

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TİTANYUM YÜZEYİNDE YAPAY VÜCUT SIVISI
YARDIMIYLA OLUŞTURULAN APATİT
KAPLAMANIN TİTANYUM METAL ALTLIĞA
TUTUNMA MUKAVEMETİNİN İNCELENMESİ

Can Poyraz SAĞ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

GEBZE

2010

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TİTANYUM YÜZEYİNDE YAPAY VÜCUT SIVISI
YARDIMIYLA OLUŞTURULAN APATİT
KAPLAMANIN TİTANYUM METAL ALTLIĞA
TUTUNMA MUKAVEMETİNİN İNCELENMESİ

Can Poyraz SAĞ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Yrd. Doç Dr. Koray ÖZTÜRK

GEBZE
2010



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 15.01.2010 tarih ve 2010/02... sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 08.02.2010 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Can Poyraz SAK 'ın tez çalışması Makine Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) :

Yrd. Doç. Dr. Koray Öztürk

ÜYE

: Doç. Dr. Sedat Alkoy

ÜYE

: Doç. Dr. M. Hasan ASLAN

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: TİTANYUM YÜZEYİNDE YAPAY VÜCUT SIVISI YARDIMIYLA OLİŞTURULAN APATİT KAPLAMANIN TİTANYUM METAL ALTLIĞA TUTUNMA MUKAVEMETİNİN İNCELENMESİ

YAZAR ADI: CAN POYRAZ SAĞ

Titanyum numune yüzeyleri, “kemik benzeri” apatitin 1,5X yapay vücut sıvısı kullanılarak biyomimetik kaplama sürecine tabi tutulmasından önce, hidrotermal koşullar altında modifiye edilmiştir. Bütün yüzey modifikasyonları, Ca iyonları içeren sulu ortamda, nispeten hafif hidrotermal koşullar altında bir saatlik bir sürede gerçekleştirilmiştir. Yüzey modifikasyonlarının amacı, kimyasal bakımdan pasif bulunan titanyum yüzeyini, yine kimyasal bakımdan aktif hale getirmektir. Bu da, yapay vücut sıvısına daldırma işleminden sonra Ti-OH gruplarının oluşmasını mümkün kılmaktadır. İki farklı hidrotermal koşul test edilmiştir: (i) 200°C'de 1.5 MPa basınç altında ve (ii) 230 °C'de 2.5 MPa basınç altında. Titanyum numunelerinin en dış yüzeyleri, X-ışını fotoelektron spektroskopisiyle incelenmiştir. Modifiye edilmiş titanyum numunelerinin daha sonra biyomimetik süreci vasıtasıyla biyolojik açıdan aktif apatit mineraliyle kaplanması için; bu numuneler yapay vücut sıvısına daldırılmıştır. Bu daldırma işlemi dört farklı zaman zarfında gerçekleştirilmiştir: (i) 1, (ii) 2, (iii) 3 ve (iv) 4 hafta. Kaplama yüzeyleri taramalı elektron mikroskopuyla incelenmiş ve titanyumun hidrotermal ısıtılma maruz kalma koşullarının, kaplama yüzeyinin kalitesini etkilediği ortaya çıkmıştır.

Mekanik testler için iki tür titanyum numune hazırlanmıştır: (i) disk numuneler (ii) tel numuneler. Kaplamalar ve titanyum altlıklar arasındaki bağ kuvveti, iki farklı tutunma mukavemeti deneyi kullanılarak incelenmiştir: (i) titanyum disk numuneleri için basit çekme deneyi (ASTM C-633) (ii) titanyum teller için ise çekip-çıkarma deneyi. Yüzeyde Ca iyonlarının bulunmasının apatit kaplamanın titanyum altlığına tutunma mukavemetini artırdığı gözlenmiştir.

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS: ADHESION STRENGTH of APATITE COATING, FORMED ON TITANIUM SURFACE WITH IMMERSION IN SIMULATED BODY FLUID, TO TITANIUM SUBSTRATE

AUTHOR: CAN POYRAZ SAĞ

The titanium specimen surfaces were modified under hydrothermal conditions prior to the bio-mimetic coating process of the “bone-like” apatite using 1.5X simulated body fluid. All the surface modifications were performed in an aqueous environment containing Ca ions and under relatively mild hydrothermal conditions for one hour. The aim of these surface modifications is to make the chemically inert titanium surface chemically active which, then, enables the formation of Ti-OH groups after soaking in the simulated body fluid. Two different hydrothermal conditions were tested: (i) at 200 °C under 1.5 MPa pressure, and (ii) at 230 °C under 2.5 MPa. The outer-most surface layer of the titanium specimens were examined using X-ray photoelectron spectroscopy. The modified titanium specimens were then immersed in the simulated body fluid to be coated with the biologically active apatite mineral through the bio-mimetic formation process. They were kept immersed for four different time periods: (i) 1, (ii) 2, (iii) 3 and (iv) 4 weeks. The coating layers examined under scanning electron microscope revealed that the hydrothermal heat treatment conditions of titanium affect the quality of the coating layer.

Two kinds of titanium substrates were prepared for mechanical tests: (i) disc substrates (ii) rod specimens. The bond strengths between the coatings and Ti substrates were investigated using two different adhesion strength tests: (i) a simple tensile test (ASTM C-633) for titanium disc specimens, (ii) a pull-out test for titanium wires. It was observed that presence of Ca ions on the surface increases the adhesion strength of the apatite coating to titanium substrate.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince, yardımlarını benden esirgemeyen, bilgi birikimlerini her zaman benimle paylaşan ve yol göstericiliğini benden esirgemeyen sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Koray ÖZTÜRK'e çok teşekkür ederim.

Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü hocalarından Doç. Dr. Sedat ALKOY'a proje boyunca desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Proje çalışma arkadaşım Dilek TEKER'e, deneysel çalışmam süresince bana yardımcı olan Mehmet DİNÇER ve Ar. Gör. Ali ÖZER'e çok teşekkür ederim.

GYTE laboratuvar teknisyenleri Adem ŞEN ve Ahmet NAZIM'a yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Tez yazımı sırasında bana destek olan arkadaşım Seda YILMAZ'a teşekkür ederim.

Son olarak, maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen sevgili aileme teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
KISALTMALAR ve SİMGELER DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLolar DİZİNİ	xiii
1.GİRİŞ ve AMAÇ	1
2.LİTERATÜR TARAMASI	2
2.1.Titanyum ve Titanyum Alaşımları	2
2.2.Yüzey Ön İşleme Yöntemleri	3
2.3.Apatit Kaplama Yöntemleri	6
2.3.1.SBF İçerisinde Bekletme Yöntemi ile Apatit Kaplama	9
2.4.Apatit Kaplama - Metal Altlık Arayüzeyi Mekanik Özelliklerini Belirleme Yöntemleri	11
3.DENEYSEL ÇALIŞMA	14
3.1.Titanyum Numunelerin Hazırlanması	14
3.2.Hidrotermal Ön İşleme	16
3.3.Yapay Vücut Sıvısının Hazırlanması ve Titanyum Numunelerin Yapay Vücut Sıvısına Daldırılması	17
3.4.Mekanik Testlerin Uygulanması	19
4.DENEYSEL SONUÇLAR ve İRDELEME	23
4.1.Hidrotermal İşlem Ardından Titanyum Yüzeyinin Morfolojisi	23

4.2.Kaplamanın XRD Analizi	27
4.3.Kaplamaların Yüzey Morfolojisi	27
4.4.Mekanik Test Sonuçları	30
4.4.1.Çekme ve Çekip-Çıkarma Testlerinin Sonuçları	30
4.4.2.Kırılma Yüzeylerinin Karakterizasyonu	33
5.GENEL SONUÇ ve TAVSİYELER	38
KAYNAK DİZİNİ	41
ÖZGEÇMİŞ	44

KISALTMALAR ve SİMGELER DİZİNİ

%	Yüzde
°	Derece
°C	Santigrat Derece
θ	Teta
MPa	Megapaskal
mm	Milimetre
gr	Gram
µm	Mikrometre
mM	Milimolar
SBF	Simulated Body Fluid
XRD	X-Işını Kırınımı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
EDX	Enerji Dağıtılmış X-Işını
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
ASTM	American Society for Testing and Materials
CaO	Kalsiyum Oksit
HAp	Hidroksiapatit

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.2.1. Kalsiyum nitrat, kalsiyum klorid ve kalsiyum oksit çözeltileri ile aşılama yapılmış ve Hank's SBF içerisinde bekletilmiş titanyum üzerindeki kalsiyum fosfat birikme miktarları.	5
2.2.2. Ca iyonlarının yüzeye aşılmasından önceki ve sonraki titanyum yüzeyinin durumu.	6
2.2.3. Ca iyonunun aşılama ile yüzeyin yük durumundaki değişim ve kalsiyum fosfat oluşumuna etkisi.	6
2.3.1. NaOH çözeltisi ile yüzeyi işlenmiş titanyum üzerinde apatit oluşumu.	11
2.4.1. Kaplama-altlık ara yüzeyine ait bağlanma mukavemetini ölçmek amacıyla disk şeklindeki numunelere uygulanan çekme testi.	12
2.4.2. Kaplama-altlık ara yüzeyine ait kesme mukavemetini ölçmek amacıyla disk şeklindeki numunelere uygulanan çekme testi.	12
2.4.3. Kesme mukavemetinin ölçülmesi.	13
3.1.1. Mekanik test yöntemleri. A) Çekme testi, b) Çekip-çıkarma ('pull-out') testi.	14
3.1.2. İki farklı boyutta (15 mm ve 24 mm) kesilmiş titanyum diskler.	15
3.1.2. Zımparalanmış bir titanyum numune yüzeyine ait tipik SEM görüntüsü.	15
3.2.1. Titanyum yüzeylerinin hidrotermal ön işlemden geçirilmesi için kullanılan düzenek.	16
3.3.1. Yapay vücut sıvısı hazırlama akış diyagramı.	17

3.3.2. SBF içinde daldırılan titanyumun disk numunelerin apatitle kaplanmasında kullanılan basit düzenek.	19
3.3.3. SBF içinde daldırılan titanyumun tel numunelerin apatitle kaplanmasında kullanılan basit düzenek.	19
3.4.1. Mekanik deneylerde kullanılacak çelik aparatlara ve titanyum numunelere ait görüntü.	20
3.4.2. Çelik aparat üzerine yapıştırılan apatit kaplı disk numuneler.	21
3.4.3. Çelik aparat üzerine yapıştırılan apatit kaplı tel numuneler.	21
4.1.1. Hidrotermal işlem görmüş titanyum numune SEM görüntüsü.	23
4.1.2. Hidrotermal işlem görmüş numuneye ait XRD deseni.	24
4.1.3. Ca 2p sinyalinin XPS deseni.	25
4.1.4. Ca 2p, Ti 2p ve O 1s piklerini içeren XPS deseni	26
4.2.1. Titanyum yüzeyinden kazınan kaplamaya ait XRD deseni.	27
4.3.1. (a) Ca iyonu içeren ortamda ve (b) sadece su içeren ortamda işlem görmüş ve 1 hafta süre ile SBF'de bekletilerek apatit kaplanmış yüzeye ait SEM görüntüsü.	29
4.3.2. Ca iyonu içeren hidrotermal ortamda 200 °C ve 230 °C 'de işlenmiş titanyum üzerinde kaplama kalınlığının zamana bağlı değişimi.	30

- 4.4.1.** 230°C’de Ca iyonu içeren ortamda işlem gören ve SBF içerisinde 2 hafta bekletilmiş iki farklı numunenin çekme işleminden sonra görülen yüzey morfolojilerine örnek iki fotoğraf. 31
- 4.4.2.** (a) ve (b) 200 °C de sulu ortamda işlem görmüş titanyum numuneye ait kaplamanın SEM görüntüsü, (c) ve (d) 230 °C de sulu ortamda işlem görmüş Titanyum numuneye ait kaplamanın SEM görüntüsü 32
- 4.4.3.** 230 °C’ de Ca iyonu içeren ortamda ön işlem görmüş ve 1 hafta süresince SBF içerisinde bekletilmiş titanyum numune üzerinde oluşan apatit kaplamaya ait kırılma yüzeyinin SEM görüntüleri ve bu yüzeylere ait EDX analizleri. (a) Titanyum bulunan yüzey, (b) çekme aparatının yüzeyi. 34
- 4.4.4.** 230 °C’ de Ca iyonu içeren ortamda ön işlem görmüş ve 2 hafta boyunca SBF içerisinde bekletilmiş Titanyum numune üzerinde oluşan apatit kaplamaya ait kırılma yüzeyinin SEM görüntüleri ve bu yüzeylere ait EDX analizleri. (a) Titanyum bulunan yüzey, (b) Çekme aparatının yüzeyi. 36
- 4.4.5.** Aşırı büyümüş apatit yumrularından gerçekleşen kopmaya ait SEM görüntüleri. 37

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1.1. Saf titanyumun biyomalzeme uygulamaları açısından avantaj ve dezavantajları.	2
2.1.2. Saf titanyum sınıflarına ve Ti_6Al_4V alaşımına ait kompozisyon değerleri.	3
2.1.3. Titanyum ve titanyum alaşımlarına ait mekanik değerler.	3
2.2.1. Titanyum yüzeyinin aktifleştirilmesinde kullanılan çeşitli çözelti örnekleri ve aktifleştirme işleminin uygulandığı şartlar.	4
2.3.1. Apatit kaplama yöntemlerinin genel olarak sınıflandırılması.	7
2.3.2. Çeşitli apatit kaplama yöntemleri ve bu yöntemlerin avantajları ile dezavantajları.	8
2.3.3. İnsan kan plazması içersindeki iyonlar ve miktarları.	9
2.3.4. İnsan kan plazması ve çeşitli yapay vücut sıvılarına ait iyon değerleri.	10
3.3.1. 1.5X SBF hazırlama işleminde kullanılan kimyasal maddeler ve miktarları.	18
4.3.1 SBF içersinde bekletilerek yüzeyi apatit ile kaplanmış numunelerin yüzey durumları.	28
4.4.1. Şekil 4.4.1’de gösterilen numunelere ait mukavemet değeri ve yüzey durumu tablosu.	31

4.4.2. 230°C’de Ca içeren ortamda ön işlem görmüş ve SBF içersinde 2 hafta bekletilmiş numunelere ait mukavemet ölçümleri ve literatür değerleri. 33

1.GİRİŞ ve AMAÇ

Biyomalzemeler insan sağlığının iyileştirilmesinde ve yaşam kalitesinin arttırılmasında kullanılan önemli unsurlardır. Biyomalzeme teknolojileri her geçen gün değişmekte, yeni teknolojiler ve yöntemler sunulmaktadır. Bir biyomalzeme, “bir doku, organ veya vct fonksiyonunu tedavi eden, destekleyen yada bunların yerini alan, sentetik veya doğal herhangi cisim veya cisim topluluğu” [Williams, 1987] olarak tanımlanabilir.

Biyomalzeme uygulamaları üzerinde çalışırken akılda tutulması gereken çeşitli kavramlar vardır. Bu kavramlardan bazıları:

- Biyoyumluluk
- Biyoinertlik
- Biyoaktiflik

Biyoyumluluk, bir malzemenin canlı vcduna yerleştirildiğinde herhangi zararlı bir etki yaratmamasını ve malzemenin vct tarafından kabul edilmesini ifade eder. Biyoyumlu bir malzeme evre sistemleri rahatsız etmez, iltihaplanmaya neden olmaz, alerjik etkiler yaratmaz, kansere neden olmaz [Park and Bronzino, 2002]. Biyoinertlik kavramı ise canlı vcdu ile etkileşime girmeyen malzemeler için kullanılan bir kavramdır [Barbuccis, 2002]. Biyoaktif malzemeler ise canlı vcduna yerleştirildiklerinde canlı doku ile etkileşime girebilme özelliğine sahiptirler [Barbuccis, 2002].

Bu çalışmada, biyoinert bir malzeme olan titanyumun yüzeyinin hidrotermal işlem ile modifikasyonu, modifikasyonu gerçekleştirilen titanyumların yapay vct sıvısı içersinde bekletilerek biyoaktif bir malzeme olan apatit ile kaplanması ve bu kaplamanın titanyum altlıklara olan bağlanma mukavemetinin çeşitli mekanik testler ile incelenmesi ele alınmıştır.

