

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KOLEMANİTTEN KALSİYUM FOSFAT ÇİMENTOSU ELDESİ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Çağatay MORAL**

Anabilim Dalı : Kimya Mühendisliği

Programı : Kimya Mühendisliği

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Gülhayat NASÜN-SAYGILI

HAZİRAN 2010

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KOLEMANİTTEN KALSİYUM FOSFAT ÇİMENTOSU ELDESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Çağatay MORAL
(506061006)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 14 Temmuz 2010

Tezin Savunulduğu Tarih : 14 Haziran 2010

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Gülhayat NASÜN-SAYGILI (İTÜ)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. A. Nusret BULUTÇU (İTÜ)
Prof. Dr. Mualla ÖNER (YTÜ)

HAZİRAN 2010

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, üç farklı fosfat kaynağı kullanılarak belirlenen zaman ve sıcaklık aralıklarında gerçekleştirilen deneyler ile kolemanit cevherinden kalsiyum fosfat çimentosunu elde edilmesi incelenmiştir.

Bu çalışmanın başından sonuna kadar bana yüksek sabır gösteren, bilgisi ve yol göstermeleriyle her zaman desteğini ve güvenini hissettiğim, tez danışmanından çok daha fazlası olan hocam Prof. Dr. Gülhayat NASÜN SAYGILI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmam süresince, bilgilerini ve laboratuvar imkanlarını benden esirgemeyen Metalurji ve Malzeme Mühendisliği öğretim üyelerinden Prof. Dr. Lütfi ÖVEÇOĞLU ve Prof. Dr. Gültekin GÖLLER'e; tez sürecinde büyük bir sabır ve özveri göstererek analizlerimde yardımcı olan Partikül Malzemeleri Laboratuvarı araştırma görevlisi arkadaşlarım Umut SÖYLER ve Hasan GÖKÇE'ye; ayrıca analizlerim esnasında hiç sıkılmadan benimle ilgilenen arkadaşım Aziz GENÇ'e teşekkürlerimi sunarım.

Araştırma görevlisi olduğum ilk günden bu yana manevi desteklerini benden esirgemeyen, oda arkadaşlarım Dr. Didem OMay ve Kim. Yük. Müh. Andelip AYDIN başta olmak üzere, motivasyonumu yükselten ve bana olan inancını her zaman hissettiğim, benim için çok değerli olan Dr. Nalan ERDÖL AYDIN'a, tüm Temel İşlemler Anabilimdalı Araştırma Görevlilerine, Kimya-Metalurji Fakültesindeki çalışma arkadaşlarıma, hocalarıma ve tüm fakülte çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Beni hayata getiren ve bugünlere gelmemde büyük emeği olan canım annem Suzan MORAL'a, babam İsmail MORAL'a, hayatımda çok önemli yeri olan ve örnek aldığım ağabeyim Kerem MORAL'a ve sevgili eşi Nilüfer MORAL'a, içimi ısıtan biricik yeğenim İrem MORAL'a bana olan desteklerinden ötürü sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs 2010

Çağatay MORAL
Petrol ve Doğal Gaz Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER	v
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
2. BOR	3
2.1 Borun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	3
2.2 Borun Canlı Sağlığı Üzerine Etkileri	5
2.3 Bor Mineralleri	8
2.3.1 Tinkal	9
2.3.2 Kernit (Razorit)	9
2.3.3 Pandemit	10
2.3.4 Üleksit	10
2.3.5 Probertit	10
2.3.6 Hidroborasit	10
2.3.7 Kolemanit	11
2.4 Bor Mineralleri ve Ürünlerinin Kullanım Alanları	12
2.4.1 Cam sanayi	13
2.4.1.1 Cam elyafı	13
2.4.1.2 Optik cam elyafı	14
2.4.1.3 Borosilikat camlar	14
2.4.2 Seramik sanayi	14
2.4.3 Temizleme ve beyazlatma sanayi	15
2.4.4 Yanmayı önleyici (geciktirici) maddeler	15
2.4.5 İlaç ve kimya sanayi	16
2.4.6 Tarım	16
2.4.7 Metalurji	17
2.4.8 Yakıt ve enerji depolama	17
2.4.9 Otomobil hava yastıklarında, antifiriz	18
2.4.10 Nükleer uygulamalar	19
2.4.11 Uzay ve havacılık	19
2.4.12 Diğer kullanım alanları	19
2.5 Dünyada ve Türkiye’de Bor Rezervleri	20
3. BİYOMALZEMELER	23
3.1 Polimerler	24
3.2 Metaller	25
3.3 Seramikler	25
3.3.1 Biyoinert seramikler	25

3.3.2 Biyoaktif seramikler	26
3.3.3 Biyoresorbable seramikler	26
3.4 Kompozitler	26
3.5 Doğal Malzemeler	27
4. HİDROKSİAPATİT (HA).....	29
4.1 HA Tozlarının Hazırlanması	30
4.2 Yoğun HA	31
4.3 Poröz HA	31
4.4 HA Kompozitleri	32
4.5 Plazma Spreylenmiş HA.....	32
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	33
5.1 Malzeme ve Yöntem.....	33
5.1.1 Kullanılan kimyasallar ve kolemanit.....	33
5.1.2 Kullanılan araç ve gereçler.....	34
5.1.3 Kullanılan çözeltiler	35
5.1.4 Analiz yöntemleri	36
5.1.4.1 Bor tayini	36
5.1.4.2 pH ölçümü	36
5.1.4.3 FT-IR spektrofotometresi analizi	37
5.1.4.4 X-ışınları kırınımı (XRD) analizi	37
5.1.4.5 X-ışınları floresans (XRF) analizi	37
5.1.4.6 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi	37
5.1.4.7 Partikül boyutu analizi	37
5.2 DeneySEL Yöntem	37
5.2.1 K ₂ HPO ₄ çözeltisiyle yapılan deneySEL çalışma	38
5.2.2 (NH ₄) ₂ HPO ₄ çözeltisiyle yapılan deneySEL çalışma	38
5.2.3 H ₃ PO ₄ çözeltisiyle yapılan deneySEL çalışma	39
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	41
6.1 K ₂ HPO ₄ İle Yapılan Deneyler	41
6.1.1 K ₂ HPO ₄ ile yapılan deneylerin FTIR analizi	41
6.1.1.1 1 saatlik deneylerin FTIR analizi	41
6.1.1.2 3 saatlik deneylerin FTIR analizi	42
6.1.1.3 6 saatlik deneylerin FTIR analizi	43
6.1.1.4 12 saatlik deneylerin FTIR analizi	44
6.1.1.5 24 saatlik deneylerin FTIR analizi	44
6.1.2 K ₂ HPO ₄ ile yapılan deneylerin XRD analizi	47
6.1.3 K ₂ HPO ₄ ile yapılan deneylerin pH değişimi, kütle kaybı, B ₂ O ₃ ve XRF analizleri	51
6.1.4 K ₂ HPO ₄ ile yapılan deneylerin SEM analizi	54
6.1.5 K ₂ HPO ₄ ile yapılan deneylerin partikül boyutu analizi	55
6.2 (NH ₄) ₂ HPO ₄ İle Yapılan Deneyler	56
6.2.1 (NH ₄) ₂ HPO ₄ ile yapılan deneylerin FTIR analizi	56
6.2.1.1 1 saatlik deneylerin FTIR analizi	56
6.2.1.2 3 saatlik deneylerin FTIR analizi	57
6.2.1.3 6 saatlik deneylerin FTIR analizi	58
6.2.1.4 12 saatlik deneylerin FTIR analizi	59
6.2.2 (NH ₄) ₂ HPO ₄ ile yapılan deneylerin XRD analizi.....	60
6.2.3 (NH ₄) ₂ HPO ₄ ile yapılan deneylerin pH değişimi, kütle kaybı ve B ₂ O ₃ analizleri	62
6.2.4 (NH ₄) ₂ HPO ₄ ile yapılan deneylerin SEM analizi	64

6.2.5 (NH ₄) ₂ HPO ₄ ile yapılan deneylerin partikül boyutu analizi	65
6.3 H ₃ PO ₄ İle Yapılan Deneyler	66
6.3.1 H ₃ PO ₄ ile yapılan deneylerin FTIR analizi	66
6.3.1.1 1 saatlik deneylerin FTIR analizi	67
6.3.1.2 3 saatlik deneylerin FTIR analizi	68
6.3.1.3 6 saatlik deneylerin FTIR analizi	69
6.3.1.4 12 saatlik deneylerin FTIR analizi	70
6.3.2 H ₃ PO ₄ ile yapılan deneylerin XRD analizi	71
6.3.3 H ₃ PO ₄ ile yapılan deneylerin pH değişimi, kütle kaybı ve B ₂ O ₃ analizleri	72
7. VARGILAR VE ÖNERİLER	75
KAYNAKLAR	77
ÖZGEÇMİŞ	83

KISALTMALAR

ağ.	: Ağırlıkça
FTIR	: Fourier transform infra red
h	: Saat
HA	: Hidroksiapatit
t	: Zaman
SEM	: Taramalı electron mikroskobu
TCP	: Trikalsiyum fosfat
XRD	: X-ışınları kırınımı
XRF	: X-ışını floresans

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 : Borun fiziksel özellikleri.....	4
Çizelge 2.2 : Borun kimyasal özellikleri.....	5
Çizelge 2.3 : Ticari öneme sahip bor mineralleri	9
Çizelge 2.4 : Dünya bor rezervleri (Bin Ton B ₂ O ₃).....	21
Çizelge 3.1 : İnsan vücudunda kullanılan malzemeler.....	24
Çizelge 3.2 : İnsan vücudunda kullanılan doğal malzemeler	27
Çizelge 4.1 : HA'nın fiziksel özellikleri.....	30
Çizelge 5.1 : Kullanılan kimyasallar ve özellikleri.....	33
Çizelge 5.2 : Kullanılan kolemanit cevherinin özellikleri	34
Çizelge 6.1 : XRF analizleri	54
Çizelge 6.2 : Farklı ısıtıl işlem sıcaklıklarına maruz kalan numunelerin partikül boyutu analizi (µm).	55
Çizelge 6.3 : Farklı ısıtıl işlem sıcaklıklarına maruz kalan numunelerin partikül boyutu analizi (µm).	66

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 6.1 : 1 saatlik deneylerin FTIR analizleri	42
Şekil 6.2 : 3 saatlik deneylerin FTIR analizleri	43
Şekil 6.3 : 6 saatlik deneylerin FTIR analizleri	43
Şekil 6.4 : 12 saatlik deneylerin FTIR analizleri	44
Şekil 6.5 : 24 saatlik deneylerin FTIR analizleri	45
Şekil 6.6 : 37°C’de yapılan deneylerin FTIR analizleri.....	46
Şekil 6.7 : 75°C’de yapılan deneylerin FTIR analizleri.....	47
Şekil 6.8 : 1 saatlik deney sonuçlarının kıyaslanması	48
Şekil 6.9 : 3 saatlik deney sonuçlarının kıyaslanması	49
Şekil 6.10 : 6 saat, 37°C’de yapılan deneyin XRD analizi.	49
Şekil 6.11 : 12 saatlik deneylerin XRD analizi.....	50
Şekil 6.12 : 700°C ısıtılma işlemi uygulanan ürünlerin XRD analizleri.....	50
Şekil 6.13 : Farklı sıcaklıklarda ısıtılma işlemi uygulanan ürünlerin XRD analizi	51
Şekil 6.14 : Zamana göre pH değişimi.	52
Şekil 6.15 : Zamana göre kütle kaybı değişimi	53
Şekil 6.16 : Zaman ve sıcaklığa bağlı B ₂ O ₃ ’ün çözünme yüzdesi.....	53
Şekil 6.17 : 6 saat 37°C reaksiyon koşulunda ve 700°C ısıtılma işlemi maruz kalan numunelerin SEM görüntüleri.	54
Şekil 6.18 : 6 saat 75°C reaksiyon koşulunda ve 700°C ısıtılma işlemi maruz kalan numunelerin SEM görüntüleri.	54
Şekil 6.19 : 24 saat 37°C reaksiyon koşulunda ve 700°C ısıtılma işlemi maruz kalan numunelerin SEM görüntüleri.	55
Şekil 6.20 : 1 saatlik deneylerin FTIR analizleri	57
Şekil 6.21 : 3 saatlik deneylerin FTIR analizleri	58
Şekil 6.22 : 6 saatlik deneylerin FTIR analizleri	59
Şekil 6.23 : 12 saatlik deneylerin FTIR analizleri	60
Şekil 6.24 : 12 saatlik deneylerin ısıtılma işlemi öncesi XRD analizleri.....	61
Şekil 6.25 : 37°C ve 12 saatlik deneyin 400°C ısıtılma işlemi sonrası XRD analizleri.....	62
Şekil 6.26 : Zamana göre pH değişimi	63
Şekil 6.27 : Zamana göre kütle kaybı	63
Şekil 6.28 : Zaman ve sıcaklığa bağlı B ₂ O ₃ ’ün çözünme yüzdesi.....	64
Şekil 6.29 : 12 saat 37°C reaksiyon koşulunda ve 700°C ısıtılma işlemi maruz kalan numunelerin SEM görüntüleri.	64
Şekil 6.30 : 12 saat 75°C reaksiyon koşulunda ve 700°C ısıtılma işlemi maruz kalan numunelerin SEM görüntüleri.	65
Şekil 6.31 : 12 saat 75°C reaksiyon koşulunda ve 700°C ısıtılma işlemi maruz kalmayan numunelerin SEM görüntüleri.	65
Şekil 6.32 : 1 saatlik deneylerin FTIR analizleri	67
Şekil 6.33 : 3 saatlik deneylerin FTIR analizleri	68
Şekil 6.34 : 6 saatlik deneylerin FTIR analizleri	69
Şekil 6.35 : 12 saatlik deneylerin FTIR analizleri	70
Şekil 6.36 : 12 saat ve 75°C’de yapılan deneyin XRD analizi.	71

Şekil 6.37 : 12 saat ve 75°C’de yapılan deneyin XRD analizi.	72
Şekil 6.38 : Zamana ve sıcaklığa bağlı pH değişimi.....	73
Şekil 6.39 : Zamana ve sıcaklığa bağlı ağırlıkça yüzde kütle kaybı analizi.	73
Şekil 6.40 : Zamana ve sıcaklığa bağlı B ₂ O ₃ ’ün çözünme yüzdesi.	74

KOLEMANİTTEN KALSİYUM FOSFAT ÇİMENTOSU ELDESİ

ÖZET

Bu çalışmada Kütahya Emet-Espey sahasından alınan kolemanit cevherinin üç farklı fosfat kaynağı ile farklı sıcaklık ve zaman aralıklarında reaksiyona sokularak kalsiyum fosfat çimentosu eldesi amaçlanmıştır. Kalsiyumca zengin olan kolemanit cevherinin 37°C ve 75°C sıcaklıklarda 1, 3, 6 ve 12 saat süren deneylerin sonucunda çözeltide bulunan fosfat iyonlarının yapıya bağlandığı; ve sonrasında 400°C ve 700°C sıcaklıkta üç saat süren ısıtma işlemler sonucunda ise yapıya geçen fosfat iyonlarının kalsiyum ile bağ yaparak apatit formunu oluşturduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen numunelerin karakterizasyonu FTIR, XRD, SEM ve yapısındaki B_2O_3 'ün çözünme analizleri analitik olarak yapılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda, kolemanitin bazik bir fosfat kaynağı ile reaksiyonu ve elde edilen ürünün ısıtma işlemine tabi tutulmasıyla apatit yapının elde edilebileceği gözlemlenmiştir.

PRODUCTION OF CALCIUM PHOSPHATE CEMENT USING COLEMANITE

SUMMARY

The objective of this study is to produce calcium phosphate cement using colemanite mineral which was provided from Kütahya Emet-Espey. In this study, colemanite was treated using three different phosphate sources in various temperatures (37°C and 75°C) and time (1, 3, 6 and 12 hours) intervals. The analyses showed that the phosphate ions bonded with calcium ions that exist in the colemanite structure. After the thermal treatment of the produced samples at both 400°C and 700°C temperatures for three hours, the apatite form was obtained. FTIR, XRD, SEM and particle size analyses were used to characterize the samples. The dissolution of B₂O₃ from colemanite was also analysed analytically. The study showed that the apatite structure can be obtained from colemanite using a basic phosphate source and then the thermal treatment of the produced sample.

1. GİRİŞ

Tabiatta serbest olarak bulunmayan borun atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81 ve ergirme noktası 2190 °C olup peryodik cetvelde üçüncü grubun başında yer almaktadır. Bor kristal iken siyah renkli, gevrek, sert ve katı haldedir. Amorf durumda ise toz halde, siyah ve kahverengidir (Güyağüler, 2001). Çeşitli miktarlarda bor oksit (B_2O_3) içeren minerallere de bor mineralleri denilmektedir (Altun, 2003).

Bor ürünleri Eski Mısır ve Roma dönemlerinden beri tekstilden temizleme ürünlerine, yangın söndürücülerden tarıma kadar geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bu bileşenler bor minerallerinden özellikle kolemanit, üleksit ve tinkal minerallerinden elde edilmektedir (Tunç ve diğ., 2007).

Kalsiyum fosfat çimentoları kolay şekil alabilmeleri, zedelenen dokuya kolay enjekte edilebilmeleri ve kullanıldığı bölgede yapıya adapte olabilme özellikleri ile diğer biyomalzeme türleri karşısında kendisine avantaj sağlamaktadır. Bunların yanı sıra kalsiyum fosfat çimentoları kemik dokuya uygun ve osteokondüktiftir. Düşük mekanik dayanım özelliği ise fazla yüke maruz kalan bölgelerde kullanımını engellemektedir (del Real ve diğ., 2002).

Sert doku zedelenmelerinin tedavileri hem hastalar hem de cerrahlar için problem oluşturmaktadır. Bir kalsiyum fosfat çimentosu olan hidroksiapatitin kemik ve diş mineral yapısına olan benzerliği, son yıllarda ortopedik ve plastik cerrahi operasyonlarında daha fazla kullanılmasına yol açmıştır (Liu ve diğ., 2001). Hidroksiapatitin molar kalsiyum ve fosfat oranlarının 1.5 ile 2 arasında değişmesi, onun dental operasyonlarda en iyi biyoseramik kaplama malzemesi olmasını sağlar (Kweh ve diğ., 1999).

Yapılan literatür araştırmaları sonucunda kimyasal formülü $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ olan hidroksiapatiti üretmek için çoğunlukla borosilikat camların kullanıldığı tespit edilmiştir. Genelde NaO_2 - CaO - P_2O_5 - SiO_2 yapısında bulunan 45S5 olarak adlandırılan borosilikat cam farklı bileşen oranlarında hazırlanabilmektedir (Han ve Day, 2007).

Borosilikat camların düşük kimyasal dayanıklılıklarından dolayı hidroksiapatit formuna kolay geçmeleri biyomedikal çalışmalarda alternatif yaratmaktadır (Li ve diğ., 2007).

Kalsiyum fosfat çimentosu üretiminde mineral bazlı hammaddelerin kullanımı da söz konusudur. $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kimyasal formülüne sahip olan brushite minerali yapay vücut sıvıları içerisinde kısmi olarak çözünme özelliğine sahiptir. Bu özelliğinden ötürü doku ve implant arayüzeylerinde kalsiyum ve fosfat iyonları transferi gerçekleşmekte ve vücut sıcaklığında ortamda hidroksiapatit oluşumu gözlemlenebilmektedir (Kumar ve diğ., 1999).

Bir diğer asidik kalsiyum fosfat minerali olan monetit ise ortam pH'sının 6-7'den yüksek olduğu durumlarda termodinamik olarak kararsızdır ve daha kararlı kalsiyum fosfat yapılarına geçiş yapmaktadır. Bu özelliğinden ötürü monetit vücut ortamında (pH= 7) hidroksiapatite dönüşmektedir (Prado da Silva ve diğ., 2001).

Yapılan bu çalışmada, kalsiyum içeriği yüksek bir bor minerali olan kolemanitten yola çıkılarak hidrotermal metodla kalsiyum fosfat çimentosu eldesi amaçlanmıştır. Bu amaca yönelik olarak, farklı fosfat kaynakları kullanarak çeşitli sıcaklık-zaman aralıklarında deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen ürünlerin yapı karakterizasyonu sonucunda, bazik karakterli fosfat kaynakları kullanarak kolemanitten hidroksiapatit (HA) üretiminin gerçekleştirilebileceği gözlemlenmiştir.

2. BOR

Doğada yaygın olarak bulunan ve periyodik çizelgede IIIA grubunun ilk ve en hafif üyesi olan bor metalik ve ametalik özellik gösterir. Atom numarası 5 olan borun temel hal elektron konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^1$ ve ilk üç iyonlaşma enerjisi 800.6, 2427.1 3659.7 kJ/kmol'dur. Bu özellikleriyle bor, IIIA grubunun diğer elementlerinin iyonlaşma enerjilerinden daha büyük iyonlaşma enerjisine sahiptir (Greenwood, 1975; Gmelin, 1981). Bor, bileşiklerinde +3 değerlikli olup iki kararlı izotopa sahiptir. Bunların kütle numaraları 11 (%80.22) ve 10 (%19.78)'dur (Lewis, 2003).

Yeryüzünde toprak, kayaç ve su yapılarında bulunan bor, en yaygın 51. elementtir. Topraktaki bor konsantrasyonu 10-20 mg/L, deniz suyunda 0.5-9.6 mg/L, tatlı sularda ise 0.001-1.5 mg/L aralığında değişmektedir.

Doğada serbest olarak bulunmayan bor sodyum, kalsiyum, magnezyum ve sodyum kalsiyum borat formunda metal boratlar olarak bulunmaktadır (Temur ve diğ., 2000). Dünyada en çok Türkiye ve Amerika'nın kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesinin yüksek olduğu bölgelerde bulunmaktadır (Ediz ve Özday, 1999).

Günümüzde savunma sanayisinde füze yakıtı olarak, tenis ve golf gibi çeşitli spor dallarında kullanılan ekipmanlarda yapı malzemesi olarak, zararlı bitki ve hayvan öldürücülerinden fiberglas cam ve özel çeliklerin üretimine varan geniş kullanım alanlarının yanı sıra borun nötron emici özelliğinden ötürü nükleer santrallerde borlu bileşikler kaza riskini azaltıcı panzehir olarak değerlendirilmektedir (Heindel ve diğ., 1992; Price ve diğ., 1996; Çalık ve Rossel, 2002).

2.1 Borun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Bor, biri amorf ve altısı kristalin polimorf olmak üzere, çeşitli allotropik formlarda bulunmaktadır. Katı halde kristal yapıya sahip olan ve çok sert olan borun sertlik derecesi Mohs sertlik cetvelinde 11, kübik bor nitrürün ise 14'tür. Bu cetvelde elmasa ait olan sertlik derecesi ise 15 olarak belirtilmektedir (Cantaş, 2007).

Bor topolojisindeki çeşitlilik aynı yapıda bulunan tetrahedral BO_4 ve üçgensel BO_3 gruplarına kısmen bağlıdır. Temel bor minerallerinin yapıları bilinmesine rağmen ince taneli, mikrokristalin türlerin, prisetit, yapıları bilinmemektedir (Wallwork ve diğ., 2002).

Kristal bor, önemli ölçüde hafif olmakla birlikte sert, çizilmeye karşı mukavemetli ve ısıya karşı kararlıdır. Kırmızı ötesi ışığın bazı dalga boylarına karşı saydam olan bor, oda sıcaklığında düşük elektrik iletkenliğine sahip olmasına karşın yüksek sıcaklıklarda iyi bir iletken olduğundan yarı iletken davranışı göstermektedir (Url-1).

Çizelge 2.1 : Borun fiziksel özellikleri (Url-1).

Fiziksel Özellik	Açıklama
Atom numarası	5
Relatif Atom Ağırlığı (g/mol)	10.811
Erime Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	2076 -2300
Süblimleşme Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	2550
Yoğunluk (g/cm^3)	2.34
Sertlik (Mohs)	9.3
Elektronegatifliği	2
Oksidasyon Sayısı	3
İyonlaşma Enerjisi (kJ/mol)	800.6
Atom Yarıçapı (pm)	85
Erime Isısı (kJ/mol)	50.2
Buharlaşma Isısı ((kJ/mol)	480
Kristal Yapısı	Hekzagonal

Kimyasal olarak ametal olan kristal bor, normal sıcaklıklarda su, hava ve hidroklorik/hidroflorik asitler ile soy davranışlar göstermekte, sadece yüksek konsantrasyonlu nitrik asit ile sıcak ortamda borik asite dönüşebilmektedir. Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır.

Mikron büyüklüğündeki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken kristalin bor kolay reaksiyona girmez. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve diğer ürünleri oluşturur. Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlama şeklinde olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur (Kılıç, 2004). Bor elementinin kimyasal özellikleri aşağıdaki çizelgede özetlenmiştir.

Çizelge 2.2 : Borun kimyasal özellikleri

<i>Kimyasal Özellik</i>	<i>Açıklama</i>
İyonlaşma Enerjisi (kJ/mol)	$B \rightarrow B^+$ 798 (8.27 eV)
	$B^+ \rightarrow B^{+2}$ 2426 (25.15 eV)
	$B^{+2} \rightarrow B^{+3}$ 3658 (37.92 eV)
Standart Elektrod Potansiyeli (V)	-0.73
Elektron İlgisi (kJ/mol)	32 (0.332 eV)
Elektronegatiflik	2.04(Pauling)
	2.01(Mulliken)
İyon Çapı (nm)	0.25
Oluşum Entalpisi (kJ/mol)	BF_3 -1136
	BCl_3 -402
	BBr_3 -239
	B_2O_3 -1269

Çizelge 2.1'den anlaşılacağı üzere bor, büyük redüklenme enerjisi, düşük elektron potansiyeli ve kararlı bileşikler ile üstün kimyasal özelliklere sahiptir (Kirk-Othmer, 2007; Absalom, 1980).

2.2 Borun Canlı Sağlığı Üzerine Etkileri

Yeryüzünde çoğu yapıda bulunan bor, bitkilere toprak ve su yoluyla, bitkilerden de insan ve hayvanlara geçmektedir (Rainey ve Nyquist, 1998). Borun bitki gelişimi üzerine etkilerinin incelenmesi 1920'lerin başlarına dayanmaktadır. Bitkilerde bor eksikliği biyokimyasal, fiziksel ve anatomik anomalilikleri artırıcı etkiye bulunur (Bolaños ve diğ., 2004). Esansiyel (primer) bir mikroelement olan bor bileşikler, bitkilerin optimum gelişimleri için önemli rol oynamaktadır (Woods, 1994; Shorrock, 1997).

Birçok bitki fonksiyonuna doğrudan ya da dolaylı olarak etki etmektedir. Yeni oluşan köklerde hücre oluşumuna yardımcı olması, tohum ve çiçek gelişimini desteklemesi, bitki içerisinde şekerin hormon faaliyeti üzerine olan etkisini, fotosentez kapasitesini dolayısıyla havadan emilen CO₂ miktarının arttırımını olumlu yönde etkilemesi borun bitkiler üzerindeki etkilerine örnek olarak gösterilebilir (Niaz ve diğ., 2002; Garret, 1998). Turunçgiller ve bazı tarım ürünleri için tolere edilebilir bor miktarı 2-3 ppm aralığında değişmektedir (Itakura ve diğ., 2005). Baklagiller, pancar ve elma gibi bitkilerin bor gereksinimleri yüksek; pamuk, tütün, marul, şeftali ve kirazın orta; tahıl ve patatesin gereksinimi ise azdır (Yeşilbağ, 2008). Bor madenlerindeki yoğun toz ortamı dışında, bor alımının temel kaynakları içme suları olup, özellikle meyve, sebze ve fındık bor bakımından oldukça zengindir (Murray, 1998).

Yarı ömrü 24 saat olan borik asit sindirim sistemi yoluyla insan vücuduna absorbe edilir ve vücut sıvıları vasıtasıyla dağılıma uğrar. Bunun yanı sıra açık yaralar ve müköz membranlardan da absorpsiyon ile vücuda geçişleri söz konusudur (Ishii ve diğ., 1993; Moseman, 1994). Akut alımlarda borik asidin %50'si ilk 12 saatte, %90'ı ise 96 saatte vücuttan atılabilmektedir. Kronik alımlar sırasında bu vücuttan uzaklaştırma zamanının 3 haftaya kadar uzadığı gözlemlenmiştir (Job 1973; Okudan ve Seçkin 1996).

Diyetle bor alımı sonucunda insan dokularında ve sıvılarında bor birikimi görülmektedir (Naghii and Samman, 1993; Moseman, 1994). Bor böbrekler tarafından vücuttan uzaklaştırılınca kadar böbrek, beyin, karaciğer, testis ve kemik dokularında birikmektedir (Jansen ve diğ., 1984; Heindel ve diğ., 1992; Dieter 1994; Moseman 1994). Bu durumda bor vücutta tüm organlarda düşük konsantrasyonda dağılmış durumdadır ve ortalama konsantrasyonunun 3-20 mg/kg arasında olduğu tahmin edilmektedir (Jansen ve diğ., 1984; Naghii ve Samman 1993). İnsanlar üzerinde yapılan çalışmalarda kan, serum ve idrar gibi vücut sıvılarında bor konsantrasyonu sırasıyla 0.06, 0.02 ve 0.75 ppm olarak belirlenmiştir. Bor düzeyi artrit (kireçlenme) oluşmuş ve sağlıklı kemiklerde farklılık göstermekte olup, artrit oluşmuş kemiklerde 3 ppm sağlıklı kemiklerde ise 56 ppm düzeyindedir (Yeşilbağ, 2008). Dünya Sağlık Örgütü insanın günlük aldığı bor miktarını uzun bir süre 1-3 mg ile sınırlandırmış, 1996 yılında bu miktar 1-13 mg/gün olarak değiştirilmiştir (Şaylı, 2000).

Yapılan alışmalar sonucunda borun insan vucudunda en çok kemik dokusunda biriktiği gözlemlenmiştir (Naghii ve Samman, 1993). Borik asit oral yolla vucuda intikal ettiğinde mide ve barsak sisteminde kolayca emilmektedir. Bu yoldan vucut sıvısına geçiş yaparak beyin, karaciğer ve böbrek dokularına tutunmaktadır.

Toksik etkileri cilt, gastrointstinal (yemek borusu, mide ve oniki parmak barsağı) sistem, santral sinir sistemi, karaciğer ve böbrekte görülmektedir (Okudan ve Seçkin, 1996). Akut yoluyla borik asit zehirlenmelerinde beyin ve karaciğer dokularındaki borik asit derişiminin 2000 ppm değerinde olduğu raporlanmıştır. Borun akut etkisinin gözlemlenebilmesi için 15-30 gr boraks veya 2-5 gr borik asidin doğrudan alınması gerekmektedir (Moseman, 1994).

Borun toksik etkisi yetişkinlerde baş ağrısı, kusma, ishal, heyecan veya depresyon; çocuklarda ise daha çok koma, havale gibi beyin zarı tahribi etkileri şeklinde görülmektedir (Mc Kee ve Wolf, 1963). Ağzı yoluyla borik asit ve boraks alımından ötürü erkek laboratuvar hayvanlarında üreme mekanizmalarında aksaklıklar meydana gelmiştir. Ayrıca sıçan, fare ve tavşanlar üzerinde yapılan çalışmalarda çeşitli gelişim problemleri ve teratojenik (kusurlu oran veya doku oluşmasına sebep olan, fetüste malformasyon yaratan) etkilere sebep olduğu gözlemlenmiştir (Magara ve diğ., 1998). Fakat lkemizde ve dünyada yapılan pek çok araştırmada borun kısırlığa yol açtığına dair bir kanıt henüz bulunamamıştır (şaylı, 2003).

