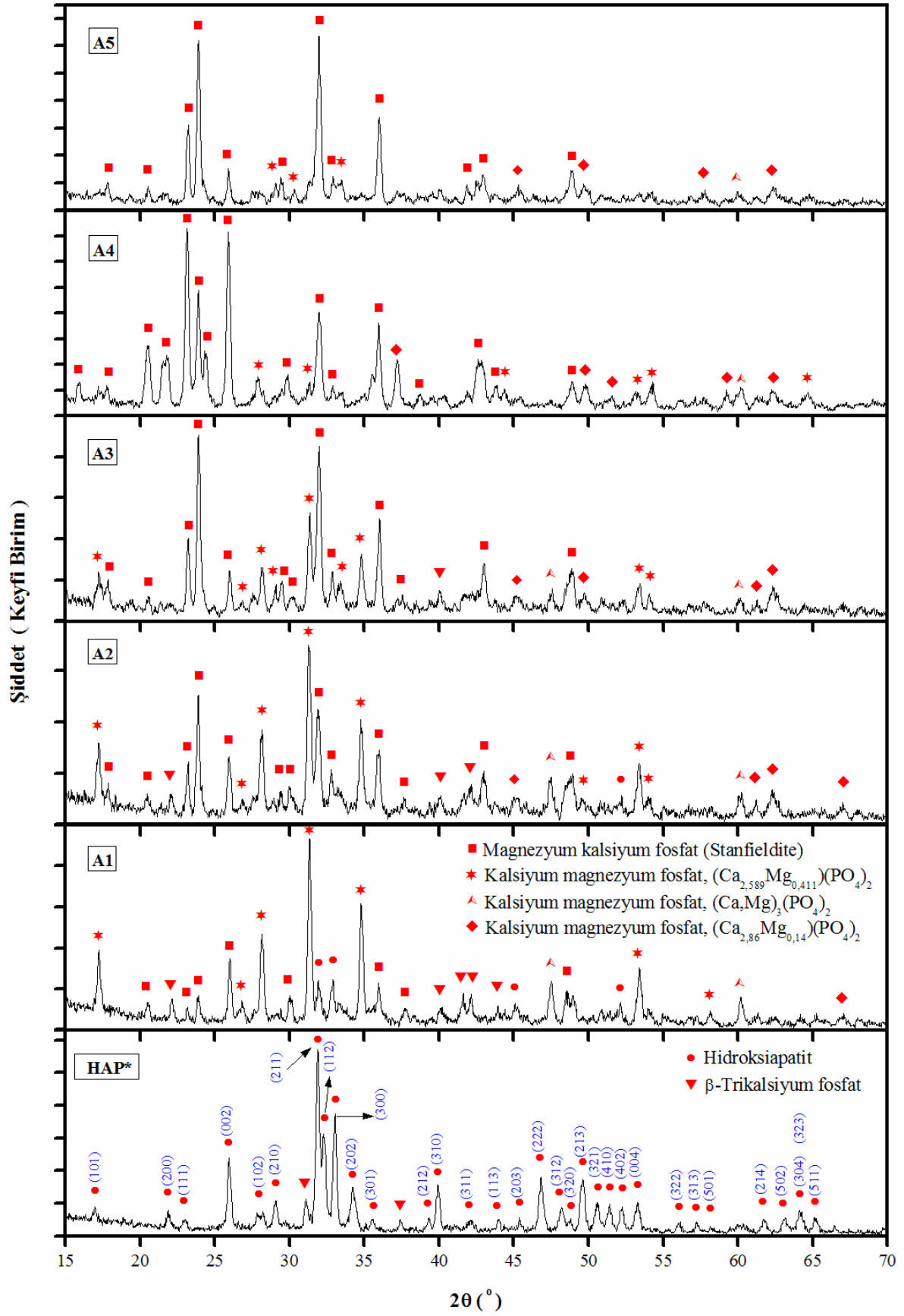
Daha önceden hidrolik preste tablet haline getirilen numunelerin yüzeyleri Denton Vacuum Desk V cihazı ile temizlenip, buna müteakip 20 s boyunca altın ile kaplanarak SEM incelemeleri yapılmış ve inceleme yapılan yüzeyler üzerinden EDX analizleri alınmıştır.

4.2. Ölçüm Sonuçları

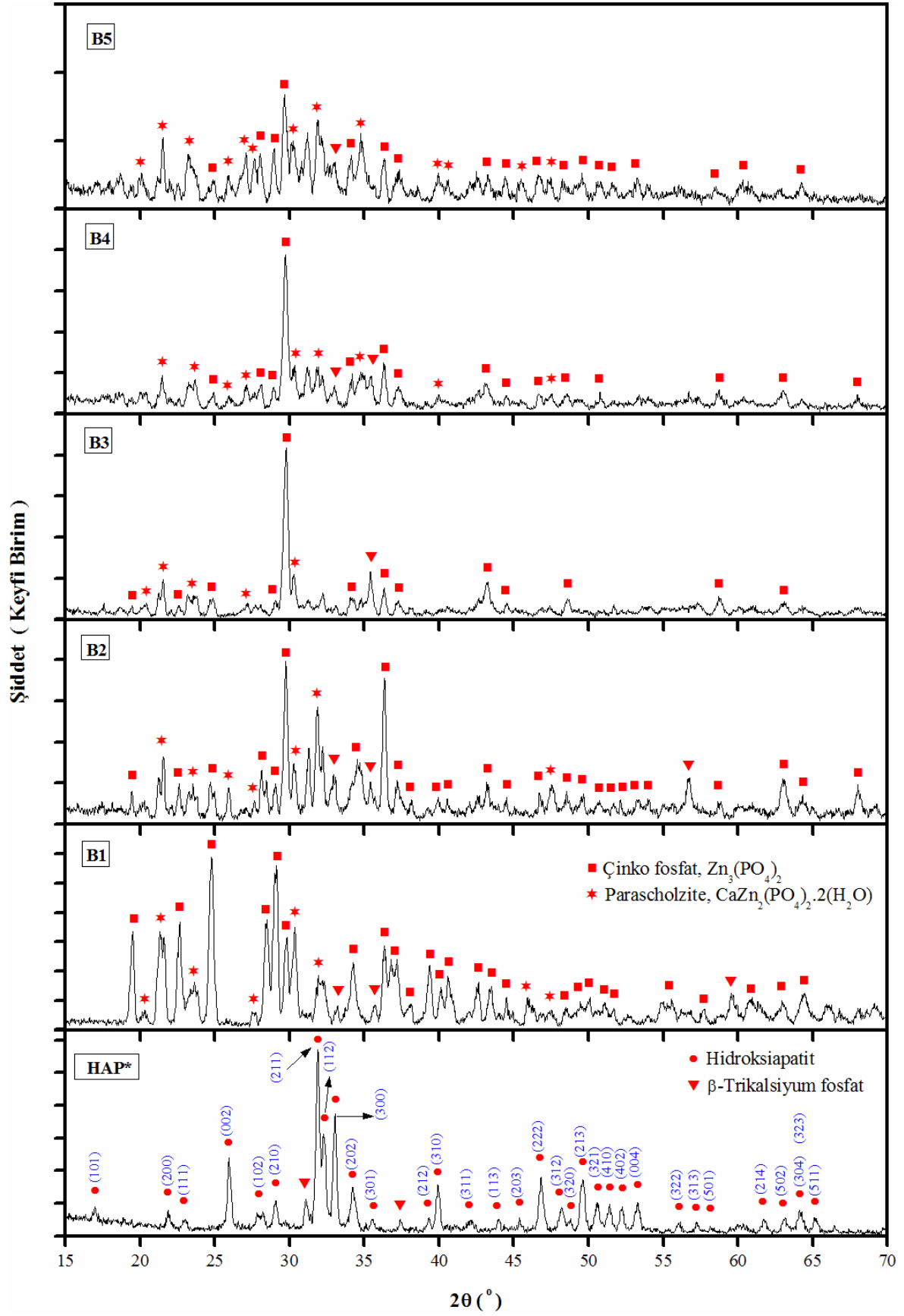
4.2.1. XRD Analiz Sonuçları

Numunelerin X-ışını kırınımı sonuçları; magnezyum katkılı numuneler (A serisi) için Şekil 4.2'de, çinko katkılı numuneler (B serisi) için Şekil 4.3'te ve alüminyum katkılı numuneler (C serisi) için de Şekil 4.4'te verilmiştir. HAP*'ın X-ışını kırınım sonuçları, katkı yapılarak elde edilmiş numunelerin X-ışını kırınımı sonuçlarıyla kıyaslanabilmesi için Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te verilmiştir.

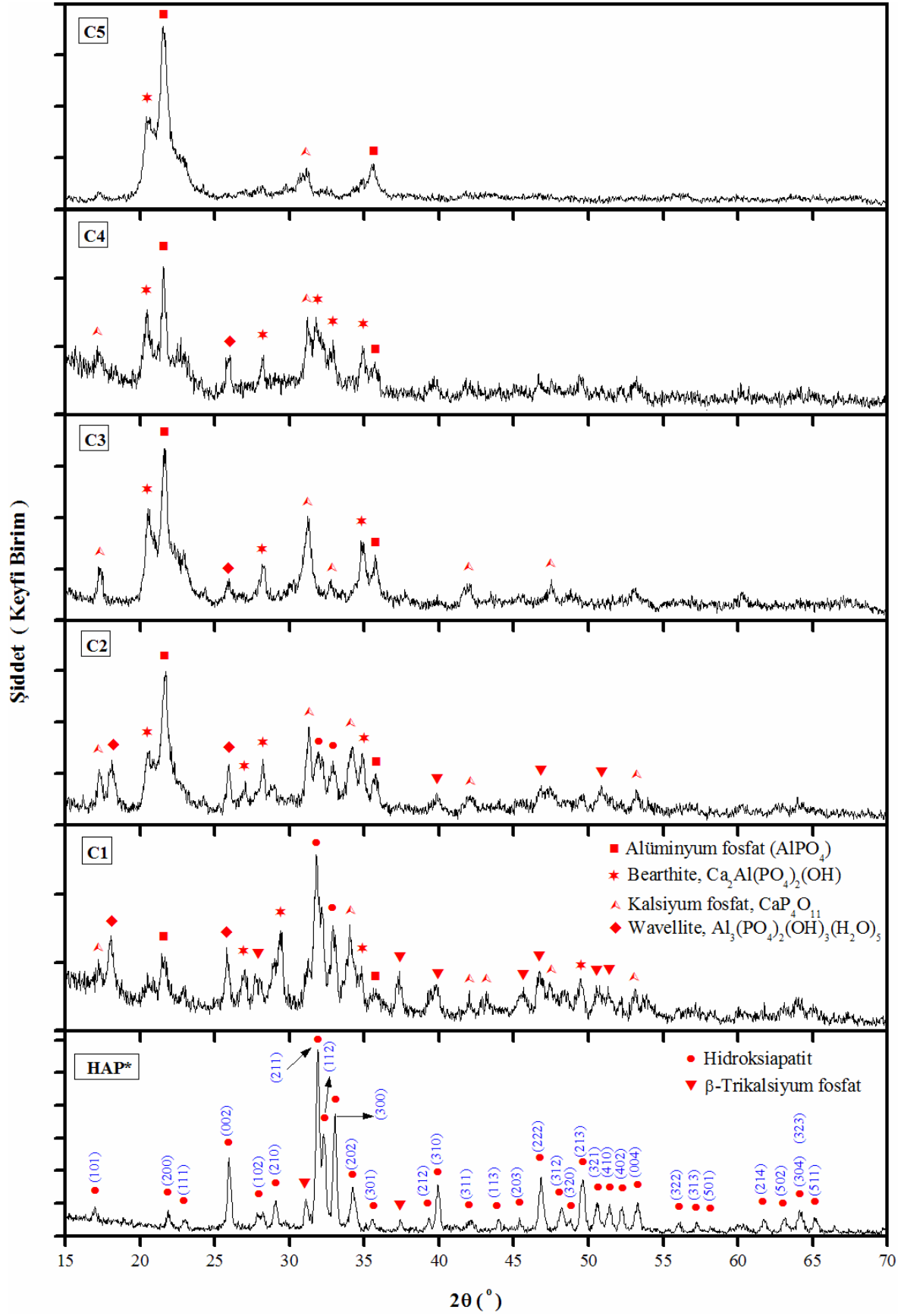
Şekiller üzerindeki piklere ait muhtemel fazlar, Hanawalt metodu esas alınmak suretiyle tespit edilmiş ve mevcut sonuçların doğrulukları da JCPDS kartları ile desteklenmiştir [100].



Şekil 4.2. HAP* numunesi ve Mg katkılı (A serisi) numunelerin X-ışını kırınımı analiz sonuçları



Şekil 4.3. HAP* numunesi ve Zn katkılı (B serisi) numunelerin X-ışını kırınımı analiz sonuçları



Şekil 4.4. HAP* numunesi ve Al katkılı (C serisi) numunelerin X-ışını kırınımı analiz sonuçları

Şekil 4.2’de görüldüğü gibi HAP* ve Mg katkılı numunelerin X-ışını kırınım desenleri ayrıntılı olarak değerlendirilmiş, tespit edilen muhtemel fazlar şekil üzerinde belirtilmiştir. Tüm fazlar ve tespit edilen kristal düzlemleri HAP*’a ait sonuçlar üzerinde belirtilmiştir. Mg katkılanmış numunelere bağlı olarak açığa çıkan yeni fazlar ise ayrıca belirtilmiştir.

Birim hücrede düzlemler arası mesafe, Bragg kırınım şartı olarak bilinen

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (4.2)$$

bağıntısı ile hesaplanabilir. Burada λ dalgaboyu, d_{hkl} (hkl) Miller indislerindeki komşu düzlemler arası mesafe ve θ_{hkl} yansıma açısıdır. Hekzagonal yapıdaki hidroksiapatite ait örgü sabitleri olan a ve c ise,

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.3)$$

denklemleri yardımıyla bulunabilir [100]. Denklem (4.3), (300) ve (002) düzlemleri için yeniden düzenlenirse a ve c örgü sabitleri sırasıyla,

$$a = 2\sqrt{3}d_{300} \quad (4.4)$$

$$c = 2d_{002} \quad (4.5)$$

şeklinde elde edilir. Bu denklemler kullanılarak örgü sabitleri (a ve c) hesaplanabilir. Bulunan örgü sabitleri yardımıyla birim hücre hacmi (V),

$$V = \frac{\sqrt{3}a^2c}{2} = 0,866a^2c \quad (4.6)$$

bağıntısından yararlanarak bulunabilir [100]. Ayrıca yine X-ışını kırınımı sonuçları kullanılarak numunelerin kristal büyüklüklerini, Scherrer denklemi olarak bilinen

$$D = \frac{0,9\lambda}{B_{\frac{1}{2}} \cos \theta} \quad (4.7)$$

bağıntısı yardımı ile hesaplamak mümkündür. $B_{\frac{1}{2}}$ ise yarı pik genişliğidir (radyan cinsinden) [101].

HAP numuneleri için kristalleşme derecesi (X_C),

$$X_C \approx 1 - \frac{V_{112/300}}{I_{300}} \quad (4.8)$$

bağıntısı ile hesaplanabilir. Burada $V_{112/300}$ (112) ve (300) yansımaları arasındaki çukurun şiddeti ve I_{300} ise (300) düzlemine ait yansımanın şiddetidir.

HAP* numunesinin kristalleşme derecesinin değeri, (4.8) bağıntısından yararlanılarak hesaplanmıştır. Diğer tüm numunelerin kristalleşme derecelerinin değerlerinin tespiti ise şu şekilde gerçekleştirilmiştir: İlk başta, desen üzerindeki kristal yapılara ait piklerin toplam alanı (A_C) ve yine bu kırınım deseni üzerindeki tüm piklere ait olan toplam alan (A_T) ayrı ayrı hesaplanmıştır. Daha sonrasında ise hesaplanan bu alan değerlerinden yararlanılarak, A_C/A_T oranı bulunmuştur. Elde edilen bu değerler, kristalleşme derecesine karşılık gelmektedir.

X-ışını kırınım desenlerindeki piklerin analiz edilmesi ile tüm numunelerin kristalleşme dereceleri bulunabilir. Verilen ve elde edilen bu denklemler yardımıyla HAP'e ait kristal büyüklüğü, örgü sabitleri, birim hücre hacmi ve kristalleşme oranı kolayca hesaplanabilir. HAP* için örgü sabitleri, birim hücre hacmi ve bu parametrelerin değişim yüzdeleri Tablo 4.5'te verilmiştir. Değişim yüzdeleri hesaplanırken; Uluslararası Difraksiyon Veri Merkezi'nin (International Centre for Diffraction Data, ICDD), hidroksiapatite ait olan JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) tablosunda bulunan değerler referans alınmıştır [102]. İlgili tablodaki değerler ise Tablo 4.5'te HAP ile temsil edilen numune verileri olarak belirtilmiştir. HAP* numunesi için ölçülen ve hesaplanan kristal yapı parametrelerinin, ideal değerlerle karşılaştırılması, Tablo 4.6'da verilmiştir.

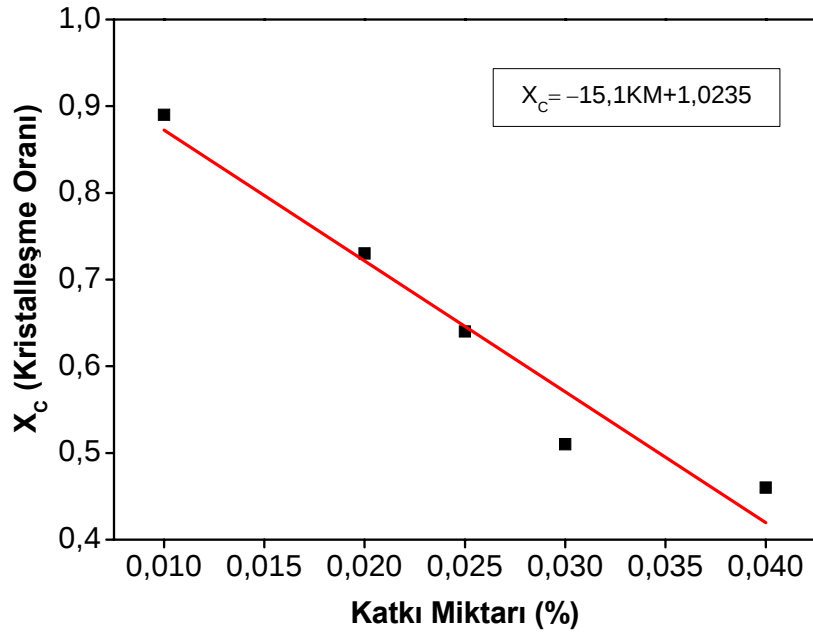
Tablo 4.5. HAP* için örgü sabitleri, c/a oranı, birim hücre hacmi ve bu parametrelerin değişim yüzdeleri

Numune	a (nm)	c (nm)	c/a	V (nm) ³	% a	% c	% c/a	% V
HAP	0,9418	0,6884	0,73094	0,52878	0	0	0	0
HAP*	0,9402	0,6879	0,73165	0,52660	-0,17	-0,07	0,10	-0,41

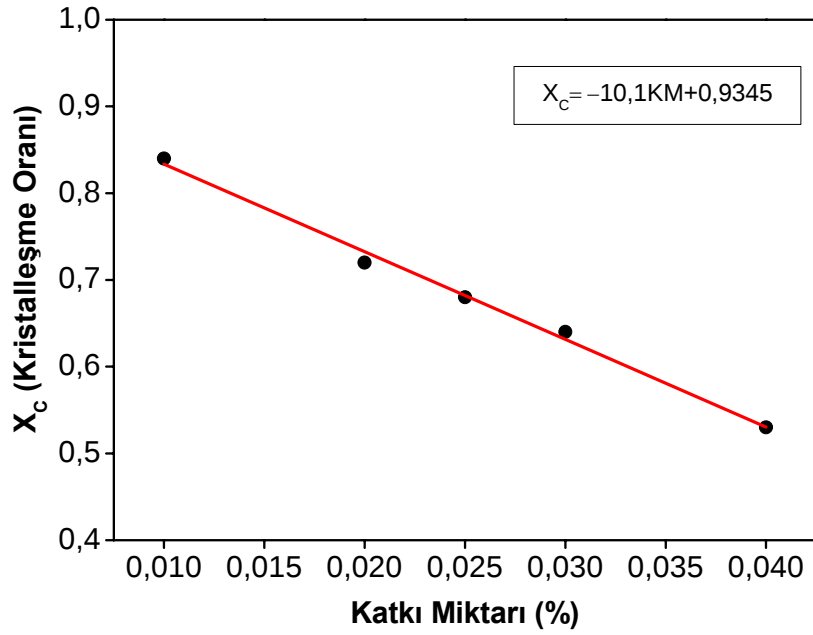
Tablo 4.6. HAP* için ölçülen ve hesaplanan kristal yapı parametreleri [102]

Pik No	Ölçülen Değerler		Hesaplanan Değerler		İdeal Değerler		Miller İndisleri		
	d (nm)	2θ	d (nm)	2θ	d (nm)	2θ	h	k	l
1	0,5230	16,94	0,5261	16,84	0,5260	16,84	1	0	1
2	0,4103	21,64	0,4078	21,78	0,4070	21,82	2	0	0
3	0,3864	23,00	0,3887	22,86	0,3880	22,90	1	1	1
4	0,3432	25,94	0,3442	25,86	0,3440	25,88	0	0	2
5	0,3160	28,22	0,3171	28,12	0,3170	28,13	1	0	2
6	0,3070	29,06	0,3083	28,94	0,3080	28,97	2	1	0
7	0,2815	31,76	0,2814	31,78	0,2814	31,77	2	1	1
8	0,2783	32,14	0,2779	32,19	0,2778	32,20	1	1	2
9	0,2710	33,03	0,2719	32,92	0,2720	32,90	3	0	0
10	0,2292	39,28	0,2296	39,20	0,2296	39,20	2	1	2
11	0,2262	39,82	0,2262	39,82	0,2262	39,82	3	1	0
12	0,2218	40,64	0,2228	40,46	0,2228	40,45	2	2	1
13	0,2140	42,20	0,2149	42,01	0,2148	42,03	3	1	1
14	0,2059	43,94	0,2063	43,85	0,2065	43,80	1	1	3
15	0,1996	45,40	0,2000	45,31	0,2000	45,30	2	0	3
16	0,1942	46,73	0,1943	46,70	0,1943	46,71	2	2	2
17	0,1887	48,20	0,1890	48,09	0,1890	48,10	3	1	2
18	0,1870	48,66	0,1871	48,62	0,1871	48,62	3	2	0
19	0,1840	49,50	0,1841	49,48	0,1841	49,47	2	1	3
20	0,1805	50,54	0,1806	50,50	0,1806	50,49	3	2	1
21	0,1778	51,36	0,1780	51,29	0,1780	51,28	4	1	0
22	0,1753	52,14	0,1754	52,09	0,1754	52,10	4	0	2
23	0,1716	53,34	0,1721	53,18	0,1722	53,14	0	0	4
24	0,1686	54,36	0,1644	55,88	0,1644	55,88	3	2	2
25	0,1612	57,08	0,1611	57,13	0,1611	57,13	3	1	3
26	0,1587	58,14	0,1587	58,12	0,1587	58,07	5	0	1
27	0,1501	61,74	0,1503	61,68	0,1503	61,66	2	1	4
28	0,1471	63,15	0,1474	63,01	0,1474	63,01	5	0	2
29	0,1452	64,10	0,1454	63,97	0,1452	64,08	3	0	4
30	0,1448	64,26	0,1450	64,17	0,1452	64,08	3	2	3
31	0,1431	65,14	0,1433	65,04	0,1433	65,03	5	1	1

Tüm numuneler için kristalleşme oranının katkı miktarına göre değişimi grafikleri; A serisi numuneler için Şekil 4.5'te, B serisi numuneler için Şekil 4.6'da ve C serisi numuneler için Şekil 4.7'de verilmiştir. Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'teki X-ışını kırınım desenlerine ait veriler kullanılarak tüm numuneler için hesaplanan kristal büyüklükleri ve kristalleşme kesirleri Tablo 4.7'de sıralanmıştır.

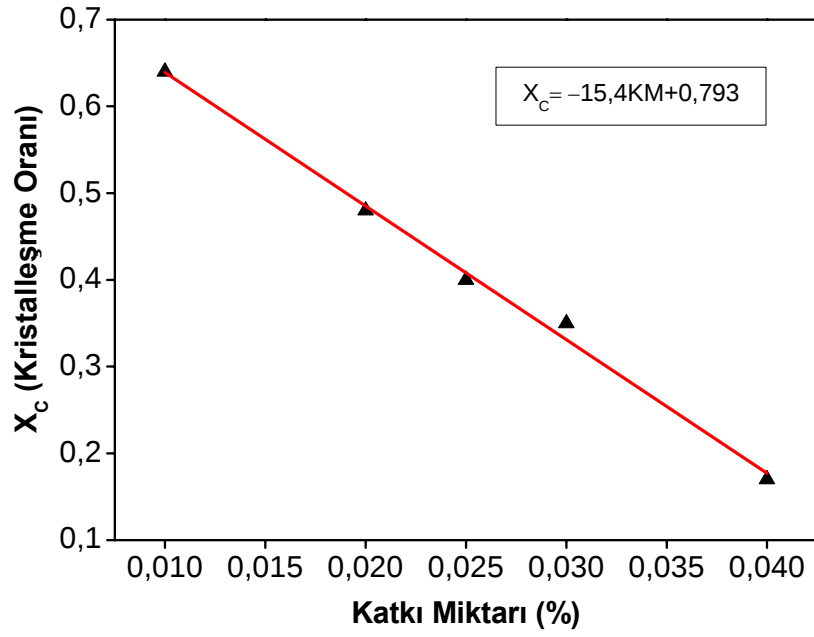


Şekil 4.5. Kristalleşme oranının magnezyum katkısına göre değişimi



Şekil 4.6. Kristalleşme oranının çinko katkısına göre değişimi

Şekil 4.5, Şekil 4.6 ve Şekil 4.7’deki grafiklere bakıldığında; kristalleşme oranlarının (X_C) katkı miktarına bağlı olarak lineer bir azalma gösterdiği görülmektedir. KM, katkı miktarını belirtmek üzere; X_C ’nin KM’ye bağlı olarak değişimini ifade eden denklemler bu grafikler üzerinde verilmiştir.