2.LİTERATÜR TARAMASI

2.1.Titanyum ve Titanyum Alaşımları

Titanyum ve titanyum alaşımları, iyi mekanik özellikleri ve biyouyumlu olmaları nedeniyle diş implantları ve ortopedik implantlarda yaygın olarak kullanılırlar. Özgül mukavemet, korozyon dayanımı ve biyouyumluluk, titanyumu paslanmaz çelik ve Co-Cr alaşımları karşısında üstün kılan özellikleridir [Hin, 2004]. Fakat genellikle ortopedik uygulamalarda görülen sürtünme kuvvetlerini içeren durumlarda titanyum bu malzemelerin gerisinde kalmaktadır.

Titanyum biyouyumlu bir metal olması nedeniyle biyoimplant uygulamalarında oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Saf titanyum mekanik özellikler açısından yetersiz kaldığında alaşımları kullanılır. Her ne kadar titanyum alaşımları saf titanyuma göre daha pahalı ve daha az biyouyumlu olsa da mekanik özellikler açısından saf titanyuma göre daha iyidirler.

Titanyum ve titanyum alaşımları çatlak korozyonlarına karşı oldukça iyi bir dayanıma sahiptirler fakat aynı durum sürtünme korozyonu için geçerli değildir. Bu tarz bir korozyon metalik bir yüzeyin başka bir yüzey ile teması halinde ve basınç gerilimleri ile yatay hareketlerin varlığında meydana gelir. Titanyum ve titanyum alaşımlarının sürtünme korozyonuna olan bu hassasiyeti, ortopedik kullanımlarının temel sınırır. Saf titanyumunun temel avantajları ve dezavantajları Tablo 2.1.1’de listelenmiştir.

Tablo 2.1.1. Saf titanyumun biyomalzeme uygulamaları açısından avantaj ve dezavantajları.

Avantajlar	Dezavantajlar
Çok iyi biyouyumluluk	Sürtünme korozyonuna hassasiyet
İyi işlenebilirlik	Soğuk plastik deformasyon zorluğu
Sıcak plastik deformasyon olanağı	

Saf titanyum çeşitli safsızlık değerlerine bağlı olarak ASTM standartlarının sınıflandırılmıştır (Tablo 2.1.2).

Tablo 2.1.2. Saf titanyum sınıflarına ve Ti6Al4V alaşımına ait ağırlıkça yüzde kompozisyon değerleri. [ASTM F136, 1992.]

Element	Grade 1	Grade 2	Grade 3	Grade 4	Ti6Al4V
Nitrojen	0,03	0,03	0,05	0,05	0,05
Karbon	0,10	0,10	0,10	0,10	0,08
Hidrojen	0,015	0,015	0,015	0,015	0,0125
Demir	0,20	0,30	0,30	0,50	0,25
Oksijen	0,18	0,25	0,35	0,40	0,13

Oksijen, demir ve nitrojen elementlerinin miktarlarının kontrolü önemlidir. Özellikle oksijen içeriği mekanik değerleri etkilemesi açısından önem gösterir. Oksijen miktarının artması mekanik özellikleri iyileştirir fakat işlenebilirliği ve uzama miktarının azalmasına neden olur (Tablo 2.1.3).

Tablo 2.1.3. Titanyum ve titanyum alaşımlarına ait mekanik değerler. [ASTM F136, 1992 and Davidson et al., 1994]

Özellik	Grade 1	Grade 2	Grade 3	Grade 4	Ti6Al4V	Ti13Nb13Zr
Çekme Mukavemeti (MPa)	240	345	450	550	860	1030
Akma Mukavemeti (MPa)	170	275	380	485	795	900
Uzama (%)	24	20	18	15	10	15
Alan Azalması (%)	30	30	30	25	25	45

Titanyum ve titanyum alaşımları biyoyumlu olmalarına rağmen biyoaktif değildirler. Bu nedenle canlı ortama koyulduklarında dokularla bağ kuramazlar. Bu problemin üstesinden gelmek amacıyla biyoaktif bir malzeme olan apatit mineralinin titanyum yüzeyine kaplanması yöntemi geliştirilmiştir. Kaplama işleminden önce titanyum yüzeyi çeşitli yöntemler kullanılarak aktif hale getirilmektedir.

2.2.Yüzey Ön İşleme Yöntemleri

Titanyum yüzeyinin kemik minerali apatit ile kaplanmadan önce aktifleştirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla titanyum yüzeyinin çeşitli çözeltiler içerisinde bekletilerek yüzeyine belli bir iyonun aşılması yöntemi geliştirilmiştir.

Bu amaçla kullanılan çözeltilerden bazıları ve uygulama şartları Tablo 2.2.1’de listelenmiştir.

Tablo 2.2.1. Titanyum yüzeyinin aktifleştirilmesinde kullanılan çeşitli çözelti örnekleri ve aktifleştirme işleminin uygulandığı şartlar.

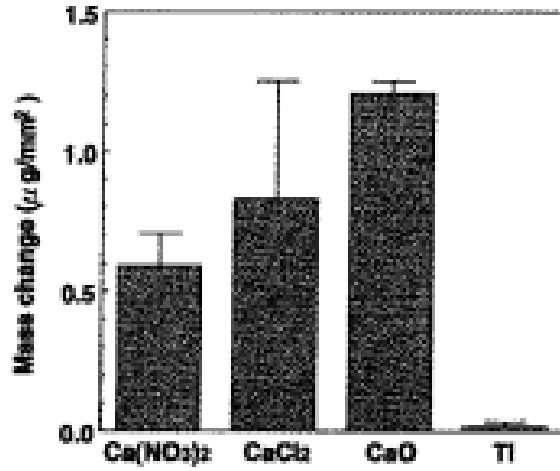
Ön İşleme çözeltisi	Ön İşleme Şartları	Ek Isıl İşlem	Referans
5M NaOH sulu çözeltisi	60°C 24 saat 1atm	600°C 1 saat	T. Kokubo et al. (2004)
0.02 mol/L CaO sulu çözeltisi	200°C 1.4MPa ve 280 °C 6.3MPa, 1 saat (hidrotermal)	yok	Sultana et al. (2006)
5, 10, 20 ve 100 mmol/L CaCl ₂ sulu çözeltisi	200 °C 24 saat (hidrotermal)	yok	M. Nakagawa et al. (2005)
8.8 mol/L H ₂ O ₂ + 0.1 mol/L HCl çözeltisi	80 °C 30 dk	400 °C 1saat	M. Nakagawa et al. (2005)
5 M KOH çözeltisi	60 °C, 24 saat	600 oC, 1 saat	A. C. Tas ve S. B. Bhaduri (2004)

Titanyum yüzeyinin NaOH çözeltisi içerisinde bekletilmesi ve ardından ısıtım işlem uygulanması yaygın olarak kullanılan yöntemlerden bir tanesidir. Burada amaçlanan, titanyum yüzeyinde bulunan pasif oksit tabakasına Na⁺ iyonlarının yerleşmesinin sağlanmasıdır. Bu işlemin ardından titanyum, yapay vücut sıvısı adı verilen özel bir sıvıda bekletilerek apatit ile kaplanır [Kokubo et al., 2007].

Titanyum yüzeyi aynı şekilde CaO çözeltisi içinde de aktifleştirilebilmektedir. CaO su içerisinde Ca(OH)₂’ye dönüşür. Bu çözelti NaOH çözeltisi ile yüzey modifikasyonu yapıldığı şekilde kullanılabileceği gibi, hidrotermal bir ortam oluşturularak da uygulanabilir.

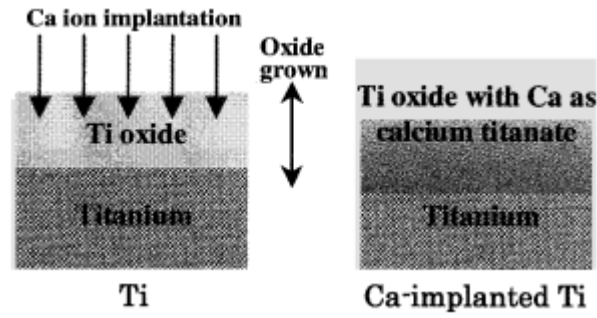
Hidrotermal işlem, normal şartlar altında çözülemeyecek malzemelerin, yüksek sıcaklık ve basınç altında sıvı bir çözelti içerisinde çözülmesi ve yeniden kristalleşmesi olarak tanımlanabilir. Hidrotermal yöntem için yapılan diğer bir tanımlama ise “oda sıcaklığı ve 1 bar basınç üzerinde sulu bir çözelti ortamında gerçekleştirilen herhangi heterojen reaksiyon” şeklindedir. Genellikle hidrotermal işlemler 100°C üzerinde ve 1 bar’dan daha yüksek basınçlarda gerçekleştirilmektedir.

Bu yöntem ile CaO oksit çözeltisi bulunan bir ortamda bulunan titanyum yüksek basınç ve sıcaklığa maruz bırakılarak Ca iyonlarınca zengin bir yüzey elde edilir. Ca iyonunun titanyum yüzeyine aşılmasının, titanyum yüzeyindeki kalsiyum fosfat oluşumunun arttırdığı rapor edilmiştir [M. Wei et al., 2002]. Şekil 2.2.1’de titanyum yüzeyinin çeşitli kalsiyum çözeltileri içerisinde modifikasyonunun ardından Hank-SBF içerisinde bekletilmesi ile oluşan kalsiyum fosfat birikimindeki artış gösterilmiştir.



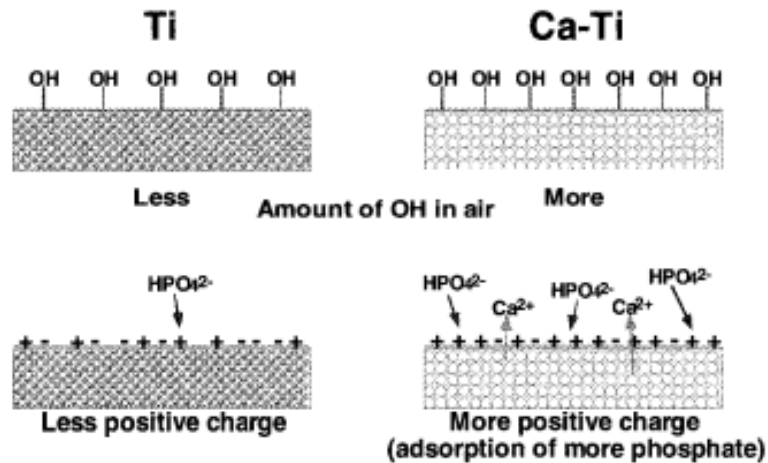
Şekil 2.2.1. Kalsiyum nitrat, kalsiyum klorid ve kalsiyum oksit çözeltileri ile aşılama yapılmış ve Hank’s SBF içerisinde bekletilmiş titanyum üzerindeki kalsiyum fosfat birikme miktarları. [Hin, 2004]

Görüldüğü üzere diğer Ca çözeltilerine göre CaO çözeltisinin kullanılması oldukça avantajlıdır. Bu nedenle çalışmamızda CaO oksit çözeltisi kullanılarak hidrotermal işlem gerçekleştirilmiş ve bu sayede titanyum yüzeyinde Ca iyonunca zengin bir tabaka elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu tabaka sayesinde, yapay vücut sıvısı (“Simulated Body Fluid” veya SBF) içinde apatit mineralinin yüzeyde çekirdeklenmesinin kolaylaştığı literatürde belirtilmiştir [T. Kokubo et al., 2004]. Hidrotermal ön işlem ile titanyum yüzeyindeki pasif TiO₂ tabakası, sulu ortamdaki iyonla bağlı olarak jelimsi veya amorf bir katmanla (Örneğin; Ti-O-Ca içeren yüzey) değiştirilmektedir (Şekil 2.2.2) [M. Nakagawa et al., 2005].



Şekil 2.2.2. Ca iyonlarının yüzeye aşılmasından önceki ve sonraki titanyum yüzeyinin durumu. [Hin, 2004]

Titanyum yüzeyinde her zaman bir oksit tabakası bulunmaktadır. Titanyum yüzeyine Ca iyonlarının aşılması ile bir kalsiyum titanat tabakası ara tabakası oluşur. Bunun üzerinde titanyum oksit ve Ca iyonu karışımı bir tabaka vardır. Bu tabaka Ca iyonu aşılammış titanyum yüzeyine göre elektriksel olarak daha pozitifdir. Bu durum kalsiyum fosfat oluşumunu arttırmaktadır (Şekil 2.2.3).



Şekil 2.2.3. Ca iyonunun aşılması ile yüzeyin yük durumundaki değişim ve kalsiyum fosfat oluşumuna etkisi. [Hin, 2004]

2.3.Apatit Kaplama Yöntemleri

Kalsiyum fosfat seramikleri biyomedikal uygulamalarda yaygın olarak kullanılan seramiklerdir. HAp, kalsiyum fosfat fazları içerisinde fizyolojik ortamlarda en kararlı olanıdır. Bu nedenle biyomedikal uygulamalar açısından oldukça büyük ilgi çekmektedir.

Apatit düşük mekanik özellikleri nedeniyle yük taşınmasını gerektiren uygulamalarda tek başına kullanılamaz. Bunun yerinde biyoaktiflik özelliği

nedeniyle kaplama olarak kullanılır. Apatit ile kaplanmış olan bir metal malzeme, apatit kaplama aracılığıyla canlı dokulara bağlanabilme özelliği kazanır.

Titanyum metalinin yüzeyine apatit kaplanması yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu amaçla birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin genel olarak sınıflandırılması Tablo 2.3.1’de gösterilmiştir.

Tablo 2.3.1. Apatit kaplama yöntemlerinin genel olarak sınıflandırılması. [R. Narayanan et al., 2007]

Kategori	Teknik	Metod/Proses Özelliği
Sulu prosesler	SBF içersine daldırma	Kaplanmış yada kaplanmamış titanyum yüzeyi veya aktifleştirilmiş titanyum yüzeyi yapay vücut sıvısı içersinde daldırıldığında apatit kaplama oluşur.
	Diğer ıslak kimyasal yöntemler	Stokiometrik fosfor içersine stokiometrik kalsiyum eklenmesi ile kalsiyum fosfatlar elde edilir.
	Sol-gel yöntemi	Daha az gözenekli ve biyolojik olarak daha performanslı apatit kaplamalar elde edilir.
Yüksek sıcaklık prosesi	Plazma sprej	Homojen olmayan ve kalın apatit kaplamalar elde edilen yüksek sıcaklık uygulamasıdır.
	İyon-ışın yöntemi	Ca ve P işlenmiş titanyum yüzeyinde apatit kaplama oluşturulur.
	Lazer yöntemi	Çeşitli kompozisyonlarda, kristalliklerde ve yüksek yorulma mukavemetine sahip ince kaplamalar elde edilir.
	RF püskürtme	İnce fakat kompakt mikroyapıda ve yüksek yapışma mukavemetine sahip apatit kaplamalar elde edilir.
	Sıcak izostatik pres	Apatit granüllerinin titanyum yüzeyine sıcak preslenmesi; uniform dağılım.
Elektrokimyasal	Katodik çökme	Ca ve P bulunan elektrolit kullanarak

		katodik titanyum üzerinde kalın apatit kaplama oluşturulması.
	Elektroforez	Yüklü apatit parçacıklarının katodik titanyum yüzeyine göçü ve birikmesi.
Faz dönüşümü	Hidrotermal	Titanyum yüzeyinde yüksek sıcaklık buhar işlemi apatit kaplama oluşumunu sağlar.
Diğer	Termal altlık	Ca ve P içeren bir çözeltiden titanyum yüzeyine AC akım geçmesi apatit oluşumunu sağlar.

Titanyum üzerinde oluşması istenen kaplamanın özelliğine bağlı olarak bu yöntemlerden uygun olanı seçilebilir. Tablo 2.3.2’de kaplama yöntemleri ve bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları listelenmiştir.