Bor elementinin biyokimyasal mekanizması tam olarak bilinmemekle birlikte, insan ve hayvanlarda biyokimyasal fonksiyonları için iki hipotez ne sürülmektedir. Bunlardan ilki hücre-membran fonksiyonları ile ilgili olup hormon aktivitesi, hücresel sinyallerin iletimi ve cevabın oluşumuyla görevli iyonların kontrolündeki rolünü öngörmektedir. İkinci hipotez ise metabolik düzenleyici birkaç enzim sistemini aktive ettiğini savunmaktadır. Borun insanlar için aktif formu kalsiyum boroglukonat'tır (Yeşilbağ, 2008).

Menopoz dönemindeki kadınlarda diyete bor ilavesinin serum 17β-östradiol ve testosteron derişimlerini yükselttiği, kalsiyum ve magnezyumun üriner atılımını düşürdüğü, ovaryum fonksiyonlarının yok olması ve menopozla birlikte oluşan kemik kaybının azaltılabileceği ileri sürülmüştür. Bunların yanı sıra bor, hidroksil gruplarının artışını sağlayarak steroid hormonlarının sentezini arttırıcı rol oynamaktadır (Nielsen ve diğ., 1987).

Ayrıca borun D vitamini ve kalsiyum olmak üzere vücut minerallerinin düzenlenmesinde rol oynadığı, kemik dokusundaki kalsiyum ve magnezyumun derişiminin azalmasını önleyerek kemik yapısını koruduğu gözlemlenmiştir (Hunt ve diğ., 1997; Hunt, 2002; Devirian ve Volpe, 2003).

Yapılan çalışmalar sonucunda borun karsinojen (kansere neden olan virüs ya da kimyasal madde) etkisi olmadığı tespit edilmiş sadece alınan doza bağı olarak vücut ağırlığında azalma ve bazı patolojik bulgulara yol açtığı kaydedilmiştir (Weir ve Fisher, 1972).

BNCT (Boron Neutron Capture Therapy-Bor Nötron Yakalama Tedavisi) kötü huylu beyin tümörlerinin tedavisinde gelecek vadede bir yöntemdir. BNCT metodunun başarılı olarak uygulanabilmesi için yeterli miktarda bor atomunun sadece beyin tümörü hücrelerine etki etmesi, aynı zamanda da beyin dokusundaki bor derişiminin dokuya zarar vermeyecek seviyede tutulması gerekmektedir. Etkili tedavi için bor konsantrasyonu 20-30 µg bor/g doku aralığında olduğu gözlemlenmiştir (Chen ve diğ., 1997). Ayrıca lipozomları bor atomu taşıyıcısı olarak kullanarak daha etkin tümör hedefleme karakteristikleri elde edilmiştir (Hawthorne ve Shelly, 1997).

2.3 Bor Mineralleri

Dünyada 100'ün üzerinde bor minerali bulunmaktadır. Bunlardan bazıları her yatakta gözlenirken Pandermit gibi bazı mineraller ise ender olarak gözlenirler. Pandermit dünya üzerinde sadece Balıkesir-Susurluk yatağında bulunmaktadır. Bor minerallerinin ticari önemi içerdikleri B₂O₃ konsantrasyonu ile doğru orantılıdır (Roskill, 2006; Garret, 1998). Bor minerallerinin hemen hemen tamamı, cevher hazırlama aşamasından sonra tüketilmektedir. Bazı ham bor cevher türleri, tuvenan olarak çok sınırlı alanlarda ve çok az miktarlarda kullanılmakta, ancak daha sonraki aşamalarda üretime doğrudan girdi olarak alınabilmektedir (Güyağüler, 2001). Çizelge 2.3'te ticari öneme sahip bor mineralleri verilmiştir (Url-1).

Çizelge 2.3 : Ticari öneme sahip bor mineralleri

Mineral	Kimyasal Formülü	%B ₂ O ₃	Bulunduğu Yer
Tinkal	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	36.5	Kırka, Emet, Bigadiç, A.B.D.
Kernit	Na ₂ B ₄ O ₇ ·4H ₂ O	51.0	Kırka, A.B.D., Arjantin
Kolemanit	Ca ₄ B ₆ O ₁₁ ·5H ₂ O	50.8	Emet, Bigadiç, A.B.D.
Pandermit	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ ·7H ₂ O	49.8	Sultançayır, Bigadiç
Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ ·5H ₂ O	49.6	Kestelek, Emet, Bigadiç, Arjantin
Probertit	NaCaB ₅ O ₉ ·5H ₂ O	49.6	Kestelek, Emet, A.B.D.
Hidroborasit	CaMgB ₆ O ₁₁ ·6H ₂ O	50.5	Emet

2.3.1 Tinkal

Doğada renksiz ve saydam olarak bulunan tinkal evaporatik ortamlarda oluşan bir mineraldir. Tuzlu göl sularının evaporasyonu ile oluşur. Sertliği 2-2.5 Mohs, özgül ağırlığı 1.7 g/cm³ ve B₂O₃ içeriği %36.5'dir (Uz, 1994).

Tinkalin konsantre hale getirilmesi sırasında konsantre tinkal ve boraks pentahidrat ünitelerinde her yıl yaklaşık 120,000 ton katı atık ortaya çıkmakta ve bunların depolanması ekonomik ve teknik olarak ciddi sorunlar oluşturmaktadır. 1. ve 2. kil pestili atığı (1. KPA ve 2. KPA) olarak bilinen bu katı atıklar yüksek oranda B₂O₃ (%8-20) içermesinden ötürü ülke ekonomisi açısından bir kayıp olduğu gibi çevre açısından da bir sorun oluşturmaktadır (Özdemir ve Uğurlu, 2007).

2.3.2 Kernit (Razorit)

Doğada renksiz, saydam ve uzunlamasına iğne şeklinde küme kristaller halinde bulunur. Sertliği 3 Mohs, özgül ağırlığı 1.95 g/cm³ ve B₂O₃ içeriği %51'dir. Soğuk suda az çözünmektedir. Sıcak suda ve asitlerde hızlı çözünmektedir (Ural-2). Türkiye'de Kırka yatağında Na-borat kütlelerinin alt kısımlarında dünyada ise A.B.D. ve Arjantin'de bulunmaktadır (Uz, 1994).

2.3.3 Pandemit

Beyaz renkte ve yekpare olarak doğada bulunan pandemit kireçtaşına benzer. Aragonit ile birlikte, sıcak su kaynaklarının meydana getirdiği çökellerde oluşur (Url-2). Türkiye’de Bigadiç ve Sultançayır’ında kil ve jips yataklarının altında nodüler ve bir tona yaklaşan kitleler halinde bulunur. B_2O_3 içeriği %49.8’dir (Uz, 1994).

2.3.4 Üleksit

Doğada karnibahar görüntüsünde masif, lifsi ve sütun şeklinde bulunmaktadır. Saf üleksitin rengi beyazın tonlarıdır (Uz, 1994). Türkiye’de Kırka, Emet ve Bigadiç yataklarında bulunan üleksit genelde kolemanit, hidroborasit ve probertit ile birlikte bulunmaktadır. Dünyada ise Arjantin’de bulunan üleksitin B_2O_3 içeriği %43’dür (Url-2).

2.3.5 Probertit

Doğada kirli beyaz, açık sarımsı renklerde bulunan probertit, ışınal ve lifsi kristal yapıya sahiptir (Uz, 1994). B_2O_3 içeriği %49.6 olan probertit Türkiye’de Kestelek yataklarında ikincil mineral Emet’te tekdüze tabakalı birincil olarak ve Doğanlar, İğdeköy bölgesinde ise kalın tabakalı olarak oluşmuştur. Dünyada ise A.B.D.’de bulunmaktadır (Url-2).

2.3.6 Hidroborasit

Bir merkezden ışınal ve iğne şeklindeki kristallerin rastgele yönelmiş ve birbirini kesen kümeler halinde bulunur. Lifsi yapıda bulunan hidroborasitin B_2O_3 içeriği %50.5’dir (Url-2).

İğne şeklindeki kristalleri koni biçiminde topluluklar oluşturan hidroborasit, içerisindeki safsızlıklara bağlı olarak sarı ve kırmızımsı (arsenik içeriğine göre) renkte olup kolemanit, üleksit, probertit ve tunalit ile birlikte bulunur. Türkiye’de en çok Emet yatağında görülür (Uz, 1994).

2.3.7 Kolemanit

Türkiye’de fazlaca bulunan sulu (hydrated) bor mineralleri kimya endüstrisinin ana maddelerinden birisidir. Özellikle kolemanit, borik asit üretimi açısından çok önemli bir yere sahiptir (Elbeyli ve Pişkin, 2004).

Monoklinik kristal yapıda olan kolemanit, çoğunlukla eşboyutlu ve kısa prizmatik kristalli, masif, kompakt ve taneseldir. Sertliği 4.5 Mohs, özgül ağırlığı 2.42 g/cm^3 ve B_2O_3 içeriği %50.9 olan bu mineral camsı bir parlaklığa sahip olup siyah ve gri killerin ara tabakalarında bulunmaktadır. İçinde dev kazanları andıran boşluklar bulunduran kolemanit minerali, bu boşluklarda 5 ile 6 cm uzunluğunda monoklinikal kristalleri halinde bulunur.

Kil tabakaları arasında yumru ve patates şeklinde bulunan kolemanit kristal formu, mükemmel dilinimi ve diğer boratlardan daha sert olması özellikleri ile ayrılmaktadır. Camsı bir parlaklığa sahip olan bu mineral renksiz, beyaz, şeffaf-yarı şeffaf formlarda bulunur. Türkiye’de Emet, Bigadiç ve Kestelek yataklarında bulunan kolemanit Kütahya-Emet sahasında ana cevher olmakla birlikte bazı ocaklarda az miktarda üleksit, sölestin (SrSO_4), realgar (As_2S_2), orpiment (As_2S_3) ve kalsit (CaCO_3) ile birlikte bulunmaktadır (Uz, 1994; Url-2).

Beş mol kristal suya sahip olan kolemanit ($2\text{CaO}.3\text{B}_2\text{O}_3.5\text{H}_2\text{O}$) kalsiyum içeren bor minerallerinin en önemlisidir. Safsızlığı ve bağlı suyunun giderimi için ısıtma işlemi uygulanması ile kolemanit amorf B_2O_3 kaynağı olarak kullanılabilir (Yıldız, 2004).

Borik asit üretimi doğada bulunan herhangi bir bor cevherinin mineral asitlerden biri ile reaksiyonuna dayanmaktadır. Ancak kullanılan asidin türüne göre değişik yan ürünler oluşmaktadır (Aydın ve diğ., 2003). Bandırma Eti Holding tesislerinde kolemanitten borik asit üretimi esnasında yan ürün olarak 120 milyon tondan fazla borocips oluşmaktadır. Borocips, kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyonu sonucu oluşan ve reaksiyon karışımının filtre preslerde ayrışmasıyla elde edilen cips, B_2O_3 ve çeşitli safsızlıkları içeren katı fazda bir maddedir. Yapısında bulunan B_2O_3 miktarı üretim esnasında %7'lere kadar çıkmaktadır. İçerdiği bor nedeniyle toprak ile temasında çevreye zarar vermektedir.

Yağmur sularının etkisiyle yapısındaki B_2O_3 'ün çözünerek toprağa karışması toprak ve yer altı suyu kirlenmesine dolayısıyla çevresel problemlere ve ekonomik kayıba sebep olmaktadır. Bu problemleri ortadan kaldırmak ve borocipsi çimento endüstrisinde kalsiyum sülfat dihidrat (cips) olarak kullanabilmek için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalara örnek olarak; kalsine edilmiş borocips kullanılan çimento harçlarının mekanik dayanıklılıkları doğal cips ve işlem görmemiş borocips kullanılan harçlara göre daha fazla olduğu gözlemlenmiştir (Elbeyli ve Pişkin, 2004).

2.4 Bor Mineralleri ve Ürünlerinin Kullanım Alanları

Bor mineralleri ve bu minerallerden elde edilen ürünler çok farklı endüstri dallarında kullanılmaktadır. Bor bileşiklerinin sayısı 450'yi aşmaktadır. Dünya pazarında söz sahibi olan ana bor bileşikleri borik asit (H_3BO_3), susuz borik asit (B_2O_3), boraks dekahidrat ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), boraks pentahidrat ($Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$), susuz boraks ($Na_2B_4O_7$) ve sodyum perborat ($NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$)tır (Polat, 1987).

Bor mineralleri endüstrinin bazı alanlarında konsantre halinde kullanılmasına rağmen rafine bor ürünü veya özel bor ürünü halinde daha fazla kullanım alanı bulur. Dünya bor tüketiminin %43'ünü cam ve cam ürünleri (fiberglas, ısıya dayanıklı cam, cam yünü vb.), %17'sini temizlik malzemeleri (deterjan, sabun, kişisel bakım ürünleri vb.), %12'sini seramik ve emaye sanayi, %5'ini tarımsal gübre ve ilaç oluşturur. Bu kullanımların dışında da, ağaç korum, roket yakıtı, nükleer uygulamalar, metalurji, kozmetik, tıp, kompozit malzeme üretimi, kauçuk-plastik üretimi, fotoğrafçılık, boya, yapıştırıcı malzeme, mumyalama gibi çok farklı alanlarda kullanılır (Uslu, 2007).

Bor mineralleri ve ürünlerinin kullanıldığı sanayi dalları;

- Cam sanayi
- Seramik sanayi
- Temizleme ve beyazlatma sanayi
- Yanmayı önleyici (geciktirici) maddeler
- İlaç ve kimya sanayi
- Tarım
- Metalurji

- Enerji depolama
- Otomobil hava yastıklarında, antifriz
- Atık temizleme işlemleri
- Pigment ve kurutucu olarak
- Nükleer uygulamalar
- Yakıt
- Diğer kullanım alanları

2.4.1 Cam sanayi

Bor; pencere camı, şişe camı v.b. sanayilerde çok nadir kullanılmaktadır. Özel camlarda ise borik asit vazgeçilemeyen bir unsur olup, rafine sulu/susuz boraks, borik asit veya kolemanit/boraks gibi doğal haliyle kullanılmaktadır. Çok özel durumlarda potasyum pentaborat ve bor oksitler kullanılmaktadır (DPT, 2000).

Bor, ergimiş haldeki cam ara mamulüne katıldığında onun akışkanlığını arttırmakta, son ürünün yüzey sertliğini ve dayanıklılığını yükseltmektedir. Bor oksit özellikle; borosilikat cam, tekstil tipi ve izolasyon tipi cam elyaflarında yoğun olarak kullanılmaktadır. Düz cam ve cam kaplarda ise bor kullanım oranı düşüktür (Url-3).

2.4.1.1 Cam elyafı

Kullanılan bor oksidin A.B.D.'de %40'ı, B.Avrupa'da % 14'ü yalıtıcı cam elyafına harcanmaktadır. Ergimiş cama % 7 borik oksit verecek şekilde boraks pentahidrat veya üleksit-probertit katılmaktadır.

Maliyetine bağlı olarak sulu veya susuz tipleri kullanılmakta, bazı hallerde de borik asitten yararlanılmaktadır. Arzulanan yalıtıcılık derecesine göre çeşitli spesifikasyonlar tanımlanır: R-1, R-7 v.b. gibi. Rulo, loft veya sünger halinde imal edilmektedir. Binalarda yalıtım amacıyla kullanılmaya başlanmıştır.

Hafifliği, fiyatının düşüklüğü, gerilmeye olan direnci ve kimyasal etkilere dayanıklılığı nedeniyle plastiklerde, sınav elyaf v.b. de, lastik ve kağıtta yer edinmiş olan cam elyaf, kullanıldığı malzemelere sertlik ve dayanıklılık kazandırmaktadır. Böylece sertleşmiş plastikler otomotiv ve uçak endüstrilerinde, çelik ve diğer metalleri ikame etmeye başlamıştır. Ayrıca spor malzemelerinde de (kayaklar, tenis raketleri v.b.) kullanılmaktadır (Url-1).

Yapılmakta olan araştırmalar yeni kullanım alanlarının da olacağını göstermektedir. Trafik işaretleri, karayolu onarımı birer örnek olarak verilebilir. Bu gibi mamullerde E camı kullanıldığından, rafine kolemanit tercih edilmektedir. E tipi cam elyafı, en çok kullanılan tür olup % 90 uygulamada tercih edilmektedir (DPT, 2000).

2.4.1.2 Optik cam elyafı

Işık fotonlarının etkin biçimde transferini sağlamaktadır. İngiliz Felecon'un ürettiği yeni bir elyaf saniyede 140 milyon baytı 27 km. uzağa taşıyabilmektedir. Bu lifler % 6 borik asit ihtiva etmektedir. Phillips'in Hollanda'daki fabrikasında bu lifler üretilmektedir (DPT, 2000).

2.4.1.3 Borosilikat camlar

Borosilikat camlarının en önemli özellikleri termal şoklara dayanıklı olmaları, darbe mukavemetlerinin yüksek oluşu, kimyasal etkilere ve çizilmeye karşı dayanıklı olmalarıdır. Bu nedenlerle borosilikat camları, uzun yıllardan beri mutfaklardaki cam kaplarda, beyaz eşyaların cam kapaklarında ve laboratuvar camlarında ve güneş enerjili su ısıtma sistemlerinde kullanılmaktadır. Ayrıca otomobil aydınlatma ve işaret camlarında, fırın, çamaşır makinaları, çanak/çömlek v.b. de bu tür camlar tercih edilmektedir. Borosilikat camlarında tipine göre ağırlıkça %5-30'a kadar bor oksit (B_2O_3) kullanılmaktadır. Örneğin Pyrex' de %13,5 B_2O_3 vardır (Url-1).

Camın ısıya dayanmasını, cam imalatı sırasında çabuk ergimesini ve devitrifikasyonun önlenmesini sağlayan bor; yansıtma, kırma, parlama gibi özelliklerini de arttırmaktadır. Bor, cama genellikle boraks, kolemanit, borik asit halinde karma olarak ilave edilmektedir. (DPT, 2000).

2.4.2 Seramik sanayi

Bor, seramik sanayinde çoğunlukla sır ve fritlerde kullanılmaktadır. Seramik sıralarında kullanılan bor oksit oranı ağırlıkça %8-24 arasında değişir. Sırlarda bor oksitin temel fonksiyonu, esas itibariyle cam ve malzeme arasında ısıl açıdan uyum sağlamak ve sırrın ısıl genleşme kat sayısını düzenlemektir. Sıra bor eklenmesi mekanik gücü ve çizilme direncini arttırır. Emayelerin vizkozitesini ve doğgunlaşma ısısını azaltan borik oksit yapıda %20'ye kadar kullanılabilmektedir.

Özellikle emayeye katılan hammaddelerin %17-32'si borik oksit olup, sulu boraks tercih edilir (Url-3). Metalle kaplanan emaye (silisyuma kurşun oksit, boraks, soda, potasyum hidroksit ve renk için metal oksitlerin ilavesiyle elde edilen cama benzer yüzeye verilen isim) onun paslanmasını önler ve görünüşüne güzellik katar. Çelik, alüminyum, bakır, altın ve gümüş emaye ile kaplanabilir. Emaye aside karşı dayanıklılığı artırır. Mutfak aletlerinin çoğu emaye kaplamalıdır.

Banyolar, kimya sanayi teçhizatı, su tankları, silahlar v.b. de kaplanır. 1997 yılında Batı'nın seramik endüstrisinin borat tüketimi 69 000 ton civarında gerçekleşmiştir. Seramiği çizilmeye karşı dayanıklı kılan bor, % 3-24 miktarında kolemanit halinde sırlara katılır (DPT, 2000).

2.4.3 Temizleme ve beyazlatma sanayi

Sabun ve deterjanlara mikrop öldürücü (jermisit) ve su yumuşatıcı etkisi nedeniyle %10 boraks dekahidrat ve beyazlatıcı etkisini artırmak için toz deterjanlara %10-20 oranında sodyum perborat (mono veya tetra olarak) katılmaktadır. Çamaşır yıkamada kullanılan deterjanlara katılan sodyum perborat ($\text{NaBO}_2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) aktif bir oksijen kaynağı olduğundan etkili bir ağartıcıdır (Url-3).

Perboratların çamaşır yıkamada klorlu temizleyicilerin yerini alması sıcak veya soğuk su kullanımına bağlıdır. Çünkü perboratlar ancak 55°C 'nin üstünde aktif hale geçerler. Ancak, ABD'de kullanılan aktivatör (tetracetylenediamine) kullanımı ile bu sorun giderilmeye çalışılmıştır.

1997 yılı deterjan sanayindeki bor tüketimi; Batı Avrupa'da 242 000 ton ve Kuzey Amerika'da ise 21 000 tondur. Batı Avrupa'da tüketilen borun %35'i, Batı Avrupa'da ise %5'i deterjan sanayinde kullanılmaktadır. Dünya perborat talebinin %86'sı Batı Avrupa tarafından tüketilmektedir (DPT, 2000).

2.4.4 Yanmayı önleyici (geciktirici) maddeler

Bor, yanan malzemenin üzerine oksijenle temasını kesecek şekilde kaplayarak yanmayı bastırır. Çinko borat, plastik malzemelerde; borik asit, boraks pentahidrat ve boraks dekahidrat gibi çözünebilir boratlar ise selülozik malzemelerde kullanılmaktadır (Url-3).

Borik asit ve boratlar selülozik maddelere, ateşe karşı dayanıklılık sağlarlar. Tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırırlar ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engellerler.

Bor bileşikleri plastiklerde yanmayı önleyici olarak giderek artan oranlarda kullanılmaktadır. Bu amaç için kullanılan bor bileşiklerinin başında çinko borak, baryum metabrat ve amonyum floroborat gelmektedir (Url-1).

2.4.5 İlaç ve kimya sanayi

Osteoporoz tedavilerinde, alerjik hastalıklarda, psikiyatride, kemik gelişiminde ve artiritte, menopoz tedavisinde bor aktif olarak kullanılmaktadır.

Ayrıca kesinleşmiş bir tedavi olmamakla birlikte Bor Nötron Yakalama Tedavisi (BNCT -Boron Neutron Capture Therapy-) ile sağlıklı hücrelere zarar vermeden kanserli hücrelerin imha edilmesinde görev alan bor elementi, kanser tedavisinde yeni bir umut olmuştur.

İnsan vücudu tarafından az miktarlarda ihtiyaç duyulan, hücrelerin sentezleyemediği için besinlerle dışarıdan alınması gereken borun, insan gelişiminde etkin olduğu belirlenmiştir. Metabolizmadaki bor, kalsiyum, magnezyum ve fosfor dengesini ayarlamakta olup sağlıklı kemiklerin oluşumuna, kasların ve beyin fonksiyonlarının gelişimine yardım eder (Url-3).

2.4.6 Tarım

Bor mineralleri bitki örtüsünün gelişmesini artırmak veya önlemek maksadıyla kullanılmaktadır. Bor, değişken ölçülerde, birçok bitkinin temel besin maddesidir. Bor eksikliği görülen bitkiler arasında yumru köklü bitkiler (özellikle şeker pancarı) kaba yoncalar, alfaalfalar, meyva ağaçları, üzüm, zeytin, kahve, tütün ve pamuk sayılmaktadır.

Bu gibi hallerde susuz boraks ve boraks pentahidrat içeren karışık bir gübre kullanılmaktadır. Bu da, suda çok eriyebilen sodyum pentaborat ($\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) veya disodyum oktaboratin ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) mahsulün üzerine püskürtülmesi suretiyle uygulanmaktadır.

Bor, sodyum klorat ve bromosol gibi bileşiklerle birlikte otların temizlenmesi veya toprağın sterilleştirilmesi gereken durumlarda da kullanılmaktadır (DPT, 2000).

Bor, hücredeki şeker geçişini, hücre bölünmesi ve gelişimi, fotosentez metabolizmasını düzenler. Gereken miktarlarda bor olmadan da bitkiler büyüebilir ve yaprak açabilir ancak meyve veya tohum üretiminde kayıplar söz konusu olacaktır (Url-3).

2.4.7 Metalurji

Boratlar yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu ve temiz, çapaksız bir sıvı oluşturma özelliği nedeniyle demir dışı metal sanayinde koruyucu bir cüruf oluşturuucu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır.

Bor bileşikleri, elektrolit kaplama sanayinde, elektrolit elde edilmesinde sarf edilmektedir. Borik asit nikel kaplamada, fluoboratlar ve fluoborik asitler ise kalay kurşun, bakır, nikel gibi demir dışı metaller için elektrolit olarak kullanılmaktadır.

Çelik endüstrisinde, çeliğin sertleştirilmesinde bor kullanılır. Bor bileşiklerinin düşük özgül ağırlıklı ve yüksek dayanımlı olmaları, bu bileşiklerden elde edilen fiberlerle desteklenmiş plastik ve metallerin çeşitli endüstri dallarında kullanılmalarını artırmaktadır. Örneğin uçak kanatları, helikopter pervaneleri, dar temel üzerine oturtulmuş yüksek binalar, asma köprüler ve benzeri yapılar, bu tip bor fiberleri ile desteklenmiş plastik ve metallerden yararlanılarak yapılabilmektedir (Önal, 2003).

A.B.D. Flinkote Company'nin aldığı bir patentte BOF yöntemi ile çelik üretiminde kireç ergimesinin çabuklaştırılması için kullanılır.

Ayrıca cüruf kontrolünde flor yerine bor kullanılmasının daha avantajlı olacağı tescil edilmiştir (DPT, 2000).

Ferrobör, çeliği bor ile alaşımlandırma ve trafo çekirdeklerinde amorf malzeme olarak kullanılması en önemli kullanım alanını oluşturmaktadır. Bu alaşımlardan üretilen teller EKG gibi cihazların semerlerinin üretiminde tercih edilmektedir (Kılıç, 2004).

2.4.8 Yakıt ve Enerji Depolama

Termal depolama pillerindeki, sodyum sülfat ve su ile yaklaşık %3 ağırlıktaki boraks dekahidratın kimyasal karışımı, gündüz güneş enerjisini depolayıp gece ısınma amacıyla kullanılabilmesini sağlar. Ayrıca, binalarda tavan malzemesine konulduğu takdirde güneş ışınlarını emerek,

evlerin ısınmasını da sağlayabilmektedir (DPT, 2000). Ticari olarak üretilip kullanılan bor hidrürlerin en önemlisi olan ve iyi bir hidrojen taşıyıcısı ve depolayıcısı olarak bilinen sodyum borhidrür, yanıcı/patlayıcı olmaması, çevreye dost bir ürün olması, reaksiyonu sonucu oluşan sodyum metaboratın tekrar sodyum bor hidrüre dönüştürülebilmesi, elde edilen hidrojenin yarısının sodyum borhidrürden diğer yarısının ise sudan gelmesi, araçlarda yük ve yolcu taşıma yeri açısından problem yaratmaması gibi bazı özelliklerinden dolayı hidrojenin depolanması konusunda diğer yöntemlere göre avantajlıdır (Url-3).

Sodyum bor hidrür, Millenium Cell firması tarafından geliştirilen “Hydrogen on Demand (İhtiyaç Anında Hidrojen)” sistemi ile ticari değer kazanmıştır. Bu sistemde, sodyum bor hidrür, su ile oda sıcaklığında yüksek basınç olmaksızın reaksiyona girmekte ve hidrojen üretmektedir. Bu reaksiyon ortama kontrol edilebilir bir ısı transfer etmekte ve zararlı yan ürün çıkarmamaktadır (Fakioğlu ve diğ., 2004). Otomobil üreticileri bu sistemle çalışan araba üretmeyi başarmışlardır. Chrysler Town&Country Natrium ve Peugeot-Citroen H₂O araçları bu sistemle çalışan arabalara örnek gösterilebilir (Uslu, 2007).

Merit firması tarafından yakıt olarak sodyum bor hidrür kullanan Direct Borohyrate Fuel Cell (DBFC) (Doğrudan borhidrürlü yakıt pili) geliştirilmiştir. Hidrojen üretim ve depolama birimleri olmaksızın doğrudan sodyum bor hidrür yakıt olarak kullanılmaktadır.

DBFC özellikle güç gereksinimi düşük olan taşınabilir sivil (telefon, radyo, küçük televizyon, el süpürgesi vb.) ve askeri (lokal aydınlatma, seyyar telsiz, telefon, elektronik harp cihazları, personel ısıtma, insansız araçlar, sensör vb.) uygulamalarda öneme sahiptir (Uslu, 2007).

2.4.9 Otomobil hava yastıklarında, antifriz

Bor, hava yastıklarının hemen şişmesini sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Çarpma anında, elementel bor ile potasyum nitrat toz karışımı elektronik sensör ile harekete geçirilir. Hava yastığı içerisinde bulunan sistemin harekete geçirilmesi ve hava yastıklarının harekete geçirilmesi için geçen toplam zaman 40 milisaniyedir. Ayrıca otomobillerde antifriz olarak ve hidrolik sistemlerde de kullanılmaktadır (Url-1).

2.4.10 Nükleer uygulamalar

Atom reaktörlerinde borlu çelikler, bor karbürler ve titanbor alaşımları kullanılır. Paslanmaz borlu çelik, nötron absorbanı olarak tercih edilmektedir. Yaklaşık her bir bor atomu bir nötron absorbe etmektedir.

Atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ve reaktörün alarm ile kapatılmasında (B_{10}) bor kullanılır. Ayrıca, nükleer atıkların depolanması için kolemanit kullanılmaktadır (Url-1).

2.4.11 Uzay ve havacılık

Borun yanıcı fakat tutuşma sıcaklığının yüksek olması, yanma sonucunda kolaylıkla aktarılabilecek katı ürün vermesi ve çevreyi kirletecek emisyon açığa çıkarmaması ulaşım araçlarında bir avantaj olarak kabul edilmektedir.

Bor ve türevleri füze yakıtı olarak kullanılabilen olup hidrojen diboran (B_2H_6) ve hidrojen pentaboran (B_5H_9) gibi borhidrürlerin uçaklarda yüksek performanslı potansiyel yakıt olarak kullanımı konusunda çalışmalar mevcuttur (Url-3).

2.4.12 Diğer kullanım alanları

Elementel bor, günümüzde askeri faaliyetler sırasında, aydınlatma amacıyla kullanılmaktadır. Bor karbür, uç ürünler içinde en çok kullanılanlardan biridir. Bu malzemenin en önemli özelliklerinden biri, elmaştan sonra ikinci en yüksek sertliğe sahip olmasıdır. Yüksek sıcaklığa dayanıklıdır ve nötron absorpsiyon yeteneğine sahiptir.

Bu özelliklerinden ötürü askeri araçların zırhlanmasında ve nükleer reaktörlerde kullanılır (Kıhç, 2004).

Ahşap malzeme prezervasyonu (korunum/saklama) için sodyum oktaborat kullanılır. %30'luk sodyum oktaborat çözeltisi ile muamele görmüş tahta malzeme yavaş yavaş kurutulursa bozunmadan ve küllenmeden uzun süre kullanılabilir.

Silisyum üretiminde bor triklorür, polimer sanayinde, esterleme ve alkilleme işlemlerinde ve etil benzen üretiminde bor trifluorür katalizör olarak kullanılmaktadır.

Bor karbür ve bor nitrür, döküm çeperlerinde yüksek sıcaklığa dayanıklı (refrakter) malzeme püskürtme memelerinde de aşınmaya dayanıklı (abrasif) malzeme olarak kullanılan önemli bileşiklerdir.

Tekstil sanayinde, nişastalı yapıştırıcıların viskozitelerinin ayarlanmasında, kazeinli yapıştırıcıların çözücülerinde, proteinlerin ayrıştırılmasında yardımcı madde boru ve tel çekmede akılcılığı sağlayıcı madde, dericilikte kireç çöktürücü madde olarak boraks kullanılmaktadır (DPT, 2000).

