

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

TİTANYUM YÜZEYİNİN YAPAY VÜCUT SIVISI
YARDIMIYLA APATİT MİNERALİYLE
KAPLANMASINA HİDROTERMAL ÖN- İŞLEM
ŞARTLARININ ETKİSİ

Mehmet DİNÇER
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ ve MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

GEBZE

2012

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

TİTANYUM YÜZEYİNİN YAPAY VÜCUT SIVISI
YARDIMIYLA APATİT MİNERALİYLE
KAPLANMASINA HİDROTERMAL
ÖN- İŞLEM ŞARTLARININ ETKİSİ

Mehmet DİNÇER
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ ve MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. Koray ÖZTÜRK

GEBZE

2012



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 15.06.2012 tarih ve 2012/22 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 11.07.2012 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Mehmet Dinçer'in tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Yrd. Doç Dr. Koray Öztürk

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. Yahya Kemal Tür

ÜYE

: Doç. Dr. H. Cengiz Yatmaz

ONAY

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

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: TİTANYUM YÜZEYİNİN YAPAY VÜCUT SIVISI YARDIMIYLA APATİT MİNERALİYLE KAPLANMASINA HİDROTHERMAL ÖN- İŞLEM ŞARTLARININ ETKİSİ

YAZAR ADI: MEHMET DİNÇER

Bu çalışmada, titanyum yüzeyine biomimetik olarak kemiğe benzer apatit minerali ile kaplanmadan önce kalsiyum aşılantısıdır. Titanyum numuneler özel olarak dizayn edilmiş hidrotermal ortamda 230 °C sabit sıcaklıkta işlem görmüştür. Deiyonize su içerisinde kalsiyum tozları çözülerek 0.02 mol/L ve 0.2 mol/L ortamda hidrotermal işlem gerçekleştirilmiştir. Titanyum numuneler hidrotermal ortamda 1 saat ve 8 saat bekletilmiştir. İşlem görmüş yüzeyler X ışını fotoelektron spektroskopisiyle incelenmiştir. Hidrotermal ortamda kalsiyum oranının ve bekleme süresinin artması ile titanyum yüzeyinde daha çok kalsiyum' un biriktiği belirlenmiştir. Daha sonra titanyum numuneler 1.5x yapay vücut sıvısı (SBF) içerisinde 2 haftaya kadar bekletilmiştir. Biomimetik olarak oluşan kaplama yüzeyinin morfolojisi X ışını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Doğal olarak oluşmuş yapının kimyasal bağ yapısı Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ile analiz edilmiştir. Sonuç olarak, biomimetik olarak oluşan kaplamanın karbonatlı hidroksiapatit kaplama olduğu anlaşılmıştır. Titanyum numunelerin daha fazla kalsiyum ortamda modifiye edilmesiyle, 1 hafta SBF içerisinde bekletme sonrasında yüzeyin tamamen kaplandığı, çatlaksız, iyi tutunan kaplamanın oluştuğu belirlenmiştir.

Apatit kaplı numuneler özel olarak yaptırılan çelik aparatlara süper yapıştırıcıyla yerleştirildikten sonra, çekme cihazında 500 N' luk yük hücresi kullanılarak mekanik testler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, arayüzey bağ mukavemetleri, çekme için 8.54 ile 22.43 MPa arasında ve kesme için 11.12 MPa olarak ölçülmüştür.

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS: THE EFFECT OF APATITE COATING, HYDROTHERMALLY PRE-TREATED TITANIUM SURFACE IN SIMULATED BODY FLUID (SBF).

AUTHOR: MEHMET DİNÇER

In this work, Calcium ions were implanted on titanium surfaces prior to bio-mimetic coating process of “bone-like” apatite. A specially designed hydrothermal chamber at fixed temperature of 230 °C was utilized for the ion implantations. Hydrothermal mediums were prepared by dissolving CaO powder in de-ionized water at concentrations of 0.02 mol/L and 0.2 mol/L. The titanium specimens were kept immersed under the hydrothermal conditions for 1 and 8 hours. An X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used for surface analysis. The results showed that the metal surfaces were richer in Ca when the more concentrated hydrothermal solution was used for longer immersion period. The titanium specimens were, then, soaked in the 1.5x simulated body fluid (SBF) up to 2 weeks. The morphology and structure of the bio-mimetic formations on the specimens were investigated by scanning electron microscopy (SEM) and X-Ray diffractometry (XRD). The chemical bond nature of the formations were also analyzed by Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR). The results revealed that the bio-mimetic formations were all carbonated apatite (CAp). The modified titanium surfaces richer in calcium were able to develop more CAp and, consequently, covered completely with crack-free and quite cohesive CAp layers within 1 week of soaking in the SBF.

Apatite covered titanium substrates were glued to the specially designed steel apparatus and, then, the mechanical tests were performed by using a tensile testing machine with 500 N load cell. According to the mechanical test results, the bond strengths at the interface were measured between 8.54 and 22.43 MPa for tensile and as 11.12 MPa for shear strengths, respectively.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında bilgisini, düşüncesini ve önerilerinden faydalandığım tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Koray ÖZTÜRK' e çok teşekkür ederim.

Derslerini almış olduğum ve neticesinde kazanımlarda bulunduğum tüm hocalarıma, deneyler sırasında bana yardımcı olan Dilek Teker' e, Can Poyraz Sağ ve yüksek lisans eğitimim boyunca tecrübelerini benimle paylaşan değerli arkadaşlarım Arş. Gör. Ali ÖZER, Arş. Gör. Erdem AKÇA ve Arş. Gör. Sezgin CENGİZ' e teşekkür ederim.

Yardımlarından dolayı GYTE laboratuvar teknisyenleri Âdem ŞEN' e ve Ahmet NAZIM' a, Analizlerim yapılmasında yardımcı olan Arş. Gör. Salih DURDU ve Levent AKTUĞ ve adını burada sayamadığım değerli çalışma arkadaşlarıma ve bölümümüz akademik ve idari personeline teşekkür ederim.

Beni yetiştiren, maddi manevi desteklerini benden hiçbir zaman esirgemeyen sevgili ablam Sedef, annem Zekiye ve babam İbrahim Dinçer' e, çok teşekkür ederim. Ayrıca hayatımın her noktasında yanımda olan dayılarım Sulhi ve Hasan Durukan'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
TABLolar DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
2. TEORİK BİLGİLER	3
2.1. Titanyum ve Titanyum Alaşımları	4
2.2. Titanyum Yüzeyini Ön İşleme Yöntemleri	7
2.3. Hidroksiapatit	11
2.4. Titanyum Yüzeyine Hidroksiapatit Kaplama Yöntemleri	13
2.5. Titanyum Yüzeyinin SBF’ de Bekleme Yöntemiyle Biomimetik Apatit Oluşumu	15
2.6. Metal Altlık- Apatit Kaplama Arası Mekanik Mukavemet Belirleme Yöntemleri	20
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	
3.1. Titanyum Numunelerin Hazırlanması	26
3.2. Hidrotermal Ön İşlem Şartları ve Uygulanması	28
3.3. 1.5x SBF Hazırlama ve Titanyum Numunelerin SBF İçerisine Daldırılması	30

3.4. Mekanik Testlerin Uygulanması	33
4. BULGULAR ve İRDELEME	
4.1 Hidrotermal Ortamda Modifiye Edilmiş Titanyumun Yüzey Analizi	36
4.2. Apatit Kaplama Tabakasının Kimyasal Bağ Yapısı	42
4.3. Titanyum Yüzeyinde Biriken Apatit Miktarı	43
4.4. Titanyum Yüzeyinde Oluşan Kaplama Kalınlığı	44
4.5. Apatit Kaplamanın Kristal Yapı Analizi	45
4.6. Apatit Kaplamanın Mikroyapı Analizi	47
4.6.1. Apatit Çekirdeklenme Aşaması	47
4.6.2 0.02 mol/L Kalsiyum İçeren Hidrotermal Ortamda 8 Saat Ön- işlem Görmüş Yüzeyde Apatit Oluşumu	49
4.6.3 0.2 mol/L Kalsiyum İçeren Hidrotermal Ortamda 1 Saat Ön- işlem Görmüş Yüzeyde Apatit Oluşumu	52
4.6.4 0.2 mol/L Kalsiyum İçeren Hidrotermal Ortamda 8 Saat Ön- işlem Görmüş Yüzeyde Apatit Oluşumu	55
4.7.MEKANİK TEST SONUÇLARI	59
4.7.1. Çekme ve Kesme Mukavemet Değerleri	59
4.7.2. Kopma Yüzeylerinin Karakterizasyonu	65
5. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER	
5.1. Genel sonuçlar	76
5.2. Öneriler	78
KAYNAKLAR	79
ÖZGEÇMİŞ	83

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

%	Yüzde
°	Derece
°C	Santigrat Derece
θ	Teta
MPa	Mega paskal
mm	Milimetre
g	Gram
μm	Mikrometre
mM	Milimolar
SBF	Simulated Body Fluid
XRD	X-Işını Kırınımı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
EDX	Enerji Dağıtılmış X-Işını
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
ASTM	American Society for Testing and Materials
CaO	Kalsiyum Oksit
CaTiO ₃	Kalsiyum titanat
CHAp	Karbonatlı hidroksiapatit
L	Litre

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>		<u>Sayfa</u>
2.1.	Ca iyonlarının yüzeye aşılmasından önceki ve sonraki titanyum yüzeyinin durumu.	10
2.2.	Ca iyonunun aşılması ile yüzeyin yük durumundaki değişim ve kalsiyum fosfat oluşumuna etkisi.	10
2.3.	Diş minesini, dentin ve kemiğe ait XRD desenleri.	12
2.4.	NaOH çözeltisi ile yüzeyi işlenmiş titanyum üzerinde hidroksiapatit oluşumu.	19
2.5.	Yapay vücut sıvısı içerisinde apatit oluşumu.	20
2.6.	Kaplama-altlık ara yüzeyine ait bağlanma mukavemetini ölçmek amacıyla disk şeklindeki numunelere uygulanan çekme testi.	21
2.7.	Kaplama-altlık ara yüzeyine ait bağlanma mukavemetini ölçmek amacıyla disk şeklindeki numunelere uygulanan çekme testi.	22
2.8.	Kaplama-altlık ara yüzeyine ait bağlanma mukavemetini ölçmek amacıyla disk şeklindeki numunelere uygulanan çekme testi.	23
2.9.	Kaplama-altlık ara yüzeyine ait bağlanma mukavemetini ölçmek amacıyla disk şeklindeki numunelere uygulanan çekme testi.	23
2.10.	Kaplama-altlık ara yüzeyine ait kesme mukavemetini ölçmek amacıyla disk şeklindeki numunelere uygulanan çekme testi.	24
2.11.	Kesme mukavemetinin ölçülmesi.	25
3.1.	1 mm kalınlığında 24 ve 15 mm çapında kesilmiş olan titanyum diskler ve 1mm kalınlığında 20mm uzunluğunda titanyum tel.	26
3.2.	SBF' ye daldırılmadan önce titanyum numunelere sırasıyla yapılan işlemler.	27
3.3.	Titanyum yüzeylerinin hidrotermal ön işlemlerde değiştirilmesi için kullanılan düzenek.	28
3.4.	Yapay vücut sıvısı hazırlama akış diyagramı.	31
3.5.	SBF içinde daldırılan titanyumun apatitle kaplanmasında kullanılan basit düzenek.	32
3.6.	Mekanik test yöntemleri. a) Çekme testi, b) Çekip-çıkarma (pull-out) testi.	33
3.7.	Mekanik deneylerde kullanılacak çelik aparatlara ve titanyum numunelere ait görüntü.	34
4.1.	Zımparalanmış bir titanyum numune yüzeyine ait, (a) optik mikroskop görüntüsü (100X büyütme), (b) SEM görüntüsü (500x büyütme).	36
4.2.	Hidrotermal işlem görmüş titanyum disk numune yüzeyine ait, Sem görüntüleri (a) 0.02X- 1 H (b) 0.02X- 8 H (c) 0.2X- 1 H (d) 0.2X- 8H Optik mikroskop görüntüleri (e) 0.02X- 1 H (f) 0.02X- 8 H (g) 0.2X- 1 H (h) 0.2X- 8 H.	37

<u>Sekil</u>		<u>Sayfa</u>
4.3.	Hidrotermal işlem görmüş titanyum tel numuneleri yüzeyine ait, Sem görüntüleri (a) 0.02X- 1 H (b) 0.02X- 8 H (c) 0.2X- 1 H (d) 0.2X- 8H.	38
4.4.	0.2 mol/L kalsiyum içeren ortamda 8 saat hidrotermal işlem görmüş titanyum numunenin (a) Sem görüntüsü (b) EDX görüntüsü.	38
4.5.	Hidrotermal işlem görmüş numuneye ait XRD deseni.	39
4.6.	Ca 2p sinyalinin XPS deseni.	40
4.7.	Ti 2p pikini içeren XPS deseni.	41
4.8.	Biyoaktivite deneyleri sırasında oluşan apatit kaplamaya ait FTIR spektrumu.	42
4.9.	SBF içerisinde bekleme süresine bağlı olarak titanyum yüzey üzerinde apatit birikme miktarı.	43
4.10.	Kalınlık ölçümü için hazırlanan numune.	44
4.11.	Profilometre yardımıyla hassas kalınlık ölçümü.	44
4.12.	Ca iyonu içeren hidrotermal ortamda 230 °C 'de işlenmiş titanyum üzerinde kaplama kalınlığının zamana bağlı değişimi.	46
4.13.	Kalsiyum ve de-iyonize su içeren hidrotermal ortamda yüzeyi 8 saat işlenmiş titanyuma ve üzerindeki kaplamaya ait XRD desenleri (W: SBF' de Bekleme Süresi, Hafta,).	46
4.14.	Kalsiyum ve de-iyonize su içeren hidrotermal ortamda yüzeyi 1 saat işlenmiş titanyuma ve üzerindeki kaplamaya ait XRD desenleri (W: SBF' de Bekleme Süresi, Hafta,).	46
4.15.	SBF içinde 1,2 ve 4 gün bekleme süreleri sonrası farklı ön işlem koşullarının mikroyapıya etkisi.	48
4.16.	0.02 mol/L CaO sulu çözeltisinde 8 saat işlem görmüş ve SBF içerisinde 1 gün beklemiş numunelere ait SEM görüntüleri a) 4000X b) 32000X.	49
4.17.	SBF içinde 1 hafta bekletilmiş disk numune yüzeyine ait SEM görüntüleri. a) 1000X, b) 4000X, c) 8000X ve d) EDX analizi (Hidrotermal ön işlem şartı 0.02 mol/L, 8 saat).	50
4.18.	SBF içinde 1 hafta bekletilmiş tel yüzeyine ait SEM görüntüleri.a) 200X b) 2000X (Hidrotermal ön işlem şartı 0.02 mol/L, 8 saat).	50
4.19.	SBF içinde 2 hafta bekletilmiş disk numune yüzeyine ait SEM görüntüleri. a) 500X, b) 1000X, c) 2000X ve d) 4000X büyütme (Hidrotermal ön işlem şartı 0.02 M/Lt, 8 saat).	51
4.20.	SBF içinde 2 hafta bekletilmiş tel yüzeyine ait SEM görüntüleri. a) 200X, b) 2000X (Hidrotermal ön işlem şartı 0.02 mol/L, 8 saat).	52
4.21.	SBF içinde 1 hafta bekletilmiş disk numune yüzeyine ait SEM görüntüleri. a) 1000X, b) 2000X, c) 4000X ve d) 8000X büyütme (Hidrotermal ön-işlem şartı 0.2 mol/L, 1 saat).	52
4.22.	SBF içinde 1 hafta bekletilmiş tel yüzeyine ait SEM görüntüleri. a) 200X, b) 2000X büyütme (Hidrotermal ön işlem şartı 0.2 mol/L, 1 saat).	53
4.23.	SBF içinde 2 hafta bekletilmiş disk numune yüzeyine ait SEM görüntüleri. a) 1000X, b) 2000X, c) 4000X ve d) 8000X büyütme (Hidrotermal ön işlem şartı 0.2 mol/L, 1 saat).	54

<u>Sekil</u>		<u>Sayfa</u>
4.24.	SBF içinde 2 hafta bekletilmiş tel yüzeyine ait SEM görüntüleri. a) 200X, b) 2000X (Hidrotermal ön işlem şartı 0.2 mol/L, 1 saat).	54
4.25.	SBF içinde 1 hafta bekletilmiş disk yüzeyine ait SEM görüntüleri. a) 1000, b) 2000X, c) 4000X ve d) 8000X büyütme (Hidrotermal ön işlem şartı 0.2 mol/L, 8 saat).	55
4.26.	SBF içinde 1 hafta bekletilmiş tel yüzeyine ait SEM görüntüleri. a) 200, b) 2000X (Hidrotermal ön işlem şartı 0.2 mol/L, 8 saat).	56
4.27.	SBF içinde 2 hafta bekletilmiş disk yüzeyine ait SEM görüntüleri. a) 1000X, b) 2000X, c) 4000X ve d) 8000X büyütme (Hidrotermal ön işlem şartı 0.2 mol/L, 8 saat).	57
4.28.	SBF içinde 2 hafta bekletilmiş disk yüzeyinin kenar kısımlarına ait SEM görüntüleri. a) 4000X ve b) 8000X büyütme (Hidrotermal ön işlem şartı 0.2 mol/L, 8 saat).	57
4.29.	SBF içinde 2 hafta bekletilmiş titanyum tel numunelere ait SEM görüntüleri. a) 200X ve b) 2000X büyütme (Hidrotermal ön işlem şartı 0.2 mol/L, 8 saat).	58
4.30.	230°C'de 0.02 mol/L Ca iyonu içeren ortamda 8 saat hidrotermal işlem görmüş ve SBF içerisinde 1 hafta bekletilmiş iki farklı numunenin çekme işlemi sonrası yüzey fotoğrafı. a) Homojen b) Heterojen kopma.	59
4.31.	Çekip- Çıkarma testinde kullanılan aparatları.	60
4.32.	SBF içerisinde 1 hafta ve 2 hafta bekletilmiş numunelerin bağlanma mukavemet grafikleri (Hidrotermal ön işlem şartı 0.02 mol/L, 8 saat).	60
4.33.	SBF içerisinde 1 hafta ve 2 hafta bekletilmiş numunelerin bağlanma mukavemet grafikleri (Hidrotermal ön işlem şartı 0.2 mol/L, 1 saat).	61
4.34.	SBF içerisinde 1 hafta ve 2 hafta bekletilmiş numunelerin bağlanma mukavemet grafikleri (Hidrotermal ön işlem şartı 0.2 mol/L, 8 saat).	62
4.35.	SBF içerisinde 1 hafta ve 2 hafta bekletilmiş titanyum tellerin numunelerin kesme mukavemet grafikleri (Hidrotermal ön işlem şartı 0.2 mol/L, 8 saat).	63
4.36.	SBF içerisinde 1 hafta ve 2 hafta bekletilmiş titanyum tel numunelerin kesme mukavemet grafikleri (Hidrotermal ön işlem şartı 0.2 mol/L, 8 saat).	64
4.37.	SBF içerisinde 1 hafta ve 2 hafta bekletilmiş titanyum tel numunelerin kesme mukavemet grafikleri (Hidrotermal ön işlem şartı 0.2 mol/L, 8 saat).	65
4.38.	230 °C' de 0.02 mol/L- 8 saat Ca iyonu içeren ortamda ön işlem görmüş ve 2 hafta süresince SBF içerisinde bekletilmiş titanyum numune üzerinde oluşan apatit kaplamaya ait kırılma yüzeyinin SEM görüntüleri ve bu yüzeylere ait EDX analizleri. (a) Çekme aparatının yüzeyi, (b) Titanyum bulunan yüzey.	68

<u>Sekil</u>		<u>Sayfa</u>
4.39.	230 °C' de 0.02 mol/L- 8 saat Ca iyonu içeren ortamda ön işlem görmüş ve 1 hafta süresince SBF içerisinde bekletilmiş titanyum tel (a) Titanyum tel yüzeyi, (b) Titanyum yüzeyde kalan apatit tabakası .	68
4.40.	230 °C' de 0.2 mol/L- 1 saat Ca iyonu içeren ortamda ön işlem görmüş ve 1 hafta süresince SBF içerisinde bekletilmiş titanyum tel (a) Titanyum tel yüzeyi, (b) Titanyum yüzeyde kalan apatit tabakası.	69
4.41.	230 °C' de 0.2 mol/L- 1 saat Ca iyonu içeren ortamda ön işlem görmüş ve 2 hafta süresince SBF içerisinde bekletilmiş titanyum numune üzerinde oluşan apatit kaplamaya ait kırılma yüzeyinin SEM görüntüleri ve bu yüzeylere ait EDX analizleri. (a) Çekme aparatının yüzeyi, (b) Titanyum bulunan yüzey.	70
4.42.	230 °C' de 0.2 mol/L- 1 saat Ca iyonu içeren ortamda ön işlem görmüş ve 2 hafta süresince SBF içerisinde bekletilmiş titanyum tel (a) Titanyum tel yüzeyi,(b) Yapışkan tabakası (c) Titanyum yüzeyde kalan apatit tabakası .	71
4.43.	230 °C' de 0.2 mol/L- 8 saat Ca iyonu içeren ortamda ön işlem görmüş ve 1 hafta süresince SBF içerisinde bekletilmiş titanyum numune üzerinde oluşan apatit kaplamaya ait kırılma yüzeyinin SEM görüntüleri ve bu yüzeylere ait EDX analizleri. (a) Çekme aparatının yüzeyi, (b) Titanyum bulunan yüzey.	73
4.44.	230 °C' de 0.2 mol/L- 8 saat Ca iyonu içeren ortamda ön işlem görmüş ve 1 hafta süresince SBF içerisinde bekletilmiş titanyum tel (a) Titanyum tel yüzeyi, (b) Titanyum yüzeyde kalan apatit tabakası .	73
4.45.	230 °C' de 0.2 mol/L- 8 saat Ca iyonu içeren ortamda ön işlem görmüş ve 2 hafta süresince SBF içerisinde bekletilmiş titanyum numune üzerinde oluşan apatit kaplamaya ait kırılma yüzeyinin SEM görüntüleri ve bu yüzeylere ait EDX analizleri. (a) Çekme aparatının yüzeyi, (b) Titanyum bulunan yüzey.	74
4.46.	230 °C' de 0.2 mol/L- 8 saat Ca iyonu içeren ortamda ön işlem görmüş ve 2 hafta süresince SBF içerisinde bekletilmiş titanyum tel (a) Titanyum tel yüzeyi, (b) Titanyum yüzeyde kalan apatit tabakası.	75

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Saf titanyum sınıflarına göre ağırlıkça yüzde kompozisyon değerleri.	5
2.2. Kemik ve metalik biyomalzemelerin fiziksel ve mekanik özellikler.	6
2.3. Metal üzerine apatit kaplama yöntemleri.	14
2.4. Çeşitli SBF konsantrasyonları ve insan kan plazması.	16
2.5. Yapay solüsyonlar ve insan kan plazmasının iyon konsantrasyonu (mM).	17
3.1. SBF' ye daldırılmadan önce titanyumun uygulanan hidrotermal ön işlem koşulları.	29
3.2. Kan plazması, SBF ve 1.5x SBF 'nin iyon konsantrasyonları.	30
3.3. 1 litre 1.5x Tas-SBF hazırlanmasında kullanılan kimyasal miktarları.	30
4.1. SBF içersinde bekletilerek yüzeyi apatit ile kaplanmış numunelerin yüzey durumları.	58
4.2. Şekil 4.30.' da belirtilen 2 numuneye ait çekme değerleri.	59
4.3. Farklı hidrotermal ön-işlem şartlarında işlem görmüş numunelerin SBF daldırma işlemi sonrası yüzey durumları, mekanik test sonuçları ve literatür karşılaştırılması.	66

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Canlılar hayatları boyunca çeşitli hastalık ve kazalara maruz kalmakta ve bunların sonucunda vücudundaki organ ya da dokularda bir takım hasarlar meydana gelmektedir. Canlı yapısında ortaya çıkan hastalıklı, zarar görmüş ya da yıpranmış parçaların yerine fonksiyonlarını yerine getirebilmesi için tasarlanmış malzemeler biyomalzeme olarak adlandırılır.

Biyomalzemeler canlı içerisine yerleştirildiğinde, kendini çevreleyen dokular ile uyum içerisinde olması, dokuların gelişimine engel olmaması, dokularda iltihap ya da pıhtı oluşturmaması istenir. Çünkü canlı içerisine yerleştirilen her yabancı madde canlı yapısı tarafından hemen kabul edilemez ve reaksiyon göstermesine sebep olabilir. Bu nedenle vücut içerisine yerleştirilen malzemenin biyouyumlu olması gerekmektedir.

Canlı yapısında ortopedik ve hareket sistemi açısından görülen rahatsızlık ve dejenerasyonların giderilmesinde implant denilen malzemeler yaygın olarak kullanılmaktadır. İmplant kelime anlamı ile ortopedi ve travmatolojide kullanılan, vücut içerisine kemik ve eklemler düzeyinde yerleştirilmiş, vücut içerisinde erimeden kalabilen ve vücut dokuları ile uyumluluk gösteren her türlü malzeme anlamına gelmektedir. İmplant malzemelerin gelişiminde titanyum ve alaşımları, paslanmaz çelik, kobalt ve alaşımları sıkça kullanılmıştır. Ancak son yıllarda yapılan çalışmalarda insan vücuduna implant uygulamasında kristal yapıları ve güçlü mekanik bağları nedeniyle titanyum ve alaşımları ön plana çıkmıştır. Titanyum' un mekanik özelliklerinin implant uygulamalarında yeterli olmasına karşın, biyoinert bir malzeme olmasından dolayı vücut içerisinde kullanımı kısıtlanmaktadır. (biyoinert: vücut ile etkileşime girmeyen malzeme). Bu nedenle titanyum ve alaşımlarının, biyouyumlu hale getirilmesi için seramik ile kaplama yoluna gidilmiştir. Bu açıdan kemik yapısına benzer bir seramik malzeme olan hidroksiapatit iyi derecede biyoaktivite ve biyouyumluluk özelliklere sahip bir malzemedir. Bu nedenle klinik uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır.

Bu tez çalışmasın da, canlı vücudunun günlük faaliyetlerini gerçekleştirmesi sırasında maruz kaldığı yükün implant tarafından karşılanması açısından titanyum, implantın vücut içerisinde dokularla etkileşimini gerçekleştirmesi açısından hidroksiapatit ön plana çıkmaktadır. Çalışmada biyoinert bir malzeme olan titanyum yüzeyi modifikasyon yöntemlerinden biri olan hidrotermal yöntem uygulanmıştır. Çeşitli ön işlem koşulları uygulandıktan sonra vücut sıvısı içerisinde bekletilerek tüm yüzeyin biomimetik yolla ‘kemiğe benzer apatit’ olarak adlandırılan karbonatlı hidroksiapatit kaplanmıştır. Kaplamanın metal altlığa tutunma mukavemeti, kesme ve bağlanma mukavemeti cinsinden belirlenmiştir.

