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

# NANO VE MİKRON BOYUTTA HİDROKSİAPATİT ÜRETİMİNE PROSES PARAMETRELERİNİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

**UMUT UYSAL**

**DOKTORA TEZİ**
**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİMDALI**
**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN**
**PROF. DR. MUALLA ÖNER**

**İSTANBUL, 2012**

**T.C.**

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# NANO VE MİKRON BOYUTTA HİDROKSİAPATİT ÜRETİMİNE PROSES PARAMETRELERİNİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Kimya Yük. Müh. Umut UYSAL tarafından hazırlanan tez çalışması 17.02.2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Tez Danışmanı**

Prof. Dr. Mualla ÖNER

Yıldız Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri**

Prof. Dr. Mualla ÖNER

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Belma KIN ÖZBEK

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Kutlu ÜLGEN

Boğaziçi Üniversitesi

Prof. Dr. Esen BOLAT

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Neşet KADIRGAN

Marmara Üniversitesi

Bu çalışma, Devlet Planlama Teşkilatı'nın 25-DPT-07-04-01 numaralı projesi ve Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 27-07-01-02 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

# ÖNSÖZ

Gelişmiş ve gelişmekte olan teknolojiler inorganik kristallerin yapısı, büyüklüğü ve morfolojisini kontrol edebilecek kristalizasyon prosesine gerek duymaktadır. Bu isteğin uzun yıllardan bu yana olmasının nedeni, pek çok malzeme üretiminin belirli bir boyut ve şekilde parçacıklar gerektirmesidir.

Bu çalışmada, hidroksiapatit kristallerinin oluşumunda lateks ve KMI polimerlerinin etkileri incelenmiştir. Ayrıca KMI polimerinin kristallerin büyüme hızındaki etkileri incelenmiştir.

Çalışmalarım süresince her konuda öneri ve yardımlarını esirgemeyen, beni destekleyen ve yönlendiren Sayın Prof. Dr. Mualla ÖNER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez denetleme jürimde bulunan hocalarım Sayın Prof. Dr. Belma KIN ÖZBEK ve Sayın Prof. Dr. Kutlu Ülgen'e ve bugünlere gelmemde emeği bulunan tüm hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

XRD analizlerinin yapılmasında yardımcı olan Prof. Dr. Adnan Tekin Malzeme UYG-AR Merkezi yöneticisi Sayın Prof. Dr. Onuralp YÜCEL'e teşekkürlerimi sunarım.

Deneylerimin yapılması sırasında önerileri ve görüşleri ile büyük yardımları dokunan Sayın Doç. Dr. Sibel SARGUT'a teşekkürü bir borç bilirim. Tez yazımı süresince gece gündüz desteğini hiç eksik etmeyen Derya TUĞCU'ya özellikle teşekkür ederim. Her türlü yardım ve desteğiyle yanımda olan çalışma arkadaşım Arş. Gör. Dr. M. Bora AKIN, Yrd. Doç Dr. Özlem DOĞAN, Yrd. Doç. Dr. Emel AKYOL, ve Arş. Gör. Semra KIRBOĞA OKUMUŞ'a, tezin düzenlenmesinde yardımcı olan arkadaşım Özlem YİĞİTOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, analizlerin yapılmasındaki katkılarından dolayı İTÜ'den Işık YAVUZ ve Murat ALKAN, TÜBİTAK'tan Orhan İPEK ve Cem BERK'e çok teşekkür ederim.

Tüm yaşantım boyunca olduğu gibi bu çalışmam sırasında da maddi ve manevi desteğini esirgemeyen sevgili annem Deniz UYSAL, babam Namık UYSAL, ve kardeşim Dilek UYSAL'a hürmet ve teşekkürlerimi sunmaktan büyük mutluluk duyarım.

Şubat, 2012

Umut UYSAL

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ ..... viii

KISALTMA LİSTESİ ..... x

ŞEKİL LİSTESİ ..... xi

ÇİZELGE LİSTESİ ..... xvi

ÖZET ..... xix

ABSTRACT ..... xxi

BÖLÜM 1

GİRİŞ ..... 1

1.1 Literatür Özeti ..... 1

1.2 Tezin Amacı ..... 3

1.3 Bulgular ..... 3

BÖLÜM 2

KRİSTALİZASYON ..... 4

2.1 Çekirdek oluşumu ..... 4

2.1.1 Birincil Çekirdeklenme ..... 5

2.1.2 İkincil Çekirdeklenme ..... 9

2.2 Çözünürlük ..... 9

2.2.1 Aşırı Doygunluk İfadeleri ..... 11

2.3 Kristal Büyümesi ..... 12

2.3.1 Kristal Büyüme Teorileri ..... 12

BÖLÜM 3

HİDROKSİAPATİT ..... 20

3.1 Hidroksiapatit (HAP) ve Önemi ..... 20
3.2 HAP Sentez Yöntemleri ..... 24
3.3 Kalsiyum Fosfat Çözeltilerindeki Dengeler ..... 25
3.4 Çözeltide Hidroksiapatit Kristalinin Oluşum Kinetiği ..... 28

BÖLÜM 4

SÜREKLİ REAKTÖR (MSMPR KRİSTALİZÖR) ..... 32
4.1 Kristal Boyut Dağılımları (CSD) ..... 33
4.2 Sayı Yoğunluğu Dengesi ..... 33
4.2.1 Literatürde MSMPR Tipi Kristalizörde Yapılan Çalışmalar ..... 35

BÖLÜM 5

DENEYSEL KISIM ..... 38
5.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasallar ..... 38
5.2 Deneylerde Kullanılan Cihazlar ..... 39
5.3 Kristalizasyon Deneyleri ..... 39
5.3.1 Kesikli Reaktörde Gerçekleştirilen Deneyler ..... 39
5.3.2 MSMPR Tipi Reaktörde Gerçekleştirilen Deneyler ..... 40
5.4 Elde Edilen HAP Kristallerinin Karakterizasyonu ..... 42
5.4.1 Kalitatif faz (mineralojik) analizi (XRD) ..... 42
5.4.2 Yüzey alanı ölçümü (BET) ..... 42
5.4.3 Elektron tarama mikroskobu (SEM) ..... 43
5.4.4 FT-IR Spektrumları ..... 43
5.4.5 Partikül Boyut Dağılımı ..... 43

BÖLÜM 6

DENEYSEL BULGULAR ..... 45
6.1 Kesikli Reaktör Deneyleri ..... 45
6.1.1 Katkısız Hidroksiapatit Deneyleri ..... 45
6.1.2 Lateks Katkısıyla Gerçekleştirilen Deneyler ..... 52
6.1.3 KMI Katkısıyla Gerçekleştirilen Deneyler ..... 69
6.1.4 Kesikli Reaktörde Gerçekleştirilen Deneylerde KOH Harcanması ..... 78
6.2 MSMPR Tipi Reaktörle Gerçekleştirilen Deneyler ..... 80
6.2.1 Katkısız Olarak Gerçekleştirilen MSMPR Deneyleri ..... 81
6.2.2 100 ppm KMI Polimer Varlığında Gerçekleştirilen Deneyler ..... 97
6.2.3 500 ppm KMI Polimer Varlığında Gerçekleştirilen Deneyler ..... 114
6.2.4 MSMRP Tipi Kristalizatörde KMI Katkısının Etkileri ..... 133
6.2.5 MSMPR Tipi Reaktörde KMI Katkısının BET Yüzey Alanına Etkileri ..... 136
6.2.6 Kullanılan Aşırı Doygunluk Değerleri ..... 138

BÖLÜM 7

SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....139
KAYNAKLAR .....143

ÖZGEÇMİŞ .....150

## SİMGE LİSTESİ

| | |
|---|---|
| $\Delta G$ | Toplam serbest enerji fark fonksiyonu |
| $\Delta G_v$ | Embriyonun oluşumu nedeniyle meydana gelen serbest enerji fark fonksiyonu |
| $\Delta G_s$ | Yeni yüzey yaratmaya duyulan ihtiyaçtan meydana gelen serbest enerji fark fonksiyonu |
| r | Çekirdek çapı |
| $\gamma$ | Yüzey gerilimi |
| $r_c$ | Kritik çap |
| $\Delta G_{krit}$ | Kritik çekirdek oluşumu için gerekli serbest enerji fark fonksiyonu |
| J | Birim zamanda birim hacim için çekirdeklenme hızı |
| k | Boltzmann sabiti |
| T | Sıcaklık |
| R | Gaz sabiti |
| N | Avagadro sayısı |
| c | Konsantrasyon |
| $c^*$ | Verilen sıcaklıktaki denge konsantrasyonu |
| v | Moleküler hacim |
| S | Aşırı doygunluk |
| $\Delta G_{hom}$ | Homojen çekirdeklenme serbest enerji fark fonksiyonu |
| $\Delta G_{het}$ | Heterojen çekirdeklenme serbest enerji fark fonksiyonu |
| $\theta$ | Katı faz ile temas açısı |
| $\sigma$ | Relatif aşırı doygunluk |
| h | Yükseklik |
| $\Delta\mu$ | Kimyasal potansiyel farkı |
| $\mu_1$ | Çözeltinin kimyasal potansiyeli |
| $\mu_2$ | Kristal fazın kimyasal potansiyeli |
| $\mu_0$ | Standart potansiyel |
| a | Aktivite |
| T | Sıcaklık |
| N | Avagadro sayısı |
| c | r boyutundaki çekirdek öncesi tanelerin konsantrasyonu |
| $\delta$ | Çatışmanın buluşma noktasından uzaklığı |
| R | Büyüme hızı |
| m | Katı kütlesi |
| A | Kristalin yüzey alanı |

| | |
|---|---|
| $k_m$ | Kütle transfer katsayısı |
| $k_d$ | Difüzyon kütle transfer katsayısı |
| $k_r$ | Yüzey reaksiyon hız sabiti |
| $C_i$ | Kristal-çözelti ara yüzey konsantrasyonu |
| $K_G$ | Toplam kristal büyüme katsayısı |
| g | Toplam kristal büyüme prosesinin mertebesi |
| $K_{sp}$ | Termodinamik çözünürlük çarpımı |
| $f_z$ | z değerli iyonun aktivite katsayısı |
| $a_i$ | i bileşeninin aktivitesi |
| IP | İyonik çarpım |
| I | İyonik kuvvet |
| $z_i$ | i bileşeninin yükü |
| ν | Toplam iyon sayısı |
| Ω | Çözelti aşırı doygunluğu |
| $B_a$ | Doğum aglomerasyonu |
| $D_a$ | Ölüm aglomerasyonu |
| $D_d$ | Ölüm bozunma |
| ΔN | ΔL boyut aralığındaki kristal sayısı |
| τ | Kristalizörde bekleme süresi |
| n | Tane yoğunluğu |
| i | Çekirdek hız mertebesi |
| ΔL | İki elek arasındaki açıklık farkı |
| Δw | Elek fraksiyonu |
| $M_T$ | Süspansiyon yoğunluğu |
| α | Hacim şekil faktörü |
| ρ | Kristal yoğunluğu |

## KISALTMA LİSTESİ

| | |
|---|---|
| HAP | Hidroksiapatit |
| KMI | Karboksimetil İnülin |
| SBF | Sentetik Vücut Akışkanları |
| CSTR | Sürekli Karıştırmalı Tank Reaktörü |
| MSMPR | Sürekli çözelti karıştırmalı ürün uzaklaştırılan reaktör (Mixed Suspension Mixed Product Removal) |
| CSD | Kristal Boyut Dağılımı |
| SEM | Taramalı Elektron Mikroskobu |
| XRD | X Işınları Difraktometresi |
| FT-IR | Titreşim Spektroskopisi (Fourier Transform-Infrared Spektromeresi) |
| UH | Ultrasonik Homojenizatör |
| BET | Spesifik Yüzey Alanı Ölçümü |
| LS | Lateks |

# ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa


Şekil 2. 1 Çekirdeklenme şeması.....5
Şekil 2. 2 Çekirdek yarıçapına göre Gibbs serbest enerjisinin değişimi [30].....7
Şekil 2. 3 Aşırı doygunluğun çekirdeklenme hızına etkisi [30] .....8
Şekil 2. 4 Ters çözünürlüklü az çözünebilir tuzların çözünürlük-aşırı çözünürlük diyagramı [34] .....11
Şekil 2. 5 Yüzey çekirdeklenme yolu ile kristal büyümesi a) istenen pozisyona hareket, b) kaplanmış yüzey, c) yüzey çekirdeklenmesi [30] .....14
Şekil 2. 6 Kossel'in büyüyen kristal yüzey modeli, düz yüzeyler (A), basamaklar (B), köşeler (kinks) (C), yüzeyde adsorplanan büyüme birimleri (D), uç boşlukları (E) ve yüzey boşlukları (F) .....15
Şekil 2. 7 Vida bozukluğuyla başlayan spiral büyüme süreci [30] .....16
Şekil 2. 8 Burton, Cabrera ve Frank aşırı doygunluk-büyüme ilişkisi [30].....16
Şekil 2. 9 Kristalizasyonda konsantrasyon itici kuvvetinin etkisi [30].....18
Şekil 3. 1 Hidroksiapatitin şematik olarak gösterimi [42] .....21
Şekil 3. 2 37°C'deki kalsiyum fosfat fazların çözünürlük izotermleri [34].....29
Şekil 4. 1 MSMPR tipi kristalizörün çalışma prensibi .....32
Şekil 4. 2 Sayı dengesi teorisinin MSMPR tipi reaktörde uygulanması.....35
Şekil 5. 1 HAP kristallerinin elde edilmesi için kullanılan kesikli deney düzeneği.....40
Şekil 5. 2 HAP kristallerinin elde edilmesi için kullanılan sürekli (MSMPR) deney düzeneği .....41
Şekil 6. 1 Katkısız olarak üretilen HAP kristallerinin SEM fotoğrafı .....45
Şekil 6. 2 Katkısız HAP için yapılan boyut analiz histogramları a) boy (SEM), b) en (SEM), c) Nano-S partikül boyut dağılımı .....46
Şekil 6. 3 700°C'de sinterlenmiş katkısız HAP kristalleri SEM fotoğrafı .....47
Şekil 6. 4 700 °C'de sinterlenmiş katkısız HAP için yapılan boyut analiz histogramları a) boy (SEM), b) en (SEM), c) Nano-S partikül boyut dağılımı.....47
Şekil 6. 5 HAP kristallerinin toz X-ışını difraktometre diyagramı.....49
Şekil 6. 6 Katkısız olarak üretilmiş HAP kristallerinin FT-IR spektrumları .....50
Şekil 6. 7 Katkısız olarak üretilen HAP için yapılan termal analiz a) TG-DTG, b) TG-DTA .....51
Şekil 6. 8 Lateks katkısıyla üretilmiş HAP kristalleri a)500 ppm lateks katkısı, b)5000 ppm lateks katkısı, c)15000 ppm lateks katkısı .....53

Şekil 6. 9 Lateks katkılı HAP için yapılan SEM ve Nano-S boyut analiz histogramları: a)500 ppm lateks katkısı, b)5000 ppm lateks katkısı, c)15000 ppm lateks katkısı.....54
Şekil 6. 10 Lateks katkısıyla üretilen HAP kristallerinin ortalama boyutları.....56
Şekil 6. 11 Lateks katkısıyla üretilmiş HAP kristalleri a) 500 ppm lateks katkısı, b) 5000 ppm lateks katkısı, c)15000 ppm lateks katkısı .....57
Şekil 6. 12 700 °C'de sinterlenmiş lateks katkılı HAP için yapılan SEM ve Nano-S boyut analiz histogramları: a)500 ppm lateks katkısı, b)5000 ppm lateks katkısı, c)15000 ppm lateks katkısı .....58
Şekil 6. 13 Nano-S ile ölçülen 800 ve 1000 °C'lerde sinterlenmiş lateks katkılı HAP kristallerinin ortalama boyutları (nm) .....61
Şekil 6. 14 Katkısız olarak ve lateks katkısıyla üretilen HAP kristallerinin sinterli ve sintersiz durumlarının boy/en oranları .....62
Şekil 6. 15 Lateks polimerinin FT-IR spektrumları .....63
Şekil 6. 16 Lateks polimer varlığında elde edilen HAP kristallerinin FT-IR spektrumları .....63
Şekil 6. 17 Lateks polimer varlığında elde edilen HAP kristallerinin 700 °C'de sinterlenme sonrası FT-IR spektrumları .....64
Şekil 6. 18 Lateks polimer varlığında elde edilen HAP kristallerinin toz X-ışını difraktometre diyagramı .....65
Şekil 6. 19 Lateks polimer varlığında elde edilen HAP kristallerinin 700 °C'de sinterlendikten sonraki toz X-ışını difraktometre diyagramı.....66
Şekil 6. 20 Lateks katkısıyla üretilip 700 °C sinterlenmiş HAP kristalleri mikro gözenek hacmi ($mm^3/g$) .....67
Şekil 6. 21 Lateks katkısıyla üretilen HAP için yapılan TG-DTA analizleri: a) 500 ppm, b) 5000 ppm.....68
Şekil 6. 22 KMI katkısıyla üretilmiş HAP kristallerinin SEM fotoğrafları a)500 ppm katkı, b)2000 ppm katkı, c)5000 ppm katkı, d)7500 ppm katkı .....70
Şekil 6. 23 KMI katkılı HAP için yapılan SEM boyut analiz histogramları: a) 500 ppm KMI katkısı, b) 5000 ppm KMI katkısı .....71
Şekil 6. 24 700 °C'de sinterlenmiş KMI katkılı HAP için yapılan SEM fotoğrafları: a)500 ppm, b)2000 ppm, c)5000 ppm, d)7500 ppm .....72
Şekil 6. 25 KMI katkılı HAP için yapılan SEM boyut analiz histogramları: a) 500 ppm KMI katkısı, b) 5000 ppm KMI katkısı .....72
Şekil 6. 26 Katkısız ve KMI polimeri varlığında üretilen HAP kristallerinin sinterli ve sintersiz durumlarının boy ve boy/en oranları grafikleri .....73
Şekil 6. 27 KMI polimerinin FT-IR spektrumları .....74
Şekil 6. 28 KMI polimer varlığında elde edilen HAP kristallerinin FT-IR spektrumları...74
Şekil 6. 29 KMI polimer varlığında elde edilen HAP kristallerinin 700 °C sinterleme sonrası FT-IR spektrumları .....75
Şekil 6. 30 KMI polimer varlığında elde edilen HAP kristallerinin toz X-ışını difraktometre diyagramı .....76
Şekil 6. 31 KMI polimer varlığında elde edilen 700 °C sinterlenen HAP kristallerinin toz X-ışını difraktometre diyagramı .....77
Şekil 6. 32 KMI katkısının BET yüzey alanı üzerine etkisi .....78

Şekil 6. 33 KMI ve lateks polimer katkısı varlığında HAP kristal üretiminde KOH harcanması (ml) ....79
Şekil 6. 34 MSMPR tipi reaktörde katkısız olarak üretilen HAP kristallerinin SEM fotoğrafları a) KD11, b) KD13, c) KD41, d) KD43 ....81
Şekil 6. 35 MSMPR tipi reaktörde katkısız olarak üretilen HAP kristallerinin FT-IR spektrumları ....82
Şekil 6. 36 KD41'in X-ışını difraktometre diyagramı ....82
Şekil 6. 37 Kalma zamanının süspansiyon yoğunluğuna etkisi ....84
Şekil 6. 38 Katkısız ortamda üretilen HAP kristallerinin ortalama partikül boyutuna kalma zamanın ve reaktan konsantrasyonun etkisi ....84
Şekil 6. 39 MSMPR tipi reaktörde üretilmiş katkısız HAP kristallerinin kristal boyut dağılımları ....85
Şekil 6. 40 Katkısız ortamda üretilen HAP kristallerinin büyüme hızına kalma zamanının etkisi ....87
Şekil 6. 41 Katkısız ortamda üretilen HAP kristallerinin büyüme hızına ortalama partikül boyutunun etkisi ....87
Şekil 6. 42 KD11 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği ....88
Şekil 6. 43 KD12 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği ....89
Şekil 6. 44 KD13 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği ....90
Şekil 6. 45 KD21 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği ....91
Şekil 6. 46 KD22 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği ....92
Şekil 6. 47 KD23 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği ....93
Şekil 6. 48 KD41 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği ....94
Şekil 6. 49 KD42 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği ....95
Şekil 6. 50 KD43 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği ....96
Şekil 6. 51 MSMPR tipi reaktörde 100 ppm KMI varlığında üretilen HAP kristallerinin SEM fotoğrafları a) 1D11, b) 1D13, c) 1D22, d) 1D43 ....97
Şekil 6. 52 100 ppm KMI varlığında üretilen HAP kristallerinin FT-IR spektrumları ....98
Şekil 6. 53 100 ppm KMI varlığında üretilen HAP kristallerinin 700 °C' de sinterlenmiş hallerinin FT-IR spektrumları ....98
Şekil 6. 54 100 ppm KMI varlığında üretilen HAP kristallerinin X-ışını difraktometre diyagramı ....99
Şekil 6. 55 700 °C'de sinterlenmiş 1D22 numunesinin X-ışını difraktometre diyagramı ....99
Şekil 6. 56 Kalma zamanının süspansiyon yoğunluğuna etkisi ....101
Şekil 6. 57 100 ppm KMI varlığında üretilen HAP kristallerinin ortalama partikül boyutuna kalma zamanın ve reaktan konsantrasyonun etkisi ....101
Şekil 6. 58 MSMPR tipi reaktörde 100 ppm KMI varlığında üretilmiş HAP kristallerinin kristal boyut dağılımları ....102
Şekil 6. 59 100 ppm KMI varlığında üretilen HAP kristallerinin büyüme hızına kalma zamanının etkisi ....104
Şekil 6. 60 100 ppm KMI varlığında üretilen HAP kristallerinin büyüme hızına ortalama partikül boyutunun etkisi ....104
Şekil 6. 61 1D11 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği ....105
Şekil 6. 62 1D12 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği ....106
Şekil 6. 63 1D13 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği ....107

Şekil 6. 64 1D21 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği .....108
Şekil 6. 65 1D22 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği .....109
Şekil 6. 66 1D23 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği .....110
Şekil 6. 67 1D41 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği .....111
Şekil 6. 68 1D42 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği .....112
Şekil 6. 69 1D43 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği .....113
Şekil 6. 70 MSMPR tipi reaktörde 500 ppm KMI varlığında üretilen HAP kristallerinin SEM fotoğrafları a) 5D11, b) 5D22, c) 5D41, d) 5D43 .....114
Şekil 6. 71 500 ppm KMI varlığında üretilen HAP kristallerinin FT-IR spektrumları ....116
Şekil 6. 72 500 ppm KMI varlığında üretilen HAP kristallerinin 700 °C' de sinterlenmiş hallerinin FT-IR spektrumları .....116
Şekil 6. 73 500 ppm KMI varlığında üretilen HAP kristallerinin X-ışını difraktometre diyagramı .....117
Şekil 6. 74 700 °C'de sinterlenmiş 500 ppm KMI varlığında üretilen HAP kristallerinin X-ışını difraktometre diyagramı .....117
Şekil 6. 75 KMI varlığında üretilmiş numunelerin TG-DTA analizleri a) 1D11, b)5D11, c)5D41, D)5D43 .....118
Şekil 6. 76 Kalma zamanının süspansiyon yoğunluğuna etkisi.....120
Şekil 6. 77 500 ppm KMI varlığında üretilen HAP kristallerinin ortalama partikül boyutuna kalma zamanın ve reaktan konsantrasyonun etkisi.....120
Şekil 6. 78 MSMPR tipi reaktörde 500 ppm KMI varlığında üretilmiş HAP kristallerinin kristal boyut dağılımları.....121
Şekil 6. 79 500 ppm KMI varlığında üretilen HAP kristallerinin büyüme hızına kalma zamanının etkisi .....123
Şekil 6. 80 500 ppm KMI varlığında üretilen HAP kristallerinin büyüme hızına ortalama partikül boyutunun etkisi .....123
Şekil 6. 81 5D11 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği .....124
Şekil 6. 82 5D12 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği .....125
Şekil 6. 83 5D13 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği .....126
Şekil 6. 84 5D21 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği .....127
Şekil 6. 85 5D22 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği .....128
Şekil 6. 86 5D23 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği .....129
Şekil 6. 87 5D41 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği .....130
Şekil 6. 88 5D42 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği .....131
Şekil 6. 89 5D43 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği .....132
Şekil 6. 90 MSMPR deneylerinde KMI katkısının etkisinin ve ortalama kalma zamanın partikül boyuna etkileri .....133
Şekil 6. 91 60 dk kalma zamanında yapılan deneylerde KMI katkısının ortalama partikül boyutuna etkisi.....134
Şekil 6. 92 30 dk kalma zamanında yapılan deneylerde KMI katkısının ortalama partikül boyutuna etkisi.....134
Şekil 6. 93 20 dk kalma zamanında yapılan deneylerde KMI katkısının ortalama partikül boyutuna etkisi.....134
Şekil 6. 94 60 dk kalma zamanında yapılan deneylerde KMI katkısının büyüme hızına etkisi .....135

Şekil 6. 95 30 dk kalma zamanında yapılan deneylerde KMI katkısının büyüme hızına etkisi .....135
Şekil 6. 96 20 dk kalma zamanında yapılan deneylerde KMI katkısının büyüme hızına etkisi .....135
Şekil 6. 97 MSMPR deneylerinde KMI katkısının KOH harcanmasına etkisi .....136
Şekil 6. 98 KMI katkısının BET yüzey alanına etkileri .....137

# ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa


Çizelge 3. 1 HAP'ın fizikokimyasal, mekanik ve biyolojik özelikleri [41] 23
Çizelge 5. 1 Deneysel çalışmalarda kullanılan katkılar ..... 39
Çizelge 6. 1 Katkısız HAP kristalleri boyut dağılımı değerleri (Zetasizer) (Z-Ave=234 nm) ..... 46
Çizelge 6. 2 HAP kristalleri boyut dağılımı değerleri (Zetasizer) (Z-Ave= 323 nm) ..... 48
Çizelge 6. 3 HAP aşı kristallerinin X-ışını difraktometre değerleri ..... 48
Çizelge 6. 4 Lateks polimeri kullanım miktarları ..... 52
Çizelge 6. 5 500 ppm lateks katkılı HAP kristalleri boyut dağılım değerleri (Nano-S) (Z-Ave= 247,1 nm) ..... 55
Çizelge 6. 6 5000 ppm lateks katkılı HAP kristalleri boyut dağılımı değerleri (Nano-S) (Z-Ave= 313,7 nm) ..... 55
Çizelge 6. 7 15000 ppm lateks katkılı HAP kristalleri boyut dağılımı değerleri (Zetasizer) (Z-Ave= 338nm) ..... 56
Çizelge 6. 8 Lateks katkısıyla üretilen HAP kristallerinin ortalama boyutları ..... 56
Çizelge 6. 9 500 ppm lateks katkılı HAP kristalleri boyut dağılım değerleri (Nano-S) (Z-Ave= 335,8 nm) ..... 59
Çizelge 6. 10 5000 ppm lateks katkılı HAP kristalleri boyut dağılım değerleri (Nano-S) (Z-Ave= 403,1 nm) ..... 59
Çizelge 6. 11 15000 ppm lateks katkılı HAP kristalleri boyut dağılımı değerleri (Nano-S) (Z-Ave= 506,2 nm) ..... 60
Çizelge 6. 12 Lateks katkısı ve sinterleme sıcaklığının HAP kristallerinin ortalama boyutlarına etkisi (nm) ..... 60
Çizelge 6. 13 Katkısız olarak ve lateks katkısıyla üretilen HAP kristallerinin sinterli ve sintersiz durumlarının boy/en oranları ..... 62
Çizelge 6. 14 Lateks katkısıyla üretilmiş HAP kristallerinin % I (şiddet) ve Sherrer denkliği değerleri ..... 65
Çizelge 6. 15 Lateks katkısıyla üretilmiş HAP kristallerinin sinterli ve sintersiz BET ve mikro gözenek hacmi analizleri ..... 67
Çizelge 6. 16 Katkısız ve lateks katkılı numunelerin belirli sıcaklık aralıklarında yüzde ağırlık kayıpları ..... 68
Çizelge 6. 17 KMI polimeri kullanım miktarları ..... 69
Çizelge 6. 18 Katkısız ve KMI polimeri varlığında üretilen HAP kristallerinin sinterli ve sintersiz durumlarının boy/en oranları ..... 73

Çizelge 6. 19 KMI katkısıyla üretilmiş HAP kristallerinin sinterli ve sintersiz BET ve mikro gözenek hacmi analizleri ..... 78
Çizelge 6. 20 Lateks ve KMI polimeri varlığında gerçekleştirilen deneylerde KOH harcanması ..... 79
Çizelge 6. 21 MSMPR deneylerindeki değişen akış ve konsantrasyonlara göre deney numaraları ..... 80
Çizelge 6. 22 Katkısız olarak gerçekleştirilen MSMPR deneylerinde bulunan $M_T$ sonuçları ..... 83
Çizelge 6. 23 MSMPR tipi reaktörde katkısız ortamda üretilen HAP kristallerinin deney sonuçları ..... 86
Çizelge 6. 24 KD11 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri ..... 88
Çizelge 6. 25 KD12 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri ..... 89
Çizelge 6. 26 KD13 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri ..... 90
Çizelge 6. 27 KD21 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri ..... 91
Çizelge 6. 28 KD22 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri ..... 92
Çizelge 6. 29 KD23 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri ..... 93
Çizelge 6. 30 KD41 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri ..... 94
Çizelge 6. 31 KD42 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri ..... 95
Çizelge 6. 32 KD43 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri ..... 96
Çizelge 6. 33 100 ppm KMI varlığında gerçekleştirilen MSMPR deneylerinde bulunan $M_T$ sonuçları ..... 100
Çizelge 6. 34 MSMPR tipi reaktörde 100 ppm KMI varlığında üretilen HAP kristallerinin deney sonuçları ..... 103
Çizelge 6. 35 1D11 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri ..... 105
Çizelge 6. 36 1D12 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri ..... 106
Çizelge 6. 37 1D13 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri ..... 107
Çizelge 6. 38 1D21 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri ..... 108
Çizelge 6. 39 1D22 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri ..... 109
Çizelge 6. 40 1D23 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri ..... 110
Çizelge 6. 41 1D41 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri ..... 111
Çizelge 6. 42 1D42 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri ..... 112
Çizelge 6. 43 1D43 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri ..... 113
Çizelge 6. 44 5D22 ve 5D43 numunelerinin SEM-EDS spektrumları ..... 115
Çizelge 6. 45 KMI varlığında üretilmiş numunelerin belirli sıcaklık aralıklarında yüzde ağırlık kayıpları ..... 118
Çizelge 6. 46 500 ppm KMI varlığında gerçekleştirilen MSMPR deneylerinde bulunan $M_T$ sonuçları ..... 119
Çizelge 6. 47 MSMPR tipi reaktörde 500 ppm KMI varlığında üretilen HAP kristallerinin deney sonuçları ..... 122
Çizelge 6. 48 5D11 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri ..... 124
Çizelge 6. 49 5D12 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri ..... 125
Çizelge 6. 50 5D13 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri ..... 126
Çizelge 6. 51 5D21 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri ..... 127
Çizelge 6. 52 5D22 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri ..... 128
Çizelge 6. 53 5D23 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri ..... 129
Çizelge 6. 54 5D41 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri ..... 130

Çizelge 6. 55 5D42 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri.....131
Çizelge 6. 56 5D43 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri.....132
Çizelge 6. 57 KMI katkısının BET yüzey alanına etkileri.....136
Çizelge 6. 58 Mineql ile hesaplanan aşırı doygunluk değerleri .....138

# ÖZET

## NANO VE MİKRON BOYUTTA HİDROKSİAPATİT ÜRETİMİNE PROSES PARAMETRELERİNİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Umut UYSAL

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mualla ÖNER

Kontrollü kristalizasyon, nanometre ve mikrometre aralıktaki benzersiz yapısı ile tanımlanmış parcacıkları üretmenin zorluğundan dolayı, kimya mühendisliğinin en önemli tekniklerinden biridir. Bu çalışmada, hidroksiapatit ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, HAP) kristalleri pH, atmosfer şartları ve sıcaklık kontrol edilerek, başlangıç malzemeleri kalsiyum klorür ($CaCl_2$) potasyum dihidrojen fosfat ($KH_2PO_4$) olacak şekilde, kesikli ve sürekli reaktör (MSMPR – Mixed Solution Mixed Product Removal) kullanılarak üretilmiştir. Kesikli reaktörle yapılan çalışmalarda HAP oluşumu sırasında lateks (akrilik asit polistiren kopolimeri) ve karboksimetil inulin (KMI) polimerleri katkı maddesi olarak kullanılmış ve HAP kristal morfolojisine, yüzey alanına, partikül büyüklüğüne ve boyut dağılımına katkı konsantrasyonlarının etkileri incelenmiştir. HAP kristalleri SEM, BET, FT-IR, XRD ve boyut dağılım ölçerle karakterize edilmiştir. KMI polimer katkısı morfoloji, yüzey alanı, boyut ve partikül boyut dağılımını etkileşmiştir. KMI katkısıyla birlikte boyuttaki azalma C-eksini yönünde oldukça büyüktür. Aglomere haldeki küçük HAP kristalleri SEM fotoğraflarında görülmektedir. X-ışını analizleri partiküllerin yüksek ısıl stabiliteye sahip olduğunu göstermiştir. HAP kristalleri lateks varlığında çöktürüldüğünde, polimer partikülleri büyüyen kristalerin içine katılarak, polimer-inorganik hibrit oluşturmuşlardır. Polimer konsantrasyonlarına bağlı olarak, mikrometre ve mikrometrenin altındaki boyutlarda çubuk şeklinde kristaller elde edilmiştir.

MSMPR kristalizörde yapılan çalışmalarda HAP kristallerinin büyüme ve çekirdeklenme hızları ile KMI katkısının kristalizasyona etkileri incelenmiştir. Lineer sayı yoğunluğu modeli deneysel verileri tanımlamak için kullanılmıştır. KMI polimer konsantrasyonunun HAP'ın büyüme hızını etkilediği gözlenmiştir. Yüksek KMI konsantrasyonlarında kristal yapısının iğne şeklinden küre şekline değiştiği görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Hidroksiapatit, kristalizasyon, nanomalzeme, MSMPR, çekirdeklenme, polimerik katkı maddeleri, büyüme hızı.

## ABSTRACT

# INVESTIGATION OF THE EFFECT OF PROCESS PARAMETERS ON NANO AND MICRON SIZED HYDROXYAPATITE PRODUCTION

Umut UYSAL

Department of Chemical Engineering

PhD Thesis

Advisor: Prof. Dr. Mualla ÖNER

Control over crystallization is one of the most important techniques in chemical engineering due to its potential to produce well-defined particles with unique structures in the nanometer and micrometer range. In this study, hydroxyapatite ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, HAP) crystals were produced via batch and continuous crystallizer (MSMPR – Mixed Solution Mixed Product Removal) using calcium chloride ($CaCl_2$) and potassium dihydrogen phosphate ($KH_2PO_4$) as starting materials. Carboxymethyl inulin (CMI) and latex (acrylic acid polystyrene copolymer) were used as an additive to produce hydroxyapatite (HAP) particles in batch crystallizer under controlled temperature, pH, and atmospheric conditions. The morphology and microstructure of the HAP nanoparticles were investigated by XRD, SEM, FTIR and particle size analyzer. CMI affects morphology, surface area, dimension and particle size distribution of the crystals. The reduction in size is greater in the direction of the c-axis. The SEM micrograph shows the formation of well-crystallized, agglomerated small particles of HAP. X-ray analyses have shown that the resulting particles have high thermal stability. When HAP was precipitated in the presence of latex, the polymer particles become incorporated into the growing crystals, giving polymer–inorganic hybrid materials. Micrometer and submicrometer-sized crystals with a rod like morphology were obtained, depending on the concentration of polymer.

In work carried out with MSMPR crystallizer, we investigated the growth and nucleation rate of HAP crystals and the effect of CMI polymer on crystallization. The linear population density model has been used to describe our experimental data. It was observed that the concentration of CMI polymer affects the growth rate of HAP. At the high levels of CMI concentration, it was seen that crystal structure changed needle-shape to spherical-shape particles.

**Keywords:** Hydroxyapatite, crystallization, nanomaterial, MSMPR, nucleation, polymeric additives, growth rate.

# BÖLÜM 1

# GİRİŞ

## 1.1 Literatür Özeti

Nanoteknoloji, maddeyi dolaylı olarak atom boyutuna yani "nano-boyutuna" indirgeme işidir. Boyut ve morfolojisi kontrollü olarak sentezlenen inorganik malzemeler birçok alanda önem taşımaktadır. Bu malzemeler tekstil, tıp, elektronik, çevre, savunma ve enerji de önemli bir kullanım alanına sahiptir. Malzemeler nano ölçekte, iri boyuttan çok farklı özellik ve davranışlar gösterirler. Nano malzemeler daha kuvvetli, daha hafif veya daha farklı şekilde ısı ve elektrik iletme özelliklerine sahiptir. Parça boyutu inceldikçe birim kütle için yüzey alanı artışı, malzemenin kimyasal reaktivitesini artırır. Parça boyutu inceldikçe kuantum etkisi artar, malzemenin optik, manyetik ve elektriksel özellikleri önemli ölçüde değişir. Nano parçacıkların stabil ve büyük orandaki üretim ihtiyacı, parçacıklar arasındaki etkileşimin, ara yüzeylerin modifiyesi önemli bir parametre haline gelmiştir. Günümüzde, biyomalzemenin morfolojisinin detaylı kimyasal yapısından çok daha önemli olduğu gerçeği, sentez sırasında kristal boyutunun da kontrollü olarak çalışılmasını gerektirmektedir.

Apatitler; genel formülü $Ca_5(PO_4)_3(OH, F, Cl)$ olan fosfat mineralleri grubuna dahildirler. En genel apatit mineralleri florapatit ($Ca_5(PO_4)_3F$), klorapatit ($Ca_5(PO_4)_3Cl$) ve hidroksiapatit ($Ca_5(PO_4)_3OH$) olarak bilinmektedir. Hidroksiapatit, genel formülü $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ olan kemiğin temel bileşenidir, insan kemik ve dişlerinin inorganik fazını oluşturmaktadır. Biyoseramik, adsorbent ve katalizör olarak kullanılmaktadır [1]. Kalsiyum apatitler bilim adamları arasında özel bir ilgiye sahiptirler, çünkü bunlar hem

doğadaki inorganik fosforun en önemli kaynağıdırlar, hem de insanoğlunun kemik ve dişleri biyolojik olarak apatitten oluşmaktadır [2, 3].

Vücut sıvısı normal fizyolojik koşullar altında hidroksiapatit ile aşırı doygundur. Bu nedenle hidroksiapatit üretimi ve çözülmesi; kemik, böbrek taşı gibi tıbbı alanlarda önemli bir yer almaktadır. Ancak biyolojik apatitin oluşumu henüz tam olarak açıklanamamıştır.

HAP tümör cerrahisinde kemikte oluşan boşlukta dolgu materyali olarak, kırık kemik onarımında kemikteki defekti kapmak için köprü olarak, dişçilikte diş kökünü beslemede ve implant kaplamalarında kullanılmaktadır [4, 5]. Yumuşak doku biyoaktif davranış gösteren HAP ile bağlanarak yapışır ve implantın kaymasını engeller [6]. Aynı zamanda vücut implantı yabancı madde olarak algılamaz. Hidroksiapatit kemik dolgu materyali olarak toz ya da gözenekli blok şeklinde kullanılır [7, 8, 9]. Son zamanlarda yapılan araştırmalarla birlikte gözenekli hidroksiapatit tabletleri ve tozları düşük dozlu ilaçlarda taşıyıcı eleman olarak kullanılmaya başlanmıştır [10, 11, 12]. Hidroksiapatit aynı zamanda kemikteki boşluğu doldurarak boşlukta ödem oluşumunu ve yumuşak dokunun boşluğa girmesini engeller. Bir başka önemli görevi ise kalsiyum ve fosfat kaynağı olmasıdır. HAP'nın yüksek osteoiletkenliği (yüzeyinde kemik oluşumuna izin verme) ve düşük bozunma hızı vardır [13, 14].

İç sebeplerden (endogenous) ve dış sebeplerden (exogenous) kemik maddelerinin kullanımı pratik uygulamalarda birçok doğal cerrahi ve tıbbi dezavantajlara sahiptir. Bundan dolayı yapay kemik ve ikinci nesil biyoaktif implantlara duyulan ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır. Bu tür implantlar çevrelerindeki dokunun yeniden oluşumunu sağlayabilmektedir [15, 16].

Literatürde, HAP tozlarının hazırlanması için temelde kuru metot ve yaş metot olmak üzere iki metot uygulanır. HAP üretiminde kullanılan yaş metotlar kendi içinde de çöktürme ve diğer kalsiyum fosforların hidrolizi gibi farklı yöntemlere ayrılabilir. Bunların yanında HAP tozlarının hazırlanmasında sol-jel, flux metodu, kuru soğutma, mekanokimyasal metot gibi kullanım alanlarına göre farklılık gösteren metotlar da vardır [17,18]. Bu çalışmada da kullanılan yaş metot yöntemi, uygulama kolaylığı [1], özel ekipmana ve yüksek sıcaklık fırınlarına ihtiyaç duyulmaması nedeniyle tercih

edilmiştir [19]. Sentetik olarak HAP kristali üretiminde, kalsiyum fosfat sistemlerinin karmaşık doğasından kaynaklanan veya deneysel şartlara (aşırı doygunluk derecesi, safsızlıkların varlığı, aşı kristal, sıcaklık, pH, iyonik güç) bağlı olarak stokiyometriden sapmalar olabilmektedir [20, 21]. Bu da farklı morfolojide fazların oluşumuna [22, 23, 24] ve ürün karakteristiklerinin değişimine neden olmaktadır [25, 26, 27, 28]. Bütün bu nedenlerden dolayı kalsiyum fosfat kristalizasyonunun kontrol altına alınması büyük bir önem taşımaktadır.

### 1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada, hidroksiapatit ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, HAP) kristalleri, kesikli ve sürekli reaktör (MSMPR – Mixed Solution Mixed Product Removal) kullanılarak üretilmiştir. Kesikli reaktörle yapılan çalışmalarda HAP oluşumu sırasında iki ayrı katkı maddesi denenmiştir. Üretilen kristallerin SEM, XRD, TG-DTA, partikül boyut dağılımı ve BET spesifik yüzey alanı analizleri yapılmıştır. Sürekli reaktörde yapılan deneylerde ise HAP kristallerinin büyüme hızları ve katkı maddelerinin büyüme hızına etkileri incelenmiştir.

### 1.3 Bulgular

Kesikli reaktörde katkısız ve polimer varlığında üretilen HAP kristallerin boyut, boyut dağılımı ve morfolojilerinde değişiklikler olduğu gözlenmiştir. Sürekli reaktörde üretilen HAP kristallerinin boyut dağılımları ve morfolojileri incelenmiş, bu bulgular ışığında büyüme ve çekirdeklenme hızları hesaplanmıştır. Kullanılan polimerin konsantrasyonunun artışıyla birlikte büyüme hızlarında düşüş gözlenmiştir.

# BÖLÜM 2

# KRİSTALİZASYON

Kristalizasyon katı oluşumuyla sıvının saflaşmasını sağlayan önemli bir ayırma prosesidir. Aynı zamanda kristalizasyon bir çözelti ya da moleküllerin dış yüzeylerde yansıtılan olağan hücre yapısının katı faza dönüştüğü bir partikül oluşum prosesidir. Daha açık olarak kristalizasyon kendinden birleşen moleküler yapılanma prosesi olarak adlandırılabilir. Kristalizasyonu etkileyen en önemli parametreler pH, sıcaklık, aşırı doygunluk seviyesi, karıştırma hızı ve katkı maddesinin varlığı olarak sayılabilir.

Kristalin meydana gelişi sırasında;

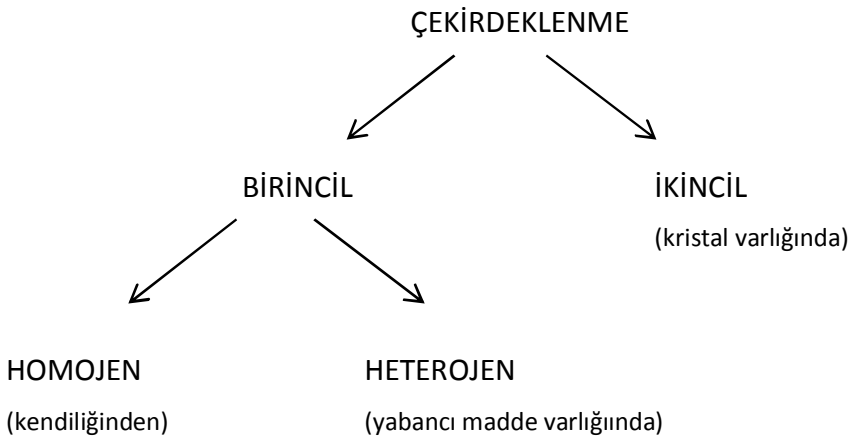
- Partikül sayısı artar, dolayısıyla küme büyür ve embriyo oluşur.
- Doyma derecesine bağlı olarak embriyoların büyümesiyle, çözelti ve termodinamik dengeye gelir ve çekirdek oluşur.
- Çekirdekler büyüyerek kristal haline gelir.

Doygun çözelti belli bir sıcaklıktaki katı faz ile termodinamik dengede olan çözeltilere denir. Aşırı doygun çözeltiler ise denge doygunluğundan daha fazla katının çözünebildiği çözeltilerdir. Aşırı doygunluk kristalizasyon işlemlerinde ulaşılması gereken bir koşuldur.

## 2.1 Çekirdek oluşumu

Çekirdek oluşumu, aşırı doygun eriyik çözelti ya da buhardaki molekül veya iyonların kümelenerek geçerli bir boyut kazanmasıyla gerçekleşir. Çekirdek, somut kristal üretmek için ilk oluşan, müteakiben büyüyen ve sadece birkaç nanometre boyutunda olabilen embriyodur. Aşırı doygunluk ya da aşırı soğuma, çözeltide safsızlıkların

bulunması çekirdeğin oluşumunu ve büyüme hızını etkileyen faktörler olarak sayılabilir [29]. Şekil 2.1'de basitçe gösterildiği gibi çekirdek oluşumu, birçok mekanizmayla beraber iki grupta incelenir [30];




Şekil 2. 1 Çekirdeklenme şeması

**Birincil çekirdeklenme**: (aşırı doygun çözeltiden kendiliğinden oluşan çekirdeklenme)

-Homojen çekirdeklenme

-Heterojen çekirdeklenme

**İkincil çekirdeklenme**: (ortamda bulunan kristallerin aşınması ve kırılması sonucu oluşan yeni çekirdek oluşumları)

-Başlangıç üremesi (initial breeding)

-Temas çekirdeklenmesi (contact nucleation, collision breeding)

-Çoklu kristal üremesi (polycrystalline breeding)

-Aşınma ve Çarpışma (attrition)

-İğne (needle breeding)

### 2.1.1 Birincil Çekirdeklenme

Birincil çekirdeklenme çekirdeklenmenin klasik halidir. Temel olarak yüksek aşırı doygunluk seviyelerinde gerçekleşir. Bu sebeple, çökelmenin ve tohumun olmadığı kristalizasyonda daha çok rastlanır. Çözelti içerisindeki herhangi bir katı yüzeyin

olmadığı homojen çekirdeklenme ve yabancı katı yüzeyin bulunduğu heterojen çekirdeklenme olarak iki gruba ayrılmaktadır.

#### 2.1.1.1 Homojen çekirdeklenme

Homojen çekirdeklenme, belirli bir aşırı doygunluk seviyesinden sonra çekirdeklerin kendiliğinden oluşması olarak tanımlanır.

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v \quad (2.1)$$

Burada;

$\Delta G$; çözelti içinde çözünenin küçük katı tanecikleri ve çözünen arasında toplam serbest enerjisi değişimi

$\Delta G_v$; embriyonun oluşumu nedeniyle meydana gelen serbest enerji değişimi

$\Delta G_s$; yeni yüzey yaratmaya duyulan ihtiyaçtan meydana gelen serbest enerji değişimidir.

$\Delta G_s$ pozitif bir değerdir ve $r^2$ ile orantılı bir büyüklüktür. Aşırı doygun çözelti içinde $G_v$, $r^3$'le orantılı negatif bir değerdir. Bu nedenle;

$$\Delta G = 4\pi r^2\gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v \quad (2.2)$$

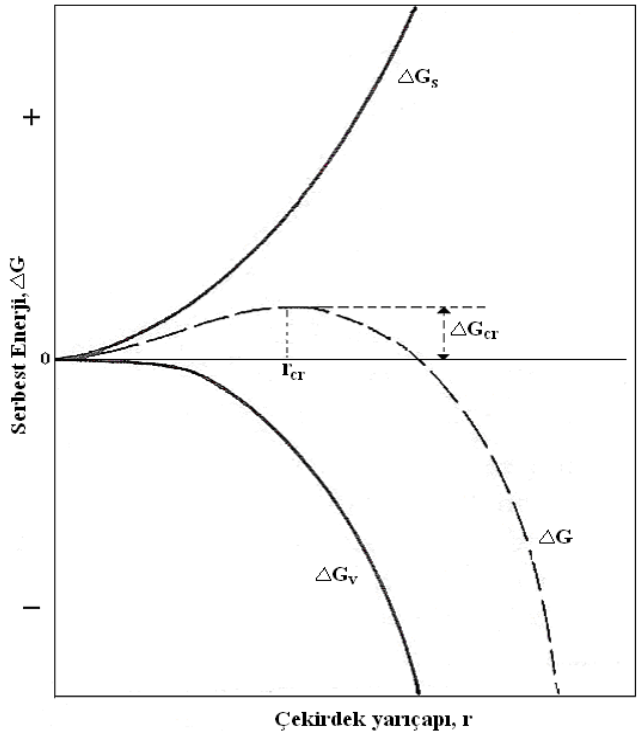
Yüzey ve hacim serbest enerjilerinin çekirdek çapına göre değişimleri Şekil 2.1'de gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi kritik çaptan daha büyük çekirdek öncesi taneler serbest enerjide azalmaya neden olmaktadır. Kritik çap denklem (2.2)'nin türevinin alınmasıyla aşağıdaki şekilde tanımlanabilir.

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = 8\pi r_c\gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v = 0 \quad (2.3)$$

$$r_c = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (2.4)$$

Denklem (2.4)'ten bulunan $\Delta G_v$ ifadesi Denklem (2.2)'de yerine koyulursa aşağıdaki ifade elde edilir.

$$\Delta G_v = +\frac{4}{3}\pi r_c{}^3\gamma \quad (2.5)$$




Şekil 2. 2 Çekirdek yarıçapına göre Gibbs serbest enerjisinin değişimi [30]

Denklem (2.2) ve (2.4)'den denklem (2.6) elde edilir.

$$\Delta G_{krit} = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G\,v)^2} \tag{2.6}$$

Aşırı doygun bir çözeltideki yeni oluşmuş kristal kafes yapısının davranışı, boyutuna bağlıdır. Bu yapı büyüyebilir ya da çözünebilir. Bununla birlikte proses tanecik serbest enerjisinde azalma olur. $r_c$'den küçük tanecikler, serbest enerjideki azalmayı gerçekleştirmek için çözünür veya eğer tanecik aşırı doygun buhar içinde sıvı ise buharlaşır. Aynı şekilde $r_c$'den büyük tanecikler büyümeye sürdürür.

Birim zamanda birim hacim için çekirdeklenme hızı, J, Arrhenius reaksiyon hız eşitliğinden açıklanabilir.

$$J = A \cdot \exp(-\Delta G_{krit}/kT) \tag{2.7}$$

Burada k, Boltzmann sabiti, molekül başına gaz sabiti ($1.3805.10^{-23}$ $JK^{-1}$=R/N, R gaz sabiti=8.314 $JK^{-1}mol^{-1}$ ve N=Avogadro sayısı=$6.023.10^{23}$ $mol^{-1}$).

Çekirdek öncesi tanelerin büyümesi Gibbs-Thompson tarafından geliştirilen aşağıdaki ifadede tanımlanmaktadır.

$$\ln\left(\frac{c}{c^*}\right) = \ln \mathrm{S} = \frac{2\gamma v}{kTr} \quad (2.8)$$

Burada c, r boyutundaki çekirdek öncesi tanelerin konsantrasyonu, ν ise moleküler hacimdir.

$$\Delta G_v = \frac{2\gamma}{r} = \frac{kT \ln S}{v} \quad (2.9)$$

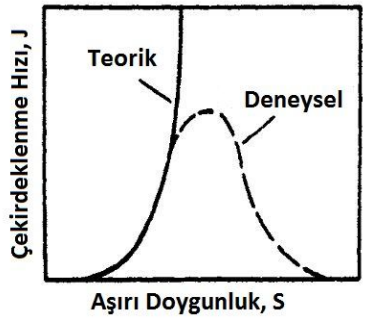
Denklem (2.6)'dan;

$$\Delta G_{krit} = \left(\frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3(kT \ln S)^2}\right) \quad (2.10)$$

ve denklem (2.7)'ten

$$J = A \cdot \exp\left(-\frac{16\pi h\gamma^3 v^2}{3k^3T^3 (\ln S)^2}\right) \quad (2.11)$$

Denklem (2.11)'e göre çekirdeklenme hızı üç ana değişkene bağlıdır; sıcaklık, T, aşırı doygunluk, S, ve ara yüzey gerilimi, γ.




Şekil 2. 3 Aşırı doygunluğun çekirdeklenme hızına etkisi [30]

Denklem (2.11)'in grafiği Şekil 2.3'de bir eğriyle gösterildiği gibi, aşırı doygunluk bazı kritik seviyelere ulaştığı andan itibaren çekirdeklenme hızında son derece hızlı bir artış görülür.

Çekirdeklenme hızı, aşırı doygunluk arttıkça artış gösterir. Ancak maksimum bir noktaya ulaşıldığında hızlı bir düşüş eğilimindedir. Tamman [31], bunun sebebini aşırı doygunluğun hızlı artışıyla viskozitenin de hızla artması şeklinde açıklamıştır. Turnbull ve Fisher [29] bu davranışı denklem (2.11)'e viskozite terimi ekleyerek aşağıdaki şekilde tanımlamıştır.

$$\mathrm{J} = \mathrm{A}' \cdot \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3k^3T^3 (\ln S)^2} + \frac{\Delta G'}{kT}\right) \quad (2.12)$$

### 2.1.1.2 Heterojen Çekirdeklenme

Heterojen çekirdeklenme yabancı bir çekirdek veya yüzey varlığında meydana gelir ve düşük aşırı doygunluk seviyelerinde önemli bir hal alır. Buna rağmen, genellikle homojen ve heterojen çekirdeklenmenin ayırt edilmesi zordur [29]. Volmer, serbest enerji düşüşünün katı faz ile temas açısına bağlı olduğunu aşağıdaki eşitlikle açıklamıştır [30].

$$\Delta G_{hom}=\varphi \Delta G_{het} \quad (2.13)$$

$$\varphi= 1/4(2+Cos\Theta)(1-Cos\Theta)^2 \quad (2.14)$$

### 2.1.2 İkincil Çekirdeklenme

Kristal varlığında gerçekleşen çekirdeklenmeye ikincil çekirdeklenme denir. Bu kristaller çekirdeklenme olayını hızlandırdığından birincil çekirdeklenmeye göre daha düşük aşırı doygunluk seviyelerinde gerçekleşir. İkincil çekirdeklenmeye ait mekanizmalar aşağıda kısaca açıklanmaktadır [30, 32]:

- Başlangıç üremesi: Yeni oluşan tohum kristalinin üzerinden ayrılan kristalin tozlarıyla başlayan çekirdek üremesidir.
- Temas çekirdeklenmesi: Kristallerin birbirleriyle ya da kristalizörün parçalarıyla etkileşiminden oluşan karmaşık bir çekirdeklenme prosesidir.
- Çoklu kristal üremesi: Zayıf polikristalinlerin kütlesinin ayrılmasıyla gerçekleşen çekirdek üremesidir.
- Aşınma ve çarpışma: Çok yüksek karıştırma hızlarında çarpışma etkisiyle kırılan kristallerin yeni çekirdeklenme merkezleri oluşturmasıyla gerçekleşen çekirdeklenme tipidir.
- İğne üremesi: Zayıf kristal oluşumlarının kopmasıyla oluşan çekirdeklenmedir.

## 2.2 Çözünürlük

Bir çözeltideki maddenin çözünürlüğü verilen koşullarda dengedeyken oluşabilen ve çözücü sıcaklığıyla sıklıkla artan maksimum konsantrasyondur [29].

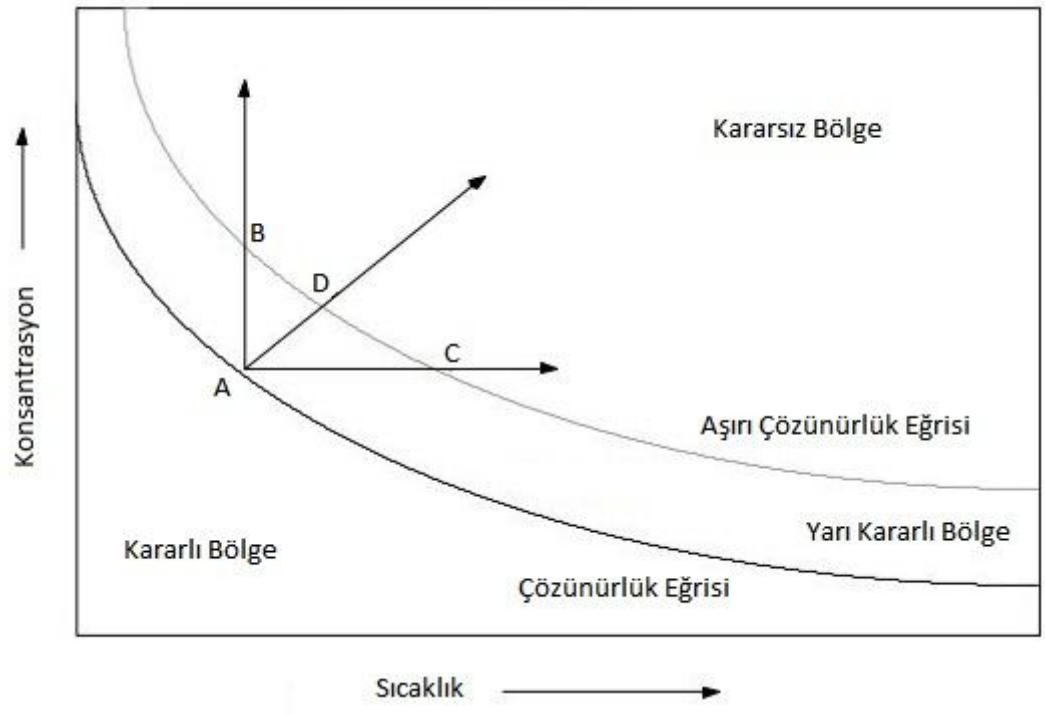
1879 yılında Gibbs, heterojen maddelerin denge durumları için termodinamik koşulları formüle etmeye başlamıştır. Yeni fazın kritik çekirdeği oluştuğunda, ana fazın kararlılığı zayıflar, çünkü kristal çekirdeğin boyutundaki hafif bir artışla çekirdek bu artışa devam etme hali içinde olacaktır. Bu davranış, yapılan çalışmalarda çekirdeklenmeyi takip ettiği kristal büyümesini içeren kristalizasyon proseslerine uygulanmak için uyarlanmıştır [29].

Çözünürlük, az olmakla beraber her ne kadar tane büyüklüğüne ve basınca bağlı olarak değişse de esas olarak sıcaklığa bağlıdır. Özellikle iki faktörün etkisi önemsenmeyecek kadar azdır. Dolayısıyla mevcut şartlar altında sıcaklıkta herhangi bir değişim olmadığı sürece katı ile sıvı faz arasında bir kütle aktarımı gerçekleşmez. Sıvı fazdan katı faza bir kütle aktarımı gerçekleşmesi için bir itici kuvvete ihtiyaç vardır. Bu da, çözelti konsantrasyonunun kristal yüzeyinin sınırındaki doygun çözeltiden daha derişik olması, yani aşırı doygun olmasıdır.

Aşırı doygun çözelti dengede olan bir çözelti olmadığından söz konusu çözeltinin denge durumuna erişmesi ancak kristalizasyon ile mümkündür [33].

Şekil 3.2'de sıcaklık-çözünürlük özellikleri ters olan az çözünebilir tuzların çözünürlük diyagramı verilmektedir. A noktasında çözünen madde kendisini çevreleyen katı faz ile dengededir (doygun çözelti). Sabit sıcaklıkta konsantrasyon değişimi (AB çizgisi), sabit konsantrasyonda sıcaklık değişimi (AC çizgisi) veya konsantrasyon ve sıcaklık değişimi (AD çizgisi) ile bu denge durumu etkilenir. Çözeltinin tekrar denge durumuna gelmesi için çözünen maddenin fazlası çökecektir. Bununla birlikte kabuk oluşturan az çözünebilir tuzların pek çoğunun aşırı doygun çözeltileri sonsuz zaman süresinde kararlıdır. Çözünürlük eğrisi ve aşırı çözünürlük eğrisi arasında kalan bu bölgeye yarı kararlı bölge denir. Bu bölgede kendiliğinden çökme mümkün değildir. Ancak aşı kristal ilavesi ile aşı kristal üzerinden kristalin büyümesi gerçekleştirilebilir.

Dengeden eşik bir değerden fazla sapma olursa aşırı çözünürlük eğrisine ulaşılır ve gecikme zamanı gözlenerek veya gözlenmeden kendiliğinden çökme gerçekleşir. Aşırı doygunluk eğrisi ortamda yabancı partiküllerin bulunması, karıştırma hızı, sıcaklık ve pH gibi pek çok faktöre bağlıdır [34].




Şekil 2. 4 Ters çözünürlüklü az çözünebilir tuzların çözünürlük-aşırı çözünürlük diyagramı [34]

### 2.2.1 Aşırı Doygunluk İfadeleri

Doygun çözelti, belirli bir sıcaklıkta katı fazıyla termodinamik dengede olan çözeltidir. Denge doygunluğu değerinden daha fazla katı çözmüş olan çözeltilere ise aşırı doygun çözeltiler denir.

Aşırı doygunluk ifadeleri arasında en yaygın olanlar, konsantrasyon itici gücü "Δc", aşırı doygunluk oranı "S" ve mutlak ve relatif aşırı doygunluk olarak adlandırılan bir değer olan "σ" ya da aşırı doygunluk yüzdesi "100 σ"'dir [29,30].

$$\sigma = S - 1 = \frac{\Delta c}{c^*} = \frac{c}{c^*} - 1 \cong \ln\left(\frac{c}{c^*}\right) \qquad (2.15)$$

Bu denklikte c, çözelti konsantrasyonu, $c^*$ ise verilen sıcaklıktaki denge doygunluğudur.

Çözeltinin kimyasal potansiyeli (1. durum) ile kristal fazın kimyasal potansiyeli (2. durum) arasındaki fark ($\Delta\mu = \mu_1 - \mu_2$) kristalizasyon prosesi için gerekli olan temel itici kuvvettir.

Kimyasal potansiyel μ, standart potansiyel $\mu_0$ ve aktivite a terimleriyle aşağıdaki gibi açıklanabilir.

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a \tag{2.16}$$

Burada R gaz sabiti, T ise mutlak sıcaklıktır.

Kristalizasyon prosesi için temel boyutsuz itici kuvvet aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$\frac{\Delta\mu}{RT} = \ln\left(\frac{a}{a^*}\right) = \ln S \tag{2.17}$$

Burada $a^*$ doygun çözeltinin aktivitesi, S ise aşırı doygunluktur.

Elektrolit çözeltiler için iyonik aktiviteyi kullanmak daha uygundur. $\nu$ moleküler hacim ise, denklem (2.17) aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\frac{\Delta\mu}{RT} = \nu \ln S_a \tag{2.18}$$

Bunlara alternatif olarak aşırı doygunluk ifadesi;

$$\sigma_a = S_a - 1 \tag{2.19}$$

ve (2.18) denkliği,

$$\frac{\Delta\mu}{RT} = \nu \ln(\sigma_a + 1) \tag{2.20}$$

şeklinde yazılır.

Düşük aşırı doygunluk değerleri için ($\sigma_a < 0{,}1$)

$$\frac{\Delta\mu}{RT} \approx \nu\, \sigma_a \tag{2.21}$$

İfadesi geçerli bir yaklaşımdır.

## 2.3 Kristal Büyümesi

### 2.3.1 Kristal Büyüme Teorileri

Kritik partikül boyunu geçen çekirdek, aşırı doygun bir ortamda görünebilir kristal yapılara büyümeye başlar. Kristal büyümesine ait birçok mekanizma aşağıdaki birkaç başlık altında toplanabilir [30].

#### 2.3.1.1 Yüzey Enerji Teorileri

Yüzey serbest enerjisi ve yüzey alanı minimum değerinde olan bir sıvı damlası en kararlı halindedir. Bu prensipten yola çıkarak 1878 yılında Gibbs [29], kristallerin minimum yüzey serbest enerjisine sahip olacak şekilde büyüdüklerini söylemiştir. Sayısal olarak

az kullanılabilirliği olan bu teori, tam olarak reddedilmemesine rağmen çok az kullanılmaktadır.

#### 2.3.1.2 Adsorpsiyon Tabakası Teorileri

Volmer ya da Gibbs-Volmer teorisi olarak adlandırılan bu teori termodinamik esaslara dayanmaktadır [29]. Kristal yüzeyine gelen kristallenecek katı maddesi hemen kristal kafesine içerisine girmeyip, serbestlik derecesinden birini kaybeder ve kristal yüzeyi boyunca serbestçe dolaşır. Bu olay yüzey difüzyonu olarak tanımlanır. Böylece çözeltiyle yüzeydeki tabaka arasında dinamik bir denge oluşur. 1 nm ile 10 nm arasında bir kalınlığa sahip olan üçüncü faz olarak da adlandırılan bu adsorpsiyon tabakası, kristal büyümesi ve ikincil çekirdeklenmede önemli rol oynar.

Atomlar, iyonlar ve moleküller kristal kafesine çekim kuvvetlerinin en aktif olduğu merkezlerden bağlanırlar. İdeal koşullarda bu bağlanma, tüm yüzey kaplanıncaya kadar devam eder (Şekil 2.5a ve Şekil 2.5b). Kristal yüzeyi büyümeye başlamadan önce düz yüzey üzerinde kristalizasyon merkezi oluşmalıdır (Şekil 2.5c). Bu durum Gibbs-Volmer teorisine göre iki boyutlu çekirdek oluşumu olarak adlandırılır [30].