2.5 Dünyada ve Türkiye’de Bor Rezervleri

Dünyadaki B_2O_3 bazında 1,176 milyar ton olan toplam bor rezervinin %72.20’si Türkiye’ye aittir. Türkiye’deki bor madenleri, bor mineralleri ve kimyasallarının tek üretici ve ihracatçısı olan Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü tarafından işletilmektedir. Bor minerali üretiminin %40’ı ham ve konsantre cevher olarak ihraç edilmekte olup, geri kalanı borik asit, boraks pentahidrat, boraks dekahidrat, sodyum perborat ve susuz boraks gibi rafine ürünlere dönüştürülmektedir (Uslu, 2007). Türkiye üzerinde kapsamlı bir yeraltı araştırması yapılmadığından mevcut rezervin bilinen rezervlerin üzerinde olduğu iddia edilmektedir (DPT, 2003).

Türkiye’deki bor kaynakları Eskişehir-Kırka, Kütahya-Emet, Balıkesir-Bigadiç ve Bursa-Kestelek bölgelerinde bulunmaktadır. Bu bölgelerdeki bor minerallerinde yüksek bor içeriğinin yanı sıra istenmeyen miktarda arsenik bulunmaktadır. İstenmeyen bir safsızlık olan arseniğin giderimi için fiziksel, kimyasal ve fizikokimyasal prosesler uygulanmaktadır (Arslan ve diğ., 1999).

Kolemanitten üretilen borik asit ile tinkalden üretilen perboratlar Türkiye’nin en önemli bor ürünleridir (Tunç ve diğ., 2007).

Dünyada az sayıda bor minerali üreticisi ülke bulunmaktadır. En büyük üreticiler Türkiye (Eti Bor A.Ş.) ve ABD (US Borax)’dir. Bor ürünleri sanayileri ise Batı Avrupa, Kuzey Amerika ve Japonya’daki az sayıda firmada yoğunlaşmıştır (Kıhç, 2004). Dünya bor rezervleri Çizelge 2.4’te görülmektedir (Url-1).

Çizelge 2.4 : Dünya bor rezervleri (Bin Ton B₂O₃)

Ülke	Görünür Rezerv	Mümkün+Muhtemel Rezerv	Toplam Rezerv	Pay (%)
Türkiye	227,000	624,000	851,000	72.20
A.B.D.	40,000	40,000	80,000	6.80
Rusya	40,000	60,000	100,000	8.50
Çin	27,000	9,000	36,000	3.10
Şili	8,000	33,000	41,000	3.50
Bolivya	4,000	15,000	19,000	1.60
Kazakistan	14,000	1,000	15,000	1.30
Arjantin	2,000	7,000	9,000	0.80
Sırbistan	3,000	0	3,000	0.30
Toplam	369,000	807,000	1,176,000	100

3. BİYOMALZEMELER

Biyomalzeme genel olarak insan vücudunun herhangi bir bölgesindeki organ, doku veya fonksiyonel kısmının tedavi amaçlı ya da tamamen değiştirilmesine yönelik belirli bir süre bozulmadan kullanılabilen doğal karakterli veya yapay olarak üretilen malzeme olarak ifade edilir (Burny ve diğ., 1995).

İnsanlık tarihinin eski zamanlarından beri insanlar vücutlarındaki hasarları onarmak amacıyla metalleri ve diğer malzemeleri kullanmışlardır. Buna örnek olarak Çinlilerin ve Azteklerin dişçilikte altın kullanmaları gösterilebilir. Buna ek olarak Hintlilerin eski kutsal kitabı olan Rig Veda’da Kraliçe Vishapla’nın bir savaşta aldığı yaradan ötürü bacağını kaybetmesi ve yarası iyileştikten sonra demirden yapılmış bir bacakla savaşa geri döndüğünden bahsedilmektedir (Agrawal, 1998).

Biyomalzemelerde istenilen özelliklerin başında, malzemenin vücuda yerleştirildikten sonra dokuların toksik tepki göstermemesidir. Eğer tepki toksik ise canlı, yapı implantını kabul etmemekte ve implant çevre dokuların ölümüne sebep olmaktadır. Eğer verilen tepki toksik değilse kullanılan biyomalzeme ya biyoaktif değildir, yani biyoinerttir, ya da biyoaktiftir. Bir başka durum ise malzemenin emilebilir (resorbable) olması ve çevre dokular tarafından yerine geçilmesidir (Hench ve Wilson, 1993).

Biyoinert malzemeler termodinamik kararlılıklarından dolayı insan vücudu içerisinde bulundukları ortamdaki kimyasallarla reaksiyona girmezler. Farklı bir ifadeyle, doku hücreleri malzemelerle birlikte yaşar fakat onlarla bağ kurmazlar. İmplant olarak ilk kullanılan biyoinert malzemelere örnek olarak alümina, zirkonya ve titanyum oksit verilebilir (Park ve Lakes, 1992).

Biyoaktif malzemeler ise doku hücreleriyle bağ oluşturur. Kullanıldığı doku ile malzemenin arayüzeyinde özel biyolojik tepkimeler meydana gelir (Park ve Lakes, 1992).

Biyoaktiflik ve biyoinertliğin yanı sıra biyouyumluluk, kemiğe yakın elastik ve mekanik özellikler, korozyon dayanımı ve uygun tasarım biyomalzemelerin diğer özellikleridir (Ratner, 1994). Çizelge 3.1’de insan vücudunda kullanılan malzemeler, avantajları ve dezavantajları çerçevesinde listelenmiştir.

Çizelge 3.1 : İnsan vücudunda kullanılan malzemeler.

<i>Malzeme</i>	<i>Avantajları</i>	<i>Dezavantajları</i>	<i>Örnekler</i>
Polimerler	Esneklik Kolay üretilebilirlik	Kuvvetli değil Zamanla deforme olur Bozunabilir	Kan damaları, kalça protezlerinin soketleri, burun ve diğer yumuşak dokular
Metaller	Kuvvetli, tok Sünek	Korozyona uğrayabilir Yoğun	Bağlantı bölgelerinin yenilenmesi, kemik levhaları ve vidaları, diş implantları
Seramikler	Yüksek biyolojik uygunluk, inert Basma direnci yüksek	Gevrek Yapımı zor Esnekliği yok	Diş, kalça protezi soketi
Kompozitler	Kuvvetli Biçimli yapı	Yapımı zor	Kalp kapakçıkları

3.1 Polimerler

Polimerler tekrarlayan ve uzun zincirler halinde birbirlerine bağlı küçük birimlerden, veya izomerlerden oluşmaktadır (Ratner, 2004). Sentetik polimerler yoğunluklarının insan dokusunun değerine çok yakın olmasının yanı sıra, geniş özellik spektrumuna sahip olmaları, birçok değişik kimyasal kompozisyon ve biçimde yapılabilmeleri, farklı kaynaklardan elde edilebilmeleri, üretim teknolojilerinin çok gelişmiş olması, çok sayıda ve çok karmaşık tasarımların kolaylıkla gerçekleştirilmesi açısından yapay doku, organ veya cihazların yapımında tercih edilmektedirler (Park ve Bronzino, 2003). Yukarıda bahsedilen avantajlarının yanı sıra polimer bazlı biyomalzemelerin bazı dezavantajları da söz konusudur. Vücut ortamı, vücut ortamının pH’ı ve sıcaklığının etkisiyle bozunmamaları için kullanılan kimyasal katkıları ve üretimlerinin kolaylaşması için eklenen bazı maddelerin vücut ortamına sızma potansiyeli polimer yapıları biyomalzemelerin dezavantajlarıdır (Moukwa, 1997).

3.2 Metaller

Metaller, yüklere karşı yüksek mukavemet göstermeleri, üstün yorulma dirençleri ve kırılma öncesinde plastik deformasyona uğramalarından ötürü en yaygın kullanılan biyomalzemelerdir. Bazı metallerin üstün mekanik özelliklerinin yanı sıra paslanmazlıklarından ötürü kalça ve diz problemlerinde, kemik kırıklarında, omurga tedavilerinde ve dişçilikte kullanılan implantların ana malzemesi olarak kullanılmaktadır (Park ve Bronzino, 2003). Paslanmaz çelik, kobalt-krom alaşımları, ve ticari saflıkta titanyum biyomalzeme olarak kullanılan metallere örnek olarak gösterilebilir (ASM, 2003).

3.3 Seramikler

İnorganik ve metalik olmayan ve çeşitli kombinasyonlarda iyonik ve kovalent bağ içeren bileşikler olan seramikler, biyomedikal uygulamalarda yük taşıyan bölgelerde ve dişçilik endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Sert, yüksek aşınma dayanımı, gevrek, refrakter, termal-elektriksel izole ve yüksek oksidasyon özellikleri seramiklerin genel karakteristiğidir (Willmann, 1993).

Vücudun hasarlı, hastalıklı veya aşınmış bölgelerinde kullanılan biyoseramikler, tek kristalli (safir), çok kristalli (alümina veya hidroksiapatit), cam (biyocam), cam-seramik (A/W cam seramik) veya kompozit olarak çeşitli fazlarda üretilmektedirler. Biyomalzeme olarak en yaygın olarak kullanılan seramikler hidroksiapatit (HA) ve alüminadır (Demirci, 1994).

Genelde sert iskelet dokularını onarmak veya bu dokuların yerine geçmede kullanılan seramikler, çoğunun kararlı yapıda olması ve iyonize olmaması nedeniyle implant olarak tercih edilmektedirler (Park ve Lakes, 1992).

3.3.1 Biyoinert Seramikler

İnsan vücudunda bulunan iyonlardan (Ca, K, Mg, Na, v.s.) ve düşük toksik özellik gösteren (Zr, Ti) iyonlarından oluşan biyoseramikler bu yapı özelliğinden dolayı vücutla uyum sağlamaktadırlar (Park ve Bronzino, 2003).

Minimum biyolojik tepki verip, yüksek aşınma dayanımı olan biyoinert seramikler vucutta bulundukları süre zarfında çok az veya hiç kimyasal değişim göstermezler. Alümina ve zirkonyanın örnek teşkil ettiği biyoinert seramikler, yüke maruz kalan sert dokuların yerine veya diş hekimliğinde ve cerrahide implant malzeme olarak kullanılmaktadır (Black ve Hastings, 1998).

3.3.2 Biyoaktif Seramikler

Gelişmiş kemik-doku yanıtı veren ve kemik yapısı ile bağlanan biyoaktif seramikler yıllardan beri tıpta ve dişçilikte kullanılmaktadır. Bu seramiklerin en yaygın olarak kullanılan çeşidi kalsiyum fosfatlı seramiklerdir. Kemiğin temel mineral bileşimine sahip olan hidroksiapatit (HA) en önemli kalsiyum fosfat türüdür. Kemikten daha tok, fakat daha düşük kırılma tokluğuna sahip ve sert doku implantı olarak kullanılan HA, dinamik yüklere maruz kalmayan bölgelerde kullanılmaktadır. HA'nın yanı sıra biyoaktif camlar ve cam seramikler de biyoaktif seramiklere örnek gösterilebilir (Park ve Bronzino, 2003).

3.3.3 Biyoresorbable Seramikler

Kullanıldıkları bölgenin dokusu yerine geçen ve bundan ötürü uzun süre kullanım sonucu oluşabilecek olumsuz etkilerden uzaklaşan emilebilir (biyoresorbable) seramiklere örnek olarak kemik dolgu malzemesi olarak kullanılan Tri-kalsiyumfosfat (TCP) gösterilebilir. Emilimden ötürü çok hızlı kuvvet kaybına uğrayan bu seramikler zamanla bozunup yerlerine doğal dokuların geçmesi şeklinde tasarlanırlar (Park ve Bronzino, 2003).

3.4 Kompozitler

Kompozitler, farklı kimyasal, fiziksel ve mekanik özelliklere sahip olan seramikler, metaller ve polimerlerin karışımıdır. Kompozit malzemelerin geliştirilmesindeki amaç elementel özellikleri zayıf olan yukarda bahsedilen malzemeleri bir arada kullanarak daha gelişmiş malzemeler elde etmektir (Rogier ve Pernot, 1992).

3.5 Doğal Malzemeler

Biyomalzeme olarak kullanılan doğal malzemeler hayvan ve bitkilerden elde edilmektedir. Bu malzemelerin vücut içerisinde implant olarak kullanılmalarındaki en büyük avantajları biyouyumluluklarının sentetik malzemelere oranla çok yüksek oluşudur. Ayrıca sentetik malzemelere göre toksik etki problemi göstermezler.

Bu malzemelerin bir diğer avantajı ise dokularda iyileşmeyi sağlayacak veya onarıma yardımcı olacak proteinleri taşıyabilmeleridir. Doğal malzemelerin dezavantajları ise bağışıklıkla ilgili yarattıkları sorunlar, ergime sıcaklıklarının üstündeki sıcaklıklarda bozunma eğiliminde olmaları ve bunlardan ötürü farklı boyut ve şekillerde implant üretimlerinin kısıtlı olmasıdır (Agrawal, 1998). Vücutta kullanılan doğal malzemeler Çizelge 3.2’de gösterilmektedir.

Çizelge 3.2 : İnsan vücudunda kullanılan doğal malzemeler.

<i>Malzeme</i>	<i>Etki Alanı</i>	<i>Fizyolojik Fonksiyonu</i>
Keratin	Saç	Isı yalıtımı
Kollagen	Bağlayıcı doku	Mekanik destek
Fibrinojen	Kan	Kan pıhtılaştırıcı
Elastin	Bağ	Mekanik destek
Aktin	Kas	Gerilme-Büzüşme
Miyosin	Kas	Gerilme-Büzüşme
Glikosaminoglikan	Bağlayıcı dokular	Mekanik desteğe yardım

4. HİDROKSİAPATİT

Apatitler $M_{10}(PO_4)_6X_2$ genel kimyasal formülüne sahip tetrahedral $(PO_4)^{3-}$ gruplarının oluşturduğu yapılardır. Yapı içerisindeki kanallarda tutunmuş olan tek değerli X iyonunun yerine O^{2-} , O_2^{2-} , S^{2-} ve CO_3^{2-} gibi iki değerli anyonlar, üç değerli anyon olan PO_4^{3-} yerine de yine üç değerli olan AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} ; CrO_4^{3-} ten başka iki değerli anyonlar HPO_4^{2-} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} ; dört değerli anyonlar SiO_4^{4-} veya beş değerli anyonlar SiO_3N^{5-} geçebilir (Ternane ve diğ., 2002).

Hidroksiapatit, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ formülüyle ifade edilen, krisatologrif bir yapıya sahip olan hegzagonal sisteme ait bir biyoseramiktir. İnsan kemiği ve diş yapısına olan uyumluluğundan ötürü HAP son yıllarda ortopedik ve plastik cerrahi uygulamalarında dikkat çekmektedir (Liu ve diğ., 2001; Park ve Bronzino, 2003). Kimyasal yapı bakımından HA'ya benzeyen insan kemik dokusu veya biyolojik apatitler, bileşen, stokiyometri, kristal yapı, fiziksel ve kimyasal özellikler bakımından sentetik HA'ya göre farklılıklar göstermektedir. Biyolojik apatitler genellikle kalsiyumca eksik ($Ca/P < 1.67$, molar oran) ve her zaman CO_3^{2-} iyonu daha baskın olmak üzere CO_3^{2-} , F^- ve Cl^- gibi iyonları yapısında bulundurur (Han ve Day, 2007).

Sert doku zedelenmelerinin tedavileri hasta ve cerrahlar için her zaman zorluklar çıkarmıştır. İnsan kemiği ve diş yapısına olan uyumluluğundan ötürü HA son yıllarda ortopedik ve plastik cerrahi uygulamalarında dikkat çekmektedir (Liu ve diğ., 2001). Üstün biyoyumluluğundan ötürü HA 20 yılı aşkın bir süredir kemik doku tedavilerinde, dişçilikte ve kemik büyütme operasyonlarında kullanılmaktadır (Han ve Day, 2007). HA organizmada, iskelet sisteminde %68, dişlerde ise semende %70, dentinde %77 ve minde %98 oranında bulunmaktadır. Hidroksiapatitler yapı bakımından yoğun ve poroz hidroksiapatit olarak ikiye ayrılır (Erdoğan, 1991).

HA'nın bütün diğer seramikler gibi gevrek olmasından ötürü, kırılma tokluğunun ($K_{Ic} = 1.0 \text{ Mpa} \cdot \text{m}^{1/2}$) insan kemiğinkine ($2-12 \text{ Mpa} \cdot \text{m}^{1/2}$) oranla daha düşük olmasındandır. Bu özelliği HA'nın implant malzemesi olarak kullanılması açısından büyük bir dezavantaj yaratır.

Kemik tedavilerinde kullanılan implantların kemiğin yapısından daha kuvvetli olması beklenir. Ayrıca vücut sıvısıyla etkileşime giren HA'nın mukavemeti zamanla azalır ve yük uygulandığında çatlamaya karşı dayanıksızlaşır (Toykan, 2003; Suchanek ve diğ., 1996; Suchanek ve Yoshimura, 1998). HA'nın fiziksel özellikleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 : HA'nın fiziksel özellikleri.

<i>Özellik</i>	<i>Değer</i>
Elastiklik Modülü (GPa)	40-117
Basma Dayanımı (MPa)	294
Eğilme Dayanımı (MPa)	147
Sertlik (Vickers, GPa)	3.43
Poison Oranı	0.27
Yoğunluk (g/cm ³)	3.16

4.1 HA Tozlarının Hazırlanması

HA dünya üzerinde en çok kullanılan biyomalzeme olduğundan beri HAP tozu üretiminde çeşitli metotlar geliştirilmiştir. Yaş ve katı hal reaksiyonları en temel HA üretim metotlarıdır. Yaş metot kendi içerisinde çöktürme, hidrotermal ve diğer kalsiyum fosfatların hidrolizi olarak üçe ayrılır. Bunların içerisinde hidrotermal metod, homojen boyut ve şekle sahip, iyi kristalize olmuş, bileşen oranları kontrol edilebilir ve aglomere olmayan kristal yapıya sahip HA tozlarını düşük sıcaklıklarda üretilebilmesinden ötürü en iyi metottur (Yoshimura ve diğ., 2004). Çöktürme metoduyla üretilen HA küçük boyutlara, düşük kristaliniteye ve yüksek yüzey aktivasyonuna sahip olduğundan çok farklı ihtiyaçlara cevap verebilecek yapıdadır (Liu ve diğ., 2001). Yaş metodlarda öne çıkan kristal HA kafesinde başka iyonlar ve/veya karbonat iyonlarının bulunması en büyük dezavantajıdır (Keskin, 2000). Nanometrik, yarı-nanometrik ve mikrometrik ebatlarda kristal HA üretilmesi için çeşitli kesikli çöktürme yöntemleri geliştirilmektedir (Anee ve diğ., 2003). HA tozlarının hazırlanmasında kullanılan diğer metodlar ise; kalsiyum fosfat hidrolizi, sprej pirolizi, dondurma-kurutma, jel difüzyonu, sol-jel tekniği ve elektrokimyasal birikme yöntemleridir (Liu ve diğ., 2001).

4.2 Yoğun HA

Genellikle HA tozlarının pellet halinde basılıp, daha sonra toz partiküllerinin ısı işlem ile katı hal difüzyonuna uğramasının sağlanması ile elde edilmektedir. Yapılan bu ısı işlemi sinterleme denmektedir. Yoğun HA, hacimce %5'ten az poroziteye sahip olması ile tanınmaktadır. Sinterleme işleminden sonra elde edilen ürün yapıca sağlamdır (Toykan, 2003). Bu malzemenin yorulma ve kırılma dirençleri incelendiğinde mine tabakası kadar kolay kırılabilir bir özelliği olduğu görülmüştür. Yüklenme olmayan yerde kemik hasarı tamirinde, alveolar kret yükseltilmesinde, alveolar kemiğin korunması amacıyla kullanılmaktadır (Erdoğan, 1991).

Birçok HA tozu 1000 ile 1200 °C sıcaklıkları arasında basınçsız ortamda teorik yoğunluğa kadar sinterlenebilir. Daha yüksek sıcaklıklarda yapılan işlemler tanelerin aşırı büyümesine ve/veya HA'nın bozunmasına neden olabilir. Tane boyutunu azaltmak ve daha yoğun bir yapı elde etmek için sıcak pres, sıcak izostatik pres veya sıcak izostatik presleme-post sinterleme işlemleri yapılmaktadır (Keskin, 2000; Suchanek ve Yoshimura, 1998).

4.3 Poröz HA

Poröz HA seramiklerinin (100-600 µm por boyutunda) en genel üretim tekniği yapı içinde düşük sıcaklıklarda buharlaşarak boşluk oluşmasına imkan sağlayacak parafin, naftalin ve hidrojen peroksit gibi ilavelerle sinterleme işleminin yapılmasıdır (Keskin, 2000). Poröz bir yapı oluşturmada amaç implantın içine doğru kemik gelişiminin gerçekleşmesini sağlamaktır (Erdoğan, 1991).

Poröz HA'nın, yoğun HA'ya göre daha kolay kırılabilir olması bir dezavantaj olarak görülse de bu kırılabilirliğin çok fazla olmaması nedeniyle alveolar kret yükseltilmesinde, preiodontal ve cerrahi defektlerin onarımında ve lokal kemik kayıplarında başarıyla kullanılmaktadır (Erdoğan, 1991).

Genellikle kemik tedavisinde kullanılan poröz HA'ların en büyük avantajı yapı içerisindeki porların, malzemenin kemiğe mekanik olarak birleşmesine olanak vererek porların içinde kemik dokularının büyümesini sağlamasıdır. Bu özelliği sayesinde uygulanan bölgedeki HA implantının mukavemeti artar (Suchanek ve Yoshimura, 1998; Keskin, 2000).

4.4 HA Kompozitleri

Yoğun ve poroz HA seramiklerinin düşük mekanik özellikler göstermelerinden ötürü kullanım alanlarının dar olması HA esaslı kompozit malzemelerin ortaya çıkmasına sebebiyet vermiştir.

Kompozit esaslı HA yapmanın avantajı, seramiğin mukavemetinin ve tokluğunun artmasının sağlanmasıdır. Fakat HA yapısına eklenen yabancı maddelerden ötürü HA seramiğinin biyouyumluluğu azalmakta, TCP oluşumu ile birlikte HA'ın bozunması gerçekleşmektedir.

Kompozitlerin diğer bir dezavantajı ise zor üretim prosesleridir. HA esaslı kompozit malzeme üretimi için vakum altında sinterlemeye gerek duyulmaktadır (Suchanek ve Yoshimura, 1998; Keskin, 2000).

4.5 Plazma Spreylenmiş HA

Yakın zamanda sert doku yerine geçecek malzeme olarak metal üzerine HA kaplaması yapılmakta ve çevre dokuların implant ile arayüzey bağı oluşturulması sağlanmaktadır.

Bunun yanı sıra malzemelerin yüzel özelliklerinin iyileştirilmesi ve/veya çevresel etkilere karşı korunabilmesi için yüzeylerin koyurucu bir tabaka ile kaplanması da yaygın olarak kullanılmaktadır. HA kaplamalar ise sadece metallerle değil Ti alaşımlarına, Co-Cr alaşımlarına, sinterlenmiş zirkonya ve alümina seramiklerine ayrıca karbon implantlarına da uygulanabilmektedir. α -TCP, β -TCP, TTCP ve CaO gibi vücut sıvısıyla reaksiyona girebilecek maddelerin HA kaplamalarında bulunmamaları gerekmektedir (Genç, 2003; Toykan, 2003).

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Malzeme ve Yöntem

5.1.1 Kullanılan kimyasallar ve kolemanit

Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar ve Eti Bor İşletmeleri Kütahya-Emet Espey sahasından alınan kolemanit numunesinin özellikleri Çizelge 5.1 ve Çizelge 5.2’de gösterilmektedir.

Çizelge 5.1 : Kullanılan kimyasallar ve özellikleri.

<i>Kimyasal</i>	<i>Bileşimi</i>	<i>Özellikleri</i>	<i>Markası</i>
Dipotasyum Hidrojen Fosfat	K_2HPO_4	Saflık $\approx$ %98	Merck
Diamonyum Hidrojen Fosfat	$(NH_4)_2HPO_4$	Saflık $\geq$ %99	Merck
Potasyum Karbonat	K_2CO_3	Saflık $\approx$ %99.9	Merck
Sodyum Hidroksit	NaOH	Saflık $\approx$ %99	Reidel
Hidroklorik Asit	HCl	Hacmen %37	Sigma
Sülfürik Asit	H_2SO_4	Saflık $\approx$ %98	Sigma
Ortofosforik Asit	H_3PO_4	Hacmen %85	Merck
D-Mannitol	$C_6H_{14}O_6$	Saflık $\geq$ %98.5	Aldrich
Fenolftaleyn	$C_{20}H_{14}O_4$	Saflık $\geq$ %98	Merck
Metil Kırmızı	$C_{15}H_{15}N_3O_2$	Saflık $\geq$ %98	Fluka
Potasyum Hidrojen Fitalat	$C_8H_5KO_4$	Saflık $\geq$ %99.5	Aldrich

Çizelge 5.2 : Kullanılan kolemanit cevherinin özellikleri.

<i>Bileşen</i>	<i>Espey Kolemanit</i>	
B ₂ O ₃	ağ.%	48.830
SiO ₂	ağ.%	1.390
Fe ₂ O ₃	ağ.%	0.320
Al ₂ O ₃ +TiO ₂	ağ.%	0.240
CaO	ağ.%	26.260
MgO	ağ.%	1.090
SrO	ağ.%	0.660
As	ppm	150
SO ₄	ağ.%	0.020
K ₂ O	ağ.%	0.16
Na ₂ O	ağ.%	0.040

5.1.2 Kullanılan araç ve gereçler

Kolemanit cevherinden yola çıkılarak yağ metoduyla hidroksiapatit üretimi için yapılan laboratuvar çalışmalarında kullanılan araç ve gereçler detaylı olarak bu bölümde anlatılmaktadır.

Scherring Halkası: Deneye başlamadan önce kolemanit cevheri Scherring Halkaları yardımıyla öğütülmüştür.

Elek: Öğütülen numuneden 180-250 µm tanecik boyutuna sahip numunelerin ayrılması için JEL Apparatebau marka elek sistemi kullanılmıştır.

Reaktör: Yapılan deneysel çalışmalarda 1L hacminde, üç boyunlu, geri soğutuculu reaktör kullanılmıştır. Stokiyometrik oranda reaktöre eklenen reaktanlar, mekanik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmakta ve bir yağ banyosunda ısıtılmaktadır.

Hassas Tartı: Deneyler öncesinde çözelti hazırlanması ve stokiyometrik oranda reaksiyon gerçekleşmesi için kullanılan numune ve malzemelerin Scaltec SBA31 terazisiyle 0.0001 hassasiyetle tartımı alınmıştır.

Isıtcılı Manyetik Karıştırıcı: IKA RCT basic ısıtmalı karıştırıcı ile yağ banyosu içerisinde bulunan geri soğutuculu 3 boyunlu reaktörün ısıtılması ve içerisinde bulunan stokiyometrik orandaki reaktanların karıştırılması sağlanmıştır.

Otomatik Büret: Deney sonunda elde edilen çözeltideki bor miktarı tayini için VITLAB Continous RS otomatik büret kullanılmıştır.

Distile Su: çözeltilerin hazırlanmasında kullanmak üzere ultra saf su elde etmek için Millipore RiO-DI 3 UV kullanılmıştır.

Etüv: Deneysel çalışmaların son ürünü olan katı fazın yıkama işlemlerinden sonra 12 saat 90 °C’de kurutma işlemi Memmert marka etüvde yapılmıştır.

Fırın: Etüvde kurutulmuş olan numuneler 3 saat süre ile 400 °C ile 700 °C’lik ısıtma işlemi Carbolite CWF1100 fırınında maruz kalmıştır.

5.1.3 Kullanılan çözeltiler

0.25 M K_2HPO_4 Çözeltisi: Moleküler ağırlığı 174.18 g/mol-g olan susuz katı K_2HPO_4 (Merck) hassas tartıda 43.545 gr tartılır ve destile su içerisinde çözünmesi sağlandıktan balon jojede 1 L’ye tamamlanır.

0.3 M $(NH_4)_2HPO_4$ Çözeltisi: Molekül ağırlığı 132 g/mol-g olan susuz katı $(NH_4)_2HPO_4$ (Merck), hassas tartıda 39.6 g tartılır ve destile su içerisinde çözünmesi sağlandıktan sonra balon jojede 1 L’ye tamamlanır.

0.6 M H_3PO_4 Çözeltisi: Hacmen %85’lik H_3PO_4 ’ten pipet yardımıyla 37.7 ml alınarak balon joje içerisinde bulunan destile suya yavaşça boşaltılır. Daha sonra hacim destile su ile 1 L’ye tamamlanır.

0.2 N NaOH Çözeltisi: Moleküler ağırlığı 40 g/mol-g olan NaOH pelletlerinden 8 g hassas terazide tartılır ve destile su içerisinde çözünmesi sağlandıktan sonra balon jojede 1 L’ye tamamlanır.

6 N NaOH Çözeltisi: Moleküler ağırlığı 40 g/mol-g olan NaOH pelletlerinden 240 g hassas terazide tartılır ve destile su içerisinde çözünmesi sağlandıktan sonra balon jojede 1 L’ye tamamlanır.

6 N HCl: 492.7 ml hacmen %37’lik HCl 1 L’lik balon joje içerisinde bulunan destile suya yavaşça ilave edilir. Daha sonra çözelti hacmi destile su ile 1 L’ye tamamlanır.

1:3 H_2SO_4 Çözeltisi: 300 ml destile suya 100 ml H_2SO_4 yavaşça eklenir.

Metil Kırmızısı İndikatörü: %0.1’lik metil red indikatörü hazırlamak için hassas terazide tartılan 1 g metil kırmızısı (Fluka) 600 ml etil alkol (Merck) ve 400 ml destile su karışımı içerisinde çözülür.

Fenolftalein İndikatörü: %0.1'lik fenolftaleyn indikatörü hazırlamak için 10 gr fenolftaleyn hassas terazide tartılarak etil alkolde çözülür. Elde edilen çözelti etil alkolle 1 L'ye tamamlandıktan sonra 0.2 N NaOH ile nötralleştirilir.

5.1.4 Analiz yöntemleri

5.1.4.1 Bor tayini

Bor oksitin, sulu çözeltilerinde düşük iyonlaşmasından dolayı direk titrasyonu mümkün değildir. Eşdeğerlik noktasında keskin bir renk değişimi gösteren indikatör olmadığından, bor oksit genellikle polihidrik alkollerle veya şekerlerle daha güçlü asit özelliğine sahip kompleksler oluşturarak alkalilerle titre edilir. Bu yöntemle bor tayininin hassasiyeti 0.02-0.2 g B₂O₃ içeren numunelere için %5, 0.2 g ve daha fazla B₂O₃ içeren numuneler için %1-0.5 aralığındadır (Nemodruk ve diğ., 1969).

Toz partiküllerinin bor içeriğini bulmak için önceden belirli biktarda tartılan numune destile suda çözülür. Çözeltiye hacmen 1:3'lük H₂SO₄ çözeltisi veya 6N HCl eklenerek ortamdaki borat iyonları borik asite çevrilir. Asidik ortamda bulunan karbondioksit çözeltinin kaynama noktasına kadar ısıtılması ile ortamdan uzaklaştırılmaktadır. Bu işlemden sonra oda sıcaklığına kadar soğutulmaya bırakılan çözelti metil kırmızısı varlığında NaOH ile nötralize edilerek, kompleks oluşumu için Mannitol eklenir.

