

**HİDROTERMAL KRİSTALİZASYON YÖNTEMİ
İLE Ti6Al4V ANAYAPI ÜZERİNE
BİYOSERAMİK FİLM TABAKASI
OLUŞTURULMASI**

GÖRKEM M. ŞİMŞEK

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MERSİN
ARALIK - 2013**

Görkem M. ŞİMŞEK tarafından Yrd. Doç. Dr. Önder ALBAYRAK danışmanlığında hazırlanan “Hidrotermal Kristalizasyon Yöntemi ile Ti6Al4V Anayapı Üzerine Biyoseramik Film Tabakası Oluşturulması” başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

İmza

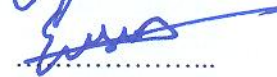
Yrd. Doç. Dr. Önder ALBAYRAK



Yrd. Doç. Dr. Onur GÜVEN



Yrd. Doç. Dr. Evren DEĞİRMENCI



Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 27/12/2013 tarih ve 2013.26/801 sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Doç. Dr. Mehmet KÜÇÜKASLAN
Enstitü Müdürü


Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

HİDROTERMAL KRİSTALİZASYON YÖNTEMİ İLE Ti6Al4V ANAYAPI ÜZERİNE BİYOSERAMİK FİLM TABAKASI OLUŞTURULMASI

Görkem M. ŞİMŞEK

ÖZ

Yapılan tez çalışması kapsamında, hidrotermal kristalizasyon yöntemi ile Ti6Al4V anayapı üzerine biyoseramik film tabakası oluşturulması amaçlanmış olup; basınç ve süre parametrelerinin, ayrıca altlıklara yapılan dağlama işleminin, oluşan yapı ve yüzey morfolojisi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Ti6Al4V anayapılar üzerine biyoseramik film tabakası oluşturulması için kaplama solüsyonu hazırlanma aşamasında Ca(NO₃)₂, EDTA, TEP ve KOH-H₂O kullanılmış olup; basınç ve süre parametrelerinin yapı ve morfoloji üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla elde edilen numuneler SEM, SEM-EDAX, XRD, FTIR analizlerine tabi tutulmuştur. Yapılan çalışma sonucunda belirlenen basınç ve süre parametreleri kullanılarak, 5 farklı dağlama işlemine tabi tutulan Ti6Al4V anayapılar üzerine hidrotermal kristalizasyon yöntemi ile biyoseramik film tabakası oluşturulmuştur. Hidrotermal kristalizasyon sonrası elde edilen numunelerin kesit görüntülerinin incelenmesinde Ti6Al4V ile HA arasında bir ara tabaka bulunduğu gözlemlenmiş olup; SEM-EDAX analizinden ara tabakanın ağırlıklı olarak Ti içerdiği belirlenmiştir. Basınç ve süre parametrelerini içeren çalışma sonucunda süre arttıkça Ti6Al4V üzerinde oluşan yapıların seyrekleştiği ve dolayısıyla ara tabakanın daha bariz şekilde ortaya çıktığı görülmektedir. Basınç ve süre parametrelerini içeren çalışma sonucunda basınç arttıkça numune üzerinde oluşan kristal yapıların büyüdüğü gözlemlenmiştir. Kaplama yüzeyinden alınan XRD analizi sonucunda oluşan yapının HA ağırlıklı olduğu; süre ile birlikte yüzeyde görünen alt tabaka alanının fazlaşması dolayısıyla artan Ti yan fazına rastlandığı belirlenmiştir. Hidrotermal kristalizasyon öncesi Ti6Al4V altlıklara uygulanan dağlama işleminden sonraki ağırlık değişimleri değerlendirilmiş ve kaplama öncesi ve sonrası SEM görüntüleri karşılaştırılmıştır. Ağırlık kayıpları ve yüzey pürüzlülükleri birbirleri ile ilişkilendirilmiştir. Dağlanmış numuneler üzerinde hidrotermal kristalizasyon yöntemiyle oluşturulan biyoseramik film tabakalarının XRD analizinden yüzeyde oluşan yapının HA olduğu belirlenmiştir. Dağlama ve hidrotermal kristalizasyon sonrasında elde edilen numunelerin yüzey morfolojileri incelendiğinde; dağlama sonucu oluşan yüzey pürüzlülüklerinin hidrotermal kristalizasyon sonucunda büyük oranda kapandığı gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyomalzemeler, Biyoseramikler, Kaplama, Hidrotermal kristalizasyon, Dağlama.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Önder ALBAYRAK, Makine Mühendisliği Bölümü, Mersin Üniversitesi

FORMATION OF BIOCERAMIC FILM LAYER ON Ti6Al4V SUBSTRATE BY HYDROTHERMAL CRYSTALLIZATION METHOD

Görkem M. ŞİMŞEK

ABSTRACT

In this thesis, formation of bioceramic film layer on Ti6Al4V substrate by using hydrothermal crystallization method was studied; and besides the effects of pressure and time, the effects of etching performed on the substrates on the structure and the morphology of the formed layer were investigated. In order to form bioceramic film layer on Ti6Al4V substrates, Ca(NO₃)₂, EDTA, TEP and KOH-H₂O were used to prepare the coating solution; different pressure and time parameters were used in the hydrothermal crystallization process; and obtained samples were characterized by SEM, SEM-EDAX, XRD, FTIR to determine the effects of parameters on the structure and the morphology of the formed coating layer. Determining pressure and time parameters were used in the stage of hydrothermal crystallization of etched Ti6Al4V substrates in order to investigate the effects of etching process on the structure and the morphology of the coating layer. The inner layer between Ti6Al4V substrate and the formed crystals was observed in the cross sectional SEM images. SEM-EDAX analysis showed that the inner layer contains mainly Ti. The results of the study related to the hydrothermal crystallization parameters (pressure and time) presented that interval between the crystals formed on the Ti6Al4V substrates increases as the time increases, and so the visibility of the inner layer increases. On the other hand, the dimensions of the crystals formed on the Ti6Al4V substrates increases as the pressure increases. The phases determined by XRD analysis are mainly hydroxyapatite (HA) for the surface of the samples after hydrothermal crystallization; and because of the visibility of the inner layer, minor Ti peaks were observed as the time parameter increases. On the other hand, before hydrothermal crystallization stage, different etching processes were performed on the Ti6Al4V substrates to investigate the morphological and structural changes. Before hydrothermal crystallization, Ti6Al4V substrates were etched by five different acid solutions and the weight loss were evaluated. Before and after the hydrothermal crystallization, surface morphologies of the samples were compared. Obtained data were discussed according to the weight loss and surface roughness. After hydrothermal crystallization, the phases determined by XRD analysis are mainly HA for the surface of the etched samples. It was observed that ceramic film layer formed on the surface of the etched samples after the hydrothermal crystallization stage caused decreasing the surface roughness.

Key Words: Biomaterials, Bioceramics, Coating, Hydrothermal crystallization, Etching.

Advisor: Assist. Prof. Dr. Önder ALBAYRAK, Department of Mechanical Engineering, Mersin University.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca benden bilgi birikimini esirgemeyen, karşılaştığım sorunlarda desteğini esirgemeyerek bana yol gösteren yüksek lisans tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Önder ALBAYRAK'a sonsuz teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitim dönemim boyunca benden manevi desteğini bir gün bile esirgemeyen bölüm sekreterimiz Meltem YÜREKLİ'ye; hem tez çalışmalarında hem de dost olarak her zaman yanımda olan Onur AĞMA'ya; deneysel çalışmalarında bana yardımcı olan Arş. Gör. Çınar ÇAĞAN'a ve Mustafa UĞURLU'ya; ayrıca yardımlarından dolayı Makine Mühendisliği Bölümü öğrencileri Nesli Hazal GELDİ, Alper GÜNÖZ, Uğur ŞAHİN ve Akın YAKICI'ya; tez çalışmalarım kapsamında yüksek sıcaklık ve basınç reaktörünü kullanmam için gerekli desteği sağlayan Prof. Dr. Murat GİZİR ve Arş. Gör. Erdal YABALAK'a; MEİTAM bünyesindeki laboratuvarları kullanmamı sağlayan Prof. Dr. Ali DÖNDAŞ, Dr. M. Serkan YALÇIN ve Nuri YANADUR'a; XRD analizlerindeki desteği için Emre CANER'e teşekkürlerimi sunarım.

Hayatta karşılaştığım zorlukları aşmamda bana yardımcı olan ve yüzümü her daim güldüren Arif YAZAR, Pelin GÜRSOY YAZAR, Esra ŞENÖZ, Feyza ŞAHİNYAZAN, İzzettin EGÜZ, Şebnem YILDIRIM EGÜZ, Kaan AYDINOĞLU, Melis ULUĞ, Merve YILMAZ ve Müjde KONUK'a teşekkür ederim.

Son olarak benim “ben” olmama ve bugünlere rahatlıkla gelebilmeme sebep olan, verdiğim kararlara en az benim kadar inanan ve beni gözü kapalı destekleyen ablam Sinem ŞİMŞEK'e, annem Düriye ŞİMŞEK'e ve babam Osman ŞİMŞEK'e teşekkürlerimi borç bilirim.

Bu çalışma Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projesi Birimi (BAP) tarafından “BAP-FBE MMB (GMS) 2012-8 YL” proje numarası altında desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
SİMGE VE KISALTMALAR LİSTESİ	x
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	3
2.1. BİYOMALZEMELER	3
2.1.2. Metalik İmplant Malzemeleri: Ti ve Ti6Al4V	5
2.1.3. Seramik İmplant Malzemeleri	9
2.1.3.1. Hidroksiapatit	12
2.1.3.2. Titanyum Dioksit	12
2.2. YÜZEY MODİFİKASYON İŞLEMLERİ	13
2.3. KAPLAMA YÖNTEMLERİ	19
2.4. HİDROTERMAL KRİSTALİZASYON YÖNTEMİ	20
3. MATERYAL VE YÖNTEM	25
3.1. Ti6Al4V ANAYAPILARIN HAZIRLANMASI	26
3.2. KAPLAMA SOLÜSYONLARININ HAZIRLANMASI	28
3.3. HİDROTERMAL KRİSTALİZASYON YÖNTEMİ İLE FİLM TABAKASI OLUŞTURULMASI	29
3.4. KARAKTERİZASYON	33

4. BULGULAR VE TARTIŞMA	35
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	54
KAYNAKLAR	56
ÖZGEÇMİŞ	63

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Biyomalzeme türlerinin avantajları, dezavantajları ve kullanım alanları	6
Çizelge 2.2. Titanyumun, alüminyum ve demirin fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması	8
Çizelge 2.3. Metalik biyomalzemelere ait yoğunluk değerleri.....	8
Çizelge 2.4. Ti6Al4V alaşımının kimyasal bileşim oranları	9
Çizelge 2.5. Vücut içerisindeki kullanım alanlarına göre biyoseramikler	11
Çizelge 2.6. H ₂ O ₂ ile Ti6Al4V anayapının dağlanmasında farklı çalışmalarda kullanılan parametreler	16
Çizelge 2.7. HNO ₃ ile Ti6Al4V anayapının dağlanmasında farklı çalışmalarda kullanılan parametreler	16
Çizelge 2.8. HF ile Ti6Al4V anayapının dağlanmasında farklı çalışmalarda kullanılan parametreler	17
Çizelge 2.9. H ₃ PO ₄ ile Ti6Al4V anayapının dağlanmasında farklı çalışmalarda kullanılan parametreler	18
Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan dağlayıcılar ve saflıkları	27
Çizelge 3.2. Çalışmada farklı dağlayıcılar kullanılarak yapılan dağlama işlemi.....	27
Çizelge 3.3. Deney parametreleri ve numune kodları	31
Çizelge 4.1. Farklı dağlama solüsyonları ile dağlanmış numunelerin ağırlık değişimleri	46

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Metalik biyomalzemelerin vücutta kullanım yerleri	7
Şekil 2.2. Ti6Al4V anayapıların SEM yüzey görüntüleri: (a) dağlama işlemi uygulanmamış; (b) %5'lik H ₂ O ₂ ; (c) %15'lik H ₂ O ₂ ; (d) %25'lik H ₂ O ₂ kullanılarak yapılan dağlama işlemleri	15
Şekil 2.3. Farklı konsantrasyonlarda H ₂ O ₂ kullanılarak yapılan dağlama işlemi ardından Ti6Al4V anayapıların 7 gün yapay vücut sıvısı içinde bekletilmeleri sonrası SEM-EDAX analizleri; (a) işlem görmemiş Ti6Al4V; (b) %5 konsantrasyon; (c) %15 konsantrasyon; (d) %25 konsantrasyon	15
Şekil 2.4. SEM yüzey görüntüleri: (a, c, d) Farklı büyütmelerde HF ile dağlama işlemi yapılmış Ti6Al4V anayapı yüzeyi; (b) HF dağlama işlemi sonrası termal anayapı metodu kullanılarak yapılan kaplama yüzeyi	17
Şekil 2.5. SEM yüzey görüntüleri: (a, b) Farklı büyütmelerde 0,1 mol/L H ₃ PO ₄ kullanılarak yapılan dağlama sonrası; (c) 1 mol/L H ₃ PO ₄ kullanılarak yapılan dağlama sonrası	18
Şekil 2.6. 200 °C'de 24 saat için çeşitli anayapılar üzerine yapılan hidrotermal işlemi öncesi ve sonrası XRD analizleri: (a) Ti6Al4V; (b) Ti; (c) Kum püskürtülmüş Ti6Al4V; (d) Paslanmaz çelik; (e) Co28Cr6Mo alaşımları. Her anayapı için; (1) Hidrotermal işlem öncesi / (2) Hidrotermal işlem sonrası	21
Şekil 2.7. 24 saat süresince 200 °C sıcaklıkta farklı anayapılar üzerine yapılan hidrotermal işlem sonrası SEM görüntüleri: (a) Ti6Al4V; (b) Ti; (c) Kum püskürtülmüş Ti6Al4V; (d) Paslanmaz çelik; (e) Co28Cr6Mo alaşımları	22
Şekil 2.8. Farklı süre parametreleri kullanılarak yapılan hidrotermal işlem sonrası FESEM yüzey görüntüleri: (a, b) 6 saat; (c-e) 8 saat; (f, g) 10 saat	22
Şekil 2.9. Farklı süre parametreleri kullanılarak yapılan hidrotermal işlem sonrası FESEM yüzey görüntüleri: (a) 12 saat; (b) 14 saat; (c) 24 saat	23
Şekil 2.10. Ti6Al4V anayapı üzerine farklı süreler kullanılarak yapılan hidrotermal işlem sonrası oluşan film tabakasının XRD analiz sonuçları: (a) 12 saat; (b) 14 saat; (c) 24 saat	23
Şekil 2.11. Farklı anayapılara uygulanan hidrotermal işlem (200 °C'de 24 saat) sonrası elde edilen numunelerin SEM kesit görüntüleri: (a) Ti6Al4V; (b)Ti; (c) Kum püskürtülmüş Ti6Al4V; (d) Paslanmaz çelik; (e) Co28Cr6Mo alaşımları	24
Şekil 3.1. Tez çalışması kapsamında kullanılan deney prosesi şeması	25

Şekil 3.2.	Tez çalışması kapsamında kullanılan anayapıların ölçülü çizimleri ...	26
Şekil 3.3.	Kaplama solüsyonu hazırlama akış şeması	29
Şekil 3.4.	Argon gazı tüpü; pompa sistemi; yüksek sıcaklık ve basınç reaktörü (soldan sağa)	30
Şekil 3.5.	12 saatlik deneyde sıcaklık ve basınç değişim grafikleri: (a) basınçsız; (b) 50 bar; (c) 100 bar	32
Şekil 4.1.	200 °C’de 86 bar basınç altında farklı süre parametreleri kullanılarak gerçekleştirilen hidrotermal kristalizasyon işlemi sonrası Ti6Al4V numunelerin kaplama yüzeyi SEM görüntüleri: (a) 6 saat (06h086b); (b) 12 saat (12h086b); (c) 24 saat (24h086b)	35
Şekil 4.2.	200 °C’de 24 saatlik sürede farklı basınç parametreleri kullanılarak gerçekleştirilen hidrotermal kristalizasyon işlemi sonrası Ti6Al4V numunelerin kaplama yüzeyi SEM görüntüleri: (a) 14 bar (24h014b); (b) 86 bar (24h086b); (c) 170 bar (24h170b)	36
Şekil 4.3.	Hidrotermal kristalizasyon sonrası 06h014b kodlu numunenin yüzey morfolojisi	37
Şekil 4.4.	EDAX haritalama sistemi kullanılarak 24h170 kodlu numuneden alınan görüntüler: (1) Haritalanma için seçilen alan; (2) Oluşumların renksel dağılımları; (a) Ca oluşumları; (b) P oluşumları; (c) Ti oluşumları; (d) K oluşumları	38
Şekil 4.5.	24h170 kodlu numunenin EDAX spektrumu	39
Şekil 4.6.	12h086b kodlu numunenin EDAX çizgi taraması ile yapılan analizi .	39
Şekil 4.7.	12h086b kodlu numunenin EDAX spektrumu	40
Şekil 4.8.	12 saat 170 bar deney parametreleri ile elde edilen numunenin kesit görüntüsü	40
Şekil 4.9.	6 saat 170 bar deney parametreleri ile elde edilen numunenin XRD analizi: (a) ham veri; (b) kalitatif analiz sonrası	41
Şekil 4.10.	12 saat 170 bar deney parametreleri ile elde edilen numunenin XRD analizi: (a) ham veri; (b) kalitatif analiz sonrası	42
Şekil 4.11.	24 saat 170 bar deney parametreleri ile elde edilen numunenin XRD analizleri: (a) ham veri; (b) kalitatif analiz sonrası	43
Şekil 4.12.	06 saat 86 bar parametreleri ile elde edilen numunenin FTIR analizi .	44
Şekil 4.13.	12 saat 86 bar parametreleri ile elde edilen numunenin FTIR analizi .	45
Şekil 4.14.	24 saat 86 bar parametreleri ile elde edilen numunenin FTIR analizi .	45

- Şekil 4.15. Farklı dağlama solüsyonları kullanılarak dağlanan Ti6Al4V numunelerin SEM yüzey görüntüleri (a) Dağlanmamış numune; (b) HCl : H₂SO₄ ile dağlanmış; (c) H₃PO₄ : H₂O ile dağlanmış; (d) HNO₃ : H₂O ile dağlanmış; (e) HCl : H₂SO₄ : H₃PO₄: H₂O ile dağlanmış; (f) HCl : H₂SO₄ : HNO₃ : H₂O 48
- Şekil 4.16. Farklı dağlama solüsyonları ile dağlanmış ve 200 °C, 24 saat ve 86 barlık parametreler ile üzerine biyoseramik film tabakası oluşturulmuş numune yüzeylerinin SEM görüntüleri; (a) HCl : H₂SO₄ ile dağlanmış; (b) H₃PO₄ : H₂O ile dağlanmış; (c) HNO₃ : H₂O ile dağlanmış; (d) HCl : H₂SO₄ : H₃PO₄: H₂O ile dağlanmış; (e) HCl : H₂SO₄ : HNO₃ : H₂O 49
- Şekil 4.17. Farklı asit solüsyonları kullanılarak dağlanmış numunelerin kaplama öncesi ve sonrası SEM görüntüleri: (a) dağlanmış Ti6Al4V numuneler; (b) dağlandıktan sonra kaplanmış Ti6Al4V numuneler; (1) HCl : H₂SO₄ ile dağlanmış; (2) H₃PO₄ : H₂O ile dağlanmış; (3) HNO₃ : H₂O ile dağlanmış; (4) HCl : H₂SO₄ : H₃PO₄: H₂O ile dağlanmış; (5) HCl : H₂SO₄ : HNO₃ : H₂O 50
- Şekil 4.18. (HCl : H₂SO₄): HNO₃ : H₂O dağlama solüsyonu kullanılarak dağlanmış numunenin EDAX multi nokta analizi yapılan bölgesi 51
- Şekil 4.19. (HCl : H₂SO₄): HNO₃ : H₂O dağlama solüsyonu kullanılarak dağlanmış numunenin EDAX multi nokta analizi spektrumu: (a) ham veri; (b) kalitatif analiz sonrası 52
- Şekil 4.20. Dağlama işlemi sonrasında kaplanan Ti6Al4V numunelerin XRD analizleri: (a) H₃PO₄ : H₂O ile dağlanmış Ti6Al4V numunenin; (b) (HCl : H₂SO₄): HNO₃ : H₂O ile dağlanmış Ti6Al4V numunenin 53

KISALTMA DİZİNİ

ASTM	Amerikan Test ve Malzemeler Derneği
Al ₂ O ₃	Alüminyum oksit
BaTiO ₃	Baryum titanat
Ca(NO ₃)	Kalsiyum nitrat
EDTA	Ethylenediamine tetraasetik asit
FTIR	Fourier transform infrared Spectroscopy
HA	Hidroksiapatit
HCl	Hidroklorik asit
HF	Hidroflorik asit
HNO ₃	Nitrik asit
H ₂ O ₂	Hidrojen peroksit
H ₃ PO ₄	Fosforik asit
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
HSP	Hekzogonal sıkı paket
HMK	Hacim merkezli kübik
KOH	Potasyum hidroksit
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TEP	Trietil fosfat
Ti	Titanyum
Ti6Al4V	Titanyum alüminyum vanadyum alaşımı
TiO ₂	Titanyum dioksit
XRD	X-ışın difraksiyonu
YMK	Yüzey merkezli kübik
ZrO ₂	Zirkonyum dioksit

1. GİRİŞ

Sağlık alanında önemli bir yeri olan ve insanların yaşam kalitesini arttıran biyomalzemeler günümüzde öncelikli çalışma konuları arasındadır. İmplantlar ile ilgili istatistikler, biyomalzeme endüstrisinin sağlık sektöründeki yerini ve ekonomik önemini vurgulamaktadır. 1998 yılında, dünya çapındaki biyomalzeme pazarı yaklaşık olarak 25 milyar € olarak tahmin edilmiş olup bunun yaklaşık 7 milyar €'su Avrupa, 10 milyar €'su ise Amerika'ya ait olduğu belirtilmektedir [1].

Biyomalzemeler, insan vücudundaki canlı dokuların işlevlerini yerine getirmek veya desteklemek amacıyla kullanılan doğal ya da sentetik malzemeler olup; metaller, seramikler, polimerler ve kompozitler olmak üzere 4 ana gruba ayrılırlar [2].

Biyoseramikler yaygın olarak sert iskelet dokularını onarmada veya bu dokuların yerine geçmede kullanılırlar. Genelde toz halde dolgu malzemesi olarak, sinterlenmiş biçimi ile doğrudan ve metal implantların kaplanmasında kullanılabilirler [3-5]. Biyoseramik malzemeler (hidroksiapatit, trikalsiyum fosfat, titanyum dioksit, alüminyum oksit, zirkonyum oksit, ...) içinde hidroksiapatit (HA) yüksek biyoyumluluğu ve kimyasal açıdan kemik ile benzerliği dolayısıyla öne çıkmakta olup; kaplama malzemesi olarak kullanılması durumunda, implantın kemiğe daha hızlı ve kararlı tutunması, kemik ile implant arasında güçlü bir bağ oluşturması ve kemik yapıya uyum sağlaması gibi avantajları vardır [6-8]. Titanyum dioksitin (TiO_2) ise osteoblast tutulmayı artırma ve hücre büyümesini uyarma gibi avantajları bulunmaktadır [6, 9-11]. Kaplama malzemesi olarak TiO_2 ve kalsiyum titanat ($CaTiO_3$) kullanımının kaplamanın bağlama dayanımını arttıracığı düşünülmektedir [4, 12, 13].

Ortopedi ve diş implantları gibi yüksek dayanım gereken uygulamalarda metal implantlar (Ti, Ti6Al4V, 316 L paslanmaz çelik) kullanılmakta [14-16], metal implantların yüksek mekanik avantajları ile biyoseramiklerin yüksek biyoyumluluğunu birleştirmek amacıyla, metal implantların biyoseramik kaplanması üzerine çalışmalar yapılmaktadır [6, 17-19]. Biyoseramik kaplama için;

plazma sprej [20], elektroforetik depozisyon [12, 21, 22], hidrotermal kristalizasyon [13, 23], daldırma kaplama, sol-gel [24], biomimetik kaplama [24], termal sprej ve lazer biriktirme (PLD), elektrokimyasal biriktirme [15, 25] gibi birçok metot olmasına karşın hidrotermal kristalizasyon yöntemi düşük maliyet, ek bir sinterleme işlemi bulunmaması dolayısıyla ilgi çekmekte olup gelişme aşamasındadır.

Bu tez çalışması kapsamında, hidrotermal kristalizasyon yöntemi ile Ti6Al4V anayapı üzerine biyoseramik film tabakası oluşturulmasına yönelik çalışmalar yapılmıştır. Hidrotermal kristalizasyon işleminde basınç ve süre parametrelerinin, ayrıca dağlamanın oluşan film tabakası ve morfoloji üzerindeki etkileri belirlenmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

2.1. BİYOMALZEMELER

Biyomedikal uygulamaların temelini, travmaya uğramış, hastalıklı veya normal fonksiyonlarını yerine getiremeyen vücut organ ve dokularının iyileştirilmesi ya da aynı fonksiyonu yerine getirebilecek şekilde tasarlanan yapay bir sistemle (implant, protez) değiştirilmesi oluşturmaktadır.