İki boyutlu çekirdeklenme ve kritik çapta iki boyutlu çekirdek oluşumu için gerekli olan enerji, üç boyutlu homojen çekirdeklenmenin açıklamasına benzer olarak aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$\Delta G = a\gamma + \mathrm{v}\Delta G_v \tag{2.22}$$

Burada a ve v sırasıyla çekirdek alanı ve hacmini temsil eder. Bu çekirdek r çapında ve h yüksekliğinde dairesel bir disk ise;

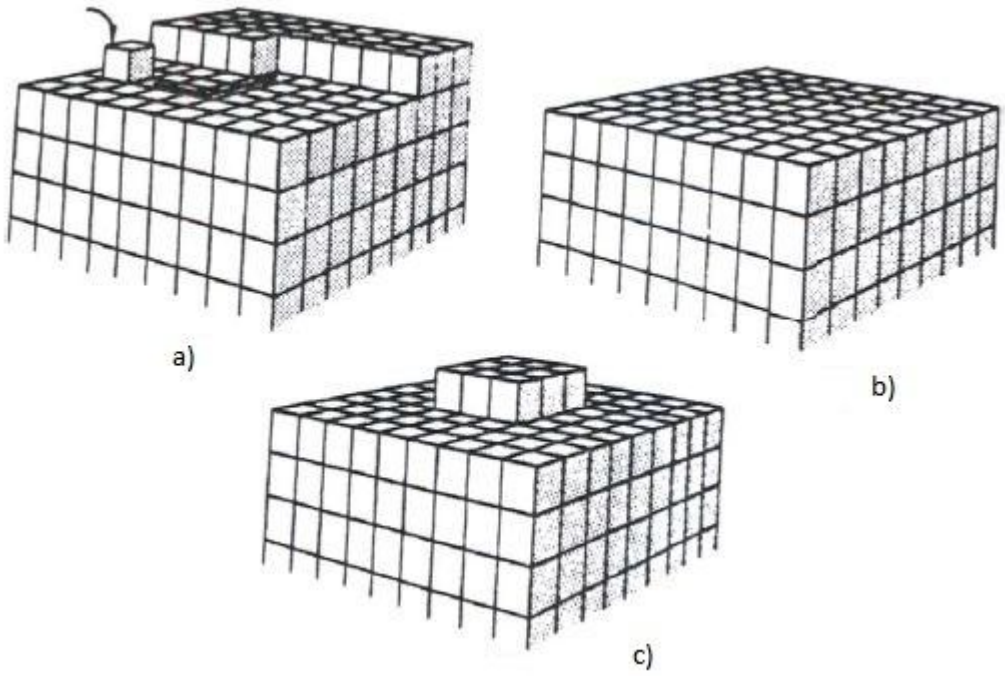
$$\Delta G = 2\pi r h\gamma + \pi r^2 h\Delta G_v \tag{2.23}$$

Kritik çapın bulunması için bu ifadenin çapa göre türevi alınırsa;

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 2\pi r h\gamma + \pi r^2 h\Delta G_v = 0 \tag{2.24}$$

$$r_c = -\frac{\gamma}{\Delta G_v} \tag{2.25}$$

olarak bulunur.




Şekil 2. 5 Yüzey çekirdeklenme yolu ile kristal büyümesi a) istenen pozisyona hareket, b) kaplanmış yüzey, c) yüzey çekirdeklenmesi [30]

Başka bir deyişle, iki boyutlu çekirdek kritik çapı, aynı şartlar altında oluşan üç boyutlu çekirdek kritik çapının (denklem (2.4)) yarısına eşittir.

Benzer olarak,

$$\Delta G_{krit} = -\frac{\pi h \gamma^2 v}{\Delta G_v} \tag{2.26}$$

$\Delta G_v$'nin negatif değerleri için bu ifade (denklem (2.9)'da olduğu gibi),

$$\Delta G_{krit} = -\frac{\pi h \gamma^2 v}{kT \ln S} \tag{2.27}$$

halini alır.

Aynı şekilde Arrhenius reaksiyon hız eşitliği iki boyutta çekirdek oluşumu için,

$$J' = B \cdot \exp(-\Delta G_{krit}/kT) \tag{2.28}$$

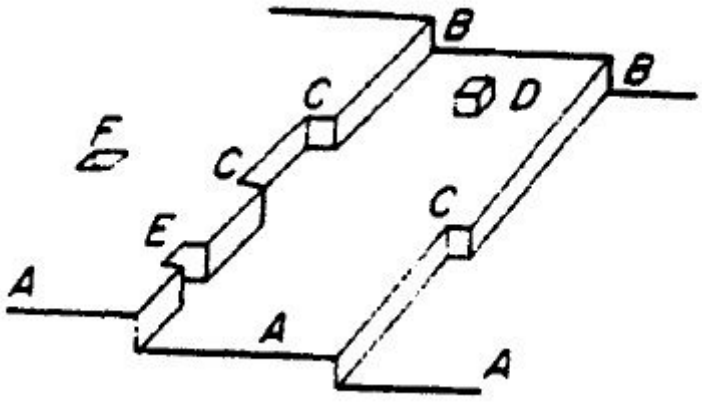
ya da,

$$J = B \cdot \exp\left(-\frac{\pi h \gamma^2 v}{k^2 T^2 \ln S}\right) \tag{2.29}$$

şeklinde ifade edilebilir.

Genelde iki boyutlu çekirdeklenmenin gerçekleşmesi için oldukça yüksek seviyede aşırı doygunluk gereklidir. Ancak eşit koşullar altında üç boyutlu çekirdek oluşumu için, bundan daha az bir değer gereklidir.

Kossel'in 1934 yılında öne sürdüğü büyüyen kristal yüzeyi modeli Şekil 2.6'da verilmiştir [29]. Bu modele göre bir ya da daha fazla köşeli (kink) düz kristal yüzeyi, mono atomik yüksekliğin basamaklarının hareketiyle oluşur. Buna ek olarak, kristal yüzeyinde, yüzeydeki boşluklar ve basamaklarda dağınık bir şekildeki adsorplanan büyüme birimleri (atomlar, moleküller ya da iyonlar) olacaktır. Bu büyüme birimlerinin kristal yüzeyi katılmaları en kolay köşelerin olduğu yerlerde gerçekleşir ve köşe basamak boyunca hareket eder ve yüzey tamamlanmış olur. Yeni bir basamak yüzey çekirdeklenmesiyle yaratılabilir ve bu sıklıkla köşelerde (corners) başlarlar.

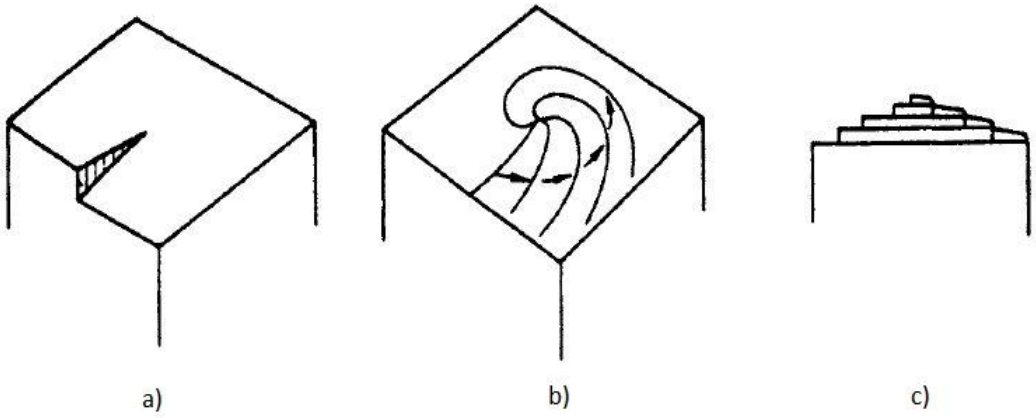



Şekil 2. 6 Kossel'in büyüyen kristal yüzey modeli, düz yüzeyler (A), basamaklar (B), köşeler (kinks) (C), yüzeyde adsorplanan büyüme birimleri (D), uç boşlukları (E) ve yüzey boşlukları (F)

Bir kristal en hızı büyümeyi bütün yüzleri tamamen köşelerle (kink) çevriliyken gösterir ve böylece teorik maksimum büyüme hızı tahmin edilebilir. Ancak herhangi bir zaman boyunca, köşe sayısının bu kadar yüksek değerde olması oldukça zordur. Ancak, birçok kristal yüzeyi düşük aşırı doygunluk seviyelerinde de oldukça hızlı oranlarda büyüyebilir. Bu durumda aşırı doygunluğun orta seviyelerinden düşük seviyelere gerilerken ki kristal büyümesi için Kossel modeli yetersiz kalmaktadır [30].

Frank 1949 yılında; belirli bir noktada yüzeyde vida şeklindeki bozuklukların (screw dislocation) olduğunu göstermiş, bu bozuklukların büyüme için gerekli basamakları

oluşturabildiğini ve bu basamakların kendilerini bu noktada spirallere dönüştürerek tamamladığını açıklamıştır (Şekil 2.7). Gerçek kristallerdeki yüzeydeki bu bozukluklar büyüme prosesi için bir gerekliliktir ve konsantrasyonlarına kritik olarak bağlı değildir [35].

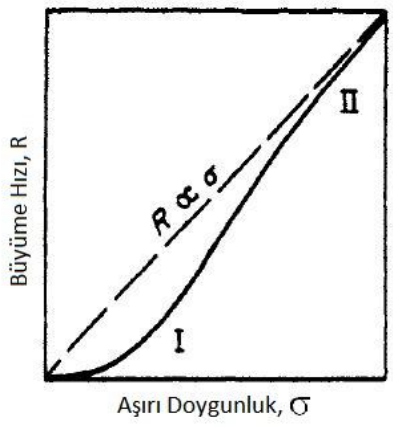



Şekil 2. 7 Vida bozukluğuyla başlayan spiral büyüme süreci [30]

Burton, Cabrera ve Frank, 1951 yılında aşırı doygunluk seviyesine bağlı kinetik bir büyüme teorisi geliştirmişlerdir [30, 35]. Boltzman istatistiklerini bu teoriye uygulayarak herhangi bir aşırı doygunluk seviyesinde büyüme hızını hesaplayabilmişlerdir.

$$R = A\sigma^2 \tanh(B/\sigma) \qquad (2.30)$$

Burada R büyüme hızı, $\sigma$ aşırı doygunluk, A ve B sıcaklığa bağlı karmaşık sabitlerdir.




Şekil 2. 8 Burton, Cabrera ve Frank aşırı doygunluk-büyüme ilişkisi [30]

Şekil 2.8'de de görüldüğü gibi düşük aşırı doygunlukta R $\propto \sigma^2$, ancak yüksek aşırı doygunlukta R $\propto \sigma$'dır. Diğer bir değişle aşırı doygunluk arttıkça ifade parabolik büyümeden lineer büyümeye değişir. Chernov (1961) tarafından sunulan hacim difüzyon modeli de aynı sonucu verir.

#### 2.3.1.3 Difüzyon-Reaksiyon Teorileri

Bu teorilerin temelini Noyes ve Whitney oluşturmuştur [29]. Bu ikiliye göre kristalizasyon, çözünmenin tam tersi bir prosestir ve bu iki prosesin hızlarını da katı yüzeyi ve çözelti kütlesindeki konsantrasyon farkı cinsinden tanımlamış ve aşağıdaki şekilde ifade etmişlerdir.

$$\frac{dm}{dt} = k_m A(C - C^*) \qquad (2.31)$$

Burada;

m: t zamanında biriken katı kütlesi

A: kristalin yüzey alanı

C: çözelti konsantrasyonu

$C^*$: denge doygunluk konsantrasyonu

$k_m$: kütle transfer katsayısı

Bu teoriye göre büyüyen kristal yüzeyinde bitişik durgun bir film tabakası mevcuttur. Bu göz önüne alındığında Nernst bir önceki denklemi aşağıdaki duruma getirmiştir [30].

$$\frac{dm}{dt} = \frac{D}{\delta} A(C - C^*) \qquad (2.32)$$

D, çözünenin difüzyon katsayısı, $\delta$ ise difüzyon yolunun uzunluğudur. Doygun film tabakasının kalınlığı katı sıvı oranına bağlıdır ve 150 mikrometreye kadar olan film tabakaları durgun ortamda sabit kristal üzerine oluşabilir. Ancak bu değerler, karıştırmalı sistemlerde hemen hemen sıfır değerini alır ki, böylelikle büyüme hızı sonsuza gider. Bu sebepten ötürü, difüzyon olayı tek başına büyüme mekanizmasını açıklamaya yetmemektedir. Ayrıca kristalizasyon, çözünmenin tam tersi bir olay da değildir. Çünkü, herhangi bir madde aynı sıcaklık ve konsantrasyon koşulları altında kristalize olduğundan daha yüksek bir hızla çözünmektedir.

Diğer bir buluşta Miers (1904) tarafından gerçekleştirilmiş olup [29], çözeltisi içinde büyüyen sodyum klorat kristallerinin yakınındaki çözelti yüzeylerinde kırılma indislerinin ölçmüş ve büyüyen kristal yüzeyiyle temas halinde olan çözeltinin doygun değil aşırı doygun olduğunu belirlemiştir.

Bu bilinenlere ilave olarak, Berthoud ve Valeton [29] kristal büyüme teorisini başka bir şekilde geliştirmişlerdir. Buna göre kütle depolanması difüzyon prosesi ve reaksiyon kademesi olarak iki adımda gerçekleşir. Birinci adım, çözeltiden katı yüzeyine moleküllerin difüzyon yolu ile aktarımını içeren difüzyon prosesi, ikinci adım ise bu moleküllerin kristal kafesine girmesini birinci dereceden reaksiyon ile açıklayan reaksiyon kademesidir. Daha sonraki araştırmalar reaksiyon kademesinin birinci dereceden farklı olduğunu göstermiştir. Bu iki adım farklı konsantrasyon itici kuvvetleri altında oluşur ve aşağıdaki denklemlerle açıklanır.

$$\frac{dm}{dt} = k_d A(C - C_i) \text{ (Difüzyon)} \quad (2.33)$$

$$\frac{dm}{dt} = k_r A(C_i - C^*)^r \text{ (Reaksiyon)} \quad (2.34)$$

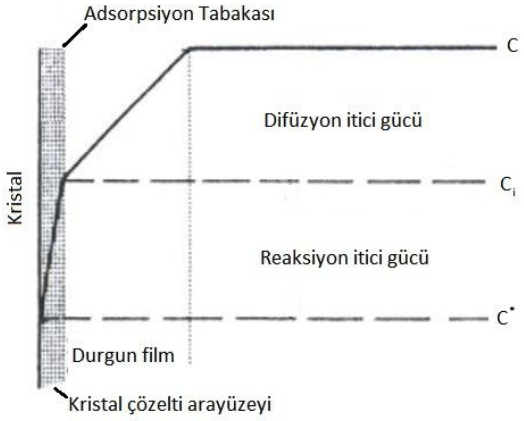
Bu iki denklemde kullanılan,

$k_d$: difüzyon kütle transfer katsayısı

$k_r$: yüzey reaksiyon hız sabiti

$C_i$: kristal-çözelti ara yüzeyi konsantrasyonudur.

Difüzyon reaksiyon adımlarının şematik ifadesi Şekil 2.9'da verilmiştir.




Şekil 2. 9 Kristalizasyonda konsantrasyon itici kuvvetinin etkisi [30]

Denklem (2.33) ve denklem (2.34)'ün pratikte uygulanması ara yüzey konsantrasyonlarını içermesinden ve bu konsantrasyonların ölçüm zorluğundan dolayı oldukça zordur. Bu nedenle, ölçümü daha kolay olan toplam konsantrasyon farkı göz önüne alınmakta ($C - C^*$), $C_i$ konsantrasyonu dikkate alınmamaktadır. Kristalizyon için, toplam itici kuvvete dayanan genel denklik aşağıdaki gibi yazılmaktadır.

$$\frac{dm}{dt} = K_G A(C - C^*)^g \tag{2.35}$$

$$K_G = \frac{k_r k_d}{k_r + k_d} \tag{2.36}$$

Burada $K_G$ toplam kristal büyüme katsayısı, g ise toplam kristal büyüme prosesinin mertebesidir. Bir çok inorganik tuzun sulu çözeltilerinden kristalizasyonunda toplam büyüme hız mertebesi g, 1 ve 2 aralığındadır. Böylece hız denklikleri aşağıdaki gibi yazılabilir [30].

$$R_G = \frac{1}{A} \cdot \frac{dm}{dt} = k_d(C - C_i) \text{ (difüzyon)} \tag{2.37}$$

$$= k_r(C_i - C^*)^r \text{ (reaksiyon)} \tag{2.38}$$

$$= K_G(C - C^*)^g \text{ (toplam)} \tag{2.39}$$

# BÖLÜM 3

# HİDROKSİAPATİT

## 3.1 Hidroksiapatit (HAP) ve Önemi

Sert dokunun mineral fazını biyolojik apatit denilen madde oluşturur. Saf hidroksiapatitin (HAP) formülü $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ olmasına rağmen biyolojik apatitler stokiyometrik değildir, birçok başka mineral de içerir. Başta karbonat olmak üzere eser miktarda $Mg^{+2}$, $Na^{+}$, $Fe^{+2}$, $HPO_4^{-2}$, $F^{-}$ ve $Cl^{-}$ gibi elementleri de barındırır. Bu nedenle kemik yapısının daha uygun yapısal formülü $(Ca,X)_{10}(PO_4,CO_3,Y)_6(OH,Z)_2$ şeklinde (X katyonları, Y ve Z anyonları ifade eder) gösterilebilir [36-38].

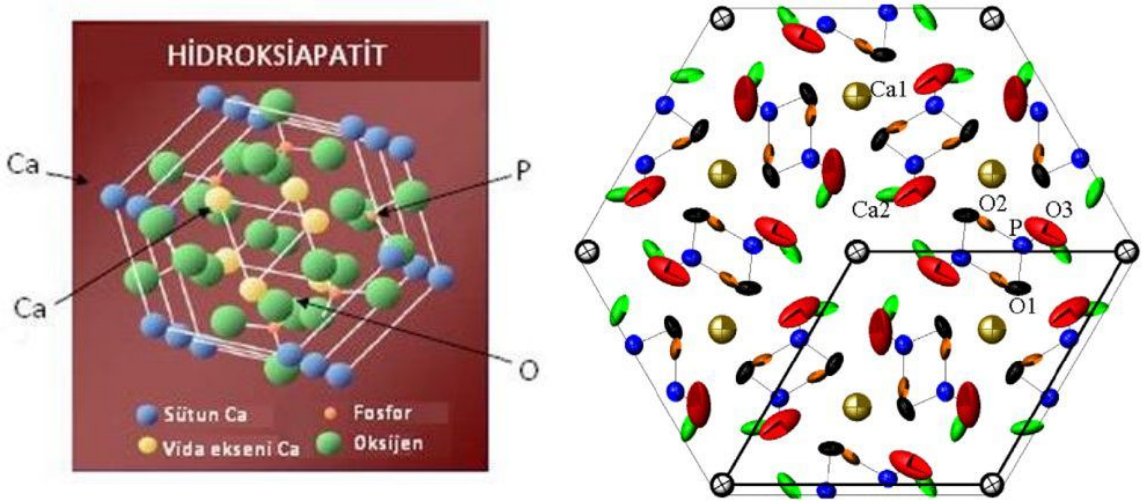
Birçok denemeye karşın klinik uygulamalarda hala sentetik kemik yerine kullanılabilen materyal ihtiyacı çokça görülmektedir. Otolog (öz kaynaklı) kemik nakli için en klasik alternatif, potansiyel enfeksiyon risklerinden ötürü kısıtlanmaktadır.

Sentetik kemik yerine kullanılabilen materyaller, biyolojik asıllı materyaller (kolajen), inorganik materyaller (kalsiyum fosfatları, biyocam), organik materyaller (poliesterler) ve kompozit materyallerden oluşmaktadır [39].

Mükemmel biyouyumluluklarından dolayı kemik için klinik uygulamalarda kullanılabilen birçok kalsiyum fosfat biyomateryali mevcuttur. En sık görülen örnekleri, yüksek kristallenebilme özellikli kalsiyum fosfatları, kimyasal çöktürme ile elde edilebilen nanoapatitlerdir [40].

HAP, kalsiyum fosfat bazlı seramikler sınıfındandır ve doğal kemik mineraline kimyasal ve yapısal benzerliğinden dolayı kemik aşı malzemesi olarak kullanılmaktadır. Kimyasal

formülü $Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$ ve Ca/P oranı 1,67'dir [41]. HA yapısı şematik olarak Şekil 3.1'de gösterilmiştir.




Şekil 3. 1 Hidroksiapatitin şematik olarak gösterimi [42]

Kalsiyum hidroksiapatit $P6_3/m$ boşluk grubuyla, aralarında 120° açı olan eşit 3a eksenine ($a_1$, $a_2$, $a_3$) dik olan 6 katlı (6 kıvrımlı) c-ekseni tarafından karakterize edilen, hekzagonal sisteme dahildir. Birim hücre olarak bilinen en küçük yapı birimi apatit kristallerinden oluşur. Kapalı olarak birbirleriyle paketlenmiş Ca, $PO_4$ ve OH gruplarından oluşur.

Ca(1) ya da Ca(2) yapısına ait 10 kalsiyum atomunun 4'ü Ca(1) pozisyonunu: 2'si z=0 seviyesinde ve 2'si z = 0,5 seviyesinde, 6'sı Ca(2) pozisyonunu: 3'ü z=0,25'te, 3'ü z=0,75 seviyesinde, işgal eder. Ca(2) pozisyonunu işgal eden 6 kalsiyum atomu OH grupları etrafına z=0,25 ve z=0,75 olacak şekilde birim köşelere yerleşmiştir. 6 tetrahedral fosfat ($PO_4$) z=0,25 - 0,75 seviyelerindedir. Apatit yapının kararlılığını veren iskelet kafes $PO_4$ gruplarının ağı sağlar. Fosfat gruplarının oksijeni bir O(1) , bir O(2) ve iki O(3) olarak tanımlanır.

F-apatitin $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ ve Cl-apatitin $Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$ atomik düzenlemeleri birbirine benzemektedirler. Florit ve klorit, apatit içindeki OH grupları yerine geçerler. F ya da Cl atomları farklı pozisyonlardaki OH'ların yerine geçerler. OH, F-Cl atomları Ca(2) üçgenin merkezinde c-ekseni boyunca uzanırlar ki bu Young ve Elliott tarafından tanımlanmıştır [43].

HAP tümör cerrahisinde kemikte oluşan boşlukta dolgu materyali olarak, kırık kemik onarımında kemikteki defekti kapamak için köprü olarak, dişçilikte diş kökünü beslemede ve implant kaplamalarında kullanılmaktadır. Yumuşak doku biyoaktif davranış gösteren HAP ile bağlanarak yapışır ve implantın kaymasını engeller. Aynı zamanda vücut implantı yabancı madde olarak algılamaz. Hidroksiapatit kemik dolgu materyali olarak toz ya da poröz (gözenekli) blok şeklinde kullanılır. Hidroksiapatit aynı zamanda kemikteki boşluğu doldurarak boşlukta ödem oluşumunu ve yumuşak dokunun boşluğa girmesini engeller. Bir başka önemli görevi ise kalsiyum ve fosfat kaynağı olmasıdır. HAP'ın yüksek osteoiletkenliği (yüzeyinde kemik oluşumuna izin verme) ve düşük bozunma hızı vardır [44].

Mükemmel biyouyumluluğu ve canlı dokular tarafından kolayca kabul edildiğinden ötürü, HAP ortopedik uygulamalarda ve diş implant uygulamalarında kullanılmıştır [40]. Bunun yanında, gaz sensörleri, katalizler ve lazerler için ana materyal olarak kullanılma gibi tıbbi olmayan alanlarda da kullanılmıştır [45]. Yüksek biyoaktiflik özelliğine karşın, mekanik gücünün az olması nedeniyle tıbbi uygulamalarda HAP kullanımı sınırlıdır. HAP biyoseramikleri, yük altında kalan implantlarda kullanılamaz. Günümüzde, HAP'ın tıbbi uygulamaları, biyouyumlu faz güçlendirmeleri (metal implantların polimerli kompozit ve diğer seramiklerin kaplamaları) ile sınırlı kalmaktadır [46, 47, 48]. Sahip olduğu özellikler, kristalin boyutunun nano boyuta düşürülmesiyle ya da HAP ile güçlendirilmiş kompozitlerin kullanımıyla artırılabilir [49, 50]. HAP seramiklerinin, biyoaktiflik, biyouyumluluk, sinterlenme yeteneği ve mekanik kuvveti gibi özellikleri, HAP'ın morfoloji ve tane sayısıyla etkilenmiştir. HAP sadece biyoaktif değil aynı zamanda ostekondüktif, toksik olmayan bir maddedir. Fizikokimyasal, mekanik ve biyolojik özelikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir [41].

HAP sentezi için birçok yöntem hidroliz, hidrotermal ya da hızlandırma metotları kullanılarak geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin birçoğu sıvı sistemlere dayanır. Brendel, HAP sentezi ve kalsiyum nitratın oksidasyon ve hidroliziyle HAP kaplama için bir metot geliştirmiştir. HAP 700 – 1100 °C sıcaklık oranında kalsine edilmesiyle sağlanmıştır. Ravoglioli'ye göre ticari olarak mevcut olan hidroksiapatitler 3 gruba ayrılabilirler.

1- Tip A: Yüksek gözenekli aglomeratlar, ortalama 1-2 µm, 60 $m^2$/g'a yakın spesifik yüzey alanına sahiptir.

2- Tip B: >45$m^2$/g spesifik yüzey alanıyla, (50-300 µm) birkaç yüz mikrondan daha büyük aglomeratlar içeren tozlar.

3- Tip C: Hayek ve Newesely reçetelerine göre hazırlanana tozlar (> 80-90 $m^2$/g) son derece yüksek spesifik yüzey alanıyla mikron altı partiküller.

HAP'ın kemik destek ya da onarım malzemesi olarak kullanımı için birçok yöntem geliştirilmiştir [51]. Yöntemlerden bazıları hidrotermal yöntem, yanma sentezi, sulu çözeltilerden çöktürme, sol-jel yöntemi, ultrasonik ışıma, yapay vücut sıvısından çöktürme, mikrodalga - hidrotermal yöntem ve ters misel yöntemidir. HAP sentezi sırasında taneciklerin aglomerasyonu söz konusudur, bunu önlemek için kullanılan yöntemlerden biri ses ötesi dalgalardır.

Çizelge 3. 1 HAP'ın fizikokimyasal, mekanik ve biyolojik özelikleri [41]

| **Özellik** | **Değer** |
|---|---|
| Molekül formülü | $Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$ |
| Ca/P oranı | 1,67 |
| Kristal yapı | Hegzagonal |
| Young modülü (GPa) | 80 – 110 |
| Elastiklik modülü (GPa) | 114 |
| Baskı dayanımı (MPa) | 400 – 900 |
| Gerilme dayanımı (MPa) | 115 – 200 |
| Yoğunluk (g/$m^3$) | 3,16 |
| Kırılma dayanımı (MPa $m^{1/2}$) | 0,7 – 1,2 |
| Sertlik (HV) | 600 |
| Bozunma sıcaklığı (°C) | > 1000 |
| Erime noktası (°C) | 1614 |
| Dielektrik sabiti | 7,40 |
| Isıl iletkenlik (W/cmK) | 0,013 |
| Biyoaktiflik | Yüksek |
| Biyouygunluk | Yüksek |
| Biyobozunma | Düşük |
| Hücresel uygunluk | Yüksek |
| Kemik iletkenliği | Yüksek |

## 3.2 HAP Sentez Yöntemleri

HAP kristalleri çok çeşitli şekillerde sentezlenebilir. Bunlardan bazıları açıklamalarıyla aşağıda verilmiştir.

**Islak Çöktürme Yöntemi:** Islak kimyasal çöktürme yöntemiyle hazırlanabilen HAP nanokristal süspansiyonunun reaksiyonu Bouyer tarafından belirtildiği gibi Yagai ve Aoki tarafından sunulmuştur [52].

$10Ca(OH)_2 + 6H_3PO_4 \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 18H_2O$ [53]

Bu yöntemle elde edilen HAP nanopartiküllerinin biçim, boyut ve belirli yüzey alanı; reaktan ekleme hızına ve reaksiyon sıcaklığına karşı çok hassastır. Reaktan ekleme hızı, sentezlenen HAP'ın saflığını belirler ve sentezin sonunda elde edilen pH değeriyle ve süspansiyon dengelenmesiyle oldukça bağlantılıdır. Reaksiyon sıcaklığı, kristallerin monokristalin ya da polikristalin olup olmayacağını belirler. T<60°C'deki HAP sentezlerinden monokristalinler, T=60°C monokristalin oluşumu için kritik sıcaklıktır ve bu sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda polikristalinler sentezlenir [54].

**Kimyasal Çöktürme Yöntemleri, Biyomimetik Yöntem:** İnsan kan plazmasına benzer inorganik tuz kompozisyonlu yarı kararlı sentetik vücut akışkanları (değiştirilmiş SBF), fizyolojik pH ve sıcaklıkta, nanoboyutlu karbonat bazlı kemiğimsi HAP'ın üretilmesine olanak sağlamaktadır. Bu biyomimetik HAP kristalleri, kimyasal çöktürme yöntemiyle pH=7,4 ve 37°C koşullarında, kalsiyum nitrat tetrahidrat ve diamonyum hidrojen fosfat tuzlarının SBF'de çözünmesiyle elde edilebilir [55]. Buna ek olarak, inorganik tuzların izlerini içeren bu kristaller, SBF tarafından sağlanmış ve birleştirilmiştir. Kristallerin ortalama partikül büyüklüğü sinterlemeden sonra mikrondan daha küçük kalmıştır; bu büyüklük, 1200°C'ye ısıtıldıktan sonra %96 yoğunlaşmıştır.

SBF ilk olarak Kokubo [56] tarafından cam-seramiklerinin davranışını incelemek için kullanılmıştır. Bu çalışmalarda, cam-seramik örnekleri SBF çözeltisine daldırılmış ve yüzeylerinin kemik apatitine benzer zayıf kristalize olmuş karbonat apatitleriyle kaplanmış olduğu görülmüştür [57].

**Sol-jel Yöntemi:** Düşük sıcaklık-oluşumu ve apatit kristal birleşmesi, sol-jel prosesini bilinen yöntemlerden ayıran, esas faydalardır. Aslında, ıslak çöktürmede düzgün apatit

kristallerinin oluşması için >1000°C sıcaklıklar gerekir ancak sol-jel yönteminde bu sıcaklık birkaç yüz derece daha aşağıdadır [58]. Bu yöntem, kalsiyum ve fosfor öncüllerinin moleküler düzeyde karışmasını sağlar ki bu da, elde edilen HAP'ın kimyasal homojenliğini oldukça iyi bir dereceye taşır. HAP sentezi, Ca/P molar oranının 1,67 olmasını gerektirir [54].

**Elektrokristalizasyon Yöntemi:** Nano faz bulunan çok küçük partiküllü HAP kaplamaları, seyreltik elektrolitlerden, $[Ca^{+2}]$=6,1x10$^{-4}$M, $[PO_4^{-3}]$=3,6x10$^{-4}$ M, fizyolojik pH'ta sentezlenebilir. Bu düşük aşırı doygunluklarda HAP, öncül faz oluşumu olmadan çöktürülür [59].

### 3.3 Kalsiyum Fosfat Çözeltilerindeki Dengeler

Az çözünebilir kalsiyum fosfat tuzlarının çözeltilerinde olması muhtemel dengeler aşağıdaki gibidir [60, 61]:

$H^+ + PO_4^{-3} = HPO_4^{-2}$ $K_1$

$H^+ + HPO_4^{-2} = H_2PO_4^-$ $K_2$

$H^+ + H_2PO_4^- = H_3PO_4$ $K_3$

$Ca^{+2} + PO_4^{-3} = CaPO_4^-$ $K_4$

$Ca^{+2} + HPO_4^{-2} = CaHPO_4$ $K_5$

$Ca^{+2} + H_2PO_4^- = CaH_2PO_4^+$ $K_6$

$Ca^{+2} + OH^- = CaOH^+$ $K_7$

$H^+ + OH^- = H_2O$ $K_8$

$5Ca^{+2} + 3PO_4^{-3} + OH^- = Ca_5(PO_4)_3OH$ (s) $K_9$

Çözeltideki serbest konsantrasyonlar, kütle denkliği denklemlerinden hesaplanır:

$T_{Ca} = [Ca^{+2}] + [CaH_2PO_4^+] + [CaHPO_4] + [CaPO_4^-] + [CaOH^+]$ (3.1)

$T_P = [H_3PO_4]+[H_2PO_4^-]+[HPO_4^{-2}] + [PO_4^{-3}] + [CaH_2PO_4^+] + [CaHPO_4] + [CaPO_4^-]$ (3.2)

$T_M = [M^{+2}] + [MH_2PO_4^{+}] + [MHPO_4] + [MPO_4^{-}] + [MOH^{+}]$ (3.3)

Burada $T_{Ca}$ toplam kalsiyum iyonu konsantrasyonunu, $T_P$ toplam fosfat iyonu konsantrasyonunu, $T_M$ ise çözeltide inhibitör olarak metal bulunması halinde iki değerli metal iyonu konsantrasyonunu ifade etmektedir.

Hidroksiapatit için termodinamik çözünürlük çarpımı, $K_{sp}$ ifadesi aşağıdaki gibidir:

$$K_{sp} = [Ca^{+2}]_{eq}^{5} + \left[PO_4^{-3}\right]_{eq}^{3} + [OH^{-}]_{eq} f_2^5 f_3^3 f_1 \quad (3.4)$$

Burada eq alt simgesi denge halini ifade etmektedir. $f_z$, z değerli iyonun aktivite katsayısıdır. Bu ifade şöyle de yazılabilir:

$$K_{sp} = a_{Ca(eq)}^{5} a_{PO_4(eq)}^{3} a_{OH(eq)} \quad (3.5)$$

Aktivite ifadesi aşağıdaki denklemle verilmektedir:

$$a_i = f_z c_i \quad (3.6)$$

Burada,

$a_i$ : i bileşeninin aktivitesi,

$f_z$ : z değerli iyonun aktivite katsayısı,

$c_i$ : i bileşeninin molar konsantrasyonu.

Hidroksiapatitin iyonik çarpım (IP) ifadesi ise şöyle verilmektedir:

$$IP = a_{Ca^{+2}(su)}^{5} a_{PO_4^{-3}(su)}^{3} a_{OH^{-}(su)} = [Ca^{+2}]_t^5 + \left[PO_4^{-3}\right]_t^3 + [OH^{-}]_t f_2^5 f_3^3 f_1 \quad (3.7)$$

Burada t alt simgesi, herhangi bir t anını ifade etmektedir.

z değerli iyonların aktivite katsayıları, $f_z$ Debye-Huckel denkleminin genişletilmiş formundan bulunur [62]:

$$-\log f_z = Az^2 \left[\frac{I^{\frac{1}{2}}}{1+I^{\frac{1}{2}}} - 0{,}3I\right] \quad (3.8)$$

Burada,

I : İyonik kuvvet

$f_z$ : z değerli iyonun aktivite katsayısı

z : İyonun değerliği

A : Debye-Huckel parametresi (37°C'de A=0.5230)

İyonik kuvvet I, denklem (3.9)'dan hesaplanabilir:

$$I = \frac{1}{2}\sum_i c_i(z_i)^2 \quad (3.9)$$

Burada,

$c_i$ : i bileşeninin konsantrasyonu

$z_i$ : i bileşeninin yükü

Aşırı doygun çözeltilerden mineral oluşması için gerekli sürücü güç olan Gibbs serbest enerjisindeki değişim, ΔG aşağıdaki denklemle verilmektedir:

$$\Delta G = -\frac{1}{v}RT\left(\frac{IP}{K_{sp}}\right) \quad (3.10)$$

$v$ : Mineraldeki toplam iyon sayısı

IP : İyonik çarpım

$K_{sp}$ : Termodinamik çözünürlük çarpımı

R : Gaz sabiti=8.314 J/molK

T : Mutlak sıcaklık (K)

Bu denklik HAP minerali için denklem (3.11)'deki gibi ifade edilir:

$$\Delta G = -\frac{1}{9}RT\left(\frac{IP}{K_{sp}}\right) \quad (3.11)$$

Denklem (3.11)'de kullanılan 9 rakamı, HAP'daki iyon sayısını ifade etmektedir.

Çözelti aşırı doygunluğu, $\Omega$ aşağıdaki denklemle verilmektedir:

$$\Omega = \frac{IP}{K_{sp}} \quad (3.12)$$

Doygunluk indeksi, S ifadesi denklem (3.13) ile verilmiştir:

$$S = \log\Omega = \log\frac{IP}{K_{sp}} \quad (3.13)$$

Doygunluk indeksi, S değeri eğer negatif ise; sistem doygunluğun altında, sıfır ise; sistem katı ile dengede, pozitif ise; sistem aşırı doygun durumdadır.

Herhangi bir mineral için relatif aşırı doygunluk değeri, σ, denklem (3.14) ile verilmektedir:

$$\sigma = \frac{\left[IP^{\frac{1}{\nu}} - K_{sp}{}^{\frac{1}{\nu}}\right]}{K_{sp}{}^{\frac{1}{\nu}}} = \Omega^{\frac{1}{\nu}} - 1 \qquad (3.14)$$

Burada ν, mineraldeki toplam iyon sayısıdır. HAP minerali için bu denklem (3.15)'deki gibi olur:

$$\sigma = \frac{\left[IP^{\frac{1}{9}} - K_{sp}{}^{\frac{1}{9}}\right]}{K_{sp}{}^{\frac{1}{9}}} = \Omega^{\frac{1}{9}} - 1 \qquad (3.15)$$

Kristalizasyon hızı relatif aşırı doygunluk değeri ile değişmektedir. Kristalizasyon hızının aşırı doygunlukla nasıl değiştiği denklem (3.16) ile verilmiştir.

$$R_{HAP} = kGs\sigma^{n} \qquad (3.16)$$

$R_{HAP}$ : HAP kristalizasyon hızı

$k_G$ : Hız sabiti

s : Kristal yüzeyindeki aktif büyüme bölgelerinin sayısının fonksiyonu

n : Kristalizasyon prosesinin mertebesi

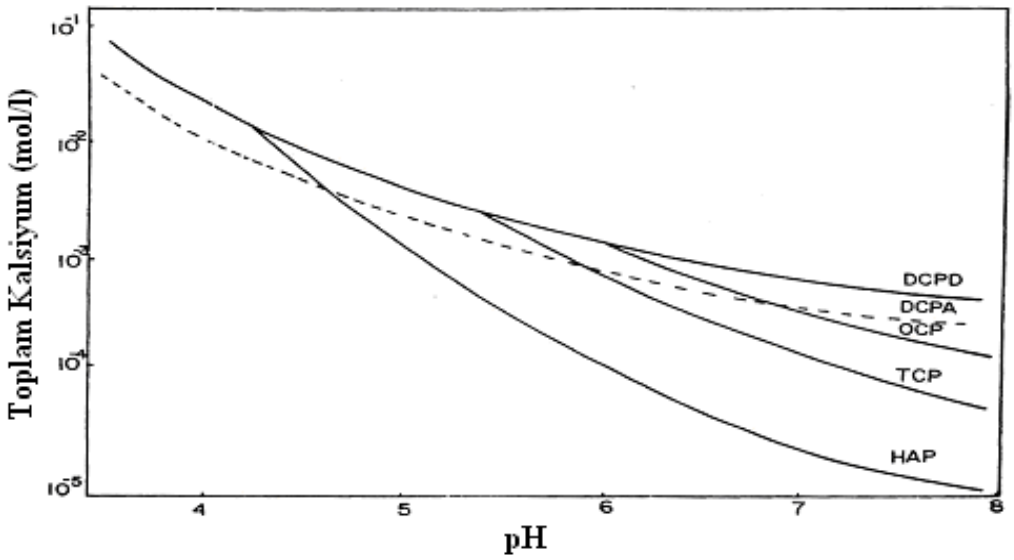
### 3.4 Çözeltide Hidroksiapatit Kristalinin Oluşum Kinetiği

Sudaki fosfat türlerinin katı hale dönüşümü ile atık sudan fosforun geri kazanımı gerçekleştirilir. Çözelti aşırı doygunluğuna bağlı olarak kalsiyum fosfatlar termodinamik açıdan kararsız amorf kalsiyum fosfattan başlayarak, dikalsiyum fosfat dihidrat ($CaHPO_4.2H_2O$, DCPD), oktakalsiyum fosfat ($Ca_4H(PO_4)_3.2.5H_2O$, OCP) ve en kararlı mineral fazı hidroksiapatiti ($Ca_5(PO_4)_3OH$, HAP) oluşturabilir [48,49,50]. Oluşan fazlar, suda çözünen bileşiklerin kinetik etkileri ve kalsiyum fosfat tuzu oluşumuna ait kinetikler tüm etkili parametrelerin kontrol altında tutulduğu deneyler yoluyla modellenir. Bu, değişen aşırı doygunluklarda hızla çözünen geçici fazların belirlenmesine izin veren sabit aşırı doygunluk yöntemiyle gerçekleştirilebilir. Nötral

pH'a yakın değerlerde hidroksiapatitin gelişimi, yüzey kontrollü mekanizma yoluyla ilerler. Suda çözünen safsızlıklar, aktif büyüme merkezlerinde adsorplanma yoluyla kristalizasyon prosesini geciktirir. Buna bağlı olarak uygun adsorpsiyon prosesinin modellenmesi açısından değişik katkı maddelerinin etkisi değerlendirilebilir [66].

Sulu çözeltilerde aşırı doygunluğun sağlanmasının ardından kalsiyum fosfat tuzlarının oluşumu gerçekleşir. Aşırı doygunluk çözeltinin kalsiyum ve fosfat içeriğinin ve/veya pH'ın arttırılmasıyla meydana gelebilir. Bununla birlikte sıcaklık artışı da çözelti aşırı doygunluğunun oluşmasına katkıda bulunur. Çünkü kontrollü olarak çözülebilir kalsiyum fosfat tuzları ters çözünürlüğe sahiptir. Aşırı doygunluğun gerçekleşmesinin ardından çekirdeklenme meydana gelir. Çekirdekler kritik bir büyüklüğü aştıkları anda büyürler [34].

Çözelti aşırı doygunluğuna bağlı olarak kalsiyum fosfat sistemleri için 4 bölge tanımlanabilir. Bu bölgeler Şekil 3.2'de gösterilmiştir.




Şekil 3. 2 37 °C'deki kalsiyum fosfat fazların çözünürlük izotermleri [34]

Aşırı doymuş çözeltilerden çözünürlüğü az olan toprak alkali metal fosfatların çökmesi ile ilgili son yıllarda pek çok araştırma yapılmıştır. Bu çalışmalar genellikle başlangıç reaksiyon çözelti karışımını kontrol etmek amacıyla yapılmasına rağmen bu deneylerden sonuç almak çok zordur. Çözeltide katı fazların şans eseri çekirdek oluşturduğu yabancı parçaların olabileceği ihtimali bunun nedenidir. Bütün bu

zorluklardan kaçınmak için durgun ortamdaki iyi karakterize edilmiş aşı kristalin kristal gelişimini incelemek gerekir. Bu tür çözeltiler günlerce kararlı kalabilir, o zaman da yeni ilave edilen aşı kristalin gelişmesini incelemek için zamanla konsantrasyonun değişimi izlenmelidir [67].

Nötral ve alkali pH aralıklarında kalsiyum fosfat fazın oluşumu, termodinamik olarak kararlı hidroksiapatitin ($Ca_5(PO_4)_3OH$, HAP) oluşumundan önce yarı kararlı amorf fazın oluşumu üzerinde ilerlediği gözlenmiştir. Öncü amorf kalsiyum fosfatın ($Ca_3(PO_4)_2$, ACP) yarı kararlılık zamanı aşırı doygunluk derecesi, sıcaklık, pH vb. gibi çalışma şartlarına çok bağlıdır. Ayrıca bazı katkı maddelerinin ilavesi ile de ACP kararlı hale getirebilir [63].

Hidroksiapatit için çok düşük aşırı doygunlukta büyüme hızı ölçümleri; itici kuvvetin bir fonksiyonu olan lineer oluşum hızının, 5 ile 6,5 arasında değişen pH değerlerinde ve 7 ile 8,5 arasında değişen pH değerlerinde farklı olduğunu göstermektedir. Bu pH aralıkları içinde pH değeri yaklaşık 7 olan çözeltide hidroksiapatitin sıfır yük noktasında olduğu deneysel olarak kanıtlanmıştır. Bu pH değerlerinin üzerinde ve altında hidroksiapatit büyüme kinetiğinde meydana gelen değişimlerin yorumlanabilmesi yüzey yüklenmesinin kristalizasyon üzerindeki etkisinin aydınlatılmasını gerektirebilir. Büyüme hızının benzer bir şekilde pH'a bağımlılığı dikalsiyum fosfat dihidrat oluşumu içinde belirtilmiştir [68].

Çözeltinin pH'ına ve sudaki kalsiyum ve fosfat konsantrasyonuna bağlı olarak bir kaç faz oluşabilir. $100^oC$'den düşük sıcaklıklarda oluşabilen kalsiyum fosfat fazları çözünürlük derecelerine göre sırasıyla; dikalsiyum fosfat dihidrat ($CaHPO_4.2H_2O$,DCPD), ortokalsiyum fosfat ($Ca_4H_2(PO_4)_3.2.5H_2O$, OCP) ve hidroksiapatittir ($Ca_5(PO_4)_3OH$, HAP).

Kalsiyum fosfat biyoseramikler klinik gibi pratik uygulamalarda su (ve vücut sıvısı içindeki diğer bileşenler) ile temas halinde olduğu için kalsiyum ve fosfat kompozit materyallerin sulu ortamlarda kararlılığını koruyabilmesi çok önemlidir. Çoğunlukla yüksek sıcaklıklarda sinterleme ile ya da su buharının uzaklaştırılması ile elde edilen kalsiyum fosfatlar oda sıcaklığında kararlı yapıdadırlar [66].

Oda sıcaklığında sulu çözeltilerde kararlı olabilen sadece iki kalsiyum fosfat malzeme vardır. En kararlı yapıyı çözeltinin pH'ı belirler. Çözelti pH değeri 4,2'den küçük ise dikalsiyum fosfat, büyük ise hidroksiapatit en kararlı fazdır (Şekil 3.2). Bu durum

termodinamik dengenin karmaşık bir hal almasına neden olmaktadır. Sadece dikalsiyum fosfat (pH<4,2) veya hidroksiapatit (pH>4,2) sulu çözeltilerle temasta bulunabilecektir [69].

Şekil 3.2 incelendiğinde, sistemin dengede olmasını sağlamanın ne kadar önemli olduğu görülmektedir. Çünkü, bu denge çözünebilen termodinamik ürünlerin kullanılmasına izin verir. Katı fazların karakterlerini belli etmek için kinetik faktörleri bilmek, dengedeki çözünürlük verilerini bilmekten daha önemlidir. HAP kristalinin kinetik incelenmesi, başka fazlar oluşturabilen doymuş çözeltilerde ve sadece HAP fazı oluşturan düşük doymuş çözeltilerde yapılmıştır.

Reaksiyon sürecinde kristal kafes iyonlarının konsantrasyonunda fark edilir derecede azalma olması kristalin stokiometrisini bulmayı zorlaştırır. Konsantrasyonların azalmasıyla oluşan daha sonra tekrar çözünen farklı fazlara rağmen, her aşamada doymuş çözeltiler durgun ortamda olabilirler.

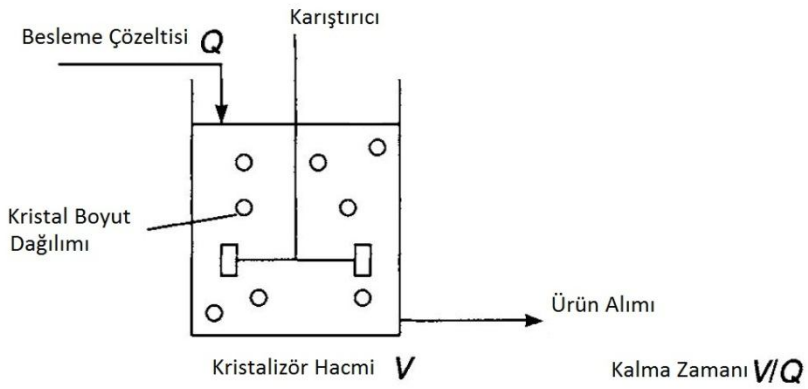
Çoğu zaman, kararlılığı artırmak için doygunluk artırılır bu da büyük konsantrasyon farkı oluşması demektir. Fakat bu olay çökme prosesinin mekanizmasında değişim yapar. Diğer problem ise, çökme hızını doğru tespit etmek için, pH ve Eh stat yöntemlerinin yeterli olmamasıdır. Nispeten yüksek doymuş çözeltilerin çöktürülmesi çalışmalarında, çoğu zaman dalgalanma gözlenir. Bu da ilk hızı bulmayı zorlaştırır. Diğer taraftan nispeten düşük doymuş çözeltilerde konsantrasyon değişimi çok az olduğundan, kristalizasyon hızındaki kesin farkları görmek çok zordur [34].

Ortamdaki eser miktardaki safsızlıkların bile prosesi etkilemesinden dolayı kristalizasyon proseslerinde tekrarlanabilir sonuçlar elde etmek zordur. Büyüme hızının ölçülmesi tekrarlanabilirliği yüksek sabit bileşim yaklaşımının kullanımı ile daha iyi mümkün olmaktadır. İlk katı fazın oluşumunun gözlendiği ve reaksiyon kinetiğinin incelendiği kristalizasyon proseslerinde bütün çözelti konsantrasyonlarının sabit kalmasını sağlamak, kristal büyüme hızının çok geniş bir aşırı doygunluk aralığında çalışılmasına olanak vermektedir. Bu metot özellikle kristal büyüme mekanizmasının incelenmesinde belirli bir aşırı doygunluk aralığında reaksiyonun derecesi fazla değiştiğinden, çok gerekli olmaktadır [70].

# BÖLÜM 4

## SÜREKLİ REAKTÖR (MSMPR KRİSTALİZÖR)

Örneklenen bütün karıştırmalı reaktörlerdeki katı-sıvı karışım akımları komplekstir. Teorik analizleri kolaylaştırmak için yeni bir reaktör tipinin icat edilmesi ihtiyacı duyulmuştur. Bu idealleştirilen reaktör MSMPR kristalizörü olarak bilinmeye başlanmıştır [71]. MSMPR kimyasal reaksiyon mühendisliğinin idealleştirilmesinde kullanılan sürekli karıştırmalı tank reaktör (CSTR) benzeri bir kristalizördür. İyi karıştırmalı sürekli kristalizör, kristalizasyon çalışmalarında büyük dikkat çekmiştir. Ayrıca sürekli kararlı halde, kristalizörde meydana gelen prosesin ve kristalizörün performansının analizi için en basit kristalizör tipidir. MSMPR reaktörüne giren çözelti tüm koşullar altında (sıcaklık, konsantrasyon, hız, türbülans vb.) iyi karıştırılır. Buharlaştırma, soğutma ve bunlar gibi yöntemlerle aşırı doygunluk sağlanır ve çekirdek oluşmasıyla kristal meydana getirilir. Kristaller reaktörde kalma süresince çeşitlenme olasılığına sahip olduklarından, reaktör içinde bir kristal boyut dağılımı ortaya koyulur. Katı-sıvı karışım sürekli olarak reaktörden alınır ve reaktördekiyle tam olarak aynı kompozisyondadır. Şekil 4.1'de MSMPR tipi kristalizörün çalışma prensibi gösterilmiştir.




Şekil 4. 1 MSMPR tipi kristalizörün çalışma prensibi

## 4.1 Kristal Boyut Dağılımları (CSD)

MSMPR'daki kristal boyut dağılımı kristalizörde kalma zamanı ve kristalizasyon kinetiğinin kombinasyonuyla tahmin edilebilir. Bu unsurun bilinmesi halinde ise kristalizasyon kinetiğinin belirlenmesi gibi geniş kullanım alanına sahiptir. Performans tahmini veya kinetik belirlenmesi için bu nicelikler kullanılsa da, bu üç etken (CSD, kalma zamanı, kinetik) popülasyon dengesiyle bağlantılıdır. Kristalizasyon kinetiği ve sistemin çözünürlüğü için verilen eşitlikler popülasyon dengesini prensip alarak, kararlı ya da kararsız halde, kesikli ya da sürekli kristalizörlerin performanslarını tahmin etmek için çözülebilir.

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial (nG)}{\partial L} + \frac{n-n_0}{\tau} = B_a - D_a + B_d - D_d + \int_0^\infty \delta\,(L - L_u) dL \qquad (4.1)$$

Açıkça görüldüğü gibi genel popülasyon denge eşitlikleri oldukça karmaşıktır ve bu nedenle genel çözümleri için numerik yöntemler gereklidir. Yine de belirli durumlar için bazı kullanışlı analitik çözümlerde mevcuttur.

## 4.2 Sayı Yoğunluğu Dengesi

MSMPR tipi reaktörde sayı yoğunluğu teorisinin uygulanabilmesi için bazı kabullerin yapılması gerekmektedir. Bunlar [29];

- Kristalizör içindeki süspansiyon mükemmel şekilde karışmaktadır.
- Çekilen üründeki kristal boyut dağılımı, kristalizör içindekiyle aynıdır.
- Kristalizördeki kristal kırılması ve aşınması ihmal edilebilecek seviyededir.
- Kristalizör hacmi sabit tutulmalıdır.

Popülasyon yoğunluğu boyut dağılımının esas istatistiğidir ve aşağıdaki gibi tanımlanır [29].

$$n = \lim_{\Delta L \to 0} \left( \frac{\Delta N}{\Delta L} \right) \qquad (4.2)$$

Burada ΔN, ΔL boyut aralığındaki kristal sayısıdır.

Kristal büyüme hızı;

$$G = \frac{dL}{dt} \cong \frac{\Delta L}{\Delta t} \quad \left[ \frac{boyut\ artışı}{zaman\ artışı} \right] \qquad (4.3)$$

ve

$$\Delta N = nG\Delta t \quad (4.4)$$

Kristal sayı yoğunluğu (ΔL boyut aralığı üzerinde Δt zamanında);

$$\Delta N_1 V = \Delta N_2 V + \overline{N} Q \Delta t \quad (4.5)$$

ΔN'i yerine koyarsak;

$$n_1 G_1 \Delta t\, V = n_2 G_2 \Delta t\, V + \overline{n} Q \Delta L \Delta t \quad (4.6)$$

Kristalizördeki bekleme süresi Q: debi, V: hacim olmak üzere;

$$\tau = \frac{V}{Q} \quad (4.7)$$

ve ΔL → 0'a giderken ve $G_1$= $G_2$ = G varsayıldığında sayı yoğunluğu denklemi aşağıdaki gibi verilir.

$$\frac{dn}{dL} + \frac{n}{G\tau} = 0 \quad (4.8)$$

Bu eşitlik Mc-Cabe'nin ΔL kanununun geçerli olduğu koşullarda, yani büyüme boyuta bağlı değilse,

$$\tau G \frac{dn}{dL} + n = 0 \quad (4.9)$$

şeklinde ifade edilir. Buradan;

$$n = n^0 \exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right) \quad (4.10)$$

eşitliği elde edilir [29]. Bu, kararlı halde çalışan bir kristalizörde sayı dengesi teorisinin genel sonucudur ve yapılan kabullerin geçerliği olduğu durumda, kristal üründeki taneciklerin boyutuna bağlı olarak sayı dağılımını ifade eder. Eşitlikte, $n^0$, sıfır boyutundaki tane yoğunluğudur. i, çekirdek hız mertebesi; g, büyüme hız mertebesi olarak tanımlandığında, denklemde geçen büyüme hızı, G, aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$n^0 = kG^{\frac{i}{g}-1} \quad (4.11)$$

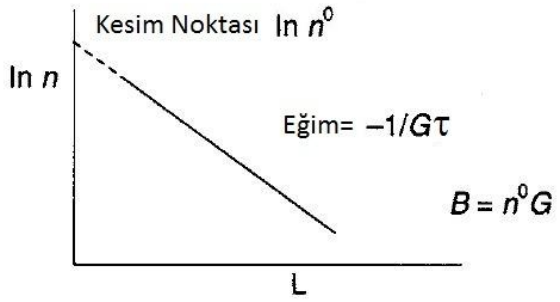
Sürekli çalışan laboratuvar tipi MSMPR kristalizörü, bekleme süresinin 8-10 katı süreyle çalıştırılıp, yatışkın hale geldikten sonra alınan numune filtre edilir ve kurutulduktan sonra elek analizi yapılır. Yapılan çalışmada elek analizi için Nano-S cihazı kullanılmıştır.

Elek analizinde, $\Delta$L iki elek arasındaki açıklık farkıdır. $\overline{L}$ olarak, bu iki elek açıklığının ortalaması alınır. Bir elek fraksiyonu, $\Delta w$, süspansiyon yoğunluğu $M_T$ ise, sayı yoğunluğu,

$$n = \frac{\Delta w M_T}{\Delta L \alpha \rho \bar{L}^3} \tag{4.12}$$

şeklinde ifade edilir. Burada, $\alpha$ , hacim şekil faktörü, $\rho$ ise kristal yoğunluğudur.

Bulunan değerler ln n - $\bar{L}$ grafiğinde çizilirse (Şekil 4.2), eğimi $-\frac{1}{G\tau}$ , kayımı ise ln $n^0$ değerini veren bir doğru verir.




Şekil 4. 2 Sayı dengesi teorisinin MSMPR tipi reaktörde uygulanması

Değişik besleme hızları için yapılan deneylerde bulunan $n^0$ ve G değerleri, (4.10) no'lu eşitliğe göre, log G – log $n^0$ grafiğine yerleştirilirse, ele geçen doğrunun eğimi $\frac{i}{g} - 1$ olacaktır. Bu şekilde kinetik mertebe hesaplanabilecektir [29].

### 4.2.1 Literatürde MSMPR Tipi Kristalizörde Yapılan Çalışmalar

Literatürde MSMPR ile ilgili çeşitli çalışmalar yürütülmüştür. Bu çalışmalarda büyüme hızıyla birlikte, buna etki eden pH, karıştırma hızı, kalma süresi, sıcaklık, konsantrasyon, katkı maddeleri ve akış hızı gibi parametreler incelenmiştir.

Dejeu ve arkadaşları [72] çöktürme ile elde edilen hidroksiapatit kristallerinin büyüme hızını incelemişlerdir. Çalışmada, $Ca_3(NO_3)_2$ ve $(NH_4)_2HPO_4$ reaktan olarak kullanılmış, 0,5 litrelik reaktörde 20 ve 50 °C'de farklı besleme konsantrasyonlarında HAP üretimi

yapılmıştır. Deneylerde kullanılan Ca/P oranları farklı seçilmiş ve konsantrasyonlar düşürüldükçe oran 1,67'ye yaklaştırılarak gerçekleştirilmiştir. Düşük Ca/P oranlarında (Ca/P oranı 1,67'ye yaklaşırken) çekirdeklenme hızı düşük, büyüme hızı ise yüksek oranlardakilerden daha hızlıdır. Deneylerin sonucu, kristal boyut dağılımının besleme konsantrasyonları ve sıcaklığa çok bağımlı olduğunu göstermiştir. Buna bağlı olarak, küçük partiküllerin yüksek sıcaklık ve aşırı doygunluklarda elde edilebilmektedir. Çünkü büyüme hızı aşırı doygunluk ile, bozunma hızı ise daha yüksek karıştırma hızlarında artmaktadır.

Jones [73], kalsiyum oksalat sisteminin kinetik parametrelerinin tayini hakkında araştırmalar yapmıştır. Bu yaptığı araştırmalarda, sayı yoğunluğu teorisini kullanarak kalsiyum oksalatın MSMPR tipi reaktörde gerçekleşen çökme kinetiğinin modellerle ifade edildiği görülmüştür. Aşırı doygunluk ve karıştırma hızı çeşitlenerek elde edilen sonuçlardan toplanma (aggregation) hızının aşırı doygunluk arttıkça, bozunmanın (disruption) yüksek karıştırma hızlarında arttığını görmüştür.

Koralewska ve arkadaşları [74], struvitin çekirdeklenme ve kristal büyüme hızlarını araştırmıştır. Araştırmada, reaktan konsantrasyonlardaki artışla birlikte ortalama kristal boyutunda ve buna bağlı olarak süspansiyon yoğunluğunda artış görülmüştür.

Epple ve arkadaşları [75], bilgisayar kontrollü sürekli reaktörde sulu çözeltilerin hızlı karıştırılmasıyla amorf hidroksiapatit elde etmişlerdir. Çalışmada, sıcaklık, pH, karıştırma hızı, çözelti kompozisyonu ve aşırı doygunluk gibi reaksiyon parametreleri sürekli kontrol edilmiştir. Deneylerin sonucunda katı oluşumu iki proseste incelenmiştir. Birincisi çözeltiden çöktürme (katı fazın oluşumu) ve ikincisi ise kristalizasyondur.

$Ca^{2+}_{(sulu)} + PO_4^{3-}{}_{(sulu)} \rightarrow$ CaP (amorf, katı) (Çöktürme)

CaP (amorf, katı) $\rightarrow$ CaP (kristalin, katı) (Kristalizasyon)

Eğer çöktürülen ürün zaten kristalinse, bu iki proses kendiliğinden gerçekleşebilir.,

$Ca^{2+}_{(sulu)} + PO_4^{3-}{}_{(sulu)} \rightarrow$ CaP (kristalin, katı)

Kristalinite değeri yüksek doygunluk, ortalama kristalizasyon zamanı ve sıcaklık gibi parametrelerin çeşitlenmesiyle ayarlanabilir. Çalışmada yapılan 5 °C ve 60 °C

deneylerde sıcaklık artışıyla kristalinite değerinin arttığı görülmüştür. Bununla birlikte reaksiyon süresinin uzatılmasıyla kristalinite değerini arttırmıştır.

Gomez-Morales ve arkadaşları [76], sürekli yöntemle stokiyometrik hidroksiapatit çöktürümü üzerine çalışmalar yapmışlardır. Deneyler 0,45 $dm^3$ MSMPR reaktörde 400 devir/dk dönen 3 kanatlı karıştırıcı ile 10 $dm^3$ iki besleme tankı ve peristaltik pompa ile gerçekleştirilmiştir. Deney koşulları, $N_2$ atmosferinde Ca/P oranını 1,67, reaksiyon sıcaklığını 85 °C ve pH 9 olarak seçilmiştir. Bu koşullar altında HAP kristalleri stokiyometrik oranda ve iğne yapıda üretilmiştir. Reaktan çözelti $CaCl_2$ içerdiğinde amorf kalsiyum fosfattan HAP kristallerine çok hızlı bir dönüşüm olmaktadır. Ancak $CaCl_2$ çözeltisi yerine $Ca(NO_3)_2$ çözeltisi kullanıldığında amorf kalsiyum fosfattan HAP dönüşümünün gecikmeye uğradığı gözlenmiştir.

# BÖLÜM 5

# DENEYSEL KISIM

Bu çalışmada, Hidroksiapatit ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, HAP) kristalleri, kesikli ve sürekli reaktör (MSMPR – Mixed Solution Mixed Product Removal) kullanılarak üretilmiştir. Kesikli reaktörle yapılan çalışmalarda HAP oluşumu sırasında iki ayrı katkı maddesi denenmiş ve kristal oluşumuna etkisi incelenmiştir. Sürekli reaktörde yapılan deneylerde ise HAP kristallerinin büyüme hızları ve katkı maddelerinin büyüme hızına etkileri incelenmiştir.

## 5.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasallar

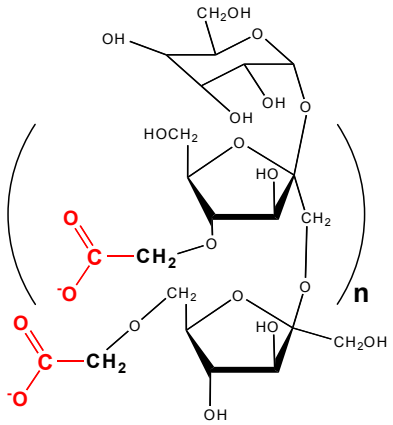
Kesikli ve sürekli reaktörlerde gerçekleştirilen kristalizasyon deneyleri sırasında, HAP kristallerinin üretiminde kalsiyum klorür dihidrat ($CaCl_2.2H_2O$) (Merck), potasyum dihidrojen fosfat ($KH_2PO_4$) (Merck), potasyum hidroksit (KOH) (J.T. Baker) kullanılmıştır.

Katkı maddesi olarak kullanılan malzemeler sırasıyla aşağıda verilmiştir:

- Lateks (Stiren – Akrilik kopolimeri) (kesikli deneylerde)
- Karboksimetil inülin (KMI): Karboksilasyon derecesi 1,5 (kesikli deneylerde)
- Karboksimetil inülin (KMI): Karboksilasyon derecesi 2,0 (MSMPR deneylerinde).

Çizelge 5.1 ’de KMI polimerinin kimyasal formülü verilmiştir. KMI, Yunanistan’ın Girit Üniversitesi tarafından hibe edilmiştir. Lateks polimeri ise ticari bir polimer olup, Ciba firmasında Glasgol 26 olarak isimlendirilmiştir.

Çizelge 5. 1 Deneysel çalışmalarda kullanılan katkılar

| Katkı adı | Kimyasal Formülü |
|---|---|
| Karboksimetil inülin |  |

## 5.2 Deneylerde Kullanılan Cihazlar

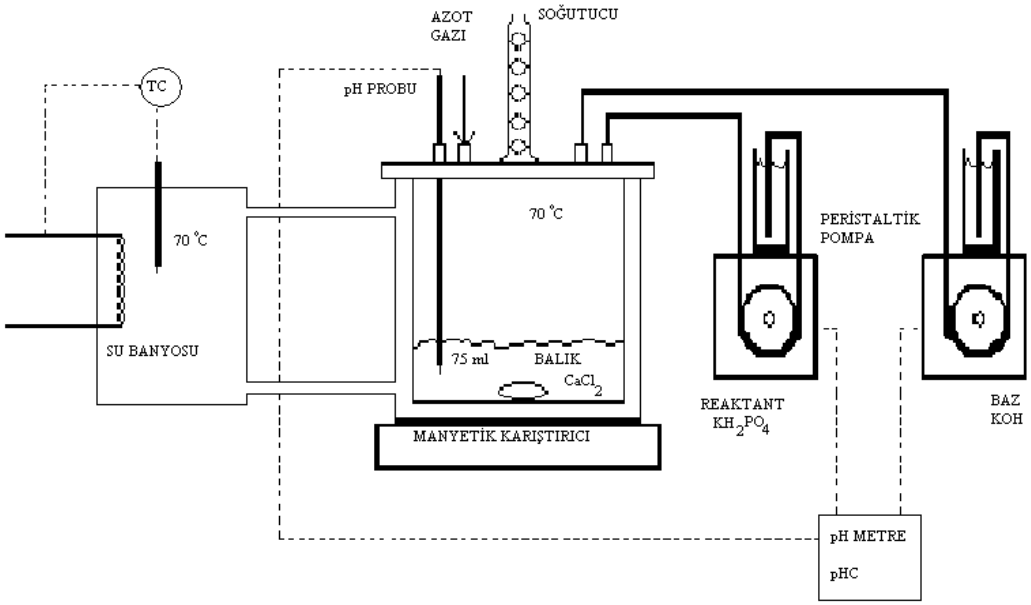
Kristalizasyon deneylerinde deiyonize su cihazı (TKA Pasifik), manyetik karıştırıcı (Heidolph, MR-Hei Standard) ve otomatik kontrollü sirkülatörlü su banyosu (POLYSCIENCE 9106) kullanılmıştır. Titrantların akış hızları peristaltik pompalar yardımıyla ayarlanmıştır (Cole-Parmer Masterflex L/S). pH kontrol ünitesi olarak Eutech Instruments αlpha-pH800 kullanılmıştır. Elde edilen kristallerin kurutulması için vakum etüvü (Binder) ve sinterlenmesi için kül fırını (Lenton) kullanılmıştır.