Tablo 2.3.2. Çeşitli apatit kaplama yöntemleri ve bu yöntemlerin avantajları ile dezavantajları. [R. Narayanan et al., 2007]

Teknik	Kaplama Kalınlığı	Avantajlar	Dezavantajlar
SBF içersine daldırma	<30µm	-Düşük sıcaklık işlemi -Kemik benzeri apatit oluşumu -Kompleks şekiller kaplanabilir	-Uzun zaman gerektirir -SBF sürekli yenilenmeli -SBF’nin pH değeri sabit tutulmalı
Diğer ıslak kimyasal yöntemler	<30µm	-Düşük sıcaklık işlemi -Kemik benzeri apatit oluşumu -Kompleks şekiller kaplanabilir -Yumurta kabuğu gibi farklı Ca kaynakları kullanılabilir	-Uzun zaman gerektirir -Çözelti sürekli yenilenmeli -Çözeltinin pH değeri sabit tutulmalı
Sol-Gel	<1µm	-Düşük sıcaklık işlemi -Kompleks şekiller kaplanabilir -Kaplamlar ince	-Atmosfer şartlarının kontrol edilmesi gerekir. -Pahalı ham maddeler.
Plazma sprej	30-200µm	-Yüksek kaplama oranı -Düşük maliyet	-Yüksek sıcaklık gerektirmesi -Ani soğumalar nedeniyle amorf kaplama oluşması
İyon-ışın metodu	0,05-1µm	Yüksek yapışma mukavemeti	-Maliyetli proses -Amorf kaplamalar oluşur
Lazer metodu	0,1-5µm	-Kristalin yada amorf kaplamalar elde edilebilir -Yoğun yada gözenekli kaplamalar elde edilebilir.	-Görüş alanı tekniği

RF püskürtme	0,5-3µm	-Düzenli kaplama -Yoğun kaplama	-Maliyetli -Uzun zaman gerektirir
Sıcak izostatik pres	0,2-2m	-Yoğun kaplamalar	-Kompleks şekiller kaplanamaz -Yüksek sıcaklık gereksinimi -Termal genleşme uyumsuzlukları -Elastik özellik farklılıkları
Katodik çökme	0,2-90µm	-İyi şekil uyumu -Oda sıcaklığı işlemi -Düzenli kaplama kalınlığı -Kısa oluşum zamanı	-Gerilimli kaplama oluşumu nedeniyle kaplama yapışmasının kötü olabilmesi -Elektrolit parametrelerinin kontrol edilmesi gerekir
Elektroforez	0,1-2m	-Düzenli kaplama kalınlığı -Hızlı çökme oranı -Kompleks şekiller kaplanabilir	-Çatlak bulunmayan kaplamaların üretilmesi zor Yüksek sinterleme sıcaklıkları gerekiyor
Hidrotermal	0,2-20µm	-Kristalin kaplamalar -Kompleks şekiller kaplanabilir	-Yüksek sıcaklık ve basınç gereksinimi -Ca ve P uygulamaları gerektirir

2.3.1.SBF İçerisinde Bekletme Yöntemi ile Apatit Kaplama

Biyomimetik doğayı taklit ederek bir prosesin gerçekleştirilmesini ifade eden bir kavramdır. Yapılan çalışmalarda insan vücuduna yerleştirilen bazı malzemeler üzerinde kemik benzeri apatit oluşumu olduğu gözlemlenmiştir. Bu gözlemi takip eden süreçte kan plazması incelenmiş ve kan plazmasının iyon içeriği belirlenmiştir (Tablo 2.3.3).

Tablo 2.3.3. İnsan kan plazması içerisindeki iyonlar ve miktarları. [Cui et al., 2005]

İyon	Kan Plazması (mM)
Na ⁺	142,0
K ⁺	5,0
Mg ²⁺	1,5
Ca ²⁺	2,5
Cl ⁻	103
HPO ₄ ²⁻	1,0
SO ₄ ²⁻	0,5
HCO ₃ ⁻	27

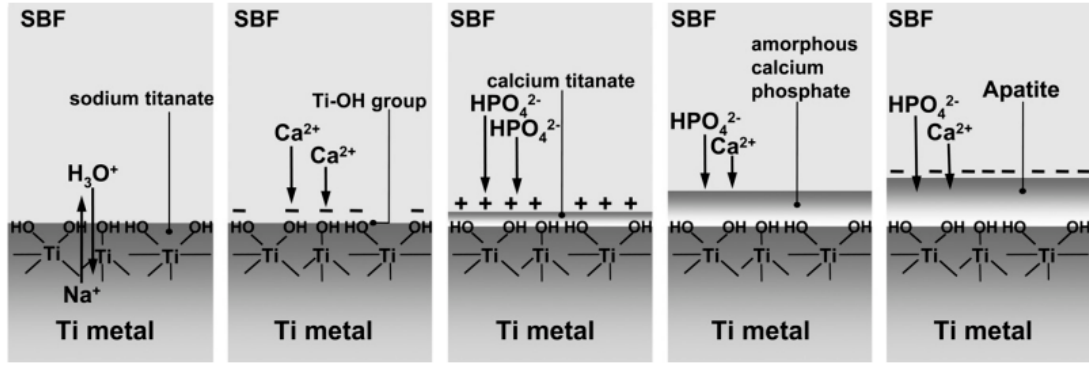
Elde edilen bu iyon değerleri kullanılarak “yapay vücut sıvısı” (simulated body fluid yada SBF) adı verilen özel sıvılar geliştirilmiştir. Yani SBF, insan kan plazması ile benzer iyon değerlerine sahip bir sıvıdır. Tablo 2.3.4’de şimdiye kadar geliştirilmiş çeşitli yapay vücut sıvıları ve bu sıvıların iyon değerlerinin kan plazması ile karşılaştırılması gösterilmiştir.

Tablo 2.3.4. İnsan kan plazması ve çeşitli yapay vücut sıvılarına ait iyon değerleri. [Jalota et al., 2008]

İyon	Kan Plazması (mM)	Ringer	EBSS	HBSS	Kokubo-SBF	Tas-SBF
Na ⁺	142,0	130	143,6	138	142	142
K ⁺	5,0	4	5,37	6,14	5	5
Ca ²⁺	2,5	1,4	1,8	1,26	2,5	2,5
Mg ²⁺	1,5		0,81	0,81	1,5	1,5
Cl ⁻	103	109	125,3	144,8	147,8	125
HCO ₃ ⁻	27		26,2	4,2	4,2	27
HPO ₄ ²⁻	1		1	0,78	1	1
SO ₄ ²⁻	0,5		0,81	0,81	0,5	0,5
Ca/P	2,5		1,8	1,62	2,5	2,5
Buffer					Tris	Tris
pH	7,4	6,5	7,2-7,6	6,7-6,9	7,4	7,4

Burada kullanılan “buffer” malzemesi çözeltinin pH değerini ayarlamak amacıyla kullanılan bir malzemedir.

Kokubo et al. tarafından yapılan çalışmada NaOH çözeltisi içerisinde yüzeyi aktifleştirilmiş bir titanyumun SBF içerisinde apatit ile kaplanma mekanizmasının Şekil 2.3.1’de gösterildiği şekilde olduğu öne sürülmüştür.

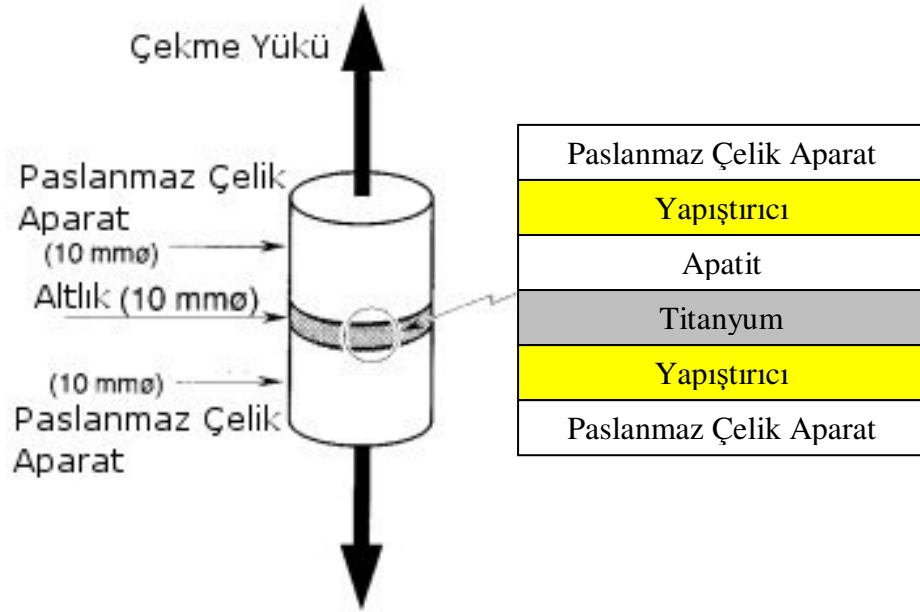


Şekil 2.3.1. NaOH çözeltisi ile yüzeyi işlenmiş titanyum üzerinde apatit oluşumu [Kokubo, 2008].

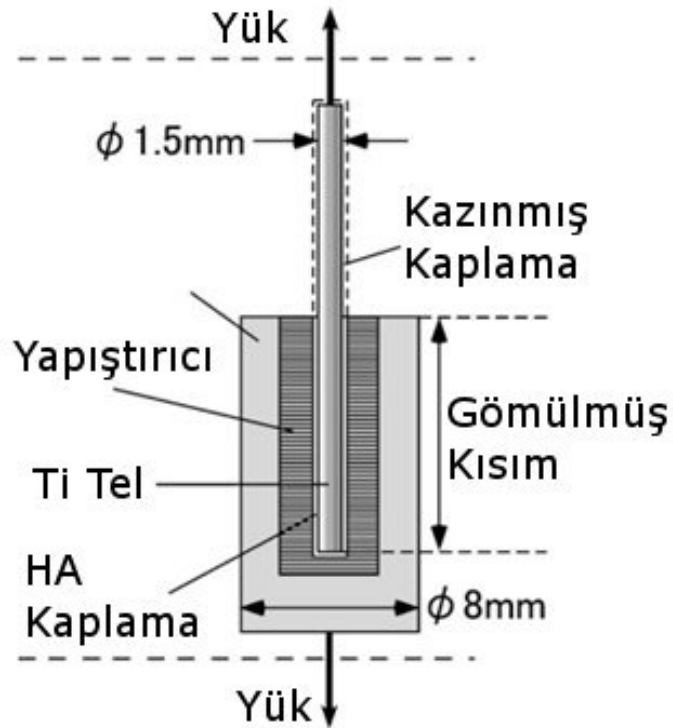
Yüzeyde çok sayıda Ti-OH grubu oluşturmak için yapay vücut sıvısındaki H_3O^+ iyonlarıyla yüzeyden serbest bırakılan Na^+ iyonları yer değiştirmektedir. Böylece Ti-OH grupları negatif yüklü olmakta ve yapay vücut sıvısındaki pozitif yüklü Ca^{+2} iyonlarıyla reaksiyona girerek kalsiyum titanat oluşturmaktadır. Apatit oluşumu, metal yüzeyindeki iyonların (Örneğin; Ca^{+2}) komşu SBF içindeki H_3O^+ iyonlarıyla yer değiştirmesi reaksiyonuyla yüzeyin hidroksil (OH) gruplarınca zenginleşmesi ve tekrar SBF içindeki pozitif yüklü Ca^{+2} iyonlarının yüzeyde amorf kalsiyum titanat oluşturmaya başlar. Amorf kalsiyum titanat daha sonra SBF'deki negatif yüklü fosfat iyonlarıyla birleşerek amorf kalsiyum fosfat'a dönüşür. Amorf kalsiyum fosfat ta, SBF'de kararsız olması nedeniyle, apatite dönüşerek titanyum yüzeyinde kemiğe benzer tabaka oluşturur [Kokubo et al., 2004].

2.4.Apatit Kaplama - Metal Altlık Arayüzeyi Mekanik Özelliklerini Belirleme Yöntemleri

Apatit kaplama ile altlık arasındaki bağlanma mukavemetinin ölçülmesi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler numunenin disk yada tel şeklinde olmasına bağlı olarak çeşitlilik göstermektedir. Şekil 2.4.1'de disk numuneler ve Şekil 2.4.2'de tel numuneler için uygulanan mekanik testler şematik olarak gösterilmiştir.

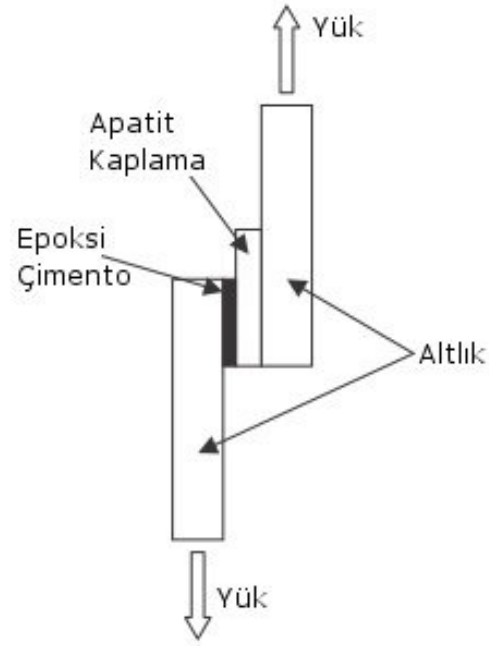


Şekil 2.4.1. Kaplama-altlık ara yüzeyine ait bağlanma mukavemetini ölçmek amacıyla disk şeklindeki numunelere uygulanan çekme testi. [Kim et al., 1997]



Şekil 2.4.2. Kaplama-altlık ara yüzeyine ait kesme mukavemetini ölçmek amacıyla disk şeklindeki numunelere uygulanan çekme testi. [Onoki and Hashida, 2006]

Bu iki metot dışında ayrıca kesme mukavemetini ölçmek amacıyla kullanılan bir diğer yöntem de Şekil 2.4.3’de gösterilmiştir.



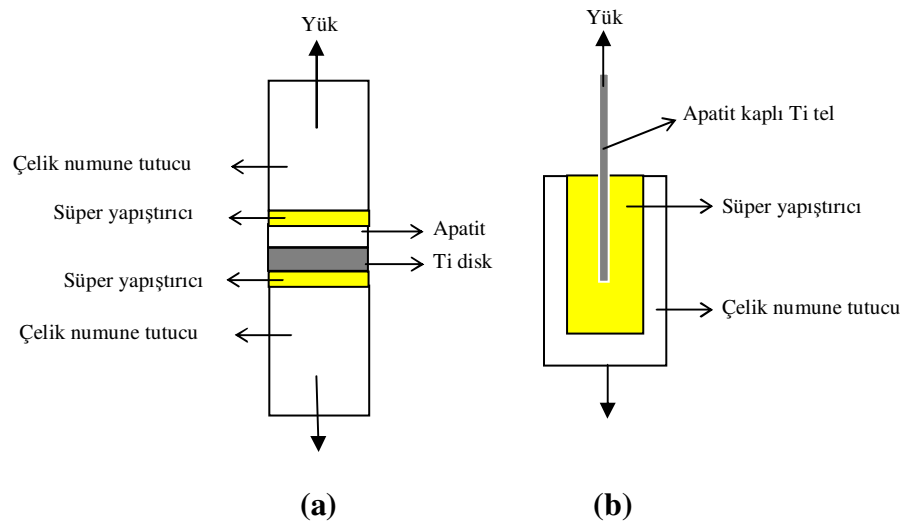
Şekil 2.4.3. Kesme mukavemetinin ölçülmesi. [Ma et al., 2003]

Bu çalışmada disk ve tel olmak üzere iki çeşit titanyum numune kullanılmıştır. Bu numunelere ait mekanik testler Şekil 2.4.1 ve Şekil 2.4.2’de gösterildiği şekilde uygulanmıştır.

3.DENEYSEL ÇALIŞMA

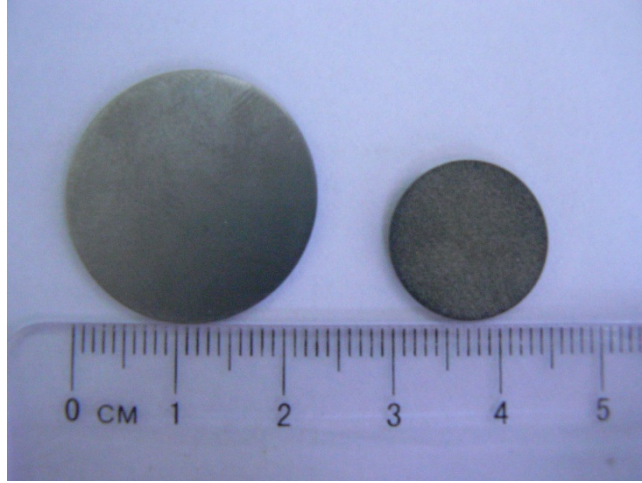
3.1.Titanyum Numunelerin Hazırlanması

Mekanik testler göz önüne alınarak, iki tip numune, hazırlanmıştır: i) disk ve ii) tel. ASTM C633'e göre kaplama arayüzüne dik kuvvetin uygulandığı çekme (Şekil 3.1.1.a) ve T. Onoki et al.'a göre kaplama arayüzüne paralel kuvvetin uygulandığı kesme (Şekil 3.1.1.b) testlerine ait eksen kesit görünümleri şematik olarak aşağıda görülmektedir (Şekildeki tüm elemanlar silindirik tir).