2. TEORİK BİLGİLER

Malzeme bilimi içerisinde yeni gelişen bir alan olsa da biyomalzemelerin tarihsel gelişimi M.Ö dayanmaktadır. M.Ö yıllardan itibaren tıp ve mühendislik alanında araştırmalar yapılarak gelişimini sürdürmüştür. Çağımızda implant teknolojisi; insanların yaşam süresini uzatan kalp pilleri, görmemizi sağlayan göz implantları, kaza ya da doğuştan kaynaklı kalça problemlerinde kullanılan kalça implantları gibi yaşamımızı kolaylaştıran ve yaşam süremizi uzatan birçok gelişme sağlanmıştır.

Biyomalzemeler, canlı vücudunda bulunan dokuların görevini yerine getiremediği veya destek gerektirdiği durumlarda kullanılan doğal ya da sentetik malzemelerdir [1]. Biyomalzemeler, insan vücudunda değişken koşullara sahip ortamlarda kullanılmaktadır. Vücut sıvılarının pH değeri farklı dokulara göre 1 ila 9 arasında değişim göstermektedir. Günlük aktiviteler sırasında kemiklerimiz yaklaşık olarak 4 MPa, tendonlar ise 40-80 MPa değerinde basınç ve gerilmelere maruz kalmaktadır. Vücut ağırlığı altında kalça kemiklerindeki gerilme yüksek değerlere çıkabilir. Vücudumuzdaki bu gerilmeler ayakta durma, oturma, koşma gibi faaliyetler sırasında sürekli tekrarlanmaktadır. Üretilen biyomalzemelerin vücut içerisinde kullanılabilmesi için istenilen mekanik özellikleri [2] sağlaması gerekmektedir.

Cerrahi uygulamalarda metalik malzeme kullanımında dikkat edilmesi gereken önemli nokta ise korozyondur. İnsan vücudu metalik malzemeleri korozyona uğratabilecek bir ortama sahiptir. Metalik implantlar vücut içerisinde korozyona uğradıklarında, alerjik ve kanserojen tehlike oluşturabilirler. Bu açıdan, insan vücudunda kullanılacak metalik implantların korozyon direncinin yüksek olması istenilmektedir [3].

Biyomalzemelerin taşınması gereken kimyasal, fiziksel özelliklerin yanı sıra tasarımı da önem taşımaktadır. Bu nedenle biyomalzemelerin vücut içerisinde ya da dışında kullanılacak bölgeye göre kullanım şekli önem taşımaktadır. Vücut içerisinde

kullanılacak bölgeye göre, fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri taşımasının yanı sıra o bölgeye uygun tasarıma sahip olması gerekmektedir [4].

2.1.Titanyum ve Titanyum Alaşımları:

Titanyum yer kabuğunda en çok bulunan altıncı elementtir. Cevher yoğunlaşmasının seyrek olması ve cevherden titanyum eldesinin zor olması sebebiyle onu değerli bir metal yapmaktadır [5].

Titanyum ve alaşımları, doku tarafından kabul edilebilirliği yüksek ve canlı kemikle bağlanması iyi olan metalik biyomalzemedir. Fiziksel ve kimyasal açıdan üstün özellik gösteren titanyum, 316 paslanmaz çelik ve kobalt alaşımlarına göre daha hafif ve yumuşak bir metaldir. Özellikle kemiğe yakın dayanımda olması, implant malzeme olarak kullanımı için avantaj oluşturmaktadır. Saf titanyumun özgül ağırlığı $4,5 \text{ gr/cm}^3$, ergime sıcaklığı $1680 \text{ }^\circ\text{C}$ olan, oda sıcaklığında sıkı dizilmiş hegzagonal kafes yapısına sahip metaldir.

Titanyum 1960' lı yıllardan itibaren ortopedik implant uygulamalarında kullanılmaktadır. Son yıllarda implant üzerine yapılan araştırmalarda özellikle diğer metallere göre daha iyi özelliklere sahip titanyum metali ön plana çıkmıştır. Titanyum' un biyomalzeme olarak kullanımında ki avantajları aşağıda sıralanmaktadır.

- Uzun süreli implantlarda en iyi biyouyumluluğa sahip malzemedir.
- Manyetik olmadığı için manyetik rezonans için uygundur.
- Düşük yoğunluklu ve hafiftir.
- Alerjik değildir.
- Rahatlıkla şekillendirilir.
- Mekanik özellikleri yeterlidir.
- Enjekte edilen malzemelere karşı kimyasal reaksiyon verme olasılığı düşüktür.

- Titanyum ve alaşımları korozyona karşı direnci yüksektir. Korozyona karşı direnci yüzeyinde oluşan pasif oksit tabakasından kaynaklanmaktadır (TiO_2). Yüzeyde oluşan pasif oksit tabakası kemik- implant arası biyouyumluğu arttırmaktadır [6-8].

Titanyum metali içerisindeki oksijen, demir ve nitrojen miktarı bu metalin mekanik değerleri açısından önemlidir. Bu nedenle saf titanyum kendi içerisinde "Grade 1", "Grade 2", "Grade 3" ve "Grade 4" olarak sınıflandırılır. İçerisindeki oksijen miktarının artması mekanik özellikleri iyileştirir ancak işlenebilirliği azaltır.

Tablo 2.1. Saf titanyum sınıflarına göre ağırlıkça yüzde kompozisyon değerleri [9].

ASTM B265 STANDARDI	Akma Mukavemeti (MPa)	Çekme Mukavemeti (MPa)	Katkı Elementleri (maksimum ağırlıkça %)				
			N	C	H	Fe	O
Grade 1	170	240	0.03	0.1	0.015	0.2	0.18
Grade 2	275	345	0.03	0.1	0.015	0.3	0.25
Grade 3	380	450	0.05	0.1	0.015	0.3	0.35
Grade 4	485	550	0.05	0.1	0.015	0.5	0.4

Biyomalzeme olarak kullanılan saf titanyum ASTM B265 standardına göre belirli oranlarda oksijen, azot ve hidrojen gibi elementleri içerirler (**Tablo 2.1**). Bu elementlerin titanyum içerisinde kontrolü önemlidir. Bu elementler miktar olarak oldukça az olmasına rağmen mekanik özellikleri etkilemektedir. Ticari saflıktaki titanyumun 4 farklı grade de bulunabilir. “Grade 1” en düşük oksijen içeriğine ve akma mukavemetine, "Grade 2" ise 275 MPa akma mukavemetine, iyi derece sünekliliğe ve şekillendirilebilme özelliğine sahiptir. Bu akma değeri tavllanmış östenitik paslanmaz çeliğin değerleriyle kıyaslanabilir düzeydedir. Yüksek şekillenebilme ve az sayıda ara yer atomu içerdiğinden gelişmiş korozyon direncine sahiptir. Ayrıca iyi darbe dayanımına sahip olup, atmosferik korozyon ve erozyona karşı mükemmel direnç göstermektedir. “Grade 4” en yüksek oksijen içeriğine ve mukavemete sahiptir. “Grade 3 ve 4” kemik kırıklarının tamirinde kullanılmak üzere üretilen implanttır. Ancak mekanik mukavemetleri, özellikle düşük yorulma mukavemeti yüzünden eklem olarak kullanılan protezlerde kullanımını imkânsız kılmaktadır. Grade 2 literatürde implant uygulamalarda en sık kullanılan saf titanyumdur [10].

Tablo 2.2. Kemik ve metalik biyomalzemelerin fiziksel ve mekanik özellikler [11-12].

<i>Malzeme</i>	<i>Yoğunluk (g/cm³)</i>	<i>Elastik Modülü (GPa)</i>	<i>Akma Mukavemeti (MPa)</i>	<i>σ_y Çekme Mukavemeti (MPa)</i>	<i>Uzama %</i>
Kemik		10–20	-	100–300	1–2
Saf Titanyum					
Saf Ti Grade 1		102.7	170	240	24
Saf Ti Grade 2	4.3–4.5	102.7	275	345	20
Saf Ti Grade 3		103.4	380	450	18
Saf Ti Grade 4		104.1	485	550	15
Titanyum Alaşımları					
Ti-6Al-4V		101–114	795–869	860–930	10–15
Ti-6Al-7Nb	4.4–4.9	105–114	795–950	860–1050	8.1–15
Ti-5Al-2.5Fe		110	820	900	6
Ti-13Nb-13Zr		79–84	836–908	973–1037	10–16
Paslanmaz Çelik					
Fe-18Cr-14Ni-2,5Mo "316LVM" ASTM F 138	7.95	193	330	670	48
Fe-21Cr-10Ni-3,5Mn-2,5Mo ASTM F 1586	7.90	195	430	740	35
Fe-22Cr-13Ni-5Mn ASTM F 1314	7.88	193	448	827	45
Fe-23Mn-21Cr-1Mo-1N Nikel serbest SS	7.63	190	607	931	49
Kobalt alaşımları					
Co-Cr-Mo ASTM F 75	8.3	248	450	655	8
Co-Ni-Cr-Mo ASTM F 562	8.43	233	241–414	793–1000	45
Co-Cr-Fe-Ni-Mo ASTM F 1058	8.30	221	450	950	45

Metalik biyomalzemeler canlı kemik dokusuna tam anlamıyla bağlanamaz ya da genellikle kemik yüzeyindeki pürüzlülük yoluyla kemiğe mekanik anlamda

kenetlenir ve orada sabitlenir. Ancak doku ile tam anlamıyla bir bağ kurmaz. Metalin bu şekilde sabitlenmesi uzun periyotlarda çok kararlı bir durum değildir ve bazı durumlarda çeşitli komplikasyonlara sebep olabilir. Metalin bulunduğu yerde herhangi bir bağlanma reaksiyonu göstermeden durması metalin biyoinert davranışından kaynaklanır.

Komplikasyonların oluşmasını önlemek ve implant malzemenin vücut içerisinde kullanım ömrünü arttırmak için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Vücut içerisinde doku oluşumunu sağlamak amacıyla titanyum üzerine kemik ile uyumlu olan apatit mineralinin kaplanması yöntemi oldukça yaygındır. Metal yüzeyini apatit minerali ile kaplamadan önce, metal yüzeyinin aktif hale getirilmesi önemlidir. Metal yüzeyinin aktif hale getirilmesinde birçok yöntem kullanılmaktadır.

2.2. Titanyum Yüzeyi Ön İşlem Yöntemleri

Metal implant yüzeyleri apatit minerali ile kaplamadan önce çeşitli ön işlemlere tabi tutulur. Ön işlem uygulanmasındaki amaçlar;

- Apatit- titanyum ara yüzey oluşturmak
- Uniform ve çatlaksız bir kaplama oluşturmak.
- Mekanik özellikleri geliştirmektir.
- Metal yüzeyin kaplanma süresini kısaltmak.

Doğal oksit tabakasıyla kaplı titanyum yüzeyi birçok kimyasal yöntemlerle aktif hale getirilmektedir. Geliştirilen kimyasal yöntemlerde farklı çözelti ve çevresel koşullar uygulanarak kaplama morfolojisine etkisi incelenmiştir. Genellikle NaOH, Ca(OH)_2 , CaO, CaCl_2 , KOH, H_2O_2 [13-17] çözeltilerinde ön işleme tabi tutulmaktadır. Modifiye edilen titanyum yüzeyi insan kan plazması ile aynı olan yapay vücut sıvısına daldırılarak apatit mineralinin yüzeyde oluşumu sağlanmaktadır. Bu işlem düşük sıcaklıklarda, doğayı taklit ederek (biyomimetik) uygulanmaktadır. Son yıllarda tercih edilen yöntemlerden birisidir.

Titanyum yüzeyine uygulanan kimyasal ön işlemlerde yaygın olarak NaOH çözeltisi uygulanmaktadır. NaOH çözeltisi içerisinde ön işlem gören titanyum yüzeyinde titanyum oksit hidrat jel tabakası oluşmaktadır. Ön işlem 60 °C ila 130 °C arasında 1 saat ila 24 saat arasında çeşitli şartlarda gerçekleştirilmiştir. Ön işlem sonrası titanyum yüzeyine 500 °C ila 800 °C arası ek ısıtım işlemi uygulanarak yoğunlaştırılmış alkali titanat katmanına dönüştürülmektedir [18-19]. Ön işlemden geçirilmiş titanyum SBF içerisinde daldırılmaktadır. SBF içerisinde titanyum yüzeyindeki amorf alkali tabakasından Na^+ çözülerek SBF içerisine geçmektedir. SBF içerisinden H_3O^+ iyonları titanyum yüzeyine geçmektedir. Bu süreçte çözelti içerisindeki pH artmaktadır. Yüzeyde oluşan katmanda apatit çekirdeklenmesi kendiliğinden oluşmaktadır. NaOH sıkça kullanılan bir yöntem olmasına karşın metalik implanttan salınan alkali iyonlarının insan vücudu üzerindeki etkisi tam olarak bilinmemektedir. Bu nedenle KOH ve NaOH gibi ek ısıtım işlemi gerektiren çözeltiler yerine CaO, CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ içeren çözeltilerin kullanılması yüzeyde sodyum içeren katman yerine kalsiyum titanat katmanının oluşumunu sağlamıştır. Bu oluşan ara yüzeyden elde edilen katmanların apatit çekirdeklenmesini hızlandırdığı, dokulara bağlanma, mekanik özellikler ve yüzey kalitesini iyileştirdiği belirlenmiştir [20-24]. Kalsiyum içeren çözeltilerin titanyum yüzeyine modifikasyonunda iki yöntem kullanılmaktadır. İlk yöntem metal yüzey kaynayan kalsiyum içeren su içerisine daldırılarak yüzey modifiye edilmektedir. İkinci yöntem ise, hidrotermal ortamda basınç ve sıcaklığın etkisiyle farklı koşullarda işlemden geçirilerek yüzey modifiye edilmiştir.

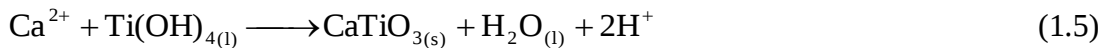
Hidrotermal işlem, normal şartlarda çözünmeyecek malzemelerin 1 atmosferden büyük basınçta ve oda sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda (genellikle >100 °C) kapalı bir ortamda sıvı bir çözelti içerisinde çözünmesi yada yeniden kristalleşmesi olarak tanımlanmaktadır [25]. Basıncılı kap içerisinde alkali sulu çözeltiler içeren ortamda iyi kristalize olmuş ince filmlerin oluştuğu bilinmektedir. İlk olarak bu hipotezden yola çıkarak kalsiyum iyonu içeren ortamda yüksek sıcaklık (>100°C) ve basınçta (>1 atm) kalsiyum titanat sentezi gerçekleştirilmiştir. Hidrotermal ortamda kalsiyum iyonu kaynağı olarak CaO, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2 kullanılmaktadır [21]. Değişik çalışmalarda hidrotermal

ortamda 121 °C ila 280 °C arasında farklı sıcaklıklarda yüzeye kalsiyum aşılansarak kaplama kalitesi üzerinde etkisi incelenmiştir [12, 21, 26-29].

Kalsiyum iyonu içeren sulu çözeltiler içinde gerçekleşen modifikasyon sırasında oluşan kimyasal reaksiyonları aşağıdaki gibi özetlemiştir. Hidrotermal ortam içerisinde titanyum yüzeyleri kalsiyum iyonu içeren ortamda, çözünme çökeltme mekanizması ile birbirini izleyen çeşitli reaksiyonlara göre yeniden düzenlenir. TiO_2 ve Ti yüzeyleri uygun pH değeri ve yeterli Ca iyonları bulunan sulu çözelti koşullarına maruz kaldıklarında yüzeyde CaTiO_3 , CaO ve Ca(OH)_2 dönüşmektedir. Çözünme çökeltme işlemi boyunca ve hidrotermal içinde soğuma sırasında Ca iyonları yüzeye çökeltir ve titanyum yüzeyinde CaTiO_3 üretilir. İlk olarak kalsiyum oksidin sulu ortamda çözünmesi işlemi gerçekleşmektedir (**Eşitlik 1.1 ve 1.2**).



Ca(OH)_2 içerisindeki hidrotermal işlem boyunca TiO_2 yüzey katmanı OH^- iyonları ile etkileşir. Çözünme çökeltme işlemi boyunca titanyum yüzey üzerindeki negatif yüklerin sayısı artar (**Eşitlik 1.3 ve 1.4**).

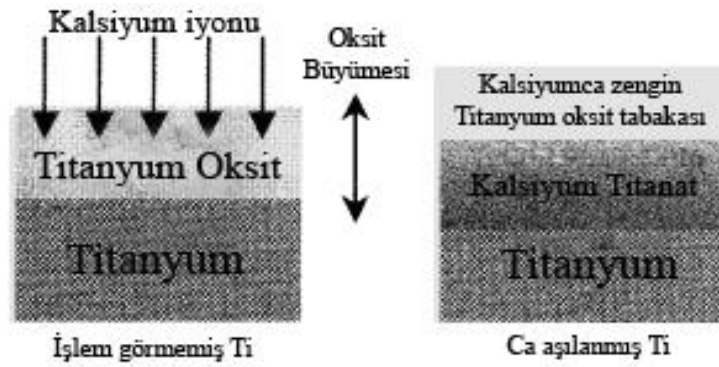


Çözelti içindeki serbest kalsiyum iyonları negatif yüklü titanyum yüzeyine doğru taşınır ve yüzeyde CaTiO_3 oluşturacak şekilde çökeltir (**Eşitlik 1.5**). Bu çözünme çökeltme reaksiyonları genellikle yüksek sıcaklık (~ 200 °C) ve pH (≥ 12.6) değerlerinde gerçekleşir.

Hidrotermal reaksiyon boyunca sulu çözelti içerisindeki OH^- ve Ca iyonları sürekli tükenir. CaTiO_3 üretimi için Ca iyonları konsantrasyonları düşer. CaTiO_3 oluşması ile çözelti içindeki OH^- ve Ca^{2+} içeriğindeki düşüş yavaşlar. Oda sıcaklığında doygun CaO sulu çözeltisi içerisine daha fazla CaO eklemek çözeltinin doygunluk derecesini arttırmaz. Hidrotermal şartlar altında su içerisinde CaO'nin

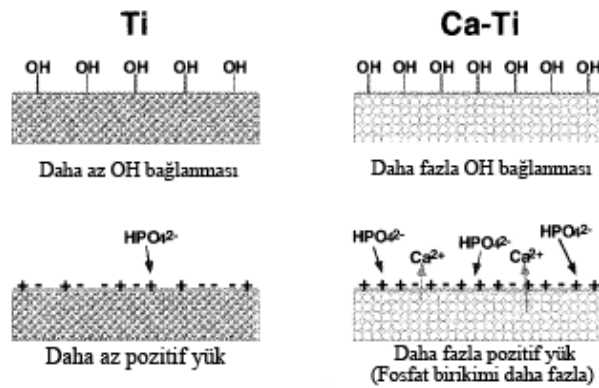
çözünürlüğünü arttırmak daha kolaydır ve mevcut olan doygunluğun derecesini zenginleştirir ancak fazla katıldığında çözünemez ve dipte çöker.

Hamada ve arkadaşları [21] titanyum yüzey modifikasyonunu kalsiyum iyonu içeren hidrotermal ortamda farklı kalsiyum çözeltilerinde uygulamıştır. CaO içeren ortamdaki hidrotermal işlem ile titanyum yüzey üzerindeki apatit oluşumunun arttığı tespit edilmiştir. Hidrotermal yöntem ile pasif TiO_2 tabakası **Şekil 2.1**' de görüldüğü gibi daha aktif olan kalsiyum titanat (CaTiO_3) jel tabakasına dönüşür.



Şekil 2.1 Ca iyonlarının yüzeye aşılmasından önceki ve sonraki titanyum yüzeyinin durumu [30] .

Bu yöntemde kalsiyum iyonunun yüzeye aşılması sonucu yüzey ile modifiye edilmiş katman arasında belirgin bir ara yüzeyin oluşmadığı böylece ara yüzey çatlağının engellendiği görülmüştür. Oluşan kalsiyum titanat katmanı üzerindeki tabaka, Ca iyonu aşılammış tabakaya göre elektriksel olarak daha pozitifdir. Bu durum apatit çökmesini mümkün olduğunca zenginleştirir (**Şekil 2.2**). Bu sonuçlar yöntemin avantajlarıdır.



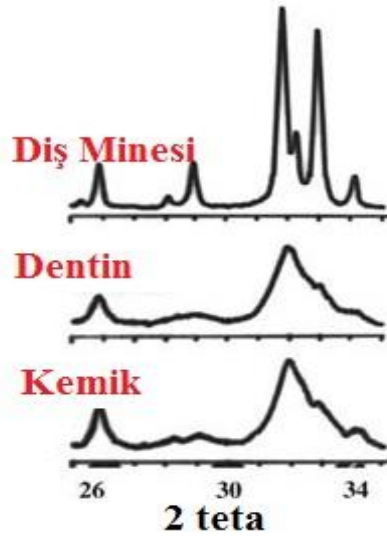
Şekil 2.2. Ca iyonunun aşılması ile yüzeyin yük durumundaki değişim ve kalsiyum fosfat oluşumuna etkisi [30].

2.3. Hidroksiapatit

Apatit ismi, 1788 yılında Werner tarafından farklı renklerde bulunan bir grup mineral kristallere verilen isimdir [16]. Apatit terimi aynı yapıya sahip fakat tam olarak aynı bileşime sahip olmayan bir bileşim ailesi olarak tanımlanmaktadır. [31]. Apatit genelde volkanik, tortulu ve metamorfik kayalarda bulunan bir mineral olup $A_{10}(BO_4)_6X_2$ formülü ile ifade edilir. Bu formüldeki A; Ca, Sr, Ba gibi toprak alkali elementlerini, BO_4 ; PO_4^{4-} , VO_4^{3-} , CO_3^{2-} gibi anyonik grupları, X ise, OH^- , Cl^- , F^- , CO_3^{2-} , bileşenleri temsil etmektedir [32]. $Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$ ile gösterilen hidroksiapatit simetrisine sahip $P6_3/m$ hegzagonal kristal yapılı bir bileşik olup kafes parametreleri $a=b=9.34 \text{ Å}$, $c=6.87 \text{ Å}$, $a=b=90^\circ$ ve $\gamma=120^\circ$ dir. Sentetik olarak adlandırılan apatitler ise biyolojik apatitlerden farklı olarak monoklinik yapıda olup simetrisi $P2_1/b'$ dir [16, 33]. Biyolojik apatit yapısı diğer birçok iyon ile yer değiştirmeye açık bir yapıdır. Bu yapıda Ca, PO_4 ve OH grupları yerine geçen iyonlar yapının hegzagonal simetrisini değiştirmeden kafes parametresini, morfolojisini, çözünürlük gibi özelliklerinin değişmesine sebep olurlar.

Biyolojik apatitler sentetik apatitlerden sitokiyometrik bileşim, kristalografî, mekanik ve fiziksel özellikleri ile ayrılırlar. Bu nedenle biyolojik apatitler karbonatlı apatit olarak adlandırılmaktadır. Biyolojik apatitler üç çeşit yapı mevcuttur. Apatit içerisinde karbonat iyonu OH^- konumuna geçerse A tipi karbonatlı apatit, PO_4^{3-} konumuna geçerse B tipi, OH^- ve PO_4^{3-} konumlarından ikisine de geçerse A-B tipi karbonatlı apatit yapısını oluşturmaktadır [34]. Bu yer değiştirme kafes parametrelerinde değişmelere neden olur.

Canlı yapısında bulunan biyolojik apatitler kendi içerisinde karbonat içeriğine göre mine, dentin ve kemik apatiti olarak farklılık göstermektedir. Bu nedenle mekanik, fiziksel ve sitokiyometrik özellikleri farklılık gösterir. Örneğin mine apatitleri kemik ve dentin apatitine göre daha az karbonat ve magnezyum içerdiğinden, daha kristalin ve kristal yapısı da daha büyüktür. Bu özelliği mine apatitini diğerlerine göre daha az çözünür yapmaktadır.



Şekil 2.3. Diş minesi, dentin ve kemiğe ait XRD desenleri [35].

Kemik türleri genellikle b tipi karbonatlı apatit içerir. Diş minesinde ise hem a hem de b tipi karbonat içerir. Apatit içerisindeki b tipi karbonat içeriği kristalleşmeyi düşürür. A tipi karbonatlı apatit, HA' e göre insan kemik hücresiyle daha az etkileşime girmektedir. A tipi karbonatlı apatitlerde polar bileşiklerin daha az olmasından dolayı daha az hücre bağlanması ve kolojen üretimi olduğu belirtilmiştir [12].

Biyolojik apatitler, toz şeklinde, çeşitli kemik ve diş tedavilerinde veya metalik protezlerde biyolojik özellikleri geliştirmek için kaplama olarak yaygın şekilde kullanılan biyoaktif bir seramiklerdir. Fizyolojik sıvının sahip olduğu pH, sıcaklık ve iyon konsantrasyonlarında termodinamik olarak en kararlı kalsiyum fosfat bileşimidir [36]. Canlı yapısındaki hem sert yapı ile hem de deri ve kas dokuları ile biyoyumluluğu yüksek bir biyomalzemedir [37].

Biyolojik hidroksiapatitler, insan vücudu ile biyoyumluluğu yüksek olsa da, düşük mekanik özellikleri sebebiyle kullanımı ağır yük taşımayan bölgelerle sınırlı kalmıştır. HA' in mekanik özelliklerini arttırmak için çalışmalar devam etmektedir. Fakat halen hem istenilen biyoyumluluk gösteren hemde istenilen mekanik özellikleri taşıyan bir malzeme elde edilememiştir. Literatürde HA' in mekanik özelliklerini geliştirmek için iki yaklaşım mevcuttur. Bunlardan birincisi, metal yüzeyine HA kaplayarak makro kompozitler elde edip metalin mekanik özellikleri ile HA' in biyoyumluluğunu birleştirmektir. İkinci yaklaşım ise, HA yapısına değişik

takviyeler yaparak mekanik özelliklerini iyileştirmek hedeflenmektedir. Ancak bu konuda plaka şeklinde, yoğunlaştırılmış HA, çimento katkılı HA, uzun fiber takviyeli HA gibi birçok çalışma yapıp mekanik özellikler iyileştirilse de istenilen düzeye henüz ulaşılmamıştır. Bu nedenle mekanik yük taşıyan bölgelerde kullanımı mevcut değildir.

