

T.C.
NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MİMARİ YAPILAR İÇİN ÇEVRE DOSTU KOMPOZİT
MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ

Tezi Hazırlayan
Reyhan KOÇ

Tez Danışmanı
Prof. Dr. Cemal ÇARBOĞA
Dr. Öğr. Üyesi Fatma Zehra KOÇAK

Nanobilim ve Nanoteknolojisi Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Haziran 2024
Nevşehir

T.C.
NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MİMARİ YAPILAR İÇİN ÇEVRE DOSTU KOMPOZİT
MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ

Tezi Hazırlayan
Reyhan KOÇ

Tez Danışmanı
Prof. Dr. Cemal ÇARBOĞA
Dr. Öğr. Üyesi Fatma Zehra KOÇAK

Nanobilim ve Nanoteknolojisi Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Haziran 2024

Prof. Dr. Cemal ÇARBOĞA ve Dr. Öğr. Üyesi Fatma Zehra KOÇAK danışmanlığında Reyhan KOÇ tarafından hazırlanan **Mimari Yapılar İçin Çevre Dostu Kompozit Malzemelerin Geliştirilmesi**" başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Nanobilim ve Nanoteknolojisi Anabilim Dalında **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

.../.../20..

JÜRİ

Başkan :

Üye :

Üye :

ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun.....tarih ve..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

.../.../20..

Prof. Dr. Cemal ÇARBOĞA
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİM SAYFASI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada yer alan bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu ve bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

(İmza)

(Reyhan KOÇ)



TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitiminin boyunca bana her türlü desteklerini sunan, her daim yanımda bulunan ve tezimde çok büyük emekleri olan değerli Hocalarım Prof. Dr. Cemal ÇARBOĞA ve Dr. Öğr. Üyesi Fatma Zehra KOÇAK'a,

Bor karbür tozunu temin eden BC TECH firmasına,

Desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili aileme ve bu süreç boyunca beni motive eden arkadaşlarıma teşekkürlerimi iletiyorum.



**MİMARİ YAPILAR İÇİN ÇEVRE DOSTU KOMPOZİT MALZEMELERİN
GELİŞTİRİLMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Reyhan KOÇ

**NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ**

Haziran 2024

ÖZET

Yapı malzemelerinin gerek ticari olarak gerekse insan ve çevre sağlığı açısından etkileri mimari uygulamalarda oldukça önemlidir. İklim değişikliği sorunuyla beraber yapıların zamana ve çevresel etkilere karşı dayanımlarının artırılması için teknolojik gelişmelerle birlikte yeni, üstün nitelikli kompozit malzemeler geliştirilmektedir. Nanoteknoloji ve inşaat sektöründeki gelişmeler sayesinde çeşitli akıllı malzemeler üretilebilmektedir. Bu sayede yapı malzemelerine kendini yenileyebilme, antibakteriyel özellik ve hidrofilik-hidrofobik özellikler sergileme, mukavemet artışı ve çevresel etkilere karşı direnç kazanma gibi önemli özellikler yüklenebilmektedir. Tıp ve sağlık alanında kullanımıyla öne çıkan biyouyumlu bir malzeme olan hidroksiapatitin (HA), su arıtımı ve fotokatalitik kaplama gibi uygulamalarda kullanımı da mevcuttur. HA, gösterdiği üstün hidrofilik özellikleri sayesinde kendini temizleyebilen leke ve aşınmalara karşı dayanıklı yapı malzemeleri üretiminde kompozit ve kaplama olarak kullanılmaktadır. Bor karbür (B_4C) ise üstün mukavemet, aşınma direnci ve fotokatalizör etkinlik gibi özellikler sergileyen önemli bir nanomalzemedir. Farklı konsantrasyonlardaki bor karbürün hidroksiapatit ile homojen karışımları oluşturularak çeşitli oranlarda bağlayıcı ilavesi ile preslenip çeşitli sıcaklıklarında sinterlenmesi ile kompozitler üretilmiştir. Bu sayede yapıya uzun ömür, biyouyumluluk özellikleri kazandırarak insan ve çevre sağlığına zarar vermeyen, çevresel etkilere karşı dirençli yeni HA- B_4C kompozitlerin geliştirilmesi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır. Üretilen kompozit numunelerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri çeşitli analizler ile incelenmiştir.

Moleküler seviyede bir reaksiyonun gerçekleşmesine dayalı sol-jel kimyasal sentez yöntemi ile nano boyutta saf HA üretimi gerçekleştirilmiştir. Öğütülmüş B₄C tozlarının sol-jel yöntemi ile sentezlenmiş HA ile solüsyon ortamında bağlayıcı ilavesi ile mekanik olarak homojen karıştırılması ile nanokompozit tozlar üretilmiştir. Kompozit tozlar, farklı analizler için preslenerek çeşitli sıcaklıklarda (800 °C, 950 °C ve 1100 °C) sinterlenmiştir. Saf HA ve %10 ve %20 oranında B₄C katkılı HA olarak üretilen ve çeşitli sıcaklıklarda sinterlenen kompozitler fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak çeşitli analizler yoluyla karakterize edilmiştir. Numunelerin mekanik özellikleri mikrosertlik ve basma testi; morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleme tekniği; hidrofilik-hidrofobik yüzey özellikleri temas açısı ölçümü; kimyasal özellikleri, X-ışını kırınımı analizi ve EDX element analizi ve biyolojik olarak antibakteriyel özellikleri iki farklı bakteri türüne (Gram negatif: Escherichia coli ve Gram pozitif: Staphylococcus aureus) karşı disk-difüzyon yöntemi ile test edilmiştir. Araştırma sonuçları HA-B₄C kompozitlerin artan B₄C konsantrasyonu ile antibakteriyel ilaç kontrolünden daha fazla miktarda üstün antibakteriyel etkinlik sergilediğini göstermiştir. HA-B₄C kompozitler süperhidrofilik özellikler göstermiştir ve bunun kendi kendini temizleyen yüzey özellikleri sağlayacağı öngörülmektedir. Yapılara uzun ömür, biyouyumluluk özellikleri kazandırarak insan ve çevre sağlığına zarar vermeyen çevresel etkilere karşı dirençli yeni HA-B₄C kompozitlerin toz halde çeşitli reçineler içerisine entegre edilerek kaplama olarak kullanım amacına hizmet edebileceği gibi kompozit yapı elemanı olarak da yeni nesil mimari yapılarda ve çeşitli diğer uygulamalarda kullanım potansiyeli olabileceği düşünülmektedir.

Anahtar kelimeler: Malzeme mühendisliği, yapı malzemeleri, kompozit malzemeler

Tez Danışman: Prof. Dr. Cemal ÇARBOĞA

İkinci Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Fatma Zehra KOÇAK

Sayfa Adeti: 63

**DEVELOPMENT OF ECO-FRIENDLY COMPOSITE MATERIALS FOR
ARCHITECTURAL STRUCTURES (M.Sc. Thesis)**

Reyhan KOÇ

**NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ UNIVERSITY GRADUATE SCHOOL OF
NATURAL AND APPLIED SCIENCE**

June 2024

ABSTRACT

The effects of building materials both commercially and in terms of human and environmental health are very important in architectural applications. With the problem of climate change, new, high-quality composite materials are being developed along with technological developments to increase the resistance of structures against time and environmental effects. Thanks to nanotechnology and developments in the construction industry, various smart materials can be produced. In this way, building materials can be endowed with important properties such as self-renewal, antibacterial and hydrophilic-hydrophobic properties, increased strength and resistance to environmental effects. Hydroxyapatite (HA), a biocompatible material that stands out for its use in medicine and healthcare, is also used in applications such as water purification and photocatalytic coatings. Thanks to its superior hydrophilic properties, HA is used as composite and coating in the production of building materials that are self-cleaning and resistant to stains and abrasions. Boron carbide (B_4C) is an important nanomaterial that exhibits properties such as superior strength, wear resistance and photocatalyst activity. Composites were produced by forming homogeneous mixtures of different concentrations of boron carbide with hydroxyapatite, pressing them with the addition of a binder and sintering them at various temperatures. In this way, it is aimed to develop and characterize new HA- B_4C composites that do not harm human and

environmental health and are resistant to environmental effects by providing long life time and biocompatibility properties to the structure. The physical, chemical and biological properties of the produced composite samples were observed with various analyses.

Nanoscale pure HA was produced by the sol-gel chemical synthesis method, which is based on a reaction at the molecular level. Nanocomposite powders were produced by obtaining a homogeneous mixture of ground B₄C powders with the sol-gel synthesized HA in solution environment by mechanical stirring. Composite powders were pressed and sintered at various temperatures (800 °C, 950 °C and 1100 °C) for different analyses. Composites produced as pure HA and 10% and 20% B₄C added HA and sintered at various temperatures were characterized physically, chemically and biologically through various analysis. Mechanical properties of the samples are microhardness and compression test; morphological features scanning electron microscopy (SEM) imaging technique; contact angle measurement of hydrophilic-hydrophobic surface properties; Its chemical properties, X-ray diffraction analysis and EDX element analysis and biological antibacterial properties were tested by disc-diffusion method against two different bacterial species (Gram negative: Escherichia coli and Gram positive: Staphylococcus aureus). Research results showed that HA-B₄C composites exhibited superior antibacterial activity with increasing B₄C concentration than antibacterial drug control. HA-B₄C composites have shown superhydrophilic properties and it is predicted that this will provide self-cleaning surface properties. It is thought that the new HA-B₄C composites, which can be resistant to environmental effects and do not harm human and environmental health by providing long life and biocompatibility properties to the structures, can be integrated into various resins in powder form and serve the purpose of being used as a coating, as well as having the potential to be used as a composite structural element in new generation architectural structures and various other applications.

Keywords: Materials engineering, building materials, composite materials

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Cemal ÇARBOĞA

Co-supervisor: Dr. Öğr. Üyesi Fatma Zehra KOÇAK

Page Number: 63

İÇİNDEKİLER

KABÜL VE ONAY SAYFASI	i
TEZ BİLDİRİM SAYFASI	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
İÇİNDEKİLER	viii
TABLolar LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ	xii
SİMGE VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	xiv
1. BÖLÜM	
GİRİŞ	1
1.1. Amaç ve Kapsam	1
2. BÖLÜM	
GENEL BİLGİLER	4
2.1. Malzeme Bilimi	4
2.2. Malzeme Biliminde Nanoteknoloji.....	4
2.3. Mimarlık ve Malzeme Bilimi İlişkisi	6
2.3.1. Mimarlıkta akıllı malzemeler	6
2.3.2. Yapı malzemelerinde nanoteknoloji	7
2.4. Bor Minerali Tarihçesi ve İncelenmesi.....	9
2.4.1. Bor karbür	10
2.4.2. Bor karbür sentezi.....	11

2.4.3.	Bor karbür ile ilgili çalışmalar	12	
2.5.	Hidroksiapatit Mineralinin İncelenmesi	14	
2.5.1.	Hidroksiapatit ile ilgili çalışmalar.....	16	
2.5.2.	Yapı malzemeleri alanında hidroksiapatit	17	
3. BÖLÜM			
MATERYAL ve YÖNTEMLER			19
3.1.	Malzemeler	19	
3.2.	Sol-Jel Yöntemiyle Saf Hidroksiapatit Üretilmesi	19	
3.3.	Öğütme Yöntemiyle Bor Karbür Üretilmesi.....	19	
3.4.	Hidroksiapatit (HA) –Bor karbür (B ₄ C) Kompozitlerin Sentezi	20	
3.5.	Karakterizasyon Çalışmaları.....	21	
3.7.1.	XRD analizi	21	
3.7.2.	SEM-EDX analizleri.....	22	
3.7.3.	TG/DTA analizleri	22	
3.7.4.	Optik analizler.....	22	
3.7.5.	Mekanik basma testi	22	
3.7.6.	Mikrosertlik analizi.....	22	
3.7.7.	Antibakteriyel analiz.....	23	
3.7.8.	Temas açısı ölçümü.....	23	
3.7.9.	Parçacık boyutu-zeta potansiyeli ölçümü	23	
4. BÖLÜM			
BULGULAR			24
4.1.	Sol-jel Yöntemi ile Saf Hidroksiapatit Sentezi ve B ₄ C Katkılı HA Üretimi ...	24	
4.2.	Karakterizasyon Yöntemleri	26	
4.2.1.	Kimyasal analizler	26	
4.2.1.1.	XRD analizi	26	

4.2.1.2. EDX analizi.....	29
4.2.2. Termal analizler	32
4.2.2.1. TG/DTA analizleri	32
4.2.3. Morfolojik analizler	34
4.2.3.1. SEM analizi.....	34
4.2.3.2. Optik analiz.....	37
4.2.4. Mekanik basma testi	38
4.2.5. Mikrosertlik analizi.....	39
4.2.6. Antibakteriyel analiz.....	40
4.2.7. Temas açısı ölçümü.....	41
4.2.8. Tanecik boyutu analizi.....	42
4.2.9. Zeta potansiyeli ölçümü.....	43
5. BÖLÜM	
TARTIŞMA, SONUÇ ve ÖNERİLER	45
KAYNAKLAR	48
ÖZGEÇMİŞ	63

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 3.1.	Deney numuneleri ve uygulanan işlemler tablosu.....	21
Tablo 4.1.	Maksimum basma gerilmesi değerleri (MPa).....	38
Tablo 4.2.	Mikrosertlik ölçüm değerleri (HV), ortalama (ORT.) ve standart sapma (SD) değerlerini içeren analiz sonuçları	39
Tablo 4.3.	%20 B ₄ C numunesi temas açısı sonuçları.....	40



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Kendi kendini onaran beton mekanizması.	9
Şekil 2.2.	Bor karbür kristali	11
Şekil 2.3.	Hidroksiapatit kristal yapısı.	15
Şekil 2.4.	Kirlenmeden etkilenen mimari yüzey örnekleri Kirlenmeden etkilenen mimari yüzey örnekleri: (a) Venedik'te bir kilisenin kapısı (XVIII yy.); (b) Paris'te, Père Lachaise Cemetery'de mezar taşı (XIX cent.); (c) New York halk kütüphanesinde dekorasyon yüzeyi (XX yy., 2010 yılında temizlendi ve tekrar kirlenme görülmekte.) (Sassoni ve ark. 2018).	18
Şekil 4.1.	(a) Sentezlenmiş toz HA ve (b) öğütülmüş ticari B ₄ C toz numunesi (c) PEG bağlayıcı ilaveli saf HA ve (d) PEG bağlayıcı ilavesi ile solüsyon ortamında mekanik karıştırma yoluyla üretilen B ₄ C katkılı HA kompozit numunesine ait resimler.	25
Şekil 4.2.	Preslenmiş %10 B ₄ C katkılı HA tozlarının farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucu üretilen numunelerin fotoğrafları (a) 800 °C (b) 950 °C (c) 1100 °C.	25
Şekil 4.3.	XRD analiz sonuçları (a) Saf B ₄ C tozu (b) Saf HA tozu XRD analiz sonuçları	27
Şekil 4.4.	HA 800, HA 950, HA 1100 numunelerinin X-ışını kırınım desenleri .	28
Şekil 4.5.	%10 B ₄ C 800, %10 B ₄ C 950, %10 B ₄ C 1100 numunelerinin X-ışını kırınım desenleri.	29
Şekil 4.6.	B ₄ C EDX analiz sonuçları	30
Şekil 4.7.	%10 B ₄ C 800 EDX analiz sonuçları	31
Şekil 4.8.	%20 B ₄ C 800 EDX analiz sonuçları	32
Şekil 4.9.	TGA/DTA eğrileri: (a) HA tozu (b) B ₄ C tozu (c) %10 B ₄ C tozu (d) % 20 B ₄ C tozu.	33

- Şekil 4.10. SEM analiz görüntüleri (a) Saf HA tozu SEM görüntüsü (b) HA 800 SEM görüntüsü (c) HA 950 SEM görüntüsü (d) HA 1100 SEM görüntüsü (e) B₄C tozu SEM görüntüsü (Tüm görüntülerde ölçek çubuklarının uzunlukları 100 nm'dir.). 35
- Şekil 4.11. SEM analiz görüntüleri (a) %10 B₄C 800 (b) %10 B₄C 950 (c) %10 B₄C 1100 (d) %20 B₄C 800 (e) %20 B₄C 950 (f) %20 B₄C 1100 °C (Tüm görüntülerde ölçeklerin uzunlukları 100 nm'dir.). 36
- Şekil 4.12. Optik analiz görüntüleri: (a) HA 800 (b) HA 950 (c) HA 1100 numunesi (Tüm görüntülerde ölçek uzunlukları 100 nm'dir.). 37
- Şekil 4.13. Optik analiz görüntüleri: (a) %10 B₄C 800 (b) %10 B₄C 950 (c) %10 B₄C 1100 numunesi (Tüm görüntülerde ölçek uzunlukları 100 nm'dir.). 37
- Şekil 4.14. Optik analiz görüntüleri (a) %20 B₄C 800 (b) %20 B₄C 950 (c) %20 B₄C 950 numunesi numune kenarı optik görüntüsü (Tüm görüntülerde ölçek çubuklarının uzunlukları 100 nm'dir.). 38
- Şekil 4.15. Sırasıyla E.coli (ATCC 25922) ve S.aureus (ATCC 25923) bakterileri ile test edilen numunelerin inhibasyon zonlarını gösteren antibakteriyel test sonuçları (a) HA 800 (b) %10 B₄C 800 (c) %20 B₄C 800 numunesi. 41
- Şekil 2.16. Tanecik boyutu analizi (a) B₄C tozu tanecik boyutu analizi (b) HA tozu tanecik boyutu analiz grafiği 43
- Şekil 4.17. Zeta potansiyel analizi grafikleri: (a) B₄C tozu (b) HA tozu. 44

SİMGE ve KISALTMALAR LİSTESİ

SEM	Taramalı elektron mikroskobu
S-TEM	Taramalı geçirimli elektron mikroskobu
XRD	X-ışını difraksiyonu
EDX	Enerji dağılımlı X-ışını
TGA	Termogravimetrik analiz
DTA	Diferansiyel termal analiz
E.coli	Escherichia coli
S.aureus	Staphylococcus aureus
UV	Ultraviyole
nm	Nanometre
µm	Mikrometre
mm	Milimetre
mL	Mililitre
g	Gram
kV	Kilowatt
dk	Dakika
MPa	Megapaskal
M	Molar
Θ	Teta

rpm Revolution per minute



1. BÖLÜM

GİRİŞ

1.1. Amaç ve Kapsam

Mimarlık; insan yaşamını, çevreyi belirli formlar, malzemeler kullanarak düzenlemeyi içeren sanat ve bilimin iç içe geçtiği bir alandır. Yapılar tasarlanırken formun işlevi kadar malzemenin yapısıyla çevre ve insan üzerindeki etkileri de önemlidir. Yapı sektörü mimarlıkla doğrudan ilişkilidir ve birçok sektörle de bağlantılıdır. Yapım sürecinde kullanılan malzemeler geçmişten günümüze farklı özelliklerde karşımıza çıkmıştır. Teknolojinin gelişmesine paralel olarak malzeme biliminde ilerleme kaydedilmekte ve teknolojik malzemelerle de birçok bilim dalına katkı sağlamaktadır. Doğada kendi kendine gerçekleşen üretim süreçleri taklit edilerek oluşturulan yeni nesil kompozitler ilgi çeken bir alandır. Bu biyomimetik kompozitler, üstün mekanik performans, kendi kendini temizleyebilme, yenileyebilme gibi benzersiz özellikler sergileyebilmektedir (Mukhopadhyay 2011).

Nanoteknolojik malzemeler sayesinde yapılara üstün özellikler kazandırılabilir. Örneğin yüzey kaplamaları sayesinde ahşap, çelik, cam gibi yapı malzemeleri kendi kendini temizleyebilen, çevre koşullarına dayanıklı, fotokatalitik özelliklere sahip, yüksek mukavemet ve termal özelliklere sahip olabilmektedir. Güneş enerjisini depolama gibi özellikler de kazandırılmasıyla enerji tasarrufuna da katkı sağlamaktadırlar (Bozoğlu ve Arditi 2012).

Mimari uygulamalarda kullanılan yapı malzemelerinin gerek ticari olarak gerekse insan ve çevre sağlığı açısından etkileri oldukça önemlidir. İklim değişikliği sorunuyla beraber yapıların zamana ve çevresel etkilere karşı dayanımlarının artırılması için teknolojik gelişmelerle birlikte yeni, üstün nitelikli kompozit malzemeler geliştirilmektedir. Nanoteknoloji ve inşaat sektöründeki gelişmeler sayesinde çeşitli akıllı malzemeler üretilmektedir. Bu sayede yapı malzemelerine kendini yenileyebilme, antimikrobiyal özellik ve hidrofilik özellikler sergileme, mukavemet

artışı ve çevresel etkilere karşı direnç kazanma gibi önemli özellikler yüklenebilmektedir (Mohamed 2017).

Tıp ve sağlık alanında kullanımıyla öne çıkan biyouyumlu bir malzeme olan hidroksiapatitin (HA), su artıtımı (Nzihou ve Sharrock 2010) ve fotokatalitik kaplama (Nishikawa 2003) gibi uygulamalarda kullanımı da mevcuttur. HA, gösterdiği üstün hidrofilik özellikleri sayesinde kendini temizleyebilen, leke ve aşınmalara karşı dayanıklı yapı malzemelerinde, Ca içerikli mermer yüzeyinin di-amonyum hidrojen fosfat (DAP) solüsyonu ile tepkimeye sokulması ile HA kaplama elde edilerek kullanılmıştır (Sassoni ve ark. 2011). Bor karbür (B_4C) ise üstün mukavemet, aşınma direnci (Ulrich ve ark. 1998) ve fotokatalizör etkinlik (Singh ve ark. 2018) gibi pek çok üstün özellikler sergileyen önemli bir nanomalzemedir.

Bu tez çalışmasında aşınma dayanımı yüksek, süper hidrofilik özellik sağlayan HA ile fotokatalizör etkisi sayesinde lekelenme karşıtı ve antimikrobiyal özellikler ve yüksek mukavemet gibi özellikler kazandıran B_4C nanopartiküllerinin entegre edilmesiyle oluşan nano-kompozit malzemeler geliştirmek amaçlanmıştır. Bilgimiz dahilinde literatürde yapı malzemesi uygulamaları için HA- B_4C kompozitlerin kullanımı ilk kez araştırılmıştır. Bu tez çalışması kapsamında üstün mukavemet gösteren, leke tutmayan antibakteriyel özellikli HA- B_4C kompozitlerin çevre sağlığı ile uyumlu hafif ve dayanıklı malzemeler olarak geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Bu amaçlar doğrultusunda kullanılmak üzere saf HA nano-tozları sol-jel yöntemi ile sentezlenerek üretilmiş ve karakterize edilmiştir. HA- B_4C kompozitler, farklı konsantrasyonlardaki bor karbürün (%10 ve %20) polietilen glikol (PEG) bağlayıcı ilaveli etanol solüsyonunda dağıtılması ve manyetik karıştırma yoluyla hidroksiapatit ile karıştırılması ve sıcaklıkla çözücü uzaklaştırılması sonucu homojen karışım tozları olarak üretilmiştir. Üretilen kompozit tozlar, farklı analizler için preslenerek çeşitli sıcaklıklarında (800 °C, 950 °C ve 1100 °C) sinterlenmiştir. Saf HA ve %10 ve %20 oranında B_4C katkılı HA olarak üretilen ve çeşitli sıcaklıklarda sinterlenen kompozitler fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak çeşitli analizler yoluyla karakterize edilmiştir. Numunelerin mekanik özellikleri mikrosertlik ve basma testi; morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleme tekniği; hidrofilik-hidrofobik yüzey özellikleri temas açısı ölçümü; kimyasal özellikleri X-ışını kırınımı analizi ve EDX

element analizine biyolojik olarak antibakteriyel özellikleri iki farklı bakteri türüne (Gram negatif: Escherichia coli ve Gram pozitif: Staphylococcus aureus) karşı disk-difüzyon yöntemi ile test edilmiştir. Araştırma sonuçları, her iki B₄C konsantrasyonuna sahip HA-B₄C kompozitlerin antibakteriyel ilaç kontrolünden iki katından fazla, üstün antibakteriyel etkinlik sergilediğini göstermiştir. HA-B₄C kompozitler süperhidrofilik özellikler göstermiştir ve bunun kendi kendini temizleyen yüzey özellikleri sağlayacağı öngörülmektedir. Yapılara uzun ömür, biyoyumluluk özellikleri kazandırarak insan ve çevre sağlığına zarar vermeyen çevresel etkilere karşı dirençli yeni HA-B₄C kompozitlerin toz halde çeşitli reçineler içerisine entegre edilerek kaplama olarak kullanım amacına hizmet edebileceği gibi kompozit yapı elemanı olarak da yeni nesil mimari yapılarda ve çeşitli diğer uygulamalarda kullanım potansiyeli olabileceği düşünülmektedir.

2. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

2.1. Malzeme Bilimi

Günümüzde bir ihtiyacı karşılayan bir amaca hizmet eden doğal ya da işleminden geçen maddeler malzeme olarak adlandırılmaktadır (Karagöz 2008: 8). Maddeler temelde atomların bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Bu atomların yapısında yerleşiminde yapılan değişikliklerle malzemelere istenilen özellikler kazandırılmaktadır (Çorbacı 2015).

Her malzemenin sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özellikler farklıdır. Malzemelerin asit-baz özelliği, korozyona karşı dayanımı, sıvıyla etkileşimi, katı-sıvı-gaz durumları gibi özellikleri fiziko-kimyasal özellikler kapsamında incelenir. Örnek olarak her malzemenin, ses geçirgenliği, yansıtma, yutma gibi özellikleri birbirinden farklıdır ve bunlar akustik özelliklerdir. Hegger ve ark. (2007) malzemelerin temel özelliklerini; algılanan özellikler, beklenen/gereken özellikler ve teknik özellikler olmak üzere üç grupta incelemiştir (Çorbacı 2015; Hegger ve ark. 2007). Algılanan özellikler; malzemenin duyularımız sayesinde görsel, akustik, termal gibi algılayabildiğimiz özelliklerdir. Beklenen özellikler; malzemenin kullanıma uygunluğu, atık madde içermemesi, temizlenebilir olması, dayanıklı olması, çevreci olması, ekonomik olması gibi özelliklerdir. Üçüncü özelliği mekanik, iletkenlik, yangın direnci gibi teknik özelliklerdir. Malzemenin özelliklerinden bazılarını değiştirerek malzemeyi yeni bir malzeme haline getirebiliriz. Hızlı gelişen teknoloji ile değişim hızı da yüksektir. Atabaş bu durumu şöyle ifade etmektedir (Atabaş 2000: 87; Çakmak 2021):

“Bugünün öncü materyali-yapısı teknolojisi; yarının ortalama standart materyali yapısı-teknolojisi olabilecektir.”

2.2. Malzeme Biliminde Nanoteknoloji

Fiziksel bir büyüklüğün milyarda biri anlamına gelen ‘nano’ kelimesi, nanometre birimi olarak metrenin milyarda birine karşılık gelmektedir. Atomlar yaklaşık olarak 0,1 nanometre, biyolojik bir hücre çapı ise yaklaşık olarak bin nanometredir (Perker 2010). Albert Einstein 1905 yılında bir şeker molekül çapını 1 nm olarak hesaplayıp nano

kelimesi kullanarak bir makale yazmıştır. Nano kelimesi antik Yunanda “cüce” anlamına gelmektedir. 1959 yılında minyatürizasyon felsefesi Richard Feynman tarafından ortaya atılmıştır. 1974 yılında ise Norio Taniguchi 1 mikrondan küçük makinelerin kullanımı ve montajı için nanoteknoloji terimini kullanmıştır (Fendler 1998; Madhavan 2004; Siegel ve ark. 1999; Mulvaney 2002).

Nanoteknoloji, nano ölçülerdeki parçacıkların mühendisliği ile ilgili bir bilim alanıdır (Saleem ve ark. 2020). Nanoteknolojide, küçük malzemeler bir araya gelerek büyük ölçekli malzemeler meydana gelir ve yıllardır geliştirilmekte olan bir bilim dalıdır. Temelinde parçacıkların boyutu vardır ve maddeyi atomik düzeyde inceler (Saurav 2012). Nanometrik ölçü mikro ve makro düzeye göre daha hassastır (Karkas ve Özgünler 2022).

Nanomalzemeler sayesinde çevre, sağlık, savunma, yapı, elektronik ve kimya gibi birçok sektörde önemli gelişmeler sağlanmaktadır. Çevresel sorunlardan biri olan temiz suya erişim nanoabsorbanlar, nanofotokatalizler, karbon nanotüpler sayesinde daha kolay olabilmektedir (Harvey ve ark. 2010). Nanomateryaller yeşil bir çevre için önem teşkil etmektedir. Ulaşım, yapı, savunma sektöründe nanosensörler sayesinde zararlı kimyasal ve biyolojik maddeler tespit edilebilmektedir (Alshammari ve ark. 2016).

Sağlık sektöründe nanoteknoloji sayesinde doku mühendisliğinde de önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Bunlardan nanoyapılı iskeletler, implant kaplama bazılarıdır (Lin Chun ve ark. 2005). Ayrıca ilaç dağıtım teknolojilerinde de nanoteknoloji önem arz etmektedir (Alshammari ve ark. 2016).

Nanomalzemeler 3 sınıfta incelenmektedir. Tek boyutlu, 2 boyutlu, 3 boyutlu nanomalzemeler şeklindedir (Verma ve Yadav 2021; Hernández-Moreno ve Solache De La Torre 2017).

Tek boyutlu nanomalzemeler kaplama ve film olarak elektronik kimya sanayiinde kullanılmaktadır. İnşaat sektöründe ise fotovoltaik cam üretimi için kullanılmaktadır (Gao ve ark. 2012). İki boyutlu nanomalzeme olan nanotüp ve nanoteller mekanik ve elektrik özelliklerinin mükemmel olmasından dolayı kullanılmaktadır. Örnek olarak nanotüp, inşaat sektöründe portland çimento esaslı

betonun mekanik mukavemetini artırmada çelikten 100 kat daha yüksek olması sebebiyle kullanılmaktadır. Akıllı binalarda nanoteller ise sensör gibi elektronik aletler üretmekte kullanılmaktadır (Smilauer ve ark. 2012). Yapı sektöründe, kubbe tasarımı oluşturulurken form olarak üç boyutlu nanomalzeme olan allotropik karbon formu yol göstericidir (Verma ve Yadav 2021). Nanomalzemeler yüksek yüzey alan/hacim oranıyla, fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki farklılıklar nedeniyle diğer yapı malzemelerinden farklı davranışlar sergileyebilmektedir (Saleem ve ark.2021).

2.3. Mimarlık ve Malzeme Bilimi İlişkisi

Mimari uygulamalarda kullanılan yapı malzemelerinin gerek ticari olarak gerekse insan ve çevre sağlığı açısından etkileri oldukça önemlidir ve bunu en iyi şekilde değerlendirmek ve yönetmek gerekir. İklim değişikliği sorunuyla beraber yapıların zamana ve çevresel etkilere karşı dayanımlarının artırılması için teknolojik gelişmelerle birlikte yeni, üstün nitelikli kompozit malzemeler geliştirilmektedir. Nanoteknoloji ve inşaat sektöründeki gelişmeler sayesinde çeşitli akıllı malzemeler üretilmektedir. Bu sayede yapı malzemelerine kendini yenileyebilme, antimikrobiyal özellik ve hidrofilik özellikler sergileme, mukavemet artışı ve çevresel etkilere karşı direnç kazanma gibi önemli özellikler yüklenebilmektedir (Mohamed 2017).

Malzeme bilimindeki son gelişmeler ve yenilikler ile mimari tasarımın yapı taşlarından malzemeler ile yeni akıllı malzemeler kullanılmaya başlandı. Malzemenin kalınlığını, desen yoğunluğunu, sertliğini, rengini, esnekliğini, dayanımını, yenilenebilir özelliğini kontrol edebildiğimiz ve düzenleyebildiğimiz yapı malzemeleri mimarlık sektöründe karşımıza çıkmaktadır. Malzemeyle yapısal sistemler mimari formu ve mimari mekanı oluşturmaktadır. Bu yüzden de malzeme ve yapısal sistemler mimari ürünü etkilemektedir (Mohamed 2017).

2.3.1. Mimaride akıllı malzemeler

Malzemeler yapım aşamasının merkezini oluştururlar ve yapım aşamasında modern teknolojilerden faydalanılması beklenmektedir (Golabchi ve ark. 2011). Yapının taşıyıcı sistemi malzemeler sayesinde oluşur ve form meydana gelir. Mimari malzemeler binanın iç koşullarını koruyup binayı yaşama uygun hale getirmeli, dış mekan

koşullarına uyum sağlamalı ve çevreye entegre olmalıdır. Ayrıca mekanik dayanıma sahip olmalıdır ve termal özellikleri de önemlidir (Mohamed 2017).

Malzemelerin tasarımdaki işlevinin araştırılarak anlaşılması ile yeni malzemeler sentezlenebilmekte ve malzemelere yeni özellikler kazandırılmaktadır. Malzemenin belirli bir işlevde amacına ulaşmak için bazı özelliklere olumlu cevap vermesi gerekmektedir. Bunlardan bazı faktörler; hasar tolerans, dayanım, elektrik iletkenliği, yorulma ve akma mukavemeti, ısıya dayanıklılık gibi mekanik ve teknik özellikler yanı sıra kendi kendini yenileyebilme, atık düzeyi, gibi çevresel ve sürdürülebilirlik ilkesine uygun özellikler, işlenebilirlik, otomasyon gibi teknolojik özellikler ve hammadde ve üretim olanağı gibi ekonomik etkenleri içermektedir (Mohamed 2017).

Ortamdaki değişikliğe uyum sağlayan mühendislik malzemeleri akıllı malzemeler olarak tanımlanabilir (Sharp ve Clemeña 2004). Kimyasal teknoloji ansiklopedisi akıllı malzemeleri ve yapıları şöyle tanımlar (Kroschwitz 1992):

“Çevresel olayları algılayan, duyuşsal bilgi sağlayan ve daha sonra çevre üzerinde hareket eden nesnelere dir.”

Mimari akıllı malzemeler de yapıda kullanıldıklarında bulunduğu çevreye uyum sağlayabilen, hava koşulları vb. gibi etkenlere tepki veren yüksek teknolojili malzemelerdir. Bu malzemeler kendi kendini kontrol etme yeteneğine sahiptir. Akıllı malzemelerin karmaşık yapıları göz önüne alındığında sağlık, havacılık, tıp gibi alanlarda daha yaygın iken yapı sektöründe gelişme aşamasındadır (Mohamed 2017). Mimari tanımda akıllı malzemeler, bir binaya yerleştirildiğinde farklı mevsimlerdeki iklim değişikliklerine akıllı bir şekilde tepki veren yüksek teknolojik malzemelerdir. “Akıllı malzemeler” terimi, malzeme özellikleri veya malzeme sentezi yoluyla değişen iç ortamlara duyarlı bir şekilde tepki verebilen malzemelerdir ve yapısal sistemlere uygulanabilir (Mohamed 2017).

Sonuç olarak akıllı malzemeler, çeşitli dış uyaranları algılayıp tepki verebildikleri, aynı zamanda bu tepkiyi düzenli bir şekilde yürütebildikleri bir kendi kendini kontrol etme yeteneği sergilerler (Mohamed2017).

2.3.2. Yapı malzemelerinde nanoteknoloji

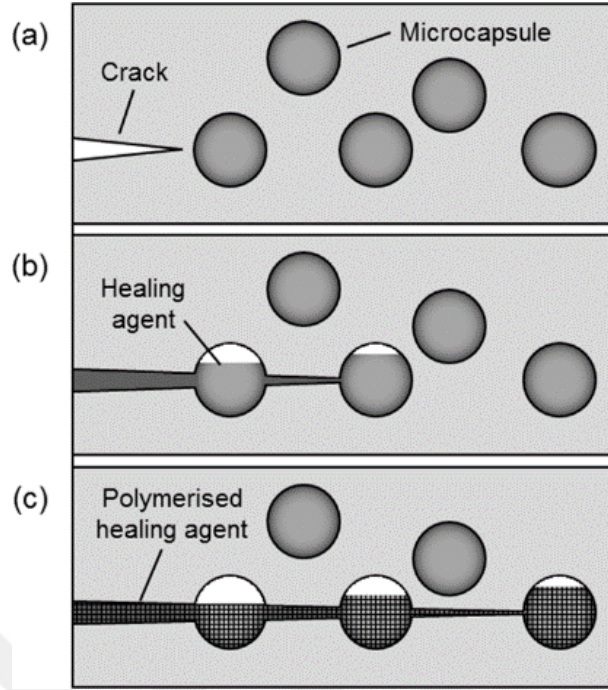
Malzeme, bulunduğu ortamda çevreyi çeşitli etkenlerle makro, mikro ölçekte yapısına katarak kendi özelliklerini oluşturmaktadır. Malzeme için bu bir ayrıcalıktır aslında ama

karmaşıklıkta dolayı tanımını da zorlaştırır. Aslında bu durum malzemede kararlılık isteyen bilim insanı, mühendis ya da mimarlar için özel bir durum olsa da bilinmezlik, aslında mimar ve tasarımcılara araştırılabilir birçok seçenek sunmak gibi zengin bir ortam oluşturmaktadır. Böylece farkına varılan bu yeni özelliklerle malzeme, nano-ölçeğe kadar tasarımın her aşamasında rol almaktadır. Malzeme bilimi, nanobilim, fizik gibi disiplinlerarası çalışmalar ile de malzemenin gizemi çözülerek tasarıma farklı boyutlar kazandırılmaktadır. Böylelikle doğadaki malzemelerin yenilenebilir, değişken ve uyumlu olması tasarımcılara yol gösterebilmektedir. Bu tasarım yaklaşımında bilgisayar programlarının da etkisiyle malzemenin gizemli ve değişken dünyası mimari formlara, tasarım anlayışına etki etmektedir. Değişebilir özelliği olan mimari tasarımlarda akıllı malzemeler ile tasarıma değişebilir özelliği de katılmaktadır. Çevrede değişen basınç, ısı gibi etkenlerle çevredeki manyetik alanın değişmesiyle malzemede reaksiyon oluşabilmektedir. Bu da malzemeye 'değişebilirlik' özelliği kazandırabilmektedir (Gezer 2012).

Mimari tasarımlara malzemenin granül yapısı ve agregası da katkı yapar, çünkü agrega malzemeyi bağlar ve malzemenin içsel durumuna etki eder. Malzemenin fiziksel, mekanik özellikleri testlerle incelenir. Liflerden oluşan kompozit malzemede lif dağılımları granüllerin akma durumu gibi yapısı, biçimleri, doluluk ve boşluk oranı da tasarım açısından bir fikir verebilmektedir (Gezer 2012).

Farklı bileşenlerin özelliklerinin iyileştirilerek bir araya getirilmesiyle nanokompozit malzemeler oluşturulmaktadır (Okpala 2013). Bu kompozitler kendini temizleyebilen lotus, fotokatalitik özellikli kaplamalar, radyasyon koruyucu, gibi birçok özellik kazanarak yapı malzemesi olarak kullanılabilir (Karkas ve Özgünler 2022).

Son yıllarda kendi kendini iyileştiren beton üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Yapılan bir çalışmada (Şekil 2.1.) betonun yapısında hasar çatlak meydana geldiğinde içine gömülü olan mikrokapsüller kılcal hareket yoluyla bölgeye ulaşarak iyileştirici maddeyi bırakır (Şekil 2.1.(b)). Bu iyileştirici madde yine içine yerleştirilmiş bir katalizörle temas edince polimerize olur ve çatlakları birleştirir ve bölgeyi onarır (Şekil 2.1.(c)). Kendini onaran nanomalzemeler sayesinde malzemelerin kullanım ömrü önemli ölçüde artabilir (Saurav 2012; Ashby ve ark. 2009).



Şekil 2.1. Kendi kendini onaran beton mekanizması (Saurav 2012)

2.4. Bor Mineralinin Tarihçesi ve İncelenmesi

Bor ve türevleri çok eskiden bu yana kullanılmaktadır. Bor tuzlarının ilk kez 4 bin yıl önce Tibet'te kullanıldığı bilinmektedir. Mısırlılar mumyalama işlemlerinde, Babiller değerli metallerin eritilmesi işleminde, antik Yunan ve Romalılar arena zemin temizliğinde kullanmışlardır. Araplar ise bor tuzlarını 875 yılında ilk defa ilaç yapımında kullanmışlardır. Bor endüstrisinin gelişimi ise Marco Polo'nun Tibet'ten Avrupa'ya getirdiği bilgiler sayesinde 13. yy itibarıyla başlamıştır. Bor element olarak ise 1808 yılında Louis Josef Gay-Lussac (d.1778- ö.1850) ve Louis-Jacques Thenard (d.1777-ö.1857) tarafından Paris'te, Sir Humpry Davy (d.1778-ö.1829) ve çalışma arkadaşları tarafından da farklı çalışmalarla ve Londra'da boraks mineralinin potasyum metali ile ısıtılması sayesinde meydana getirilmiştir. Saf bor elementi ise Henri Moissan (d.1852-ö.1907) tarafından 1892 yılında sentezlenmiştir (Pekdemir 2021).

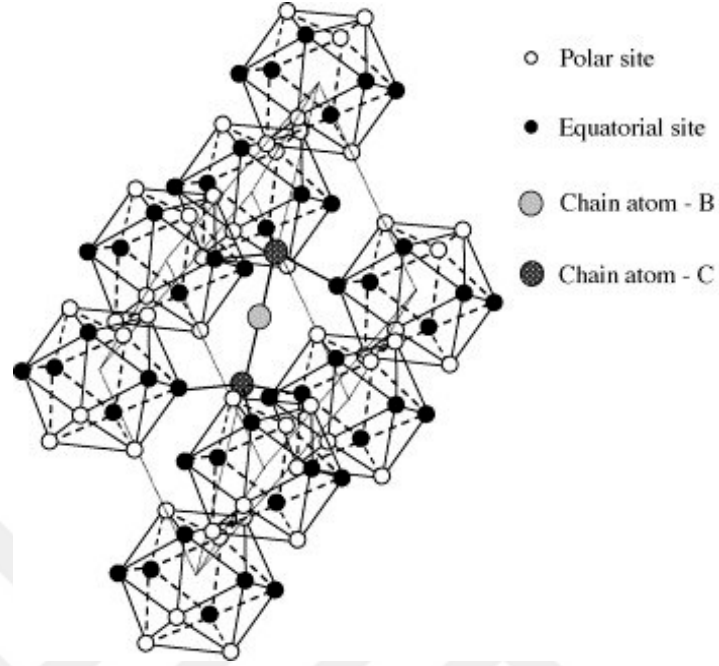
Bor minerallerinin insanlık tarihi boyunca kullanıldığı bilinmektedir (Tübitak 2020). Bor, yer kabuğunda nadir bulunan elementlerdendir, 150'den fazla mineralin bileşiminde bulunmasına rağmen tabiatta serbest olarak bulunmaz (Türkiye Sınai Kalkınma Bankası 1980). Bor doğadaki diğer elementlerle karşılaştırıldığında

yeryüzünde bulunma sırasına göre 51. elementtir (Meydan 2019). Bor, periyodik tabloda B simgesi ile gösterilen, atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81 olan geçiş elementidir. Bor'un yoğunluğu 2.34 gr/cm, ergime sıcaklığı 2200 °C'dir ve bor, yarı iletken bir elementtir. Bor, element olarak doğada B₁₀ ve B₁₁ olarak adlandırılan iki ayrı kararlı izotoptan oluşmaktadır. B₁₀ izotopunun doğada bulunma oranı %19,1-20,3, B₁₁'in ise %79,7-80,9'dur (Çalık 2002). Bor madeni, görünüşte beyaz bir kaya şeklindedir, çok sert ve ısıya dayanıklı olup doğada serbest bir halde değil genelde tuz bileşikleri olarak bulunmaktadır. Sertlik ve kırılmazlık olarak elmastan sonra ikinci elementtir (Kocabaş 2002).

2.4.1. Bor karbür

Bor karbür (B₄C) genellikle “*siyah elmas*” olarak adlandırılan, bir adet karbon atomu ve dört adet bor atomu ile oluşan, neredeyse elmas kadar sert olan, grimsi siyah kristalize bir katıdır. Bor karbür nanoparçacıklarının çapı yaklaşık 40 nm'dir. B₄C, 19. yüzyılda metalik boritleri içeren reaksiyonların sonucunda bir yan ürün olarak keşfedildi. 1930'dan sonra çalışmalara ve araştırmalara başlandı. Günümüzde de bu araştırmalar genişletilmektedir (Gürsel ve Uğurlu 2022).

Bor karbürün kristal yapısı Şekil 2.2.'de gösterilmiştir. Eşkenar dörtgen şeklindedir. 2600 °C'de borik asidin grafit ile tepkimesiyle hazırlanır. Bor karbür nanopartiküllerinin erime noktası yaklaşık 2350 °C'dir. Bor karbür nanopartiküllerin kaynama noktası yaklaşık 3500 °C, sertlik değeri 9.3'e kadar çıkabilmektedir. Bor karbür nanopartiküller alkali veya asit çözeltisi ile reaksiyona girmez. Yüksek termal dirence sahiptir ve oksidasyon önleyici özelliklere, yüksek mukavemet, yüksek sertlik, yüksek elastik modülü ve yüksek aşınma direncine sahiptir. Bor karbür nanoparçacıkları, iyi anti-radyasyon performansı ve yüksek bir termal nötron yakalama özelliğine sahiptir. Bor karbür nanoparçacıkları genellikle siyah renkte ve %99 saflıkta bulunabilirler Bor karbür sentezinde karbotermal indirgeme, elementel bor ve karbondan bor karbür eldesi, CVD (Chemical Vapor Deposition), sol-jel gibi yöntemler kullanılmaktadır. Genellikle en çok kullanılan yöntem ise sürecin kolaylığı, yöntemin gerektirdiği sıcaklığın daha düşük olması ve düşük maliyeti gibi özelliklerinden dolayı sol-jel yöntemidir (Gürsel ve Uğurlu 2022).



Şekil 2.2. Bor karbür kristali ($B_{12}C_3$) (Lazzari ve diğerleri 1999).