Fenolftaleyn indikatörü kullanılarak 0.2N NaOH ile hassas titrasyonu yapılan çözeltideki B₂O₃ yüzdesi sarf edilen 0.2N NaOH çözeltisi miktarıyla hesaplanır (Braman, 1968).

$$\%B_2O_3 = (V \cdot F \cdot 0.006968) / m \quad (5.1)$$

V = 0.2 N NaOH sarfıyatı (ml)

F = 0.2 N NaOH faktörü

m = toz numune kütlesi (g)

5.1.4.2 pH ölçümü

Farklı zaman aralıklarında ve sıcaklıklarda yapılan deneylerin sonucunda elde edilen çözeltilerin başlangıç durumuna göre pH değişimlerini ölçmek için WTW Inolab pH 720 kullanılmıştır.

5.1.4.3 FT-IR spektrofotometresi analizi

Deneysel çalışmalardan elde edilen katı ürünlerin 90°C’de 12 saat etüvde bekletilmesi ile ve ayrıca bu ürünlerin 400 ve 700°C’liklarda 3 saat ısıtma işlemine maruz kalan kısımlarının kimyasal yapıdaki etkin fonksiyonel gruplarını incelemek için FT-IR analizleri yapılmıştır. Bu analizler Perkin Elmer model FTIR spektrometresi ile 650 – 4000 cm⁻¹ dalga boyları arasında yapılmıştır.

5.1.4.4 X-ışınları kırınımı (XRD) analizi

Etüvde kurutulan katı numunelerin ve bu numunelerin ısıtma işlemlerinden sonra elde edilen ürünlerin x-ışınları analizleri Bruker D8 Advance model difraktometrede gerçekleştirilmiş; 2θ açısı 10° ile 90° aralığında kırınım desenleri elde edilmiştir. Ayrıca bu makineyle birlikte gelen yazılım programı Topas ile de toz partiküllerin kristalitesi incelenmiştir.

5.1.4.5 X-ışınları floresans (XRF) analizi

Deneyler sonucu elde edilen toz numuneleri oluşturan bileşenlerin nitel ve nicel analizleri yüksek enerjili x ve gama ışınları bombardımanı prensibiyle çalışan Rigaku ZSX-Primus II model XRF ile yapılmıştır.

5.1.4.6 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Katı numunelerin 200-25,000 kat büyütülmüş yüzey görüntüleri *JEOL 5410* model taramalı elektron mikroskobu kullanılarak çekilmiştir.

5.1.4.7 Partikül Boyutu Analizi

Isıl işlem görmüş katı numunelerin partikül boyutları hesaplamaları için *Malvern 200G* model partikül analizi aleti kullanılmıştır.

5.2 Deneysel Yöntem

Bu çalışmada yapılan deneyler üç farklı fosfat kaynağı kullanılarak farklı sıcaklık ve zaman aralıklarında gerçekleştirilmiştir. Kolemanit cevheri deneyler öncesi Scherring Halkası ile öğütüldükten sonra eleme işlemiyle istenilen tanecik boyutuna (180-250 µm) getirilmiştir. Deneysel çalışma sırasıyla çözeltilerin hazırlanması, reaksiyon, filtrasyon, kurutma ve ısıtma işlem şeklinde yürütülmüştür.

5.2.1 K₂HPO₄ çözeltisiyle yapılan deneysel çalışma

Bölüm 5.1.3'te hazırlanışı anlatılan 224 ml 0.25M K₂HPO₄ sonuç üründe Ca/P (mol oranı) = 1.67 olacak şekilde 20 g kolemanit ile Bölüm 4.1.2'de anlatılan reaktörde reaksiyona sokulmuştur. 1, 3, 6, 12 ve 24 saatlik deneyler 37°C ve 75°C olan iki farklı sıcaklıklarda yapılmıştır. Ayrıca yüksek sıcaklıkta reaksiyon denemeleri için 1 saatlik 200°C sıcaklıkta ve 3 saatlik 150°C sıcaklıkta iki çalışma daha yapılmıştır. Ortam ısıtması yağ banyosu tarafından sağlanmış olup, reaktöre geri beslemeli bir soğutucu bağlanmıştır. Yapılan tüm deneylere başlamadan önce hazırlanan 0.25M K₂HPO₄ çözeltisi seyreltik (hacmen %5) HCl çözeltisi ile nötrleştirilmiştir (pH=7). Deney sonucunda reaktörde bulunan süspansiyon çözelti nuçe erleniyle süzölmüştür. Süzöntü oda sıcaklığına ulaşınca kadar erlende bekletildikten sonra pH ölçümü alınmıştır. Reaksiyon sonucu elde edilen katı faz üç kere destile su ile iki kere de etil alkol ile yıkandıktan sonra 90°C'ye ayarlanan etüvde 12 saat kurutulmaya bırakılmıştır. Etüvden alınan numune, kütle kaybının hesaplanması için tartılmış ve analizler için desikatöre depolanmıştır.

Tartımdan sonra bor analizi yapılan numunenin bir kısmı ısıt işlem yapılmak üzere seramik krozelere konularak 10°C/min sıcaklık artışı ile 400°C ve 700°C'de 3 saat bekletilmek koşuluyla fırına verilmiştir. Fırından çıkartılan numuneler nem kapmaması için derhal desikatör içerisinde soğutulmaya bırakılmıştır.

Isıl işleme uğrayan ve uğramayan numunelerde etkin fonksiyonel gruplarının incelenmesi için FTIR, ve kristal yapısının incelenmesi için de XRD analizleri yapılmıştır.

Bu deneylere ek olarak CO₃²⁻ iyonunun Ca/P molar oranı üzerine etkisini incelemek için 24 saatlik deney yapılmıştır. 37°C sıcaklıkta gerçekleştirilen bu deneyde 224 ml 0.25M K₂HPO₄ çözeltisinin pH'ı 7 olana kadar 0.25M K₂CO₃ çözeltisi damlatılmıştır. Reaksiyon bittiğinde yukarıda anlatılan prosedürler tekrarlanmıştır.

5.2.2 (NH₄)₂HPO₄ çözeltisiyle yapılan deneysel çalışma

Bölüm 5.1.3'te hazırlanışı anlatılan 186.67 ml 0.3M (NH₄)₂HPO₄ sonuç üründe Ca/P (mol oranı) = 1.67 olacak şekilde 20 g 180-250 µm tanecik boyutunda kolemanit ile Bölüm 5.1.2'de anlatılan reaktörde reaksiyona sokulmuştur.

1, 3, 6 ve 12 saatlik deneyler 37°C ve 75°C olan iki farklı sıcaklıklarda yapılmıştır. Ortam ısıtması yağ banyosu tarafından sağlanmış olup, reaktöre geri beslemeli bir soğutucu bağlanmıştır. Deney başlangıcında ve sonunda sıvı fazın pH'ları ölçülmüştür. Deney sonucunda reaktörde bulunan süspansiyon çözelti nuçe erleniyle süzölmüştür. Süzöntü oda sıcaklığına ulaşıncaaya kadar erlende bekletildikten sonra pH ölçümü alınmıştır. Reaksiyon sonucu elde edilen katı faz üç kere destile su ile iki kere de etil alkol ile yıkandıktan sonra 90°C'ye ayarlanan etüvde 12 saat kurutulmaya bırakılmıştır. Etüvden alınan numune, kütle kaybının hesaplanması için tartılmıştır ve nem kapmaması için desikatöre konulmuştur. Tartımdan sonra bor analizi yapılan numunenin bir kısmı ısıl işlem yapılmak üzere seramik krozelere konularak 10°C/min sıcaklık artışı ile 400°C ve 700°C'de 3 saat bekletilmek koşuluyla fırına verilmiştir. Fırından çıkartılan numuneler nem kapmaması için derhal desikatör içerisinde soğutulmaya bırakılmıştır. Isıl işleme uğrayan ve uğramayan numunelerde etkin fonksiyonel gruplarının incelenmesi için FTIR, ve kristal yapısının incelenmesi için de XRD analizleri yapılmıştır.

5.2.3 H₃PO₄ çözeltisiyle yapılan deneysel çalışma

Bölüm 5.1.3'te hazırlanışı anlatılan 93.67 ml 0.6M H₃PO₄, sonuç üründe Ca/P (mol oranı) = 1.67 olacak şekilde 20 g 180-250 µm tanecik boyutunda kolemanit ile Bölüm 5.1.2'de anlatılan reaktörde reaksiyona sokulmuştur. 1, 3, 6 ve 12 saatlik deneyler 37°C ve 75°C olan iki farklı sıcaklıklarda yapılmıştır. Ortam ısıtması yağ banyosu tarafından sağlanmış olup, reaktöre geri beslemeli bir soğutucu bağlanmıştır. Deney başlangıcında ve sonunda sıvı fazın pH'ları ölçülmüştür. Deney sonucunda reaktörde bulunan süspansiyon çözelti nuçe erleniyle süzölmüştür. Süzöntü oda sıcaklığına ulaşıncaaya kadar erlende bekletildikten sonra pH ölçümü alınmıştır. Reaksiyon sonucu elde edilen katı faz üç kere destile su ile iki kere de etil alkol ile yıkandıktan sonra 90°C'ye ayarlanan etüvde 12 saat kurutulmaya bırakılmıştır. Etüvden alınan numune, kütle kaybının hesaplanması için tartılmıştır ve nem kapmaması için desikatöre konulmuştur. Tartımdan sonra bor analizi yapılan numunenin bir kısmı ısıl işlem yapılmak üzere seramik krozelere konularak 10°C/min sıcaklık artışı ile 400°C ve 700°C'de 3 saat bekletilmek koşuluyla fırına verilmiştir.

Fırından çıkartılan numuneler nem kapmaması için derhal desikatör içerisinde soğutulmaya bırakılmıştır. Isıl işleme uğrayan ve uğramayan numunelerde etkin fonksiyonel gruplarının incelenmesi için FTIR, ve kristal yapısının incelenmesi için de XRD analizleri yapılmıştır.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1 K₂HPO₄ ile Yapılan Deneyler

Fosfat kaynağı olarak K₂HPO₄'ün kullanıldığı deneylerde, kolemanit 0.25 M K₂HPO₄ çözeltisi ile reaksiyona sokulmuştur. Vücut sıvısı ortamı şartlarını sağlamak amacıyla seyreltik HCl çözeltisi ile reaksiyon ortamının pH değeri 7'ye ayarlanmıştır (Huang ve diğ., 2006). 1, 3, 6 ve 12 saatlik deneyler 37°C ve 75°C'de 24 saatlik deney ise 37°C'de gerçekleştirilmiştir. Ayrıca ortamdaki karbonat etkisini incelemek amacıyla 37°C'de 24 saatlik bir deney yapılmıştır. Bu deneyde karbonat kaynağı olarak kullanılan 0.25M K₂CO₃ çözeltisi, 0.25 M K₂HPO₄ çözeltisinin pH değeri 10.7'ye ulaşınca kadar eklenmiştir (Han ve Day, 2007). Elde edilen ürünlerin analizleri için Bölüm 5.1.2'de anlatılan prosedürler uygulanmıştır.

6.1.1 K₂HPO₄ ile yapılan deneylerin FTIR analizleri

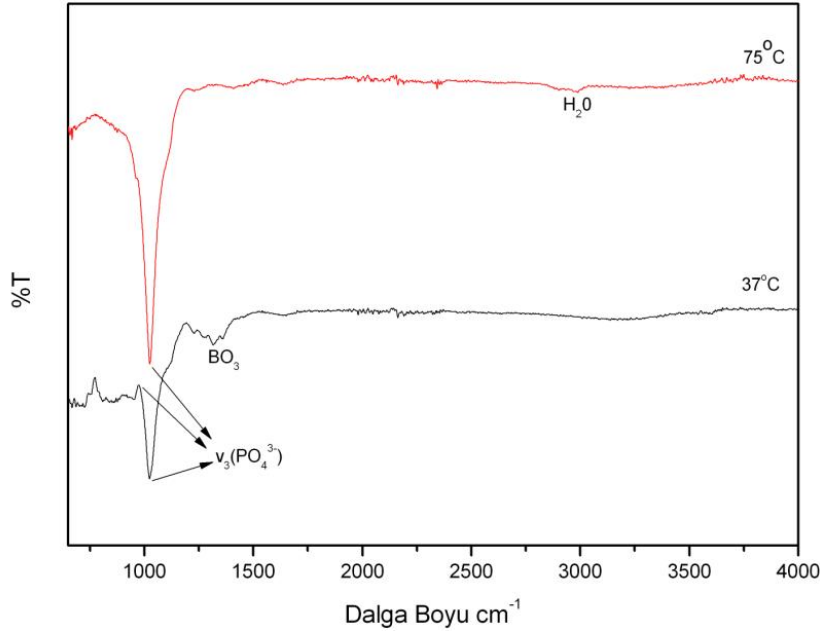
Elde edilen toz ürünlerin etkin fonksiyonel bağlarını incelemek üzere FTIR spektrometresinde incelemeleri yapılmıştır.

6.1.1.1 1 Saatlik Deneylerin FTIR Analizleri

Hidroksiapatiti tanımlayan baskın bağ olan fosfat ν_3 bağı 1094 cm⁻¹ ile 1032 cm⁻¹ dalga boylarının ortasında bulunmaktadır (Han ve Day, 2007). Yapılan deneylerden elde edilen ısıtılma maruz kalmamış ürünlerin FTIR analizlerinde ν_3 bağı 37°C için 1024.05 cm⁻¹ ve 75°C için ise 1023.87 cm⁻¹ çıkmaktadır. Kumar ve çalışma arkadaşlarının yaptığı çalışmada 1020 cm⁻¹ civarındaki bağların yine fosfat ν_3 bağını temsil ettiği fakat sitokiyometrik hidroksiapatitlerde 1030 cm⁻¹ dalga boyunda olması gereken bu bağın sitokiyometrik olmayan hidroksiapatitlerde 1020 cm⁻¹ civarlarında ortaya çıktığı anlatılmaktadır (Kumar ve diğ., 1999). 75°C'de yapılan deneyde 3248.50 cm⁻¹ dalga boyunda yapıdaki sudan gelen bağın piki düşük şiddette gözükmektedir.

1600 cm⁻¹ ile 1200 cm⁻¹ dalga boylarının ortasında bulunan pikler ise trigonal BO₃ bağlarının yapıda var olduğunu göstermektedir (Han ve Day, 2007).

Şekil 6.1’de trigonal BO_3 bağlarının , 37°C ’de gerçekleştirilen reaksiyonlardan elde edilen numunelerde gözükmediği, fakat sıcaklığın 75°C ’ye çıkmasıyla yapıda düşük şiddetli pik vermesinden ötürü gözlemlenememektedir. Sıcaklık artışıyla yapıda bulunan BO_3 ’ten gelen bağlar baskınlığını kaybetmektedir.

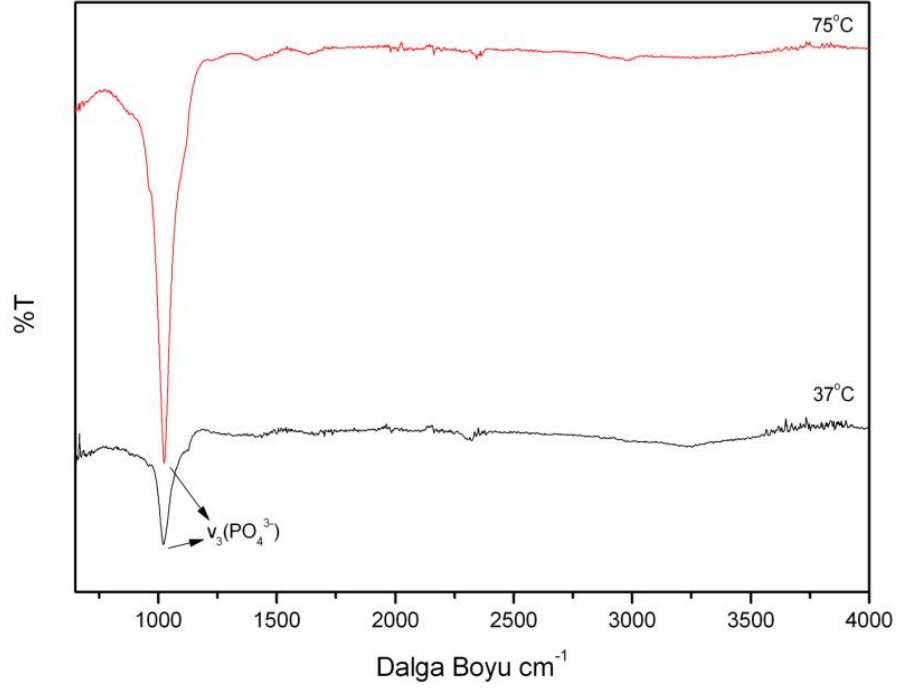


Şekil 6.1 : 1 saatlik deneylerin FTIR analizleri.

6.1.1.2 3 Saatlik Deneylerin FTIR Analizleri

Şekil 6.2’de görülebileceği gibi stokiometrik olmayan hidroksiapatitleri belirten 1020 cm^{-1} ’de pik yapan bağlar 3 saatlik deneylerde de ortaya çıkmaktadır.

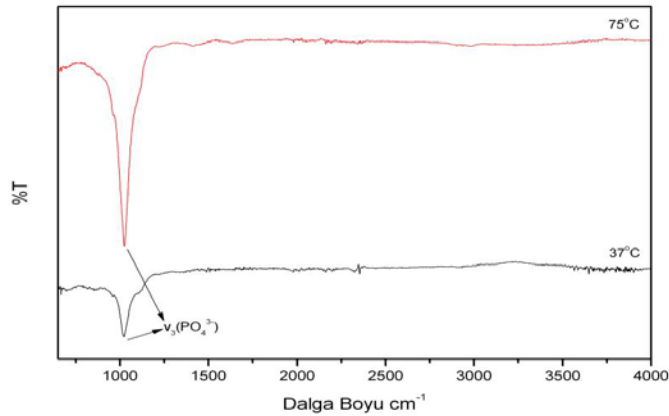
ν_3 fosfat bağları, 37°C ’de 1023.33 cm^{-1} ve 75°C ’de 1022.54 cm^{-1} dalga boylarında gözükmemektedir. Sıcaklık artışıyla birlikte fosfat bağının şiddeti artmakta ve 1 saatlik yapılan deneye göre BO_3 ’ten gelen bağların piklerinin şiddeti düşmekte ve hatta gözükmemektedir. Bunun sebebi zamanın artmasıyla kolemanitin yapısında bulunan B_2O_3 ’ün çözünerek çözeltiye geçmesidir.



Şekil 6.2 : 3 saatlik deneylerin FTIR analizleri.

6.1.1.3 6 Saatlik Deneylerin FTIR Analizleri

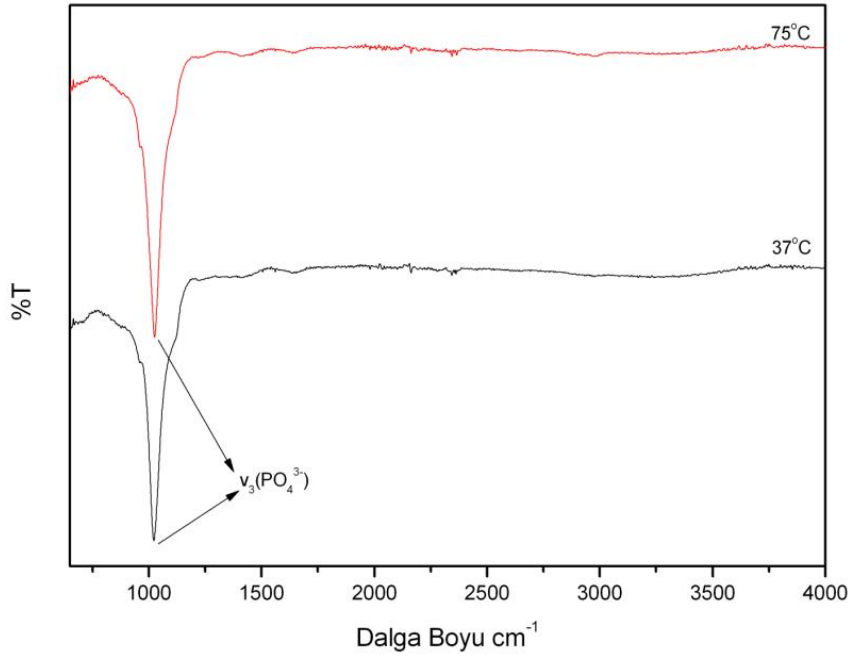
Stokiyometrik olmayan hidroksiapatitleri belirten 1020 cm^{-1} 'de pik yapan bağlar 6 saatlik deneylerde de ortaya çıkmaktadır. v_3 fosfat bağları, 37°C 'de 1023.09 cm^{-1} ve 75°C 'de 1023.31 cm^{-1} dalga boylarında gözükmemektedir. Birbirlerine yakın dalga boylarında fosfat piki veren 6 saatlik deneylerin sonucunda sıcaklık artışıyla birlikte fosfat bağından gelen piklerin şiddetinin arttığı gözlemlenmektedir. 75°C sıcaklıkta yapılan deneylerde 3248.81 cm^{-1} dalga boyunda yapıdaki suyun piki gözükmemektedir. BO_3 'ten gelen bağların pikleri ise tamamen ortadan kaybolmaktadır.



Şekil 6.3 : 6 saatlik deneylerin FTIR analizleri.

6.1.1.4 12 saatlik deneylerin FTIR analizleri

Stokiyometrik olmayan hidroksiapatitleri belirten 1020 cm^{-1} 'de pik yapan bağlar 12 saatlik deneylerde de ortaya çıkmaktadır. ν_3 fosfat bağları, 37°C 'de 1022.03 cm^{-1} ve 75°C 'de 1022.71 cm^{-1} dalga boylarında gözükmemektedir. İki farklı sıcaklıkta da birbirlerine yakın değerlerde çıkan fosfat bağları piklerinin şiddetleri de bu zaman aralığında yapılan deneylerde birbirlerine yakın çıkmıştır.



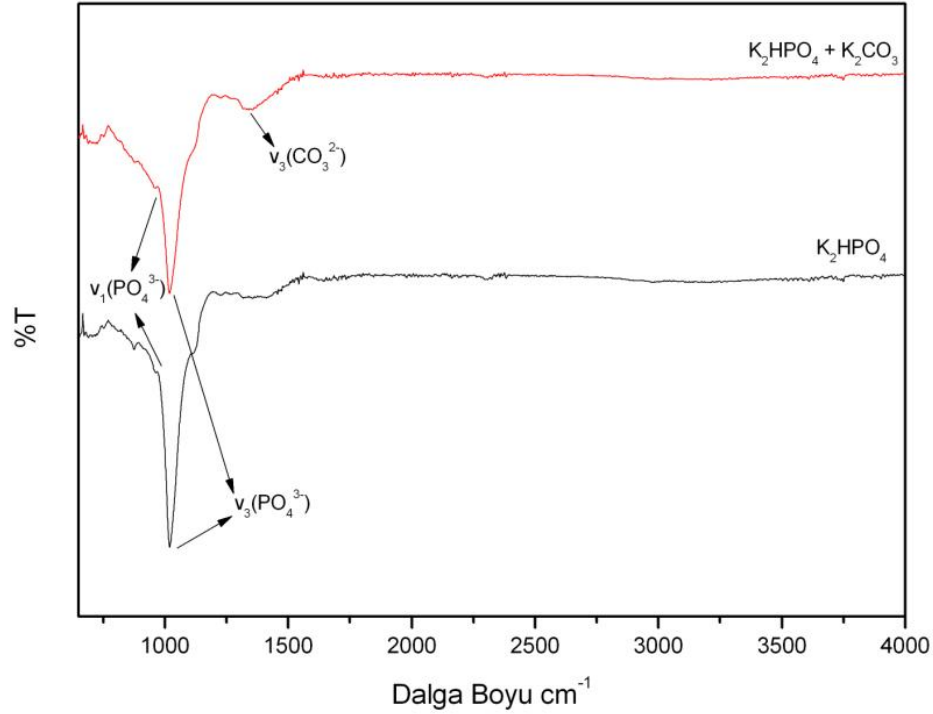
Şekil 6.4 : 12 saatlik deneylerin FTIR analizleri.

6.1.1.5 24 saatlik deneylerin FTIR analizleri

Şekil 6.5'te 24 saat 37°C 'de yapılan deneylerde elde edilen numunelere ait FTIR analiz sonuçları, karbonat etkisini gözlemlemek amacıyla $\text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{K}_2\text{CO}_3$ sistemi ile yapılan deneylerde (24 saat, 37°C) elde edilen numunelerin FTIR sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Şekilden görüldüğü gibi 1020 cm^{-1} 'de pik yapan fosfat bağları her iki sistemde elde edilen numunelerde de gözlemlenmektedir.

ν_3 fosfat bağları, karbonat iyonu olmayan ortamda 1022.04 cm^{-1} , karbonat iyonu olan ortamda ise 1021.28 cm^{-1} dalga boylarında gözükmemektedir. İki farklı çözeltide de birbirlerine yakın değerlerde çıkan fosfat bağları piklerinin şiddetleri de bu zaman aralığında yapılan deneylerde birbirlerine yakın çıkmıştır.

0.25 M K_2CO_3 eklenerek hazırlanan karbonatlı çözeltide yapılan deney sonucunda 1345.40 cm^{-1} dalga boyunda gözükten CO_3^{2-} piki, Han ve Day'ın çalışmasında 1400 cm^{-1} çıkmıştır.



Şekil 6.5 : 24 saatlik deneylerin FTIR analizleri.

Karbonat pikinin ortaya çıkması ortamdaki K_2CO_3 çözeltisinden gelen CO_3^{2-} iyonlarının yanı sıra atmosferik karbon dioksitin reaksiyon esnasında çözeltide çözünmesinden de kaynaklanmaktadır (Han ve Day, 2007). Atmosferik karbon dioksitin çözünme etkisi diğer FTIR analizlerinde de (Şekil 6.1 – 6.3) çok baskın olmamakla birlikte gözlemlenmektedir.

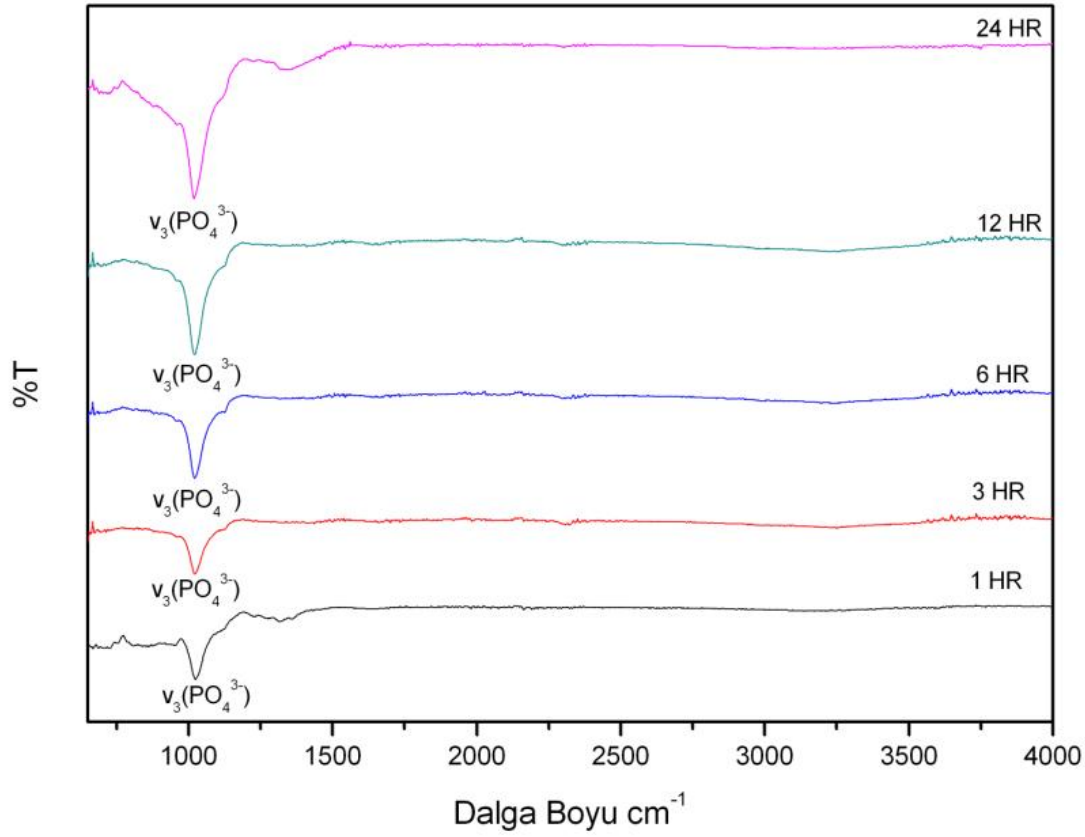
Reaksiyon süresinin etkisini gözlemek amacıyla $37^\circ C$ 'de 1-24 saat deney sonuçlarına ait FTIR grafikleri karşılaştırılmalı olarak Şekil 6.6'da verilmektedir.

Deneyin yapıldığı sıcaklık olan $37^\circ C$ 'de seçilen bütün zaman aralıklarında $v_3(PO_4^{3-})$ bağının piki gözlemlenmiştir. Yapılan literatür araştırmalarına göre elde edilen bu pikler sitokiyometrik olmayan hidroksiapatite aittir.

Reaksiyon süresindeki artış, fosfat bağının verdiği pikin şiddetini arttırmaktadır.

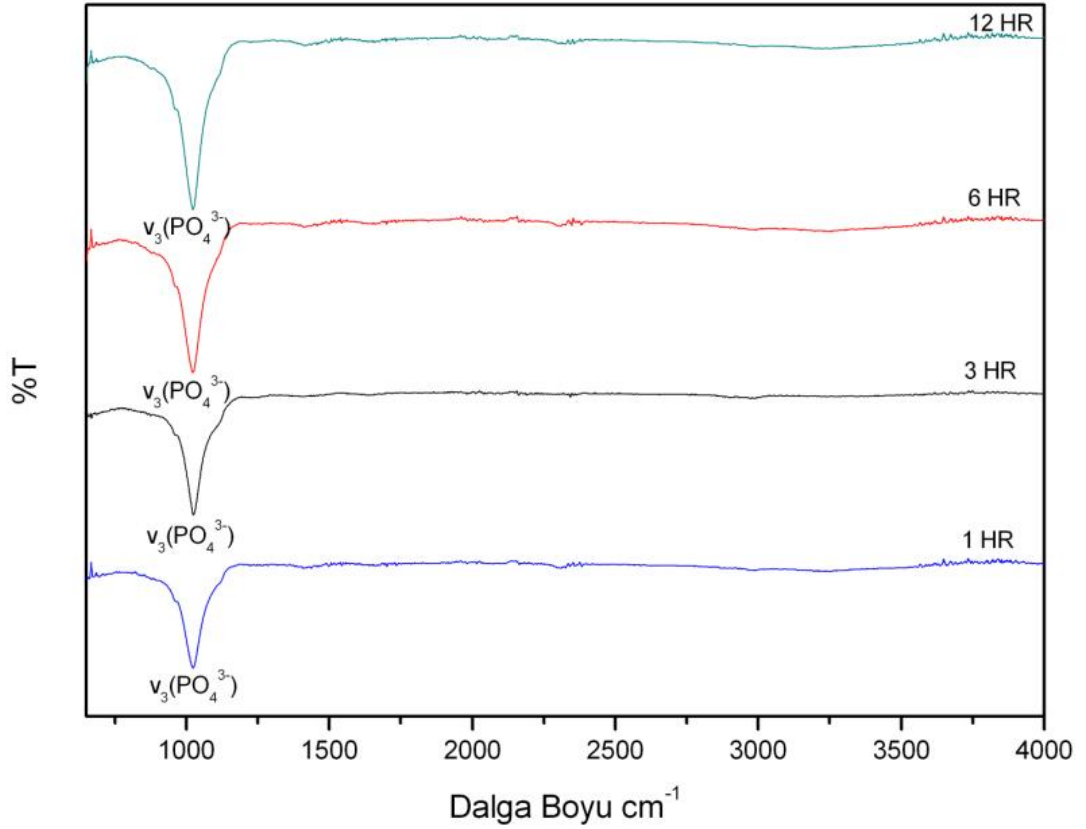
1 saatlik deneyde gözükten BO_3 bağının piki zamanla yok olmaktadır. Bu sonuçlardan kolemanitin yapısında bulunan B_2O_3 'ün zamanla çözeltiye geçen miktarında artış olduğu ve çözeltideki PO_4^{3-} iyonlarının ise, kolemanit yapısındaki kalsiyumla bağ yaptığı sonucu çıkarılmaktadır (Huang ve diğ., 2006; Han ve Day, 2007; Li ve diğ.,

2007; Ternane ve diğ., 2002). Şekil 6.7’de benzer grafik 75°C deney sonuçları için karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 6.6 : 37°C’de yapılan deneylerin FTIR analizleri.