2.4. Titanyum Yüzeyini Hidroksiapatit Kaplama Yöntemleri

Titanyum ve alaşımları son yıllarda mekanik özellikleri ve vücut içerisinde kimyasal kararlılığından dolayı biyomalzeme olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Ancak titanyum biyoinert bir malzemedir. Bu nedenle vücut tarafından dışlanmasa da vücut içerisinde dokularla uyumu zayıftır [7]. Bu olumsuz etkiyi gidermek için metal yüzeyinin biyo-aktif bir malzeme ile kaplanma yoluna gidilmiştir. Kalsiyum fosfat sulu bileşiği en önemli biyo-aktif malzemelerden birisi olup üzerinde canlı kemik dokusunun gelişebildiği bilinmektedir [17]. İnsan vücudunun maruz kaldığı günlük yüklere karşı gerekli mekanik özellikleri karşılayan metal altlık üzerine bir kalsiyum fosfat bileşiği olan hidroksiapatitin kaplanması ile kemiğin implanta bağlanması ve yükün iskelete aktarımı sağlanmaktadır.

Metal yüzeyine hidroksiapatit kaplamak için birçok yöntem geliştirilmiştir. Her yöntemin belirli karakteristik özellikleri, avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Son yirmi yılda en yaygın ticari uygulamalarda kullanılan yöntem plazma sprej yöntemidir. Ancak bu yöntem yüksek sıcaklık gerektirdiğinden kaplama kompozisyonunun kontrolü zordur. Ayrıca kaplamanın yüzeye bağlanmasının düşük olması implant malzemeler için dezavantaj oluşturmaktadır [38]. Bu nedenle son yıllarda sulu çözeltilerden titanyum yüzeyine apatit kristalleşerek metal yüzeyin kaplanması yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Düşük sıcaklıklarda, karmaşık şekillerin kolayca kaplanabilmesinin yanı sıra kemik benzeri apatit yapısının oluşması bu yöntemin en büyük avantajıdır. **Tablo 2.3'** de çeşitli kaplama yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları verilmiştir.

Tablo 2.3. Metal üzerine apatit kaplama yöntemleri [35].

<i>TEKNİK</i>	<i>KAPLAMA KALINLIĞI</i>	<i>AVANTAJLARI</i>	<i>DEZAVANTAJLARI</i>
Termal sprey (Plazma sprey)	30-200 μM	-Düşük maliyet -Hızlı kaplama	-Görüş alanı tekniği -Yüksek sıcaklık -Kaplama kompozisyonun kontrolündeki zorluk
Püskürterek Kaplama (Sputter)	0.5-3 μM	-Yoğun kaplama -Homojen kaplama	-Maliyetli - Görüş alanı tekniği -Uzun zaman gerektirir
Lazer metodu	0.05-5 μM	-Kristalin veya amorf faz ile kaplama eldesi -Gözenekli kaplama	-Görüş alanı tekniği
İyon-ışın metodu	0.05-1 μM	-Yüksek yapışma mukavemeti	-Maliyetli proses -Amorf kaplama
Daldırarak kaplama	0.05-0.5 mm	-Maliyeti düşük -Kaplamanın hızlı yapılması -Karmaşık yüzey kaplamaları	-Yüksek sinterleme sıcaklığı -Termal genleşme uyumsuzluğu
Sol- gel	<1 μM	-Karmaşık yüzey kaplamaları -Düşük işlem sıcaklığı -İnce kaplama	-Atmosfer şartlarının kontrol edilmesi gerekir -Pahalı ham maddeler
Elektroforez	0.1-2 mm	-Düzenli kaplama kalınlığı -Hızlı birikme Kompleks şekiller kaplanabilir	-Çatlak oluşumu Yüksek sinterleme sıcaklığı

Biomimetik kaplamalar	< 30 μM	-Düşük işlem sıcaklığı -Kemiğe benzer apatit kaplama oluşumu Kompleks şekiller kaplanabilir	-Uzun zaman gerektirir -SBF sürekli yenilenmeli -SBF' nin pH değeri sabit tutulmalı
Sıcak izostatik pres	0.2-2 μM	-Yoğun kaplamalar	-Kompleks şekiller kaplanamaz -Yüksek sıcaklık gereksinimi -Termal genleşme uyumsuzluğu

2.5. Titanyum Yüzeyine SBF İçerisinde Bekleme Yöntemi ile Biomimetik olarak Apatit Kaplanması

Yapay vücut sıvısı (SBF) olarak adlandırılan, insan kan plazmasındaki iyon konsantrasyonlarına yakın miktarlarda iyon içerir. [39-40]. İlk olarak Ringer tarafından 1880 yılında fizyolojik tuzlardan üretilmiştir. Daha sonra Earle tarafından 1943' te EBSS olarak bilinen solüsyon yapılmıştır. Earle tarafından geliştirilen ve EBSS olarak bilinen solüsyonlar 26 mM' lık HCO_3^- değeri v 1,8 Ca/P oranına sahip olmasından dolayı günümüzde kullanılan SBF' lere benzerlik göstermektedir. Bunu takip eden yıllarda 1949' da Hanks tarafından tuz dengeli solüsyon olarak adlandırılan HBSS hazırlanmıştır. HBSS solüsyonlarının Ca/P oranı 1.62 olmakla birlikte genellikle laboratuvar ortamındaki deneylerde kullanılmaktadır. 1990- 1996 yılları arasında SBF olarak adlandırılan solüsyonlar T.Kokubo ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir [40].

Kokubo ve arkadaşları apatit oluşumunu hücre barındırmayan ortamda, SBF diye adlandırılan solüsyonlar içerisinde gerçekleştirebileceğini yapılan çalışmalarda belirtmişlerdir [12, 17, 30, 41]. Kokubo ve arkadaşları tarafından geliştirilen SBF' nin geliştirdiği apatitlerin canlı kemik mineral kompozisyonu ve yapısına yakınlığı, ince film XRD, FTIR SEM, TEM sonuçlarıyla ispatlamışlardır [30]. Daha sonra

yapılan çalışmalarda 1991 yılında Kokubo ve Hench ve arkadaşlarının yaptığı solüsyonlarda $(\text{SO}_4)^{2+}$ nin insan kan plazmasına göre eksik olduğu belirlenmiştir. 1995 yılında Cho ve arkadaşları tarafından c- SBF olarak düzeltilerek yayınlanmıştır. Yeni geliştirilen c- SBF içersinde düşük hidrojen karbonat iyonu ve yüksek Cl iyonu bulunmasından dolayı insan kan plazmasındaki değere eşitlenmesi için Oyane ve arkadaşları tarafından yeniden gözden geçirilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda Cl iyonu azaltılıp HCO_3^- iyonu artırılarak insan kan plazmasındaki değere eşitlenmiş ve r-SBF olarak adlandırılmıştır. Takamada ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda ise Cl iyonu c- SBF’ deki değerinden azaltılarak insan kan plazması değerine getirilmiş ancak HCO_3^- iyon değerinde herhangi bir değişiklik yapılmamıştır. Bu SBF ise n-SBF olarak adlandırılmıştır. Ancak yapılan çalışmalarda n-SBF ile c-SBF arasında bir fark olmadığı belirlenmiştir.

2003 yılında ISO/TC150 (İmplantlarda kabul edilen standart) teknik komite tarafından SBF solüsyonunun implant malzemeler üzerinde apatit oluşturma kabiliyetinin laboratuvar ortamında incelenmesinde kullanılabileceğini kabul etmiştir [30].

Tablo 2.4. Çeşitli SBF konsantrasyonları ve insan kan plazması [30].

	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	HCO_3^-	HPO_4^{2-}	SO_4^{2-}
İnsan Kan Plazması	142.0	0.5	1.5	2.5	103.0	27.0	1.0	0.5
Orijinal SBF	142.0	0.5	1.5	2.5	148.8	4.2	1.0	0
c- SBF	142.0	0.5	1.5	2.5	147.8	4.2	1.0	0.5
r-SBF	142.0	0.5	1.5	2.5	103.0	27.0	1.0	0.5
n-SBF	142.0	0.5	1.5	2.5	103.0	4.2	1.0	0.5

Literatürde geliştirilmiş yapay vücut sıvıları ve iyon konsantrasyonları **Tablo 2.5.**’ de verilmektedir. İnsan kan plazmasının iyon konsantrasyonundan yola çıkılarak çeşitli kimyasallar yardımıyla birçok solüsyon geliştirilmiştir. Taş ve ark. Kokubo ve Yamomuro’ nun çalışmalarından yola çıkarak HCO_3^- iyon konsantrasyonunu tamamıyla insan kan plazmasına eşitlemişlerdir. Bunun yanı sıra

Cl^- konsantrasyonunu da insan kan plazmasına daha yakın hale getirmişlerdir. Yapılan çalışmada SBF hazırlamada kullanılan 8 kimyasaldan birinin değiştirilmesiyle sonuç elde edilmiştir. Kokubo ve arkadaşları tarafından geliştirilen SBF' ler de sürekli olarak $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kimyasalı kullanılmıştır. Taş ve ark. ise bu kimyasal yerine $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kullanarak, HCO_3^- iyon konsantrasyonunu insan kan plazmasına eşitlemiştir [40].

Dorozhkina ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda buffer olarak kullanılan HEPES ile TRİS karşılaştırılmıştır. HEPES 'in TRİS' e göre daha kararsız olduğu belirlenmiştir. SBF içersinde çözünmüş halde bulunan karbonat'ın HEPES ilavesi sonrası yok olduğu belirlenmiştir. Yine bu çalışmada HCO_3^- konsantrasyonu, kaplama morfolojisi üzerinde ve kaplama kalınlığı üzerinde etkili olduğu belirlenmiştir [39, 42].

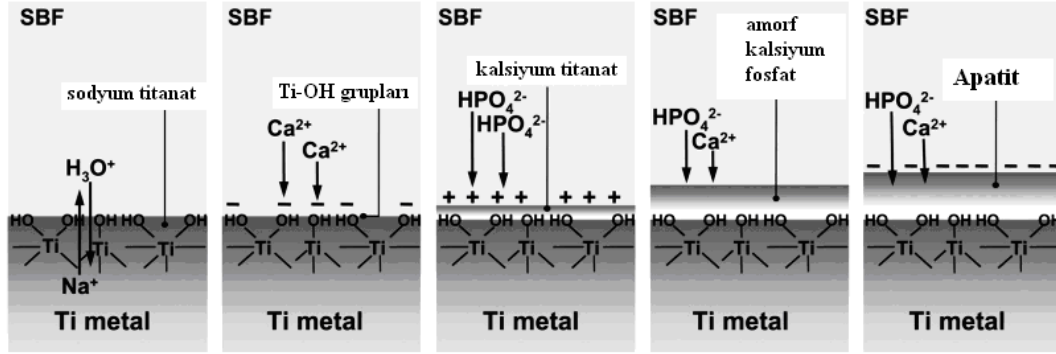
Tablo 2.5. Yapay solüsyonlar ve insan kan plazmasının iyon konsantrasyonu (mM) [40].

	Kan Plazması	Ringer	EBSS	HBSS	Kokubo c-SBF	Tas SBF	Bigi SBF	Kokubo r-SBF
Na^+	142.0	130.0	143.5	142.1	142.0	142.0	141.5	142.0
K^+	5.0	4.0	5.37	5.33	5.0	5.0	5.0	5.0
Ca^{2+}	2.5	1.4	1.8	1.26	2.5	2.5	2.5	2.5
Mg^{2+}	1.5		0.8	0.9	1.5	1.5	1.5	1.5
Cl^-	103.0	109.0	123.5	146.8	147.8	125.0	124.5	103.0
HCO_3^-	27.0		26.2	4.2	4.2	27.0	27.0	27.0
HPO_4^{2-}	1.0		1.0	0.78	1.0	1.0	1.0	1.0
SO_4^{2-}	0.5		0.8	0.41	0.5	0.5	0.5	0.5
Ca/P	2.5		1.8	1.62	2.5	2.5	2.5	2.5
Buffer					TRIS	TRIS	HEPES	HEPES
pH	7.4	6.5	7.2–7.6	6.7–6.9	7.25–7.4	7.4	7.4	7.4

Bunun yanı sıra kaplama işleminde mineralleşmeyi hızlandırmak için iyon konsantrasyonu arttırılmış SBF' ler de kullanılabilir. Örneğin 10x'lik SBF içerisinde 1 saat gibi kısa sürede 13 μm , 6 saat sonra ise 68 μm kaplamaya ulaşıldığı rapor edilmiştir [39]. 1.5 x' lik SBF' ler de 2 hafta sonunda 20 μm ' lik kaplamaya ulaşıldığı göz önüne alındığında iyon konsantrasyonunun kaplama üzerindeki etkisi açıkça görülmektedir [39].

Biyomimetik işlem laboratuvar ortamında 37 °C' de 7,4 pH değerinde vücut sıvısını taklit eden solüsyonlar içinde gerçekleştirilen işlem olarak tanımlanmaktadır [43]. Titanyum ve alaşımları SBF içerisinde belirli şartlar altında apatit ile kaplanabilmektedir [7, 17, 20, 30, 41, 44-46]. Titanyum ve alaşımları SBF içerisine daldırılmadan önce çeşitli ön işlemlerden geçirilmekte, apatit oluşumuna etkisi olmaktadır [17-21, 23, 38-39, 44-45]. Titanyum metalinin ön işleminden geçirilmesi ile yüzeyde oluşan hidroksil grupları apatit çekirdeklenmesinde kritik rol oynamaktadır.

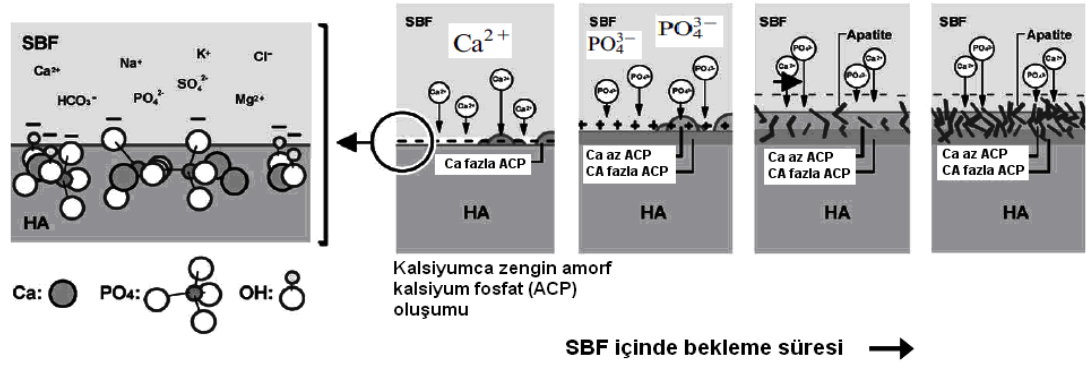
Kokubo ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda apatit oluşum mekanizmasını basitçe özetlemişlerdir. İlk olarak pasif TiO_2 ile kaplı olan titanyum metal yüzeylerinin NaOH çözeltisine daldırıp yüzeyleri aktifleştirerek sodyum titanat tabakası oluşturmuşlardır. Titanyum metali SBF çözeltisine daldırılarak yüzeyde bulunan Na^+ iyonları ile SBF' de bulunan H_3O^+ iyonları yer değiştirirler. Bu aşamada yüzey negatif iyonlarla yüklenmektedir. Negatif iyonlarla yüklenen yüzey SBF içerisindeki pozitif yüklü olan Ca^+ iyonlarının yüzeyde birikmesi sonucunda yüzeyde amorf kalsiyum titanat tabakası oluşturur. Bu süreçte yüzey pozitif yüklerle yüklenir. Pozitif yüklü yüzey SBF içerisindeki HPO_4^{2-} iyonlarını ile reaksiyona girerek amorf kalsiyum fosfat tabakasını oluşturur (**Şekil 2.4.**). Bu yarı kararlı amorf bir tabakadır. Bu yarı kararlı tabaka sonunda kararlı kristalin "kemiğe benzer apatit" olarak adlandırılan tabakaya dönüşür [14, 47].



Şekil 2.4. NaOH çözeltisi ile yüzeyi işlenmiş titanyum üzerinde hidroksiapatit oluşumu [30].

Hamada ve arkadaşları titanyum yüzeyinin $\text{Ba}(\text{OH})_2$ içeren çözeltilerde hidrotermal işlem sonrası BaTiO_3 'a dönüştüğünden yola çıkarak Ca içeren çözeltilerde titanyum yüzeyine hidrotermal işlem uygulamıştır. Hidrotermal işlem sonrası yüzeyde $\text{CaOH}/\text{CaTiO}_3$ tabakasının oluştuğunu belirtmiştir [21].

Chen ve arkadaşları ise [20]; Hamada ve arkadaşlarının uyguladığı hidrotermal metodu kullanarak çeşitli mol/L de CaO çözeltisi kullanılarak yüzeyin doğrudan kalsiyumdan kalsiyum titanata çevrilmesi yöntemini geliştirmiştir. SBF içerisinde homojen çekirdeklenme için gerekli enerji bariyeri çok yüksektir. Bunu aşabilmek için gerekli enerji seviyesi de oldukça yüksektir. Bu nedenle çekirdeklenme baskın olarak heterojen gerçekleşir. Titanyum yüzeyindeki hidroksil grupları apatit çekirdeklenmesini desteklemektedir. Metalden SBF içerisine giren kalsiyum ve OH^- iyonları çözeltinin doygunluk derecesini artırır. Bunun sonucu pH değerinin artmasına sebep olur. SBF' in pH değerinin artması apatit'in çözünürlüğünü azaltır. Bu da titanyum yüzeyinde apatit çekirdeklenmesini tetikler. SBF içerisinde HCO_3^- iyonunun artması daha yoğun apatit oluşmasına sebep olmaktadır. SBF içerisinde HCO_3^- iyonunun azalması daha gözenekli yapının oluşmasına sebep olmaktadır. Elektrostatik potansiyel etkileşim sebebiyle yüzeyde oluşan CaTiO_3 tabakasına ilk olarak HPO_4^- iyonları tutunmaya başlar. Yüzey pozitif yükü yüklenir. Yüzeyde amorf bir kalsiyum fosfat tabakası oluşur. Yapılan çalışmada hidrotermal işlem sonrası yüzeyde kalsiyum içeriğinin artması, yüzeye biriken HPO_4^- iyonlarının miktarını da arttırdığı rapor edilmiştir. Kalsiyum içeren ortamda hidrotermal ön-işlem'den geçirilerek SBF içerisinde apatit kaplanmanın, titanyum/ apatit arası bağlanma mukavemetinin yüksek olduğu rapor edilmiştir [20].



Şekil 2.5. Yapay vücut sıvısı içerisinde apatit oluşumu [14].

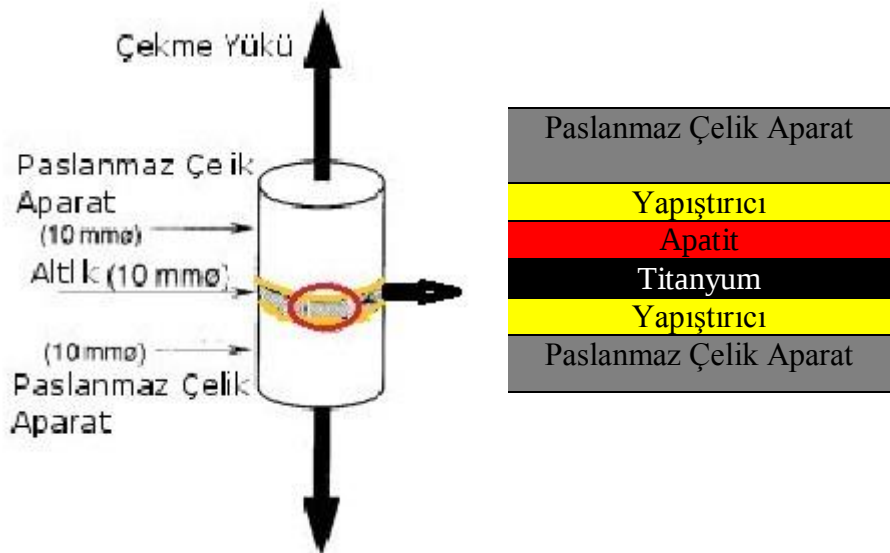
2.6. Metal Altık - Apatit Kaplama Arası Mekanik Mukavemet Belirleme Yöntemleri:

Metal üzerine apatit mineralinin kaplanabilmesi için **Tablo 2.3.**' de belirtildiği gibi birçok yöntem geliştirilmiştir. Kaplama sonucunda oluşan malzemenin metal altık- kaplama arası mekanik mukavemetinin belirlenmesi ve mekanik test sonucu yüzey karakterizasyonu, malzemenin implant olarak kullanılabilmesi açısından önem taşımaktadır. İmplant malzemelerde vücut içerisine kullanım bölgesine göre ortopedik implant ve diş implantlarına mekanik mukavemet testleri uygulanmaktadır. Mekanik mukavemetin belirlenmesinde diş implantlarında basma testi, ortopedik implantlarda ise çekme testi uygulanmaktadır. Bunun yanı sıra yüzeye bağlanma kuvveti çizik analizi (scratch test) kullanılarak da belirlenebilmektedir [45].

Vücut içerisinde 2 çeşit kemik bulunmaktadır. Vücuttaki kemik yapısının %80' i kortikal kemik, %20 sini ise trabeküler (süngerimsi) kemik oluşturmaktadır. Süngerimsi kemik ağ yapısında olmasından dolayı yoğunluğu ve mukavemeti kortikal kemiğe göre daha düşüktür. İnsan kemiğinin ortalama mukavemeti yaklaşık olarak 18 MPa' dır [45]. Kemiklerde mekanik değerin belirlenmesinde basma mukavemeti uygulandığında lineer olmayan kesme stres dağılımına sahip olduğundan uygulamada daha lineer özellik gösteren çekme kuvveti uygulanmaktadır [48-49].

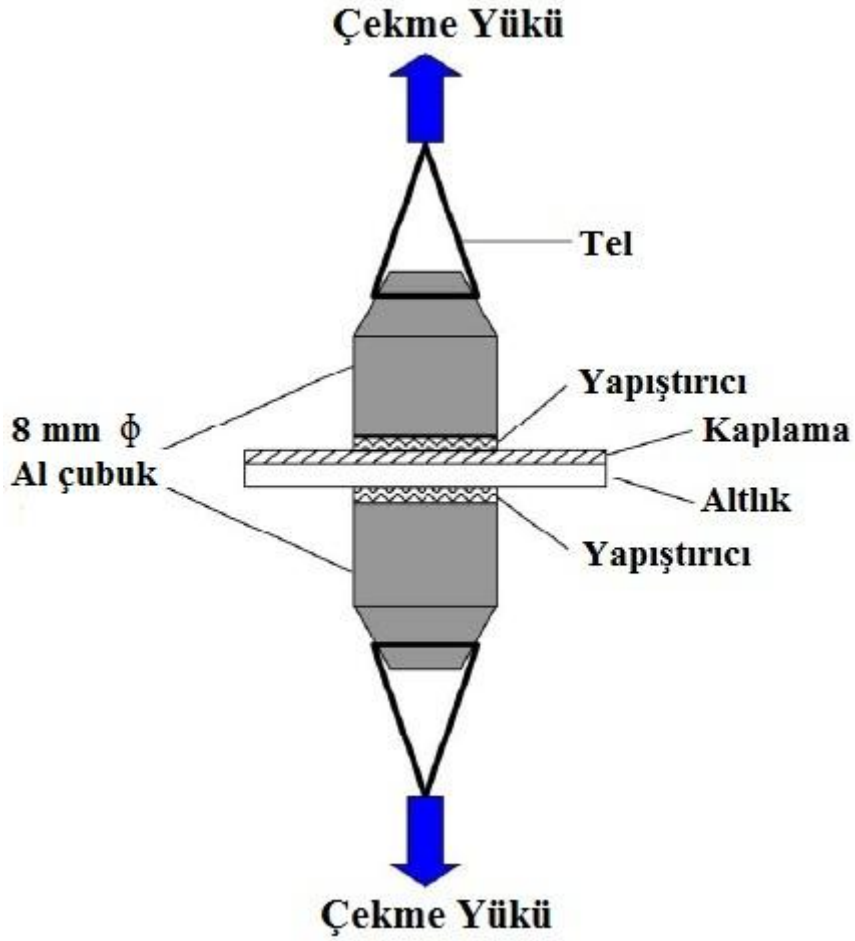
Metal altlık- seramik kaplama arası mekanik mukavemetin belirlenmesinde kaplama yüzeyinin karakteristiği önem taşımaktadır. Metal-seramik kaplamalarda kaplama ara yüzeyinde termal ve mekanik kalıcı gerilim oluşmaktadır. Bunun sonucunda kaplamalarda çatlak ve kopmalar oluşmaktadır. Metal- seramik arası bağlanma mukavemetinin geliştirilmesi için çatlaksız, kopma olmaksızın, bütünleşmiş ince tabakalı çok katmanlı tabakalar oluşturularak mekanik stres minimum' a indirilmesi gerekmektedir. Bunun yanı sıra, metal yüzeyinde düşük sıcaklıkta oluşturulan seramik kaplamalarda termal kalıcı gerilim daha düşük olmaktadır [49-50].

Metal- apatit arası mekanik mukavemetin çekme testleri ile belirlenmesinde numune şekline göre birçok yöntem geliştirilmiştir. Mekanik kuvvete maruz kalacak numuneler ya disk ya da tel şeklindedir. Disk şeklindeki numuneler için geliştirilen ASTM c-633 standardı en sık kullanılan yöntemdir. Bu yöntemde minimum 0.38 mm kaplama kalınlığındaki numunelere uygulanması gerektiği belirtilmiştir. Ancak süper yapıştırıcılarla daha düşük kalınlıktaki kaplamalara da uygulanabileceği belirtilmiştir [51-50]. Literatürde bu test ile elde edilmiş apatit-titanyum arası bağlanma mukavemet değerleri bulunmaktadır [18, 28]. Uygulanan testin şematik olarak gösterimi aşağıdaki gibidir (Şekil 2.7.1).



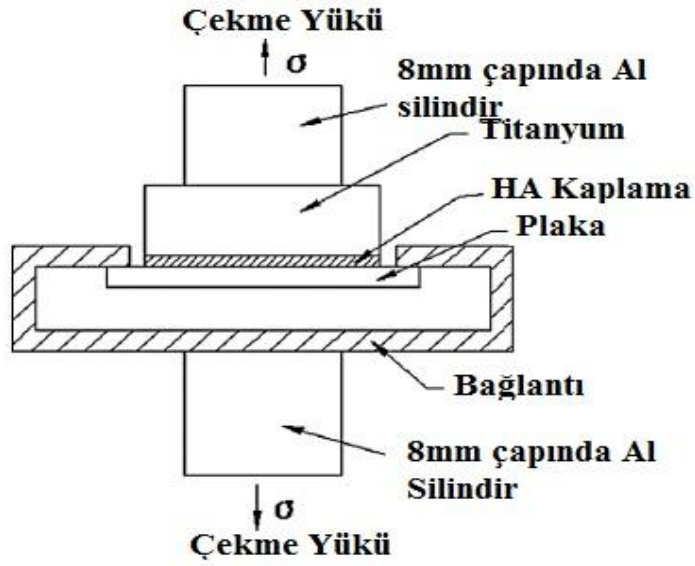
Şekil 2.6. Kaplama-altlık ara yüzeyine ait bağlanma mukavemetini ölçmek amacıyla disk şeklindeki numunelere uygulanan çekme testi [18, 28].