Karbürler arasında, bor karbür (B_4C), oda sıcaklığında elmas ve kübik bor nitrürden sonra en sert üçüncü malzemedir ve bor karbürün benzersiz kimyasal ve termal kararlılığı, aşınmaya dirençli bir kaplama olarak yüksek sıcaklıkta başarılı bir şekilde uygulamalarına olanak tanıyabilmektedir (Ulrich ve ark.1998). Bor karbür oksidasyona uğradığında ve kaplama yüzeyinde ince bir bor oksit (B_2O_3) tabakası oluşturduğunda, oda sıcaklığında havadaki su buharı ile kendiliğinden reaksiyona girerek borik asit üreterek kaplamaların sürtünmesini ve aşınmasını önemli ölçüde azaltabilmektedir (Cuong ve ark. 2006; Gogotsi ve ark. 1992; Erdemir ve ark. 1996). Bu nedenle, amorf karbon matrisine bor karbürün katkılanmasının, bu iki malzemenin özellik üstünlüğü ile yüksek performanslı bir kaplama oluşturması beklenmektedir (He ve ark. 2017)

2.4.2. Bor karbür sentezi

Bor karbür ilk olarak 19. yüzyılda metal borür tepkimelerden bir yan ürünü olarak keşfedilmiştir. Gerçekleştirilen ilk sentez çalışmalarında saflık oranı %75'in altında kalmıştır. Karbotermik indirgeme yöntemiyle 1933 yılında yapılan çalışmalarla % 90 saflıkta bor karbür kristal olarak üretilerek patenti alınmıştır (Ridgway 1933). Bor karbür sentezlemek için kullanılan diğer genel metotlar ise magnezotermik indirgeme,

elementlerden sentezleme, buhar fazı reaksiyonları, polimer başlatıcılardan sentezleme olarak belirtilebilir (Pekdemir 2021).

2.4.3. Bor karbürle ilgili çalışmalar

Epoksi esaslı karbon fiber takviyeli kompozitler, yüksek mukavemet gerektiren tüm uygulamalar için çok uygundur. Ancak kimyasal yapıları nedeniyle epoksi reçineler düşük bir yangın direnci sergiler. Yüksek sıcaklıklı ortama maruz kaldığında, organik matris hızla ayrışır ve ortaya yüksek miktarda toksik gaz çıkar (Rallini ve ark. 2013). Bu konudaki araştırmalarla polimerlerde dolgu maddesi olarak eklenen reçine içerisine hidratlı dolgu maddeleri (alüminyum, magnezyum veya bor hidroksitler gibi katmanlı silikatlar, karbon nanotüpler ve metalik oksitler vb.) ilavesinin polimerin alev direncini ve termal kararlılığını arttırabileceğini göstermektedir (Jiemenez ve ark. 2009; Kandola 2010; Kiuchi 2006).

Demir-karbon esaslı yapı çelikleri gibi malzemeler borlama işlemleri ile yüzey sertleştirme işlemlerine tabi tutularak yüksek sıcaklıklara dayanıklı hale getirilebilmektedir. Bu sayede yüzeylerin oksitlenme direnci artmaktadır ve korozyona karşı da yüksek dayanım göstermektedir. Bu avantajların yanında işçilik ve maliyette artış ve malzeme esnekliğinde azalış gibi dezavantajları da vardır (Baştürk ve Erten 2006).

Bor içeren bileşikler, yavaş nötronlara karşı çok iyi bir radyasyon koruma özelliğine sahiptir. Ticari B₄C tozunun portland çimentosu hidratasyon reaksiyonu ve betonun mekanik ve radyasyon koruma özellikleri üzerindeki dolgu etkisini incelemek için deneysel ve analitik araştırmalar yapılmıştır. İzotermal kalorimetri yöntemi, çimentoya ağırlıkça %0, %25, %50 ve %75 B₄C içeren karışımlar eklenerek ısı dönüşümü, çimento hidratasyon derecesini ve beton basınç dayanımı üzerinde karbonun etkisi incelenmiştir. B₄C tozunun içeriğindeki sassolit, hidratasyon reaksiyonunu ilk 24 saat geciktirir ve daha sonra doldurucu etkisiyle bor karbürün artmasıyla beton dayanımında önemli gelişmeler gösterir. Ayrıca, bor karbür ilavesi, beton karışımlarının nötron koruma yeteneklerinde önemli bir gelişme sağlamıştır (Chidiac ve ark. 2021).

Nanopartiküller alev geciktirici olarak epoksilere katkı maddesi olarak kullanılabilir. Bu kapsamda karbon fiberler ile güçlendirilmiş epoksi kompozitlerde B₄C nano-parçacıkların yenilikçi bir dolgu maddesi olarak kullanımı araştırılmıştır. Yapılan bu çalışmada, kompozit içerisine homojen olarak dağıtılan B₄C nano-parçacıkların kompozitin termal stabilitesini artırarak oksitlenme sıcaklığını yükselttiği ve aynı zamanda kompozitlerin mekanik mukavemetini arttırdığı görülmüştür (Rallini ve ark. 2013).

Karbürler, kullanıcıların gereksinimlerine göre modifiye edilebilmekte ve çok çeşitli alanlarda kullanım alanı bulmaktadır. Nano yapılı B₄C, geleneksel kullanımlarından endüstriyel atık su arıtımı ve fotokatalizör gibi benzersiz özelliklere sahip olan karbürlerden biridir. Fotokatalizör etkisi sayesinde B₄C konsantrasyonu arttıkça, katalizörün yüzeyindeki aktif bölgelerin sayısı da artar, bu da boyaların bozunmasını önlemede iyileştirici etkiye yol açar (Singh ve ark.2018).

Yapı malzemelerinde beton, ekonomik olarak uygun ve tasarıma elverişli olduğu için çok kullanılan bir yapı malzemesidir. Betonun radyasyon koruma özelliği de kompozit bir malzeme olarak içeriğine göre değişebilir. İçeriğine demir ve bor karbür gibi kalkan görevi gören malzemelerinin eklenmesiyle radyasyon koruyucu özelliği geliştirilebilmektedir. İçeriğine eklenen farklı malzemelerle nötron kalkanı oluşturulmaktadır (Thomas ve ark. 2003).

B₄C, nötron yakalayıcı özelliği ile nükleer sistemlerde sıklıkça kullanılmaktadır. Bor karbür nükleer uygulamalarda nötron emilimi için yaygın olarak kullanılan seramik bir malzemedir. Betonların içeriğinde ise bor kullanılması onlara radyasyon koruyuculuk özelliği kazandırmaktadır (Kharita ve ark. 2011; Martin 2006).

Ferro-bor (Fe - B), bor içeriği %10 ila %20 arasında olan ikili bir demir alaşımıdır (Şahin ve ark. 2010). Demir alaşımı, hızlı nötronların yakalanması için iyidir. Yavaş nötronların soğurulması için ise yüksek soğurma kesitine sahip bir malzemeye ihtiyaç vardır (Keshavamurthy ve ark. 2011).

Bir araştırmada borca zengin bazı malzemeler içeren betonların nötron koruma özellikleri Monte Carlo yöntemi kullanılarak incelenmiştir. B₄C ve Fe - B bor açısından zengin malzemeler olarak seçilmiştir. Betona eklenen yüksek yoğunluklu malzemelerin

nötron kalkanlayıcı özelliğinin iyileştiği, ilave malzeme içeriğine bağlı olarak azaldığı gözlemlenmiştir (Sarıyer ve ark. 2015).

Yapılan çalışmada farklı B₄C ve Fe-B oranları ile betondaki kalkan kalınlıkları gözlemlenmiştir. Betona eklenen Fe-B betona B₄C'den daha iyi nötron koruma özelliği kazandırmıştır. Borun termal nötron yakalayıcı özelliği yüksektir. Demir ise hızlı nötronları yavaşlatan koruyucu bir malzemedir (Sarıyer ve ark. 2015)

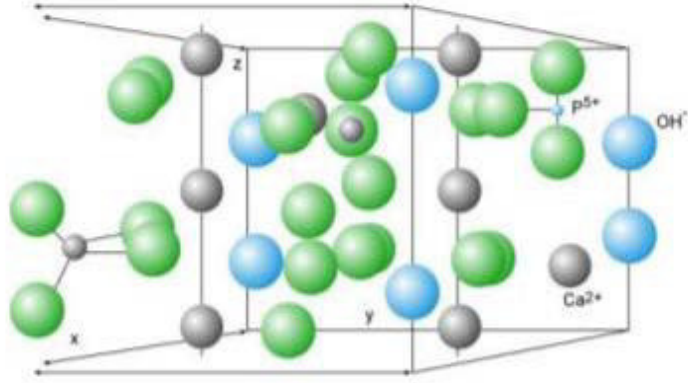
2.5. Hidroksiapatit Mineralinin İncelenmesi

Doku mühendislindeki gelişmeler insan vücudundaki hasarlı dokuların onarımı veya hayat kalitesinin artırılması için kullanılan doğal ve yapay malzemelerden üretilen sistemlerin vücutta kullanımını mümkün kılmıştır. 21. yüzyılda nanomalzemelerin üretimi ve gelişimi absorpsiyon, katalitik ve üstün optik özellikli biyomalzeme alanında da büyük etki yaratmıştır (Kantharia ve ark. 2014).

Hidroksiapatit (HA), canlıların diş ve kemik gibi sert dokularında bulunur ve temel biyomineral bileşimidir. Kimyasal formülü (Ca₁₀(PO₄)₆OH) ve Ca/P stokiyometrik oranı 1,67'dir (Oliveira ve Mansur 2007). Kristal yapısı ise Şekil 2.3.'te gösterilmiştir. HA bileşeni zehirli atık üretmemesi, iltihaba neden olmaması gibi doğal yapısıyla biyouyumlu ve biyoaktif bir malzemedir. Bu üstün özellikleri sayesinde HA periodontal tedavilerde (Meffert ve ark. 1985; Yukna ve ark. 1985), ortopedik ve dental kaplamalarda kullanılmaktadır. Ayrıca endodontik tedavilerde (Jean ve ark. 1988; Pissiotis ve Spngberg 1990; Chohayeb ve ark. 1991), ve diş macunlarına remineralizasyon özellik kazandırmak için (Tschoppe ve ark. 2011) kullanılmaktadır. HA kemik doku mühendisliğinde biyoseramik kemik dolgu malzemesi olarak (Najeeb ve ark. 2016), enjekte edilebilir kompozit hidrojel bileşimlerinde (Kocak ve ark. 2020; Kocak ve ark. 2022), Ti₆AL₄V metal alaşımlı implantlar üzerine biyoaktif kaplama olarak (Darr ve ark. 2004) ve ilaç salınım sistemlerinde (Okada ve Furuzono 2012) kullanılmaktadır.

En az bir boyutu 100 nm'den küçük olan, çok ince yapısı ve yüzey aktivitesi yüksek HA sert dokularda doğal olarak bulunabilmektedir. Nanoteknolojinin gelişmesiyle de HA istenilen saflıkta, stokiyometrik oranlarda ve yapıda sentetik olarak da üretilmektedir. Hidroksiapatit, uygulamaların gerektirdiği şekilde seramik ve toz

(Kweh ve ark. 1999) seramik kaplama ve gözenekli seramik olarak üretilebilmektedir (Sadat-Shojai ve ark. 2013).



Şekil 2.3. Hidroksiapatit kristal yapısı (Elgit 2016)

Malzeme biliminin ve teknolojinin ilerlemesiyle birlikte HA çeşitli yöntemlerle sentezlenebilmektedir. Bunlar arasında temel olarak kuru ve yaş sentez metotları, yüksek sıcaklıkta katı hal sentezi ve biyolojik kaynaklardan üretim sayılabilir (Sadat-Shojai ve ark. 2013). En çok kullanılan yöntemler arasında kimyasal çöktürme, hidrotermal sentez sol-jel sentezi vb. yöntemler yer almaktadır (Kantharia ve ark. 2014).

Doğal kemiğin inorganik bileşenini meydana getiren bir mineral olan HA oldukça dayanıklıdır. HA biyolojik uygulamalar yanı sıra çeşitli çevresel uygulamalarda da kullanım alanı bulmaktadır. Bununla birlikte, toksik olmayan yapısı ve özellikleri HA'yı çevresel iyileştirme için de uygun kılar. HA hem kirli sulardan hem de topraktan ağır metallerin uzaklaştırılması için kullanılabilir (Nzihou ve Sharrock 2010). Bu kapsamda HA, yüksek biyoyumluluğu sayesinde ağır metalleri uzaklaştırmada su absorbanı olarak da kullanılabilir (Corami ve ark. 2007).

Ayrıca tek fazlı HA'nın bazı formları fotokatalitik aktivite gösterir (Nishikawa 2003). Bu özellik, HA kafesinde oksijen boşluklarının oluşumundan kaynaklanmaktadır (Bystrov ve ark. 2016). HA titanyum veya TiO_2 ile katıldığında çok iyi fotokatalitik özellik gösterebilmektedir (Hu ve ark. 2007; Giannakopoulou ve ark. 2012).

2.5.1.Hidroksiapatit ile ilgili çalışmalar

Çevre dostu ve biyouyumlu olmaları sebebiyle bazı mineraller dolgu maddesi olarak kullanılmak için uygundur (Damien ve Parsons 1991). Tri-kalsiyum fosfat, hidroksiapatit veya cam seramik bazlı birçok seramik türü diş veya ortopedik cerrahide dolgu malzemesi olarak yaygın olarak kullanılmaktadır (Damien ve Parsons 1991).

Yapılan bir çalışmada karboksillenmiş akrilonitril-bütadien kauçuğu içerisine dolgu maddesi olarak hayvan kemiklerinden elde edilen hidroksiapatit eklenmiştir (Pietrasik ve ark. 2008). Bu dolgulu malzemenin reolojik ve mekanik özelliklerini dolgu maddesi ile elastomer malzemenin uyumu etkilemektedir. Dolgu maddesinin fizikokimyasal özellikleri de önemlidir (Wang 1998; Wang ve ark. 1991; Pietrasik ve ark. 2008)

Dolgu maddesi bir matris malzeme içerisinde karıştırıldığında yapılan reolojik ölçümler, dolgu maddesinin kendi yapısını oluşturma ve sürdürme yeteneği hakkında faydalı bilgiler sağlayabilir (Pietrasik ve ark. 2008).

Domuz kemiklerinden elde edilen hidroksiapatit, parafin yağında karıştıktan sonra topaklanma göstermiştir. Hidroksiapatit yüzeyi bazik ve yüzey enerjisinin dağıtıcı bileşeni kauçuktan daha yüksek olmuştur. Bu sayede hidroksiapatit kauçuklar için dolgu maddesi olarak kullanıldığında mekanik özelliklerinin iyileştirilebilir olduğu gözlemlenmiştir (Pietrasik ve ark. 2008)

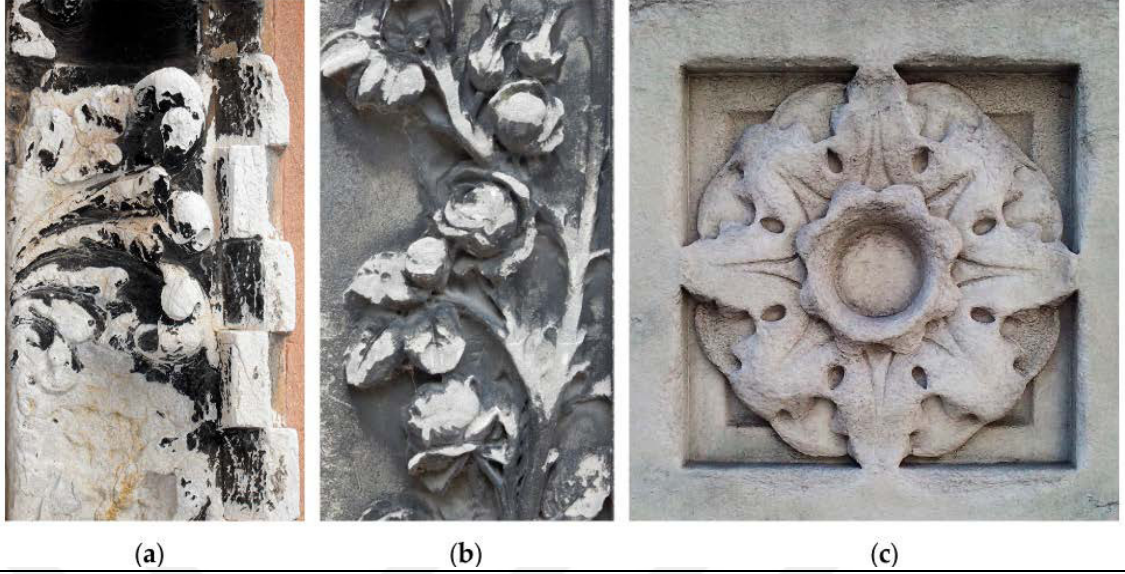
Hidroksiapatit, kollajen, kitin, magnezyum, kalsiyum, florür ve fosfor mineral gibi elementler balık pullarında doğal olarak bulunmaktadır (Ikoma ve ark. 2003; Kim ve Dewapriya 2014). Biyomedikal uygulamalarda balık pulu kullanılması yapılan son çalışmalarla mümkün olabilmektedir (Kittiphattanabawon ve ark. 2019; Akbay ve ark. 2018)

Majhool ve ark. (2019) tilapia balığı pullarından elde edilen hidroksiapatit üreterek polimerlerde dolgu maddesi olarak kullanımını araştırmışlardır. Benzer bir çalışmayı Prasad ve arkadaşları da (2017) yapmış ve sabitleme, tespit cihazları olarak kullanılan polilaktik asit kompozitlerinde dolgu maddesi olarak hidroksiapatiti kullanmışlardır. Sonuçlara göre malzemenin termal dayanımında, ıslanabilirlik özelliğini geliştirdiğini göstermişlerdir.

Sentetik bir kauçuk olan akrilonitrilbütadien kauçuğu (NBR), solventlere ve yağlara karşı üstün dirence sahiptir ve uygun ekonomik değerleri, ısı direnci gibi sebeplerden dolayı petrol, otomotiv gibi birçok sektörde kullanılabilir (Yasin ve ark. 2003; Degrange ve ark. 2005). Fakat çekme mukavemeti, esneklik yangın direnci gibi sebeplerden dolayı kullanım alanları kısıtlıdır (Yasin ve ark. 2003; Degrange ve ark. 2005; Liu ve ark. 2016; Nihmath ve Ramesan 2017, 2018, 2020). Yapılan çalışmalarda NBR'nin mekanik özelliği ve ısı direncini artırmak için NBR bazlı nanokompozitler üretilmektedir (Nihmath ve Ramesan 2017; Hwang ve ark. 2004; Shchegolkov ve ark. 2022). Yapılan bir çalışmada Nil tilapia balığından alkali ısı işlemi ile balık pulu parçacıklarından (FSp) elde edilen çubuksu formdaki hidroksiapatit NBR için dolgu maddesi olarak kullanılmıştır (Injorhor ve ark. 2022; Bureewong ve ark. 2023). FSp bir dolgu maddesi olarak NBR'nin yağ direnci ile yağa karşı sızdırmazlık özelliği sağlayarak, termal özelliği ve gerilme mukavemetini artırmıştır. Kompozit malzemeye Ca eklenmesi de kopma mukavemetini ve kopma uzama yüzdesini artırarak malzemenin özelliklerini iyileştirmiştir. Bu sayede FSp dolgulu NBR'lerin yağa karşı sızdırmazlık özelliği gereken malzemelerde kullanım potansiyeli mevcuttur (Bureewong ve ark. 2023).

2.5.2. Yapı malzemeleri alanında hidroksiapatit

Yapı malzemeleri sektöründe yapılan bir araştırmada mermerin aşınmasını engellemek için HA, kaplama malzemesi olarak kullanılmıştır. Yöntem olarak Ca içerikli mermer yüzeyinin di-amonyum hidrojen fosfat (DAP) solüsyonu ile tepkimeye sokulması ile HA kaplama elde edilmiştir. Hidroksiapatitin, mermer bileşimi olan kalsitten 10.000 kez daha yavaş bir şekilde aşınma sergilediği bildirilmiştir (Kanellopoulou ve Koutsoukos 2005; Sassoni ve ark. 2012). Apatit, diğer iyonlarla yer değiştirmeye olanak sağlayan bir yapıdadır. Yüzeylerde taşın görüntüsünü görünür bir şekilde değiştirmeyen kalın ve uyumlu bir kaplama elde edilebilmektedir (Sassoni ve ark. 2011). Şekil 2.4.'te dış mekan şartlarından etkilenen mimari yüzeyler gösterilmiştir (Sassoni ve ark. 2018). HA nanoparçacıkları, akmaya karşı gösterdiği iç direnç düşük olması nedeniyle taşın derinliğine girerek taşın mekanik özelliklerinde iyileşme gerçekleşir. Karbonatlı taşlarda HA ile yapılan çalışmalarda hem toksik atık içermemesi hem de mekanik özellikleri iyileştirme etkilerinden dolayı gelecek vaat etmektedir (Sassoni ve ark. 2018; Karkas 2020).



Şekil 2.4. Kirlenmeden etkilenen mimari yüzey örnekleri: (a) Venedik'te bir kilisenin kapısı (XVIII yy.); (b) Paris'te, Père Lachaise Cemetery'de mezar taşı (XIX cent.); (c) New York halk kütüphanesinde dekorasyon yüzeyi (XX yy., 2010 yılında temizlendi ve tekrar kirlenme görülmekte.) (Sassoni ve ark. 2018)

Yang ve arkadaşları (2012), hava ve çevre koşullarından dolayı yıpranmış, deforme olmuş kumtaşlarının korunması için apatit ile ilgili bir çalışma yapmışlardır. Sistem olarak kemiğin mineralleşme özelliği taklit edilerek ve taşın yapısındaki kalsiyum ile bir fosfor bileşiği reaksiyona sokularak oda sıcaklığında mineralize edilmiştir. Sonuç olarak numunelerde basma mukavemeti ve aşınma dayanımı ciddi olarak yükselmiştir (Yang ve ark. 2012; Yeşilay 2019).

3. BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEMLER

3.1. Malzemeler

Hidroksiapatit sentezi için kalsiyum nitrat tetrahidrat, di-amonyum hidrojen fosfat (Merck Chemicals, Almanya), $\geq\%25$ 'lik amonyak çözeltisi (Isolab, Almanya), saf etanol ($\geq\%99,8$, Honeywell Fluka, ABD) ve Poli-etilen glikol (PEG) (Tekkim, Türkiye) kimyasalları temin edilmiştir. Bor karbür tozu ise Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Kampüsü Kapadokya Teknopark bünyesinde bulunan BC Teknoloji Danışmanlık ve İmalat firmasından öğütme sonrasında yaklaşık 20 mikron boyutlu toz olarak sağlanmıştır.

3.2. Sol-Jel Yöntemiyle Saf Hidroksiapatit Üretilmesi

HA tozu stokiometrik oranlarda reaktanlar kullanılarak sol-jel yöntemi ile sentetik olarak üretildi (Kocak ve ark. 2020, 2022). Ca ve PO_4 gruplarının stokiometrik reaksiyonu için, eşit hacimlerde 0,5 M $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ve 0,3 M $(NH_4)_2HPO_4$ çözeltileri sırasıyla etanol ve de-iyonize su içerisinde hazırlandı. Reaksiyon, bir ceketli ısıtıcı içerisinde yerleştirilmiş üç boyunlu bir balon içerisinde sıcaklık $70\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanarak gerçekleştirildi. Daha sonra reaktör içerisinde alınan Ca öncü çözeltisi içerisinde $(NH_4)_2HPO_4$ damla damla eklenerek sabit karıştırma ile reaksiyon başlatıldı. Oluşan saf HA çözeltisinin pH değeri 10 olacak şekilde düzenli aralıklara amonyak eklenerek ayarlandı ve 4 saat sonunda reaksiyon durdurularak 15 dakika sabit olarak bekletildi. Daha sonra çözelti süzülerek nötr pH değeri elde edilene kadar çökelti de-iyonize su ile yıkandı. Son işlem olarak saf HA parçacıkları $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki fırında 24 saat kurutuldu ve $150\text{ }\mu\text{m}$ 'nin altında elekten geçirildi.