## 5.3 Kristalizasyon Deneyleri

### 5.3.1 Kesikli Reaktörde Gerçekleştirilen Deneyler

Şekil 5.1'de gösterildiği gibi toz halindeki hidroksiapatit ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, HAP) kristalleri; 75 ml eşit hacimdeki 0,5 mol/l kalsiyum klorür ($CaCl_2$) ve 0,3 mol/l potasyum dihidrojen fosfat ($KH_2PO_4$) çözeltilerinin 1000 ml hacimli çift cidarlı cam bir reaksiyon kabında sürekli olarak manyetik karıştırıcı ile karıştırılması ile elde edilmiştir. Karıştırma hızı 600 dev/dk'de tutulmuştur. $CaCl_2$ çözeltisi içine $KH_2PO_4$ çözeltisinin 1 ml/dk debisinde beslendiği reaksiyon boyunca, pH 9 - 9,5 aralığında pH kontrol ünitesi yardımıyla, 0,1 mol/l potasyum hidroksit (KOH) çözeltisi beslemesi ile sabit tutulmuştur. Deney süresince ortamdaki $CO_2$'yi uzaklaştırmak için sistemden sürekli azot gazı geçişi sağlanmıştır. Sıcaklık 70°C'de sirkülasyonlu su banyosu yardımı ile sabit

tutulmuştur. HAP kristalleri deney sonrasında bir gece boyunca kendi çözeltisinde bekletilmiştir. Katkı maddesi varlığında ve katkı maddesi olmaksızın gerçekleştirilen kristalizasyon deneylerinde elde edilen kristaller 0,2 μm gözenekli poliamid membran filtreden süzülüp saf suyla yıkanarak üzerindeki doygun çözelti uzaklaştırılmıştır. Daha sonra etüvde kurutularak karakterizasyon işlemleri için desikatörde saklanmıştır.



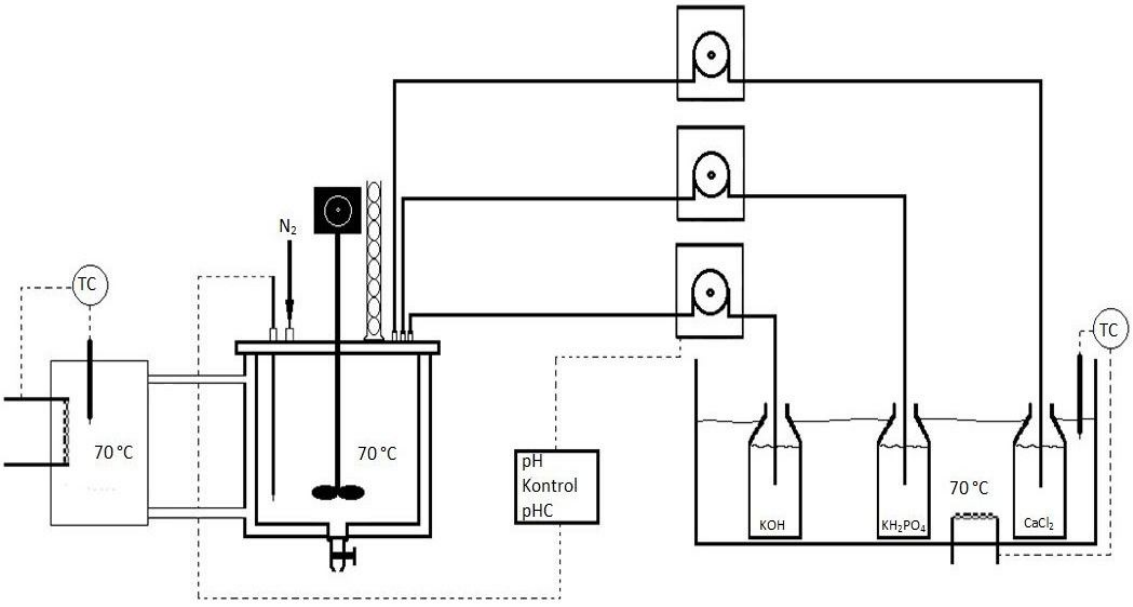

Şekil 5. 1 HAP kristallerinin elde edilmesi için kullanılan kesikli deney düzeneği

### 5.3.2 MSMPR Tipi Reaktörde Gerçekleştirilen Deneyler

Sürekli beslemeli ve sürekli ürün çekişli MSMPR tipi reaktör kullanılarak yürütülen deneylere ait deney sistemi Şekil 5.2'de görülmektedir.

HAP kristallerinin büyüme kinetiğinin incelendiği MSMPR tipi kristalizasyon deneylerinde 1000 ml hacimli, çift cidarlı musluklu cam reaktör kullanılmıştır. Reaktörde homojen karışımı sağlamak için taban "V" şeklinde tasarlanmıştır. Reaktör içindeki sıcaklık su banyosu yardımıyla reaksiyon boyunca 70 °C 'de sabit tutulmuştur. Reaktöre beslenen çözeltiler yine su banyosu yardımıyla 70 °C'ye ısıtılmış ve bu şekilde reaktöre beslenmiştir. Karıştırma, reaktörün ortasına yerleştirilen, çelikten yapılmış dört kanatlı bir karıştırıcı tarafından sağlanmıştır. Karıştırıcı, devri mekanik olarak değiştirilebilen bir motor tarafından çevrilmektedir. Karıştırma hızı, tüm deneylerde 600 dev/dk olarak ayarlanmıştır. Kalsiyum klorür ve potasyum dihidrojen fosfat çözeltileri aynı debide peristaltik pompa ile sürekli olarak yapılmıştır. Potasyum

hidroksit çözeltisi ise pH kontrol ünitesine bağlı olarak, pH değerini 9,2 değerinde tutacak şekilde üçüncü bir peristaltik pompa ile beslenmiştir. Potasyum hidroksit, reaksiyon süresince pH değeri 9,2 ± 0,01 olacak şekilde pH kontrol ünitesiyle sabit tutulmuştur. Ortamdaki $CO_2$'i uzaklaştırmak için sistemden sürekli azot gazı geçişi sağlanmıştır. Reaktöre çözelti beslemeleri sürekli olarak yapılmış, ancak ürün çekimi kesikli olarak gerçekleştirilmiştir. Bunun sebebi, laboratuvar tipi küçük reaktörlerde sürekli çekişte numune çekme musluğundaki düşük akım hızından dolayı tanelerin sınıflanmaya uğramasıdır. Bu sebeple reaktör içindeki süspansiyon seviyesinin % 10 artışına izin verilmiş ve böylece numune alımı belirli aralıklarla daha yüksek hızlarda yapılmıştır. Reaktörden numune alımı reaktördeki musluktan yapılmıştır.




Şekil 5. 2 HAP kristallerinin elde edilmesi için kullanılan sürekli (MSMPR) deney düzeneği

Her deneyde reaktörde kalma süresinin 8 katı süreyle çalışılmış ve karakteristik süspansiyon numunesi bu süre sonunda alınmıştır. Kalma süresi hesaplanırken besleme çözeltisi debisi olarak kalsiyum klorür, potasyum dihidrojen fosfat ve potasyum hidroksit çözeltilerinin toplam miktarı göz önüne alınmış ve (4.7) eşitliği kullanılmıştır.

Süspansiyon numunesi, alındıktan sonra 0,2 mikronluk membran filtre ile vakum yardımıyla süzülmüş ve ana çözeltisinden ayrılmıştır. Ana çözeltisinden ayrılan kristaller saf su ile yıkanmış ve bir gece boyunca (yaklaşık olarak 12 saat) vakum altında 50 °C' de

kurutulmaya bırakılmıştır. Nano-S cihazıyla kurutulan kristallerin partikül boyut dağılımı analizi yapılmıştır. Kristallerinden ayrılan ana çözeltinin hacmi ölçülmüştür.

## 5.4 Elde Edilen HAP Kristallerinin Karakterizasyonu

Kristallerin karakterizasyonu için taramalı elektron mikroskobu (SEM), X ışınları difraktometresi (XRD), Fourier Transform-InfraRed (FT-IR) Spektrometresi, Sorptometre ve Partikül boyut ölçer (Particle Sizer), TG-DTA ve ultrasonik homojenizatör kullanılmıştır.

### 5.4.1 Kalitatif faz (mineralojik) analizi (XRD)

XRD analizleri, İstanbul Teknik Üniversitesi bünyesinde bulunan Prof. Dr. Adnan Tekin Malzeme Uygulama Araştırma Merkezi XRD Laboratuvarında PHILIPS PANalytical PW 3060/40 cihazı ile Cu X-Işını tüpü ($\lambda$=1,5405 Å) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

- Kesikli reaktörde katkısız ve lateks polimer katkısıyla üretilen kristallerin analizi sonucunda elde edilen kristalin hidroksiapatit ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) kristali olduğu doğrulanmıştır. KMI polimer katkısıyla üretilen kristallerin analizi sonucunda elde edilen kristallerde ise amorfluk görülmüş ancak sinterleme sonucu polimerin uzaklaştırılmasıyla bu etki ortadan kalkmış ve kristallerin hidroksiapatit ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) kristali olduğu doğrulanmıştır.
- MSMPR tipi reaktörde katkısız olarak üretilen kristallerin analizi sonucunda elde edilen kristallerin hidroksiapatit ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) kristali olduğu doğrulanmıştır. MSMPR tipi reaktörde KMI katkısıyla üretilen kristallerin analizi sonucunda kesikli reaktörde yapılan analize benzer amorfluk görülmüş, sinterleme sonucunda elde edilen kristallerin hidroksiapatit ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) kristali olduğu doğrulanmıştır.

### 5.4.2 Yüzey alanı ölçümü (BET)

Toz halindeki HAP kristallerinin spesifik yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı ölçümleri, COSTECH marka Kelvin 1042 model sorptometre kullanılarak yapılmıştır. Numuneler 60 °C'de bir saat boyunca degaza maruz bırakılmıştır.

### 5.4.3 Elektron tarama mikroskobu (SEM)

SEM analizlerinin yapılmasında, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi – Gebze yerleşkesinde bulunan JEOL marka JSM 6335 F model ve Marmara Üniversitesi bünyesindeki JEOL marka JSM 5910 model taramalı elektron mikroskoplarından (SEM) faydalanılmıştır. Polimer içeren numunelerin SEM fotoğraflarının çekiminde düşük vakumlu cihazların kullanımı daha uygundur, ancak 10000 kat büyütmeden yukarı çıkılamamaktadır. TÜBİTAK bünyesinde çalışan SEM cihazı yüksek vakumludur. Bu sebepten dolayı özellikle polimer içeren bazı numunelerin SEM fotoğraflarında, yüksek vakum altındaki elektron bombardımanından dolayı bozulmalar görülmüştür.

### 5.4.4 FT-IR Spektrumları

Deneysel çalışmalarda elde edilen kristallerin analizinde, Bruker Optics Alpha FT-IR Spektrometresi kullanılmış ve elde edilen veriler mevcut yazılım programı kullanılarak grafik hale dönüştürülmüş ve değerlendirilmiştir. Yapılan analizlerde 375 – 4000 $cm^{-1}$ aralığında, yapılarındaki fonksiyonel grupların adsorbans değerleri belirlenmiş ve değerlendirme yapılmıştır.

### 5.4.5 Partikül Boyut Dağılımı

Kesikli ve MSMPR tipi reaktörde üretilen HAP kristallerinin partikül boyut dağılımları için MALVERN Zetasizer Nano-S cihazı kullanılmıştır. Nano-S cihazında çalışılırken, özellikle nano boyuttaki kristallerin aglomerasyonunu kırmak amaçlı bir dizi yöntem geliştirilmiştir. Her bir yöntem sonucunda Nano-S cihazından iyi sonuç alınamaması durumunda bir diğer yöntem denenmiştir.

- Numune öncelikle ultrasonik su banyosunda 1 ile 10 dakika arası tutulmuştur.
- Dispersant kullanılarak aynı işlem tekrar denenmiştir.
- Birçok numunede ultrasonik su banyosunun oluşan aglomerasyonu kırmadığı görülmüş ve bu amaçla Sonics marka 700 W ultrasonik homojenizatör (UH) kullanılmıştır.
- Numunenin durumuna göre 1 – 5 dakika arası UH uygulanmıştır.

- Dispersant kullanılarak aynı işlem tekrar denenmiştir.
- Aglomere olan parçaların çökmelerini sağlamak amacıyla UH işleminden sonra numuneler 1 saat ile 24 saat arası beklemeye alınmıştır.
- UH işleminden sonra santrifüj yardımıyla, 500 – 3000 dev/dk arasında denemelerle aglomere olmuş kristallerin çökmeleri sağlanmıştır. Bu işlemde santrifüj zamanı yavaş yavaş arttırılmış fazla numunenin çökmemesine özellikle dikkat edilmiştir.
- Yukarıdaki denemeler su ve etanol kullanılarak denenmiştir.

# BÖLÜM 6

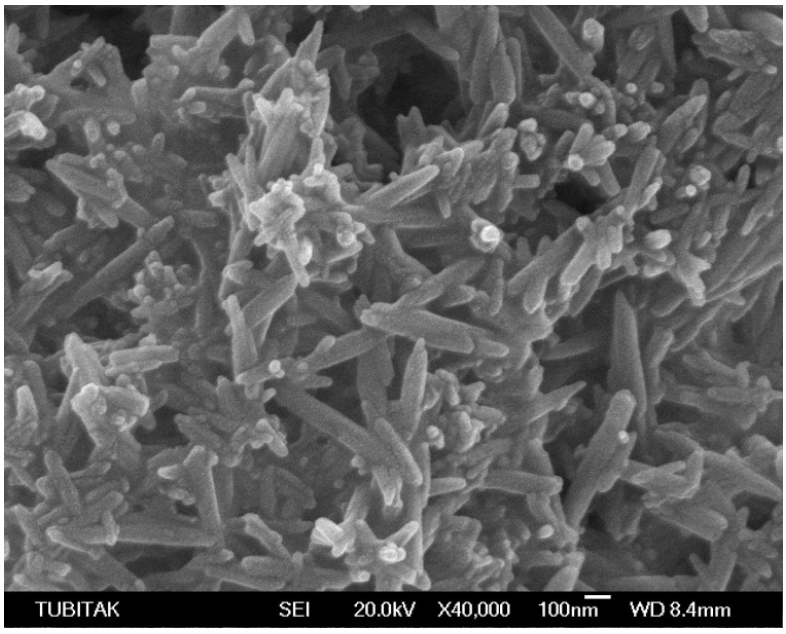
# DENEYSEL BULGULAR

## 6.1 Kesikli Reaktör Deneyleri

Kesikli reaktörde gerçekleştirilen deneyler Bölüm 5.1.1'de anlatıldığı şekilde yapılmıştır. Bu deneyler sonucu ele edilen sonuçlar Bölüm 6.1'de tartışılmıştır. Bu deneyler katkısız olarak ve katkı maddesi varlığında gerçekleştirilmiştir. Katkı maddesi olarak KMI ve Lateks polimeri kullanılmıştır.

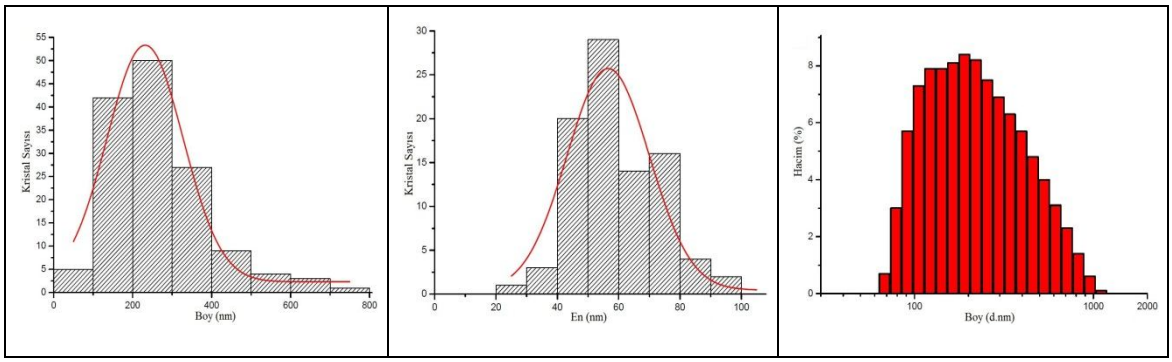
### 6.1.1 Katkısız Hidroksiapatit Deneyleri

Şekil 6.1' de HAP kristallerinin SEM fotoğrafı incelendiğinde elde edilen aşı kristallerin çubuk şeklinde ve nanometre boyutunda olduğu görülmektedir.




Şekil 6. 1 Katkısız olarak üretilen HAP kristallerinin SEM fotoğrafı

Şekil 6.2'de SEM fotoğraflarından yapılan ölçümler ve Nano-S'te elde edilen kristal boyut dağılımı verilmiştir. Kristallerin boy ortalaması 271,76 nm (standart sapma (STD): 127,9) ve en ortalaması 59,81 nm (STD: 13,65) olarak bulunmuştur. Nano-S'ten alınan kristal boyut dağılımı SEM fotoğraflarını destekler şekilde çıkmıştır. Nano-S ile yapılan ölçümlerde ortalama kristal boyu 234 nm bulunmuştur. Çizelge 6.1'de Nano-S'te verilen dağılıma göre hacimsel olarak en küçük kristal boyu 68,06 nm'de, en büyük kristal boyu ise 1106 nm'de görülmüştür. BET yüzey alanı 24,35 $m^2/g$ ölçülmüştür.




Şekil 6. 2 Katkısız HAP için yapılan boyut analiz histogramları a) boy (SEM), b) en (SEM), c) Nano-S partikül boyut dağılımı

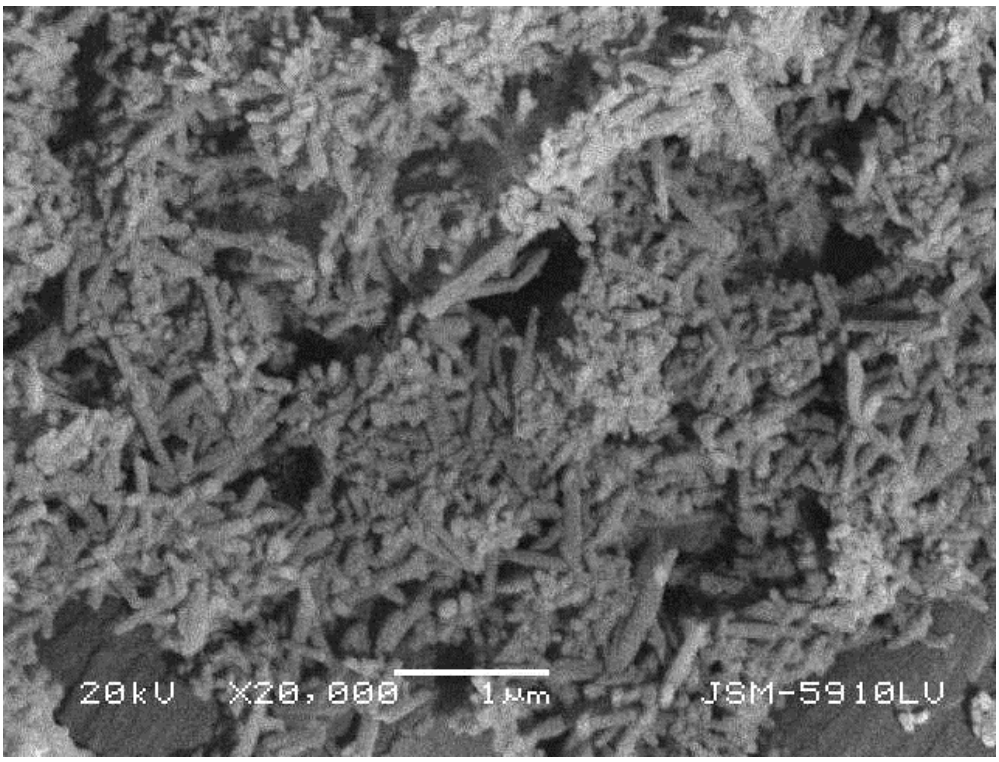
Çizelge 6. 1 Katkısız HAP kristalleri boyut dağılımı değerleri (Zetasizer) (Z-Ave=234 nm)

| Boyut (nm) | Hacim (%) | Boyut (nm) | Hacim (%) | Boyut (nm) | Hacim (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| 58,77 | 0 | 190,1 | 8,4 | 615,1 | 3,1 |
| 68,06 | 0,7 | 220,2 | 8,2 | 712,4 | 2,3 |
| 78,82 | 3 | 255 | 7,5 | 825 | 1,4 |
| 91,28 | 5,7 | 295,3 | 6,9 | 955,4 | 0,6 |
| 105,7 | 7,3 | 342 | 6,3 | 1106 | 0,1 |
| 122,4 | 7,9 | 396,1 | 5,7 | 1281 | 0 |
| 141,8 | 7,9 | 458,7 | 4,8 | | |
| 164,2 | 8,1 | 531,2 | 4 | | |

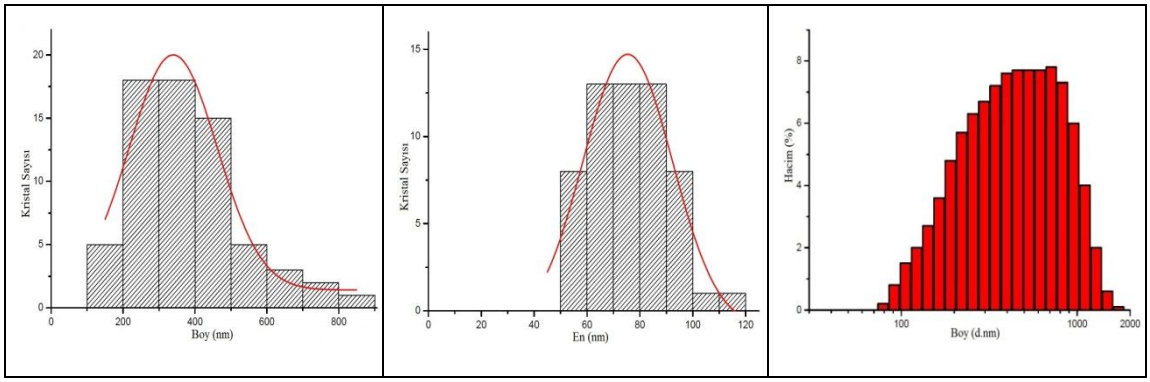
#### 6.1.1.1 Katkısız Deneylerde Sinterlemenin Etkisi

Katkısız olarak üretilen HAP kristalleri 3 saat boyunca 700 °C'de sinterlenmiştir. Sinterleme sonucunda, Şekil 6.3'te de görülen SEM fotoğraflarından yapılan ölçümlerde ortalama kristal boyu 376 nm (STD: 154), en ise 76,2 nm (STD: 14) olarak bulunmuştur. Nano-S ile yapılan ölçümlerde ortalama kristal boyu 323 nm

bulunmuştur. Şekil 6.4'te SEM fotoğraflarından yapılan ölçümler ve Nano-S'te elde edilen kristal boyut dağılımı verilmiştir. SEM ve Nano-S analizlerinden sinterlemeyle birlikte partikül boyutunda büyüme gözlendiği kanıtlanmıştır. Çizelge 6.2'de Nano-S'ten elde edilen histogramda hacimsel olarak en küçük partikül kristal boyunun sinterleme sonrası 68,06 nm'den 78,82 nm'ye, aynı şekilde en büyük partikül boyunun da 1106 nm'den 1718 nm değerine yükseldiği gözlenmiştir. BET yüzey alanı sinterleme ile birlikte azalma göstermiş ve 24,35 $m^2/g$ değerinden 18,22 $m^2/g$ değerine düşmüştür.




Şekil 6. 3 700°C'de sinterlenmiş katkısız HAP kristalleri SEM fotoğrafı




Şekil 6. 4 700 °C'de sinterlenmiş katkısız HAP için yapılan boyut analiz histogramları a) boy (SEM), b) en (SEM), c) Nano-S partikül boyut dağılımı

Çizelge 6. 2 HAP kristalleri boyut dağılımı değerleri (Zetasizer) (Z-Ave= 323 nm)

| Boyut (nm) | Hacim (%) | Boyut (nm) | Hacim (%) | Boyut (nm) | Hacim (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| 68,06 | 0 | 220,2 | 5,7 | 712,4 | 7,8 |
| 78,82 | 0,2 | 255 | 6,3 | 825 | 7,3 |
| 91,28 | 0,8 | 295,3 | 6,7 | 955,4 | 6 |
| 105,7 | 1,5 | 342 | 7,2 | 1106 | 4 |
| 122,4 | 2 | 396,1 | 7,6 | 1281 | 2 |
| 141,8 | 2,7 | 458,7 | 7,7 | 1484 | 0,6 |
| 164,2 | 3,6 | 531,2 | 7,7 | 1718 | 0,1 |
| 190,1 | 4,8 | 615,1 | 7,7 | 1990 | 0 |

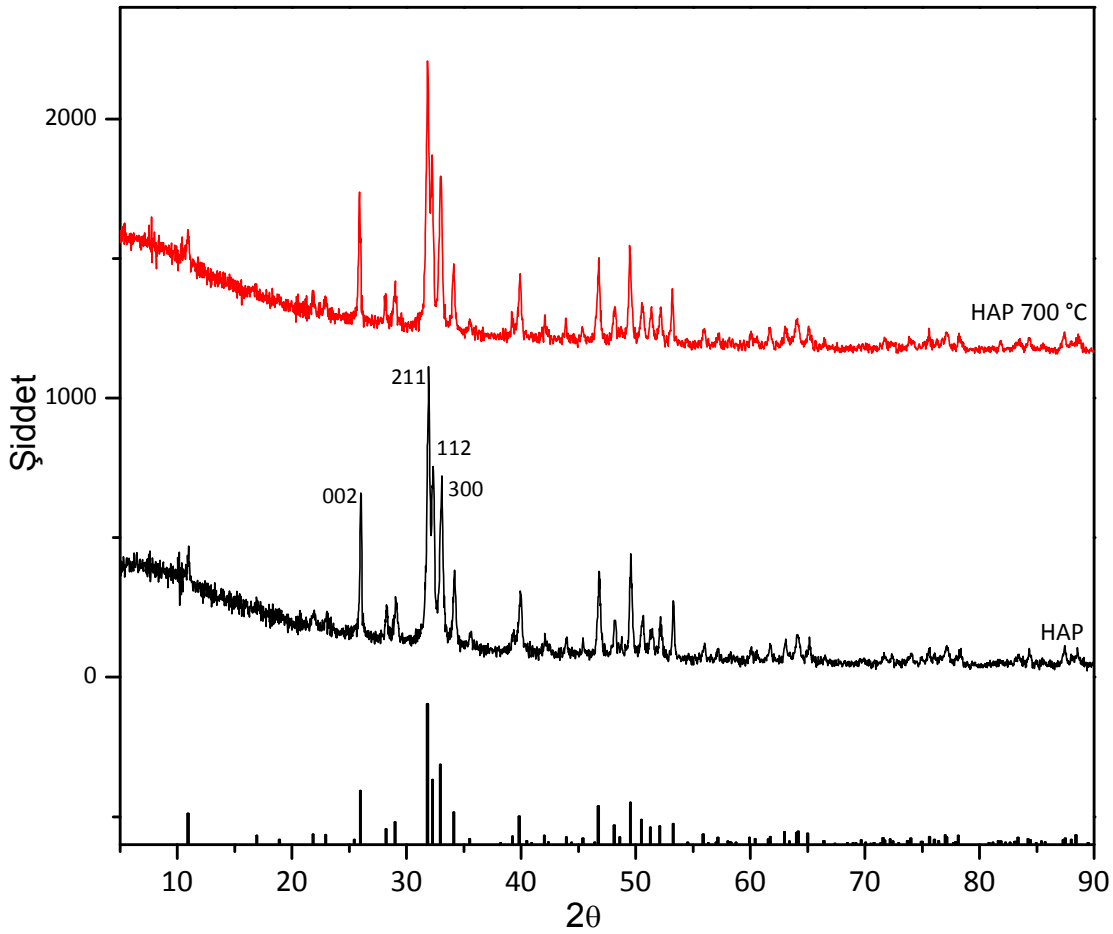
#### 6.1.1.2 HAP Kristallerinin Karakterizasyonu

Kristalizasyon deneylerinde üretilen kristallerin X-ışınları ve FT-IR analizleri sonucunda HAP ($Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$) kristalleri olduğu doğrulanmıştır. Referans HAP şablonu JCPDS 01-072-1243 kart numaralı XRD analiz referansından alınmıştır. Elde edilen HAP kristallerinin X-ışınları difraktometre sonuçları Çizelge 6.3'te verilmiştir.

Çizelge 6. 3 HAP aşı kristallerinin X-ışını difraktometre değerleri

| HAP Kristali | | | | JCPDS 01-072-1243 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2θ | d (Å) | % I | hkl | 2θ | d (Å) | % I | hkl |
| 26,0477 | 3,418 | 51,04 | 002 | 25,875 | 3,440 | 37,8 | 002 |
| 31,9311 | 2,800 | 100 | 211 | 31,741 | 2,817 | 100 | 211 |
| 33,0737 | 2,706 | 61,06 | 300 | 32,868 | 2,722 | 56,5 | 300 |
| 34,1679 | 2,622 | 26,66 | 202 | 34,045 | 2,631 | 22,3 | 202 |
| 39,9502 | 2,255 | 21,85 | 310 | 39,756 | 2,265 | 19,3 | 130 |
| 46,8211 | 1,93875 | 30,21 | 222 | 46,661 | 1,945 | 26,7 | 222 |
| 49,5562 | 1,83796 | 37,49 | 213 | 49,464 | 1,841 | 29,4 | 213 |
| 50,6301 | 1,80147 | 14,7 | 321 | 50,431 | 1,808 | 17 | 321 |
| 52,1535 | 1,75237 | 13,3 | 402 | 52,036 | 1,756 | 12,2 | 402 |
| 53,2753 | 1,71809 | 21,2 | 004 | 53,203 | 1,720 | 14 | 004 |

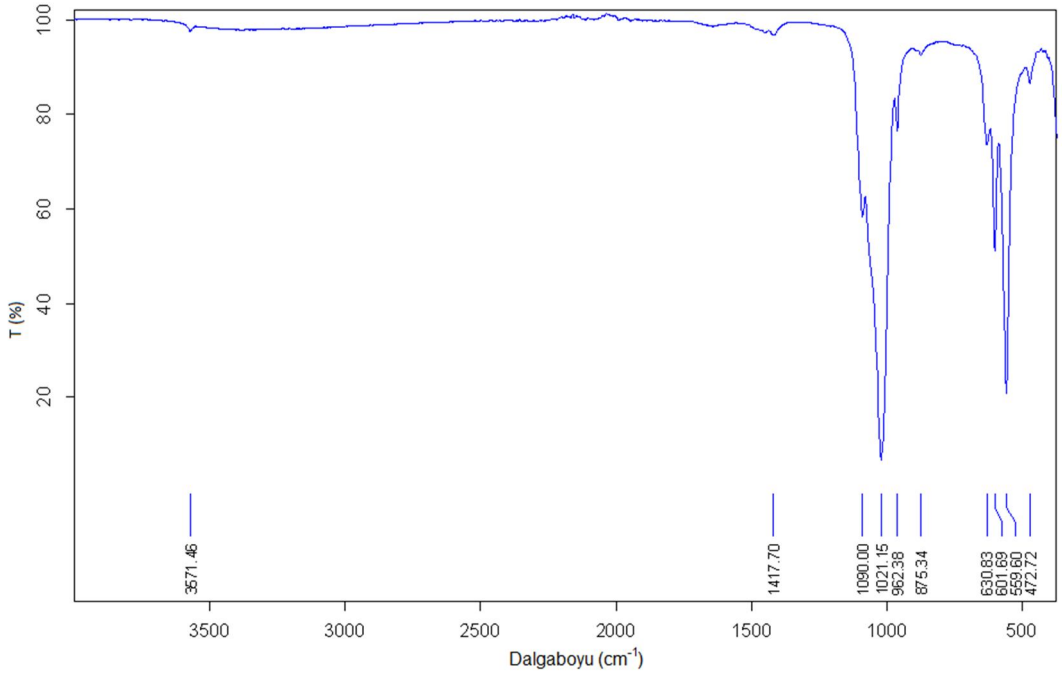
Toplu sonuçlar incelendiğinde 2θ değerlerinin referans şablona göre sola kaymış olduğu görülmektedir. Bunun yanında I/II değerlerinin daha yüksek olduğu ve d (Å) değerlerinin de yine söz konusu şablona göre küçük olduğu görülmektedir. Şekil 6.5'te HAP'ın karakteristik difraksiyon pikleri olan 002, 211, 112, 300 yansımaları, üretilen katkısız HAP ve 700 °C'de 3 saat boyunca sinterlenmiş HAP numuneleri için görülmektedir.




Şekil 6. 5 HAP kristallerinin toz X-ışını difraktometre diyagramı

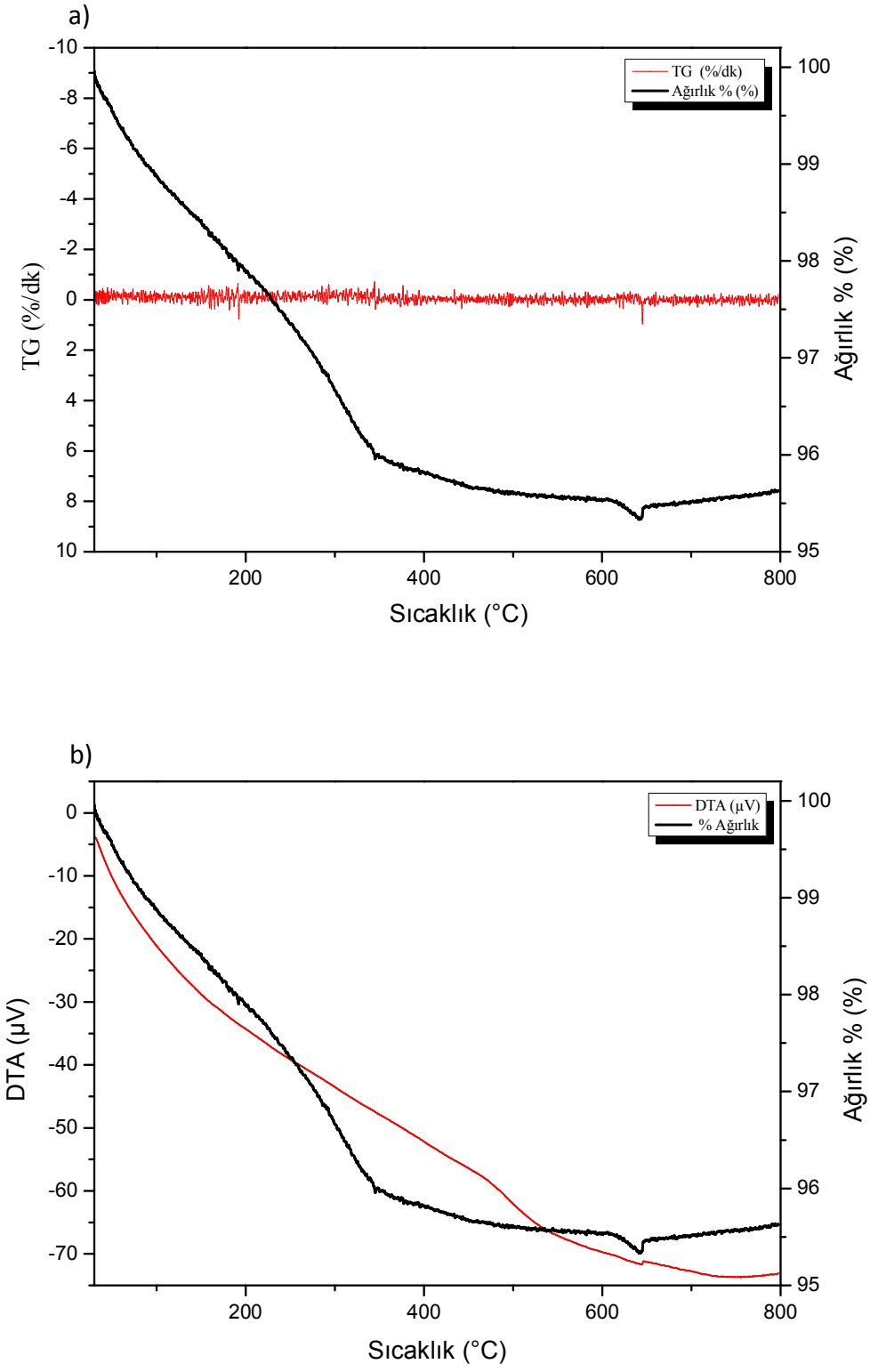
Şekil 6.6'da ise elde edilen HAP kristallerinin FT-IR analizi görülmektedir. FTIR spektrumlarında 3571 $cm^{-1}$ civarındaki zayıf pik HAP kristalindeki O-H grubunu göstermektedir. 1090 – 1021 $cm^{-1}$ arasında $PO_4^{-3}$ grubunun titreşimi ve 600 – 560 $cm^{-1}$ arasında orta şiddette O-P-O bağının üçlü bir deformasyon titreşimi görülmektedir.

962 – 875 $cm^{-1}$ civarındaki zayıf pikler ise $HPO_4^{-2}$ grubunu işaret etmektedir. 630 $cm^{-1}$ civarında görülen pik, OH- grubuna ait titreşimdir. 1600 $cm^{-1}$ ve 1452 – 1410 $cm^{-1}$ civarında görülen zayıf titreşim $CO_3^{-2}$ gruplarının varlığını gösterir [77, 78]. Bu ortamdaki $CO_2^{-2}$'nin tam olarak uzaklaştırılamadığını göstermektedir [79].




Şekil 6. 6 Katkısız olarak üretilmiş HAP kristallerinin FT-IR spektrumları

Şekil 6.7'de sırasıyla katkısız olarak üretilen HAP kristalleri için TG-DTG ve TG-DTA grafikleri verilmiştir. 0-200 °C kadar olan kısımda HAP bünyesindeki suyun buharlaştığı görülmektedir. 400 °C ye kadar olan kısımdaki ağırlık kaybı ise, adsorplanan ve HAP kristallerinin bünyesindeki suyun uzaklaşmasındandır [80, 81]. 400-500 °C aralığında görülen kütle kaybı ise fosfat gruplarının bozunmasından kaynaklanmıştır [82]. Bu kayıp % 4 civarındadır. Bu sıcaklık değerinden sonra herhangi bir kütle kaybı görülmemiştir.




Şekil 6. 7 Katkısız olarak üretilen HAP için yapılan termal analiz a) TG-DTG, b) TG-DTA

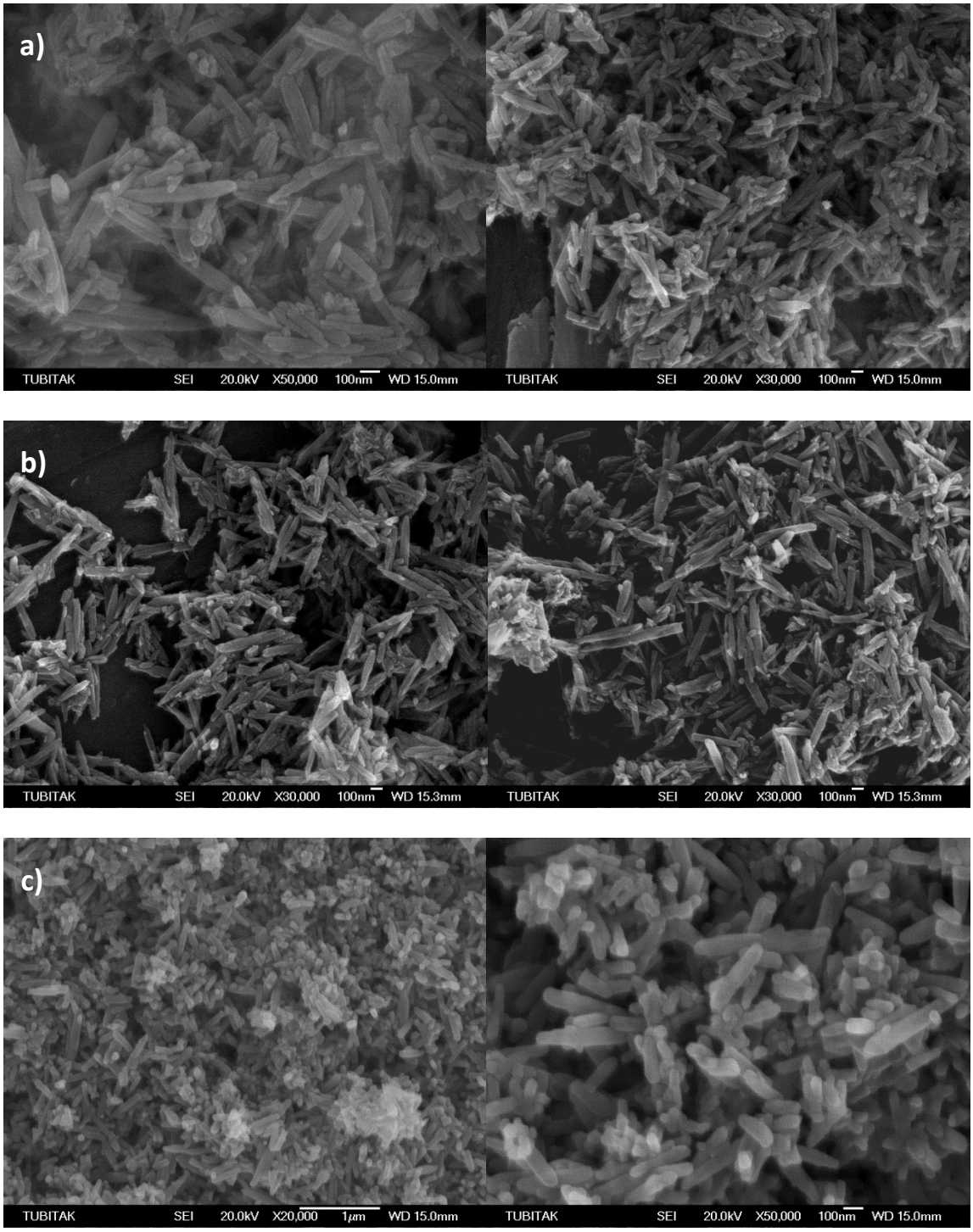
### 6.1.2 Lateks Katkısıyla Gerçekleştirilen Deneyler

Oldukça viskoz bir yapıya sahip olan lateks polimeri ile çalışırken çözelti hazırlama konusunda zorluklar yaşanmıştır. Lateks polimeri, $KH_2PO_4$ ya da $CaCl_2$ çözeltilerinin içine katıldığında topaklanmış, bu durum homojen bir deney ortamının oluşmasına engel olmuştur. Bu sorun, $CaCl_2$ çözeltisi hazırlarken, lateks polimerinin çözeltiye katılmasıyla çözülmüştür. Lateks polimeri, öncelikle az miktarda saf su ile seyreltilmiş, polimer ultrasonik banyonun içinde iken, üzerine su ile seyreltilmiş $CaCl_2$ eklenmiş, saf su ile gerekli çözelti hacmine getirilmiştir. Reaksiyona giren 150 ml reaktan için (75 ml $KH_2PO_4$ ve 75 ml $CaCl_2$) lateks polimerinin konsantrasyon değerleri hesaplanmış ve bulunan değerler Çizelge 6.4'te ml olarak verilmiştir.

Çizelge 6. 4 Lateks polimeri kullanım miktarları

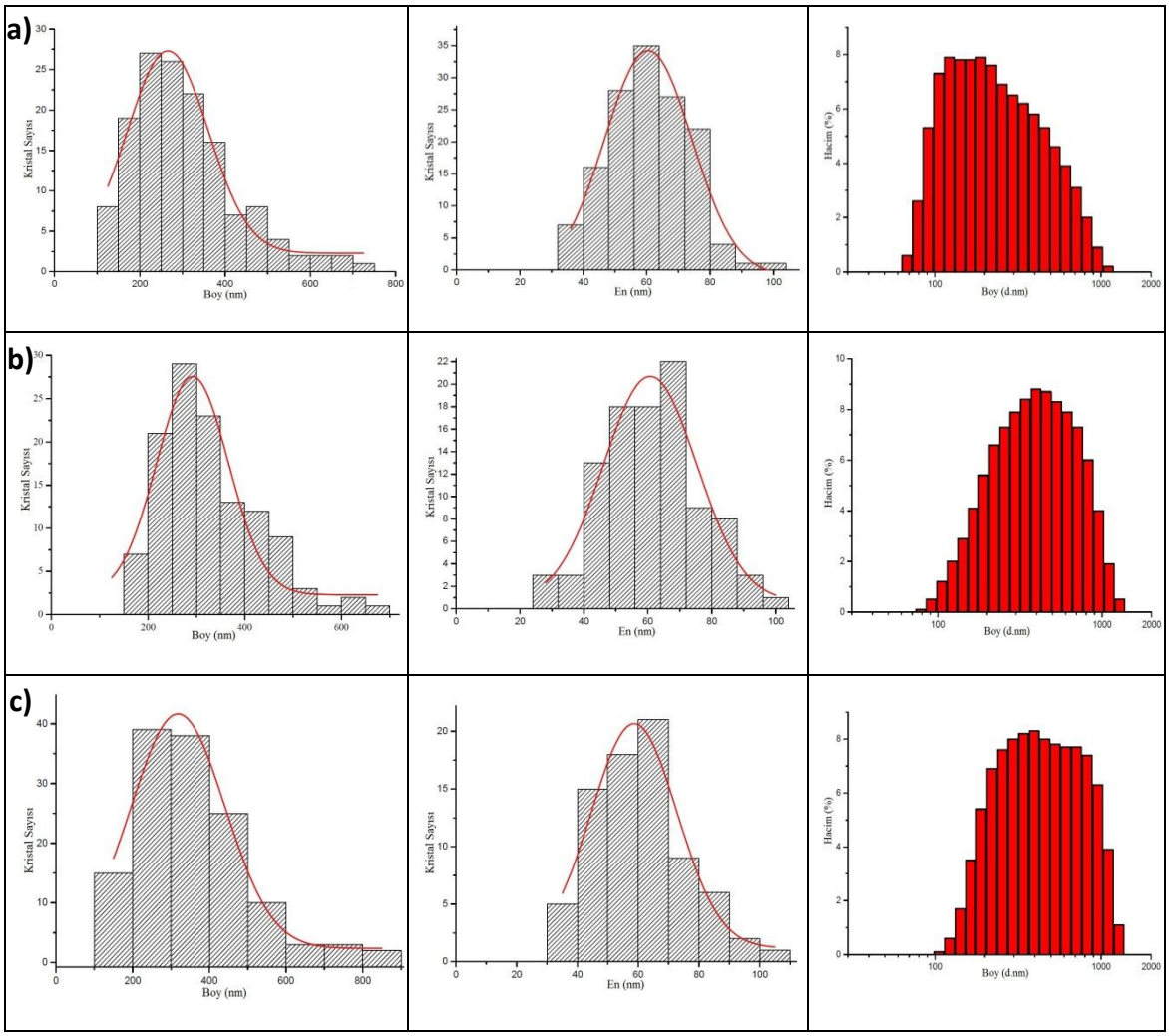
| Lateks polimer konsantrasyonu (ppm) | $CaCl_2$ çözeltisi hazırlanırken kullanılan miktar (ml) |
|---|---|
| 50 | 0,022 |
| 500 | 0,22 |
| 1000 | 0,44 |
| 2000 | 0,88 |
| 2500 | 1,1 |
| 3000 | 1,33 |
| 5000 | 2,22 |
| 7500 | 3,325 |
| 15000 | 6,65 |

Sonuç olarak, sırasıyla Şekil 6.8'de SEM fotoğrafları verilen, 500, 5000 ve 15000 ppm lateks polimer katkısıyla üretilmiş kristallerin kristal yapısında herhangi bir değişme olmadığı, kristallerin çubuk şeklinde ve nanometre boyutunda olduğu gözlenmiştir.




Şekil 6. 8 Lateks katkısıyla üretilmiş HAP kristalleri a)500 ppm lateks katkısı, b)5000 ppm lateks katkısı, c)15000 ppm lateks katkısı

SEM fotoğraflarına dayanılarak yapılan ölçümlerde, ortalama partikül boyunda lateks katkısıyla artış gözlenmiştir. 500 ppm lateks katkısı sonucunda ortalama kristal boyu 305,6 nm (STD: 123,98), ortalama en 60,9 nm (STD: 12,86) olarak bulunmuştur. 5000 ppm lateks katkısı için bu değerler, ortalama kristal boyu 327,54 nm (STD: 103,5), ortalama en 59,44 nm (STD: 14,56) ve 15000 ppm için ortalama boy 356,59 nm (STD: 145,4nm), ortalama en 60,73 nm (STD: 15,76) olarak ölçülmüştür. Nano-S ile yapılan ölçümlerde boydaki bu artış desteklenmiş, 500, 5000 ve 15000 ppm lateks katkısı için ortalama boy sırasıyla 247,1 nm, 313,7 nm ve 338 nm sonuçları alınmıştır. Lateks katkılı numunelerin SEM fotoğraflarından yapılan ölçümler ve Nano-S'te elde edilen kristal boyut dağılımı Şekil 6.9'da verilmiştir.




Şekil 6. 9 Lateks katkılı HAP için yapılan SEM ve Nano-S boyut analiz histogramları: a)500 ppm lateks katkısı, b)5000 ppm lateks katkısı, c)15000 ppm lateks katkısı

Çizelge 6.5, Çizelge 6.6, Çizelge 6.7'de Nano-S'ten alınan dağılım sonuçları incelendiğinde, artan polimer konsantrasyonuyla beraber en küçük ve en büyük partikül boyutunda artış görülmüştür. 500 ppm lateks katkısında hacimsel olarak en küçük partikül 68,06 nm olarak bulunurken, bu değer 5000 ppm için 78,82 nm ve 15000 ppm için 105,7 nm olarak ölçülmüştür. Aynı şekilde en büyük partikül boyutu 500 ppm lateks katkısı için 1106 nm olarak ölçülürken, 15000 ppm katkı için 1281 nm değerinde artış göstermiştir.

Çizelge 6. 5 500 ppm lateks katkılı HAP kristalleri boyut dağılım değerleri (Nano-S) (Z-Ave= 247,1 nm)

| **Boyut (nm)** | **Hacim (%)** | **Boyut (nm)** | **Hacim (%)** | **Boyut (nm)** | **Hacim (%)** |
|---|---|---|---|---|---|
| 58,77 | 0 | 220,2 | 7,6 | 712,4 | 3,1 |
| 68,06 | 0,6 | 255 | 6,9 | 825 | 2 |
| 91,28 | 5,3 | 295,3 | 6,5 | 955,4 | 0,9 |
| 105,7 | 7,3 | 342 | 6,2 | 1106 | 0,2 |
| 122,4 | 7,9 | 396,1 | 5,8 | 1281 | 0 |
| 141,8 | 7,8 | 458,7 | 5,3 | | |
| 164,2 | 7,8 | 531,2 | 4,6 | | |
| 190,1 | 7,9 | 615,1 | 3,9 | | |

Çizelge 6. 6 5000 ppm lateks katkılı HAP kristalleri boyut dağılımı değerleri (Nano-S) (Z-Ave= 313,7 nm)

| **Boyut (nm)** | **Hacim (%)** | **Boyut (nm)** | **Hacim (%)** | **Boyut (nm)** | **Hacim (%)** |
|---|---|---|---|---|---|
| 68,06 | 0 | 220,2 | 6,6 | 712,4 | 7,3 |
| 78,82 | 0,1 | 255 | 7,3 | 825 | 6 |
| 91,28 | 0,5 | 295,3 | 7,9 | 955,4 | 4 |
| 105,7 | 1,2 | 342 | 8,4 | 1106 | 1,9 |
| 122,4 | 2 | 396,1 | 8,8 | 1281 | 0,5 |
| 141,8 | 2,9 | 458,7 | 8,7 | 1484 | 0 |
| 164,2 | 4,1 | 531,2 | 8,3 | | |
| 190,1 | 5,4 | 615,1 | 7,9 | | |

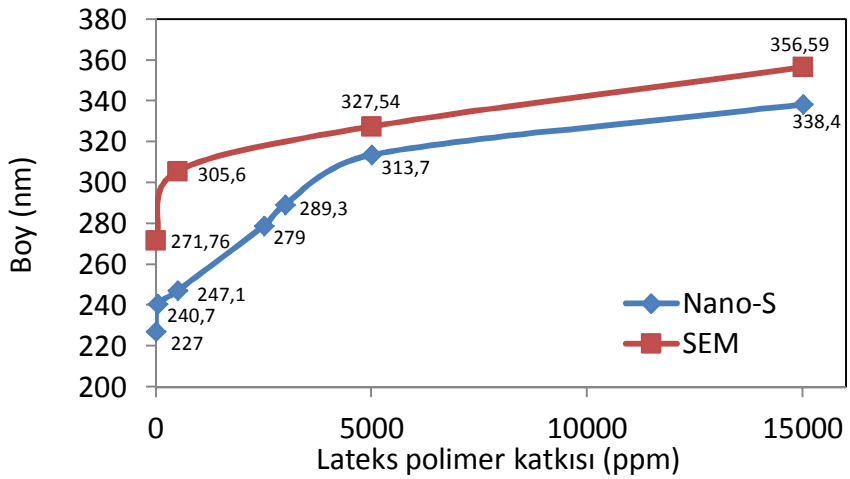
Çizelge 6. 7 15000 ppm lateks katkılı HAP kristalleri boyut dağılımı değerleri (Zetasizer) (Z-Ave= 338nm)

| **Boyut (nm)** | **Hacim (%)** | **Boyut (nm)** | **Hacim (%)** | **Boyut (nm)** | **Hacim (%)** |
|---|---|---|---|---|---|
| 91,28 | 0 | 255 | 7,6 | 712,4 | 7,7 |
| 105,7 | 0,1 | 295,3 | 8 | 825 | 7,4 |
| 122,4 | 0,6 | 342 | 8,2 | 955,4 | 6,3 |
| 141,8 | 1,7 | 396,1 | 8,3 | 1106 | 3,9 |
| 164,2 | 3,5 | 458,7 | 8 | 1281 | 1,1 |
| 190,1 | 5,4 | 531,2 | 7,8 | 1484 | 0 |
| 220,2 | 6,9 | 615,1 | 7,7 | | |

Çizelge 6.8 ve Şekil 6.10'da SEM fotoğraflarından ve Nano-S'den elde edilen değerlerin karşılaştırmaları verilmiştir; polimer katkısıyla gerçekleşen artış gösterilmiştir.

Çizelge 6. 8 Lateks katkısıyla üretilen HAP kristallerinin ortalama boyutları

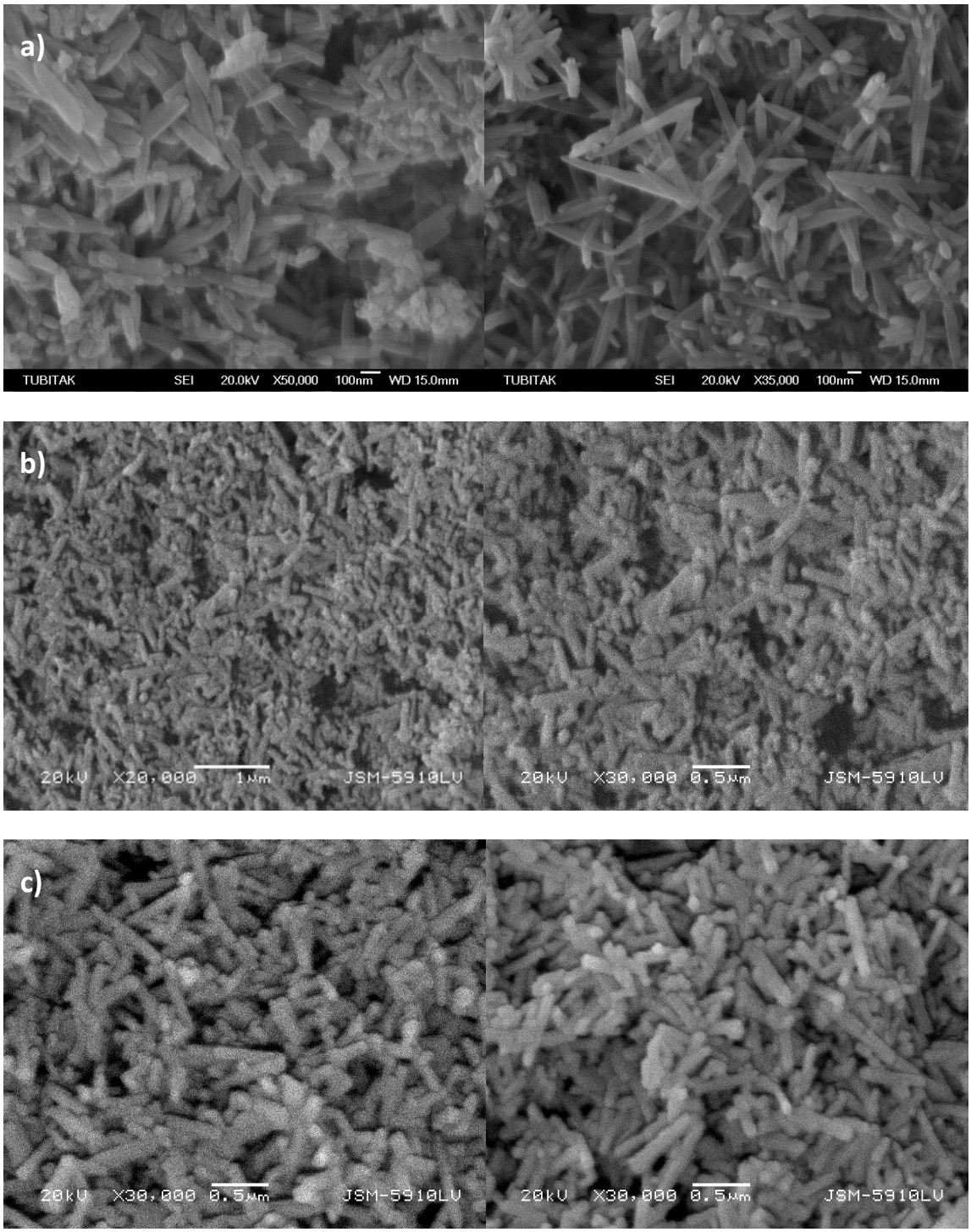
| | SEM Fotoğrafları (nm) | Zeta Sizer Nano-S (nm) |
|---|---|---|
| Katkısız HAP | 271,76 | 227 |
| 50 ppm lateks polimeri katkısı | - | 240,7 |
| 500 ppm lateks polimeri katkısı | 305,6 | 247,1 |
| 2500 ppm lateks polimeri katkısı | - | 279 |
| 3000 ppm lateks polimeri katkısı | - | 289,3 |
| 5000 ppm lateks polimeri katkısı | 327,54 | 313,7 |
| 15000 ppm lateks polimeri katkısı | 356,59 | 338,4 |




Şekil 6. 10 Lateks katkısıyla üretilen HAP kristallerinin ortalama boyutları

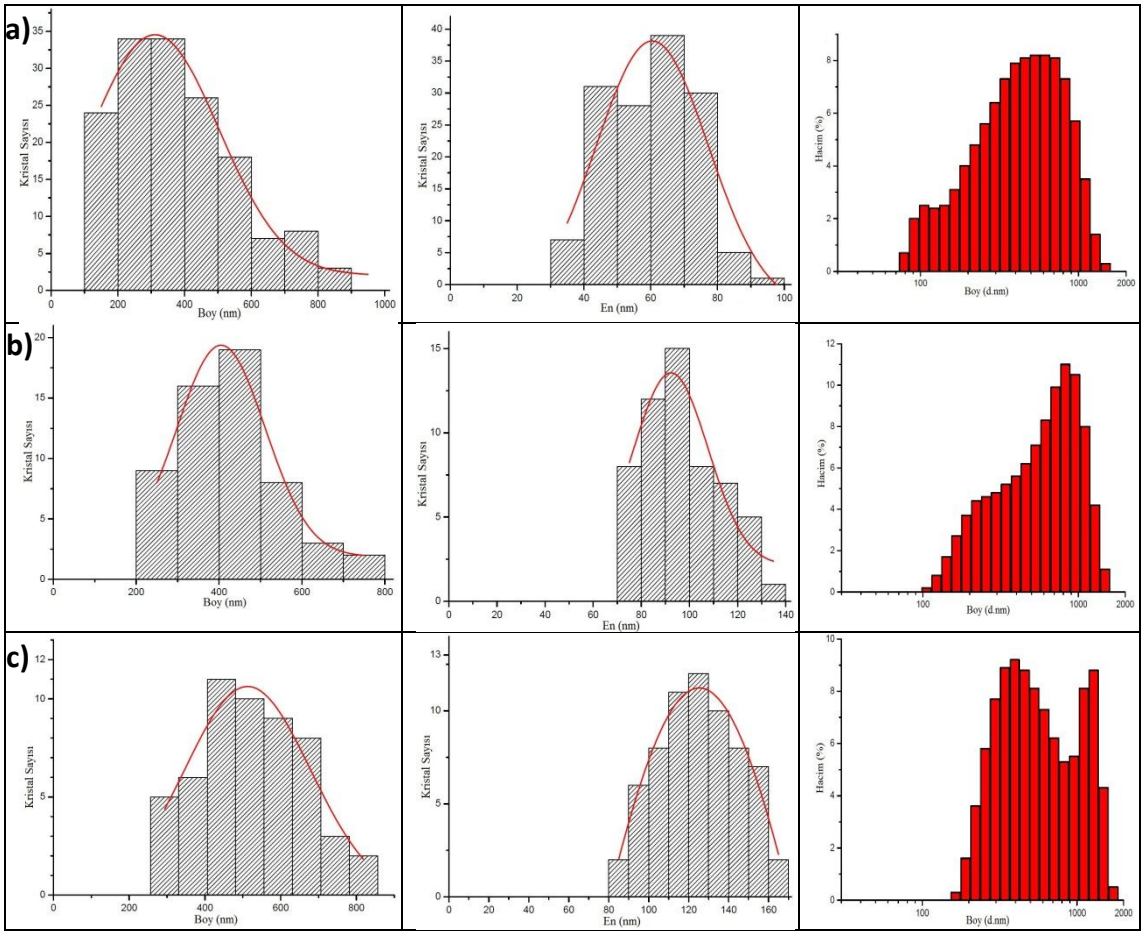
### 6.1.2.1 Lateks Katkılı Deneylerde Sinterlemenin Etkisi

Lateks katkısıyla üretilmiş olan HAP kristallerinin, sinterleme sonrası SEM fotoğrafları Şekil 6.11'de verilmiştir. Sinterlemeden sonra herhangi bir morfoloji değişikliği görülmemiş, HAP kristalleri çubuk şeklinde ve nano boyutta kalmıştır.




Şekil 6. 11 Lateks katkısıyla üretilmiş HAP kristalleri a) 500 ppm lateks katkısı, b) 5000 ppm lateks katkısı, c)15000 ppm lateks katkısı

Deney sonunda lateks polimeri katkısıyla üretilen HAP kristalleri kurutulduktan sonra 3 saat boyunca 700 °C'de sinterlenmiştir. Bu sayede polimerin, HAP kristallerinden uzaklaştırılması sağlanmıştır. SEM fotoğraflarıyla yapılan ölçümlerde sinterlenmiş HAP kristallerinin ortalama kristal boyutlarının 500 ppm lateks katkısı için boyu 378,14 nm (STD: 174,6), eni 77,18 nm (STD: 11,02) olarak bulunmuştur. Bu değer 5000 ppm için boy 423,72 nm (STD: 123), en 97,25 nm (STD: 15,77) ve 15000 ppm için boy 526,2 nm (STD: 143,4), en 126,5 nm (STD: 18,37) olduğu ölçülmüştür. Sinterlemenin HAP kristal boyutunda artışa neden olduğu görülmüştür. Nano-S ile yapılan ölçümlerde boydaki bu artış desteklenmiş, 500, 5000 ve 15000 ppm lateks katkısı varlığında ortalama boy için sırasıyla 335,8 nm, 403,1 nm ve 506,2 nm sonuçları alınmıştır. Lateks polimer katkılı numunelerin SEM fotoğraflarından yapılan ölçümler ve Nano-S'te elde edilen kristal boyut dağılımı Şekil 6.12'te verilmiştir.




Şekil 6. 12 700 °C'de sinterlenmiş lateks katkılı HAP için yapılan SEM ve Nano-S boyut analiz histogramları: a)500 ppm lateks katkısı, b)5000 ppm lateks katkısı, c)15000 ppm lateks katkısı

Çizelge 6.9, Çizelge 6.10, Çizelge 6.11'de Nano-S'ten alınan sinterlenmiş örneklerin partikül boyut dağılım sonuçları incelendiğinde, sinterleme etkisinin, sinterlenmemiş numunelere göre en küçük ve en büyük partikül boyutunda artış görüldüğü saptanmıştır. 500 ppm lateks katkısında hacimsel olarak en küçük partikül 68,06 nm olarak bulunurken, bu değer 5000 ppm katkısı için 105,7 nm ve 15000 ppm katkısı için 190,1 nm olarak ölçülmüştür. En büyük partikül boyutu ise 500 ppm lateks polimer katkısı için 1481 nm değerine yükselirken, 15000 ppm katkı için 1990 nm değerine kadar artış göstermiştir.