Şekil 4.7. Kristalleşme oranının alüminyum katkısına göre değişimi

Tablo 4.7. Numuneler için kristal büyüklükleri ve kristalleşme oranları

Numune	D (nm)	X _c
HAP*	33,74	0,90
A1	33,48	0,89
A2	38,74	0,73
A3	42,00	0,64
A4	30,01	0,51
A5	38,61	0,46
B1	29,83	0,84
B2	30,80	0,72
B3	44,52	0,68
B4	32,15	0,64
B5	45,44	0,53
C1	31,68	0,64
C2	19,44	0,48
C3	29,84	0,40
C4	16,89	0,35
C5	16,19	0,17

4.2.2. Elektriksel Direnç Ölçüm Sonuçları

Tüm numuneler için 20-37 °C sıcaklık aralığında 200 V dc gerilim altında elektriksel direnç ölçümü yapılmış olup, bu sıcaklık aralığında kayda değer bir direnç değişimi gözlemlenememiştir. Yapılan ölçümler sonucunda verilen bu sıcaklık aralığında elde edilen ortalama direnç değerleri Tablo 4.8’de verilmiştir.

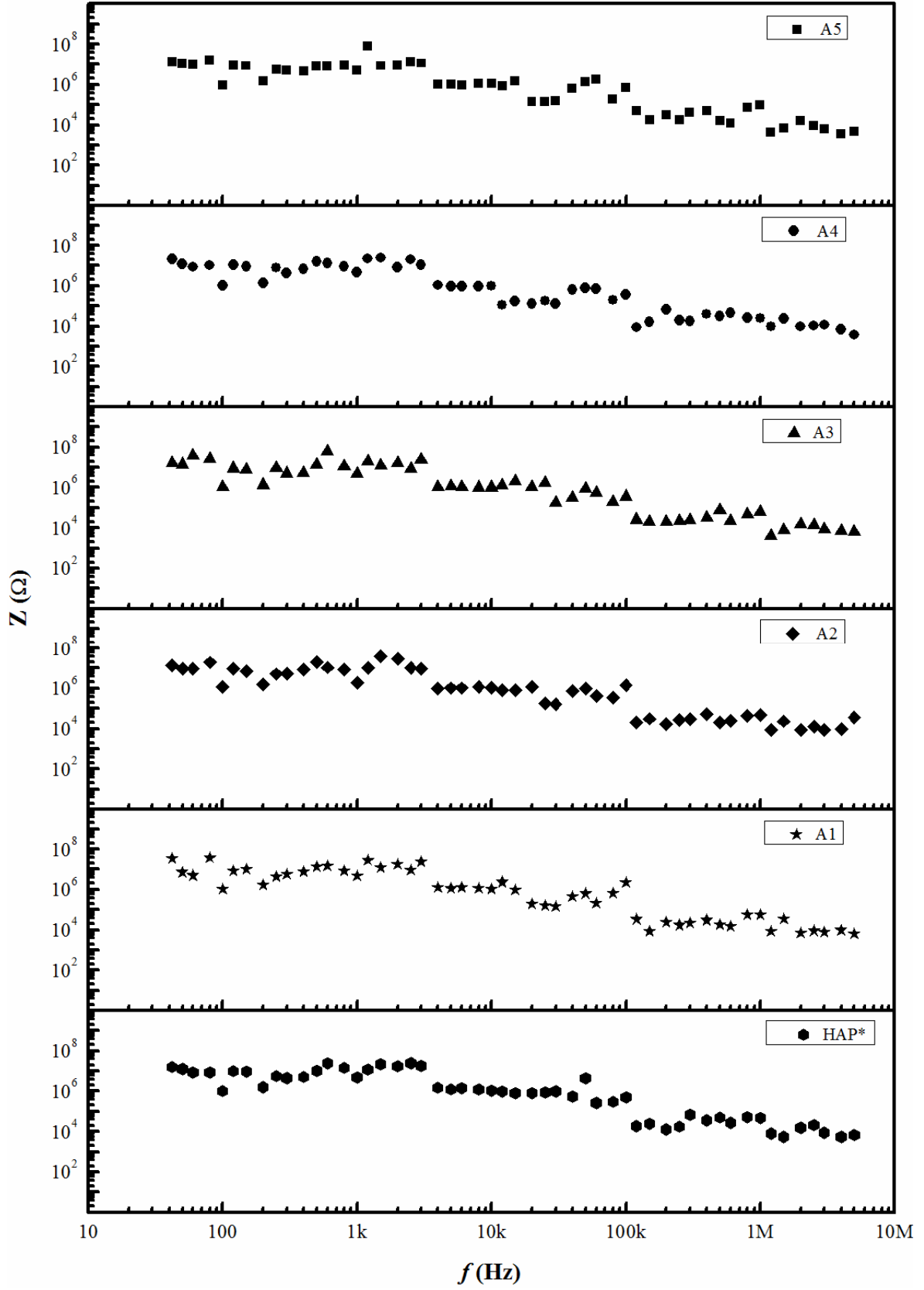
Tablo 4.8. Numuneler için elektriksel direnç ölçüm sonuçları

Numune	$R (\Omega)$
HAP*	$1,27 \times 10^{11}$
A1	$1,25 \times 10^{11}$
A2	$6,00 \times 10^{11}$
A3	$2,40 \times 10^{11}$
A4	$1,60 \times 10^{11}$
A5	$1,82 \times 10^{11}$
B1	$2,60 \times 10^{11}$
B2	$1,64 \times 10^{11}$
B3	$2,77 \times 10^{11}$
B4	$3,05 \times 10^{11}$
B5	$10,89 \times 10^{11}$
C1	$0,40 \times 10^{11}$
C2	$0,61 \times 10^{11}$
C3	$0,91 \times 10^{11}$
C4	$5,86 \times 10^{11}$
C5	$5,97 \times 10^{11}$

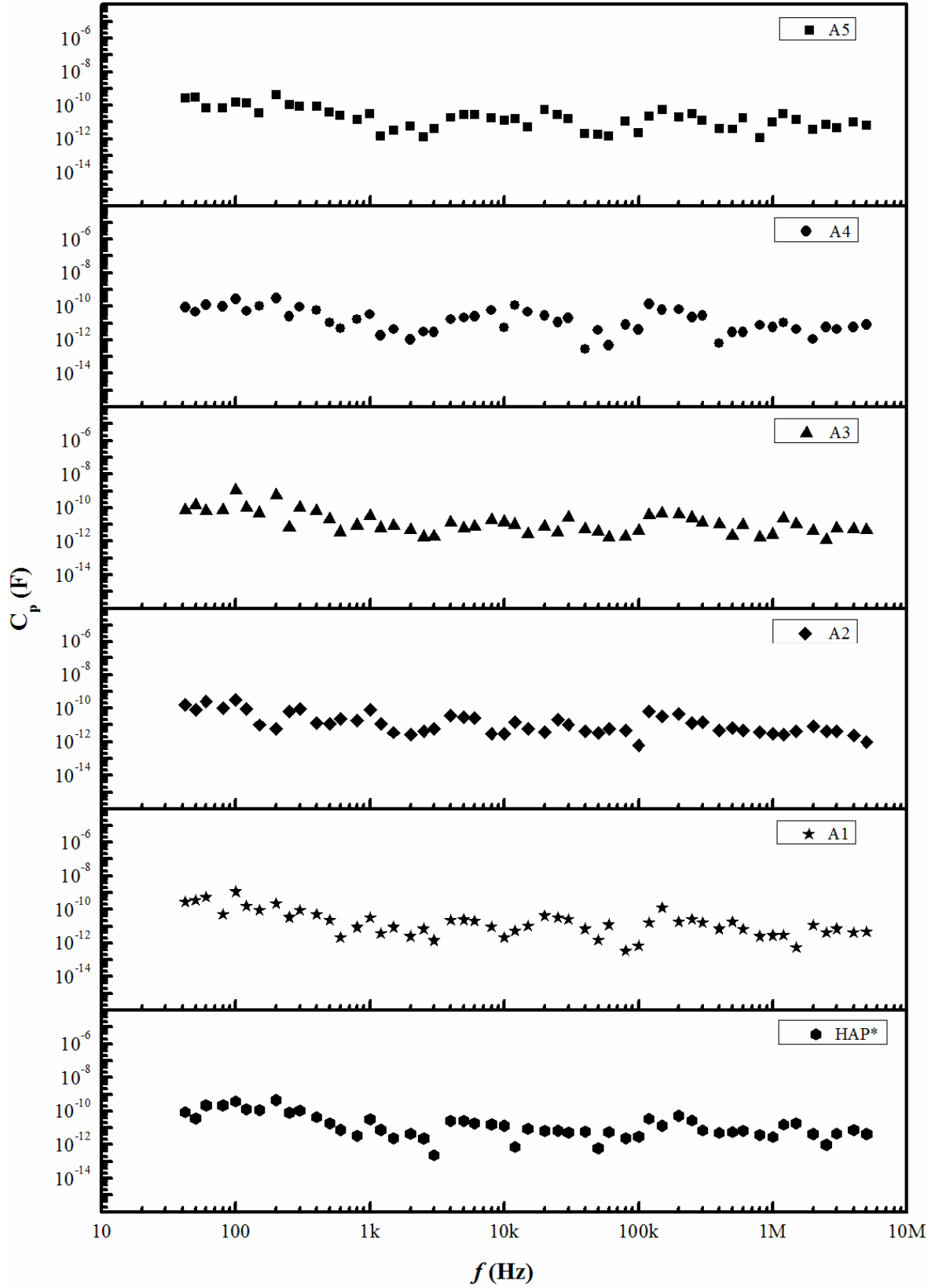
4.2.3. Dielektrik ve Alternatif Akım İletkenliği Ölçüm Sonuçları

Numunelerin dielektrik ölçümleri, 20-220 °C sıcaklık aralığında ve her 10 °C’de yinelenmek üzere 42 Hz – 5 MHz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. Numunelere uygulanan gerilim değeri ise AC 10 mV’tur. Alınan ölçümler sonucunda, kullanılan sıcaklık aralığının, ölçülen ve hesaplanan parametreler üzerinde belirgin bir etkiye sahip olmadığı gözlenmiştir. Bu sebeple her bir numune için, 20 °C’de alınan ölçüm sonuçları kullanılmıştır.

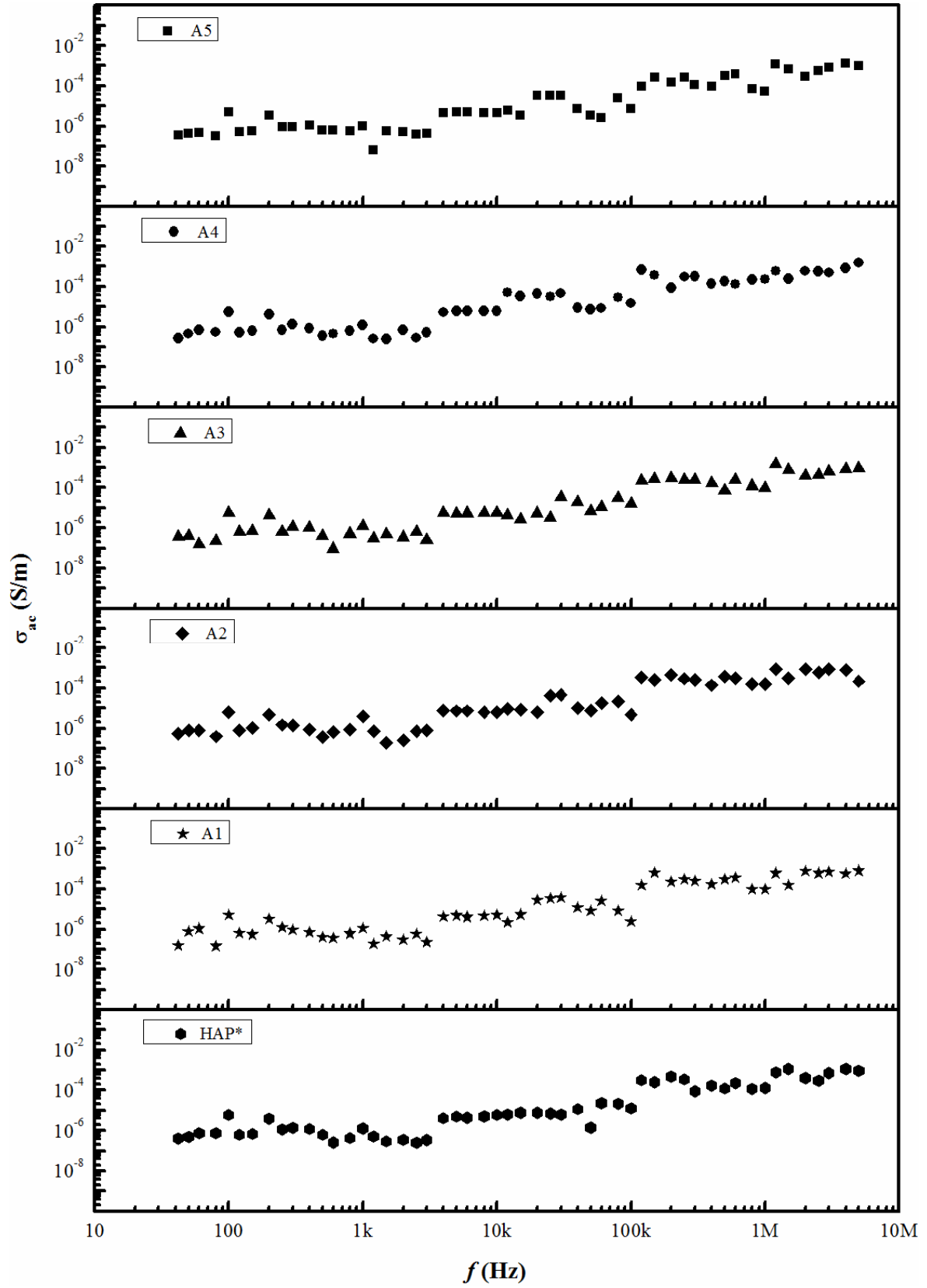
Yukarıda belirtilen bu frekans aralığında numunelerin; empedans (Z), kapasite (C_p) ve kayıp faktörü değerleri ölçülmüştür. Bu verilerden yararlanarak, numunelere ait alternatif akım iletkenliği (σ_{ac}), dielektrik sabitinin reel kısmı (ϵ') ve dielektrik sabitinin sanal kısmına (ϵ'') ait değerler hesaplanmıştır. Daha sonra bu parametrelerin frekansa bağlı olarak değişim grafikleri çizilmiştir. A serisi numuneler için; empedansın frekansa bağlı değişimi grafiği Şekil 4.8’de verilmiştir. Benzer şekilde yine A serisi numuneler için; kapasitenin, alternatif akım iletkenliğinin, dielektrik sabitinin ve dielektrik kaybın frekansa göre değişim grafikleri sırasıyla Şekil 4.9, Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de gösterildiği gibidir.



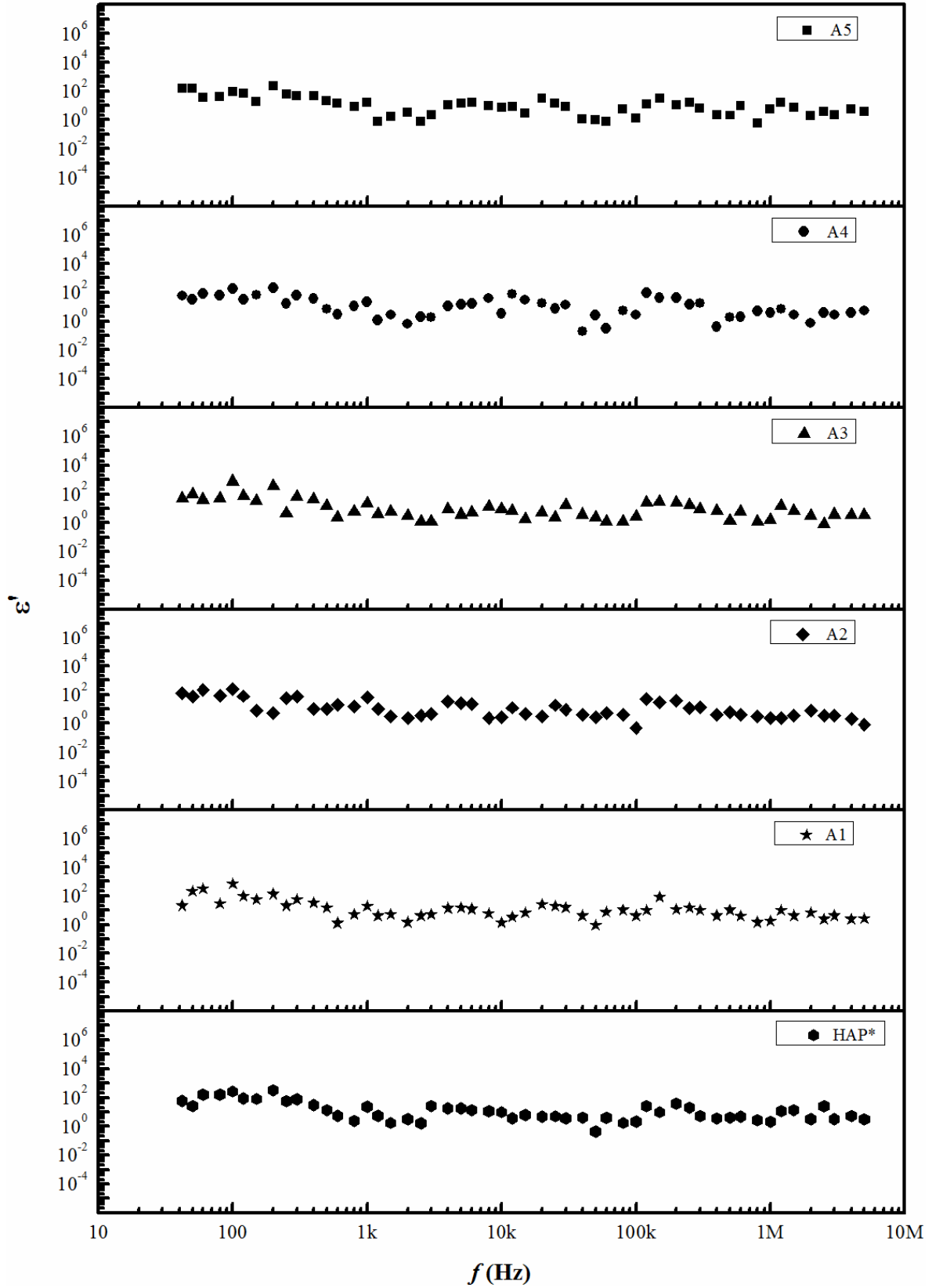
Şekil 4.8. HAP* numunesi ve A serisi numuneler için empedansın frekansa göre değişim grafikleri



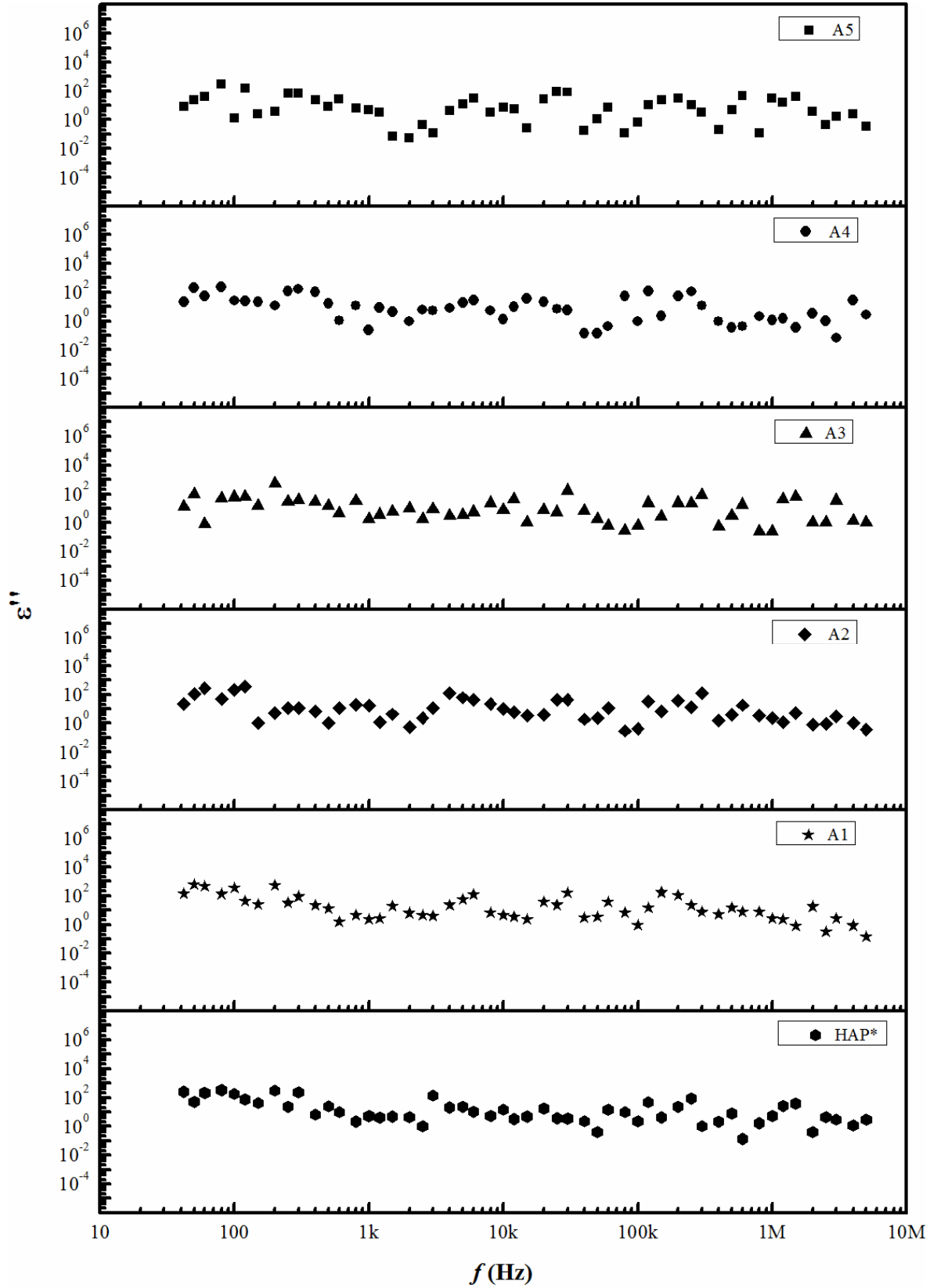
Şekil 4.9. HAP* numunesi ve A serisi numuneler için kapasitenin frekansa göre değişim grafikleri



Şekil 4.10. HAP* numunesi ve A serisi numuneler için alternatif akım iletkenliğinin frekansa göre değişim grafikleri



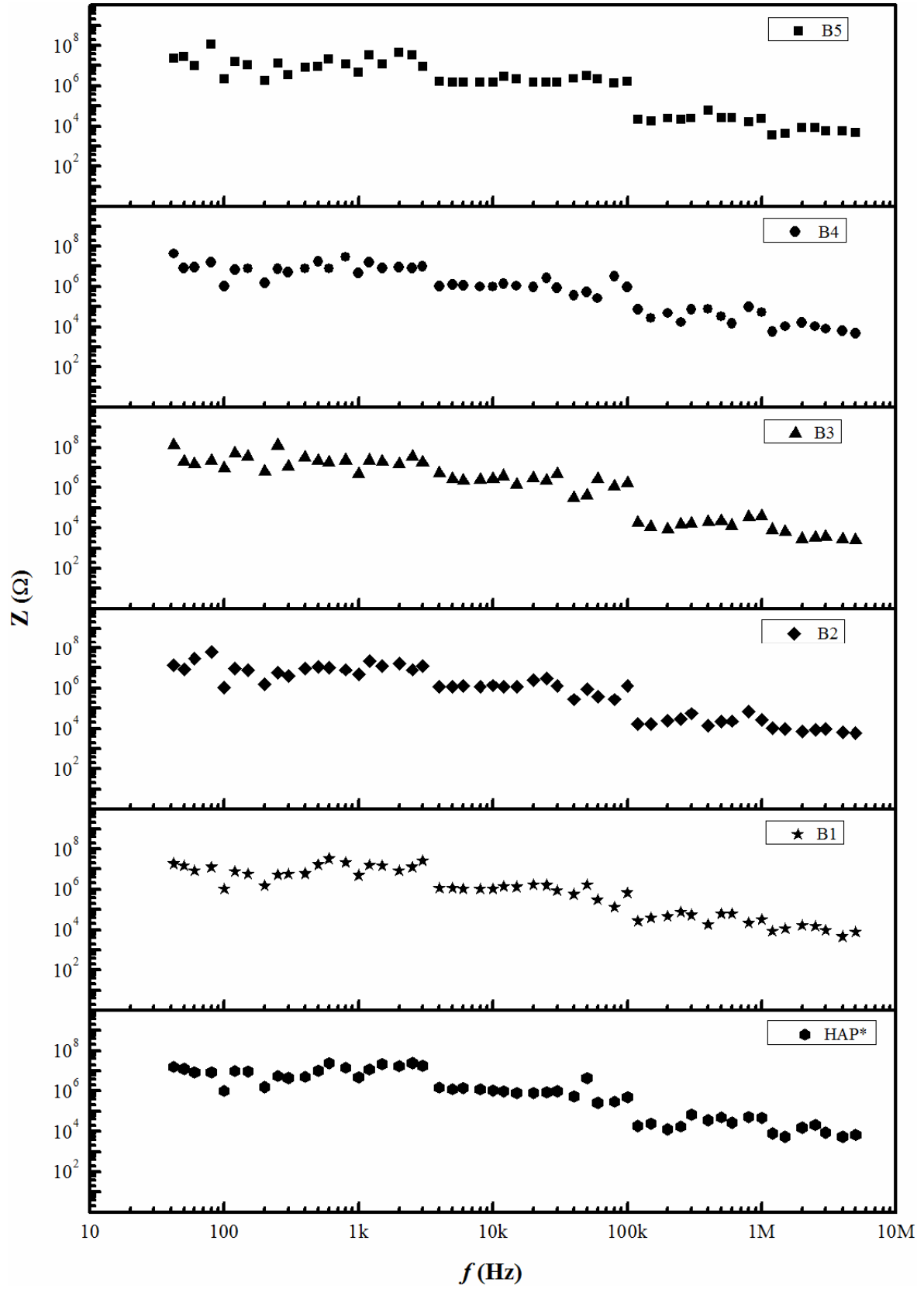
Şekil 4.11. HAP* numunesi ve A serisi numuneler için dielektrik sabitinin reel kısmının frekansa göre değişim grafikleri