3.3. Öğütme Yöntemiyle Bor Karbür Üretilmesi

Bor karbür tozu Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Kampüsü Kapadokya Teknopark bünyesinde bulunan BC Teknoloji Danışmanlık ve İmalat firmasından öğütme sonrasında yaklaşık 20 mikron boyutlu toz olarak sağlanmıştır. Öncelikle granül

bor karbür, kırıncılardan geçirildi. Daha sonra bilyeli değirmende yaklaşık 4-5 saat öğütme işlemi gerçekleştirildi ve eleklerden geçirilerek boyutlandırma sağlandı.

3.4. Hidroksiapatit (HA) –Bor karbür (B₄C) Kompozitlerin Sentezi

HA tozu anlatıldığı şekilde sentetik olarak sol-jel yöntemi ile stokiyometrik oranda reaktanlar kullanılarak üretilir. HA-B₄C kompozitler, farklı konsantrasyonlardaki bor karbürün (%10 ve %20), PEG bağlayıcısı içeren etanol solüsyonunda dağıtılması ve HA'nın ilavesi ile manyetik karıştırma ve sıcaklıkla çözücü uzaklaştırılması sonucu homojen karışım tozları olarak üretilmiştir. Bağlayıcı olarak %5'lik PEG çözeltisi saf etanol içinde 50 °C sıcaklıkta çözünerek hazırlanmıştır. %5'lik PEG çözeltisi 2 mL/g toz olarak toz karışımlara ilave edilir.

%10'luk B₄C içeren kompozisyonlar için 0.1 g'lık B₄C tozu içine %5'lik PEG bağlayıcısından 2 mL ilave edilir, üzerine 0.9 g'lık HA tozu eklenerek manyetik karıştırıcı ile ~400 rpm'de karıştırılır. Siyah renkli karışım içerisindeki etanol uzaklaşmaya kadar ısıtmalı manyetik karıştırıcıda 80 °C sıcaklıkta karıştırılmaya devam edilir. Karışım koyulaşıp macun kıvamına geldikten sonra etüvde 80 °C'de kurumaya bırakılır. Kurutulan karışım spatula ile ezilerek toz haline getirilir. Saf HA kontrol numuneleri ve %20 B₄C katkılı HA toz numuneleri de %5'lik PEG ilavesi ile aynı prosesle üretilir.

1 cm çaplı paslanmaz çelik pres kalıbının içerisi saf etanol içinde çözünen %20'lik gliserol çözeltisi ile yağlanır. Toz karışım, yağlanmış 10 mm çaplı pres kalıbına alınarak 6 MPa basınçta 2 dk bekleme süresi ile preslenerek silindirik numuneler elde edilir. Basma testi için numunelerin 10 mm çap ve 10 mm yükseklikte elde edilmesi için toplam toz ağırlığı 1.4 g olarak sabitlenir. Diğer bazı analizler için numunelerin 10 mm çap ve ~4 mm yükseklikte elde edilmesi için toplam toz ağırlığı 0,6 g olarak sabitlenir. Antibakteriyel test numuneleri yaklaşık 10 mm çap ve 1,5 mm yükseklikte elde edilmesi için toplam toz ağırlığı 0.2 g'lık olarak sabitlenir.

Toz numunenin öncelikle 5 °C/dk hızında 2 saat boyunca 200 °C'de kalsinasyon işlemi ile içerisindeki bağlayıcının yapıdan yavaşça uzaklaşması sağlanır. Ardından fırın soğutulmadan 10°C/dk hızında 2 saat boyunca ayrı ayrı 800 °C, 950 °C ve 1100 °C'ye

ayarlanarak farklı sıcaklıklarda sinterleme hazırlanır. Tablo 3.1’de sentezlenen tüm deney numuneleri semboller ile listelenmiştir.

Tablo 3.1. Deney numuneleri ve uygulanan işlemler tablosu

Numune Sembolü	Açıklaması
HA 800	800 °C’de sinterlenen saf HA numunesi
HA 950	950 °C’de sinterlenen saf HA numunesi
HA 1100	1100 °C’de sinterlenen saf HA numunesi
%10 B₄C 800	800 °C’de sinterlenen %10 B ₄ C katkılı HA numunesi
%10 B₄C 950	950 °C’de sinterlenen %10 B ₄ C katkılı HA numunesi
%10 B₄C 1100	1100 °C’de sinterlenen %10 B ₄ C katkılı HA numunesi
%20 B₄C 800	800 °C’de sinterlenen %20 B ₄ C katkılı HA numunesi
%20 B₄C 950	950 °C’de sinterlenen %20 B ₄ C katkılı HA numunesi
%20 B₄C 1100	1100 °C’de sinterlenen %20 B ₄ C katkılı HA numunesi

3.5. Karakterizasyon Çalışmaları

Mekanik, termal, morfolojik, optik, kimyasal analizler, antibakteriyel analiz, mikrosertlik analizi, basma testi, temas açısı analizi, tanecik boyutu ve zeta değeri ölçüm analizleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçların grafik çıktıları GraphPad Prism (San Diego, CA, ABD) yazılımında çizilmiştir.

3.7.1. XRD analizi

Numuneler Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesine bağlı Bilim - Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezimizde (BTUAM) bulunan masaüstü Rigaku marka Miniflex 600 model X-Işını Difraktometresi ile analiz edilmiştir. Toz hale getirilmiş olan numune Cu-K ışığı etkisinde 10°/dk hızında gerçekleştirilmiştir. Analiz parametreleri olarak 0.02°'lik adım genişliği, 10°-90° tarama aralığı ve 2-teta değerleri seçilmiştir. Toz örneklerin X-ışını kırınım deseni elde edildikten sonra yapılan kalitatif analizlerde, ICDD veri tabanında yer alan referans kartlarında ile karşılaştırma yapılarak fazlar belirlenmiştir. XRD grafikleri GraphPad Prism yazılımında çizilmiştir.

3.7.2. SEM-EDX analizleri

Numuneler Erciyes Üniversitesi'ne bağlı Nanoteknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (ERNAM) bulunan Zeiss marka Evo LS10 model cihaz ile analiz edilmiştir. Analiz öncesi SEM yapılacak olan numunelerin yüzeyi Quorum marka kaplama cihazı ile altın ile kaplanır. Görüntüler 25.00 kV voltajda ve 100-25.000 büyütme oranları arasında büyütülerek elde edilmiştir.

3.7.3. TG/DTA analizi

Numuneler, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi'ne bağlı Bilim - Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezimizde (BTUAM) bulunan Shimadzu marka TG DTA 60 model cihaz ile analiz edilmiştir. Kuru hava ortamında, oda sıcaklığından 1000 °C'ye kadar 10 °C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir.

3.7.4. Optik analiz

Numuneler Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Laboratuvarında bulunan Nikon ECLIPSS (MA 100) cihazıyla analiz gerçekleştirilmiştir. Silindirik disk numunelerde görüntüler 20x büyütme oranıyla elde edilmiştir.

3.7.5. Mekanik basma testi

Numuneler Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Mekanik Test Laboratuvarında bulunan Raagen ETM-10-S cihazıyla analiz edilmiştir. 1 cm çap ve yükseklikte preslenerek üretilen ve 800 °C, 950 °C ve 1100 °C sıcaklıklarında sinterlenen numunelerin mekanik basma testleri 1 mm/dk hızında, 10 mm basma mesafesi ayarlı olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

3.7.6. Mikrosertlik ölçümü

Numuneler Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Laboratuvarında bulunan Future-Tech Microhardness Tester (FM-700) cihazıyla ölçülmüştür. Silindirik disk numuneler 200 g'lık kuvvet altında 10 sn tutularak ölçümler 5 tekrarlı olarak yapılmıştır.

3.7.7. Antibakteriyel analiz

Numuneler Amasya Üniversitesi Merkezi Araştırma Uygulama Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezinde test edilmiştir. Bakterilerin antibiyotiklere karşı duyarlık testi, CLSI Ocak-2011 (Clinical and Laboratory Standards Institute) Kirby–Bauer disk difüzyon tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Steril, tek kullanımlık, 15 cm çaplı petri plaklarına saf koloni halinde üremiş olan bakteri kolonilerinden bir miktar (McFarland 0.5 ($1,5 \times 10^8$ mikroorganizma/mL) alınarak 4 mm yükseklikte besiyeri olarak Mueller Hinton (MH) agar üzerine ekim yapıldı ve 37 °C’de 1-2 saat inkübe edildi. Hazırlanan 1 cm çapındaki test numuneleri besiyeri üzerine yerleştirildi. Pozitif kontrol amacıyla 1 mg/mL streptomisin antibiyotik maddesi 6 mm çapındaki disklere emdirilerek bu diskler de besiyerine yerleştirildi. Petri kutuları 35-37°C’de, 18–24 saat inkübe edildikten sonra numune etrafındaki bakteri inhibisyon zon çapları ölçüldü. Analizler üç tekrarlı olarak gerçekleştirildi ve standart sapma hesaplandı.

3.7.8. Temas açısı ölçümü

Numuneler Erciyes Üniversitesine bağlı Nanoteknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi’nde (ERNAM) bulunan Biolin Scientific Attesion marka Theta Lite 101 model cihazıyla analiz yapılmıştır. Temas açısı ölçüm cihazı, damla görüntülerini kaydederek zamana bağlı damla şeklini otomatik olarak analiz eder. Damla şekli, sıvının yüzey geriliminin, sıvı ile sıvıyı çevreleyen ortam arasındaki yoğunluk farkının bir fonksiyonudur.

3.7.9. Parçacık boyutu-zeta potansiyeli ölçümü

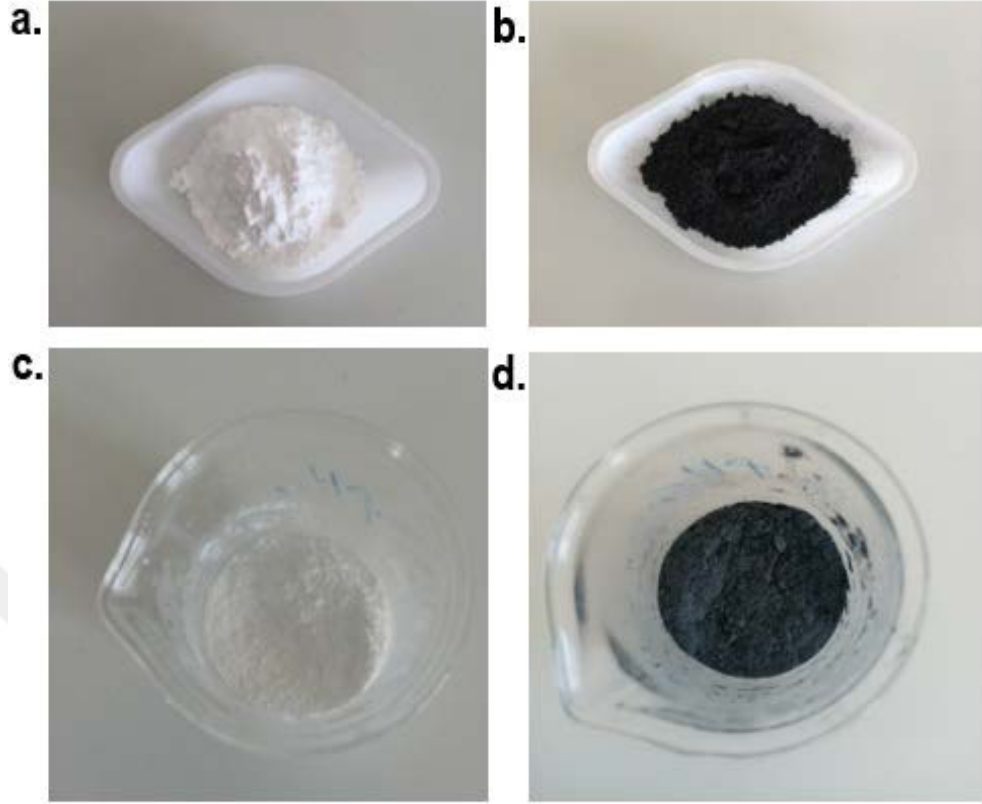
Numuneler Erciyes Üniversitesine bağlı Nanoteknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi’nde (ERNAM) bulunan Malvern marka Nano ZS90 model cihazıyla yapılmıştır. Bu cihaz sayesinde partikül boyutu, zeta potansiyeli ve molekül ağırlığı belirlenir.

4.BÖLÜM

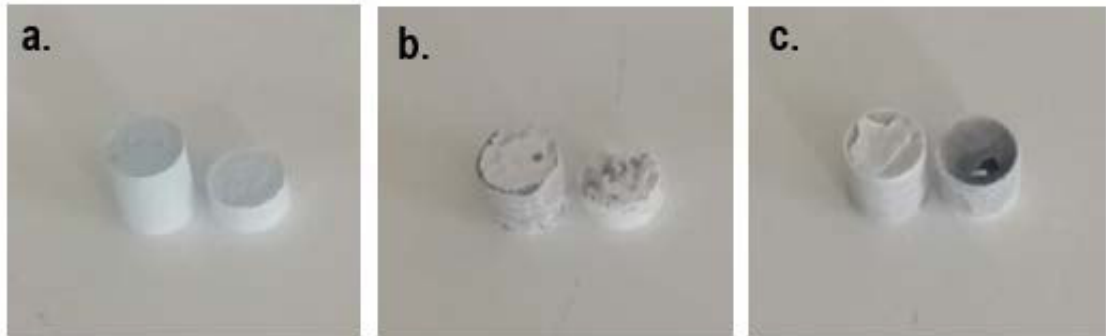
BULGULAR

4.1. Sol-jel Yöntemi ile Saf Hidroksiapatit Sentezi ve B₄C Katkılı HA Üretimi

Bölüm 3.4.'te detaylı olarak B₄C katkılı HA üretimi anlatılmıştır. Numuneler toz ve silindirik şekilde üretildikten sonra 800 °C, 950 °C ve 1100 °C sıcaklık değerlerinde sinterlenmiş ve analiz için hazır hale getirilmiştir. Kompozit malzemedeki B₄C'ün karışım oranlarının sıcaklıklara göre etkisi incelenmiştir. Sentezlenmiş toz HA ve öğütülmüş ticari B₄C toz numuneleri ile bağlayıcı ilaveli PEG ve üretilen B₄C katkılı HA kompozit numunelerine ait resimler Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş kompozit numunelere ait görüntüler ise Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. (a) Sentezlenmiş toz HA ve (b) öğütülmüş ticari B_4C toz numunesi (c) PEG bağlayıcı ilaveli saf HA ve (d) PEG bağlayıcı ilavesi ile solüsyon ortamında mekanik karıştırma yoluyla üretilen B_4C katkılı HA kompozit numunesine ait resimler



Şekil 4.2. Preslenmiş %10 B_4C katkılı HA tozlarının farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucu üretilen numunelerin fotoğrafları (a) 800 °C (b) 950 °C (c) 1100 °C

Sinterlenmiş numuneleri incelediğimizde tüm numunelerin dış yüzeyinin beyaz bir tabaka ile kaplandığı görülmektedir. Bu durum bor karbür bileşiklerinin oksidasyonu sonucu yüzeyde bor oksit koruyucu tabakası oluşturması ile ilişkilendirilmiştir. Hava ortamında yaklaşık olarak 500 °C ile 800 °C sıcaklık aralığında bor karbürün yüzeyde koruyucu ve termodinamik olarak kararlı bor oksit bileşimini oluşturduğu literatürde

bildirilmektedir (Jain ve Anthonysamy 2015). Diğer bir çalışmada da bor karbürün oksitlenme reaksiyonu sonucu oluşan sıvı bor oksit tabakasının yüzeyde koruyucu bir tabaka oluşturarak iç kısımlarda oksitlenmeyi önleyici ve yüksek sıcaklık sinterleme işlemi sırasında yapıştırıcı rolü üstlendiği bildirilmektedir (Rallini ve ark. 2013). 800 °C sıcaklıkta fırınlanan numunelerde daha pürüzsüz yapı görölürken daha yüksek sinterleme sıcaklıklarında numune yüzeyinde oluşan tabakada dökülmeler meydana geldiği görölmektedir. %10 B₄C katkılı numuneler %20 B₄C katkılı numuneye göre daha pürüzsüz yapıya sahiptir. Ancak, %20 B₄C katkılı HA kompozit numunelerinin 950 °C ve özellikle 1100 °C’de sinterlenmesi sonucu numunelerin yüzeyinde oluşan oksitlenmiş tabakanın kolayca deforme olabilen kırılđan bir kabuk yapısına dönüştüğü gözlenmiştir. Bu sonuçlar dikkate alındığında pürüzsüz yüzey, ince ve güçlü koruyucu şeklinde bor oksit film tabakası oluşumu sayesinde 800 °C’de sinterlenmiş olan HA-B₄C numunelerinin yüzey özellikleri açısından ve üretimde enerji tasarrufu açısından tercih edilebileceği düşünölmektedir.

4.2. Karakterizasyon Yöntemleri

4.2.1. Kimyasal analizler

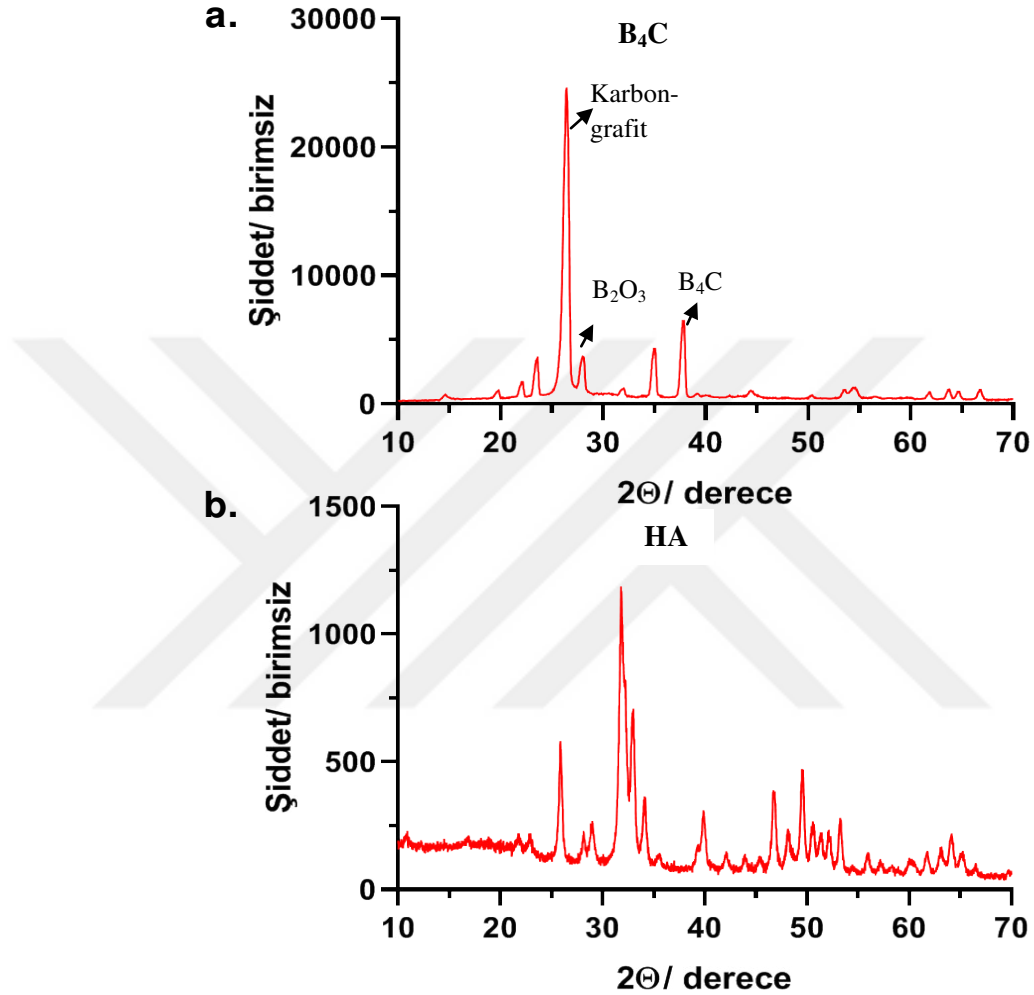
Numunelerin kimyasal analizleri XRD ve EDX analiz yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir.

4.2.1.1. XRD analizi

X-ışını difraksiyon tekniği ile saf B₄C tozu ve saf HA tozu şekil 4.3.’te, HA 800, HA 950, HA 1100 numunelerinin X-ışını kırınım desenleri şekil 4.4.’te %10 B₄C 800, %10 B₄C 950, %10 B₄C 1100 numunelerinin kristal yapıları incelenmiş ve X-ışını kırınım desenleri şekil 4.5.’te verilmiştir. Sonuçlar ICDD kristalografi veri tabanında (PDF-2/Release 2012 RDB) bulunan referanslar ile karşılaştırılarak analiz edilmiştir.

Bor karbüre ait X-ışını kırınım desenine bakıldığında (şekil 4.3. (a)) en şiddetli pik 26.49°’lik 2θ açısında tespit edilmiştir ve karbon-grafit yapısına ait referans PDF kartı (00-041-1487) ile örtüşmektedir (Davtyan ve ark. 2019) Artan şiddetlerde sırasıyla; 19,78°, 22,14°, 23,52°, 35,11°, 37,60°, 37,90° (maksimum şiddette) ve 39,15° (küçük bir pik) 2θ değerlerinde karbon tetraborür (B₄C) bileşiğine ait referans pikleri ile örtüşmüştür (JCPDS kartı: 00-035-0798) (Ye ve ark. 2023). Karbona atfedilen en

şiddetli piki takiben belirgin diğer bir pik ise $28,06^\circ$ 'de görülmüştür ve bor oksite (B_2O_3) referans kartı (JCPDS: 00-006-0297) ile örtüşmüştür (Jain ve Anthonysamy 2015).

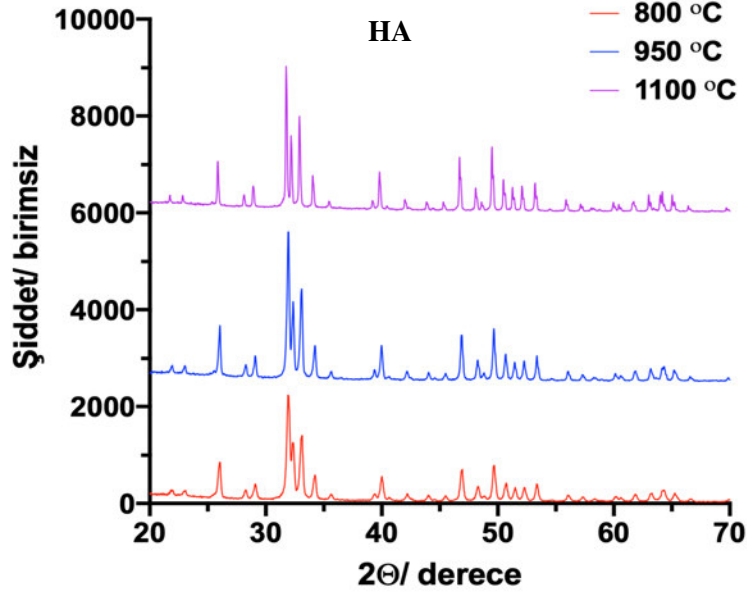


Şekil 4.3. XRD analiz sonuçları (a) Saf B_4C tozu (b) Saf HA tozu XRD analiz sonuçları

Saf HA'ya ait XRD desenine (Şekil 4.3. (b)) ait 2θ değerleri 01-072-1243 numaralı PDF kartındaki değerler ile uyumludur. Grafikte en şiddetli HA piki $2\theta = 31,82^\circ$ iken ona yakın olan diğer şiddetli HA pikleri $32,95^\circ$, $32,19^\circ$, $25,88^\circ$, $34,11^\circ$, $22,89^\circ$ ve $34,11^\circ$ değerlerindedir (Galletti ve ark. 2021; Dosa ve ark. 2022). Ayrıca 40° ve $46-55^\circ$ değerleri aralığında yer alan kristalin pikler de HA referans pikleri ile örtüşmüştür (01-072-1243 numaralı PDF kartı) (Kocak 2021).