Cheng ve ark. [52] disk şeklindeki titanyum yüzeyine flor içeren hidroksiapatit kaplayarak kaplamanın bağlanma mukavemetini bulabilmek için çekme testi uygulamıştır. Bu çekme işleminde kullanılan mekanik sistem ise universal test sistem (Zwick/z010) yardımı ile belirlenmiştir. Kullanılan mekanik düzen şematik olarak **Şekil 2.7** deki gibidir [52].



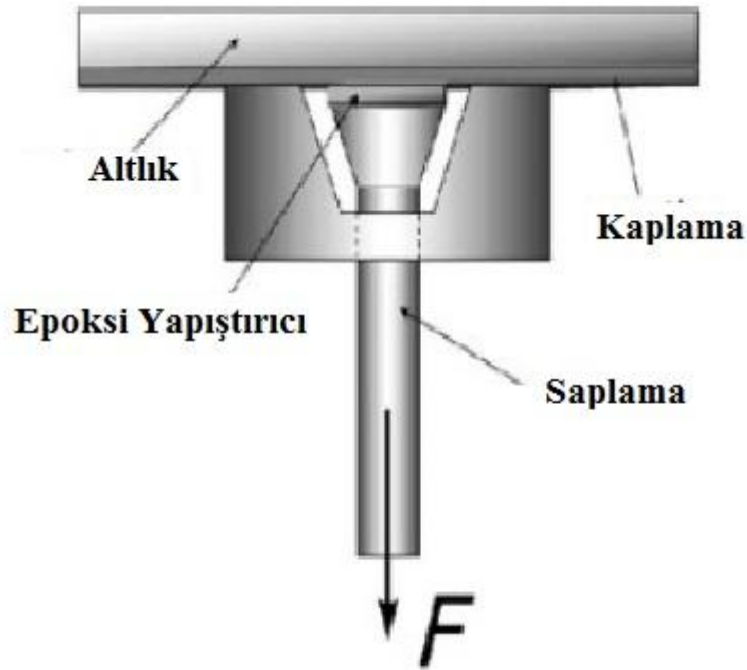
Şekil 2.7. Kaplama-altlık ara yüzeyine ait bağlanma mukavemetini ölçmek amacıyla disk şeklindeki numunelere uygulanan çekme testi [52].

Sen Yang ve arkadaşları [53] saf titanyum yüzeyine Lazer gaz nitrasyon yöntemi kullanıp, plazma sprey yöntemiyle hidroksiapatit kaplayarak mekanik mukavemetini bağlanma mukavemeti cinsinden çekme testi kullanarak incelemiştir. Test MTS 810 model cihaz yardımı ile ASTM C-633 yöntemine uygun olarak 0,5 mm/dk çekme hızı ile gerçekleştirilmiştir. Yapıştırıcı olarak epoksi bazlı süper yapıştırıcı kullanılmıştır. Kullanılan mekanik düzen şematik olarak **Şekil 2.8.** deki gibidir [53].



Şekil 2.8. Kaplama-altlık ara yüzeyine ait bağlanma mukavemetini ölçmek amacıyla disk şeklindeki numunelere uygulanan çekme testi [53].

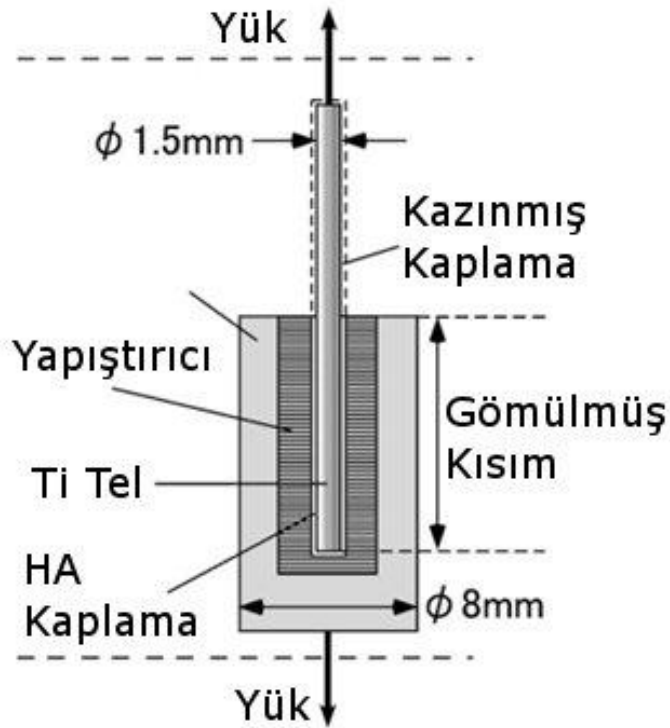
Lee ve arkadaşları [45] tarafından yapılan çalışmalarda bağlanma mukavemetini belirlenmek için kullandığı düzenek ise **Şekil 2.9.**' da verilmektedir.



Şekil 2.9. Kaplama-altlık ara yüzeyine ait bağlanma mukavemetini ölçmek amacıyla disk şeklindeki numunelere uygulanan çekme testi [45] .

Çekme testleri sonucunda Altlık/Kaplama bağlanma mukavemeti kesme mukavemeti cinsinden de bulunabilmektedir. Kesme mukavemetinin belirlenmesinde uygulanacak altlığın şekline göre çeşitli şematik uygulamalar mevcuttur.

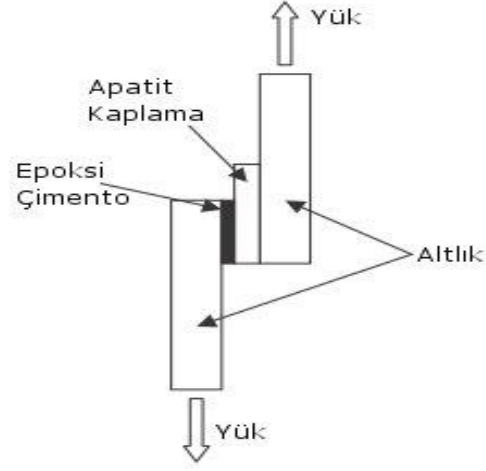
Onoki ve arkadaşları [54] tarafından titanyum tellere sıcak izostatik metot ile HA kaplanmış ve hidrotermal işleminden geçirilmiştir. Hazırlanan numunelerin bir kısmı kesit halindeki şekilde görüldüğü gibi 8 mm çapındaki çelik aparatın içindeki epoksi bazlı yapıştırıcı bulunan kısma gömülmüştür. Gömülen yüzey belirli süreden sonra Instron marka test cihazı yardımıyla 0,5 mm/dk hızla çekme hızı kullanılarak çene yardımı ile çekilmiş kesme mukavemeti cinsinden 4,0 ila 5,5 MPa arası değerler elde edilmiştir. Yapılan çalışmaya ait şematik görüntü **Şekil 2.10.**' da verilmektedir [54].



Şekil 2.10. Kaplama-altlık ara yüzeyine ait kesme mukavemetini ölçmek amacıyla disk şeklindeki numunelere uygulanan çekme testi [54].

Ma ve arkadaşları [55] saf titanyum yüzeyini NaOH çözeltisi içerisinde ön işleminden geçirmiştir. Ön işleminden geçirilen numuneler 1,5 x SBF içerisinde daldırarak 1 ila 21 gün arası bekletmiştir. Elde edilen kaplamanın kesme

mukavemetini ASTM F1044-87 standardına göre hazırlanan düzenek yardımı ile kesme mukavemetini belirlemiştir. Saf titanyum yüzeyine elde edilen apatit kaplamanın mekanik mukavemeti 9,5 MPa olarak verilmiştir [55].

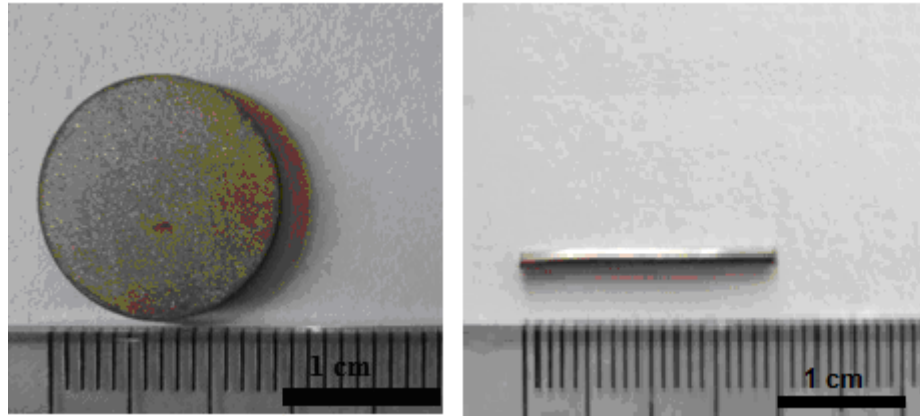


Şekil 2.11 Kesme mukavemetinin ölçülmesi [55].

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

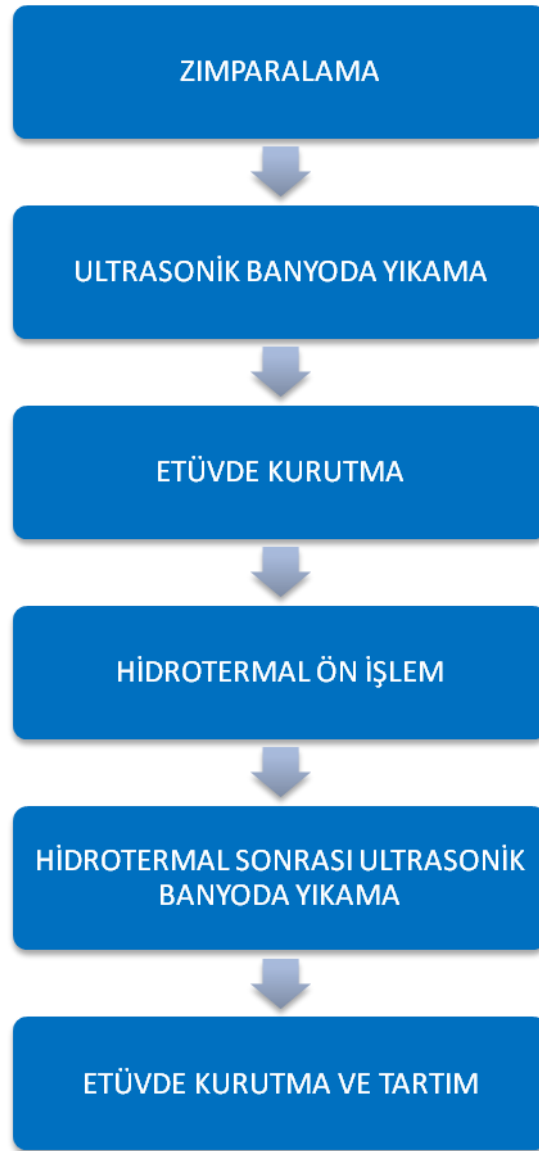
3.1. Titanyum Numunelerin Hazırlanması

Saf titanyum üzerinde biyomimetik olarak apatit oluşumunun incelenebilmesi için titanyum diskler ve 1 mm çapında 20 mm uzunluğunda teller kullanılmıştır. Titanyum diskler, 1 mm kalınlığındaki titanyum plakanın, tel erozyon yöntemiyle, hassas bir şekilde 15 mm çaplarında kesilmesi ile elde edilmiştir (**Şekil 3.1**). Disk çaplarının 15 mm olması H. Qu ve arkadaşlarının [56], tel numunelerin belirtilen boyutlarda olması ise Onoki ve arkadaşlarının [54] çalışmalarıyla kıyaslama yapabilmek amacıyla.



Şekil 3.1. 1 mm kalınlığında 24 ve 15 mm çapında kesilmiş olan titanyum disk ve 1mm kalınlığında 20mm uzunluğunda titanyum tel.

Deneyler sırasında kullanılacak titanyum numuneler yapay vücut sıvısına daldırılmadan önce çeşitli ön işlemlerden geçirilmiştir. Aşağıdaki akış diyagramı istenilen boyutlarda kesilen titanyum numunelerin sırasıyla hangi işlemlerden geçirildikten sonra SBF içine daldırılacağını göstermektedir (**Şekil 3.2**).

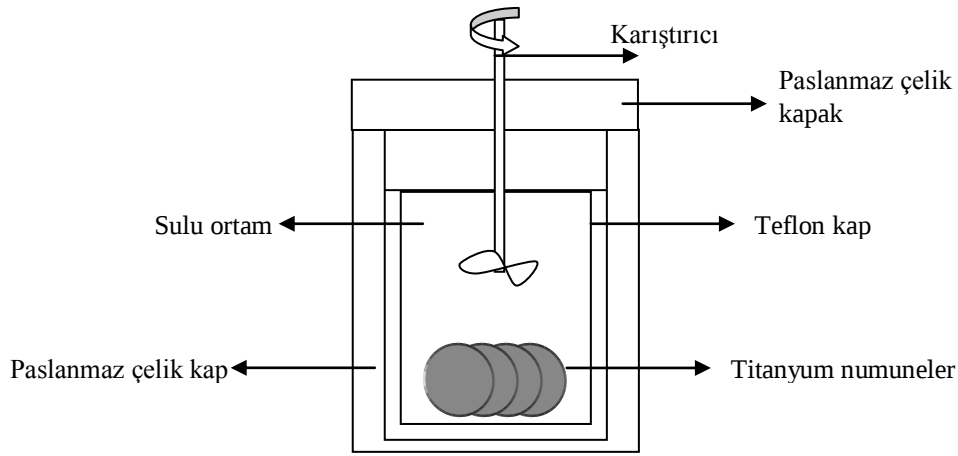


Şekil 3.2. SBF’ ye daldırılmadan önce titanyum numunelere sırasıyla yapılan işlemler.

Titanyum numuneler istenilen boyutlarda kesildikten sonra sırasıyla #800, #1000 ve #1200 zımpara kâğıdı ile zımparalandıktan sonra temizleme işlemi için ultrasonik banyoda aseton, etanol ve saf su ile 15’ er dakika boyunca sırasıyla yıkanmıştır. Yıkama işlemimin ardından titanyum numuneler 50 °C sıcaklıkta bulunan etüv içerisinde kurutulup, SBF’ ye daldırma işlemi sonrası oluşacak kaplamanın ağırlık farkının belirlenebilmesi için her bir numune SBF’ ye daldırılmadan önce hassas terazide tartılarak elde edilen değerler kaydedilmiştir. Titanyum yüzeyin pürüzlülüğü profilometre (Veeco Dektak 8) yardımıyla belirlenmiştir.

3.2. Hidrotermal Ön İşlem Şartları ve Uygulanması

Metalografik numune hazırlama sonrasında titanyumların yüzeylerinin işlenmesinde, hidrotermal işlem için tasarlanmış, sıcaklık ve basınç kontrollü “Parr 4566” marka ünite kullanılmıştır. **Şekil 3.3**’ de hidrotermal işlem şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Titanyum yüzeylerinin hidrotermal ön işleminde değiştirilmesi için kullanılan düzenek.

Hidrotermal ön işlem için kullanılan ortamda, deiyonize su içinde belirlenen farklı konsantrasyonlar da CaO bulunmaktadır. Bu konsantrasyonun seçilmesi, literatürle [38, 57] kıyaslama yapabilmek amacıyla. CaO suyla temas ettiğinde kolaylıkla çözünmekte ve Ca(OH)_2 haline dönüşmektedir. Ca içeren yaklaşık 127 ml su çözeltisi teflon bir kabın içine titanyum numunelerle beraber konularak titanyum numuneler teflon kap içerisinde her iki yüzeyinin de aynı şekilde işlem görmesini sağlamak için dik duracak şekilde teflon yardımıyla yerleştirilmiştir. Hidrotermal işlem sırasında sızdırmaz kap sürekli olarak karıştırılmıştır. Hidrotermal ön işlem şartlarının belirlenmesinde K. Hamada ve arkadaşlarının [21,57], R. Sultana ve arkadaşlarının [27], Chen X.B. ve arkadaşlarının [20] yaptığı çalışmalar göz önünde bulundurulmuştur. Chen X.B ve arkadaşları 200 °C ve 8 saat hidrotermal ortamda bekleme koşullarında farklı konsantrasyonlarda, K. Hamada ve arkadaşları [21]

121 °C ve 0.2 MPa gibi göreceli hafif hidrotermal şartları kullanmışken, R. Sultana ve arkadaşları [27] ise 280 °C ve 6.3 MPa gibi göreceli şiddetli şartları uygulamıştır. Sıcaklık, basınç ve konsantrasyon değişiminin olumlu etkisi literatürde rapor edilmiştir. Genel olarak, hidrotermal ön işlemin apatit oluşumu açısından katkısı belirtilse de, enerji tüketimi açısından orta şiddetli şart olan 230 °C’ de tez çalışması kapsamında kullanılmıştır. Hidrotermal cihazının haznesindeki basınç, kullanılan sulu ortam hacmi (127 ml) sabit tutulacağından ve dışarıdan ortam basıncını değiştirecek hangi bir inert gaz verilmeyeceğinden, basınç sıcaklığa göre otomatik olarak ayarlanmıştır.

Tablo 3.1. SBF’ ye daldırılmadan önce titanyumun uygulanan hidrotermal ön işlem koşulları.

ORTAM KOŞULLARI	BEKLEME SÜRESİ	SICAKLIK	BASINÇ (MPa)	NUMUNE ADI
0.02 mol/L CaO	1 SAAT	230 °C	2.5	0.02X-1H
0.02 mol/L CaO	8 SAAT	230 °C	2.5	0.02X-8H
0.2 mol/L CaO	1 SAAT	230 °C	2.8	0.2X-1H
0.2 mol/L CaO	8 SAAT	230 °C	2.8	0.2X-8H

Titanyum numuneler, **Tablo 3.1.**’ de belirtilen her bir koşul için, 127 ml’ lik sulu ortamda, teflon kap içinde 1 ve 8 saat süreyle hidrotermal ön işleme uygulanmıştır. Hidrotermal ön işlem sonunda titanyum numuneler ultrasonik banyoda 3 dakika boyunca yıkanarak 50 °C’ lik etüvde kurutulmuştur. Kurutma işleminin ardından titanyum yüzeylerinin kimyasal doğasının nasıl değiştiği XPS yöntemiyle incelenmiştir.

3.3. 1.5x SBF Hazırlama ve Titanyum Numunelerin SBF İçerisine Daldırılması

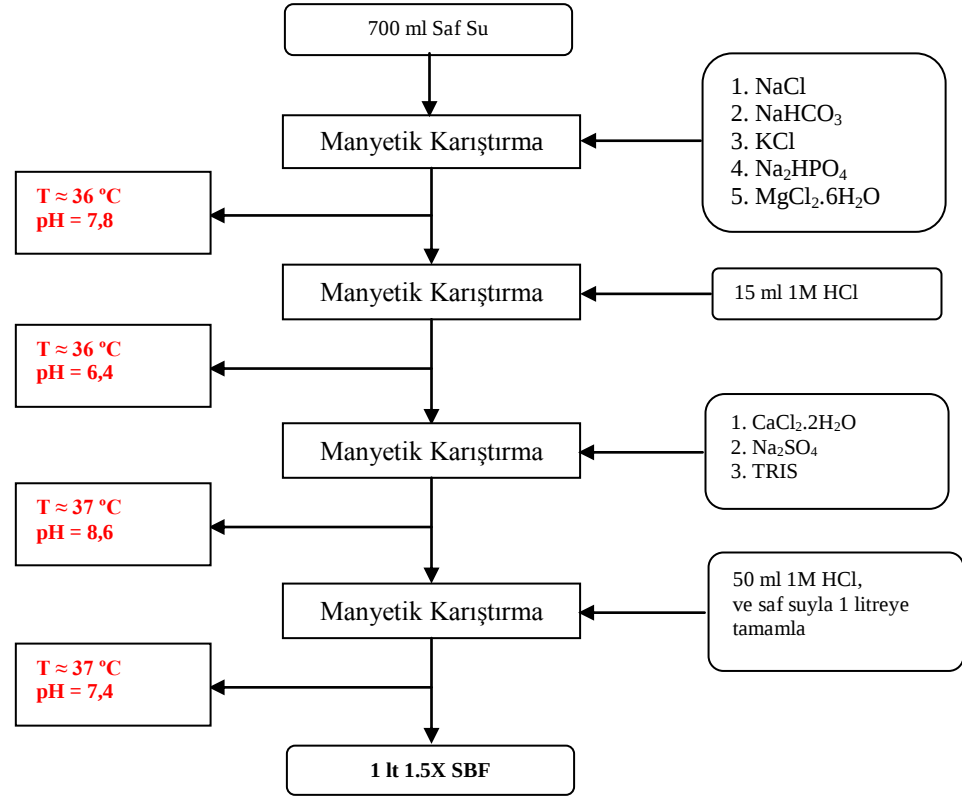
Yapay vücut sıvıları, insan kan plazmasına yakın iyon değerlerine sahip sulu çözeltiler olarak adlandırılmışlardır. SBF'ler, uygun yüzeyler üzerinde apatit mineralini “biyomimetik” olarak oluşturma yeteneğine sahiptirler. Bu çalışmada, S. Jalota ve arkadaşları tarafından geliştirilen [40] ve “1.5x Tas-SBF” olarak adlandırılan “hızlandırılmış” yapay vücut sıvısı kullanılmaktadır. Kullanılan SBF kan plazmadaki iyonların 1,5 katını içerdiği için, 1.5x SBF olarak adlandırılmıştır. İyon değerleri insan kan plazması ile karşılaştırılarak **Tablo 3.2.**’ de verilmiştir.

Tablo 3.2. Kan plazması, SBF ve 1.5x SBF’ nin iyon konsantrasyonları.

İYON	KAN PLAZMASI (mM)	SBF (mM)	1.5X SBF (mM)
Na^+	142.0	142.0	213.0
K^+	5.0	5.0	7.5
Ca^{2+}	2.5	2.5	3.75
Mg^{2+}	1.5	1.5	2.25
Cl^-	103.0	125.0	187.5
HCO_3^-	27.0	27.0	40.5
HPO_4^{2-}	1.0	1.0	1.5
SO_4^{2-}	0.5	0.5	0.75

Tablo 3.3. 1litre 1.5x Tas-SBF hazırlanmasında kullanılan kimyasal miktarları.

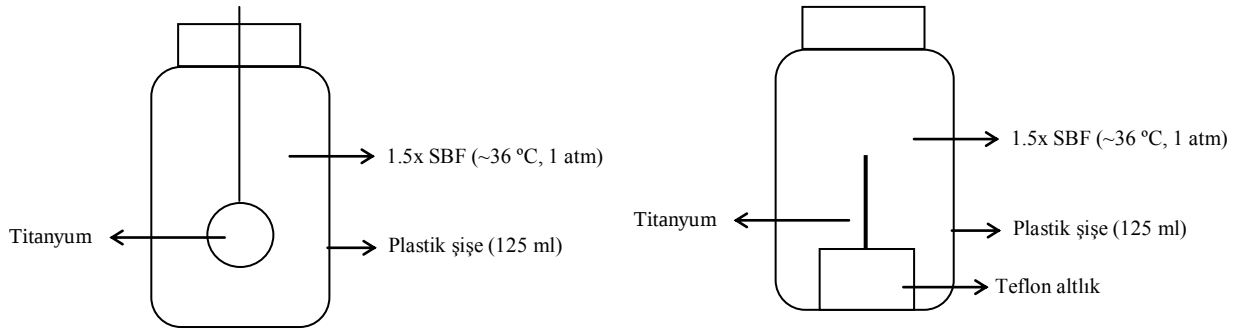
SIRA	MALZEME	MİKTAR
1	NaCl	9,8184 g
2	NaHCO ₃	3,4023 g
3	KCl	0,5591 g
4	Na ₂ HPO ₄	0,2129 g
5	MgCl ₂ .6H ₂ O	0,4574 g
6	1 M HCl	15 ml
7	CaCl ₂ .2H ₂ O	0,5513 g
8	Na ₂ SO ₄	0,1065 g
9	TRIS*	9,0855 g
10	1 M HCl	50 ml



Şekil 3.4. Yapay vücut sıvısı hazırlama akış diyagramı.

Çözelti hazırlanırken, her aşamada ortamın sıcaklığı fizyolojik sıcaklık değeri olan 36–37 °C’ ye yakın olacak şekilde tutulmuş, pH değerleri ölçülmüştür. Çözeltinin pH ayarı HCl ve Tris-hidroksimetil-aminometan kullanılarak yapılmıştır. 1 lt SBF hazırlamak için öncelikle 700 ml su 36 °C’ ye ısıtılır ve SBF hazırlamak için gerekli olan kimyasallar **Tablo 3.3.** de ki sırayla suya eklenir ve son olarak hazırlanan çözelti üzerine 36 °C’ de su eklenerek çözelti 1 lt’ ye tamamlanır. Hazırlama süresince çözelti manyetik balık yardımıyla karıştırılır. Hazırlanan SBF’ nin pH değeri 7,4 ve ortalama insan vücut pH değerine yakındır. Yapay vücut sıvısı hazırlanması esnasında kullanılan malzemelerin, çözeltiye eklenme sırası önemlidir. SBF aşırı doygun bir çözelti olduğundan sıcaklık ve pH kontrolü önemlidir. SBF hazırlandıktan hemen sonra kullanılabileceği gibi SBF’ ler soğutucu içerisinde 5 °C sıcaklıkta ağzı sıkıca kapatılmış bir kap içerisinde en fazla 1 ay muhafaza edilebilirler. Soğutucuda muhafaza edilen SBF’ ler tekrar kullanıldığında yine 36 °C’ ye kadar ısıtılmaktadır.

Kaplama işleminde genellikle taze olarak hazırlanmış SBF kullanılmıştır. Yüzeyleri hazırlanan titanyum numuneler, 125 ml' lik "Nalgene" marka plastik (PP) kapalı şişe içinde, yaklaşık 36 °C sıcaklıkta sabit tutulan SBF içine dik olarak daldırılarak apatit oluşumu için belirli süre bekletilmiştir (**Şekil 3.5.**). Kaplama işlemi boyunca SBF içerisindeki iyonların azalmasından dolayı her iki günde bir, yapay vücut sıvısı tazelenerek ortamın iyon konsantrasyonunun orijinal değerlerine dönmesi sağlanmıştır. Kaplama işlemi sonunda yapay vücut sıvısından çıkarılan numuneler, saf suyla yıkandıktan sonra nemli ortamda kurutularak her bir numunede gerçekleşen ağırlık değişiminin gözlemlenebilmesi için tekrar hassas terazi ile tartılmıştır.