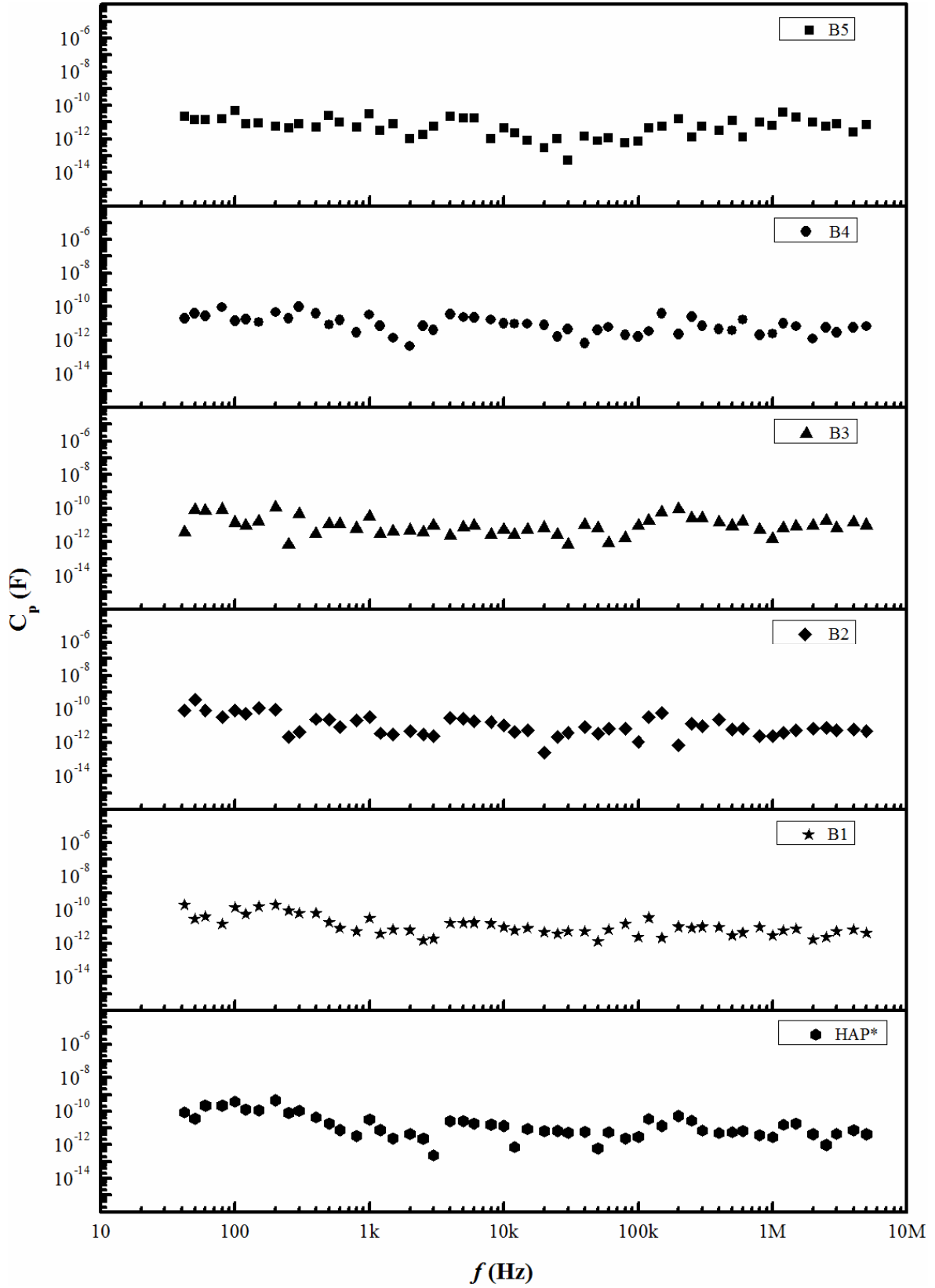
Şekil 4.12. HAP* numunesi ve A serisi numuneler için dielektrik sabitinin sanal kısmının frekansa göre değişim grafikleri

A serisi numuneler için çizilen bu grafikler, benzer şekilde B ve C serisi numuneler için de çizilmiştir. B serisi numuneler için; empedansın, kapasitenin, alternatif akım iletkenliğinin, dielektrik sabitinin ve dielektrik kaybın frekansa göre değişim grafikleri sırasıyla Şekil 4.13, Şekil 4.14, Şekil 4.15, Şekil 4.16 ve Şekil 4.17’de verilmiştir. C serisi numuneler için; empedansın, kapasitenin, alternatif akım iletkenliğinin, dielektrik sabitinin ve dielektrik kaybın frekansa göre değişim grafikleri sırasıyla Şekil 4.18, Şekil 4.19, Şekil 4.20, Şekil 4.21 ve Şekil 4.22’de verilmiştir.

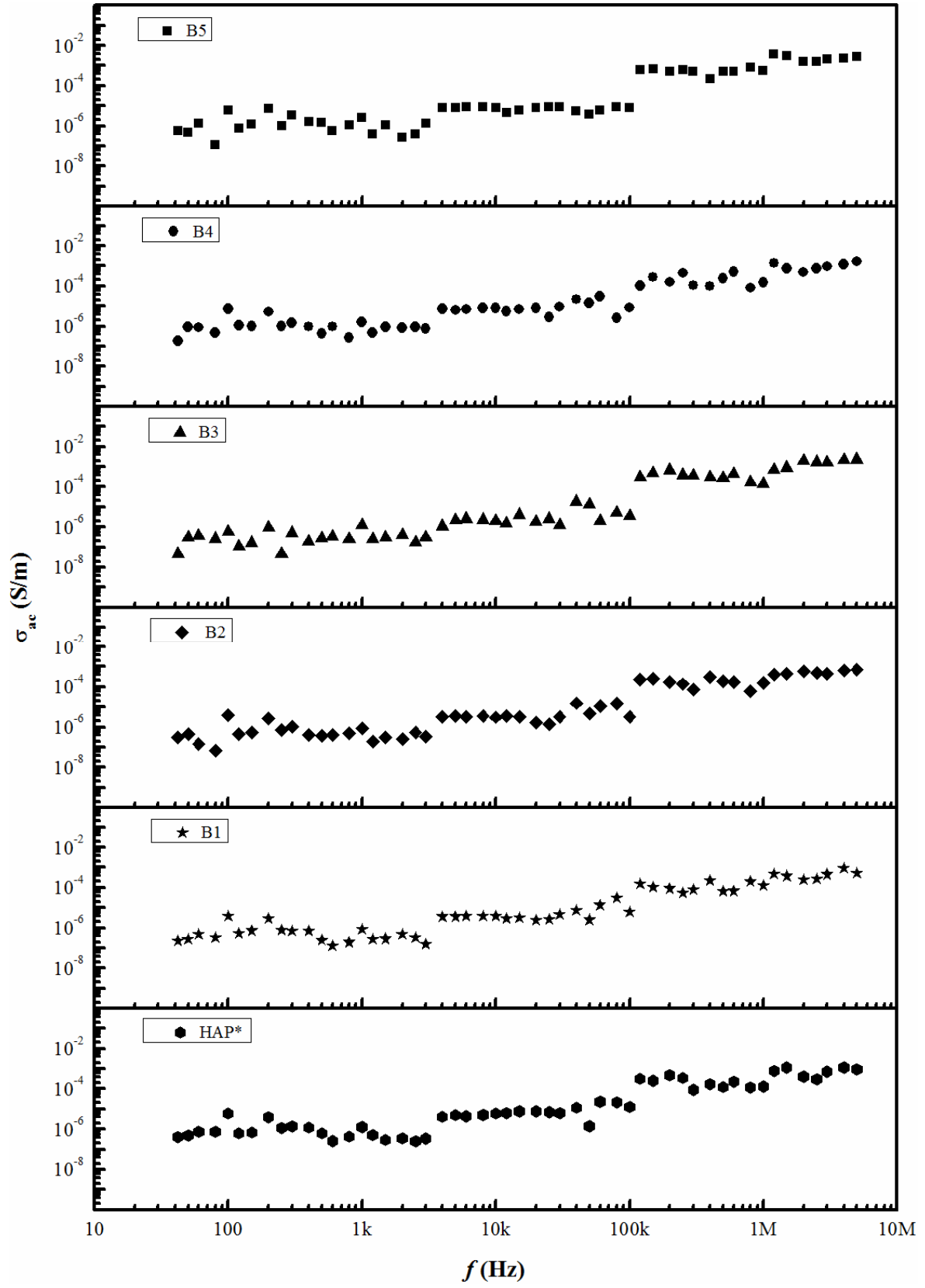
Diğer ölçüm sonuçlarının gösterilmesinde yapıldığı gibi, HAP* numunesine ait tüm grafikler; karşılaştırma yapılabilmesi açısından A, B ve C serisi numunelere ait grafikler içerisinde en altta verilmiştir.



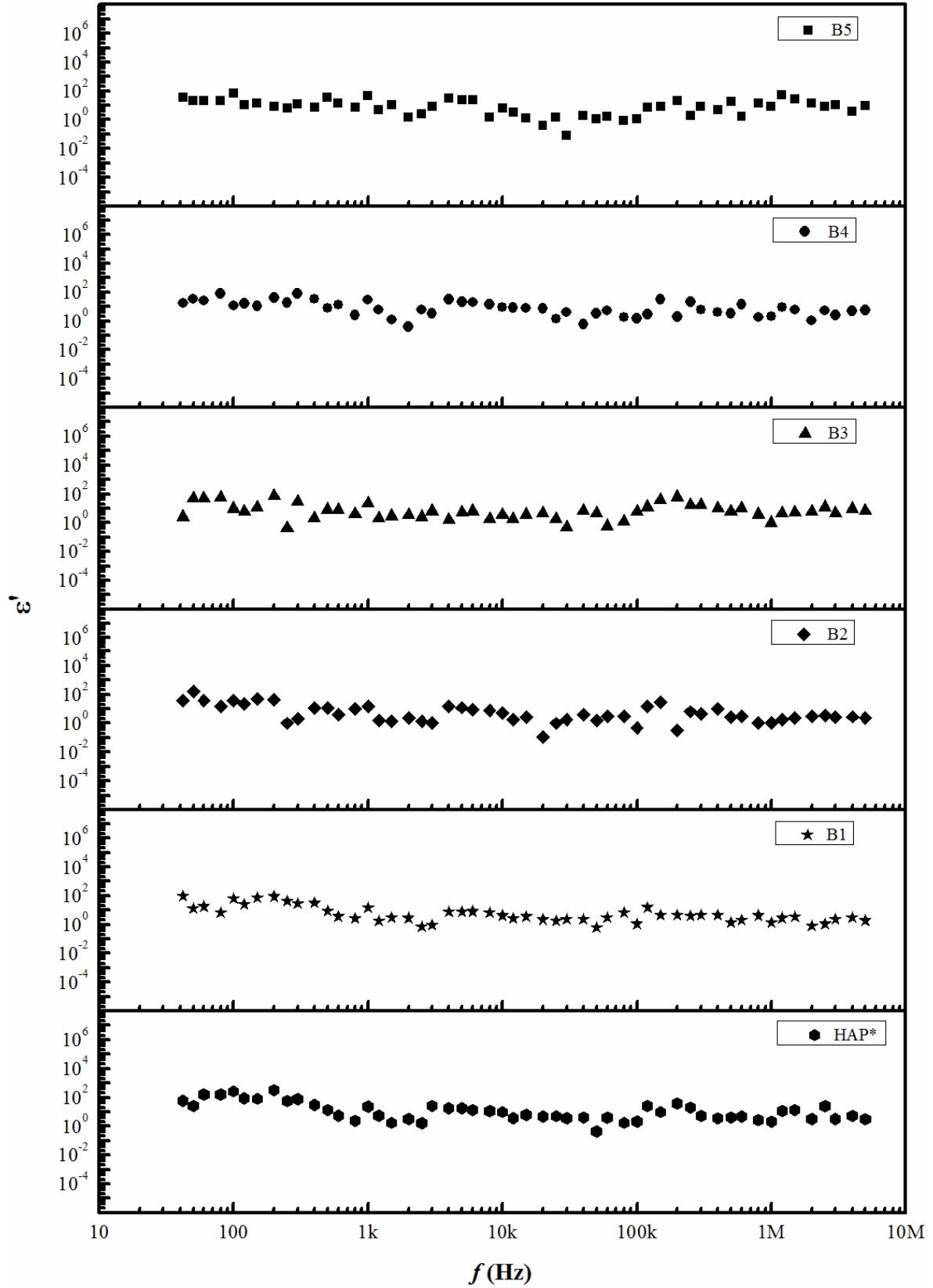
Şekil 4.13. HAP* numunesi ve B serisi numuneler için empedansın frekansa göre değişim grafikleri



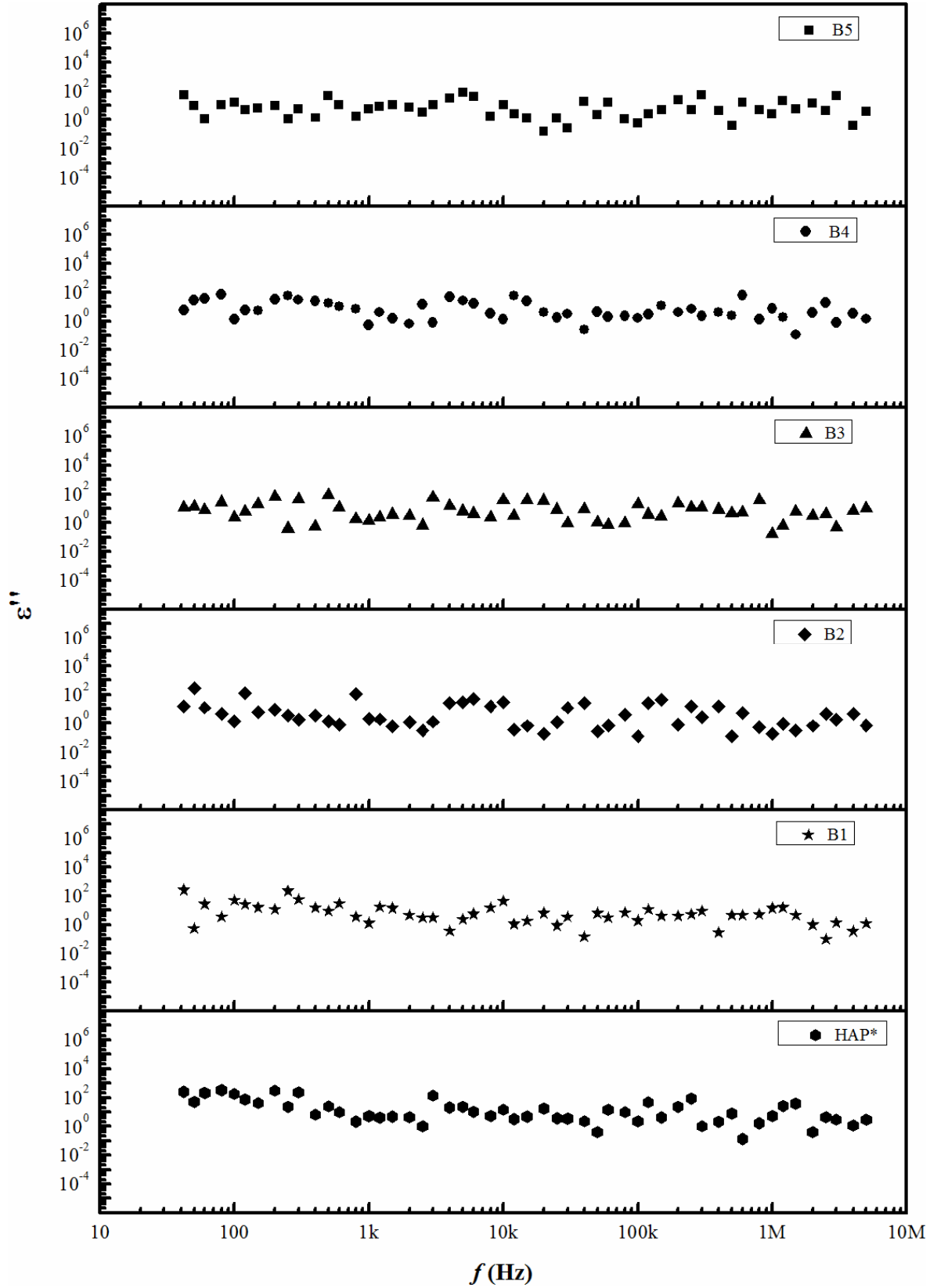
Şekil 4.14. HAP* numunesi ve B serisi numuneler için kapasitenin frekansa göre değişim grafikleri



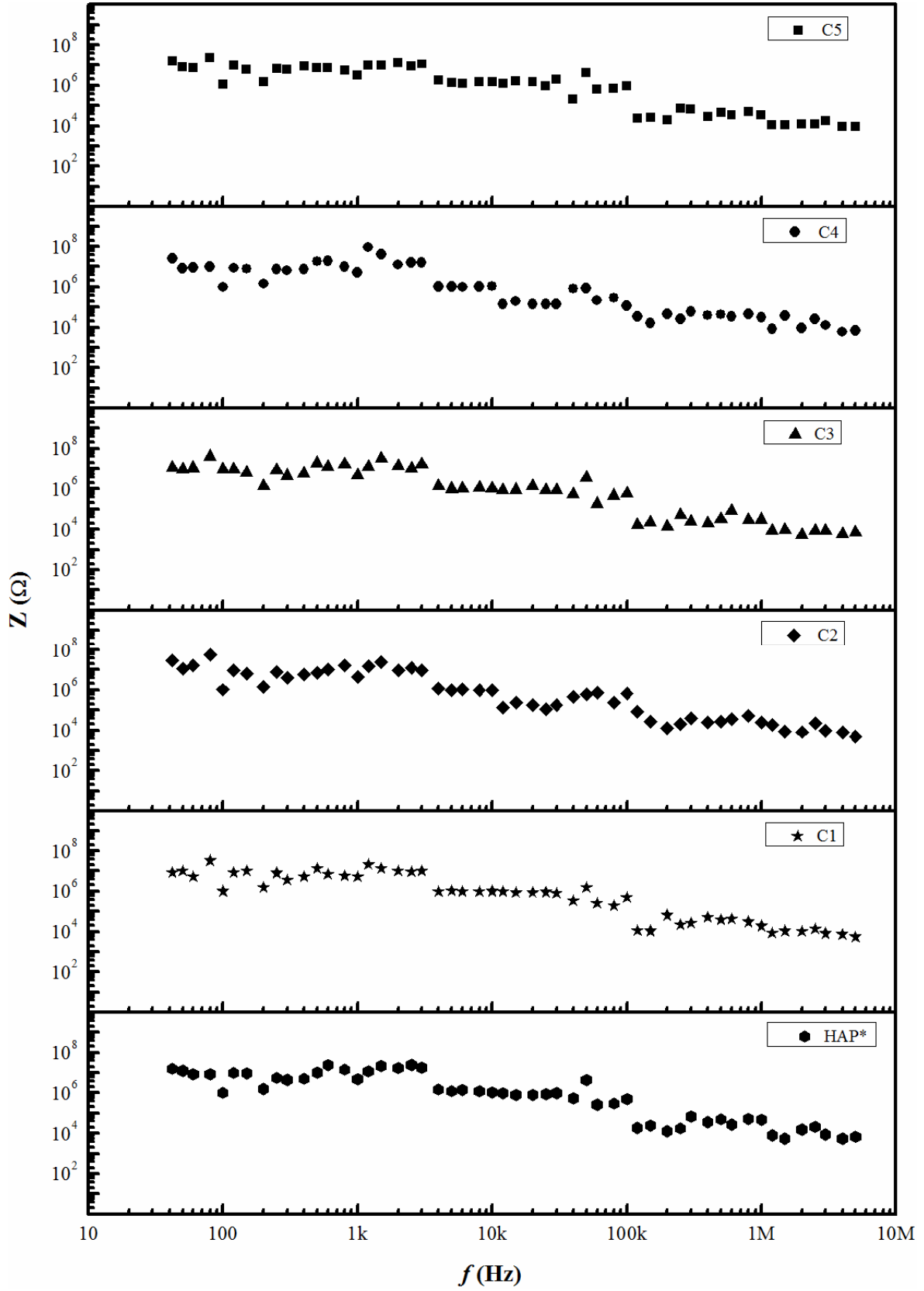
Şekil 4.15. HAP* numunesi ve B serisi numuneler için alternatif akım iletkenliğinin frekansa göre değişim grafikleri



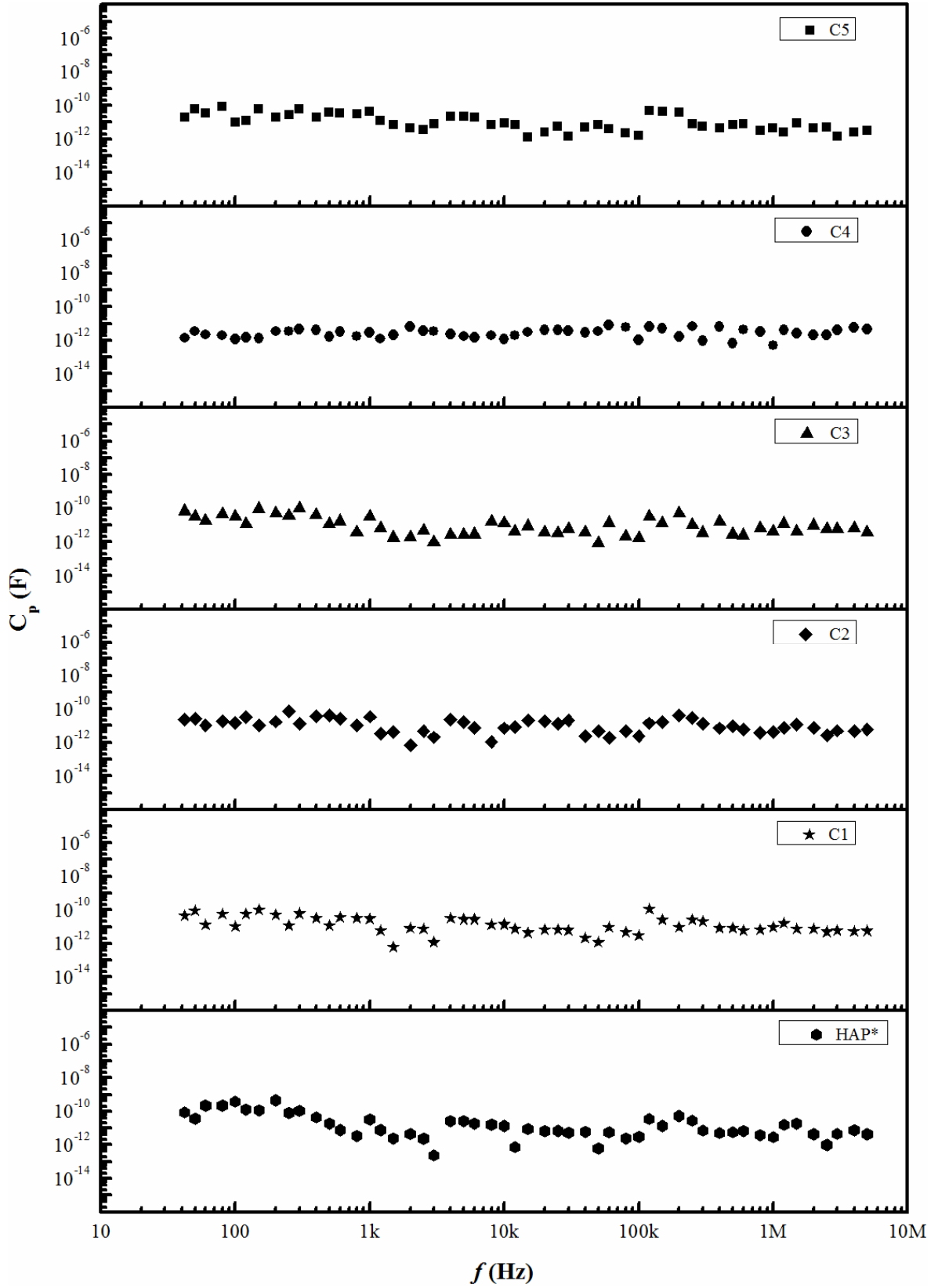
Şekil 4.16. HAP* numunesi ve B serisi numuneler için dielektrik sabitinin reel kısmının frekansa göre değişim grafikleri