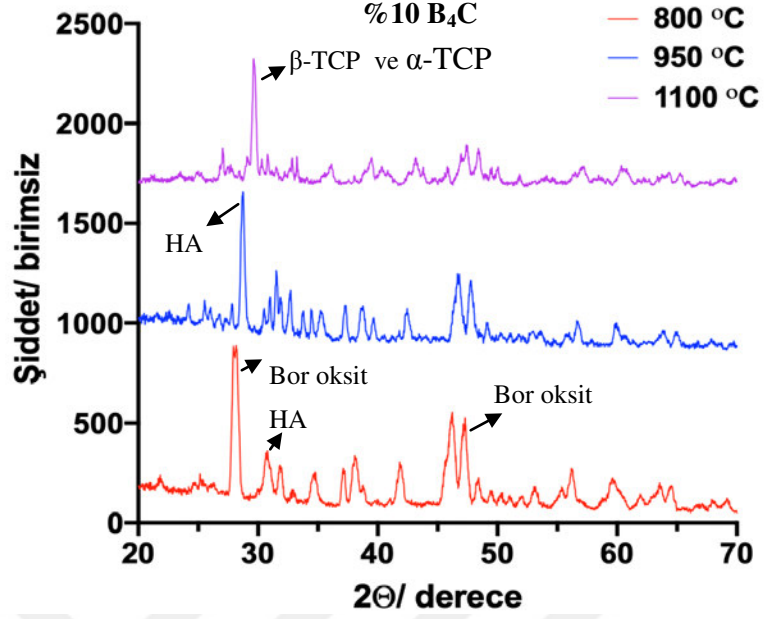
Şekil 4.4.'te HA numunelerinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonrası genel olarak saf HA fazını koruduğu ve HA referans pik değerleri (01-072-1243 numaralı PDF kartı)

ile örtüştüğü görülmüştür. Ayrıca sinterleme sıcaklığı arttıkça pik şiddetlerinin artması numunelerin kristalinitesinin arttığına işaret etmektedir.



Şekil 4.4. HA 800, HA 950, HA 1100 numunelerinin X-ışını kırınım desenleri

Şekil 4.5'te XRD desenleri verilen farklı sıcaklıklarda sinterlenen B₄C katkılı HA kompozitlerde saf B₄C ve HA'dan farklı pikler görülmüştür. 800 °C'de sinterlenen numunede diğer numunelerden farklı olarak en şiddetli pikin tepe noktasında iki farklı pike ayrıldığı görülmektedir. 28.07°'de tespit edilen 2θ değeri ICDD kristalografi veri tabanında bulunan bor oksite ait referans kartı (PDF00-006-0297) ile örtüştür. Bitişik pik değeri ise 28.34° civarında yer almaktadır. Hidroksiapatite ait temel pik 31,84°'de görülmüştür (01-072-1243 numaralı PDF kartı). Takiben en yüksek şiddette iki pik 46,25° ve 47,22° değerlerinde açığa çıkmıştır ve ikinci pikin bor oksit referans piki ile uyduğu söylenebilir (PDF kartı 00-006-0297). İlk pikin ise hem hidroksiapatit hem de bor karbürden kaynaklı bir pik olabileceği düşünülmektedir.



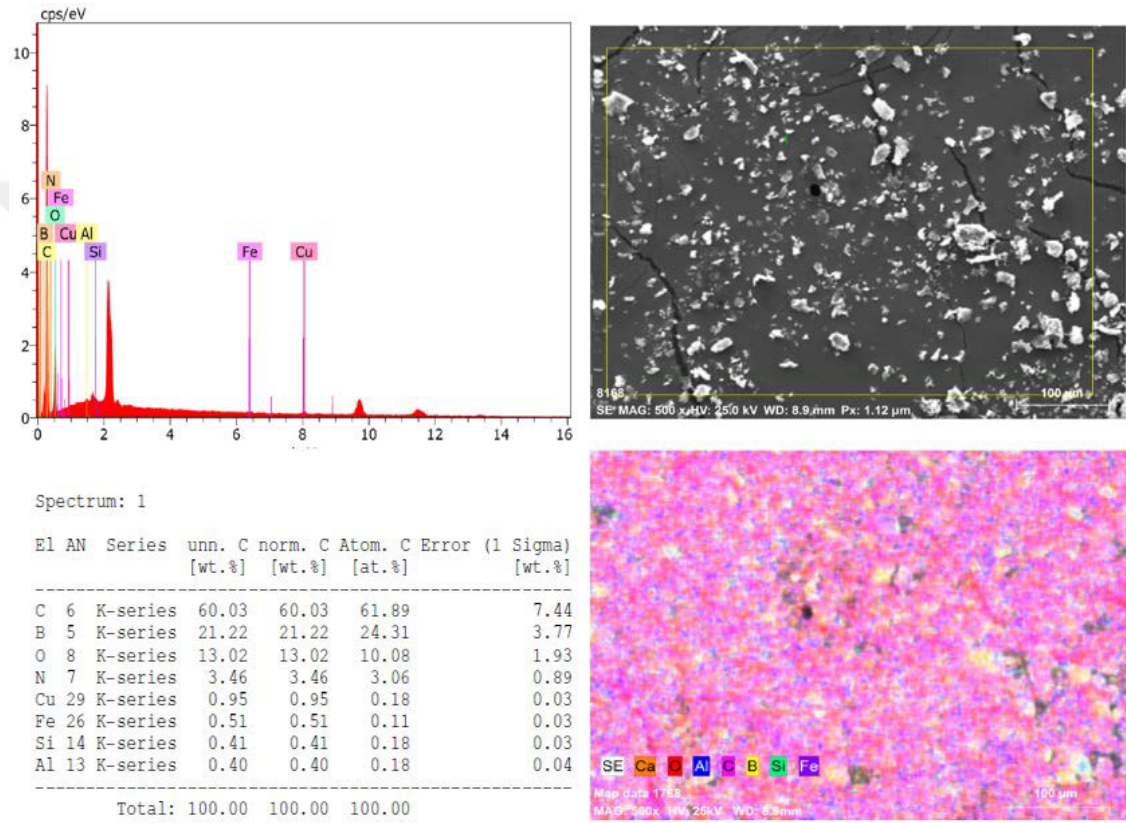
Şekil 4.5 %10 B₄C 800, %10 B₄C 950, %10 B₄C 1100 numunelerinin X-ışını kırınım desenleri

800 °C'nin üzerinde artan sinterleme sıcaklığı ile en şiddetli pikin pozisyonu sağa doğru kayarak tek bir pik oluşmuştur. 950 °C'de bu pikin değeri 28,61° HA (PDF 01-072-1243), karbon (PDF 046-0943) ve 01-070-5604 numaralı PDF kartı ile örtüşen bor oksitin katkısı olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca 27,85°, 30,99° ve 34,44°'lik açılarda HA'nın faz dönüşümü sonucu oluşan β-Tri-kalsiyum fosfat (β-TCP) fazına ait pikler referanslarla iyi eşleşmiştir (PDF 00-009-0169). 1100 °C'de bu en şiddetli pik 29,67°'de görülmektedir ve bu pik ise β-TCP ve onun 900 °C üzerindeki diğer faz dönüşüm ürünü olan daha az kararlı α-TCP formuna ait referanslarla (PDF 00-009-0348) da örtüşme göstermiştir. Bu nedenle saf HA yapısının B₄C ilavesi sonucu artan sinterleme sıcaklıklarında kararlı yapısının azalarak diğer formlara dönüştüğü söylenebilir. Ek olarak 950°'ye kıyasla 1100°'de sinterlenmiş numuneye ait pik şiddetlerinin belirli bölgelerde daha aşağı seviyelere inmiş olması numunenin termal bozunma göstererek daha amorf bir düzene sahip olduğuna işaret etmektedir.

4.2.1.2. EDX analizi

Şekil 4.6.'da B₄C tozuna ait kimyasal elementel analiz grafiği (sol-üst resim), tozların SEM'de geri saçırma yoluyla elde edilen elektron mikroskop görüntüsü (sağ-üst resim), elemen bileşim tablosu (sol-alt resim) ve renkli element haritasını (sağ-alt resim) içeren EDX analiz sonucu verilmiştir. Tozların geniş bir alana dağıtılarak elde edildiği

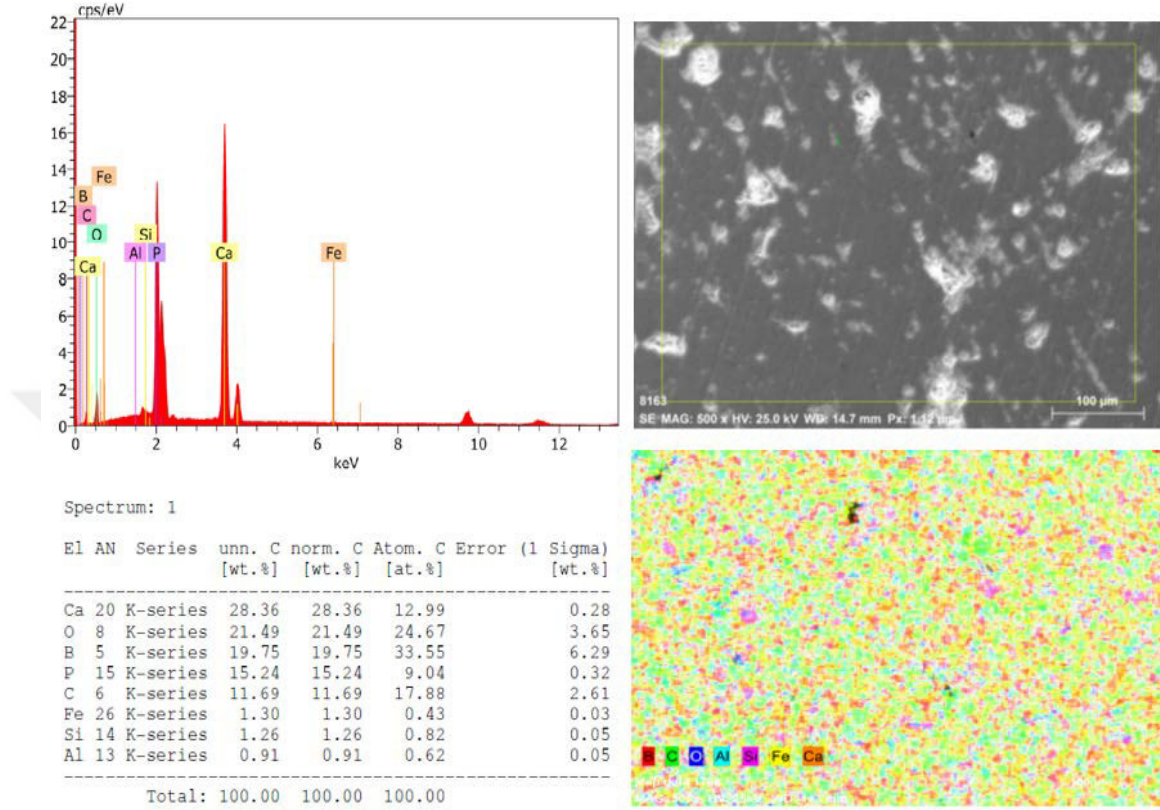
sonuçlara göre; kullanılan B₄C içerisinde %60 oranı ile en yüksek miktarda karbon, bunu takiben %21 B, %13 O, % 3,5 N ve %1'in altında eser miktarda Cu, Fe, Si ve Al içerdiği tespit edilmiştir. Renkli element haritasına bakıldığında karbonun temel matris olarak pembe renkte dağıldığını ve üzerinde irili ufaklı boyutlarda bor elementinin dağıldığı görülmektedir. Eser miktarda yer alan elementlerin ise bor karbürün üretimi sırasında safsızlık olarak yer almasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.6. B₄C EDX analiz sonuçları

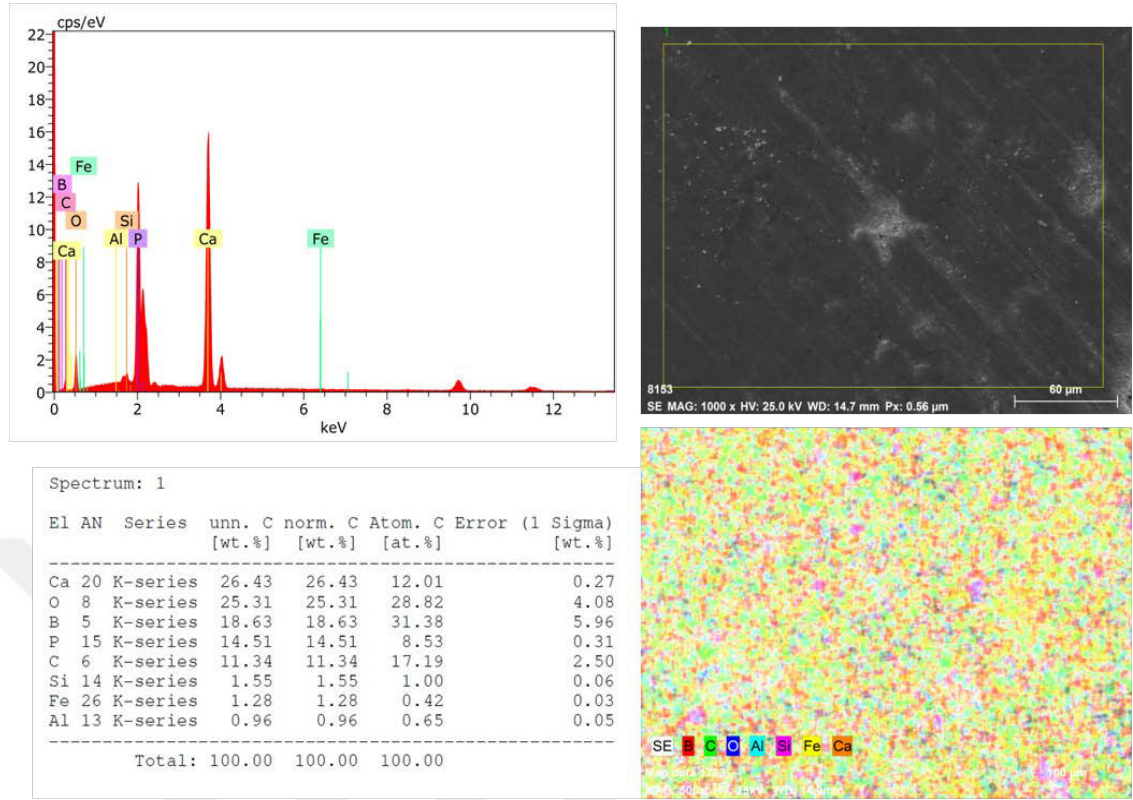
Şekil 4.7'de %10 B₄C 800, Şekil 4.8.'de ise %20 B₄C 800 numunelerine ait EDX analizi sonuçları verilmiştir. %10 B₄C 800 numunesinin (Şekil 4.7.) EDX tablolarına baktığımızda HA'nın bir kalsiyum fosfat bileşiği olmasına bağlı olarak %28 oranı ile maksimum seviyede Ca elementi içerdiğini, birbirine yakın seviyelerde %20 civarında O ve B elementleri, bunları takiben de %15 oranında P elementi ve %11.7 C elementi ve %1 civarında sırasıyla Fe, Si ve Al içerdiği görülmektedir. Elektron mikroskobu görüntüsünde ise yer yer pürüzlü yapılar içeren genel olarak düz bir yüzey resmi

görülmektedir. EDX spektra grafiğinde ise temel matrise ait olan Ca ve P piklerinin baskın şiddette olduğu görülmektedir.



Şekil 4.7. %10 B₄C 800 EDX analiz sonuçları

%10 B₄C 800 numunesi (Şekil 4.7.) ve %20 B₄C 800 numunesini (Şekil 4.8.) karşılaştırdığımızda %20 B₄C katkılı numunede Ca, P ve B oranının az miktarda düştüğü ve O seviyesinin yükseldiği görülmektedir. C elementi neredeyse aynı seviyede kalmıştır. B ve C miktarında artış beklenmekteydi, ancak bu durum analiz edilen bölgeler ile ilişkili olarak bir miktar farklılık gösterebileceği ve B₄C'ün tüm bölgelerde homojen olarak dağılmamasından kaynaklandığı düşünülmüştür.

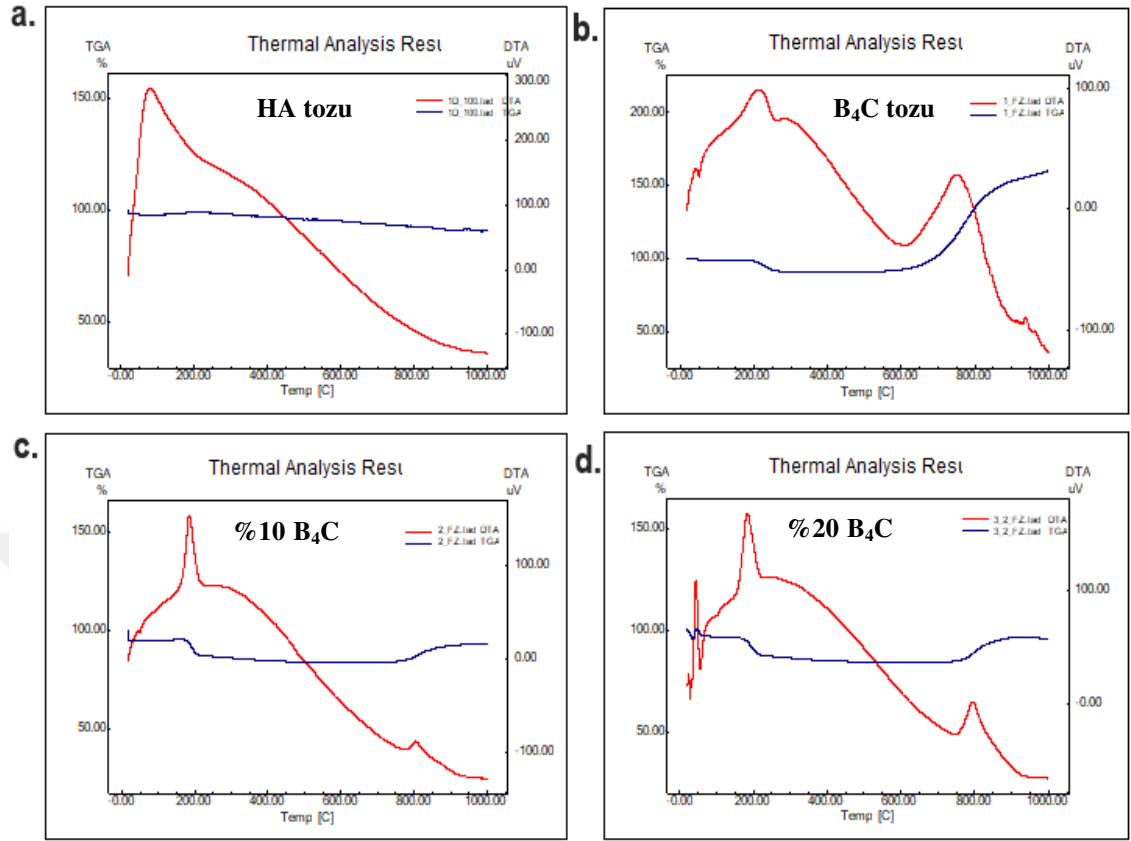


Şekil 4.8. %20 B₄C 800 EDX analiz sonuçları

4.2.2. Termal analizler

4.2.2.1. TG/DTA analizleri

HA tozu, B₄C tozu, %10 B₄C tozu ve % 20 B₄C tozu numunelerin kütle-sıcaklık değişimleri Şekil 4.9.'da incelenmiştir. HA tozunun TGA grafiğini (Şekil 4.9. (a)) incelediğimizde ilk olarak 80 °C sıcaklığına kadar yaklaşık olarak %3 civarında olan bir kütle kaybı yaşanmıştır. Bu durum, absorbe edilmiş suyun yapıdan uzaklaştırılması ile ilişkilidir. 200 °C'yi aşan sıcaklıklarda ise molekül suyu yapıdan uzaklaşmaktadır. HA numunesi toplamda 1000 °C'ye kadar %9 civarında bir ağırlık kaybına uğramıştır.