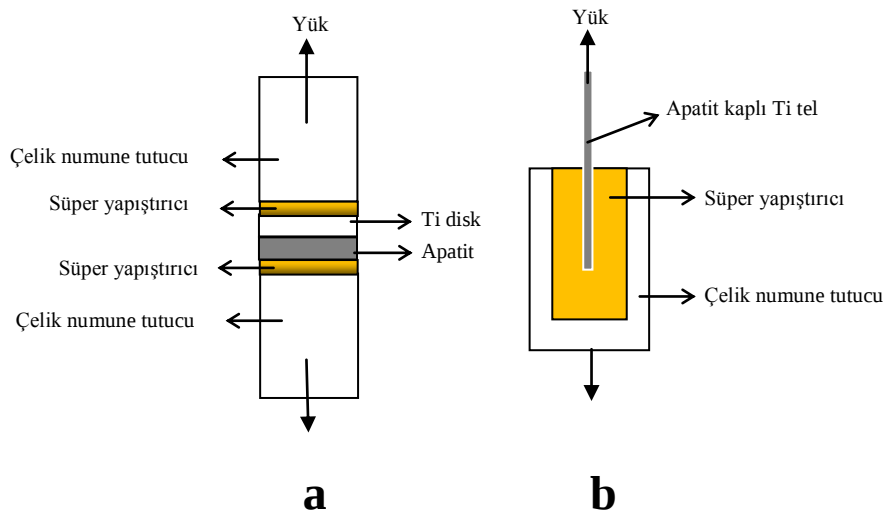


Şekil 3.5. SBF içinde daldırılan titanyumun apatitle kaplanmasında kullanılan basit düzenek.

Biomimetik olarak oluşan kaplama yüzeyinin kristal yapısı ve morfolojisi X Işını kırınımı (XRD, Rigaku Dmax 2200) Cu K- α radyasyonu kullanılarak ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Titanyum yüzeyinde biriken katmanın kimyasal bağ yapısını belirlemek amacıyla, "Fourier Transformed Infrared Spektropisi" (FTIR, Biorad 175 C marka, ATR ("Attenuated Total Reflectance") aparatlı) polikromatik ışık kaynağı kullanılarak 4000 - 500 cm^{-1} dalga sayısı ("Wavenumber") aralığında incelenmiştir. Farklı koşullarda ön işlem görmüş titanyum numuneleri SBF içinde bekletilerek elde edilen apatit katman kalınlığının zamana göre değişimi VEECO-Dektak 8 marka profilometre altında incelenmiştir.

3.4.Mekanik Testlerin Uygulanması

Hidrotermal ön-işlemede kullanılan şartların kaplama mukavemetine etkisinin belirlenmesi için, Titanyum/Apatit arası bağlanma ve kesme mukavemetinin belirlenmesinde i) disk ii) tel olmak üzere iki tür numune hazırlanmıştır. H Qu ve arkadaşlarına göre kaplama ara-yüzeyine dik kuvvetin uygulandığı çekme (**Şekil 3.6.a**) ve T. Onoki ve diğerlerine göre kaplama ara-yüzeyine paralel kuvvetin uygulandığı kesme (**Şekil 3.6.b**) testlerine ait eksen kesit görünüşleri şematik olarak aşağıda görülmektedir (Şekildeki tüm elemanlar silindirik tir).



Şekil 3.6. Mekanik test yöntemleri. a) Çekme testi, b) Çekip-çıkarma (pull-out) testi.

Mekanik testlerin uygulanabilmesi için kullanılan **Şekil 3.6.**'da açıklanan, mekanik testlerin uygulanabilmesi ve çekme cihazına (Instron 5569) bağlantı amacıyla çelik parçalar yaptırılmıştır. Çekme cihazı, 500N' luk yük hücresi ile kullanılmıştır. Çekme hızı tüm testler için 0.5 mm/dk olarak belirlenmiştir. 15 mm çapında ve 1 mm kalınlığında apatit kaplı titanyum diskler için iki parçalı ve 1 mm çapındaki apatit kaplı tel için tek parçalı silindirik çelik aparatlar dizayn edilmiştir (**Şekil 3.7.**). Apatit kaplanmış numunelerin aparatlara tutturulması için süper yapıştırıcı kullanılmıştır. Bu amaçla, epoksi bazlı ve 2 bileşenden (reçine ve hızlandırıcı) oluşan Loctite marka Hysol® 9466™ seçilmiştir. Yüksek bağ mukavemetine ve yüzeye tutunma özelliğine sahip bu yapıştırıcının, çekme dayanımı 43.2 MPa' dır. Mekanik testlerin uygulanması için gerekli tüm parçalar **Şekil 3.7.**' de görülmektedir. **Şekil 3.7.**' de gösterilen diskler için erkek ve dişi parçalardan oluşan

aparat takımında, 4 no' lu erkek parça çekme cihazına bir pimle bağlanmış ve vidalı olan diğer ucu 2 no' lu dişi parçaya vidalanmıştır. Dişi olan parçaların düz yüzeyine, 5 no' lu disk numuneler apatit katmanının kazındığı yüzünden yapıştırılmıştır. Daha sonra, dişi parça vidalı olan diğer yüzünden erkek kalıba tutturulmuştur. Bu yöntemle, çekme mukavemeti ölçümleri yapılmıştır. 3 no' lu apatit kaplı tel numune ise, 1 no' lu parçanın üstünde görülen deliğe yapıştırıcı doldurulduktan sonra gömülmüş ve çekme cihazında yapıştırıcı içinden çekip çıkarılarak kesme mukavemeti belirlenmiştir. **Tablo 3.1.**' de belirtilen her bir konsantrasyon ve bekleme süresi için 10' ar adet 15 mm çapında disk ve 20 mm uzunluğunda 1 mm çapında tel numuneler hazırlanmıştır.



Şekil 3.7. Mekanik deneylerde kullanılacak çelik aperlara ve titanyum numunelere ait görüntü.

Çekme işlemi sonucunda kopma sırasında ölçülen maksimum yük kullanılarak çekme mukavemeti değerleri **eşitlik 1** ile hesaplanmıştır.

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

Buradaki σ çekme mukavemetini, P uygulanan maksimum yükü ve A yükün uygulandığı maksimum yüzey alanını gösterir.

Tel numunelere ait kesme mukavemeti hesaplanması için Onoki T. ve Hashida T. tarafından yapılan çalışmada verilen **eşitlik 2** ile hesaplanmıştır.

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

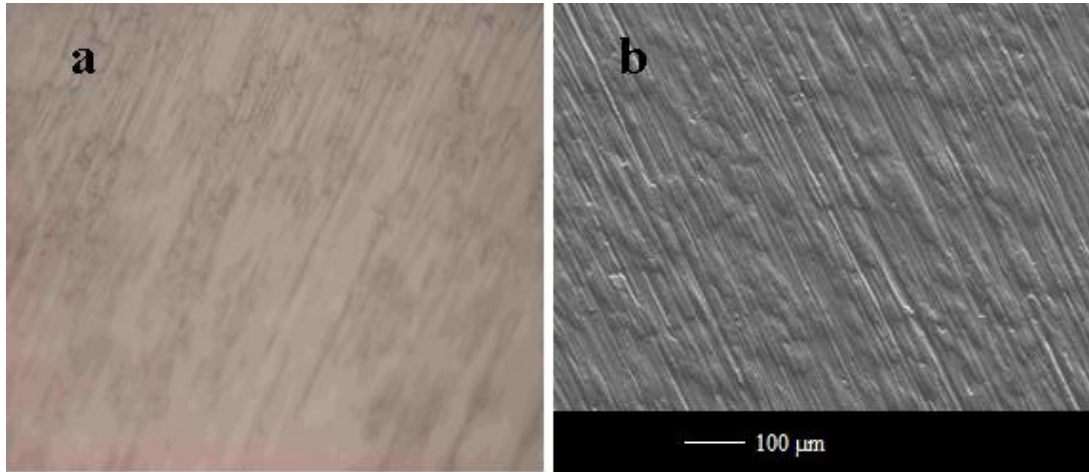
Buradaki τ kesme mukavemetini, P uygulanan maksimum yükü ve d titanyum numunenin çapı, L yapıştırıcı içine gömülen kısmın uzunluğunu, π ise pi sayısını göstermektedir [54].

Çekme testlerinin tamamlanmasının ardından disk ve tel numunelerine ait kopma yüzeyler taramalı elektron mikroskobu altında incelenmiştir.

4. BULGULAR ve İRDELEME

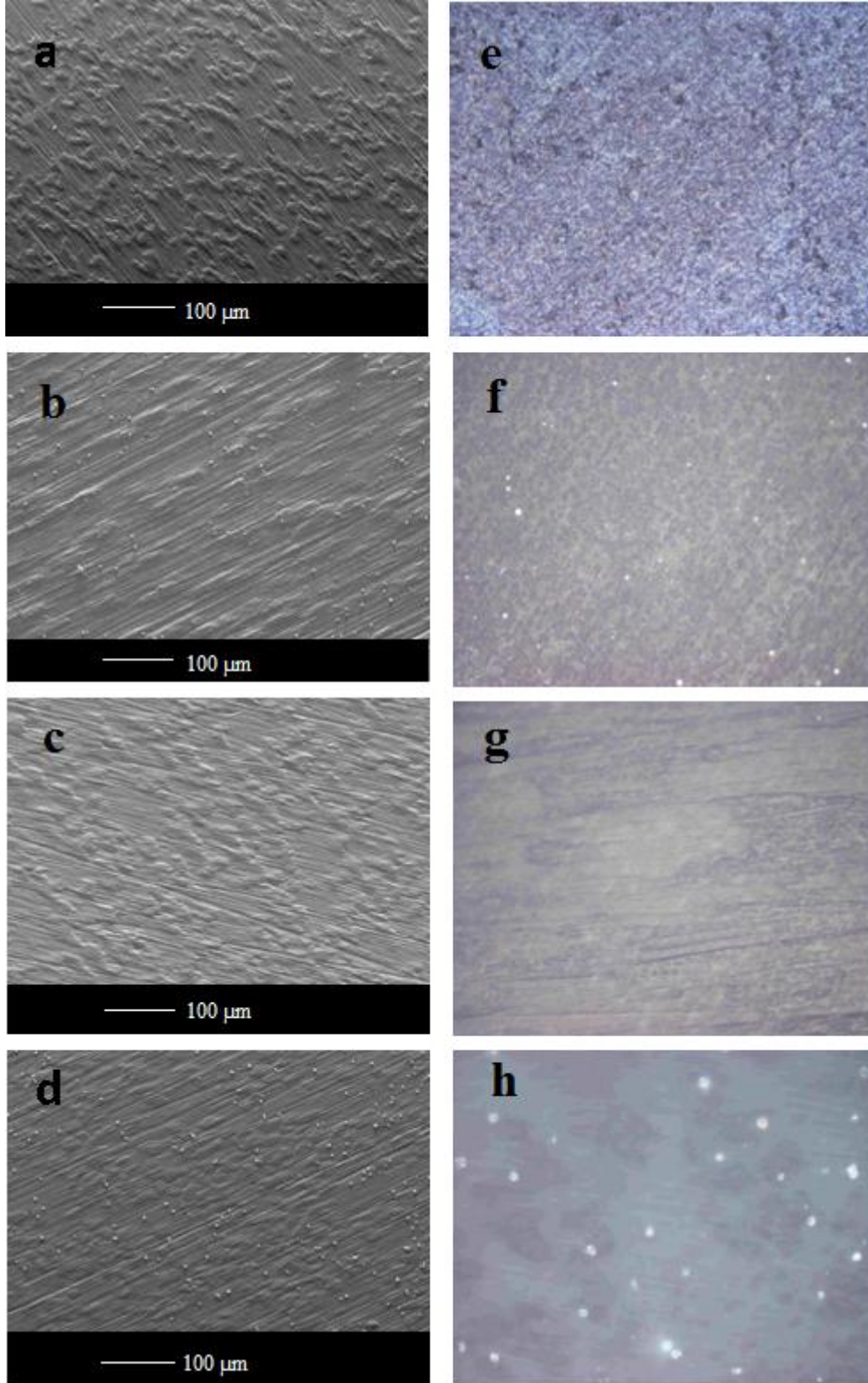
4.1 Hidrotermal Ortamda Modifiye Edilmiş Titanyumun Yüzey Analizi

Titanyum numunelerin yüzeyleri metalografik numune hazırlama işlemi ve hidrotermal ön işlemlerinden sonra çeşitli karakterizasyon yöntemleriyle incelenmiştir. İlk olarak, zımparalama sonrası titanyum yüzeyinin yüzey pürüzlülüğü profilometre ile yaklaşık 200 nm olarak belirlenmiştir. Yüzey pürüzlülüğü belirlenmiş metal yüzeyler taramalı elektron mikroskobu ve optik mikroskop ile incelenmiştir (**Şekil 4.1.**). **Şekil 4.1.**' de optik mikroskop ve SEM görüntüleri incelendiğinde numunelerin tek yönlü olarak parlatılarak hidrotermal Ön- işlem için hazırlandığı görülmektedir. Hidrotermal ön- işlem sonrası metalik titanyum renginin, işlemten sonra gözle görülür bir şekilde değiştiği gözlenmiştir. Bunun yanı sıra hidrotermal işlem süresinin 1 saatten 8 saatte çıkarılmasıyla yüzeyde kalsiyumların büyüdüğü ve yüzeyde kalsiyum miktarının arttığı ve portlandit kristallerinin oluştuğu görülmüştür.

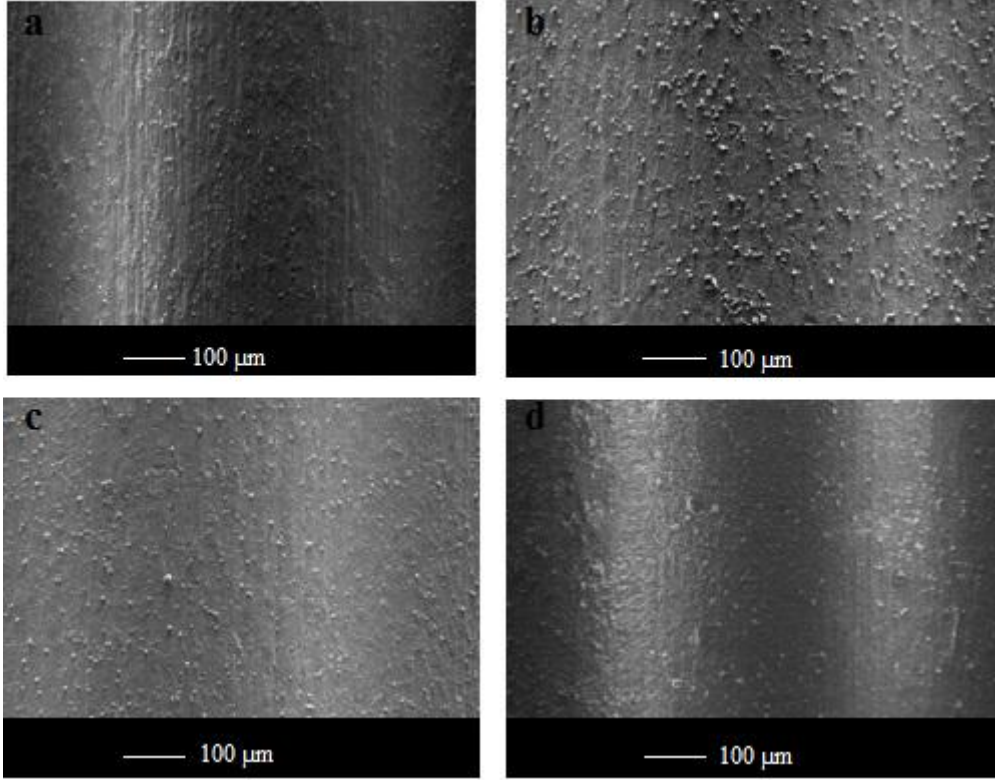


Şekil 4.1. Zımparalanmış bir titanyum numune yüzeyine ait, (a) optik mikroskop görüntüsü (100X büyütme), (b) SEM görüntüsü (500x büyütme).

Metalografik olarak hazırlanmış titanyum disk ve tel numuneler çeşitli ön- işlem şartlarında (**Tablo 3.1**) hidrotermal ortamda işlem yapılarak yüzey morfolojisi **Şekil 4.2.** ve **Şekil 4.3.**' de incelenmiştir.

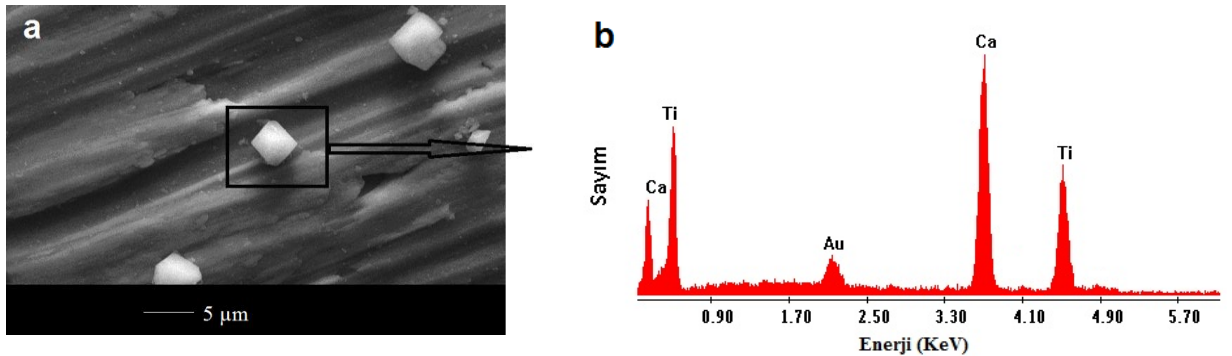


Şekil 4.2 Hidrotermal işlem görmüş titanyum disk numune yüzeyine ait, Sem görüntüleri (a) 0.02X- 1 H (b) 0.02X- 8 H (c) 0.2X- 1 H (d) 0.2X- 8H Optik mikroskop görüntüleri (e) 0.02X- 1 H (f) 0.02X- 8 H (g) 0.2X- 1 H (h) 0.2X- 8 H



Şekil 4.3. Hidrotermal işlem görmüş titanyum tel numuneleri yüzeyine ait, Sem görüntüleri (a) 0.02X- 1 H (b) 0.02X- 8 H (c) 0.2X- 1 H (d) 0.2X- 8H

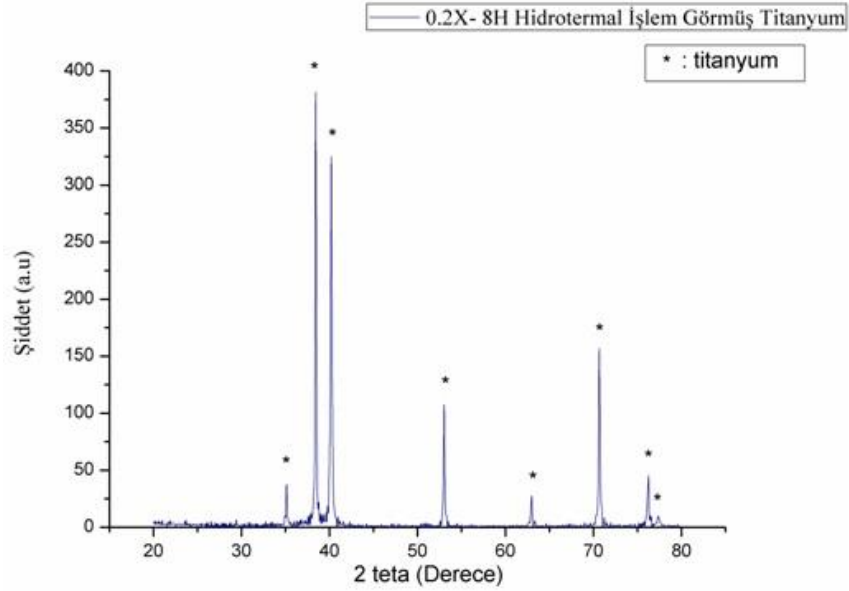
Hidrotermal ile yüzey değiştirme işlemi, sadece en dış yüzeyde etkin olduğundan, yüzeydeki çok ince bir tabakayı ilgilendirmektedir. Kalsiyum içeren ortamda hidrotermal işlem sonrası metal yüzeyine ait SEM görüntüsünde yüzeydeki portlandit kristalleri görülmektedir. Yüzeydeki portlandit kristallerinin tam üzerindeki bir noktadan alınan EDX analizi de SEM görüntüsünün yanında verilmektedir.



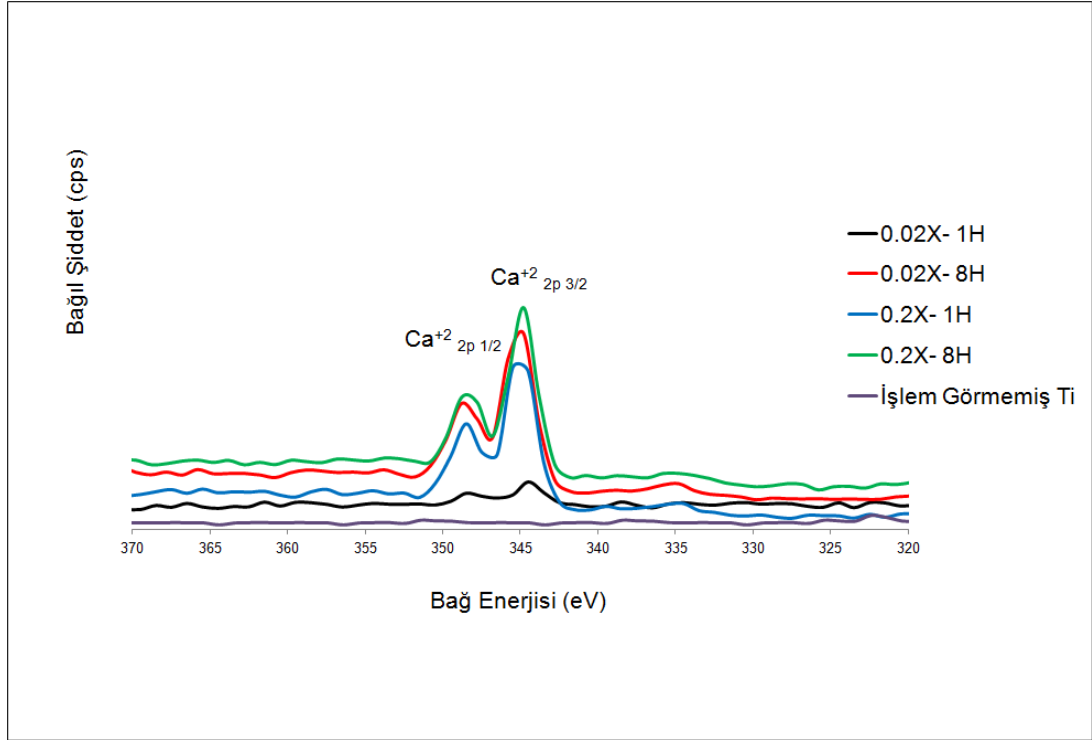
Şekil 4.4. 0,2 mol/L kalsiyum içeren ortamda 8 saat hidrotermal işlem görmüş titanyum numunenin (a) Sem görüntüsü (b) EDX görüntüsü

SEM görüntüleri yüzey morfolojisinin dışın ayrıntılı bilgi vermemektedir. Hidrotermal işlem uygulanmış numunelere X-ışınları kırınım yöntemi Cu K- α

radyasyonu kullanılarak uygulandığında sadece titanyuma ait güçlü pikler elde edilmiştir (**Şekil 4.5**). Bu da, yüzeydeki değişimlerin en dıştaki çok ince bir tabaka içinde olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, hidrotermal işlem görmüş yüzeyin tanımlanması daha hassas yüzey analiz tekniği yardımıyla yapılmıştır. Bu amaçla, X-ışınları fotoelektron spektropisi (XPS, SPECS) kullanılmıştır.



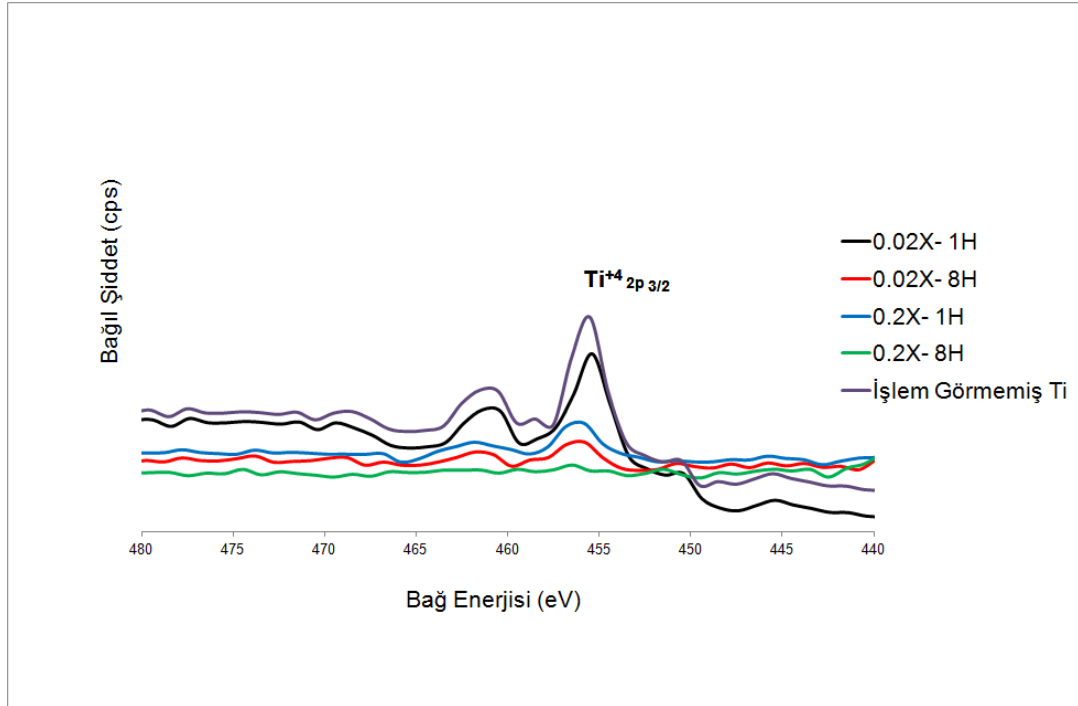
ikiye ayrılmaktadır. **Şekil 4.6.**' da, detayları yukarıda açıklanan, 4 set numunenin XPS deseninin Ca 2p sinyaline karşılık gelen bölgesi verilmiştir.