2008 yılı itibariyle yaklaşık 25,5 milyar Amerikan Dolar'lık bir hacme sahip olan küresel biyomalzeme ürün piyasasının 2014 yılında 58 milyar Amerikan Doları olması beklenmektedir. Bu süreç içinde biyomalzeme piyasasının yıllık %15'lik büyüme gerçekleştirmesi beklenmektedir. Küresel piyasa içinde en büyük payın %42 ile Kuzey Amerika pazarında olduğu; bunu sırayla Avrupa ve Asya pazarlarının izlediği belirtilmektedir [26, 27].

İnsan vücudunda kullanılan biyomalzemeler iki farklı amaçla kullanılırlar. Birincisi geçici olarak insan vücuduna yerleştirilen ve sonrasında alınan (cerrahi ekipmanlar, kırılan kemiği sabitlemek için kullanılan malzemeler), ikincisi ise kalıcı olarak yerleştirilip herhangi bir organ ya da dokunun görevini üstlenen (implantlar, eklem implantları, vidalar, kalp stentleri) biyomalzemelerdir.

Biyomalzemeler bu uygulamalar dahilinde sürekli olarak veya belirli aralıklarla vücut akışkanlarıyla temas etmektedirler ve genellikle insan vücudunun çok değişken koşullara sahip olan ortamlarında kullanılmaktadırlar. İnsan vücudunda kullanılacak bir biyomalzemenin, üstlendiği biyolojik fonksiyonu çevre dokulara zarar vermeden yerine getirebilmesi için bazı temel özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bu özellikler, biyoyumluluk, uygun mekanik özelliklere sahip olma, korozyon direnci ve biyoaktivite şeklinde sıralanabilir.

Biyoyumluluk bir biyomalzemenin sahip olması gereken en önemli özelliklerinden biridir. Çünkü vücut içinde kullanılacak bir biyomalzemenin beklenen özellik, kullanılan malzemenin herhangi bir komplikasyona sebep

vermeden bünye tarafından kabul edilmesidir [28]. Yani biyouyumluluk en genel anlamda canlı dokularla temasta olan herhangi bir materyalin sistemik ve lokal toksisite, alerjik etki yapmaması, inert özellikleri ile vücudun yumuşak ya da sert dokularında “doku reaksiyonu” oluşturmaması ve konak dokularla önemli etkileşim yapmaması, yani istenilen klinik kullanımda uygun ve avantajlı doku cevabı oluşturması olarak ifade edilmektedir [29].

Wintermantel ve Mayer [30], biyouyumluluk terimini yüzey uyumluluğu ve yapısal uyumluluk olmak üzere 2 farklı sınıfta değerlendirmektedir. Bunlardan birincisi yapısal biyouyumluluktur ve implant yapısının, etrafını çevrelediği dokuların mekanik karakterine olan uyumu şeklinde tanımlanır. İkincisi ise yüzeysel biyouyumluluktur ve implantın, kendisini çevreleyen dokularla fiziksel, kimyasal, biyolojik ve morfolojik olarak uyumlu yüzey özellikleri göstermesi olarak tanımlanır [30].

Biyomalzemeler vücutta kullanım alanlarına göre oldukça yüksek kuvvetlere ve gerilmelere maruz kalabilirler. Oluşan yüklenmeler vücudun hareketine bağlı olarak hem statik hem de dinamik olabilirler. Örneğin bir insanın günlük yaşamı sırasında kemikleri yaklaşık olarak 4 MPa, tendonları ise 40-80 MPa değerinde gerilim altında çalışırlar. Bir kalça ekleminde ortalama yük, vücut ağırlığının 3 katına, sıçrama durumunda ise 10 katına kadar çıkabilmektedir. Vücudun maruz kaldığı bu gerilimler oturma, ayakta durma, koşma faaliyetleri sırasında devamlı tekrarlanırlar. Kemik ya da eklem görevi görececek bir implantın mekanik olarak bu zor çalışma koşullarına karşı dayanıklı olması beklenmektedir [31].

Biyomalzemelerden beklenen bir diğer özellik ise korozyon direncidir. Korozyon; malzeme yüzeyinden başlayan, kimyasal ve elektrokimyasal tepkime sonucunda ilerleyen, malzemenin değişikliğe uğraması ya da aşınması olarak tanımlanabilir. Korozyon, cerrahi implantasyonda dikkat edilmesi gereken önemli konulardan biridir. Çünkü vücuttaki ortam özellikle metalik malzemeler için yüksek korozyon koşulları oluşturacak bir ortamdır ve kullanılan metaller korozivitesi yüksek sıvılardan kolayca etkilenirler. İnsan vücudu ve esas olarak vücut sıvısı da

metallere yüksek korozyon koşulları oluşturacak dinamik bir ortamdır. İmplant olarak insan vücuduna yerleştirilen bir metalin korozyona uğraması durumunda, korozyon sonucu oluşan ürünler canlı organizma için toksik etki gösterebilmektedir [32]. Bu açıdan, biyomedikal alanda kullanılacak malzemelerin korozyon direncinin mümkün olduğunca yüksek olması istenmektedir.

Biyoaktiflik ise oluşan özel bir biyolojik tepkime nedeniyle, malzeme ile doku arasındaki bağ oluşumu ve kolojen dokularlar biyolojik etkileşime girebilmeleri şeklinde açıklanabilir. İmplant olarak kullanılan biyoaktif yapı üzerinde görülen ve biyolojik etkileşim sonucu oluşan tabaka, hem fiziksel hem de kimyasal açıdan insan kemiğinin yapısına birebir benzerdir. İmplantın, doku ile bağ oluşturmasının temel nedeni de bu benzerlik olarak açıklanabilir [33].

2.1.1. Biyomalzemelerin Sınıflandırılması

Biyolojik uygulamalar açısından malzeme seçimi implant ve diğer tıbbi cihazların tasarımında da çok önemlidir. Biyomalzemeler; metaller, seramikler, polimerler ve kompozitler olmak üzere 4 ana gruba ayrılırlar [34]. Çizelge 2.1’de biyomalzeme üretiminde kullanılan malzemeler, bu malzemelerin avantajları, dezavantajları ve kullanıldıkları yerler sunulmaktadır [35, 36].

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında metalik ve seramik biyomalzemeler kullanıldığından tez kapsamında metalik implant malzemeleri ve seramik implant malzemeleri üzerinde durulmuştur.

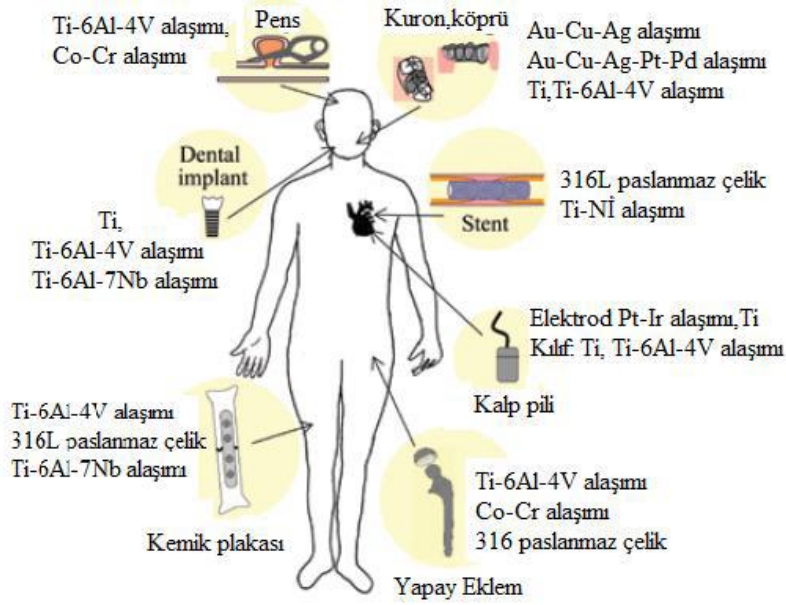
2.1.2. Metalik İmplant Malzemeleri: Ti ve Ti6Al4V

Metalik biyomalzemeler, diğer biyomalzemelerle karşılaştırıldığında daha iyi dayanım özelliklerine sahip olduğundan, yüksek gerilim ve kuvvetlerin meydana gelebileceği iskelet yapılandırmalarında kullanılmaktadır [37]. Metalik biyomalzemeler paslanmaz çelikler, Co-Cr tabanlı alaşımlar, titanyum ve titanyum alaşımları gibi sınıflara ayrılabilirler.

Çizelge 2.1. Biyomalzeme türlerinin avantajları, dezavantajları ve kullanım alanları [35, 36]

Malzemeler	Avantajları	Dezavantajları	Uygulama Alanları
<u>Polimerler:</u> Nylon, Teflon, Polipropilen, Poliüretan, PTFE, Poliamid, Polistiren, PMMA, Silikon, Kauçuk, Polietilen, vb.	Esneklik, kolay üretim, düşük yoğunluk, biyouyumlu, ucuz, kolay şekillendirebilme, steril,	Düşük mekanik dayanım, düşük elastik modülüs, genellikle biyoaktif değil, bozunarak toksik ürünler verebilmesi, düşük kimyasal inertlik	Kulak ve burun implantları, kan damarı protezleri, kalp kapakçıkları ecza şişesi, katater, ortopedik implantlar kan ve çözelti poşeti, cerrahi ambalaj, diyaliz gereçleri, bağlantı, sonda, eklemler, kalça protezi, yapay damar
<u>Metaller ve Metal Alaşımları:</u> Titanium ve alaşımları, Paslanmaz çelik, Co-Cr alaşımları, Dental Metaller (Cu, Ag, Sb, Hg, Au vb.), Silisyum vb.	Düşük aşınma direnci, kolay üretim, yüksek mekanik dayanım, şekillendirilebilir, yıpranmaya karşı dirençli	Normal düzey biyouyumluluk, yüksek yoğunluk, biyoaktif değil, toksik salınım yapması, düşük kimyasal inertlik	Kemik plakaları ve vidaları, kırık klişeleri, kalça çivileri, dental uygulamalar, ortopedik protezler, kalp pili elektrotları, eklemler
<u>Seramikler:</u> Alumina, Zirkonya, Hidroksiapatit, Biyoaktif cam seramikler, Trikalsiyum fosfat vb.	Biyouyumlu, biyo inert, biyoaktif, biyobozunur, yüksek kimyasal dayanım, aşınma direnci	Düşük kırılma tokluğu, zor üretim, yüksek yoğunluk, düşük yorulma dayanımı,	Kalça protezleri, dental uygulamalar, kemik dolgu maddesi, yapay tendon ve bağlar, göz lensi, kulak implantları, çene ve omurga cerrahisi
<u>Kompozitler:</u> HA-PE Alumina-Zirkonya vb.	Kontrol edilebilen mikroyapı ve mekaniksel özellikler, yüksek biyoaktivite, iyi yorulma dayanımı, aşınma direnci, steril, kararlı, inert	Üretimi zor, pahalı	Kalp damarları, eklem protezleri, kemik protezi.

Metalik biyomalzemeler yüklerle karşı yüksek mukavemet göstermeleri, üstün yorulma dirençleri ve kırılma öncesinde plastik deformasyona uğramaları nedeniyle biyomalzemelerin üretiminde öncelikli olarak kullanılmışlardır. Şekil 2.1’de vücudun çeşitli kısımlarında kullanılan metalik biyomalzemeler gösterilmektedir [38].



Şekil 2.1. Metalik biyomalzemelerin vücutta kullanım yerleri [38]

Titanyum ve alaşımları en çok kullanılan metalik biyomalzemeler arasında yer almaktadır [39]. Titanyum $4,54 \text{ g/cm}^3$ yoğunluğa sahip hafif bir metaldir; bu yoğunluk değeri alüminyum ve demirin yoğunluk değerlerinin arasındadır. Titanyum demirden daha yüksek bir ergime noktasına sahip olup; demir ve alüminyum arasında ortalama bir elastikiyet modülüne sahiptir. Hafif metal olarak bilinen alüminyumun iki katı, demir veya nikelin ise yarı özgül ağırlığına sahiptir. Titanyumun yoğunluk, ergime noktası ve elastikiyet modülü Çizelge 2.2’de alüminyum ve demir ile karşılaştırılmalı olarak sunulmuştur [40].

Bunun yanı sıra titanyum, 316L paslanmaz çelik ve kobalt alaşımlarına göre daha hafif bir malzemedir. Metalik biyomalzemelere ait yoğunluklar Çizelge 2.3’te gösterilmiştir.

Çizelge 2.2. Titanyumun, alüminyum ve demirin fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması [40]

	Titanyum	Alüminyum	Demir
Yoğunluk (gr/cm ³)	4,54	2,7	7,87
Elastikiyet Modülü (GPa)	115	62	194
Ergime Noktası (°C)	1668	660	1536
Oda sıcaklığındaki kristal yapısı	HSP	YMK	HMK

Çizelge 2.3. Metalik biyomalzemelere ait yoğunluk değerleri [33]

Malzeme	Yoğunluk (g/cm ³)
Ti ve Alaşımları	4,5
316L Paslanmaz Çelik	7,9
CoCrMo Alaşımları	8,3
CoNiCrMo Alaşımları	9,2
NiTi Alaşımları	6,7

Diğer metalik implantlar ile karşılaştırıldığında titanyum ve titanyum alaşımları doku tarafından kabul edilebilirliği yüksek ve kemikle bağlanması iyi olan metalik biyomalzemelerdendir. Sahip oldukları bu özellikleri sayesinde yapay kalça ve diz eklemleri, kemik levhaları gibi ortopedi alanlarında ve diş implantları gibi dental alanlarda yoğun olarak kullanılan implant malzemeleridir [39]. Titanyum sahip olduğu yüksek korozyon direncini yüzeyinde oluşan koruyucu oksit tabakasına borçludur. Bu katman titanyuma yüksek biyoyumlu bir yüzey ve korozyona karşı direnç özelliği sağlamaktadır [40, 41].

Alaşım elementlerinin titanyuma ilavesi bu malzemeye birçok özellik kazandırmaktadır. Günümüzde biyomalzeme olarak en yaygın kullanılan titanyum alaşımı Ti6Al4V'dur ve kullanılan toplam titanyum alaşımı miktarının yarısını

oluşturmaktadır. Alaşımlandırılmamış titanyum; toplam kullanılan miktarın %20 ila %30'unu teşkil eder [43]. Ti6Al4V alaşımı ağırlıkça %5,5-6,5 alüminyum, %3,5-4,5 vanadyum ve geri kalan miktarda titanyumdan oluşur. Ti6Al4V alaşımının kimyasal bileşim oranları Çizelge 2.4'te verilmiştir [42, 44].

Çizelge 2.4. Ti6Al4V alaşımının kimyasal bileşim oranları [42]

Element	Kütle %
Ti	89,72
Al	6
V	4
C	0,02
Y	0,0007

2.1.3. Seramik İmplant Malzemeleri

Günümüzde biyoseramikler vücudun birçok bölgesinde başarıyla kullanılmakta ve devam eden araştırmalar neticesinde kullanım alanları gün geçtikçe artmaktadır [31, 45, 46]. İskelet ve kas sisteminin hastalıklı veya zarar görmüş kısımlarının (kemik, eklem ve diş) onarılması ve yenilenmesi amacı ile özel olarak geliştirilen biyoseramikler, insan yaşamı üzerinde etkili bir değişim sağlamıştır [47, 48].

Biyoseramikler, yüksek korozyon ve sürtünme direncine sahip, alerjik ve kanserojen olmayan inorganik maddeler olmalarının yanı sıra vücut ile biyoyumluluğu yüksek ve yoğunluğu düşük malzemelerdir [49]. Biyoseramikler sahip oldukları özellikler dolayısıyla metal implantların kaplanmasında, sert doku implantı olarak iskeletteki sert bağ dokusunun tamiri veya yenilenmesinde, dişçilikte dolgu malzemesi, ortopedi ve travmatolojide kırıklarda, eklemlerde, kalça ekleminde femur başı olarak kullanım alanları bulmuşlardır. Çizelge 2.5'te kullanım yerlerine göre biyoseramikler sunulmuştur [31]. Biyoseramikler biyo inert, biyoaktif ve biyobozunur olmak üzere üç grupta incelenmektedirler.

Biyoinert seramikler kimyasal açıdan oldukça kararlıdır ve kendilerini çevreleyen canlı dokuyu değiştirmeksizin dokuyla bir arada bulunabilirler. Alümina (Al_2O_3), zirkonya (ZrO_2), titanyum oksit (TiO_2), baryum titanat ($BaTiO_3$) ve kalsiyum alüminat ($CaOAl_2O_3$) biyoinert malzemelere en iyi örneklerdendir [50, 51].

Biyoaktif seramikler kemikle ya da canlı organizmanın yumuşak dokusu ile kimyasal bağ yapma özelliğine sahiptirler. Kuvvetli ve uygun bir biyoaktif malzemedan üretilen bir implant sayesinde, implant ile kemik doku arasında çabuk ve kuvvetli bir bağ oluşturulabilir. Bir kalsiyum fosfat bileşimi olan hidroksiapatit biyoaktif seramiklere örnek gösterilebilir. Kemiğe oranla daha düşük kırılma tokluğuna sahip olmasına rağmen sert doku implantı olarak yaygın kullanıma sahip bir malzemedir.

Biyobozunur seramikler implante edildiklerinde, doku ile implant arasında biyoaktif bir ara yüzey oluşur. Bu arayüzeyin özelliği doğal doku ile zamanla değişmesidir. Meydana gelen değişimin yeterince hızlı olması implantın çözünerek ya da bozularak, doku ile yer değiştirmesine neden olur.

Biyoseramikler çeşitli formlarda kullanılabilirler. Bunlar; implant ve protez olarak kullanılan belirli boyut ve şekillerde üretilmiş parçalar; boşlukları doldurarak kemiğin onarılmasına yardımcı olan tozlar (cam, çok kristalli yapılar) ve bu seramiklerin zayıf mekanik özelliklerini telafi etmek amacıyla üretilen kompozitler (tek kristalli yapılar ve cam-seramikler) veya kaplamalar (cam kristal, cam, cam-seramik) olarak sınıflandırılmaktadır [52].

Yüksek lisans tezi kapsamında yapılan çalışmalarda hidroksiapatit ve titanyum dioksit ön plana çıktığından dolayı aşağıda bu iki tip malzeme hakkında bilgi verilmektedir.

Çizelge 2.5. Vücut içerisindeki kullanım alanlarına göre biyoseramikler [31]

Kafatası oranımı	Biyoaktif cam
Göz lensi	Alümina
Kulak implantları	Alümina Hidroksiapatit Biyoaktif cam-seramik Biyoaktif kompozitler
Yüz yapılandırmaları	Alümina Hidroksiapatit Biyoaktif cam
Diş implantları	Alümina Hidroksiapatit Hidroksiapatit kaplama Biyoaktif cam
Çene büyütme	Alümina TCP Biyoaktif cam
Omurga cerrahisi	Biyoaktif cam-seramikler Hidroksiapatit
Boşluk doldurma	TCP Kalsiyum ve fosfat tuzları Biyoaktif cam granülleri Biyoaktif cam-seramik granülleri
Ortopedik destek uygulamaları	Alümina Zirkonya Hidroksiapatit kaplama Biyoaktif cam-seramik kaplama
Kalça onarımı	Biyoaktif cam-seramik
Yapay tendon ve bağlar	Karbon fiber kompozitler
Eklemler	Hidroksiapatit, Alümina Zirkonya

2.1.3.1. Hidroksiapatit

Kemik dokusunun inorganik yapısında olan kalsiyum fosfat esaslı hidroksiapatit [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$], biyouyumlu karakteri sayesinde yapay kemik olarak çeşitli protezlerin yapımında, çatlak ve kırık kemiklerin onarımında ve metalik biyomalzemelerin kaplanmasında, ortopedik uygulamalarda, fazla dayanım gerektirmeyen kemik dolgu malzemesi uygulamalarında, diş implantları ve kontrollü ilaç salınım sistemleri gibi çok sayıda alanda yaygın olarak kullanılmaktadır [53].

Hekzagonal yapıda olan hidroksiapatit doğada elmadan sonra bilinen en sert malzemedir. Termal ve elektriksel iletkenliği düşüktür ayrıca kemik ile son derece benzer ve uyumlu özelliklere sahiptir [54]. İnsan vücudu ile yüksek biyouyumluluk göstermesine karşın, zayıf mekanik özellikleri sebebiyle hidroksiapatit genellikle vücudun fazla yük taşımayan bölgelerinde kullanılmaktadır. Toz halde dolgu malzemesi olarak, sinterlenmiş haliyle direkt olarak veya metal implantlar üzerine kaplama malzemesi olarak kullanılabilir. Hidroksiapatit, metalik biyomalzemeler üzerine kaplandığı zaman, implantın çevre doku ile kaynaşma süresini kısaltmasının yanı sıra, metal implanttan iyon salınımını azaltan/engellenen etkin bir bariyer vazifesi görmektedir [55, 56].

2.1.3.2. Titanyum Dioksit

Titanyum dioksit (TiO_2) genel olarak oksijenle tepkimeye girmiş titanyum elementi şeklinde tanımlanabilir. TiO_2 anataz ve rutil formları gibi farklı kristal yapıda bulunabilen ucuz ve bol bulunan bir yarı iletken materyaldir. Özellikle anataz formu iletkenlik bandı ve değerlik bandı arasındaki enerji aralığı 3,2 eV olup UV ışınları ile kolayca fotoaktif hale gelir. Bir TiO_2 fotokatalizörü UV ışığı soğurduğunda, havadaki oksijen veya sudan, aktif oksijen oluşur. Bu işlem klorofil güneş ışığı aldığı anda, su ve CO_2 'i oksijen ve glukozaya dönüştüren fotosentezin tersidir. Oluşan aktif oksijen güçlü bir yükseltgeyicidir ve organik materyalleri veya kötü kokan gazları ayrıştırır ve bakterileri öldürür [4, 57].

2.2. YÜZEY MODİFİKASYON İŞLEMLERİ

Yüzey modifikasyon işlemleri genel olarak mekanik ve kimyasal olarak ikiye ayrılırlar. Mekanik yüzey modifikasyon işlemlerinde yüzeye kesici veya aşındırıcı bir uygulama ile madde kaybı gerçekleştirilebilir, yüzey tanecikler ile kumlanarak deforme edilebilir ya da bu şekilde madde kaybı sağlanabilir. Kimyasal yüzey modifikasyon işlemlerinde ise yüzeye seçilen kimyasallar ile aşındırma yada temizleme (oksit tabakasının yada yağ tabakasının giderilmesi) uygulamalarıyla madde kaybı gerçekleştirilmesi amaçlanmaktadır. Tez kapsamında yapılan çalışmalarda kimyasal yüzey modifikasyon işlemleri kullanıldığından, mekanik yüzey modifikasyon işlemlerinden ziyade kimyasal modifikasyon işlemlerinden bahsedilecektir.

Kimyasal yüzey modifikasyon işlemleri sonucunda elde edilen yüzey pürüzlülüğü, farklı işlemler sonucunda parça yüzeylerinde oluşan düzensizlikler olarak tanımlanır. Başka bir deyişle; yüzeyin yapısında meydana gelen mikro düzeydeki bozukluklardır [58].

Literatürde yüzey pürüzlülüğünün sağladığı avantajlar ile ilgili birçok çalışma göze çarpmaktadır. Cai ve çalışma arkadaşları [59], ayrıca Yamada ve çalışma arkadaşları [60]; yüzey pürüzlülüğünün titanyuma oksit tabakasının daha iyi tutunmasında önemli rol oynadığını ve bağlantıyı arttırdığını belirtmişlerdir. Tıptaki implant uygulamalarında ise implantların vücut içine yerleştirilmeleri sonrası kemikleşme (osseointegrasyon) sürecinde yüzeylerinin pürüzlü olması kemik oluşumunu sağlayan hücrelerin tutunmasını kolaylaştırması ve implant yüzey alanını arttırması nedeniyle olumlu katkılar sağladığı gözlemlenmiştir [41].

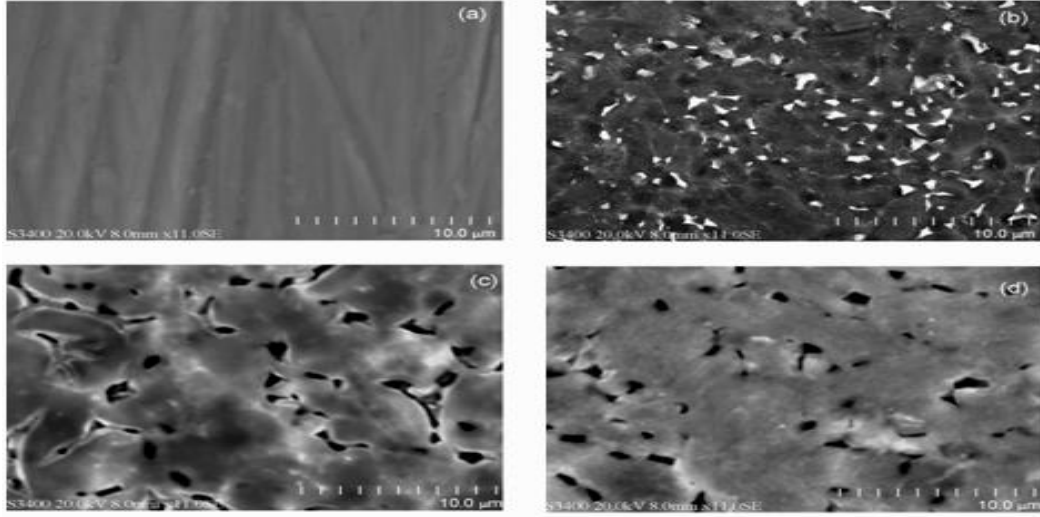
Bloyce ve çalışma arkadaşları [61]; titanyumun sürtünme ve aşınma özelliklerini geliştirmek için yüzey modifikasyon işlemlerinin uygulanması gerekliliği açıkça ortaya koymuşlar; sürtünme ve aşınma özelliklerin geliştirilebilmesi için günümüzde, çeşitli yüzey işlemleri uygulanmakta olduğunu ve başarılı sonuçlar alınabileceğini vurgulamışlardır.