Çizelge 6. 9 500 ppm lateks katkılı HAP kristalleri boyut dağılım değerleri (Nano-S) (Z-Ave= 335,8 nm)

| **Boyut (nm)** | **Hacim (%)** | **Boyut (nm)** | **Hacim (%)** | **Boyut (nm)** | **Hacim (%)** |
|---|---|---|---|---|---|
| 58,77 | 0 | 190,1 | 3,9 | 615,1 | 8 |
| 68,06 | 0,6 | 220,2 | 4,7 | 712,4 | 7,9 |
| 78,82 | 1,8 | 255 | 5,5 | 825 | 7,2 |
| 91,28 | 2,5 | 295,3 | 6,3 | 955,4 | 5,6 |
| 105,7 | 2,5 | 342 | 7,1 | 1106 | 3,4 |
| 122,4 | 2,4 | 396,1 | 7,7 | 1281 | 1,4 |
| 141,8 | 2,5 | 458,7 | 8 | 1484 | 0,3 |
| 164,2 | 3 | 531,2 | 8 | 1718 | 0 |

Çizelge 6. 10 5000 ppm lateks katkılı HAP kristalleri boyut dağılım değerleri (Nano-S) (Z-Ave= 403,1 nm)

| **Boyut (nm)** | **Hacim (%)** | **Boyut (nm)** | **Hacim (%)** | **Boyut (nm)** | **Hacim (%)** |
|---|---|---|---|---|---|
| 91,28 | 0 | 295,3 | 4,8 | 955,4 | 10,5 |
| 105,7 | 0,2 | 342 | 5,2 | 1106 | 8 |
| 122,4 | 0,8 | 396,1 | 5,6 | 1281 | 4,2 |
| 141,8 | 1,7 | 458,7 | 6,2 | 1484 | 1,1 |
| 164,2 | 2,7 | 531,2 | 7,1 | 1718 | 0 |
| 190,1 | 3,7 | 615,1 | 8,3 | | |
| 220,2 | 4,4 | 712,4 | 9,9 | | |
| 255 | 4,6 | 825 | 11 | | |

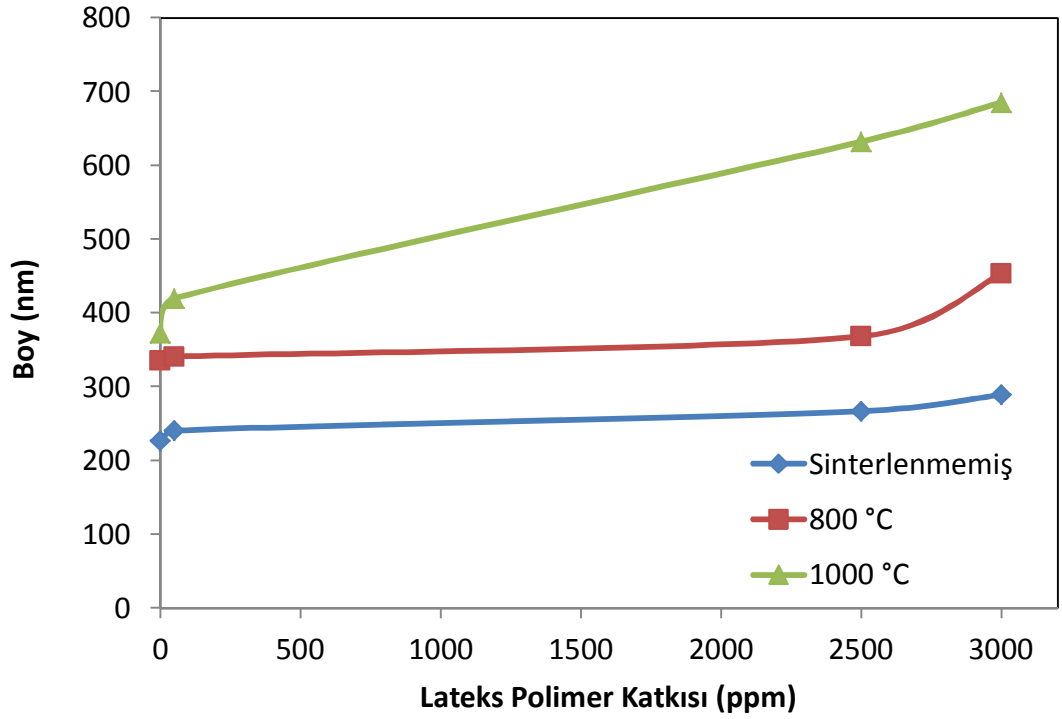
Çizelge 6. 11 15000 ppm lateks katkılı HAP kristalleri boyut dağılımı değerleri (Nano-S) (Z-Ave= 506,2 nm)

| **Boyut (nm)** | **Hacim (%)** | **Boyut (nm)** | **Hacim (%)** | **Boyut (nm)** | **Hacim (%)** |
|---|---|---|---|---|---|
| 164,2 | 0 | 531,2 | 8,8 | 1718 | 4,3 |
| 190,1 | 0,3 | 615,1 | 8,1 | 1990 | 0,5 |
| 220,2 | 1,6 | 712,4 | 7,3 | 2305 | 0 |
| 255 | 3,6 | 825 | 6,2 | | |
| 295,3 | 5,8 | 955,4 | 5,3 | | |
| 342 | 7,7 | 1106 | 5,5 | | |
| 396,1 | 8,9 | 1281 | 8,1 | | |

Polimer konsantrasyonu ve sinterleme sıcaklığı etkisinin verildiği Çizelge 6.12'de, sinterleme sıcaklığı ve polimer konsantrasyonunun yükselmesi sonucu, ortalama kristal boyutunda artış görülmüştür. Nano-S ile yapılan bu incelemede ayrıca polimer konsantrasyonu daha yüksek olan numunelerin ortalama boyutlarının daha fazla yükseldiği görülmüştür.

Çizelge 6. 12 Lateks katkısı ve sinterleme sıcaklığının HAP kristallerinin ortalama boyutlarına etkisi (nm)

| Sinterleme sıcaklığı / Lateks Polimer Konsantrasyonu (ppm) | Sinterlenmemiş (nm) | 800 °C (nm) | 1000 °C (nm) |
|---|---|---|---|
| Katkısız HAP | 227 | 335,3 | 373 |
| 50 | 240,7 | 340,8 | 419,9 |
| 2500 | 266,8 | 368,2 | 632,2 |
| 3000 | 289,3 | 453,1 | 685,5 |

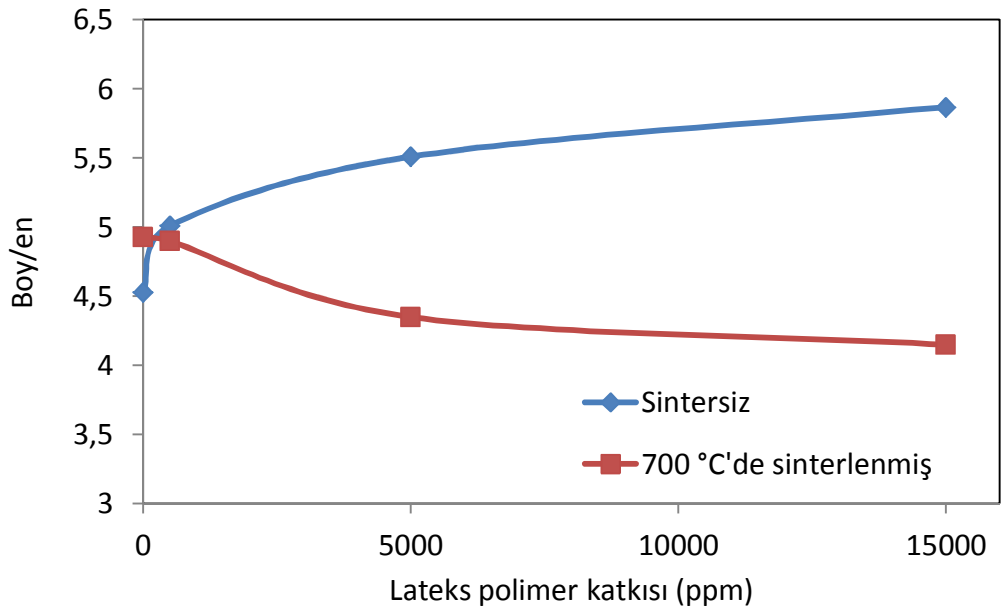



Şekil 6. 13 Nano-S ile ölçülen 800 ve 1000 °C'lerde sinterlenmiş lateks katkılı HAP kristallerinin ortalama boyutları (nm)

Çizelge 6.13'te katkısız olarak ve lateks polimeri varlığında üretilen HAP kristallerinin sinterlenmemiş ve 700 °C'de sinterlenmiş durumlarının boy/en oranları incelenmiştir. Sinterlenmemiş numuneler karşılaştırıldığında, katkısız HAP için 4,54 bulunan boy/en değeri, lateks polimer katkısının etkisiyle artış göstermiş, 500 ppm lateks katkısıyla 5,01, 15000 ppm lateks katkısı içinse boy/en değeri 5,87 değerine yükselmiştir. Sinterlemenin etkisiyle boyunda ve eninde artış gözlenen HAP kristallerinin boy/en durumu incelendiğinde ise sinterleme sonrası katkısız HAP için 4,93 olan boy/en değeri, polimer katkısıyla azalma göstermiş ve 15000 ppm lateks katkısı için boy/en 4,15 değerine kadar düşmüştür. Şekil 6.14'te görüldüğü gibi boy/en oranlarındaki artış ve azalma oranı sabitlenme eğilimindedir.

Çizelge 6. 13 Katkısız olarak ve lateks katkısıyla üretilen HAP kristallerinin sinterli ve sintersiz durumlarının boy/en oranları

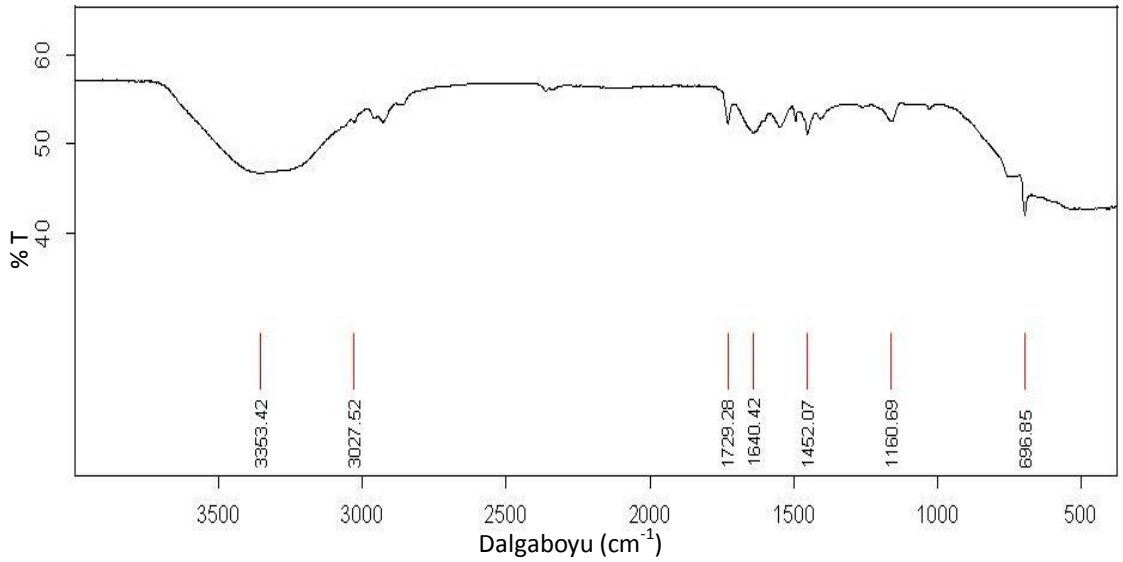
| Boyut Analizi / Numune | Sintersiz (nm) | | | 700 °C'de sinterlenmiş (nm) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Boy | En | Boy/En | Boy | En | Boy/En |
| Katkısız HAP | 271,76 | 59,81 | 4,54 | 376 | 76,2 | 4,93 |
| 500 ppm Lateks katkısı | 305,6 | 60,9 | 5,01 | 378,14 | 77,18 | 4,90 |
| 5000 ppm Lateks katkısı | 327,54 | 59,44 | 5,51 | 423,72 | 97,25 | 4,35 |
| 15000 ppm Lateks katkısı | 356,59 | 60,73 | 5,87 | 526,2 | 126,5 | 4,15 |



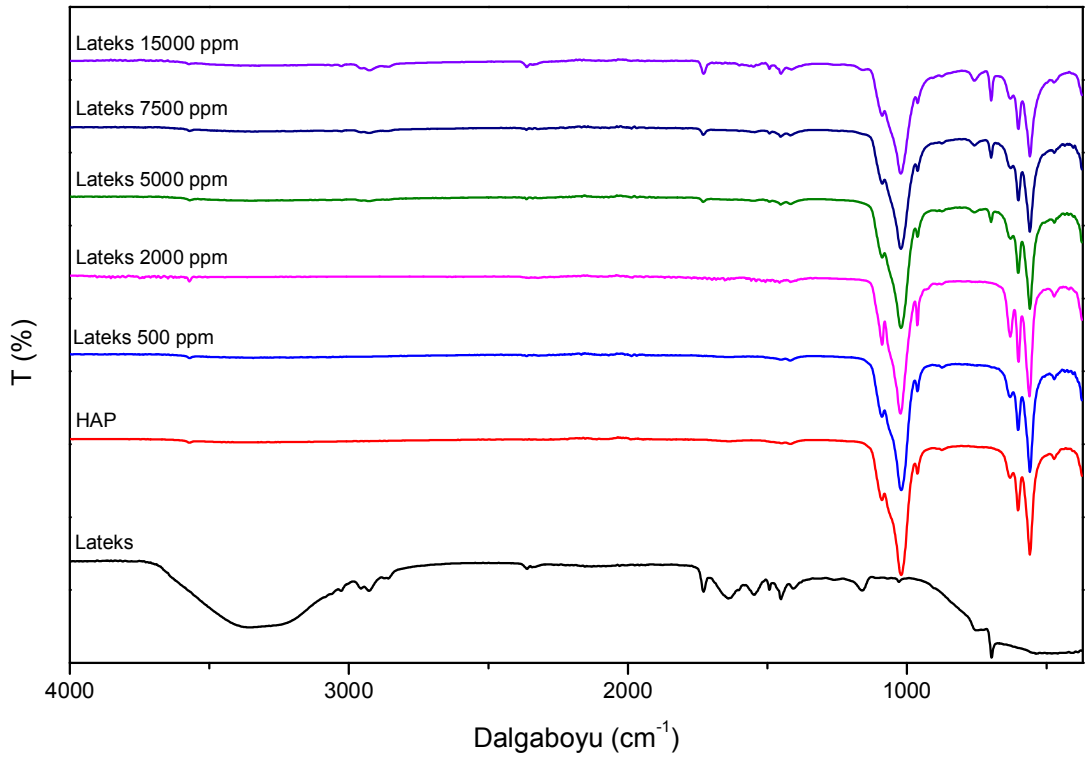

Şekil 6. 14 Katkısız olarak ve lateks katkısıyla üretilen HAP kristallerinin sinterli ve sintersiz durumlarının boy/en oranları

### 6.1.2.2 Lateks Katkısıyla Üretilen HAP Kristallerinin Karakterizasyonu

Lateks polimer varlığında elde edilen kristallerin X-ışınları ve FT-IR analizleri sonucunda HAP ($Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$) kristalleri olduğu doğrulanmıştır. Şekil 6.15'te lateks polimerine ait FTIR spektrumları verilmiştir.




Şekil 6. 15 Lateks polimerinin FT-IR spektrumları

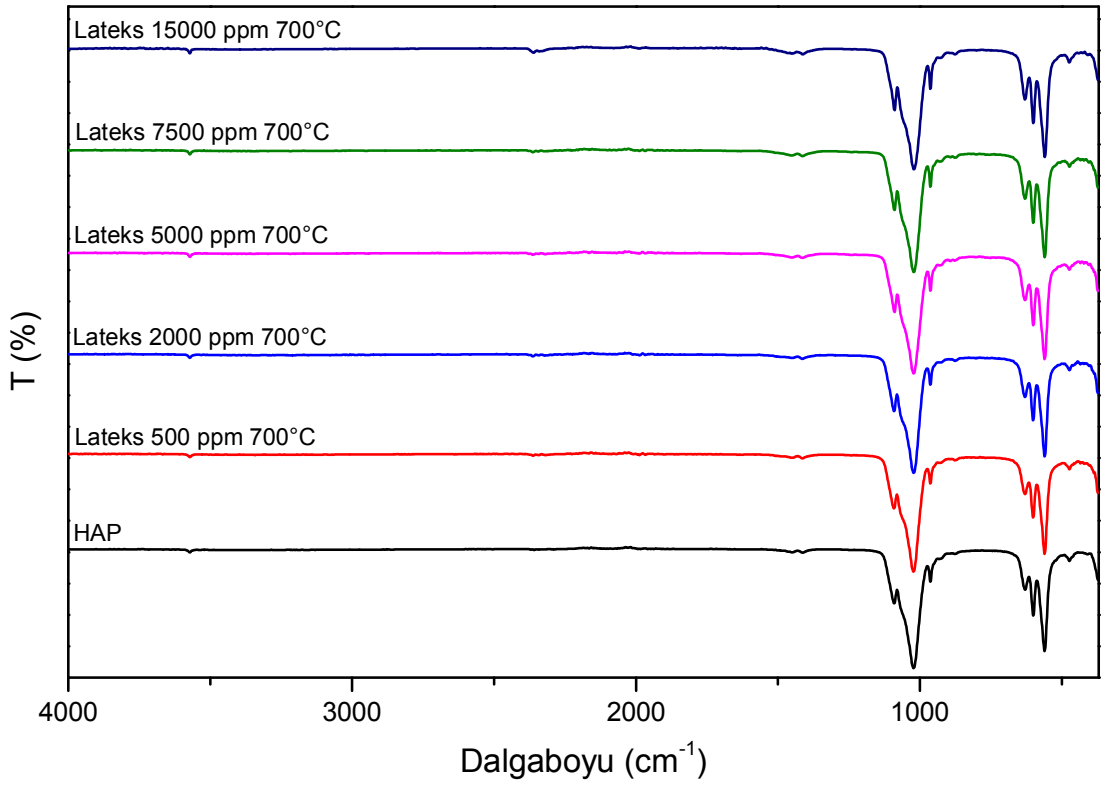



Şekil 6. 16 Lateks polimer varlığında elde edilen HAP kristallerinin FT-IR spektrumları

Şekil 6.16'daki FTIR analizinde kullanılan lateks polimerine ait 700, 1450, 1490, 3020 $cm^{-1}$ civarındaki polistiren içindeki fenil grupları ve 1730 $cm^{-1}$ 'deki C=O grubu gözükmektedir. Lateks polimer etkisi, artan konsantrasyonla birlikte, özellikle 5000 ppm ve sonrasında, 700, 1730 ve 3020 $cm^{-1}$ civarında varlığını göstermektedir. Artan

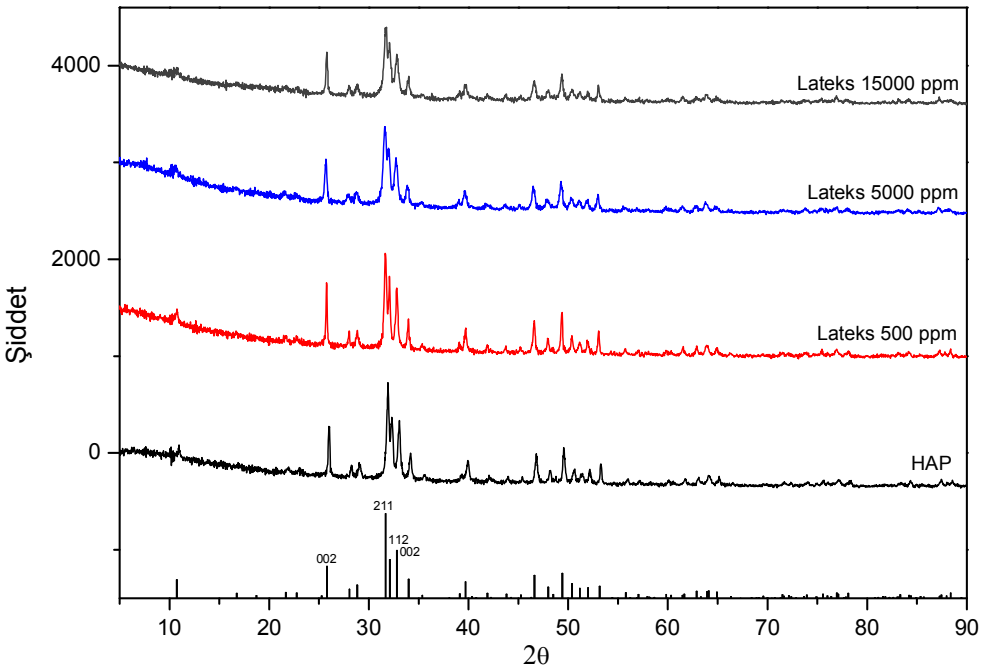
lateks polimer konsantrasyonuyla birlikte 1021 $cm^{-1}$'de pikin şiddetinde azalma görülmüştür.

Şekil 6.17'de lateks polimeri varlığında üretilen HAP kristallerinin 700 °C'de 3 saat boyunca sinterlenmesinden sonra yapılan FTIR analizleri verilmektedir. Lateks polimerinin karakterine ait 700, 1730 ve 3020 $cm^{-1}$ civarındaki piklerin kaybolduğu görülmektedir. Yüksek polimer konsantrasyonlarındaki 1400 $cm^{-1}$ civarındaki küçük titreşimler $-CH_2$ (C ve H bağlarından) yapısından gelmektedir. Sinterleme sonrasında polimerin yapıdan uzaklaştığını görülmektedir.




Şekil 6. 17 Lateks polimer varlığında elde edilen HAP kristallerinin 700 °C'de sinterlenme sonrası FT-IR spektrumları

Yapılan X-ışınları analizlerinde, lateks polimeriyle üretilen toz kristallerin HAP olduğu ispatlanmıştır. Şekil 6.18'de de görüldüğü gibi, üretilen HAP kristallerindeki polimer konsantrasyonunun artışıyla birlikte pik şiddetlerinde düşüş gözlenmiştir. Yapılan analizlerde katkısız olarak üretilen HAP kristallerinin kristalinite değeri %100 olarak kabul edildiğinde 500 ppm lateks polimeri varlığında bu değer % 70,03 ve 5000 ppm varlığında %66,03'e düşmüştür.




Şekil 6. 18 Lateks polimer varlığında elde edilen HAP kristallerinin toz X-ışını difraktometre diyagramı

Çizelge 6.14'te lateks polimer varlığında üretilmiş HAP kristalleri için Sherrer denkliğinden hesaplanan sonuçlar verilmiştir. 500 ppm katkı için 1,18 hesaplanan boy ve en piklerinin (0 0 2 / 3 0 0) oranı, 15000 ppm için 1,68 değerine yükselmiştir. SEM fotoğraflarından elde edilen boy/en oranındaki artış burada da benzerlik göstermiştir.

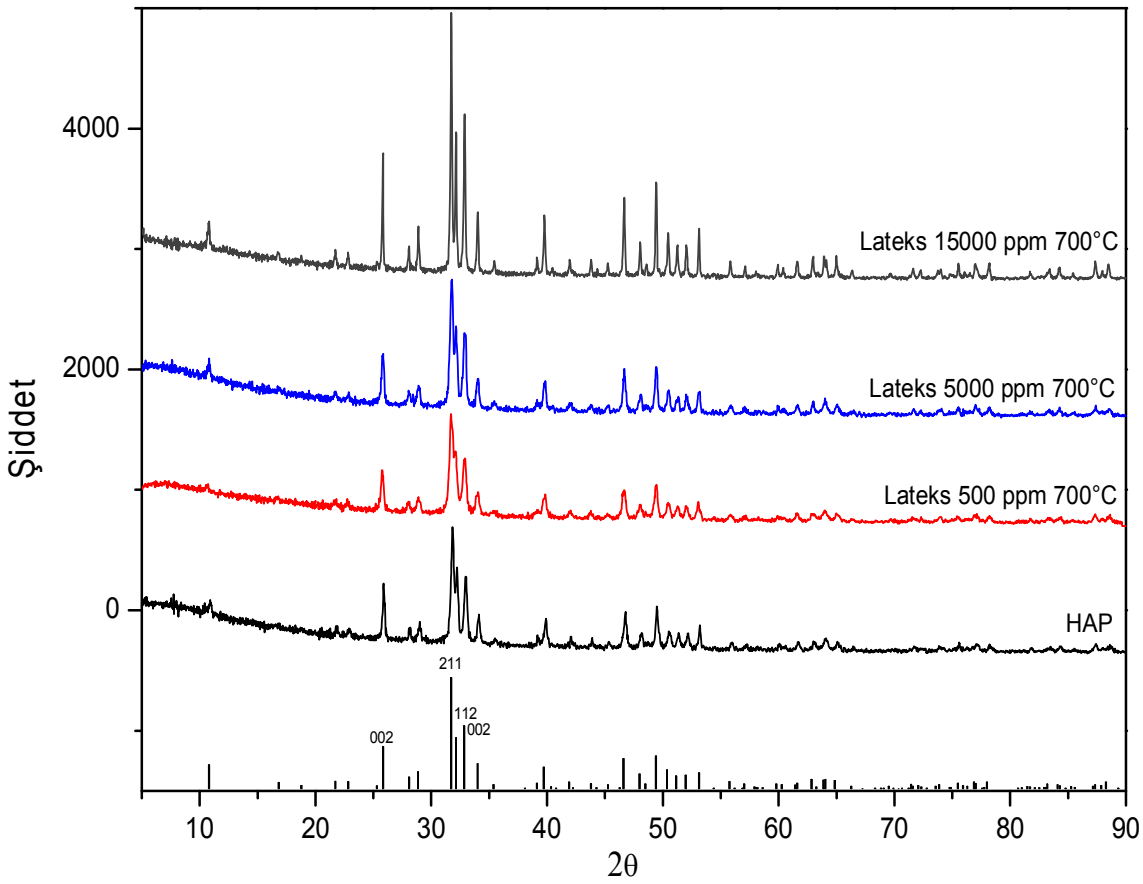
$$L(hkl) = (0{,}9.\ \lambda) / (\ \Delta(hkl).\mathrm{Cos}\theta) \qquad (6.1)$$

ifadesi Sherrer denkliği olarak isimlendirilir. Burada L(hkl) kristalit boyu, 0,9 şekil faktörü, $\Delta(hkl)$ maksimum pikin genişliği, $\lambda$ ışığın dalga boyunu, $\theta$ ise ışığın kırılma açısını gösterir.

Çizelge 6. 14 Lateks katkısıyla üretilmiş HAP kristallerinin % I (şiddet) ve Sherrer denkliği değerleri

| Lateks polimer katkısı | 0 0 2 % I | 3 0 0 % I | Sherrer denkliği | | 0 0 2 / 3 0 0 |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | 0 0 2 (nm) | 3 0 0 (nm) | |
| 500 ppm | 39,12 | 57,18 | 26,11 | 22,12 | 1,18 |
| 5000 ppm | 40,57 | 58,88 | 32,64 | 26,53 | 1,23 |
| 15000 ppm | 62,08 | 61,18 | 37,31 | 22,11 | 1,68 |

Şekil 6.19'da lateks polimeri varlığında üretilmiş HAP numunelerinin 700 °C'de 3 saat boyunca sinterlendikten sonra yapılan X-ışınları analizi görülmektedir. FTIR analizlerinde de görüldüğü gibi lateks polimerini sinterleme sonrası uzaklaştığı ve kristallinite değerinin yapılan analizlerde arttığı görülmüştür.

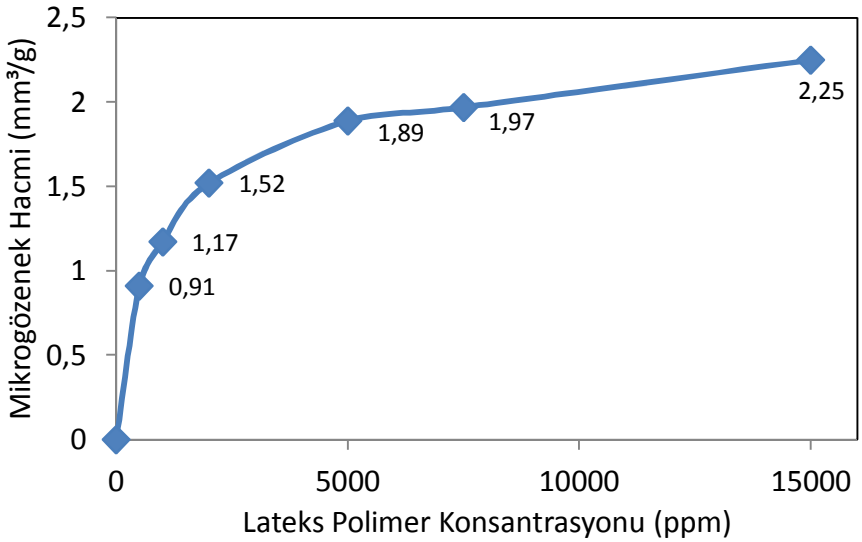



Şekil 6. 19 Lateks polimer varlığında elde edilen HAP kristallerinin 700 °C'de sinterlendikten sonraki toz X-ışını difraktometre diyagramı

Çizelge 6.15'de lateks katkısıyla üretilmiş olan HAP kristallerinin yüzey alanları ve mikro gözenek hacmi analiz sonuçları verilmiştir. BET yüzey alanı sinterlenmemiş numunelerde katkısız HAP'a göre, 5000 ppm değerine kadar artış göstermiş, sonrasında azalmıştır. Sinterleme sonucunda BET yüzey alanı literatürde de olduğu gibi azalmıştır [83]. Sinterleme sonrası polimerin uzaklaştırılmasıyla mikro gözenek hacmi oluşmuştur. Katkısız HAP'ta sinterleme sonucu mikro gözenek görülmezken, lateks katkısının artışıyla gözenek hacmi 15000 ppm için 2,25 değerine kadar artmıştır. Şekil 6.20'de görüldüğü gibi, artan polimer konsantrasyonuna bağlı olarak mikro gözenek hacmindeki artış gözlenmiştir.

Çizelge 6. 15 Lateks katkısıyla üretilmiş HAP kristallerinin sinterli ve sintersiz BET ve mikro gözenek hacmi analizleri

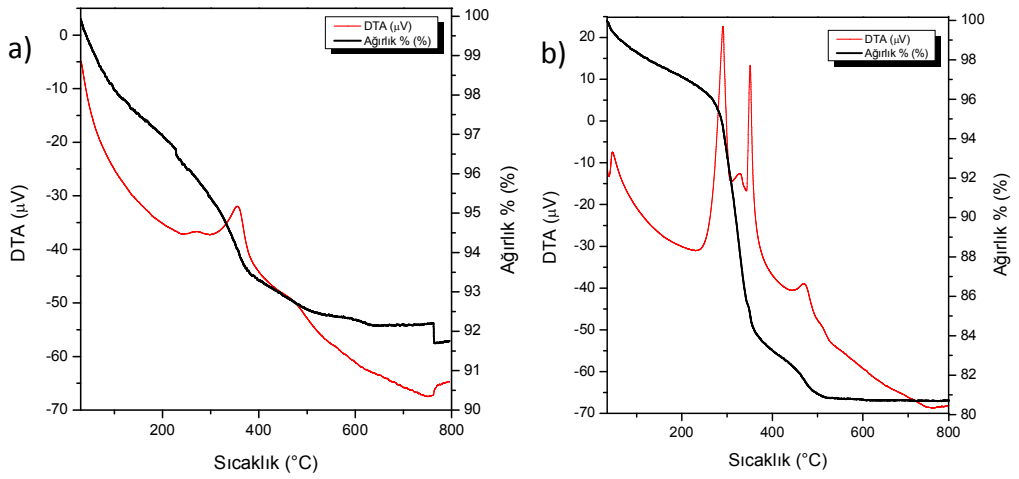
| Lateks Polimer Katkısı (ppm) | Sinterlenmemiş | | 700 °C'de sinterlenmiş | |
|---|---|---|---|---|
| | BET yüzey alanı ($m^2/g$) | Mikro gözenek hacmi ($mm^3/g$) | BET yüzey alanı ($m^2/g$) | Mikro gözenek hacmi ($mm^3/g$) |
| Katkısız HAP | 24,35 | - | 18,22 | - |
| 500 | 27,99 | - | 20,02 | 0,91 |
| 1000 | 29,10 | - | 17,72 | 1,17 |
| 2000 | 30,16 | - | 21,97 | 1,52 |
| 5000 | 30,58 | - | 17,72 | 1,89 |
| 7500 | 27,44 | - | 19,25 | 1,97 |
| 15000 | 24,27 | - | 15,28 | 2,25 |




Şekil 6. 20 Lateks katkısıyla üretilip 700 °C sinterlenmiş HAP kristalleri mikro gözenek hacmi ($mm^3/g$)

Şekil 6.21'de sırasıyla 500 ppm ve 5000 ppm lateks katkısıyla üretilen HAP kristallerinin TG-DTA analizleri verilmiştir. 0-200 °C aralığındaki ağırlık kaybı üretilen kristallerdeki nemin uzaklaşmasından kaynaklanmıştır. 200 ve 400 °C arasında lateks polimerinin HAP bünyesinden uzaklaşmaya başladığı görülmektedir. 5000 ppm lateks katkısındaki iki pik lateks polimerindeki polistiren ve poliakrilik asit yapısının farklı sıcaklıklarda

yanmasından dolayı olduğu düşünülmektedir. TG-DTA analizleri sonucunda 500 ppm lateks katkılı üretilen HAP kristallerinin, sıcaklık 800 °C iken ağırlığının % 7,79'unu, 5000 ppm lateks katkılı numunenin ise ağırlığının % 19,28 ini kaybettiği görülmektedir. Yapılan analiz sonucunda sıcaklıklara göre ağırlık kayıpları çizelge 6.16'te verilmiştir.




Şekil 6. 21 Lateks katkısıyla üretilen HAP için yapılan TG-DTA analizleri: a) 500 ppm, b) 5000 ppm

Çizelge 6. 16 Katkısız ve lateks katkılı numunelerin belirli sıcaklık aralıklarında yüzde ağırlık kayıpları

| % Ağırlık / Sıcaklık (°C) | Katkısız HAP | 500 ppm lateks katkısı | 5000 ppm lateks katkısı |
|---|---|---|---|
| 0-200 | 2,11 | 2,89 | 3,04 |
| 200-300 | 1,23 | 1,74 | 4,52 |
| 300-400 | 0,84 | 2,35 | 9,21 |
| 400-500 | 0,22 | 0,47 | 2,17 |
| 500-600 | 0,08 | 0,26 | 0,3 |
| 600-800 | 0,03 | 0,08 | 0,04 |
| Σ ağırlık kaybı | 4,51 | 7,79 | 19,28 |

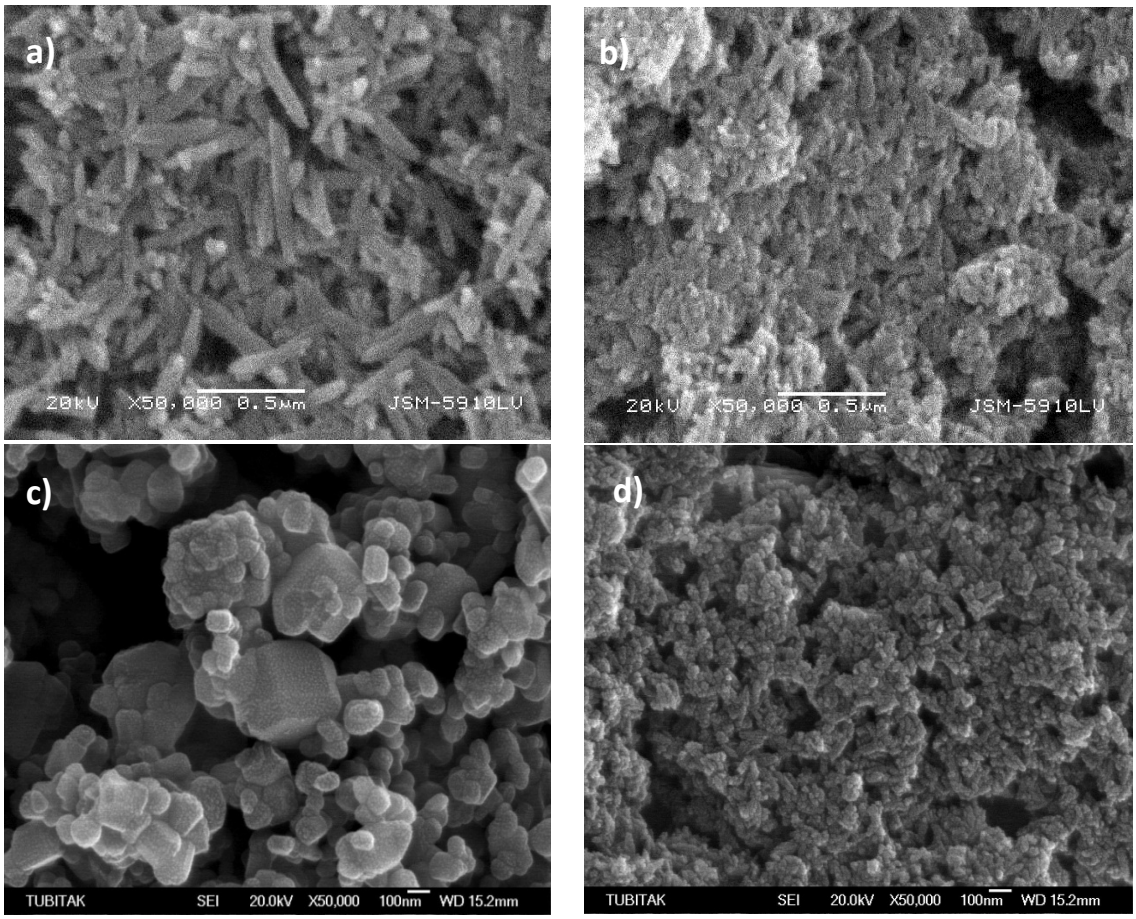
### 6.1.3 KMI Katkısıyla Gerçekleştirilen Deneyler

Lateks polimerinin aksine KMI 15 polimeri $CaCl_2$ ve $KH_2PO_4$ çözeltileri içinde kolaylıkla çözünmektedir. Deneylerde gerekli olan polimer konsantrasyonu, reaksiyona giren 150 ml reaktan için (75 ml $KH_2PO_4$ ve 75 ml $CaCl_2$) hesaplanmıştır. KMI polimeri deney başlangıcında reaktör içinde ki 75 ml $CaCl_2$ çözeltisinin içine eklenmiştir. Çizelge 6.17'de KMI polimeri kullanım miktarları (ml) verilmiştir.

Çizelge 6. 17 KMI polimeri kullanım miktarları

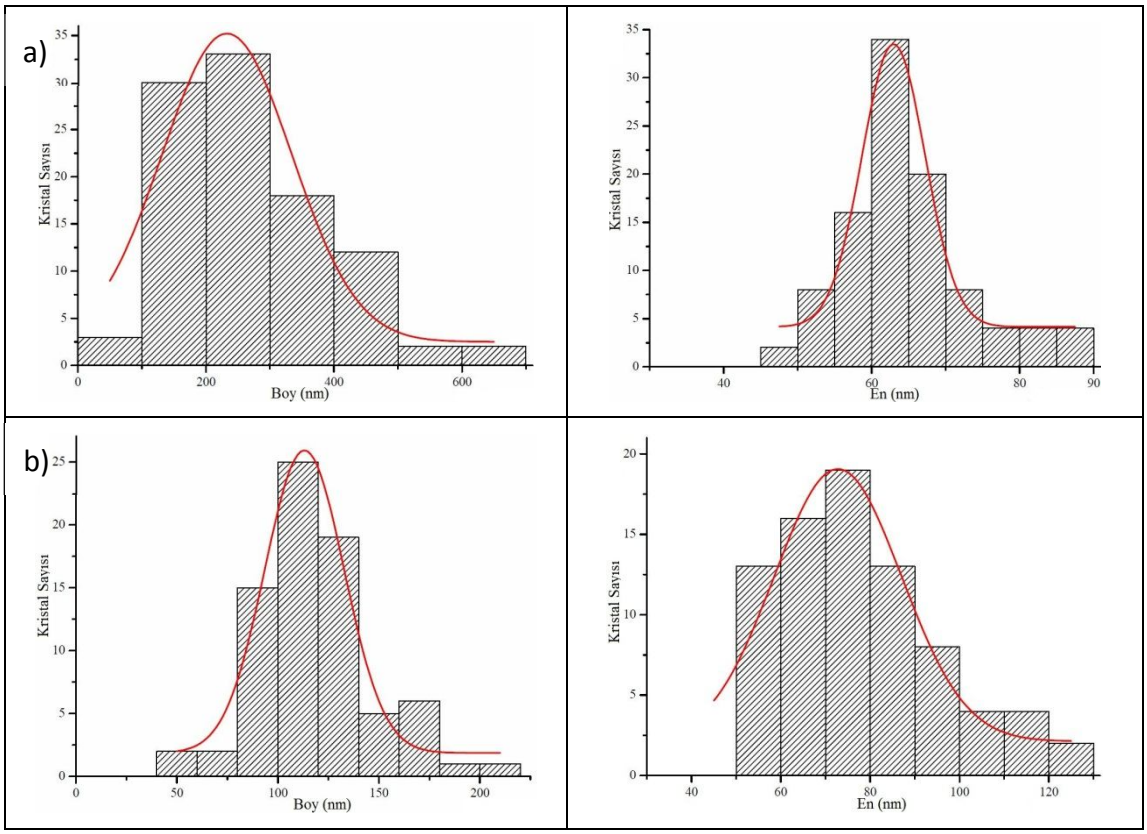
| KMI polimer konsantrasyonu (ppm) | $CaCl_2$ çözeltisine katılan miktar (ml) |
|---|---|
| 500 | 0,3 |
| 1000 | 0,6 |
| 2000 | 1,2 |
| 5000 | 3 |
| 7500 | 6 |

Şekil 6.22'de sırasıyla 500, 2000, 5000 ve 7500 ppm KMI polimer katkısıyla üretilmiş olan HAP kristallerinin SEM fotoğrafları gösterilmiştir. HAP kristalleri 500 ppm KMI katkısında çubuk şeklindeki morfolojisini koruduğu görülürken, artan polimer konsantrasyonuyla birlikte, HAP kristallerinin boylarında azalma gözlenmiş, özellikle 5000 ve 7500 ppm KMI katkısında kristal yapıları küresel bir hal almaya başlamışlardır. Görülen boydaki azalmanın 5000 ppm KMI katkısından sonra kristallerin çoğunluğunda 100 nm'nin altına düşmesine sebep olmuştur.




Şekil 6. 22 KMI katkısıyla üretilmiş HAP kristallerinin SEM fotoğrafları a)500 ppm katkı, b)2000 ppm katkı, c)5000 ppm katkı, d)7500 ppm katkı

Şekil 6.23'te SEM fotoğraflarına dayanılarak yapılan ölçümlerde 500 ve 5000 ppm KMI katkısı için en ve boy dağılımları gösterilmiştir. 500 ppm KMI katkısı ile ortalama kristal boyu 268,43 nm (STD: 117,7) ve ortalama kristal eni 64,9 nm (STD: 8,26) olarak bulunmuştur. 5000 ppm KMI katkısı için bu değerler ortalama kristal boyu 118 nm (STD: 29,7), ortalama en 77,74 nm (STD: 18,2) olarak hesaplanmıştır. 5000 ppm KMI varlığında boydaki düşüş, 271,76 nm ortalama partikül boyuna sahip katkısız olarak üretilmiş HAP kristallerine göre % 44 civarındadır. Boydaki bu düşüşün polimer konsantrasyonu ile orantılı artış gösterdiği Şekil 6.22 7500 ppm KMI katkıyla üretilen SEM fotoğrafında da açıkça görülmektedir. Fotoğraftaki ölçeklendirmeye bakıldığında, partikül boyutu 100 nm'yi aşan kristal görülmemektedir; ancak Bölüm 5.4.1' de anlatılan SEM analizindeki polimer katkılı numunelerin fotoğraflarının çekimi sırasındaki zorluklar yüzünden KMI polimer katkılı numunelerin hepsinin SEM fotoğraflarından analiz yapılamamıştır.

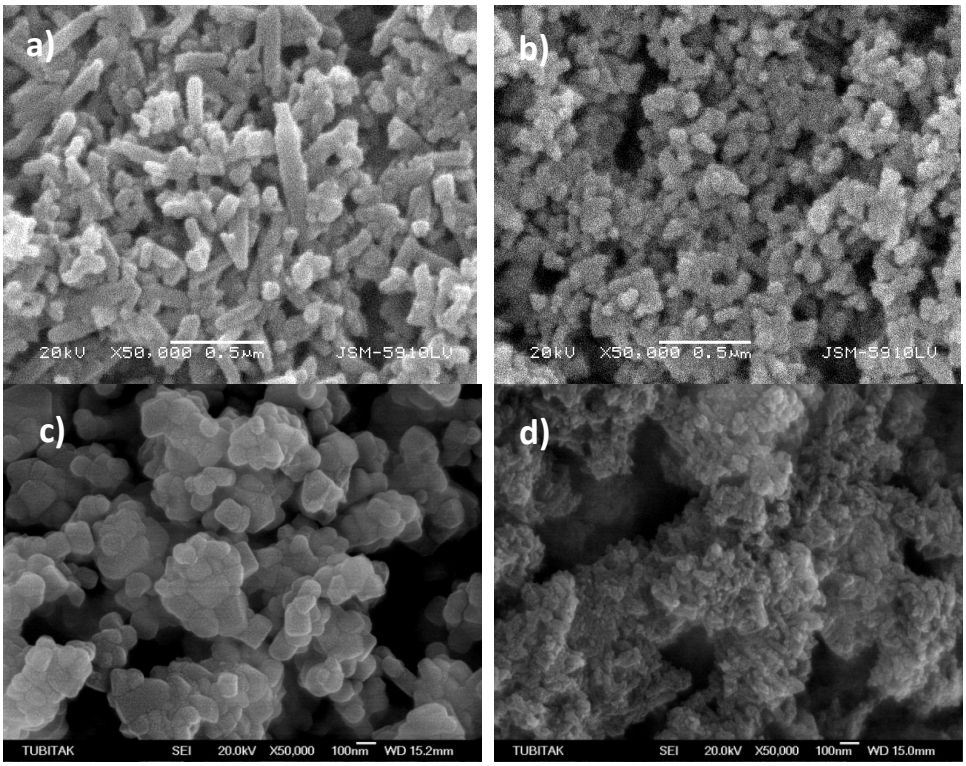



Şekil 6. 23 KMI katkılı HAP için yapılan SEM boyut analiz histogramları: a) 500 ppm KMI katkısı, b) 5000 ppm KMI katkısı

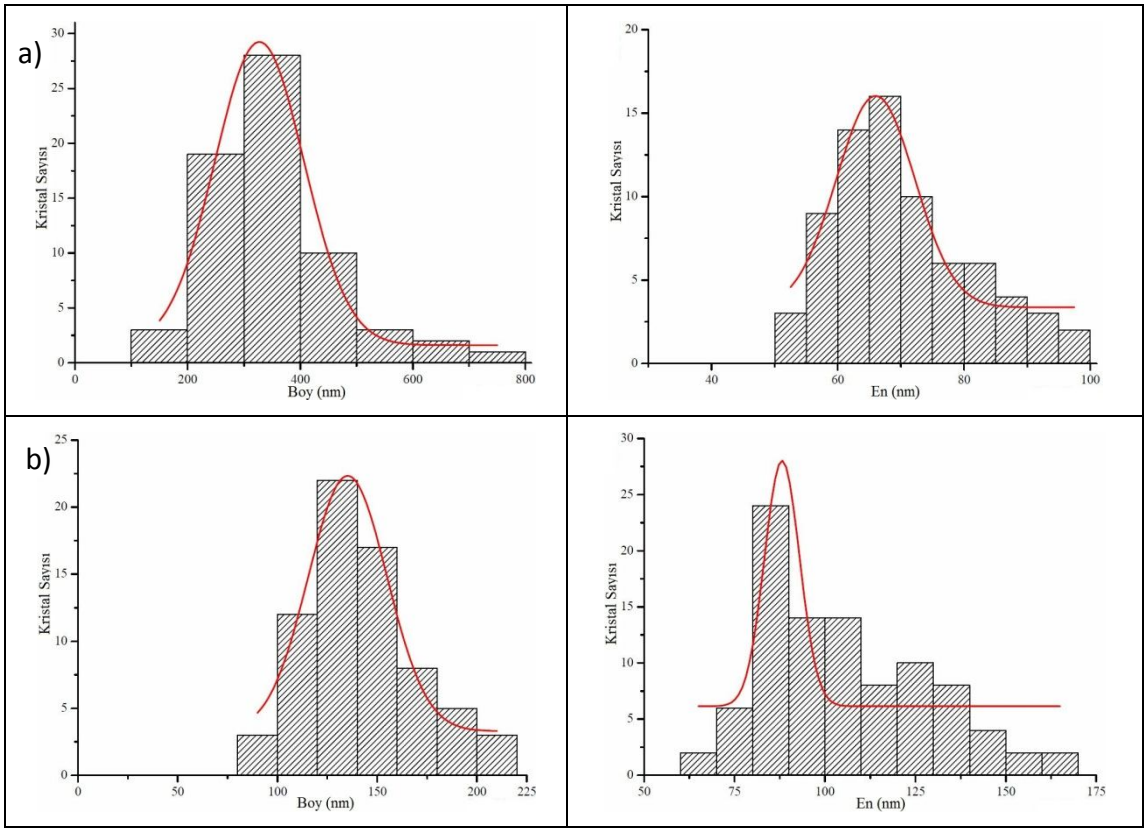
#### 6.1.3.1 KMI Katkılı Deneylerde Sinterlenmenin Etkisi

KMI katkısıyla üretilmiş olan HAP kristallerinin sinterleme sonrasındaki SEM fotoğrafları Şekil 6.24'de verilmiştir.

KMI katkısıyla üretilen HAP kristalleri, lateks katkısıyla da olduğu gibi, deney sonunda etüvde kurutulmuş, ardından 3 saat boyunca 700 °C'de sinterlenmiştir. Bu sayede KMI polimerinin HAP kristallerinden uzaklaşması sağlanmıştır. Şekil 6.25'te histogramları verilen, sinterleme sonrası çekilen SEM fotoğraflarından yapılan ölçümlerde, HAP kristallerinin ortalama kristal boyutlarının 500 ppm KMI katkısı için boy 354,37 nm (STD: 115), en 72,2 nm (STD: 10,95) olarak bulunmuştur. Bu değer, 5000 ppm KMI katkısı için boy 141,9 nm (STD: 28) en 104,8 nm (STD: 22,8) olarak hesaplanmıştır. KMI katkısıyla üretilen HAP kristallerinde, lateks katkısında gözlendiği gibi sinterlemenin kristal boyutunda artışa neden olduğu görülmektedir.




Şekil 6. 24 700 °C'de sinterlenmiş KMI katkılı HAP için yapılan SEM fotoğrafları: a)500 ppm, b)2000 ppm, c)5000 ppm, d)7500 ppm

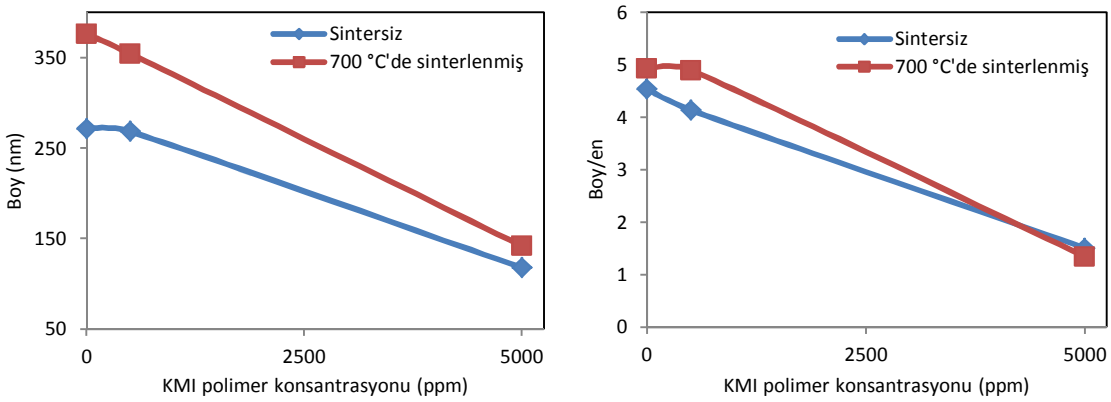



Şekil 6. 25 KMI katkılı HAP için yapılan SEM boyut analiz histogramları: a) 500 ppm KMI katkısı, b) 5000 ppm KMI katkısı

Çizelge 6.18'de katkısız ve KMI katkısıyla üretilen HAP kristallerinin sinterlenmemiş ve 700 °C'de sinterlenmiş durumlarının boy/en oranları incelenmiştir. Şekil 6.26'da da görüldüğü gibi, sinterlenmemiş numuneler karşılaştırıldığında, katkısız HAP için 4,54 bulunan boy/en değeri, KMI katkısının etkisiyle azalma göstermiş ve 500 ppm KMI katkısı için boy/en değeri 4,14 değerine düşmüştür. Morfoloji değişikliğinin görüldüğü 5000 ppm KMI katkısında boy/en oranı 1,51 değerine gerilemiştir. Sinterlemenin etkisiyle, boyunda ve eninde artış gösteren HAP kristallerinin boy/en durumu incelendiğinde ise sinterleme sonrası katkısız HAP için 4,93 olan boy/en değeri 500 ppm KMI katkısında 4,90 ve 5000 ppm KMI katkısında 1,35 değerlerine düşmüştür. KMI polimeri katkısının artışıyla birlikte boy/en oranlarının düştüğü görülmüş, çubuk şeklinde olan HAP kristallerinin küre biçimine geçmeye başlamaları, boy/en oranının 1'e yaklaşmasıyla da desteklenmiştir.

Çizelge 6. 18 Katkısız ve KMI polimeri varlığında üretilen HAP kristallerinin sinterli ve sintersiz durumlarının boy/en oranları

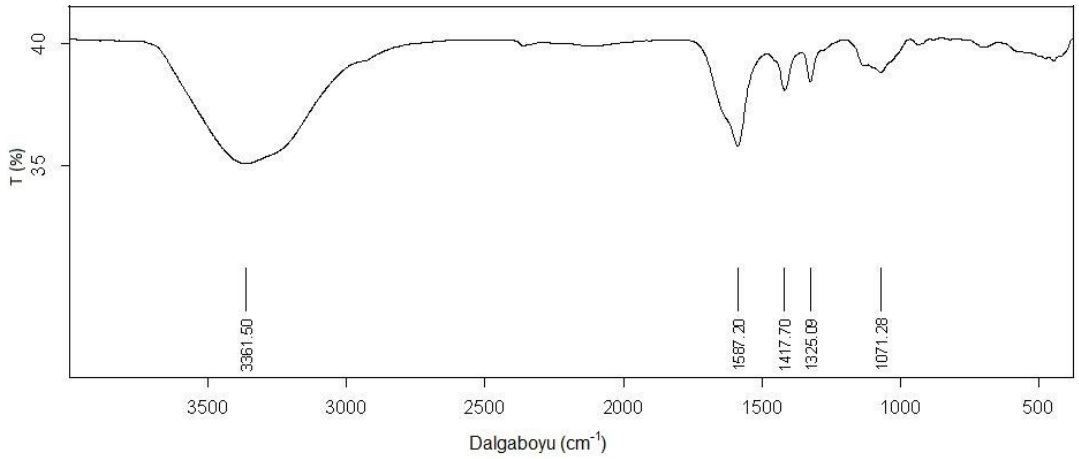
| Boyut Analizi / Numune | Sinterlenmemiş (nm) | | | 700 °C'de sinterlenmiş (nm) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Boy | En | Boy/En | Boy | En | Boy/En |
| Katkısız HAP | 271,76 | 59,81 | 4,54 | 376 | 76,2 | 4,93 |
| 500 ppm KMI katkısı | 268,43 | 64,9 | 4,14 | 354,37 | 72,2 | 4,90 |
| 5000 ppm KMI katkısı | 118 | 77,74 | 1,51 | 141,9 | 104,8 | 1,35 |



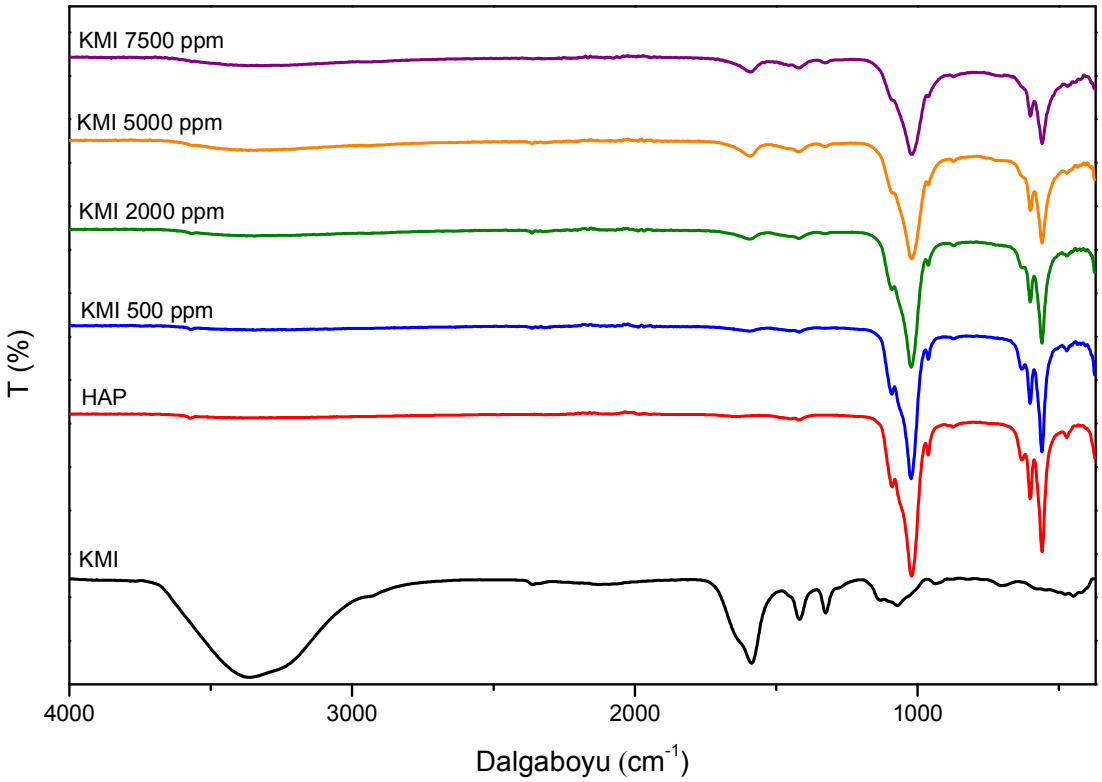

Şekil 6. 26 Katkısız ve KMI polimeri varlığında üretilen HAP kristallerinin sinterli ve sintersiz durumlarının boy ve boy/en oranları grafikleri

### 6.1.3.2 KMI Katkısıyla Üretilen HAP Kristallerinin Karakterizasyonu

KMI polimer varlığında elde edilen kristallerin, X-ışınları ve FT-IR analizleri sonucunda HAP ($Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$) kristalleri olduğu doğrulanmıştır. Şekil 6.27'de KMI polimerine ait FTIR spektrumları verilmiştir.



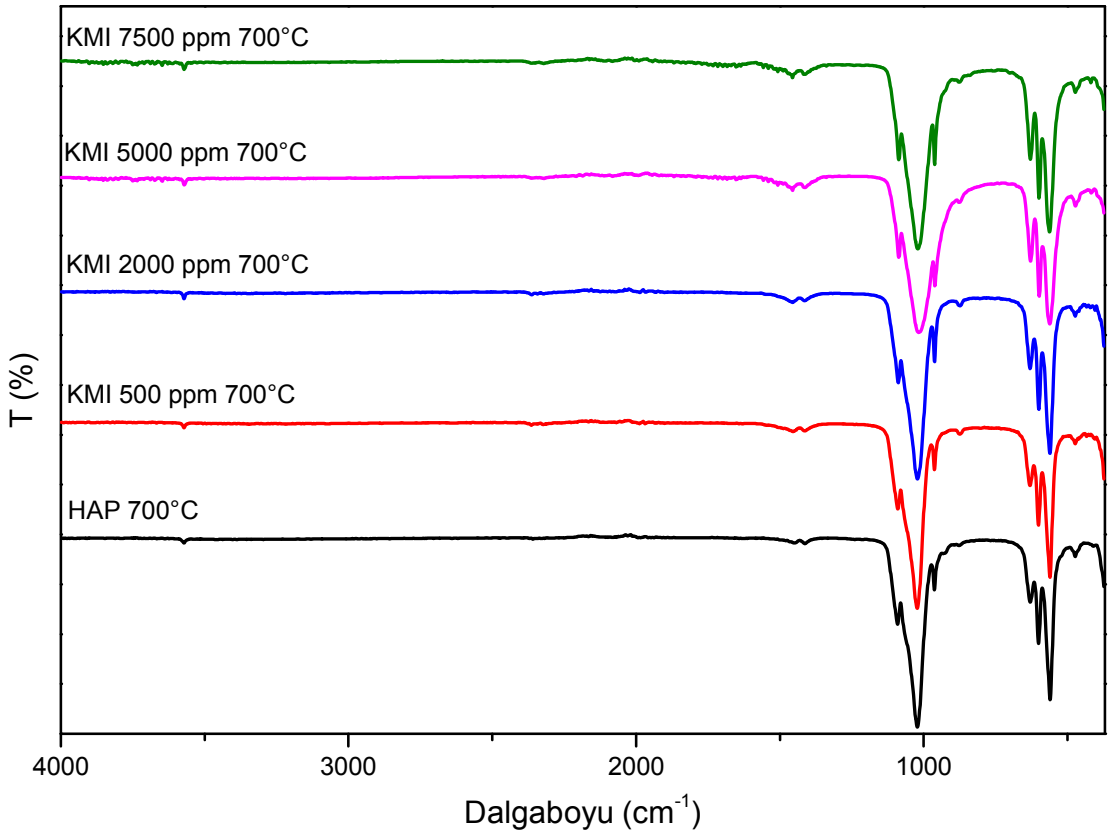

Şekil 6. 27 KMI polimerinin FT-IR spektrumları




Şekil 6. 28 KMI polimer varlığında elde edilen HAP kristallerinin FT-IR spektrumları

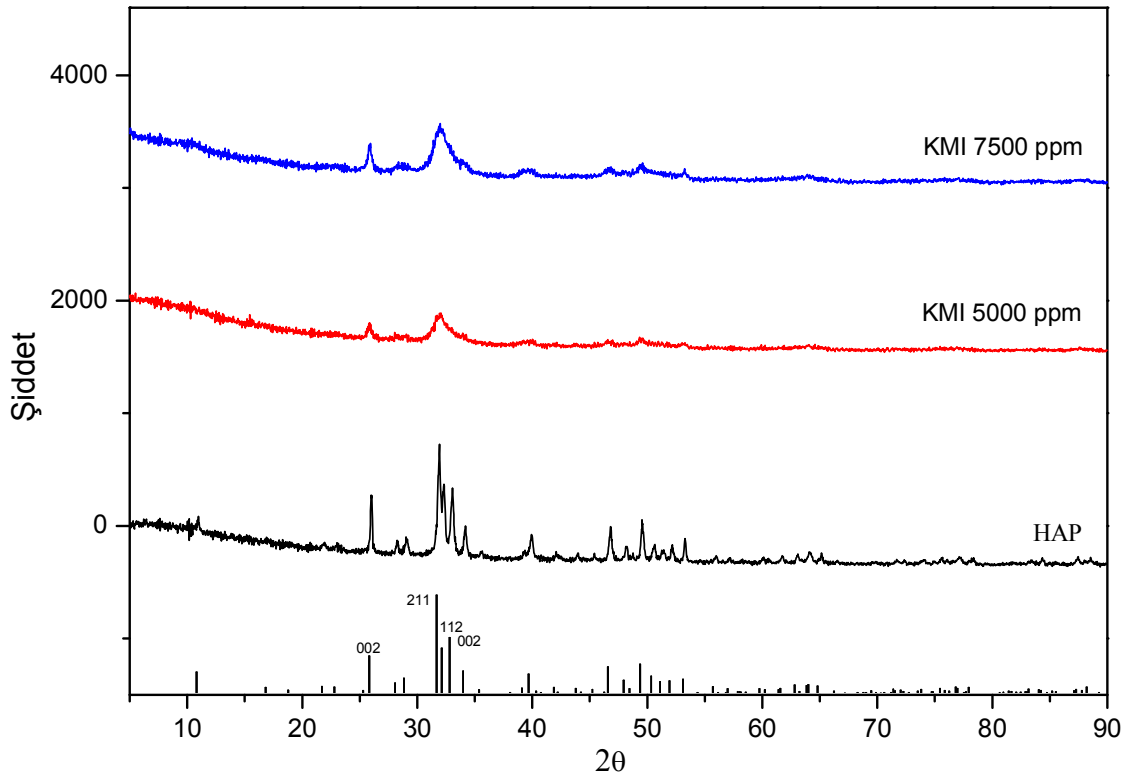
Şekil 6.28'deki FT-IR analizlerinde, 1600 ve 1325 $cm^{-1}$ deki C ve O etkileşimleri, artan KMI polimer konsantrasyonuyla beraber belirgin bir şekilde etkilerini göstermektedir. Aynı zamanda artan polimer konsantrasyonuna bağlı olarak, 962 $cm^{-1}$ civarında görülen $HPO_4^{-2}$, 1090 $cm^{-1}$'deki $PO_3^{-3}$ ve 630 $cm^{-1}$'daki $OH^-$ piklerinde azalmalar görülmüştür. Özellikle 5000 ve 7500 ppm KMI katkısında 1090 $cm^{-1}$ deki bu düşüş nano boyutta HAP kristallerinin oluştuğunu doğrular niteliktedir [84].

Şekil 6.29'da KMI katkısıyla üretilmiş HAP kristallerinin 700 °C'de 3 saat boyunca sinterlenmesinden sonra yapılan FT-IR analizleri verilmektedir. KMI polimerinin karakterine ait olan 1600 ve 1325 $cm^{-1}$ C ve O etkileşimlerinin, sinterleme sonrası kaybolduğu gözükmektedir. Polimerin sinterleme sonrası uzaklaştığı, 962 $cm^{-1}$ görülen $HPO_4^{-2}$, 1090 $cm^{-1}$'deki $PO_3^{-3}$ ve 630 $cm^{-1}$'deki $OH^-$ piklerinin katkısız HAP pikleriyle örtüşmesiyle de kanıtlanmaktadır.



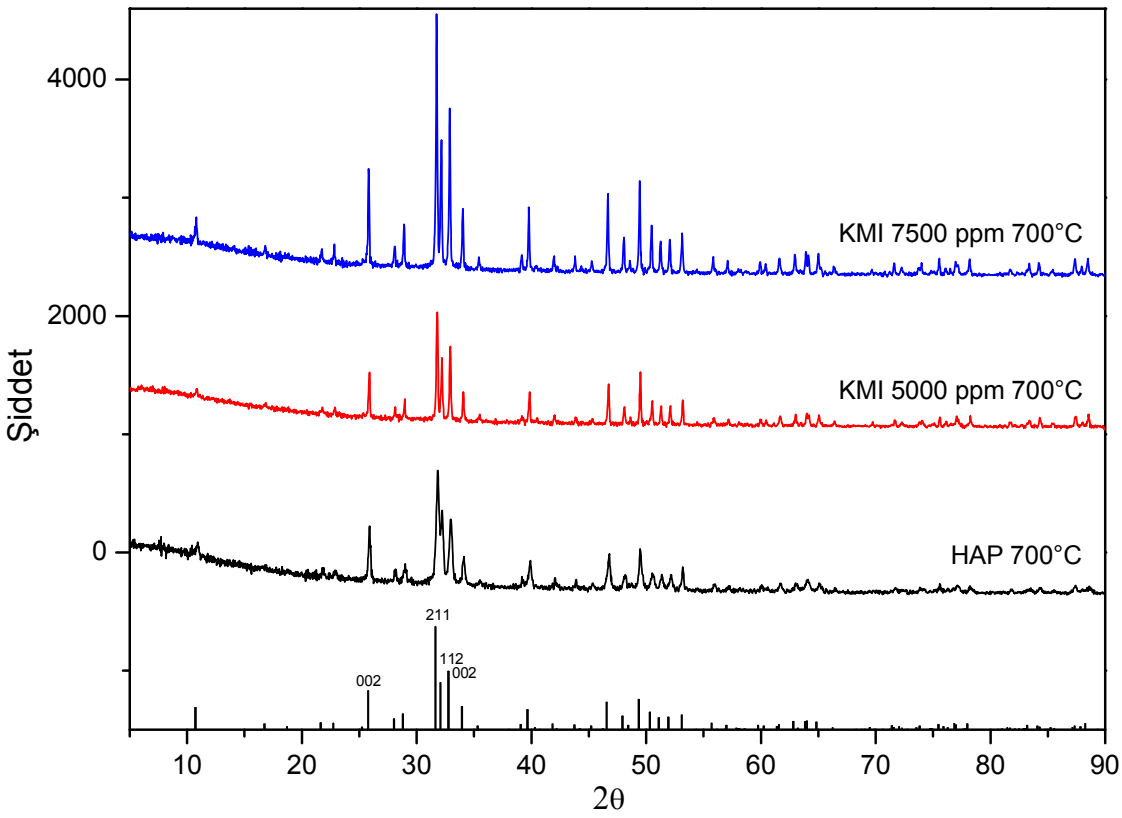

Şekil 6. 29 KMI polimer varlığında elde edilen HAP kristallerinin 700 °C sinterleme sonrası FT-IR spektrumları

Şekil 6.30'da 5000 ppm ve 7500 ppm KMI polimer varlığında üretilmiş HAP kristallerinin ve katkısız olarak üretilmiş HAP kristalllerinin X-ışınları analiz karşılaştırmaları verilmiştir. SEM fotoğraflarında da görülen morfoloji değişikliğinin gözlendiği 5000 ve 7500 ppm KMI katkılı numunelerde, analiz sonucu HAP'ın karakteristik difraksiyon piklerinden 002 piki ve 211, 112, 300 pik grubunun olduğu yerlerde yansımalar görülmüştür. Analiz sonuçlarını değerlendiren programla (X'pert HighScore Plus) yapılan incelemede, HAP kristallerinin kristalinite değeri % 100 olarak kabul edildiğinde, bu değer 5000 ppm katkı için % 27 ve 7500 ppm katkı için % 24 değerine gerilemiştir.