Şekil 3.1.1. Mekanik test yöntemleri. A) Çekme testi, b) Çekip-çıkarma ('pull-out') testi.

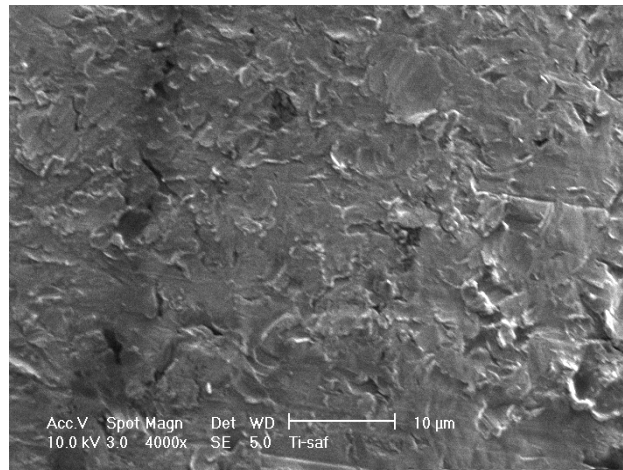
Buna göre, 1 mm kalınlığındaki titanyum plaka, tel erozyon yöntemiyle, hassas bir şekilde istenilen boyutlarda kesilmiştir. 15 mm ve 24 mm çaplarında ve 1 mm kalınlığında titanyum diskler elde edilmiştir (Şekil 3.1.2). Disk çaplarının 24 mm olması ASTM C633 standardı nedeniyle, 15 mm olması ise H. Qu et al. tarafından gerçekleştirilen çalışmada kullanılan modifiye edilmiş ASTM C633 ile kıyaslama yapabilmek amacıyla. Çekip-çıkarma testi için kullanılacak titanyum tel, 1 mm çapında olup 20 mm boyunda olacak şekilde kesilmiştir. Apatit kaplı telin 10 mm'lik kısmı süper yapıştırıcı içine dik şekilde gömülecek, diğer kısmı dışarıda kalacaktır (Şekil 3.1.1.b).



Şekil 3.1.2. İki farklı boyutta (15 mm ve 24 mm) kesilmiş titanyum diskler.

Uygun boyutlarda kesilen titanyum yüzeyleri, apatitle kaplanmak üzere yapay vücut sıvısı içine daldırılmadan önce, sırasıyla aşağıdaki metalografik numune hazırlama işlemlerine tabi tutulmuştur. Hazırlanan numune yüzeyi taramalı elektron mikroskopuyla (SEM, PhilipsXL30) incelenmiştir (Şekil 3.1.2).

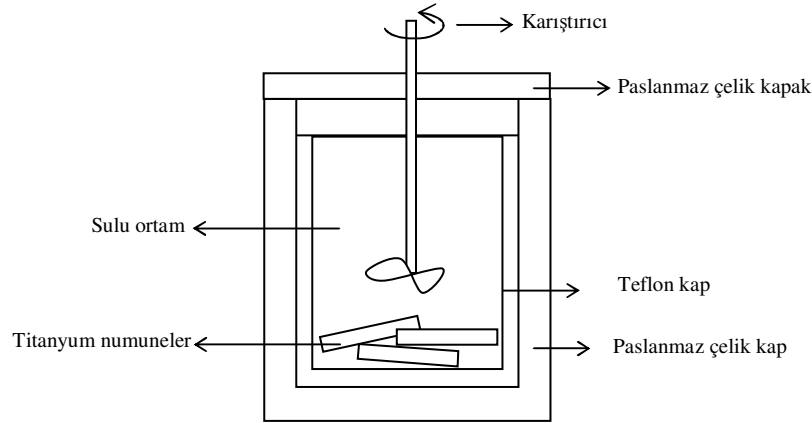
1. 1200 numara SiC zımpara kağıdı ile zımparalama.
2. Sırasıyla aseton, etanol ve saf su ile ultrasonik banyoda yıkama (15'er dakika).
3. 50°C'de etüvde kurutma.
4. Numunelerin tartılması.



Şekil 3.1.2. Zımparalanmış bir titanyum numune yüzeyine ait tipik SEM görüntüsü.

3.2.Hidrotermal Ön İşleme

Numunelerin metalografik işlemlerinin ardından titanyumların yüzeylerinin işlenmesinde, hidrotermal işlem için tasarlanmış, sıcaklık ve basınç kontrollü “Parr 4566” marka ünite kullanılmıştır. Şekil 3.1.1’de, yapılan hidrotermal işlem şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.2.1. Titanyum yüzeylerinin hidrotermal ön işleme için kullanılan düzenek.

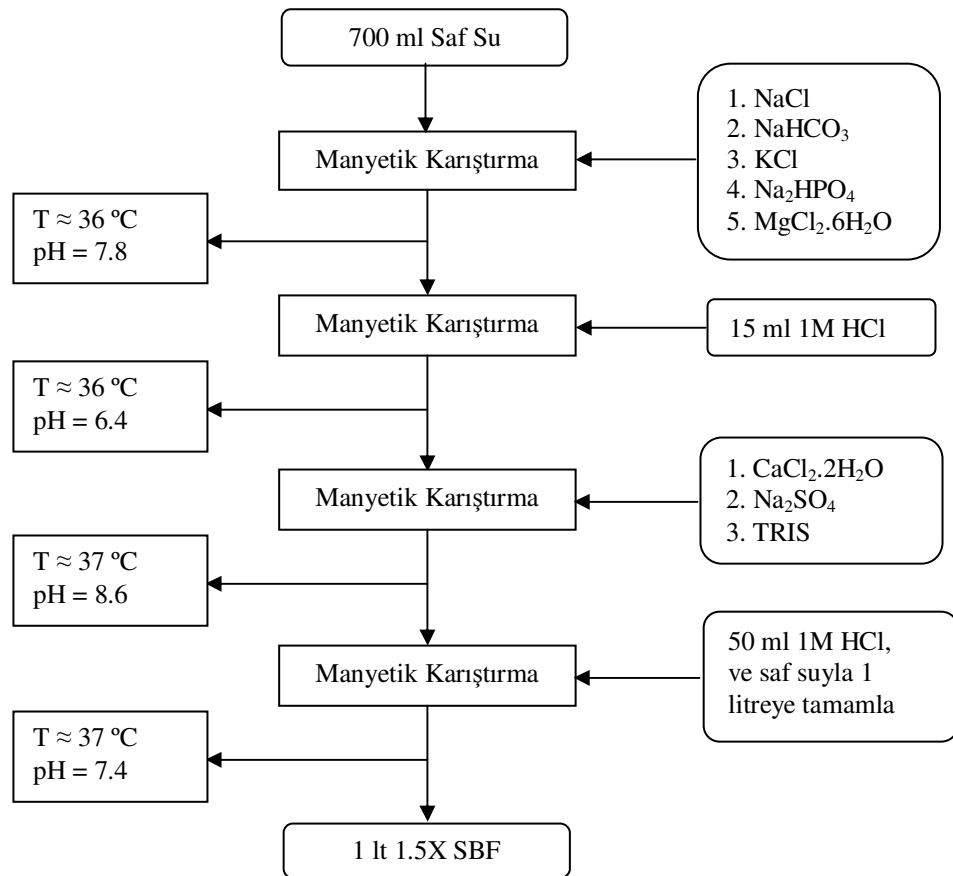
Hidrotermal ön işlem için kullanılan ortamda, deiyonize su içinde 0.02 mol/lit CaO bulunmaktadır. Bu konsantrasyonun seçilmesi, literatürle K. Hamada et al. ve R. Sultana et al. tarafından yapılan çalışmalar ile kıyaslama yapabilmek amacıyla. CaO suyla temas ettiğinde kolaylıkla çözünmekte ve Ca(OH)_2 haline dönüşmektedir. Ca içeren yaklaşık 127 ml su çözeltisi teflon bir kabın içine titanyum numunelerle beraber konularak, hidrotermal işlem sırasında sürekli olarak karıştırılmıştır. Aynı şekilde, Ca’un etkisini görebilmek amacıyla, Ca içermeyen deiyonize su içinde de titanyum numune yüzeyleri hidrotermal ön işleme tabi tutulmuştur.

Literatürde değişik hidrotermal basınç ve sıcaklıkları denenmiştir. Örneğin, K. Hamada et al. 121°C ve 0,2 MPa gibi göreceli hafif hidrotermal şartları kullanmışken, R. Sultana et al. 280°C ve 6,3 MPa gibi göreceli şiddetli şartları uygulamıştır. 121°C ve 0,2 MPa gibi göreceli hafif hidrotermal şartların dahi olumlu etkisi literatürde rapor edilmiştir. Genel olarak, hidrotermal ön işlemin apatit oluşumu açısından katkısı belirtilse de, enerji tüketimi açısından orta şiddetli şartlar (200°C ve 230°C) kullanılması uygun görülmüştür. Hidrotermal cihazının

haznesindeki basınç, kullanılan sulu ortam hacmi (127 ml) sabit tutulacağından ve dışarıdan basınçlı herhangi bir inert gaz verilmeyeceğinden, sıcaklığa göre otomatik olarak kendini ayarlayacak şekilde bırakılmıştır. Buna göre 200°C ve 230°C sıcaklıklar için sırasıyla 1,5 MPa ve 2,7 MPa basınç değerleri elde edildiği görülmüştür.

3.3.Yapay Vücut Sıvısının Hazırlanması ve Titanyum Numunelerin Yapay Vücut Sıvısına Daldırılması

Bu çalışma kapsamında, S. Jalota et al. tarafından geliştirilen ve “1.5X Tas-SBF” olarak adlandırılan “hızlandırılmış” yapay vücut sıvısı kullanılmaktadır. Normal plazmanın 1,5 katı kalsiyum ve fosfat iyonları içerdiği için, 1.5X SBF olarak adlandırılmıştır. 1 lt’lik SBF hazırlanışı ile ilgili ayrıntılar aşağıda verilmiştir (Şekil 3.3.1):



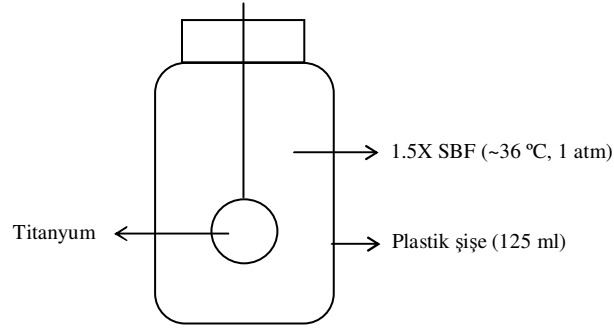
Şekil 3.3.1. Yapay vücut sıvısı hazırlama akış diyagramı.

Çözelti hazırlanırken, her aşamada ortamın sıcaklığı fizyolojik sıcaklık değeri olan 36-37°C'ye yakın olacak şekilde tutulmuştur. Ayrıca pH değerleri de ölçülmüştür. pH ayarı HCl ve Tris-hidroksimetil-aminometan kullanılarak yapılmıştır. Hazırlanan SBF'nin pH değeri 7,4'tür ve ortalama insan vücut pH değerine yakındır. Yapay vücut sıvısı hazırlanması esnasında kullanılan malzemelerin, çözeltiye eklenme sırası önemlidir. Kullanılan kimyasal maddelerin miktarları, eklenme sırasına göre Tablo 3.3.1'de gösterilmiştir.

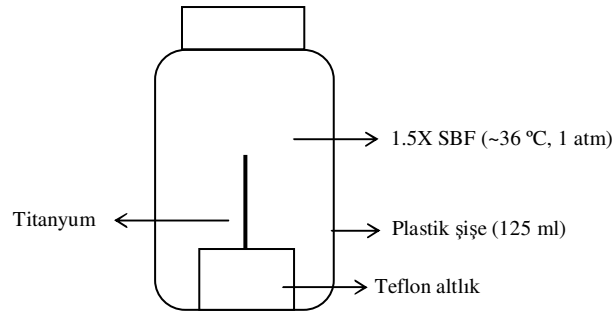
Tablo 3.3.1. 1.5X SBF hazırlama işleminde kullanılan kimyasal maddeler ve miktarları. [Jalota et al., 2006]

Sıra	Malzeme	Miktar
1	NaCl	9,8184 gr
2	NaHCO ₃	3,4023 gr
3	KCl	0,5591 gr
4	Na ₂ HPO ₄	0,2129 gr
5	MgCl ₂ .6H ₂ O	0,4574 gr
6	1 M HCl	15 ml
7	CaCl ₂ .2H ₂ O	0,5513 gr
8	Na ₂ SO ₄	0,1065 gr
9	TRIS*	9,0855 gr
10	1 M HCl	50 ml

Kaplama işleminde taze olarak hazırlanmış SBF kullanılmıştır. Yüzeyleri hazırlanan titanyum numuneler, 125 ml'lik "Nalgene" marka plastik (PP) kapalı şişe içinde, yaklaşık 36°C sıcaklıkta sabit tutulan SBF içine dik olarak daldırılarak apatit oluşumu için belirli süre bekletilmiştir. Disk ve tel numuneler için kullanılan düzenekler Şekil 3.3.2 ve Şekil 3.3.3'de şematik olarak gösterilmiştir. Her iki günde bir, yapay vücut sıvısı tazelenerek ortamın iyon konsantrasyonunun orijinal değerlerine dönmesi sağlanmıştır. Kaplama işlemi sonunda yapay vücut sıvısından çıkarılan numuneler, saf suyla yıkandıktan sonra kurutulmuşlardır.



Şekil 3.3.2. SBF içinde daldırılan titanyumun disk numunelerin apatitle kaplanmasında kullanılan basit düzenek.



Şekil 3.3.3. SBF içinde daldırılan titanyumun tel numunelerin apatitle kaplanmasında kullanılan basit düzenek.

Titanyum disklerinin SBF içerisinde bekleme süreleri kaplama özellikleri açısından önemlidir. Bu çalışmada titanyum numuneler 1, 2, 3 ve 4 hafta sürelerle SBF içerisinde bekletilmişlerdir.

3.4.Mekanik Testlerin Uygulanması

Mekanik testlerin uygulanmasında Instron 5569 çekme cihazı 500N'luk yük hücresi ile kullanılmıştır. Çekme hızı tüm testler için 0,5mm/dk olarak belirlenmiştir. Disk numunelere ait çekme mukavemeti aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır:

$$\sigma = \frac{P}{A} \quad (1)$$

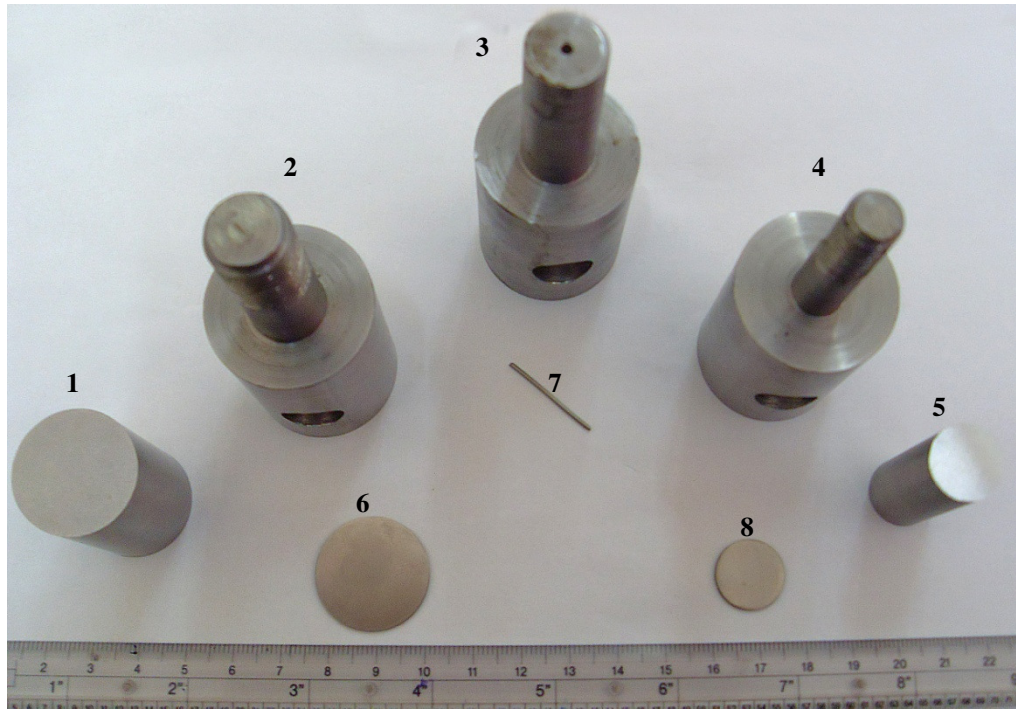
Burada σ çekme mukavemeti, P uygulanan yük ve A yükün uygulandığı yüzey alanıdır.