37°C’de yapılan deneylerin FTIR analizleri ile ilgili yorumları 75°C’deki deneyler için de yapabilmekteyiz. Fosfat bağlarının pik şiddetleri zamanla artış göstermektedir. Bunun yanı sıra 1 saatlik 37°C’de yapılmış olan deneyde ortaya çıkan BO_3 bağının piki 75°C’de yapılan deneylerin hiçbirinde gözükmemektedir. Sıcaklık artışı ile birlikte kolemanitin yapısında bulunan B_2O_3 ’ün çözeltiye geçme hızında artış gözlemlenmiştir. Şekil 6.6 ve 6.7 karşılaştırıldığında, 75°C’de elde edilen fosfat piklerinin şiddetinin, 37°C’de elde edilen pik şiddetlerinden daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 6.7 : 75°C’de yapılan deneylerin FTIR analizleri.

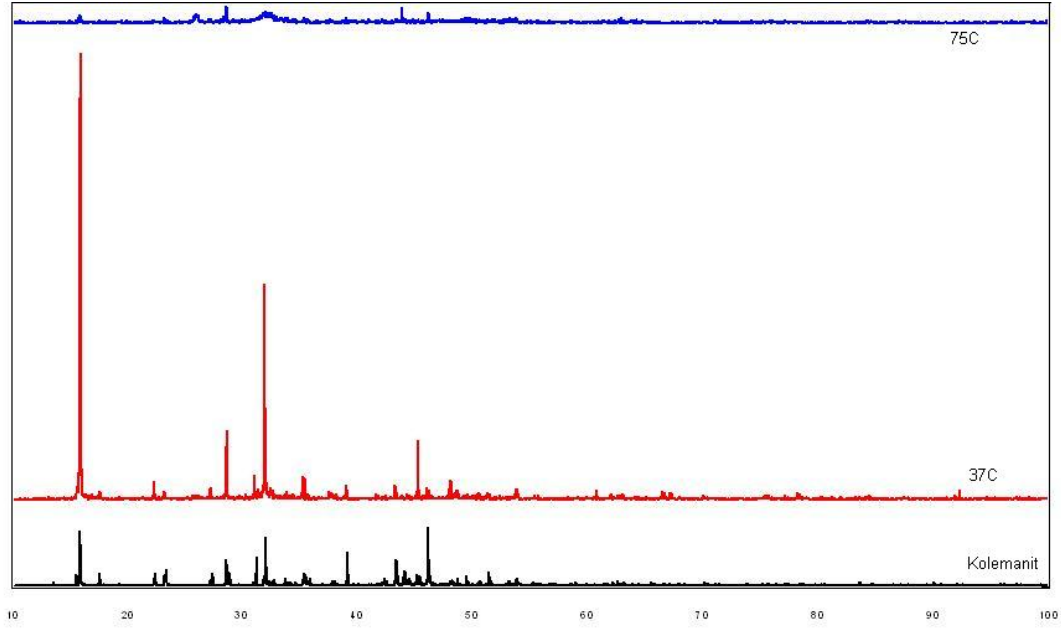
6.1.2 K₂HPO₄ ile yapılan deneylerin XRD analizleri

Bu bölümde, farklı sıcaklık ve zaman aralıklarında 0.25 M K₂HPO₄ çözeltisiyle yapılan deneylerden elde edilen ürünlerin XRD analizi sonuçları, ICDD numarası 09-0432 olan sentetik hidroksiapatitin XRD analizi ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Deneylerde elde edilen ürünlerin 400°C ve 700°C’de ısıtılmasından sonra yapı karakterizasyonlarındaki değişimler yine XRD analiz sonuçlarının karşılaştırılması ile incelemeye alınmıştır.

1 saatlik deneyler sonucunda 0.25 M K₂HPO₄ çözeltisi içerisinde kolemanitin değişen sıcaklıkla birlikte yapısındaki değişimler gözlemlenmektedir. Karşılaştırma amacıyla kolemanite ait XRD pikleri de grafikte yer almaktadır. Kolemanitin yüz pikleri olan 16° ve 32°’lerdeki 2θ açıları 37°C ve 75°C sıcaklıklarında yapılan deneylerde de gözükmemektedir (Temur ve diğ., 2000).

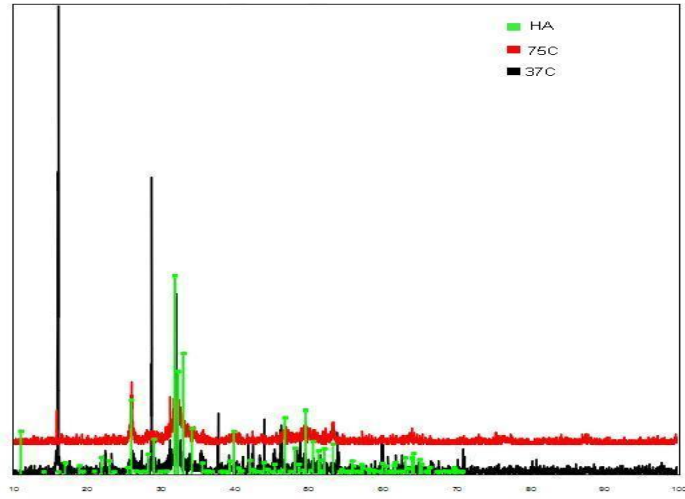
37°'de ICDD numarası 17-0934 olan kalsiyum borat hidrat ($\text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) baskın yapıdadır. Bu yapıdan gelen piklerin, sıcaklığın 75°C'ye çıkmasıyla şiddetinin azaldığı ve eser miktarda hidroksiapatitin yapıda oluşmaya başladığı gözlenmektedir.

Şekil 6.8'de, 37°C ve 75°C'de 3 saatlik deney sonuçlarına ait XRD analizlerini hidroksiapatit pikleriyle karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir.



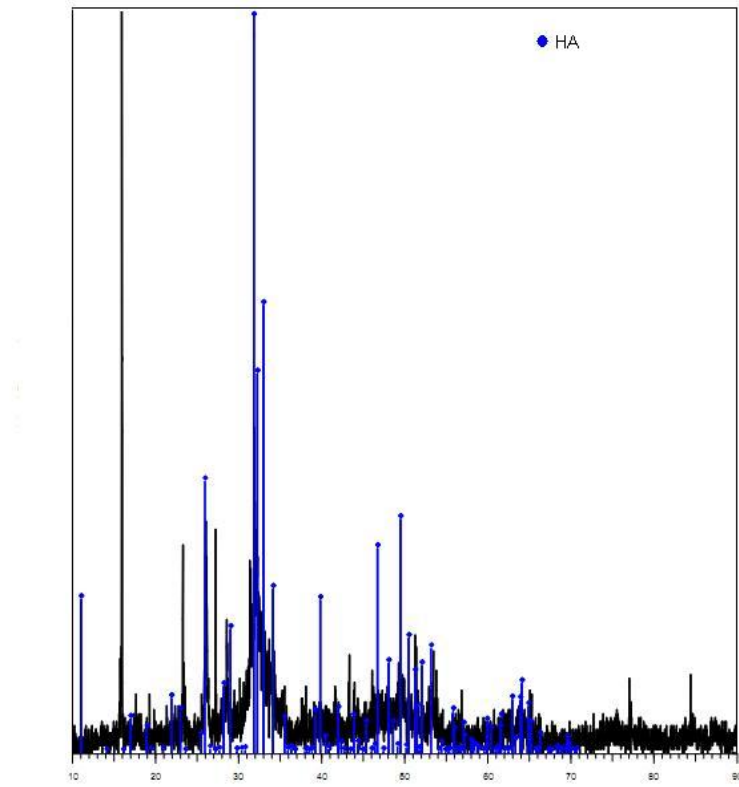
Şekil 6.8 : 1 saatlik deney sonuçlarının kıyaslanması

3 saatlik deneylerde hidroksiapatit oluşumu çok az olmakla birlikte gözükmemektedir. 37°C sıcaklıkta yapılan deneyin sonucunda, yapıda kalsiyum borat hidratın baskın olduğu gözlenmektedir. Sıcaklık artışıyla birlikte kalsiyum borat hidrattan gelen piklerin şiddetinin düştüğü görülmektedir.



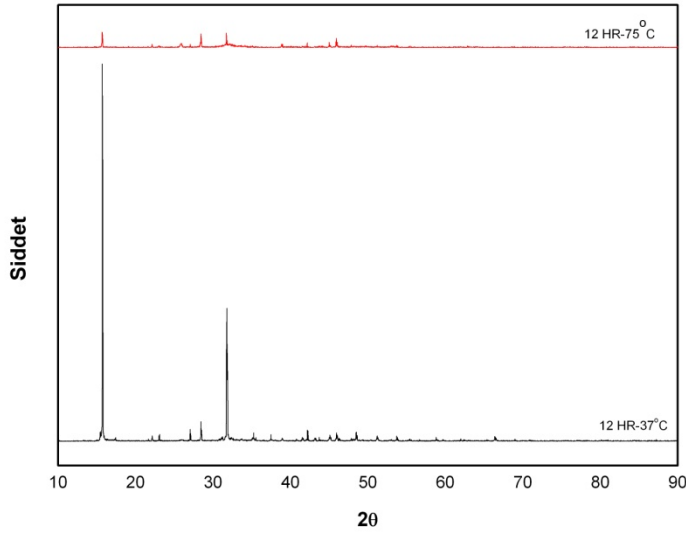
Şekil 6.9 : 3 saatlik deney sonuçlarının kıyaslanması

6 saat ve 37°C sıcaklığında yapılan deneyin sonucunda da kalsiyum borat hidrat yapısının baskın olduğu, 16° olan 2θ açısının yüz piki olduğundan gözlemlenmektedir.



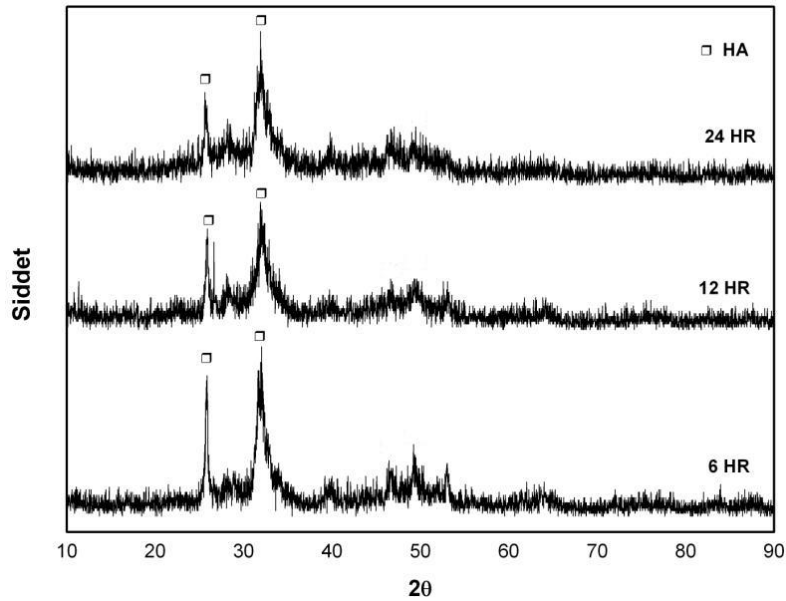
Şekil 6.10 : 6 saat, 37°C’de yapılan deneyin XRD analizi

12 saatlik çalışmalarda da kalsiyum borat hidrat yapısı üründe bulunmaktadır. Sıcaklık artışı, kalsiyum borat hidrattan gelen pikin şiddetini azaltmaktadır.



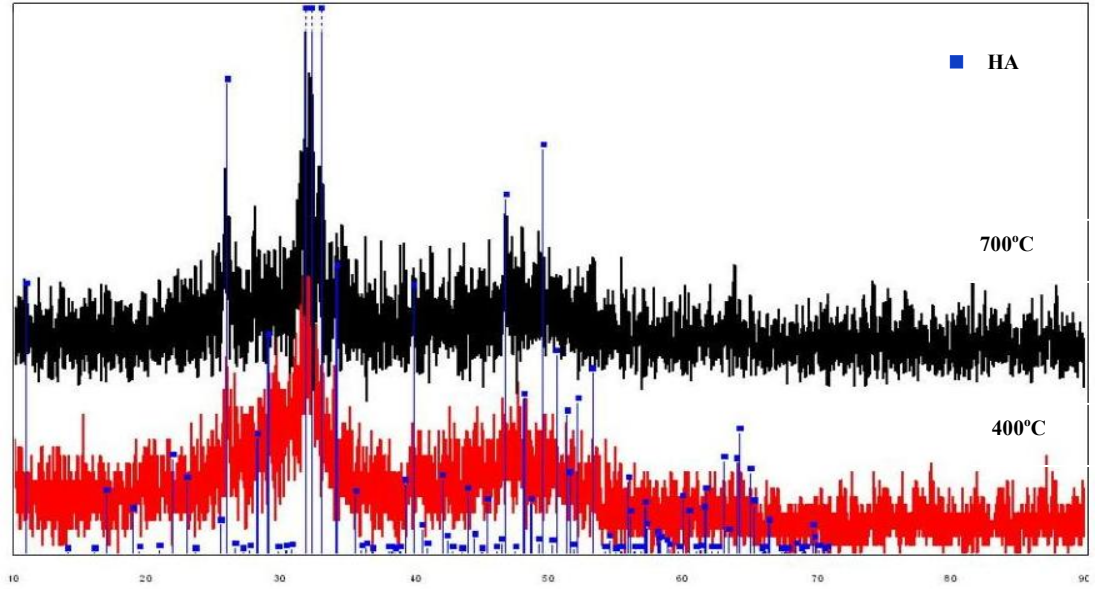
Şekil 6.11 : 12 saatlik deneylerin XRD analizi

XRD analizleri sonucunda çözeltideki fosfat iyonlarının yapıya katıldığı fakat yapıdaki kalsiyum ile bor bağlarının baskın olduğu gözlemlenmiştir. Kalsiyum ve fosfatın birbirlerine bağlanması için ısıtma işlemi uygulanmıştır. 10°C/min sıcaklık artışı ile 400°C ve 700°C’de 3 saat süren ısıtma işlemi sonunda elde edilen ürünler ile 09-0432 ICDD numarasında bulunan sentetik hidroksiapatitin kıyaslanmasına ait XRD analizi sonuçları Şekil 6.12 ve 13’te verilmiştir.



Şekil 6.12 : 700°C ısıtma işlemi uygulanan ürünlerin XRD analizleri

Isıl işlemlerin XRD analizlerinde 400°C’de yapıda hala kalsiyum borat hidratın 2θ açısı pik vermekte, bu açı 700°C ise yok olmaktadır.



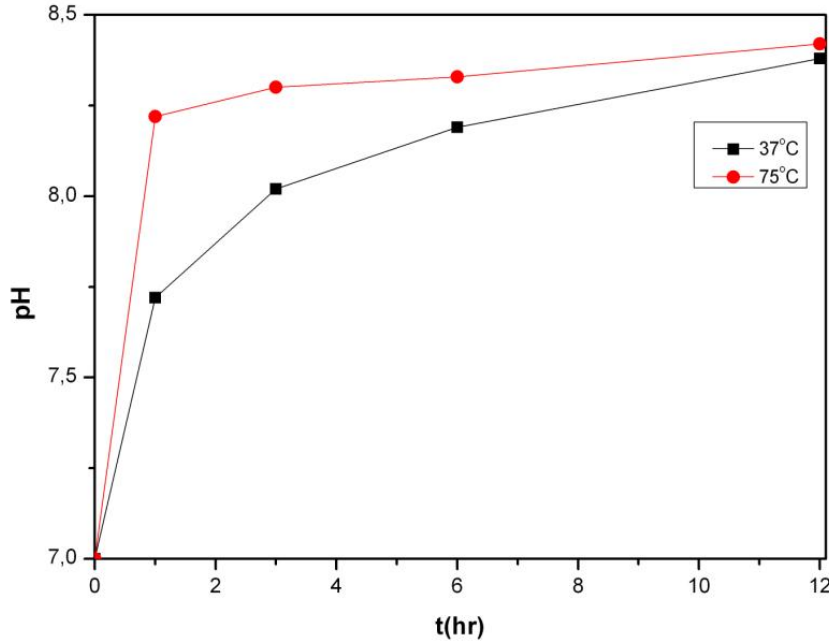
Şekil 6.13 : Farklı sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanan ürünlerin XRD analizi

Yapılan XRD analizleri doğrultusunda apatit yapının oluştuğu gözlenmiş, borun ise kalsiyum iyonlarının fosfat iyonları ile bağ yaparak oluşturdukları hekzagonal sistem içerisinde difüze olduğu düşünülmüştür. Bu önerme Itakura ve diğ., 2005 çalışmasında apatit yapının kalsiyum borat hidrat formunun üzerini kaplaması olarak yorumlanmıştır.

6.1.3 K₂HPO₄ ile yapılan deneylerin pH değişimi, kütle kaybı, B₂O₃ ve XRF analizleri

Seyreltik HCl çözeltisi ile pH’ı 7’ye ayarlanan reaksiyon çözeltisinin, zaman ve sıcaklığa bağlı pH değişimi kaydedilmiştir. Reaksiyon esnasında kolemanitin yapısında bulunan Ca²⁺ iyonları çözeltiden gelen PO₄³⁻ ile bağ kurarak katı fazda apatit formunu oluşturmaktadır. Bu esnada kolemanit yapısında bulunan Na⁺, BO₃⁻ ve SiO₄⁴⁻ iyonları ise çözeltiliye geçmektedir. Reaksiyon bitiminde alınan pH ölçümlerinde, pH değerinde bir artış gözükmemektedir. Bu artışın sebebi kolemanit yapısında bulunan iyonların asitlik ve bazlık dereceleriyle ilişkilidir. Yapıdaki Na⁺ iyonun oluşturduğu NaOH’ın kuvvetli baz özelliği, çözeltide oluşan B(OH)₃ ve Si(OH)₄’un asitliğinden çok daha kuvvetli olduğundan pH değerinde bir artış gözlemlenmektedir (Huang ve diğ., 2007).

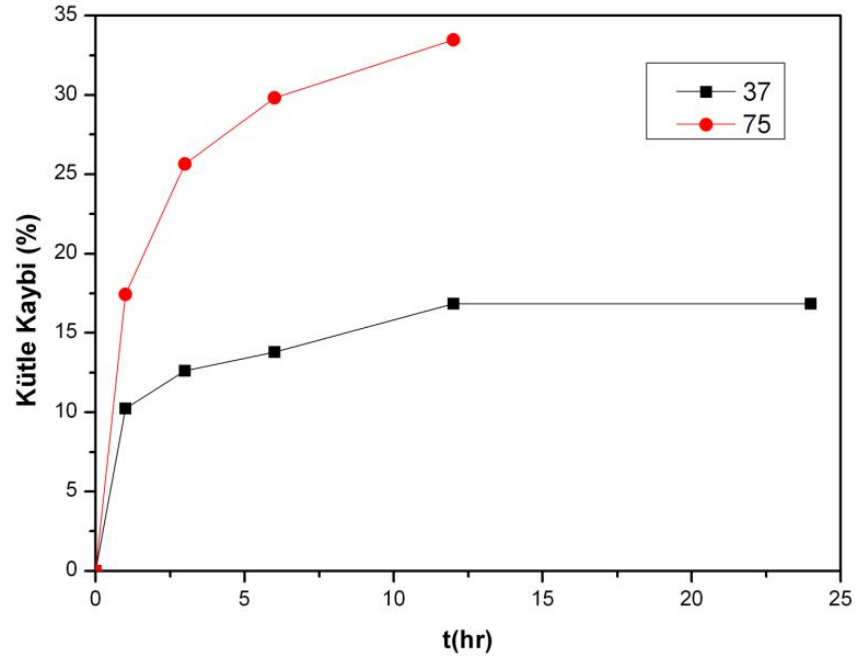
Şekil 6.14'te, 37°C ve 75°C'de yapılan deneylere ait pH değişim grafiği gösterilmektedir.



Şekil 6.14 : Zamana göre pH değişimi.

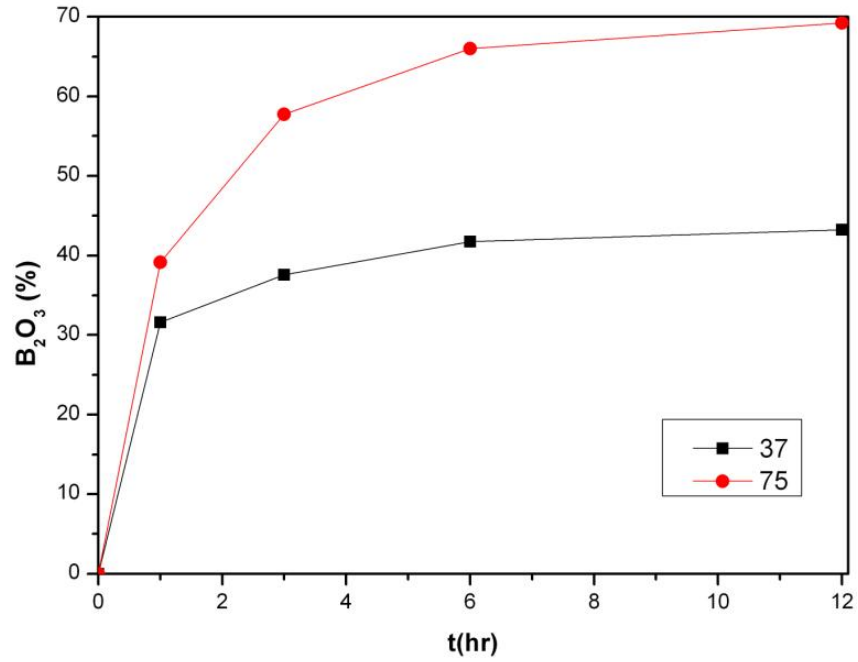
37°C'de 1, 3, 6 ve 12 saatlik deneylerin sonunda pH değerleri sırasıyla 7.72, 8.02, 8.09 ve 8.38 değerlerine yükselmiştir. 75°C'de ise bu değerler 8.22, 8.30, 8.33 ve 8.42 olarak kaydedilmiştir. Grafikten de görülebileceği gibi her iki sıcaklıkta da 12 saatlik deney sonucunda çözelti pH'ları birbirlerine çok yakın değerlerdedir. Reaksiyon süresinin daha az olduğu deneylerde son pH değerleri arasındaki fark yüksek olup, reaksiyon süresi ilerledikçe bu farkta azalma görülmektedir. Tüm deneylerde, yüksek sıcaklıktaki çözeltinin son pH değerleri düşük sıcaklıkta elde edilen değerlerden daima yüksektir.

Kütle kaybı hesaplanırken reaksiyona giren kolemanit miktarının reaksiyon sonucu elde edilen katı üründen çıkarılmasıyla elde edilen değer, yine giren değere bölünmesiyle elde edilen yüzdenin zamana bağlı değişimi gözlemlenmiştir. Şekil 6.15'te görüldüğü gibi kütle kaybı yüzdesi, hem zamanla hem de sıcaklıkla doğru orantılı olarak artmaktadır.



Şekil 6.15 : Zamana bağlı kütle kaybı değişimi.

Sıcaklığın artması, kolemanit yapısındaki B_2O_3 'ün çözünme hızını arttırmakta (Temur ve diğ., 2000) ve bundan dolayı ağırlıkça kütle kaybı oranında da bir artış gözlemlenmektedir. Şekil 6.16'da, B_2O_3 'ün zaman ve sıcaklığa bağlı olarak çözünme grafiği görülmektedir.



Şekil 6.16 : Zaman ve sıcaklığa bağlı B_2O_3 'ün çözünme yüzdesi.

Çizelge 6.1'de iki farklı sıcaklık ve iki farklı reaksiyon süresi için ısıtıl işlem görmemiş ürünlere ait XRF analiz sonuçları verilmiştir. Elde edilen data incelenecek

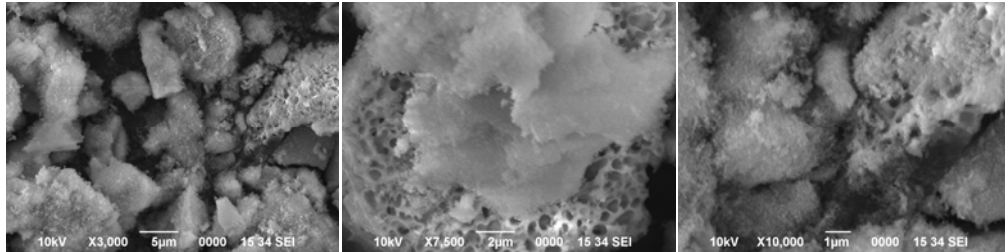
olursa farklı sıcaklık ve zaman aralıklarında farklı Ca/P molar oranı elde edildiği gözlemlenmektedir. XRF'in düşük atom ağırlıklı elementler için hassas ölçüm yapamamasından (Huang ve diğ., 2006) ötürü ürünlerdeki B_2O_3 miktarı ile ilgili değerlendirme yukarıdaki analitik çalışma sonuçları üzerinden yapılmıştır.

Çizelge 6.1 : XRF analizleri.

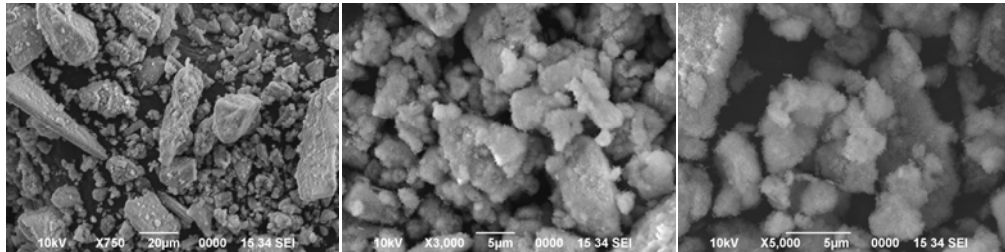
	<i>CaO</i>	<i>P₂O₅</i>	<i>Ca/P</i>
3 hr 75°C	49.08	36.89	1.68
6 hr 37°C	53.29	36.92	1.82
6 hr 75°C	48.98	35.73	1.73

XRF analizi ve Şekil 6.6'da verilen FTIR sonuçlarından da anlaşılacağı gibi stokiometrik olmayan hidroksiapatit yapı elde edilmiştir (Kumar ve diğ., 1999). Ancak 6 saat süren 75°C'de yapılan deney sonucunda elde edilen Ca/P = 1.73 değerinin kemik yapısındaki Ca/P = 1.75 oranına yakın olduğu gözlemlenmiştir.

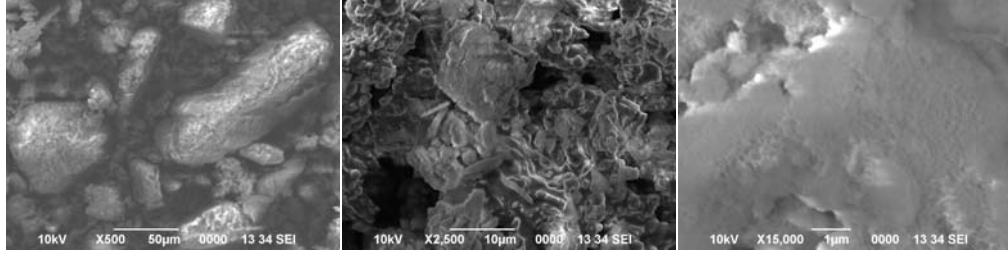
6.1.4 K_2HPO_4 ile yapılan deneylerin SEM analizleri



Şekil 6.17 : 6 saat 37°C reaksiyon koşulunda ve 700°C ısıtılma maruz kalan numunelerin SEM görüntüleri.



Şekil 6.18 : 6 saat 75°C reaksiyon koşulunda ve 700°C ısıtılma maruz kalan numunelerin SEM görüntüleri.



Şekil 6.19 : 24 saat 37°C reaksiyon koşulunda ve 700°C ısıtılma maruz kalan numunelerin SEM görüntüleri.

Farklı sıcaklık ve zaman aralıklarında yapılan deneylerden elde edilen ürünlere 700°C ısıtılma uygulandıktan sonra çekilen SEM görüntülerinde plaka yapıların elde edildiği gözlemlenmiştir (Huang ve diğ., 2006). Elde edilen ürünlerde poroz yapı elde edilmiştir (Li ve diğ., 2007; Huang ve diğ., 2006).

6.1.5 K₂HPO₄ ile yapılan deneylerin partikül boyutu analizleri

Çizelge 6.2’elde edilen ürünlerin ısıtılma tabi tutulmalarından sonra yapılan partikül boyutu analizleri görülmektedir.

Çizelge 6.2 : Farklı ısıtılma sıcaklıklarına maruz kalan numunelerin partikül boyutu analizi (µm).

	400°C		700°C	
Zaman (hr)	37°C	75°C	37°C	75°C
3	17.58	29.385	18.297	26.392
6	16.32	22.58	16.414	23.938
12	20.503	41.275	-	-

Hem 400°C hem de 700°C ısıtılma görmüş numunelerin partikül boyutları incelendiğinde, 37°C’de elde edilen ürünlerin 75°C’de elde edilen ürünlerden daha küçük olduğu gözlemlenmiştir. 400°C ısıtılma sonrası elde edilen numuneler, reaksiyon başlangıç sıcaklıkları olan 37°C ve 75°C kıyaslanarak partikül boyutları incelendiğinde 3 saatlik deneyin sonucunda %67.15, 6 saatlik deneyin sonucunda %38.35 ve 12 saatlik deneyin sonucunda %101.3 artış gözlemlenmiştir. Aynı inceleme 700°C ısıtılma sonrası elde edilen numunelerde yapıldığında ise 3 saatlik deneyin sonucunda %44.24 ve 6 saatlik deneyin sonucunda %45.83’lük artış görülmektedir. 37°C’lik deneylerden elde edilen sonuçlar incelendiğinde ısıtılma sıcaklıklarının partikül boyutuna etkisi belirgin bir farklılık göstermemiştir.

6.2 (NH₄)₂HPO₄ ile Yapılan Deneyler

Bölüm 6.1’de anlatılan deney prosedürleri 0.3 M (NH₄)₂HPO₄ çözeltisi ile yapılan deneyler için de uygulanmıştır. Ca/P oranı 1.67 olacak şekilde yapılan hesaplamalar sonucunda 20g kolemanit ve 0.3 M (NH₄)₂HPO₄ reaksiyona sokulmuştur (Ternane ve diğ, 2002). 1, 3, 6 ve 12 saatlik deneyler 37°C ve 75°C’de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünlerin analizlerinden elde edilen sonuçlar Bölüm 6.2.1 – 6.2.5 arasında sunulmuştur.