Şekil 4.6. Ca 2p sinyalinin XPS deseni.

Şekil 4.6' da görüldüğü ve beklendiği gibi herhangi bir işlemten geçmemiş titanyum yüzeyinde Ca 2p' ye ait hiçbir pik gözlenmemiştir. Hidrotermal ortamda Ca iyonu içeren saf su içerisinde ön işlemten geçirilmiş titanyum yüzeylerinde ise Ca 2p sinyali net ve kuvvetli bir şekilde alınmıştır. Ca 2p kabuğunun 2p_{1/2} piki 349 eV, 2p_{3/2} piki ise 346 eV bağ enerjisinde elde edilmiştir. Ca 2p kabuğunun bağ enerjisi Ca' un yaptığı bileşiğe, yani bağlı olduğu iyon komşularına göre değişmektedir. Örneğin literatürde [57, 59] Ca' un hidroksiapatite bağlı olması durumunda 2p_{3/2} pikinin 346,85– 346,95 arasında, kalsiyum florür yapısındaki Ca' un 2p_{3/2} pikinin 347,55 eV değerinde, Ca(OH)₂ yapısındaki Ca' un 2p_{3/2} pikinin ise 345,80 eV civarında gözlemlendiğini bildirmiştir. Öte yandan kalsiyumun CaTiO₃ yapısında ve bileşiminde kristalleşmesi durumunda Ca' un 2p_{3/2} piki 346 eV civarında gözlenmektedir. Bu çalışmada elde edilen Ca içerikli kaplamanın Ca 2p_{3/2} piki 346,21- 346,43 eV arasında [60] gözlenmiştir. Dolayısıyla bu pik Ca(OH)₂'e veya CaTiO₃'a ait olabilir.

Literatürde S. Holliday ve A. Stanishevsky, [61] CaTiO_3 kaplamaların stokiyometrisinin XPS ile incelendiği bir çalışmada [61], Ca/Ti/O piklerinin oranlarının kıyaslanması yoluyla kaplama bileşimine ulaşmıştır.

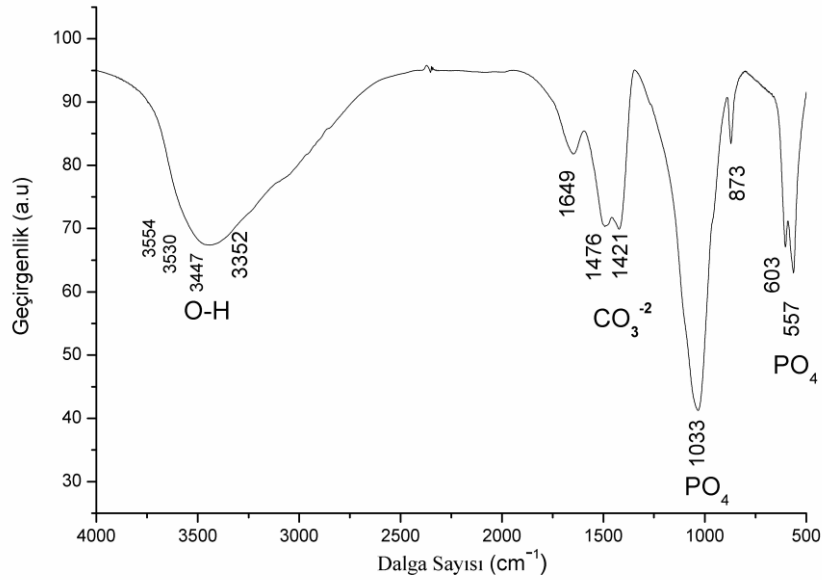


Şekil 4.7. Ti 2p pikini içeren XPS deseni.

Şekil 4.7’ de verilen XPS deseninde de görüldüğü gibi işlem görmemiş Ti yüzeyinde Ti 2p piki net olarak gözlenmektedir. Hidrotermal ortamda CaO içeren çözeltinin konsantrasyonunun 0.02X’ ten 0.2X’e çıkarılması, yani ortamdaki konsantrasyonun 10 kat artırılması ile yüzeyden gelen titanyum’ a ait pik $\text{Ti}^{+4}2p_{3/2}$ sinyalinin yok olmaya başladığı görülmüştür. Hidrotermal ortamda bekleme süresinin 1 saatten 8 saate çıkarılması ve çözelti konsantrasyonunun 10 kat artırılması ile titanyum piki tamamen yok olmaktadır. Konsantrasyon ve süre artışı ile yüzeyinde daha fazla kalsiyum biriktiği şekline yorumlanmıştır.

4.2. Apatit Kaplama Tabakasının Kimyasal Bağ Yapısı

SBF' ye daldırma işlemi sonrasında titanyum yüzeyinde biriken katmanın kimyasal bağ yapısını belirlemek amacıyla FTIR analizi yapılmıştır. Bu analiz için gereken ince apatit peleti, 0.2X CaO ortamında 8 saat işlem görmüş ve Tas-SBF içerisinde 2 hafta bekletilmiş titanyum numunelerin yüzeylerinden apatit kaplamanın kazanması ile elde edilmiştir.



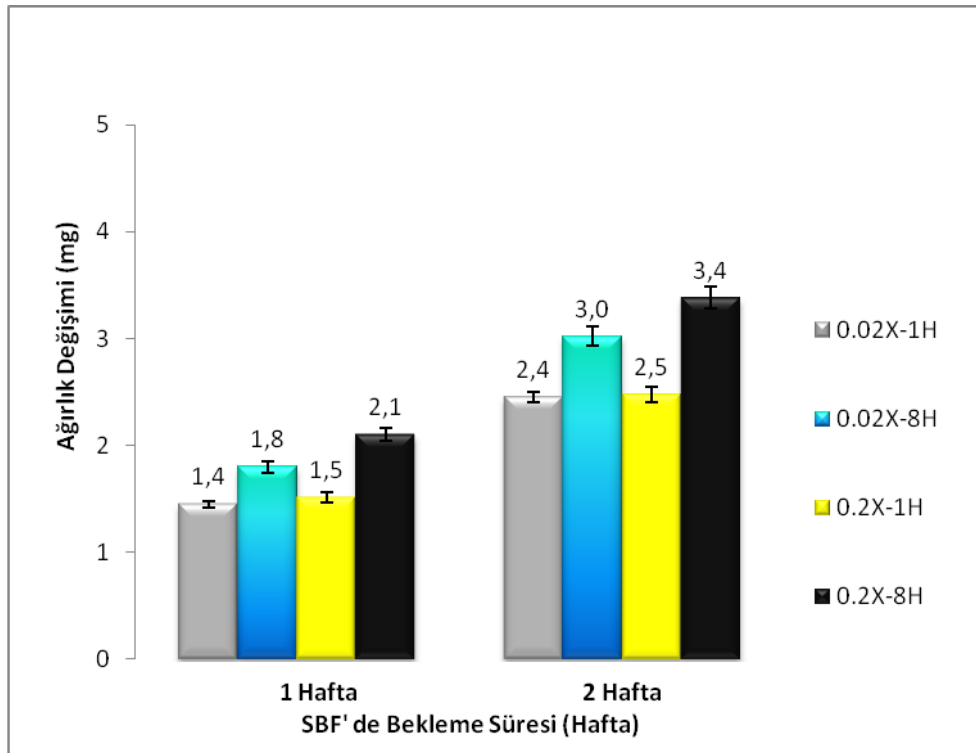
Şekil 4.8. Biyoaktivite deneyleri sırasında oluşan apatit kaplamaya ait FTIR spektrumu.

Şekil 4.8.' de, numuneye ait FTIR spektrumu görülmektedir. Spektrumda hidroksil (OH), karbonat (CO_3^{2-}) ve fosfat (PO_4^{3-}) fonksiyonel gruplarının soğurulmalarına ait bantlar bulunmaktadır. O-H gerinim moduna ait geniş bir bant $\sim 3447 \text{ cm}^{-1}$ ve titreşim moduna ait bir pik $\sim 1649 \text{ cm}^{-1}$ değerlerinde elde edilmiştir. Karbonat gruplarının varlığı da, CO_3^{2-} 'ye ait $\sim 1476\text{--}1421 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bantlardan ve $\sim 873 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pikten anlaşılmaktadır. Dorozhkin ve ark. çalışmalarında $3400, 1634 \text{ cm}^{-1}$ absorbe olmuş yada bağlanmış su molekülüne ait, $1030, 585, 560 \text{ cm}^{-1}$ da elde edilen piklerin fosfat iyonlarına ait olduğunu, 868 cm^{-1} HPO_4^{2-} iyonuna ait olduğunu belirtmiştir. R tipi SBF olarak adlandırılan SBF içinde mineralleşerek meydana gelen katının B tipi karbonatlı kalsiyum fosfat (hidroksikarbonapatit) olduğunu belirtmektedir. **Şekil 4.8**' de elde edilen FTIR

spektrumu, literatürde verilen değerlerle karşılaştırıldığında elde edilen apatit mineralinin B tipi karbonatlı fosfat minerali olduğu anlaşılmaktadır. [38-39, 62-63].

4.3. Titanyum Yüzeyinde Biriken Apatit Miktarı

Hidrotermal ön işlemden kullanılan kalsiyum iyon konsantrasyonunun artması, hidrotermal işlem süresinin artması ve SBF içerisinde bekleme süresinin titanyum yüzey üzerinde apatit oluşma miktarına etkisi aşağıdaki şekilde görülmektedir (**Şekil 4.9.**).

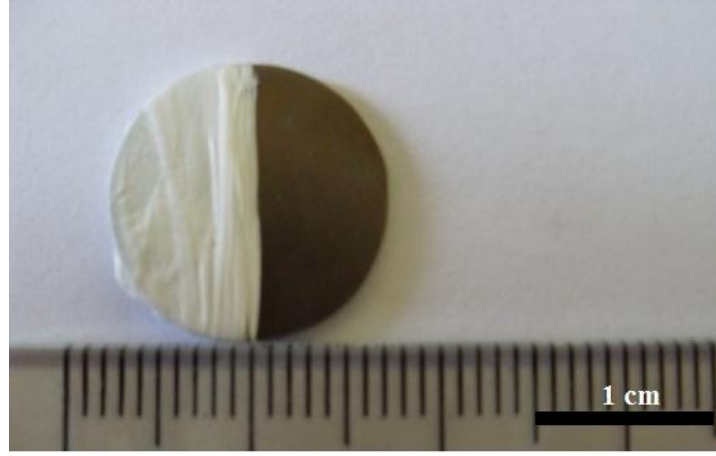


Şekil 4.9. SBF içerisinde bekleme süresine bağlı olarak titanyum yüzey üzerinde apatit birikme miktarı.

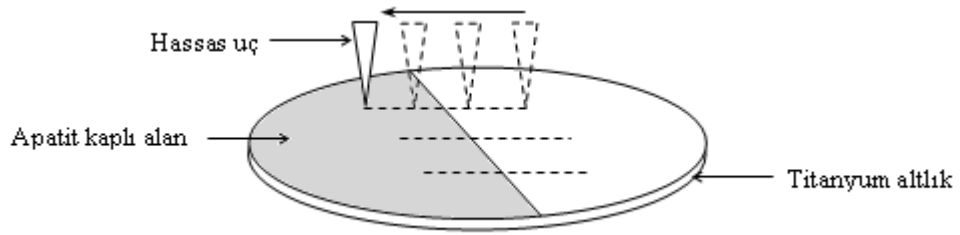
Titanyum yüzey üzerinde oluşan apatitin birikme miktarı farklı hidrotermal koşullara göre değişiklik göstermektedir. **Şekil 4.9.**' da ki barların her biri 9 adet numunenin ortalamasıdır. SBF içerisindeki hidrotermal işlem görmüş titanyum numunelerin bekleme süresinin artması ile metal yüzey üzerinde oluşan apatit miktarının arttığı gözlenmiştir. Ön-işlemden kullanılan kalsiyum iyon konsantrasyonunun ve ön işlem süresinin artması apatit miktarının da artmasına sebep olmuştur.

4.4. Titanyum Yüzeyinde Oluşan Apatit Kaplama Kalınlığı

Hidrotermal ön-işlemden önce metal yüzeylerin bir kısmı teflon ile kaplanmıştır. Hidrotermal ön işlem sonrasında numuneler SBF içerisinde 1 ve 2 hafta bekletilerek oluşan kaplamaların kalınlıkları belirlenmiştir. Yüzeylerinin bir kısmı apatit kaplı disk şeklindeki her bir numune yüzeyinde, üç farklı yön üzerinden veri toplanmış ve elde edilen kalınlık değerlerinin ortalaması bulunmuştur. Yapılan profilometre çalışması şematik olarak **Şekil 4.10.** ve **Şekil 4.11'** de verilmektedir.



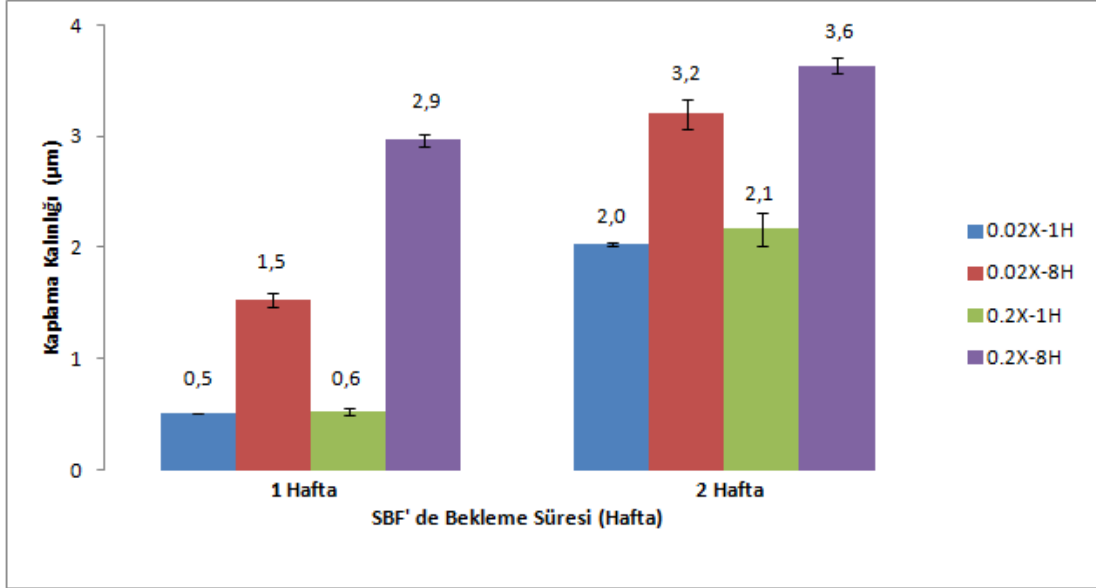
Şekil 4.10. Kalınlık ölçümü için hazırlanan numune.



Şekil 4.11. Profilometre yardımıyla hassas kalınlık ölçümü.

SBF içerisinde bekleme süresinin artışı ile kaplama kalınlığının giderek arttığı belirlenmiştir (**Şekil 4.12.**). 1 hafta sonunda elde edilen verilerde kaplama kalınlık değerleri incelendiğinde hidrotermal ön işlem şartlarının kaplama kalınlığına etkisi görülmektedir. SBF içerisinde bekleme süresinin 1 haftadan 2 haftaya çıkarılması ile kaplama kalınlığında artış olduğu beklenen bir sonuçtur. Farklı konsantrasyonlarda işlem görmüş numunelerde 2. hafta sonunda, 0.2 mol/L konsantrasyonda ve 8 saat

hidrotermal işlem görmüş numunelerde en yüksek kaplama kalınlığı olan $3.63 \mu\text{m}$ 'ye ulaşılmıştır.

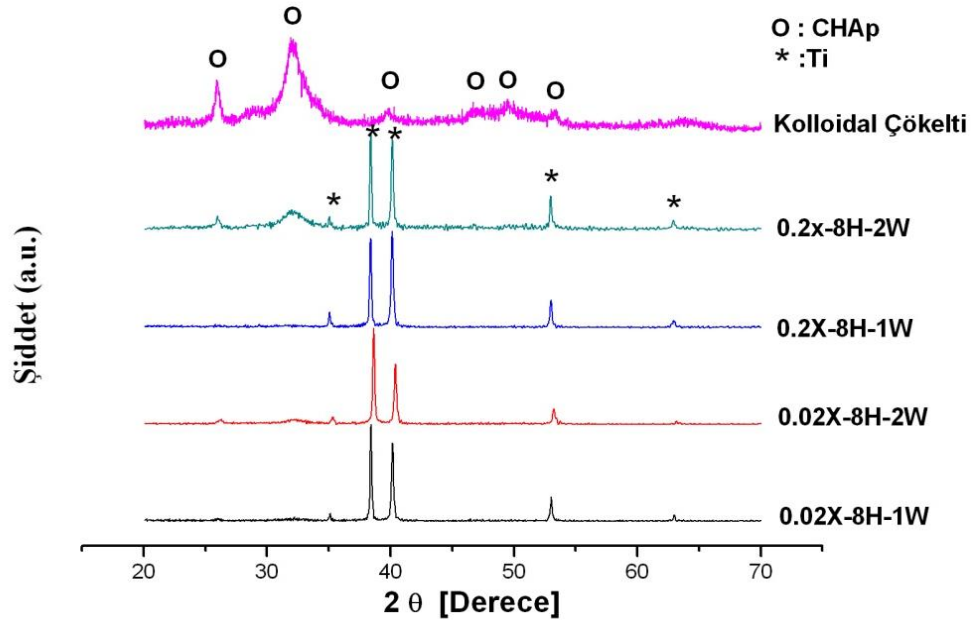


Şekil 4.12. Ca iyonu içeren hidrotermal ortamda 230°C 'de işlenmiş titanyum üzerinde kaplama kalınlığının zamana bağlı değişimi.

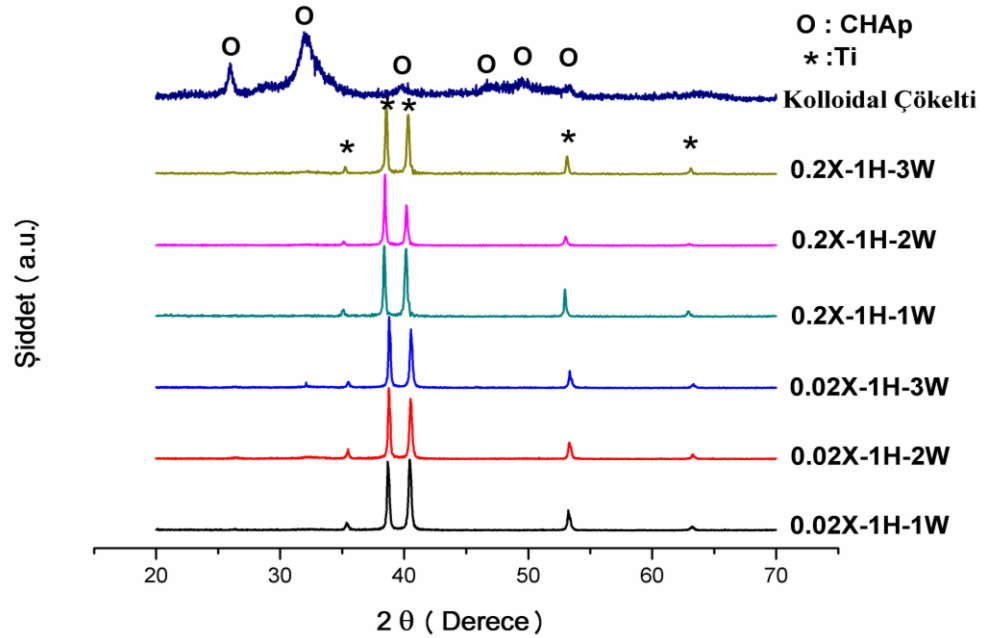
Elde edilen bu sonuçlar, literatürde benzer SBF kullanılarak yapılan çalışmalarda belirtildiği gibi hidrotermal ön işlem ortamında bekleme süresinin ve kalsiyum miktarı artışının titanyum yüzeyinde apatit oluşumunu hızlandığı tespit edilmiştir [20-21, 57, 59].

4.5. Apatit Kaplamanın Kristal Yapı Analizi

Farklı hidrotermal şartlar altında ön işlem görmüş titanyum numunelerin yüzeyinde oluşan kaplama ve çökeltilere ait XRD analiz sonuçları **Şekil 4.13.** ve **Şekil 4.14.**' de SBF içine daldırılma zamanının bir fonksiyonu olarak gösterilmiştir. Her iki şekilde gözlenen güçlü titanyum pikleri titanyum altlıktan kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.13. Kalsiyum ve de-iyonize su içeren hidrotermal ortamda yüzeyi 8 saat işlenmiş titanyuma ve üzerindeki kaplamaya ait XRD desenleri (W: SBF’ de Bekleme Süresi ,Hafta,).



Şekil 4.14. Kalsiyum ve de-iyonize su içeren hidrotermal ortamda yüzeyi 1 saat işlenmiş titanyuma ve üzerindeki kaplamaya ait XRD desenleri (W: SBF’ de Bekleme Süresi, Hafta,).

Apatit mineraline ait olan ve **Şekil 4.13** ile **Şekil 4.5.14'** de belirtilen çökelti ve kaplamalardaki en güçlü pikler 2θ değeri olan $\sim 26^\circ$ ve $\sim 32^\circ$ lerde (002) ve (112) düzlemleri için elde edilmiş ve literatürdeki verilerle uyumlu olduğu görülmüştür [28, 44, 47]. Bu pikler kaplama kalınlığının artışı ile daha belirgin hale gelmiştir. Ca içeren ortamda 1 ve 8 saat ön işleme tabi tutulan altlıkların üzerindeki kaplamalar ilk haftada yeteri kadar kalın değildir. Bu nedenle belirgin pikler elde edilememiştir.

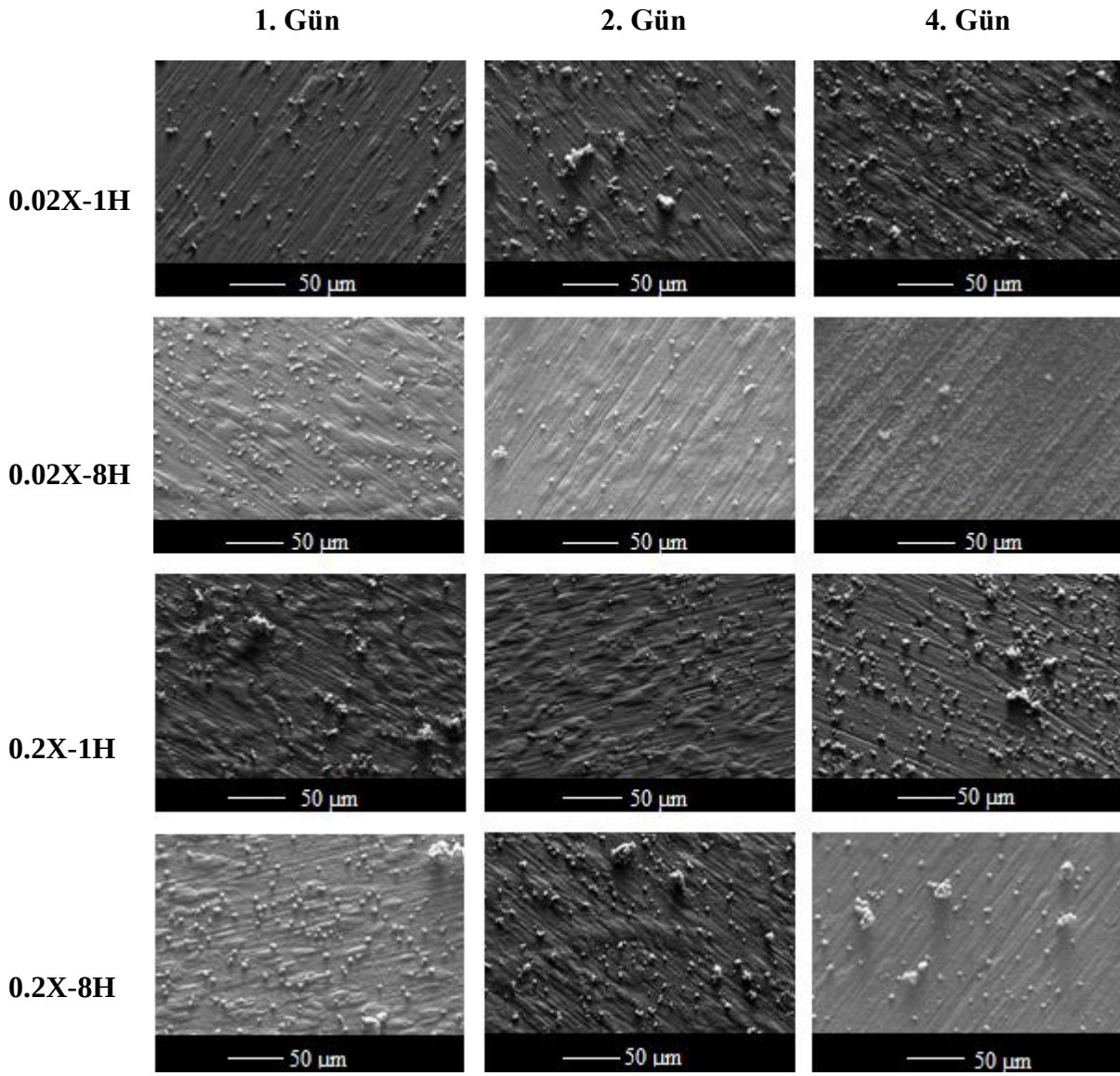
4.6. Apatit Kaplamalara Ait Mikroyapı Analizi

Teker ve ark. yaptığı çalışmada [64] 0.02 mol/L kalsiyum içeren ortamda 1 saat hidrotermal işlem görmüş numuneler incelenmiştir. İncelenen numunelerde 2 hafta sonucunda çatlaksız, metal yüzeyin tamamen kaplandığı numuneler elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda farklı hidrotermal ortamda kalsiyum iyon konsantrasyonu ve bekleme süresinin apatit kaplama morfolojisine etkisi incelenmiştir.