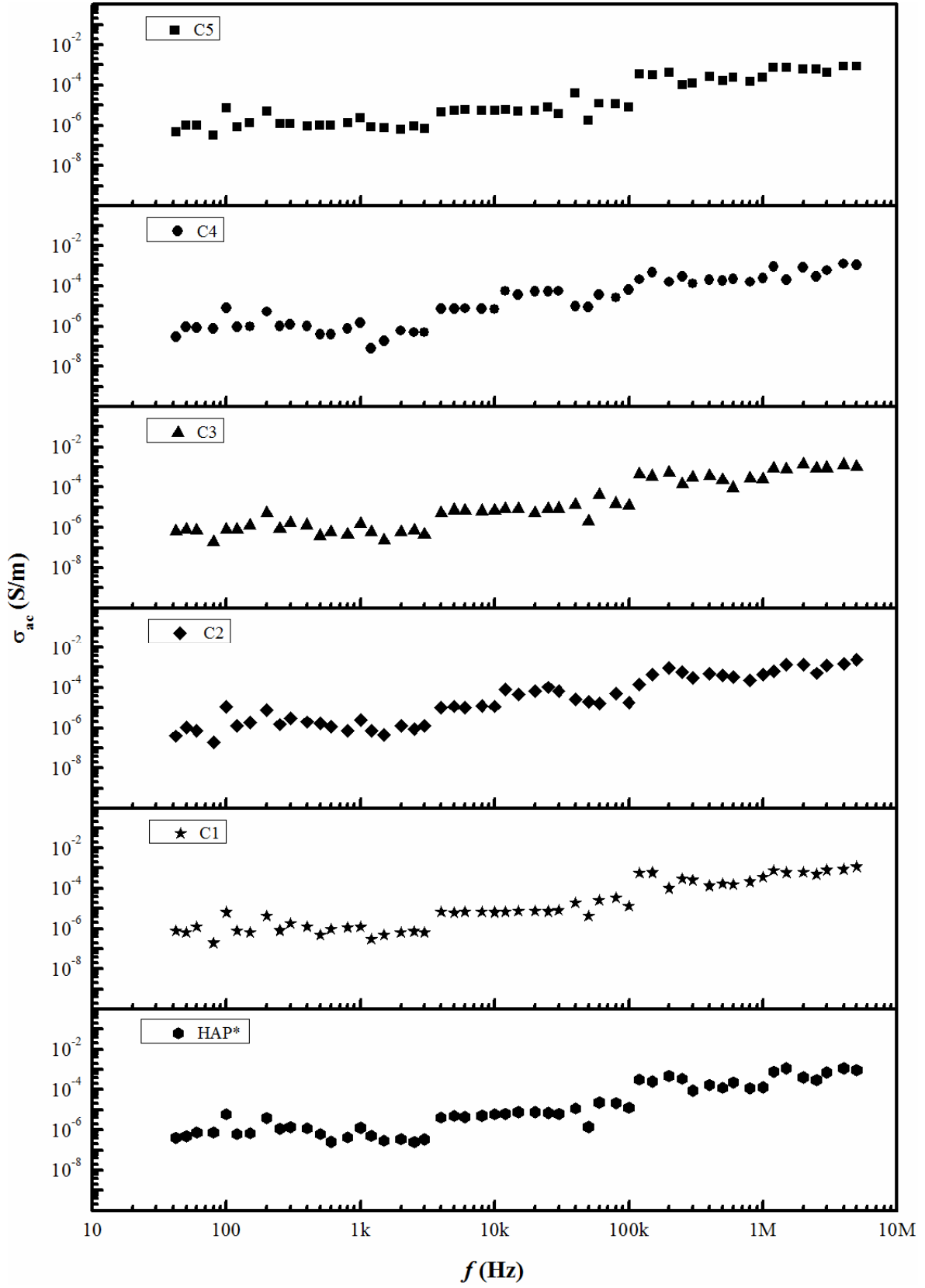
Şekil 4.17. HAP* numunesi ve B serisi numuneler için dielektrik sabitinin sanal kısmının frekansa göre değişim grafikleri



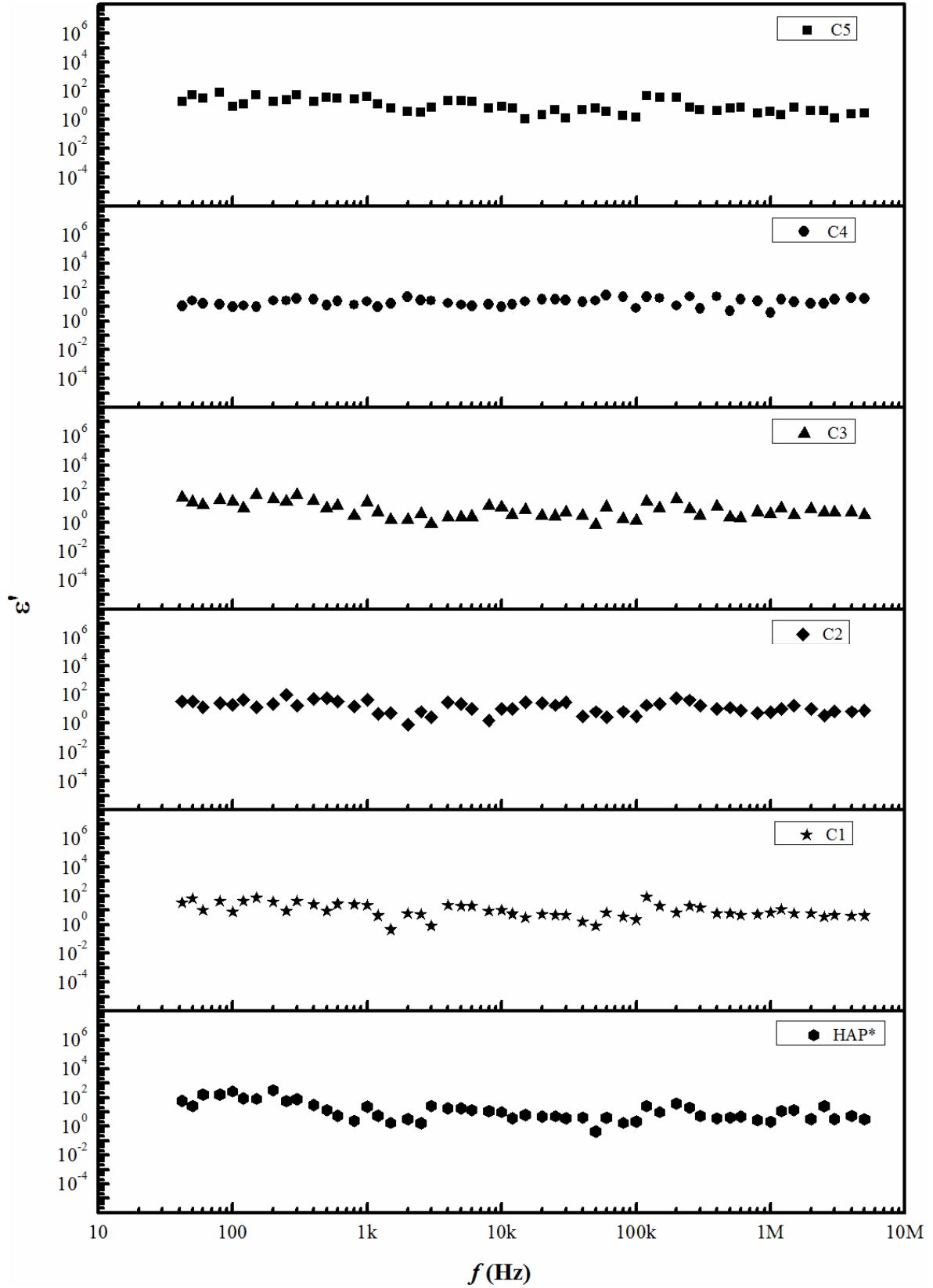
Şekil 4.18. HAP* numunesi ve C serisi numuneler için empedansın frekansa göre değişim grafikleri



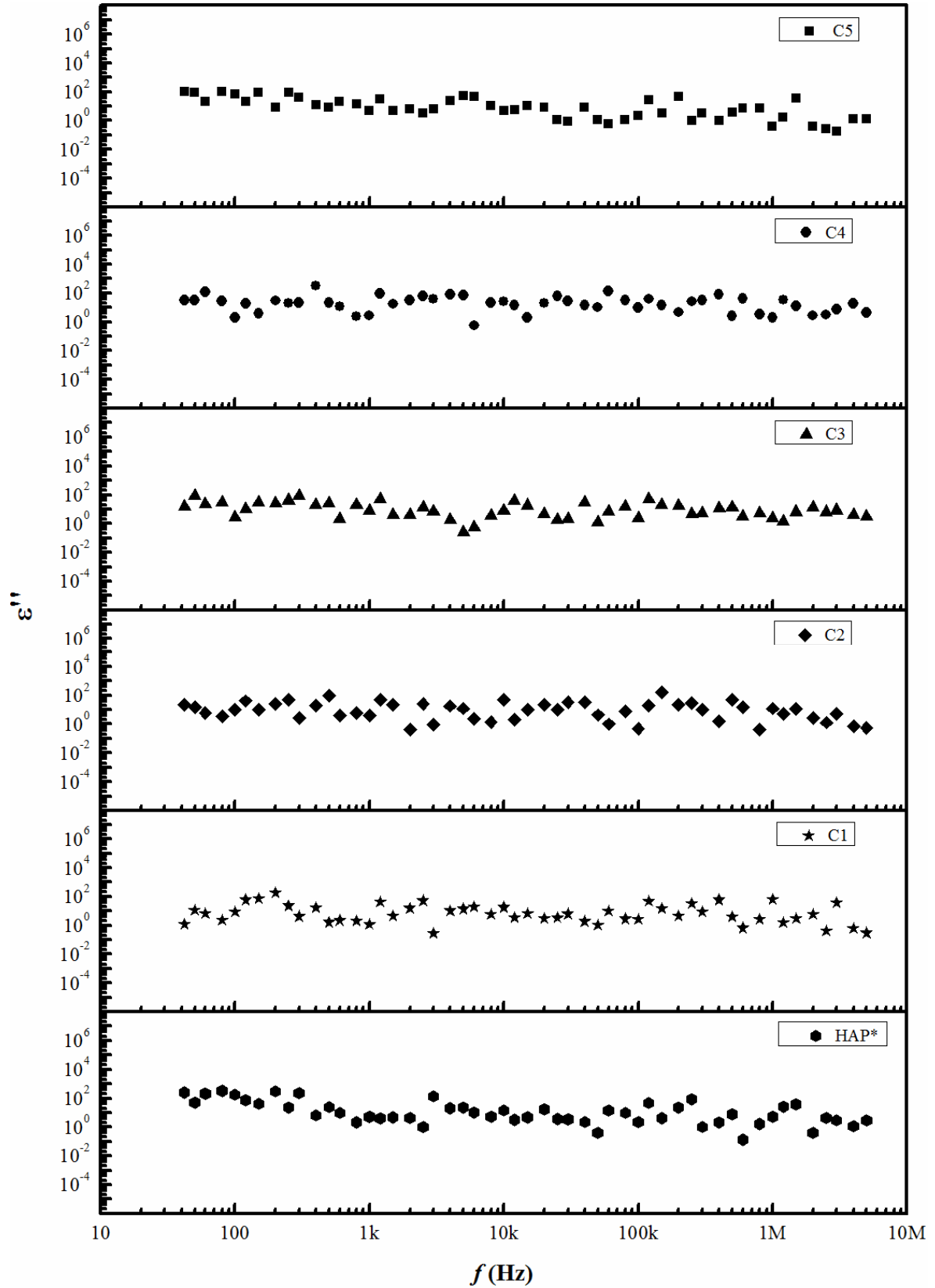
Şekil 4.19. HAP* numunesi ve C serisi numuneler için kapasitenin frekansa göre değişim grafikleri



Şekil 4.20. HAP* numunesi ve C serisi numuneler için alternatif akım iletkenliğinin frekansa göre değişim grafikleri



Şekil 4.21. HAP* numunesi ve C serisi numuneler için dielektrik sabitinin reel kısmının frekansa göre değişim grafikleri



Şekil 4.22. HAP* numunesi ve C serisi numuneler için dielektrik sabitinin sanal kısmının frekansa göre değişim grafikleri

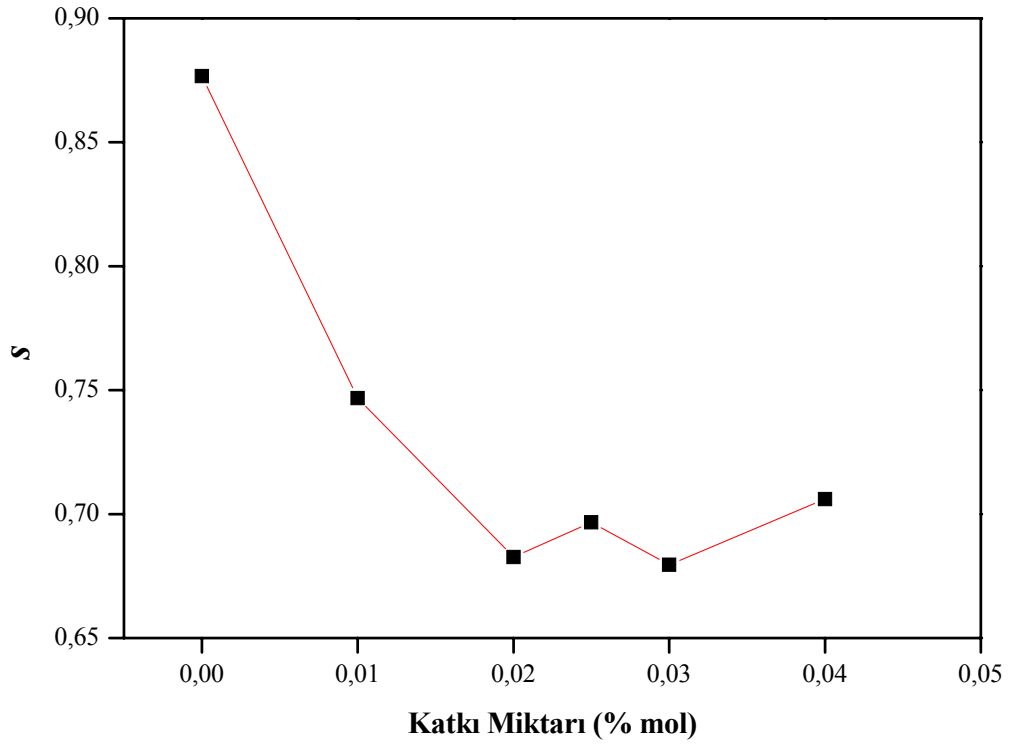
Dielektrik ölçümler neticesinde tüm numuneler için 42 Hz - 5 MHz frekans aralığındaki rastgele seçilmiş yedi farklı frekans değeri için bulunan dielektrik sabiti değerleri Tablo 4.9’da belirtildiği gibidir. Ayrıca tüm numuneler için, alternatif akım iletkenliği değerleri yardımıyla bulunan açısal frekans üsteli (s) değerleri Tablo 4.10’da listelenmiştir. Bu s değerlerinin magnezyum, çinko ve alüminyum katkısına bağlı olarak değişim grafikleri ise sırasıyla Şekil 4.23, Şekil 4.24 ve Şekil 4.25’te gösterilmiştir.

Tablo 4.9. Her bir numunenin dielektrik sabitinin reel kısmının farklı frekanslardaki değerleri

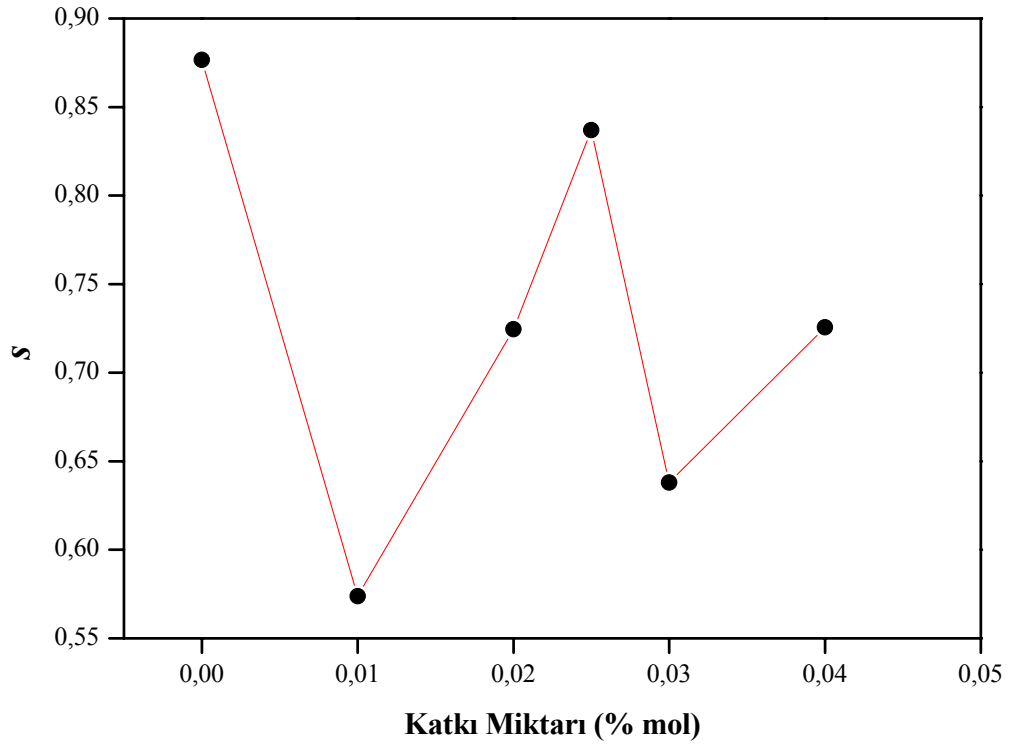
Numune	Dielektrik Sabitinin Reel Kısmı (ϵ')						
	$\epsilon'_{500\text{Hz}}$	$\epsilon'_{1\text{kHz}}$	$\epsilon'_{5\text{kHz}}$	$\epsilon'_{10\text{kHz}}$	$\epsilon'_{200\text{kHz}}$	$\epsilon'_{500\text{kHz}}$	$\epsilon'_{1\text{MHz}}$
HAP*	13,04	22,91	17,91	9,52	37,15	4,09	2,06
A1	14,20	19,70	14,28	1,29	11,00	10,45	1,67
A2	10,07	68,19	26,22	2,57	37,98	5,70	2,44
A3	14,65	22,17	3,78	9,34	26,81	1,44	1,71
A4	6,83	21,73	16,66	3,48	41,83	1,93	3,69
A5	21,60	17,39	14,79	6,92	11,30	2,09	5,70
B1	8,37	14,87	7,71	4,20	4,48	1,37	1,36
B2	11,30	15,19	12,63	5,13	3,33	2,71	1,12
B3	8,20	21,70	5,09	3,63	61,88	5,93	1,03
B4	7,64	29,54	21,17	8,82	2,02	3,23	2,12
B5	37,60	47,11	25,90	6,29	22,53	17,56	9,13
C1	8,66	21,64	19,74	9,98	6,85	5,86	6,46
C2	56,85	45,86	23,06	9,51	55,65	12,66	5,99
C3	10,08	28,01	2,40	11,55	45,68	2,45	3,90
C4	12,44	23,04	13,36	9,22	12,14	4,92	3,77
C5	35,06	41,56	19,88	8,38	35,06	6,16	3,98

Tablo 4.10. Numuneler için açısal frekans üsteli (s) değerleri

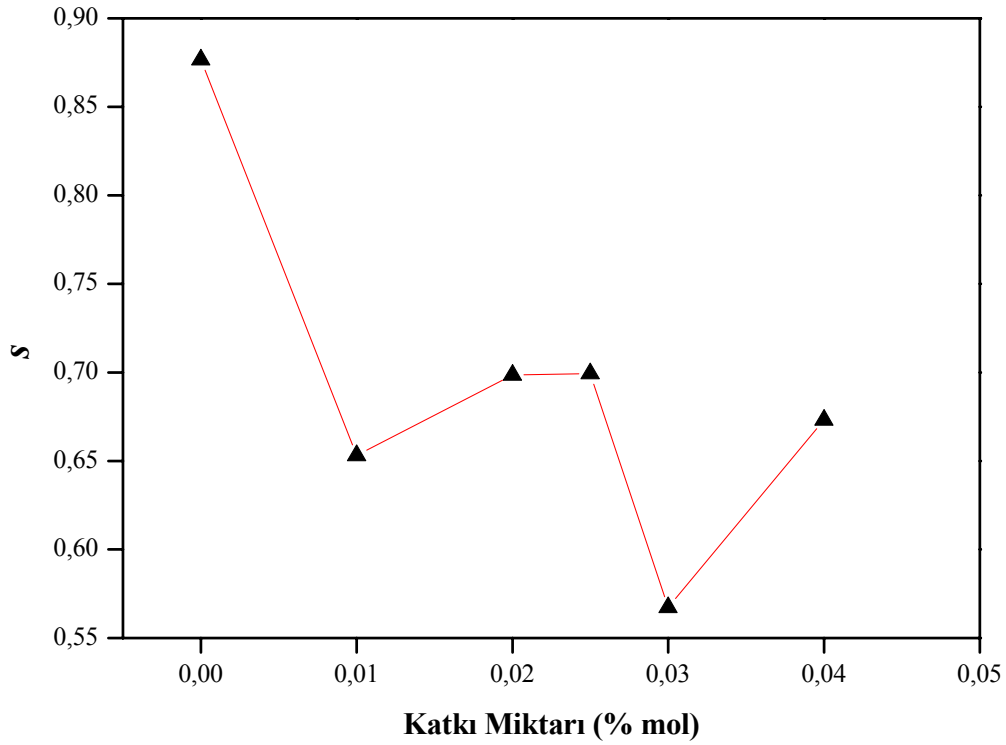
Numune	s
HAP*	0,877
A1	0,747
A2	0,683
A3	0,697
A4	0,680
A5	0,706
B1	0,574
B2	0,724
B3	0,837
B4	0,638
B5	0,726
C1	0,653
C2	0,698
C3	0,699
C4	0,567
C5	0,673



Şekil 4.23. Açısal frekans üstelinin (s) magnezyum katkısına göre değişimi grafiği



Şekil 4.24. Açısal frekans üstelinin (s) çinko katkısına göre değişimi grafiği



Şekil 4.25. Açısal frekans üstelinin (s) alüminyum katkısına göre değişimi grafiği

Tablo 4.10'daki veriler ile Şekil 4.23, Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'teki grafikler bir arada değerlendirilecek olunursa şu sonuca varılır: Numunelere ait açısal frekans üsteli değerleri $0 < s < 1$ aralığındadır. Bu s değerleri, katkı maddesinin miktarına bağlı olarak değişim göstermektedir. Numunelerin tamamı, sıçrama tipi alternatif akım iletkenlik mekanizmasına sahiptir [93].

4.2.4. Yoğunluk Ölçüm Sonuçları

HAP* ve katkılı numuneler için Arşimet prensibi kullanılarak yapılan ölçümler neticesinde hesaplanan yoğunluk değerleri Tablo 4.11'deki gibidir. Tablodaki verilerden de açık bir şekilde görüldüğü gibi, numunelerin yoğunluklarında değişimler meydana gelmiştir. B ve C serisi numunelerin yoğunlukları, HAP* içerisine katkılanan katkı maddelerinin oranlarının artmasıyla doğru orantılı olarak artmıştır. A serisi numunelerde ise, HAP* içerisinde katkılanan katkı maddesinin artan oranına karşı numune yoğunlukları azalmıştır.