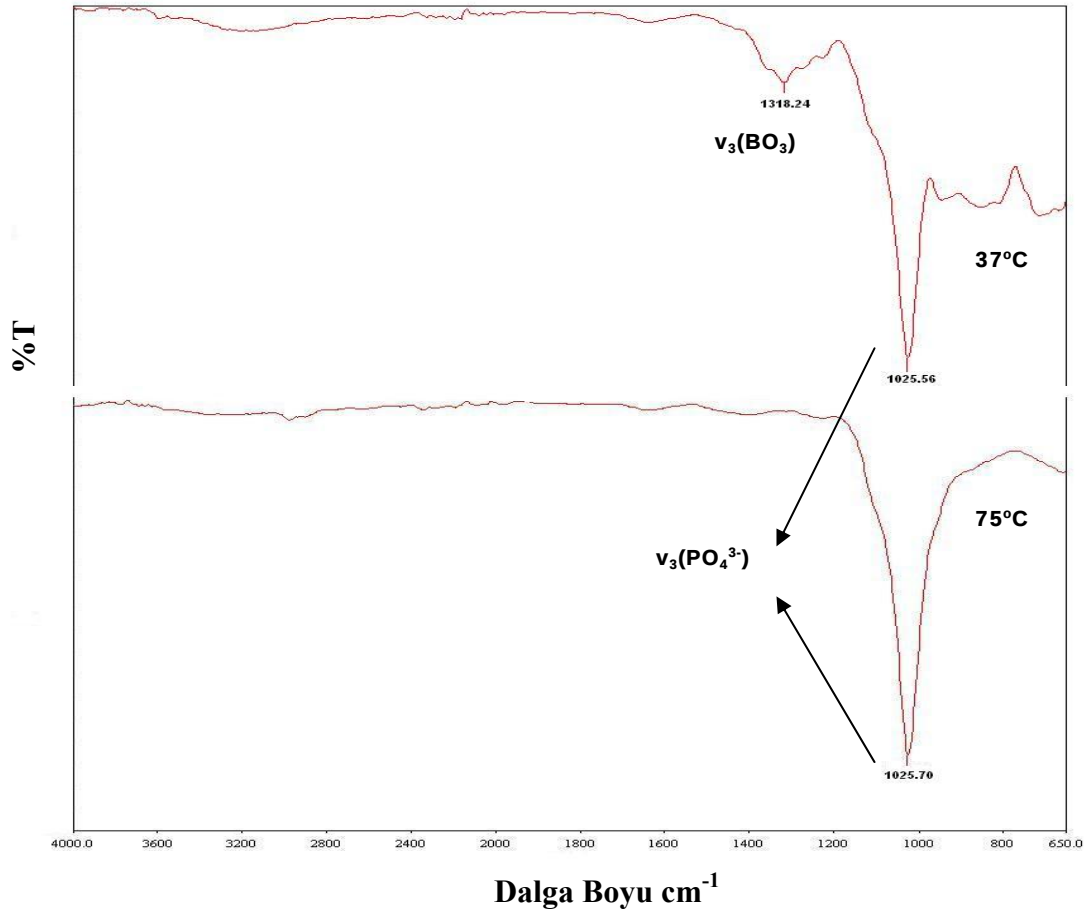
6.2.1 (NH₄)₂HPO₄ ile yapılan deneylerin FTIR analizleri

Elde edilen toz ürünlerin etkin fonksiyonel bağlarını incelemek üzere FTIR spektrometresinde incelemeleri yapılmıştır.

6.2.1.1 1 saatlik deneylerin FTIR analizleri

Şekil 6.20’de 1 saat süren deneyden elde edilen ürünün FTIR analizi görülmektedir. Hidroksiapatiti tanımlayan baskın bağ olan fosfat ν_3 bağı 1094 cm⁻¹ ile 1032 cm⁻¹ dalga boylarının ortasında bulunmaktadır (Han ve Day, 2007).

Yapılan deneylerden elde edilen ısıtılma maruz kalmamış ürünlerin FTIR analizlerinde ν_3 bağı 37°C için 1025.56 cm⁻¹ ve 75°C için ise 1025.70 cm⁻¹ çıkmaktadır.

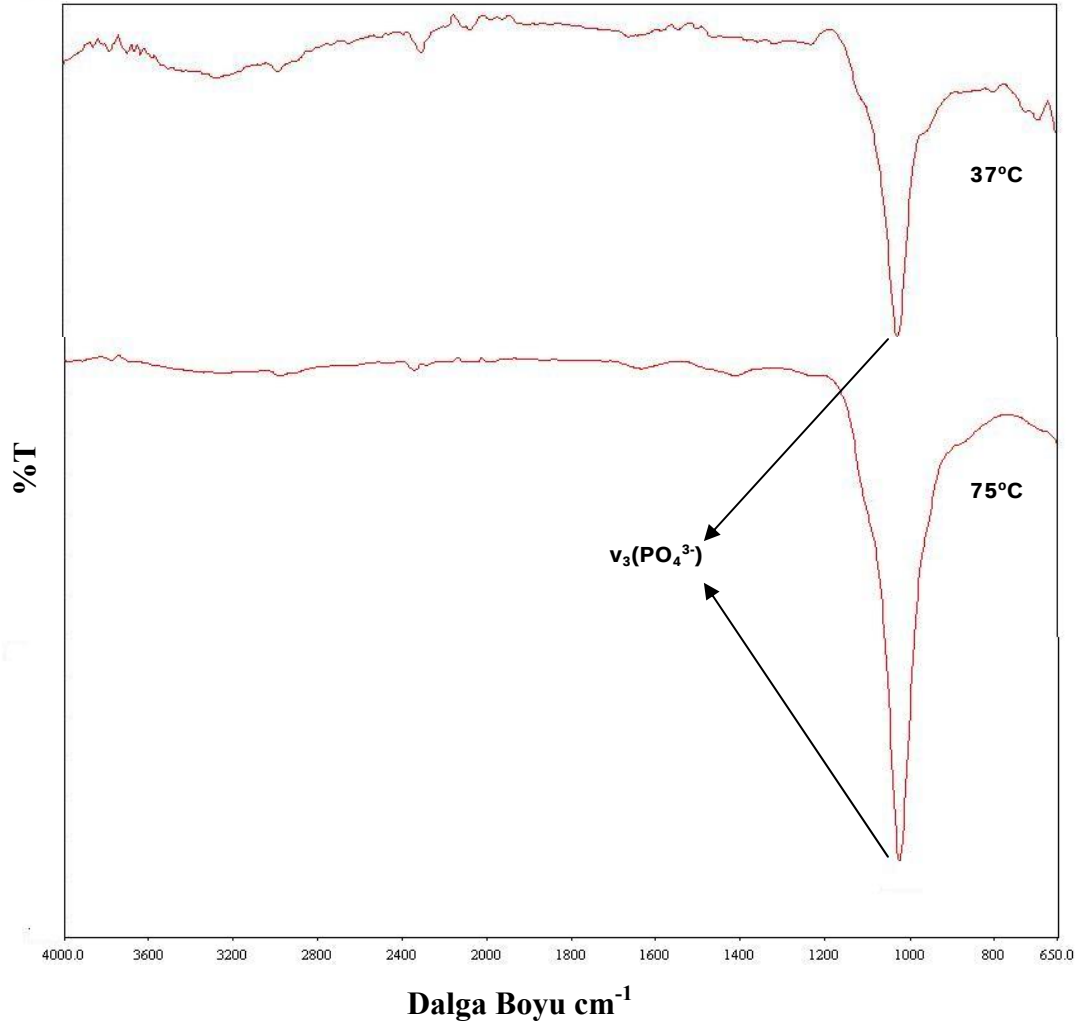


Şekil 6.20 : 1 saatlik deneylerin FTIR analizleri.

Kumar ve çalışma arkadaşlarının 1999 yılında yaptığı çalışmada 1020 cm^{-1} civarındaki bağların yine fosfat v_3 bağını temsil ettiği açıklanmaktadır. Ayrıca stokiyometrik hidroksiapatitlerde 1030 cm^{-1} dalga boyunda olması gereken v_3 fosfat bağının stokiyometrik olmayan hidroksiapatitlerde 1020 cm^{-1} civarlarında ortaya çıktığı anlatılmaktadır. 37°C 'de yapılan deneyde 1318.24 cm^{-1} dalga boyunda trigonal BO_3 bağlarının yapıda var olduğunu gösteren v_3 piki bulunmaktadır (Ternane ve diğ., 2002).

6.2.1.2 3 saatlik deneylerin FTIR analizleri

3 saatlik çalışmada 37°C sıcaklıkta v_3 fosfat bağı 1025.38 cm^{-1} , 75°C sıcaklıkta ise 1025.12 cm^{-1} dalga boylarında pik vermiştir.

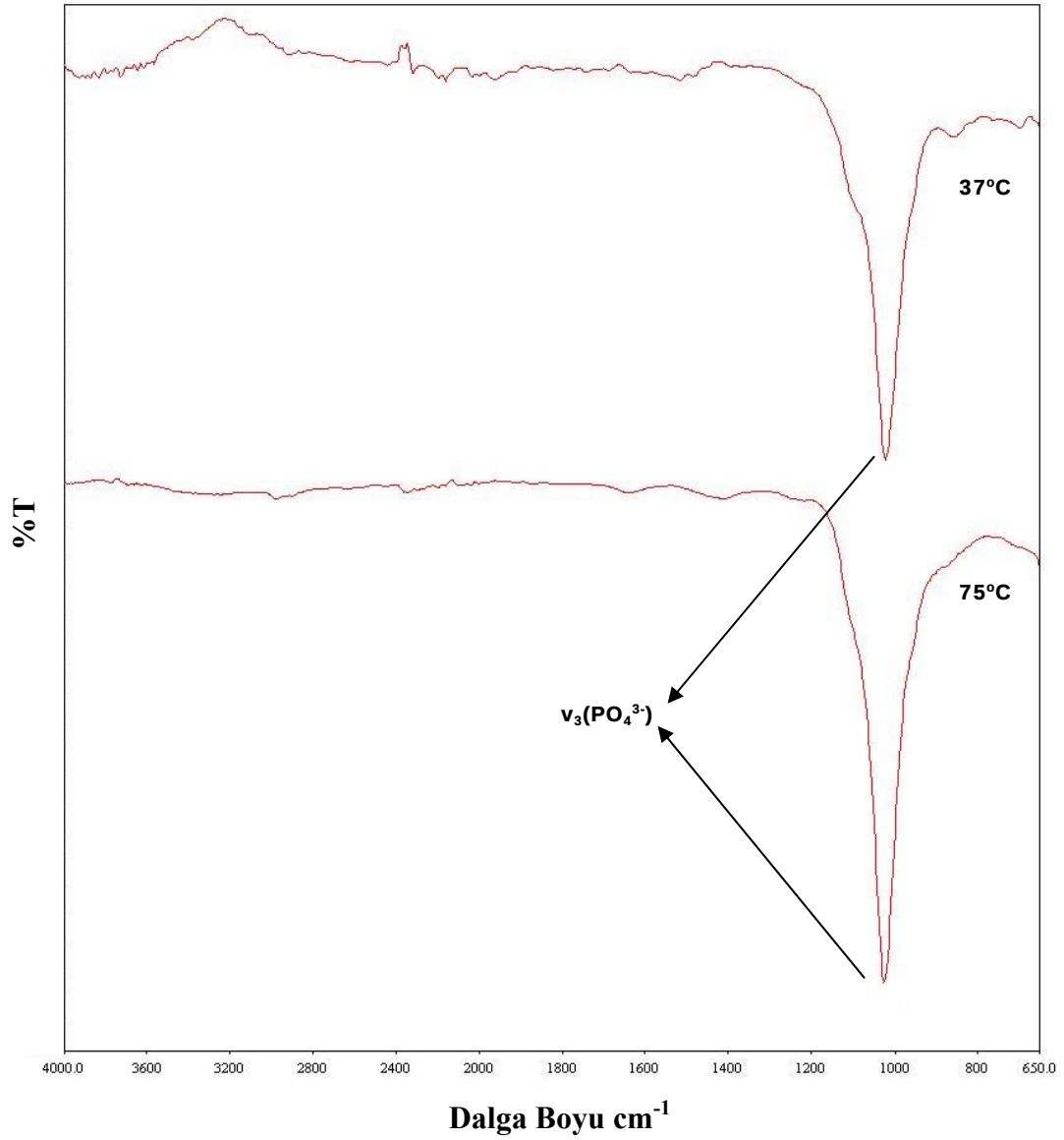


Şekil 6.21 : 3 saatlik deneylerin FTIR analizleri.

75°C sıcaklığında fosfat bağının genliğinin daha büyük olması fosfat bağlarının bu sıcaklıkta daha fazla ortaya çıktığını ifade etmektedir. 37°C sıcaklıktaki deneyin FTIR analizinde 3200 cm⁻¹ ile 3600 cm⁻¹ dalga boyları arasında düşük şiddetli su bağları gözükmemektedir.

6.2.1.3 6 saatlik deneylerin FTIR analizleri

6 saatlik çalışmada da artan sıcaklığın oluşan v_3 fosfat bağını kuvvetlendirdiği ve şiddetini arttırdığı gözlenmiştir.

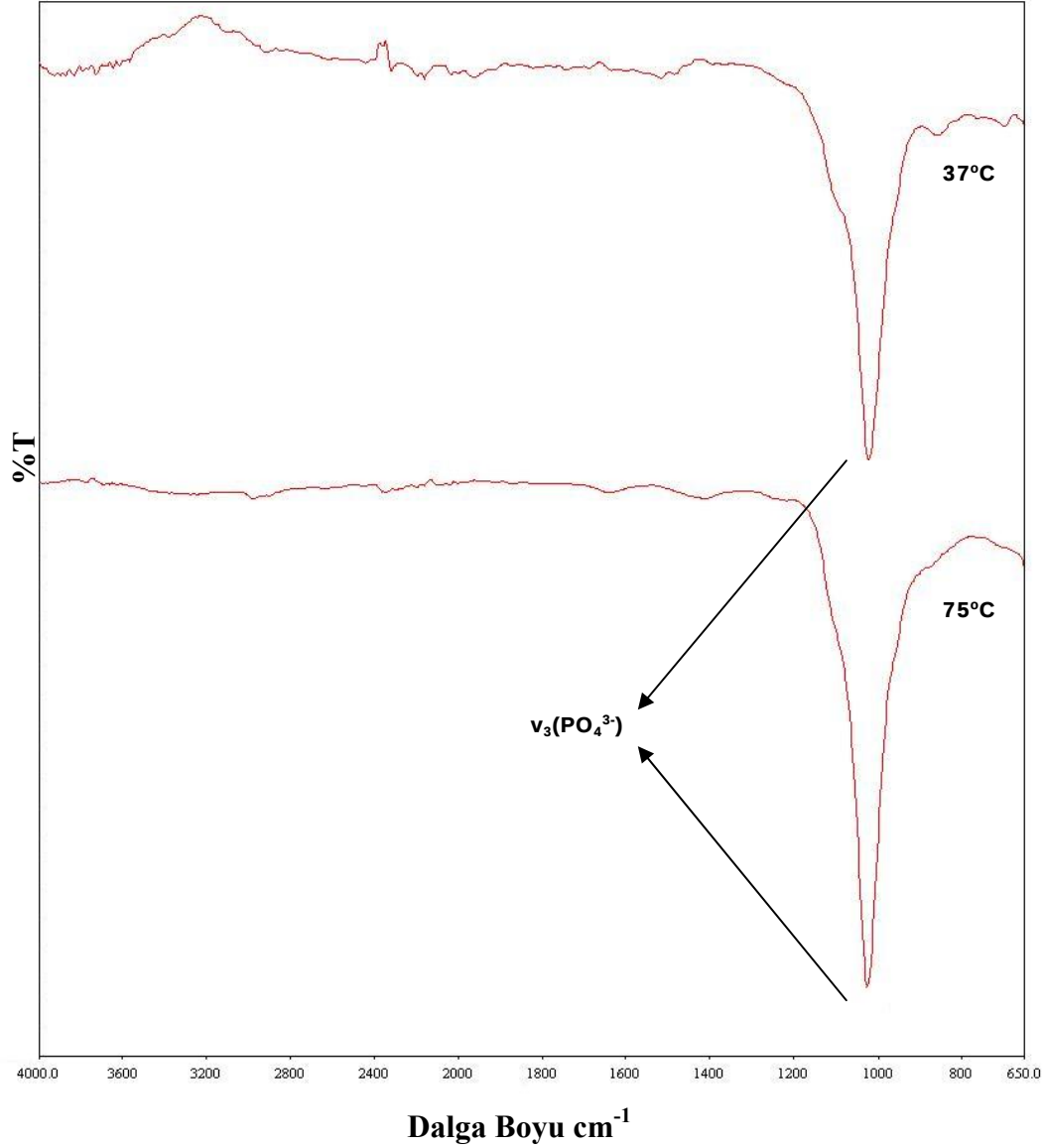


Şekil 6.22 : 6 saatlik deneylerin FTIR analizleri.

37°C sıcaklıkta ν_3 fosfat bağı 1022.52 cm⁻¹, 75°C sıcaklıkta ise 1024.84 cm⁻¹ dalga boylarında pik vererek yapının stokiyometrik olmayan hidroksiapatit olduğu hakkında bilgi vermektedir (Kumar ve diğ., 1999).

6.2.1.4 12 saatlik deneylerin FTIR analizleri

Sıcaklığın artışıyla doğru orantılı olarak şiddeti de artan ν_3 fosfat bağları 37°C’de 1023.30 cm⁻¹, 75°C’de ise 1025.76 cm⁻¹ dalga boylarında pik vermiştir.



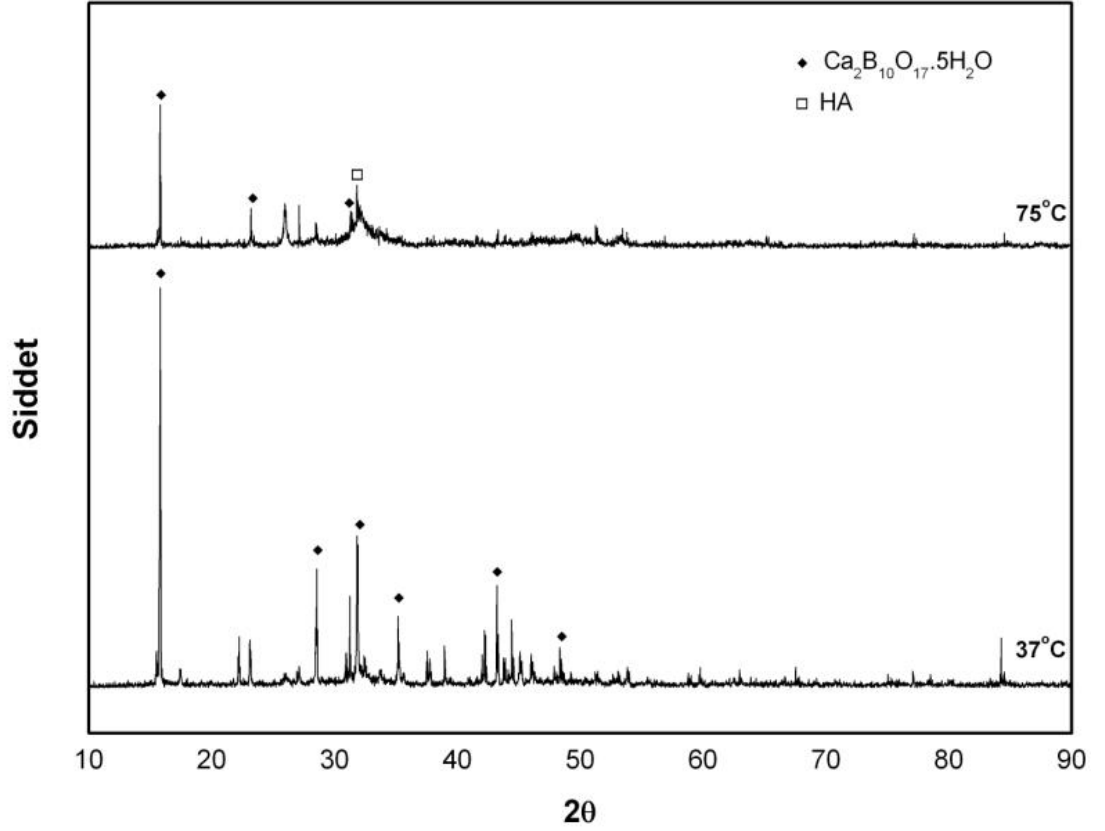
Şekil 6.23 : 12 saatlik deneylerin FTIR analizleri.

37°C’de 3200 cm⁻¹ ile 3600 cm⁻¹ dalga boyları arasında düşük şiddette su pikleri gözlemlenmektedir.

6.2.2 (NH₄)₂HPO₄ ile yapılan deneylerin XRD analizleri

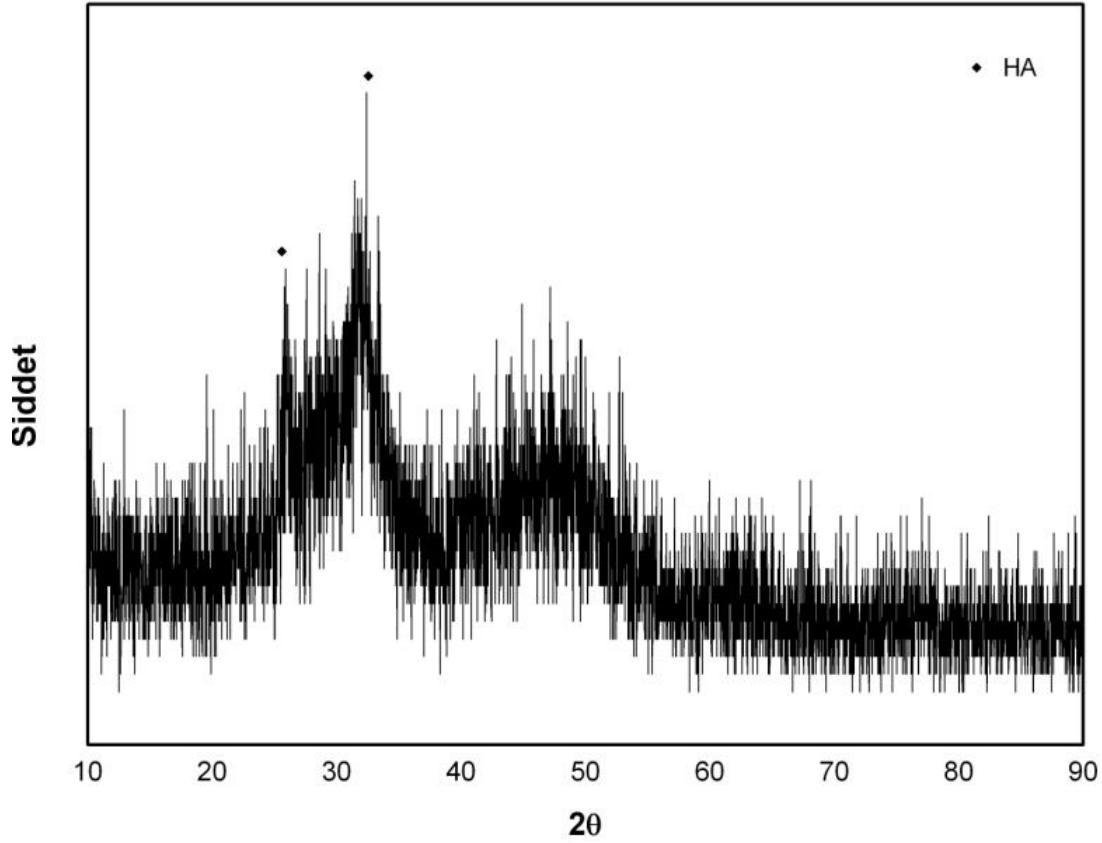
Şekil 6.24’te görüldüğü üzere her iki sıcaklık değerinde yapılan deneylerde yapıda kalsiyum borat hidrat yapısı 15.78° ve 31.82° 2θ açılarından görülmektedir. (Temur ve diğ., 2006). Sıcaklığın artmasıyla kalsiyumun bor yerine fosfatla bağ yapmasından ötürü hidroksiapatit yüz pikleri olan 26° ve 32°’deki 2θ açıları ısıtıl işlem uygulandıktan sonra ortaya çıkmaktadır.

Kristalitesi düşük olan dolayısıyla amorf kabul edebileceğimiz hidroksiapatit yapısının ısıtılma işlemi olmaksızın elde edilemediği bu analizler sonucunda görülmektedir.



Şekil 6.24 : 12 saatlik deneylerin ısıtılma işlemi öncesi XRD analizleri.

Şekil 6.21’de görüldüğü üzere, 37°C ve 12 saat süren deneyin sonunda elde edilen ürünün 400°C’de 3 saat süren ısıtılma işlemi sonrasında amorf bir hidroksiapatit yapısına ulaştığı gözlenmektedir.

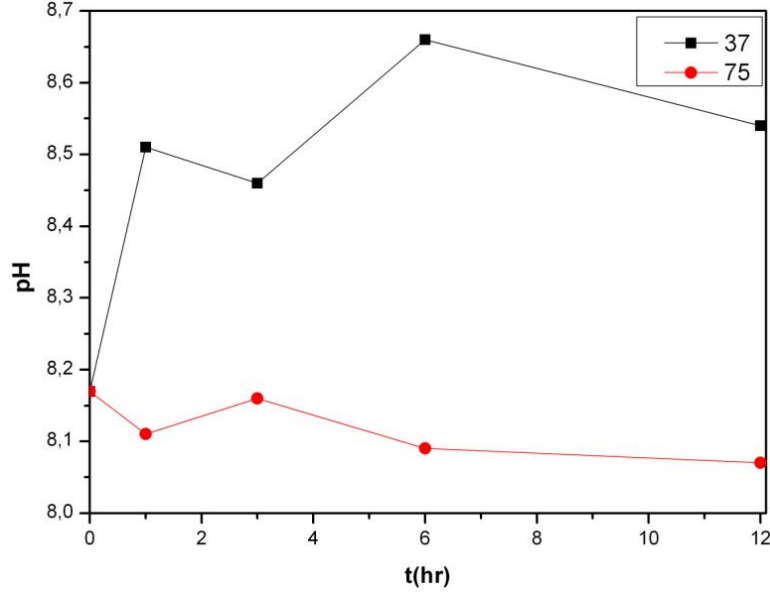


Şekil 6.25 : 37°C ve 12 saatlik deneyin 400°C ısıtılma işlemi sonrası XRD analizleri.

6.2.3 (NH₄)₂HPO₄ ile yapılan deneylerin pH değişimi, kütle kaybı ve B₂O₃ analizleri

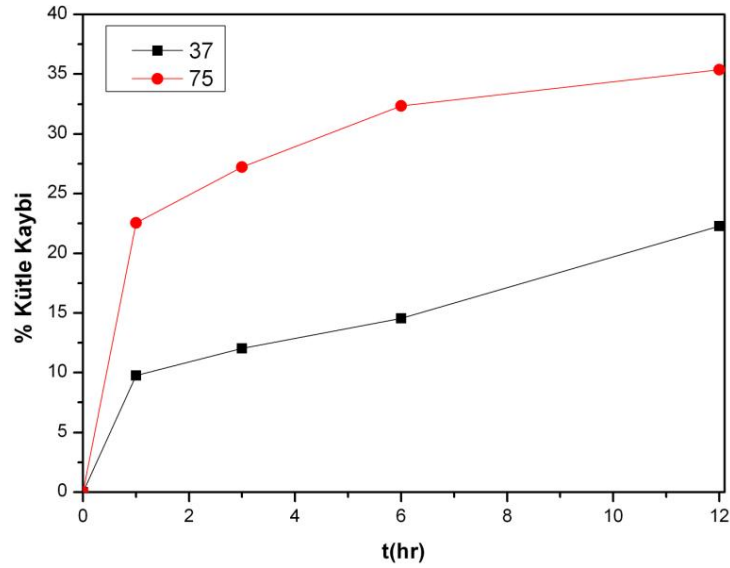
Analizlere ait grafikler Şekil 6.26, 6.27 ve 6.28’de görülmektedir. Reaksiyon esnasında kolemanitin yapısında bulunan Ca²⁺ iyonları çözeltiden gelen PO₄³⁻ ile bağ kurarak katı fazda apatit formunu oluşturmaktadır. Bu esnada kolemanit yapısında bulunan Na⁺, BO₃⁻ ve SiO₄⁴⁻ iyonları ise çözeltiye geçmektedir. Reaksiyon bitiminde alınan pH ölçümlerinde 37°C’deki reaksiyonun sonunda pH değerinde bir artış, 75°C’deki reaksiyonun sonunda ise azalış gözükmemektedir (Şekil 6.26). 37°C’de pH’ın artmasının sebebi ortama kolemanitten geçen Na⁺ iyonun oluşturduğu NaOH’ın kuvvetli baz özelliğinin çözeltide oluşan B(OH)₃ ve Si(OH)₄’ün asitliğinden çok daha kuvvetli olmasıdır (Huang ve diğ., 2007).

Ayrıca düşük sıcaklıkta yapılan reaksiyonlarda yapıdaki borun çözünme hızının 75°C’ye oranla daha düşük olmasından ötürü 37°C’de başlangıç pH’ına göre bir artış, 75°C’de ise bir azalma olduğu düşünülmüştür.



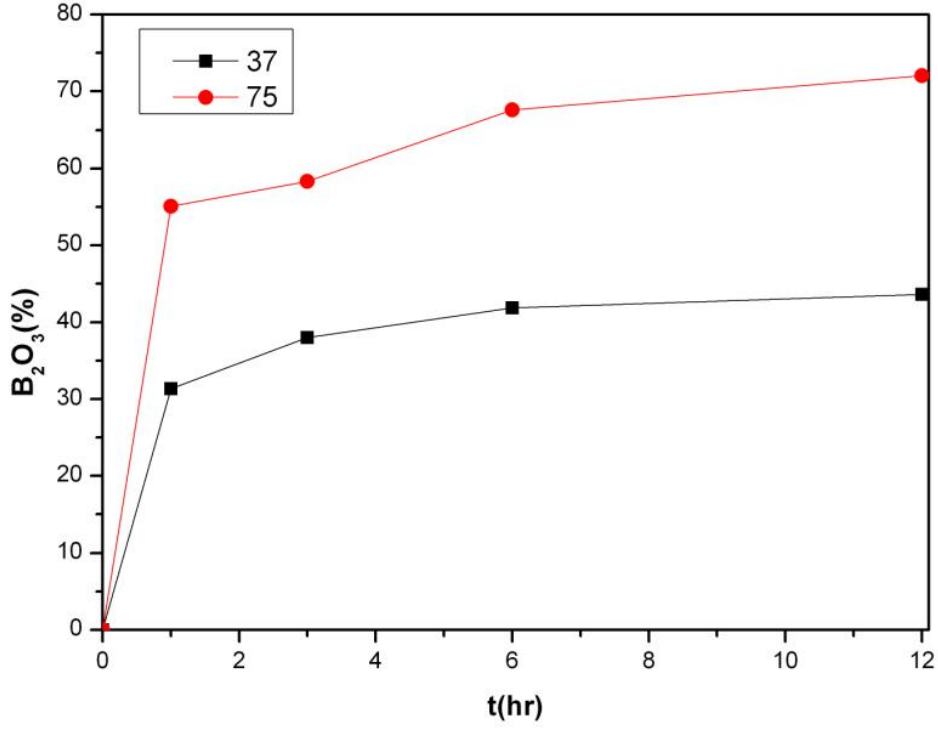
Şekil 6.26 : Zamana göre pH değişimi.