Şekil 6. 30 KMI polimer varlığında elde edilen HAP kristallerinin toz X-ışını difraktometre diyagramı

Şekil 6.31'de KMI polimer varlığında üretilmiş HAP numunelerinin 700 °C'de 3 saat boyunca sinterlendikten sonra yapılan X-ışınları analizi görülmektedir. FT-IR analizlerini doğrular nitelikte olan sonuçlarda, sinterleme sonrası polimerin uzaklaşmasıyla beraber HAP kristallerinin pik yansımaları net bir şekilde ortaya çıkmıştır. Bu analizlerden, üretilen kristallerin HAP kristalleri olduğu doğrulanmaktadır.



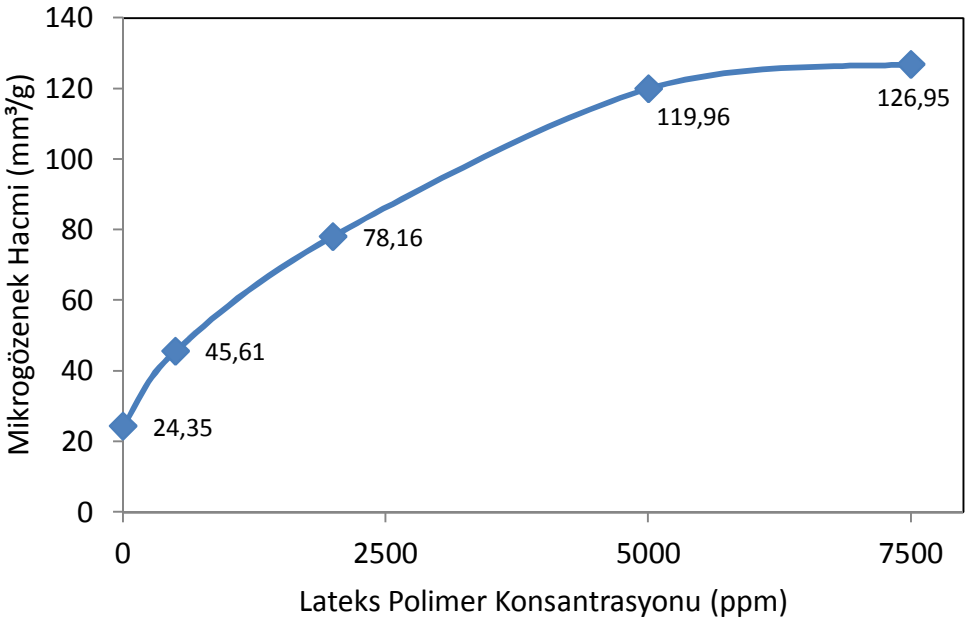

Şekil 6. 31 KMI polimer varlığında elde edilen 700 °C sinterlenen HAP kristallerinin toz X-ışını difraktometre diyagramı

Çizelge 6.19'da KMI polimer katkısıyla üretilmiş HAP numunelerinin sinterli ve 700 °C'de sinterlenmiş hallerinin yüzey alanı ve mikro gözenek hacmi analiz sonuçları verilmiştir. BET yüzey alanı sinterlenmemiş numunelerde, KMI katkısının yükselmesiyle büyük oranda artış göstermiştir. Katkısız HAP numunelerinde 24,35 $m^2/g$ olan yüzey alanı değeri, 7500 ppm KMI katkısında 126,95 $m^2/g$ değerine yükselmiştir. KMI katkısıyla beraber yüzey alanındaki bu artışın, SEM fotoğraflarında görülen kristal boyutundaki azalmadan kaynaklandığı düşünülmektedir. Yüzey alanındaki bu artış Şekil 6.32'te grafik olarak da gösterilmiştir.

700 °C'de sinterleme sonrası polimerin uzaklaşmasıyla mikro gözenek meydana gelmiştir. Mikro gözenek hacmi, 500 ve 2000 ppm KMI katkısı için artarken, morfoloji değişikliği gözlenen 5000 ppm KMI katkısından sonra düşüş göstermektedir.

Çizelge 6. 19 KMI katkısıyla üretilmiş HAP kristallerinin sinterli ve sintersiz BET ve mikro gözenek hacmi analizleri

| KMI Polimer Katkısı (ppm) | Sinterlenmemiş | | 700 °C'de sinterlenmiş | |
|---|---|---|---|---|
| | BET yüzey alanı ($m^2/g$) | Mikro gözenek hacmi ($mm^3/g$) | BET yüzey alanı ($m^2/g$) | Mikro gözenek hacmi ($mm^3/g$) |
| Katkısız HAP | 24,35 | - | 18,22 | - |
| 500 | 45,61 | - | 19,16 | 1,26 |
| 2000 | 78,16 | - | 20,07 | 1,41 |
| 5000 | 119,96 | - | 6,58 | 0,67 |
| 7500 | 126,95 | - | 9,96 | 0,65 |




Şekil 6. 32 KMI katkısının BET yüzey alanı üzerine etkisi

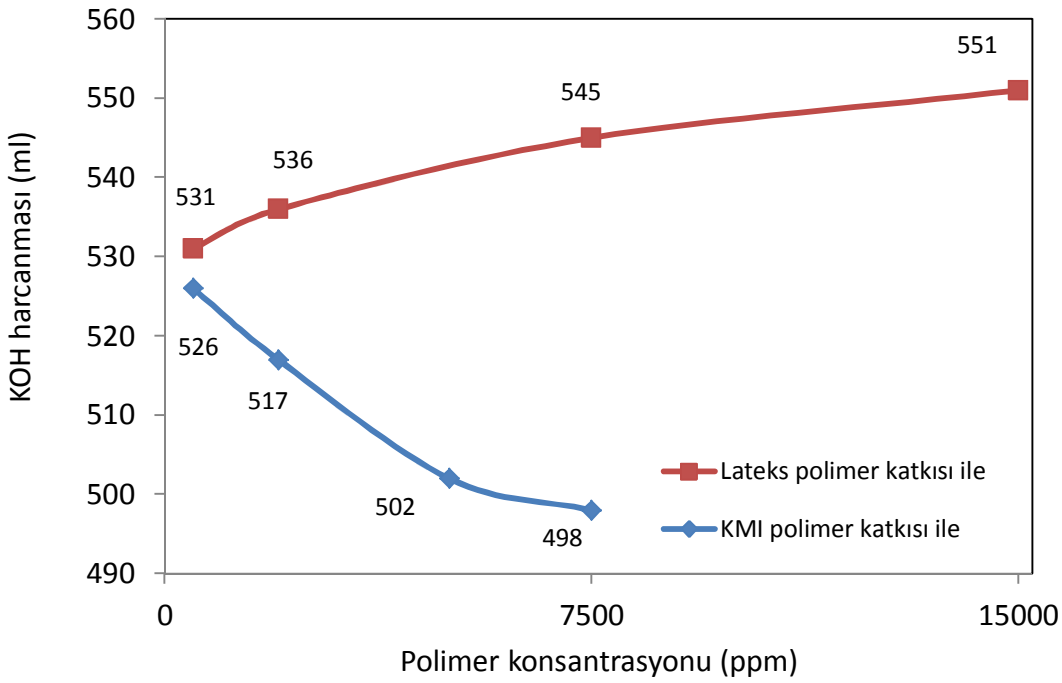
### 6.1.4 Kesikli Reaktörde Gerçekleştirilen Deneylerde KOH Harcanması

Kesikli reaktörde gerçekleştirilen deneylerde potasyum hidroksit (KOH) sarfiyatına ait değerler Çizelge 6.20'de verilmiştir. Şekil 6.33'te grafik olarak da verilen değerlere bakıldığında, lateks polimer katkısıyla KOH harcanması artmakta; KMI polimeri

kullanıldığında ise azalmaktadır. pH değerini dengelemek için kullanılan potasyum hidroksitteki bu artma ve azalma SEM fotoğraflarında incelediğimiz kristal boyutun artış ve azalmasıyla doğru orantılıdır. Ayrıca KMI polimerinin HAP kristalizasyonunu engelleyici yönde davranış gösterdiği bilinmektedir.

Çizelge 6. 20 Lateks ve KMI polimeri varlığında gerçekleştirilen deneylerde KOH harcanması

| | Lateks polimeri varlığında KOH harcaması (ml) | KMI polimeri varlığında KOH harcaması (ml) |
|---|---|---|
| 500 ppm | 531 | 526 |
| 2000 ppm | 536 | 517 |
| 5000 ppm | - | 502 |
| 7500 ppm | 545 | 498 |
| 15000 ppm | 551 | - |




Şekil 6. 33 KMI ve lateks polimer katkısı varlığında HAP kristal üretiminde KOH harcanması (ml)

## 6.2 MSMPR Tipi Reaktörle Gerçekleştirilen Deneyler

MSMPR deneylerinde HAP kristallerinin büyüme kinetiğini incelemek amacıyla akış hızları ve kullanılan çözelti konsantrasyonları farklı olan deneyler yapılmıştır. Bu deneyler katkısız, 100 ppm ve 500 ppm KMI katkılı olmak üzere 3 grupta değerlendirilmiş 9 ayrı deney olmak üzere, toplam 27 adettir. Deneylerde, kalsiyum klorür ($CaCl_2$), potasyum dihidrojen fosfat ($KH_2PO_4$), potasyum hidroksit (KOH) konsantrasyonları sırasıyla a) 0,5 M, 0,3 M, 0,1 M; b) 0,25 M, 0,15 M, 0,05 M ve c) 0,125 M, 0,075 M, 0,0025 M olarak değiştirilmiştir. Bunlara bağlı olarak, kalsiyum klorür ve potasyum dihidrojen fosfatın akış hızları da 1, 2 ve 3 ml/dk şeklinde seçilmiştir. Çizelge 6.21'de yukarıda sözü edilen deneylerin numaraları verilmiştir. Yapılan kodlamada, kullanılan ilk iki hane polimer katkısını göstermektedir. KD; katkısız, 1D; 100 ppm KMI katkılı, 5D ise 500 ppm KMI katkılı deneyleri gösterir. Üçüncü hane, reaktan konsantrasyonlarının kendi aralarındaki oranları temsil etmektedir. 0,5 M $CaCl_2$, 0,3 M $KH_2PO_4$, 0,1 M KOH grubu 1 ile; 0,25 M $CaCl_2$, 0,15 M $KH_2PO_4$, 0,05 M KOH grubu 1/2 oranı ifadesi için 2 ile; 0,125 M $CaCl_2$, 0,075 M $KH_2PO_4$, 0,0025 M KOH grubu 1/4 oranı ifadesi için 4 ile gösterilmiştir. Son hane ise akış hızlarını belirtmektedir.

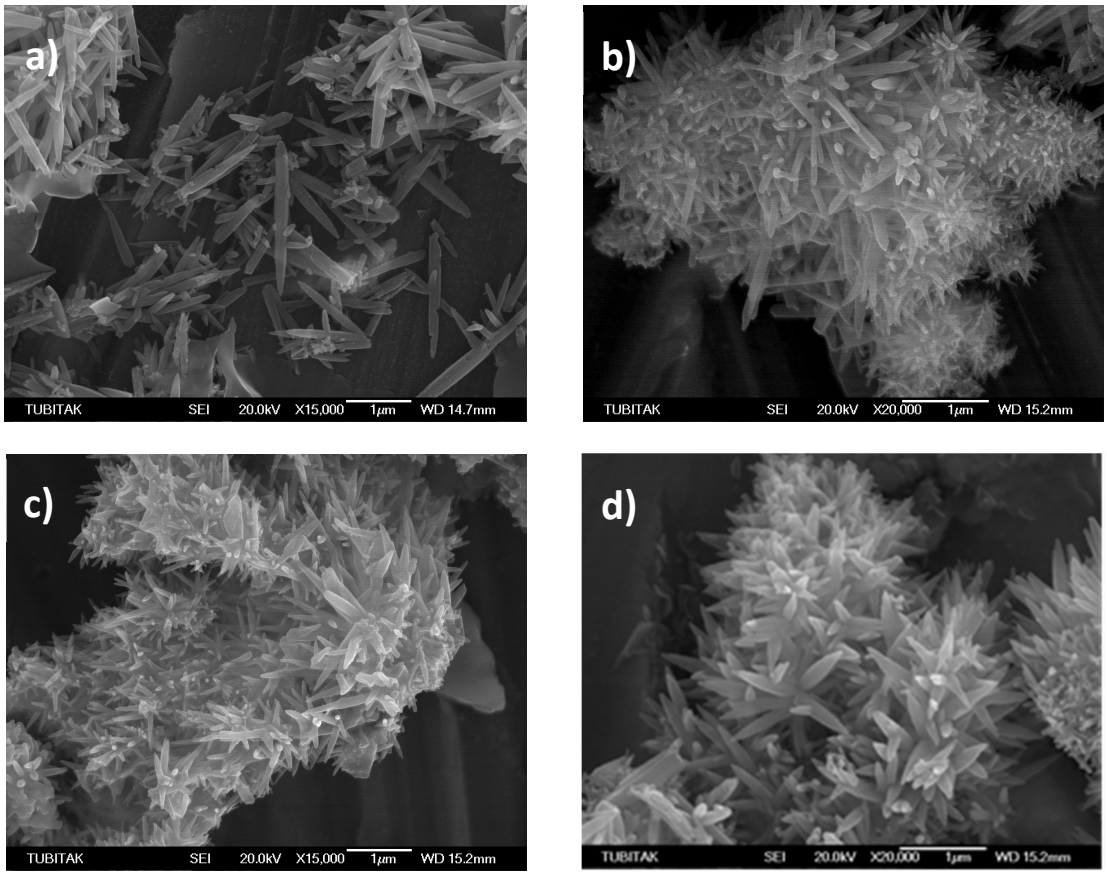
Çizelge 6. 21 MSMPR deneylerindeki değişen akış ve konsantrasyonlara göre deney numaraları

| Akış hızı / Konsantrasyon | 1 ml/dk<br>$\tau$ = 60 dk | 2 ml/dk<br>$\tau$ = 30 dk | 3 ml/dk<br>$\tau$ = 20 dk |
|---|---|---|---|
| 0,5 M $CaCl_2$<br>0,3 M $KH_2PO_4$<br>0,1 M KOH | **KD11** (katkısız)<br>**1D11** (100 ppm KMI)<br>**5D11** (500 ppm KMI) | **KD12** (katkısız)<br>**1D12** (100 ppm KMI)<br>**5D12** (500 ppm KMI) | **KD13** (katkısız)<br>**1D13** (100 ppm KMI)<br>**5D13** (500 ppm KMI) |
| 0,25 M $CaCl_2$<br>0,15 M $KH_2PO_4$<br>0,05 M KOH | **KD21** (katkısız)<br>**1D21** (100 ppm KMI)<br>**5D21** (500 ppm KMI) | **KD22** (katkısız)<br>**1D22** (100 ppm KMI)<br>**5D22** (500 ppm KMI) | **KD23** (katkısız)<br>**1D23** (100 ppm KMI)<br>**5D23** (500 ppm KMI) |
| 0,125 M $CaCl_2$<br>0,075 M $KH_2PO_4$<br>0,0025 M KOH | **KD41** (katkısız)<br>**1D41** (100 ppm KMI)<br>**5D41** (500 ppm KMI) | **KD42** (katkısız)<br>**1D42** (100 ppm KMI)<br>**5D42** (500 ppm KMI) | **KD43** (katkısız)<br>**1D43** (100 ppm KMI)<br>**5D43** (500 ppm KMI) |

Deneyler süresince KMI polimer konsantrasyonunu 100 ve 500 ppm'de tutmak için reaktöre beslenen kalsiyum klorür, potasyum dihidrojen fosfat, potasyum hidroksit çözeltilerinin hacimlerine göre polimer eklemesi yapılmıştır.

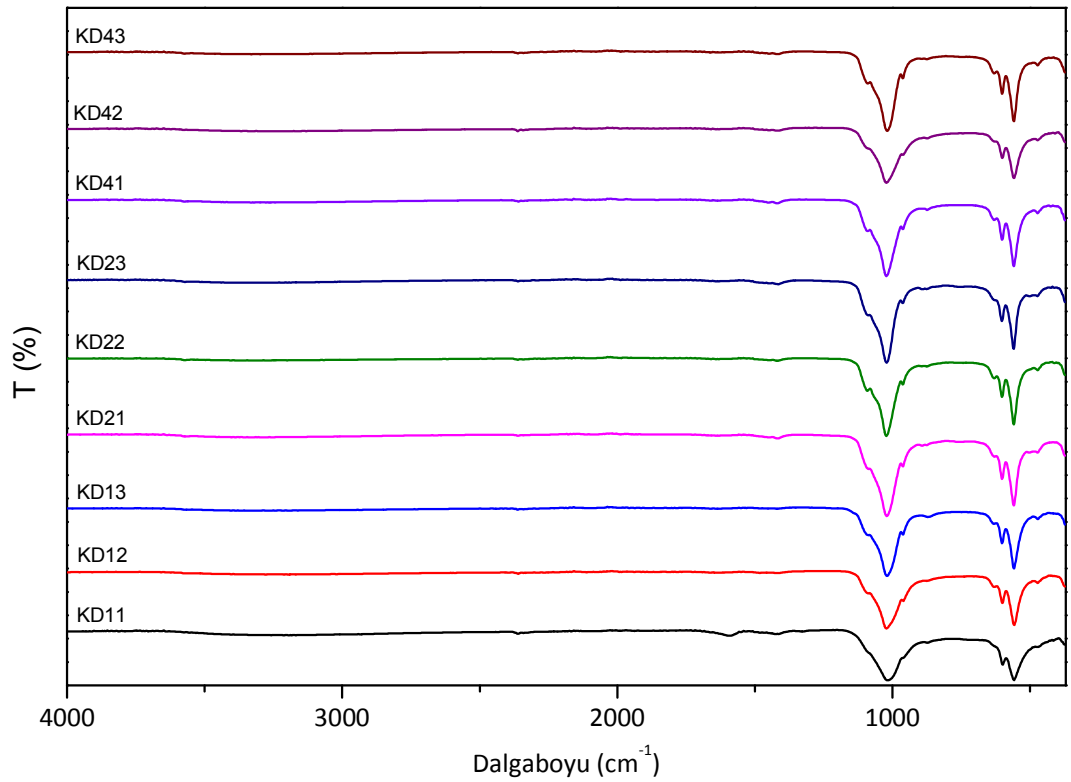
### 6.2.1 Katkısız Olarak Gerçekleştirilen MSMPR Deneyleri

Daha önce ifade edildiği gibi MSMPR tipi reaktörde katkısız olarak toplam 9 adet deney yapılmıştır. Şekil 6.34'te KD11, KD13, KD41 VE KD43 numunelerine ait SEM fotoğrafları verilmiştir. Kesikli deneylere göre çok daha uzun süre reaktör içinde kalan kristallerin boylarında da belirgin bir büyüme gözlenmiştir. Kristallerin şekilleri iğne şeklinde olup, mikron boyutuna çıkan partikül sayısı oldukça artmıştır.

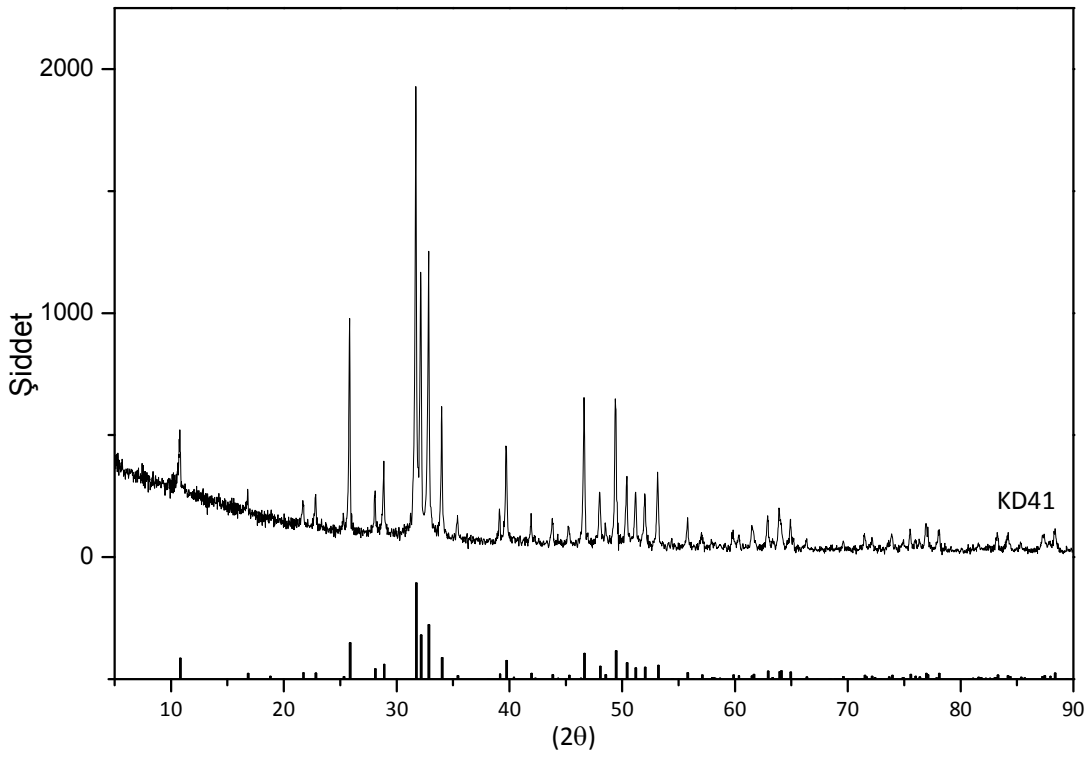



Şekil 6. 34 MSMPR tipi reaktörde katkısız olarak üretilen HAP kristallerinin SEM fotoğrafları a) KD11, b) KD13, c) KD41, d) KD43

MSMPR tipi reaktörde katkısız olarak gerçekleştirilen deneylerden alınan numunelerin Şekil 6.35'teki FTIR ve şekil 6.36'daki X-ışını analizleri incelendiğinde üretilen bu kristallerin HAP kristalleri olduğu ispatlanmıştır.




Şekil 6. 35 MSMPR tipi reaktörde katkısız olarak üretilen HAP kristallerinin FT-IR spektrumları

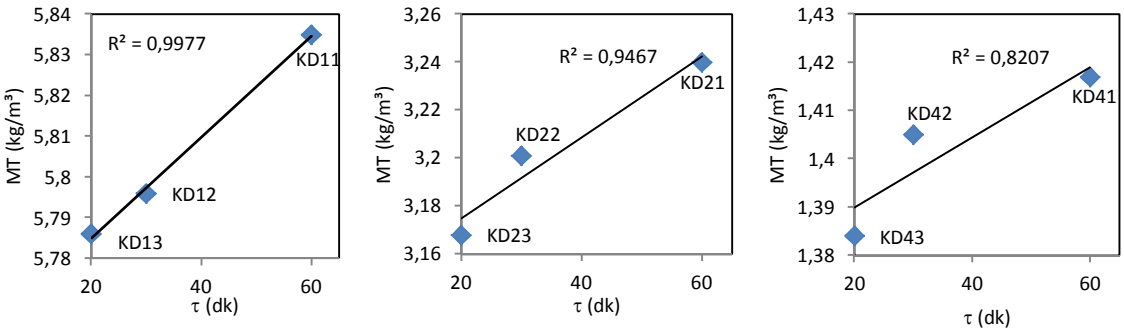



Şekil 6. 36 KD41'in X-ışını difraktometre diyagramı

Çalışmada, her deney sonunda alının numunelerin süspansiyon yoğunlukları hesaplanmış ve Çizelge 6.22'de alınan numune miktarları, yapılan tartım değerleri ve deneylerdeki KOH harcanma miktarları verilmiştir. Beklendiği üzere, kristallerin reaktör içinde kalma süreleri arttıkça ele edilecek süspansiyon yoğunluğu miktarının da artması gerekmektedir. Çizelge 6.22'de de görüldüğü üzere, reaktan konsantrasyonu ve reaktörde kalma süresinin artmasına bağlı olarak, $M_T$ değerlerinde artma görülmektedir. KD13 için 5,786 kg/m³; KD41 için 1,417 kg/m³ olan $M_T$ değeri, KD11 için 5,835 değerine yükselmiştir. Deney hazırlığındaki 60 ml kalsiyum klorür ve potasyum dihidrojen fosfat çözeltilerinin pH değerini sabit tutmak için 450 ml potasyum hidroksit harcanmıştır. Sonuç olarak katkısız HAP deneylerinde harcanan potasyum hidroksit miktarının değişmediği belirlenmiştir. Toplamda 570 ml olan hacmin 1/10'u çalışma hacmi olarak belirlenmiş ve her biri 57 ml olan numuneler alınarak deney sürdürülmüştür. Şekil 6.37'de bahsedilen $M_T$ değerlerindeki artış gösterilmiştir.

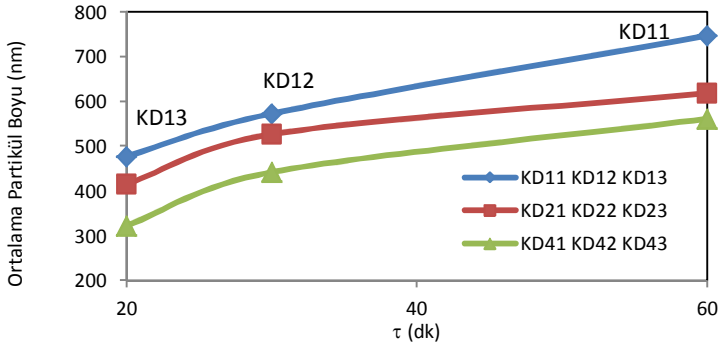
Çizelge 6. 22 Katkısız olarak gerçekleştirilen MSMPR deneylerinde bulunan $M_T$ sonuçları

| Akış hızı / Deney grupları | 1 ml/dk<br>$\tau$ = 60 dk | 2 ml/dk<br>$\tau$ = 30 dk | 3 ml/dk<br>$\tau$ = 20 dk |
|---|---|---|---|
| 0,5 M $CaCl_2$<br>0,3 M $KH_2PO_4$<br>0,1 M KOH | Deney: KD11<br>m = 0,3326 gr<br>V = 57 ml<br>$M_T$ = 5,835 kg/m³<br>Harcanan KOH: 450 ml | Deney: KD12<br>m = 0,3304 gr<br>V = 57 ml<br>$M_T$ = 5,796 kg/m³<br>Harcanan KOH: 450 ml | Deney: KD13<br>m = 0,3298 gr<br>V = 57 ml<br>$M_T$ = 5,786 kg/m³<br>Harcanan KOH: 450 ml |
| 0,25 M $CaCl_2$<br>0,15 M $KH_2PO_4$<br>0,05 M KOH | Deney: KD21<br>m = 0,1847 gr<br>V = 57 ml<br>$M_T$ = 3,24 kg/m³<br>Harcanan KOH: 450 ml | Deney: KD22<br>m = 0,1825 gr<br>V = 57 ml<br>$M_T$ = 3,201 kg/m³<br>Harcanan KOH: 450 ml | Deney: KD23<br>m = 0,1806 gr<br>V = 57 ml<br>$M_T$ = 3,168 kg/m³<br>Harcanan KOH: 450 ml |
| 0,125 M $CaCl_2$<br>0,075 M $KH_2PO_4$<br>0,025 M KOH | Deney: KD41<br>m = 0,0808 gr<br>V = 57 ml<br>$M_T$ = 1,417 kg/m³<br>Harcanan KOH: 450 ml | Deney: KD42<br>m = 0,0801 gr<br>V = 57 ml<br>$M_T$ = 1,405 kg/m³<br>Harcanan KOH: 450 ml | Deney: KD43<br>m = 0,0789 gr<br>V = 57 ml<br>$M_T$ = 1,384 kg/m³<br>Harcanan KOH: 450 ml |

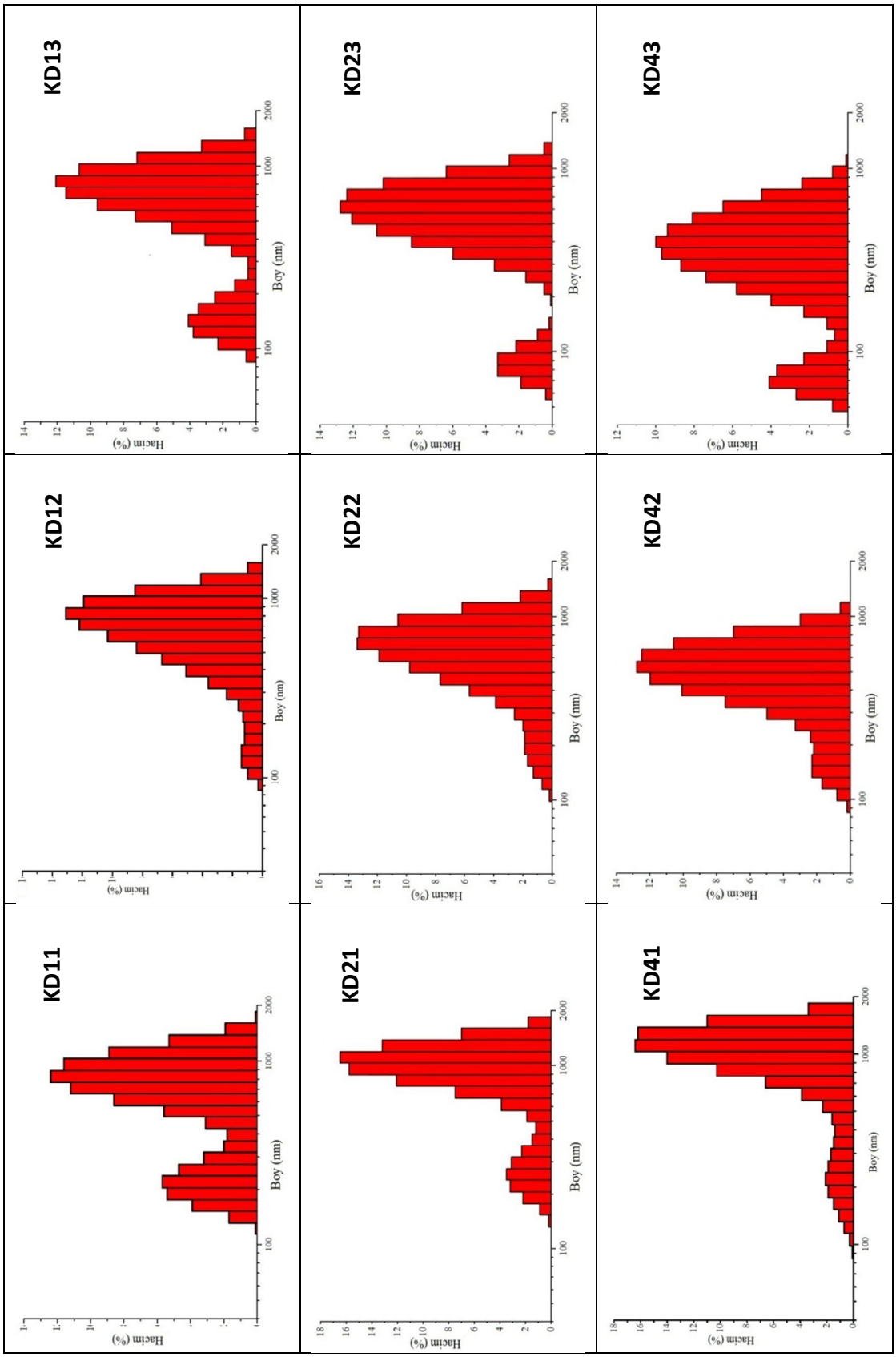



Şekil 6. 37 Kalma zamanının süspansiyon yoğunluğuna etkisi

Yapılan Nano-S analizlerinde kristal boyut dağılım değerleri incelendiğinde, kalma zamanının artışıyla kristal boylarında artış görülmüş, KD11 için hacimsel olarak en büyük partikül 1718 nm, en küçük partikül ise 105,7 nm civarında ölçülmüştür. Bu değerler, beslenen reaktanların konsantrasyonlarının düşüşü ve reaktan akış hızının artışıyla azalma göstermiştir. KD43'te hacimsel olarak en büyük partikül 1106 nm ve en küçük partikül 50,75 nm civarında ölçülmüştür. Şekil 6.39'da Nano-S'ten elde edilen kristal boyut dağılımları gösterilmiştir. Kalma zamanı 60 ve 20 dakika olan deneyler bimodel dağılım; kalma zamanı 30 dakika olan deneylerde ise sağa dayalı bir dağılım elde edilmiştir. Reaktan konsantrasyonlarının düşüşü ve reaktan akış hızının artışıyla ortalama partikül boyutlarında azalma saptanmıştır. KD11 için 747,5 nm olan ortalama boyut, reaktan akış hızının arttırılmasıyla (kalma zamanının azaltılmasıyla) KD13 için 477,1 nm ölçülmüştür. Reaktan konsantrasyonun 4 kat azaltıldığı KD41 için yapılan ölçümde ortalama partikül boyutu 561,1 nm, KD43 için 322,6 nm olarak bulunmuştur. Şekil 6.38'de kalma zamanı ve reaktan konsantrasyonlarının katkısız ortamda yapılan deneylerde ortalama partikül boyutu üzerine etkisi gösterilmiştir.




Şekil 6. 38 Katkısız ortamda üretilen HAP kristallerinin ortalama partikül boyutuna kalma zamanın ve reaktan konsantrasyonun etkisi

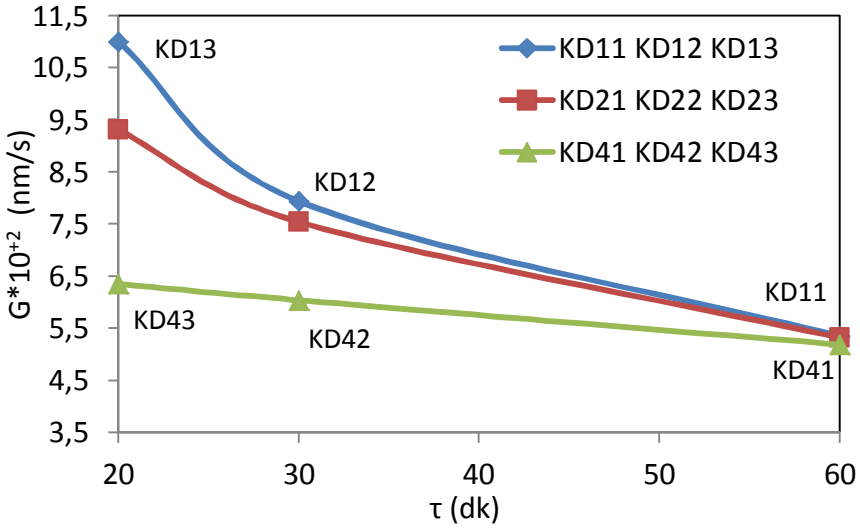



Şekil 6. 39 MSMPR tipi reaktörde üretilmiş katkısız HAP kristallerinin kristal boyut dağılımları

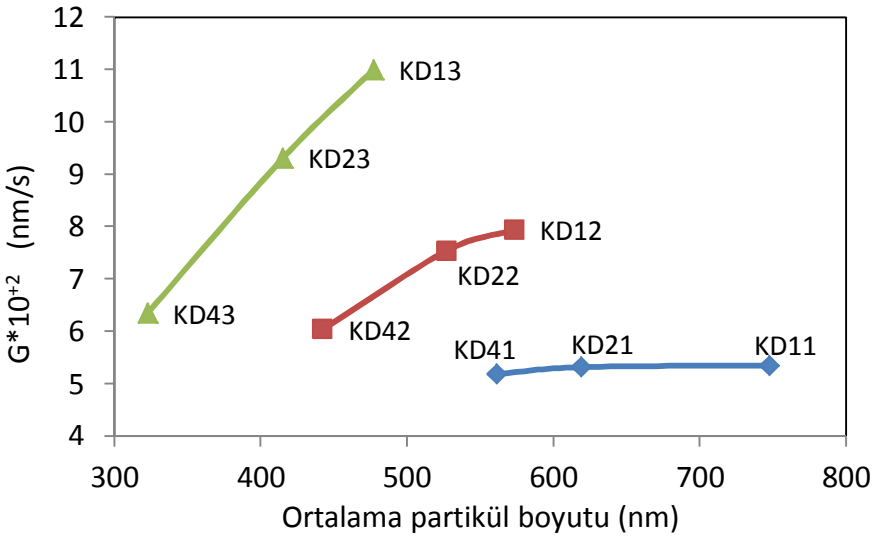
Çizelge 6.23'te katkısız ortamda yapılan deneylerdeki büyüme hızına ve nüklei yoğunluğuna, ortalama partikül boyutunun ve kalma süresinin etkileri incelenmiştir. Kalma zamanının azalmasıyla büyüme hızının yükseldiği gözlenmiştir. Örnek olarak KD11'de büyüme hızı $5{,}35 \cdot 10^{-2}$ nm/s değerindeyken, KD13'te bu değer $11 \cdot 10^{-2}$ nm/s olarak hesaplanmıştır. Ayrıca reaktan konsantrasyonları ve büyüme hızları arasındaki ilişki incelendiğinde, sabit kalma zamanlarında reaktan konsantrasyonlarındaki ve ortalama partikül boyutundaki azalma, büyüme hızlarıda düşürmüştür. KD11'de $5{,}35 \cdot 10^{-2}$ nm/s olan değer sırasıyla KD21 ve KD41 için $5{,}32 \cdot 10^{-2}$ nm/s ve $5{,}19 \cdot 10^{-2}$ nm/s olarak bulunmuştur. Şekil 6.40'ta ve Şekil 6.41'de ortalama partikül boyutunun ve kalma zamanının büyüme hızına etkileri gösterilmektedir.

Çizelge 6. 23 MSMPR tipi reaktörde katkısız ortamda üretilen HAP kristallerinin deney sonuçları

| Deney ortamı | Ortalama Partikül Boyutu (nm) | Ortalama Kalma Zamanı $\tau$ (dk) | Süspansiyon Yoğunluğu $M_T$ (kg katı/$m^3$ berrak çözelti) | Nüklei Yoğunluğu $n^0 * 10^{-10}$ (sayı/nm.$m^3$) | $B_0 * 10^{-9}$ (sayı/$m^3$s) | $G * 10^{+2}$ Büyüme Hızı (nm/s) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| KD11 | 747,5 | 60 | 5,835 | 89,4 | 47,9 | 5,35 |
| KD12 | 573,1 | 30 | 5,796 | 337 | 267 | 7,94 |
| KD13 | 477,1 | 20 | 5,786 | 445 | 488 | 11,0 |
| KD21 | 618,9 | 60 | 3,24 | 52,1 | 27,8 | 5,32 |
| KD22 | 526,9 | 30 | 3,201 | 192 | 145 | 7,54 |
| KD23 | 415,1 | 20 | 3,168 | 452 | 421 | 9,31 |
| KD41 | 561,1 | 60 | 1,417 | 30,3 | 15,7 | 5,19 |
| KD42 | 442,3 | 30 | 1,405 | 206 | 124 | 6,04 |
| KD43 | 322,6 | 20 | 1,384 | 1180 | 748 | 6,35 |




Şekil 6. 40 Katkısız ortamda üretilen HAP kristallerinin büyüme hızına kalma zamanının etkisi

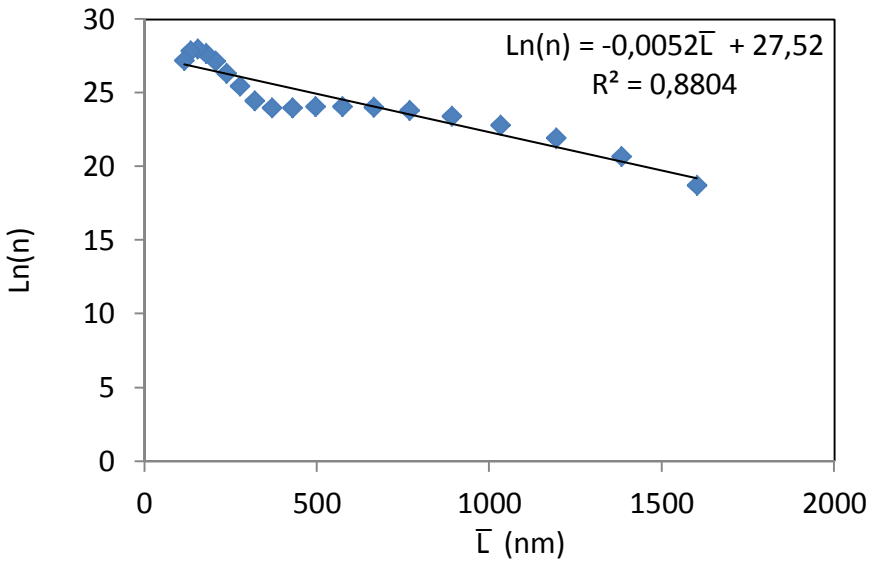



Şekil 6. 41 Katkısız ortamda üretilen HAP kristallerinin büyüme hızına ortalama partikül boyutunun etkisi

Çizelge 6.24 ve Çizelge 6.32 arasında, katkısız ortamda üretilen HAP kristallerinin ortalama partikül boyut dağılım sonuçları ve bunlardan elde edilen denklem (4.12)'ye göre hesaplanmış sayı yoğunluğu değerleri verilmektedir. Şekil 6.42 ve Şekil 6.52 arasında büyüme hızını bulmak için ln(n) ve L arasında çizilen grafikler verilmektedir. Zreiqat ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [85] üretilen HAP kristallerinin yapısına göre şekil faktörleri incelenmiştir. Bu çalışmayla paralellik gösteren çalışmadaki şekil faktörlerinden yararlanmıştır. Şekil faktörü olarak, HAP kristallerinin iğne yapıda görünümlerine uygun 0,23 değeri seçilmiştir.

Çizelge 6. 24 KD11 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri

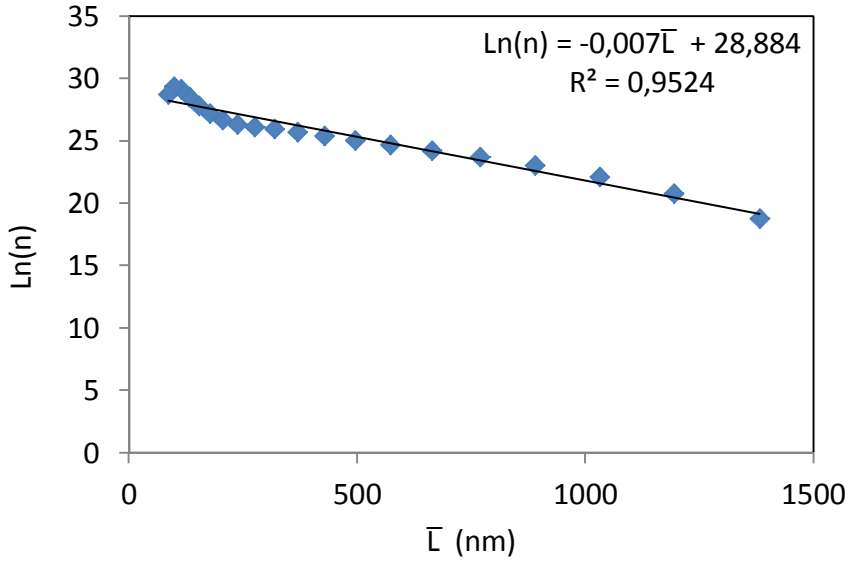
| Elek Açıklığı (nm) | İki Eleğin Açıklık Farkı Δ L | Ortalama Tane Boyutu $\bar{L}$ (nm) | Elek Fraksiyon Yüzdesi Δ W | Şekil Faktörü α | Sayı Yoğunluğu (n) (sayı/nm.m³) |
|---|---|---|---|---|---|
| -1718+1484 | 234 | 1601 | 1,6 | 0,23 | 1,34E+08 |
| -1484+1281 | 203 | 1382,5 | 6,5 | 0,23 | 9,74E+08 |
| -1281+1106 | 175 | 1193,5 | 12,6 | 0,23 | 3,40E+09 |
| -1106+955,4 | 150,6 | 1030,7 | 16,5 | 0,23 | 8,04E+09 |
| -955,4+825 | 130,4 | 890,2 | 16,7 | 0,23 | 1,46E+10 |
| -825+712,4 | 112,6 | 768,7 | 13,8 | 0,23 | 2,17E+10 |
| -712,4+615,1 | 97,3 | 663,75 | 9,5 | 0,23 | 2,68E+10 |
| -615,1+531,2 | 83,9 | 573,15 | 5,7 | 0,23 | 2,90E+10 |
| -531,2+458,7 | 72,5 | 494,95 | 3,1 | 0,23 | 2,83E+10 |
| -458,7+396,1 | 62,6 | 427,4 | 1,6 | 0,23 | 2,63E+10 |
| -396,1+342 | 54,1 | 369,05 | 0,9 | 0,23 | 2,66E+10 |
| -342+295,3 | 46,7 | 318,65 | 0,8 | 0,23 | 4,26E+10 |
| -295,3+255 | 40,3 | 275,15 | 1,2 | 0,23 | 1,15E+11 |
| -255+220,2 | 34,8 | 237,6 | 1,6 | 0,23 | 2,76E+11 |
| -220,2+190,1 | 30,1 | 205,15 | 2 | 0,23 | 6,19E+11 |
| -190,1+164,2 | 25,9 | 177,15 | 1,9 | 0,23 | 1,06E+12 |
| -164,2+141,8 | 22,4 | 153 | 1,4 | 0,23 | 1,40E+12 |
| -141,8+122,4 | 19,4 | 132,1 | 0,7 | 0,23 | 1,26E+12 |
| -122,4+105,7 | 16,7 | 114,05 | 0,2 | 0,23 | 6,49E+11 |




Şekil 6. 42 KD11 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği

Çizelge 6. 25 KD12 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri

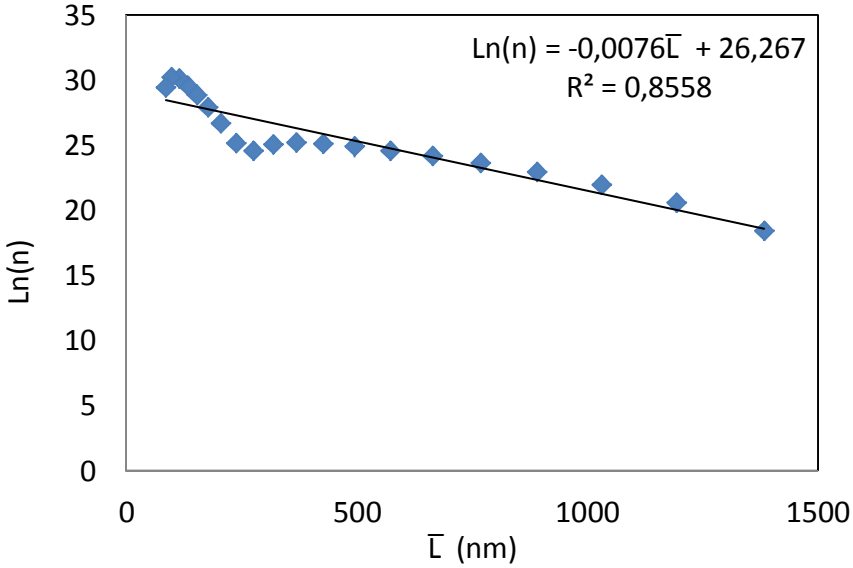
| Elek Açıklığı (nm) | İki Eleğin Açıklık Farkı Δ L | Ortalama Tane Boyutu $\bar{L}$ (nm) | Elek Fraksiyon Yüzdesi Δ W | Şekil Faktörü α | Sayı Yoğunluğu (n) (sayı/nm.m³) |
|---|---|---|---|---|---|
| -1484+1281 | 203 | 1382,5 | 1 | 0,23 | 1,49E+08 |
| -1281+1106 | 175 | 1193,5 | 4,1 | 0,23 | 1,10E+09 |
| -1106+955,4 | 150,6 | 1030,7 | 8,5 | 0,23 | 4,12E+09 |
| -955,4+825 | 130,4 | 890,2 | 11,9 | 0,23 | 1,03E+10 |
| -825+712,4 | 112,6 | 768,7 | 13,1 | 0,23 | 2,05E+10 |
| -712,4+615,1 | 97,3 | 663,75 | 12,2 | 0,23 | 3,42E+10 |
| -615,1+531,2 | 83,9 | 573,15 | 10,3 | 0,23 | 5,21E+10 |
| -531,2+458,7 | 72,5 | 494,95 | 8,4 | 0,23 | 7,63E+10 |
| -458,7+396,1 | 62,6 | 427,4 | 6,7 | 0,23 | 1,09E+11 |
| -396,1+342 | 54,1 | 369,05 | 5,1 | 0,23 | 1,50E+11 |
| -342+295,3 | 46,7 | 318,65 | 3,6 | 0,23 | 1,90E+11 |
| -295,3+255 | 40,3 | 275,15 | 2,4 | 0,23 | 2,28E+11 |
| -255+220,2 | 34,8 | 237,6 | 1,6 | 0,23 | 2,74E+11 |
| -220,2+190,1 | 30,1 | 205,15 | 1,3 | 0,23 | 3,99E+11 |
| -190,1+164,2 | 25,9 | 177,15 | 1,2 | 0,23 | 6,65E+11 |
| -164,2+141,8 | 22,4 | 153 | 1,2 | 0,23 | 1,19E+12 |
| -141,8+122,4 | 19,4 | 132,1 | 1,4 | 0,23 | 2,50E+12 |
| -122,4+105,7 | 16,7 | 114,05 | 1,4 | 0,23 | 4,51E+12 |
| -105,7+91,28 | 14,42 | 98,49 | 1 | 0,23 | 5,80E+12 |
| -91,28+78,82 | 12,46 | 85,05 | 0,3 | 0,23 | 3,12E+12 |




Şekil 6. 43 KD12 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği

Çizelge 6. 26 KD13 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri

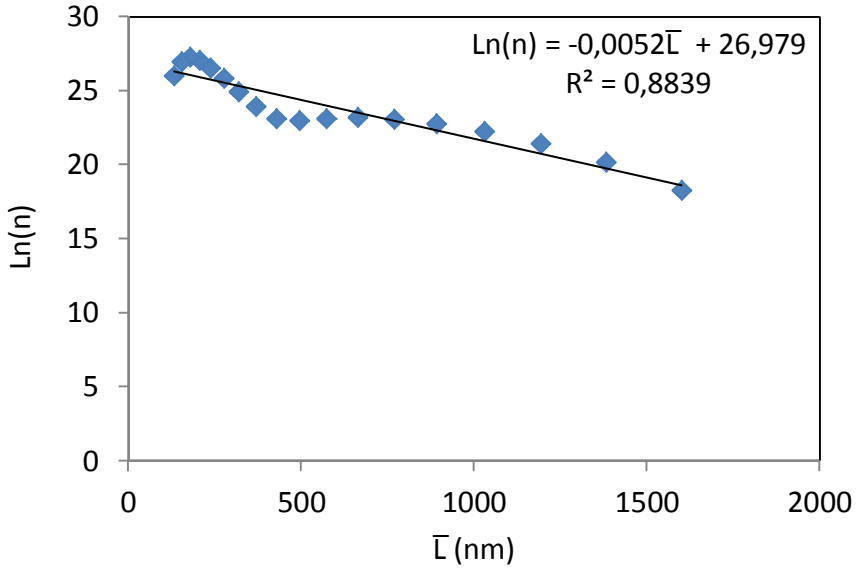
| Elek Açıklığı (nm) | İki Eleğin Açıklık Farkı Δ L | Ortalama Tane Boyutu $\bar{L}$ (nm) | Elek Fraksiyon Yüzdesi Δ W | Şekil Faktörü α | Sayı Yoğunluğu (n) (sayı/nm.m³) |
|---|---|---|---|---|---|
| -1484+1281 | 203 | 1382,5 | 0,7 | 0,23 | 1,04E+08 |
| -1281+1106 | 175 | 1193,5 | 3,3 | 0,23 | 8,84E+08 |
| -1106+955,4 | 150,6 | 1030,7 | 7,2 | 0,23 | 3,48E+09 |
| -955,4+825 | 130,4 | 890,2 | 10,7 | 0,23 | 9,27E+09 |
| -825+712,4 | 112,6 | 768,7 | 12,1 | 0,23 | 1,89E+10 |
| -712,4+615,1 | 97,3 | 663,75 | 11,5 | 0,23 | 3,22E+10 |
| -615,1+531,2 | 83,9 | 573,15 | 9,6 | 0,23 | 4,84E+10 |
| -531,2+458,7 | 72,5 | 494,95 | 7,3 | 0,23 | 6,62E+10 |
| -458,7+396,1 | 62,6 | 427,4 | 5,1 | 0,23 | 8,32E+10 |
| -396,1+342 | 54,1 | 369,05 | 3,1 | 0,23 | 9,09E+10 |
| -342+295,3 | 46,7 | 318,65 | 1,5 | 0,23 | 7,91E+10 |
| -295,3+255 | 40,3 | 275,15 | 0,5 | 0,23 | 4,75E+10 |
| -255+220,2 | 34,8 | 237,6 | 0,5 | 0,23 | 8,54E+10 |
| -220,2+190,1 | 30,1 | 205,15 | 1,3 | 0,23 | 3,99E+11 |
| -190,1+164,2 | 25,9 | 177,15 | 2,5 | 0,23 | 1,38E+12 |
| -164,2+141,8 | 22,4 | 153 | 3,5 | 0,23 | 3,48E+12 |
| -141,8+122,4 | 19,4 | 132,1 | 4,1 | 0,23 | 7,31E+12 |
| -122,4+105,7 | 16,7 | 114,05 | 3,8 | 0,23 | 1,22E+13 |
| -105,7+91,28 | 14,42 | 98,49 | 2,3 | 0,23 | 1,33E+13 |
| -91,28+78,82 | 12,46 | 85,05 | 0,6 | 0,23 | 6,24E+12 |




Şekil 6. 44 KD13 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği

Çizelge 6. 27 KD21 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri

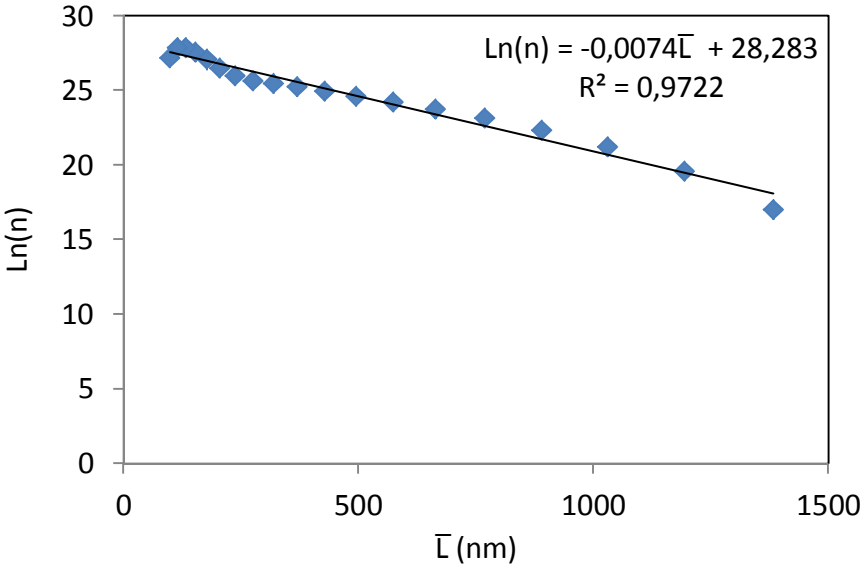
| Elek Açıklığı (nm) | İki Eleğin Açıklık Farkı Δ L | Ortalama Tane Boyutu $\bar{L}$ (nm) | Elek Fraksiyon Yüzdesi Δ W | Şekil Faktörü α | Sayı Yoğunluğu (n) (sayı/nm.m³) |
|---|---|---|---|---|---|
| -1718+1484 | 234 | 1601 | 1,8 | 0,23 | 8,37E+07 |
| -1484+1281 | 203 | 1382,5 | 7 | 0,23 | 5,82E+08 |
| -1281+1106 | 175 | 1193,5 | 13,2 | 0,23 | 1,98E+09 |
| -1106+955,4 | 150,6 | 1030,7 | 16,5 | 0,23 | 4,47E+09 |
| -955,4+825 | 130,4 | 890,2 | 15,8 | 0,23 | 7,67E+09 |
| -825+712,4 | 112,6 | 768,7 | 12,1 | 0,23 | 1,06E+10 |
| -712,4+615,1 | 97,3 | 663,75 | 7,5 | 0,23 | 1,18E+10 |
| -615,1+531,2 | 83,9 | 573,15 | 3,9 | 0,23 | 1,10E+10 |
| -531,2+458,7 | 72,5 | 494,95 | 1,9 | 0,23 | 9,65E+09 |
| -458,7+396,1 | 62,6 | 427,4 | 1,2 | 0,23 | 1,10E+10 |
| -396,1+342 | 54,1 | 369,05 | 1,5 | 0,23 | 2,46E+10 |
| -342+295,3 | 46,7 | 318,65 | 2,3 | 0,23 | 6,79E+10 |
| -295,3+255 | 40,3 | 275,15 | 3,1 | 0,23 | 1,65E+11 |
| -255+220,2 | 34,8 | 237,6 | 3,5 | 0,23 | 3,35E+11 |
| -220,2+190,1 | 30,1 | 205,15 | 3,2 | 0,23 | 5,50E+11 |
| -190,1+164,2 | 25,9 | 177,15 | 2,2 | 0,23 | 6,82E+11 |
| -164,2+141,8 | 22,4 | 153 | 0,9 | 0,23 | 5,01E+11 |
| -141,8+122,4 | 19,4 | 132,1 | 0,2 | 0,23 | 2,00E+11 |




Şekil 6. 45 KD21 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği

Çizelge 6. 28 KD22 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri

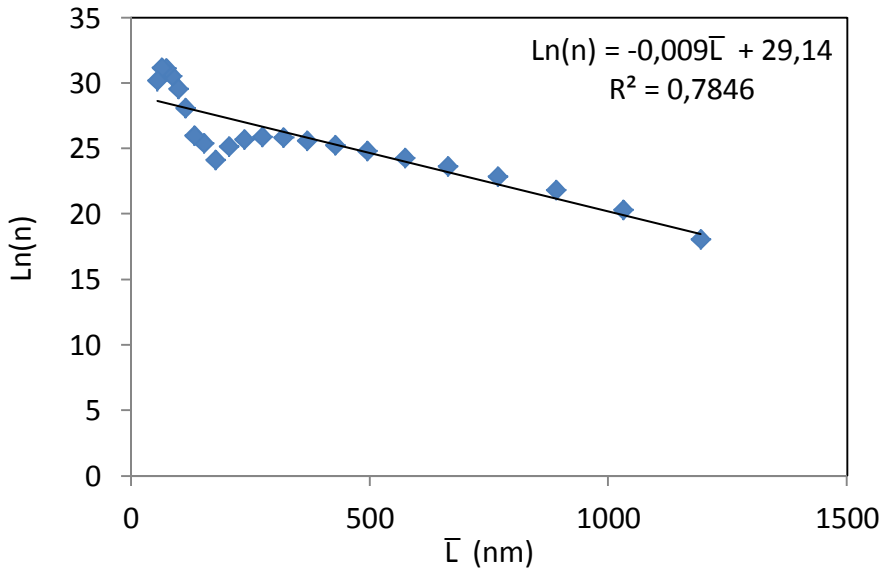
| Elek Açıklığı (nm) | İki Eleğin Açıklık Farkı Δ L | Ortalama Tane Boyutu $\bar{L}$ (nm) | Elek Fraksiyon Yüzdesi Δ W | Şekil Faktörü α | Sayı Yoğunluğu (n) (sayı/nm.m³) |
|---|---|---|---|---|---|
| -1484+1281 | 203 | 1382,5 | 0,3 | 0,23 | 2,47E+07 |
| -1281+1106 | 175 | 1193,5 | 2,2 | 0,23 | 3,26E+08 |
| -1106+955,4 | 150,6 | 1030,7 | 6,2 | 0,23 | 1,66E+09 |
| -955,4+825 | 130,4 | 890,2 | 10,6 | 0,23 | 5,08E+09 |
| -825+712,4 | 112,6 | 768,7 | 13,3 | 0,23 | 1,15E+10 |
| -712,4+615,1 | 97,3 | 663,75 | 13,4 | 0,23 | 2,08E+10 |
| -615,1+531,2 | 83,9 | 573,15 | 11,9 | 0,23 | 3,32E+10 |
| -531,2+458,7 | 72,5 | 494,95 | 9,8 | 0,23 | 4,92E+10 |
| -458,7+396,1 | 62,6 | 427,4 | 7,7 | 0,23 | 6,95E+10 |
| -396,1+342 | 54,1 | 369,05 | 5,7 | 0,23 | 9,24E+10 |
| -342+295,3 | 46,7 | 318,65 | 3,9 | 0,23 | 1,14E+11 |
| -295,3+255 | 40,3 | 275,15 | 2,6 | 0,23 | 1,37E+11 |
| -255+220,2 | 34,8 | 237,6 | 2 | 0,23 | 1,89E+11 |
| -220,2+190,1 | 30,1 | 205,15 | 1,9 | 0,23 | 3,22E+11 |
| -190,1+164,2 | 25,9 | 177,15 | 1,9 | 0,23 | 5,82E+11 |
| -164,2+141,8 | 22,4 | 153 | 1,7 | 0,23 | 9,34E+11 |
| -141,8+122,4 | 19,4 | 132,1 | 1,3 | 0,23 | 1,28E+12 |
| -122,4+105,7 | 16,7 | 114,05 | 0,7 | 0,23 | 1,25E+12 |
| -105,7+91,28 | 14,42 | 98,49 | 0,2 | 0,23 | 6,40E+11 |




Şekil 6. 46 KD22 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği

Çizelge 6. 29 KD23 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri

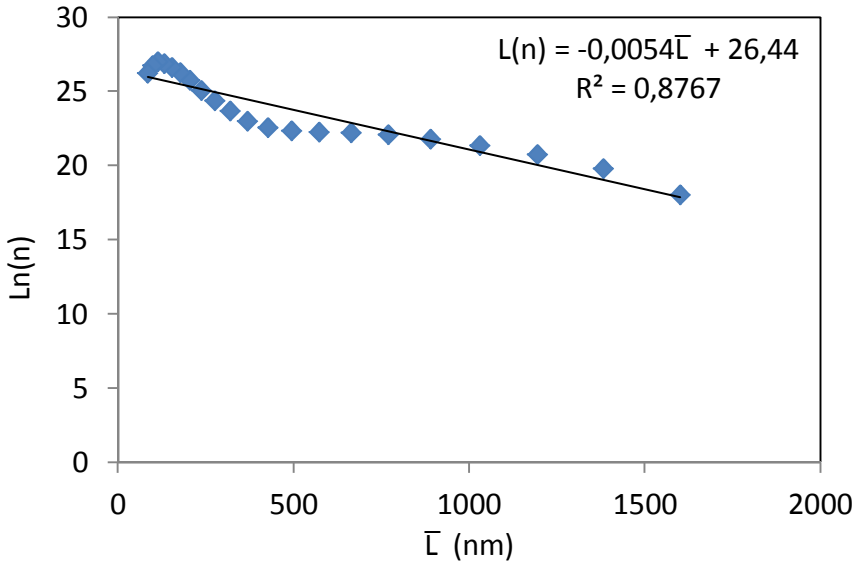
| Elek Açıklığı (nm) | İki Eleğin Açıklık Farkı Δ L | Ortalama Tane Boyutu $\bar{L}$ (nm) | Elek Fraksiyon Yüzdesi Δ W | Şekil Faktörü α | Sayı Yoğunluğu (n) (sayı/nm.m³) |
|---|---|---|---|---|---|
| -1281+1106 | 175 | 1193,5 | 0,5 | 0,23 | 7,33E+07 |
| -1106+955,4 | 150,6 | 1030,7 | 2,6 | 0,23 | 6,88E+08 |
| -955,4+825 | 130,4 | 890,2 | 6,4 | 0,23 | 3,04E+09 |
| -825+712,4 | 112,6 | 768,7 | 10,2 | 0,23 | 8,70E+09 |
| -712,4+615,1 | 97,3 | 663,75 | 12,4 | 0,23 | 1,90E+10 |
| -615,1+531,2 | 83,9 | 573,15 | 12,8 | 0,23 | 3,54E+10 |
| -531,2+458,7 | 72,5 | 494,95 | 12,1 | 0,23 | 6,01E+10 |
| -458,7+396,1 | 62,6 | 427,4 | 10,6 | 0,23 | 9,47E+10 |
| -396,1+342 | 54,1 | 369,05 | 8,5 | 0,23 | 1,36E+11 |
| -342+295,3 | 46,7 | 318,65 | 6 | 0,23 | 1,73E+11 |
| -295,3+255 | 40,3 | 275,15 | 3,5 | 0,23 | 1,82E+11 |
| -255+220,2 | 34,8 | 237,6 | 1,6 | 0,23 | 1,50E+11 |
| -220,2+190,1 | 30,1 | 205,15 | 0,5 | 0,23 | 8,40E+10 |
| -190,1+164,2 | 25,9 | 177,15 | 0,1 | 0,23 | 3,03E+10 |
| -164,2+141,8 | 22,4 | 153 | 0,2 | 0,23 | 1,09E+11 |
| -141,8+122,4 | 19,4 | 132,1 | 0,2 | 0,23 | 1,95E+11 |
| -122,4+105,7 | 16,7 | 114,05 | 0,9 | 0,23 | 1,59E+12 |
| -105,7+91,28 | 14,42 | 98,49 | 2,2 | 0,23 | 6,97E+12 |
| -91,28+78,82 | 12,46 | 85,05 | 3,3 | 0,23 | 1,88E+13 |
| -78,82+68,06 | 10,76 | 73,44 | 3,3 | 0,23 | 3,38E+13 |
| -68,06+58,77 | 9,29 | 63,415 | 1,9 | 0,23 | 3,50E+13 |
| -58,77+50,75 | 8,02 | 54,76 | 0,4 | 0,23 | 1,33E+13 |