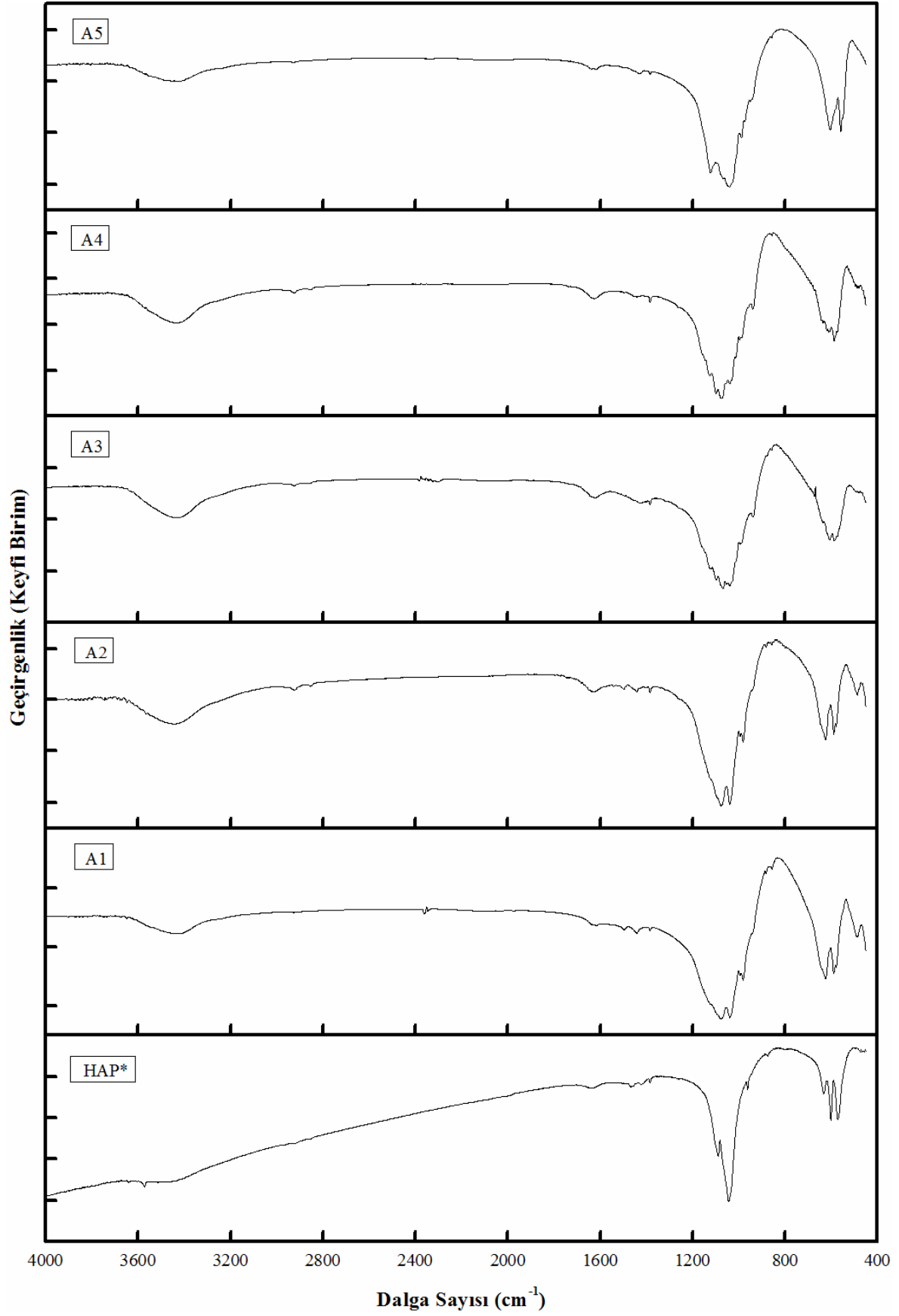
Tablo 4.11. Numuneler için yoğunluk ölçüm sonuçları

Numune	ρ (g/cm ³)
HAP*	2,74
A1	2,50
A2	2,38
A3	2,32
A4	2,20
A5	2,01
B1	2,43
B2	2,54
B3	2,65
B4	2,70
B5	2,84
C1	1,79
C2	2,02
C3	2,31
C4	2,43
C5	2,66

4.2.5. FTIR Spektrumu Ölçüm Sonuçları

HAP* ile A serisi numunelerin FTIR spektrumu ölçüm sonuçları Şekil 4.26’te verilmiştir. Benzer şekilde bu kısımda da X-ışını kırınımı sonuçlarında yapıldığı gibi kıyaslama yapılabilmesi açısından HAP*’a ait ölçüm neticesi, B ve C serisi numunelere ait FTIR spektrumu ölçüm sonuçları ile beraber yinelenmiştir. B serisi numuneler için FTIR ölçüm sonuçları Şekil 4.27’de ve C serisi numuneler için de Şekil 4.28’de verildiği biçimdedir.

Mevcut FTIR spektrumu grafiklerinde gözlemlenen pik değerleri ile bu piklerin ait oldukları gruplar ve denk geldikleri titreşim modları hakkındaki bilgiler tablolar halinde özetlenmiştir. HAP*’a ait pik değerleri ve bunlarla alakalı kısa açıklamalar Tablo 4.12’de özetlendiği gibidir. İlave olarak diğer numuneler için de benzer özetlemeler ise; A serisi için Tablo 4.13’de, B serisi için Tablo 4.14’te ve C serisi için de Tablo 4.15’te verilmiştir. Tablolarda karşılaştırma yapılmada kolaylık olması açısından pik şiddetine göre sıralamak yerine, benzer grupların alt alta gelecek şekilde sıralanması tercih edilmiştir. Ayrıca yapı içerisinde bazı yerlerde çok belirgin olmamalarına rağmen gözlemlenen tüm piklerin karşılıklarının verilmesine özen gösterilmiştir.



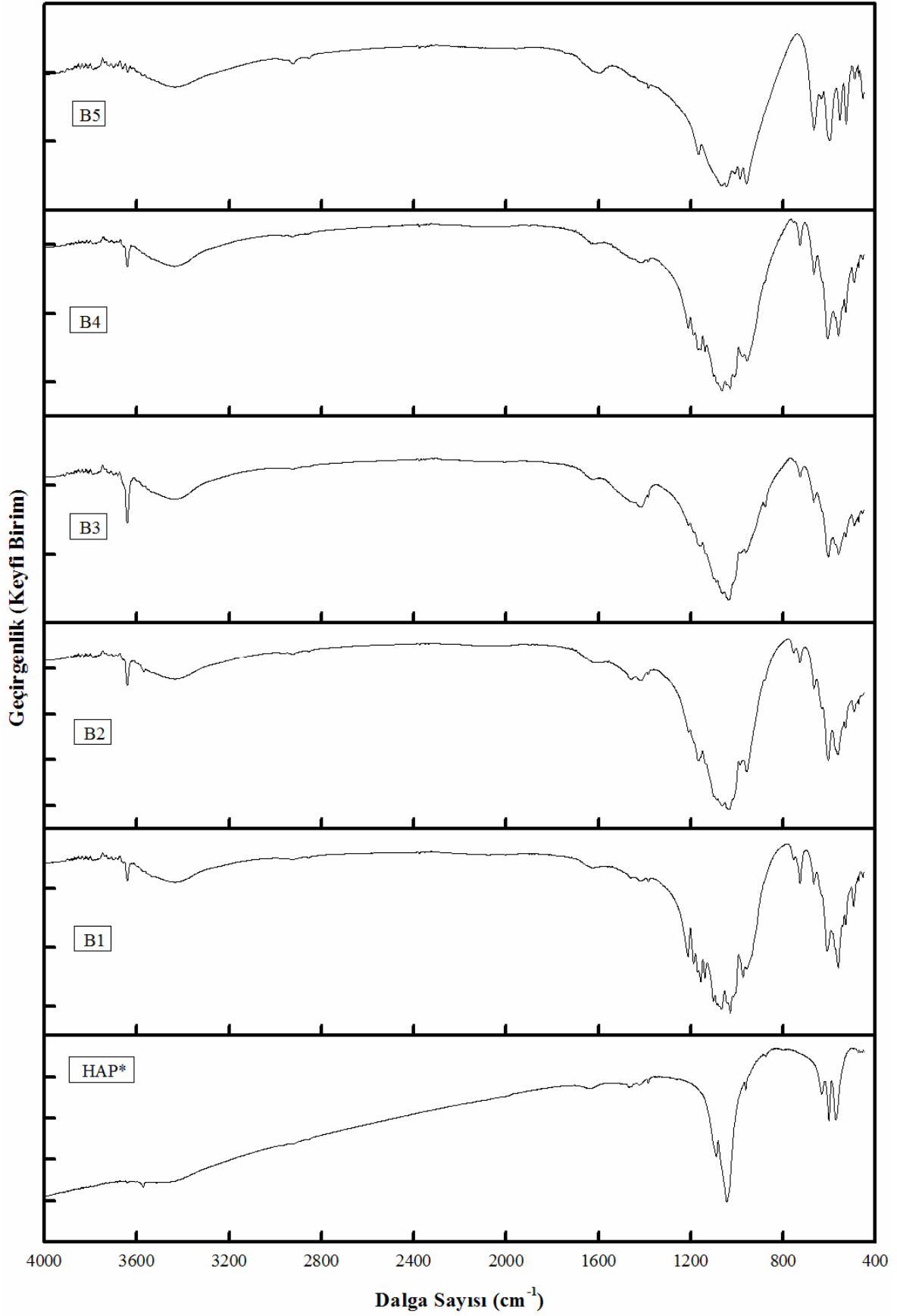
Şekil 4.26. HAP* numunesi ve Mg katkılı (A serisi) numunelerin FTIR spektrumu sonuçları

Tablo 4.12. HAP* numunesi için FTIR spektrumuna ait bandlar ve bunlarla ilgili kısa açıklamalar [99,103-110].

Band (cm ⁻¹)	Açıklama
631	Hidroksil grubuna ait librasyon veya karakteristik titreşim modu
3571	Hidroksil grubuna ait gerilme modu
570, 601	Fosfat grubunun O–P–O bağlarına ait eğilme modu (ν_4)
1045, 1088	Fosfat grubunun P–O bağlarına ait asimetrik gerilme modu (ν_3)
960	Fosfat grubunun P–O bağına ait simetrik gerilme titreşim modu (ν_1)
1637	Adsorbe olmuş (yüzeye tutunmuş) suyun eğilme modu (ν_1)
2856, 2926	Organik kirleticilere karşılık gelen bandlar (C–H gerilme moduna ait)
872	Karbonat grubunun eğilme modu (ν_4 veya ν_3)
1421	B-tipi karbonat grubunun gerilme modu (ν_1)
1467	A-tipi karbonat grubunun karakteristik gerilme modu (ν_1)
1382	Nitrat grubuna ait N–O gerilme modu

Tablo 4.13. A serisi numuneler için FTIR spektrumuna ait pikler ve bunlarla ilgili kısa açıklamalar [99,103-117].

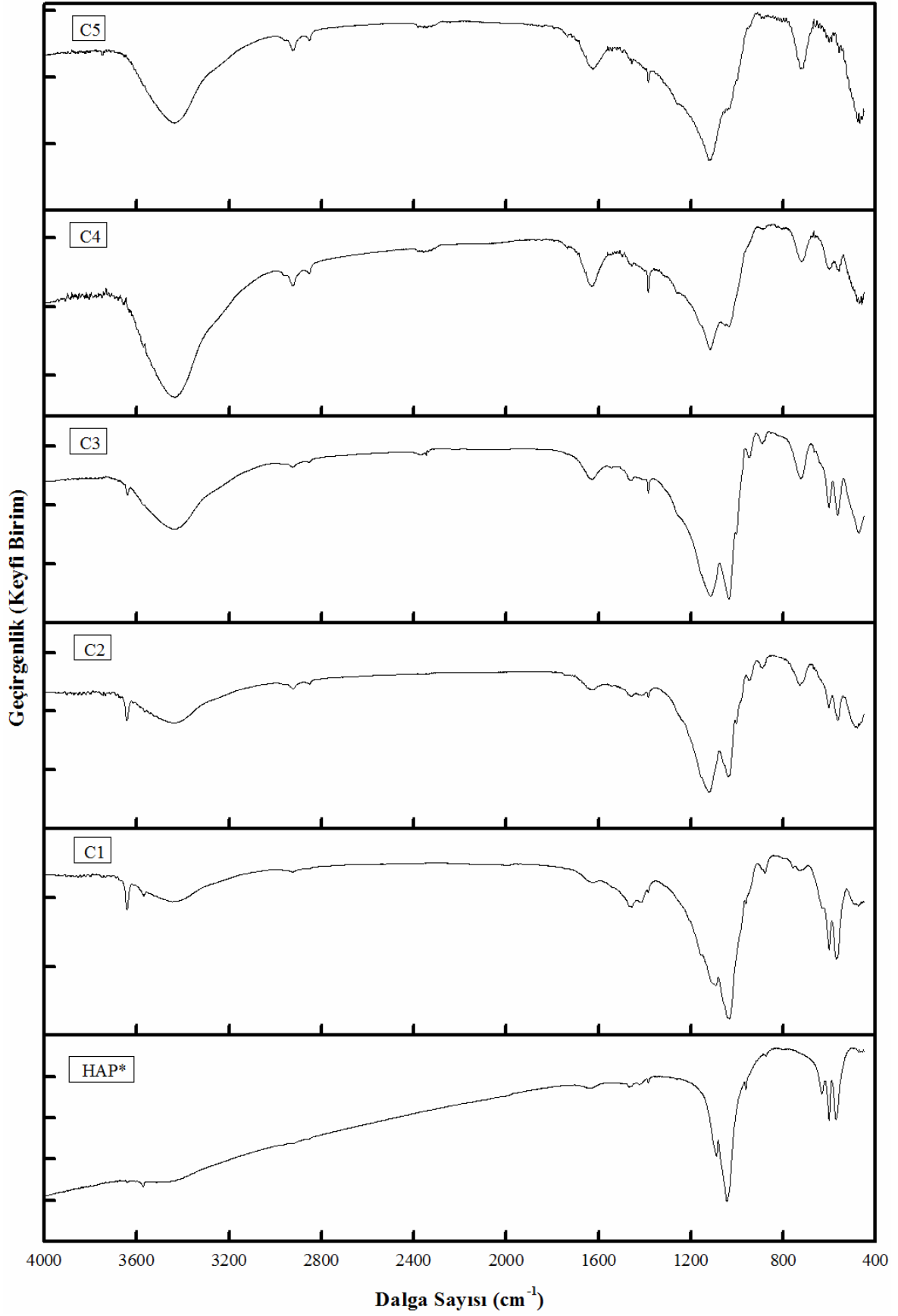
Band (cm ⁻¹)					
A1	A2	A3	A4	A5	Açıklama
623	625	633	633	–	Hidroksil grubuna ait librasyon veya karakteristik titreşim modu
488, 577, 588	485, 576, 589	491, 586, 606, 672	488, 587, 609	558, 604	Fosfat grubunun O–P–O bağlarına ait eğilme modu (ν_4)
980, 993, 1039, 1072	979, 1034, 1078	990, 1039, 1070, 1097, 1119	995, 1039, 1072, 1097, 1119	987, 1039, 1067, 1122	Fosfat grubunun P–O bağlarına ait asimetrik gerilme modu (ν_3)
946	–	941	938	946	Fosfat grubunun P–O bağına ait simetrik gerilme titreşim modu (ν_1)
1615, 1640, 3421	1624, 3445	1620, 3435	1627, 3434	1616, 1637, 3429	Adsorbe olmuş (yüzeye tutunmuş) suya ait titreşim modu
1495	1496	–	–	–	Karbonat grubunun karakteristik gerilme modu (ν_3)
1440	1443	1427	1432	1432	B-tipi karbonat grubunun gerilme modu (ν_1)
880	877	876	–	–	Karbonat grubunun eğilme modu (ν_4 veya ν_3)
856	856	859	853	858	Karbonat grubunun gerilme modu (ν_3)
2287–2400					Atmosferik karbondioksit karşılık gelen band aralığı
2856, 2926					Organik kirleticilere karşılık gelen bandlar
1382					Nitrat grubuna ait N–O gerilme modu



Şekil 4.27. HAP* numunesi ve Zn katkılı (B serisi) numunelerin FTIR spektrumu sonuçları

Tablo 4.14. B serisi numuneler için FTIR spektrumuna ait pikler ve bunlarla ilgili kısa açıklamalar [99,103-124].

Band (cm ⁻¹)					
B1	B2	B3	B4	B5	Açıklama
–	–	–	–	633	Hidroksil grubuna ait librasyon veya karakteristik titreşim modu
3641					Yüzey hidroksil iyonlarına ait O–H gerilme modu
494, 528, 560, 609, 667	491, 529, 561, 604, 666	491, 532, 559, 603, 667	492, 528, 559, 606, 666	489, 526, 553, 597, 666	Fosfat grubunun O–P–O bağlarına ait eğilme modu (ν_4)
973, 1031, 1066, 1101, 1139, 1187, 1211	979, 1034, 1064, 1083, 1212	986, 1034, 1064, 1088, 1204	973, 1009, 1029, 1064, 1187, 1209	985, 1009, 1042, 1067	Fosfat grubunun P–O bağlarına ait asimetrik gerilme modu (ν_3)
471					Fosfat grubunun O–P–O bağlarına ait eğilme modu (ν_2)
726, 751	726, 751	726	726	–	P–O–P simetrik gerilme modu
954	957	960	955	958	Fosfat grubunun P–O bağına ait simetrik gerilme titreşim modu (ν_1)
1156	1160	1157	1157	1160	Harmonik overton veya kombinasyon bandı
1626, 3434	1624, 3435	1624, 3435	1621, 3436	1595, 3432	Adsorbe olmuş (yüzeye tutunmuş) suya ait titreşim modu
–	–	877	–	–	Karbonat grubunun eğilme modu (ν_4 veya ν_3)
1415	1414	1414	1415	–	Karbonat grubunun gerilme modu (ν_3)
1456	1454	–	–	–	A ve B-tipi karbonat grubunun eğilme modu (ν_4 veya ν_3)
2278–2382					Atmosferik karbondioksit ait band aralığı
2851, 2923					Organik kirleticilere ait bandlar
1382					Nitrat grubuna ait N–O gerilme modu



Şekil 4.28. HAP* numunesi ve Al katkılı (C serisi) numunelerin FTIR spektrumu sonuçları

Tablo 4.15. C serisi numuneler için FTIR spektrumuna ait pikler ve bunlarla ilgili kısa açıklamalar [99,103-125].

Band (cm ⁻¹)					
C1	C2	C3	C4	C5	Açıklama
628	–	–	–	–	Hidroksil grubuna ait librasyon veya karakteristik titreşim modu
3642			–	–	Yüzey hidroksil iyonlarına ait O–H gerilme modu
570, 601	563, 602	563, 602, 663	556, 598	554, 587, 600	Fosfat grubunun O–P–O bağlarına ait eğilme modu (ν_4)
1037, 1090	1038, 1124	1037, 1114	1037, 1117	1034, 1116	Fosfat grubunun P–O bağlarına ait asimetrik gerilme modu (ν_3)
474	480	472	469	473	Fosfat grubunun O–P–O bağlarına ait eğilme modu (ν_2)
724, 757	727	723	719	714	P–O–P simetrik gerilme modu
960	946	949	–	–	Fosfat grubunun P–O bağına ait simetrik gerilme titreşim modu (ν_1)
1152	–	–	1156	1156	Harmonik overton veya kombinasyon bandı
1624, 3445	1626, 3445	1629, 3435	1630, 3439	1624, 3436	Adsorbe olmuş (yüzeye tutunmuş) suya ait titreşim modu
879	888	886	880	880	Karbonat grubunun eğilme modu (ν_4 veya ν_3)
1412	1414, 1541	1414, 1544	1544	1541	Karbonat grubunun gerilme modu (ν_3)
1456	1454	1459	1454	1456	A ve B-tipi karbonat grubunun eğilme modu (ν_4 veya ν_3)
–	–	–	1731	1731	Karbonat grubunun C–O gerilme modu
–	–	2278–2382			Atmosferik karbondioksit ait band aralığı
2846, 2928	2846, 2917	2851, 2917	2846, 2928		Organik kirleticilere ait bandlar
1382	1380	1384	1382	1385	Nitrat grubuna ait N–O gerilme modu

4.2.6. SEM Görüntüleri ve EDX Analiz Sonuçları

HAP* numunesi için farklı büyütme oranlarında alınan taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafları ve bu fotoğraflar içinde de 2500X büyütme oranında çekilen SEM görüntüsüne ait enerji dağılımlı X-ışını (EDX) spektrumu analiz neticesi Şekil 4.29'da verilmiştir.

A serisi numunelere ait 10000X büyütme oranlarındaki SEM görüntülemeleri ve bunlara ait spektrum desenleri, analiz sonuçları ile birlikte Şekil 4.30'da verilmiştir.

B serisi numunelere ait 500X büyütme oranlarında çekilen SEM fotoğrafları ve yine bunların EDX analizi sonucunda elde edilen spektrum desenleri, analiz sonuçları ile birlikte Şekil 4.31'de verilmiştir.

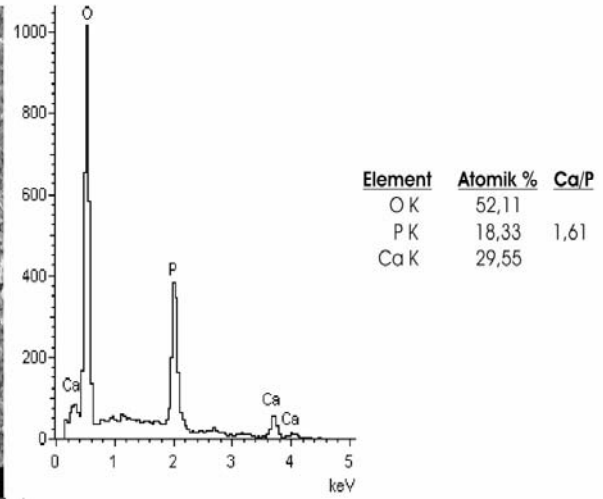
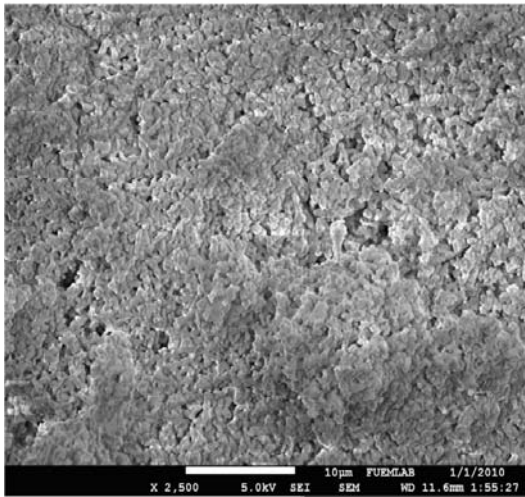
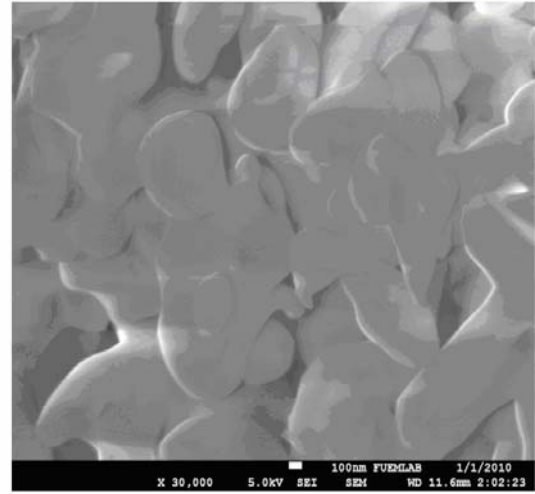
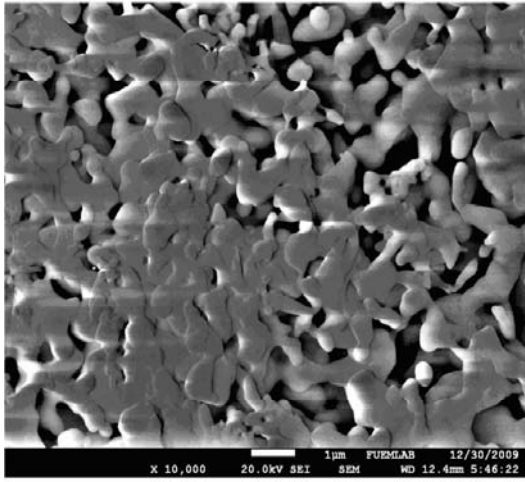
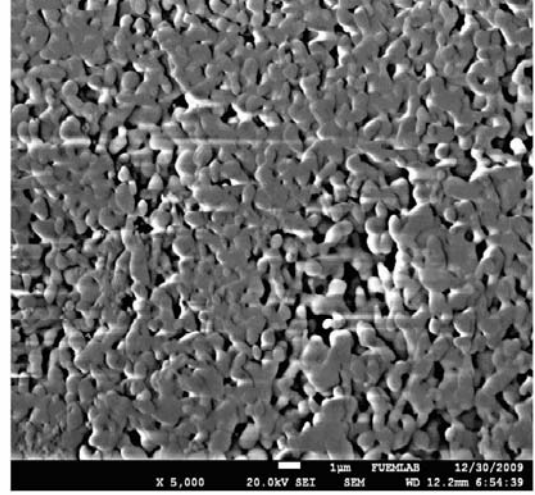
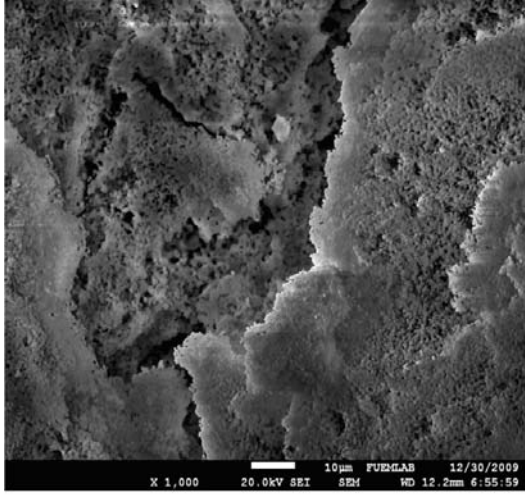
Son numune serisi olan C serisi numunelerin SEM görüntüleri; tüm numunelerin 1500X büyütme oranındaki fotoğrafları ve yine bu büyütme oranında alınan EDX analiz sonuçlarıyla beraber Şekil 4.32'de verilmiştir.

HAP* numunesinin SEM görüntülerine bakıldığında; numunenin mikrogözenekli yapıya sahip olduğu ve birkaç mikrometreyi aşmayan parçacıklardan oluştuğu görülmektedir. Numunenin Ca/P oranı ise EDX analizi sonucunda 1,61 olarak bulunmuştur ve bu değer ise orijinal hidroksiapatit yapıya ait olan 1,67 değerine çok yakındır.