4.6.1. Apatit Çekirdeklenme Aşaması:

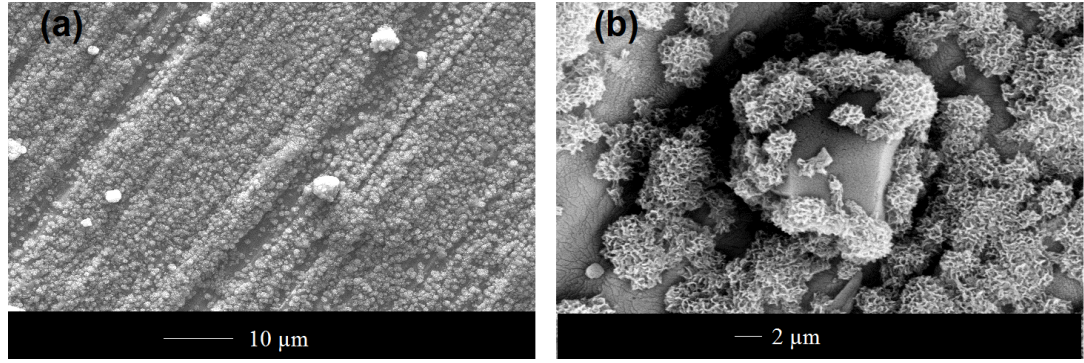
Hidrotermal ortamda çeşitli şartlarda işlem görmüş numuneler, 1, 2 ve 4 gün SBF içerisinde bekletmiştir. Apatit oluşumunun başlangıç aşaması **Şekil 4.15.** ve **Şekil 4.16.'** da incelenmiştir.

Titanyum numuneler 0.02 mol/L ve 0.2 mol/L kalsiyum içeren sulu çözeltide 1 saat ve 8 saat hidrotermal ortamda titanyum numuneler ön-işlemden geçirilmiştir. Ön-işlemden geçirilen numuneler **Şekil 4.15'** de görüldüğü gibi sırasıyla 1 gün, 2 gün ve 4 gün SBF içerisinde bekletilerek çekirdeklenme aşaması incelenmiştir. Hidrotermal ortamda konsantrasyon artışının yanı sıra bekleme süresindeki artışın çekirdeklenme aşamasında belirgin şekilde etkilediği, daha hızlı ve homojen çekirdeklenmenin olduğu gözlenmiştir. Literatürde, titanyum yüzeyine CaO, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ve CaCl_2 gibi bileşikler yardımıyla Ca aşılандığında apatit oluşumunun hızlandığı rapor edilmiştir [20, 26].



Şekil 4.15. SBF içinde 1,2 ve 4 gün bekleme süreleri sonrası farklı ön işlem koşullarının mikroyapıya etkisi.

Kalsiyumca zengin titanyum yüzeylerinde SBF ortamında çekirdeklenmesinin başladığı görülmektedir (**Şekil 4.16.**). Apatit çekirdeklenmesi hem CaOH_2 kristalleri hem de geriye kalan tüm yüzeyde eşit olarak başlamış ve artan süreyle tüm yüzey eşit olarak apatit ile kaplanmıştır. Hidrotermal ortamda konsantrasyon ve bekleme süresinin artışı ile çekirdeklenme hızı artmaktadır. Konsantrasyonun yanı sıra hidrotermal koşullarda bekleme süresinin 1 saatten 8 saatte çıkarılması ile yüzeyde daha hızlı apatit çekirdeklenmesinin gerçekleştiği **Şekil 4.16.**' da görülmektedir.



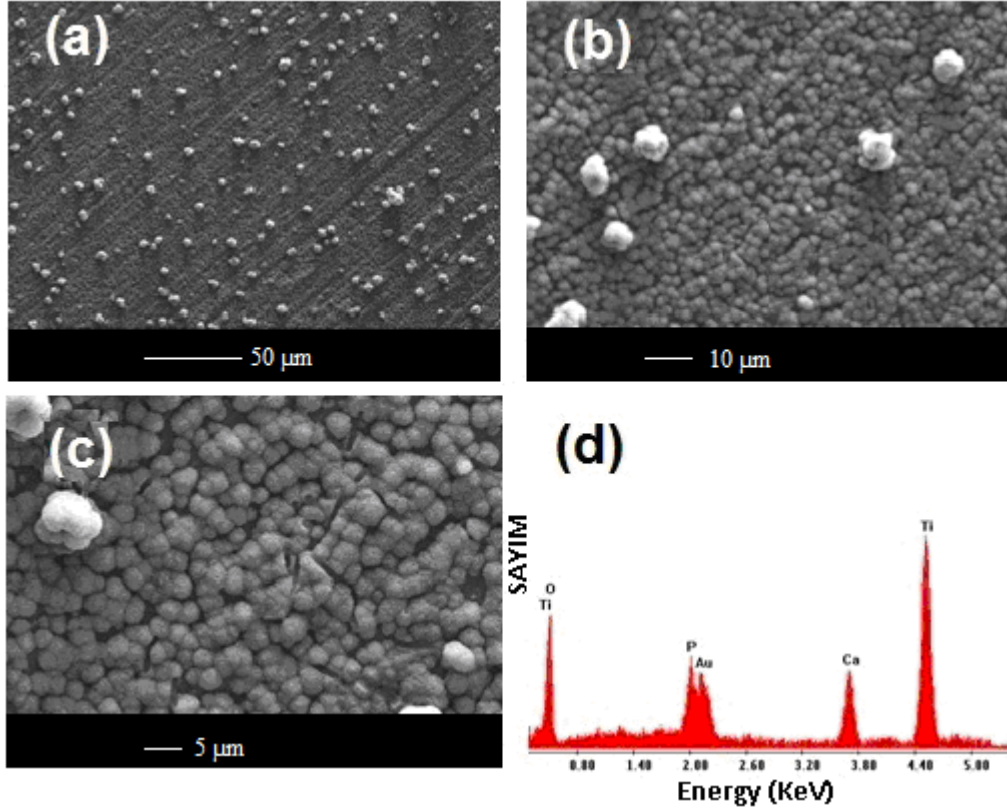
Şekil 4.16 0.02 mol/L CaO sulu çözeltisinde 8 saat işlem görmüş ve SBF içerisinde 1 gün beklemiş numunelere ait SEM görüntüleri a) 4000X b) 32000X.

Tablo 3.1.' de verilen hidrotermal ön-işlem koşullarına bağlı olarak SBF içerisinde 1 hafta ve 2 hafta bekletilmiş numunelerde mikroyapı oluşumu irdelenmiştir.

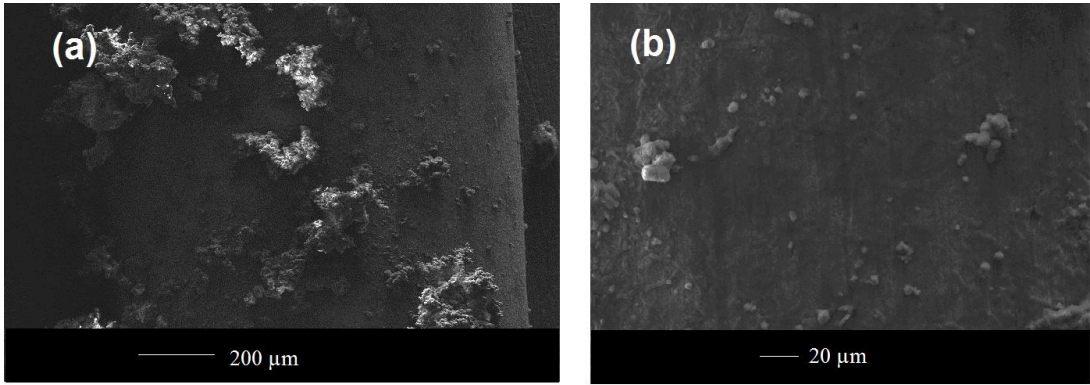
4.6.2 0.02 mol/L Kalsiyum İçeren Hidrotermal Ortamda 8 Saat Ön-işlem Görmüş Yüzeyde Apatit Oluşumu:

Hidrotermal ortamda kalsiyum konsantrasyonu sabit tutularak (0.02 mol/L) hidrotermalde bekleme süresi 1 saatten 8 saate çıkarıldığında, **Şekil 4.17.**' de görüldüğü gibi disk numunelerde 1 haftada neredeyse tüm numune yüzeyi homojen apatit tabakası ile kaplanmıştır. Ancak kısmen de olsa küçük boşlukların kaldığı **Şekil 4.17. c'** de görülmektedir.

Şekil 4.18.' de tel numuneler 0.02 mol/L CaO içeren konsantrasyonda 8 saat hidrotermal işlem görmüş ve SBF içerisinde 1 hafta bekletilmiştir. Elde edilen görüntülerde literatürde üzüm salkımı olarak adlandırılan aşırı büyümüş apatit yumrularının oluştuğu görülmüştür. Kısmen de olsa tel numunelerin bazı kısımlarda boşlukların oldukları gözlenmiştir. Yavaş kurutma sonucunda apatit kaplı yüzeyde herhangi bir çatlak tespit edilmemiştir.



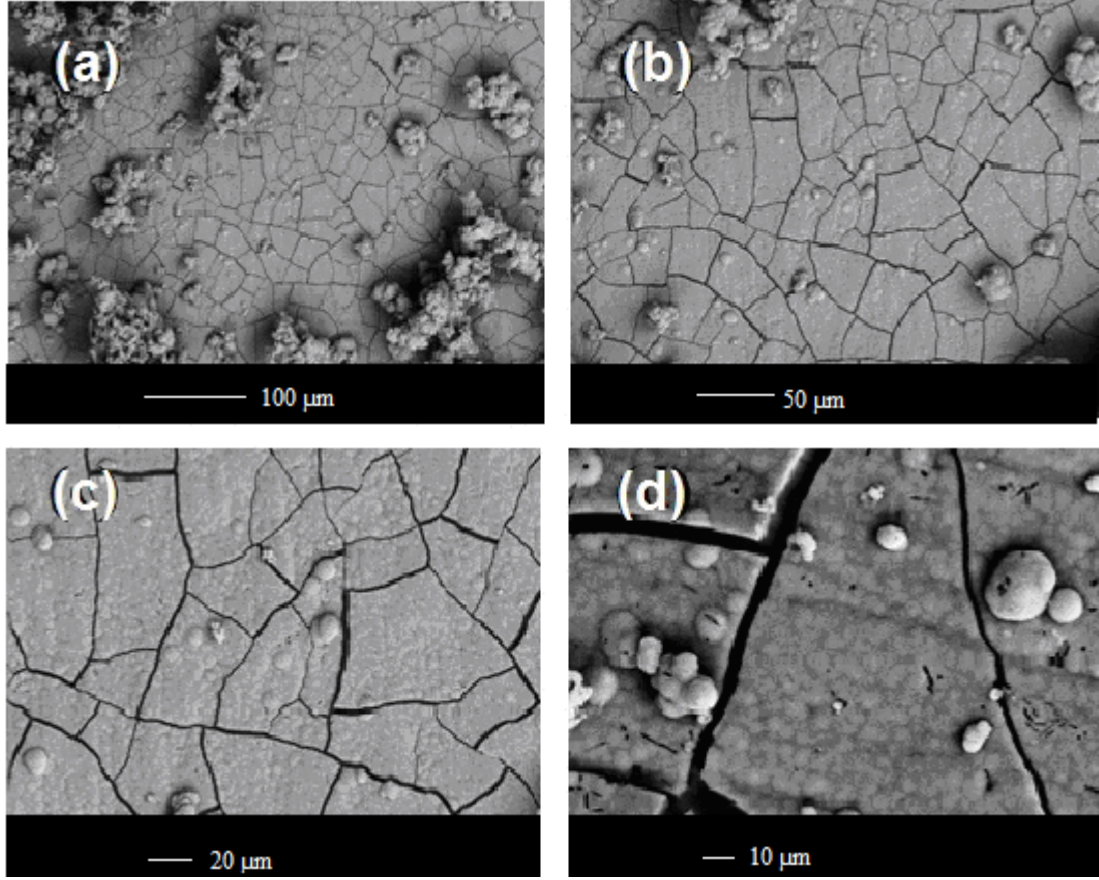
Şekil 4.17. SBF içinde 1 hafta bekletilmiş disk numune yüzeyine ait SEM görüntüleri. a) 1000X, b) 4000X, c) 8000X ve d) EDX analizi (Hidrotermal ön işlem şartı 0.02 mol/L, 8 saat).



Şekil 4.18. SBF içinde 1 hafta bekletilmiş tel yüzeyine ait SEM görüntüleri. a) 200X b) 2000X (Hidrotermal ön işlem şartı 0.02 mol/L, 8 saat).

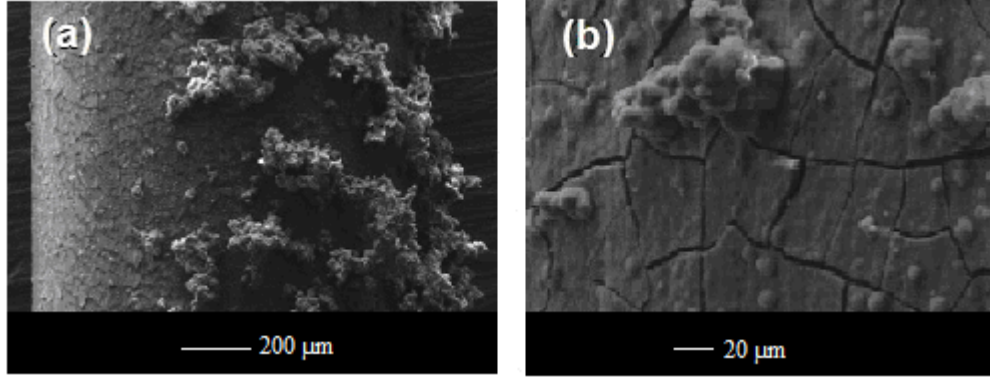
Şekil 4.18.' de SBF içerisinde bekleme süresi 2 hafta' ya çıkarıldığında elde edilen kaplamaya ait mikroyapı görülmektedir. SBF' de bekleme süresinin artması ile kaplama kalınlığında artış meydana gelmektedir. Apatit gözenekli bir yapıdır. Bünyesinde su vardır. SBF içerisinde 2 hafta bekleme işlemi sonrasında numuneler kurutulmaktadır. Kurutulması sırasında kapiler gerilmeler nedeniyle çatlak oluşmaktadır. Nemli ortamda yavaş şekilde kurutulmasına rağmen **Şekil 4.19**'da

oluşan çatlaklar önlenememiştir. Ancak çatlak oluşmasına rağmen yüzeyden kopmaların olmadığı görülmektedir. Bu çatlaklar titanyum-apatit arası bağlanma mukavemetinin belirlenmesinde güçlükler neden olacaktır.



Şekil 4.19. SBF içinde 2 hafta bekletilmiş disk numune yüzeyine ait SEM görüntüleri. a) 500X, b) 1000X, c) 2000X ve d) 4000X büyütme (Hidrotermal ön işlem şartı 0.02 M/Lt, 8 saat).

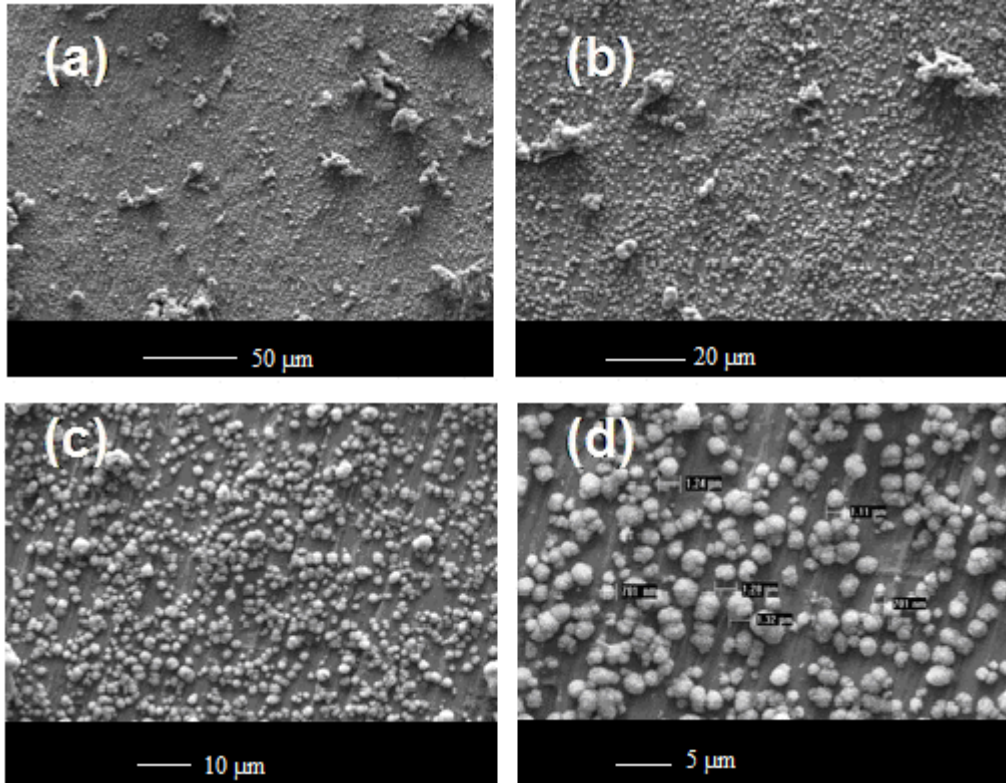
Şekil 4.20. ise aynı hidrotermal koşullarda ön işlem görmüş tel numunelere aittir. Yüzeyin tamamının düz bir astar tabakası ile kaplandığı ve bunun yanında üzüm tabakası şeklinde büyümelerin olduğuda görülmektedir. Ancak kaplama kalınlığına bağlı olarak, disk numunelerde olduğu gibi, yüzeyde çatlakların oluştuğu görülmüştür. Bu durumda kesme mukavemetinin tespit edilmesinde güçlükler neden olmaktadır.



Şekil 4.20 SBF içinde 2 hafta bekletilmiş tel yüzeyine ait SEM görüntüleri. a) 200X, b) 2000X (Hidrotermal ön işlem şartı 0.02 mol/L, 8 saat).

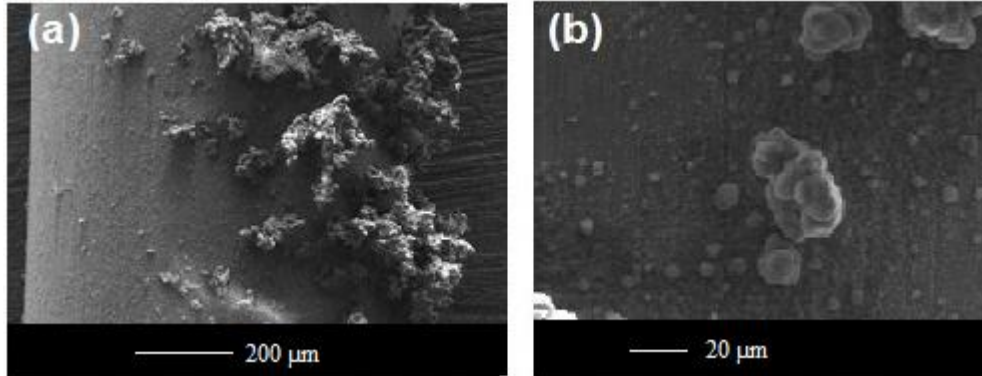
4.6.3 0.2 mol/L Kalsiyum İçeren Hidrotermal Ortamda 1 Saat Ön-işlem Görmüş Yüzeyde Apatit Oluşumu:

Şekil 4.21' de 0.2 mol/L kalsiyum içeren ortamda 1 saat hidrotermal işlem görmüş disk numunelerde yüzeylerin tam olarak kaplanmadığı gözlenmiştir. Kısım de olsa yüzeylerde üzüm salkımı diye adlandırılan yapıların oluşmaya başladığı gözlenmiştir.



Şekil 4.21. SBF içinde 1 hafta bekletilmiş disk numune yüzeyine ait SEM görüntüleri. a) 1000X, b) 2000X, c) 4000X ve d) 8000X büyütme (Hidrotermal ön-işlem şartı 0.2 mol/L, 1 saat).

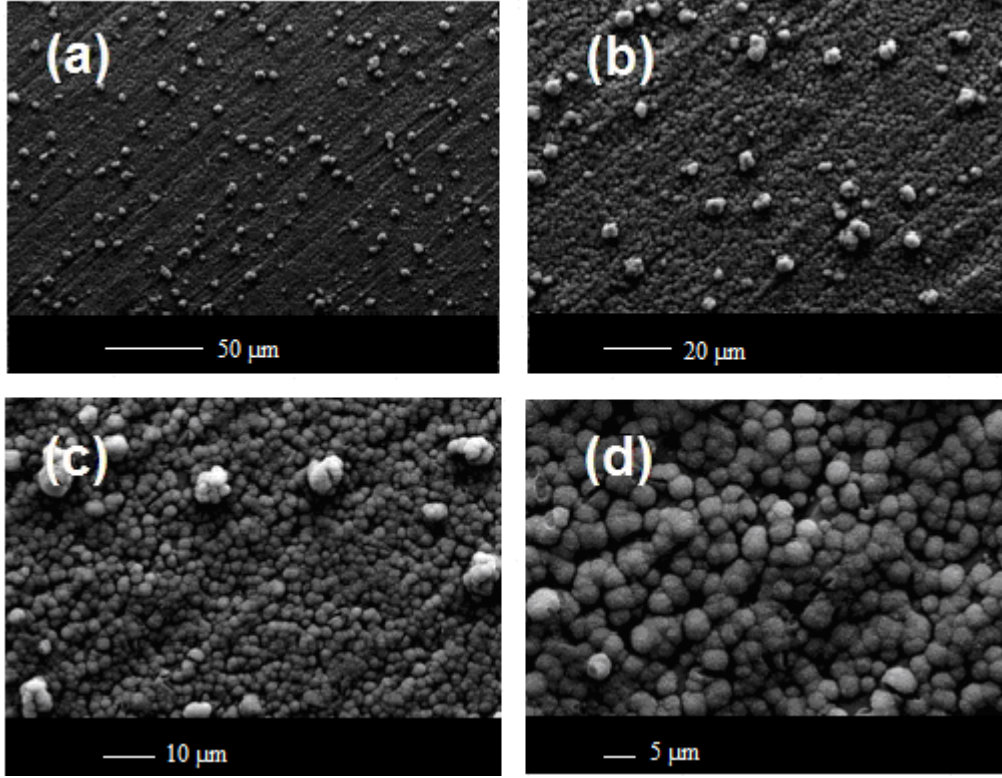
Titanyum teller **Şekil 4.22.**' de görüldüğü gibi aynı koşullarda işlem görmüştür. Titanyum tellerin tamamen kaplandığı gözlenmiştir. Ayrıca üzüm salkımı olarak adlandırılan aşırı büyümüş yapıların oluştuğu görülmektedir.



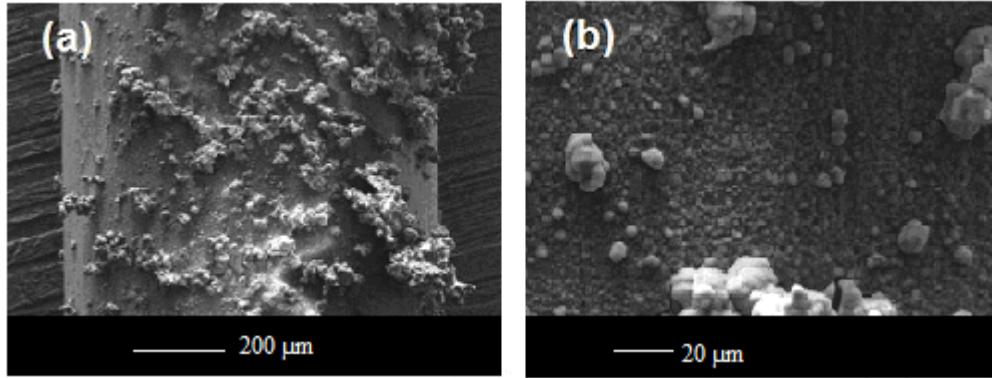
Şekil 4.22. SBF içinde 1 hafta bekletilmiş tel yüzeyine ait SEM görüntüleri. a) 200X, b) 2000X büyütme (Hidrotermal ön işlem şartı 0.2 mol/L, 1 saat).

Şekil 4.23.' de 230 °C'de, 0.2 mol/L CaO içeren hidrotermal ortamda 1 saat ön işlemden geçirilmiş ve SBF içinde 2 hafta bekletilmiş disk numune yüzeyi görülmektedir. SBF içerisinde 2 hafta bekletilen titanyumun yüzeyi, herhangi bir çıplak metal yüzeyi kalmaksızın tam olarak apatitle kaplanmıştır. Ayrıca, 2 hafta SBF içinde bekletme sonucunda kaplama kalınlığının artmasına rağmen, yavaş kurutma sonucunda herhangi bir çatlak oluşumu gözlenmemiştir.

Tel numunelerde ise disk numunelerin aksine üzüm salkımı denilen yapılarda artış olduğu ve üzüm salkımlarının kenarlarında çatlakların oluştuğu ancak titanyum yüzeyinden kopmaların olmadığı gözlenmiştir (**Şekil 4.24.**). Titanyum tel numunelerinin yüzey alanının tümünün kaplandığı görülmektedir.



Şekil 4.23. SBF içinde 2 hafta bekletilmiş disk numune yüzeyine ait SEM görüntüleri. a) 1000X, b) 2000X, c) 4000X ve d) 8000X büyütme (Hidrotermal ön işlem şartı 0.2 mol/L, 1 saat).

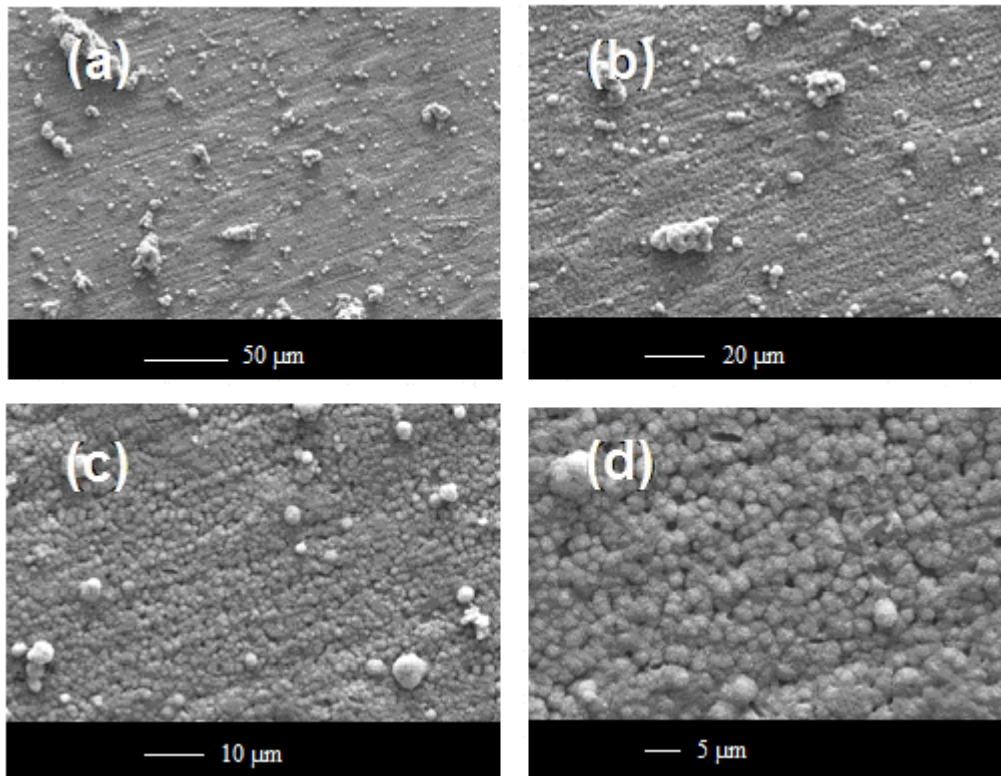


Şekil 4.24. SBF içinde 2 hafta bekletilmiş tel yüzeyine ait SEM görüntüleri. a) 200X, b) 2000X (Hidrotermal ön işlem şartı 0.2 mol/L, 1 saat).