Şekil 6. 47 KD23 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği

Çizelge 6. 30 KD41 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri

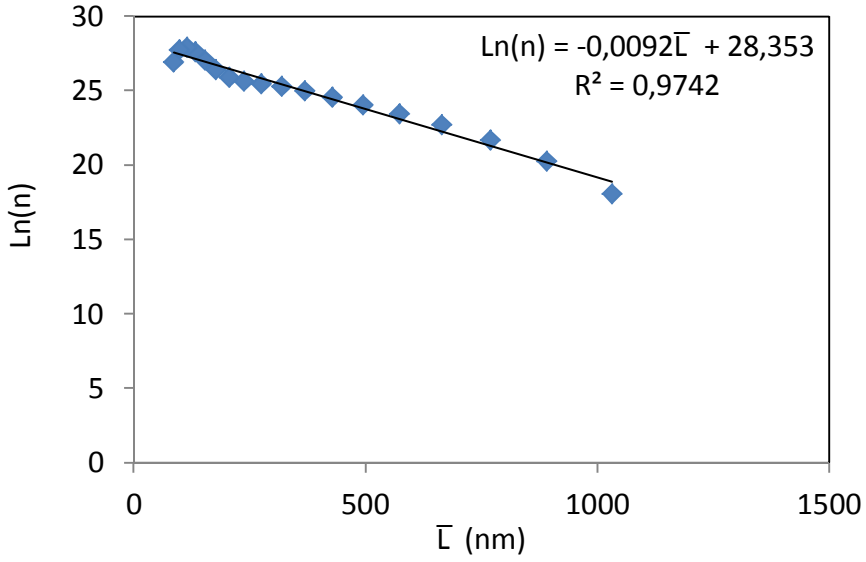
| Elek Açıklığı (nm) | İki Eleğin Açıklık Farkı Δ L | Ortalama Tane Boyutu $\bar{L}$ (nm) | Elek Fraksiyon Yüzdesi Δ W | Şekil Faktörü α | Sayı Yoğunluğu (n) (sayı/nm.m³) |
|---|---|---|---|---|---|
| -1718+1484 | 272 | 1854 | 3,4 | 0,23 | 6,91E+07 |
| -1484+1281 | 234 | 1601 | 11 | 0,23 | 4,00E+08 |
| -1281+1106 | 203 | 1382,5 | 16,2 | 0,23 | 1,06E+09 |
| -1106+955,4 | 175 | 1193,5 | 16,4 | 0,23 | 1,94E+09 |
| -955,4+825 | 150,6 | 1030,7 | 14 | 0,23 | 2,97E+09 |
| -825+712,4 | 130,4 | 890,2 | 10,3 | 0,23 | 3,93E+09 |
| -712,4+615,1 | 112,6 | 768,7 | 6,6 | 0,23 | 4,53E+09 |
| -615,1+531,2 | 97,3 | 663,75 | 3,9 | 0,23 | 4,82E+09 |
| -531,2+458,7 | 83,9 | 573,15 | 2,3 | 0,23 | 5,11E+09 |
| -458,7+396,1 | 72,5 | 494,95 | 1,6 | 0,23 | 6,39E+09 |
| -396,1+342 | 62,6 | 427,4 | 1,4 | 0,23 | 1,01E+10 |
| -342+295,3 | 54,1 | 369,05 | 1,5 | 0,23 | 1,94E+10 |
| -295,3+255 | 46,7 | 318,65 | 1,7 | 0,23 | 3,95E+10 |
| -255+220,2 | 40,3 | 275,15 | 1,9 | 0,23 | 7,95E+10 |
| -220,2+190,1 | 34,8 | 237,6 | 2,1 | 0,23 | 1,58E+11 |
| -190,1+164,2 | 30,1 | 205,15 | 1,9 | 0,23 | 2,58E+11 |
| -164,2+141,8 | 25,9 | 177,15 | 1,5 | 0,23 | 3,65E+11 |
| -141,8+122,4 | 22,4 | 153 | 1,1 | 0,23 | 4,80E+11 |
| -122,4+105,7 | 16,7 | 114,05 | 0,7 | 0,23 | 5,52E+11 |
| -105,7+91,28 | 14,42 | 98,49 | 0,3 | 0,23 | 4,25E+11 |
| -91,28+78,82 | 12,46 | 85,05 | 0,1 | 0,23 | 2,55E+11 |




Şekil 6. 48 KD41 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği

Çizelge 6. 31 KD42 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri

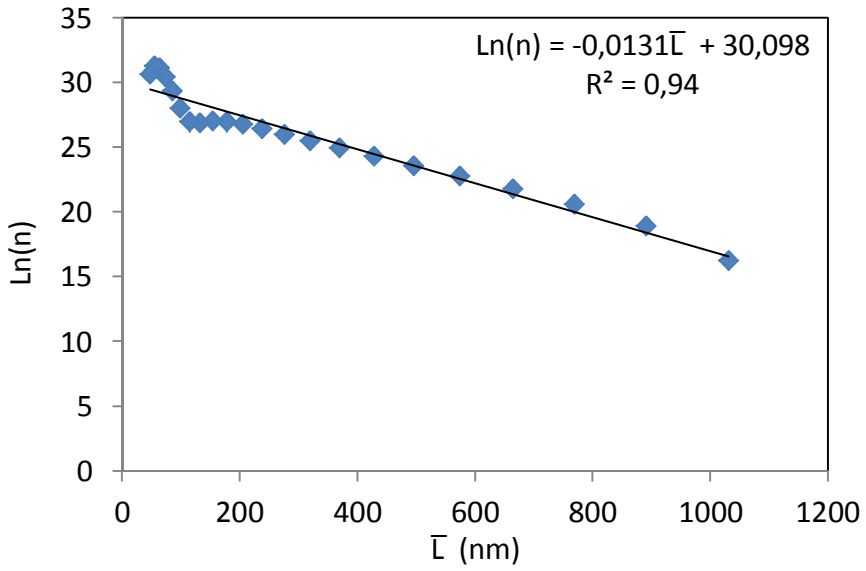
| Elek Açıklığı (nm) | İki Eleğin Açıklık Farkı Δ L | Ortalama Tane Boyutu $\bar{L}$ (nm) | Elek Fraksiyon Yüzdesi Δ W | Şekil Faktörü α | Sayı Yoğunluğu (n) (sayı/nm.m³) |
|---|---|---|---|---|---|
| -1106+955,4 | 150,6 | 1030,7 | 0,6 | 0,23 | 7,04E+07 |
| -955,4+825 | 130,4 | 890,2 | 3 | 0,23 | 6,31E+08 |
| -825+712,4 | 112,6 | 768,7 | 7 | 0,23 | 2,65E+09 |
| -712,4+615,1 | 97,3 | 663,75 | 10,6 | 0,23 | 7,21E+09 |
| -615,1+531,2 | 83,9 | 573,15 | 12,5 | 0,23 | 1,53E+10 |
| -531,2+458,7 | 72,5 | 494,95 | 12,8 | 0,23 | 2,82E+10 |
| -458,7+396,1 | 62,6 | 427,4 | 12 | 0,23 | 4,75E+10 |
| -396,1+342 | 54,1 | 369,05 | 10,1 | 0,23 | 7,19E+10 |
| -342+295,3 | 46,7 | 318,65 | 7,5 | 0,23 | 9,61E+10 |
| -295,3+255 | 40,3 | 275,15 | 5 | 0,23 | 1,15E+11 |
| -255+220,2 | 34,8 | 237,6 | 3,3 | 0,23 | 1,37E+11 |
| -220,2+190,1 | 30,1 | 205,15 | 2,4 | 0,23 | 1,79E+11 |
| -190,1+164,2 | 25,9 | 177,15 | 2,2 | 0,23 | 2,96E+11 |
| -164,2+141,8 | 22,4 | 153 | 2,3 | 0,23 | 5,55E+11 |
| -141,8+122,4 | 19,4 | 132,1 | 2,3 | 0,23 | 9,95E+11 |
| -122,4+105,7 | 16,7 | 114,05 | 1,7 | 0,23 | 1,33E+12 |
| -105,7+91,28 | 14,42 | 98,49 | 0,8 | 0,23 | 1,12E+12 |
| -91,28+78,82 | 12,46 | 85,05 | 0,2 | 0,23 | 5,05E+11 |




Şekil 6. 49 KD42 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği

Çizelge 6. 32 KD43 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri

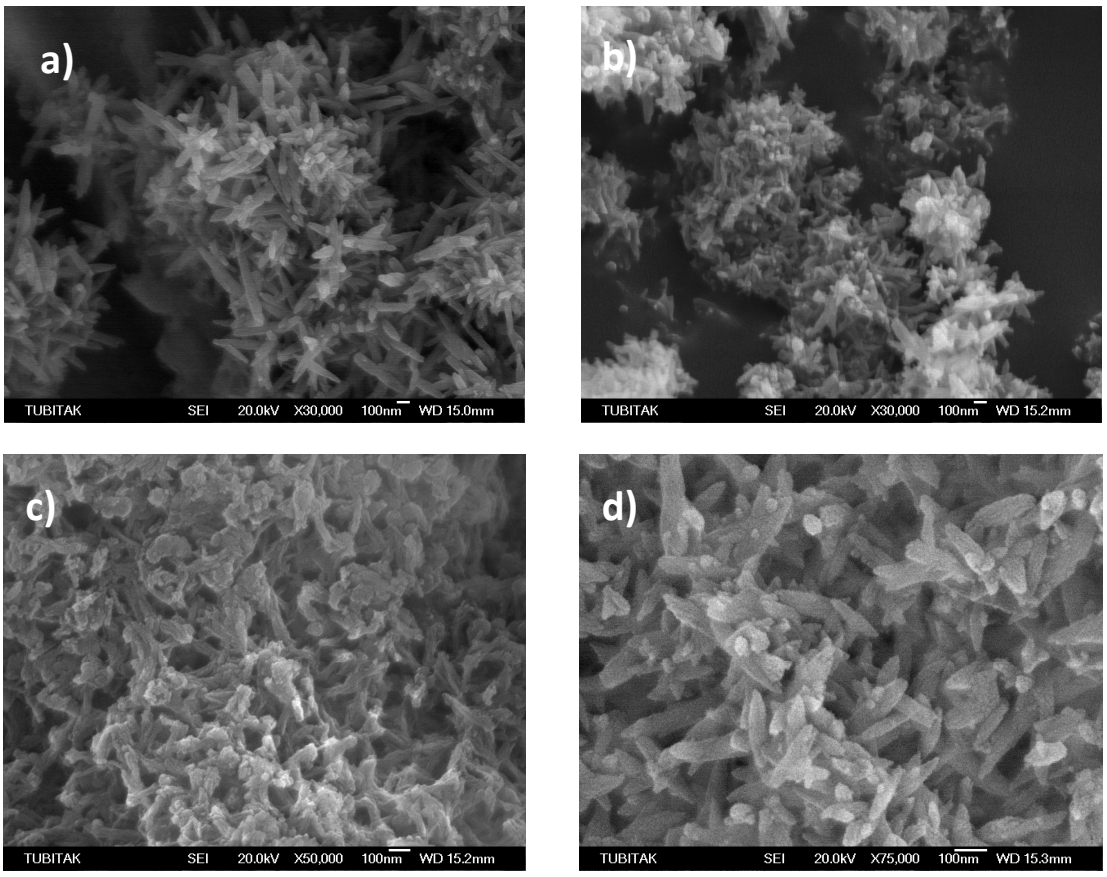
| Elek Açıklığı (nm) | İki Eleğin Açıklık Farkı Δ L | Ortalama Tane Boyutu $\bar{L}$ (nm) | Elek Fraksiyon Yüzdesi Δ W | Şekil Faktörü α | Sayı Yoğunluğu (n) (sayı/nm.m³) |
|---|---|---|---|---|---|
| -1106+955,4 | 150,6 | 1030,7 | 0,1 | 0,23 | 1,16E+07 |
| -955,4+825 | 130,4 | 890,2 | 0,8 | 0,23 | 1,66E+08 |
| -825+712,4 | 112,6 | 768,7 | 2,4 | 0,23 | 8,95E+08 |
| -712,4+615,1 | 97,3 | 663,75 | 4,5 | 0,23 | 3,02E+09 |
| -615,1+531,2 | 83,9 | 573,15 | 6,5 | 0,23 | 7,85E+09 |
| -531,2+458,7 | 72,5 | 494,95 | 8,1 | 0,23 | 1,76E+10 |
| -458,7+396,1 | 62,6 | 427,4 | 9,4 | 0,23 | 3,67E+10 |
| -396,1+342 | 54,1 | 369,05 | 10 | 0,23 | 7,02E+10 |
| -342+295,3 | 46,7 | 318,65 | 9,7 | 0,23 | 1,22E+11 |
| -295,3+255 | 40,3 | 275,15 | 8,7 | 0,23 | 1,98E+11 |
| -255+220,2 | 34,8 | 237,6 | 7,4 | 0,23 | 3,02E+11 |
| -220,2+190,1 | 30,1 | 205,15 | 5,8 | 0,23 | 4,26E+11 |
| -190,1+164,2 | 25,9 | 177,15 | 4 | 0,23 | 5,30E+11 |
| -164,2+141,8 | 22,4 | 153 | 2,3 | 0,23 | 5,47E+11 |
| -141,8+122,4 | 19,4 | 132,1 | 1,1 | 0,23 | 4,69E+11 |
| -122,4+105,7 | 16,7 | 114,05 | 0,7 | 0,23 | 5,39E+11 |
| -105,7+91,28 | 14,42 | 98,49 | 1,1 | 0,23 | 1,52E+12 |
| -91,28+78,82 | 12,46 | 85,05 | 2,3 | 0,23 | 5,72E+12 |
| -78,82+68,06 | 10,76 | 73,44 | 3,7 | 0,23 | 1,66E+13 |
| -68,06+58,77 | 9,29 | 63,415 | 4,1 | 0,23 | 3,30E+13 |
| -58,77+50,75 | 8,02 | 54,76 | 2,7 | 0,23 | 3,91E+13 |
| -50,75-43,82 | 6,93 | 47,285 | 0,8 | 0,23 | 2,08E+13 |




Şekil 6. 50 KD43 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği

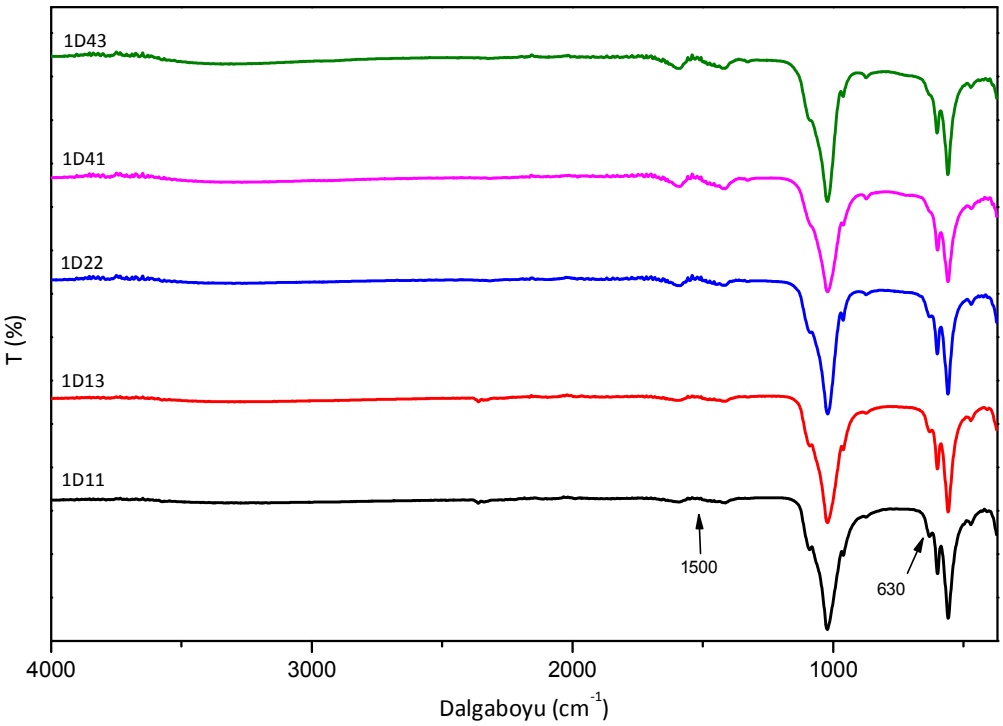
### 6.2.2 100 ppm KMI Polimer Varlığında Gerçekleştirilen Deneyler

MSMPR tipi reaktörde 100 ppm KMI varlığında toplam 9 adet deney yapılmıştır. Şekil 6.51'de 1D13, 1D22, 1D41 ve 1D43 numunelerine ait SEM fotoğrafları verilmiştir. Katkısız ortamda gerçekleştirilen deneylerle karşılaştırıldığında, kristal boyutlarındaki düşüş SEM fotoğraflarında gözlenmektedir. Kristallerin şekilleri iğne (Şekil 6.51a, b) ve çubuk (Şekil 6.51c, d) şeklindedir.

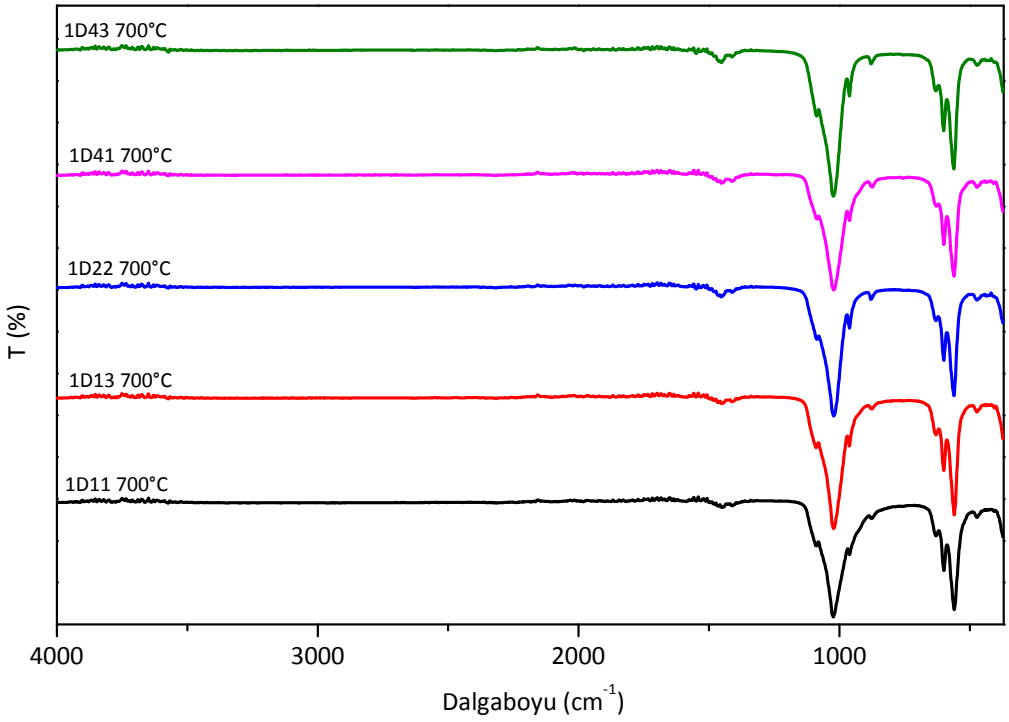



Şekil 6. 51 MSMPR tipi reaktörde 100 ppm KMI varlığında üretilen HAP kristallerinin SEM fotoğrafları a) 1D11, b) 1D13, c) 1D22, d) 1D43

Şekil 6.52'de MSMPR tipi reaktörde 100 ppm KMI varlığında üretilmiş 1D11, 1D13, 1D22, 1D41, 1D43 numunelerinin FT-IR spektrumları verilmiştir. Bölüm 4.1.2.2 de verilen KMI polimerinin karakteristiğine ait 1500 $cm^{-1}$ civarında gözüken pikler azalan reaktan konsantrasyonları ile daha belirgin hale gelmektedir. 630 $cm^{-1}$ civarındaki $OH^-$ pikine ait pikte reaktan konsantrasyonuyla azalma görülmüştür. Şekil 6.53'te polimerin uzaklaştırılması için yapılan sinterleme sonucunda HAP'a ait piklerin belirginleştiği görülmektedir.

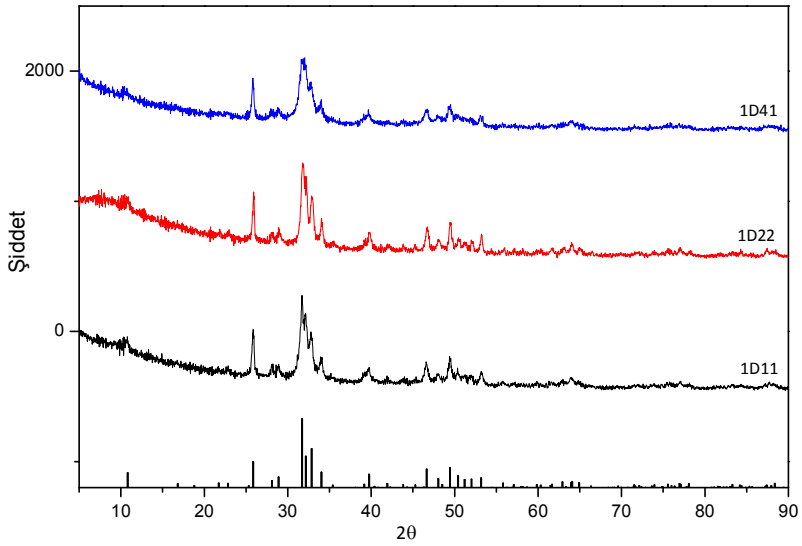



Şekil 6. 52 100 ppm KMI varlığında üretilen HAP kristallerinin FT-IR spektrumları

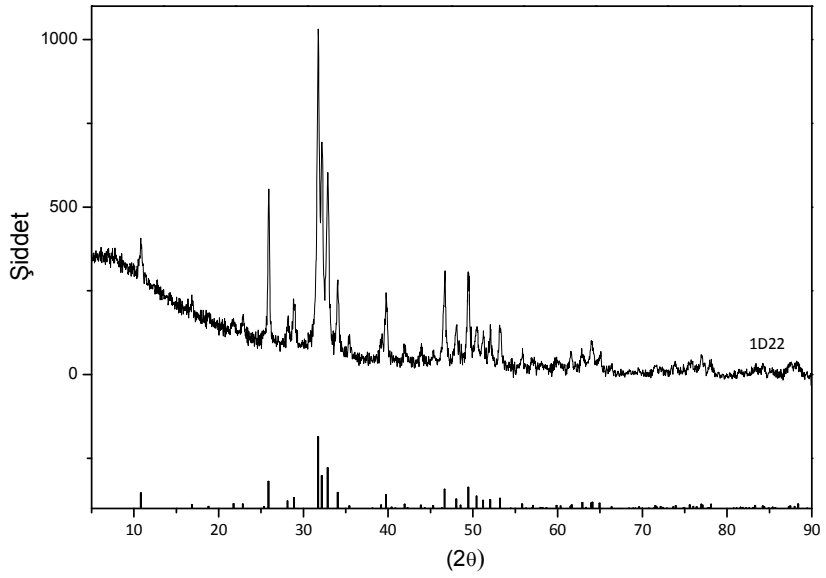



Şekil 6. 53 100 ppm KMI varlığında üretilen HAP kristallerinin 700 °C' de sinterlenmiş hallerinin FT-IR spektrumları

Şekil 6.54'te 100 ppm KMI varlığında üretilen HAP kristallerinin, X-ışını analizlerinde üretilen kristal piklerinin referans pikler ile uyuştuğu görülmektedir. Artan polimer konsantrasyonu ile birlikte pik şiddetlerindeki düşüş amorf polimerin yapıya daha çok girdiğini göstermektedir. Şekil 6.55'te 700 °C'de sinterlenmiş 1D22 numunesinin X-ışını analizi incelendiğinde, polimerin uzaklaşmasıyla birlikte HAP kristallerine ait pik şiddetlerinin arttığı gözlenmiştir.




Şekil 6. 54 100 ppm KMI varlığında üretilen HAP kristallerinin X-ışını difraktometre diyagramı

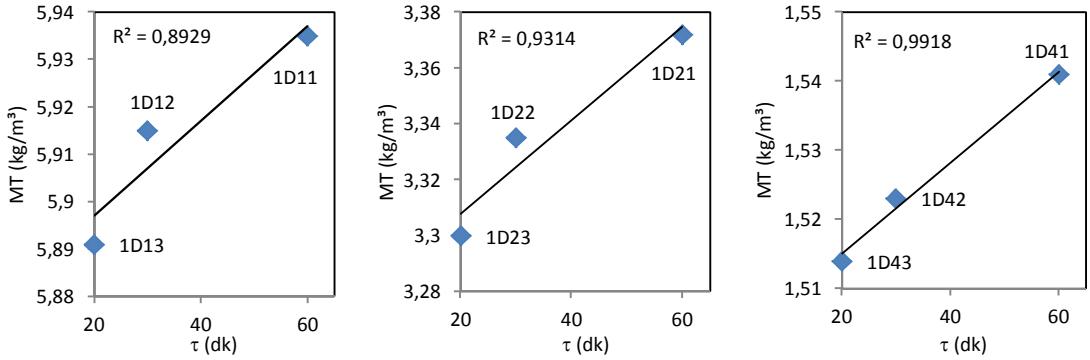



Şekil 6. 55 700 °C'de sinterlenmiş 1D22 numunesinin X-ışını difraktometre diyagramı

Çalışmada her deney sonunda alının numunelerin süspansiyon yoğunlukları hesaplanmış ve Çizelge 6.33'te alınan numune miktarları, yapılan tartım değerleri ve deneylerdeki KOH harcanma miktarları verilmiştir. Çizelge 6.33'te, artan reaktan konsantrasyonuna ve reaktörde kalma süresine bağlı olarak $M_T$ değerlerindeki artış, katkısız ortamda yapılan deneylerde olduğu gibi burada da görülmektedir. 1D13 için 5,891 kg/m³, 1D41 için 1,541 kg/m³ olan $M_T$ değeri, 1D11 için 5,935 değerine yükselmiştir. Deney hazırlığındaki 60 ml kalsiyum klorür ve potasyum dihidrojen fosfat çözeltilerinin pH değerini sabit tutmak için sırasıyla; 0,5 M $CaCl_2$ - 0,3 M $KH_2PO_4$ için 440 ml, 0,25 M $CaCl_2$ - 0,15 M $KH_2PO_4$ için 420 ml, 0,125 M $CaCl_2$ - 0,075 M $KH_2PO_4$ için 290 ml potasyum hidroksit harcanmıştır. Kesikli reaktörde yapılan deneylerde, KMI varlığındaki deneylerdeki harcanan KOH miktarındaki azalma, MSMPR tipi deneylerde de ispatlanmıştır. Reaktörde kalma zamanının sabit değerde tutulması için, harcanan KOH miktarlarına göre çalışma hacimleri hesaplanmış, sırasıyla numuneler 56 ml, 54 ml ve 41 ml hacimlerde alınarak deney sürdürülmüştür. Şekil 6.56'da $M_T$ değerlerindeki artış görülmektedir.

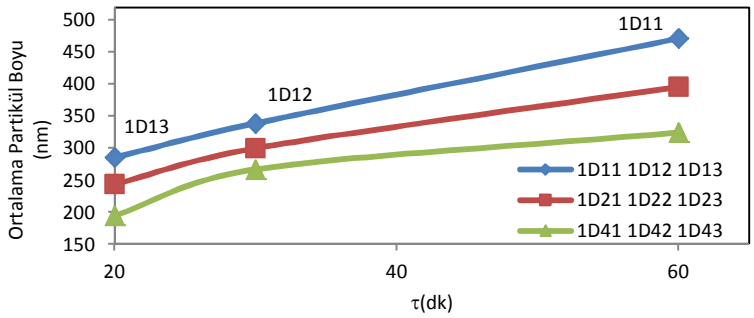
Çizelge 6. 33 100 ppm KMI varlığında gerçekleştirilen MSMPR deneylerinde bulunan $M_T$ sonuçları

| Akış hızı / Deney grupları | 1 ml/dk<br>$\tau$ = 60 dk | 2 ml/dk<br>$\tau$ = 30 dk | 3 ml/dk<br>$\tau$ = 20 dk |
|---|---|---|---|
| 0,5 M $CaCl_2$<br>0,3 M $KH_2PO_4$<br>0,1 M KOH | Deney: 1D11<br>m = 0,3324 gr<br>V = 56 ml<br>$M_T$ = 5,935 kg/m³<br>Harcanan KOH: 440 ml | Deney: 1D12<br>m = 0,3312 gr<br>V = 56 ml<br>$M_T$ = 5,915 kg/m³<br>Harcanan KOH: 440 ml | Deney: 1D13<br>m = 0,3299 gr<br>V = 56 ml<br>$M_T$ = 5,891 kg/m³<br>Harcanan KOH: 440 ml |
| 0,25 M $CaCl_2$<br>0,15 M $KH_2PO_4$<br>0,05 M KOH | Deney: 1D21<br>m = 0,1821 gr<br>V = 54 ml<br>$M_T$ = 3,372 kg/m³<br>Harcanan KOH: 420 ml | Deney: 1D22<br>m = 0,1801 gr<br>V = 54 ml<br>$M_T$ = 3,335 kg/m³<br>Harcanan KOH: 420 ml | Deney: 1D23<br>m = 0,1782 gr<br>V = 54 ml<br>$M_T$ = 3,3 kg/m³<br>Harcanan KOH: 420 ml |
| 0,125 M $CaCl_2$<br>0,075 M $KH_2PO_4$<br>0,025 M KOH | Deney: 1D41<br>m = 0,0632 gr<br>V = 41 ml<br>MT = 1,541 kg/m³<br>Harcanan KOH: 290 ml | Deney: 1D42<br>m = 0,0640 gr<br>V = 41 ml<br>MT = 1,523 kg/m³<br>Harcanan KOH: 290 ml | Deney: 1D43<br>m = 0,0621 gr<br>V = 41 ml<br>MT = 1,514 kg/m³<br>Harcanan KOH: 290 ml |

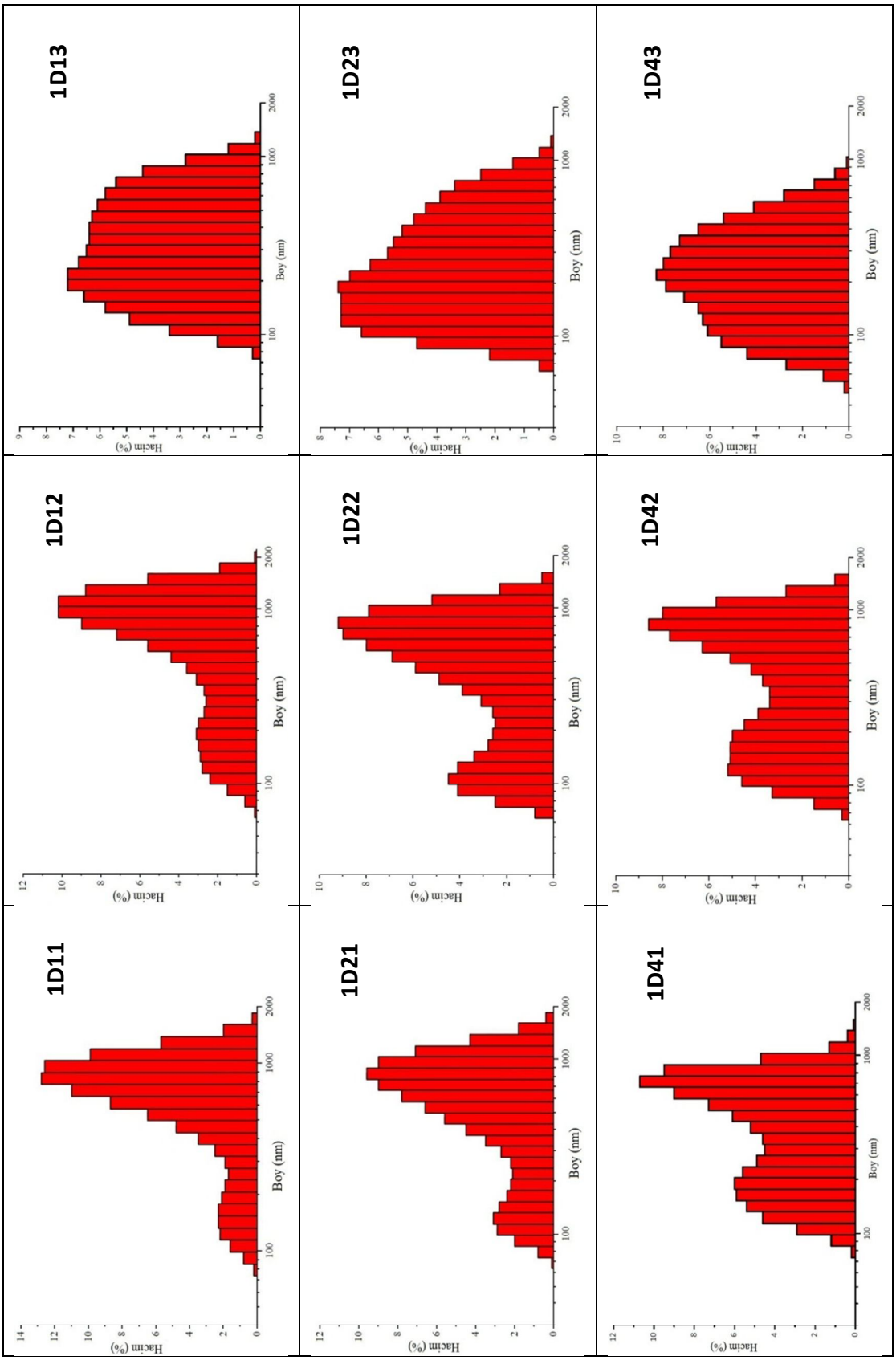



Şekil 6. 56 Kalma zamanının süspansiyon yoğunluğuna etkisi

Yapılan Nano-S analizlerinde kristal boyut dağılım değerleri incelendiğinde, kalma zamanının artışıyla kristallerin boylarında artış görülmüştür. 1D11 için hacimsel olarak en büyük partikül 1718 nm, en küçük partikül ise 78,82 nm civarında görülmüştür. Kristal boyut dağılımındaki hacimsel olarak en büyük ve en küçük partiküller, reaktan konsantrasyonlarının düşüşüyle ve akış hızının artışıyla azalma göstermiştir. 1D43'te hacimsel olarak en büyük partikül 955,4 nm ve en küçük partikül 50,75 nm civarında ölçülmüştür. Şekil 6.58'de Nano-S'ten elde edilen kristal boyut dağılımları gösterilmiştir. Kalma zamanının 60 ve 30 dakika olduğu deneylerde bimodel elde edilen dağılım, kalma zamanının 20 dakika olduğu deneylerde partikül boyutundaki azalmayla beraber sola dayalı bir hal almıştır. Katkısız ortamda gerçekleştirilen deneylerde olduğu gibi, reaktan konsantrasyonlarının düşüşüyle ve akış hızının artışıyla ortalama partikül boyutlarında azalma görülmüştür. 1D11 için 471,4 nm olan ortalama boyut, akış hızının arttırılmasıyla 1D13 için 285,1 nm olarak ölçülmüştür. 1D41 için yapılan ölçümde, ortalama partikül boyutu 324,2 nm ve 1D43 için 194 nm olarak hesaplanmıştır. Şekil 6.57'de kalma zamanının ve reaktan konsantrasyonun 100 ppm KMI varlığında yapılan deneylerde ortalama partikül boyutu üzerine etkisi gösterilmiştir.




Şekil 6. 57 100 ppm KMI varlığında üretilen HAP kristallerinin ortalama partikül boyutuna kalma zamanın ve reaktan konsantrasyonun etkisi

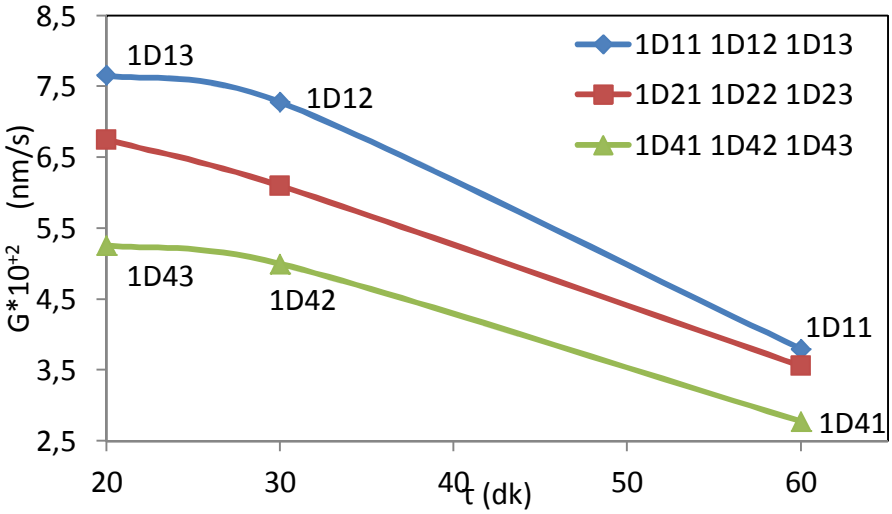



Şekil 6. 58 MSMPR tipi reaktörde 100 ppm KMI varlığında üretilmiş HAP kristallerinin kristal boyut dağılımları

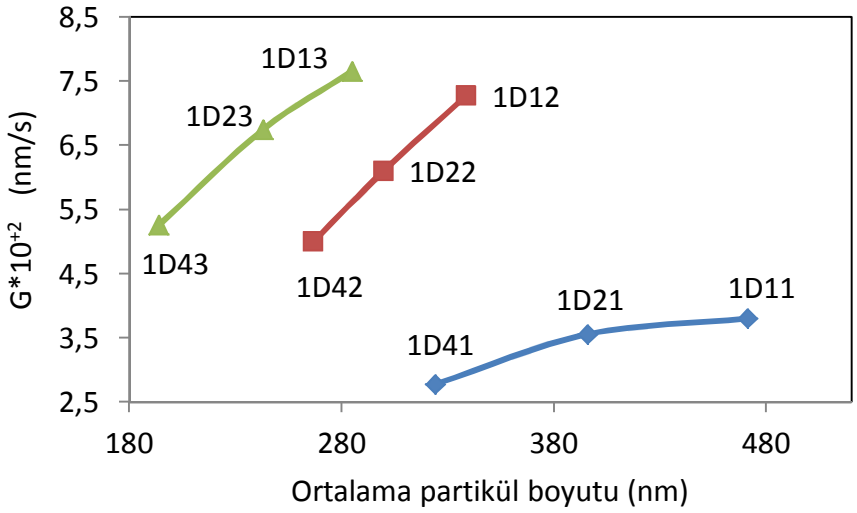
Çizelge 6.34'te 100 ppm KMI varlığında yapılan deneylerdeki büyüme hızına ve nüklei yoğunluğuna, ortalama partikül boyutunun ve kalma süresinin etkileri incelenmiştir. Kalma zamanındaki artış büyüme hızını da artış olarak yansımıştır. 1D11'de büyüme hızı $3{,}80 \cdot 10^{-2}$ nm/s değerindeyken, 1D13'te bu değer $7{,}66 \cdot 10^{-2}$ nm/s olarak hesaplanmıştır. Bunun yanında, sabit kalma zamanlarında reaktan konsantrasyonlarındaki azalmayla birlikte büyüme hızları da azalma göstermiştir. 1D11'de $3{,}80 \cdot 10^{-2}$ nm/s olan, değer sırasıyla 1D21 ve 1D41 için $3{,}56 \cdot 10^{-2}$ ve $2{,}78 \cdot 10^{-2}$ nm/s olarak bulunmuştur. Şekil 6.59'te ve Şekil 6.60'te 100 ppm KMI varlığında üretilen HAP kristallerinin ortalama partikül boyutunun ve kalma zamanının büyüme hızına etkileri gösterilmiştir.

Çizelge 6. 34 MSMPR tipi reaktörde 100 ppm KMI varlığında üretilen HAP kristallerinin deney sonuçları

| Deney ortamı | Ortalama Partikül Boyutu (nm) | Ortalama Kalma Zamanı $\tau$ (dk) | Süspansiyon Yoğunluğu $M_T$ (kg katı/$m^3$ berrak çözelti) | Nüklei Yoğunluğu $n^0 * 10^{-10}$ (sayı/nm.$m^3$) | $B_0 * 10^{-9}$ (sayı/$m^3$s) | $G * 10^{+2}$ Büyüme Hızı (nm/s) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1D11 | 471,4 | 60 | 5,935 | 474 | 180 | 3,80 |
| 1D12 | 338,7 | 30 | 5,915 | 631 | 459 | 7,28 |
| 1D13 | 285,1 | 20 | 5,891 | 2310 | 1770 | 7,66 |
| 1D21 | 396,0 | 60 | 3,372 | 226 | 80,4 | 3,56 |
| 1D22 | 299,7 | 30 | 3,335 | 462 | 282 | 6,10 |
| 1D23 | 243,0 | 20 | 3,3 | 1310 | 882 | 6,75 |
| 1D41 | 324,2 | 60 | 1,541 | 242 | 67,3 | 2,78 |
| 1D42 | 266,7 | 30 | 1,523 | 324 | 162 | 5,00 |
| 1D43 | 194,0 | 20 | 1,514 | 1540 | 812 | 5,26 |




Şekil 6. 59 100 ppm KMI varlığında üretilen HAP kristallerinin büyüme hızına kalma zamanının etkisi

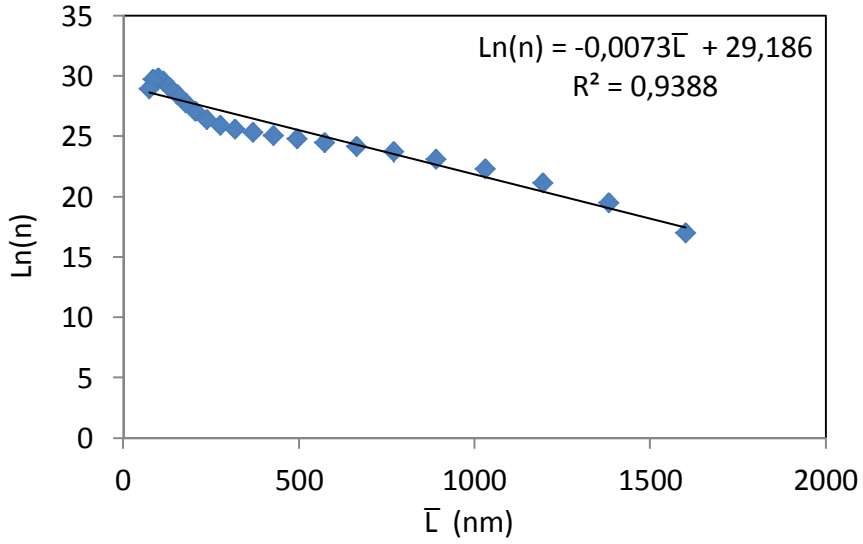



Şekil 6. 60 100 ppm KMI varlığında üretilen HAP kristallerinin büyüme hızına ortalama partikül boyutunun etkisi

Çizelge 6.35 ve Çizelge 6.43 arasında 100 ppm KMI varlığında üretilen HAP kristallerinin ortalama partikül boyut dağılım sonuçları ve hesaplanan sayı yoğunluğu değerleri verilmektedir. Şekil 6.61 ve Şekil 6.69 arasında büyüme hızını bulmak için Ln(n) ve L arasında çizilen grafikler verilmektedir. Partikül boyut dağılım değerleri de bu çizelgelerde yer almaktadır. 0,5 M $CaCl_2$, 0,3 M $KH_2PO_4$ ortamında gerçekleştirilen deneylerde şekil faktörü 0,23 değerindeyken, 0,25 M $CaCl_2$, 0,15 M $KH_2PO_4$ ve 0,125 M $CaCl_2$, 0,075 M $KH_2PO_4$ ortamlarında HAP kristalleri çubuk şeklinde oluştuğundan şekil faktörü 0,41 değerini almıştır.

Çizelge 6. 35 1D11 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri

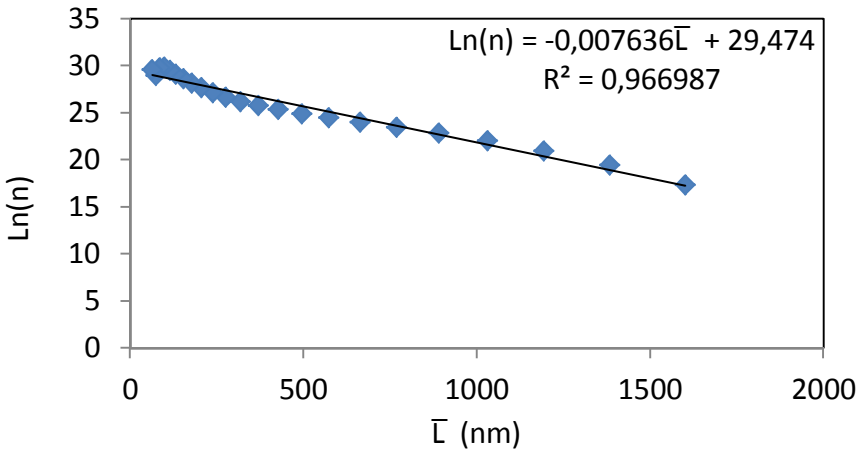
| Elek Açıklığı (nm) | İki Eleğin Açıklık Farkı Δ L | Ortalama Tane Boyutu $\bar{L}$ (nm) | Elek Fraksiyon Yüzdesi Δ W | Şekil Faktörü α | Sayı Yoğunluğu (n) (sayı/nm.m³) |
|---|---|---|---|---|---|
| -1718+1484 | 234 | 1601 | 0,3 | 0,23 | 2,55E+07 |
| -1484+1281 | 203 | 1382,5 | 2 | 0,23 | 3,05E+08 |
| -1281+1106 | 175 | 1193,5 | 5,7 | 0,23 | 1,57E+09 |
| -1106+955,4 | 150,6 | 1030,7 | 9,9 | 0,23 | 4,91E+09 |
| -955,4+825 | 130,4 | 890,2 | 12,6 | 0,23 | 1,12E+10 |
| -825+712,4 | 112,6 | 768,7 | 12,8 | 0,23 | 2,05E+10 |
| -712,4+615,1 | 97,3 | 663,75 | 11 | 0,23 | 3,16E+10 |
| -615,1+531,2 | 83,9 | 573,15 | 8,7 | 0,23 | 4,50E+10 |
| -531,2+458,7 | 72,5 | 494,95 | 6,5 | 0,23 | 6,05E+10 |
| -458,7+396,1 | 62,6 | 427,4 | 4,8 | 0,23 | 8,03E+10 |
| -396,1+342 | 54,1 | 369,05 | 3,5 | 0,23 | 1,05E+11 |
| -342+295,3 | 46,7 | 318,65 | 2,5 | 0,23 | 1,35E+11 |
| -295,3+255 | 40,3 | 275,15 | 1,9 | 0,23 | 1,85E+11 |
| -255+220,2 | 34,8 | 237,6 | 1,7 | 0,23 | 2,98E+11 |
| -220,2+190,1 | 30,1 | 205,15 | 1,9 | 0,23 | 5,98E+11 |
| -190,1+164,2 | 25,9 | 177,15 | 2,1 | 0,23 | 1,19E+12 |
| -164,2+141,8 | 22,4 | 153 | 2,3 | 0,23 | 2,34E+12 |
| -141,8+122,4 | 19,4 | 132,1 | 2,3 | 0,23 | 4,21E+12 |
| -122,4+105,7 | 16,7 | 114,05 | 2,2 | 0,23 | 7,26E+12 |
| -105,7+91,28 | 14,42 | 98,49 | 1,6 | 0,23 | 9,50E+12 |
| -91,28+78,82 | 12,46 | 85,05 | 0,8 | 0,23 | 8,53E+12 |
| -78,82+68,06 | 10,76 | 73,44 | 0,2 | 0,23 | 3,84E+12 |




Şekil 6. 61 1D11 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği

Çizelge 6. 36 1D12 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri

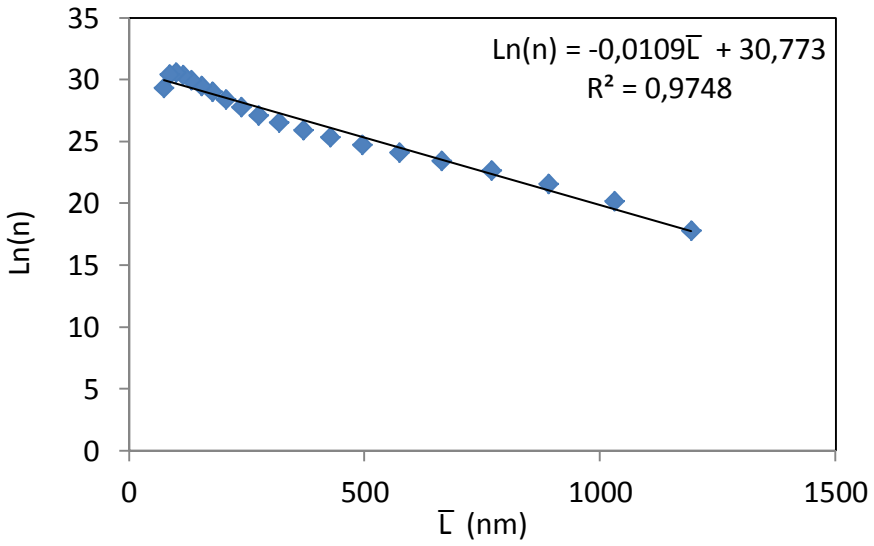
| Elek Açıklığı (nm) | İki Eleğin Açıklık Farkı Δ L | Ortalama Tane Boyutu $\bar{L}$ (nm) | Elek Fraksiyon Yüzdesi Δ W | Şekil Faktörü α | Sayı Yoğunluğu (n) (sayı/nm.m³) |
|---|---|---|---|---|---|
| -1718+1484 | 234 | 1601 | 0,4 | 0,23 | 3,39E+07 |
| -1484+1281 | 203 | 1382,5 | 1,8 | 0,23 | 2,73E+08 |
| -1281+1106 | 175 | 1193,5 | 4,4 | 0,23 | 1,21E+09 |
| -1106+955,4 | 150,6 | 1030,7 | 7,3 | 0,23 | 3,61E+09 |
| -955,4+825 | 130,4 | 890,2 | 9,3 | 0,23 | 8,24E+09 |
| -825+712,4 | 112,6 | 768,7 | 9,8 | 0,23 | 1,56E+10 |
| -712,4+615,1 | 97,3 | 663,75 | 9,2 | 0,23 | 2,63E+10 |
| -615,1+531,2 | 83,9 | 573,15 | 8 | 0,23 | 4,13E+10 |
| -531,2+458,7 | 72,5 | 494,95 | 6,9 | 0,23 | 6,40E+10 |
| -458,7+396,1 | 62,6 | 427,4 | 6 | 0,23 | 1,00E+11 |
| -396,1+342 | 54,1 | 369,05 | 5,2 | 0,23 | 1,56E+11 |
| -342+295,3 | 46,7 | 318,65 | 4,4 | 0,23 | 2,37E+11 |
| -295,3+255 | 40,3 | 275,15 | 3,8 | 0,23 | 3,69E+11 |
| -255+220,2 | 34,8 | 237,6 | 3,4 | 0,23 | 5,94E+11 |
| -220,2+190,1 | 30,1 | 205,15 | 3,2 | 0,23 | 1,00E+12 |
| -190,1+164,2 | 25,9 | 177,15 | 2,9 | 0,23 | 1,64E+12 |
| -164,2+141,8 | 22,4 | 153 | 2,6 | 0,23 | 2,64E+12 |
| -141,8+122,4 | 19,4 | 132,1 | 2,3 | 0,23 | 4,19E+12 |
| -122,4+105,7 | 16,7 | 114,05 | 2 | 0,23 | 6,58E+12 |
| -105,7+91,28 | 14,42 | 98,49 | 1,5 | 0,23 | 8,87E+12 |
| -91,28+78,82 | 12,46 | 85,05 | 0,8 | 0,23 | 8,50E+12 |
| -78,82+68,06 | 10,76 | 73,44 | 0,2 | 0,23 | 3,82E+12 |
| -68,06+58,77 | 9,29 | 63,415 | 0,2 | 0,23 | 6,88E+12 |




Şekil 6. 62 1D12 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği

Çizelge 6. 37 1D13 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri

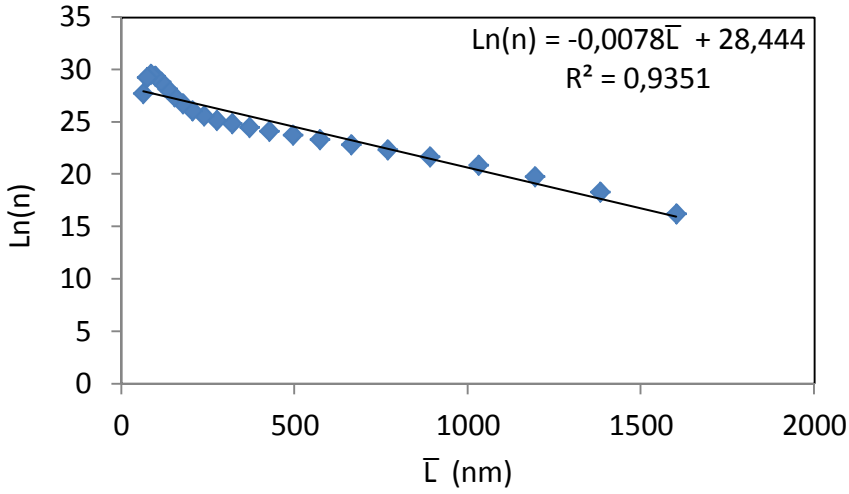
| Elek Açıklığı (nm) | İki Eleğin Açıklık Farkı Δ L | Ortalama Tane Boyutu $\bar{L}$ (nm) | Elek Fraksiyon Yüzdesi Δ W | Şekil Faktörü α | Sayı Yoğunluğu (n) (sayı/nm.m³) |
|---|---|---|---|---|---|
| -1281+1106 | 175 | 1193,5 | 0,3 | 0,23 | 5,46E+07 |
| -1106+955,4 | 150,6 | 1030,7 | 1,9 | 0,23 | 5,91E+08 |
| -955,4+825 | 130,4 | 890,2 | 5,2 | 0,23 | 2,47E+09 |
| -825+712,4 | 112,6 | 768,7 | 8,6 | 0,23 | 6,98E+09 |
| -712,4+615,1 | 97,3 | 663,75 | 10,2 | 0,23 | 1,54E+10 |
| -615,1+531,2 | 83,9 | 573,15 | 10,1 | 0,23 | 2,98E+10 |
| -531,2+458,7 | 72,5 | 494,95 | 9,1 | 0,23 | 5,63E+10 |
| -458,7+396,1 | 62,6 | 427,4 | 7,6 | 0,23 | 1,05E+11 |
| -396,1+342 | 54,1 | 369,05 | 5,8 | 0,23 | 1,91E+11 |
| -342+295,3 | 46,7 | 318,65 | 4,1 | 0,23 | 3,44E+11 |
| -295,3+255 | 40,3 | 275,15 | 2,7 | 0,23 | 6,28E+11 |
| -255+220,2 | 34,8 | 237,6 | 2 | 0,23 | 1,18E+12 |
| -220,2+190,1 | 30,1 | 205,15 | 2 | 0,23 | 2,25E+12 |
| -190,1+164,2 | 25,9 | 177,15 | 2,5 | 0,23 | 4,06E+12 |
| -164,2+141,8 | 22,4 | 153 | 3,3 | 0,23 | 6,68E+12 |
| -141,8+122,4 | 19,4 | 132,1 | 4,4 | 0,23 | 1,05E+13 |
| -122,4+105,7 | 16,7 | 114,05 | 5,3 | 0,23 | 1,61E+13 |
| -105,7+91,28 | 14,42 | 98,49 | 5,6 | 0,23 | 2,00E+13 |
| -91,28+78,82 | 12,46 | 85,05 | 4,5 | 0,23 | 1,69E+13 |
| -78,82+68,06 | 10,76 | 73,44 | 2,4 | 0,23 | 5,71E+12 |




Şekil 6. 63 1D13 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği

Çizelge 6. 38 1D21 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri

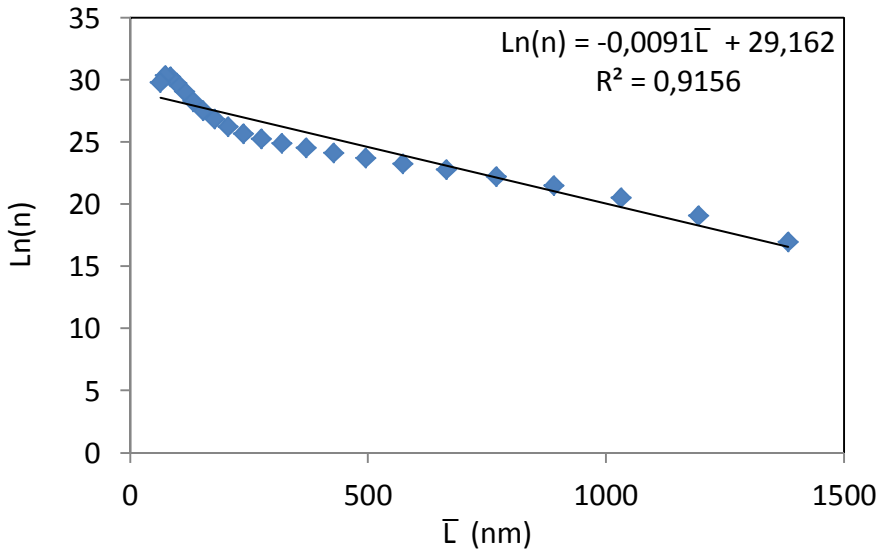
| Elek Açıklığı (nm) | İki Eleğin Açıklık Farkı Δ L | Ortalama Tane Boyutu $\bar{L}$ (nm) | Elek Fraksiyon Yüzdesi Δ W | Şekil Faktörü α | Sayı Yoğunluğu (n) (sayı/nm.m³) |
|---|---|---|---|---|---|
| -1718+1484 | 234 | 1601 | 0,4 | 0,41 | 1,09E+07 |
| -1484+1281 | 203 | 1382,5 | 1,8 | 0,41 | 8,74E+07 |
| -1281+1106 | 175 | 1193,5 | 4,3 | 0,41 | 3,77E+08 |
| -1106+955,4 | 150,6 | 1030,7 | 7,1 | 0,41 | 1,12E+09 |
| -955,4+825 | 130,4 | 890,2 | 9 | 0,41 | 2,55E+09 |
| -825+712,4 | 112,6 | 768,7 | 9,6 | 0,41 | 4,89E+09 |
| -712,4+615,1 | 97,3 | 663,75 | 9 | 0,41 | 8,24E+09 |
| -615,1+531,2 | 83,9 | 573,15 | 7,8 | 0,41 | 1,29E+10 |
| -531,2+458,7 | 72,5 | 494,95 | 6,6 | 0,41 | 1,96E+10 |
| -458,7+396,1 | 62,6 | 427,4 | 5,6 | 0,41 | 2,99E+10 |
| -396,1+342 | 54,1 | 369,05 | 4,5 | 0,41 | 4,31E+10 |
| -342+295,3 | 46,7 | 318,65 | 3,5 | 0,41 | 6,04E+10 |
| -295,3+255 | 40,3 | 275,15 | 2,7 | 0,41 | 8,38E+10 |
| -255+220,2 | 34,8 | 237,6 | 2,2 | 0,41 | 1,23E+11 |
| -220,2+190,1 | 30,1 | 205,15 | 2,1 | 0,41 | 2,11E+11 |
| -190,1+164,2 | 25,9 | 177,15 | 2,2 | 0,41 | 3,98E+11 |
| -164,2+141,8 | 22,4 | 153 | 2,4 | 0,41 | 7,80E+11 |
| -141,8+122,4 | 19,4 | 132,1 | 2,8 | 0,41 | 1,63E+12 |
| -122,4+105,7 | 16,7 | 114,05 | 3,1 | 0,41 | 3,26E+12 |
| -105,7+91,28 | 14,42 | 98,49 | 2,9 | 0,41 | 5,49E+12 |
| -91,28+78,82 | 12,46 | 85,05 | 2 | 0,41 | 6,80E+12 |
| -78,82+68,06 | 10,76 | 73,44 | 0,8 | 0,41 | 4,89E+12 |
| -68,06+58,77 | 9,29 | 63,415 | 0,1 | 0,41 | 1,10E+12 |




Şekil 6. 64 1D21 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği

Çizelge 6. 39 1D22 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri

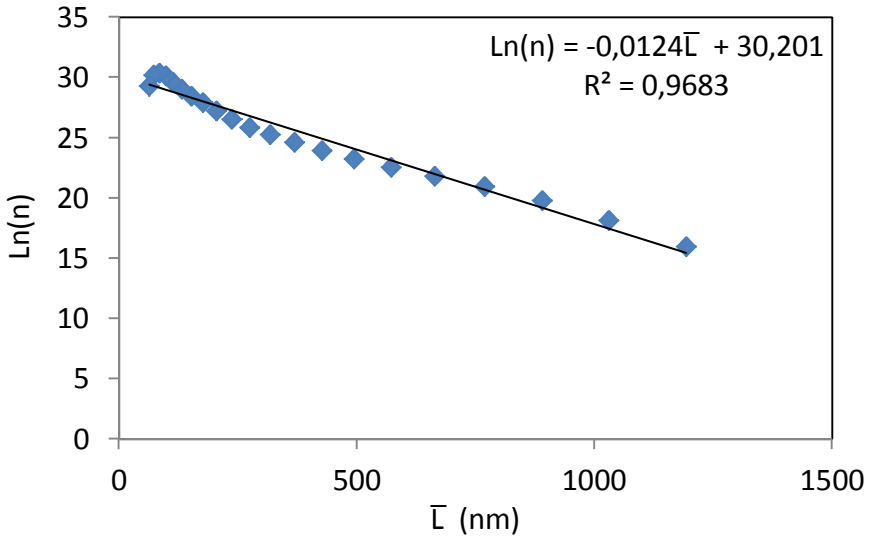
| Elek Açıklığı (nm) | İki Eleğin Açıklık Farkı Δ L | Ortalama Tane Boyutu $\bar{L}$ (nm) | Elek Fraksiyon Yüzdesi Δ W | Şekil Faktörü α | Sayı Yoğunluğu (n) (sayı/nm.m³) |
|---|---|---|---|---|---|
| -1484+1281 | 203 | 1382,5 | 0,5 | 0,41 | 2,40E+07 |
| -1281+1106 | 175 | 1193,5 | 2,3 | 0,41 | 1,99E+08 |
| -1106+955,4 | 150,6 | 1030,7 | 5,2 | 0,41 | 8,13E+08 |
| -955,4+825 | 130,4 | 890,2 | 7,9 | 0,41 | 2,21E+09 |
| -825+712,4 | 112,6 | 768,7 | 9,2 | 0,41 | 4,64E+09 |
| -712,4+615,1 | 97,3 | 663,75 | 9 | 0,41 | 8,15E+09 |
| -615,1+531,2 | 83,9 | 573,15 | 8 | 0,41 | 1,31E+10 |
| -531,2+458,7 | 72,5 | 494,95 | 6,9 | 0,41 | 2,02E+10 |
| -458,7+396,1 | 62,6 | 427,4 | 5,9 | 0,41 | 3,11E+10 |
| -396,1+342 | 54,1 | 369,05 | 4,9 | 0,41 | 4,64E+10 |
| -342+295,3 | 46,7 | 318,65 | 3,9 | 0,41 | 6,65E+10 |
| -295,3+255 | 40,3 | 275,15 | 3,1 | 0,41 | 9,52E+10 |
| -255+220,2 | 34,8 | 237,6 | 2,6 | 0,41 | 1,44E+11 |
| -220,2+190,1 | 30,1 | 205,15 | 2,5 | 0,41 | 2,48E+11 |
| -190,1+164,2 | 25,9 | 177,15 | 2,6 | 0,41 | 4,65E+11 |
| -164,2+141,8 | 22,4 | 153 | 2,8 | 0,41 | 9,00E+11 |
| -141,8+122,4 | 19,4 | 132,1 | 3,4 | 0,41 | 1,96E+12 |
| -122,4+105,7 | 16,7 | 114,05 | 4,1 | 0,41 | 4,27E+12 |
| -105,7+91,28 | 14,42 | 98,49 | 4,5 | 0,41 | 8,42E+12 |
| -91,28+78,82 | 12,46 | 85,05 | 4,1 | 0,41 | 1,38E+13 |
| -78,82+68,06 | 10,76 | 73,44 | 2,5 | 0,41 | 1,51E+13 |
| -68,06+58,77 | 9,29 | 63,415 | 0,8 | 0,41 | 8,70E+12 |




Şekil 6. 65 1D22 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği

Çizelge 6. 40 1D23 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri

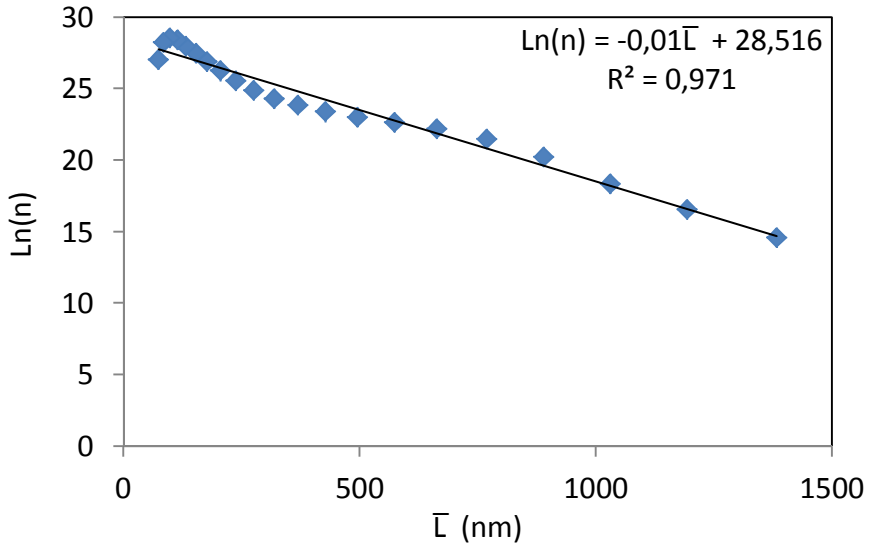
| Elek Açıklığı (nm) | İki Eleğin Açıklık Farkı Δ L | Ortalama Tane Boyutu $\bar{L}$ (nm) | Elek Fraksiyon Yüzdesi Δ W | Şekil Faktörü α | Sayı Yoğunluğu (n) (sayı/nm.m³) |
|---|---|---|---|---|---|
| -1281+1106 | 175 | 1193,5 | 0,1 | 0,41 | 8,57E+06 |
| -1106+955,4 | 150,6 | 1030,7 | 0,5 | 0,41 | 7,73E+07 |
| -955,4+825 | 130,4 | 890,2 | 1,4 | 0,41 | 3,88E+08 |
| -825+712,4 | 112,6 | 768,7 | 2,5 | 0,41 | 1,25E+09 |
| -712,4+615,1 | 97,3 | 663,75 | 3,4 | 0,41 | 3,05E+09 |
| -615,1+531,2 | 83,9 | 573,15 | 3,9 | 0,41 | 6,30E+09 |
| -531,2+458,7 | 72,5 | 494,95 | 4,4 | 0,41 | 1,28E+10 |
| -458,7+396,1 | 62,6 | 427,4 | 4,8 | 0,41 | 2,50E+10 |
| -396,1+342 | 54,1 | 369,05 | 5,2 | 0,41 | 4,88E+10 |
| -342+295,3 | 46,7 | 318,65 | 5,5 | 0,41 | 9,28E+10 |
| -295,3+255 | 40,3 | 275,15 | 5,7 | 0,41 | 1,73E+11 |
| -255+220,2 | 34,8 | 237,6 | 6,3 | 0,41 | 3,44E+11 |
| -220,2+190,1 | 30,1 | 205,15 | 7 | 0,41 | 6,87E+11 |
| -190,1+164,2 | 25,9 | 177,15 | 7,4 | 0,41 | 1,31E+12 |
| -164,2+141,8 | 22,4 | 153 | 7,3 | 0,41 | 2,32E+12 |
| -141,8+122,4 | 19,4 | 132,1 | 7,3 | 0,41 | 4,16E+12 |
| -122,4+105,7 | 16,7 | 114,05 | 7,3 | 0,41 | 7,51E+12 |
| -105,7+91,28 | 14,42 | 98,49 | 6,6 | 0,41 | 1,22E+13 |
| -91,28+78,82 | 12,46 | 85,05 | 4,7 | 0,41 | 1,56E+13 |
| -78,82+68,06 | 10,76 | 73,44 | 2,2 | 0,41 | 1,32E+13 |
| -68,06+58,77 | 9,29 | 63,415 | 0,5 | 0,41 | 5,38E+12 |