Tel numunelere ait kesme mukavemeti hesaplanması için Onoki T. ve Hashida T. tarafından yapılan çalışmada verilen aşağıdaki formül kullanılmıştır:

$$\tau = \frac{P}{\pi d L} \quad (2)$$

Burada τ kesme mukavemeti, P uygulanan yük, d titanyum telin çapı ve L yapıştırıcı içine gömülen kısmın uzunluğu olarak belirtilmiştir [Onoki and Hashida, 2006]. Çekme testlerinin tamamlanmasının ardından disk numunelerine ait kopma yüzeyler taramalı elektron mikroskobu altında incelenmiştir.

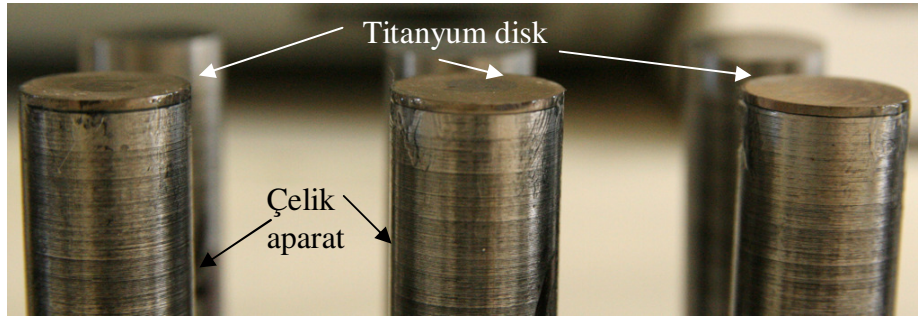
Disk ve tel numunelerin çekme cihazına bağlanmasını sağlamak için hazırlanan silindirik çelik aparatlar Şekil 3.4.1’de gösterilmiştir.



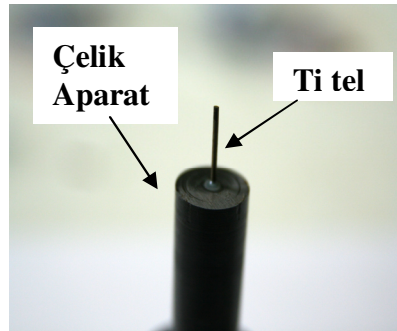
Şekil 3.4.1. Mekanik deneylerde kullanılacak çelik aparatlara ve titanyum numunelere ait görüntü.

Çekme gerilmelerinin uygulandığı, 15 mm ve 24 mm çaplarında ve 1 mm kalınlığında apatit kaplı titanyum diskler için iki parçalı ve 1 mm çapındaki apatit kaplı tel için tek parçalı silindirik çelik aparatlar dizayn edilmiştir (Şekil 3.4.1). Diskler için erkek ve dişi parçalardan oluşan aparat takımında, 2 ve 4 numaralı erkek parçalar çekme cihazına bir pimle bağlanmış ve vidalı olan diğer ucu 1 ve 5 numaralı

dişi parçalara bağlanmıştır. Dişi olan parçaların düz yüzeyine, 6 ve 8 numaralı disk numuneler apatit katmanının kazındığı yüzünden yapıştırılmıştır. Daha sonra, dişi parça vidalı olan diğer yüzünden erkek kalıba tutturulmuştur. 7 numaralı apatit kaplı tel numune ise, 3 numaralı parçanın üstünde görülen deliğe yapıştırıcı doldurulduktan sonra gömülecek ve çekme cihazında yapıştırıcı içinden çekip çıkarılacaktır. Böylece apatit kaplama tabakasına kesme kuvveti uygulanmış olacaktır. Şekil 3.4.2’de ve Şekil 3.4.3’te sırasıyla yapıştırma işlemi tamamlanmış disk ve tel numuneler gösterilmiştir.



Şekil 3.4.2. Çelik aparat üzerine yapıştırılan apatit kaplı disk numuneler.



Şekil 3.4.3. Çelik aparat üzerine yapıştırılan apatit kaplı tel numuneler.

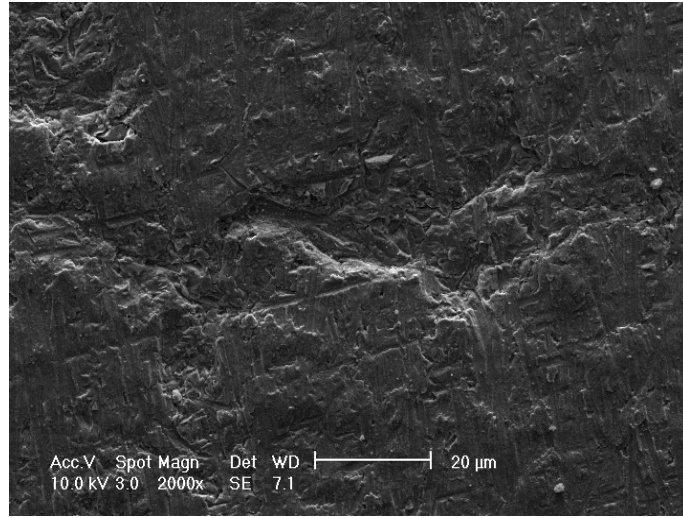
Numunelerin çelik aparatlara yapışmasını sağlamak amacıyla Loctite marka Hysol® 9466™ yapıştırıcı kullanılmıştır. Yapıştırıcıya ait teknik bilgilere göre yapıştırıcı 32 MPa çekme mukavemetine ve 37 MPa kesme mukavemetine sahiptir. Yapıştırıcı uygulanırken belli bir miktar (~1gr) aparat yüzeyine koyulmuş ve daha sonra yapıştırıcı tüm yüzeye yayılmıştır. Disk numunenin aparat üstüne yerleştirilmesinin ardından bir miktar basınç uygulanmış ve yanlarda kalan fazla yapıştırıcı temizlenmiştir. Disk numunelerde ASTM C633 standardına uygun olarak kaplama ara-yüzeyine dik bir kuvvet uygulanmıştır (Şekil 3.1.1.a). Tel numunelere

ise kaplama ara yüzeyinin kesme mukavemetini belirlemek amacıyla çekip-çıkarma (pull-out) testi uygulanmıştır(Şekil 3.1.1.b).

4.DENEYSEL SONUÇLAR ve İRDELEME

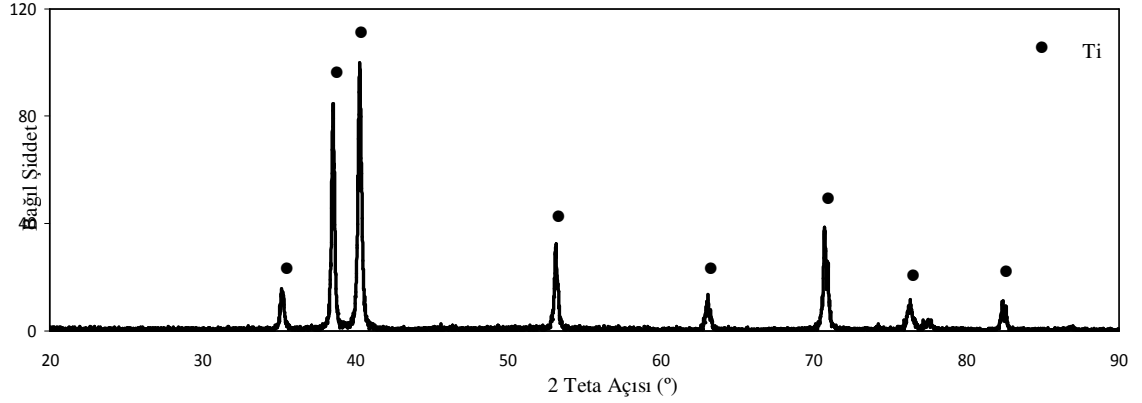
4.1.Hidrotermal İşlem Ardından Titanyum Yüzeyinin Morfolojisi

Hidrotermal ön işlemin yüzey üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla 200 °C’de ve 2,5 MPa basınç altında 1 saat süreyle Ca içeren hidrotermal ortamda bekletilmiş titanyum numune incelenmiş ve yüzey morfolojisi SEM görüntüsü ile verilmiştir (Şekil 4.1.1). Metalik titanyum renginin, işlemde sonra gözle görülür bir şekilde değiştiği gözlenmiştir. Ancak, beklendiği gibi, hidrotermal işlemin titanyum yüzey morfolojisine herhangi bir etkisi olmamıştır.



Şekil 4.1.1. Hidrotermal işlem görmüş titanyum numune SEM görüntüsü.

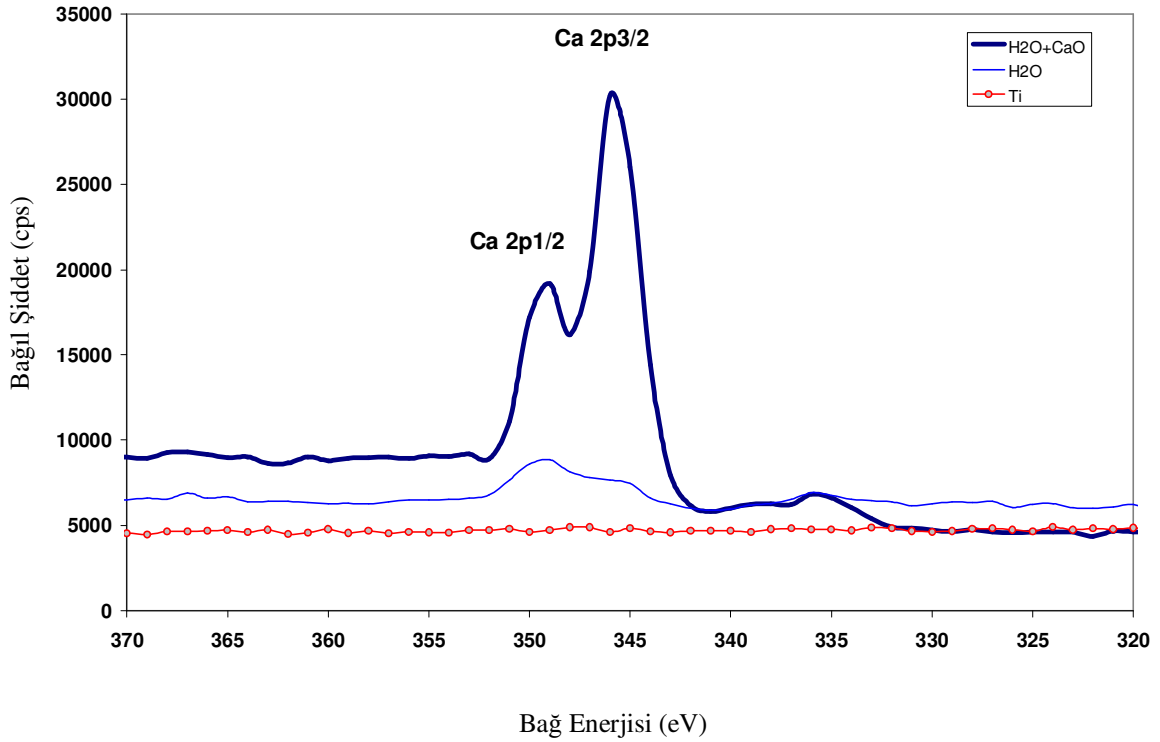
Hidrotermal yolla yüzey değiştirme işlemi, sadece en dış yüzeyde etkin olduğundan, yüzeydeki çok ince bir tabakayı ilgilendirmektedir. SEM görüntüsü bu aşamada, yüzey morfolojisi dışında daha ayrıntılı bilgi vermemektedir. X-ışınları kırınım yöntemi (XRD, Rigaku Dmax 2200) Cu K- α radyasyonu kullanılarak uygulanmış ve sadece titanyuma ait güçlü pikler elde edilmiştir (Şekil 4.1.2). Bu da, yüzeydeki değişimlerin en dıştaki çok ince bir tabaka içinde olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.1.2. Hidrotermal işlem görmüş numuneye ait XRD deseni.

Hidrotermal işlemin ardından yapılan XRD ve SEM analizleri ile titanyum yüzeyinde gerçekleşen değişim hakkında yeterince bilgi alınamaması nedeniyle XPS çalışması yapılması uygun bulunmuştur. Yüzeyde gerçekleşen değişikliklerin kıyaslanabilmesi ve deneysel tutarlılık açısından XPS incelemelerinde üç farklı numune seti kullanılmıştır. Birinci numune herhangi bir hidrotermal ön işleminden geçirilmemiş titanyum yüzeyidir. Bu numune XPS incelemeleri ve yorumlanmasında referans işlevi görmektedir. İkinci numune 0.02 mol/lit CaO içeren deiyonize su içerisinde bekletilmiş titanyum yüzeyidir. Son olarak Ca iyonunun etkisinin gözlenmesi amacıyla Ca içermeyen deiyonize su içinde de titanyum numune yüzeyleri hidrotermal ön işleme tabi tutulmuş ve bu işlem sonrası elde edilen üçüncü numune seti de XPS ile incelenmiştir.

Hidrotermal ön işlem sırasında CaO suyla temas ettiğinde kolaylıkla çözünmekte ve Ca(OH)_2 haline dönüşmektedir. Dolayısıyla Ca iyonları ile ön işleme tabi tutulmuş titanyum yüzeylerinde CaTiO_3 oluşumu ve/veya Ca(OH)_2 tabakasının gözlenmesi beklenmektedir. Yüzeylerin XPS ile incelenmesinde literatürdeki çalışmalardan da yararlanılarak Ca 2p sinyali temel alınmıştır [H. Gerth et al., 2007; K. Asami et al., 2005]. Ca 2p sinyali Ca 2p_{1/2} ve Ca 2p_{3/2} olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Şekil 4.1.3’de, 3 set numunenin XPS deseninin Ca 2p sinyaline karşılık gelen bölgesi verilmiştir.

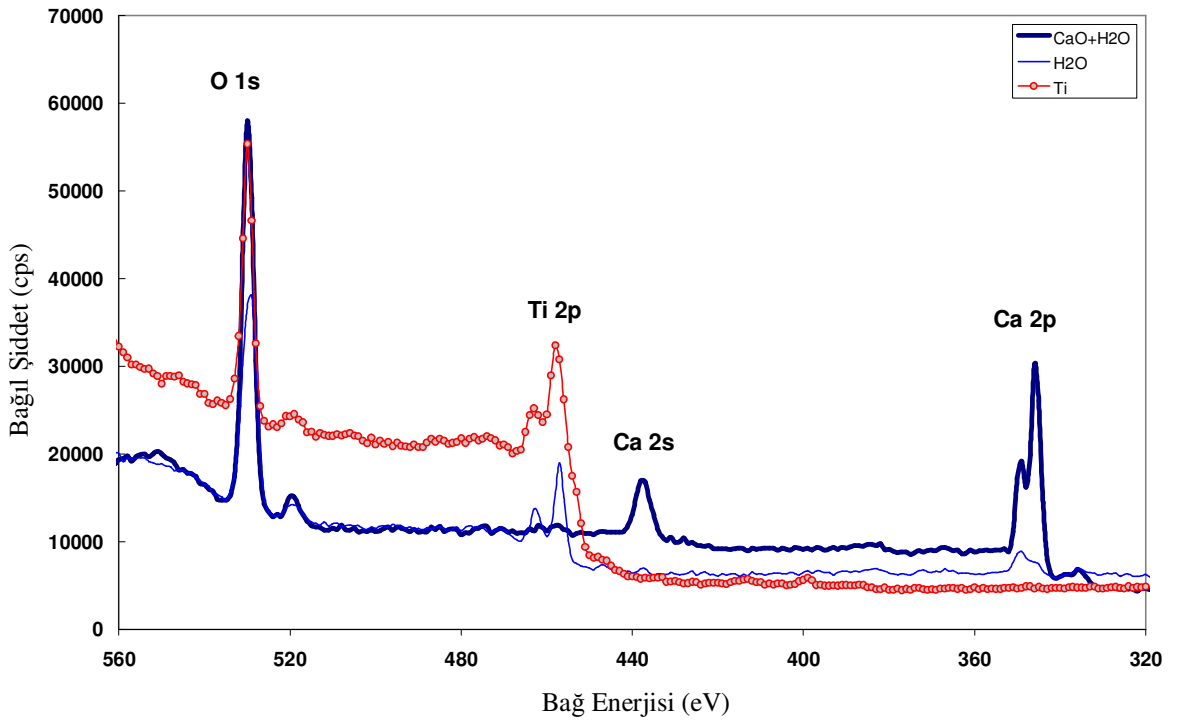


Şekil 4.1.3. Ca 2p sinyalinin XPS deseni.