Şekil 4.9. TGA/DTA eğrileri: (a) HA tozu (b) B₄C tozu (c) %10 B₄C tozu (d) % 20 B₄C tozu

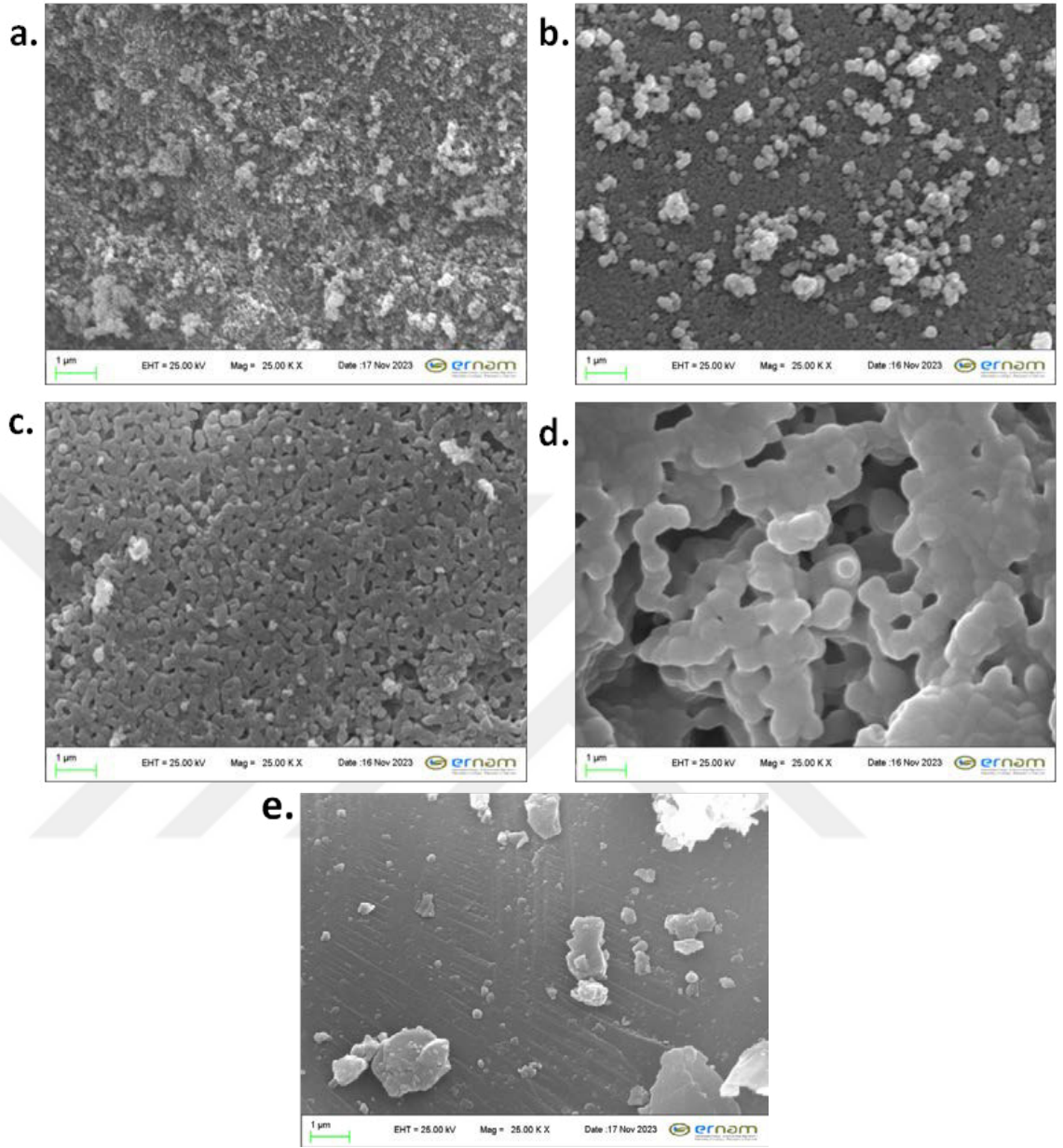
Şekil 4.9. (b)'de verilen B₄C tozunun TGA grafiğini incelediğimizde yaklaşık 200-250 °C sıcaklığında belirli bir ağırlık kaybı yaşanmıştır. Yaklaşık 600 °C'ye kadar ağırlık değişimi çok fazla gözlemlenmemiş ve 600 °C'den 800 °C aralığına yüksek bir ağırlık artışı yaşanmıştır. Bu ağırlık artışı oksitlenmeden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. 800 °C'den sonra ise ağırlık artışı miktarı azalarak artmaya devam etmiştir. Bu sonuçlar literatürde bor karbürün oksitlenmesi ile ilgili verilen sonuçlarla uyum sağlamaktadır (Liang ve ark. 2017; Jain ve Anthonysamy 2015) B₄C katkılı HA numunelerine gelince; %10 B₄C katkılı HA numunesinde ilk ağırlık kaybı 150-200 °C aralığında görülürken artan B₄C ile % 20 B₄C katkılı tozlarında saf B₄C'ün TGA eğrisine benzer şekilde bu düşüş 200-250 °C aralığında görülmüştür. Her iki numunede de yaklaşık 800 °C civarında maksimum ısı değişiminin yaşandığı belirgin ağırlık artışı yaşanmıştır. % 20 B₄C katkılı HA tozlarında ağırlık artışı %10 B₄C katkılı numuneye göre daha fazla gerçekleşmiştir ve bu durum literatürde belirtildiği gibi bor oksit oluşumu ile ilişkilendirilmiştir (Liang ve ark. 2017; Jain ve Anthonysamy 2015).

4.2.3. Morfolojik analizler

4.2.3.1. SEM analizi

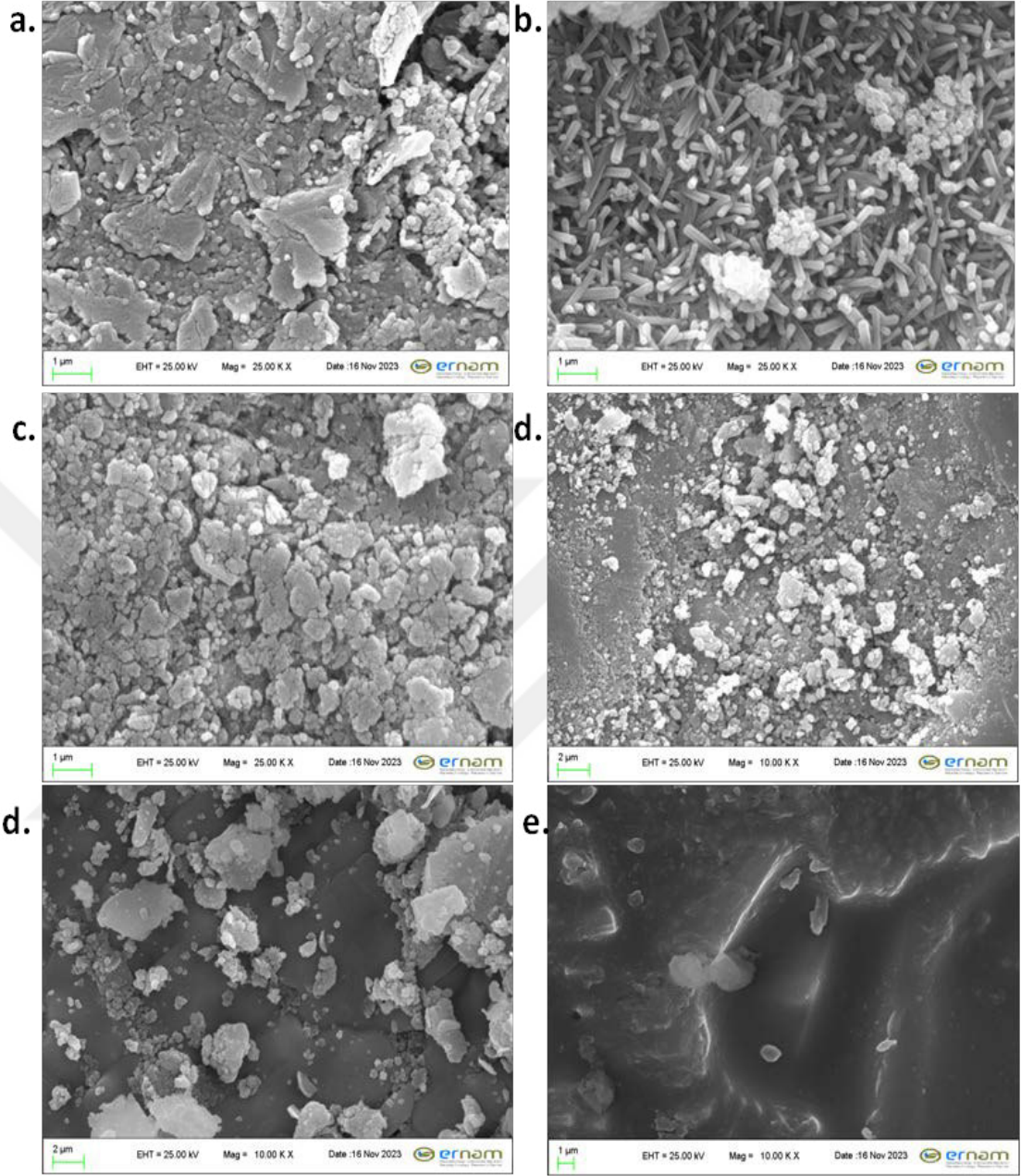
HA tozu, B₄C tozu, HA 800, HA 950, HA 1100 numunelerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Saf HA tozunun morfolojisine baktığımızda daha yakından bakıldığında çubuksu partiküllere sahip ve küresele yakın aglomeralar şeklinde poroz yapıda olduğu görülmektedir. B₄C tozuna ait SEM görüntüsüne baktığımızda prizmatik şekilli partiküllere sahip olduğu gözlenmektedir (Şekil 4.10. (b)).

Aynı büyütme oranlarında incelediğimiz HA 800 numunesi yüzeyde toz partiküller içermektedir ve daha pürüzlü bir yüzey yapısına yapıya sahiptir. Sıcaklık arttıkça HA 950 numunesinde partiküllerin birbirine bağlanarak boyun oluşturduğu (Şekil 4.10. (c)) ve 1100 °C'de partiküllerin büyüyerek daha da birleştiği görülmektedir. Ancak poroz yapının tüm sıcaklıklarda halen korunduğu görülmektedir.



Şekil 4.10. SEM analiz görüntüleri (a) Saf HA tozu SEM görüntüsü (b) HA 800 SEM görüntüsü (c) HA 950 SEM görüntüsü (d) HA 1100 SEM görüntüsü (e) B₄C tozu SEM görüntüsü (Tüm görüntülerde ölçek çubuklarının uzunlukları 100 nm'dir.)

Şekil 4.11'de sırasıyla %10 B₄C 800, %10 B₄C 950, %10 B₄C 1100 ve %20 B₄C 800, %20 B₄C 950 ve %20 B₄C 1100 numunelerine ait SEM görüntüleri aynı büyütme oranlarında gösterilmiştir.



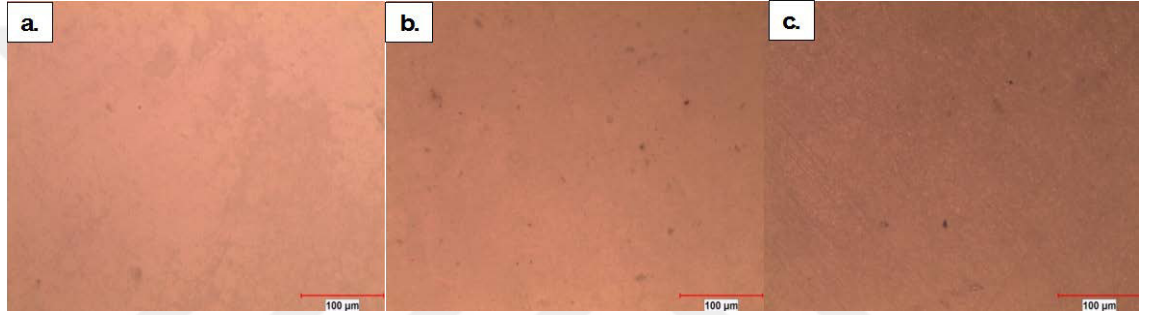
Şekil 4.11. SEM analiz görüntüleri (a) %10 B₄C 800 (b) %10 B₄C 950 (c) %10 B₄C 1100 (d) %20 B₄C 800 (e) %20 B₄C 950 (f) %20 B₄C 1100 °C (Tüm görüntülerde ölçeklerin uzunlukları 100 nm'dir.)

%10 B₄C katkılı HA numunelerinin farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerini incelediğimizde 800 °C ve 1100° C'de sinterlenmiş numunelerin yüzey özelliklerinin nispeten daha benzer olduğu görülmektedir. Şekil 4.11. (b)'de 950 °C sıcaklıkta benzer partikül yapısına ek olarak çubuksu prizmalar şeklinde yapılar oluştuğu görülmektedir. Bu yapıların literatürde bildirilen bifazik kalsiyum fosfat yapısının dönüşümü ile oluşan apatitik TCP yapısına benzer olduğu söylenebilir (d'Arros ve ark. 2020). XRD

analizlerinde de 950 °C'de HA'nın faz dönüşüm ürünü olan β -TCP fazının tespit edildiği belirtilmişti. %20 B₄C farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş numuneleri incelediğimizde sıcaklık arttıkça tanecik boyutunun artarak daha kompakt ve özellikle 1100 °C'de daha düz bir yüzey elde edildiği görülmektedir.

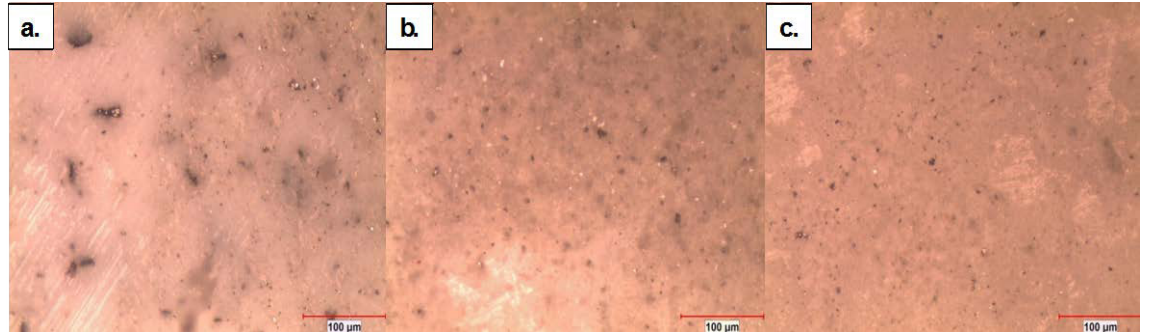
4.2.3.2. Optik analiz

Saf HA tozlarının 800, 950 ve 1100 °C sıcaklıkta sinterlenmiş numunelerinin optik görüntüsünde (Şekil 4.12.) çok belirgin bir değişim gözlenmemiştir. Yüzey genel olarak pürüzsüzdür.



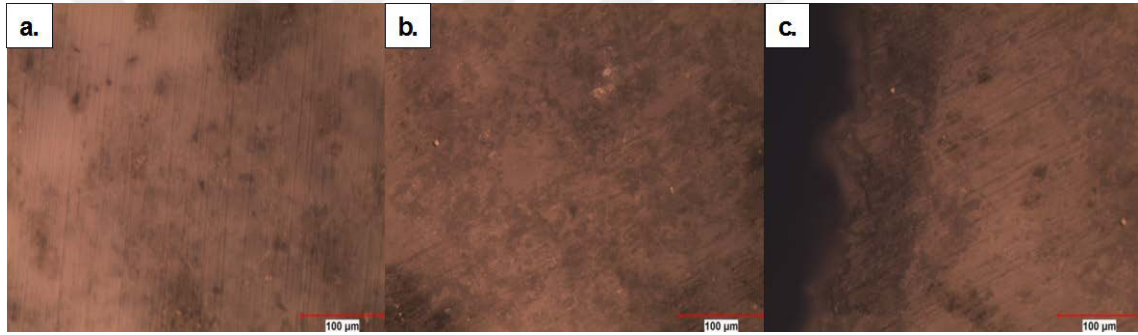
Şekil 4.12. Optik analiz görüntüleri (a) HA 800 (b) HA 950 (c) HA 1100 numunesi (Tüm görüntülerde ölçek uzunlukları 100 nm'dir.)

%10 B₄C numunelerinin 800 °C, 950 °C ve 1100 °C sıcaklıkta sinterlenmiş örneklerde optik görüntülerde bor karbür siyah partiküller şeklinde belirgin olarak görülmektedir (Şekil 4.13.). Bazı yerlerde kısmi topaklanma oluşmuştur. Sinterleme sıcaklığının artmasıyla birlikte B₄C partiküllerinin küçülerek matris içerisinde dağıldığı görülmektedir.



Şekil 4.13. Optik analiz görüntüleri (a) %10 B₄C 800 (b) %10 B₄C 950 (c) %10 B₄C 1100 numunesi (Tüm görüntülerde ölçek uzunlukları 100 nm'dir.)

%20 B₄C numunelerinin 800 °C ve 950 °C sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerinin optik görüntüsünü (Şekil 4.14.) incelediğimizde bor karbürün numune içinde dağılmış olduğunu görürüz ama yine de bazı yerlerde topaklanma olduğu görülmektedir. 950 °C sıcaklıkta sinterlenen numunede ise bor karbür partiküllerinin netliği azalmaktadır. Bu durum dış yüzeyde oluşan daha kalın ve beyaz renkli bir bor oksit tabakası oluşumu nedeniyle olabileceği düşünülmektedir. Şekil 4.14. (c)'de 950 °C sıcaklıkta sinterlenen numunenin kenar kısmına ait optik görüntüsü verilmiştir. Koyu siyah renkte gözlenen kenar kısmının bor oksit tabakasına ait olduğu düşünülmektedir. 1100 °C sinterlenen %20 oranında B₄C katkıli HA numunesi ise dışta kalın ve kırılğan bir tabakaya sahip, iç kısmı sert olan tamamen siyah renkte kömürsü bir yapıda elde edildiği için bu numuneye ait net bir optik görüntüsü elde edilememiştir.



Şekil 4.14. Optik analiz görüntüleri (a) %20 B₄C 800 (b) %20 B₄C 950 (c) %20 B₄C 950 numunesi numune kenarı optik görüntüsü (Tüm görüntülerde ölçek çubuklarının uzunlukları 100 nm'dir.)

4.2.4. Mekanik basma testi

Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş silindirik disk numunelerin mekanik analizleri basma mukavemetleri ölçülerek maksimum basma mukavemeti değerlerine ait sonuçlar QMax(N/mm²) Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Maksimum basma gerilmesi değerleri (MPa)

HA 800	HA 950	HA 1100	%10 B ₄ C 800	%10 B ₄ C 950	%10 B ₄ C 1100	%20 B ₄ C 800	%20 B ₄ C 950	%20 B ₄ C 1100
25,07	11,87	55,34	77,27	53,8	74,8	77,39	27,84	21,65

Sonuçları incelediğimizde saf HA en iyi basma mukavemeti değerine (55 MPa) 1100 °C'de sinterleme sonrası ulaşmıştır. 800 °C'ye kıyasla 950 °C'de mukavemet düşüşü

kararsız bifazik kalsiyum apatit yapısı oluşumu ile ilgili olabilir. 1100 °C’de ise tane irileşmesi ve daha kompakt bir yapı oluşması sonucu basma mukavemeti artmıştır.

%10 ve %20 B₄C katkıli HA numunelerini farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerini incelediğimizde ise en iyi sonucu %20 B₄C katkıli 800 °C sıcaklıkta sinterlenmiş olan numunede görürüz. Ancak bu değer 800 °C’de sinterlenen %10 B₄C katkıli HA numunesinin basma mukavemetiyle neredeyse aynıdır (77,27 MPa). Her iki konsantrasyonda da 950 °C numunelerinde basma dayanımı minimum seviyede görülmüştür. Tüm numuneler arasında %20 B₄C 1100 numunesinde görülen en düşük basma dayanımı numunedeki artan B₄C oranı ile birlikte aşırı miktarda gerçekleşen oksitlenme sonrası kabuk tabakasının ayrışarak bozunması ile ilgili olduğu düşünülür.

4.2.5. Mikrosertlik analizi

Silindirik disk numunelerin ölçülen mikrosertlik değerlerine ait sonuçlar Tablo 4.2’de verilmiştir. Mikrosertlik testi sonucunda saf HA ve %10 B₄C katkıli HA numunelerinin mikrosertliği sıcaklık artışı ile birlikte önemli derecede arttığı gözlenmiştir. %20 B₄C katkıli HA grubunda ve tüm numuneler arasında 950 °C sıcaklıkta sinterlenen numune maksimum sertlik değerine sahip olmuştur. Fakat 1100 °C sıcaklıkta bu sertlik düşüş göstermiştir. Bunun sebebinin numunenin yapısındaki bozunmadan kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

Tablo 4.2. Mikrosertlik ölçüm değerleri (HV), ortalama (ORT.) ve standart sapma (SD) değerlerini içeren analiz sonuçları

Ölçüm	HA 800	HA 950	HA 1100	%10 B ₄ C 800	%10 B ₄ C 950	%10 B ₄ C 1100	%20 B ₄ C 800	%20 B ₄ C 950	%20 B ₄ C 1100
1	67,00	181,50	537,40	455,20	531,10	445,90	130,70	796,80	512,00
2	66,50	256,00	630,70	391,50	789,10	517,10	125,50	759,40	253,90
3	65,30	212,10	415,00	327,70	370,10	973,90	134,20	709,40	363,90
4	61,70	185,60	622,20	326,10	374,70	564,60	119,20	643,40	484,60
5	67,50	200,90	605,20	303,10	366,90	394,90	127,80	669,60	320,20
ORT.	65,60	207,22	562,10	360,72	486,38	579,28	127,48	715,72	386,92
SD.	2,33	29,88	90,03	62,21	182,97	230,00	5,66	63,01	109,39

4.2.6. Antibakteriyel analizler

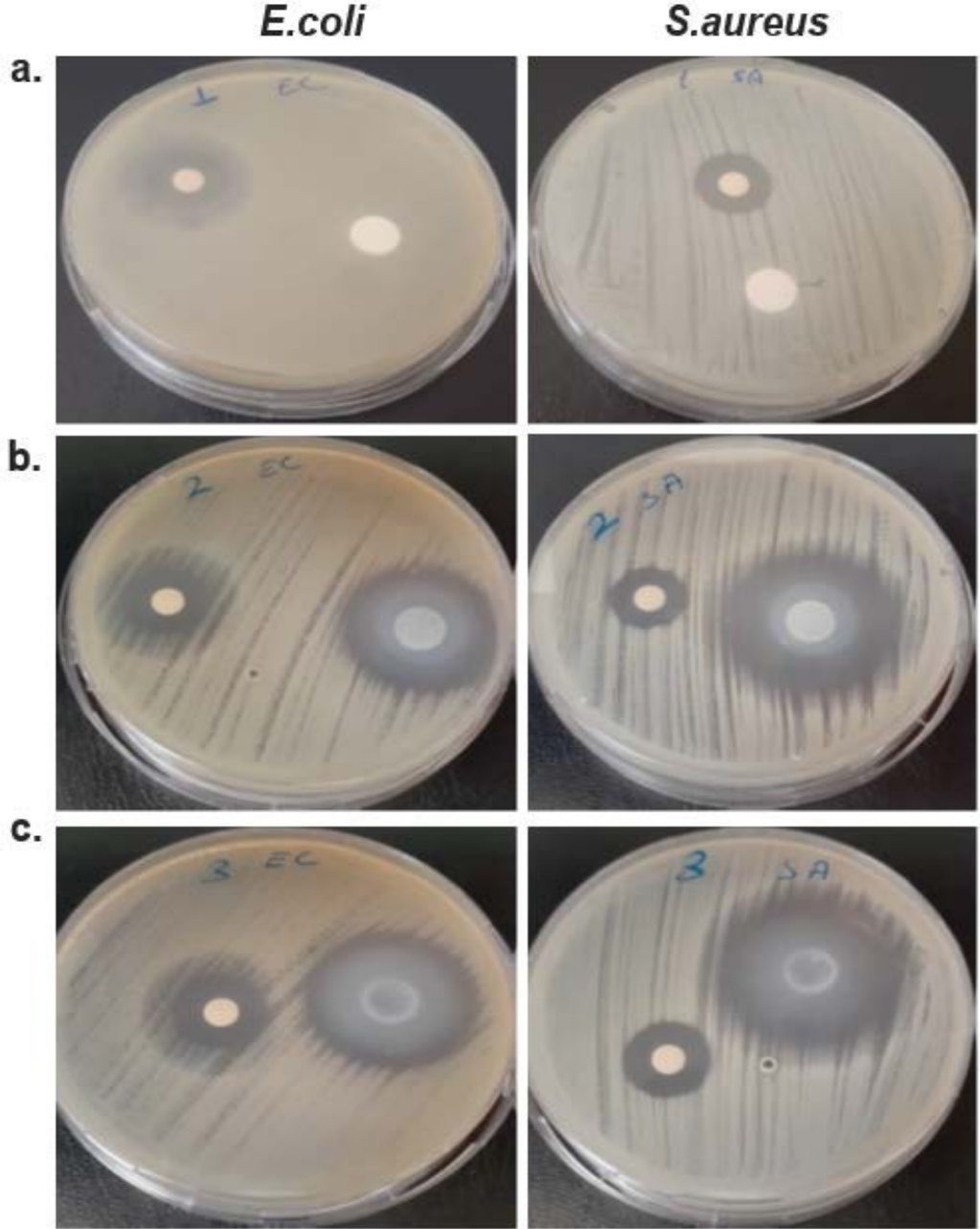
Antibakteriyel testler, iki çeşit bakteri türü (E.coli ATCC 25922 ve S.aureus ATCC 25923) kullanılarak 3 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. Saf HA numunesi, %10 B₄C ve %20 B₄C katkılı HA numunelerinin 1 cm'lik pres kalıbında 0,2 g toz kullanılarak disk şeklinde elde edilerek 800 °C'de sinterlenmesi sonucu hazırlanan numuneler analizlerde kullanılmıştır. Besiyeri ve bakteri ekili petri kapları içerisine yerleştirilen numunelerin karşısında kontrol numunesi olarak bir antibakteriyel ilaç olan streptomisin 6 mm çaplı filtre kâğıdı üzerine emdirilerek kontrol numunesi olarak kullanılmıştır. Numunelerin bakterilerle inkübasyonu sırasında oluşan bakteri önleyici inhibisyon zon çapları Tablo 4.3.'te gösterilmiştir. Bu tabloya göre her iki bakteri türüne karşı saf HA numunesi inhibisyon zonu oluşturmamıştır, yani HA yalnız başına antibakteriyel etkinlik göstermemiştir. Ancak %10 B₄C ve %20 B₄C katkılı HA numunelerinin antibakteriyel ilaç kontrolün inhibisyon zon çaplarının yaklaşık olarak 2 katına varan üstün antibakteriyel özellikler sergilediği görülmektedir. Fakat iki konsantrasyon arasında antibakteriyel etkinlik arasında belirgin bir fark gözlenmemiştir. %10 ve %20 B₄C katkılı HA numunelerinin sırasıyla S.aureus ve E.coli bakterilerine karşı etkinliğinin daha yüksek olduğu söylenebilir.