Şekil 6. 66 1D23 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği

Çizelge 6. 41 1D41 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri

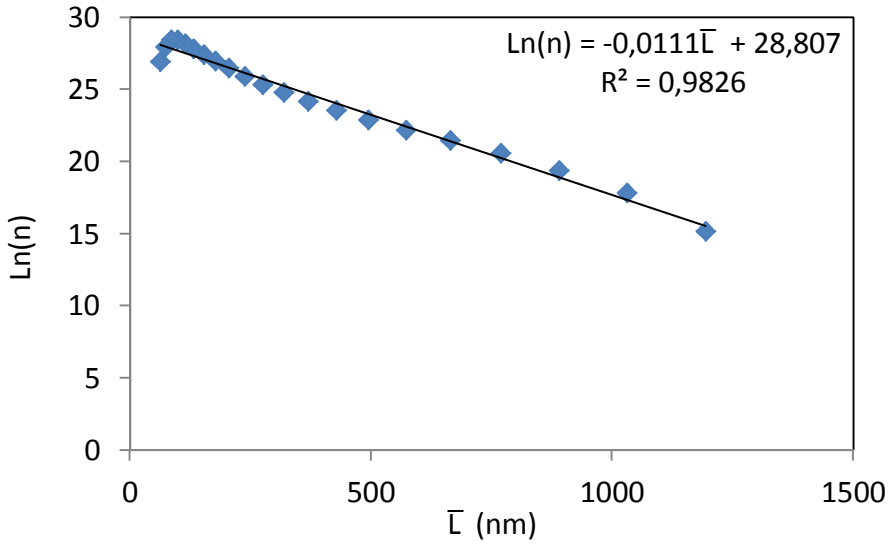
| Elek Açıklığı (nm) | İki Eleğin Açıklık Farkı Δ L | Ortalama Tane Boyutu $\bar{L}$ (nm) | Elek Fraksiyon Yüzdesi Δ W | Şekil Faktörü α | Sayı Yoğunluğu (n) (sayı/nm.m³) |
|---|---|---|---|---|---|
| -1484+1281 | 234 | 1601 | 0,1 | 0,41 | 2,22E+06 |
| -1281+1106 | 203 | 1382,5 | 0,4 | 0,41 | 1,60E+07 |
| -1106+955,4 | 175 | 1193,5 | 1,3 | 0,41 | 9,39E+07 |
| -955,4+825 | 150,6 | 1030,7 | 4,7 | 0,41 | 6,08E+08 |
| -825+712,4 | 130,4 | 890,2 | 9,5 | 0,41 | 2,21E+09 |
| -712,4+615,1 | 112,6 | 768,7 | 10,7 | 0,41 | 4,48E+09 |
| -615,1+531,2 | 97,3 | 663,75 | 9 | 0,41 | 6,79E+09 |
| -531,2+458,7 | 83,9 | 573,15 | 7,3 | 0,41 | 9,89E+09 |
| -458,7+396,1 | 72,5 | 494,95 | 6,1 | 0,41 | 1,49E+10 |
| -396,1+342 | 62,6 | 427,4 | 5,2 | 0,41 | 2,28E+10 |
| -342+295,3 | 54,1 | 369,05 | 4,6 | 0,41 | 3,63E+10 |
| -295,3+255 | 46,7 | 318,65 | 4,5 | 0,41 | 6,38E+10 |
| -255+220,2 | 40,3 | 275,15 | 4,9 | 0,41 | 1,25E+11 |
| -220,2+190,1 | 34,8 | 237,6 | 5,6 | 0,41 | 2,57E+11 |
| -190,1+164,2 | 30,1 | 205,15 | 6 | 0,41 | 4,96E+11 |
| -164,2+141,8 | 25,9 | 177,15 | 5,9 | 0,41 | 8,76E+11 |
| -141,8+122,4 | 22,4 | 153 | 5,4 | 0,41 | 1,44E+12 |
| -122,4+105,7 | 19,4 | 132,1 | 4,6 | 0,41 | 2,21E+12 |
| -105,7+91,28 | 16,7 | 114,05 | 2,9 | 0,41 | 2,51E+12 |
| -91,28+78,82 | 14,42 | 98,49 | 1,2 | 0,41 | 1,86E+12 |
| -78,82+68,06 | 12,46 | 85,05 | 0,2 | 0,41 | 5,59E+11 |




Şekil 6. 67 1D41 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği

Çizelge 6. 42 1D42 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri

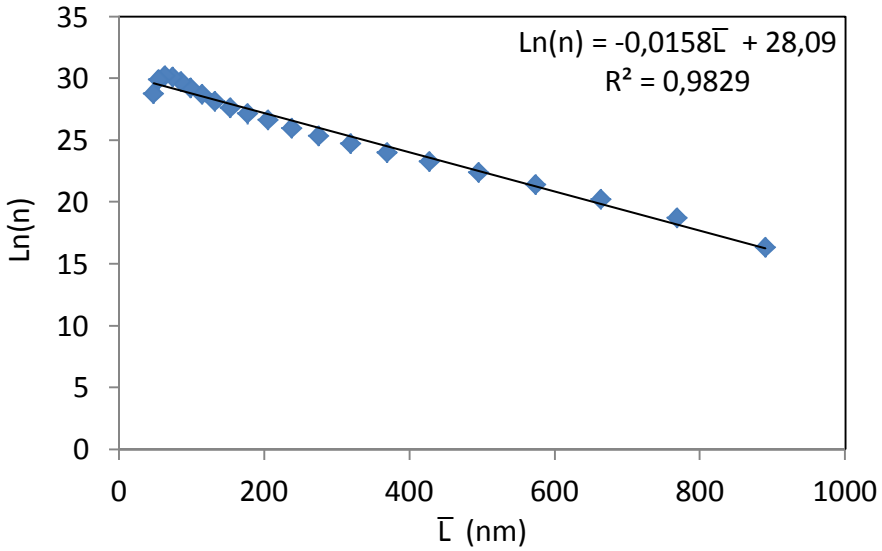
| Elek Açıklığı (nm) | İki Eleğin Açıklık Farkı Δ L | Ortalama Tane Boyutu $\bar{L}$ (nm) | Elek Fraksiyon Yüzdesi Δ W | Şekil Faktörü α | Sayı Yoğunluğu (n) (sayı/nm.m³) |
|---|---|---|---|---|---|
| -1281+1106 | 175 | 1193,5 | 0,1 | 0,41 | 3,96E+06 |
| -1106+955,4 | 150,6 | 1030,7 | 0,8 | 0,41 | 5,71E+07 |
| -955,4+825 | 130,4 | 890,2 | 2,1 | 0,41 | 2,69E+08 |
| -825+712,4 | 112,6 | 768,7 | 3,8 | 0,41 | 8,74E+08 |
| -712,4+615,1 | 97,3 | 663,75 | 5,1 | 0,41 | 2,11E+09 |
| -615,1+531,2 | 83,9 | 573,15 | 5,9 | 0,41 | 4,40E+09 |
| -531,2+458,7 | 72,5 | 494,95 | 6,6 | 0,41 | 8,84E+09 |
| -458,7+396,1 | 62,6 | 427,4 | 7,1 | 0,41 | 1,71E+10 |
| -396,1+342 | 54,1 | 369,05 | 7,5 | 0,41 | 3,25E+10 |
| -342+295,3 | 46,7 | 318,65 | 7,6 | 0,41 | 5,92E+10 |
| -295,3+255 | 40,3 | 275,15 | 7,4 | 0,41 | 1,04E+11 |
| -255+220,2 | 34,8 | 237,6 | 7,3 | 0,41 | 1,84E+11 |
| -220,2+190,1 | 30,1 | 205,15 | 7,2 | 0,41 | 3,26E+11 |
| -190,1+164,2 | 25,9 | 177,15 | 6,6 | 0,41 | 5,40E+11 |
| -164,2+141,8 | 22,4 | 153 | 5,5 | 0,41 | 8,07E+11 |
| -141,8+122,4 | 19,4 | 132,1 | 4,6 | 0,41 | 1,21E+12 |
| -122,4+105,7 | 16,7 | 114,05 | 3,7 | 0,41 | 1,76E+12 |
| -105,7+91,28 | 14,42 | 98,49 | 2,7 | 0,41 | 2,31E+12 |
| -91,28+78,82 | 12,46 | 85,05 | 1,5 | 0,41 | 2,30E+12 |
| -78,82+68,06 | 10,76 | 73,44 | 0,5 | 0,41 | 1,38E+12 |
| -68,06+58,77 | 9,29 | 63,415 | 0,1 | 0,41 | 4,97E+11 |




Şekil 6. 68 1D42 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği

Çizelge 6. 43 1D43 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri

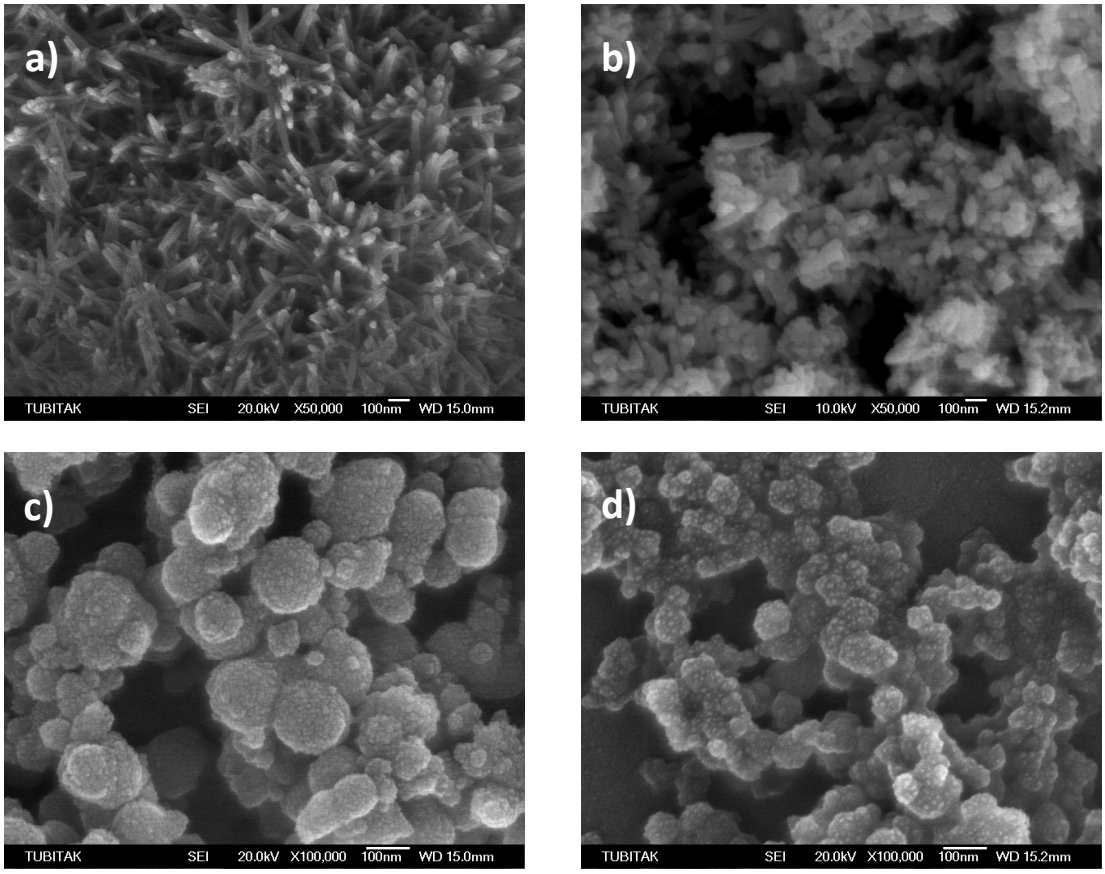
| Elek Açıklığı (nm) | İki Eleğin Açıklık Farkı Δ L | Ortalama Tane Boyutu $\bar{L}$ (nm) | Elek Fraksiyon Yüzdesi Δ W | Şekil Faktörü α | Sayı Yoğunluğu (n) (sayı/nm.m³) |
|---|---|---|---|---|---|
| -955,4+825 | 130,4 | 890,2 | 0,1 | 0,41 | 1,27E+07 |
| -825+712,4 | 112,6 | 768,7 | 0,6 | 0,41 | 1,37E+08 |
| -712,4+615,1 | 97,3 | 663,75 | 1,5 | 0,41 | 6,17E+08 |
| -615,1+531,2 | 83,9 | 573,15 | 2,8 | 0,41 | 2,07E+09 |
| -531,2+458,7 | 72,5 | 494,95 | 4,1 | 0,41 | 5,46E+09 |
| -458,7+396,1 | 62,6 | 427,4 | 5,4 | 0,41 | 1,29E+10 |
| -396,1+342 | 54,1 | 369,05 | 6,5 | 0,41 | 2,80E+10 |
| -342+295,3 | 46,7 | 318,65 | 7,3 | 0,41 | 5,65E+10 |
| -295,3+255 | 40,3 | 275,15 | 7,7 | 0,41 | 1,07E+11 |
| -255+220,2 | 34,8 | 237,6 | 8 | 0,41 | 2,01E+11 |
| -220,2+190,1 | 30,1 | 205,15 | 8,3 | 0,41 | 3,74E+11 |
| -190,1+164,2 | 25,9 | 177,15 | 7,9 | 0,41 | 6,42E+11 |
| -164,2+141,8 | 22,4 | 153 | 7,1 | 0,41 | 1,04E+12 |
| -141,8+122,4 | 19,4 | 132,1 | 6,5 | 0,41 | 1,70E+12 |
| -122,4+105,7 | 16,7 | 114,05 | 6,3 | 0,41 | 2,98E+12 |
| -105,7+91,28 | 14,42 | 98,49 | 6,1 | 0,41 | 5,18E+12 |
| -91,28+78,82 | 12,46 | 85,05 | 5,5 | 0,41 | 8,40E+12 |
| -78,82+68,06 | 10,76 | 73,44 | 4,4 | 0,41 | 1,21E+13 |
| -68,06+58,77 | 9,29 | 63,415 | 2,7 | 0,41 | 1,33E+13 |
| -58,77+50,75 | 8,02 | 54,76 | 1,1 | 0,41 | 9,77E+12 |
| -50,75-43,82 | 6,93 | 47,285 | 0,2 | 0,41 | 3,19E+12 |




Şekil 6. 69 1D43 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği

### 6.2.3 500 ppm KMI Polimer Varlığında Gerçekleştirilen Deneyler

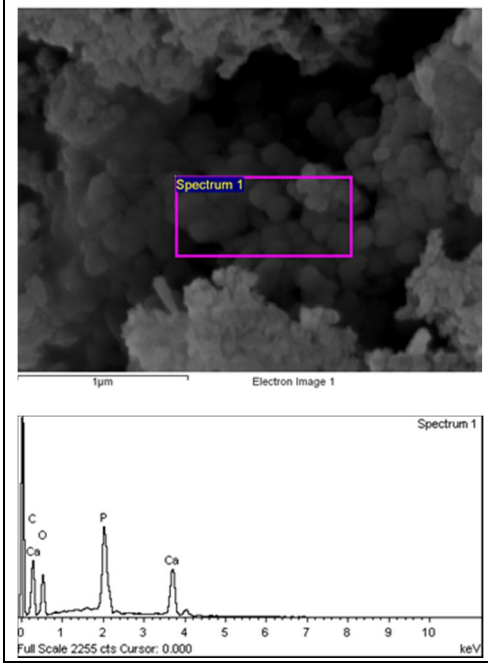
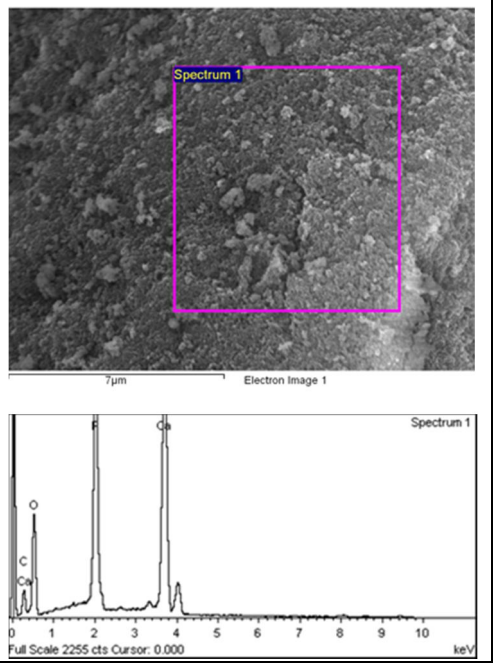
MSMPR tipi reaktörde 500 ppm KMI varlığında toplam 9 adet deney yapılmıştır. Şekil 6.70'te 5D11, 5D22, 5D41 VE 5D43 numunelerine ait SEM fotoğrafları verilmiştir. MSMPR tipi reaktörde gerçekleştirilen deneylerde KMI polimer artışıyla kristal boyutlarındaki düşüş SEM fotoğraflarından gösterilmektedir. Kristaller nano boyuttadır ve değişen reaktan konsantrasyonlarına göre şekilleri iğne (Şekil 6.70a), çubuk (Şekil 6.70b) ve küre (Şekil 6.70c, d) şeklindedir.




Şekil 6. 70 MSMPR tipi reaktörde 500 ppm KMI varlığında üretilen HAP kristallerinin SEM fotoğrafları a) 5D11, b) 5D22, c) 5D41, d) 5D43

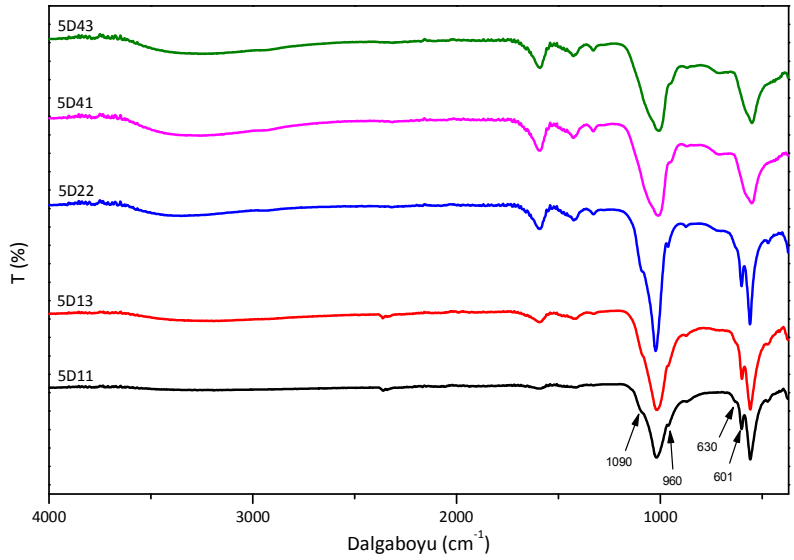
Çizelge 6.44'te 500 ppm KMI varlığında üretilmiş 5D22 ve 5D43 numunelerine ait SEM-EDS analizlerinin sonuçları verilmiştir. 0,25 M $CaCl_2$, 0,15 M $KH_2PO_4$, 0,05 M KOH konsantrasyonlarındaki çözeltilerle üretilen 5D22 numunesi için Ca/P oranı 1,67 olarak bulunmuştur. 0,125 M $CaCl_2$, 0,075 M $KH_2PO_4$, 0,025 M KOH konsantrasyonlarındaki çözeltiler kullanılarak üretilen 5D43 numunesinde ise bu oran 1,80 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 6. 44 5D22 ve 5D43 numunelerinin SEM-EDS spektrumları

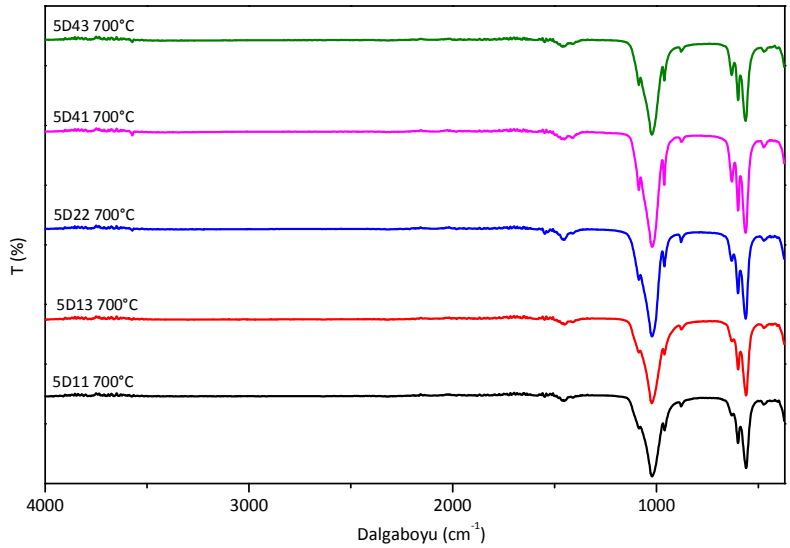
| Numune: 5D22 | | | Numune: 5D43 | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Element | % Ağırlık | % Atomik | Element | % Ağırlık | % Atomik |
| Karbon | 24,98 | 42,01 | Karbon | 11,79 | 19,67 |
| Oksijen | 22,78 | 28,76 | Oksijen | 44,85 | 56,31 |
| Fosfat | 19,52 | 12,73 | Fosfat | 15,45 | 10,02 |
| Kalsiyum | 32,72 | 16,49 | Kalsiyum | 27,93 | 14,00 |
|  | | |  | | |



Şekil 6.71'de MSMPR tipi reaktörde 500 ppm KMI varlığında üretilmiş 5D11, 5D13, 5D22, 5D41, 5D43 numunelerinin FT-IR spektrumları verilmiştir. Azalan reaktan konsantrasyonuna bağlı olarak KMI polimerinin varlığı 1500 $cm^{-1}$ civarındaki piklerden açıkça belli olmaktadır. 1090 ve 960 $cm^{-1}$ civarındaki pikler, özellikle morfoloji değişikliği gözlenen ve ortalama partikül boyutu 100 nm civarında olan 5D41 VE 5D43 numunelerinde etkilerini kaybetmiştir. Şekil 6.72'de aynı numunelerin 700 °C'de sinterlenmiş halleri incelendiğinde ise, polimerin uzaklaşmasıyla birlikte HAP'a ait piklerin belirgin hale geldiği görülmektedir. Sinterlemeyle birlikte polimerin yapıdan tamamen uzaklaştığı görülmektedir.



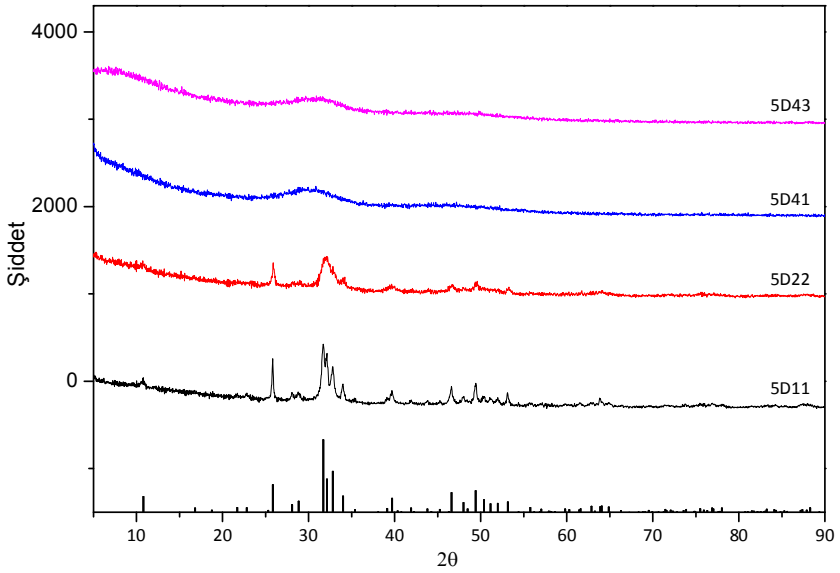

Şekil 6. 71 500 ppm KMI varlığında üretilen HAP kristallerinin FT-IR spektrumları



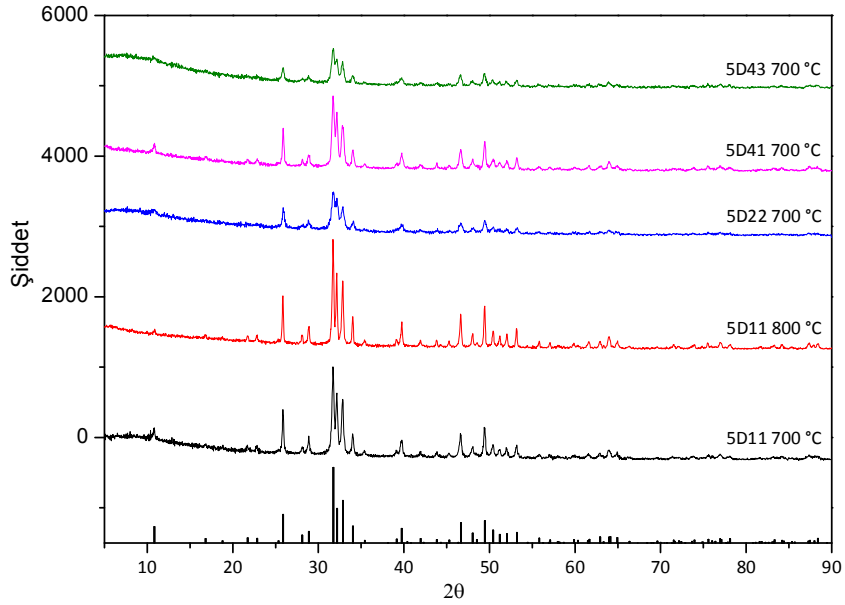

Şekil 6. 72 500 ppm KMI varlığında üretilen HAP kristallerinin 700 °C' de sinterlenmiş hallerinin FT-IR spektrumları

Şekil 6.73'te 500 ppm KMI varlığında üretilmiş HAP kristallerinin XRD analizleri verilmiştir. 500 ppm KMI varlığı, özellikle 5D41 ve 5D43 numuneleri için incelendiğinde HAP kristallerinin kristalinite değerlerinin oldukça düştüğü gözlenmiştir. Polimer konsantrasyonunun yüksek olduğu HAP numunelerinde kristalinite değeri oldukça düştüğünden, referansla uyan pikler belirginliklerini kaybetmiştir, ancak HAP kristallerinin yansımalarının dışında bir pik vermemiştir. Şekil 6.74'te gösterilen, 500 ppm KMI varlığında üretilen HAP kristalleri 700 °C'de sinterlendikten sonra numunelerin X-ışını analizlerinde pikler belirginleşmiş ve referans ile uygun hale

gelmiştir. Sinterlemeyle birlikte, özellikle yüksek konsantrasyonda polimer içeren numunelerin kristalinite değerinde de belirgin bir artış görülmektedir.



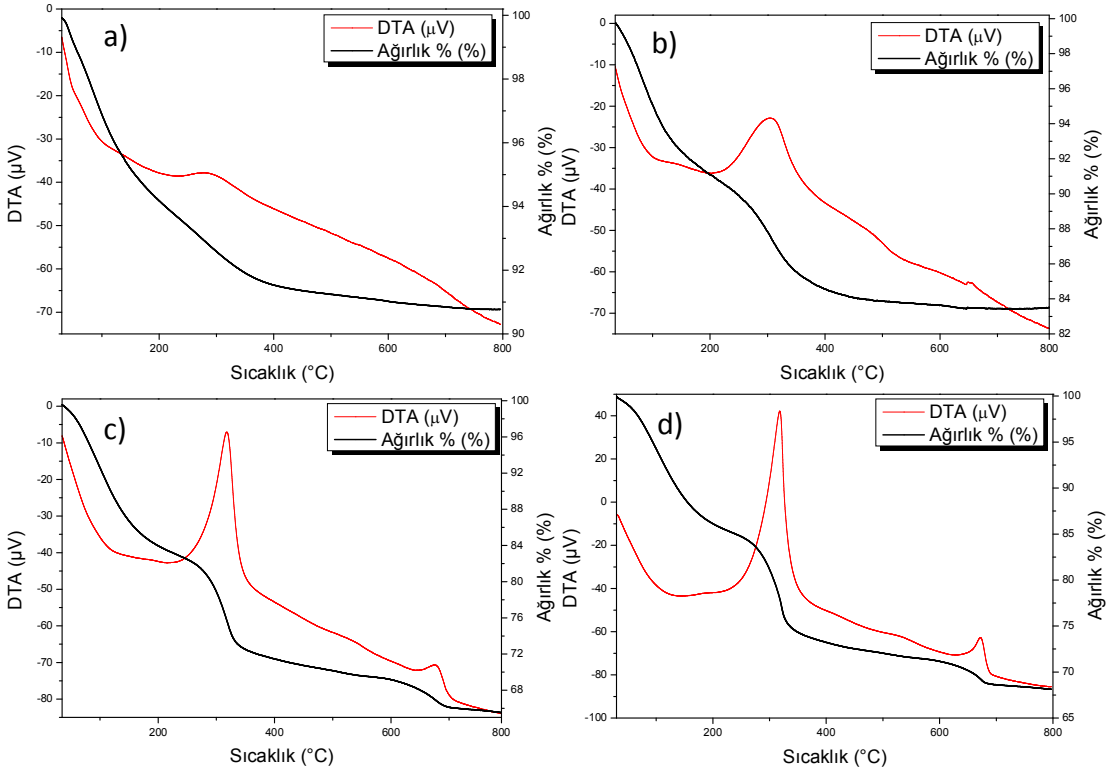

Şekil 6. 73 500 ppm KMI varlığında üretilen HAP kristallerinin X-ışını difraktometre diyagramı




Şekil 6. 74 700 °C'de sinterlenmiş 500 ppm KMI varlığında üretilen HAP kristallerinin X-ışını difraktometre diyagramı

Şekil 6.75'te sırasıyla 1D11, 5D11, 5D41 VE 5D43 numunelerinin TG-DTA analizleri verilmiştir. 0-200 °C aralığındaki ağırlık kaybı üretilen kristallerdeki nemin uzaklaşmasından kaynaklanmıştır. 200 ve 370 °C arasında lateks polimerinin HAP bünyesinden uzaklaşmaya başladığı görülmektedir. Ağırlık kaybının yüksek olarak

gözlendiği 200 – 370 °C arasındaki polimerin numunelerden uzaklaştığı gözlenmektedir. DTA analizleri sonucunda 800 °C sıcaklığa gelindiğinde, 100 ppm KMI katkılı 1D11 numunesi için ağırlık kaybı % 9,23 iken, reaktan konsantrasyonu 4 kat azalmış ve 500 ppm katkılı 5D41 ve 5D43 için % 31,88 – 34,52 arasında çıkmıştır. Burada düşük reaktan konsantrasyonunda KMI polimerinin yapıya daha çok katıldığı gözlenmiştir. Yapılan analiz sonucunda sıcaklıklara göre ağırlık kayıpları Çizelge 6.45'te verilmiştir.




Şekil 6. 75 KMI varlığında üretilmiş numunelerin TG-DTA analizleri a) 1D11, b)5D11, c)5D41, D)5D43

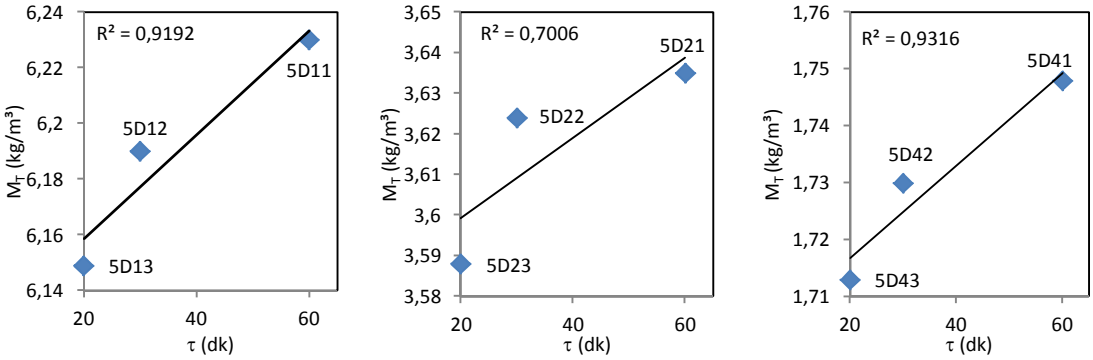
Çizelge 6. 45 KMI varlığında üretilmiş numunelerin belirli sıcaklık aralıklarında yüzde ağırlık kayıpları

| Ağırlık (%) / Sıcaklık (°C) | 1D11 | 5D11 | 5D41 | 5D43 |
|---|---|---|---|---|
| 0-200 | 5,83 | 5,09 | 16,04 | 13,87 |
| 200-370 | 2,45 | 9,86 | 11,96 | 12,35 |
| 370-500 | 0,48 | 1,18 | 1,85 | 1,74 |
| 500-800 | 0,47 | 0,37 | 4,67 | 3,92 |
| Σ ağırlık kaybı | 9,23 | 16,5 | 34,52 | 31,88 |

Deneylerin sonunda alının numunelerin süspansiyon yoğunlukları hesaplanmış ve Çizelge 6.46'da alınan numune miktarları, yapılan tartım değerleri ve deneylerdeki KOH harcanma miktarları verilmiştir. Çizelge 6.46'da, artan reaktan konsantrasyonuna ve reaktörde kalma süresinin azalmasına bağlı olarak $M_T$ değerlerindeki artış, katkısız ve 100 ppm KMI varlığında olduğu gibi burada da görülmektedir. 5D13 için 6,149 kg/m³, 5D41 için 1,748 kg/m³ olan $M_T$ değeri, 5D11 için 6,23 kg/m³ değerine yükselmiştir. 500 ppm KMI varlığında yapılan deneylerde, 60 ml kalsiyum klorür ve potasyum dihidrojen fosfat çözeltilerinin pH'ını sabit tutmak için sırasıyla; 0,5 M $CaCl_2$, 0,3 M $KH_2PO_4$ için 410 ml, 0,25 M $CaCl_2$, 0,15 M $KH_2PO_4$ için 390 ml, 0,125 M $CaCl_2$, 0,075 M $KH_2PO_4$ için 270 ml potasyum hidroksit harcanmıştır. KOH harcamalarına bakıldığında, 100 ppm KMI varlığında yapılan deneylere göre azalma görülmüştür. Reaktörde kalma zamanının sabit değerde tutulması için, harcanan KOH miktarlarına göre çalışma hacimleri hesaplanmış, sırasıyla numuneler 53 ml, 51 ml ve 39 ml hacimlerde alınarak deney sürdürülmüştür. Şekil 6,76'de $M_T$ değerleri ve kalma zamanları arasındaki ilişki verilmiştir.

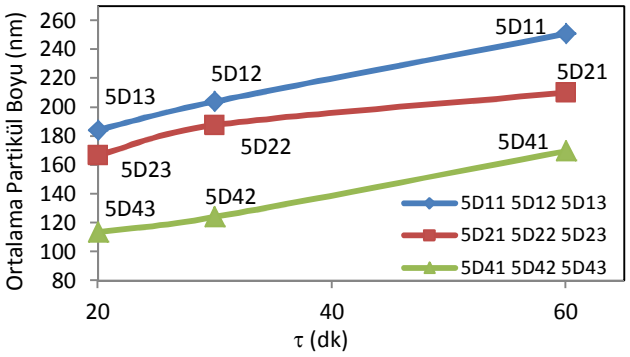
Çizelge 6. 46 500 ppm KMI varlığında gerçekleştirilen MSMPR deneylerinde bulunan $M_T$ sonuçları

| Akış hızı / Deney grupları | 1 ml/dk<br>$\tau$ = 60 dk | 2 ml/dk<br>$\tau$ = 30 dk | 3 ml/dk<br>$\tau$ = 20 dk |
|---|---|---|---|
| 0,5 M $CaCl_2$<br>0,3 M $KH_2PO_4$<br>0,1 M KOH | Deney: 5D11<br>m = 0,3302 gr<br>V = 53 ml<br>$M_T$ = 6,23 kg/m³<br>Harcanan KOH: 410 ml | Deney: 5D12<br>m = 0,3281 gr<br>V = 53 ml<br>$M_T$ = 6,19 kg/m³<br>Harcanan KOH: 410 ml | Deney: 5D13<br>m = 0,3259 gr<br>V = 53 ml<br>$M_T$ = 6,149 kg/m³<br>Harcanan KOH: 410 ml |
| 0,25 M $CaCl_2$<br>0,15 M $KH_2PO_4$<br>0,05 M KOH | Deney: 5D21<br>m = 0,1854 gr<br>V = 51 ml<br>$M_T$ = 3,635 kg/m³<br>Harcanan KOH: 390 ml | Deney: 5D22<br>m = 0,1848 gr<br>V = 51 ml<br>$M_T$ = 3,624 kg/m³<br>Harcanan KOH: 390 ml | Deney: 5D23<br>m = 0,1830 gr<br>V = 51 ml<br>$M_T$ = 3,588 kg/m³<br>Harcanan KOH: 390 ml |
| 0,125 M $CaCl_2$<br>0,075 M $KH_2PO_4$<br>0,025 M KOH | Deney: 5D41<br>m = 0,0682 gr<br>V = 39 ml<br>$M_T$ = 1,748 kg/m³<br>Harcanan KOH: 270 ml | Deney: 5D42<br>m = 0,0675 gr<br>V = 39 ml<br>$M_T$ = 1,73 kg/m³<br>Harcanan KOH: 270 ml | Deney: 5D43<br>m = 0,0668 gr<br>V = 39 ml<br>$M_T$ = 1,713 kg/m³<br>Harcanan KOH: 270 ml |

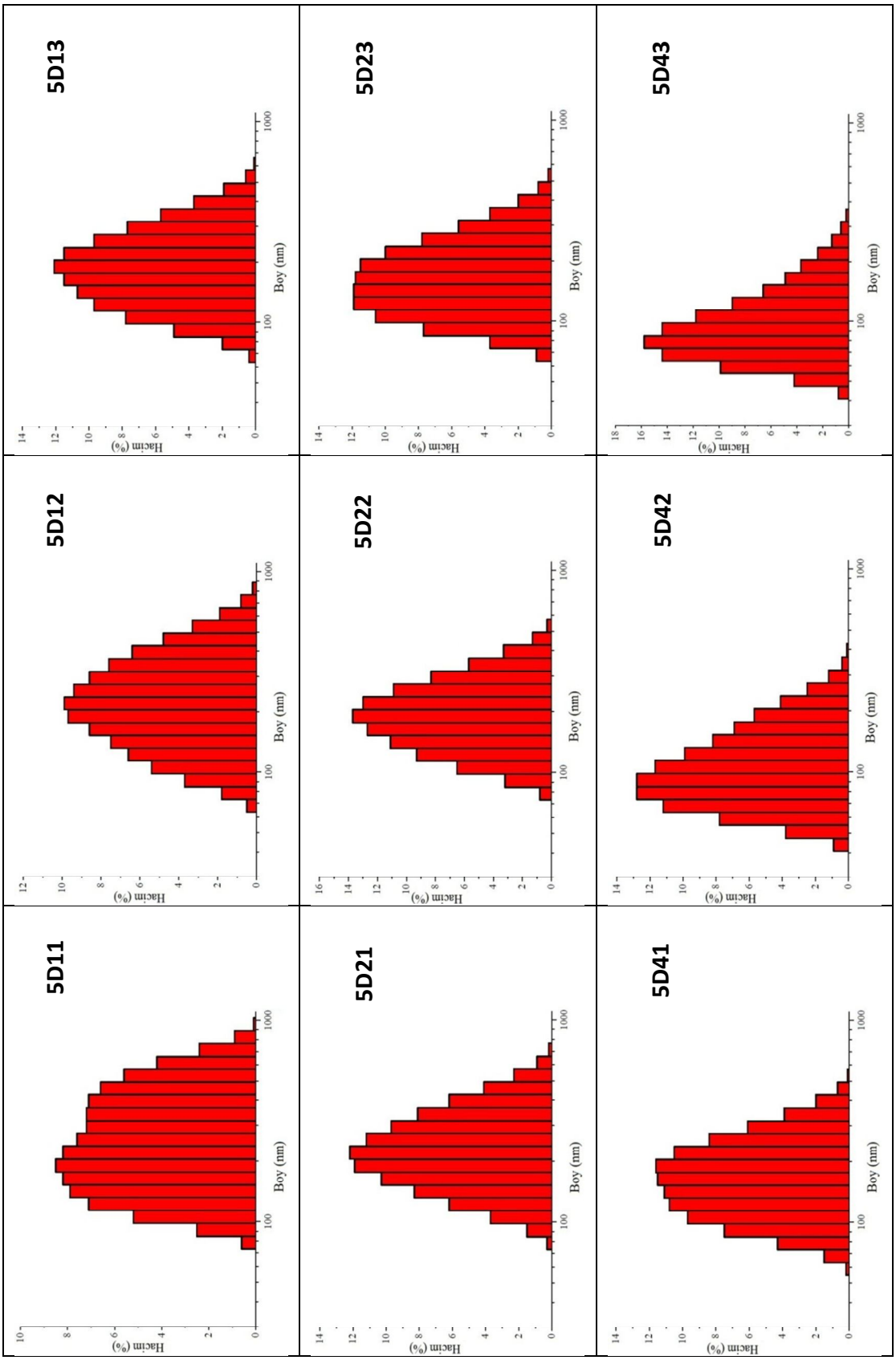



Şekil 6. 76 Kalma zamanının süspansiyon yoğunluğuna etkisi

Yapılan Nano-S analizlerinde kristal boyut dağılım değerleri incelendiğinde kalma zamanının artışıyla kristal boylarında artış görülmüştür. 5D11 için hacimsel olarak en büyük partikül 955,4 nm, en küçük partikül ise 78,82 nm civarında görülmüştür. Kristal boyut dağılımındaki hacimsel olarak en büyük ve en küçük partiküller, reaktan konsantrasyonlarının düşüşüyle ve akış hızının artışıyla azalma göstermiştir. 5D43'te hacimsel olarak en büyük partikül 342 nm ve en küçük partikül 43,82 nm civarında ölçülmüştür. Şekil 6.78'de Nano-S'ten elde edilen kristal boyut dağılımları gösterilmiştir. 500 ppm KMI varlığındaki dağılımlar unimodel olarak elde edilmiştir. Önceki MSMPR deneylerinde olduğu gibi, reaktan konsantrasyonlarının düşüşüyle ve akış hızının artışıyla ortalama partikül boyutlarında azalma görülmüştür. 5D11 için 251 nm olan ortalama boyut, 5D13 için 184,3 nm olarak ölçülmüştür. Reaktan konsantrasyonunun 4 kat azaltıldığı 5D41 için yapılan ölçümde, ortalama partikül boyutu 169,7 nm ve 5D43 için 113,6 nm olarak bulunmuştur. Şekil 6.77'de kalma zamanının ve reaktan konsantrasyonun 500 ppm KMI varlığında yapılan deneylerde, ortalama partikül boyutu üzerine etkisi gösterilmiştir.




Şekil 6. 77 500 ppm KMI varlığında üretilen HAP kristallerinin ortalama partikül boyutuna kalma zamanın ve reaktan konsantrasyonun etkisi

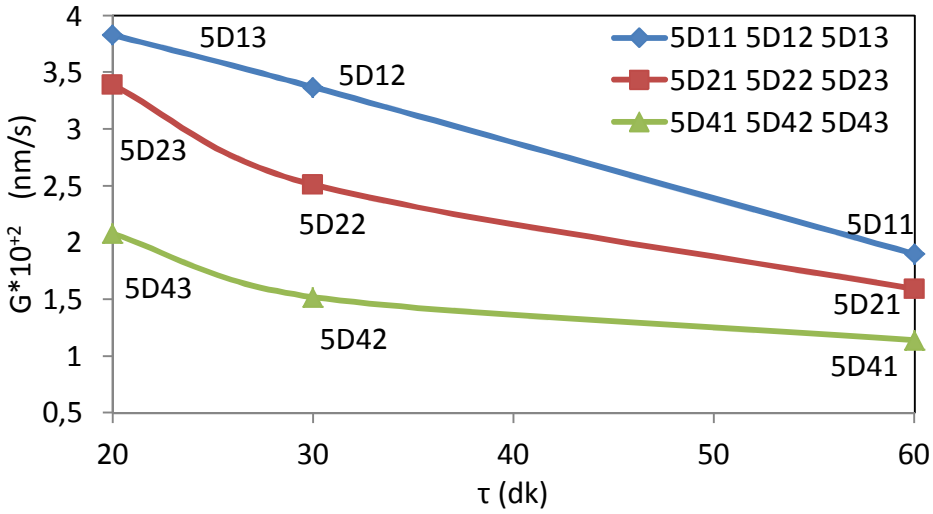



Şekil 6. 78 MSMPR tipi reaktörde 500 ppm KMI varlığında üretilmiş HAP kristallerinin kristal boyut dağılımları

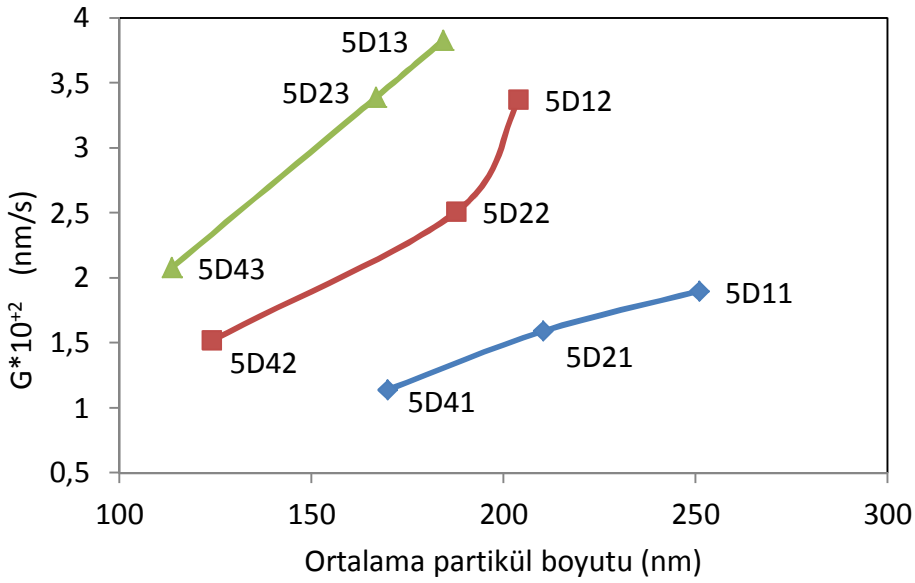
Çizelge 6.47 te 500 ppm KMI varlığında yapılan deneylerdeki büyüme hızına ve nüklei yoğunluğuna, ortalama partikül boyutunun ve kalma süresinin etkileri incelenmiştir. Önceki sonuçları destekler şekilde, kalma zamanının azaltılmasıyla büyüme hızlarında artış görülmüştür. 5D11'de büyüme hızı $1{,}90 \cdot 10^{-2}$ nm/s değerindeyken, 5D13 te bu değer $3{,}83 \cdot 10^{-2}$ nm/s olarak hesaplanmıştır. Bununla beraber, sabit kalma zamanlarında reaktan konsantrasyonlarındaki azalmayla birlikte düşüş gösteren ortalama partikül boyutları, büyüme hızlarında azalmaya sebep olmuştur. 5D11'de $1{,}90 \cdot 10^{-2}$ nm/s olan değer sırasıyla 5D21 ve 5D41 için $1{,}59 \cdot 10^{-2}$ ve $1{,}14 \cdot 10^{-2}$ nm/s olarak bulunmuştur. Şekil 6.79 ve Şekil 6,80'de ortalama partikül boyutunun ve kalma zamanının büyüme hızına etkileri gösterilmiştir.

Çizelge 6. 47 MSMPR tipi reaktörde 500 ppm KMI varlığında üretilen HAP kristallerinin deney sonuçları

| Deney ortamı | Ortalama Partikül Boyutu (nm) | Ortalama Kalma Zamanı τ (dk) | Süspansiyon Yoğunluğu $M_T$ (kg katı/$m^3$ berrak çözelti) | Nüklei Yoğunluğu $n^0 \cdot 10^{-10}$ (sayı/nm.$m^3$) | $B_0 \cdot 10^{-9}$ (sayı/$m^3$s) | $G \cdot 10^{+2}$ Büyüme hızı (nm/s) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 5D11 | 251,0 | 60 | 6,23 | 7110 | 1350 | 1,90 |
| 5D12 | 204,0 | 30 | 6,19 | 10800 | 3630 | 3,37 |
| 5D13 | 184,3 | 20 | 6,149 | 27700 | 10600 | 3,83 |
| 5D21 | 210,2 | 60 | 3,635 | 3590 | 572 | 1,59 |
| 5D22 | 187,7 | 30 | 3,624 | 9980 | 2510 | 2,51 |
| 5D23 | 166,8 | 20 | 3,588 | 16200 | 5480 | 3,39 |
| 5D41 | 169,7 | 60 | 1,748 | 2840 | 323 | 1,14 |
| 5D42 | 124,1 | 30 | 1,73 | 17200 | 2610 | 1,52 |
| 5D43 | 113,6 | 20 | 1,713 | 23000 | 4770 | 2,08 |




Şekil 6. 79 500 ppm KMI varlığında üretilen HAP kristallerinin büyüme hızına kalma zamanının etkisi

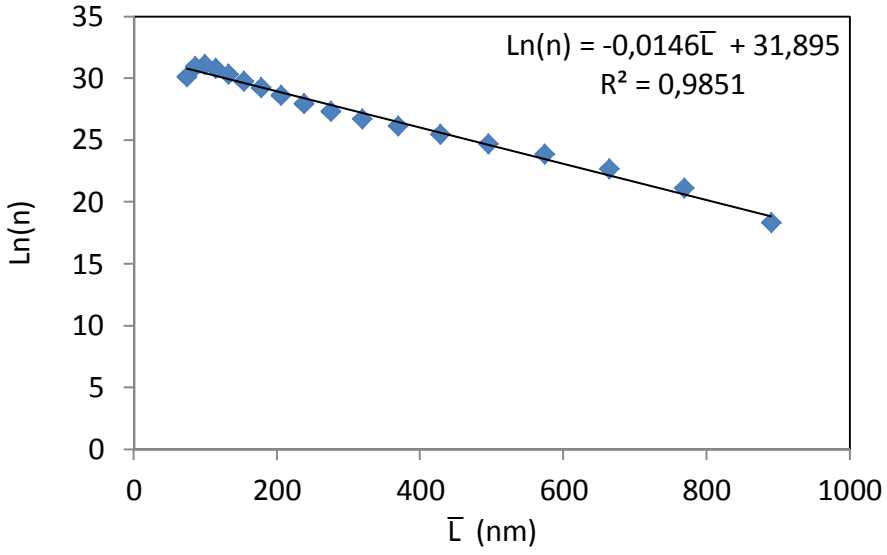



Şekil 6. 80 500 ppm KMI varlığında üretilen HAP kristallerinin büyüme hızına ortalama partikül boyutunun etkisi

Çizelge 6.48 ve Çizelge 6.56 arasında 500 ppm KMI varlığında üretilen HAP kristallerinin ortalama partikül boyut dağılım sonuçları ve hesaplanan sayı yoğunluğu değerleri verilmektedir. Şekil 6.81 ve Şekil 6.89 arasında büyüme hızını bulmak için ln(n) ve L arasında çizilen grafikler verilmektedir. 0,5 M $CaCl_2$, 0,3 M $KH_2PO_4$ ortamında iğne şekilli HAP kristallerinin şekil faktörü 0,23 değerindeyken, çubuk şekilli 0,25 M $CaCl_2$, 0,15 M $KH_2PO_4$ ortamında 0,41 ve 0,125 M $CaCl_2$, 0,075 M $KH_2PO_4$ ortamında ise küre şeklindeki HAP kristallerinin şekil faktörü 0,91 olarak alınmıştır.

Çizelge 6. 48 5D11 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri

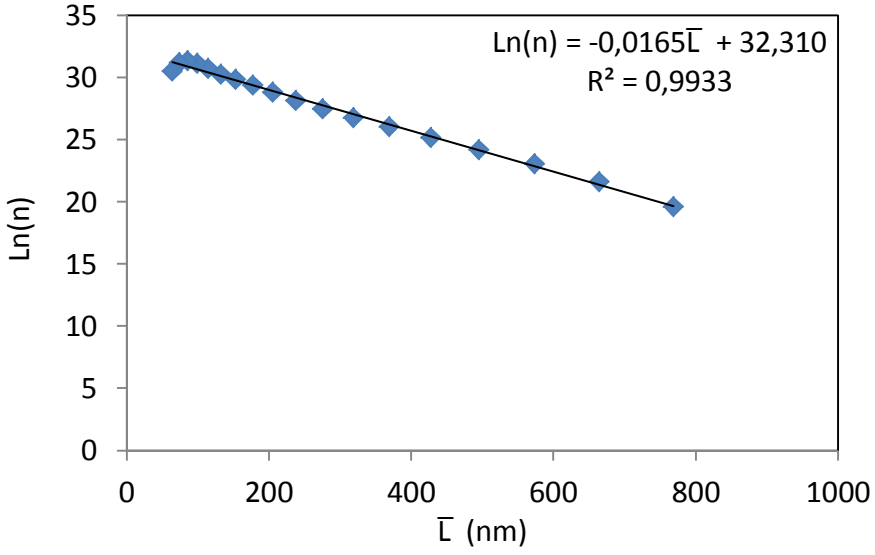
| Elek Açıklığı (nm) | İki Eleğin Açıklık Farkı Δ L | Ortalama Tane Boyutu $\bar{L}$ (nm) | Elek Fraksiyon Yüzdesi Δ W | Şekil Faktörü α | Sayı Yoğunluğu (n) (sayı/nm.m³) |
|---|---|---|---|---|---|
| -955,4+825 | 130,4 | 890,2 | 0,1 | 0,23 | 9,33E+07 |
| -825+712,4 | 112,6 | 768,7 | 0,9 | 0,23 | 1,51E+09 |
| -712,4+615,1 | 97,3 | 663,75 | 2,4 | 0,23 | 7,24E+09 |
| -615,1+531,2 | 83,9 | 573,15 | 4,2 | 0,23 | 2,28E+10 |
| -531,2+458,7 | 72,5 | 494,95 | 5,6 | 0,23 | 5,47E+10 |
| -458,7+396,1 | 62,6 | 427,4 | 6,6 | 0,23 | 1,16E+11 |
| -396,1+342 | 54,1 | 369,05 | 7,1 | 0,23 | 2,24E+11 |
| -342+295,3 | 46,7 | 318,65 | 7,2 | 0,23 | 4,09E+11 |
| -295,3+255 | 40,3 | 275,15 | 7,2 | 0,23 | 7,36E+11 |
| -255+220,2 | 34,8 | 237,6 | 7,6 | 0,23 | 1,40E+12 |
| -220,2+190,1 | 30,1 | 205,15 | 8,2 | 0,23 | 2,71E+12 |
| -190,1+164,2 | 25,9 | 177,15 | 8,5 | 0,23 | 5,07E+12 |
| -164,2+141,8 | 22,4 | 153 | 8,2 | 0,23 | 8,77E+12 |
| -141,8+122,4 | 19,4 | 132,1 | 7,9 | 0,23 | 1,52E+13 |
| -122,4+105,7 | 16,7 | 114,05 | 7,1 | 0,23 | 2,46E+13 |
| -105,7+91,28 | 14,42 | 98,49 | 5,2 | 0,23 | 3,24E+13 |
| -91,28+78,82 | 12,46 | 85,05 | 2,5 | 0,23 | 2,80E+13 |
| -78,82+68,06 | 10,76 | 73,44 | 0,6 | 0,23 | 1,21E+13 |




Şekil 6. 81 5D11 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği

Çizelge 6. 49 5D12 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri

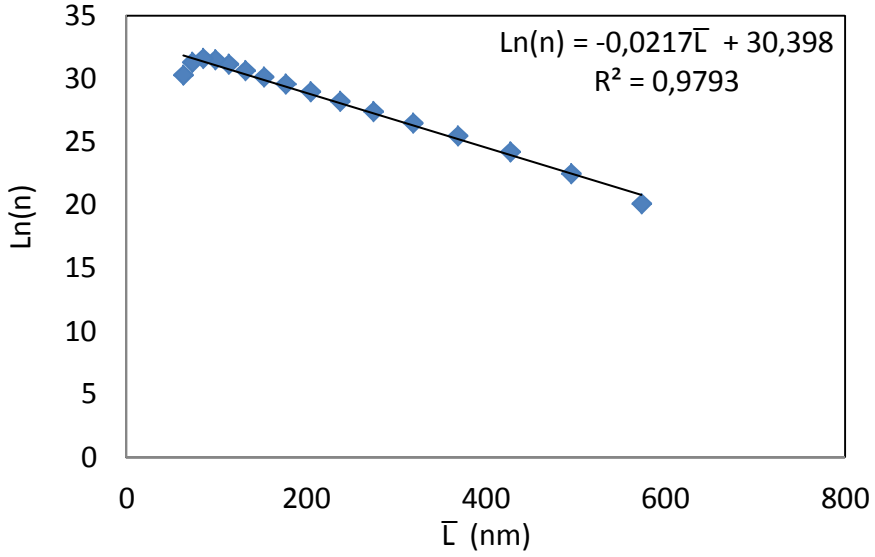
| Elek Açıklığı (nm) | İki Eleğin Açıklık Farkı Δ L | Ortalama Tane Boyutu $\bar{L}$ (nm) | Elek Fraksiyon Yüzdesi Δ W | Şekil Faktörü α | Sayı Yoğunluğu (n) (sayı/nm.m³) |
|---|---|---|---|---|---|
| -825+712,4 | 112,6 | 768,7 | 0,2 | 0,23 | 3,33E+08 |
| -712,4+615,1 | 97,3 | 663,75 | 0,8 | 0,23 | 2,40E+09 |
| -615,1+531,2 | 83,9 | 573,15 | 1,9 | 0,23 | 1,03E+10 |
| -531,2+458,7 | 72,5 | 494,95 | 3,3 | 0,23 | 3,20E+10 |
| -458,7+396,1 | 62,6 | 427,4 | 4,8 | 0,23 | 8,38E+10 |
| -396,1+342 | 54,1 | 369,05 | 6,4 | 0,23 | 2,01E+11 |
| -342+295,3 | 46,7 | 318,65 | 7,6 | 0,23 | 4,29E+11 |
| -295,3+255 | 40,3 | 275,15 | 8,6 | 0,23 | 8,74E+11 |
| -255+220,2 | 34,8 | 237,6 | 9,4 | 0,23 | 1,72E+12 |
| -220,2+190,1 | 30,1 | 205,15 | 9,9 | 0,23 | 3,25E+12 |
| -190,1+164,2 | 25,9 | 177,15 | 9,7 | 0,23 | 5,74E+12 |
| -164,2+141,8 | 22,4 | 153 | 8,6 | 0,23 | 9,14E+12 |
| -141,8+122,4 | 19,4 | 132,1 | 7,5 | 0,23 | 1,43E+13 |
| -122,4+105,7 | 16,7 | 114,05 | 6,6 | 0,23 | 2,27E+13 |
| -105,7+91,28 | 14,42 | 98,49 | 5,4 | 0,23 | 3,34E+13 |
| -91,28+78,82 | 12,46 | 85,05 | 3,7 | 0,23 | 4,12E+13 |
| -78,82+68,06 | 10,76 | 73,44 | 1,8 | 0,23 | 3,60E+13 |
| -68,06+58,77 | 9,29 | 63,415 | 0,5 | 0,23 | 1,80E+13 |




Şekil 6. 82 5D12 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği

Çizelge 6. 50 5D13 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri

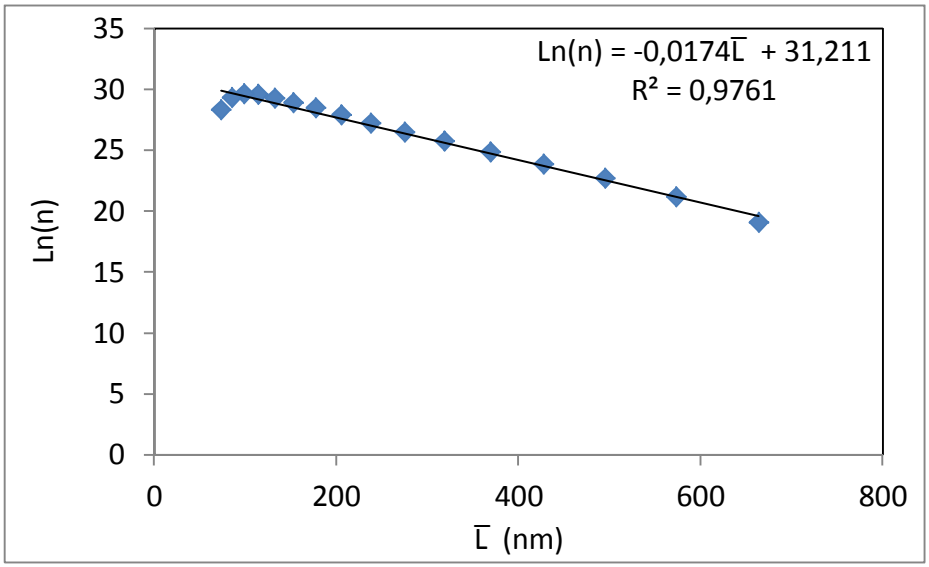
| Elek Açıklığı (nm) | İki Eleğin Açıklık Farkı Δ L | Ortalama Tane Boyutu $\bar{L}$ (nm) | Elek Fraksiyon Yüzdesi Δ W | Şekil Faktörü α | Sayı Yoğunluğu (n) (sayı/nm.m³) |
|---|---|---|---|---|---|
| -615,1+531,2 | 83,9 | 573,15 | 0,1 | 0,23 | 5,36E+08 |
| -531,2+458,7 | 72,5 | 494,95 | 0,6 | 0,23 | 5,78E+09 |
| -458,7+396,1 | 62,6 | 427,4 | 1,9 | 0,23 | 3,29E+10 |
| -396,1+342 | 54,1 | 369,05 | 3,7 | 0,23 | 1,15E+11 |
| -342+295,3 | 46,7 | 318,65 | 5,7 | 0,23 | 3,20E+11 |
| -295,3+255 | 40,3 | 275,15 | 7,7 | 0,23 | 7,77E+11 |
| -255+220,2 | 34,8 | 237,6 | 9,7 | 0,23 | 1,76E+12 |
| -220,2+190,1 | 30,1 | 205,15 | 11,5 | 0,23 | 3,75E+12 |
| -190,1+164,2 | 25,9 | 177,15 | 12,1 | 0,23 | 7,12E+12 |
| -164,2+141,8 | 22,4 | 153 | 11,5 | 0,23 | 1,21E+13 |
| -141,8+122,4 | 19,4 | 132,1 | 10,7 | 0,23 | 2,03E+13 |
| -122,4+105,7 | 16,7 | 114,05 | 9,7 | 0,23 | 3,32E+13 |
| -105,7+91,28 | 14,42 | 98,49 | 7,8 | 0,23 | 4,80E+13 |
| -91,28+78,82 | 12,46 | 85,05 | 4,9 | 0,23 | 5,41E+13 |
| -78,82+68,06 | 10,76 | 73,44 | 2 | 0,23 | 3,98E+13 |
| -68,06+58,77 | 9,29 | 63,415 | 0,4 | 0,23 | 1,43E+13 |




Şekil 6. 83 5D13 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği

Çizelge 6. 51 5D21 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri

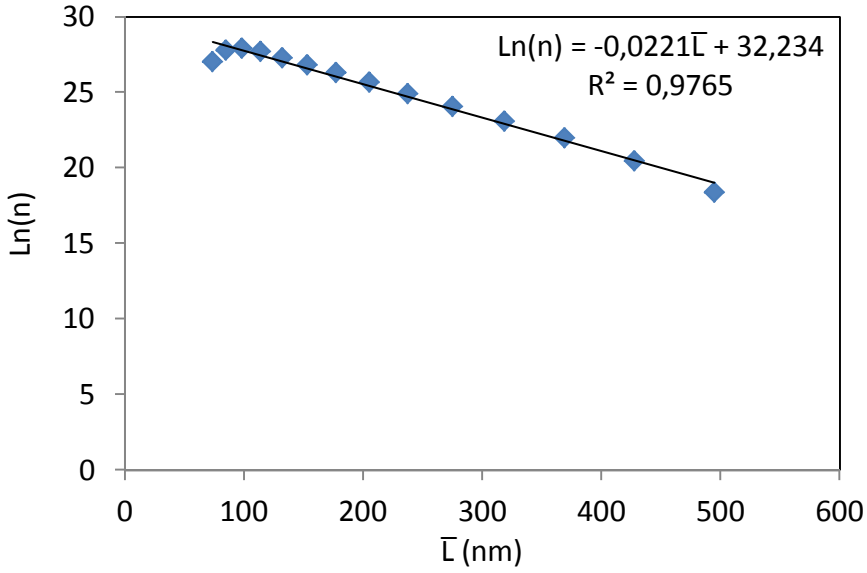
| Elek Açıklığı (nm) | İki Eleğin Açıklık Farkı Δ L | Ortalama Tane Boyutu $\bar{L}$ (nm) | Elek Fraksiyon Yüzdesi Δ W | Şekil Faktörü α | Sayı Yoğunluğu (n) (sayı/nm.m³) |
|---|---|---|---|---|---|
| -712,4+615,1 | 97,3 | 663,75 | 0,2 | 0,41 | 1,97E+08 |
| -615,1+531,2 | 83,9 | 573,15 | 0,9 | 0,41 | 1,60E+09 |
| -531,2+458,7 | 72,5 | 494,95 | 2,3 | 0,41 | 7,35E+09 |
| -458,7+396,1 | 62,6 | 427,4 | 4,1 | 0,41 | 2,36E+10 |
| -396,1+342 | 54,1 | 369,05 | 6,2 | 0,41 | 6,41E+10 |
| -342+295,3 | 46,7 | 318,65 | 8,1 | 0,41 | 1,51E+11 |
| -295,3+255 | 40,3 | 275,15 | 9,7 | 0,41 | 3,25E+11 |
| -255+220,2 | 34,8 | 237,6 | 11,2 | 0,41 | 6,74E+11 |
| -220,2+190,1 | 30,1 | 205,15 | 12,2 | 0,41 | 1,32E+12 |
| -190,1+164,2 | 25,9 | 177,15 | 11,9 | 0,41 | 2,32E+12 |
| -164,2+141,8 | 22,4 | 153 | 10,3 | 0,41 | 3,61E+12 |
| -141,8+122,4 | 19,4 | 132,1 | 8,3 | 0,41 | 5,21E+12 |
| -122,4+105,7 | 16,7 | 114,05 | 6,2 | 0,41 | 7,03E+12 |
| -105,7+91,28 | 14,42 | 98,49 | 3,7 | 0,41 | 7,54E+12 |
| -91,28+78,82 | 12,46 | 85,05 | 1,5 | 0,41 | 5,50E+12 |
| -78,82+68,06 | 10,76 | 73,44 | 0,3 | 0,41 | 1,98E+12 |