Klinik başarıda, kemikle implant arasında kuvvetli ve uzun süreli bir kemik bağlantısı şarttır. Modifikasyon işlemleri sonucu sağlanan yüzey pürüzlülüğü güvenilir bir bağlantının elde edilmesinde etkili olan önemli faktörlerden biri olup; yapılan in vitro çalışmalar yüzey pürüzlülüğü ile hücre tutunması arasında anlamlı bir ilişki olduğunu göstermektedir [61].

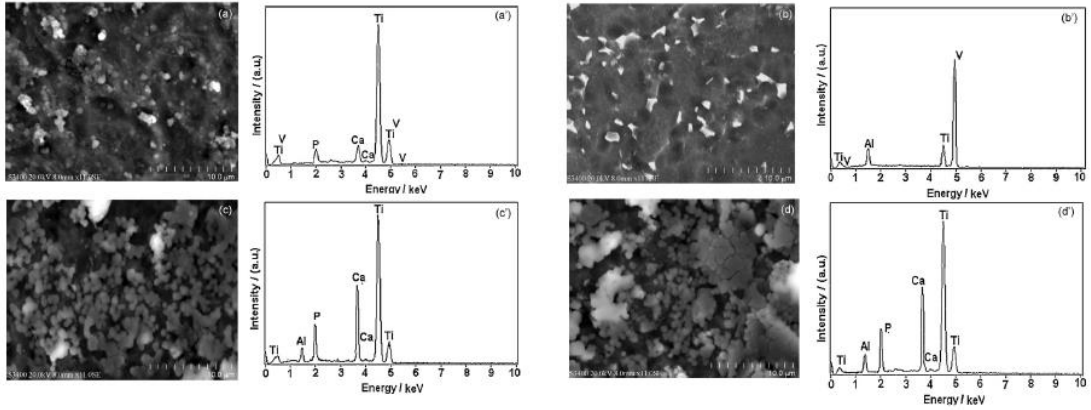
Literatürde, malzeme yüzeyinde pürüzlülük oluşturulması amacıyla kullanılan kum püskürtme, asitle dağlama işlemi gibi farklı yöntemler mevcuttur. Bu yöntemlerin arasından asitle dağlama işlemleri sonucunda elde edilen yüzey pürüzlülüğünün belirlenmesinde asit solüsyonunun konsantrasyonunun, işlem sıcaklığının ve işlem süresinin etkili olduğu belirtilmektedir [62].

Ti6Al4V anayapının dağlanmasında H₂O₂ kullanımı ile ilgili olarak Yanovska ve çalışma arkadaşlarının yaptığı çalışmada [63], Ti alaşımları %35'lik H₂O₂ solüsyonunda 2 saat bekletilmiş ve sonrasında termal anayapı metodu kullanılarak üzerlerine HA kaplama yapılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda, dağlama işleminden sonra termal metot ile yapılan kaplamalarda HA yapıdaki bağlanma dayanımının yükseldiği belirtilmektedir [63].

Karthege ve çalışma arkadaşlarının [64], Ti6Al4V anayapının dağlanmasında H₂O₂ kullanımı ile ilgili olarak yaptığı çalışmada, farklı konsantrasyonlarda H₂O₂ kullanılarak (ağırlıkça %5, %15, %25) dağlama işlemi yapılmış; elde edilen numuneler yapay vücut sıvısına daldırılarak dağlayıcı konsantrasyonunun apatit oluşumu üzerindeki etkileri incelenmiştir. Şekil 2.2'de farklı konsantrasyonlarda H₂O₂ kullanılarak dağlama yapılmış anayapıların yüzey morfolojilerini gösteren SEM görüntüleri sunulmuştur. Yapılan çalışma sonucunda; ağırlıkça %5 H₂O₂ kullanılarak yapılan dağlama işleminin, yapay vücut sıvısı içinde apatit oluşumu açısından etkili olmadığı; buna karşın ağırlıkça %15 ve %25 H₂O₂ kullanımında apatit oluşumu gözlemlendiği belirtilmektedir [64]. Şekil 2.3'te farklı konsantrasyonlarda H₂O₂ kullanılarak yapılan dağlama işlemi ardından Ti6Al4V anayapıların 7 gün yapay vücut sıvısı içinde bekletilmeleri sonrası SEM-EDAX analizleri sunulmaktadır.



Şekil 2.2. Ti6Al4V anayapılarının SEM yüzey görüntüleri: (a) dağlama işlemi uygulanmamış; (b) %5'lik H₂O₂; (c) %15'lik H₂O₂; (d) %25'lik H₂O₂ kullanılarak yapılan dağlama işlemleri [64]



Şekil 2.3. Farklı konsantrasyonlarda H₂O₂ kullanılarak yapılan dağlama işlemi ardından Ti6Al4V anayapılarının 7 gün yapay vücut sıvısı içinde beletilmeleri sonrası SEM-EDAX analizleri; (a) işlem görmemiş Ti6Al4V; (b) %5 konsantrasyon; (c) %15 konsantrasyon; (d) %25 konsantrasyon [64]

H₂O₂ kullanılarak Ti6Al4V anayapının dağlanmasında, literatürde belirtilen süre, sıcaklık, miktar gibi parametreler kullanılarak yapılan çalışmalar Çizelge 2.6'da kaynakları ile birlikte sunulmuştur.

Çizelge 2.6. H₂O₂ ile Ti6Al4V anayapının dağlanmasında farklı çalışmalarda kullanılan parametreler

Kaynaklar	[63]	[64]	[65]	[66]	[67]	[68]
Parametre						
Saflık	%35	%5-10-25	-	%3	-	%5
Süre	2 saat	1 saat	20 dakika	1-10 dakika	1 saat	1-2 saat
Miktar	200 mL	40 mL	8.8 mol/L	-	-	-
Sıcaklık	60 °C	80 °C	80 °C	37 °C	300-600 °C	37 °C

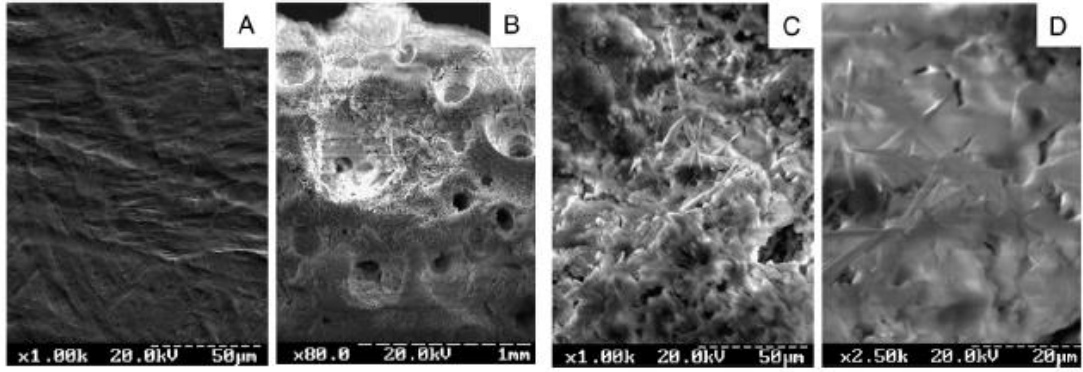
Ti6Al4V anayapının dağlanmasında HNO₃ kullanımı ile ilgili olarak Albayrak ve çalışma arkadaşlarının yaptığı çalışmada [12] elektroforetik depozisyon yöntemi ile kaplama öncesinde Ti6Al4V anayapılar, hacimce %25 konsantrasyonda HNO₃ (%65 saflıkta) içinde bekletilmiştir. Lynn ve çalışma arkadaşları ise [69], kaplama kalınlığının, yorulma dayanımı üzerineki etkisini incelemek amacıyla yaptıkları çalışmada; kaplama işlemi öncesi Ti6Al4V anayapılarının dağlanmasında HNO₃ içeren dağlayıcı kullanmışlardır. HNO₃ kullanılarak Ti6Al4V anayapının dağlanmasında, literatürde belirtilen süre, sıcaklık, miktar gibi parametreler kullanılarak yapılan çalışmalar Çizelge 2.7’de kaynakları ile birlikte verilmiştir.

Çizelge 2.7. HNO₃ ile Ti6Al4V anayapının dağlanmasında farklı çalışmalarda kullanılan parametreler

Kaynaklar	[12]	[65]	[69]	[70]
Parametre				
Saflık	%65	-	-	-
Süre	12 saat	10 dakika	-	-
Miktar	%25	0.09 mol/L	%3	%20
Sıcaklık	-	25 °C	-	-

Ti6Al4V anayapının dağlanmasında HF kullanımı ile ilgili olarak Yanovska ve çalışma arkadaşlarının yaptığı çalışmada [63], Ti6Al4V anayapıları %10'luk HF solüsyonunda 1 dakika süreyle dağlanmış ve sonrasında termal anayapı metodu kullanılarak üzerlerine HA kaplama yapılmıştır. Anayapıların dağlama işlemleri gördükten sonraki yüzey morfolojisi Şekil 2.4'te sunulmuştur. Lynn ve çalışma arkadaşları ise [69], kaplama kalınlığının, yorulma dayanımı üzerindeki etkisini incelemek amacıyla yaptıkları çalışmada; kaplama işlemi öncesi Ti6Al4V anayapıların dağlanmasında HF içeren dağlayıcı kullanmışlardır.

HF kullanılarak Ti6Al4V anayapının dağlanmasında, literatürde belirtilen süre, sıcaklık, miktar gibi parametreler kullanılarak yapılan alışmalar Çizelge 2.8'de kaynakları ile birlikte verilmiştir.

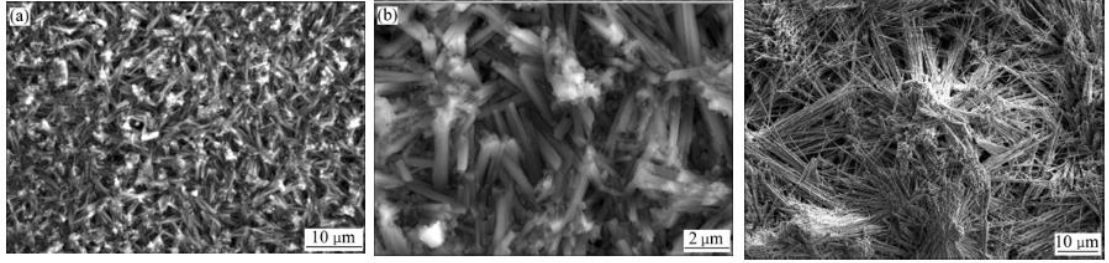


Şekil 2.4. SEM yüzey görüntüleri: (a, c, d) Farklı büyütmelerde HF ile dağlama işlemi yapılmış Ti6Al4V anayapı yüzeyi; (b) HF dağlama işlemi sonrası termal anayapı metodu kullanılarak yapılan kaplama yüzeyi [63]

Çizelge 2.8. HF ile Ti6Al4V anayapının dağlanmasında farklı çalışmalarda kullanılan parametreler

Kaynaklar	[63]	[65]	[69]	[70]
Parametre				
Saflık	% 10	-	-	-
Süre	1 dakika	10 dakika		-
Miktar	200 mL	0.11 mol/l	% 5	% 4
Sıcaklık	-	25 °C	-	-

Ti anayapının dağlanmasında H_3PO_4 kullanımı ile ilgili olarak Lu'nun yaptığı çalışmada [71], anayapılar $250\text{ }^\circ\text{C}$ 'de $0,1\text{ mol/L}$ ve 1 mol/L 'lik H_3PO_4 solüsyonlarına batırılmış olup; elde edilen numunelerin SEM yüzey görüntüleri Şekil 2.5'te sunulmuştur. Park ve çalışma arkadaşlarının, Ti anayapının dağlanmasında H_3PO_4 kullanımı ile ilgili olarak yaptığı çalışmada [72], Ti yüzeylerine $180\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saat süresince çeşitli konsantrasyonlarda H_3PO_4 kullanılarak yapılan dağlama işlemleri sonucunda yüksek konsantre H_3PO_4 (ağırlıkça %2) ile yapılan dağlama işleminde daha fazla mikro pürüz ve daha iyi ıslanabilir yüzeyler elde edildiği tespit edilmiştir [72].



Şekil 2.5. SEM yüzey görüntüleri: (a, b) Farklı büyütmelerde $0,1\text{ mol/L}$ H_3PO_4 kullanılarak yapılan dağlama sonrası; (c) 1 mol/L H_3PO_4 kullanılarak yapılan dağlama sonrası [71]

H_3PO_4 kullanılarak Ti6Al4V anayapının dağlanmasında, literatürde belirtilen süre, sıcaklık, miktar gibi parametreler kullanılarak yapılan çalışmalar Çizelge 2.9'da referansları ile birlikte verilmiştir.

Çizelge 2.9. H_3PO_4 ile Ti6Al4V anayapının dağlanmasında farklı çalışmalarda kullanılan parametreler

Kaynaklar			
Parametre	[71]	[71]	[72]
Safılık	%85	%85	-
Süre	24 saat	24 saat	2 saat
Miktar	0.1 M	1 M	%0.5, 1, 2
Sıcaklık	$250\text{ }^\circ\text{C}$	$250\text{ }^\circ\text{C}$	$180\text{ }^\circ\text{C}$

Dağlama işleminin metal anayapı üzerine yapılan kaplama ve kaplama morfolojisine etkileri çeşitli çalışmalarda [14, 67, 69, 70, 72] incelenmiş olmasına karşın; dağlama ile ilgili olarak yapılan kaynak araştırmasında kaplama yöntemi olarak hidrotermal kristalizasyonun kullanıldığı bir çalışmaya rastlanmamıştır.

2.3. KAPLAMA YÖNTEMLERİ

Metal implantların sahip oldukları mekanik avantajlar ile biyoseramiklerin biyouyumluluklarını birleştirmek amacıyla metal implantların farklı yöntemler kullanılarak biyoseramik ile kaplanması üzerine çalışmalar yapılmaktadır [73-78]. Titanyum ve titanyum alaşımları, sahip oldukları üstün mekanik özellikler, düşük yoğunluk, yüksek korozyon dayanımı ve mükemmel biyouyumluluklarına bağlı olarak dental ve ortopedik implantların üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat son yıllarda bu metal implantlar oldukça geliştirilmiştir. Bu alanda gerçekleştirilen en önemli uygulamalardan birisi, üstün özelliklere sahip bu alaşımların HA ile kaplanarak biyouyumluluklarının ve biyoaktivitelerinin artırılmasıdır [79].

Biyoseramikler yük taşıyan implant/protez uygulamalarında mekanik dayanımı düşük olduğundan bir kompozit parçası olarak ya da metal implantların üzerine kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadırlar. Hidroksiapatit kaplamaların yaygınlaşması, kaplama tekniklerinin geliştirilmesi açısından önem taşıdığı gibi biyomimetik uygulamaların günlük hayata entegre olması açısından da önemlidir. İmplant ile doku bağlantısının gerçekleştirilmesi amacıyla Ti yüzeylerine HA kaplanması; implant için çevre doku etkileşim süresini hızlandırmakta ve aynı zamanda biyouyumluluğunu artırmaktadır [80]. Metaller üzerine seramik kaplanmasıyla birlikte, elde edilen malzeme gerek metalin kırılma tokluğuna gerekse seramiğin biyoaktif yüzey özelliklerine bir arada sahip olur. Biyoseramik kaplamaların kullanılmasının bir diğer faydası, metal implantların neden olduğu toksik reaksiyonları engelleyip, vücut tarafından daha erken kabul edilmelerini ve söz konusu implantların vücut içerisinde kalabileceği zamanın belirgin biçimde artmasını sağlamalarıdır.

Biyoseramik kaplama için; plazma sprej [20], elektroforetik depozisyon [12, 21, 22], hidrotermal kristalizasyon [13, 23], daldırma kaplama, sol-gel [24], biomimetik kaplama [24], termal sprej ve lazer biriktirme (PLD), elektrokimyasal biriktirme [15, 25] gibi birçok metot kullanılmaktadır. Bu kaplama yöntemleri arasından hidrotermal kristalizasyon yöntemi düşük maliyet, nispeten düşük işlem sıcaklığı ve ek bir sinterleme işlemi bulunmaması gibi avantajlarıyla ilgi çekmekte olup geliştirilme aşamasındadır.

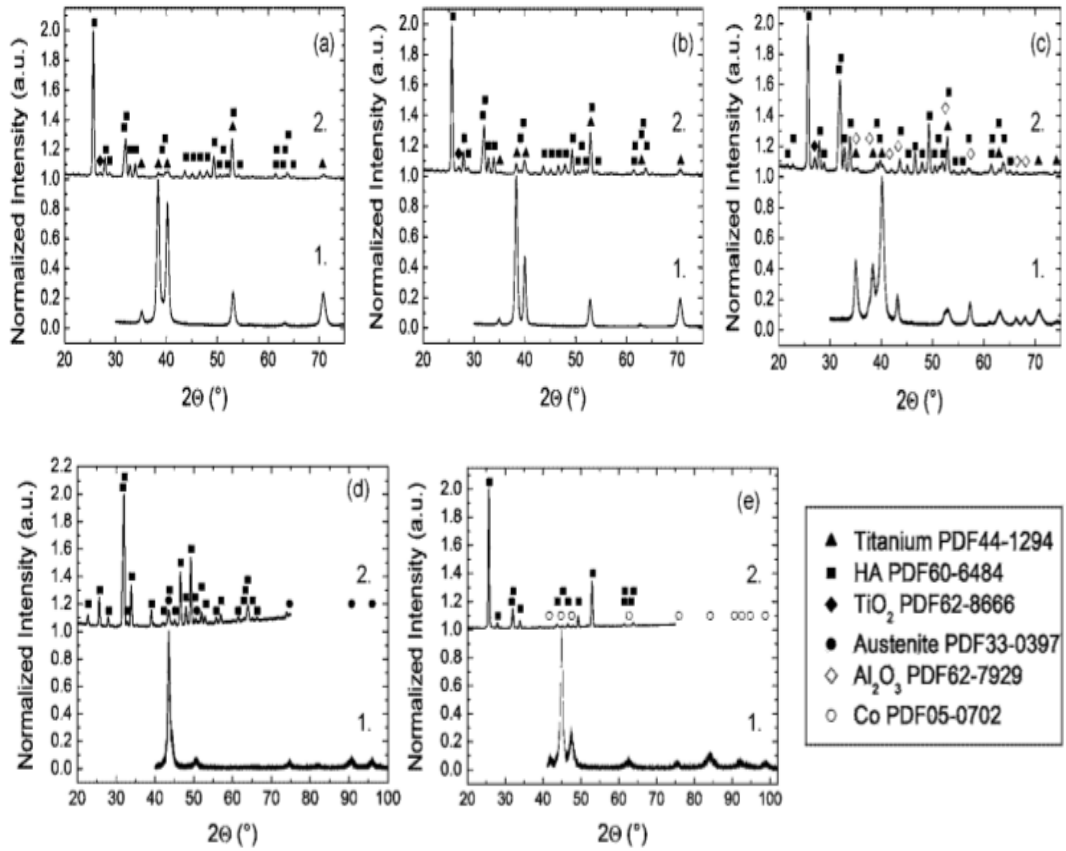
2.4. HİDROTERMAL KRİSTALİZASYON YÖNTEMİ

Biyoseramikler mükemmel biyouyumlulukları dolayısıyla geniş bir kullanım alanına sahip olmalarına karşın; ortopedi ve diş implantları gibi yüksek dayanım gerektiren uygulamalarda mekanik özellikleri dolayısıyla metal implantlar (Ti, Ti6Al4V, 316 L paslanmaz çelik) kullanılmaktadır. Metal implantların mekanik avantajları ile biyoseramiklerin biyouyumluluklarını birleştirmek amacıyla metal implantların biyoseramik ile kaplanması üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Metal yüzeye biyoseramik kaplama konusunda değişik yöntemler olmasına karşın; düşük maliyet, ek bir sinterleme işlemi bulunmaması gibi avantajları sayesinde hidrotermal kristalizasyon ilgi çekmekte olup gelişme aşamasında olan bir yöntemdir [13,23].

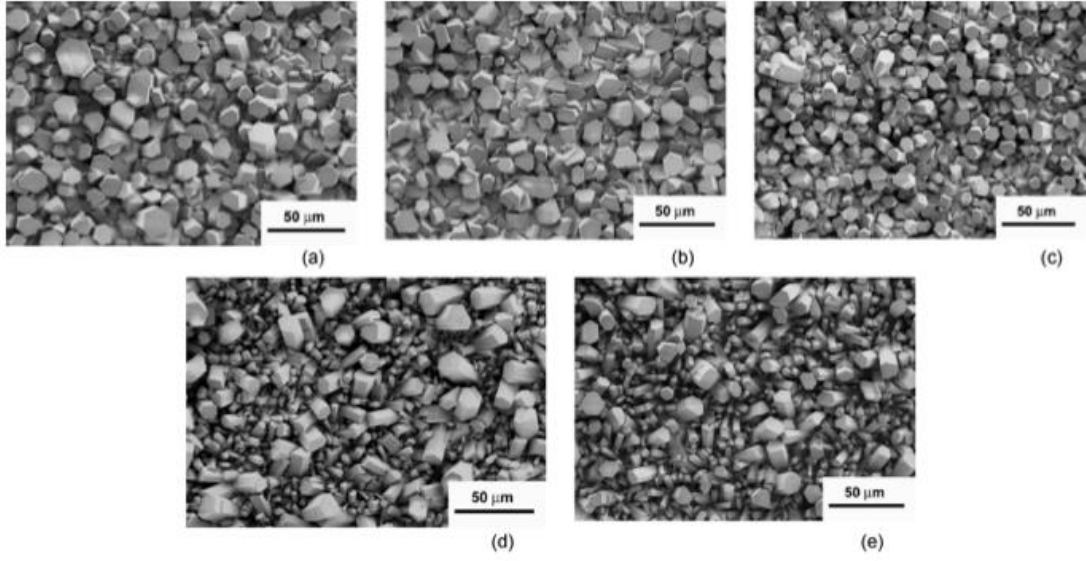
Metal anayapı üzerine hidrotermal kristalizasyon yöntemiyle HA kaplama ile ilgili olarak Haders ve çalışma arkadaşlarının yaptığı çalışmada [13]; farklı anayapıların (Ti, Ti6Al4V, kum püskürtülmüş Ti6Al4V, 316 paslanmaz çelik ve Co28Cr6Mo), oluşan film tabakası ve yüzey morfolojisi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Şekil 2.6'da 200 °C ve 24 saat parametreleri kullanılarak yapılan hidrotermal işlemi öncesi ve sonrası numunelerin XRD analizleri sunulmaktadır. Şekil 2.7'de ise benzer parametreler kullanılarak yapılan hidrotermal işlem sonrası numunelerin SEM yüzey görüntüleri sunulmaktadır.

Haders ve çalışma arkadaşlarının yaptığı çalışma sonucunda hidrotermal sentezin, ulaşılması hedeflenen kristalizasyona, kontrol edilebilir boyut, morfoloji, kristallik, faz ve adezyon ile birlikte uyum sağladığı vurgulanmaktadır [13].

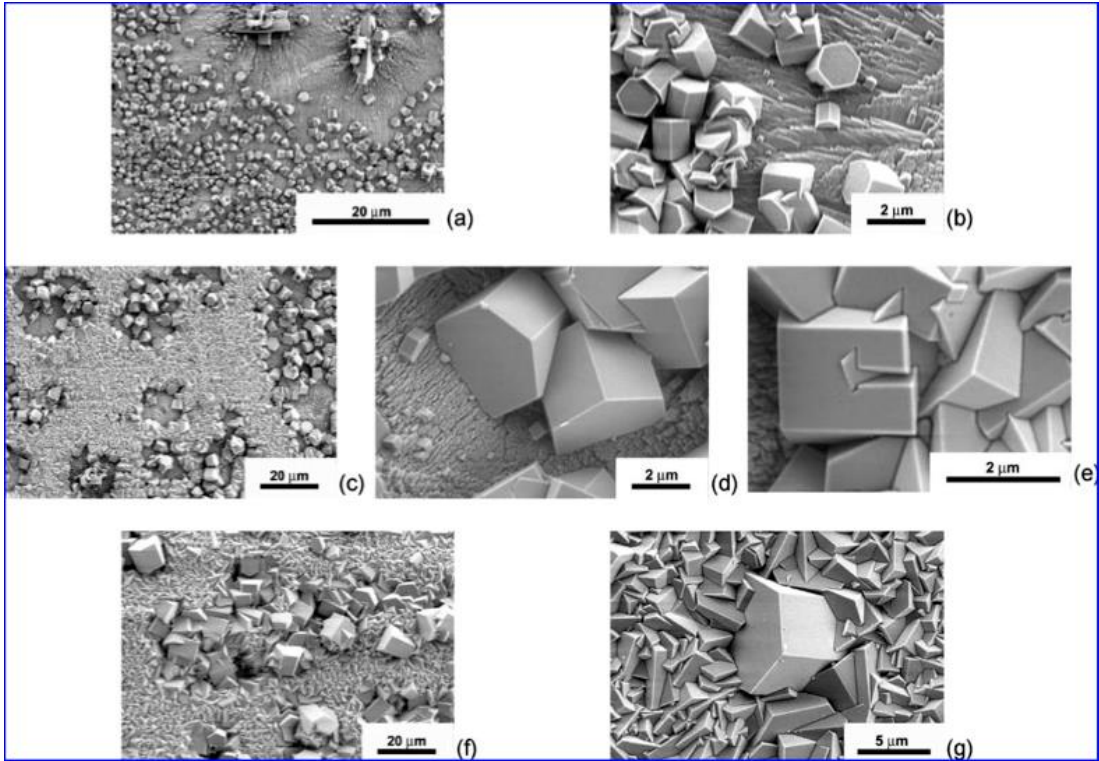
Haders ve çalışma arkadaşlarının yaptığı farklı bir çalışmada [23], hidrotermal kristalizasyon yöntemi ile Ti6Al4V anayapı üzerinde biyoseramik film tabakası oluşturulmuş olup; sürenin ve sıcaklığın oluşan film tabakası ve yüzey morfolojisi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Şekil 2.8 ve Şekil 2.9’da farklı süre parametreleri kullanılarak yapılan hidrotermal işlem sonrası numune yüzeylerinin FESEM görüntüleri sunulmaktadır. Şekil 2.10’da ise 12-24 saat aralığındaki süre parametreleri kullanılarak yapılan hidrotermal işlem sonrası elde edilen numunelerin XRD analiz sonuçları sunulmaktadır.