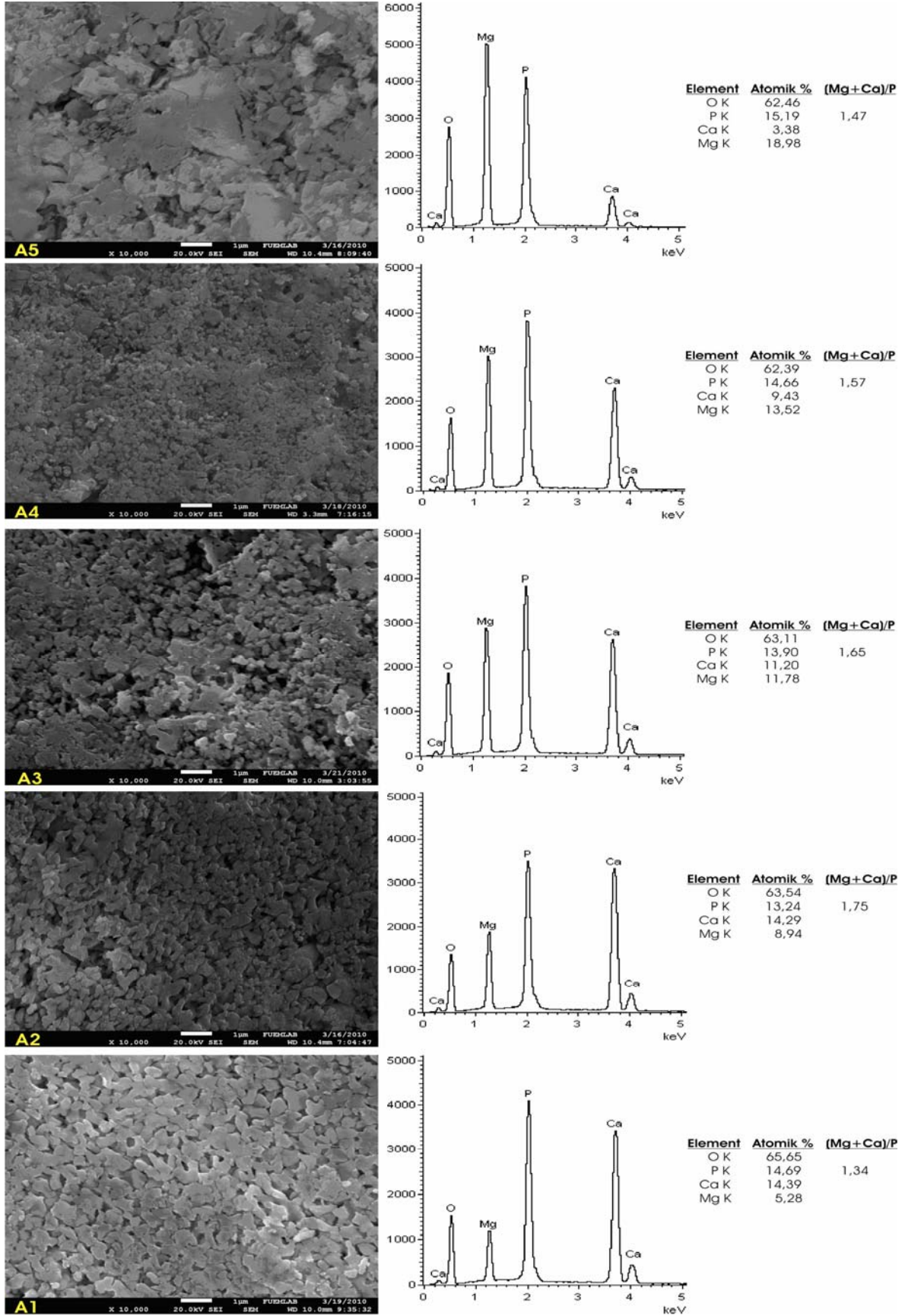
A serisi numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde; numunelerin yapısının ve (Ca+Mg)/P molar oranlarının, Mg katkısı ile değişim gösterdiği açıkça görülmektedir. Hemen hemen homojen bir parçacık dağılımı olduğu söylenebilir.

B serisi numunelerin SEM görüntüleri değerlendirildiğinde; parçacıkların kısmen kümелendiği, çekirdeklenme bölgelerinin gözlemlendiği görülmektedir. Zn katkısına bağlı olarak, (Ca+Zn)/P molar oranının da değişim göstermektedir.

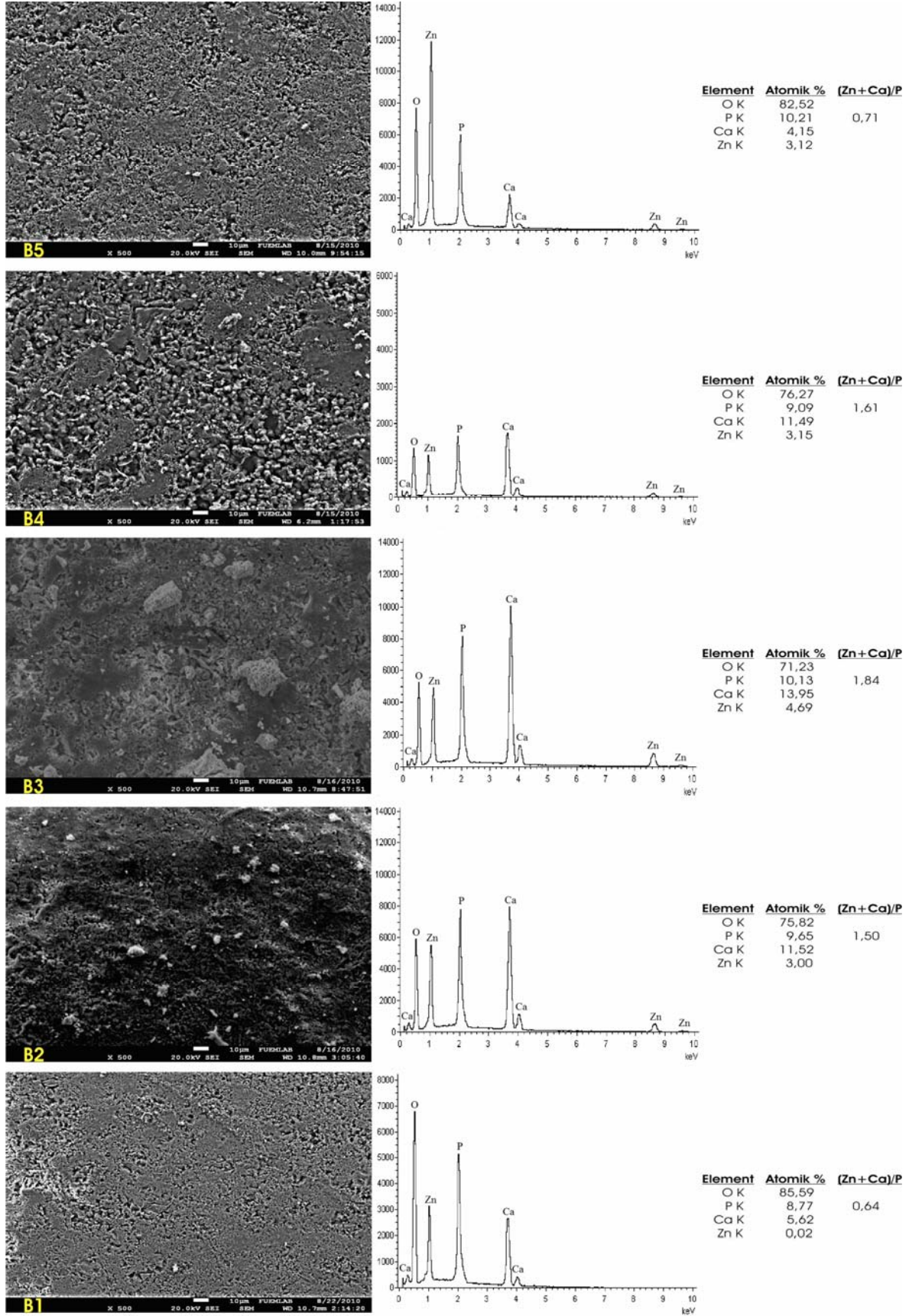
C serisi numunelere ait SEM görüntülerine bakıldığında ise; diğer numunelere kıyasla daha belirgin topaklanmaların olduğu ve numune yapılarının Al katkısına bağlı olarak değiştiği açıkça görülmektedir. (Ca+Al)/P molar oranlarının, Al katkı miktarı ile değiştiği tespit edilmiştir.



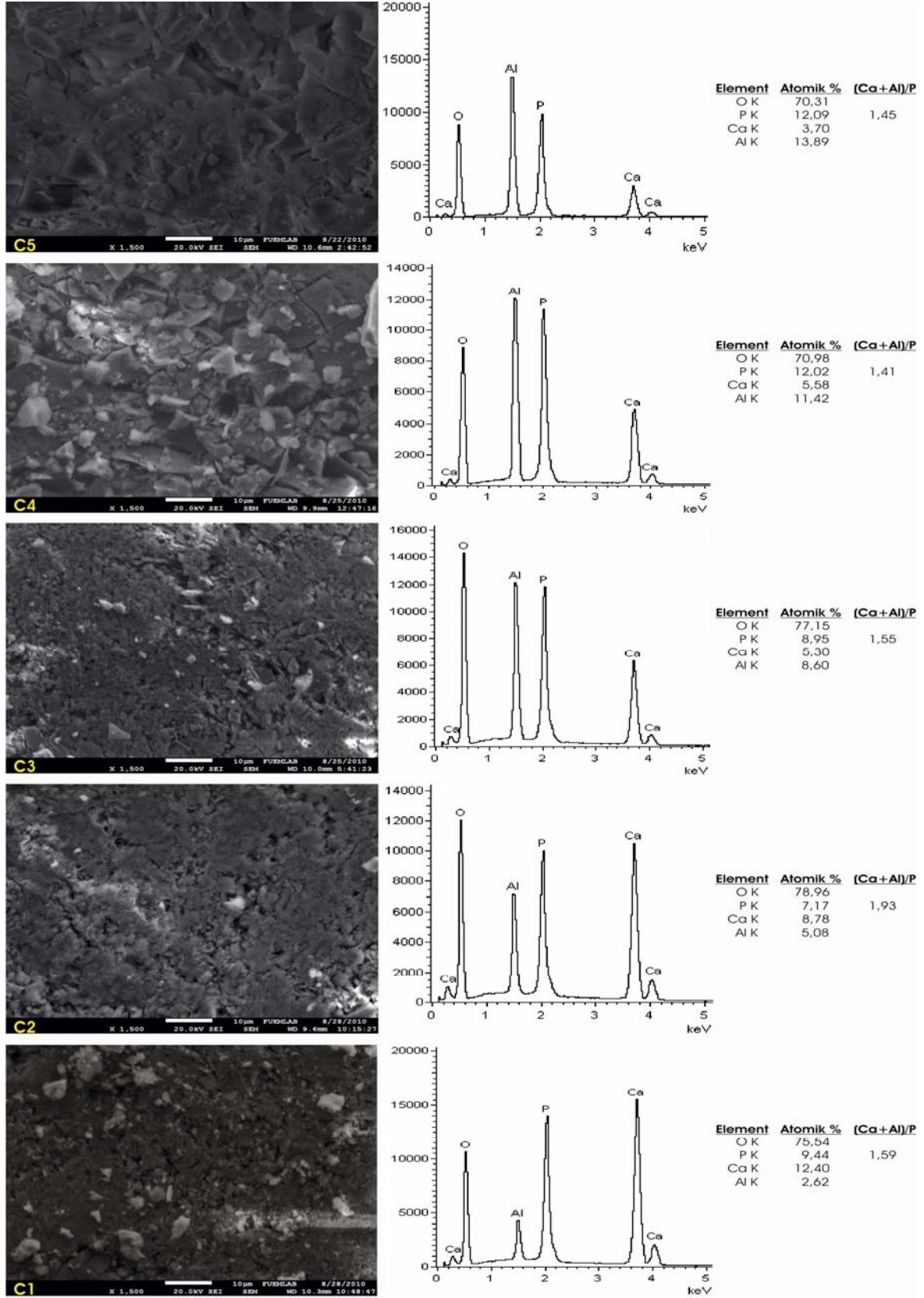
Şekil 4.29. HAP* numunesinin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri ve 2500X büyütme oranındaki EDX sonuçları



Şekil 4.30. A serisi numunelerin 10000X büyütme oranında alınan SEM görüntüleri ve EDX analiz sonuçları



Şekil 4.31. B serisi numuneler ait SEM görüntüleri ve EDX analiz sonuçları



Şekil 4.32. C serisi numuneler ait SEM görüntüleri ve EDX analiz sonuçları

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. XRD Analiz Sonuçları

HAP* numunesi için elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir:

- Şekil 4.2'den de görüldüğü gibi HAP* numunesi, (0210) ve (1211) düzlemlerinde gözlemlenen rombohedral yapıdaki β -TCP fazları dışında tamamıyla hidroksiapatit yapı sergilemektedir [126].
- Tablo 4.5'e bakılacak olursa; ideal hidroksiapatite kıyasla HAP* numunesinin a örgü parametresi % 0,17 , c örgü parametresi % 0,07 ve birim hücre hacmi ise % 0,41 kadar düşük değere sahiptir. c/a oranının ise % 0,10 daha fazla değere sahip olduğu ve bu değerlere bakıldığında, üretilen HAP* numunesinin ideal HAP yapı ile mükemmel uyum içerisinde olduğu gözlenmektedir. Tablo 4.6'da verilen d ve 2θ değerleri de JCPDS tablosundaki HAP'e ait ideal değerler ile uyum içerisinde [102].
- Tablo 2.7'deki verilerde; numunenin % 90 gibi yüksek oranda kristalleşmeye sahip olduğu görülmektedir. HAP* numunesinin X-ışını kırınımı deseni literatürde bulunan, yüksek kristalleşme oranına sahip sinterlenmiş HAP'e ait olan X-ışını kırınımı deseni ile mükemmel bir uyum sergilemektedir. HAP* numunesi için; (112) ve (300) düzlemleri arasındaki çukur bölgenin derinliğinin büyük olması, numunenin sahip olduğu yüksek kristalleşmeyi doğrular niteliktedir. Kristal yapıda olmayan numunelerde bu bölgenin tamamen kaybolduğu bilinmektedir [127-129].

A serisi numuneler için elde edilen veriler değerlendirilirse şu sonuçlar görülür:

- Şekil 4.2'deki sonuçlar incelendiği zaman; Mg katkısı arttıkça, HAP yapısının tamamen yok olmaya başladığı ve bunun yerine ağırlıklı olarak magnezyum ile kalsiyumun bir arada bulunduğu farklı fosfat fazlarının olduğu görülmektedir. Ayrıca, X-ışını desenlerinde kısmen de olsa rombohedral yapıya sahip β -TCP fazlarına ait piklere de rastlanmaktadır. Tespit edilen fazlar ise; monoklinik yapıdaki Stanfieldite olarak bilinen $Mg_3Ca_3(PO_4)_4$ magnezyum kalsiyum fosfat fazı, rombohedral yapıdaki kalsiyum magnezyum fosfat fazları olan

$\text{Ca}_{2,86}\text{Mg}_{0,14}(\text{PO}_4)_2$, $(\text{Ca}_{2,589}\text{Mg}_{0,411})(\text{PO}_4)_2$ ve $(\text{Ca},\text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2$ fazlarıdır. Katkısız halde iken hekzagonal yapı sergileyen numuneye magnezyum katkılıandıkça, kafes yapısının monoklinik ve rombohedral yapıya dönüştüğü görülmektedir [126,130-136].

- Tablo 4.7'ye bakıldığında; A1 numunesinin % 89, A2 numunesinin % 73, A3 numunesinin % 64, A4 numunesinin % 51 ve A5 numunesinin % 46 kristalleşmeye sahip olduğu görülmektedir. Bu verilere göre HAP* içerisine ilave edilen Mg katkısı arttıkça kristalleşme oranının azaldığı görülür. Bu durum; iyonik yarıçapı kalsiyumunkine nazaran daha küçük olan magnezyum iyonlarının, kalsiyum iyonlarıyla yer değiştirmesi sonucunda meydana gelen hidroksiapatit-whitlockite dönüşümünü sağlayıcı örgü zorunu arttırmasına bağlanabilir [137,138].

B serisi numuneler için elde edilen veriler değerlendirilirse şu neticelere ulaşılır:

- Şekil 4.3'teki X-ışını kırınım desenleri incelenecek olursa; numunedeki Zn katkısı arttıkça pik sayılarında ve şiddetlerinde belirgin değişimler olduğu görülmektedir. Elde edilen sonuçlar ise yapılan benzer çalışmalarla örtüşmektedir. Bigi ve diğerlerine [139] göre, numunedeki Zn katkısı % 25'i aştığı durumlarda tek faz olan HAP yapısının kaybolduğu ve bu orandan daha yüksek katkıların ise kristalleşmeyi engelleyici rol oynadığı sonucu elde edilmiştir. Sentezlenen tüm Zn katkılı numuneler için $\text{Zn}/(\text{Zn}+\text{Ca})$ molar oranları % 20, % 40, % 50, % 60 ve % 80 şeklindedir. Zn katkılı numunelerin tamamında da HAP*'da gözlenen hidroksiapatit fazına ait herhangi bir oluşum izine rastlanmadığı ve bunun yerine yeni fazların oluştuğu açıkça görülmektedir. HAP fazının yerini, her ikisi de monoklinik yapıya sahip olan $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ (çinko fosfat) ve $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Parascholzite) fazları almıştır. Başlangıç itibariyle hekzagonal yapıya sahip olan malzemenin katkı miktarı arttırıldıkça tamamen monoklinik yapıya dönüştüğü tespit edilmiştir [140,141]. Ayrıca yine mevcut sonuçlar, Ren ve diğerlerine [142] göre, $\text{Zn}/(\text{Ca}+\text{Zn})$ molar oranının % 20'yi aştığı durumlarda yapı içerisinde farklı kalsiyum çinko fosfatların çökeldiği (çökelti fazlar oluşturduğu) sonucuyla da örtüşmektedir. X-ışını kırınım desenlerinde çinko fosfat fazının yanında tespit edilen Parascholzite fazı da bunu açıkça doğrulamaktadır [143].

- Tablo 4.7'deki sonuçlara bakılacak olursa; B1 numunesi % 84, B2 numunesi % 72, B3 numunesi % 68, B4 numunesi % 64 ve B5 numunesi % 53 oranında kristalleşmeye sahiptir. Numunedeki Zn katkı oranı arttırıldıkça, numunenin kristalleşme oranı azalır. Kristalleşme derecesindeki bu azalış şu şekilde açıklanabilir: Ca ve Zn arasında iyon büyüklükleri bakımından bir uyumsuzluk söz konusudur. Ca^{+2} 'nin iyonik yarıçapı 0,099 nm olup Zn^{+2} 'nin iyonik yarıçapı ise 0,074 nm'dir. Bu farklılıktan dolayı Zn^{+2} iyonları, HAP'in kristal yapısında bozulma meydana getirebilir ve kristal büyümesine engel olabilir [143-144].

C serisi numunelere ait X-ışını kırınım desenleri incelendiği zaman şu sonuçlara varılır:

- Şekil 4.4'ten de açıkça görüldüğü gibi HAP* içerisinde ilave edilen katkı maddesi miktarı arttıkça, tüm malzemelerin kristalleşmesi azalır. Tespit edilen muhtemel fazlar: ortorombik yapıdaki fazlar olan alüminyum fosfat (AlPO_4), kalsiyum fosfat ($\text{CaP}_4\text{O}_{11}$), Wavellite olarak bilinen alüminyum hidroksit fosfat hidrat ($\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_5$) ve monoklinik yapıdaki Bearthite adı verilen kalsiyum alüminyum fosfat hidroksit ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})$) fazlarıdır [145-148].
- Önceki iki seri numunelerde olduğu gibi Al katkısı arttıkça kristalleşme oranı azalmaktadır. C1 numunesi % 64, C2 numunesi % 48, C3 numunesi % 40, C4 numunesi % 35 ve C5 numunesi ise % 17 kristalleşmeye sahiptir. Katkı miktarı arttıkça Mg ve Zn katkılı numunelere kıyasla, Al katkılı numunelerin kristalleşme kesirlerinde aşırı bir azalma meydana geldiği göze çarpmaktadır. Bu durum ise, yapı içerisine katkılanan alüminyumun iyonik yarıçapının kalsiyuma nispeten çok daha küçük olmasına ve bundan ötürü örgü içerisinde kusur oluşturması ihtimalinin yüksek oluşuna bağlanabilir.

Birbirinden ayrık ve pik genişliği daha dar olan X-ışını kırınım desenine sahip numunelerin kristalleşme derecesinin, birbirine yakın ve yayvan olan numunelerinkine nispeten daha yüksek olduğu açıkça görülmektedir. Tablo 4.7'de verilen sonuçlardan, üretilen tüm numunelerin kristal büyüklüklerinin nanometre mertebesinde olduğu dolayısıyla malzemelerin nano yapıya sahip olduğu belirgin bir şekilde görülmektedir. Tüm numuneler için kristal büyüklüğü değerleri 100 nm'den daha küçüktür. HAP* için, gerek kristal büyüklükleri gerekse kristalleşme kesirleri benzer koşullarda yapılan çalışmalardakiler ile uyum içerisinde [149-151].

Şekil 4.5'te Mg, Zn ve Al katkılı numuneler için çizilen kristalleşme oranının kimyasal bileşime göre değişim grafiğine bakılırsa şu sonuca varmak mümkündür: Tüm numunelerde katkı maddesinin molar oranı arttıkça, oluşan biyoseramik numunelerin kristalleşme oranı bununla ters orantılı olarak düşüş göstermektedir. Kristalleşme derecesi hidroksiapatitin ayrışmasından (çözünmesinden) etkilenir. Son zamanlarda yapılan araştırmalarda olduğu gibi, hidroksiapatitin ayrışması ne kadar az ise kristalleşmenin de o kadar yüksek olduğu bu çalışma sonuçlarında da açıkça görülmektedir [152].

Genel olarak tüm katkılı biyoseramik numunelerde, yüksek iyonik katkılama sonucu esas yapı olan HAP'in bütünüyle ortadan kalktığı ve bunun yerine de çeşitli fosfat fazlarının oluşum gösterdiği sonucu elde edilmektedir. Yine tüm biyoseramik numunelerin hepsi için ortak bir sonuç olan, katkılanan elementin bileşimdeki molar oranının arttırılmasıyla ters orantılı olacak şekilde kristalleşmenin azalması sonucuna da varılması mümkündür.

5.2. Elektriksel Direnç Ölçüm Sonuçları

HAP* da dahil olmak üzere hidroksiapatit esaslı diğer numuneler (A, B ve C serisi numuneler) için alınan ölçüm sonuçlarından da açıkça görüldüğü gibi; tüm numunelerin Tablo 4.8'de verilen direnç değerleri yaklaşık olarak $10^{11} \Omega$ mertebesinde. Üretilen tüm numunelerin deneysel ölçümler sonucunda elde edilen direnç değerlerinin çok yüksek çıkması, bu malzemelerin; plastik, cam veya porselen gibi elektriksel olarak yalıtkan özelliğe sahip olduklarını göstermektedir [153].

5.3. Dielektrik ve Alternatif Akım İletkenliği Ölçüm Sonuçları

HAP* numunesi, A, B ve C serisi numuneler için alınan ölçümler neticesinde elde edilen veriler yardımıyla hesaplanan fiziksel parametrelerin frekansa bağlı olarak değişimleri (Şekil 4.8 ve Şekil 4.22 de dahil olmak üzere bu aralıktaki tüm grafikler) incelendiğinde şu sonuçlara varılır: Frekans arttıkça numunelerin empedans (Z) ve kapasite (C_p) değerleri azalmakta, ac iletkenlik (σ_{ac}) değerleri artmaktadır. Ayrıca frekansın artmasıyla dielektrik sabitinin reel kısmı (ϵ') ile dielektrik sabitinin sanal kısmına (ϵ'') ait değerlerde de değişimler meydana gelmektedir. Tablo 4.9'daki değerler göz önüne

alındığında ise, her numune için dielektrik katsayısının belirli frekans aralıklarında değişken değerlere sahip olduğu açıkça görülmektedir. Numunelerin dielektrik sabitinin reel kısmına ait değerlerin, ölçüm alınan frekans aralığında değişim göstermesi ise; uygulanan alternatif akımın frekansının numunelerdeki kutuplanma mekanizması üzerinde etkili olması sebebiyledir. Buradan ölçülen ve hesaplanan parametrelerin kimyasal bileşime bağlı olarak değişim gösterdiği söylenebilir, fakat bu değişimin bileşimdeki katkı maddesinin oranına bağlı olarak artma veya azalma eğilimli olduğu hakkında kesin bir şey söylenemez. Ayrıca elde edilen mevcut sonuçların birebir mukayese edilebileceği çalışmalara rastlanamamıştır. Fakat bulunan dielektrik sabiti değerlerinin mevcut hidroksiapatit sentezleri ve farklı bileşime sahip hidroksiapatit esaslı sentezlenen numunelerdeki değerler ile uyumlu oldukları tespit edilmiştir [154-156].

Tablo 4.10'da listelenen açısal frekans üsteli (s) değerlerine bakılacak olunursa; tüm s değerleri $0 < s < 1$ aralığındadır. Yani numunelerinin tamamı da sıçrama tipi iletim mekanizmasına sahiptir. Bu iletim mekanizması: numuneler içerisindeki tuzaklanmış bir elektronun bir molekülden diğer komşu moleküle (veya bir atomdan komşu bir atoma) hem aradaki mesafeyi hem de zıt yüklü iyonlar arasındaki Coulomb çekimi sebebiyle oluşan potansiyel engelini aşmak için yeterli bir enerjiye sahip olması halinde mümkün olabilmektedir. Ayrıca Şekil 4.23, Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'e bakılacak olursa; s değerlerinin, hem katkı maddesinin türüne hem de katkı maddesi miktarına bağlı olarak değişim gösterdiği açıkça görülmektedir [82,157-160].

5.4. Yoğunluk Ölçüm Sonuçları

Tablo 4.11 incelenirse şu sonuçlara varmak mümkündür: HAP*'ın yoğunluğu, hidroksiapatitin teorik yoğunluk değerinin altındadır. HAP* numunesinin $2,74 \text{ g/cm}^3$ olan yoğunluğu, teorik yoğunluk değerinin altında olmasına rağmen, ticari HAP'in yoğunluk değeri ($2,7 \text{ g/cm}^3$) ile mükemmel uyum içerisinde [155]. A serisi numuneler için, HAP* içerisine ilave edilen Mg katkısı arttıkça numune yoğunluğu belirgin bir şekilde azalmaktadır. B ve C serisi numuneler için ise tam tersi durum söz konusu olup, HAP* içerisine ilave edilen katkı miktarı arttıkça yoğunluk değerlerinin de arttığı açıkça görülmektedir [49].