Tablo 4.3. Antibakteriyel test sonucu inhibisyon zon çapları

Numune No	İnhibisyon zon çapları (mm)	
	E.coli ATCC 25922	S.aureus ATCC 25923
1. HA	-	-
2. HA+ %10 B ₄ C	28,66±0,57	33,00±2,00
3. HA+%20 B ₄ C	30,66±0,57	32,33±0,57
Pozitif kontrol (Streptomisin, 1mg/ml)	16	17

Şekil 4.15. (a)'da HA numunesine ait antibakteriyel testlerde bakteri türlerine karşı herhangi bir önleme zonu oluşumu gözlenmemiştir. Fakat Şekil 4.15.(b ve c)'de verilen %10 B₄C ve %20 B₄C numunelerinin antibakteriyel testinde numunelerin etrafında yer alan belirgin şeffaf görünümlü bakteri inhibisyon zonlarının kontrol numunelerine kıyasla belirgin bir farka sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca numunelerin kenarlarını çevreleyen beyaz görünümün numunelerin dış kısmında yer alan bor oksit film

tabakasının hafif çözünme göstererek partiküllerin solüsyon içerisinde difüzyona uğradığı düşünülmektedir.



Şekil 4.15. Sırasıyla E.coli (ATCC 25922) ve S.aureus (ATCC 25923) bakterileri ile test edilen numunelerin inhibasyon zonlarını gösteren antibakteriyel test sonuçları (a) HA 800 (b) %10 B₄C 800 (c) %20 B₄C 800 numunesi

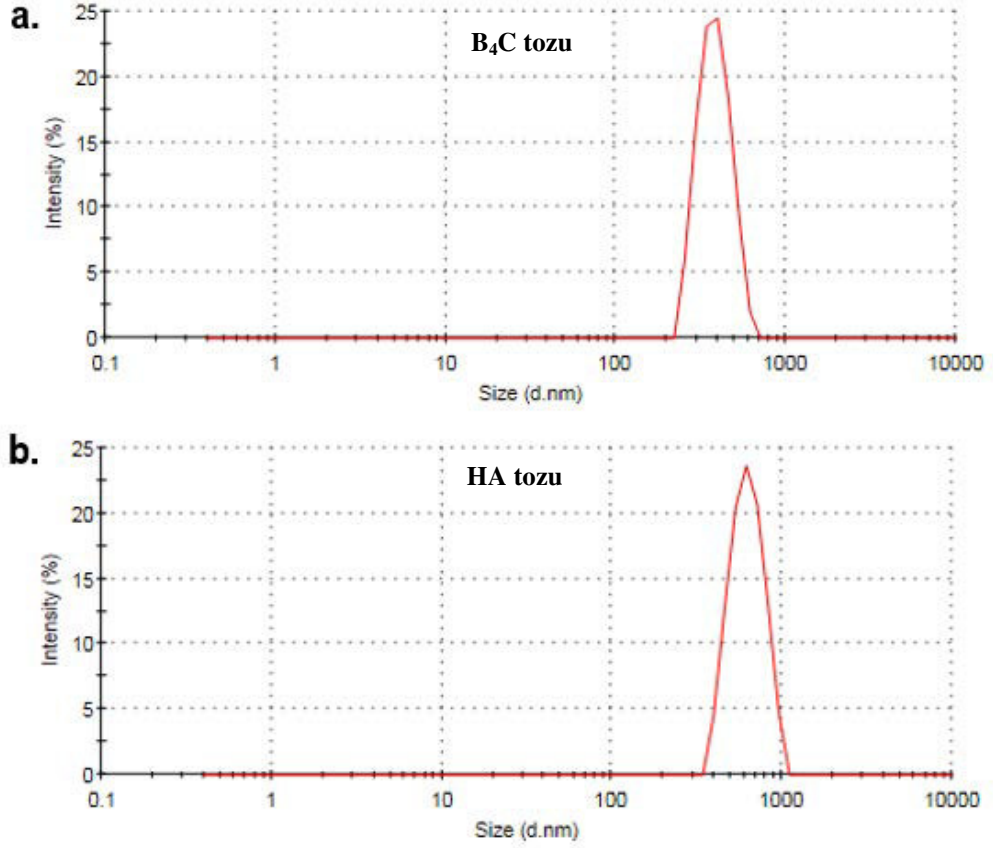
4.2.7. Temas açısı analizi

Temas açısı ölçüm cihazı, damla görüntülerini kaydederek zamana bağlı damla şeklini otomatik olarak analiz etmiş ve video görüntüleri kaydedilerek yüzeyin damlayla

yaptığı açı hesaplanmıştır. Temas açısı ölçümlerinde yalnızca bir (%20 B₄C HA 800) numunenin su ile temas açısı ölçülebilmıştır değer ve 29,73°'dir. Bu değer yüzey ile 90°'den düşük bir açı olduğu için yüzeyin hidrofilik yapıda olduğu söylenebilir. Hidrofilik yüzeyler suyu severler ve sıvı, malzeme üzerinde geniş açı yaparak yayılır (Aydar ve Bağdatlıoğlu 2013). Saf HA 800 ve %10 B₄C HA 800 numunelerinde ise su damlasının yüzey tarafından çok hızlı emilmesi sonucu temas açısı ölçülememiştir yani sifıra yakındır. Bu nedenle bu numunelerin süperhidrofilik yapıda olduğu söylenebilir.

4.2.8. Tanecik boyutu analizi

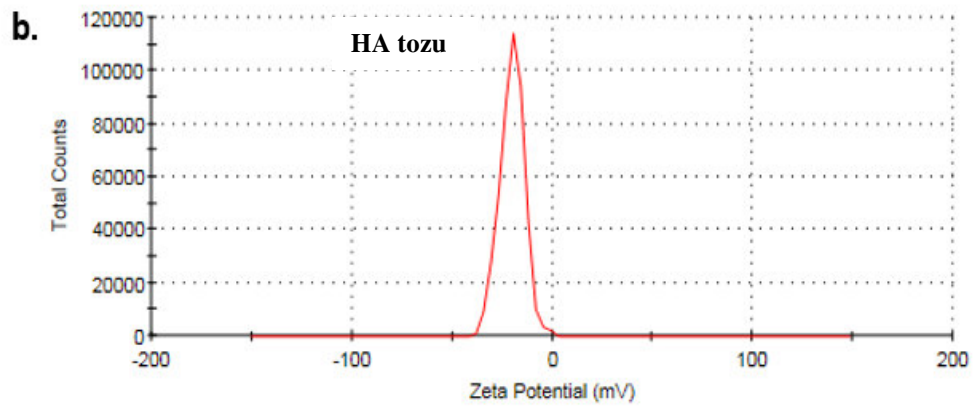
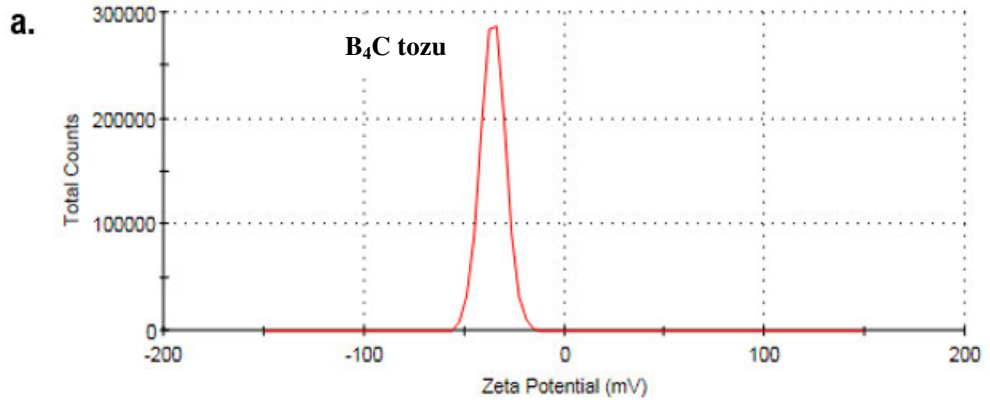
B₄C ve HA tozlarının tanecik boyutu analiz sonuçları Şekil 4.16'da verilmiştir. B₄C tozu tanecik boyutu ağırlıklı olarak 200-600 nm aralığında dar bir partikül boyut dağılım aralığına sahip olmuştur ve ortalama tane boyutu 494,6 nm olarak hesaplanmıştır. HA tozunun tanecik boyutu ise 300-1000 nm aralığında dar homojen bir tane boyut dağılımına sahip olduğu görülmektedir ve ölçülen ortalama tane boyutu 803,5nm'dir. HA tozu ve B₄C tozlarının poly-dispersity indeksi (PDI) ise sırasıyla 0,469 ve 0,438 olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.16. Tanecik boyutu analizi (a) B₄C tozu tanecik boyutu analizi (b) HA tozu tanecik boyutu analiz grafiği

4.2.9. Zeta potansiyeli ölçümü

HA ve B₄C tozu zeta-potansiyel analiz grafiği Şekil 4.17’de verilmiştir. HA tozunun zeta değeri pik değeri $-20,2 \pm 4,95$ mV olarak ölçülmüştür. Bu değer, parçacıkların kolloid halinde orta düzeyde kararlı olduğunu gösterir. B₄C tozunun zeta potansiyeli pik değeri $-34,4 \pm 3,43$ mV olarak ölçülmüştür. Bu değer, parçacıkların son derece kararlı olduğunu gösterir (Ateş 2018). Bununla birlikte, kolloid stabilitenin hem van der Waals kuvvetleri hem de elektrostatik çekim kuvvetlerine bağlı olduğu bildirilmektedir (Bhattacharjee 2016).



Şekil 4.17. Zeta potansiyel analizi grafikleri (a) B₄C tozu (b) HA tozu

5. BÖLÜM

TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada yüksek sertlik, kararlılık ve süperhidrofilik özelliklere sahip HA seramik matrisi içerisine yüksek mukavemetli ve antimikrobiyal özelliklere sahip B₄C nanopartiküllerinin entegre edilmesiyle oluşturulan yeni HA-B₄C nano-kompozit malzemeleri geliştirilmiştir. Literatürde mermer gibi yapı malzemeleri üzerine fosfat bileşiklerinin kaplanması ile yüzeyde HA oluşturulması ve TiO₂ gibi fotokatalizör bileşiklerin yapı malzemelerine etkisinin araştırıldığı çalışmalar mevcuttur. Ancak bilgimiz dahilinde benzer amaçlarla fotokatalizör etkili ve antibakteriyel özellikli B₄C bileşiğinin biyouyumlu, hafif ve süperhidrofilik yapıya HA içerisine eklendiği HA-B₄C nanokompozitleri ilk kez araştırılmıştır. Bu kapsamda saf HA nano-tozları sol-jel yöntemi ile sentezlenerek üretilmiş ve karakterize edilmiştir.

HA-B₄C kompozitler, farklı konsantrasyonlardaki bor karbürün (%10 ve %20) bir polietilen glikol (PEG) bağlayıcı solüsyonunda dağıtılarak manyetik karıştırma yoluyla HA ile karıştırılması ve sıcaklıkla çözücü uzaklaştırılması sonucu homojen karışım tozları olarak üretilmiştir. Üretilen kompozit tozlar, farklı analizler için preslenerek çeşitli sıcaklıklarında (800 °C, 950 °C ve 1100 °C) sinterlenmiştir. Saf HA ve %10 ve %20 oranında B₄C katkılı HA olarak üretilen ve çeşitli sıcaklıklarda sinterlenen kompozitler fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak çeşitli analizler yoluyla karakterize edilmiştir.

Farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin fiziksel özellikleri incelendiğinde; 800 °C'de sinterlenmiş numunelerin pürüzsüz ve yüzeyde ince, beyaz bir koruyucu bor oksit tabakası içerdiği görülmektedir. 950 °C'de sinterlenen numunelerde oluşan bor oksit tabakasının bir miktar aşınmaya uğradığı gözlenmiştir. 1100 °C'de ise özellikle artan bor karbür konsantrasyonu ile (%20 B₄C 1100) numunenin dışında kabuk şeklinde kalın ve kırılabilir bir oksit tabakası oluşumu ve numunenin deformasyona uğradığı görülmüştür. Numunelerde bor karbürün oksitlenmesi ile bor oksit tabakası oluşumu TGA/DTA analiz sonuçları ile literatürde belirtildiği üzere doğrulanmıştır. TGA

eğrilerinde B₄C katkılı numunelerde 800 °C civarında pik yapan bir ağırlık artışı vardır ve bu pikin boyutu artan B₄C konsantrasyonu ile artmaktadır.

Kimyasal analizler kapsamında XRD analizlerinde 800 °C'de kararlı HA yapısı korunurken, tekil karbon pikleri ile B₄C bileşikleri birlikte gözlenmektedir. 950 °C ve 1100 °C sıcaklıklarda sinterleme sonrası HA'nın faz dönüşüm ürünü olan daha az kararlı bifazik TCP fazları görülmüştür. EDX analizlerinde %10 B₄C 800 numunesinin %28 oranı ile maksimum seviyede Ca elementi içerdiğini, %20 civarında O ve B elementleri, %15 oranında P, %11.7 C elementi ve %1 civarında sırasıyla Fe, Si ve Al içerdiği görülmektedir.

SEM mikroyapı analizlerinde preslenmiş kompozit numunelerin genel olarak poroz bir yapıda olduğu görülür. Ancak %20 B₄C katkılı HA numunelerinin 950 °C'de sinterlenmiş numunede yüzeyde yer alan poroz partikül yapısı azalmış 1100 °C'de ise partiküllerin tamamen birleşerek düz bir yüzey yapısı oluşturduğu görülmektedir. Numunelerin optik mikroskop görüntülerinde saf HA numuneleri pürüzsüz olarak görülürken, kompozit numunelerde irili ufaklı B₄C numunelerinin matris üzerinde dağıldığı görülmektedir. Sinterleme sıcaklığındaki artış ile birlikte yüzeydeki oksit tabakasının kalınlaşmasına bağlı olarak örtücü tabaka oluşturması nedeniyle optik mikroskopta B₄C partiküllerinin daha küçük boyutta gözlemlendiği düşünülmektedir.

800 °C numunelerinde gerçekleştirilen temas açısı ölçümlerinde saf HA 800 ve %10 B₄C HA 800 numunelerinde su damlasının yüzey tarafından çok hızlı emilmesi sonucu temas açısı ölçülemediği yani sıfıra yakındır. Bu nedenle bu numunelerin süperhidrofilik yapıda olduğu söylenebilir. %20 B₄C HA numunelerinde ise 29,7° olarak ölçülen temas açısı değeri yapının hidrofilik olduğunu göstermiştir.

Numunelerin mekanik özelliklerinden basma mukavemetlerine bakıldığında saf HA grubunda maksimum basma gerilmesi değeri en yüksek 1100 °C numunesinde ve 55 MPa olarak ölçülmüştür. Tüm numune gruplarında 950 °C'de sinterlenen numuneler en düşük mukavemete sahiptir. Bunun nedeni HA matrisinin faz dönüşümü sıcaklıklarına yakın olması ile ilgilidir. B₄C katkılı kompozit numunelerde ise her iki konsantrasyonda 800 °C'de sinterlenen numuneler maksimum basma gerilmesi değeri olan 77,3 MPa'a ulaşmıştır. %20 B₄C 1100 numunesinde görülen minimum mukavemet ise bu numunedeki bor karbürün deformasyonu ile ilgilidir. Vickers yöntemiyle

gerçekleştirilen mikrosertlik testlerinde ise deforme olan %20 B₄C 1100 numunesi hariç, artan sıcaklıkla birlikte tüm gruplarda sertlik değerleri artış göstermiştir. Maksimum sertlik %20 B₄C 950 numunesine aittir (715±63 HV). Ancak %10 B₄C 800 numunesinin sertlik değeri (562±90 HV), %20 B₄C 800 numunesine (127±5 HV) kıyasla çok daha yüksektir.

Tanecik boyutu analizlerinde B₄C ve HA tozları dar homojen bir partikül boyut dağılımı sergilemiştir ve ortalama tane boyutları sırasıyla yaklaşık 495 nm ve 804 nm olarak ölçülmüştür. Numunelerin sıvı dispersiyonları içerisinde kararlılığının ölçüsü olarak görülen Zeta-potansiyel analizlerinde HA tozunun -20,2 mV olarak ölçülen zeta pik değeri orta düzeyde kararlı olduğunu göstermiştir. B₄C tozunun zeta potansiyeli ise -34,4 mV olarak ölçülmüştür ve bu da parçacıkların son derece kararlı olduğunu gösterir.

S.aureus ve E.coli bakteritürlerine karşı disk difüzyon tekniği ile gerçekleştirilen antibakteriyel testlerde, saf HA numunesi tek başına antibakteriyel etkinlik göstermemiştir. Ancak %10 B₄C ve %20 B₄C katkılı HA numunelerinin kontrol olarak kullanıldığı antibakteriyel bir ilaç olan streptomisin'e göre 2 kat inhibisyon zonuna sahip olmuştur. Fakat %10 ve %20 B₄C katkılı HA numuneleri arasında belirgin bir fark görülmemiştir. Bu sonuçlar katkılı HA nano-kompozitlerin üstün antibakteriyel özellikler sergilediğini göstermiştir.

Tüm sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde fiziksel, kimyasal ve biyolojik etkinlik açısından %10 B₄C 800 numunesinin optimum özellikler sergilediği söylenebilir. Sonuç olarak yeni geliştirilen B₄C katkılı HA nanokompozitlerin yüksek mekanik dayanımı, hafifliği, hidrofilik yapısı ile kendi kendini temizleyebilme potansiyeli ve üstün antibakteriyel etkinliği sayesinde çevre dostu, biyoyumlu, yenilikçi mimari yapı malzemeleri uygulamalarında ve diğer çevresel ve biyolojik uygulamalarda kompozit dolgu bileşenleri olarak üstün performanslar sergileyeceği öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

- Akbay İK, Güngör A, Özdemir T (2018) Using fish scales (*Sardina pilchardus*) within ethylene-propylene-diene ter monomer rubber as bio-based filler. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(39), p. 46698. Available at: <https://doi.org/10.1002/app.46698>.
- Alshammari A, Kalevaru VN, Martin A (2016) Metal Nanoparticles as Emerging Green Catalysts. in M.L. Larramendy and S. Soloneski (eds) *Green Nanotechnology - Overview and Further Prospects*. InTech. Available at: <https://doi.org/10.5772/63314>.
- Ashby M, Ferreira P, Schodek D (2009) *Nanomaterials, Nanotechnologies and Design*. Elsevier, China.
- Atabaş A (2000) Teknoloji(nin) / materyal(i) hegemonik öncü mü?. *Domus Dergisi*, 4:87
- Ateş M (2018) Nanoparçacıkların Ölçme ve İnceleme Teknikleri, *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, E-ISSN: 2146-0132, 11 (1): 63-69, 2018
- Aydar AY, Bağdatlıoğlu N (2013) Yemeklik Yağların Yüzey Gerilimi ve Temas Açılarının Belirlenmesinde Uygulanan Yöntemler. *Akademik Gıda*, 12(1) (2014) 108-114
- Bhattacharjee S (2016) DLS and zeta potential – What they are and what they are not? *Journal of Controlled Release*, 235, 337-351. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.06.017>
- Baştürk S, Erten M (2006) Borlama İle Yüzey Sertleştirme Çalışmaları. *Mühendis ve Makine*, Cilt: 47 Sayı: 563
- Bozoğlu J, Arditi D (September 2012) Yapılarda ve Yapım Yönetiminde Nanoteknoloji Uygulamaları. 2. Proje ve Yapım Yönetimi Kongresi, 13-16 Eylül 2012, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Urla-İzmir.

Bureewong N, Injorhor P, Krasaekun S, Munchan P, Waengdongbang O, Wittayakun J, Ruksakulpiwat C, Ruksakulpiwat Y (2023) Preparation and Characterization of Acrylonitrile Butadiene Rubber Reinforced with Bio-Hydroxyapatite from Fish Scale. *Polymers*, 15(3), p. 729. Available at: <https://doi.org/10.3390/polym15030729>.

Bystrov VS, Piccirillo C, Tobaldi DM, Castro PML, Coutinho J, Kopyl S, Pullar RC (2016) Oxygen vacancies, the optical band gap (E_g) and photocatalysis of hydroxyapatite: Comparing modelling with measured data. *Applied Catalysis B: Environmental*, 196, pp. 100–107. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.014>.

Chidiac SE, El-Samrah MG, Reda MA, Abdel-Rahman MAE (2021) Mechanical and radiation shielding properties of concrete containing commercial boron carbide powder. *Construction and Building Materials*, 313, p. 125466. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125466>.

Chohayeb AA, Adrian JC, Salamat K (1991) Pulpal response to tricalcium phosphate as a capping agent. *Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Pathology*, 71(3), pp. 343–345. Available at: [https://doi.org/10.1016/0030-4220\(91\)90312-Z](https://doi.org/10.1016/0030-4220(91)90312-Z).

Corami A, Mignardi S, Ferrini V (2007) Copper and zinc decontamination from single- and binary-metal solutions using hydroxyapatite. *Journal of Hazardous Materials*, 146(1–2), pp. 164–170. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.003>.

Cuong PD, Ahn HS, Yoon ES, Shin KH (2006) Effects of relative humidity on tribological properties of boron carbide coating against steel. *Surface and Coatings Technology*, 201(7), pp. 4230–4235. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.08.093>.

Çakmak A (2021) Yapı Malzemesinin Tarihsel Gelişimi ve Mimarlığa Etkileri. *ATA Planlama ve Tasarım Dergisi*, Yıl:2021, Cilt:5, Sayı:1

Çalık A (2002) Türkiye'nin Bor Madenleri ve Özellikleri. Makine ve Mühendis Dergisi, Sayı 508,36-41.

Çorbacı F (2015) Yapı Malzemelerinin Kullanımında Mimari Faktörler. Yüksek Lisans Tezi, Haliç Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Damien CJ, Parsons JR (1991) Bone graft and bone graft substitutes: A review of current technology and applications. Journal of Applied Biomaterials, 2(3), pp. 187–208. Available at: <https://doi.org/10.1002/jab.770020307>.