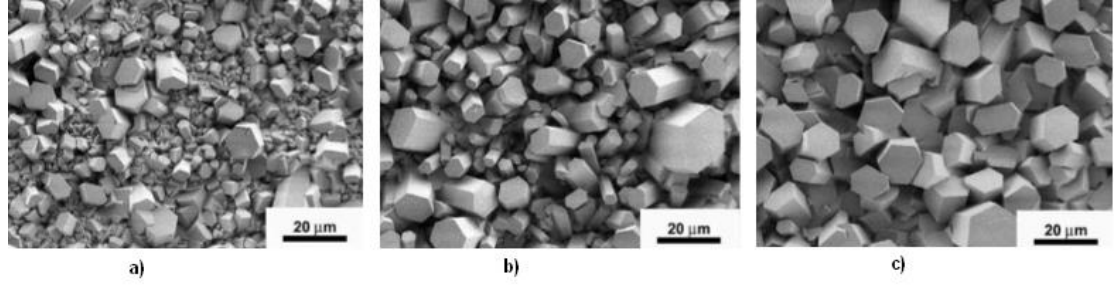
Şekil 2.6. 200 °C’de 24 saat için çeşitli anayapılar üzerine yapılan hidrotermal işlemi öncesi ve sonrası XRD analizleri: (a) Ti6Al4V; (b) Ti; (c) Kum püskürtülmüş Ti6Al4V; (d) Paslanmaz çelik; (e) Co28Cr6Mo alaşımları. Her anayapı için; (1) Hidrotermal işlem öncesi / (2) Hidrotermal işlem sonrası ifade etmektedir [13]



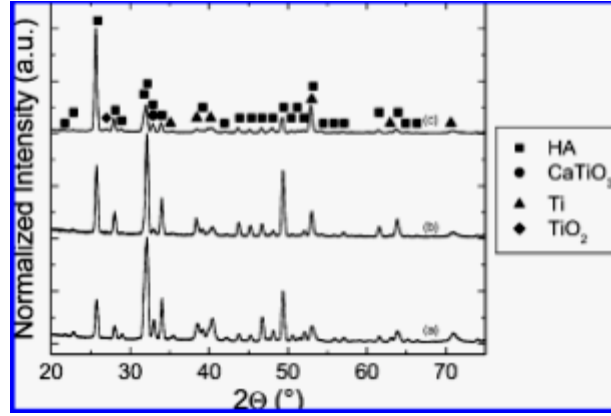
Şekil 2.7. 24 saat süresince 200 °C sıcaklıkta farklı anayapılar üzerine yapılan hidrotermal işlem sonrası SEM görüntüleri: (a) Ti6Al4V; (b) Ti; (c) Kum püskürtülmüş Ti6Al4V; (d) Paslanmaz çelik; (e) Co28Cr6Mo alaşımları [13]



Şekil 2.8. Farklı süre parametreleri kullanılarak yapılan hidrotermal işlem sonrası FESEM yüzey görüntüleri: (a, b) 6 saat; (c-e) 8 saat; (f, g) 10 saat [23]

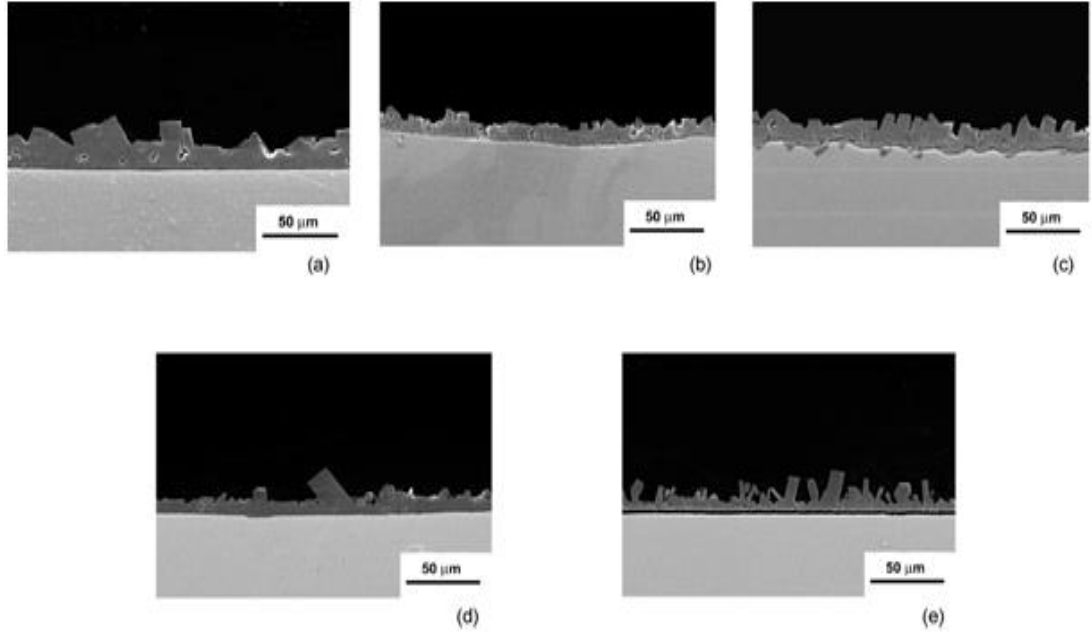


Şekil 2.9. Farklı süre parametreleri kullanılarak yapılan hidrotermal işlem sonrası FESEM yüzey görüntüleri: (a) 12 saat; (b) 14 saat; (c) 24 saat [23]



Şekil 2.10. Ti6Al4V anayapı üzerine farklı süreler kullanılarak yapılan hidrotermal işlem sonrası oluşan film tabakasının XRD analiz sonuçları: (a) 12 saat; (b) 14 saat; (c) 24 saat [23]

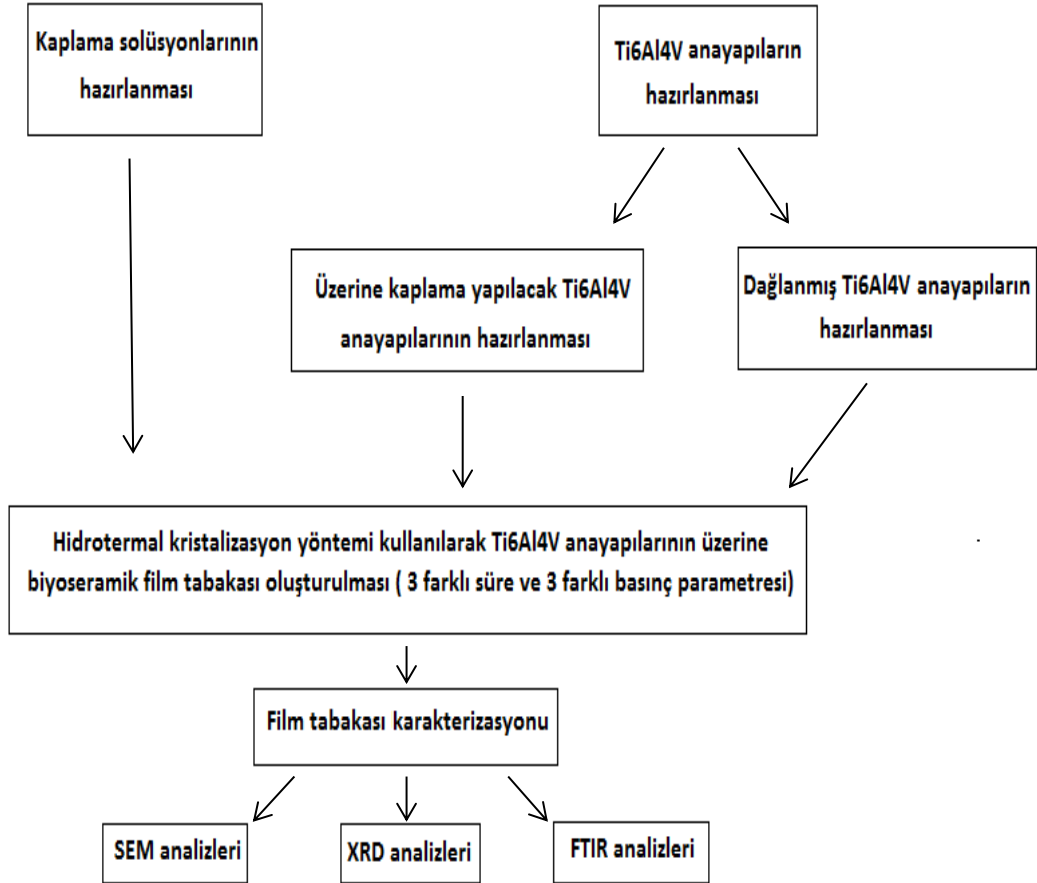
Anayapı üzerinde yapılacak yüzey modifikasyonlarının veya kaplamada kullanılacak parametrelerin anayapı-kaplama ara yüzeyi üzerindeki etkilerinin incelenmesinde SEM kesit görüntülerinden yararlanılabilmektedir. Şekil 2.11’de hidrotermal kristalizasyon yöntemi ile metal anayapı üzerine HA kaplanmasında farklı anayapı kullanımının, anayapı-kaplama ara yüzeyi üzerindeki etkilerinin gösterilmesi amacıyla SEM kesit görüntüleri sunulmaktadır.



Şekil 2.11. Farklı anayapılara uygulanan hidrotermal işlem (200 °C'de 24 saat) sonrası elde edilen numunelerin SEM kesit görüntüleri: (a) Ti6Al4V; (b)Ti; (c) Kum püskürtülmüş Ti6Al4V; (d) Paslanmaz çelik; (e) Co28Cr6Mo alaşımları [13]

3. MATERYAL VE YÖNTEM

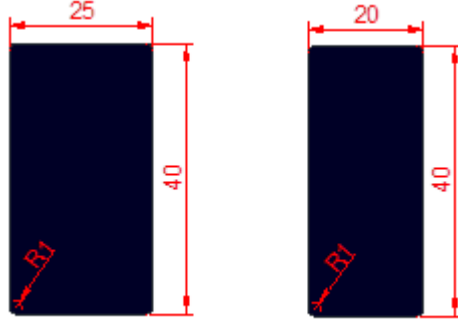
Bu tez çalışması kapsamında, hidrotermal kristalizasyon yöntemi ile Ti6Al4V anayapı üzerine biyoseramik film tabakası oluşturulmasına yönelik çalışmalar yapılmış olup; hidrotermal kristalizasyon işleminde basınç ve süre parametrelerinin, oluşan film tabakası ve morfolojisi üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Ayrıca incelenen parametrelerin Ti6Al4V anayapılara farklı kimyasallar kullanılarak yapılan dağlama işleminin kaplama yüzeyi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Tez kapsamında yapılan çalışmalarda izlenen yol Şekil 3.1 olarak sunulan akış şemasında sunulmuştur.



Şekil 3.1. Tez çalışması kapsamında kullanılan deney prosesi şeması

3.1. Ti6Al4V ANAYAPILARININ HAZIRLANMASI

Deneysel çalışmalarda anayapı malzemesi olarak 20x45x2,5 mm (XRD analizleri için) ve 20x40x2,5 mm (dağlamalar için) boyutlarında lazer kesim yapılan Ti6Al4V (Grade 5) malzeme kullanılmıştır. Şekil 3.2’de tez çalışmaları kapsamında kullanılan anayapıların ölçülü çizimleri sunulmaktadır.



Şekil 3.2. Tez çalışması kapsamında kullanılan anayapıların ölçülü çizimleri (mm)

Ti6Al4V numuneler sırasıyla 320, 600 ve 1000’lik SiC kağıtları ile zımparalanmıştır. Zımpara işlemi sonrası numuneler ultrasonik banyoda (4 lt, Alex, Türkiye) deterjanlı su içinde 50 °C sıcaklıkta 15 dakika boyunca bekletilmiştir. Ultrasonik banyodan alınan numuneler durulanmaları ardından içi aseton dolu beherlerde ultrasonik banyoda aynı koşullarda tekrar bekletilmiştir. Beherden alınan numuneler deiyonize su ile durulanmaları (Arium 611DI, Sartorius, Almanya) ardından etanoldan geçirilip etüvde (KD200, Nüve, Türkiye) kurutulmuş ve muhafaza edilmişlerdir.

Dağlama işleminin anayapı ve kaplama morfolojisi üzerindeki etkilerinin araştırılması amacıyla, hazırlanan numunelerin bir kısmı asit ile dağlama işleminde kullanılmıştır. Ti6Al4V anayapılara yapılacak olan dağlama işlemi Çizelge 3.1’de sunulan asitler kullanılarak yapılmıştır. Ti6Al4V anayapılar farklı asitler kullanılarak dağlanmış olup; asit solüsyonlarının, hidrotermal kristalizasyon işlemi öncesi ve sonrası yüzey morfolojisi üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan dağlayıcılar ve saflıkları

Dağlayıcı Adı	Kimyasal Formülü	Saflık
Hidroklorik Asit	HCl	% 36
Sülfürik Asit	H ₂ SO ₄	% 98
Nitrik Asit	HNO ₃	% 65
Fosforik Asit	H ₃ PO ₄	% 85

Dağlama işlemi için hazırlanmış olan numuneler farklı asit konsantrasyonları ile dağlanmıştır. İlk grup 1:1:1'lik HCl, H₂SO₄ ve H₂O dağlama solüsyonları ile dağlanmıştır. İkinci grup 1:1'lik HNO₃ ve H₂O; üçüncü grup ise 1:1'lik H₃PO₄ ve H₂O solüsyonu kullanılarak dağlanmıştır. İlk gruptaki eşit hacimdeki asit solüsyonu kullanılarak dağlanan numunelerden bir kısmı 1:1'lik HNO₃ ve H₂O ve 1:1'lik H₃PO₄ ve H₂O solüsyonları ile tekrar dağlanmıştır. Bu işlemler Çizelge 3.2'de ayrıntılı olarak sunulmuştur.

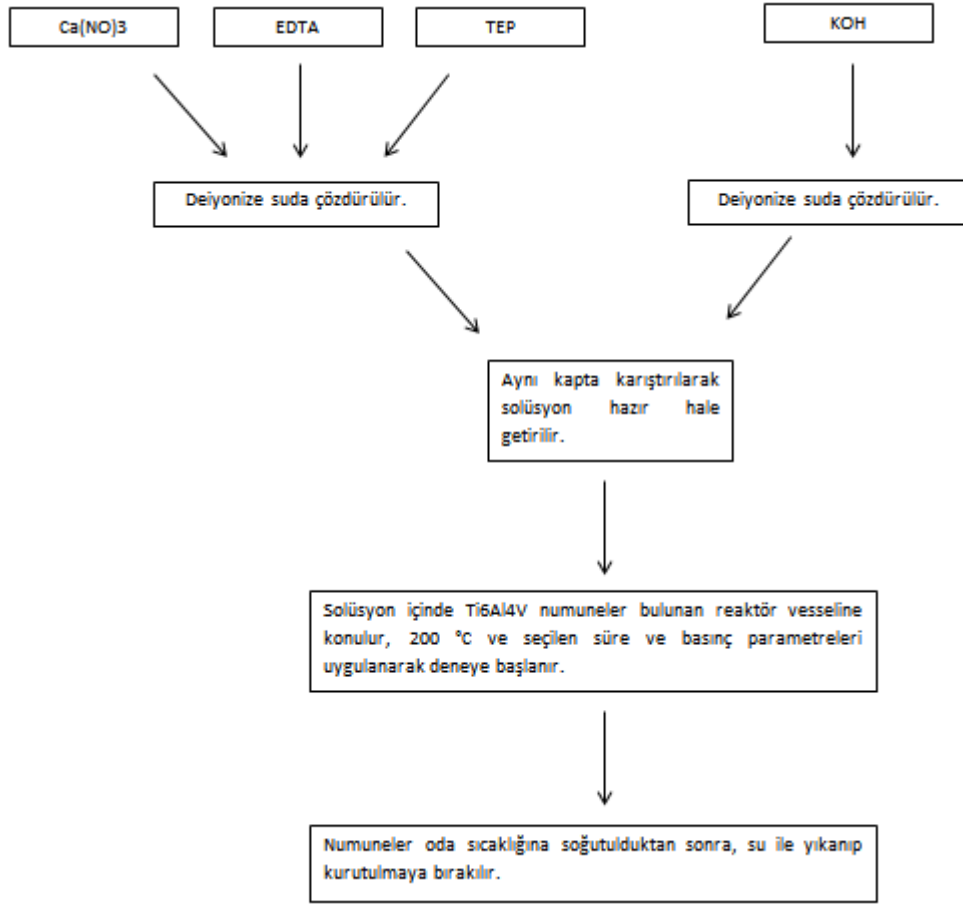
Çizelge 3.2. Çalışmada farklı dağlayıcılar kullanılarak yapılan dağlama işlemi

Dağlayıcı Solüsyonları	Solüsyon Miktarı
1. Grup: HCl : H ₂ SO ₄ : H ₂ O	1:1:1 (toplam 90 ml)
2. Grup: HNO ₃ : H ₂ O	1:1 (toplam 100 ml)
3. Grup: H ₃ PO ₄ : H ₂ O	1:1 (toplam 100 ml)
4. Grup: (HCl : H ₂ SO ₄) : HNO ₃ : H ₂ O	1:1:1 (toplam 100 ml)
5. Grup: (HCl : H ₂ SO ₄) : H ₃ PO ₄ : H ₂ O	1:1:1 (toplam 100 ml)

Dağlama işlemleri için seçilen sıcaklık ve basınç parametreleri ilk grup için 60 °C ve 1 saattir. Diğer gruplar için kullanılan sıcaklık ve süre parametreleri ise 60 °C ve 10 saat olarak belirlenmiştir. Tüm işlemler çeker ocak içine yerleştirilen 2 adet termostatlı manyetik karıştırıcı (C MAG HS 7, Ika, Almanya) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Manyetik karıştırıcılar üzerindeki cam beherler içerisindeki yağlar 60 °C sıcaklığa ulaştıktan sonra, cam balon içindeki asit solüsyonuna bırakılan 2 adet Ti6Al4V numune yağların içine daldırılmıştır. Ayrıca cam balon içindeki asit solüsyonlarının buharlaşmasını engellemek için soğutucu spiral kullanılmıştır. Sıcaklık sabitlendiğinde süre parametreleri başlatılmış ve sona ermesinden sonra da alma işlemi gerçekleştirilmiştir. Alım işleminden sonra numuneler deiyonize suda ve etanolde 15'er dakika ultrasonik banyoda temizlenmiştir.

3.2. KAPLAMA SOLÜSYONUNUN HAZIRLANMASI

Kaplama solüsyonunun hazırlanması için 0,232 m $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (9,51 gr), 0,232 m EDTA (16,95 gr) ve 0,187 m TEP (8,38 gr) aynı kap içerisinde karıştırılıp 100 ml'lik deiyonize suyun içerisinde çözdürülmüştür. Başka bir kaptaki 1,852 m KOH (25,97 gr), 89 ml deiyonize suyun içinde çözdürülerek oda sıcaklığına gelmesi için soğuk su banyosunda bekletilmiştir. KOH çözeltisi soğuduğunda birinci kaptaki çözeltiliye eklenmiş, elde edilen solüsyon içinde parçacık kalmayınca kadar karıştırılıp filtre düzeneğinden geçirilerek deney için hazır hale getirilmiştir. Şekil 3.3'de bu aşamaların bulunduğu akış şeması verilmiştir. Yapılan tüm aşamalarda solüsyonun pH değerleri pH metre (3 star, Orion, Amerika) ile ölçülmüştür.



Şekil 3.3. Kaplama solüsyonu hazırlama akış şeması

3.3. HİDROTERMAL KRİSTALİZASYON YÖNTEMİ İLE FİLM TABAKASI OLUŞTURULMASI

Tez kapsamında yapılan deney çalışmalarında, içerisinde kaplama işlemi gerçekleştirilen yüksek sıcaklık ve basınç reaktörü (4540, Parr, Amerika) tek seferde 3 numune kaplanacak şekilde kullanılmıştır. Şekil 3.4’de yüksek sıcaklık ve basınç reaktörü, birlikte kullanılan basınç düzeneği ile birlikte sunulmuştur. Gerekli kontroller yapıldıktan reaktör kapatılmış ve istenilen basınç değerlerinin sağlanması için argon gaz tüpünden Şekil 3.4’teki pompa düzeneği kullanılarak reaktör içine gaz doldurulmuştur. Bu işlem, sırasıyla kullanılan çekvalfler sayesinde argon tüpünden pompanın şırıngasına ve pompanın şırıngasından reaktörün içine şeklinde gerçekleştirilmiştir. Ardından su soğutma ünitesi açıldıktan sonra reaktör 200 °C işlem sıcaklığına getirilerek Ti6Al4V numuneler üzerine film tabakası oluşturulma prosesi başlatılmıştır. Tez çalışmasında yapılan deneyler için seçilen süre

parametreleri sırasıyla 6, 12 ve 24 saat olup; başlangıç basınç parametreleri ise basınçsız ortam, 50 bar ve 100 bar'dır.



Şekil 3.4. Argon gazı tüpü; pompa sistemi; yüksek sıcaklık ve basınç reaktörü (soldan sağa)

Tez çalışmasındaki basınç parametrelerinin başlangıç değerleri sıcaklığın etkisiyle değişiklik göstermektedir. Deney sırasında basınç değerinde gerçekleşen değişikliği göstermek amacıyla Şekil 3.5'te örnek olarak 12 saat ve basınçsız, 50, 100 barlık başlangıç parametrelerin kullanıldığı çalışmalar için, sıcaklık-basınç değişim grafikleri sunulmuştur. Basınç değeri bir süre boyunca sıcaklığın etkisiyle artmış sonrasında sabitlenmiştir. Her süre parametresi (6, 12, 24) için basınç değerleri basınçsız durumdayken 14 bar'a, 50 bar'da 86 bar'a, 100 bar'da ise 170 bar'a yükseldiğinden dolayı incelenen basınç parametreleri 14 bar, 86 bar ve 170 bar olarak alınmıştır.

Çizelge 3.3'te tez çalışması boyunca kullanılan parametreler, numuneler için verilen kodlar ile birlikte sunulmuştur. Bu kodlama sisteminde ilk iki hane

kullanılan süre parametresinin değerini (h harfi “saat”); sonraki 3 hane basınç değerini (b harfi “bar”) sembolize etmiştir. Örneğin 24h170b kodu 24 saat ve 170 bar basınç parametrelerini simgelemektedir.