Yoğunluk değerlerinde gözlemlenen bu değişimlerin; apatit yapı içerisindeki, yapısal kusurların sayısının artmasına yol açan iyonik yer değiştirmelerden kaynaklanıyor olması beklenebilir. İyonik katkı miktarının artması ile apatit yapıdaki yapısal kusurların artması, numunelerin yoğunluk değerlerinin artmasına veya azalmasına neden olması beklenebilen bir durumdur [161].

5.5. FTIR Spektrumu Ölçüm Sonuçları

HAP* numunesinin Şekil 4.26’da verilen FTIR spektrum neticesine ve Tablo 4.12’deki verilere bakıldığı zaman şu gözlemlere varılabilir:

- Sentezlenen ürünün kızılötesi spektrumu, apatit yapıya ait PO_4^{-3} grupları ve OH^- iyonlarının hem librasyon hem de gerilme modlarına ait karakteristik bantlarını sergilemektedir. Fosfat ve hidroksil gruplarına ait keskin pikler göze çarpmaktadır. Bu keskin pikler ise hidroksiapatitin X-ışını kırınımı sonuçlarından yararlanarak hesaplanan yüksek kristalleşmesi ile nispeten iyi uyum sergilemektedir [103-106].
- Numuneye ait spektrum deseninde, adsorbe (yüzeye tutunmuş) suya ve muhtemelen sentez ve kurutma işlemi sırasında absorbe olmuş PO_4^{-3} grubu ile yer değiştirmiş (B-tipi) CO_3^{-2} grubuna ait karakteristik gerilme modlarına ait piklerin yanı sıra, OH^- iyonlarıyla yer değiştiren (A-tipi) CO_3^{-2} grubuna ait karakteristik gerilme moduna ait pik de gözlemlenmiştir. Ayrıca sentezin başlangıcından kalması muhtemel nitrat grubuna ait gerilme moduna ait belirgin banda ve diğer organik kirleticilere ait olan neredeyse belirsiz bandlara da (sentezde kullanılan etil alkolden kalması muhtemel C-H gerilme moduna ait) rastlanmıştır [106-110].

A serisi numunelerin Şekil 4.26’daki FTIR sonuçlarına ve Tablo 4.13’teki verilere bakıldığı zaman ise şu tespitleri yapmak mümkündür:

- A1 numunesinden A5 numunesine doğru gidildikçe ya da başka bir deyişle HAP* içerisine ilave edilen Mg katkısı arttırıldıkça, hidroksil ve fosfat gruplarına ait piklerin keskinliklerinin kaybolduğu gözlenmektedir. Bu durum da X-ışını kırınımı analizlerinden de açıkça görülen Mg katkısına bağlı olarak kristalleşmenin azalması sonucu ile paralellik göstermektedir. Burada göze çarpan nadir bir durum A5’te ortaya çıkmaktadır. Pik keskinlikleri bu numuneye gelinceye kadar düşüş

göstermektedir, fakat bu numunede fosfat grubuna ait piklerin keskinlikleri artmaktadır. Her ne kadar tezat oluşturuyor gibi görünse de, burada hidroksiapatit yapının oluşumu ve kristalleşmesi ile alakalı olan OH^- iyonlarının librasyon moduna ait band gözden kaybolmuştur. Bu ise, A5 numunesinin diğer numunelere kıyasla en düşük kristalleşme oranına sahip olduğunun açık bir delilidir.

- Tüm A serisi numuneler için, HAP yapıdaki OH^- grubunun gerilme moduna ait keskin piklerin kaybolduğu ve bunların yerine 3430 cm^{-1} civarında yayvan pikler ve 1630 cm^{-1} civarında gözlemlenen pikler mevcuttur. Bu iki bant ise numune içerisindeki ve/veya KBr tablet tarafından absorblanmış su ile ilişkilendirilebilir [99,111].
- Fosfat piklerinin sayısı, katkı miktarına bağlı olarak değişim göstermektedir. Tespit edilen bu fosfat pikleri, X-ışını kırınımı analizlerinde tespit edilen fosfatlı fazların yapı içerisinde bulunduğunu doğrulamaktadır.
- Yine HAP*'da olduğu gibi A serisi numunelerde de, B-tipi CO_3^{2-} yer değiştirmesine karşılık gelen karakteristik gerilme modlarına ait pikler ve organik kirliliklere ait pikler gözlemlenmiştir. A1, A3 ve A4'te belirgin olarak görülen $2400\text{--}2287\text{ cm}^{-1}$ arasındaki düşük şiddetli pikler ise atmosferik veya ortam kaynaklı CO_2 gazı ile ilişkilidir [106-110,116,117].

B serisi numunelerin Şekil 4.27'deki FTIR sonuçlarına ve Tablo 4.14'teki verilere bakıldığı zaman ise şu neticelere varılması mümkündür:

- Çinko katkılı numunelerde OH^- iyonlarına ait karakteristik bantlardan olan librasyon bandına ait pikler B5 numunesi haricinde gözlemlenmiştir. İlk dört numunede, bu pike ait olan düşük şiddetli piklerin olduğu gözlemlenmiştir. OH^- grubunun gerilme moduna ait pik tüm numunelerde de gözlemlenmiştir. Fakat bu pikin keskinliği B5 numunesinde çok belirgin bir biçimde azalmıştır.
- Aynı zamanda malzemedeki Zn katkısı arttırıldıkça yaklaşık olarak $1200\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ aralığında, fosfat grubuna ait olan büyük pikin HAP*'a nazaran daha yayvan olduğu ve keskinliğinin azaldığı açıkça görülmektedir. Mg katkılı seri numunelerde olduğu gibi 3430 cm^{-1} civarında absorblanan suya ait olan yayvan pike ilave

olarak, organik kirleticilere ait pikler ve karbonat grubuna ait pikler, Zn katkılı numunelerde de gözlemlenmiştir [99,106-111,118,119].

- A serisindeki ile benzer şekilde Zn katkılı numuneler için de FTIR analizlerinde fosfat piklerinin bulunması, X-ışını kırınım analizinde tespit edilen fosfat fazlarını destekler niteliktedir.

C serisi numunelerin Şekil 4.28'deki FTIR sonuçları ve Tablo 4.14'teki veriler göz önüne alındığında şu sonuçlara varılır:

- Alüminyum katkılı numunelerde OH^- iyonlarına ait librasyon bandına ait pik yalnızca C1 numunesinde gözlenmiştir. OH^- grubunun gerilme moduna ait pik ise ilk üç numunede gözlenmiş, fakat son iki numunede ise gözlenememiştir.
- Fosfat grubuna ait karakteristik pikler tüm numunelerde gözlemlenmiştir. Tespit edilen fosfat pikleri, X-ışını kırınım analizleri sayesinde tespit edilen, yapı içerisinde fosfat fazlarının mevcut olduğu sonucunu desteklemektedir. Aynı şekilde Mg ve Zn katkılı numunelerde olduğu gibi, Al katkılı numunelerde de katkı miktarı arttıkça hidroksil ve fosfat grubuna ait piklerin pik keskinliklerinin azaldığı belirgin olarak göze çarpmaktadır.

Hidroksiapatit içerisindeki O–H gerilme titreşiminin şiddeti, hidroksiapatitin stokiyo-metrisinden dolayı güçlü P–O gerilme titreşiminden daha zayıftır [154].

Tüm numuneler için tespit edilen ve hava ortamındaki karbondioksitten dolayı oluşum göstermesi muhtemel olan karbonat iyonları, hem doğal hem de sentetik hidroksiapatit için ortak bir safsızlık veya kirlilik olduğundan dolayı FTIR spektrum desenlerinde gözlenmesi doğaldır [115,162-164].

HAP*, A serisi numuneler ve B5 haricindeki tüm numunelerde P–O–P simetrik gerilme titreşimine ait band veya bandlar tespit edilmiştir [165].

FTIR spektrumu analizlerinde tespit edilen A ve B tipi karbonat yapılarına, literatürdeki birçok çalışmada rastlanmıştır. Kalsiyum iyonları ile yer değiştiren magnezyum, çinko ve alüminyum iyonlarının yapı içerisindeki miktarlarına bağlı olarak değişimler meydana getirmelerinin yanı sıra; A-tipi, B-tipi veya ikisinin bir arada gözlemlendiği A/B tipi karbonat yer değiştirmelerinin de yapı üzerinde fazladan kusurlar meydana getirmesi de beklenen bir durumdur. Şöyle ki karbonat iyonları; A-tipi kusurda hidroksil iyonları ve B-tipi

kusurda ise fosfat iyonları ile yer değiştirmektedir. Bu yer değiştirmelerin ise örgü parametrelerinde bir artış veya azalışa sebep olmaları ve mevcut yapılar üzerinde kusur meydana getirmeleri beklenmedik bir sonuç değildir. CO_3^{-2} iyonları OH^- ve PO_4^{-3} iyonları ile yer değiştirdiğinde, iyonik yüklerin eşit olmayışlarından dolayı yük dengesinin sağlanması gerekir. Bu yük dengesinin sağlanması için; A-tipi kusurda CO_3^{-2} 'ın örgüye yerleşmesi için iki OH^- iyonunun örgüden çıkması ve B-tipi kusurda ise CO_3^{-2} 'ın PO_4^{-3} iyonu ile yer değiştirmesi için bir OH^- iyonu birlikte hareket etmesi ise durumu daha da karmaşık bir hale getirebilmektedir [166].

Genel olarak FTIR spektrumu analizleri sonucu bulunan ve tüm numunelerde en belirgin ortak bileşen olan fosfat yapılara ait pikler, X-ışını kırınım sonuçlarındaki faz analizleri neticesinde bulunan fosfat fazlarını doğrular niteliktedir.

5.6. SEM Görüntüleri ve EDX Analiz Sonuçları

HAP* numunesinin Şekil 4.29'daki SEM görüntüleri incelendiği zaman, kemik ile benzer yapıya sahip olduğu belirgin bir şekilde gözlemlenmektedir. Numune mikro gözenekli yapıya sahiptir. Parçacık büyüklükleri birkaç mikrometreyi aşmayacak düzeydedir. Yine aynı şekil üzerinde verilen EDX spektrumu analizi verilerine bakılacak olursa; Ca/P stokiyometrik oranının 1,61'e eşit olduğu görülmektedir. Bulunan bu değer ise ideal değerden yaklaşık % 3,6 kadar küçük olup, ideal değere çok yakındır.

A serisi numunelerin Şekil 4.30'da verilen SEM görüntüleri ve EDX spektrumu analizi sonuçlarına bakıldığında: elde edilen tüm numuneler, HAP*'daki gibi mikro gözenekli yapı sergilerler. Numunelerde bazı topaklanmalar göze çarpar. Parçacık büyüklükleri birkaç mikrometreyi aşmamaktadır. Elde edilen EDX spektrumu analiz neticeleri; A1 numunesinden A5 numunesine doğru gidildikçe, yapı içerisinde Mg miktarının arttığını açıkça göstermektedir. Numunelerin (Ca+Mg)/P oranlarının ise 1,34 ile 1,75 değerleri arasında oldukları belirlenmiştir. Bunun dışında, Ca/P stokiyometrik oranlarının Mg içeriği arttırıldıkça, A2 numunesinden itibaren A5 numunesine doğru belirgin bir şekilde düşüş gösterdiği veya başka deyişle beklendiği gibi kalsiyum eksikliğinin olduğu açıkça görülmüştür. Benzer şekilde üretilen tüm Mg katkılı numuneler için fosfor miktarı sabit

tutulmuştı ve alınan EDX spektrum verilerinde de yapıdaki fosfor oranının hemen hemen sabit kaldığı açıkça görülmektedir.

B serisi numunelerin Şekil 4.31'deki SEM fotoğrafları ve EDX spektrumu analiz neticeleri incelenecek olursa; gözenekli yapının mevcut olduğu ve bölgesel topaklanmaların meydana geldiği açıkça görülmektedir. Numunelerin (Ca+Zn)/P oranları 0,64 ile 1,84 değerleri arasında değişim göstermektedir. Zn katkısının arttırılmasıyla yapı içerisinde gözle görülür değişimler meydana gelmektedir. Her bir numunenin (Ca+Zn)/P oranının başlangıç safhasındaki 1,67 değerinden farklı olduğu görülmektedir. Bu durum ise Zn yer değiştirmesinin kristal kusuru meydana getirebilmesinden dolayı meydana gelebilir [140].

C serisi numunelerin Şekil 4.32'deki SEM görüntüleri ve EDX spektrumu analizi sonuçları incelendiğinde, yine gözenekli yapının var olduğu dikkati çekmektedir. (Ca+Al)/P oranları ise 1,41 ile 1,93 arasında değişen değerlere sahiptirler. Ca/P oranı ise katkı miktarı attırıldıkça belirgin bir düşüş (1,31'den 0,31 değerine kadar) sergilemektedir.

Numunelerin tamamında da ortak özellik olarak şu durum gözlenir: Malzemelerin elde edilen EDX spektrum verilerinde herhangi bir yabancı maddeye veya safsızlığa rastlanamamıştır. Bu ise FTIR spektrum analizlerinde çok az miktarlarda tespit edilen kirliliklerin, yapı içerisinde belirgin olarak gözlenmediğini işaret eder.

Malzemede Mg, Zn ve Al katkı miktarlarının arttırılmasıyla beraber kristalleşmenin azaldığı X-ışını kırınımı sonuçlarının değerlendirilmesi neticesinde tespit edilmişti. HAP ve β -TCP gibi çeşitli kalsiyum fosfat tuzlarının kristalleşmeleri; Ca/P oranı, su ve safsızlıkların bulunması ve sıcaklığa bağlıdır. Ayrıca, EDX analiz sonuçlarında da açık bir şekilde görülmektedir ki Mg katkılı numunelerde (Ca+ Mg)/P molar oranı, Zn katkılı numunelerde (Ca+Zn)/P molar oranı ve Al katkılı numunelerde ise (Ca+Al)/P molar oranının sentez başlangıcındaki değeri olan 1,67'den farklı değerler almaktadır [167].

Genel anlamda tüm sonuçlar bir bütün halinde değerlendirilerek özetlenmek istenirse şu sonuçlara varmak mümkündür:

- Hidroksiapatit numunesinin kristal yapısı, ilave edilen Mg, Zn ve Al'un artan miktarlarına bağlı olarak değişim göstermektedir. Katkı miktarı arttırıldıkça kristalleşme azalır. Yapı içerisinde çeşitli fosfat fazları oluşum gösterir. Hidroksiapatit yapı, artan katkı miktarıyla birlikte tamamen gözden kaybolur.

- Tüm numuneler nano boyutlu kristallerden meydana gelmiştir.
- Numuneler elektriksel olarak yalıtandırılar.
- Artan frekans değerleriyle beraber numunelerin empedansları ve alternatif akım iletkenlik değerleri artarken, kapasite değerleri düşüş gösterir. Dielektrik sabitinin reel ve sanal kısımları, frekans artışına bağlı olarak değişim gösterir. Dolayısıyla frekansa bağlı olarak numunelerdeki kutuplanma değişim gösterir.
- Numuneler sıçrama tipi iletkenlik mekanizmasına sahiptirler. Bu mekanizma da, katkı miktarına bağlı olarak değişim gösterir.
- Mg katkılı numunelerin yoğunlukları, artan Mg katkısı ile azalır. Zn ve Al katkılı numunelerin yoğunlukları ise artan katkı maddesi miktarı ile artar.
- Numunelerin mikro yapıları katkı maddesine ve bu katkı maddesinin miktarına göre değişim gösterir.

6. ÖNERİLER

Bu çalışmanın daha da ilerletilebilmesi için yapılması gerekenler şu şekilde sıralanabilir:

- Mevcut numunelerin optik, mekanik ve termal özellikleri tespit edilerek, bunların kimyasal bileşime bağlı olarak değişimi araştırılabilir.
- Numunelere uygulanan ısıtma işlem şartları değiştirilerek, farklı sıcaklıklarda üretilen malzemelerde ne tür değişiklikler meydana gelebileceği konusu irdelenebilir.
- Malzemeler farklı dozlarda radyasyona maruz bırakılarak, radyasyon dozunun malzemelerin mevcut özellikleri üzerine etkisi incelenebilir.
- Tüm numunelerin ayrıntılı mikro yapı incelemeleri, geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) ile daha detaylı olarak yapılabilir.
- Üretilen biyomalzemelerin biyouyumluluk süreçleri in-vivo ve in-vitro testleri uygulamak suretiyle takip edilebilir.
- Kullanılan bu katkı maddeleri dışında, lityum, stronsiyum, kadmiyum ve kobalt gibi element katkılarının hidroksiapatit yapı üzerine etkileri araştırılarak, tez çalışmasında uygulanan deneysel süreç bu katkılar için de yeni baştan tekrarlanabilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Callister, W.D.**, 2005. Fundamentals of Materials Science and Engineering, An Integrated Approach, John Wiley & Sons, USA.
- [2] **Smith, W.F.**, 2001. Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Çeviri “Kınıkoğlu, N.G.” Mart Matbaacılık, İstanbul.
- [3] **Onaran, K.**, 2003. Malzeme Bilimi, Bilim Teknik Yayınevi, İstanbul.
- [4] **Dorozhkin, S.V.**, 2010, Bioceramics of calcium orthophosphates, *Biomaterials*, **31**, 1465-1485.
- [5] **Salinas, A.J. and Vallet-Regí, M.**, 2007, Evolution of ceramics with medical applications, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **633**, 1762-1773.
- [6] **Jelínek, M., Kocourek, T., Jurek, K., Remsa, J., Mikšovský, Weiserová, Strnad, J. and Luxbacher, T.**, 2010, Antibacterial properties of Ag-doped hydroxyapatite layers prepared by PLD method, *Appl. Phys. A*, **101**, 615-620.
- [7] **Descamps, M., Hornez, J.C. and Leriche, A.**, 2009, Manufacture of hydroxyapatite beads for medical applications, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29**, 369-375.
- [8] **Chavan, P.N., Bahir, M.M., Mene, R.U., Mahabole, M.P. and Khairnar, S.**, 2010, Study of nanobiomaterial hydroxyapatite in simulated body fluid: Formation and growth of apatite, *Mat. Sci. Eng. B-Solid.*, **168**, 224-230.
- [9] **Kumar, D., Gittings, J.P., Turner, I.G., Bowen, C.R., Bastida-Hidalgo, A. and Cartmell, S.H.**, 2010, Polarization of hydroxyapatite: Influence on osteoblast cell proliferation, *Acta Biomater.*, **6**, 1549-1554.
- [10] **Li, C.**, 2009, Crystalline behaviors of hydroxyapatite in the neutralized reaction with different citrate additions, *Powder Technol.*, **192**, 1-5.
- [11] **Park, S.S., Lee, H.J., Oh, I.K. and Lee, B.T.**, 2005, Effects of Ag-doping on microstructure and mechanical properties of hydroxyapatite films, *Key. Eng. Mat.*, **277-279**, 113-118.
- [12] **Hench, L.L. and Wilson, J., (Editors)**, 1993. An introduction to bioceramics, Advanced Series in Ceramics-Vol.1, World Scientific, Singapore.
- [13] **Hench, L.L.**, 1991, Bioceramics: From concept to clinic, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 1487-1510.
- [14] **Bobbio, A.**, 1970, The first endosseous alloplastic implant in the history of man, *Bull. Hist. Dent.*, **20**, 1-6.
- [15] **Chevalier, J. and Gremillard**, 2009, Ceramics for medical applications: A Picture for the next 20 years, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29**, 1245-1255.
- [16] **Hench, L.L., Splinter, R.J., Allen, W.C. and Greenlee, T.K.**, 1971, Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials, *J. Biomed. Mater. Res.*, **5**, 117-141.
- [17] **Greenlee, T.K., Beckham, C.A., Crebo, A.R. and Malmberg J.C.**, 1972, Glass-ceramic bone implants, *J. Biomed. Mater. Res.*, **6**, 235-244.
- [18] **Hench, L.L. and Paschall, H.A.**, 1973, Direct chemical bonding of bioactive glass-ceramic materials and bone, *J. Biomed. Mater. Res.*, **7**, 25-42.
- [19] **Moisesescu, C., Jana, C. and Rüssel, C.**, 1999, Crystallization of rod-shaped fluorapatite from glass melts in the system $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-F}^-$, *J. Non-Cryst. Solids*, **248**, 169-175.

- [20] **Clark, A.E., Pantano, C.G. and Hench, L.L.**, 1976, Auger spectroscopic analysis of bioglass corrosion films, *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 37-39.
- [21] **Pantano, C.G., Clark, A.E. and Hench, L.L.**, 1974, Multilayer corrosion films on bioglass surfaces, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 412-413.
- [22] **Kokubo, T., Shigematsu, M., Nagashima, Y., Tashiro, M., Nakamura, T., Yamamuro, T. and Higashi, S.**, 1982, Apatite- and wollastonite-containing glass-ceramics for prosthetic application, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, **60**, 260-268.
- [23] **Neo, M., Kotani, S., Nakamura, T., Yamamuro, T., Ohtsuki, C., Kokubo, T. and Bando, Y.**, 1992, A comparative study of ultrastructures of the interfaces between four kinds of surface-active ceramic and bone, *J. Biomed. Mater. Res. A*, **26**, 1419-1432.
- [24] **Höland, W., Vogel, W., Naumann, K. and Gummel, J.**, 1985, Interface reactions between machinable bioactive glass-ceramics and bone, *J. Biomed. Mater. Res. A*, **19**, 303-312.
- [25] **Vogel, W.**, 1985, Perspective of the development of bioactive glass ceramics for biomedical applications, *J. Non-Cryst. Solids*, **73**, 593-597.
- [26] **Vogel, W. and Höland, W.**, 1987, The development of bioglass ceramics for medical applications, *Angew. Chem. Int. Edit.*, **26**, 527-544.
- [27] **Hench, L.L. and Wilson, J., (Editors)**, 1996. Clinical performance of skeletal prostheses, Chapman and Hall, London.
- [28] **van't Hoen, C., Rheinberger, V., Höland, W. and Apel, E.**, 2007, Crystallization of oxyapatite in glass-ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, **27**, 1579-1584.
- [29] **Höland, W., Frank, M., Schweiger, M. and Rheinberger, V.**, 1994, Development of translucent glass-ceramics for dental application, *Glasstechn. Ber. Glass Sci. Technol*, **67C**, 117-122.
- [30] **Clifford, A. and Hill, R.**, 1996, Apatite-mullite glass-ceramics, *J. Non-Cryst. Solids*, **196**, 346-351.
- [31] **Moiescu, C., Carl, G. and Rüssel, C.**, 1999, Glass-ceramics with different morphology of fluorapatite crystals, *Phosphorus Res. Bull.*, **10**, 515-520.
- [32] **Hench, L.L. and Etridge, E.C.**, 1982. Biomaterials: An interfacial approach, Academic Press, New York.
- [33] **Shirtliff, V.J. and Hench, L.L.**, 2003, Bioactive materials for tissue engineering, regeneration and repair, *J. Mater. Sci.*, **38**, 4697-4707.
- [34] **Gümüşderelioğlu, M.**, Temmuz 2002, Biyomalzemeler, Bilim ve Teknik, (Yeni Ufuklara Kitapçığı), TÜBİTAK.
- [35] **Boch, P. and Niepce, J.C. (Editors)**, 2007, Ceramic materials: Processes, properties and applications, ISTE Ltd., London.
- [36] **Ratner, B.D., Hoffman, A.S., Schoen, F.J. and Lemons, J.E. (Editors)**, 1996. Biomaterials Science: An introduction to materials in medicine, Academic Press, San Diego.
- [37] **ElBatal, H.A., Azooz, M.A., Khalil, E.M.A., Monem, A.S. and Hamdy, Y.M.**, 2003, Characterization of some bioglass-ceramics, *Mater. Chem. Phys.*, **80**, 599-609.
- [38] **Granito, R.N., Ribeiro, D.A., Rennó, A.C.M., Ravagnani, C., Bossini, P.S., Peitl-Filho, O., Zanotto, E.D., Parizotto, N.A. and Oishi, J.**, 2009, Effects of biosilicate and bioglass 45S5 on tibial bone consolidation on rats: a

- biomechanical and histological study, *J. Mater. Sci: Mater. Med.*, **20**, 2521-2526.
- [39] **Gheysen, G., Ducheyne, P., Hench, L.L. and de Meester, P.**, 1983, Bioglass composites: a potential material for dental application, *Biomaterials*, **4**, 81-84.
- [40] **Cao, W. and Hench, L.L.**, 1996, Bioactive materials, *Ceram. Int.*, **22**, 493-507.
- [41] **McMillan, P.W.**, 1979. Glass-Ceramics, Academic Press, London.
- [42] **Kaygılı, Ö.**, 2005. Radyasyonun cam-seramik maddelerin kristalleşme ve mekanik özellikleri üzerine etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [43] **Hench, L.L.**, 1998, Bioceramics, a clinical success, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **77**, 67-74.
- [44] **Verné, E., Bona, E., Bellosi, A., Brovarone, C.V. and Appendino, P.**, 2001, Na₂O-CaO-SiO₂ glass-ceramic matrix biocomposites, *J. Mat. Sci.*, **36**, 2801-2807.
- [45] **Black, J.**, 1984, Systemic effects of biomaterials, *Biomaterials*, **5**, 11-18.
- [46] **Dubok, V.A.**, 2000, Bioceramics-yesterday, today, tomorrow, *Powder Metall. Met. C+*, **39**, 381-394.
- [47] **Wong, J.Y. and Bronzino, J.D. (Editors)**, 2000. Biomaterials: Principles and applications, CRC Press, New York.
- [48] **Carter, C.B. and Norton, M.G.**, 2007. Ceramic Materials: Science and Engineering, Springer, New York.
- [49] **Park, J.**, 2008. Bioceramics: Properties, Characterizations, and Applications, Springer, New York.
- [50] **Çiftçioglu, R.**, 2000. The Preparation and Characterization of Hydroxyapatite Bioceramic Implant Material, *Master Thesis*, İzmir Institute of Technology, İzmir.
- [51] **Keskin, A.O.**, 2000. Hidroksiapatit Seramiklerinin Mekanik Özelliklerinin Zirkonya İlavesi İle Geliştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [52] **Auger, M.A., Savoini, B., Muñoz, A., Leguey, T., Monge, M.A., Pareja, R. and Victoria, J.**, 2009, Mechanical characteristics of porous hydroxyapatite/oxide composites produced by post-sintering hot isostatic pressing, *Ceram. Int.*, **35**, 2373-2380.
- [53] **Antonakos, A., Liarokapis, E. and Leventouri, T.**, 2007, Micro-Raman and FTIR studies of syntetic and natural apatites, *Biomaterials*, **28**, 3043-3054.
- [54] **Zhang, Y., Lu, J., Wang, J., Yang, S. and Chen, Y.**, 2009, Synthesis of nanorod and need-like hydroxyapatite crystal and role of pH adjustment, *J. Cryst. Growth*, **311**, 4740-4746.
- [55] **Bianco, A., Cacciotti, I., Lombardi, M. and Montanaro, L.**, 2009, Si-substituted hydroxyapatite nanopowders: Synthesis, thermal stability and sinterability, *Mater. Res. Bull.*, **44**, 345-354.
- [56] **Padilla, S., Román, J., Sánchez-Salcedo, S. and Vallet-Regí, M.**, 2006, Hydroxyapatite/SiO₂-CaO-P₂O₅ glass materials: In vitro bioactivity and biocompatibility, *Acta Biomater.*, **2**, 331-342.
- [57] **Palard, M., Champion, E. and Foucaud, S.**, 2008, Synthesis of silicated hydroxyapatite Ca₁₀(PO₄)_{6-x}(SiO₄)_x(OH)_{2-x}, *J. Solid State Chem.*, **181**, 1950-1960.