Şekil 4.1.3'te görüldüğü ve beklendiği gibi herhangi bir işlemde geçmemiş titanyum yüzeyinde Ca2p'ye ait hiçbir pik gözlenmemiştir. Sadece saf su içerisinde hidrotermal işlemde geçirilen numunenin XPS deseninde ise hidrotermal işlem haznesinde önceki işlemlerden kalmış safsızlıklardan kaynaklanan bir geriplan (background) görülmektedir. Ca iyonu içeren saf su içerisinde hidrotermal ön işlemde geçirilmiş titanyum yüzeylerinde ise Ca 2p sinyali net ve kuvvetli bir şekilde alınmıştır. Ca 2p kabuğunun 2p_{1/2} piki 349 eV, 2p_{3/2} piki ise 346 eV bağ enerjisinde elde edilmiştir. Ca 2p kabuğunun bağ enerjisi Ca'un yaptığı bileşiğe, yani bağlı olduğu iyon komşularına göre değişmektedir. Örneğin literatürde H. Gerth et al. Ca'un apatite bağlı olması durumunda 2p_{3/2} pikinin 346,85-346,95 arasında, kalsiyum florür yapısındaki Ca'un 2p_{3/2} pikinin 347,55 eV değerinde, Ca(OH)₂ yapısındaki Ca'un 2p_{3/2} pikinin ise 345,80 eV civarında gözlemlendiğini bildirmiştir. Öte yandan kalsiyumun CaTiO₃ yapısında ve bileşiminde kristalleşmesi durumunda Ca'un 2p_{3/2} piki 346 eV civarında gözlenmektedir [K. Asami et al., 2005]. Bu çalışmada elde edilen Ca içerikli kaplamanın Ca 2p_{3/2} piki 346 eV'ta gözlenmiştir. Dolayısıyla bu pik Ca(OH)₂'e veya CaTiO₃'a ait olabilir.

Literatürde S. Holliday ve A. Stanishevsky, CaTiO_3 kaplamaların stokiyometrisinin XPS ile incelendiği bir çalışmada Ca/Ti/O piklerinin oranlarının kıyaslanması yoluyla kaplama bileşimine ulaşmıştır [Holliday and Stanishevsky, 2004]. Benzer bir yöntemle, çalışmamızda elde edilen kaplamada kalsiyumun yaptığı bileşiğin çözülmesi amacıyla oksijen 1s ve titanyum 2p kabuklarının bağ enerjileri Ca 2p pikleri ile birlikte incelenmiştir. Şekil 4.1.4'de verilen XPS deseninde de görüldüğü gibi işlem görmemiş Ti yüzeyinde ve saf su içerisinde hidrotermal işle görmüş Ti yüzeyinde Ti 2p piki net olarak gözlemlenirken, CaO içeren çözeltide hidrotermal ön işleminden geçirilen Ti yüzeyinde titanyuma ait pik görülmemektedir.

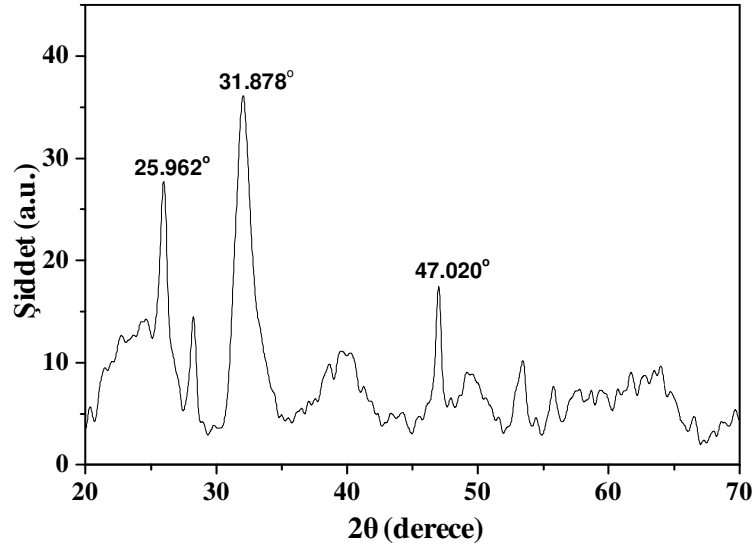
Bu veriler iki şekilde yorumlanabilir; (a) yüzeyde sadece Ca(OH)_2 içeren bir tabaka oluşmuştur, (b) CaTiO_3 tabakası çok ince bir arayüzey olarak oluşmuş ve sonrasında Ti yüzeyinden uzaklaştıkça yüzey bileşimi Ca(OH)_2 'e dönüşmüştür. Yapılan XPS incelemeleri bir noktayı kesin olarak ortaya koymaktadır; hidrotermal ön işlem yoluyla Ti yüzeylerinin modifikasyonu yapılabilmektedir.



Şekil 4.1.4. Ca 2p, Ti 2p ve O 1s piklerini içeren XPS deseni

4.2.Kaplamanın XRD Analizi

Kaplamanın kristal yapısının anlaşılması amacıyla XRD analizi gerçekleştirilmiştir. XRD analizinin yapılabilmesi için, SBF içersinde bekletilerek apatit ile kaplanmış titanyum disk yüzeylerinden bir miktar kaplama kazınmıştır. Elde edilen XRD deseni Şekil 4.2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.2.1. Titanyum yüzeyinden kazınan kaplamaya ait XRD deseni.

Hidroksiapatit, karbonatlı hidroksiapatit ve hidratlı kalsiyum fosfat fazları çok benzer XRD desenlerine sahiptirler ve bu fazların güçlü pikleri 26° ile 32° 2θ değerlerindedir. 26° 'deki pik hidroksiapatit fazının en güçlü pikine yakın iken 47° 'deki pik karbonatlı apatit fazına aittir.

4.3.Kaplamaların Yüzey Morfolojisi

Titanyum yüzeyinde biriken apatit morfolojisinin üzerinde SBF’de bekletme süresinin ve hidrotermal ön işlem şartlarının etkisini görebilmek amacıyla, yüzeyler taramalı elektron mikroskopuyla (SEM, PhilipsXL30 marka) incelenmiştir.

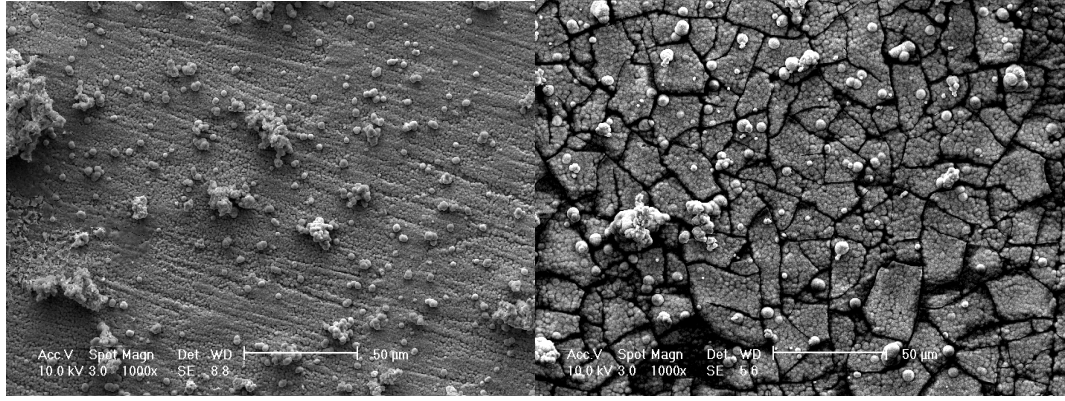
Farklı sürelerle SBF içersinde bekletilerek apatit kaplanan yüzeyler incelenmiş ve bu sayede farklı evrelerde kaplama durumu incelenmiştir. İncelenen yüzeylerin durumu Tablo 4.3.1’de özetlenmiştir.

Tablo 4.3.1 SBF içersinde bekletilerek yüzeyi apatit ile kaplanmış numunelerin yüzey durumları.

Hidrotermal Ön İşleme Ortamı	SBF 'de Bekletme Süresi (hafta)	Yüzeyin Kaplanma Derecesi	Kurutma Sonrası Kaplama Tabakasında Çatlak Oluşumu
200 °C, Ca iyonu içeren	1	Yerel Çıplak Metal Yüzeyleri	Yok
	2	Tamamı	Var
	3	Tamamı	Var
	4	Tamamı	Var
230 °C, Ca iyonu içeren	1	Çok Az Çıplak Metal Yüzeyi	Yok
	2	Tamamı	Yok
	3	Tamamı	Var
	4	Tamamı	Var
200 °C, saf su	1	Tamamına Yakın	Var
	2	Tamamı	Var
	3	Tamamı	Var
	4	Tamamı	Var
230 °C, saf su	1	Tamamı	Var
	2	Tamamı	Var
	3	Tamamı	Var
	4	Tamamı	Var

1 hafta SBF içersinde bekletilen titanyum disklerin yüzeyinde ince bir apatit astar tabakası olduğu görülmüştür. Bu tabaka sadece sulu ortamlarda işlem gören 1 haftalık numunelerde henüz yüzeyin tamamını kaplayabilmiş değildir. Ca iyon içeren ortamlarda ise yüzeyde kalan çıplak bölgelerin sulu ortamda işlem gören numunelere göre daha az olduğu gözlemlenmiştir. Bu da Ca iyonunun çekirdeklenme üzerine olan etkisini ortaya koymaktadır.

Nano-gözenekli bir yapıda büyüyen apatit mineral SBF'den çıktığı anda yüksek miktarda suyu bünyesinde hapsedtiğinden, kurutma aşaması çatlak oluşmaması açısından önemlidir. Uygulanan yavaş kurutma rejimi sayesinde, apatit katmanında çatlak oluşumu 230°C'de ve Ca ortamında hidrotermal işlem görmüş 1 ve 2 haftalık süreli numuneler için engellenmiştir. Şekil 4.3.1'de 230°C sıcaklıkta, Ca iyonu içeren ve içermeyen ortamlarda hidrotermal işlem görmüş ve ardından 1 hafta süre ile SBF'de bekletilmiş numunelere ait kaplama yüzeyi görüntüleri verilmiştir.



(a)

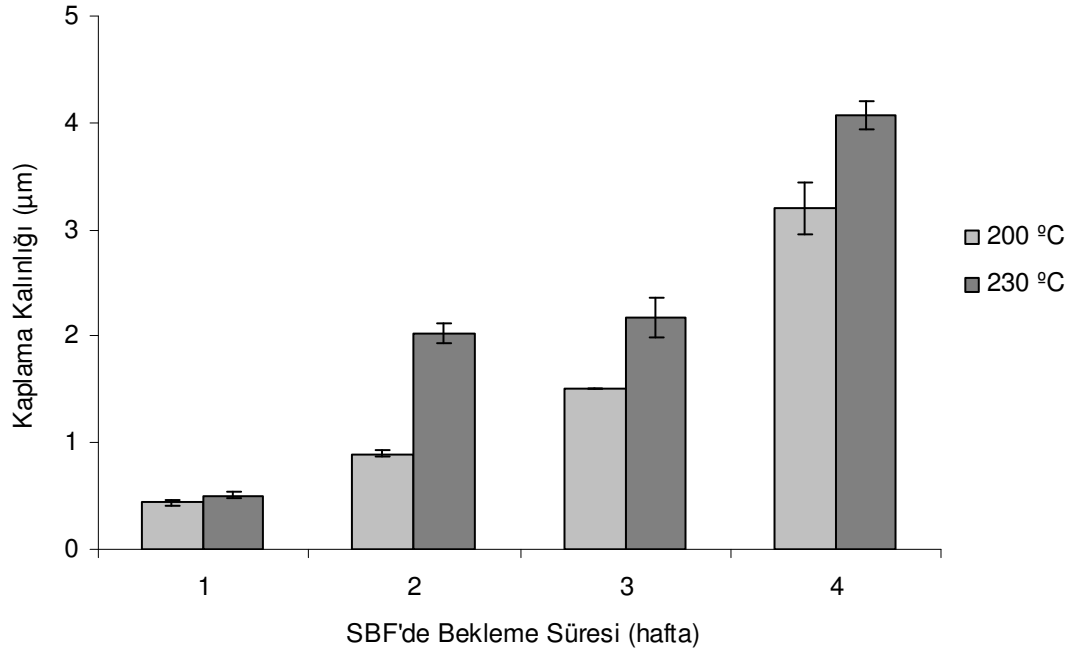
(b)

Şekil 4.3.1. 230°C sıcaklıkta (a) Ca iyonu içeren ortamda ve (b) sadece su içeren ortamda işlem görmüş ve 1 hafta süre ile SBF’de bekletilerek apatit kaplanmış yüzeye ait SEM görüntüsü.

Sadece su ortamında işlem görerek kaplanan numune yüzeyinde belirgin şekilde görülen çatlaklar, Ca iyonu bulunan ortamda işlem görerek kaplanmış numune yüzeyinde görülmemektedir. Bu durum 230°C’de işlem görmüş 2 haftalık numuneler için de geçerli olup bu süre geçildikten sonra elde edilen kaplamaların çatlaması yavaş kurutma rejimi ile de olsa engellenememiştir.

Şekil 4.3.1’de bulunan SEM fotoğraflarında dikkat çeken bir unsur da yüzeyde bulunan ve üzüm salkımı şeklinde görünen apatit öbekleridir. Bu yapılar apatit kaplamanın yer yer hızlı bir çekirdeklenme göstermesinden kaynaklanmaktadır. Literatürde bulunan birçok çalışmada bu yapının örnekleri görülebilmektedir (örneğin; S. Jalota, 2006)

Titanyum yüzeyinde oluşan apatit kaplamanın kalınlığı, SBF içersinde bekleme süresine bağlı olarak değişmektedir. SBF içersinde bekleme süresi arttıkça, yüzeyde oluşan kaplama kalınlığı da artmaktadır. 230°C’de Ca iyonu bulunan ortamda işlem görmüş titanyum diskler üzerinde oluşan kaplamalar profilometre altında incelenmiş ve Şekil 4.3.2’deki grafik elde edilmiştir.



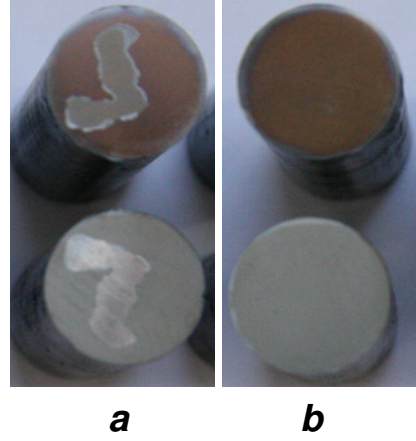
Şekil 4.3.2. Ca iyonu içeren hidrotermal ortamda 200 °C ve 230 °C 'de işlenmiş titanyum üzerinde kaplama kalınlığının zamana bağlı değişimi.

SBF içersinde bekletme süresinin kaplama kalınlığına olan etkisi burada belirgin şekilde görülmektedir.