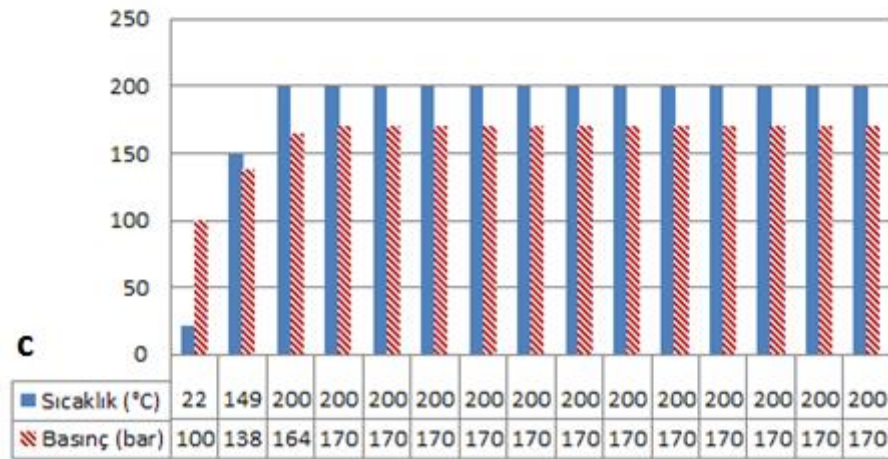
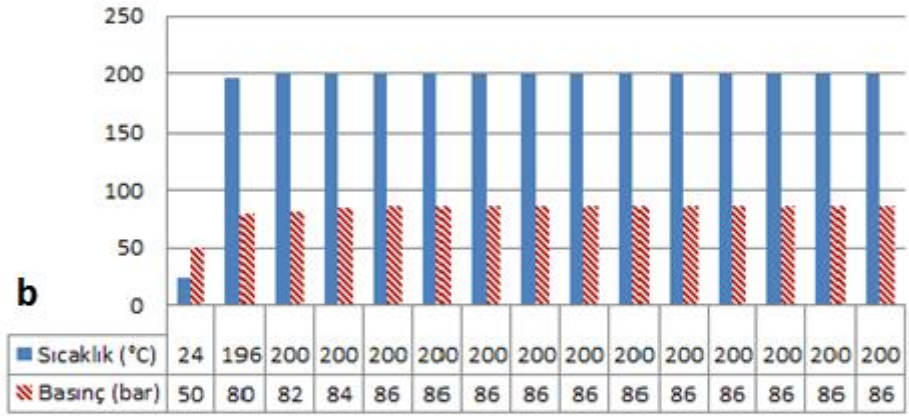
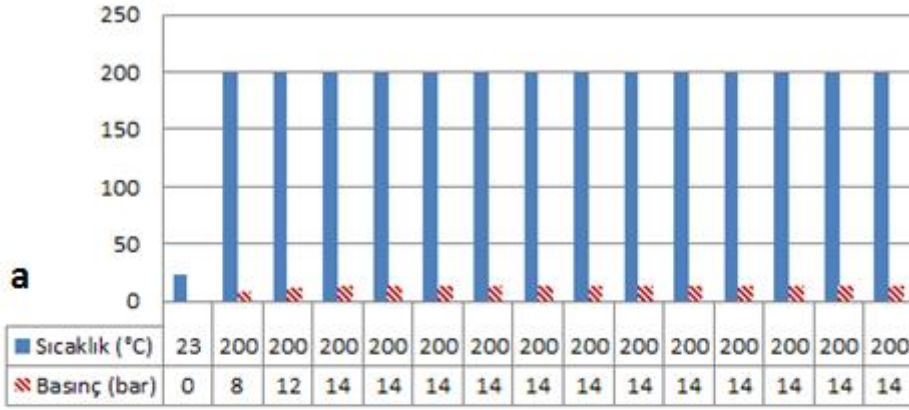
Çizelge 3.3. Deney parametreleri ve numune kodları

Süre \ Basınç	14 bar	86 bar	170 bar
6 saat	06h014b	06h086b	06h170b
12 saat	12h014b	12h086b	12h170b
24 saat	24h014b	24h086b	24h170b

Yüksek sıcaklık ve basınç reaktöründe gerçekleştirilen hidrotermal kristalizasyon işlemi sona erdikten sonra ısıtıcı ve su soğutma ünitesi kapatılmış, reaktör içerisindeki argon gazı alüminyum boru ile çeker ocak içine boşaltılmıştır. Aynı zamanda soğumanın sağlanması açısından birinci saatin sonunda ısıtıcı indirilmiş, ikinci saatte ise reaktör açılmıştır. Reaktörün açılmasından sonra alınan numuneler deiyonize su ve etanol kullanılarak 15'er dakika ultrasonik banyoda temizlenmiş, ardından kurumaya bırakılmışlardır.

Uygun basınç ve süre parametrelerinin belirlenmesi amacıyla, elde edilen numuneler SEM, SEM-EDAX, XRD ve FTIR analizine tabi tutulup, sonuçlar değerlendirilmiştir.

Sıcaklık Basınç Değişimi



Şekil 3.5. 12 saatlik deneyde sıcaklık ve basınç değişim grafikleri: (a) basınçsız; (b) 50 bar; (c) 100 bar

3.4. KARAKTERİZASYON

Kaplama öncesi ve sonrası, numunelerin yüzey ve kesit morfolojilerinin incelenmesi amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) (Supra 55, Zeiss, Almanya) kullanılmıştır. SEM analizi için numunelerin iletkenliğinin sağlanması amacıyla numuneler yüksek vakum sputter kaplama cihazı (Q150R ES, Quorum, İngiltere) kullanılarak karbon veya platin kaplama yapılmıştır. Tez çalışması kapsamında yüzey morfolojilerinin incelenmesinin yanı sıra kaplamada kullanılan parametrelerin anayapı-kaplama ara yüzeyi üzerindeki etkilerinin incelenmesinde SEM kesit görüntülerinden yararlanılmıştır. Kesit görüntüsünün eldesi için numuneler kaba kesme cihazında (Labotom 3, Struers, İngiltere) uygun ölçülerde (yaklaşık 12x16 mm) kesilmiş ve sonrasında sıcak bakalite alma cihazı (Citopress-1, Struers, İngiltere) kullanılarak 30 mm çaplı bakalite alınmışlardır. Bakalite alınan numuneler sırasıyla 180, 300, 600 ve 1000'lik SiC kağıtları ile sırasıyla 30, 25, 20 ve 20 N'luk kuvvet uygulanarak, 150 rpm hızda zımparalanıp (Gripo 2V, METKON , Türkiye), deiyonize su ve etanol kullanılarak temizlenmiş ve 40 °C'de etüvde kurutulmuşlardır.

Yapılan SEM analizlerine ek olarak enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDAX) kullanılarak numune üzerindeki Ca, P ve Ti oluşumlarının tayini için nokta, çizgi taraması ve X-ışın haritalaması ile kalitatif analizler yapılmıştır.

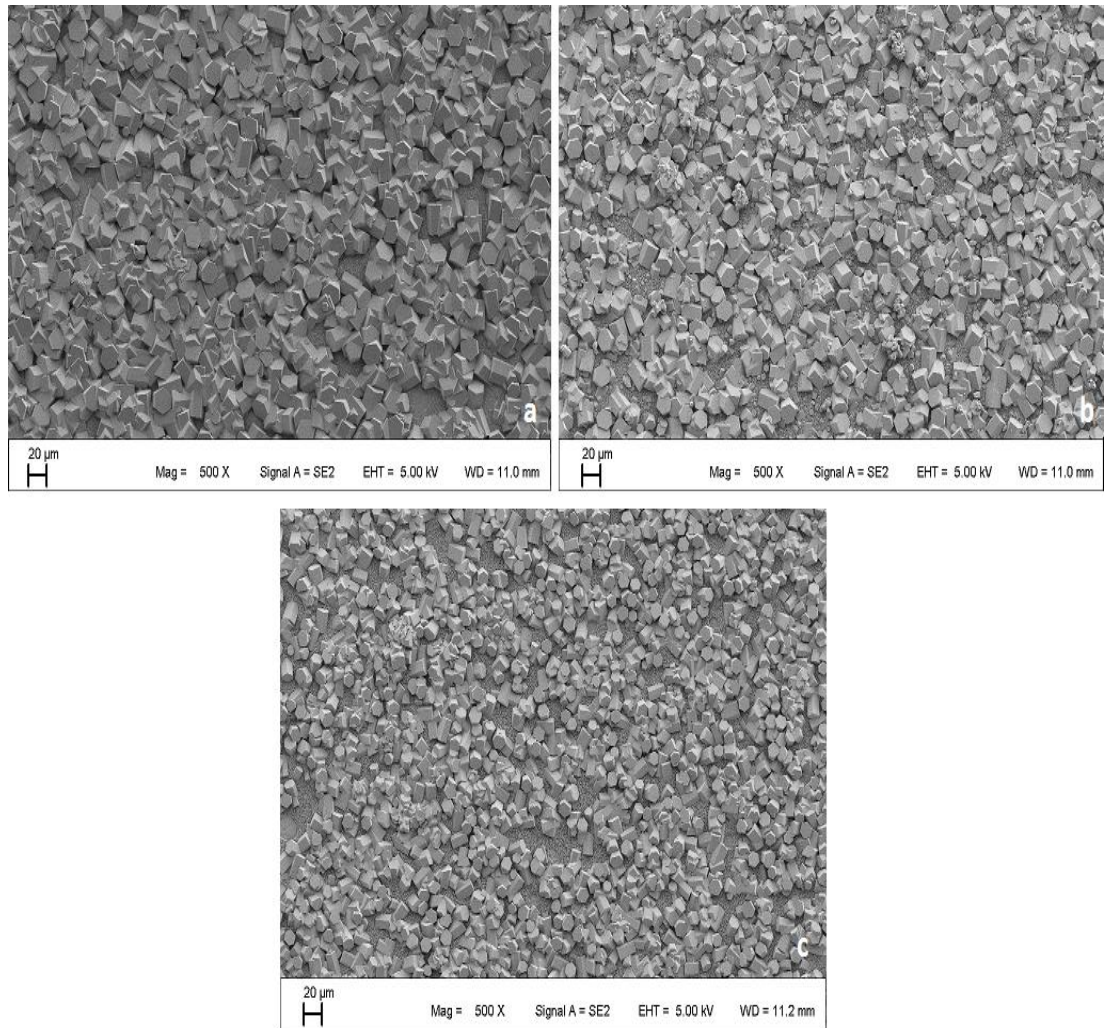
Hidrotermal kristalizasyon sonrası numune yüzeylerinde oluşan fazların kristal yapısı X ışını kırınım (XRD) (SmartLab, Rigaku , Japan) analizleri ile karakterize edilmiştir. XRD analizleri oda sıcaklığında, 0,02 tarama hızında 0°-70° 2θ aralığında ve “paralel ışın (paralel beam)” metodu ile yapılmıştır.

Ti6Al4V anayapı üzerinde oluşturulan film tabakasının molekül yapı ve etkileşimlerinin analizi için numune üzerinden kazınan film tabakası toz hale getirilerek Forier Dönüşümlü İnfrared Spektrometre (FTIR) (Spectrometer Frontier ATR, PerkinElmer, Amerika) cihazı ile karakterize edilmiştir.

Üzerine biyoseramik film tabakası oluşturulan numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde 24 saat 170 bar parameterleri kullanılarak elde edilen numunedeki gözlenen kristal yapıların boyutlarından dolayı kırılma risklerinin fazla olduğunu bu sebepten 24 saat 86 bar parametreleri kullanılarak elde edilen numunelerin mekanik açıdan daha uygun olabileceği düşünülmüştür. 5 farklı dağılayıcı solüsyonu kullanılarak dağılanan numunelerin üzerine, 24 saat ve 50 bar parametreleri kullanılarak hidrotermal kristalizasyon yöntemi ile biyoseramik film tabakası oluşturulmuş olup; elde edilen numunelerin yüzey morfolojilerinin, ayrıca oluşan anafaz ve yanfazların belirlenmesi amacıyla SEM ve XRD analizlerine tabi tutulmuştur.

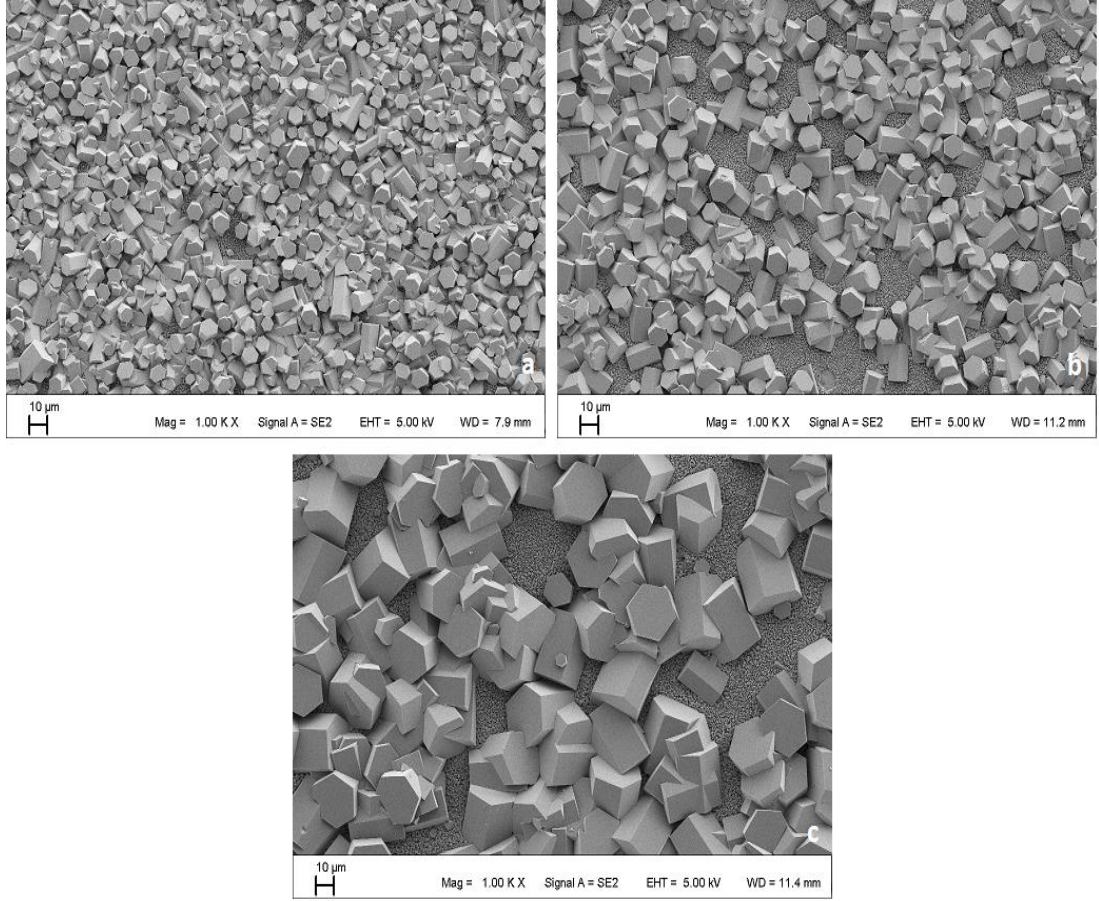
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tez çalışması kapsamında hidrotermal kristalizasyon yöntemi ile 200 °C’de 3 farklı süre (6, 12, 24 saat) ve 3 farklı basınç (14, 86, 170 bar) parametreleri kullanılarak Ti6Al4V anayapı üzerine biyoseramik film tabakası oluşturulmuştur. Şekil 4.1’de 86 bar basınç altında, farklı süre parametreleri (6, 12, 24 saat) kullanılarak gerçekleştirilen hidrotermal işlem sonrası Ti6Al4V anayapı üzerinde oluşan biyoseramik film tabakasının yüzey morfolojisi sunulmaktadır.



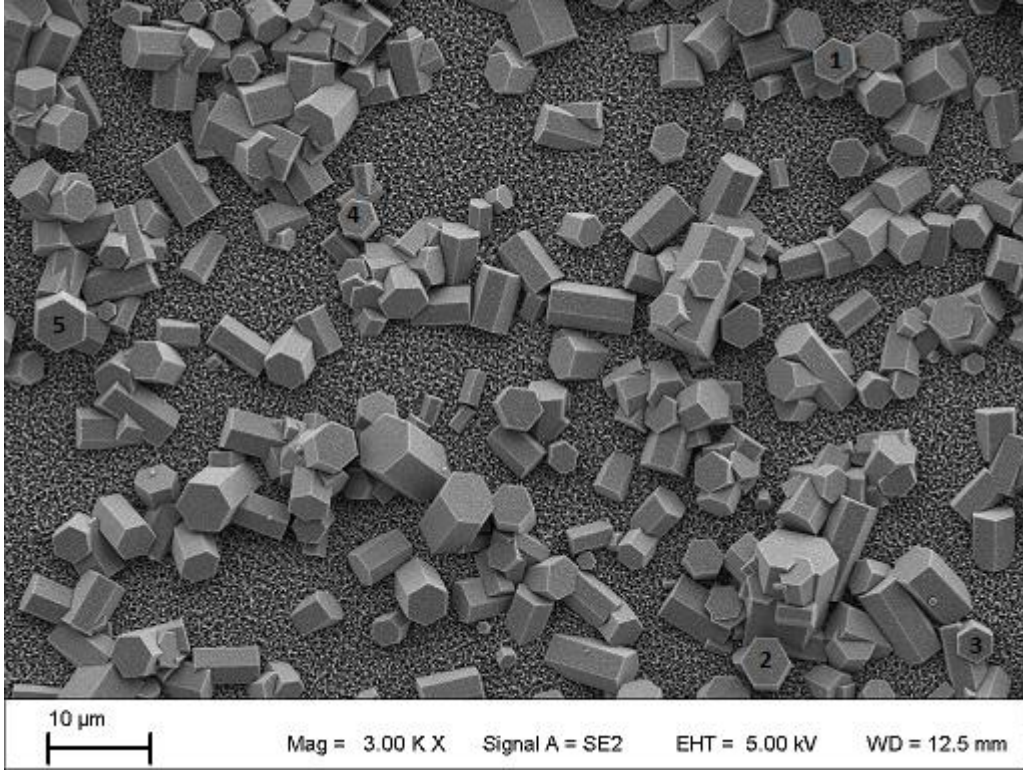
Şekil 4.1. 200 °C’de 86 bar basınç altında farklı süre parametreleri kullanılarak gerçekleştirilen hidrotermal kristalizasyon işlemi sonrası Ti6Al4V numunelerin kaplama yüzeyi SEM görüntüleri: (a) 6 saat (06h086b); (b) 12 saat (12h086b); (c) 24 saat (24h086b)

Şekil 4.2’de ise 24 saatlik süre ve farklı basınç parametrelerinde (14, 86, 170) gerçekleştirilen hidrotermal işlem sonrası Ti6Al4V anayapı üzerinde oluşan biyoseramik film tabakasının SEM görüntüleri verilmiştir. Basınç değeri arttıkça numune üzerinde oluşan kristal yapıların büyüdüğü ve ayrıklaştığı görülmektedir. Yine 200 °C’de 24 saat ve 14 bar parametrelerinde elde edilen deney numunesinde, küçük kristallerin altta görünen tabakayı neredeyse tamamen kapladığı ve alt tabakanın bu yüzden belirginliğinin çok fazla olmadığı, basınç değeri arttıkça oluşan kristallerin boyutunun büyüdüğü ve alt tabaka görünme oranının arttığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.2. 200 °C’de 24 saatlik sürede farklı basınç parametreleri kullanılarak gerçekleştirilen hidrotermal kristalizasyon işlemi sonrası Ti6Al4V numunelerin kaplama yüzeyi SEM görüntüleri: (a) 14 bar (24h014b); (b) 86 bar (24h086b); (c) 170 bar (24h170b)

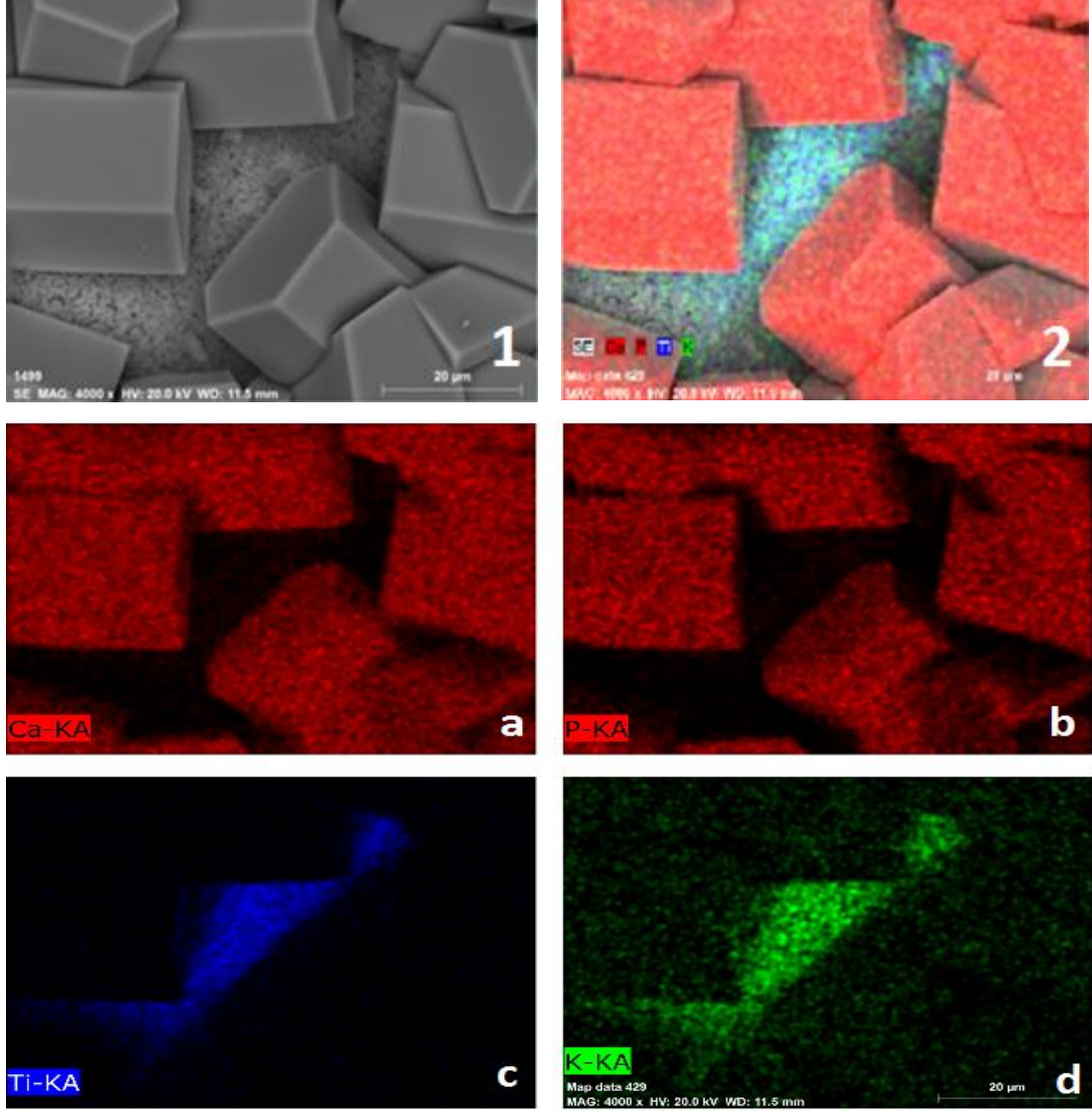
Haders ve çalışma arkadaşları [23]; hidrotermal kristalizasyon yöntemi ile Ti6Al4V üzerinde oluşan yapının yüzeyden c eksenine doğrultusunda yönelen altıgen şeklinde olup, yaklaşık 120° lik açılara sahip olduklarını belirtmişler; iç açı değerlerini ve ayrıca XRD analiz sonuçlarını göz önüne alarak oluşan yapının tek kristal HA olduğu sonucuna varmışlardır. Şekil 4.3'te gösterilen 06h014b kodlu numunenin yüzeyinde 1, 2, 3, 4 ve 5 şeklinde numaralanan tek kristallerin açıları ölçülmüş ve ortalama değeri $120,5^{\circ} \pm 1,1^{\circ}$ olarak belirlenmiştir. Elde edilen iç açı değerlerini ve ayrıca XRD analiz sonuçlarını göz önüne alarak oluşan yapının tek kristal HA olduğu sonucuna varmışlardır.



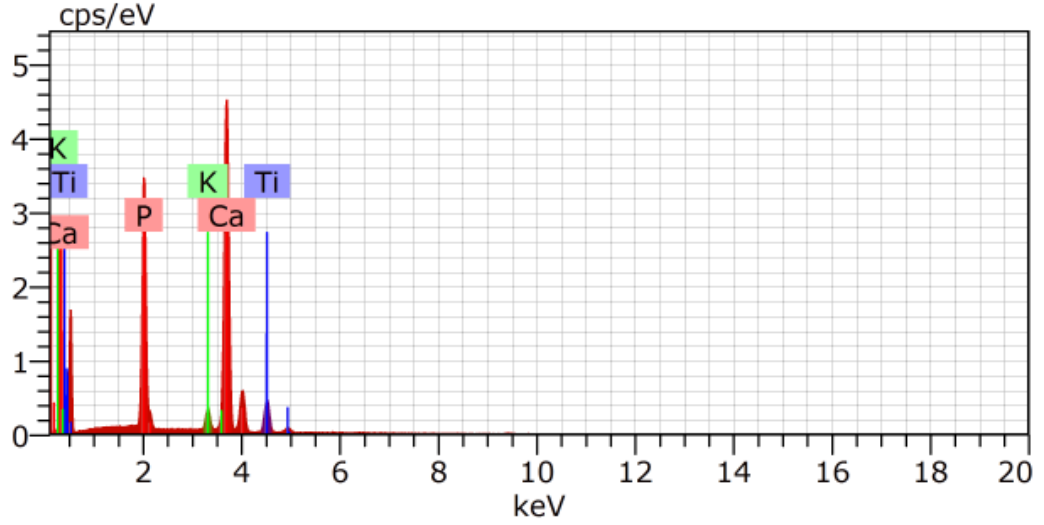
Şekil 4.3. Hidrotermal kristalizasyon sonrası 06h014b kodlu numunenin yüzey morfolojisi

Şekil 4.4'de numune üzerindeki Ca-P, Ti ve K oluşumlarının tayini için EDAX sisteminin haritalama özelliği ile 24h170b kodlu numuneden alınan görüntüler sunulmuş olup; numune üzerinde Ca, P, Ti ve K dağılımı gösterilmektedir. Şekil 4.4'de görüldüğü üzere kristal yapılarda Ca ve P baskın olup; arada kalan alt tabakada Ti ve K oluşumları bulunmaktadır. Numunenin benzer

alanından alınan EDAX spektrumu Şekil 4.5’de sunulmuş olup; en yüksek piklerin Ca-P oluşumlarını simgelediği gözlemlenmektedir.