Darr JA, Guo ZX, Raman V, Bouodina M, Rehman IU (2004) Metal organic chemical vapour deposition (MOCVD) of bone mineral like carbonated hydroxyapatite coatings Electronic supplementary information. (ESI) available: experimental data. See <http://www.rsc.org/suppdata/cc/b3/b312855p/>, Chemical Communications, (6), p. 696. Available at: <https://doi.org/10.1039/b312855p>.

d'Arros C, Rouillon T, Veziers J, Malard O, Borget P, Daculsi G (2020) Bioactivity of Biphasic Calcium Phosphate Granules, the Control of a Needle-Like Apatite Layer Formation for Further Medical Device Developments. Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, 7, 462. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2019.00462>.

Davtyan D, Mnatsakanyan R, Liu L, Aydinyan S, Hussainova I (2019) Microwave synthesis of B4C nanopowder for subsequent spark plasma sintering. Journal of Materials Research and Technology, 8(6), 5823-5832. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.09.052>.

Degrange JM, Thomine M, Kapsa Ph, Chazeau L, Pelletier JM, Vigier G, Dudragne G, Guerbé L (2005) Influence of viscoelasticity on the tribological behaviour of carbon black filled nitrile rubber (NBR) for lip seal application. Wear, 259(1–6), pp. 684–692. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2005.02.110>.

Dosa M, Grifasi N, Galletti C, Fino D, Piumetti M (2022) Natural Zeolite Clinoptilolite Application in Wastewater Treatment: Methylene Blue, Zinc and Cadmium Abatement Tests and Kinetic Studies. *Materials*, 15(22), s.8191.

Elgit H (2016) Biyomalzeme amaçlı polimerik nanokompozitlerin hazırlanması ve karakterizasyonu. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, s.2-17.

Erdemir A, Bindal C, Zuiker C, Savrun E (1996) Tribology of naturally occurring boric acid films on boron carbide. *Surface and Coatings Technology*, 86–87, pp. 507–510. Available at: [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(96\)02984-2](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(96)02984-2).

Fendler JH (1998) *Nanoparticles and Nanostructured Films, Preparation, Characterization and Applications*. Wiley-Vch.

Galletti C, Dosa M, Russo N, Fino D (2021) Zn²⁺ and Cd²⁺ removal from wastewater using clinoptilolite as adsorbent. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(19), s.24355–24361.

Gao Y, Luo H, Zhang Z, Kang L, Chen Z, Du J, Cao C (2012) Nanoceramic VO₂ thermochromic smart glass: A review on progress in solution processing. *Nano Energy*, 1, (2), 221-246.

Gezer H (2012) Malzemenin Gizil Güçlerinin Mimariye Katkısı. İstanbul Ticaret Üniversitesi, Fen Bilimleri Dergisi, Yıl: 10 Sayı: 20 Güz 201 s.97-118.

Giannakopoulou T, Todorova N, Romanos G, Vaimakis T, Dillert R, Bahnemann D, Trapalis C (2012) Composite hydroxyapatite/TiO₂ materials for photocatalytic oxidation of NO_x. *Materials Science and Engineering: B*, 177(13), pp. 1046–1052. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2012.05.014>.

Gogotsi YG, Koval'chenko AM, Kossko IA (1992) Tribochemical interactions of boron carbides against steel. *Wear*, 154(1), pp. 133–140. Available at: [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(92\)90249-8](https://doi.org/10.1016/0043-1648(92)90249-8).

Golabchi M, Taghi K, Ehsan S (2011) Nano Technology in Architecture, Engineering and Construction. TehranUniversityPublication; 2011

Gürsel H, Uğurlu B (n.d.) (2022) Boron Karbür Nanoparçacıkların özellikleri ve uygulamaları. Nanografi Türkiye. Retrieved January 20, 2022, from <https://shop.nanografi.com.tr/blografi/boron-karbr-nanoparacklarn-zellikleri-ve-uygulamalar/>

Harvey EJ, Henderson JE, Vengallatore ST (2010) Nanotechnology and Bone Healing. Journal of Orthopaedic Trauma, 24(Supplement 1), pp. S25–S30. Available at: <https://doi.org/10.1097/BOT.0b013e3181ca3b58>.

He D, Shang L, Lu Z, Zhang G, Wang L, Xue Q (2017) Tailoring the mechanical and tribological properties of B₄C/a-C coatings by controlling the boron carbide content. Surface and Coatings Technology, 329, pp. 11–18. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.09.017>.

Hegger M, Drexler H, Zeumer M (2007) Basics materials. Basel. Switzerland: Birkhauser Publishers for the Architecture.

Hernández-Moreno S, Solache De La Torre SC (2017) Nano-Technological Products In Architecture and Construction. Holos, 2, pp. 34–51. Available at: <https://doi.org/10.15628/holos.2017.5497>.

Hu A, Li M, Chang C, Mao D (2007) Preparation and characterization of a titanium-substituted hydroxyapatite photocatalyst. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 267(1–2), pp. 79–85. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.11.038>.

Hwang W, Wei K, Wu C (2004) Mechanical, thermal, and barrier properties of NBR/organosilicate nanocomposites. Polymer Engineering & Science, 44(11), pp. 2117–2124. Available at: <https://doi.org/10.1002/pen.20217>.

Ikoma T, Kobayashi H, Tanaka J, Walsh D, Mann S (2003) Microstructure, mechanical, and biomimetic properties of fish scales from *Pagrus major*. *Journal of Structural Biology*, 142(3), pp. 327–333. Available at: [https://doi.org/10.1016/S1047-8477\(03\)00053-4](https://doi.org/10.1016/S1047-8477(03)00053-4).

Injorhor P, Trongsatitkul T, Wittayakun J, Ruksakulpiwat C, Ruksakulpiwat Y (2022) Nano-Hydroxyapatite from White Seabass Scales as a Bio-Filler in Polylactic Acid Biocomposite: Preparation and Characterization. *Polymers*, 14(19), p. 4158. Available at: <https://doi.org/10.3390/polym14194158>.

Jain A, Anthonysamy S (2015) Oxidation of boron carbide powder. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 122(2), 645-652. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-4818->

Jean A, Kerebel B, Kerebel LM, Legeros RZ, Hamel H (1988) Effects of various calcium phosphate biomaterials on reparative dentin bridge formation. *Journal of Endodontics*, 14(2), pp. 83–87. Available at: [https://doi.org/10.1016/S0099-2399\(88\)80006-2](https://doi.org/10.1016/S0099-2399(88)80006-2).

Jiemenez M, Duquesne S, Bourbigot S (2009) Kinetic analysis of thermal degradation of an epoxy-based intumescent coating. *Polym Degrad Stabil* 2009;94:404e9

Kandola BK, Pornwannachai W (2010) Enhancement of passive fire protection ability of inorganic fire retardants in vinyl ester resin using glass frit synergists. *J Fire Sci* 2010;28:357e81.

Kanellopoulou D, Koutsoukos P (2005) Inorganic coatings for the protection of marble surfaces from deterioration. *CI&CEQ*, 11(4): 161-168.

Kantharia N, Naik S, Apte S, Kheur M, Kheur S, Kale B (2014) Nano-hydroxyapatite and its contemporary applications. *Journal of Dental Research and Scientific Development*, 1(1), p. 15. Available at: <https://doi.org/10.4103/2348-3407.126135>.

Karagoz S (2008) Malzeme Bilgisi. Ders Notu. Adnan Menderes Universitesi, Aydın Meslek Yuksekokulu, 8.

Karkaş ZS (2020) Tarihi Yapıların Cephelerinde Kullanılan Kagir Yapı Malzemelerinde Konservasyon Çalışmalarının İrdelenmesi ve Sistematik Bir Yöntem Önerisi. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi.

Karkaş ZS, Özgünler SA (2022) Nanomimari ve Yapı Malzemelerinin Yüzeylerine Su İticilik Kazandırmak İçin Kullanılan Nanomalzemeler. Mimarlıkta Malzeme, Editör: Murat DAL, Livre de Lyon, pp.373-403, 2022.

Keshavamurthy RS, Subramanian DV, Prasad RR, Haridas A, Mohanakrishnan P, Chetal SC (2011) Experimental measurements ofneutronattenuation in the advanced shield material ferro -boron in KAMINI reactor. EnergyProcedia7, 273-278.

Kharita MH, Yousef S, AlNassar M (2011) Review on the addition of boron compound storadiation shielding concrete. Progress inNuclear Energy, 53, 207-211.

Kim SK, Dewapriya P (2014) Biologically Active Compounds Form Seafood Processing By-Products. in S.K. Brar, G.S. Dhillon, and C.R. Soccol (eds) Biotransformation of Waste Biomass into High Value Biochemicals. New York, NY: Springer New York, pp. 299–311. Available at: https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8005-1_12.

Kittiphattanabawon P, Sriket C, Kishimura H, Benjakul S (2019) Characteristics of acid and pepsin solubilized collagens from Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) scale. Emirates Journal of Food and Agriculture, p. 95. Available at: <https://doi.org/10.9755/ejfa.2019.v31.i2.1911>.

Kiuchi Y, Iji M, Nagashima H, Miwa T (2006) Increase in flame retardance of glassepoxy laminates without halogen or phosphorous compounds by simultaneous use of incombustible-gas generator and charring promoter. J Appl Polym Sci 2006;101:3367e75.

Kocabaş Ş (2002) Demirin İçindeki Güç. Eğitim Bilim Dergisi, Sayı, 42, Yıl,5.

Koçak FZ (2021) Smart pH and Thermosensitive Injectable Hydrogels: Chitosan – Hydroxyapatite – Heparin Based Functionalised Biomaterials for Bone Regeneration [Application/pdf]. 144574672 B. <https://doi.org/10.17635/LANCASTER/THESIS/1274>

Koçak FZ, Talari ACS, Yar M, Rehman IU (2020) In-Situ Forming pH and Thermosensitive Injectable Hydrogels to Stimulate Angiogenesis: Potential Candidates for Fast Bone Regeneration Applications. *International Journal of Molecular Sciences*, 21(5), p. 1633. Available at: <https://doi.org/10.3390/ijms21051633>.

Koçak FZ, Yar M, Rehman IU (2022) Hydroxyapatite-Integrated, Heparin- and Glycerol-Functionalized Chitosan-Based Injectable Hydrogels with Improved Mechanical and Proangiogenic Performance. *International Journal of Molecular Sciences*, 23(10), p. 5370. Available at: <https://doi.org/10.3390/ijms23105370>.

Kroschwitz J (1992) *Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley&Sons New York.

Kweh SWK, Khor KA, Cheang P (1999) The Effect Of Processing Parameters On The Characteristics Of Plasma Sprayed Hydroxyapatite (Ha) Coatings. in *Bioceramics. Proceedings of the 12th International Symposium on Ceramics in Medicine*, Nara City, Japan: WORLD SCIENTIFIC, pp. 475–478. Available at: https://doi.org/10.1142/9789814291064_0114.

Lazzari R, Vast N, Besson JM, Baroni S, Dal Corso A (1999) Atomic Structure and Vibrational Properties of Icosahedral B₄C Boron Carbide *Phys. Rev. Lett.* 83, 3230.

Lin Chun A, Moralez JG, Webster TJ, Fenniri H (2005) Helical rosette nanotubes: A biomimetic coating for orthopedics?. *Biomaterials*, 26(35), pp. 7304–7309. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.05.080>.

Liang D, Liu J, Li H, Zhou Y, Zhou J (2017) Improving effect of boron carbide on the combustion and thermal oxidation characteristics of amorphous boron. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 128(3), 1771-1782. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5989-2>.

Liu J, Li X, Xu L, Zhang P (2016) Investigation of aging behavior and mechanism of nitrile-butadiene rubber (NBR) in the accelerated thermal aging environment. *Polymer Testing*, 54, pp. 59–66. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.06.010>.

Martin JE (2006) *Physics for radiation protection a handbook second edition*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Madhavan G (2004) Book Review: *Introduction to Nanotechnology*. By Charles P. Poole Jr. and Frank J. Owens. Wiley-Interscience, New York. 2003. 400 pp. \$80.00 (hardcover). ISBN: 0-471-07935-9, *Annals of Biomedical Engineering*, 32(2), p. 313. Available at: <https://doi.org/10.1023/B:ABME.0000012972.99777.db>.

Majhool AA, Zainol I, Jaafar CNA, Mudhafar M, Alsailawi HA, Asaad A, Mezaal FW (2019) Preparation of Fish Scales Hydroxyapatite (FsHAp) for Potential Use as Fillers in Polymer. *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 13(3). Available at: <https://doi.org/10.17265/1934-7375/2019.03.002>.

Meffert RM, Thomas JR, Hamilton KM, Brownstein CN (1985) Hydroxylapatite as an alloplastic graft in the treatment of human periodontal osseous defects. *J Periodontol* 1985;56:63-73.

Meydan E (2019) Boron Compounds with Magnetic Properties and Their Application Areas in Industry. *Health Sciences Quarterly*, 3(1), pp. 11–20. Available at: <https://doi.org/10.26900/jsp.3.002>.

Mohamed ASY (2017) Smart Materials Innovative Technologies in architecture; Towards Innovative design paradigm. *Energy Procedia*, 115, pp. 139–154. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.05.014>.

Mulvaney P (2002) Nanotechnology—Basic Science and Applications by K. Kannangara, B. Raguse, M. Simmons, G. Smith and M. Wilson. *Australian Journal of Chemistry*, 55(11), p. 746. Available at: https://doi.org/10.1071/CH02011_BR.

Mukhopadhyay AK (2011) Next-Generation Nano-based Concrete Construction Products: A Review, *Nanotechnology in Civil Infrastructure*, K. Gopalakrishnan vd. (Ed.), Springer-Verlag, Berlin, 207–223.

Najeeb S, Khurshid Z, Zafar MS, Khan AS, Zohaib S, Martí JMN, Sauro S, Matinlinna JP, Rehman IU (2016) Modifications in Glass Ionomer Cements: Nano-Sized Fillers and Bioactive Nanoceramics. *International Journal of Molecular Sciences*, 17(7), p. 1134. Available at: <https://doi.org/10.3390/ijms17071134>.

Nihmath A, Ramesan MT (2017) Fabrication, Characterization and Dielectric Studies of NBR/Hydroxyapatite Nanocomposites. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 27(2), pp. 481–489. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10904-016-0490-8>.

Nihmath A, Ramesan MT (2018) Synthesis, characterization, processability, mechanical properties, flame retardant, and oil resistance of chlorinated acrylonitrile butadiene rubber. *Polymers for Advanced Technologies*, 29(8), pp. 2165–2173. Available at: <https://doi.org/10.1002/pat.4324>.

Nihmath A, Ramesan MT (2020) Hydroxyapatite as a Potential Nanofiller in Technologically Useful Chlorinated Acrylonitrile Butadiene Rubber. *Polymer Testing*, 91, p. 106837. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.polymeresting.2020.106837>.

Nishikawa H (2003) Surface changes and radical formation on hydroxyapatite by UV irradiation for inducing photocatalytic activation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 206(1–2), pp. 331–338. Available at: [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(03\)00414-X](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(03)00414-X).

Nzihou A, Sharrock P (2010) Role of Phosphate in the Remediation and Reuse of Heavy Metal Polluted Wastes and Sites. *Waste and Biomass Valorization*, 1(1), pp. 163–174. Available at: <https://doi.org/10.1007/s12649-009-9006-x>.

Okada M, Furuzono T (2012) Hydroxylapatite nanoparticles: fabrication methods and medical applications. *Science and Technology of Advanced Materials*, 13(6), p. 064103. Available at: <https://doi.org/10.1088/1468-6996/13/6/064103>.

Okpala C (2013). Nanocomposites – An overview. *International Journal of Engineering Research and Development* 8 (11), 17-23.

Oliveira M, Mansur HS (2007) Synthetic tooth enamel: SEM characterization of a fluoride hydroxyapatite coating for dentistry applications. *Materials Research*, 10(2), pp. 115–118. Available at: <https://doi.org/10.1590/S1516-14392007000200004>.

Pekdemir AD (2021) Bor'dan Bor Karbür'e. <https://www.researchgate.net/publication/350176872>

Perker ZS (2010) Nanoteknoloji ve yapı malzemesi alanına etkisi. *e-Journal of New World Sciences Academy*, 2010, Volume: 5, Number: 4, ArticleNumber: 1A0114.

Pietrasik J, Szustakiewicz K, Zaborski M, Haberko K (2008) Hydroxyapatite: An Environmentally Friendly Filler for Elastomers. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 483(1), pp. 172–178. Available at: <https://doi.org/10.1080/15421400801904880>.

Pissiotis E, Spngberg LSW (1990) Biological evaluation of collagen gels containing calcium hydroxide and hydroxyapatite. *Journal of Endodontics*, 16(10), pp. 468–473. Available at: [https://doi.org/10.1016/S0099-2399\(07\)80175-0](https://doi.org/10.1016/S0099-2399(07)80175-0).

Prasad, A, Bhasney SM, Sankar MR, KatiyarV, (2017) Fish Scale Derived Hydroxyapatite reinforced Poly (Lactic acid) Polymeric Bio-films: Possibilities for Sealing/locking the Internal Fixation Devices. *Materials Today: Proceedings*, 4(2), pp. 1340–1349. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.01.155>.

Rallini M, Natali M, Kenny JM, Torre L (2013) Effect of boroncarbide nanoparticles on the fire reactionand fire resistance of carbon fiber/epoxycomposites.University of Perugia, Civil and Environmental Engineering Department, StradadiPentima, 4, 05100.

Ridgway RR (1933) US 1897214

Sadat-Shojai M, Khorasani MT, Dinpanah-Khoshdargi E, Jamshidi A (2013) Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures. *Acta Biomaterialia*, 9(8), pp. 7591–7621. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.04.012>.

Saleem H, Zaidi S, Alnuaimi NA (2021) RecentAdvancements in the Nanomaterial Application in Concrete and ItsEcologicalImpact. *Materials (Basel)*, 14 (21), 6387.

Sassoni E, Naidu S, W Scherer G (2011) Theuse of hydroxyapatite as a new inorganic consolidant for damaged carbonate Stones. *Journal of CulturalHeritage*, 12: 346–355.

Sassoni E, Franzoni E, W Scherer, G, Naidu S (2012) Consolidation of a porouslimestone b ymeans of a newtreatmentbased on hydroxyapatite. 12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone ProceedingBook, 38-47.

Sassoni E, D' Amen E, Roveri N, Scherer G, Franzoni E (2018) Durable Self-Cleaning Coatings for Architectural Surfaces by Incorporation of TiO₂ Nano-Particles into Hydroxyapatite Films. *Materials*, 11(2), p. 177. Available at: <https://doi.org/10.3390/ma11020177>.

Sarıyer D, Küçer R, Küçer N (2015) Neutron Shielding Properties of Concretes Containing Boron Carbide and Ferro – Boron. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 195, pp. 1752–1756. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.sbspro.2015.06.320>.

Saurav (2012) Application Of Nanotechnology In Building Materials. *International Journal of Engineering Research and Applications(IJERA)*, Vol. 2, Issue5, 1077-1082.

Sharp SR , Clemeña GG (2004) State-of-the-art survey of advanced materials and their potential application in highway infrastructure. Virginia Transportation Research Council.

Shchegolkov AV, Nachtane M, Stanishevskiy YM, Dodina EP, Rejepov DT, Vetcher AA, (2022) The Effect of Multi-Walled Carbon Nanotubes on the Heat-Release Properties of Elastic Nanocomposites. *Journal of Composites Science*, 6(11), p. 333. Available at: <https://doi.org/10.3390/jcs6110333>.

Siegel RW, Hu E, Cox DM, Goronkin H, Jelinski L, Koch CC, Mendel J, Roco MC, Shaw DT (1999) *Nanostructure Science and Technology: R&D Status and Trends in Nanoparticles, Nanostructured Materials, and Nanodevices*. Dordrecht: Springer Netherlands. Available at: <https://doi.org/10.1007/978-94-015-9185-0>.

Singh, P, Kaur G, Singh K, Kaur M, Kumar M, Meena R, Bala R, Kumar A (2018) Nanostructured boron carbide (B₄C): A bio-compatible and recyclable photo-catalyst for efficient wastewater treatment. *Materialia*, 1, pp. 258–264. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2018.08.001>.

Smilauer V, Hlavacek P, Padevet P (2012) Micromechanical analysis of cement paste with carbon nanotubes. *Acta Polytechnica*, 52 (6), 22-28.

Şahin S, Meric C, Saritas S (2010) Production of ferroboron powders by solid boronizing method. *Advanced Powder Technology*, 21, 483-487.

Thomas RH, Casey WR, Cossairt JD, O'Brien K, Rohrig N, Stapleton GB ve ark. (2003) NCRP Report No.144, Radiationprotection For particle accelerator facilities.

Tübitak (Erişim: 21/12/2020) Tübitak bor raporu EK2H.
https://www.tubitak.gov.tr/tubitak_content_files/vizyon2023/mm/Ek2h.pdf

Türkiye Sınai ve Kalkınma Bankası A.Ş. (Şubat 1980) Bor ve Bor Bileşikleri, Kimya Sektörü Araştırması

Tschoppe P, Zandim DL, Martus P, Kielbassa AM (2011) Enamel and dentine remineralization by nano-hydroxyapatite toothpastes. *Journal of Dentistry*, 39(6), pp. 430–437. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2011.03.008>.

Ulrich S, Ehrhardt H, Schwan J, Samlenski R, Brenn R (1998) Subplantation effect in magnetron sputtered superhard boron carbide thin films. *Diamond and Related Materials*, 7(6), pp. 835–838. Available at: [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(97\)00306-3](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(97)00306-3).

Verma A, Yadav M (2021) Application of nanomaterials in architecture – An overview. *Materialstoday: Proceedings*, 43 (5),2921<http://virtualskies.arc.nasa>, Access Date,(20.09.2016)

Wang MJ (1998) Effect of Polymer-Filler and Filler-Filler Interactions on Dynamic Properties of Filled Vulcanizates. *Rubber Chemistry and Technology*, 71(3), pp. 520–589. Available at: <https://doi.org/10.5254/1.3538492>.

Wang MJ, Wolff S, Donnet JB (1991) Filler—Elastomer Interactions. Part III. Carbon-Black-Surface Energies and Interactions with Elastomer Analogs. *Rubber Chemistry and Technology*, 64(5), pp. 714–736. Available at: <https://doi.org/10.5254/1.3538585>.

Yasin T, Ahmed S, Yoshii F, Makuuchi K (2003) Effect of acrylonitrile content on physical properties of electron beam irradiated acrylonitrile–butadiene rubber. *Reactive and Functional Polymers*, 57(2–3), pp. 113–118. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2003.08.004>.

Ye K, Zhang B, Wang Z (2023) Synthesis and densification of boron carbide nanowires. *Ceramics International*, 49(16), 27668-27673. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.05.291>

Yeşilay S (2019) Mermer Üzerine Yapılan Yoğun Hidroksiapatit Film Kaplamalar Üzerine Bir Araştırma. *Cilt: 2 Sayı: 1, 1 - 11, 30.04.2019*

Yang WF, Liu Y, Cheng Z Y (2012) Conservation of weathered historic sandstone with biomimetic apatite. *Chinese Science Bulletin*, 57: 2171-2176.

Yukna RA, Harrison BG, Caudill RF, Evans GH, Mayer ET, Miller S (1985) Evaluation of durapatite ceramic as an alloplastic implant in periodontal osseous defects. II. Twelve month reentry results. *J Periodontol* 1985;56:540-7.