4.4.Mekanik Test Sonuçları

4.4.1.Çekme ve Çekip-Çıkarma Testlerinin Sonuçları

Yapılan mekanik testler sonucunda, yüzeylerin çekme işleminden sonraki morfolojisine bağlı olarak mekanik değerlerde belli bir eğilim olduğu görülmüştür. Çekme işleminden sonra bazı yüzeylerde yapıştırıcı kalıntıları olduğu görülürken (Şekil 4.4.1.a), bazı yüzeylerin daha pürüzsüz bir şekilde koptuğu görülmüştür (Şekil 4.4.1.b). Yüzeylerdeki bu farklılıkların incelenmesi amacıyla mekanik değerler karşılaştırılmış ve pürüzsüz kopan yüzeylerin daha doğru sonuçlar verdiğine kanaat getirilmiştir. Şekil 4.4.1'de gösterilen yüzeyler için elde edilen mekanik değerler Tablo 4.4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.4.1. 230°C’de Ca iyonu içeren ortamda işlem gören ve SBF içerisinde 2 hafta bekletilmiş iki farklı numunenin çekme işleminden sonra görülen yüzey morfolojilerine örnek iki fotoğraf.

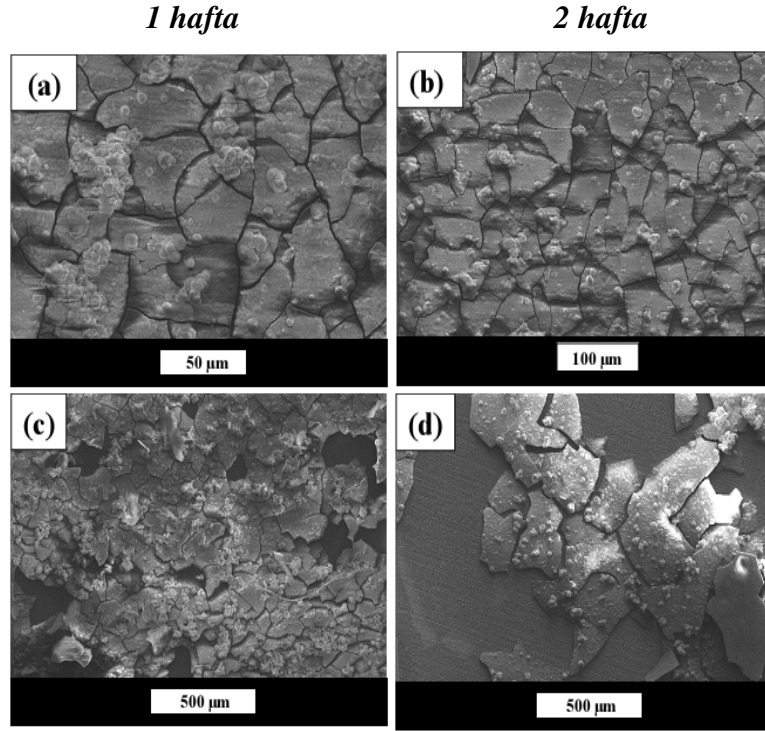
Tablo 4.4.1. Şekil 4.4.1’de gösterilen numunelere ait mukavemet değeri ve yüzey durumu tablosu.

Şartlar/Numune	Mukavemet (MPa)	Yüzey Durumu
2 Hafta CaO 230°C (Şekil 4.4.1.a)	27,81	Kötü
2 Hafta CaO 230°C (Şekil 4.4.1.b)	15,68	İyi

Tablo 4.4.1’de görüldüğü üzere bu iki yüzey morfolojisine bağlı olarak mukavemet değerleri arasında 12,26 MPa gibi bir değer farkı vardır. Bozuk yüzeylerden alınan mukavemet değerleri her ne kadar yüksek olsa da bu yanıltıcı bir durumdur. Bu nedenle yapılan mekanik işlemlerin ardından sonuçlar değerlendirilirken sadece düzgün yüzeylerin sonuçları kullanılmış, diğer veriler elenmiştir.

Sadece de-iyonize su içeren ortamda 200°C ve 230°C de işlem görmüş titanyum numuneler için yapılan çekme testi sonuçlarında apatit kaplamaya ait gerçek mukavemet değerlerine ulaşılması mümkün olmamıştır. Sadece de-iyonize su içeren ortamda işlem gören numunelerin üzerinde ilk haftalardan başlamak üzere apatit tabakasının oluştuğu ancak her hafta için de kurutma çatlaklarının oluştuğu görülmüştür. 200°C’de işlem gören titanyum numuneler üzerinde ilk etapta daha fazla apatit birikmiş olduğu gözükse de SEM görüntülerine bakıldığı zaman oluşan bu apatit kaplamanın büyük ölçüde döküldüğü görülmektedir (Şekil 4.4.2.a ve 4.4.2.b). Dökülmenin ilk haftadan itibaren başladığı ve özellikle 230°C de sulu ortamda işlem gören numunelerde bu dökülmenin daha fazla olduğu gözlemlenmiştir.

(Şekil 4.4.2.c ve 4.4.2.d). Bu dökülmeler sonucu yüzeyde oluşan çıplak titanyum bölgelerine yapıştırıcının tutunması ve bu tutunmadan dolayı yapıştırıcının da etkisi nedeniyle sadece saf su ortamında işlem gören numunelerin kaplama mukavemetlerinde istenmeyen artışların gerçekleştiği belirlenmiştir. Su numuneleri için elde edilen değerler gerçek mukavemet değerlerini yansıtmadığından dolayı burada rapor edilmemişlerdir.



Şekil 4.4.2. (a) ve (b) 200 °C de sulu ortamda işlem görmüş Titanyum numuneye ait kaplamanın SEM görüntüsü, (c) ve (d) 230 °C de sulu ortamda işlem görmüş Titanyum numuneye ait kaplamanın SEM görüntüsü

Kullanılan hidrotermal ortam şartlarında bağımsız olarak, 3 ve 4 haftalık numuneler için SBF içersinde bekleme süresi arttıkça, titanyum altlık üzerinde oluşan kaplamalarda büyük çatlaklar oluştuğu gözlemlenmiştir. Yapıştırıcının bu çatlaklardan sızması ölçülen mukavemet değerlerinin yanıltıcı olmasına neden olacaktır. 1 haftalık numunelerde ise bazı bölgelerde çıplak metal bölgelerinin olduğu görülmüştür. Bu da yine çekme işlemleri sırasında kullanılan yapıştırıcının metal yüzeyine tutunmasına ve mukavemet değerlerinin yanıltıcı bir şekilde artmasına neden olacaktır. Burada sıralanan nedenlerden dolayı, sadece 230°C’de CaO ortamında işlem görmüş ve SBF içersinde 2 hafta süreyle bekletilerek çatlaksız

olarak kaplama edilmiş numuneye ait olan değerler rapor edilmiştir. Tablo 4.4.2’de bu değerler literatürdeki değerler ile karşılaştırılarak sıralanmıştır.

Tablo 4.4.2. 230°C’de Ca içeren ortamda ön işlem görmüş ve SBF içersinde 2 hafta bekletilmiş numunelere ait mukavemet ölçümleri ve literatür değerleri.

Numune	Mukavemet (MPa)		Kaynaklar
	Ölçülen	Literatürdeki Değer	
Ø24 mm Disk (Çekme)	16,4±3,9	15,5±0,6 ile 8,44±0,44 arası	Chen, 2009
Ø15 mm Disk (Çekme)	8,5±3,6	9,8 ile 11,5 arası	Kokubo, 1996
		8,52±2,41 ile 17,23±2,55 arası	Qu, 2008
		16,6 ile 21 arası	Tas, 2004
			Wang, 2008
Ø1 mm Tel (Kesme)	7,7±0,9	4,0 ile 5,5 arası	Onoki, 2005

Mukavemet testlerinde elde edilen değerler genel olarak literatürde elde edilen değerler ile uyumluluk göstermektedir.

4.4.2.Kırılma Yüzeylerinin Karakterizasyonu

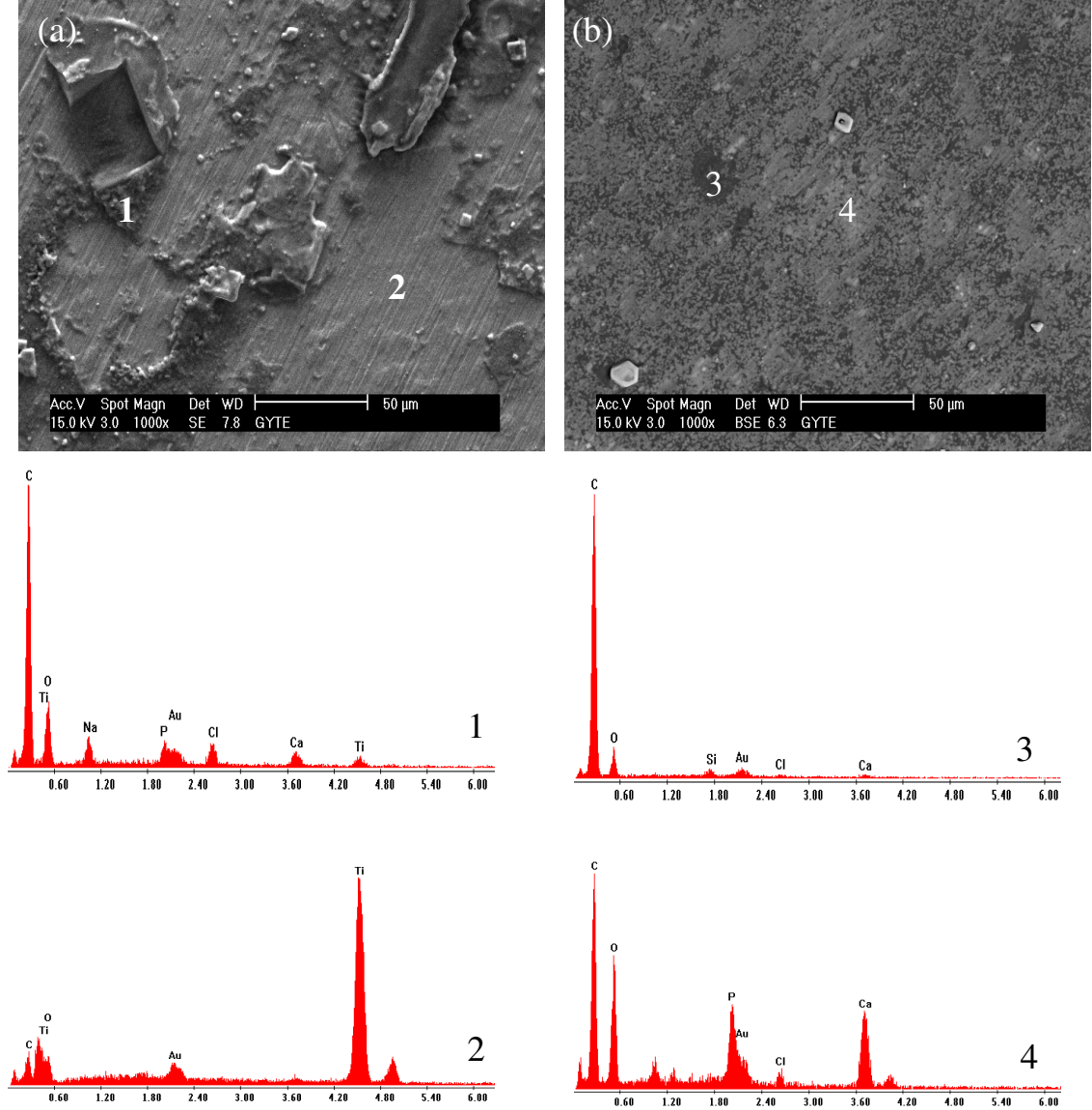
Kırılma yüzeylerinin incelenmesi amacıyla çekme testlerinin ardından çekme numuneleri taramalı elektron mikroskobu altında incelenmiştir. Çekme testlerinde kullanılan 80mm yüksekliğindeki çelik aparatlar taramalı elektron mikroskobunun numune bölmesine yerleştirmek için fazla yüksek olduğundan bu aparatların yüzeylerine zarar vermeyecek şekilde boyları uygun yüksekliğe getirilmiştir.

Numunelerin çekilmesinin ardından elimizde üzerinde titanyum disk bulunan (Şekil 4.4.14.a) ve bulunmayan (Şekil 4.4.14.b) olmak üzere iki parça bulunmaktadır. Apatit kaplamanın çekme işleminden sonra hangi parçada kaldığını görebilmek için taramalı elektron mikroskobu altında belli noktalarda EDX taraması yapılmıştır. Kaplamanın hangi parçada kaldığını anlamak kırılmanın nereden olduğunu anlamak için önemlidir. Kırılmanın gerçekleşme ihtimalleri şu şekilde sıralanabilir.

- Apatit-yapıştırıcı ara yüzeyinden kırılma.
- Apatit kaplamanın içinden kırılma.

- Apatit-titanyum altlık ara yüzeyinden kırılma.

Yapıştırıcının kürleşmesinin tam olarak gerçekleşmemesi durumunda kırılma yapıştırıcı içersinden de gerçekleşebilmektedir.



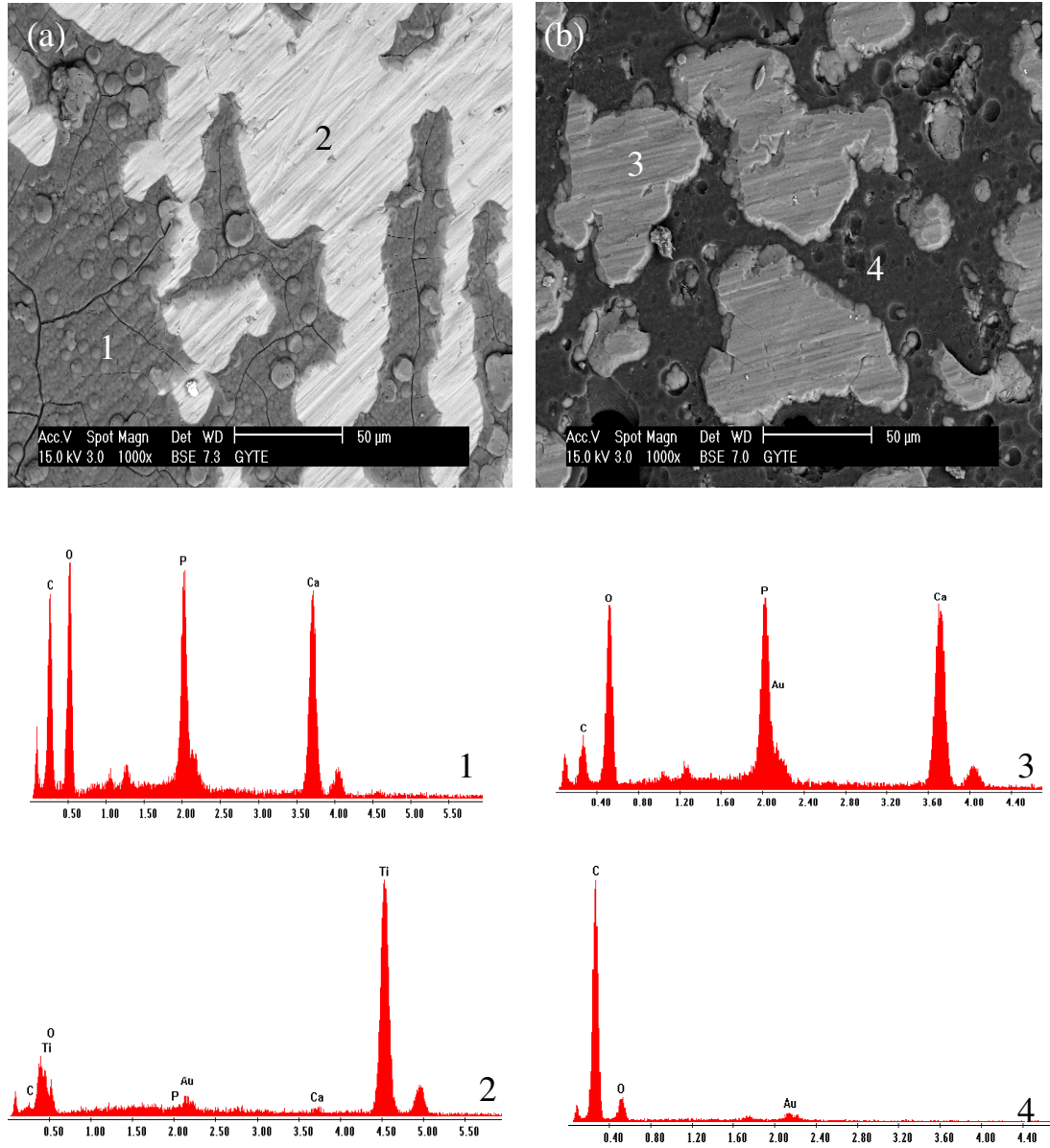
Şekil 4.4.3. 230 °C’ de Ca iyonu içeren ortamda ön işlem görmüş ve 1 hafta süresince SBF içerisinde bekletilmiş titanyum numune üzerinde oluşan apatit kaplamaya ait kırılma yüzeyinin SEM görüntüleri ve bu yüzeylere ait EDX analizleri. (a) Titanyum bulunan yüzey, (b) çekme aparatının yüzeyi.