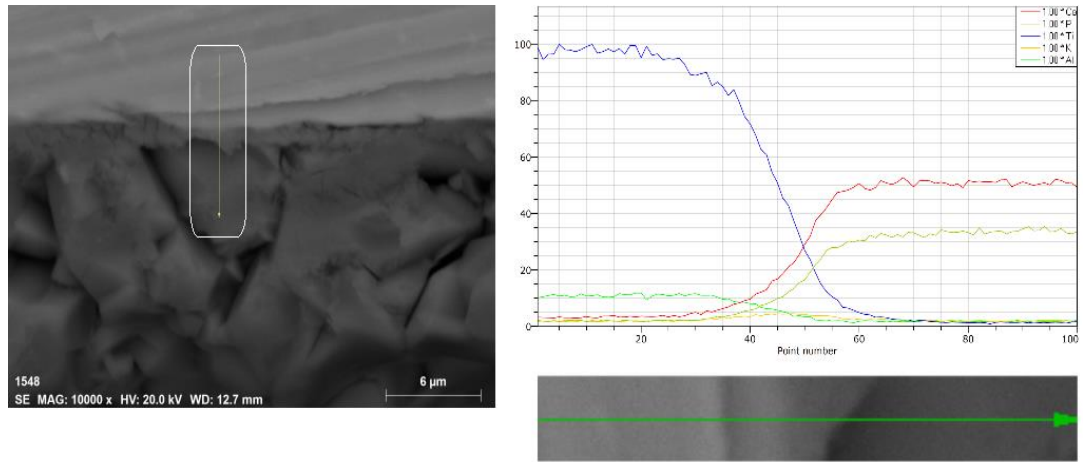


Şekil 4.4. EDAX haritalama sistemi kullanılarak 24h170 kodlu numuneden alınan görüntüler: (1) Haritalanma için seçilen alan; (2) Oluşumların renksel dağılımları; (a) Ca oluşumları; (b) P oluşumları; (c) Ti oluşumları; (d) K oluşumları

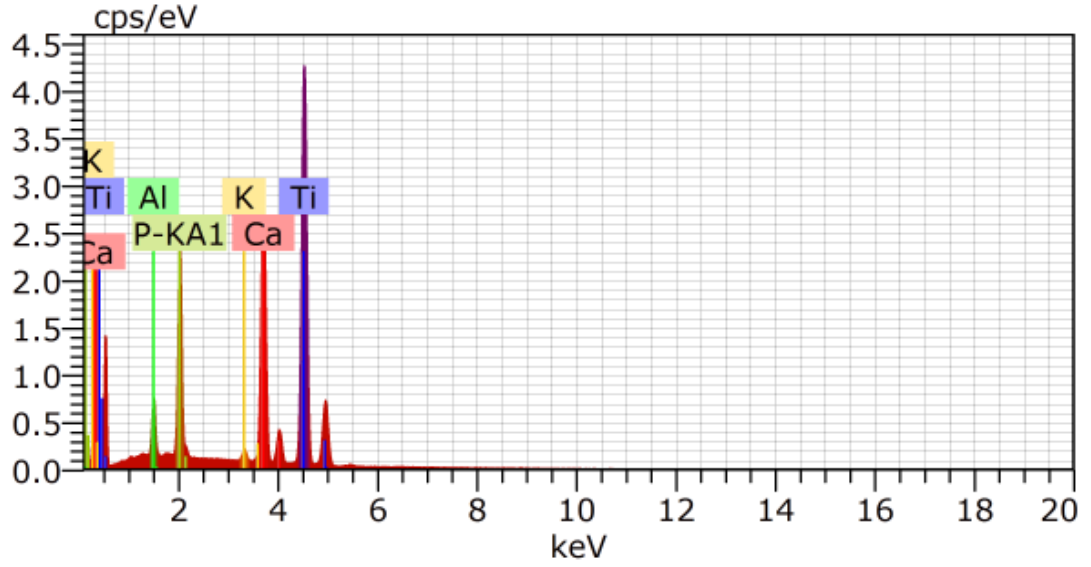


Şekil 4.5. 24h170 kodlu numunenin EDAX spektrumu

Şekil 4.6'da 12h086b kodlu numune üzerinde EDAX çizgi taraması ile yapılan analiz sonucu sunulmaktadır. Numune kesit görüntüsü alınırken altlıktan kristal yapıya doğru çizilen bir çizgi üzerindeki oluşumlar incelenmiştir. Görüntünün yanı sıra sunulan grafikte mavi çizgi Ti, kırmızı çizgi Ca, yeşil çizgi P, sarı çizgi K ve açık yeşil çizgi Al oluşumlarını simgelemektedir. Grafikten görüldüğü üzere altlıklardan kaplamaya doğru gidildikçe Ti oranı azalmakta, Ca-P oranı artmaktadır. Şekil 4.7'de ise bu numuneye ait spektrum sunulmakta olup; daha önceki grafiği doğrulayıcı bilgiler vermektedir.

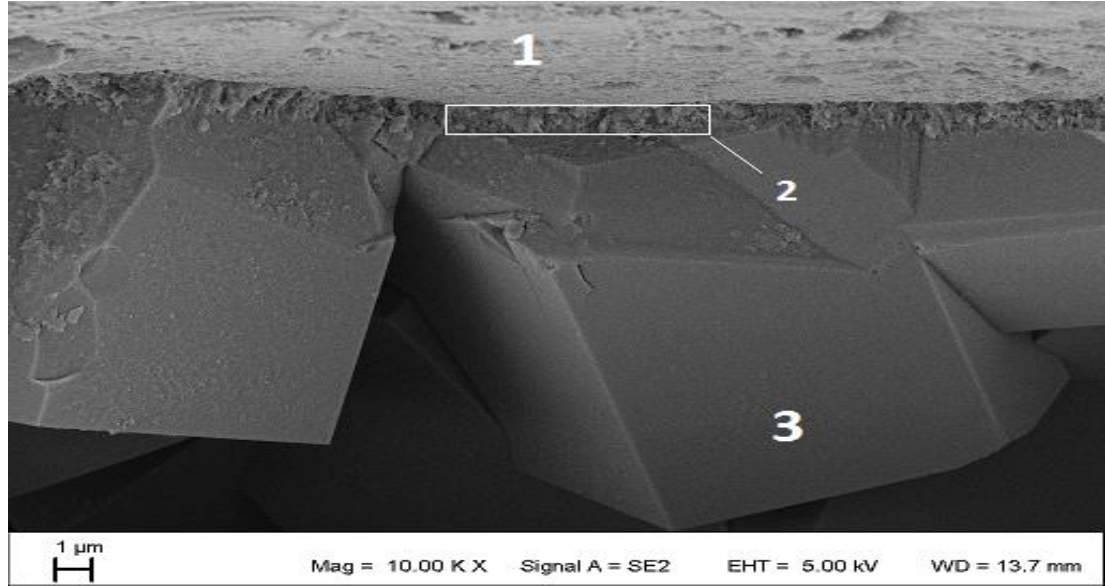


Şekil 4.6. 12h086b kodlu numunenin EDAX çizgi taraması ile yapılan analizi



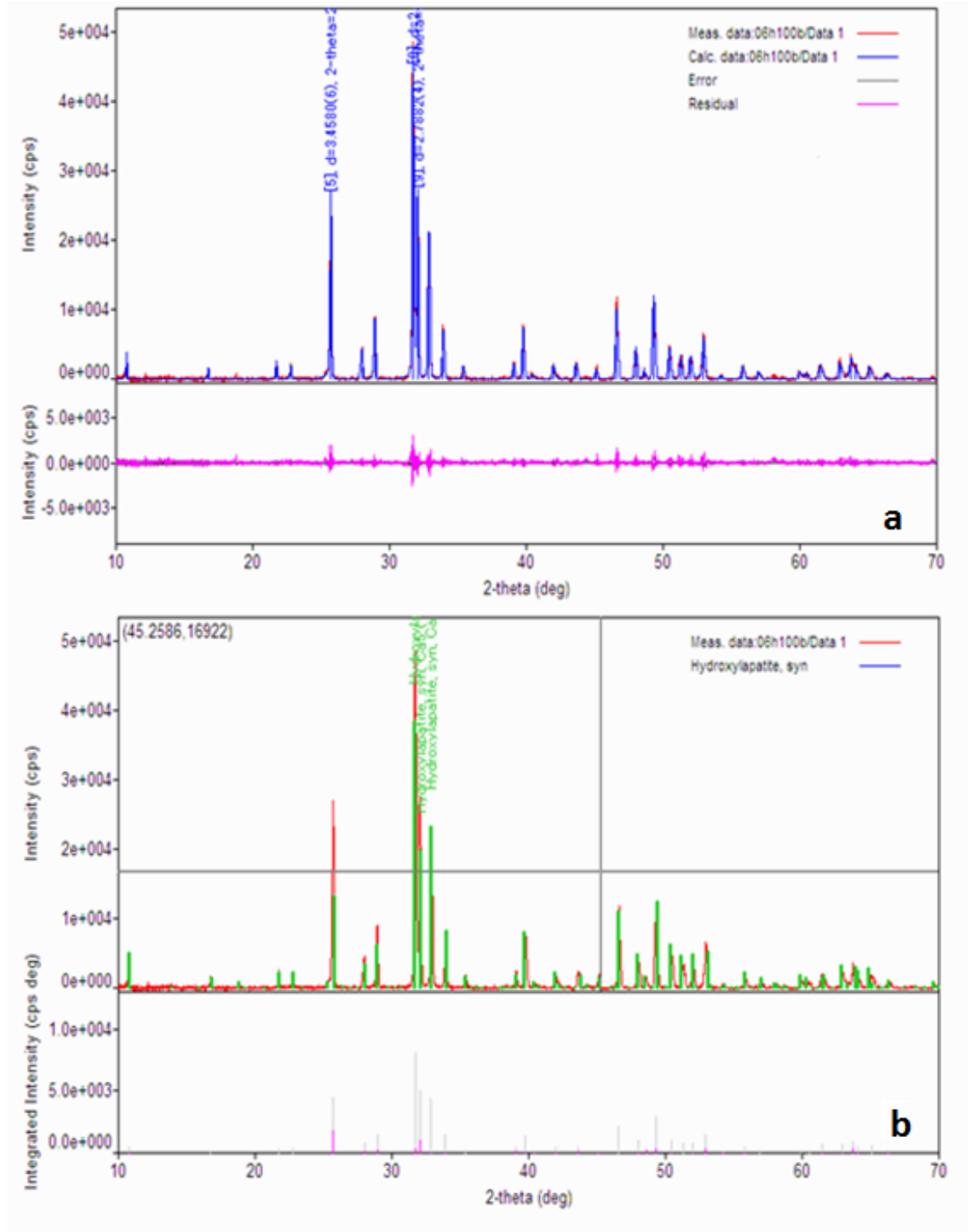
Şekil 4.7. 12h086b kodlu numunenin EDAX spektrumu

12h170b kodlu numunenin kesit görüntüsü Şekil 4.8’de sunulmuştur. “1” ile gösterilen kısım numune yüzeyi (Ti6Al4V), “2” ile gösterilen kısım numune ile kristal yapı arasındaki ara tabaka, “3” ile gösterilen kısım ise hidrotermal kristalizasyon sonrasında oluşan kristal yapılardır.



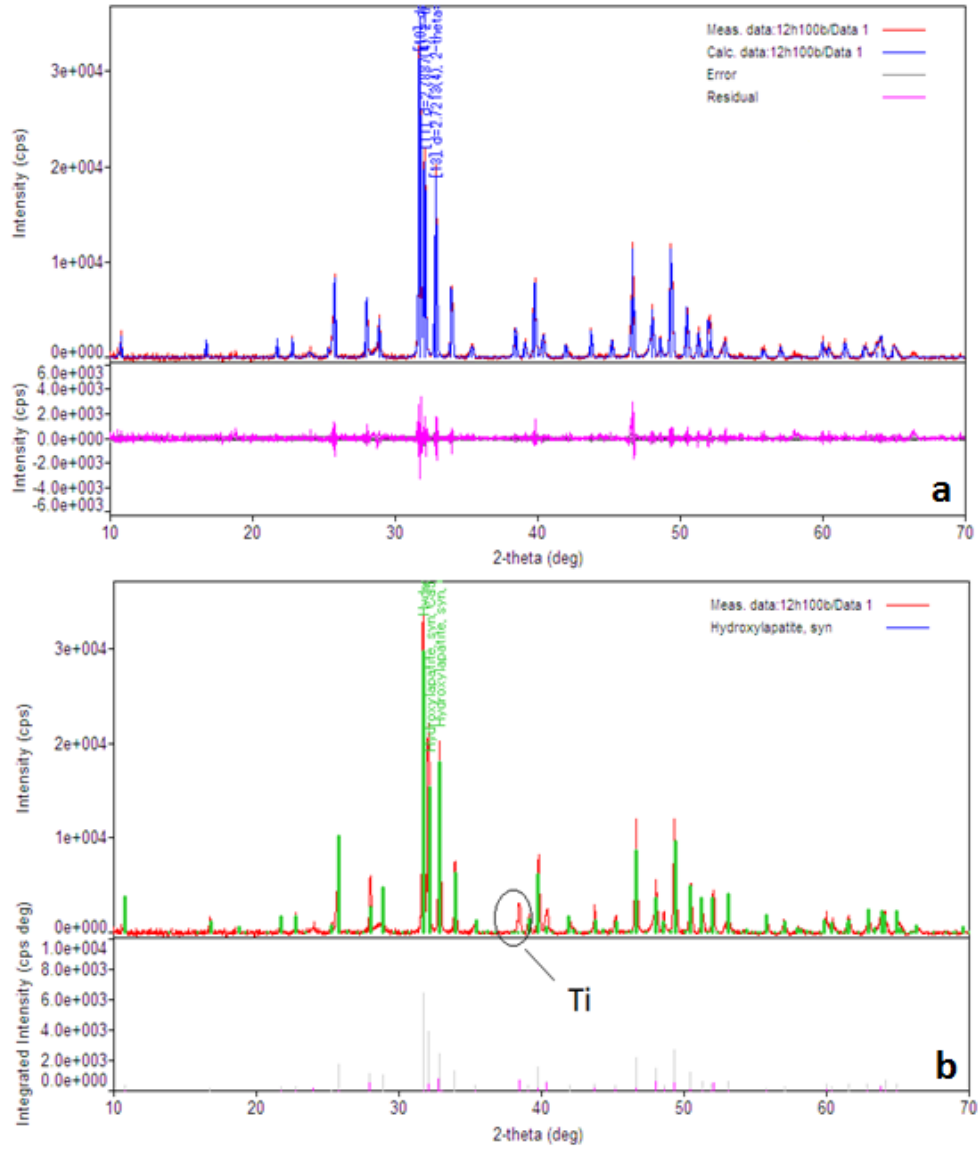
Şekil 4.8. 12 saat 170 bar deney parametreleri ile elde edilen numunenin kesit görüntüsü

200 °C, 6 saat ve 170 bar parametreleri kullanılarak hidrotermal kristalizasyon yöntemi ile Ti6Al4V anayapı üzerinde oluşturulan yapının XRD analiz sonucu Şekil 4.9'da sunulmuştur. Şekil 4.9'da görüldüğü üzere oluşan yapı HA olup belirgin bir yanfaza rastlanmamıştır.

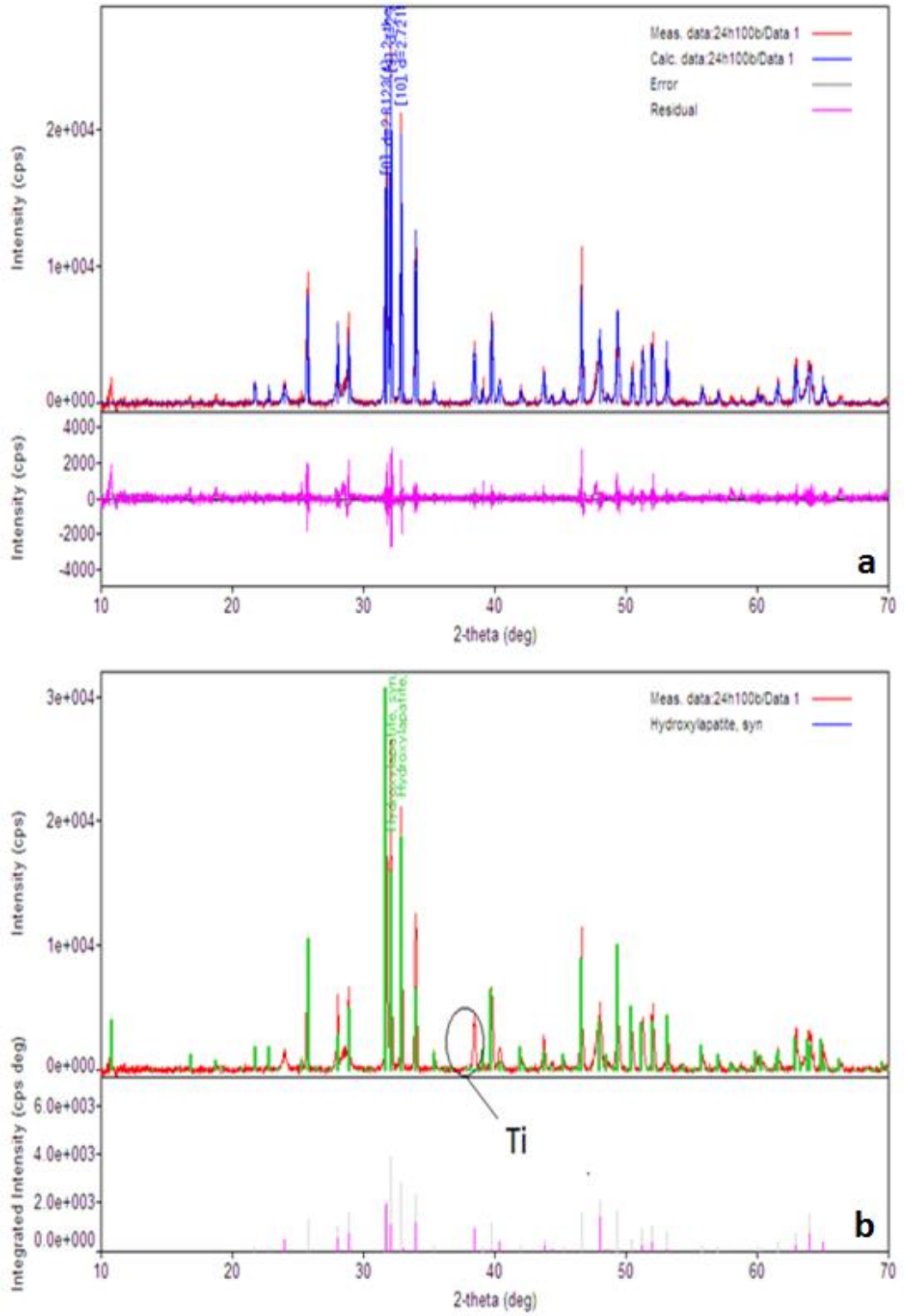


Şekil 4.9. 6 saat 170 bar deney parametreleri ile elde edilen numunenin XRD analizi: (a) ham veri; (b) kalitatif analiz sonrası

200 °C ve 170 bar basınç altında farklı süre parametreleri kullanılarak hidrotermal kristalizasyon yöntemi ile Ti6Al4V anayapı üzerinde oluşturulan yapının XRD analiz sonucu Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’de sunulmuştur. Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’de görüldüğü üzere oluşan yapı HA ağırlıklı olup; Ti yan fazına rastlanmış süre ile birlikte Ti’a ait pik değerinin yükselmektedir. Şekil 4.1’de görüldüğü üzere süre ile birlikte oluşan kaplama yüzeyinde görünen alt tabaka miktarı artmaktadır. Şekil 4.4’te arayapıların Ti ağırlıklı olduğu görülmektedir. Süreyle birlikte alt yapıda görülen açıklık arttığından dolayı XRD grafiğinde Ti yan fazına rastlanmış; süreyle birlikte Ti fazının pik değeri yükselmiştir.



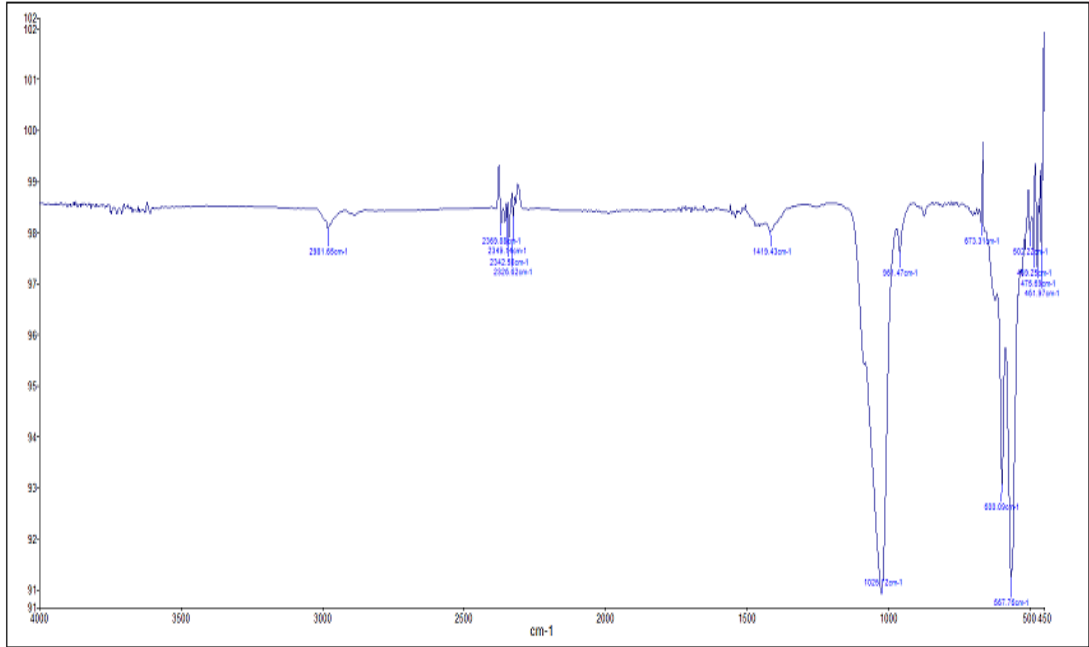
Şekil 4.10. 12 saat 170 bar deney parametreleri ile elde edilen numunenin XRD analizi: (a) ham veri; (b) kalitatif analiz sonrası



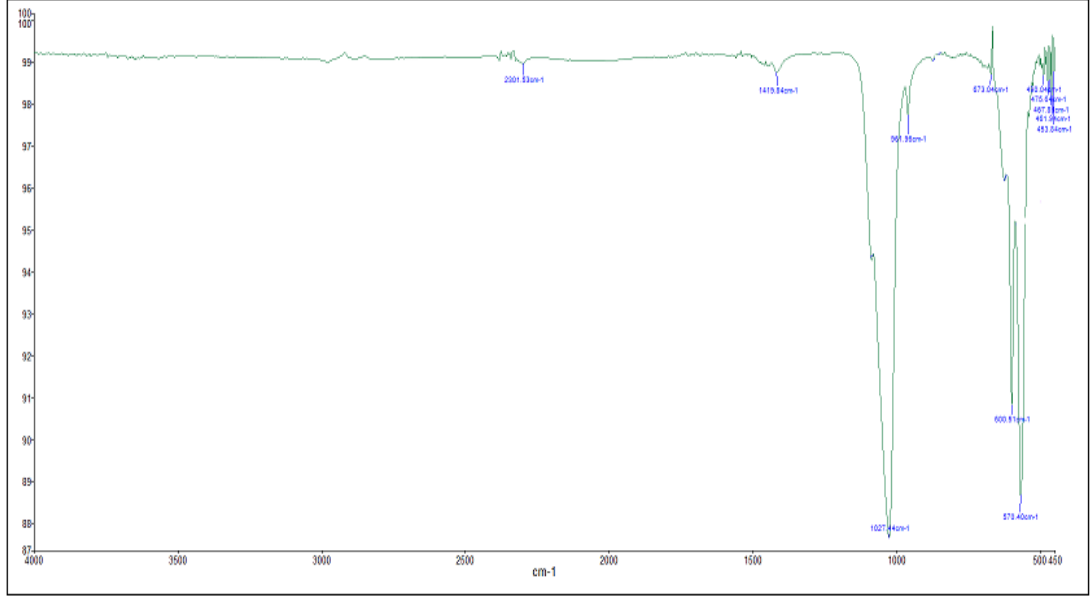
4.11. 24 saat 170 bar deney parametreleri ile elde edilen numunenin XRD analizleri: (a) ham veri; (b) kalitatif analiz sonrası

Şekil 4.12, Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'te 200 °C ve 86 bar basınç altında farklı süre parametreleri kullanılarak Ti6Al4V üzerine hidrotermal kristalizasyon yöntemi ile oluşturulmuş biyoseramik film tabakalarının FT-IR analiz sonuçları sunulmaktadır.