Kolemanitin çözelti içerisinde çözünme hızı sıcaklıkla doğru orantılıdır (Tunç ve diğ., 2007; Temur ve diğ., 2000). Bu önerme ışığında, kolemanit yapısındaki B_2O_3 'ün çözeltiye geçişi de sıcaklıkla artmakta ve çözeltinin pH'ına etki etmektedir. $37^\circ C$ 'de daha az çözünen kolemanitin pH'ındaki artış, asiditesi zayıf olan B_2O_3 'ün düşük çözünme hızına bağlanabilir.



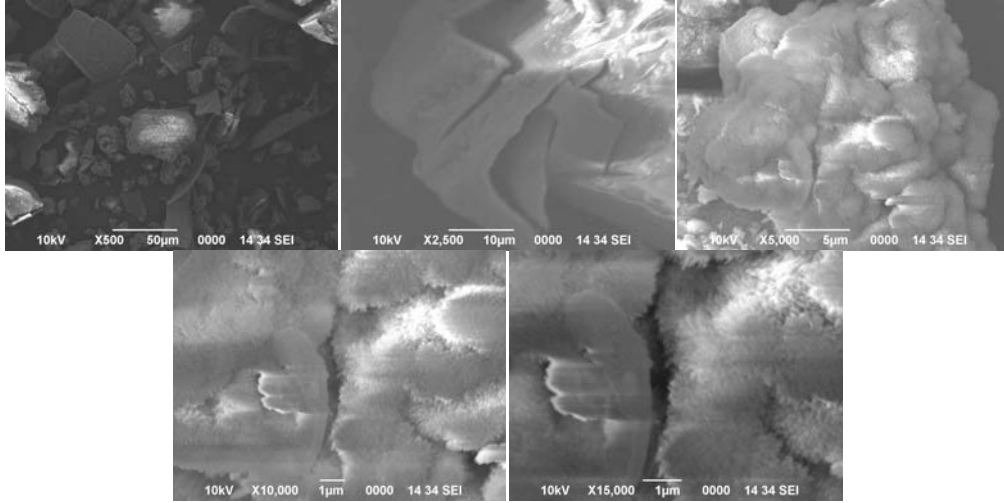
Şekil 6.27 : Zamana göre kütle kaybı.

Deneylerin bitiminde, süzme işleminden sonra elde edilen çözeltilerin B_2O_3 analizleri yapıldığında, çözeltiye geçen B_2O_3 miktarlarının sıcaklık ve zamanla doğru olduğu görülmüştür (Şekil 6.28). Bu durum, hem pH değişimine hem de kütle kaybına etki etmektedir.

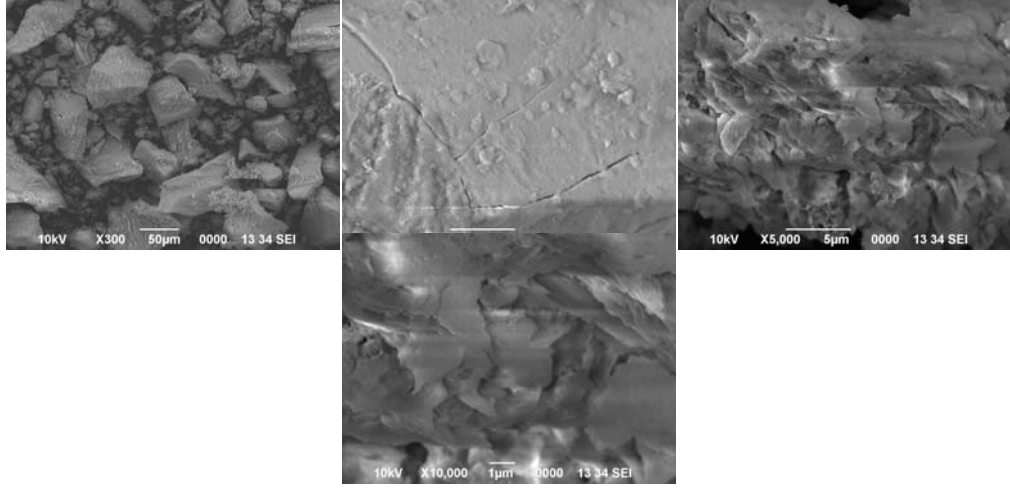


Şekil 6.28 : Zaman ve sıcaklığa bağlı B₂O₃'ün çözünme yüzdesi.

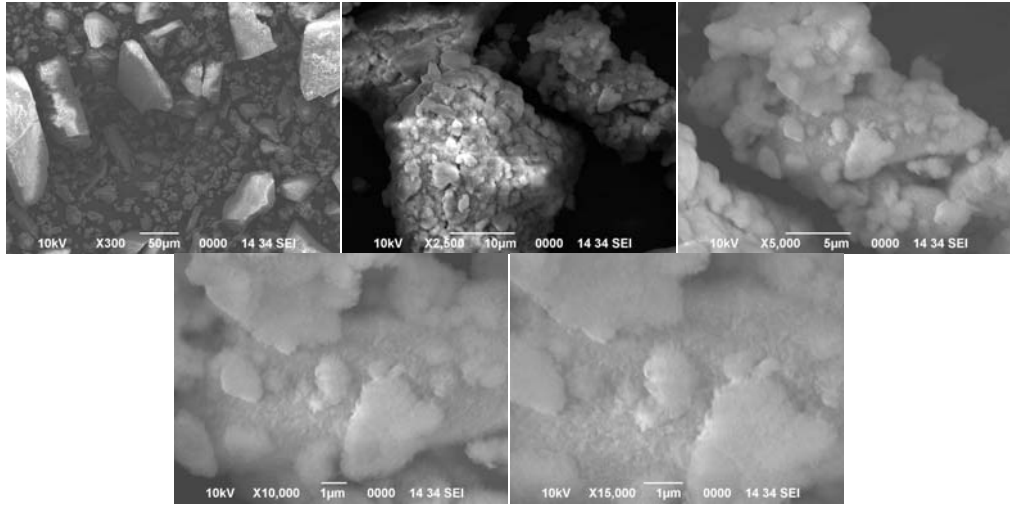
6.2.4 (NH₄)₂HPO₄ ile yapılan deneylerin SEM analizleri



Şekil 6.29 : 12 saat 37°C reaksiyon koşulunda ve 700°C ısıtılma maruz kalan numunelerin SEM görüntüleri.



Şekil 6.30 : 12 saat 75°C reaksiyon koşulunda ve 700°C ısıtılma maruz kalan numunelerin SEM görüntüleri.



Şekil 6.31 : 12 saat 75°C reaksiyon koşulunda ve 700°C ısıtılma maruz kalmayan numunelerin SEM görüntüleri.

(NH₄)₂HPO₄ ile yapılan deneylerin sonucunda elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri incelendiğinde 700°C ısıtılma sonucunda plaka yapısının elde edildiği görülmektedir ve numuneye uygulanan yüksek sıcaklıktan ötürü plakalarda çatlaklar gözlemlenmektedir (Huang ve diğ., 2006; Li ve diğ., 2007). Isıl işlem öncesi SEM görüntülerinde ise plakalar üzerinde kalsiyum fosfat yapılarının oluşmaya başladığı görülmektedir (Ferreira ve diğ., 2003; del Real ve diğ., 2002).

6.2.5 (NH₄)₂HPO₄ ile yapılan deneylerin partikül boyutu analizleri

Çizelge 6.3'te edilen ürünlerin ısıtılma tabi tutulmalarından sonra yapılan partikül boyutu analizleri görülmektedir.

Çizelge 6.3 : Farklı ısıtma sıcaklıklarına maruz kalan numunelerin partikül boyutu analizi (µm).

Zaman (hr)	400°C		700°C	
	37°C	75°C	37°C	75°C
3	17.661	24.271	8.605	24.426
6	12.608	21.274	12.16	35.545
12	17.419	19.73	16.794	24.969

Hem 400°C hem de 700°C ısıtma işlemi görmüş numunelerin partikül boyutları incelendiğinde, 37°C’de elde edilen ürünlerin 75°C’de elde edilen ürünlerden daha küçük olduğu gözlemlenmiştir. 400°C ısıtma işlemi sonrası elde edilen numuneler, reaksiyon başlangıç sıcaklıkları olan 37°C ve 75°C kıyaslanarak partikül boyutları incelendiğinde 3 saatlik deneyin sonucunda %37.42, 6 saatlik deneyin sonucunda %68.73 ve 12 saatlik deneyin sonucunda %13.2 artış gözlemlenmiştir. Aynı inceleme 700°C ısıtma işlemi sonrası elde edilen numunelerde yapıldığında ise 3 saatlik deneyin sonucunda %183.85, 6 saatlik deneyin sonucunda %192.3 ve 12 saatlik deneyin sonucunda ise %48.67’lik artış görülmektedir. 37°C’lik deneylerden elde edilen sonuçlar incelendiğinde ısıtma işlemi sıcaklıklarının partikül boyutuna etkisi belirgin bir farklılık göstermemiş fakat 75°C’de 6 ve 12 saatlik deneyler sonucunda elde edilen ürünlerin partikül boyutu 700°C ısıtma işlemi artış göstermiştir (%21.274→%35.545, %19.73→%24.97).

6.3 H₃PO₄ ile Yapılan Deneyler

Kolemanit ve fosfat kaynağı olarak H₃PO₄ kullanılarak yapılan deneyler sonucunda elde edilen ürünün FTIR ve XRD analizleri yapılmıştır.

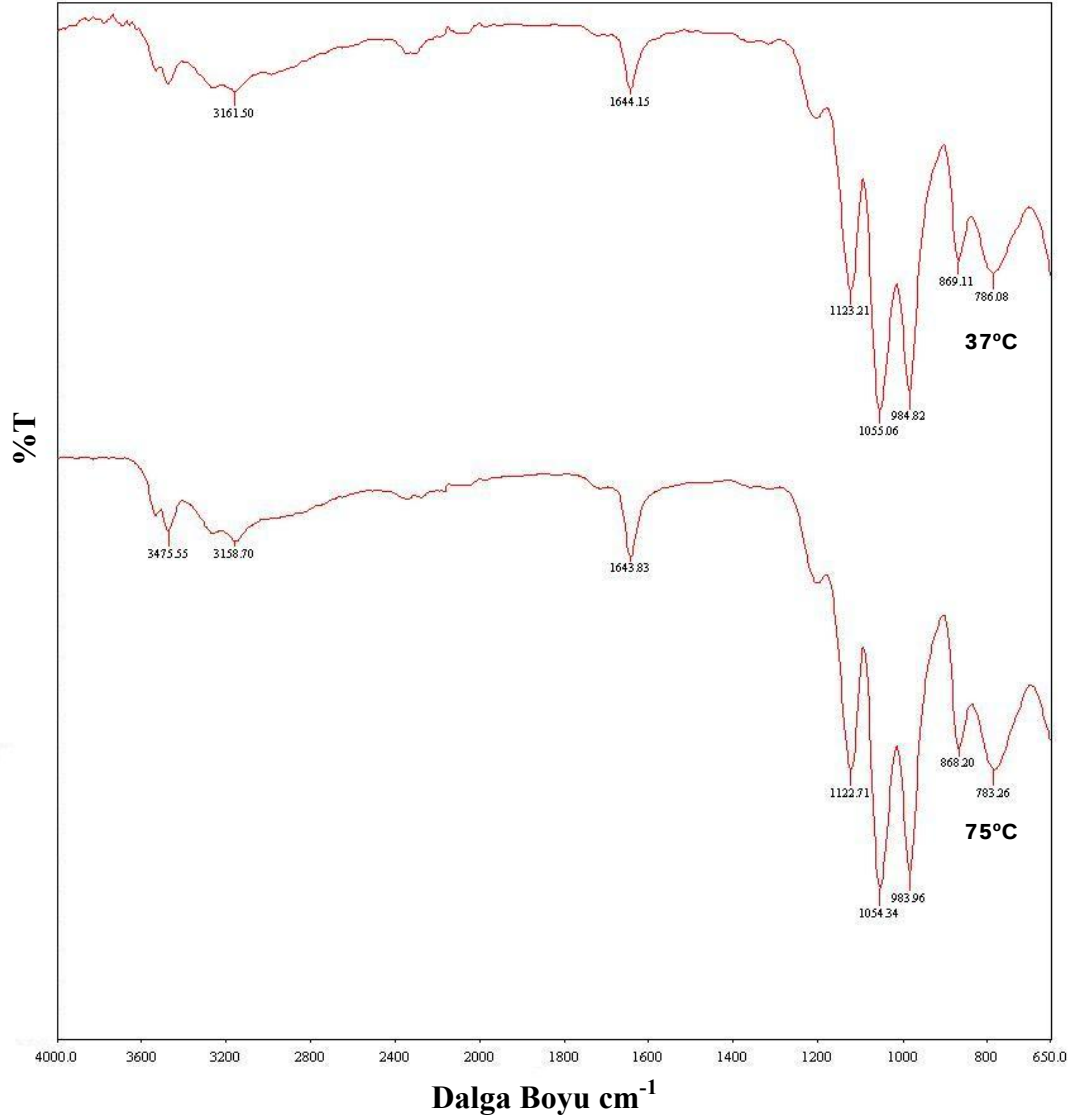
Asidik ortamın hidroksiapatit oluşumuna etkisi olup olmadığı incelenmiştir. Hidroksiapatitin molce kalsiyumun fosfata oranına göre stokiometrik oranda, 20 g kolemanit ve 0.6 M H₃PO₄ reaksiyona sokulmuştur.

6.3.1 H₃PO₄ ile yapılan deneylerin FTIR analizleri

Elde edilen toz ürünlerin etkin fonksiyonel bağlarını incelemek üzere FTIR spektrometresinde incelemeleri yapılmıştır.

6.3.1.1 1 saatlik deneylerin FTIR analizleri

37°C ve 75°C sıcaklık değerlerinde, 1 saatlik reaksiyonların FTIR analizi Şekil 6.32’de verilmiştir.



Şekil 6.32 : 1 saatlik deneylerin FTIR analizleri.

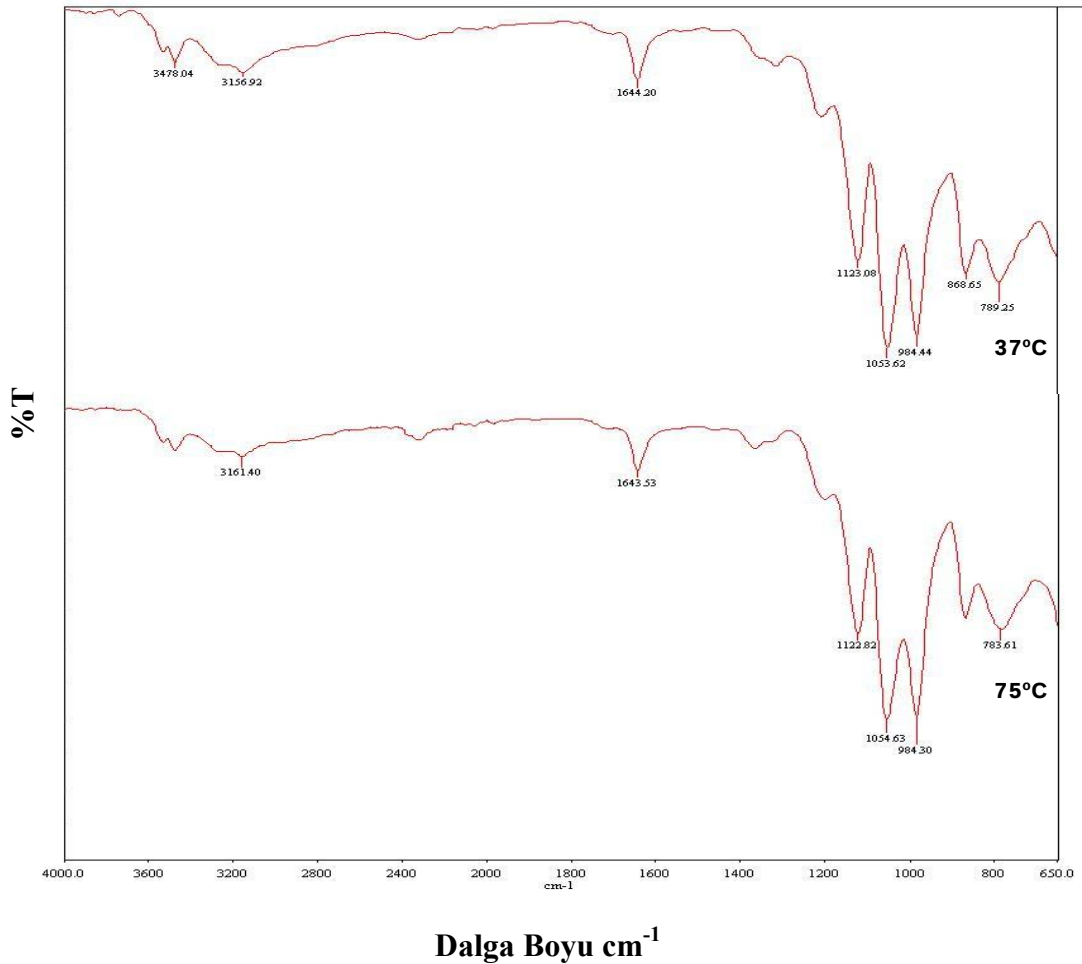
3161.50 cm⁻¹ (37°C), 3475.55 ve 3158.70 cm⁻¹ (75°C) O-H gerilme piklerini temsil etmektedir. 1644.15 cm⁻¹ (37°C) ve 1643.83 cm⁻¹ (75°C) pikleri ise yapıdaki serbest suyu temsil eden H-O-H’a aittir. PO’ya ait pikler 37°C için 1123.21, 1055.06 ve 984.82 cm⁻¹ dalga boylarında; 75 °C için ise 1122.71, 1054.34 ve 984.82 cm⁻¹ dalga boylarında olup P-O’nun asimetrik genleşme ile bağ yaptığını ifade etmektedir (Hsu ve diğ., 1998; Hofmann ve diğ., 2006; Ning ve Zhou, 2004). Ayrıca 869.11 cm⁻¹ (37°C) ve 868.20 cm⁻¹ (75°C) dalga boylarında P-O(H) gerilme pikleri gözükmemektedir (Xu ve diğ., 1998).

Her iki sıcaklıkta yapılan deneylerde elde edilen ürünler için yapıdaki B_2O_3 'ün B-O eğilme pikleri 786.08 cm^{-1} (37°C) ve $783.26\text{ } 868.20\text{ cm}^{-1}$ (75°C)'de gözükmemektedir (Özdemir, 2009).

6.3.1.2 3 saatlik deneylerin FTIR analizleri

Bölüm 6.3'te anlatıldığı şekilde 37°C ve 75°C sıcaklık değerlerinde, 3 saatlik reaksiyonların FTIR analizi Şekil 6.33'te verilmiştir.

Bölüm 6.3.1.1'de detaylı anlatılan pik verilerine göre iki farklı sıcaklık aralığında yapılan deneylerde O-H gerilme pikleri $3150\text{-}3480\text{ cm}^{-1}$ aralığında, hidrat yapıya ait H-O-H pikleri 1644 cm^{-1} civarında, yapıdaki PO'ya ait pikler $984\text{-}1123\text{ cm}^{-1}$ aralığında, P-O(H) gerilme pikleri 868 cm^{-1} civarında ve B_2O_3 'ün B-O eğilme pikleri $780\text{-}790\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözükmemektedir.

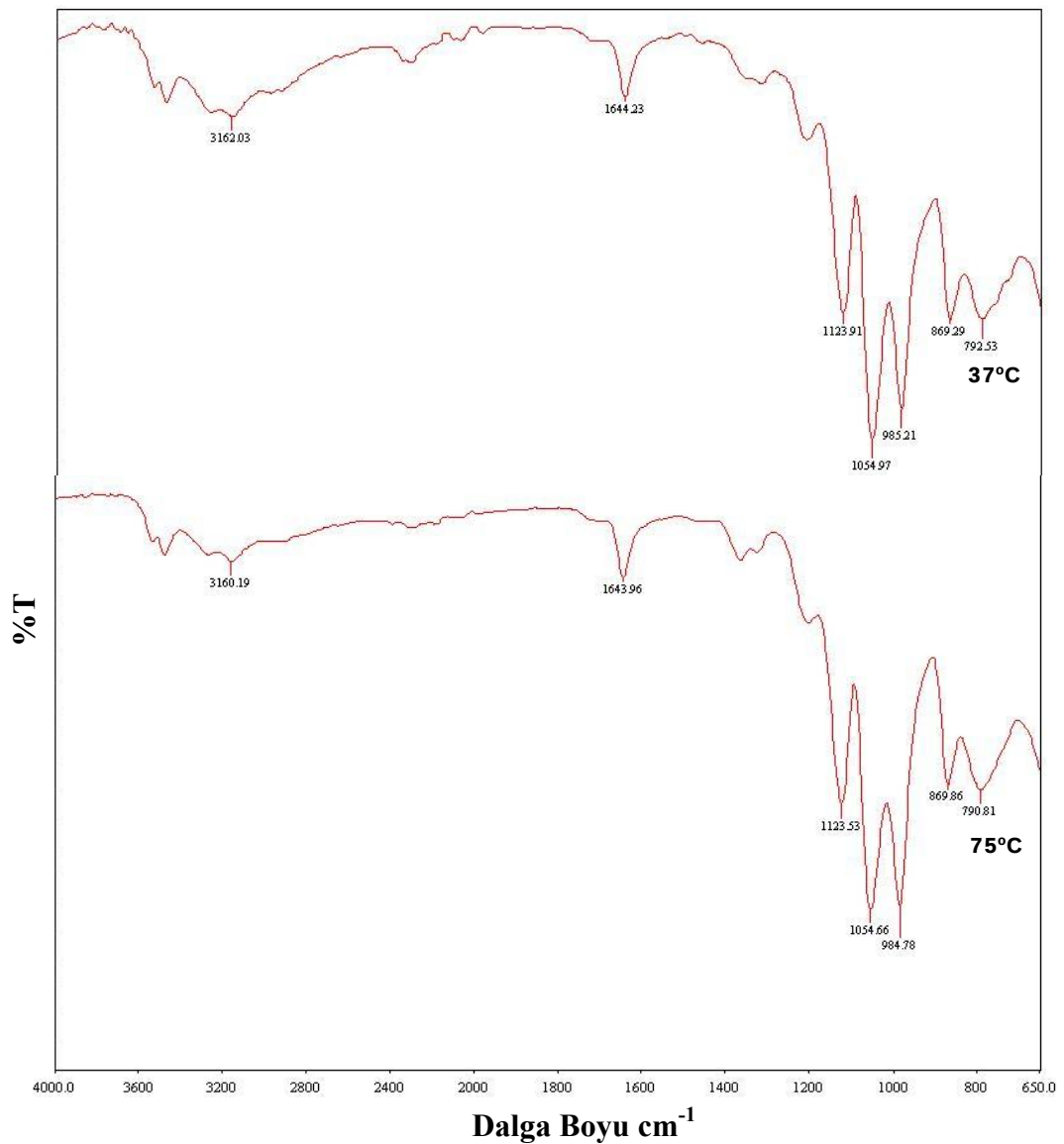


Şekil 6.33 : 3 saatlik deneylerin FTIR analizleri.

6.3.1.3 6 saatlik deneylerin FTIR analizleri

Bölüm 6.3'te anlatıldığı şekilde 37°C ve 75°C sıcaklık değerlerinde, 6 saatlik reaksiyonların FTIR analizi Şekil 6.34'te verilmiştir.

Bölüm 6.3.1.1'de detaylı anlatılan pik verilerine göre iki farklı sıcaklık aralığında yapılan deneylerde O-H gerilme pikleri 3160 cm⁻¹ civarında, hidrat yapıya ait H-O-H pikleri 1643 cm⁻¹ civarında, yapıdaki PO'ya ait pikler 984-1123 cm⁻¹ aralığında, P-O(H) gerilme pikleri 869 cm⁻¹ civarında ve B₂O₃'ün B-O eğilme pikleri 780-795 cm⁻¹ aralığında gözükmemektedir.

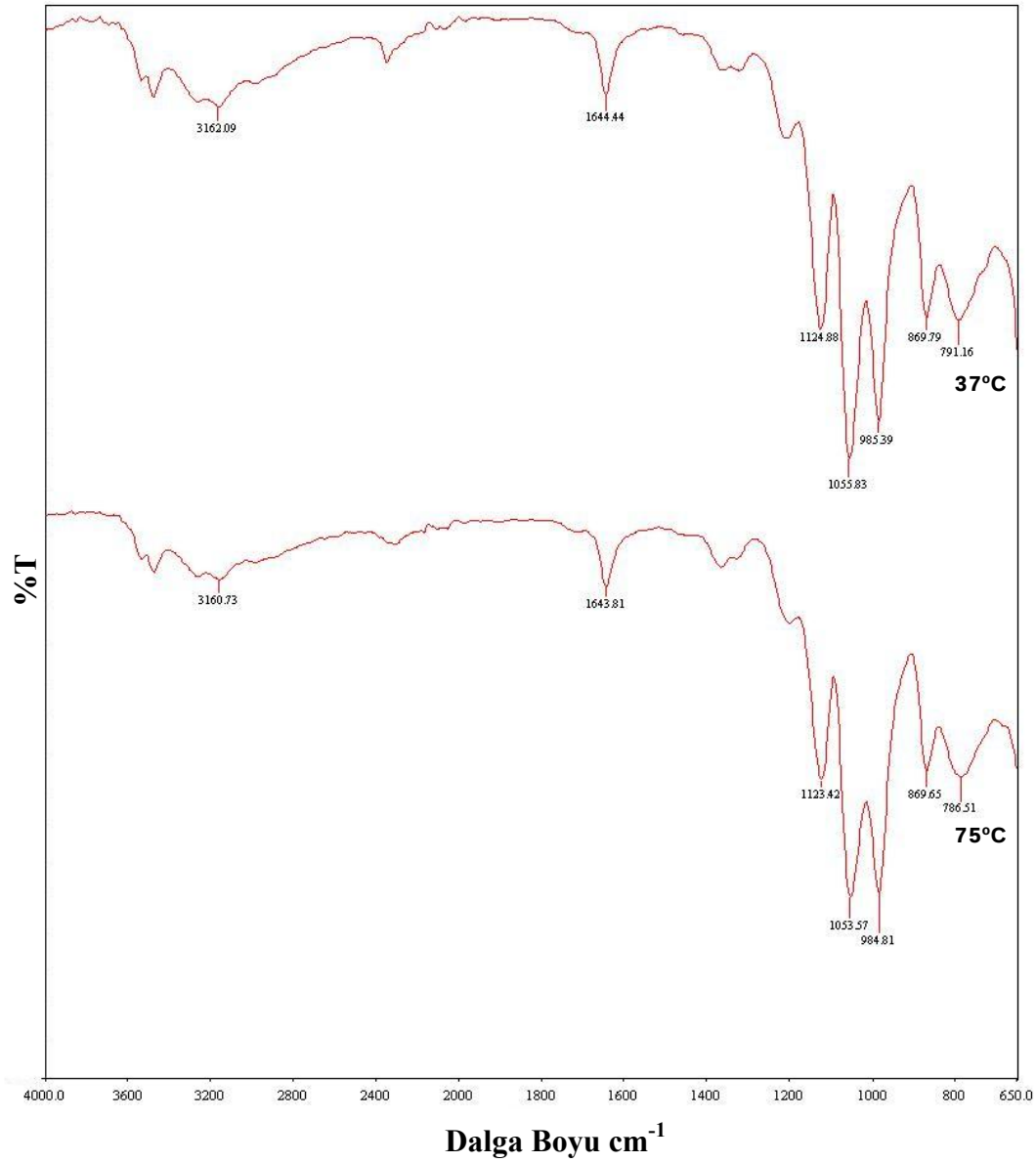


Şekil 6.34 : 6 saatlik deneylerin FTIR analizleri.

6.3.1.4 12 saatlik deneylerin FTIR analizleri

Bölüm 6.3'te anlatıldığı şekilde 37°C ve 75°C sıcaklık değerlerinde, 12 saatlik reaksiyonların FTIR analizi Şekil 6.35'te verilmiştir

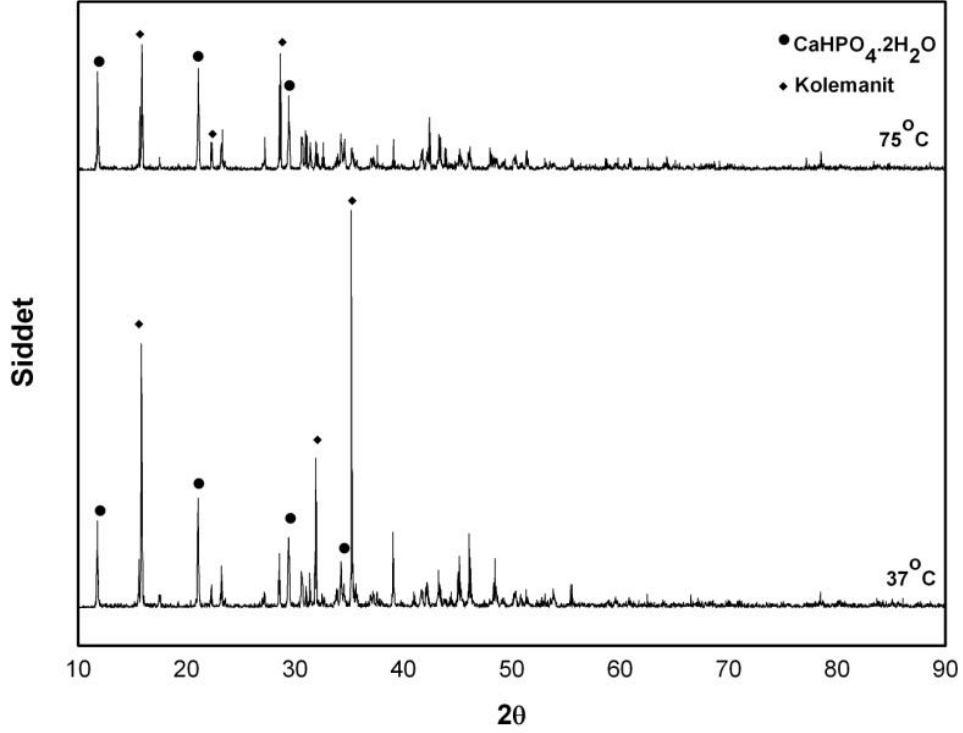
Bölüm 6.3.1.1'de detaylı anlatılan pik verilerine göre iki farklı sıcaklık aralığında yapılan deneylerde O-H gerilme pikleri 3160 cm⁻¹ civarında, hidrat yapıya ait H-O-H pikleri 1643 cm⁻¹ civarında, yapıdaki PO'ya ait pikler 984-1124 cm⁻¹ aralığında, P-O(H) gerilme pikleri 869 cm⁻¹ civarında ve B₂O₃'ün B-O eğilme pikleri 785-792 cm⁻¹ aralığında gözükmemektedir.



Şekil 6.35 : 12 saatlik deneylerin FTIR analizleri.