Şekil 4.4.3’de 230°C de 0,02mol/lt CaO ortamında hidrotermal işlem görmüş ve 1 hafta süre ile yapay vücut sıvısı içerisinde bekletilerek apatit ile kaplanmış numuneye ait kırılma yüzeyi görüntüsü verilmiştir. Yüzeyde işaretlenmiş olan 1, 2, 3 ve 4 numaralı noktalardan alınan EDX analizlerine ait grafikler yine Şekil 4.4.3’de

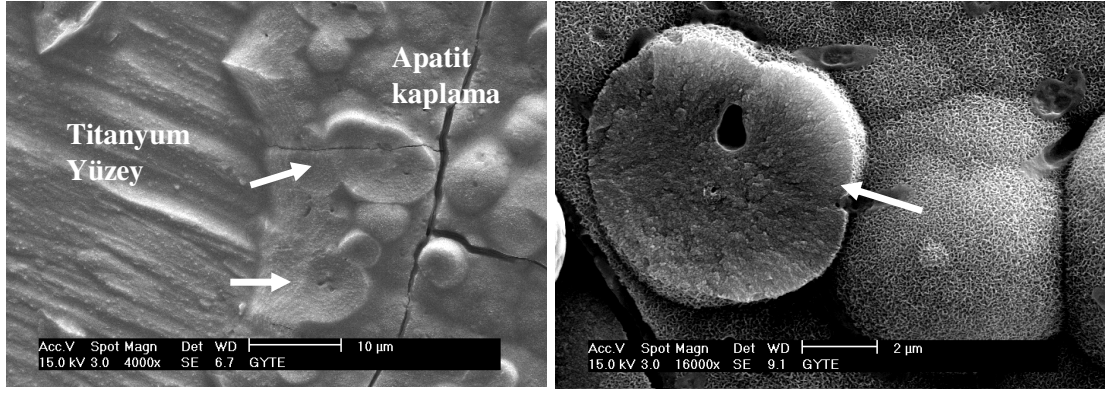
gösterilmiştir. Titanyum yüzeyinden alınan SEM görüntüsü Şekil 4.4.3.a'da gösterilmektedir. 1 numaralı noktada alınan EDX analizinde bu noktada yapıştırıcı ile birlikte eser miktarda apatit bulunduğu görülmüştür. 2 numaralı noktadan alınan EDX analizinde ise apatite rastlanmamıştır. Bu noktada apatit kaplama tamamen titanyum yüzeyinden ayrılmıştır. Şekil 4.4.3.b'de çekme aparatı yüzeyinden alınan SEM görüntüsü verilmiştir. 3 numaralı noktadan alınan EDX analizinde yapıştırıcıya ait pikler alınırken 4 numaralı noktada apatit pikleri görülmektedir.

Bilindiği üzere kaplama kalınlığı yapay vücut sıvısı içerisinde bekleme süresi ile orantılı olarak artmaktadır. 1 haftalık bekleme süresinde titanyum yüzeyinde az da olsa kaplanmamış bölgelerin bulunduğu daha önce belirtilmişti. Şekil 4.4.3'de verilen EDX analizlerinden de görüleceği üzere 1 haftalık numunede Ca ve P piklerine sadece belli noktalarda rastlanmıştır. Bu da mevcut kaplamanın büyük oranda yapıştırıcıda kaldığını göstermektedir. Mekanik grafikleri açıklanırken yapıştırıcının titanyum yüzeyine temas ettiği ve mekanik değerlerde istenmeyen artışlara neden olduğu belirtilmişti. Şekil 4.4.3.a'da titanyum yüzeyine tutunmuş olan yapıştırıcı görülmekte ve tahminlerimizi doğrulamaktadır.

Şekil 4.4.4'de 2 haftalık çekme numunesinin iki parçasına ait SEM görüntüleri ve bu görüntüler üzerindeki 1, 2, 3 ve 4 numaralı noktalardan alınmış EDX analizlerine ait grafikler verilmiştir. Şekil 4.4.4.a'da titanyum yüzeyinden alınan SEM görüntüsü gösterilmektedir. 1 numaralı noktadan alınan EDX analizinde görülen şiddetli Ca ve P pikleri, bu noktada apatit kaplama olduğunu göstermektedir. 2 numaralı bölgede Ti pikleri güçlüdür. 2 numaralı noktada apatit kaplama yüzeyden tamamen ayrılmasına rağmen 1 numaralı noktada apatit kaplama yüzeyde kalmıştır. Yapıştırıcı sadece tam olarak yapıştığı bölgeleri koparabilmiş, tam olarak yapışamadığı bölgelerde kaplamanın titanyum yüzeyine tutunması kuvvetli olduğundan bu noktada kaplamayı koparamamıştır. Özellikle aşırı tane büyümesinin olduğu bölgelerde bu durum daha net gözlemlenmektedir. Aşırı şekilde büyümüş apatit yumrularının oluşturduğu yükseklik farkından dolayı yapıştırıcının tüm yüzeye eşit şekilde etki edemediği ve yapıştırıcı ile kaplama arasında boşlukların oluşmasına sebep olduğu düşünülmektedir. Bununla birlikte aşırı büyümüş tanelerden kopmaların gerçekleşmesi durumu da söz konusu olduğundan kaplamanın bağlanma mukavemet değerlerine negatif bir etkide bulunmaktadır (Şekil 4.4.5).



Şekil 4.4.4. 230 °C’ de Ca iyonu içeren ortamda ön işlem görmüş ve 2 hafta boyunca SBF içerisinde bekletilmiş Titanyum numune üzerinde oluşan apatit kaplamaya ait kırılma yüzeyinin SEM görüntüleri ve bu yüzeylere ait EDX analizleri. (a) Titanyum bulunan yüzey, (b) Çekme aparatının yüzeyi.



Şekil 4.4.5. Aşırı büyümüş apatit yumrularından gerçekleşen kopmaya ait SEM görüntüleri.

Titanyum üzerindeki kopma yüzeyi genel olarak incelendiğinde kopmanın gerçekleştiği ve gerçekleşmediği bölgeler arasında eşit bir dağılım olduğu görülmektedir.

5.GENEL SONUÇ ve TAVSİYELER

Bu çalışmada, biyomalzeme uygulamalarından yaygın kullanım gören titanyum metalinin yüzeyinin hidrotermal işlem ile modifikasyonu, modifikasyonu gerçekleştirilen titanyumların yapay vücut sıvısı içerisinde bekletilerek biyoaktif bir malzeme olan apatit ile kaplanması ve bu kaplamanın titanyum altlıklara olan bağlanma mukavemetinin çeşitli mekanik testler ile incelenmesi ele alınmıştır ve elde edilen sonuçlar aşağıda listelenmiştir:

1) Hidrotermal işlem, titanyum metali yüzeyine Ca iyonunun aşılması için kullanılabilmektedir.

2) Hidrotermal işlem esnasında kullanılan ortam şartlarının biyomimetik yöntem kullanılarak üretilen kaplama üzerinde belirgin etkisi vardır. Hidrotermal ortam sıcaklığının ve basıncının artması daha sonra oluşacak olan apatit kaplama oluşumu hızının artmasını sağlamıştır.

3) Hidrotermal sonucunda titanyum yüzeyinde oluşan Ca iyonunca zengin yüzey XRD ve SEM ile belirlenemeyecek kadar ince olduğundan XPS analizi gerekmektedir. Yapılan XPS analizi sonucunda, hidrotermal yöntem kullanılarak yüzeye Ca iyonu aşılabilirdiği belirlenmiştir.

4) Yüzey modifikasyonu yapılan titanyum altlıkların, yapay vücut sıvısı içerisinde bekleme süresine bağlı olarak, titanyum yüzeyinde oluşan kaplamanın kalınlığı artmaktadır. 2 hafta ve daha uzun sürelerde tüm numuneler için yüzeylerin tamamının kaplandığı görülmüştür.

5) SBF içinde bekletme süresi ve hidrotermal ön işlem şartlarının, kaplama tabasında çatlak oluşumuna etkisi olmuştur. (i) Sadece su içeren ortamda her iki sıcaklıkta ön işlem görmüş titanyum yüzeylerinde, tüm kaplama süreleri için, oluşan apatit katmanlarının hepsinde kurutma sonrası çatlak oluşumu meydana gelmiştir. (ii) Ca iyonu bulunan hidrotermal ortamda 230 °C 'de ön işlem görmüş numuneler için 1

ve 2 haftalık kaplama süreleri sonunda elde edilen kaplamalarda kurutma sonrası çatlak meydana gelmemiştir.

6) Kaplama üzerinde çatlak oluşumunun engellenmesi nemli ortamda ve oda sıcaklığında, yavaş bir kurutma rejiminin kullanılması 1 ve 2 haftalık numuneler için uygun bir yöntemdir. Bu yöntem 3 ve 4 haftalık numunelerde kaplama kalınlığının artması nedeniyle başarılı olmamaktadır.

7) Disk ve tel numunelere uygulanan mekanik testler sonucunda numune yüzeyinin çatlak bulundurması ve kaplama kalınlığının mekanik sonuçlara etkisi olduğu görülmüştür.

8) Yapay vücut sıvısı içersinde bekletilme süresi arttıkça mekanik değerlerde azalan bir eğilim olduğu görülmektedir. Buradaki bu ters oranın nedeni yapay vücut sıvısı içersinde bekleme süresi arttıkça, kaplama kalınlığının ve çatlak miktarının artmasından kaynaklanmaktadır.

9) CaO bulunan ortamda işlem görmüş titanyum altlıklar üzerinde oluşan kaplamaların kalitesi belirgin şekilde fark edilmektedir. Sadece su ortamında işlem gören altlıklar üzerindeki kaplamalar pul pul dökülme gösterirken, CaO bulunan ortamda işlem gören altlıklar üzerinde oluşan kaplamalarda bu durum görülmemiştir.

10) Mekanik veriler değerlendirilirken yapıştırıcının etkisi göz önüne alınmalıdır. Kaplama üzerindeki çatlaklar ve 1 haftalık numuneler üzerinde bulunan tamamlanmamış kaplamalar, yapıştırıcının titanyum yüzeyine temasına müsaade etmekte ve bu da mekanik değerlerde istenmeyen artışlara neden olmaktadır.

11) Çekme işleminin ardından numune yüzeyleri incelenerek düzgün kopmaların gerçekleştiği yüzeylerden elde edilen veriler dikkate alınmış ve en doğru verilerin çatlak içermeyen numunelerden elde edildiği görülmüştür.

12) 230°C sıcaklıkta 0,02mol/lit CaO çözeltisi içersinde hidrotermal işlem görmüş ve 2 hafta süresince SBF içerisinde bekletilerek apatit ile kaplanmış numune optimum sonuçları vermiştir.

İleriki çalışmalarda, Ca iyonunun etkisinin daha belirgin görülebilmesi için hidrotermal ortamda kullanılan CaO çözeltisinin derişimi arttırılabilir. Bunun yanı sıra hidrotermal ortamın sıcaklığının ve hidrotermal işlemin süresinin arttırılması da uygulanabilecek yöntemlerden birisidir

KAYNAK

- [1] Williams, D.F., Definition in biomaterials. In: Progress in Biomedical Engineering, Amsterdam:Elsevier, S. 67.
- [2] Park J. B. and Bronzino J. D., Biomaterials: Principles and Applications, CRC Press.
- [3] Barbucci R., Integrated Biomaterials Science, Kluwer Academic Publishers, S.209.
- [4] Hin T. S., Engineering Materials for Biomedical Applications, World Scientific, S.2-6
- [5] American Society for Testing and Materials, F67–89, p.39; F136–84, S.55, 1992
- [6] Davidson J.A., Mishra A.K., Kovacs P. and Poggie R.A. (1994), New surface hardened, low-modulus, corrosion-resistant Ti–13Nb–13Zr alloy for total hip arthroplasty. Biomed. Mater. Eng. 4, 231–243.
- [7] Kokubo T., Matsushita T., Takadama H., Titania-based bioactive materials, Journal of the European Ceramic Society 27 (2007) 1553–1558.
- [8] Wei M., Uchida M., Kim H.-M., Kokubo T., Nakamura T., Apatite-forming ability of CaO-containing titania, Biomaterials 23 (2002) 167–172.
- [9] Kokubo T., Kim H.-M., Kawashita M. and Nakamura T., Bioactive metals: preparation and properties, J. Mat. Sci.: Materials in Medicine, 15, 99 (2004).
- [10] Nakagawa M., Zhang L., Udoh K., Matsuya S., Ishikawa K., Effects of hydrothermal treatment with CaCl₂ solution on surface property and cell response of titanium implants, J. Mat. Sci.: Materials in Medicine, 16, 985 (2005).

- [11] Narayanan R., Seshadri K., Kwon Y., Kim H.-M., Calcium Phosphate-Based Coatings on Titanium and Its Alloys, *J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater* 85B: 279–299, 2008.
- [12] Cui C., Liu H., Li Y., Sun J., Wang R., Liu S., Greer A. L., Fabrication and biocompatibility of nano-TiO₂/titanium alloys biomaterials, *Materials Letters* 59 (2005) 3144 – 3148
- [13] Jalota S., Bhaduri S. B., Tas A. C., Using a synthetic body fluid (SBF) solution of 27 mM HCO₃[−] to make bonesubstitutes more osteointegrative, *Materials Science and Engineering C* 28 (2008) 129– 140
- [14] Kokubo T., *Bioceramics and their clinical applications*, Japan Medical Materials, S.490
- [15] Kim H.-M., Miyaji F., Kokubo T., Nakamura T., Bonding Strength of Bonelike Apatite Layer to Ti Metal Substrate, *J Biomed Mater Res (Appl Biomater)* 38: 121–127, 1997.
- [16] Onoki T., Hashida T., New method for hydroxyapatite coating of titanium by the hydrothermal hot isostatic pressing technique, *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 6801– 6807.
- [17] Ma J., Wong H., Kong L. B. and Peng K. W., Biomimetic processing of nanocrystallite bioactive apatite coating on titanium, *Nanotechnology* 14 (2003) 619–623.
- [18] Jalota S., Bhaduri S. B., Tas A. C., Effect of carbonate content and buffer type on calcium phosphate formation in SBF solutions, *J Mater Sci: Mater Med* (2006) 17:697–707.
- [19] Gerth H. U. V., Dammaschke T., Schäfer E., Züchner H., A three layer structure model of fluoridated enamel containing CaF₂, Ca(OH)₂ and Fap, *Dental Materials*, 23, 1521 (2007).

- [20] Asami K., Ohtsu N., Saito K. and Hanawa T., CaTiO_3 films sputter-deposited under simultaneous Ti-ion implantation on Ti-substrate, *Surface and Coatings Technology*, 200, 1005 (2005).
- [21] Holliday S. and Stanishevsky A., Crystallization of CaTiO_3 by sol–gel synthesis and rapid thermal processing, *Surface and Coatings Technology*, 188-189, 741 (2004).
- [22] Qu H., Wei M., Improvement of Bonding Strength Between Biomimetic Apatite Coating and Substrate, *J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater* 84B: 436–443, 2008.
- [23] Wang X., Li Y., Lin J., Hodgson P. D., Wen C., Effect of heat-treatment atmosphere on the bond strength of apatite layer on Ti substrate, *dental materials* 24 (2008) 1549–1555.

ÖZGEÇMİŞ

Can Poyraz SAĞ 1984 yılında İstanbul’da doğdu. Lise öğrenimini Haydarpaşa Anadolu Lisesi’nde tamamladı. 2002 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü’nde başladığı lisans eğitimini 2007 yılında tamamladı. Aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği’nde yüksek lisans öğrenimine başladı. Yüksek lisans eğitimi boyunca GYTE bünyesinde proje asistanı olarak çalıştı.