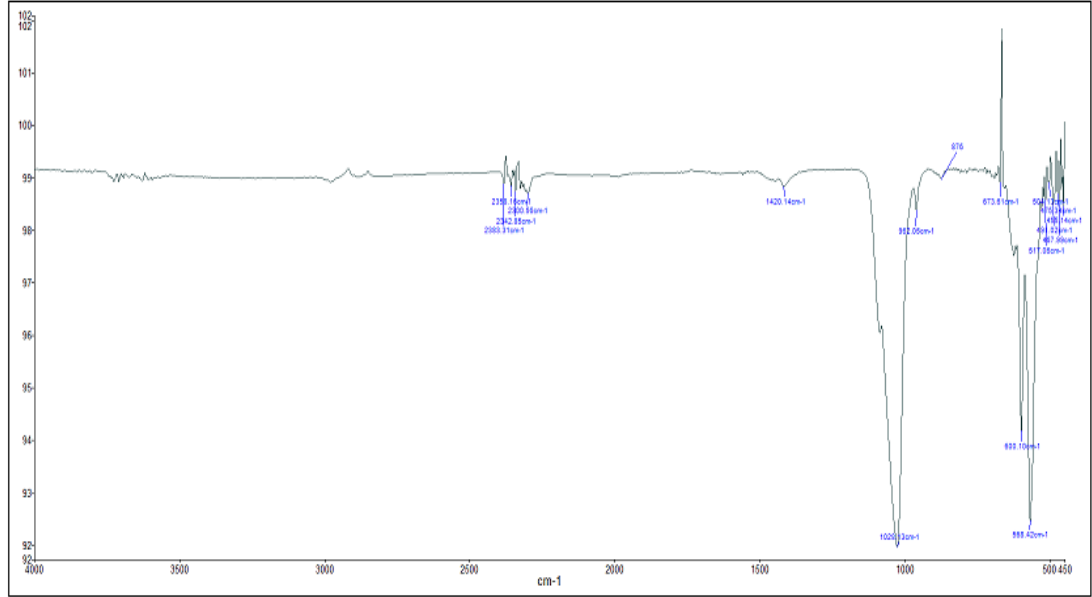
FT-IR analiz sonuçları 4000- 400 cm^{-1} aralığında alınmış olup; 2320-2360 cm^{-1} aralığında organik kirleticilere karşılık gelen bandlar (C-H gerilme moduna ait); 460-1025 cm^{-1} aralığında PO_4 ; 558-600 cm^{-1} aralığında fosfat grubunun O-P-O bağlarına ait eğilme modu (ν_4) fonksiyonel grupları olduğunu ortaya koymuştur. Elde edilen sonuçlar XRD analizi sonuçlarını destekler niteliktedir.



Şekil 4.12. 6 saat 86 bar deney parametreleri ile elde edilen numunenin FTIR analizi



Şekil 4.13. 12 saat 86 bar deney parametreleri ile elde edilen numunenin FTIR analizi



Şekil 4.14. 24 saat 86 bar deney parametreleri ile elde edilen numunenin FTIR analizi

Tez çalışması kapsamında, hidrotermal kristalizasyon aşamasında kullanılan farklı basınç ve süre parametrelerinin; ayrıca Ti6Al4V anayapıya uygulanan farklı dağlama işlemlerinin, oluşan film tabakası ve morfoloji üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Dağlama işlemi için hazırlanan Ti6Al4V plakalar 5 farklı asit solüsyonu kullanılarak dağlanmış ve ağırlık değişimleri hesaplanmıştır. Çizelge 4.1’de, çalışmada kullanılan farklı dağlama solüsyonları, dağlanmış numunelerin ilk ve son ağırlık ortalamaları ile meydana gelen ortalama ağırlık kayıpları verilmiştir. Çizelge 4.1’de sunulan her bir grup için kullanılan oran, süre ve sıcaklık bilgileri “Materyal ve Yöntem” kısmında detaylı olarak anlatılmaktadır. 4. Grup ve 5. Gruptaki numuneler önce HCl : H₂SO₄ : H₂O solüsyonları 1 saat süreyle ile dağlanmış sonrasında HNO₃ : H₂O ve H₃PO₄ : H₂O solüsyonları ile 10 saat süreyle tekrar dağlanmışlardır. Çizelge 4.1’de görüldüğü üzere en fazla ağırlık kaybı H₃PO₄ : H₂O solüsyonu kullanarak dağlanmış numunelerde meydana gelmiştir.

Çizelge 4.1. Farklı dağlama solüsyonları ile dağlanmış numunelerin ağırlık değişimleri

Grup	Dağlama Solüsyonu	İlk Ağırlık Ortalaması	Son Ağırlık Ortalaması	Ağırlık Kaybı Ortalaması
1.Grup	HCl : H ₂ SO ₄ : H ₂ O	3.557	3.475	0.082
2.Grup	HNO ₃ : H ₂ O	3.639	3.635	0.004
3.Grup	H ₃ PO ₄ : H ₂ O	3.613	3.516	0.097
4.Grup	HCl : H ₂ SO ₄ : HNO ₃ : H ₂ O	3.488	3.487	0.001
5.Grup	HCl : H ₂ SO ₄ : H ₃ PO ₄ : H ₂ O	3.497	3.459	0.037

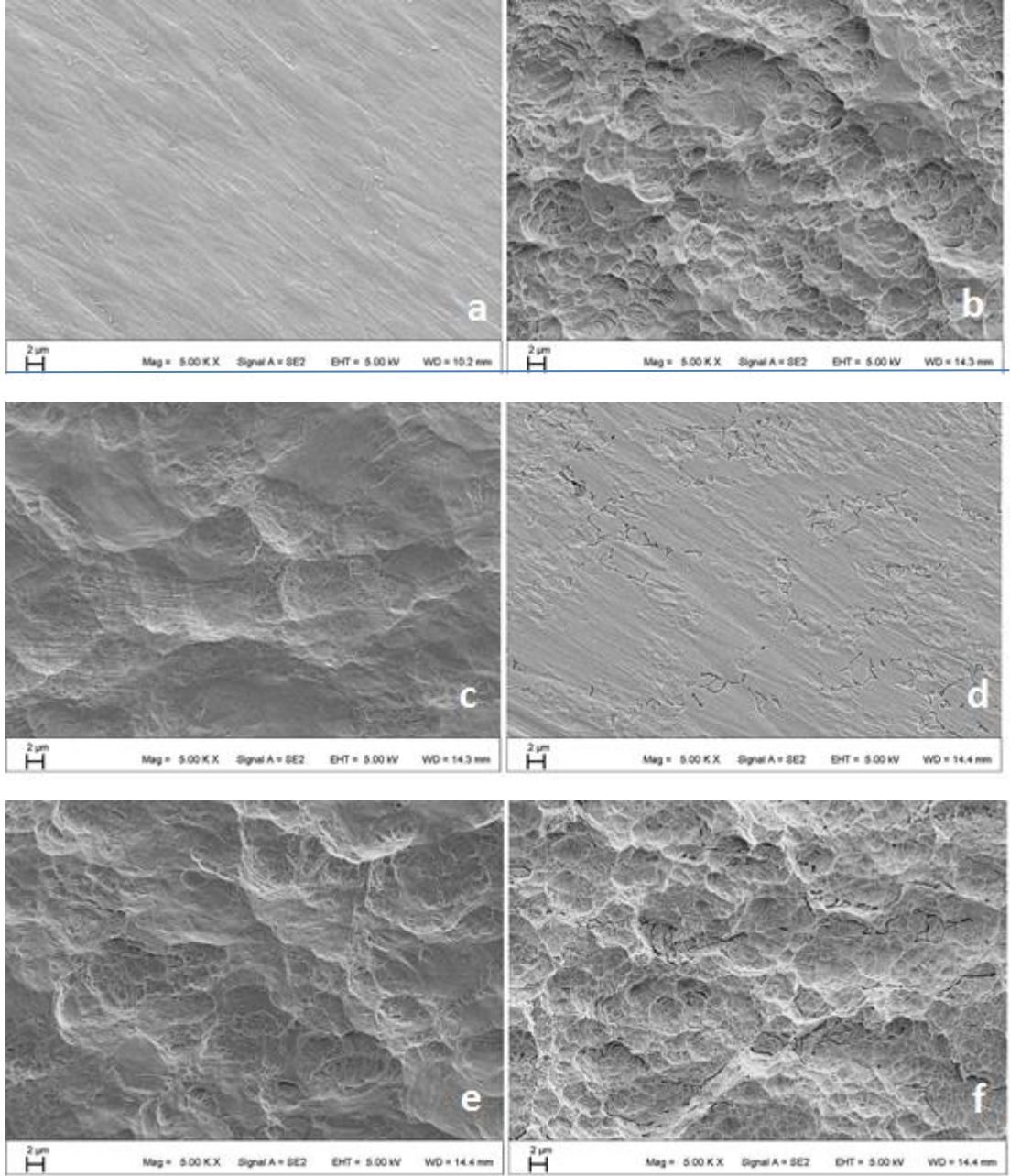
Şekil 4.15’te 5 farklı dağlama solüsyonu ile dağlanmış Ti6Al4V yüzeylerinin SEM görüntüleri sunulmuştur. Gerek SEM görüntülerinden gerekse de ağırlık kaybı verilerine dayanarak dağlanma sonucu oluşan yüzey pürüzlülüğünün en fazla H₃PO₄ : H₂O solüsyonu ile dağlanmış numunelerde olduğu sonucuna varılmıştır.

Farklı süre ve basınç parametreleri kullanılarak hidrotermal kristalizasyon yöntemi ile Ti6Al4V anayapılar üzerine oluşturulan film tabakalarının incelenmesi

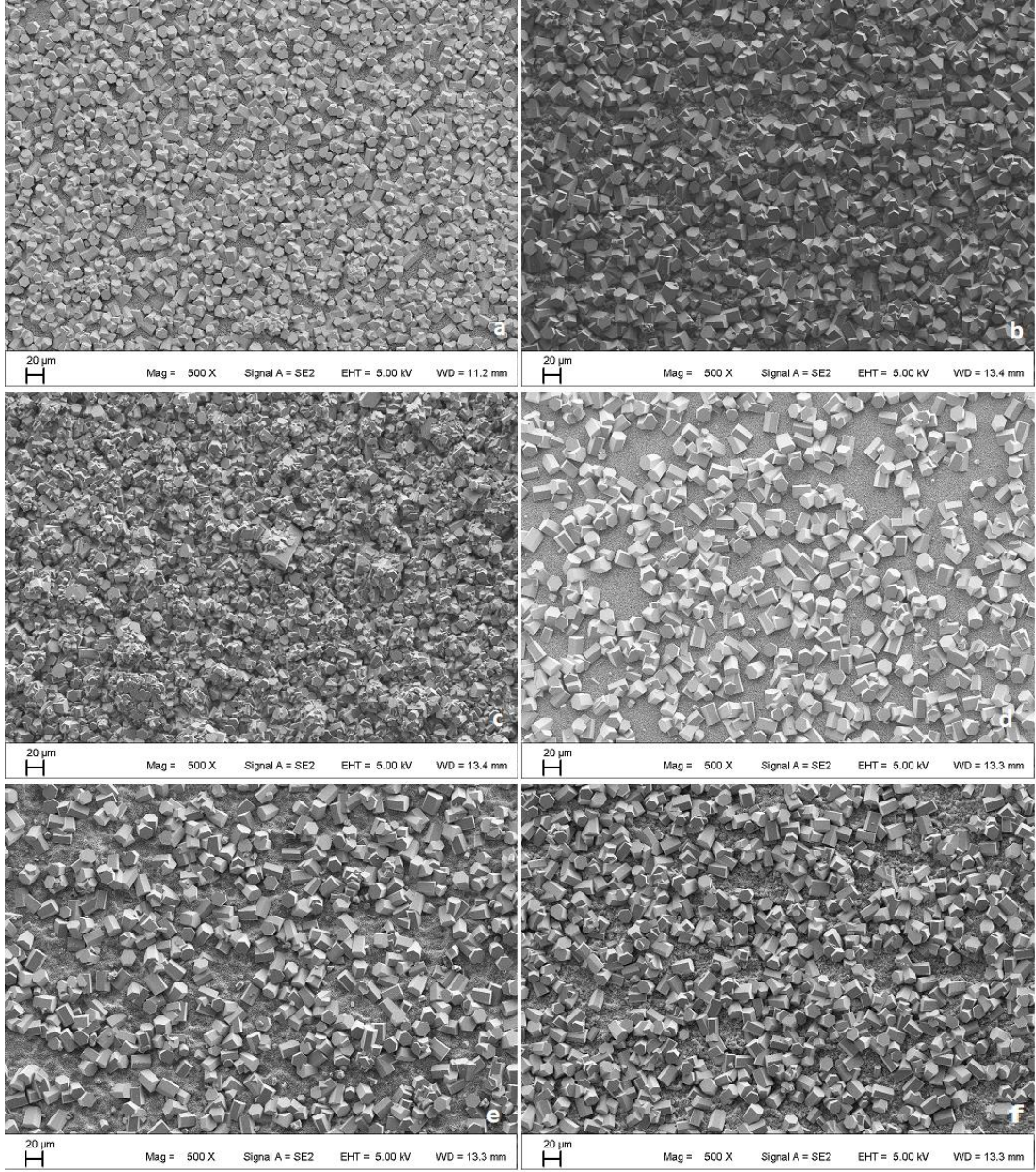
sonucunda belirlenen parametre değerleri kullanılarak hidrotermal kristalizasyon yöntemi ile dağlanmış numuneler üzerine film tabakası oluşturulmuştur. İncelenen parametreler içinde optimum değer belirlenmesi aşamasında, kristal boyutları ve altyapı oluşumu göz önüne alınmıştır. Kırılma ihtimali dolayısıyla kristal boyutlarının fazla olduğu numunelerin dezavantaj yaratabileceği düşünülmüş; aynı zamanda alt tabakanın kristaller ile kaynaşımı bağlanma dayanımını arttırabileceği göz önüne alınarak; dağlama sonrası Ti6Al4V anayapılar üzerinde 200 °C, 24 saat ve 86 bar parametreleri kullanılarak hidrotermal kristalizasyon yöntemi ile biyoseramik film tabakası oluşturulmuş ve numune yüzeylerinin SEM görüntüleri Şekil 4.16'da sunulmuştur.

Şekil 4.17'de ise dağlanmış Ti6Al4V numune yüzeylerinin kaplama öncesi ve sonrası görüntüleri sunulmuştur. Şekillerden yüzey üzerinde oluşturulan pürüzlülüklerin hidrotermal işlem sonrasında büyük oranda azaldığı ve yüzeyde kristallenmeler oluştuğu görülmektedir.

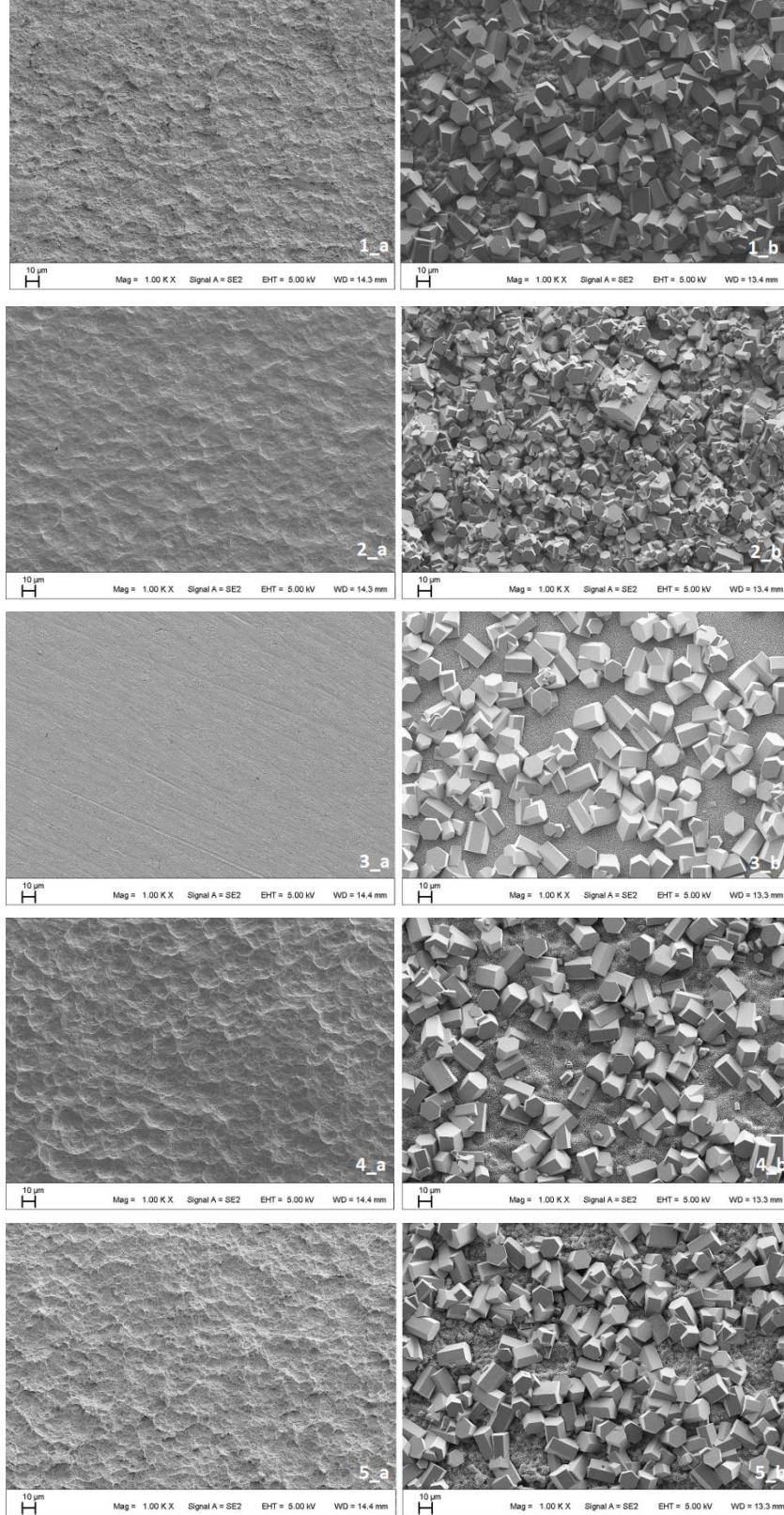
(HCl : H₂SO₄): HNO₃ : H₂O solüsyonu kullanılarak dağlanmış ve üzerinde biyoseramik film tabakası oluşturulmuş numune üzerinde EDAX analizi yapılmış olup; EDAX multi nokta analizi için kristal üzerinde seçilen bölge Şekil 4.18'de sunulmuştur.



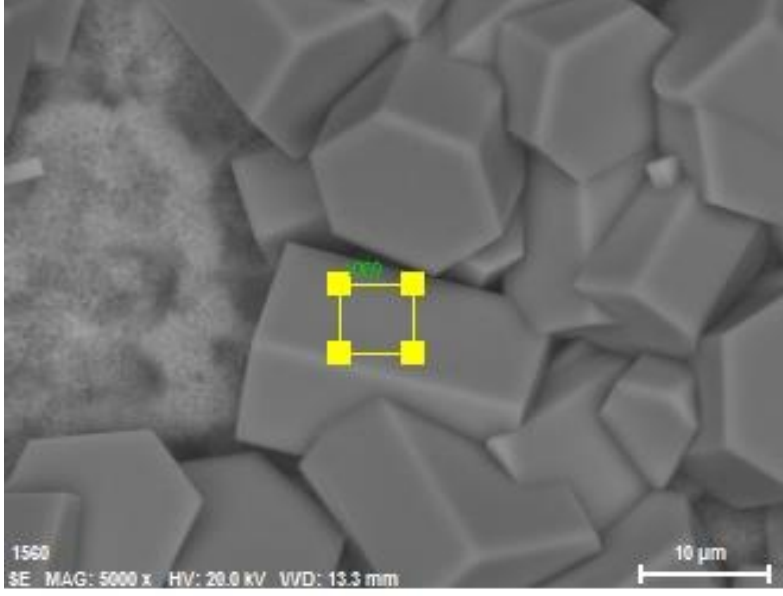
Şekil 4.15. Farklı dağlama solüsyonları kullanılarak dağlanan Ti6Al4V numunelerin SEM yüzey görüntüleri (a) Dağlanmamış numune; (b) HCl : H₂SO₄ ile dağlanmış; (c) H₃PO₄ : H₂O ile dağlanmış; (d) HNO₃ : H₂O ile dağlanmış; (e) HCl : H₂SO₄ : H₃PO₄ : H₂O ile dağlanmış; (f) HCl : H₂SO₄ : HNO₃ : H₂O



Şekil 4.16. Farklı dağlama solüsyonları ile dağlanmış ve 200 °C, 24 saat ve 86 barlık parametreler ile üzerine biyoseramik film tabakası oluşturulmuş numune yüzeylerinin SEM görüntüleri; (a) HCl : H₂SO₄ ile dağlanmış, (b) H₃PO₄ : H₂O ile dağlanmış, (c) HNO₃ : H₂O ile dağlanmış, (d) HCl : H₂SO₄ : H₃PO₄ : H₂O ile dağlanmış, (e) HCl : H₂SO₄ : HNO₃ : H₂O ile dağlanmış, (f) HCl : H₂SO₄ : HNO₃ : H₂O ile dağlanmış



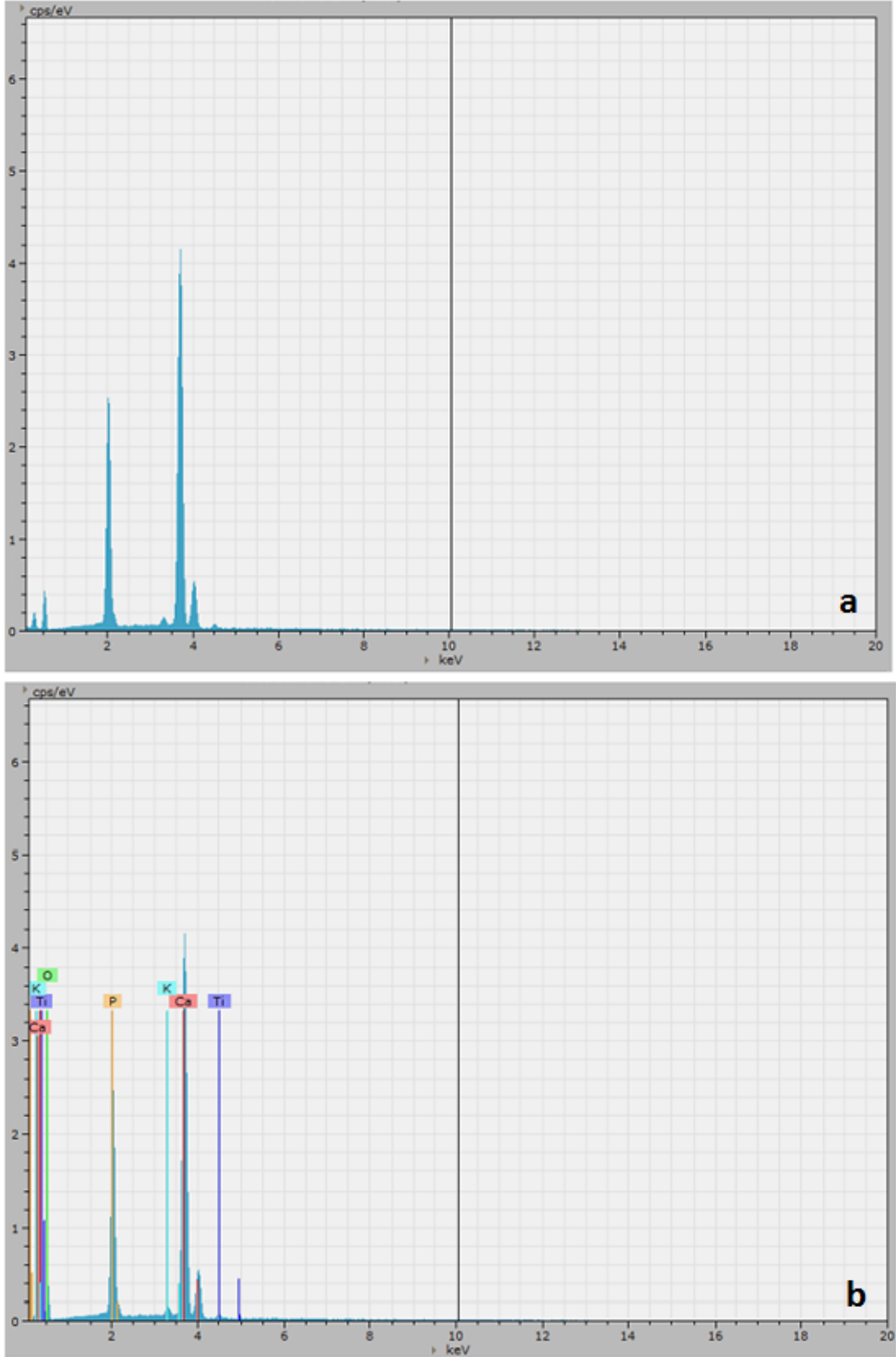
Şekil 4.17. Farklı asit solüsyonları kullanılarak dağlanmış numunelerin kaplama öncesi ve sonrası SEM görüntüleri: (a) dağlanmış Ti6Al4V numuneler; (b) dağlandıktan sonra kaplanmış Ti6Al4V numuneler; (1) HCl : H₂SO₄ ile dağlanmış, (2) H₃PO₄ : H₂O ile dağlanmış, (3) HNO₃ : H₂O ile dağlanmış, (4) HCl : H₂SO₄ : H₃PO₄ : H₂O ile dağlanmış, (5) HCl : H₂SO₄ : HNO₃ : H₂O