Şekil 6. 84 5D21 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği

Çizelge 6. 52 5D22 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri

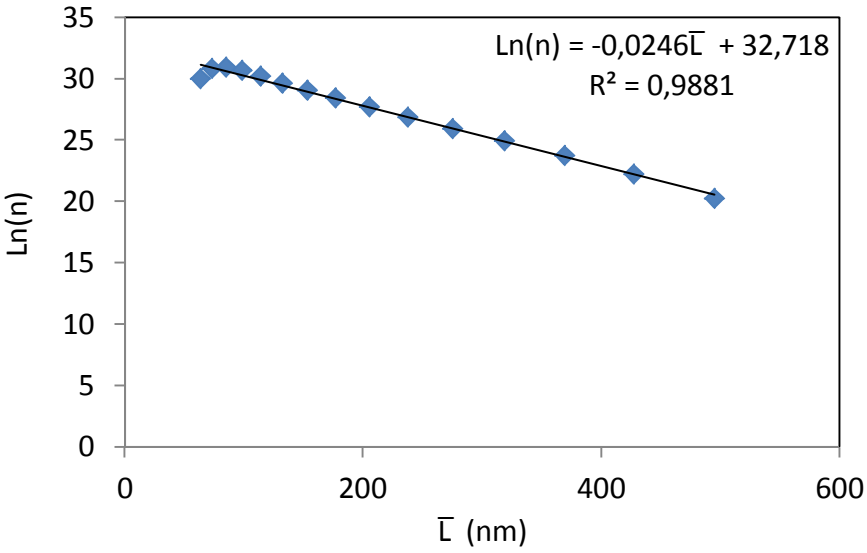
| Elek Açıklığı (nm) | İki Eleğin Açıklık Farkı Δ L | Ortalama Tane Boyutu $\bar{L}$ (nm) | Elek Fraksiyon Yüzdesi Δ W | Şekil Faktörü α | Sayı Yoğunluğu (n) (sayı/nm.m³) |
|---|---|---|---|---|---|
| -531,2+458,7 | 72,5 | 494,95 | 0,3 | 0,41 | 9,56E+08 |
| -458,7+396,1 | 62,6 | 427,4 | 1,3 | 0,41 | 7,45E+09 |
| -396,1+342 | 54,1 | 369,05 | 3,3 | 0,41 | 3,40E+10 |
| -342+295,3 | 46,7 | 318,65 | 5,7 | 0,41 | 1,06E+11 |
| -295,3+255 | 40,3 | 275,15 | 8,3 | 0,41 | 2,77E+11 |
| -255+220,2 | 34,8 | 237,6 | 10,9 | 0,41 | 6,54E+11 |
| -220,2+190,1 | 30,1 | 205,15 | 13 | 0,41 | 1,40E+12 |
| -190,1+164,2 | 25,9 | 177,15 | 13,7 | 0,41 | 2,66E+12 |
| -164,2+141,8 | 22,4 | 153 | 12,7 | 0,41 | 4,43E+12 |
| -141,8+122,4 | 19,4 | 132,1 | 11,1 | 0,41 | 6,95E+12 |
| -122,4+105,7 | 16,7 | 114,05 | 9,3 | 0,41 | 1,05E+13 |
| -105,7+91,28 | 14,42 | 98,49 | 6,5 | 0,41 | 1,32E+13 |
| -91,28+78,82 | 12,46 | 85,05 | 3,2 | 0,41 | 1,17E+13 |
| -78,82+68,06 | 10,76 | 73,44 | 0,8 | 0,41 | 5,26E+12 |




Şekil 6. 85 5D22 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği

Çizelge 6. 53 5D23 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri

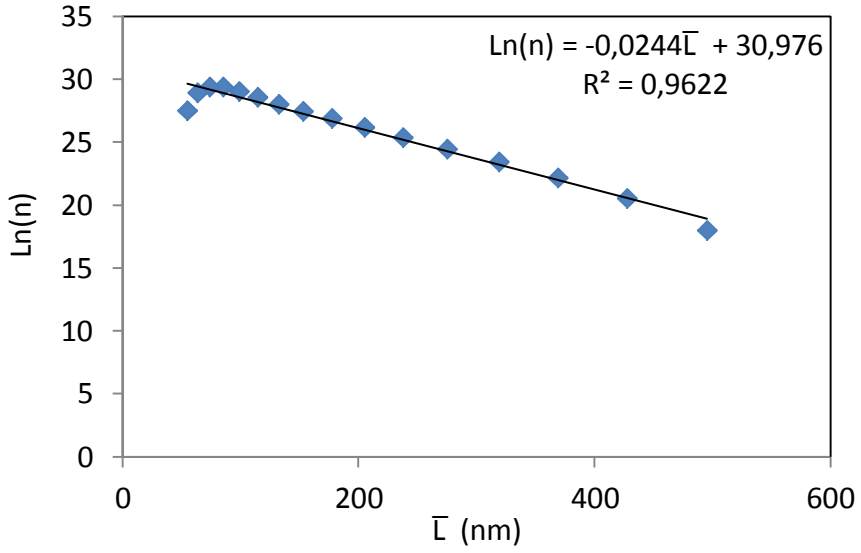
| Elek Açıklığı (nm) | İki Eleğin Açıklık Farkı Δ L | Ortalama Tane Boyutu $\bar{L}$ (nm) | Elek Fraksiyon Yüzdesi Δ W | Şekil Faktörü α | Sayı Yoğunluğu (n) (sayı/nm.m³) |
|---|---|---|---|---|---|
| -531,2+458,7 | 72,5 | 494,95 | 0,2 | 0,41 | 6,31E+08 |
| -458,7+396,1 | 62,6 | 427,4 | 0,8 | 0,41 | 4,54E+09 |
| -396,1+342 | 54,1 | 369,05 | 2 | 0,41 | 2,04E+10 |
| -342+295,3 | 46,7 | 318,65 | 3,7 | 0,41 | 6,79E+10 |
| -295,3+255 | 40,3 | 275,15 | 5,6 | 0,41 | 1,85E+11 |
| -255+220,2 | 34,8 | 237,6 | 7,8 | 0,41 | 4,63E+11 |
| -220,2+190,1 | 30,1 | 205,15 | 10 | 0,41 | 1,07E+12 |
| -190,1+164,2 | 25,9 | 177,15 | 11,5 | 0,41 | 2,21E+12 |
| -164,2+141,8 | 22,4 | 153 | 11,8 | 0,41 | 4,08E+12 |
| -141,8+122,4 | 19,4 | 132,1 | 11,9 | 0,41 | 7,38E+12 |
| -122,4+105,7 | 16,7 | 114,05 | 11,9 | 0,41 | 1,33E+13 |
| -105,7+91,28 | 14,42 | 98,49 | 10,6 | 0,41 | 2,13E+13 |
| -91,28+78,82 | 12,46 | 85,05 | 7,7 | 0,41 | 2,79E+13 |
| -78,82+68,06 | 10,76 | 73,44 | 3,7 | 0,41 | 2,41E+13 |
| -68,06+58,77 | 9,29 | 63,415 | 0,9 | 0,41 | 1,05E+13 |




Şekil 6. 86 5D23 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği

Çizelge 6. 54 5D41 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri

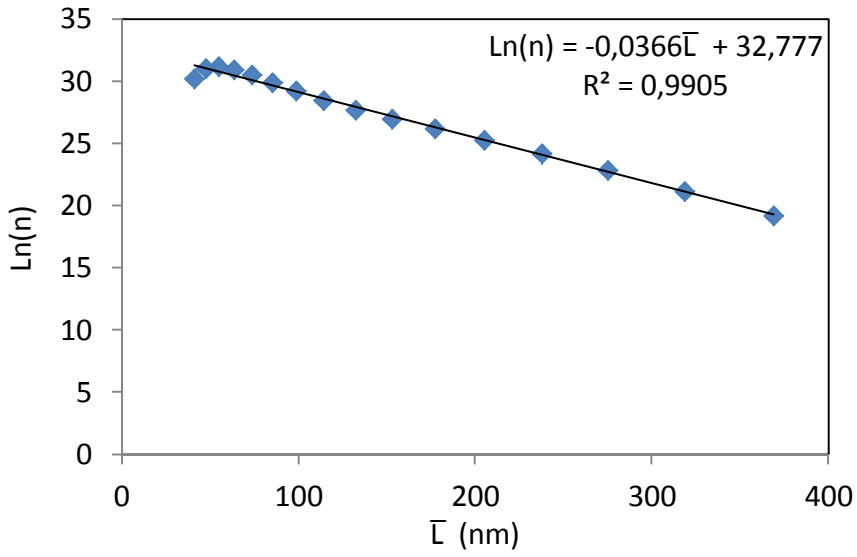
| Elek Açıklığı (nm) | İki Eleğin Açıklık Farkı Δ L | Ortalama Tane Boyutu $\bar{L}$ (nm) | Elek Fraksiyon Yüzdesi Δ W | Şekil Faktörü α | Sayı Yoğunluğu (n) (sayı/nm.m³) |
|---|---|---|---|---|---|
| -531,2+458,7 | 72,5 | 494,95 | 0,1 | 0,93 | 6,77E+07 |
| -458,7+396,1 | 62,6 | 427,4 | 0,7 | 0,93 | 8,53E+08 |
| -396,1+342 | 54,1 | 369,05 | 2 | 0,93 | 4,38E+09 |
| -342+295,3 | 46,7 | 318,65 | 3,9 | 0,93 | 1,54E+10 |
| -295,3+255 | 40,3 | 275,15 | 6,1 | 0,93 | 4,33E+10 |
| -255+220,2 | 34,8 | 237,6 | 8,4 | 0,93 | 1,07E+11 |
| -220,2+190,1 | 30,1 | 205,15 | 10,5 | 0,93 | 2,41E+11 |
| -190,1+164,2 | 25,9 | 177,15 | 11,6 | 0,93 | 4,80E+11 |
| -164,2+141,8 | 22,4 | 153 | 11,5 | 0,93 | 8,54E+11 |
| -141,8+122,4 | 19,4 | 132,1 | 11,1 | 0,93 | 1,48E+12 |
| -122,4+105,7 | 16,7 | 114,05 | 10,8 | 0,93 | 2,60E+12 |
| -105,7+91,28 | 14,42 | 98,49 | 9,7 | 0,93 | 4,19E+12 |
| -91,28+78,82 | 12,46 | 85,05 | 7,5 | 0,93 | 5,83E+12 |
| -78,82+68,06 | 10,76 | 73,44 | 4,3 | 0,93 | 6,01E+12 |
| -68,06+58,77 | 9,29 | 63,415 | 1,5 | 0,93 | 3,77E+12 |
| -58,77+50,75 | 8,02 | 54,76 | 0,2 | 0,93 | 9,04E+11 |




Şekil 6. 87 5D41 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği

Çizelge 6. 55 5D42 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri

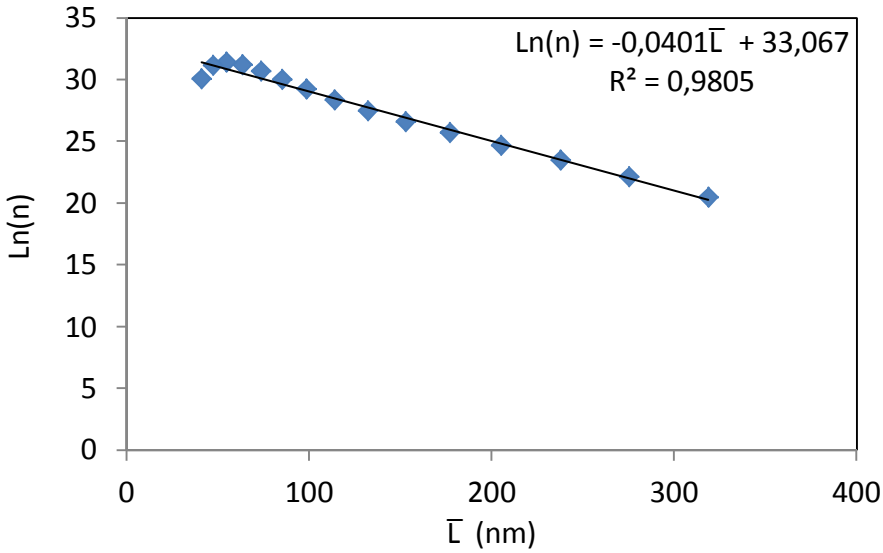
| Elek Açıklığı (nm) | İki Eleğin Açıklık Farkı Δ L | Ortalama Tane Boyutu $\bar{L}$ (nm) | Elek Fraksiyon Yüzdesi Δ W | Şekil Faktörü α | Sayı Yoğunluğu (n) (sayı/nm.m³) |
|---|---|---|---|---|---|
| -396,1+342 | 54,1 | 369,05 | 0,1 | 0,93 | 2,17E+08 |
| -342+295,3 | 46,7 | 318,65 | 0,4 | 0,93 | 1,56E+09 |
| -295,3+255 | 40,3 | 275,15 | 1,2 | 0,93 | 8,43E+09 |
| -255+220,2 | 34,8 | 237,6 | 2,5 | 0,93 | 3,16E+10 |
| -220,2+190,1 | 30,1 | 205,15 | 4,1 | 0,93 | 9,30E+10 |
| -190,1+164,2 | 25,9 | 177,15 | 5,7 | 0,93 | 2,33E+11 |
| -164,2+141,8 | 22,4 | 153 | 6,9 | 0,93 | 5,07E+11 |
| -141,8+122,4 | 19,4 | 132,1 | 8,2 | 0,93 | 1,08E+12 |
| -122,4+105,7 | 16,7 | 114,05 | 9,9 | 0,93 | 2,36E+12 |
| -105,7+91,28 | 14,42 | 98,49 | 11,7 | 0,93 | 5,01E+12 |
| -91,28+78,82 | 12,46 | 85,05 | 12,8 | 0,93 | 9,84E+12 |
| -78,82+68,06 | 10,76 | 73,44 | 12,8 | 0,93 | 1,77E+13 |
| -68,06+58,77 | 9,29 | 63,415 | 11,2 | 0,93 | 2,79E+13 |
| -58,77+50,75 | 8,02 | 54,76 | 7,8 | 0,93 | 3,49E+13 |
| -50,75-43,82 | 6,93 | 47,285 | 3,8 | 0,93 | 3,06E+13 |
| -43,82+37,84 | 5,98 | 40,83 | 0,9 | 0,93 | 1,30E+13 |




Şekil 6. 88 5D42 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği

Çizelge 6. 56 5D43 numunesinin sayı yoğunluğu değerleri

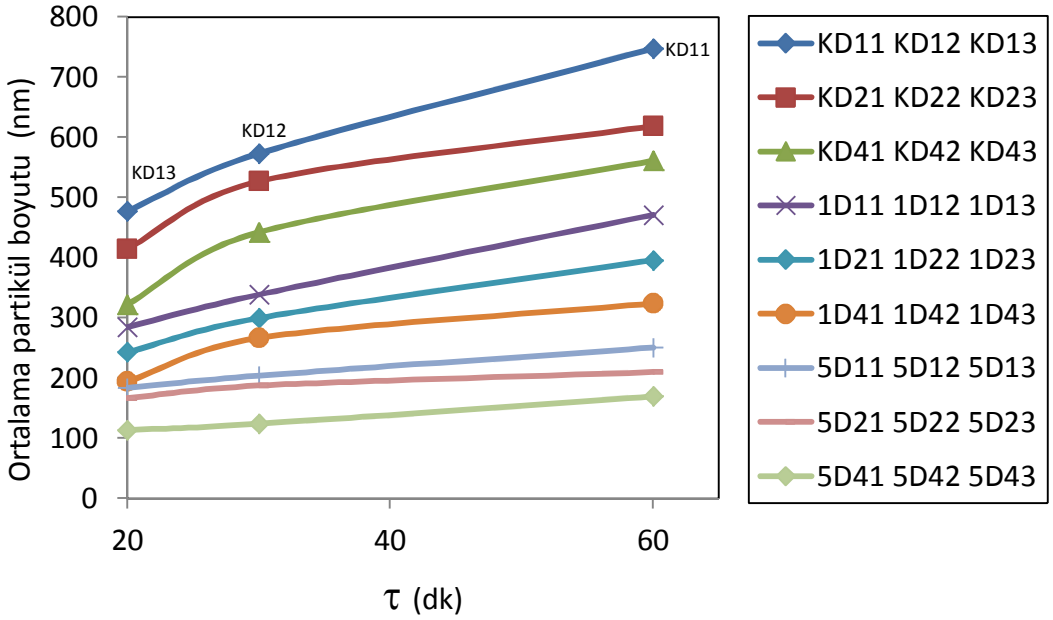
| Elek Açıklığı (nm) | İki Eleğin Açıklık Farkı Δ L | Ortalama Tane Boyutu $\bar{L}$ (nm) | Elek Fraksiyon Yüzdesi Δ W | Şekil Faktörü α | Sayı Yoğunluğu (n) (sayı/nm.m³) |
|---|---|---|---|---|---|
| -342+295,3 | 46,7 | 318,65 | 0,2 | 0,93 | 7,73E+08 |
| -295,3+255 | 40,3 | 275,15 | 0,6 | 0,93 | 4,17E+09 |
| -255+220,2 | 34,8 | 237,6 | 1,3 | 0,93 | 1,63E+10 |
| -220,2+190,1 | 30,1 | 205,15 | 2,4 | 0,93 | 5,39E+10 |
| -190,1+164,2 | 25,9 | 177,15 | 3,7 | 0,93 | 1,50E+11 |
| -164,2+141,8 | 22,4 | 153 | 4,9 | 0,93 | 3,56E+11 |
| -141,8+122,4 | 19,4 | 132,1 | 6,6 | 0,93 | 8,61E+11 |
| -122,4+105,7 | 16,7 | 114,05 | 9 | 0,93 | 2,12E+12 |
| -105,7+91,28 | 14,42 | 98,49 | 11,8 | 0,93 | 5,00E+12 |
| -91,28+78,82 | 12,46 | 85,05 | 14,4 | 0,93 | 1,10E+13 |
| -78,82+68,06 | 10,76 | 73,44 | 15,8 | 0,93 | 2,16E+13 |
| -68,06+58,77 | 9,29 | 63,415 | 14,4 | 0,93 | 3,55E+13 |
| -58,77+50,75 | 8,02 | 54,76 | 9,9 | 0,93 | 4,39E+13 |
| -50,75-43,82 | 6,93 | 47,285 | 4,2 | 0,93 | 3,35E+13 |
| -43,82+37,84 | 5,98 | 40,83 | 0,8 | 0,93 | 1,15E+13 |




Şekil 6. 89 5D43 numunesinin sayı yoğunluğu grafiği

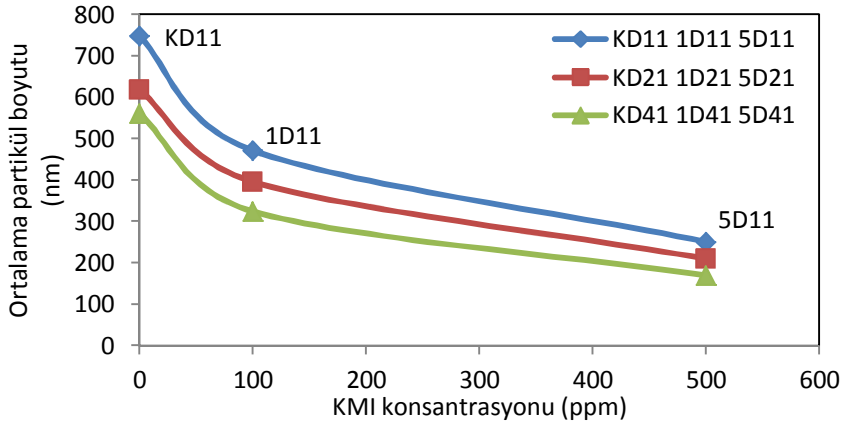
### 6.2.4 MSMRP Tipi Kristalizatörde KMI Katkısının Etkileri

Şekil 6.90'da yapılan deneylerin toplu sonuçları incelendiğinde, MSMPR tipi reaktörde gerçekleştirilen deneylerde KMI polimerinin varlığıyla ortalama kristal boyutlarında düşüş gözlenmiştir. Nano-S analizlerinden elde edilen bu sonuçlarda, reaktörde kalma zamanının artışıyla partikül boyutlarında da artış gözlenmiştir.

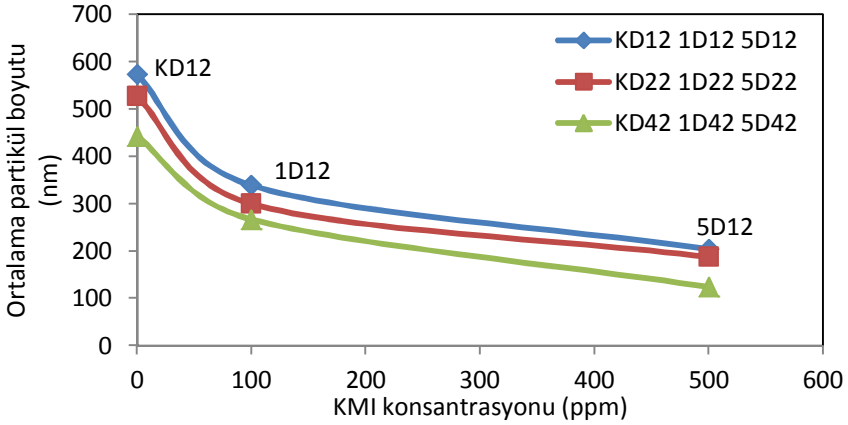



Şekil 6. 90 MSMPR deneylerinde KMI katkısının etkisinin ve ortalama kalma zamanın partikül boyuna etkileri

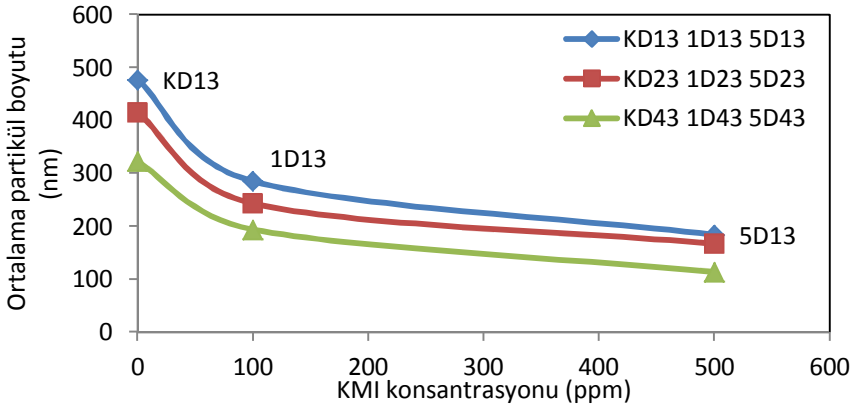
Sırasıyla Şekil 6.91, Şekil 6.92 ve Şekil 6.93'te sabit kalma zamanında KMI katkısının etkisi açıkça görülmektedir. KMI katkısının artması ve artan $\tau$ değeri partikül boyutunda azalmaya neden olmuştur. Katkısız KD11 deneyinde 747,5 nm olan boy değeri KMI katkısının 500 ppm değerine çıkmasıyla ve akış hızının yani kalma zamanının değiştirilmesiyle 113,6 nm değerine kadar gerilemiştir. Literatürde de KMI polimerinin kalsiyum fosfat bileşiklerindeki inhibitör etkisi bu sayede yapılan MSMPR deneylerinde ortaya çıkmıştır. Aynı şekilde reaksiyon hızları göz önüne alındığında, KMI polimerinin etkisiyle G değerlerinde de düşüş gözlenmiş, en yüksek aşırı doygunluğa ve akış hızına sahip KD13 deneyinde hesaplanana reaksiyon hızı $11 \cdot 10^{-2}$ nm/s iken bu değer 500 ppm KMI katkısı varlığında 1 ml/dk akış hızına sahip 5D41 deneyi için $1{,}14 \cdot 10^{-2}$ nm/s olarak hesaplanmıştır. KMI polimeri partikül boyutuyla doğru orantılı olan hız değerinin de düşmesine sebep olmuştur. G ve KMI katkısının etkileri sırasıyla Şekil 6.94, Şekil 6.95 ve Şekil 6.96'da verilmiştir.



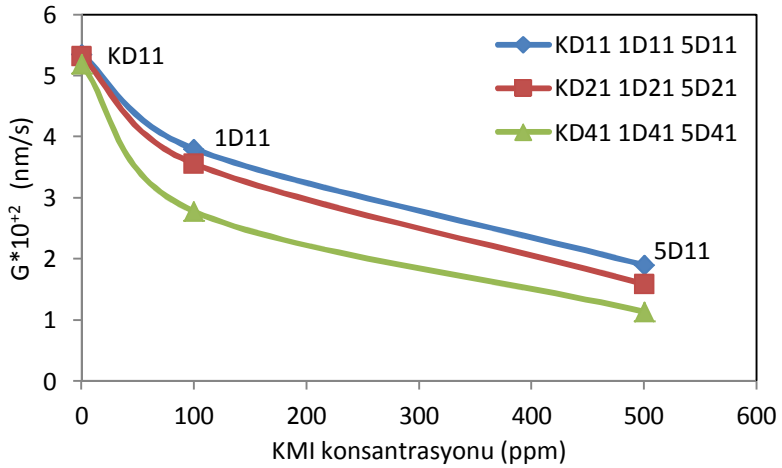

Şekil 6. 91 60 dk kalma zamanında yapılan deneylerde KMI katkısının ortalama partikül boyutuna etkisi



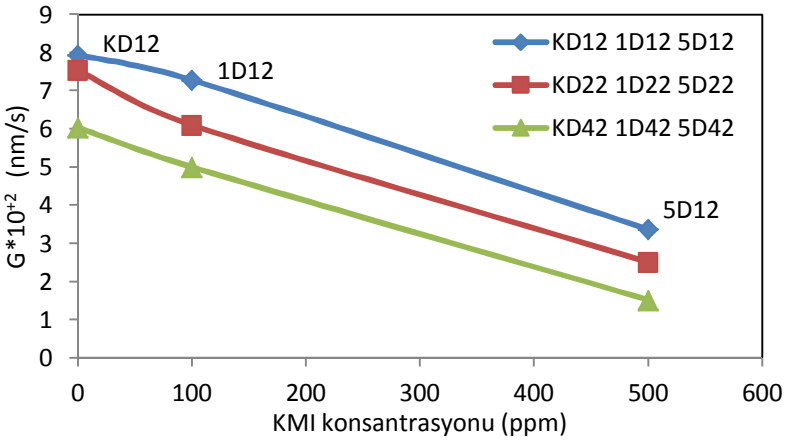

Şekil 6. 92 30 dk kalma zamanında yapılan deneylerde KMI katkısının ortalama partikül boyutuna etkisi



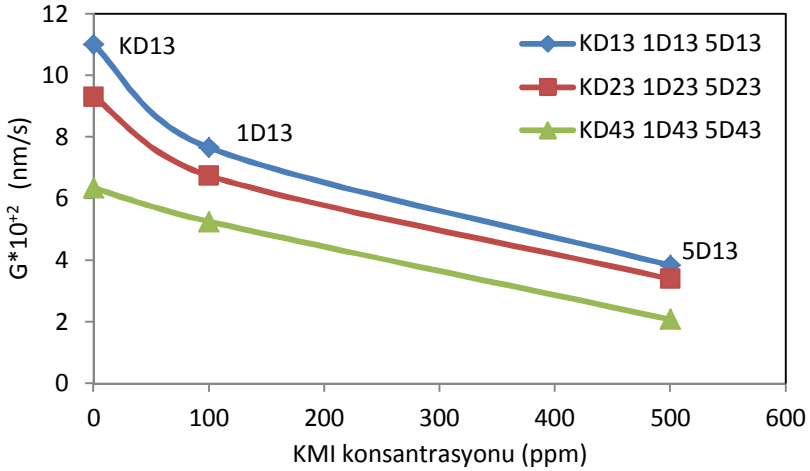

Şekil 6. 93 20 dk kalma zamanında yapılan deneylerde KMI katkısının ortalama partikül boyutuna etkisi




Şekil 6. 94 60 dk kalma zamanında yapılan deneylerde KMI katkısının büyüme hızına etkisi

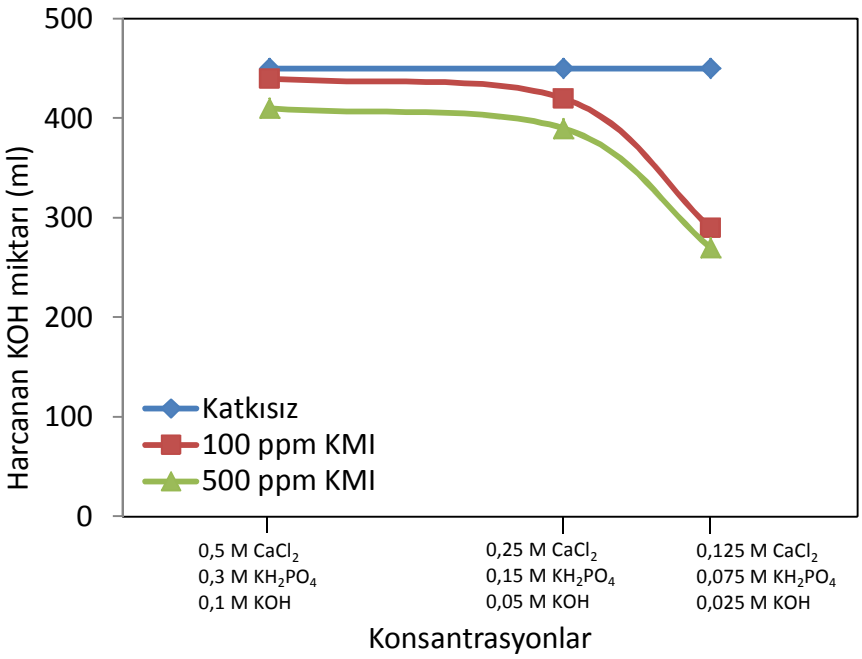



Şekil 6. 95 30 dk kalma zamanında yapılan deneylerde KMI katkısının büyüme hızına etkisi




Şekil 6. 96 20 dk kalma zamanında yapılan deneylerde KMI katkısının büyüme hızına etkisi

Şekil 6.97'de aynen kesikli reaktörde gerçekleştirilen deneylerde olduğu gibi KOH harcanması incelenmiş ve KMI katkısıyla bu harcamanın azaldığı görüşmüştür. Katkısız deneylerde KOH harcanmasının değeri değişmezken, polimer katkısıyla birlikte görülen azalma reaktan konsantrasyonunun düşüşüyle etkisini daha belirgin hale getirmiştir.




Şekil 6. 97 MSMPR deneylerinde KMI katkısının KOH harcanmasına etkisi

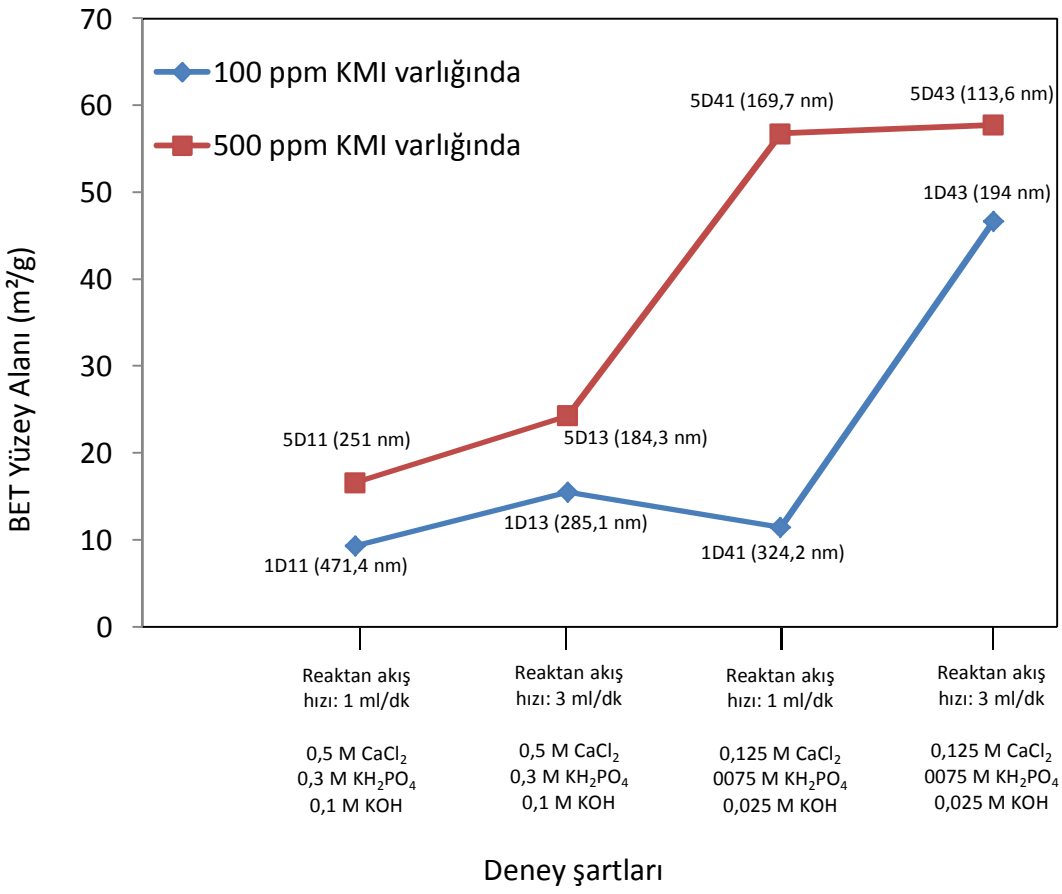
### 6.2.5 MSMPR Tipi Reaktörde KMI Katkısının BET Yüzey Alanına Etkileri

Çizelge 6.57'de MSMPR tipi reaktörde gerçekleştirilen deneylerde elde edilen numunelerin yüzey alanları ölçümleri verilmiştir.

Çizelge 6. 57 KMI katkısının BET yüzey alanına etkileri

| Polimer konsantrasyonu 100 ppm | BET yüzey alanı $m^2/g$ | Polimer konsantrasyonu 500 ppm | BET yüzey alanı $m^2/g$ |
|---|---|---|---|
| 1D11 | 9,37 | 5D11 | 16,62 |
| 1D13 | 15,55 | 5D13 | 24,32 |
| 1D41 | 11,47 | 5D41 | 56,76 |
| 1D43 | 46,70 | 5D43 | 57,75 |

Çizelge 6.57'de 100 ppm KMI varlığında üretilen numuneler incelendiğinde ortalama parçacık boyutu 471,4 nm olan 1D11 numunesi için BET yüzey alanı 9,37 $m^2/g$ olarak bulunmuştur. Bu değer ortalama partikül boyutu 285,1 nm olan 1D13 için 15,55 $m^2/g$, ortalama partikül boyutu 324,2 nm olan 1D41 için 11,47 $m^2/g$, ortalama partikül boyutu 194 nm olan 1D43 için ise 46,7 $m^2/g$ olarak bulunmuştur. 500 ppm KMI varlığında üretilen numuneler incelendiğinde ise ortalama parçacık boyutu sırasıyla 251, 184,3, 169,7, 113,6 nm olan 5D11, 5D13, 5D41, 5D43 numuneleri için BET yüzey alanları 16,62, 24,32, 56,76 ve 57,75 $m^2/g$ olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara dayanarak partikül boyutunun BET yüzey alanında etkili olduğu görülmüştür. Azalan partikül boyutuyla birlikte BET yüzey alanında artış görülmüştür. Şekil 6.98'de bu artış grafik üzerinde gösterilmiştir.




Şekil 6. 98 KMI katkısının BET yüzey alanına etkileri

### 6.2.6 Kullanılan Aşırı Doygunluk Değerleri

MSMPR reaktörde gerçekleştirilen deneyler boyunca hesaplanan başlangıç aşırı doygunluk değerleri çizelge 6.58'de verilmiştir. Aşırı doygunluk değerleri denklem (3.5), (3.7) ve (3.15)'e göre Mineql 4.5 bilgisayar programı kullanılarak bulunmuştur.

Çizelge 6. 58 Mineql ile hesaplanan aşırı doygunluk değerleri

| Çözelti giriş konsantrasyonları | Mineql ile hesaplanan değerler $S=\log(IP/K_{sp})$ | Aşırı doygunluk $\sigma$ |
|---|---|---|
| 0,5 M $CaCl_2$<br>0,3 M $KH_2PO_4$<br>0,1 M KOH | 11,048 | 15,88 |
| 0,25 M $CaCl_2$<br>0,15 M $KH_2PO_4$<br>0,05 M KOH | 10,884 | 15,19 |
| 0,125 M $CaCl_2$<br>0,075 M $KH_2PO_4$<br>0,025 M KOH | 10,768 | 14,71 |

Aynı aşırı doygunluk değerlerinde gerçekleştirilen KD11, 1D11 ve 5D11 deneylerinde büyüme hızının düşüşü KMI polimerinin reaksiyonu engelleyici bir rol üstlendiğini göstermektedir.

# BÖLÜM 7

## SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada kesikli ve sürekli reaktörlerle nano ve mikron boyutta HAP üretimine proses parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Kesikli reaktörle yapılan çalışmalarda artan lateks ve KMI polimer konsantrasyonunun HAP kristalizasyonu üzerine etkileri incelenmiştir. Sürekli reaktörde gerçekleştirilen deneylerde ise HAP'ın büyüme hızları sayı yoğunluğu teorisine göre hesaplanmış, KMI polimerinin, akış hızlarının ve reaktan konstrasyonlarının etkileri incelenmiştir. Her iki reaktörde gerçekleştirilen deneylerde de üretilen kristallerin HAP olduğunun ispatlanmasında XRD analizlerinden yararlanılmış, HAP kristallerinin boyut analizlerinin yapılmasında SEM fotoğrafları ve partikül boyut ölçer (Nano-S) kullanılmış, polimerlerin kristal yapıdaki varlığıyla ilgili incelemelerde FT-IR analizlerine ilişkin değerlendirmeler göz önüne alınmıştır. Kristallerin spesifik yüzey alanlarının ölçümlerinde ise BET analizlerinden yararlanılmıştır.

Kesikli reaktör deneylerinde artan lateks polimer konsantrasyonu varlığında HAP kristallerinin üretimi yapılarak polimerin kristalizasyona etkisi incelenmiştir. İlgili sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- XRD analizleri incelendiğinde kristallerin HAP kristalleri olduğu ispatlanmıştır. Sinterleme sonrasında polimerin uzaklaşması sonucu HAP kristallerinin kristalinite değerlerinde artış görülmüştür.
- FT-IR analizleri sonucunda artan polimer konsantrasyonuyla kristal yapısına polimerin daha fazla girdiği gözlenmiştir. Bununla beraber sinterleme sonrasında polimerin tamamen uzaklaştığı anlaşılmıştır.

- SEM fotoğrafları incelendiğinde lateks polimer katkısının kristal morfolojisinde değişikliğe yol açmadığı gözlenmiştir. Artan polimer konsantrasyonuyla birlikte kristal boy değerlerinde artış gözlenirken en değerlerinde değişiklik görülmemiştir. Bu durum beklenildiği üzere boy/en değerlerinin artmasına yol açmıştır. Sinterleme sonrasında da morfoloji değişmemiştir. Sinterleme etkisiyle birlikte tüm boy ve en değerlerinde artış meydana gelmektedir.
- BET analizlerinde artan polimer konsantrasyonuyla spesifik yüzey alanlarında değişiklik olmadığı görülmüştür. Kristallerin 700 °C'de sinterleme işlemi sonucunda mikro gözenekler oluşmuştur. Mikro gözenek hacmi üretim sırasında kullanılan polimerin konsantrasyon artışıyla artış göstermiştir. Sinterleme sonucunda yüzey alanlarında düşüş gözlenmiştir.

Kesikli reaktörde gerçekleştirilen KMI polimeri varlığındaki deneylerde elde edilen bulgulara ilişkin sonuçlar aşağıda özetlendiği gibidir.

- XRD analizleri sonucunda oluşan kristallerin HAP kristalleri olduğu ispatlanmıştır. Sinterleme sonrasında uzaklaşan polimer nedeniyle HAP kristallerinin kristalinite değerleri artmıştır.
- FT-IR analizleri sonucunda KMI polimerinin konsantrasyonunun artışıyla kristal yapısına giren polimer miktarının arttığı gözlenmektedir. Artan KMI polimer konsantrasyonuyla nano boyutta oluşan kristallerin sayısının artışı FT-IR analizlerinde ortaya çıkmıştır. Sinterleme sonrasında polimer yapıdan tamamen uzaklaşmıştır.
- Polimer içeren numunelerin SEM fotoğraflarının çekiminde yüksek vakum altındaki elektron bombardımanından dolayı bozulmalar görülmektedir. Bu nedenle 10000 kat büyütmeden yukarı çıkılamamaktadır. Kullanılan SEM cihazının bu özelliği nedeniyle özellikle yüksek miktarda polimer içeren bazı numunelerin SEM fotoğraflarında netlik sağlanamamıştır. SEM fotoğraflarında KMI polimerinin artan konsantrasyonuyla beraber iğne şeklindeki HAP kristalleri, çubuk ve nano boyutta küre şeklinde kristallere dönüşmüştür. Artan polimer konsantrasyonuyla kristal boyu küçülürken kristal enlerinde artış

gözlenmiştir. Boydaki azalma ve endeki artma sonucunda bir noktadan sonra küre şeklinde kristaller gözlenmektedir.

- KMI polimerinin artışıyla birlikte BET spesifik yüzey alanında büyük bir artış gözlenmiştir. Sinterlenme sonrasında BET yüzey alanı düşmüş, mikro gözenek oluşmuştur.

MSMPR tipi reaktörde yapılan deneylerde KMI polimer varlığında elde edilen XRD ve FT-IR analiz sonuçları, kesikli reaktörde KMI varlığında elde edilen kristallerin analizleriyle paralellik göstermektedir. Reaktan akış hızları ve artan polimer konsantrasyonunun büyüme hızına ve kristal boyut dağılımlarına etkileri ise şöyle özetlenebilir;

- Reaktan akış hızları artışının (reaktörde kalma zamanı azalmasının) ortalama partikül boyutunun düşüşüne sebep olduğu gözlenmiştir.
- Reaktan hızlarının artışıyla aynı konsantrasyondaki deneylerde büyüme hızlarında artış görülmüştür.
- KMI polimeri varlığında artan polimer konsantrasyonuyla beraber partikül boyutunda düşüş gözlenmiştir.
- Artan polimer konsatrasyonu ile KOH çözeltisi harcanma miktarında azalma gözlenmiştir. Bu durum KMI polimerinin HAP kristalizasyonunda engelleyici bir etkisi olduğunu ortaya çıkarmaktadır.
- Hem KMI polimer konsantrasyonunun artışı hem de reaktan konsantrasyonlarının düşüşü HAP kristallerinin morfolojisinde değişikliğe neden olmuştur. İğne şeklindeki HAP kristalleri bu etkilerle önce çubuk sonra nano boyutta küre şeklini almıştır.
- KMI polimer konsantrasyonun artışıyla birlikte büyüme hızlarında düşüş gözlenmiştir.
- Spesifik yüzey alanlarının kristal boyutundaki düşüşe bağlı olarak arttığı gözlenmiştir.

Bu bulgular ışığında elde kesikli reaktör deneylerinden elde edilen kristallerin, özellikle lateks katkısıyla mikro gözenek hacmi oluşması ve KMI katkısıyla yüzey alanlarındaki büyük artış oranları göz önüne alındığında, ilaç salınımı deneylerinde kullanılmaları uygundur. Ayrıca MSMPR tipi reaktörde gerçekleştirilen deneyler, çözelti konsantrasyonları ve polimer katkısı değiştirilerek fazlalaştırılabilir. Bu şekilde büyüme hızı, ortalama kalma zamanı ve partikül boyutu üzerine modelleme denklemleri türetilebilir.

## KAYNAKLAR


[1] Afshar A., Ghorbani M., Ehsani N., Saeri M.R. ve Sorrell C.C., (2003). Some important factors in the wet precipitation process of hydroxyapatite, Materials&Desing, 24:197-202.

[2] He L., Standard O.C., Huang T. T. Y., Latella B. A. ve Swain M. V., (2007). Mechnical behaviour of porous hydroxyapatite, Acta Biomaterialia, 4(3):577-586.

[3] Viswanath B., Raghavan R., Ramamurty U. ve Ravishankar N., (2007). Mechanical properties and anisotropy in hydroxyapatite single crystals, Scripta Materialia, 57:361-364.

[4] Ma J., Wang C. ve Peng K.W., (2003). Electrophoretic deposition of porous hydroxyapatite scaffold, Biomaterials, 24:3505-3510.

[5] Slosarczyk A., Szymura-Oleksiak J. ve Mycek B., (2000). The kinetics of pentoxifylline release from drug-loaded hydroxyapatite implants, Biometarials, 21:1215-1221.

[6] Szymura-Oleksiak J., Slosarczyk A., Cios A., Mycek B., Paszkiewicz Z., Szklarczyk S. ve Stankiewcz D., (2001). The kinetics of pentoxifylline release in vivo from drug-loaded hydroxyapatite implants, Ceramics International, 27:767-772.

[7] Saiz E., Gremillard L., Menendez G., Miranda P., Gryn K. ve Tomsia A. P., (2006). Preparation of porous hydroxyapatite scaffolds, Materials Science and Engineering, 27(3):546-550.

[8] Chai F., Hornez J., Blanchemain N., Neut C., Descamps M. ve Hildebrand H. F., (2007). Antibacterial activation of hydroxyapatite (HA) with controlled porosity by different antibiotics, Biomolecular Engineering, 24:510-514.

[9] Pradeesh T.S., Sunny M.C., Varma H. K. ve Ramesh P., (2005). Preparation of microstructured hydroxyapatite microspheres using oil in water emulsions, Bull. Mater. Sci., 28(5):383-390.

[10] Cosijns A., Vervaet C., Luyten J., Mullens S., Siepmann F., Hoorebeke L. V., Masschaele B., Cnudde V. ve Remon J.P., (2007). Porous hydroxyapatite tablets as carriers for low-doses drugs, European Journal of Pharmaceutics and Biomacuetics and Biopharmaceutics, 67(2):498-506.

[11] Matsumoto T., Okazaki M., Inoue M., Yamaguchi S., Kusunose T., Toyonaga T., Hamada Y. ve Takahashi J., (2004). Hydroxyapatite particles as a controlled release carrier of protein, Biomateials, 25(17):3807-3812.

[12] Oner M., Yetiz E., Ay E. ve Uysal U., (2011). Ibuprofen release from porous hydroxyapatite tablets, Ceramics International, 37(7): 2117-2125.

[13] Kim Y. H., Song H., Ri D. H., Kim S. R., Kim H. J. ve Moon J. H., (2005). Preparation of porous Si-incorporated hydroxyapatite, Current Applied Physics, 5(5):538-541.

[14] Kikuchi M., Ikoma T., Itoh S., Matsumoto H.N., Koyama Y., Takakuda K., Shinomiya K. ve Tanaka J., (2004). Biomimetic synthesis of bone-like nanocompsites using the self-organization mechanism of hydroxyapatite and collagen, Composites Science and Technlogy, 64:819-825.

[15] Mizushima Y., Ikoma T., Tanaka J., Hoshi K., Ishihara T., Ogawa Y. ve Ueno A., (2006). Injectable porous hydroxyapatite microparticles as a new carrier for protein and lipophilic drugs, Journal of Controlled Release, 110(2):260-265.

[16] Prado da Silva M.H., Lemos A. F., Gibson I.R., Ferreira J.M.F. ve Santos J. D., (2002). Porous glass reinforced hydroxyapatite materials produced with different organic additives, Journal of Non-Crystalline Solids, 304:286-292.

[17] Correia R. N., Magalhães M. C. F., Marques P. A. A. P. ve Senos A. M. R. (2004). Wet synthesis and characterization of modified hydroxyapatite powders, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 7(8):501-505.

[18] Bogdanovciene I., Beganskiene A., Tonsuaadu K., Glaser J., Meyer H. ve Kareiva A., (2006). Calcium hydroxyapatite, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ceramics prepared by aqueous sol-gel processing, Materials Research Bulletin, 41(9):1754-162.

[19] Lopez-Macipe A., Rodriguez-Clemente R., Hidalgo-Lopez A., Arita I. García-Garduño M. V., Rivera E. ve Castaño V. M., (1998). Wet chemical synthesis of hydroxyapatite particles from nonstoichiometric solutions, Journal of Materials Synthesis and Processing, 6(1):21-26.

[20] Hammari L., Laghzizil A., Barboux P., Saoiabi A. ve Lahlil K., (2004). Crystallinity and fluorine subtitution effect on the proton conductivity of porous hydroxyapatite, Journal of Solid State Chemistry, 177(1):134-138.

[21] L., Joost R. De Wijn Clemens A. ve Van Blitterswijk, (1997). Nano-apatite/polymer composites: mecanical and physicochemical characteristics, Biomaterials, 18(19):1263-1270.

[22] Xu J.L., Khor K.A., Sui J.J., Zhang J.H. ve Chen W.N., (2009). Protein expression profiles in osteoblasts in response to differentially shaped hydroxyapatite nanoparticles, Biomaterials, 30(29):5385-5391.

[23] Chengfeng L., (2009). Crystalline behaviors of hydroxyapatite in the neutralized reaction with different citrate additions, Powder Technlogy, 192(1):1-5.

[24] Dorozhkin S. V., (2010). Nanosized and nanocrystalline calcium orthophosphates, Acta Biomaterialia, 6(3):715-734.

[25] Karapınar N., Hoffmann E. ve Hahn H.H., (2006). P-recovery by secondary nucleation and growth of calcium phosphates on magnetite mineral, Water Research, 40(6):1210-1216.

[26] Lu Y., Chen Y., Li S. ve Wang J., (2008). Surface nanocrystallization of hydroxyapatite coating, Acta Biomaterialia, 4(6):1865-1872.

[27] Joschek S., Nies B., Krotz R. ve Göpferich A., (2000). Chemical and physiochemical characterizaton of porous hydroxyapatite ceramics made of natural bone, Biomaterials, 21(16):1645-1658.

[28] Samar J. K., Abhilasha B. ve Himesh A. B., (2007). Nanocrystalline calcium phospate ceramics in biomedical engineering, Materials Science nd Engineering, 27(3):441-449.

[29] Jones A.G., (2002). Crystallization Process Systems, Butterworth Heinemann, London.

[30] Mullin, J., (2001). Crystallization, 4th Ed., Butterworth Heinemann.

[31] Tammann G., States of Aggregation, (1926). London http://www.archive.org/stream/statesofaggregat030928mbp#page/n0/mode/2up 28.04.2010.

[32] Myerson, A.S. ve Ginde, R., (1993). Crystals, Crystal Growth and Nucleation, Handbook of Industrial Crystallization, sayfa: 33-63. http://books.google.com.tr/books?id=gJ7KNvbMtREC&pg=PA64&lpg=PA64&dq=Handbook+of+Ind.+Cryst&source=bl&ots=oPV3RmvoCH&sig=6t3VI1_dBzja6KQU3fIHIT_q6_c&hl=tr&sa=X&ei=bdozT_LUGorRsgaUt4DQDA&ved=0CC0Q6AEwAQ#v=onepage&q&f=false, 17.05.2010

[33] Sayan, P., (1995). Polielektrolitlerin Borik Asit Kristalizasyonu Üzerine Etkisi, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[34] Koutsoukos, P.G., Current Knowladge of Calcium Phosphate Chemistry and in Particular Solid Surface-Water Interface Interactions, http://www.nhm.ac.uk/research-curation/research/projects/phosphate-recovery/Nordwijkerhout/Koutsoukos.pdf 03.06.2008.

[35] Koutsoukos, P.G., (1980). Kinetics of Precipitation of Hydroxyapatite from Aqueous Solutions, Doktora Tezi, State University of New York.

[36] Lin D.-Y. ve Wang X.-X. (2011). A novel method to synthesize hydroxyapatite coating with hierarchical structure. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 82(2):637-640.

[37] Manso M., Langlet M., Fernández M., Vázquez L. ve Martí nezDuart J.M., (2003). Surface and interface analysis of hydroxyapatite/TiO2 biocompatible structures, Materials Science and Engineering: C, 23(3):451-454.

[38] Weiner S. ve Wagner H.D., (1998). The material bone: structure-mechanical function relations, Annu. Rev. Mater. Sci., 28:271–298.

[39] Tadic D., Peters F. ve Epple M., (2002). Continuous synthesis of amorphous carbonated apatites, Biomaterials, 23(12):2553–2559.

[40] Saeri M.R., Afshar A., Ghorbani M., Ehsani N. ve Sorrell C.C., (2003). The wet precipitation process of hydroxyapatite, Materials Letters, 57(24-25):4064-4069.

[41] Murugan R. ve Ramakrishna S., (2005). Development of nanocomposites for bone grafting, Composite Science and Technology, 65(15-16):2385-2406.

[42] Leventour Th., (2006). Synthetic and biological hydroxyapatites: Crystal structure questions, Biomaterials, 27:3339-3342

[43] Engin, N.Ö., (1999) , Makro Gözenekli Kalsiyum Hidroksiapatit (HA) ve Trikalsiyum Fosfat (TCP) Bioseramiklerin Üretilmesi,ODTÜ, Ankara

[44] Çalımlı A., Aktaş, Z., Yıldız N., Gökçe, Y. ve Cengiz B., (2008). Nano Yapıdaki Kitosan, Hidroksiapatit ve Kompozitlerinin Sentezi ve Parçacık Karakterizasyonu, No:104M412, Ankara Üniversitesi, Ankara.

[45] Riman R.E., Suchaned W.L., Byrappa K., Chen C. W., Shuk P. ve Oakes C. S., (2002). Solution synthesis of hydroxyapatite designer particulates, Solid State Ionics, 151(1-4):393-402.

[46] Kim H. W., Koh Y. H., Li L. H., Leec S. ve Kim H.E., (2004). Hydroxyapatite coating on titanium substrate with titania buffer layer processed by sol-gel method, Biomaterials, 25(13):2533-2538.

[47] Choi D.W., Marra K.G. ve Kumta P.N., (2004). Chemical synthesis of hydroxyapatite/poly(ε-caprolactone) composites, Materials Res Bull, 39(3):417-432.

[48] Kong Y.M., Bae C.J., Lee S.H., Kim H.W. ve Kim H.E., (2005). Improvement in biocompability of $ZrO_2$ $Al_2O_3$ nano-composite by addition of HA, Biomaterials, 26(5):509-517.

[49] Liao S., Ngiam M., Watari F., Ramakrishna S. ve Chan C.K., (2007). Systematic fabrication of nano-carbonated hydroxyapatite/collagen composites for biomimetic bone grafts, Bioinspiration Biomimetics 2(3):37–41.

[50] Suchanek W. ve Yoshimura M., (1998). Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants, J. Mater. Res. 13(1):94–117.

[51] Xiao F., Ye J., Wang Y. ve Rao P., (2005). Deagglomeration of HA during the precipitation synthesis, Journal of Materials Science, 40(20):5439-5442.

[52] Bouyer E., Gitzhofer F. ve Boulos M.I., (2000). Morphological study of hydroxyapatite nanocrystal suspension. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 11(8):523-31.

[53] Webster T.J., Siegel R.W. ve Bizios R., (2001). Enhanced surface and mechanical properties of nano phase ceramics to achieve orthopaedic/dental implant efficacy, Key Engineering Materials, 192-195:321-324.

[54] Ferraz M.P., Monteiro F.J. ve Manuel C.M., (2004). Hydroxyapatite nanoparticles: A review of preparation methodologies, Journal of Applied Biomaterials & Biomechanics, 2:74-80.

[55] Tas A. C., (2000). Synthesis of biomimetic Ca-hydroxyapatite powders at 37 degrees C in synthetic body fluids, Biomaterials, 21(14):1429-38.

[56] Kokubo T., (1990). Surface chemistry of bioactive glass ceramics, Journal of Non-Crystaline Solids, 120(1-3):138-51.

[57] Kokubo T., Kim H-M. ve Kawashita M. (2003). Novel bioactive materials with different mechanical properties, 24: 2161-2175.

[58] Liu D.-M., Yang Q. ve Troczynski T., (2002). Sol–gel hydroxyapatite coatings on stainless steel substrates, Biomaterials, 23(3):691-698.

[59] Shirkhanzadeh M., (1998). Direct formation of nanophase hydroxyapatite cathodically polarised electrodes, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 9(2):67-72.

[60] Dalpi M., Karayianni E. ve Koutsoukos, P.G., (1993). Inhibition of Hydroxyapatite Formation in Aqueous Solutions by Zinc and 1,2-Dihydroxy-1,2-bis(dihydroxyphosphonyl)ethane, J.Chem. Soc. Faraday Trans., 89(6):965-969.

[61] Martins, M.A., Santos C., Almeida M.M ve Costa M.E.V., (2008). Hydroxyapatite micro- and nanoparticles: Nucleation and growth mechanism in the presence of citrate species, Journal of Colloid and Interface Science, 318(2):210-216.

[62] Sheehan, M.E., (1981). The Kinetics of Crystal Growth of Calcium Oxalate, Doktora Tezi, State University of New York.

[63] Ofir P. B.-Y., Govrin-Lippman R.,Garti N. ve Füredi-Milhofer H., (2004). The influence of polyelectrolytes on the formation and phase transformation of amorphous calcium phosphate, Crystal Growth and Design, 4(1): 177-183.

[64] Klepetsanis, P.G., Koutsoukos, P.G. ve Amjad, Z., (2002). Calcium Carbonate and Calcium Phosphate Scale Formation and Inhibition at Elevated Temperature, Advances in Crystal Growth Inhibition Technologies , Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 139-149.

[65] Liu, Y. ve Nancollas, G.H., (1997). Crystallization and Colloidal Stability of Calcium Phosphate Phases, The Journal of Phys. Chem. B., 101(18):3464-3468.

[66] Doğan Ö., (2005). Nano boyutlu hidroksiapatit kristalizasyonunun polielektrolitlerle kontrolü, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[67] Koutsoukos, P.G., Amjad, Z., Tomson, M.B. ve Nancollas, G.H., (1980). Crystallization of Calcium Phosphates. A Constant Composition Study, J. of the American Chemical Society, 102(5):1553-1557.

[68] Ito, A. ve Onuma, K., (2003). Growth of Hydroxyapatite Crystals, Crystal Growth Technology, William Andrew Publishing, sayfa: 525-553 http://books.google.com.tr/books?id=win7M66SjYIC&pg=PA538&lpg=PA538

&dq=Growth+of+Hydroxyapatite+Crystals,+Crystal+Growth+Technology&source=bl&ots=zDjyXmO6DV&sig=ClZNy0ZV1GK4YRaITJs6DvwoilU&hl=tr&sa=X&ei=aswzT_m2J9HrsgbWxLGVDA&ved=0CDsQ6AEwAg#v=onepage&q=Growth%20of%20Hydroxyapatite%20Crystals%2C%20Crystal%20Growth%20Technology&f=false. 12.9.2010

[69] Groot, K. De, Klein, C.P.A.T., Wolke, J.G.C. ve Blieck-Hogervorst ve J.M.A. De, (1990). Chemistry of Calcium Phosphate Bioceramics, CRC Handbook of Bioactive Ceramics,Vol. II, CRC Pres, Boston.

[70] Dalas, E., Kallitsis, J.K. ve Koutsoukos, P.G., (1991). Crystallization of Hydroxyapatite on Polymers, Lagmuir, 7(8):1822-1826.

[71] Randolph, A.D. ve Larson, M.A., (1988). Theory of Particulate Processes, 2nd Edn., Academic Press, New York.

[72] Dejeu V. R., Reka B., Cormoş A. -M., Sara B. E. ve Agachi P. -Ş., (2010). Growth rate of hydroxyapatite crystals obtained by precipitation, Studia Universitatis Babeş-Bolyai - Chemia, 2:179-188.

[73] Zauner R. ve Jones A. G., (2000). Determination of nucleation, growth, agglomeration and disruption kinetics from experimental precipitation data: the calcium oxalate system, Chemical Engineering Science, 55(19):4219-4232.

[74] Koralewska J., Piotrowski K., Wierzbowski B. ve Matynia A., (2007). Nucleation and crystal growth rates of struvite in DTM type crystallizer with a jet-pump of descending suspension flow in a mixing chamber, American Journal of Agricultural and Biological Sciences, 2(4):260-266.

[75] Tadic D., Peters F. ve Epple M., (2002). Continiuous synthesis of amorphus carbonated apatites, Biomaterials, 23(2):2553-2559.

[76] Gomez-Morales J., Torrent-Burgues J., Boix T., Fraile J. ve Rodriguez-Clemente R., (2001). Precipitation of stoichiometric hydroxyapatite by a continuous method, Crystal Research and Technology, 36(1):15-26.

[77] Schachsehal S., Pich A. ve Adler H., (2007). Growth of hydroxyapatite nanocrystals on polymer particle surface, Colloid and Polymer Science, 285(10):1175-1180.

[78] Kim W., Zhang Q. ve Saito F., (2000). Mechanochemical synthesis of hydroxyapatite from $Ca(OH)_2$-$P_2O_5$ and CaO-$Ca(OH)_2$-$P_2O_5$ mixtures, Journal of Materials Science, 35(21):5401-5405.

[79] Slosarczyk A., Paszkiewicz Z. ve Paluszkiewicz C., (2005). FTIR and XRD evaluation of carbonated hydroxyapatite powders synthesized by wet methods, Journal of Molecular Structure, 744-747:657-661.

[80] Tampieri A., Celotti G., Sprio S. ve Mingazzini C., (2000). Characteristics of synthetic hydroxyapatites and attempts to improve their thermal stability, Materials Chemistry and Physics, 64(1):54-61.

[81] Ashok M., Meenakshi Sundaram N. ve Narayana K. S., (2003). Crystallization of hydroxyapatite at physiological temperature, Materials Letters, 57(13):2066:2070.

[82] El Hammari L., Laghzizil A., Saoiabi A., Barboux P. ve Meyer M., (2006). Chemical modification of porous calcium hydroxyapatite surfaces by grafting phenylphosphonic acids, Colloids and Surfaces A: Physicochem Engineering Aspects, 289(1-3):84-88.

[83] Zhang Y. ve Lu J., (2007). A simple method to tailor spherical nanocrystal hydroxyapatite at low temperature, Journal of Nanoparticle Research, 9:589-594.

[84] Rossi A. M., Prado da Silva M. H., Ramirez A. J., Biggemann D., Caraballo M.M., Mascarenha Y.P., Eon J.G. ve Moure G.T., (2007). Structural properties of hydroxyapatite with particel size less than 10 nanometers, Key Engineering Materials, 330-332:255-258.

[85] Roohani-Esfahani S.-I., Nouri-Khorasani S., Lu Z., Appleyard R. ve Zreiqat H., (2010). The influence hydroxyapatite nanoparticle shape and size on the properties of biphasic calsium phosphate scaffold coated with hydroxyapatite-PLC composites, Biomaterials, 31:5498-5509.

# ÖZGEÇMİŞ

**KİŞİSEL BİLGİLER**

| | |
|---|---|
| **Adı Soyadı** | :UMUT UYSAL |
| **Doğum Tarihi ve Yeri** | :06.01.1979 |
| **Yabancı Dili** | :İNGİLİZCE, ALMANCA |
| **E-posta** | :umut.uy@gmail.com |

**ÖĞRENİM DURUMU**

| **Derece** | **Alan** | **Okul/Üniversite** | **Mezuniyet Yılı** |
|---|---|---|---|
| **Y. Lisans** | Kimya Müh. | Yıldız Teknik Üniversitesi | 2004 |
| **Lisans** | Kimya Müh. | Yıldız Teknik Üniversitesi | 2001 |
| **Lise** | | Cağaloğlu Anadolu Lisesi | 1997 |

**İŞ TECRÜBESİ**

| **Yıl** | **Firma/Kurum** | **Görevi** |
|---|---|---|
| 2001-2012 | Yıldız Teknik Üniversitesi | Araştırma Görevlisi |
| 2000-2001 | Cargill A.Ş. | Kimya Mühendisi |

**YAYINLARI**

**MAKALELER**

**a) Ulusal**

Uysal, U., Öner, M., "İnteraktif Grafiksel Programlama ile Ekstraksiyon Prosesi Tasarımı", Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, ISSN:1304-7191, Sayı:1, YTÜ Matbaası,129-137, 2006.

**b) Uluslararası**

Uysal Umut, Oner Mualla, Yetiz Erman; Ay Esin, Ibuprofen release from porous hydroxyapatite tablets , Ceramics International, Issue 7, Vol. 37, pp. 2117-2125, (2011)

**BİLDİRİLER**

**a)Uluslararası Bildiri**

Uysal, U., Yetiz, E., Öner, M., Porous Hydroxyapatite Tablets for Controlled Drug Delivery, 16th International Biomedical Science & Technology Symposium (BIOMED 2010), Istanbul, Turkey, (2010)

Uysal, U., Doğan, Ö., Öner, M., Nano Size Hydroxyapatite Crystals Produced with Organic Additives, 16th International Biomedical Science & Technology Symposium (BIOMED 2010), Istanbul, Turkey, (2010)

Uysal, U., Oner, M.,Yetiz, E., Dogan, O., Porous Hydroxyapatite Tablets Produced with Organic Additives, 34th International Conference and exposition on Advanced Ceramics and Composites, USA, (2010)

Öner, M., Yetiz, E., Uysal, U., Dogan, Ö., "Investigation of Ibuprofen Release from Porous Hydroxyapatite Crystals", 238th ACS National Meeting, Washington, DC, August 16-20, 2009.

Uysal, U., Öner, M., "Influence of process conditions on hydroxyapatite porosity and size distribution", 18 th. International Congress of Chemical and Process Engineering, CHISA 2008, Praha-Czech Republic, P3.229, pp. 727-728, August 24-28 2008.

Uysal, U., Doğan, Ö., Öner, M.,"Preparation of Nanoparticle Hydroxyapatite by Using Environmentally Friendly Additives", International Workshop on Nanobiotechnology & Genome Technologies, pp. 9, Antalya, Türkiye, October 31-November 03, 2007.

Uysal, U., Cinel Ö., Doğan, Ö., Öner, M.,"Kinetic Effect of Carboxymethyl Inulin on the Growth of Nano Hydroxyapatite Crystals", International Workshop on Nanobiotechnology & Genome Technologies, pp. 8, Antalya, Türkiye, October 31-November 03, 2007.

Doğan, Ö., Akyol, E., Uysal, U., Öner, M., "The Formation of Nano Hydroxyapatite By Using Polymeric Additives", 24th European Crystallographic Meeting, pp. 249, Marrakech, Morocco, August 22-27, 2007.Proje

**PROJELER**

1.Projenin Adı: Biyomineralizasyona Model Olarak Dental Restorasyon Malzemesi Hazırlanmasında Kullanılacak Hidroksiapatit Üretimi

Destekleyen Kuruluş: DPT, Proje No: 25-DPT-07-04-01

Başlama Tarihi: 01.01.2005

Bitiş Tarihi: 01.01.2008

2.Projenin Adı: Control of Calcium Related Biomineralization By Chemical Additives Turkish-Greek Research Collaboration

Destekleyen Kuruluş: TÜBİTAK, Proje No: 105M329

Başlama Tarihi: 01.10.2006

Bitiş Tarihi: 01.02.2009

3.Projenin Adı: Hidroksiapatit Kristallerinin İlaç Salımında Kullanımı

Destekleyen Kuruluş: B.A.P.K. Proje No: 27-07-01-02

Başlama Tarihi: 01.10.2006

Bitiş Tarihi: 01.02.2009