- [58] **Xia, Z., Liao, L. and Zhao, S.,** 2009, Synthesis of mesoporous hydroxyapatite using a modified hard-templating route, *Mater. Res. Bull.*, **44**, 1626-1629.
- [59] **Korkusuz, F. ve Korkusuz, P.,** 1997, Kalsiyum hidroksiapatit seramiklerin ortopedide kullanımı, *Acta Ortop. Traumatol Turc.*, **31**, 63-67.
- [60] **Pasinli, A.,** 2004. Hidroksiapatit biyoseramiklerin biyomedikal uygulamaları, *Doktora Tezi*, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa.
- [61] **Simon, V., Lazăr, D., Turcu, L.V.F., Mocuta, H., Magyari, K., Prinz, M., Neumann, M. and Simon, S.,** 2009, Atomic environment in sol-gel derived nanocrystalline hydroxyapatite, *Mat. Sci. Eng. B*, **165**, 247-251.
- [62] **Shi, D. (Editor),** 2006. Introduction to Biomaterials, Tsinghua University Press and World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, Beijing.
- [63] **Guo, H., Khor, K.A., Boey, Y.C. and Miao, X.,** 2003, Laminated and functionally graded hydroxyapatite/yttria stabilized tetragonal zirconia composites fabricated by spark plasma sintering, *Biomaterials*, **24**, 667-675.
- [64] **Hench, L.L.,** 1998, Bioceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 1705-1728.
- [65] **Oktar, F.N.,** 2007, Microstructure and mechanical properties of sintered enamel hydroxyapatite, *Ceram. Int.*, **33**, 1309-1314.
- [66] **Erkmen, E.Z.,** 1999, The effect of heat treatment on the morphology of D-Gun sprayed hydroxyapatite coatings, *J. Biomed. Mater. Res. A*, **48**, 861-868.
- [67] **Liu, D.M., Troczynski, T. and Tseng, W.J.,** 2001, Water based sol-gel synthesis of hydroxyapatite: process development, *Biomaterials*, **22**, 1721-1730.
- [68] **Pramanik, S., Agarwal, A.K., Rai, K.N. and Garg, A.,** 2007, Development of high strength hydroxyapatite by solid-state-sintering process, *Ceram. Int.*, **33**, 419-426.
- [69] **Mahabole, M.P., Aiyer, R.C., Ramakrishna, C.V., Sreedhar, B. and Khairnar, R.S.,** 2005, Synthesis, characterization and gas sensing property of hydroxyapatite ceramic, *Bull. Mater. Sci.*, **28**, 535-545.
- [70] **Sung, Y.M., Lee, J.C. and Yang, J.W.,** 2004, Crystallization and sintering characteristics of chemically precipitated hydroxyapatite nanopowder, *J. Cryst. Growth*, **262**, 467-472.
- [71] **Padmanabhan, S.K., Balakrishnan, A., Chu, M.C., Lee, Y.J., Kim, T.N. and Cho, S.J.,** 2009, Sol-gel synthesis and characterization of hydroxyapatite nanorods, *Particuology*, **7**, 466-470.
- [72] **Klein, L.C.,** 1988. Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes, Noyes Publications, New Jersey.
- [73] **Akıncı, V.H.,** 1995. Nadir element katkılı seramik malzemenin sol-jel daldırma yöntemiyle cam üzerine kaplanması incelenmesi, *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [74] **Çelebican, Ö.,** 2009. Sol-jel yöntemiyle biyoaktif cam malzemelerin üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [75] **Kaya, T.,** 2006. Sol-jel yöntemi ile $ZrO_2-Al_2O_3$ seramik kompozit oksit üretimi, karakterizasyonu ve ZrO_2 'nin parametrik etkilerinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [76] **Akyüz, H.,** 2008. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan seramik ince filmlerin dielektrik özellikleri, *Yüksek Lisans Tezi*, Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa.

- [77] **İzci, E.**, 2001. Gördes yöresi doğalklinoptilolit in doğal ve iyon değiştirmiş formlarının dielektrik özelliklerinin incelenmesi, *Doktora Tezi*, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [78] **Kittel, C.**, 1996. Katıhal Fiziğine Giriş, Çev: B. Karaoğlu, BilgiTek Yayıncılık, İstanbul.
- [79] **Bengisu, M.**, 2006. Seramik Bilimi ve Mühendisliği, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara.
- [80] **Özşin, S.**, 1988. Dielektrik Sistemlerin Alternatif Alanlardaki Davranışları, *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [81] **Benenson, W., Harris, J.W., Stocker, H. and Lutz, H. (Editors)**, 2002. Handbook of Physics, Springer-Verlag, New York.
- [82] **Kao, K.C.**, 2004. Dielectric Phenomena in Solids, Elsevier Academic Pres, New York.
- [83] **Yüceyurt Çelik, ř.**, 2006. DC Elektrik Alan Altında Katı Kil Numunelerinin Dielektrik Özelliklerinin Empedans Analizörü ile Ölçümü, *Yüksek Lisans Tezi*, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [84] **Walker, J.S.**, 2010. Physics, Pearson Addison-Wesley, San Francisco.
- [85] **Daniel, V.V.**, 1967. Dielectric Relaxation, Academic Press, London.
- [86] **Jonscher, A.K.**, 2000, Relaxation in low-loss dielectrics, *J. Mol. Liq.* **86**, 259-268.
- [87] **Altıntaş, E.**, 1998. Pyroelektrik İnce Filmlerde Pyroelektrik Sabit ve Dielektrik Katsayısı Ölçümü, *Yüksek Lisans Tezi*, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [88] **Frohlich, H.**, 1949. Theory of dielectrics: Dielectric constant and dielectric loss, Oxford University Press, London.
- [89] **Mott, N.F. and Davis, E.A.**, 1978. Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, Oxford University Press, London.
- [90] **Farea, A.M.M., Kumar, S., Batoo, K.M., Yousef, A. Lee, C.G. and Alimuiddin**, 2008, Structure and electrical properties of $\text{Co}_{0.5}\text{Cd}_x\text{Fe}_{2.5-x}\text{O}_4$ ferrites, *J. Alloy. Compd.*, **464**, 361-369.
- [91] **Yakuphanoglu, F., Zaitsev, D.D., Trusov, L.A. and Kazin, P.E.**, 2007, Electrical conductivity and electrical modulus properties of $13\text{SrO}-5.5\text{Fe}_2\text{O}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3-8\text{B}_2\text{O}_3$ magnetic glass ceramic, *J. Magn. Magn. Mater.*, **312**, 43-47.
- [92] **Bostancı, H.**, 2006. Amorf InTe Yarıiletken Malzemesinin Fiziksel Özelliklerinin Araştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [93] **Hammami, H., Bouchhima, M. and Kallel, A.**, 2010, Direct and alternating current conduction mechanisms in unidirectional PZT fibres/epoxy resin composites, *J. Non-Cryst. Solids*, **356**, 680-683.
- [94] **Yurdakul, H., Seyhan, A.T., Turan, S., Tanoğlu, M., Bauhofer, W. and Schulte, K.**, 2010, Electric field effects on CNTs/vinyl ester suspensions and the resulting electrical and thermal composite properties, *Compos. Sci. Technol.*, **70**, 2102-2110.
- [95] **Elliott, S.R.**, 1987, A.C. conduction in amorphous chalcogenide and pnictide semiconductors, *Adv. Phys.*, **36**, 135-217.
- [96] **Suzhu, Y., Hing, P. and Hu, X.**, 2000, Dielectric properties of polystyrene-aluminum-nitride composites, *J. Appl. Phys.*, **88**, 398-404.

- [97] **Kim, I.S. and Kumta, P.N.**, 2004, Sol-gel synthesis and characterization of nanostructured hydroxyapatite powder, *Mat. Sci. Eng. B-Solid*, **111**, 232-236.
- [98] **Richerson, D.W.**, 2006. Modern ceramic engineering: properties, processing, and use in design, CRC Press, Boca Raton, Florida.
- [99] **Erdik, E.**, 2005. Organik kimyada spektroskopik yöntemler, Gazi Kitabevi, Ankara.
- [100] **Cullity, B.D.**, 1978. Elements of X-ray diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts.
- [101] **Li, Z.Y., Lam, W.M., Yang, C., Xu, B., Ni, G.X., Abbah, S.A., Cheung, K.M.C., Luk, K.D.K. and Lu, W.W.**, 2007, Chemical composition, crystal size and lattice structural changes after incorporation of strontium into biomimetic apatite, *Biomaterials*, **28**, 1452-1460.
- [102] **International Centre for Diffraction Data (ICDD)**, 2002, JCPDS Dosya Numarası: 09-0432.
- [103] **Pezzadini, S., Solito, R., Morbidelli, L., Lamponi, S., Boanini, E., Bigi, A. and Ziche, M.**, 2005, The effect of hydroxyapatite nanocrystals on microvascular endothelial cell viability and functions, *J. Biomed. Mater. Res. A.*, **76A**, 656-663.
- [104] **Seo, D.S. and Lee, J.K.**, 2008, Dissolution of human teeth-derived hydroxyapatite, *Ann. Biomed. Eng.*, **36**, 132-140.
- [105] **Pattanayak, D.K., Dash, R., Prasad, R.C., Rao, B.T. and Mohan, T.R.**, 2007, Synthesis and sintered properties evaluation of calcium phosphate ceramics, *Mat. Sci. Eng. C.*, **27**, 684-690.
- [106] **Koutsopoulos, S.**, 2002, Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: A review study on the analytical methods, *J. Biomed. Mater. Res.*, **62**, 600-612.
- [107] **Arami, H., Mohajerani, M., Mazloumi, M., Khalifehzadeh, R., Lak, A. and Sadrnezhaad, S.K.**, 2009, Rapid formation of hydroxyapatite nanostrips via microwave irradiation, *J. Alloy. Compd.*, **469**, 391-394.
- [108] **Lim, Y.M., Kim, B.H., Jeon, Y.S., Jeon, K.O. and Hwang, K.S.**, 2005, Calcium phosphate films deposited by electrostatic spray deposition and an evaluation of their bioactivity, *J. Ceram. Process Res.*, **6**, 255-258.
- [109] **Panda, R.N., Hsieh, M.F., Chung, R.J. and Chin, T.S.**, 2003, FTIR, XRD, SEM and solid state NMR investigations of carbonate-containing hydroxyapatite nano-particles synthesized by hydroxide-gel technique, *J. Phys. Chem. Solids*, **64**, 193-199.
- [110] **Bogdanoviciene, I., Beganskiene, A., Tõnsuaadu, K., Glaser, J., Meyer, H.J. and Kareiva, A.**, 2006, Calcium hydroxyapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ceramics prepared by aqueous sol-gel processing, *Mater. Res. Bull.*, **41**, 1754-1762.
- [111] **Kheradmandfard, M. and Fathi, M.H.**, 2010, Preparation and characterization of Mg-doped fluorapatite nanopowders by sol-gel method, *J. Alloy. Compd.*, **504**, 141-145.
- [112] **Li, X., Ito, A., Sogo, Y., Wang, X. and LeGeros, R.Z.**, 2009, Solubility of Mg-containing β -tricalcium phosphate at 25 °C, *Acta. Biomater.*, **5**, 508-517.
- [113] **Posset, U., Löcklin, E., Thull, R. and Kiefer, W.**, 1998, Vibrational spectroscopic study of tetracalcium phosphate in pure polycrystalline form and as a

- constituent of a self-setting bone cement, *J. Biomed. Mater. Res.*, **40**, 640-645.
- [114] **Kumar, A.R. and Kalainathan, S.**, 2010, Sol-gel synthesis of nanostructured hydroxyapatite powder in presence of polyethylene glycol, *Physica B*, **405**, 2799-2802.
 - [115] **Markovic, M., Fowler, B.O. and Tung, M.S.**, 2004, Preparation and comprehensive characterization of a calcium hydroxyapatite reference material, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, **109**, 553-568.
 - [116] **Pekounov, Y., Chakarova, K. and Hadjiivanov, K.**, 2009, Surface acidity of calcium phosphate and calcium hydroxyapatite: FTIR spectroscopic study of low-temperature CO adsorption, *J. Mater. Sci. Eng. C*, **29**, 1178-1181.
 - [117] **Neira, I.S., Kolen'ko, Y.V., Lebedev, O.I., Tendeloo, G.V., Gupta, H.S., Guitián, F., and Yoshimura, M.**, 2009, An effective morphology control of hydroxyapatite crystals via hydrothermal synthesis, *Cryst. Growth Des.*, **9**, 466-474.
 - [118] **Ślósarczyk, A., Paluszkiwicz, C., Gawlicki, M. and Paszkiewicz, Z.**, 1997, The FTIR spectroscopy and QXRD studies of calcium phosphate based materials produced from the powder precursors with different Ca/P ratios, *Ceram. Int.*, **23**, 297-304.
 - [119] **Ribeiro, C.C., Barrias, C.C. and Barbosa, M.A.**, 2006, Preparation and characterisation of calcium-phosphate porous microspheres with a uniform size for biomedical applications, *J. Mater. Sci-Mater. M.*, **17**, 455-463.
 - [120] **Lim, H.N., Kassim, A. and Huang, N.M.**, 2010, Preparation and characterization of calcium phosphate nanorods using reverse microemulsion and hydrothermal processing routes, *Sains Malaysiana*, **39**, 267-273.
 - [121] **Ong, J.L. and Lucas, L.C.**, 1995, Spectroscopic characterization of passivated titanium in a physiologic solution, *J. Mater. Sci-Mater. M.*, **6**, 113-119.
 - [122] **Legrouri, A., Lenzi, J. and Lenzi, M.**, 1994, Preparation and thermal properties of a series mixed calcium-cobalt phosphates, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **41**, 1041-1052.
 - [123] **Kanchana, P. and Sekar, C.**, 2010, Influence of sodium fluoride on the synthesis of hydroxyapatite by gel method, *J. Cryst. Growth*, **312**, 808-816.
 - [124] **Burling, L.D.**, 2006. Novel phosphate glasses for bone regeneration applications, *PhD. Thesis*, The University of Nottingham, Nottingham, U.K.
 - [125] **Kalita, S.J. and Verma, S.**, 2010, Nanocrystalline hydroxyapatite bioceramic using microwave radiation: Synthesis and characterization, *Mater. Sci. Eng. C*, **30**, 295-303.
 - [126] **International Centre for Diffraction Data (ICDD)**, 2002, JCPDS Dosya Numarası: 09-0169.
 - [127] **Yamamuro, T., Hench, L.L. and Wilson, J. (Editors)**, 2000. Handbook of Bioactive Ceramics: Volume II, Calcium Phosphate and Hydroxylapatite Ceramics, CRC Press, Boca Raton.
 - [128] **Stanić, V., Dimitrijević, S., Antić-Stanković, J., Mitrić, M., Jokić, B., Plečaš, I.B. and Raićević, S.**, 2010, Synthesis, characterization and antimicrobial activity of copper and zinc-doped hydroxyapatite nanopowders, *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 6083-6089.

- [129] **Landi, E., Tampieri, A., Celotti, G. and Sprio, S.,** 2000, Densification behaviour and mechanisms of synthetic hydroxyapatites, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20**, 2377-2387.
- [130] **International Centre for Diffraction Data (ICDD),** 2002, JCPDS Dosya Numarası: 73-1182.
- [131] **Choi, D. and Kumta, P.N.,** 2006, An alternative chemical route for the synthesis and thermal stability of chemically enriched hydroxyapatite, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 444-449.
- [132] **Enderle, R., Götz-Neunhoeffler, F., Göbbels, M., Müller, F.A. and Greil, P.,** 2005, Influence of magnesium doping on the phase transformation temperature of β -TCP ceramics examined by Rietveld refinement, *Biomaterials*, **26**, 3379-3384.
- [133] **International Centre for Diffraction Data (ICDD),** 2002, JCPDS Dosya Numarası: 87-1582.
- [134] **International Centre for Diffraction Data (ICDD),** 2002, JCPDS Dosya Numarası: 77-0692.
- [135] **International Centre for Diffraction Data (ICDD),** 2002, JCPDS Dosya Numarası: 13-404.
- [136] **International Centre for Diffraction Data (ICDD),** 2002, JCPDS Dosya Numarası: 70-681.
- [137] **LeGeros, R.Z., Sakae, T., Bautista, C., Retino, M., and LeGeros, J.P.,** 1996, Magnesium and carbonate in enamel and synthetic apatites, *Adv. Dent. Res.*, **10**, 225-231.
- [138] **Fadeev, I.V., Shvorneva, L.I., Barinov, S.M. and Orlovskii, V.P.,** 2003, Synthesis and structure of magnesium-substituted hydroxyapatite, *Inorg. Mater+*, **39**, 1102-1105.
- [139] **Bigi, A., Foresti, E., Gandolfi, M., Gazzano, M. and Roveri, N.,** 1995, Inhibiting effect of zinc on hydroxylapatite crystallization, *J. Inorg. Biochem.*, **58**, 49-58.
- [140] **International Centre for Diffraction Data (ICDD),** 2002, JCPDS Dosya Numarası: 76-0518.
- [141] **International Centre for Diffraction Data (ICDD),** 2002, JCPDS Dosya Numarası: 35-0495.
- [142] **Ren, F., Xin, R., Ge., X. and Leng, Y.,** 2009, Characterization and structural analysis of zinc-substituted hydroxyapatites, *Acta Biomater.*, **5**, 3141-3149.
- [143] **Miyaji, F., Kono, Y. and Suyama, Y.,** 2005, Formation and structure of zinc-substituted calcium hydroxyapatite, *Mater. Res. Bull.*, **40**, 209-220.
- [144] **Boanini, E., Gazzano, M. and Bigi, A.,** 2010, Ionic substitutions in calcium phosphates synthesized at low temperature, *Acta Biomater.*, **6**, 1882-1894.
- [145] **International Centre for Diffraction Data (ICDD),** 2002, JCPDS Dosya Numarası: 72-1161.
- [146] **International Centre for Diffraction Data (ICDD),** 2002, JCPDS Dosya Numarası: 45-1483.
- [147] **International Centre for Diffraction Data (ICDD),** 2002, JCPDS Dosya Numarası: 82-0902.
- [148] **International Centre for Diffraction Data (ICDD),** 2002, JCPDS Dosya Numarası: 74-1105.

- [149] **Fathi, M.H., Hanifi, A. and Mortazavi, V.**, 2008, Preparation and bioactivity evaluation of bone-like hydroxyapatite nanopowder, *J. Mater. Process. Technol.*, **202**, 536-542.
- [150] **Hanifi, A. and Fathi, M.H.**, 2008, Bioresorbability evaluation of hydroxyapatite nanopowders in a stimulated body fluid medium, *Iranian Journal of Pharmaceutical Sciences*, **4**, 141-148.
- [151] **Williams, D.**, 2008, The relationship between biomaterials and nanotechnology, *Biomaterials*, **29**, 1737-1738.
- [152] **Balamurugan, A., Michel, J., Fauré, J., Benhayoune, H., Wortham, L., Sockalingum, G., Banchet, V., Bouthors, S., Laurent-Maquin, D. and Balossier, G.**, 2006, Synthesis and structural analysis of sol-gel derived stoichiometric monophasic hydroxyapatite, *Ceram-Silikaty*, **50**, 27-31.
- [153] **Davis, T.T., Vatave, A., Patla, J., Bernbeck, J., Delamarter, B.R. and Bae, H.W.**, 2010, Pedicle Screw Electrical Resistance: Hydroxyapatite Coated versus Non-Coated, *American Association of Neurological Surgeons*, Orlando, Florida, USA, February 17-20.
- [154] **Silva, C.C., Rocha, H.H.B., Freire, F.N.A., Santos, M.R.P., Saboia, K.D.A., Góes, J.C. and Sombra, A.S.B.**, 2006, Hydroxyapatite screen-printed thick films: optical and electrical properties, *Mater. Chem. Phys.*, **92**, 260-268.
- [155] **Fanovich, M.A., Castro, M.S. and Porto López, J.M.**, 1999, Analysis of the microstructural evolution in hydroxyapatite ceramics by electrical characterisation, *Ceram. Int.*, **25**, 517-522.
- [156] **Silva, C.C., Valente, M.A., Graça, M.P.F. and Sombra, A.S.B.**, 2005, The modulus formalism used in dielectric analysis of hydroxyapatite and calcium phosphate with titanium formed by dry ball milling, *J. Non-Cryst. Solids*, **351**, 2945-2950.
- [157] **Yakuphanoglu, F., Evin, E. and Okutan, M.**, 2006, The dielectrical and alternating current conductivity properties of 40Cu+20Co+40Y₂O₃ ceramics, *Physica B*, **382**, 285-289.
- [158] **Okutan, M., Basaran, E., Bakan, H.I. and Yakuphanoglu, F.**, 2005, AC conductivity and dielectric properties of Co-doped TiO₂, *Physica B*, **364**, 300-305.
- [159] **Biswas, M.**, 2010, Debye-type relaxation in yttria stabilized zirconia, *J. Alloy. Compd.*, **491**, 30-35.
- [160] **Psarras, G.C.**, 2006, Hopping conductivity in polymer matrix-metal particles composites, *Compos. Part A-Appl. S.*, **37**, 1545-1553.
- [161] **Landi, E., Logroscino, G., Proietti, L., Tampieri, A., Sandri, M. and Sprio, S.**, 2008, Biomimetic Mg-substituted hydroxyapatite: from synthesis to in vivo behaviour, *J Mater Sci: Mater Med*, **19**, 239-247.
- [162] **Bahrololoom, M.E., Javidi, M., Javadpour, S. and Ma, J.**, 2009, Characterisation of natural hydroxyapatite extracted from bovine cortical bone ash, *J. Ceram. Process. Res.*, **10**, 129-138.
- [163] **Jevtić, M., Mitrić, M., Škapin, S., Jančar, B., Ignjatović, N. and Uskoković, D.**, 2008, Crystal structure of hydroxyapatite nanorods synthesized by sonochemical homogenous precipitation, *Cryst. Growth Des.*, **8**, 2217-2222.
- [164] **Liu, D.M., Yang, Q., Troczynski, T. and Tseng, W.J.**, 2002, Structural evolution of sol-gel derived hydroxyapatite, *Biomaterials*, **23**, 1679-1687.

- [165] **Cai, S., Zhang, W.J., Xu, G.H., Li, J.Y., Wang, D.M. and Jiang, W.,** 2009, Microstructural characteristics and crystallization of CaO-P₂O₅-Na₂O-ZnO glass ceramics prepared by sol-gel method, *J. Non-Cryst. Solids*, **355**, 273-279.
- [166] **Peroos, S., Du Z. and de Leeuw, N.H.,** 2006, A computer modelling study of the uptake, structure and distribution of carbonate defects in hydroxy-apatite, *Biomaterials*, **27**, 2150-2161.
- [167] **Kalita, S.J. Bhardwaj, A. and Bhatt, H.A.,** 2007, Nanocrystalline calcium phosphate ceramics in biomedical engineering, *Mater. Sci. Eng. C*, **27**, 441-449.

ÖZGEÇMİŞ

Ömer Kayğılı, 18.06.1980 tarihinde Elazığ’da doğdu. İlköğrenimini 50. Yıl İzzet Baysal İlköğretim Okulu’nda (Bolu), ortaöğrenimini Atatürk Orta Okulu’nda (Hatay) ve lise öğrenimini Mehmet Akif Ersoy Lisesi’nde (Elazığ) tamamladı. 1998’de kazandığı Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü’nden 2002 yılında mezun oldu. Aynı yıl Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda başlamış olduğu yüksek lisans öğrenimini “Radyasyonun Cam-Seramik Maddelerin Kristalleşme ve Mekanik Özellikleri Üzerine Etkisi “ konulu bir tez sunarak 2005 yılında tamamladı. 2005 yılından itibaren Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü’nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.