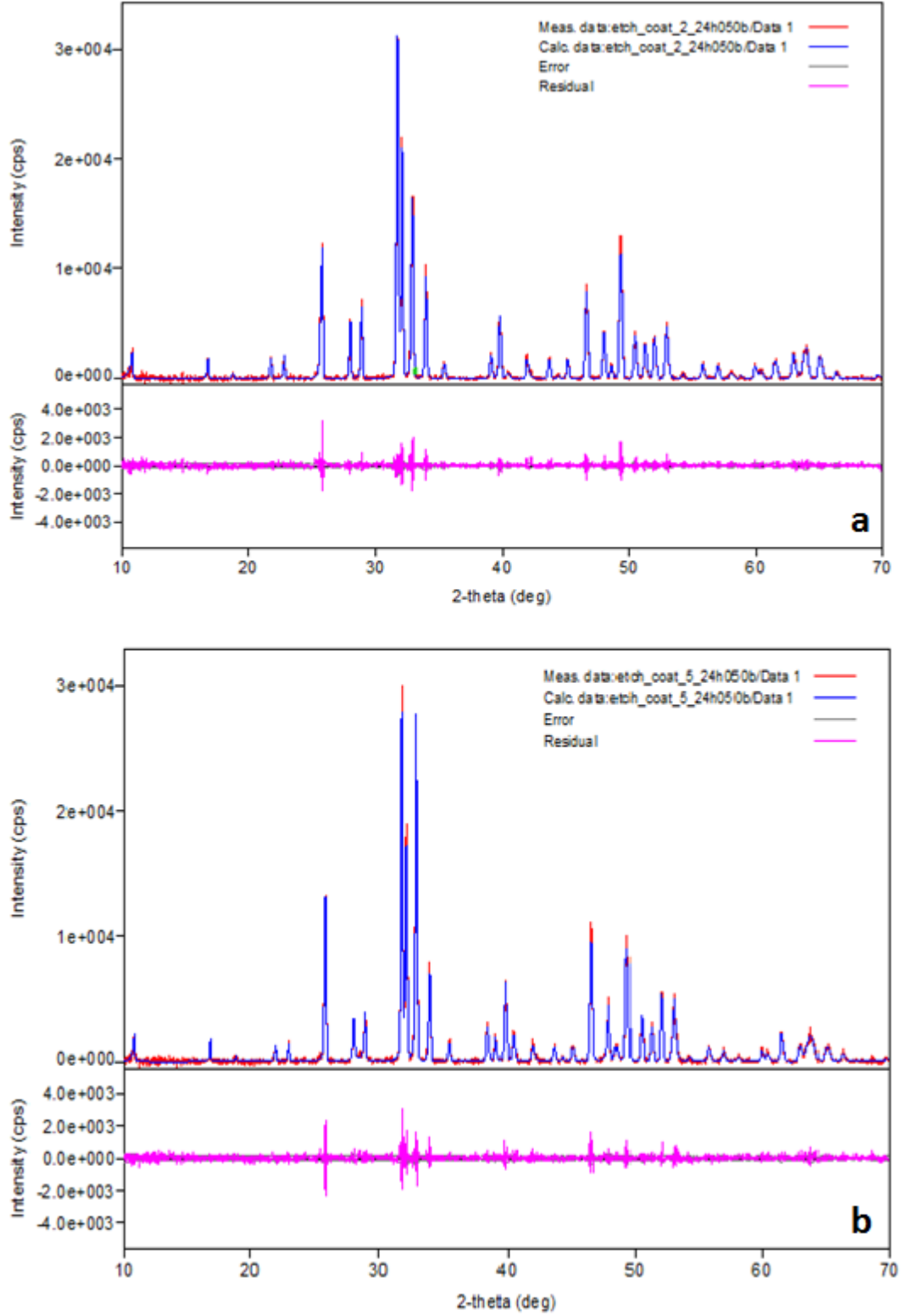
Şekil 4.18. (HCl : H₂SO₄): HNO₃ : H₂O dağlama solüsyonu kullanılarak dağlanmış numunenin EDAX multi nokta analizi yapılan bölgesi

Şekil 4.19’da ise EDAX multi nokta analizinden elde edilen spektrum sunulmuş olup; Ti6Al4V anayapı üzerinde oluşan kristalin ağırlıklı olarak Ca ve P içerdiği şekilde görölmektedir.

Şekil 4.20’de H₃PO₄ : H₂O ve (HCl : H₂SO₄): HNO₃ : H₂O solüsyonları kullanılarak dağlanmış Ti6Al4V numunelerin XRD analiz sonuçları sunulmuş olup; XRD analizinden ana yapının HA olduğu, HA haricinde belirgin herhangi bir yan faza rastlanmadığı görölmektedir.



Şekil 4.19. (HCl : H₂SO₄): HNO₃ : H₂O dağlama solüsyonu kullanılarak dağlanmış numunenin EDAX multi nokta analizi spektrumu: (a) ham veri; (b) kalitatif analiz sonrası



Şekil 4.20. Dağlama işlemi sonrasında kaplanan Ti6Al4V numunelerin XRD analizleri: (a) H₃PO₄ : H₂O ile dağlanmış Ti6Al4V numune;(b) (HCl : H₂SO₄): HNO₃ : H₂O ile dağlanmış Ti6Al4V numune

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Yapılan tez çalışması kapsamında, hidrotermal kristalizasyon yöntemi ile Ti6Al4V anayapı üzerine biyoseramik film tabakası oluşturulması amaçlanmış olup; basınç ve süre parametrelerinin, ayrıca altlıklara yapılan dağlama işleminin, oluşan yapı ve yüzey morfolojisi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Kullanılan 3 farklı basınç ve 3 farklı süre parametrelerinin yapı ve morfoloji üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla elde edilen numuneler SEM, SEM-EDAX, XRD, FTIR analizlerine tabi tutulmuştur. Yapılan çalışma sonucunda uygun olduğu düşünülen parametreler kullanılarak, 5 farklı asit solüsyonu kullanılarak dağlanan Ti6Al4V anayapılar üzerine hidrotermal kristalizasyon yöntemi ile biyoseramik film tabakası oluşturulmuştur.

Basınç ve süre parametrelerini içeren çalışma sonucunda basınç arttıkça numune üzerinde oluşan kristal yapıların büyüdüğü gözlemlenmiştir (SEM). SEM-EDAX analizlerinden kristal yapıların ağırlıklı olarak Ca ve P içerdiği belirlenmiş olup kaplama yüzeyinden alınan XRD analizi sonucunda oluşan yapıların HA olduğu sonucuna varılmıştır. FT-IR analizlerinde bulunan pikler de XRD analizlerinde elde edilen sonuçları destekler niteliktedir. Hidrotermal kristalizasyon sonrası oluşan kristaller hegzogonal yapıda olup, iç açı değerleri $120,5^{\circ} \pm 1,1^{\circ}$ olarak belirlenmiştir. XRD analiz sonucu, hegzogonal yapı ve iç açı değerleri dikkate alındığında oluşan yapıların tek kristal HA olduğu sonucuna varılmıştır. Elde edilen sonuçlar, Haders ve çalışma arkadaşlarının [23] tek kristal HA ile ilgili sonuçları ile uyum göstermektedir.

Hidrotermal kristalizasyon sonrası elde edilen numunelerin kesit görüntülerinin incelenmesinde Ti6Al4V ile HA arasında bir ara tabaka bulunduğu gözlemlenmiş olup; SEM-EDAX analizinden ara tabakanın ağırlıklı olarak Ti içerdiği belirlenmiştir. Basınç ve süre parametrelerini içeren çalışma sonucunda süre arttıkça Ti6Al4V üzerinde oluşan yapıların seyrekleştiği ve dolayısıyla ara tabakanın (Ti6Al4V ile HA yapı arasındaki tabaka) daha bariz şekilde ortaya çıktığı görülmektedir. Kaplama yüzeyinden alınan XRD analizi sonucunda oluşan yapının

HA ağırlıklı olduğu; süre ile birlikte yüzeyde görünen alt tabaka alanının fazlaşması dolayısıyla artan Ti yan fazına rastlandığı belirlenmiştir.

İncelenen süre ve basınç parametreleri içinde optimum değerin belirlenmesi aşamasında, kristal boyutları ve altyapı oluşumu göz önüne alınmıştır. Kırılma ihtimali dolayısıyla kristal boyutlarının fazla olduğu numunelerin dezavantaj yaratabileceği düşünülmüş; aynı zamanda alt tabakanın kristaller ile kaynaşımı dolayısıyla bağlanma dayanımını arttırabileceği göz önüne alınarak; 24 saat ve 86 bar parametreleri uygun olarak değerlendirilmiştir.

Ti6Al4V anayapıya 5 farklı asit solüsyonu kullanılarak yapılan dağlama işleminin etkisini incelemek amacıyla yüzey morfolojileri ve ağırlık kayıpları incelenmiş olup; H₂SO₄ içeren solüsyonun çalışılan diğer asit solüsyonlarına göre yüzey pürüzlülüğü açısından daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Farklı yüzey pürüzlülüğüne sahip Ti6Al4V anayapılar üzerine hidrotermal kristalizasyon yöntemi ile biyoseramik film tabakası oluşturulmuştur.

Seçilen optimum parametrelerle dağlanmış numuneler üzerinde oluşturulan biyoseramik film tabakalarının XRD analizinden yüzeyde oluşan yapının HA olduğu belirlenmiştir. Dağlama ve hidrotermal kristalizasyon sonrasında elde edilen numunelerin yüzey morfolojileri incelendiğinde; dağlama sonucu oluşan yüzey pürüzlülüklerinin hidrotermal kristalizasyon sonucunda büyük oranda kapandığı gözlemlenmiştir. Dağlanmadan kaplama yapılmış numunelere kıyasla, dağlanıp kaplanmış numunelerin yüzeylerinde dökülmelere daha az rastlanılmıştır.

Tez kapsamında yapılan çalışmalar neticesinde Ti6Al4V anayapı üzerine hidrotermal kristalizasyon yöntemi ile HA kaplama yapılmış olup; basınç ve süre parametrelerinin, ayrıca dağlamanın oluşan yapı ve morfoloji üzerindeki etkileri belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Toyoshima, T.T., “Biomaterial research in Japan”, Tekes/Tokyo Technology Scanning Tekes- Tokyo, February 22, (2001).
- [2] Cato T. Laurencin, et al., “Tissue Engineering: Orthopedic Application”, Annual Reviews Biomed. Eng., 01:19-46, (1999).
- [3] Sygnatowicz, M., et.al., “Controlled synthesis of hydroxyapatite-based coatings for biomedical application”, Materials Science and Engineering C 29, 1071–1076, (2009).
- [4] Albayrak,. O., “Hydroxyapatite coating on Ti and Ti6Al4V substrates by using electrophoretic deposition method”, Boğaziçi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora. Tezi, İstanbul, Türkiye (2008).
- [5] Ipekoglu, M., “Effects of calcination and particle size on the sintering of natural hydroxyapatite”, Boğaziçi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans. Tezi, İstanbul, Türkiye, (2004).
- [6] Albayrak., O. and S. Altintas, “Bioceramics Coating on Metallic Substrates: Hydroxyapatite Coating on Ti and Ti6Al4V Substrates by Electrophoretic Deposition Method”, VDM Verlag Dr. Müller, Saarland-Germany,(2011).
- [7] Best, S.M., et.al., “Bioceramics: Past, present and for the future”, Journal of the European Ceramic Society, 28, 1319-1327, (2008).
- [8] Kumar, R.R., et al., “Functionally graded bioactive coating of hydroxyapatite/titanium oxide composite system”, Materials Letters, 55, 133-137, (2002).
- [9] Xiao, X.F., et al., “Characterization of hydroxyapatite/titania composite coatings codeposited by a hydrothermal-electrochemical method on titanium”, Surface & Coatings Technology, 200, 4406-4413, (2006).
- [10] Han, J., et al., “Hydroxyapatite/titania composite bioactivity coating processed by the sol-gel method”, Biomedical Materials, 3, 044109, (2008).
- [11] He, G., et al., “Surface modification of titanium by nano-TiO₂ / HA bioceramic coating”, Applied Surface Science, 255, 442-445 (2008).

- [12] Albayrak, O., et al., “Hydroxyapatite coating on titanium substrate by electrophoretic deposition method: Effects of titanium dioxide inner layer on adhesion strength and hydroxyapatite decomposition”, *Surface & Coatings Technology*, 202, 2482–2487, (2008).
- [13] Haders, D. J., et al., “TEP/EDTA Doubly Regulated Hydrothermal Crystallization of Hydroxyapatite Films on Metal Substrates”, *Chem. Mater.* 20, 7177–7187, (2008).
- [14] Park, J.-H., et al., “Bioactive calcium phosphate coating prepared on H₂O₂ treated titanium substrate by electrodeposition”, *Surface Coating Technology*. 195 252, (2005).
- [15] Park, J.-H., et al., “Bioactive calcium phosphate coating on sodium hydroxide-pretreated Titanium substrate by electro deposition”, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (9) 1792, (2004).
- [16] Navarro, M., et.al., “Biomaterials in orthopaedics”, *Journal of the Royal Society Interface*, 5, 1137-1158, (2008).
- [17] Gomez, J.M., et al., “Novel bioactive functionally graded coatings on Ti6Al4V”, *Advanced Materials*, 12, No:12, (2000).
- [18] Stoch, A., et al., “Electrophoretic coating of hydroxyapatite on titanium implants”, *Journal of Molecular Structure*, 596, 191-200, (2001).
- [19] Gil, J., et. al., “Growth of bioactive surface on titanium and its alloys for orthopedic and dental implants”, *Materials Science and Engineering C*, 22, 53-60, (2002).
- [20] Yeşildal, R. et al., “Plazma sprej yöntemi ile kaplama ve sprej karakteristiklerinin incelenmesi”, *DEÜ Fen ve Mühendislik Dergisi*, Cilt:9, s.59-76, (2007).
- [21] Zhitomirsky, I., et al., “Electrophoretic deposition of Hydroxyapatite”, *Journal of Materials Science: Materials In Medicine*, 8 213-219,(1997).
- [22] Wei, M., et al., “Electrophoretic Deposition of Hydroxyapatite Coatings on Metal Substrates: A Nanoparticulate Dual–Coating Approach”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 21, 39-48, (2001).

- [23] Haders, D. J., et al., “Phase-Sequenced deposition of Calcium Titanate/Hydroxyapatite Films with controllable crystallographic texture onto Ti6Al4V by Triethyl Phosphate-regulated hydrothermal crystallization”, *Crystal Growth&Design*, 8, 3412-3422 ,(2009).
- [24] Stoch, A., et al., “Sol-gel Derived hydroxyapatite coatings on titanium and its alloy Ti6Al4V”, *Journal of Molecular Structure*, 744–747, 633–640, (2005).
- [25] Kuroda, K., et al., “Hydroxyapatite coating on titanium by thermal substrate method in aqueous solution”, *J. Biomed. Mat. Res.*, 59 (2) 390, (2002).
- [26] Ratner, B.D., et al., “Biomaterials Science: An Introduction To Materials In Medicine”, 2nd ed., Elsevier, China, 0-12-582463-7.(2004).
- [27] Ramakrishna, S., et al., “Biomedical applications of polymer composite materials: a review”, *Composites Science and Technology*, 61, 1189–1224, (2001).
- [28] Williams, D.F., “On the mechanisms of biocompatibility”, *Biomaterials*, 29: 2941-2953, (2008).
- [29] Murray, P.E., et al., “How is the biocompatibility of dental biomaterials evaluated?”, *Med. Oral Patol. Oral Cir. Bucal.*, 12: 258-266, (2007).
- [30] Mayer, J., et al., “Tissue engineering scaffolds using superstructures”, *Biomaterials*, 17: 83-91, (1996).
- [31] Gümüşderelioğlu, M., “Biyomalzemeler”, *Bilim ve Teknik Dergisi, TÜBİTAK*, Temmuz özel sayısı, (2002).
- [32] Demirkıran, H., “Biyocam Takviyeli Hidroksiapatit Kompozitlerinin Geliştirilmesi”, *İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, Türkiye*, (2003).
- [33] Pasinli, A., “Biyomedikal uygulamalarda kullanılan biyomalzemeler”, *Teknolojik Araştırmalar, Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 25-34, (2004).
- [34] Yaszemski, M., et al., “Biomaterials in Orthopedics”, *Marcel Dekker, Part :1*, (2004).
- [35] Park, J. B. and R. S. Lakes, “Biomaterials: An Introduction”, *John Wiley & Sons, New York*, (1992).

- [36] Katz, J. L., L. L. Latta, et al., “Biomechanics of Orthopedics and Rehabilitation of the Musculoskeletal System”, in J. Kline (ed.), Handbook of Biomedical Engineering, pp. 459-524, Academic Press, California, (1988).
- [37] Black, J., “Handbook of biomaterials properties”, Springer (1998).
- [38] Hiromoto, S., “Corrosion of Metallic Biomaterials in Cell Culture Environments”, The Electrochemical Society Interface, (2008).
- [39] M. Zitnansky and L. Caplovic , “Effect of the thermomechanical treatment on the structure of titanium alloy Ti6Al4V”, Journal of Materials Processing Technology p.157–158 , 643–649, (2004).
- [40] William F. Smith., “Structure and properties of engineering alloys” McGraw-Hill International Editions, New York p.433-487, (1993).
- [41] Long, M. and Rack, H.J., “Titanium alloys in total joint replacement-a materials science perspective”, Biomaterials19, p.1621-1639, (1998).
- [42] Zümrüt, Z., “Tam Faktöriyel Deney Tasarımı Tekniği ile Hidroksiapatit Kaplı Titanyum İmplant Malzemelerinin Mekanik Özellikleri Üzerine Parametrelerin Etkisi”, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, İstanbul, Türkiye, (2009).
- [43] L. Zeng and T.R.Bieler, “Effects of working, heat treatment, and aging on microstructural evolution and crystallographic texture of α' , α'' , α''' and β phases in Ti–6Al–4V wire”, Materials Science and Engineering, A 392 p.403–414, (2005).
- [44] Kaygılı, Ö., “Sol-jel Metodu ile Üretilen Hidroksiapatit Esaslı Biyoseramik Malzemelerin Mikroyapı ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi”, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Elazığ, Türkiye, (2011).
- [45] Larry L. Hench and June Wilson, “An introduction to bioceramics”, Vol 1, World Scientific Publishing Co., 1-25; 139-189, (1993).
- [46] Orlovski, V. P., et al., “Hydroxyapatite and Hydroxyapatite Based Ceramics”, Inorganic Materials, 38, 973–984, (2002).
- [47] Kay, C., et al., “An introduction to Tissue-Biomaterial Interactions”, Willey Liss, p 1-10, (2002).
- [48] Hench, L.L., “Bioceramics: From concept to clinic”, J. Am. Ceram. Soc., 74,1487-1510, (1991).

- [49] Bose, S., et al., “Processing and characterization of porous alumina scaffolds”, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 13, 23-28, (2002).
- [50] Genç Y., “Use of factorial design experiments in the development of zirconia toughened hydroxyapatite composites”, *Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye*, (2003).
- [51] Brown, S. A., Lemons, J. E., “Medical applications of titanium and its alloys”, *The material and biological issues, ASTM (PCN):04-012720-54, Arizona*, (1994).
- [52] Wilson, J., “An Introduction to Bioceramics”, Vol.3., *World Scientific Publishing, Singapore*, (1993).
- [53] Tanner K. E., et al., “Clinical Applications of hydroxyapatite reinforced materials”, *British Ceramic Transactions*, 93, No.3, 104-107, (1994).
- [54] Khor, K. A. ve Cheang, P., “Characterization of thermal sprayed hydroxyapatite powders and coatings”, *Journal of Thermal Spray Technology*, 3(1), 45-50, (1994).
- [55] Carter, C.B. ve Norton, M.G., “Ceramic Materials: Science and Engineering”, *Springer, New York*, (2007).
- [56] Park, J., “Bioceramics: Properties, Characterizations, and Applications”, *Springer, New York*, (2008).
- [57] Tike, B., “Titanyum dioksit süspansiyon ve ince filmleri ile bakteriyel giderim”, *Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, Türkiye*, (2007).
- [58] Mohammadi, Z., et al., “Grit blasting of Ti-6Al-4V alloy: Optimization and its effect on adhesion strength of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings”, *Journal of Materials Processing Technology*, 194 p.15-23 (2007).
- [59] Cai, Z., et al., “Porcelain adherence to dental cast CP titanium: effects of surface modifications”, *Biomaterials*, 22 p.979-986, (2001).
- [60] Yamada, K., et al., “The effect of Goldbonder on the adhesion between porcelain and pure titanium”, *Journal of Oral Rehabil* 31, p.775- 784, (2004).

- [61] Bloyce, A., et al., “Surface modification of titanium alloys for combined improvements in corrosion and wear resistance”, *Surface and Coatings Technology*, 107, p.125-132, (1998).
- [62] Szmukler-Moncler, S., et al., “Biological properties of acid etched titanium implants: effect of sandblasting on bone anchorage”, *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*, 68 p.149-159, (2004).
- [63] Yanovska, A. et al., “Synthesis and characterization of hydroxyapatite - based coatings for medical implants obtained on chemically modified Ti6Al4V substrates”, *Surface & Coatings Technology* 205, 5324–5329, (2011).
- [64] Karthega M. and Rajendran N., “Hydrogen peroxide treatment on Ti6Al4V alloy: A promising surface modification technique for orthopedic application”, *Applied Surface Science*, 256, 2176-2183, (2010).
- [65] Shi, G., et al., “H₂O₂/HCl and heat-treated Ti-6Al-4V stimulates pre-osteoblast proliferation and differentiation”, *Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Pathology, Oral Radiology and Endodontology*, 108, 368-375, (2009).
- [66] Shigematsu, M., et al. “Effects of Hydrogen Peroxide Solutions on Artificial Hip Joint Implants”, *The Journal of Arthroplasty*, Vol. 20 No. 5, (2005).
- [67] Ferraris, S., et al., “Surface modification of Ti-6Al-4V alloy for biomineralization and specific biological response: Part I, inorganic modification”, *J Mater Sci: Mater Med*, 22, 533–545, (2011).
- [68] Kalbacova, M., et al., “The effect of electrochemically simulated titanium cathodic corrosion products on ROS production and metabolic activity of osteoblasts and monocytes/macrophages”, *Biomaterials*, 28, 3263–3272, (2007).
- [69] Lynn, A.K., et al., “Hydroxyapatite-coated Ti-6Al-4V Part 1: the effect of coating thickness on mechanical fatigue behavior”, *Biomaterials*, 23, 1937–1946, (2002).
- [70] Karimzadeh, F., et al., “Effect of heat treatment on corrosion behavior of Ti6Al4V alloy weldments”, *Journal of Materials Processing Technology*, 206, 388–394, (2008).
- [71] LU, Jian-shu, “Corrosion of titanium in phosphoric acid at 250 °C”, *Trans. Nonferrous Metals Society China*, 19, 552-556, (2009).

- [72] Park, J. et. al., “Effects of phosphoric acid treatment of titanium surfaces on surface properties, osteoblast response and removal of torque forces”, *Acta Biomaterialia*, 6, 1661-1670, (2010).
- [73] Albayrak, O., et al. “Naturally derived and synthesized hydroxyapatite coating on titanium substrates by electrophoretic deposition method”, 13th International Metallurgy & Materials Congress, Istanbul Türkiye, pp: 480-486, (2006).
- [74] Albayrak, O., et al. “Effects of calcination on the electrophoretic deposition of naturally derived and chemically synthesized hydroxyapatite”, *Reviews on Advanced Materials Science*, 15, 10-15, (2007).
- [75] Albayrak, O., et al., “Production of tricalcium phosphate / titanium dioxide coating surface on titanium substrates”, *Journal of Materials Science & Technology*, 26:11, 1006-1010, (2010).
- [76] Ma, J., et al., “Colloidal characterization and electrophoretic deposition of hydroxyapatite on titanium substrate”, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 14, 797-801, (2003).
- [77] Yıldırım, O.S., et al., “An investigation of the effects of hydroxyapatite coatings on the fixation strength of cortical screws”, *Medical Engineering and Physics*, 27, 221-228, (2005).
- [78] Mavis, B., et al., “Dip-coating of calcium hydroxyapatite on Ti-6Al-4V substrates”, *Journal of American Ceramic Society*, 83, 989-991, (2000).
- [79] Belcarz, B., et al., “Studies of bacterial adhesion on TiN, SiO₂-TiO₂ and hydroxyapatite thin layers deposited on titanium and Ti6Al4V alloy for medical applications”, *Thin Solid Films*, 519(2): 559-956, (2010).
- [80] Mc. Pherson, E. J., et al., “Hydroxyapatite-coated proximal ingrowth femoral systems. A matched pair control study”, *Clin Orthop* Vol. 315 pp. 223–30, (1995).

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Görkem M. ŞİMŞEK

Doğum Tarihi: 20.04.1987

Öğrenim Durumu:

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lisans	Makine Mühendisliği Bölümü	Mustafa Kemal Üniversitesi	2005-2009
Yüksek Lisans	Makine Mühendisliği Bölümü	Mersin Üniversitesi	2010-2013

Varsa Görevler:

Görev Ünvanı	Görev Yeri	Yıl
Ar-Ge Mühendisi	Çukurova Makine İmalat ve Tic. A.Ş.	2010
Araştırma Görevlisi	Mersin Üniversitesi Makine Mühendisliği	2011