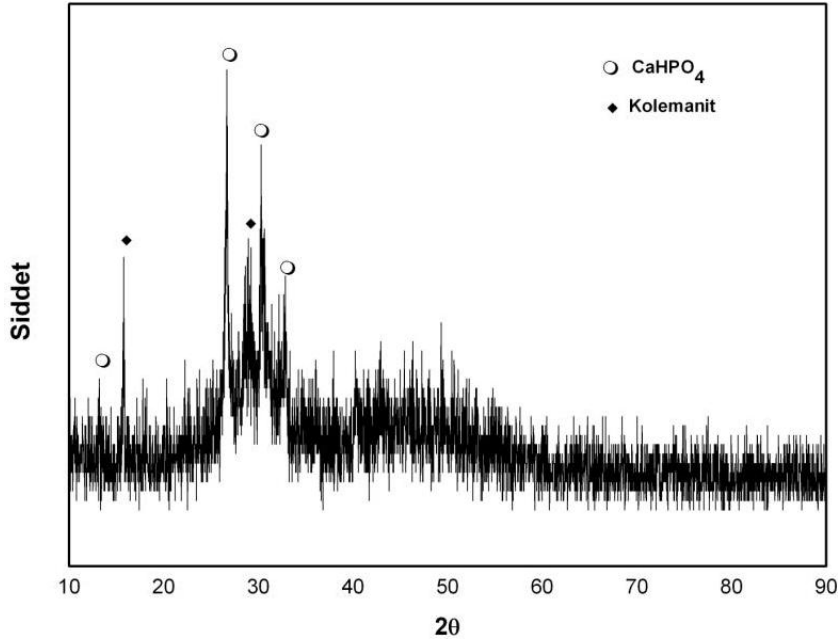
6.3.2 H₃PO₄ ile yapılan deneylerin XRD analizleri

Bu bölümde, farklı sıcaklık aralıklarında 12 saat süreli 0.6 M H₃PO₄ çözeltisiyle yapılan deneylerin ve 75°C’de yapılan deney sonunda elde edilen ürünün 400°C’de ısıtıl işlem sonrasındaki kristal yapıları incelenmiştir.



Şekil 6.36 : 12 saat ve 75°C’de yapılan deneyin XRD analizi.

Şekil 6.29’de görüldüğü üzere her iki sıcaklıkta da kolemanitin tam olarak reaksiyona uğramadığı görülmektedir. Sıcaklıkla doğru orantılı olarak kolemanitin reaksiyona girme oranı artmakta ve elde edilen ürünlerin yapısında ICDD numarası 02-0085 olan brushite (CaHPO₄·2H₂O) belirginleşmektedir.

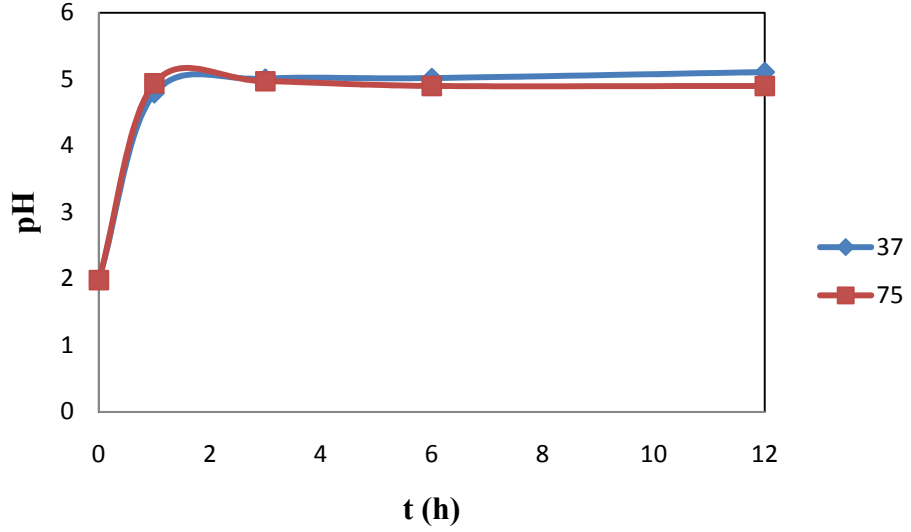


Şekil 6.37 : 12 saat ve 75°C’de yapılan deneyin XRD analizi.

12 saat ve 75°C’de yapılan deneyden alınan numune 3 saat boyunca 10 °C/min sıcaklık artışıyla 400°C’de ısıtılma maruz bırakılmıştır. Isıl işlem sonrası elde edilen ürünün XRD analizinde yapının ısıtılma işlem öncesine göre daha amorf bir hal aldığı ve kristal yapıya bağlı suyun buharlaşmasıyla, yapıda baskın olarak monetite (CaHPO_4) ait karakteristik piklerin ortaya çıktığı gözlenmiştir.

6.3.3 H_3PO_4 ile yapılan deneylerin pH Değişimi, Kütle Kaybı ve B_2O_3 analizleri

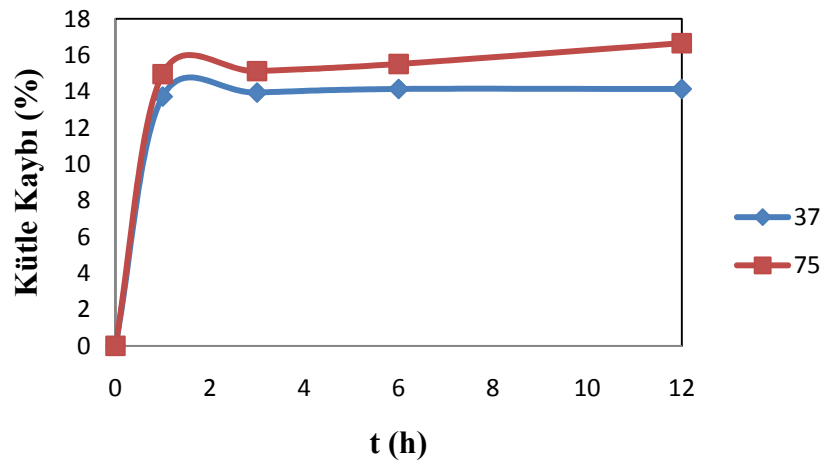
H_3PO_4 ile gerçekleştirilen reaksiyonlar esnasında kolemanitin yapısında bulunan Ca^{2+} iyonları çözeltiden gelen PO_4^{3-} ile bağ kurarak katı fazda brushite ve monetite formunu oluşturmaktadır. Bu esnada kolemanit yapısında bulunan Na^+ , BO_3^- ve SiO_4^{4-} iyonları ise çözeltiliye geçmektedir (Huang ve diğ., 2007). Reaksiyon bitiminde alınan pH ölçümlerinde 37°C’deki reaksiyonun sonunda pH değerindeki artış, 75°C’deki reaksiyonun sonundaki artıştan daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Bunun sebebi olarak sıcaklığın yükselmesi ile B_2O_3 ’ün çözünme hızının artması arasındaki doğru orantı gösterilebilir (Temur ve diğ., 2000). Fosfat kaynağı olarak H_3PO_4 ’ün kullanıldığı deneylerin pH değişimi grafiği Şekil 6.38’de verilmiştir.



Şekil 6.38 : Zamana ve sıcaklığa bağlı pH değişimi.

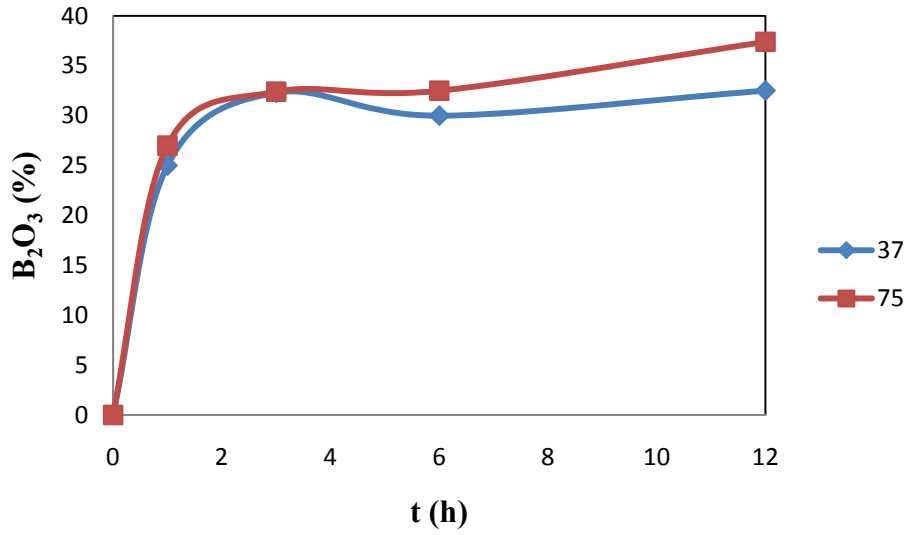
Na^+ iyonun oluşturduğu NaOH 'ın kuvvetli baz özelliğinin çözeltide oluşan B(OH)_3 ve Si(OH)_4 'ün asitliğinden çok daha kuvvetlidir. Bundan ötürü 75°C 'de daha çok çözünen B_2O_3 ortamın pH'ını düşürmektedir.

Yapılan deneyler sonucunda sıcaklığın artışı ile kolemanitin çözünme hızının arttığı gözlenmektedir. Sıcaklık artışının, kolemanit yapısında bulunan B_2O_3 'ün çözeltiye geçme hızını arttırması (Temur ve diğ., 2006) ve önceki bölümlerde anlatıldığı gibi yapıdaki diğer bileşenlerin de çözeltiye geçiş hızını arttırıcı şekilde etki etmesi bu sonucu doğurmaktadır. Şekil 6.39'da farklı zaman ve sıcaklık aralıklarında fosfat kaynağı olarak H_3PO_4 'ün kullanıldığı deneylerin sonucunda elde edilen kütle kayıpları gösterilmektedir.



Şekil 6.39 : Zamana ve sıcaklığa bağlı ağırlıkça yüzde kütle kaybı analizi.

Şekil 6.40'ta fosfat kaynağı olarak H_3PO_4 kullanılan deneylerin sonucunda ürün dışında kalan $\%B_2O_3$ miktarı incelenmektedir. Reaksiyon çözeltisi olarak kullanılan H_3PO_4 çözeltisinin yüksek derişiminden dolayı çözeltideki B_2O_3 miktarı düşük çıkmıştır. Çözelti derişiminin artması ile birlikte kolemanitteki B_2O_3 'ün çözünme yüzdesi düşüş göstermektedir (Temur ve diğ, 2000).



Şekil 6.40 : Zamana ve sıcaklığa bağılı B_2O_3 'ün çözünme yüzdesi.

7. VARGILAR VE ÖNERİLER

- K_2HPO_4 ve $(NH_4)HPO_4$ kullanılarak yapılan çalışmaların sonucunda düşük kristaliteye sahip, amorf hidroksiapatit formuna ulaşıldığı görülmüştür.
- K_2HPO_4 kullanılarak yapılan çalışmaların sonucunda düşük kristaliteye sahip, amorf hidroksiapatit formuna ulaşıldığı görülmüştür.
- Isıl işlem sıcaklığı olarak $400^\circ C$ seçildiği deneylerin sonucunda, fosfat kaynağı olarak $(NH_4)_2HPO_4$ çözeltisinin kullanıldığı deneylerin ürünlerinin XRD analizlerine göre, yapıda kalsiyum borat hidratın oluştuğu göstermiştir.
- K_2HPO_4 ve $(NH_4)_2HPO_4$ kullanılarak yapılan ve $700^\circ C$ ısıtılma tabi tutulan numunelerin XRD analizlerine bakılarak yapıdaki B_2O_3 'ün hidroksiapatit kafes sistemine difüze olduğu yapılan literatür araştırmaları ile doğrulanmıştır.
- Reaksiyon ürünlerine yapılan $700^\circ C$ 'lik ısıtılma sayesinde literatür araştırmalarına göre hem kolemanitten gelen safsızlıklar giderilmekte hem de hidroksiapatit yapı elde edilmektedir.
- SEM görüntüleri ışığında, ısıtılma sonrası elde edilen ürünlerin yapısı plaka şeklinde olup yapıdaki çatlaklar maruz kaldıkları yüksek sıcaklıklara bağlanabilir.
- Elde edilen SEM görüntülerine göre K_2HPO_4 ile yapılan deneylerde HA yapısı elde edilebileceği öngörülmüştür.
- Baz yapıdaki fosfat kaynakları ile yapılan deneylerin sonucunda, ürünlerin ısıtılma uygulamadan hidroksiapatit yapıya ulaşamadıkları görülmüştür.
- Asidik fosfat kaynağı olan ortofosforik asitle yapılan deneylerde apatit yapıya ulaşamamıştır. Isıl işlem sonrası elde edilen ürünün XRD analizi sonucunda $700^\circ C$ 'de monetit oluştuğu görülmektedir. Yapılan literatür araştırmalarında, ısıtılma metodları kullanılarak monetitten hidroksiapatit elde edilebileceği gözlemlenmiştir.

H₃PO₄ ile yapılan deneylerde çözeltiye geçen düşük B₂O₃ miktarı uygun derişimde çözelti kullanılarak arttırılabilir ve B₂O₃'ce fakir katı fazla önce monetit yapı ardından da hidroksiapatit yapıya geçiş yapılabilir.

- Reaksiyonlar öncesinde kolemanit, 15 dakika boyunca 650°C'de ısıtılma maruz bırakılarak hem safsızlıklarının giderilmesi hem de amorf hale getirilerek reaksiyon için daha uygun hale dönüştürülmesi sağlanabilmektedir.
- Isıl işlemler sonucunda elde edilen ürünler sinterlenerek kristalitelerindeki değişimler incelenebilir.
- Uygulanan ısıtıl işlemler sonucunda elde edilen hidroksiapatitin insan vücuduna uyumluluğu ve gösterdiği tepkimeleri incelemek amacıyla yapay vücut sıvısında çalışmalar yapılmalıdır. Bunun yanı sıra in vivo çalışmalar da yapılmalıdır.

KAYNAKLAR

- Absalom, S. T.**, 1980: Boron, *Bureau of Mines / Minerals yearbook and minerals*, Vol. **1**, 119-129
- Agrawal, C. M.**, 1998: Reconstructing the Human Body Biomaterials, *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, Vol. **50**, 31-35
- Altun, F.**, 2003: The Role of Turkey in the World Boron Sector: New Targets and Policies. In IMBS '03. Proceedings of International Symposium on Industrial Minerals and Building Stones, İstanbul, Türkiye, 15–18 Eylül
- Anee, T. K., Ashok, M., Palanichamy, M., Kalkura Narayana, S.**, 2003: A Novel Technique to Synthesize Hydroxyapatite at Low Temperature, *Materials Chemistry and Physics*, Vol.**80**, 725-730
- Arslan, F., Arslan, C., Çelik, M.S.**, 1999: Arsenic Removal Through the Decrepitation of Colemanite Ores, *Powder Technology*, Vol.**103**, 260-264
- ASM International**, 2003: Handbook of Materials for Medical Devices. ASM International, Ohio, USA
- Aydın, O. A., Gülensoy, H., Akıcıoğlu, A., Sakarya, A.**, 2003: Kolemanitlerdeki Arseniğin Borik Asit ve Boraks Üretimine Etkisi, *BAÜ Fen Bil. Enst. Derg.*, Vol.**5**, 51-59
- Black, J., Hastings, G.**, 1998: Handbook of Biomaterials and Properties. Chapman & Hall Pub., London, UK
- Bolaños, L., Lukaszewski, K., Bonilla, I., Blevins, D.**, 2004: Why Boron?, *Plant Physiology and Biochemistry*, Vol.**42**, 907-912
- Burny, F., Donkerwolcke, M., Muster D.**, 1995: Biomaterials education: A Challenge for Medicine and Industry in the Late 1990s, *Materials Science and Engineering*, Vol.**199**, 53-59
- Cantaş, C.**, 2007. Magnezyum İndirgemesiyle Susuz Barik Asitten Elementel Bor Üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, Osmangazi Üni.
- Chen, W., Mehta, C.S., Lu, R. D.**, 1997: Selective Boron Drug Delivery to Brain Tumors for Boron Neutron Capture Therapy, *Advanced Drug Delivery Reviews*, Vol.**26**, 231-247
- Çalık, A. ve Rossel, L.**, 2002: Türkiye'nin Bor Madenleri ve Özellikleri, *Makine ve Mühendis Dergisi*, Vol.**508**, 36-41.
- del Real, R. P., Wolke, J. G. C., Vallet-Regi, M., Jansen, J. A.**, 2002: A New Method To Produce Macropores in Calcium Phosphate Cements, *Biomaterials*, Vol.**23**, 3673-3680

- Demirci M.**, 1994. Termal Püskürtme kaplamalarının Mekanik Özellikleri, *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi, İstanbul
- Devirian, T. A., Volpe, S. L.** 2003: The Physiological Effects of Dietary Boron, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, Vol.**43**(2), 219-31
- Dieter, M. P.**, 1994: Toxicity and Carcinogenicity Studies of Boric Acid in Male and Female B6C3F1 Mice, *Environmental Health Perspectives*, Vol.**102**, 93-97
- D.P.T.**, 2000: *Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu*, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Çalışma Grubu, Cilt 2, Ankara
- D.P.T.**, 2003: Dünyada ve Türkiye’de Bor ve Toryum Raporu, *Devlet Planlama Teşkilatı*, Ankara
- Ediz N., Özday H.**, 1999: Bor Mineralleri ve Ekonomisi, *D.P.Ü. FBE Dergisi*, Vol.**2**
- Elbeyli, Y. İ., Pişkin, S.**, 2004: Kinetic Study of the Thermal Dehydration of Borogypsum, *Journal of Hazardous Materials*, Vol.**116**, 111-117
- Erdoğan, F.**, 1991, İnsan ve hayvan kemiklerinden elde edilen biyolojik kaynaklı hidroksiapatitin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin sentetik hidroksiapatit ile karşılaştırılması, *Uzmanlık Tezi*, İstanbul Üniversitesi Cerrahpaşa Tıp Fakültesi, İstanbul
- Ferreira, A., Oliveira, C., Rocha, F.**, 2003: The Different Phases in the Precipitation of Dicalcium Phosphate Dihydrate, *Journal of Crystal Growth*, Vol.**252**, 599-611
- Garrett, D.**, 1998. Borates: Handbook of Deposits, Processing, Properties and Use, Academic Press, California, USA
- Genç, Y.**, 2003, Use of factorial design experiments in the development of zirconia toughened hydroxyapatite composites, *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi, İstanbul
- Güyağüler, T.**, 2001. Türkiye bor potansiyeli, *4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, İzmir, Türkiye, Ekim 18-19
- Han, X., Day, D. E.**, 2007: Reaction of Sodium Calcium Borate Glasses to Form Hydroxyapatite, *J. Mater. Sci.: Mater. Med*, Vol.**18**, 1837-1847
- Hawthorne, F. M. and Shelly, K.**, 1997: Liposomes As Drug Delivery Vehicles for Boron Agents, *Journal of Neuro-Oncology*, Vol.**33**, 53-58
- Heindel, J. J., Price, C. J., Fields, E. A., Marr, M. C., Myers, C. B., Morrissey, R. E and Schwets, B. A.**, 1992: Developmental Toxicity of Boric Acid in Mice and Rats, *Fundam. Appl. Toxicol.*, Vol.**18**, 266-77
- Hench, L. L. and Wilson, J.**, 1993: An Introduction To Bioceramics. World Scientific Publishing Co., Singapore
- Hofmann, M. P., Young, A. M., Gbureck, U., Nazhat, S. N. and Barralet, J. E.**, 2006: FTIR-Monitoring of a Fast Setting Brushite Bone Cement: Effect of Intermediate Phases, *J. Mater. Chem.*, Vol.**16**, 3199-3206
- Hsu, Y., Chang, E. & Liu, H.**, 1998: Hydrothermally-Grown Monetite (CaHPO₄) on Hydroxyapatite, *Ceramics International*, Vol.**24**, 249-254

- Huang, W., Day, D. E., Kittiratanapiboon, K., Rahaman, M. N.,** 2006: Kinetics and Mechanism of the Conversion of Silicate (45S5), Borate, and Borosilicate Glasses to Hydroxyapatite in Dilute Phosphate Solutions, *J. Mater. Sci: Mater. Med.*, Vol.17, 583-596
- Hunt, C. D.,** 2002. Boron-binding Biomolecules: A Key to Understanding the Beneficial Physiologic Effects of Dietary Boron from Prokaryotes to Humans, Boron in Plant and Animal Nutrition, Kluwer Academic Publishers, New York, USA
- Hunt, C. D, Herber, J. L. and Nielsen, F. H.,** 1997: Metabolic Response of Postmenopausal Women to Supplemental Dietary Boron and Aluminum During Usual and Low Magnesium Intake Boron, Calcium and Magnesium Absorption and Retention and Blood Mineral Concentrations, *Am. J. Clin. Nutr.*, Vol.65, 803-813
- Ishii, Y., Fujizuka, N., Takahashi, T., Shimizu, K., Tachida, A., Yano, S., Naruse, N., Chishiro, T.,** 1993: A Fatal Case of Acute Boric Acid Poisoning, *Clinical Toxicology*, Vol.31, 345-352
- Itakura, T., Sasai, R., Itoh, H.,** 2005: Precipitation Recovery of Boron from Wastewater by Hydrothermal Mineralization, *Water Research*, Vol. 39, 2543-2548
- Jansen, J. A., Andersen, J., Schov, J. S.,** 1984: Boric Acid Single Dose Pharmacokinetics After Intravenous Administration to Man, *Toxicology*, Vol.55, 64-67
- Job, C.,** 1973: Resorption and Excretion of Orally Administered Boron, *Z. Angew. Bader-und Klimahelkunde*, Vol.20, 137-142
- Keskin, A. O.,** 2000, Hidroksiapatit seramiklerinin mekanik özelliklerinin zirkonya ilavesi ile geliştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Kılıç, A. M.,** 2004. Bor madeninin Türkiye açısından öncemi ve gelecekteki yeri, *II. Uluslar arası Bor Sempozyumu*, Eskişehir, Türkiye, Eylül 23-25
- Kirk-Othmer,** 2007. Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, New Jersey, USA
- Kumar, M., Xie, J., Chittur, K., Riley, C.,** 1999: Transformation of modified brushite to hydroxyapatite in aqueous solution: effects of potassium substitution, *Biomaterials*, Vol.20, 1389-1399
- Kweh, S. W. K., Khor, K. A. and Cheang, P.,** 1999: The Production and Characterization of Hydroxyapatite (HA) Powders, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol.89-90, 373-377
- Lewis, R. J.,** 2003: Hawley's The Condensed Chemical Dictionary. John Wiley & Sons, New York, USA.
- Li, Y, Rahaman, M. N., Fu, Q., Bal, S., Yao, A. and Day, D. E.,** 2007: Conversion of Bioactive Borosilicate Glass to Multilayered Hydroxyapatite in Dilute Phosphate Solution, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.90, 3804-3810
- Liu, C., Huang, Y., Shen, W., Cui, J.,** 2001: Kinetics of Hydroxyapatite Precipitation at pH 10 to 11, *Biomaterials*, Vol.22, 301-306

- Magara, Y., Tabata, A., Kohki, M., Kawasaki, M., Hirose, M.** 1998: Development of Boron Reduction System for Sea Water Desalination, *Desalination*, Vol.118, pp. 25-34
- Mc Kee, J. E., and H. W. Wolf.** 1963. Water Quality Criteria. *The Resource Agency of California*, California, USA.
- Moseman, R. F.,** 1994: Chemical Disposition of Boron in Animals and Humans, *Environmental Health Perspectives*, Vol.102, 113-117
- Moukwa, M.,** 1997: The Development of Polymer Based Biomaterials Since the 1920s, *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, Vol.49, 46-50
- Murray, J. F.,** 1998: A Comparative Review of the Pharmacokinetics of Boric Acid in Rodents and Humans, *Biol Trace Elem. Res*, Vol.66, 331-341
- Naghii, M. R., Samman, S.,** 1993: The Role of Boron in Nutrition and Metabolism, *Progress in Food and Nutrition Science*, Vol.17, 331-349
- Nemodruk, A. A., Karalova, Z. K. And Kondor, R. T.,** 1969: Analytical Chemistry of Boron. Ann-Arbor-Humphrey Science Publishes, London, UK
- Niaz, A., İbrahim, M., Ahmad, N. and Anwar, A. S.,** 2002: Boron Contents of Light and Medium Textured Soils and Cotton Plants, *International Journal of Agriculture & Biology*, Vol.4, 534-536
- Nielsen, F. H., Hunt, C. D., Mu, L. M., Hunt, J. R,** 1987: Effect of Boron on Mineral, Estrogen and Testosterone Metabolism in Postmenopausal Women, *J. FASEB*, Vol.1, 394-397
- Ning, C. Q. and Zhou, Y.,** 2004: On the Microstructure of Biocomposites Sintered from Ti, HA and Bioactive Glass, *Biomaterials*, Vol.25, 3379-3387
- Okudan, M., Seçkin, C.,** 1996. İntihar amacıyla boraks alımına bağlı intoksikasyon sonucu meydana gelen bir ölüm olgusu-olgu bildirisi, *2.Adli Bilimler Kongresi*, Bursa, Türkiye
- Önal, G.,** 2003: Bor Madeninin Ulusal Ekonomiye Daha Fazla Katkısı İçin Öneriler, *Stratejik Araştırmalar Dergisi*, Vol.2, 57-64
- Özdemir, E.,** 2009. Püskürtmel kurutucuda disodium oktaborat tetrahidrat üretimi ve modelleme çalışmaları, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü., İstanbul, Türkiye.
- Özdemir, M. ve Uğurlu, A.,** 2007. Boraks üretiminde ortaya çıkan atık malzemenin çimentoda değerlendirilmesi, *2.Yapılarda Kimyasal Katkılar Sempozyumu*, Ankara, Türkiye, Nisan 12-13.
- Park, B., Bronzino, P.D.,** 2003. Biomaterials Principles and Applications, CRC Press, New York, USA
- Park, J. and Lakes, R. S.,** 1992: Biomaterials An Introduction. World Scientific Publishing Co., Singapore
- Polat, M.,** 1987. Türkiye’de ve dünyada bor ve bo teknolojisinin uygulamalarının araştırılması, *Doktora Tezi*, Dokuz Eylül Üni., İzmir, Türkiye.

- Prado Da Silva, M. H., Lima, J. H. C., Soares, G. A., Elias, C. N., de Anrade, M. C., Best S. M., Gibson, I. R.**, 2001: Transformation of monetite to hydroxyapatite in bioactive coatings on titanium, *Surface and Coatings Technology*, Vol. **137**, 270-276
- Price, C. J., Marr, M. C., Myers, C. B., Seeley, J. C., Heindel, J. J. and Schwets, B. A.**, 1996: The Developmental Toxicity of Boric Acid in Rabbits, *Fundam. Appl. Toxicol.*, Vol.**34**, 176-87.
- Rainey, C., Nyquist, L.**, 1998: Multicountry Estimation of Dietary Boron Intake, *Biol. Trace Elem. Res.*, Vol.**66**, 79-86
- Ratner, B.D.**, 1994: Letters to the Editor, *Journal of Biomedical Materials.*, Vol.**28**, 133-136
- Ratner, B. D.**, 2004: Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine Elsevier Academic Pres, San Diego, CA
- Rogier, R., Pernot, F.**, 1992: Phosphate Glass-Ceramic-Cobalt-Chromium Composite Materials, *Journal of Materials Science*, Vol.**27**, 2914-2921
- Roskill**, 2006: The Economics of Boron. Roskill Information Services Ltd., London, UK.
- Shorocks, V. M.**, 1997: The Occurence and Correction of Boron Deficiency. *Plant Soil*, Vol.**193**, 121-148
- Suchanek, W., Yashima, M., Kakihana, M., Yoshimura, M.**, 1996, Processing and Mechanical Properties of Hydroxyapatite Reinforced with Hydroxyapatite Whiskers, *Biomaterials*, Vol.**17**, 1715–1723
- Suchanek, W., Yoshimura, M.**, 1998: Processing and Mechanical Properties of Hydroxyapatite-Based Biomaterials for Use as Hard Tissue Replacement Implants, *Journal of Materials Research*, Vol.**13**, pp. 94-117
- Şaylı, B. S.**, 2000. *İnsan Sağlığı ve Bor Minareleri*, Ankara Üniversitesi Tıp Fakültesi Eti Holding Araştırma Projeleri.
- Şaylı, B. S.**, 2003, Low Frequency of Infertility Among Workers in a Borate Processing Facility, *Biol. Trace Elem. Res.*, Vol.**93**, 19-30
- Temur, H., Yartaşı, A., Çopur, M., Kocakerim, M. M.**, 2000: The Kinetics of Dissolution of Colemanite in H₃PO₄ Solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol.**39**, 4114-4119
- Ternane, R., Cohen-Adad, M.Th., Panczer, G., Goutaudier, C. , Kbir-Ariguib, N., Trabelsi-Ayedi, M., Florian, P., Massiot, D.**, 2002, Introduction of boron in hydroxyapatite: synthesis and structural characterization, *Journal of Alloys and Compounds* Vol.**333**, 62–71
- Toykan, D.**, 2003, Biyomedikal Uygulamalar İçin Titanyum İle Takviye Edilmiş Hidroksiapatit Kompozitlerinin Geliştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Tunç, M., Kocakerim, M. M., Küçük Ö., Aluz, M.**, 2007, Dissolution of colemanite in (NH₄)₂HPO₄ solutions, *Korean J. Chem. Eng.*, Vol.**24**, 55-59

- Url-1** <<http://www.etimaden.gov.tr>>, alındığı tarih 30.04.2010
- Url-2** <<http://www.mta.gov.tr>>, alındığı tarih 15.04.2010
- Url-3** <www.boren.gov.tr>, alındığı tarih 01.05.2010
- Uslu, T.**, 2007. Bor madenlerinin enerji kaynağı olarak kullanılması, *TMMOB Türkiye VI. Enerji Sempozyumu-Küresel Enerji Politikaları ve Türkiye Gerçeği*, Ankara, Türkiye, Ekim 22-24
- Uz, B.**, 1994: Mineraller Kristallografi, Mineroloji. İ.T.Ü. Maden Fakültesi, İstanbul, Türkiye
- Wallwork, S. K., Pring, A., Taylor, R. M., Hunter, A. B.**, 2002: The Structure of Priceite, A Basic Hydrated Calcium Borate, By AB Initio Powder-Diffraction Methods, *The Canadian Mineralogist*, Vol.**40**, 1199-1206
- Weir, R. J., Fisher, R. S.**, 1972: Toxicology Studies on Borax and Boric Acid, *Toxicology and Applied Pharmacology*, Vol.**23**, 351-364.
- Willmann, G.**, 1993: Material Properties of Hydroxylapatite Ceramics, *Intercam*, Vol.**42**, 206-208
- Woods, W. G.**, 1994. An introduction to boron: History, Sources, Uses and Chemistry, *Environmental Health Perspectives*, Vol.**102**, 5-11
- Xu, J., Gilson D. F. R., Butler I. S.**, 1998: FT-Raman and High-Pressure FT-Infrared Spectroscopic Investigation of Monocalcium Phosphate Monohydrate, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, *Spectrochimica Acta Part A*, Vol.**54**, 1869-1878
- Yeşilbağ, D.**, 2008. Hayvan Beslemede Bor Elementinin Kullanımı, *Uludağ Univ. J. Fac. Vet. Med.*, Vol.**27**, 61-68
- Yıldız, Ö.**, 2004: The Effect of Heat Treatment on Colemanite Processing: A Ceramics Application, *Powder Technology*, Vol.**142**, 7-12
- Yoshimura, M., Sujaridworakun, P., Koh, F., Fujiwara, T., Pongkao, D., Ahniyaz, A.** 2004: Hydrothermal Conversion of Calcite Crystals to Hydroxyapatite, *Materials Science & Engineering*, Vol.**24**, 521-525

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Çağatay MORAL

Doğum Yeri ve Tarihi: Samsun – 10.03.1983

Adres: İ.T.Ü. Ayazağa Yerleşkesi Kimya Metalurji Fak. Maslak İstanbul

Lisans Üniversitesi: İ.T.Ü. Petrol ve Doğal Gaz Müh.

Yayın Listesi:

- Yamanlar, S., **Moral, C.** 2007: İki Parametrelili Bir z-Faktörü Korelasyonunun Gazların Termofiziksel Özelliklerini Belirlemedeki Duyarlılığı. Proceedings of International Petroleum and Natural Gas Congress and Exhibition of Turkey, Ankara, Türkiye, 29-31 Mayıs