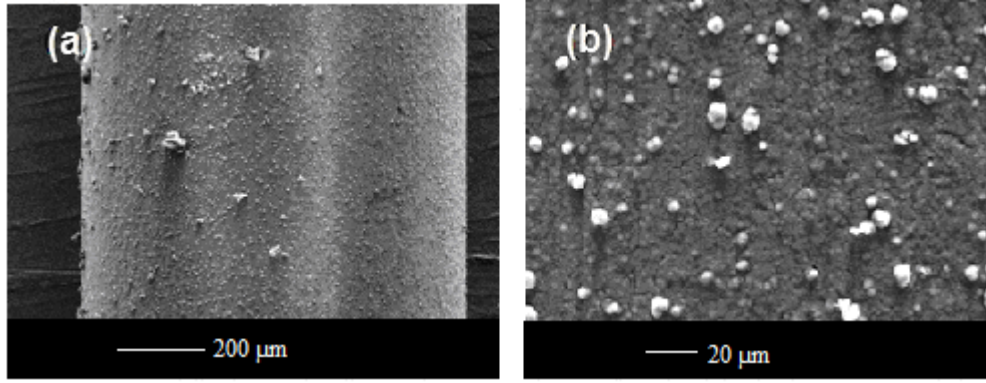
4.6.4 0.2 mol/L Kalsiyum İçeren Hidrotermal Ortamda 8 Saat Ön-işlem Görmüş Yüzeyde Apatit Oluşumu:

Şekil 4.25.' de SBF içinde 1 hafta bekletilmiş disk numune yüzeyi görülmektedir. Başlangıçta çekirdeklenmenin daha yoğun oluşması sonucunda 1 hafta gibi kısa bir sürede titanyum yüzeyinin tamamının apatit ile kaplandığı belirlenmiştir. Numunelerde bir miktar üzüm salkımına benzer yapıların da oluştuğu gözlenmiştir. Apatit katmanının gözenekli yapıda olmasına rağmen, kurutma sırasında çatlak oluşmaması, kaplama kalitesi ve bağlanma mukavemetinin tespit edilmesi açısından önem taşımaktadır.

Şekil 4.26. 1 hafta SBF içerisinde bekletilmiş titanyum tellere aittir. Herhangi bir çatlak olmaksızın, apatit tabakasının oluştuğu gözlenmiştir. Diğer konsantrasyon ve bekleme sürelerinde işlem gören numunelerin aksine çatlak oluşmaması kalsiyumca daha zengin ön işlem görmüş titanyum yüzeyinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



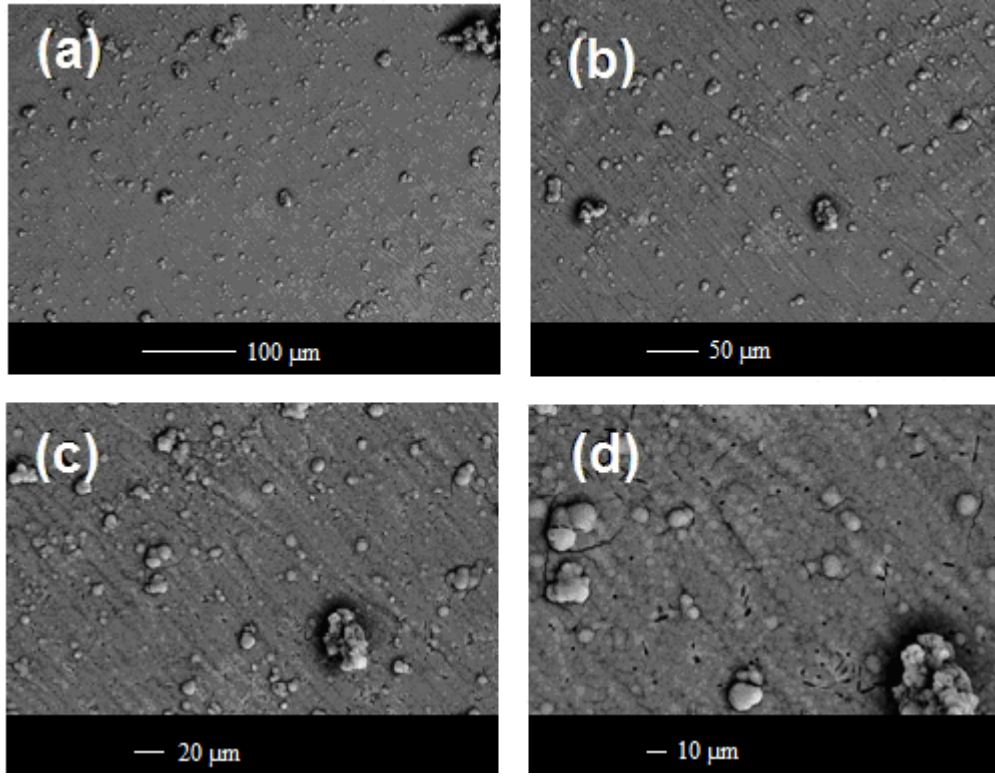
Şekil 4.25. SBF içinde 1 hafta bekletilmiş disk yüzeyine ait SEM görüntüleri. a) 1000, b) 2000X, c) 4000X ve d) 8000X büyütme (Hidrotermal ön işlem şartı 0.2 mol/L, 8 saat).



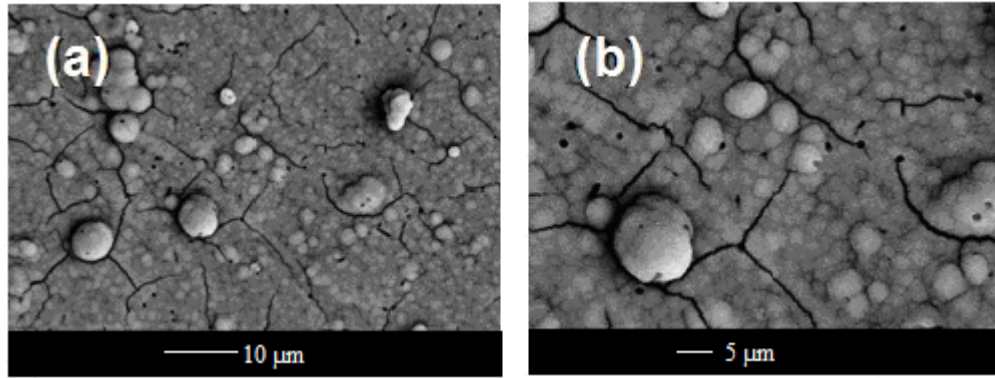
Şekil 4.26. SBF içinde 1 hafta bekletilmiş tel yüzeyine ait SEM görüntüleri. a) 200, b) 2000X (Hidrotermal ön işlem şartı 0.2 mol/L, 8 saat).

Şekil 4.27. SBF içinde 2 hafta bekletilmiş numune yüzeyi görülmektedir. SBF içerisinde bekleme süresinin 1 haftadan 2 haftaya uzatılması ile yüzeydeki kaplama kalınlığı yaklaşık olarak $\sim 3.63 \mu\text{m}$ a ulaşmıştır. SBF içerisinde bekleme süresinin 1 haftadan 2 haftaya arttırılması ile apatit yumruları arasındaki derin vadilerin giderek yok olduğu ve daha az engebeli bir görünüme sahip katmanının olduğu gözlenmiştir.

Disk Numunelerde nemli bir ortamda ve yavaş şekilde oda sıcaklıklarında kurutulmasına rağmen, numunelerin kenar kısımlarında **Şekil 4.28'** de görüldüğü gibi bir miktar çatlak oluşmuştur. Bu çatlaklarının nedeninin diskin en kenar kısımlarının hızlı şekilde kuruması olduğu düşünülmektedir. Kaplamanın bağlanma mukavemetinin belirlenmesinde bu çatlaklar güçlükler oluşturması beklenmektedir.

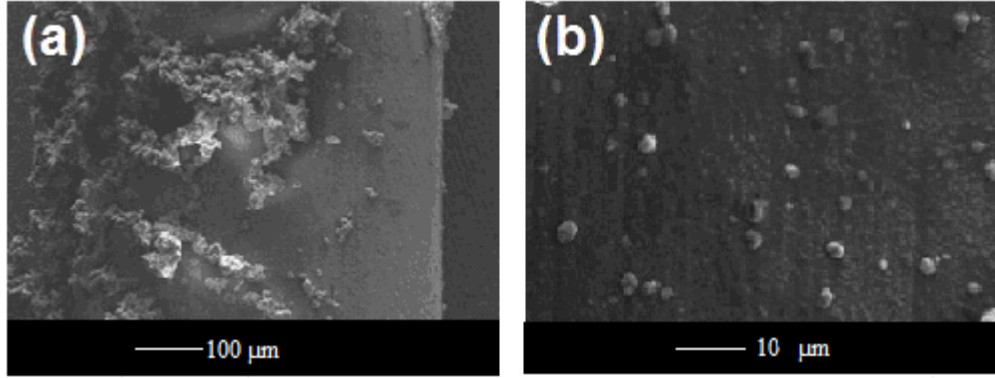


Şekil 4.27. SBF içinde 2 hafta bekletilmiş disk yüzeyine ait SEM görüntüleri. a)1000X, b) 2000X, c) 4000X ve d) 8000X büyütme (Hidrotermal ön işlem şartı 0.2 mol/L, 8 saat).



Şekil 4.28. SBF içinde 2 hafta bekletilmiş disk yüzeyinin kenar kısımlarına ait SEM görüntüleri. a) 4000X ve b) 8000X büyütme (Hidrotermal ön işlem şartı 0.2 mol/L, 8 saat).

Şekil 4.29. 2 hafta SBF’ de bekletilmiş tel numunelere ait görüntülerdir. SBF içerisinde bekleme süresinin 2 haftaya çıkarılması ile yüzeyde biriken apatit miktarı artmış ve üzüm salkımı denilen yapılarda artış gözlenmiştir. Ancak, numune yüzeyini kaplayan astar tabakasında herhangi bir çatlak gözlenmemiş ve kalınlık artışına bağlı olarak yüzeyin düzleştiği gözlenmiştir.



Şekil 4.29. SBF içinde 2 hafta bekletilmiş titanyum tel numunelere ait SEM görüntüleri. a) 200X ve b) 2000X büyütme (Hidrotermal ön işlem şartı 0.2 mol/L, 8 saat).

Hidrotermal ortamda bekleme süresi, CaO sulu çözeltisinin molaritesinin değiştirilmesi sonucu metal yüzeyinde apatit oluşumu hızlandırılmıştır. Hidrotermal ön işlem şartlarına ve SBF’ de bekleme süresine bağlı olarak, numune yüzeyinde elde edilen apatit kaplamaların yüzeyi kaplama dereceleri ve kaplama tabakasında çatlak oluşumu **Tablo 4.1’** de özetlenmiştir.

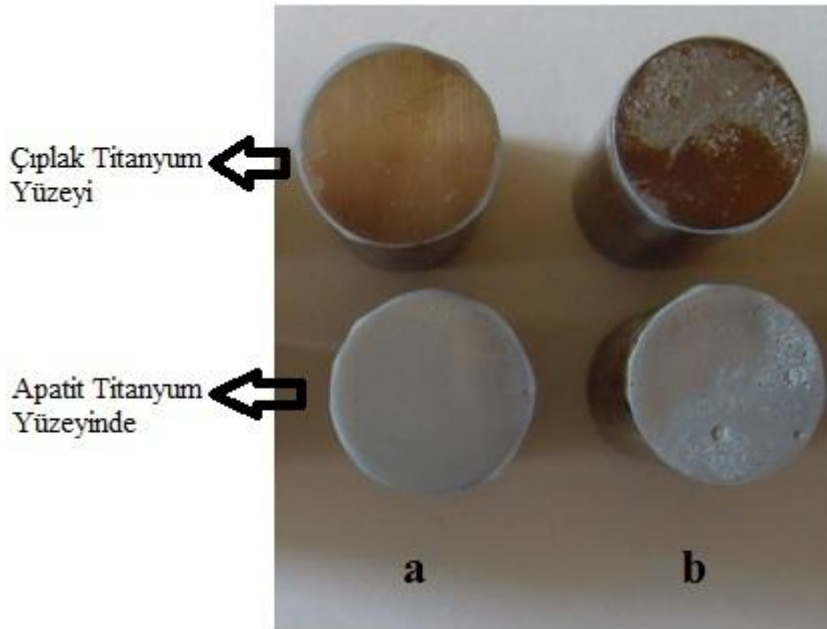
Tablo 4.1. SBF içersinde bekletilerek yüzeyi apatit ile kaplanmış numunelerin yüzey durumları.

Hidrotermal Ön İşlem Ortamı (Sıcaklık-konsantrasyon-Bekleme Süresi)	SBF’ de Bekleme Süresi (Hafta)	Yüzeyin Kaplanma Derecesi	Kurutma Sonrası Kaplama Tabakasında Çatlak Oluşumu
230 °C 0.02 mol/L CaO – 1 Saat	1	Az Çıplak Metal Yüzeyi	Yok
	2	Tamamı	Var
230 °C 0.02 mol/L CaO – 8 Saat	1	Az Çıplak Metal Yüzeyi	Yok
	2	Tamamı	Var
230 °C 0.2 mol/L CaO – 1 Saat	1	Çıplak Metal Yüzeyi	Yok
	2	Tamamı	Yok
230 °C 0.2 mol/L CaO – 8 Saat	1	Tamamı	Yok
	2	Tamamı	Kısmen Mevcut

4.7. MEKANİK TEST SONUÇLARI

4.7.1 Çekme ve Kesme Mukavemet Değerleri:

Numunelere kaplama yüzeyine dik olacak şekilde artan miktarlarda çekme yükü uygulanmış ve kopma sonrasındaki maksimum yük kaydedilmiştir. Kopma yüzeyleri görsel olarak incelenmiş ve bazı numunelerde yüzeyin homojen bazılarında ise heterojen kaplandığı görülmüştür (**Şekil 4.30.**). Heterojen görünüm, apatit kaplama tabakasının yapıştırıcı tarafından titanyum altlıktan tamamen alınamamasından ve bir kısmının alt yüzeyde kalmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle hesaplamalarda kullanılan verilerin tümü homojen kopma yüzeylerinden elde edilenlerdir.



Şekil 4.30. 230°C'de 0.02 mol/L Ca iyonu içeren ortamda 8 saat hidrotermal işlem görmüş ve SBF içerisinde 1 hafta bekletilmiş iki farklı numunenin çekme işlemi sonrası yüzey fotoğrafları. a) Homojen b) Heterojen kopma.

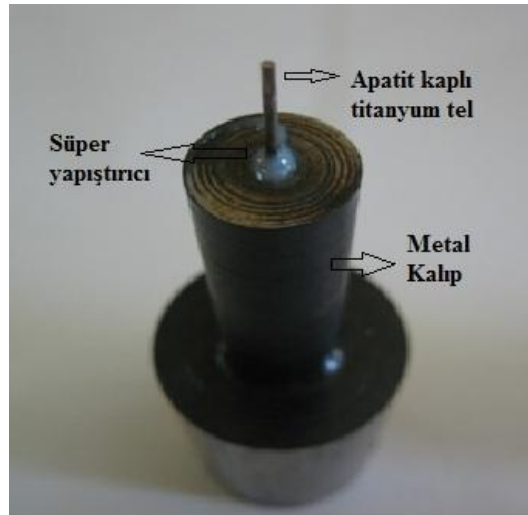
Tablo 4.2. Şekil 4.30.' da belirtilen 2 numuneye ait çekme değerleri.

Şartlar/Numune	Mukavemet (MPa)	Yüzey Durumu
1 Hafta CaO 230°C / (a)	19,9	Homojen
1 Hafta CaO 230°C / (b)	25,7	Yerel

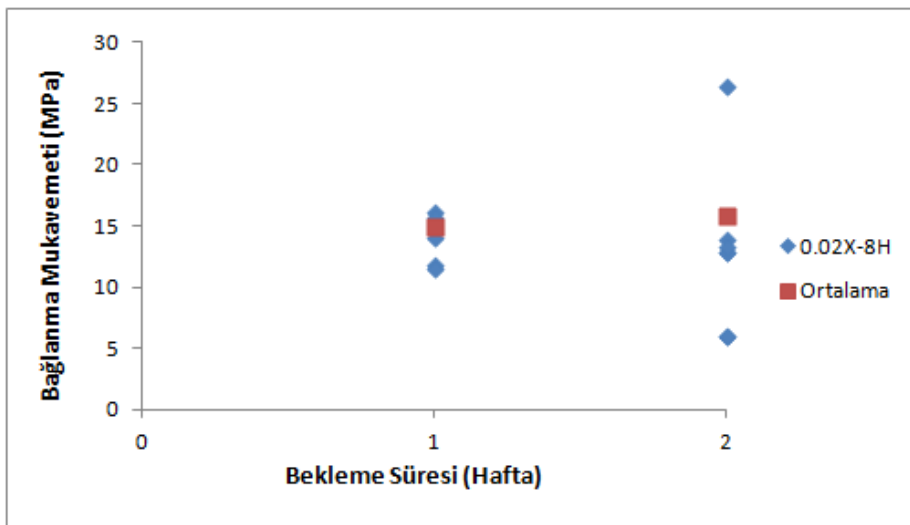
Tablo 4.2.' de, aynı şartlarda ön işlem görerek apatit kaplanmış iki numuneye ait çekme mukavemet değerleri verilmektedir. Heterojen kopmuş disk numunelerden elde edilen değerlerin daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca önceki

çalışmalarda rapor edilen değerler göz önüne alındığında literatürle uyumsuz olduğu görülmüş ve hesaplamalara sadece **Şekil 4.30. a'** da ki gibi homojen kopmuş numunelerden elde edilen değerler göz önüne alınmıştır.

Tel şeklindeki numunelere ait çekip- çıkarma (pull- out) testlerinde, kaplama tabakasına paralel yönde artan şekilde yük uygulanmış (**Şekil 4.31.**) ve telin yapıştırıcıdan sıyrılıp çıkması sağlanmıştır. Disk numunelerde benzer şekilde kopma sırasında bazı numunelere ait değerler göze alınmamıştır. Ayrıca sıyrılma gerçekleşmeden önce bazı numunelerde tel kopması gerçekleşmiştir. Bu nedenle, sadece homojen şekilde apatit katmanının telden ayrıldığı numunelere ait kesme mukavemet verileri göz önüne alınmıştır.

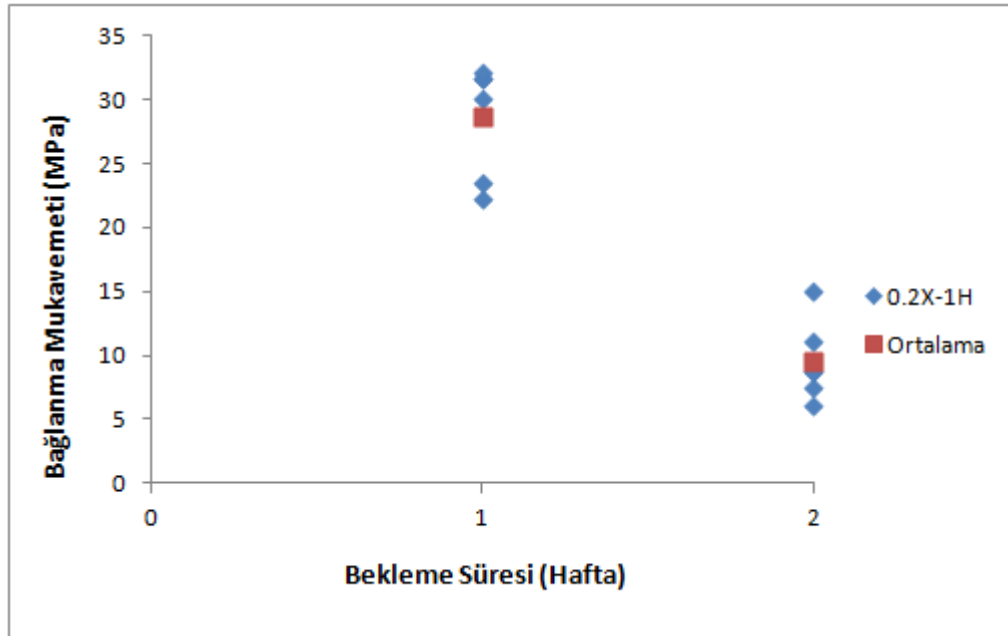


Şekil 4.31. Çekip- Çıkarma testinde kullanılan aparatları.



Şekil 4.32. SBF içerisinde 1 hafta ve 2 hafta bekletilmiş numunelerin bağlanma mukavemet grafikleri (Hidrotermal ön işlem şartı 0.02 mol/L, 8 saat).

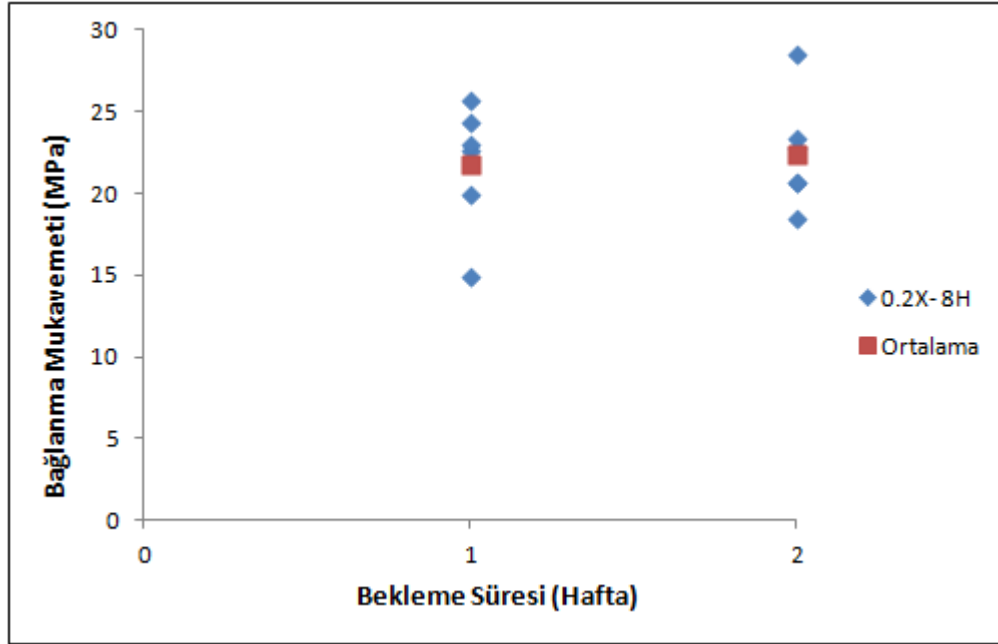
Şekil 4.32.’ de 230 °C’ de 0.02 mol/L CaO içeren sulu çözeltide 8 saat hidrotermal işlem görmüş ve SBF içerisinde 1 ve 2 hafta bekletilmiş titanyum numunelerin bağlanma mukavemet değerleri görülmektedir. Can Poyraz Sağ’ ın çalışmalarında SBF içerisinde 1 hafta bekleme süresi sonunda 8.7 ± 5.4 MPa, 2 hafta bekleme süresi sonunda ise 8.5 ± 3.6 MPa değerler elde edilmiştir. Hidrotermal ortamda 0.02 mol/L CaO konsantrasyonu sabit tutularak hidrotermalde bekleme süresinin 1 saat’ ten 8 saat’ e arttırılması ile yüzeyde biriken kalsiyum miktarında artış ve portlandit kristallerinde artış gözlenmiştir. Buna bağlı olarak titanyum- apatit ara yüzey bağlanma mukavemetinin SBF içerisinde 1 hafta bekletilmesi ile $14,8 \pm 0.94$ MPa, 2.hafta sonunda ise 15.7 ± 6.1 MPa ’ ye arttığı belirlenmiştir. 2 hafta SBF içerisinde bekleme sonunda mukavemet değerinde ki artış çatlaklar arası yapışkanın sızmasıyla heterojen kopmaların gerçekleşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. SBF içerisinde 2 hafta bekletilmiş numunelerde standart sapmanın yüksek olması, çatlaklardan sızan yapışkanın etkisinin olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.33. SBF içerisinde 1 hafta ve 2 hafta bekletilmiş numunelerin bağlanma mukavemet grafikleri (Hidrotermal ön işlem şartı 0.2 mol/L, 1 saat).

0.2 mol/L CaO sulu çözeltisinde 1 saat hidrotermal işlem görmüş ve SBF içerisinde 1 hafta ve 2 hafta bekletilerek elde edilen titanyum- apatit arası bağlanma mukavemet değerleri **Şekil 4.33.**’ de verilmektedir. 0.2 mol/L CaO çözeltisi içerisinde bekleme süresi 1 saat olarak sabit tutularak konsantrasyon artışının

bağlanma mukavemetine etkisi belirlenmiştir. 0.2 mol/L CaO çözeltisinde 1 saat işlem görmüş numuneler SBF içerisinde 1 hafta bekletildiğinde yüzeyinde kaplama tam olarak oluşmamıştır. Bu nedenle kaplama mukavemet değerinin 28.6 ± 4.1 MPa olduğu belirlenmiştir. Ancak kaplamanın titanyum yüzeyinde tamamen oluşmadığı göz önüne alınarak elde edilen mukavemet değerinin kaplama mukavemetini temsil etmemektedir. SBF içerisinde 2 hafta bekleme süresi sonunda titanyum yüzeyinin tamamen kaplandığı çatlaksız bir yüzeyin oluştuğu belirlenmiştir. Bu numunelerden elde edilen mukavemet değeri ise 9.5 ± 2.2 MPa'dır. C.P.SAĞ' n çalışmalarına göre, 0.02 mol/L CaO içeren 1 saat hidrotermal işlem görmüş numunelere göre hidrotermal ortamda çözelti konsantrasyonunun artışı ile bağlanma mukavemetinde bir miktar artış gözlenmiştir.

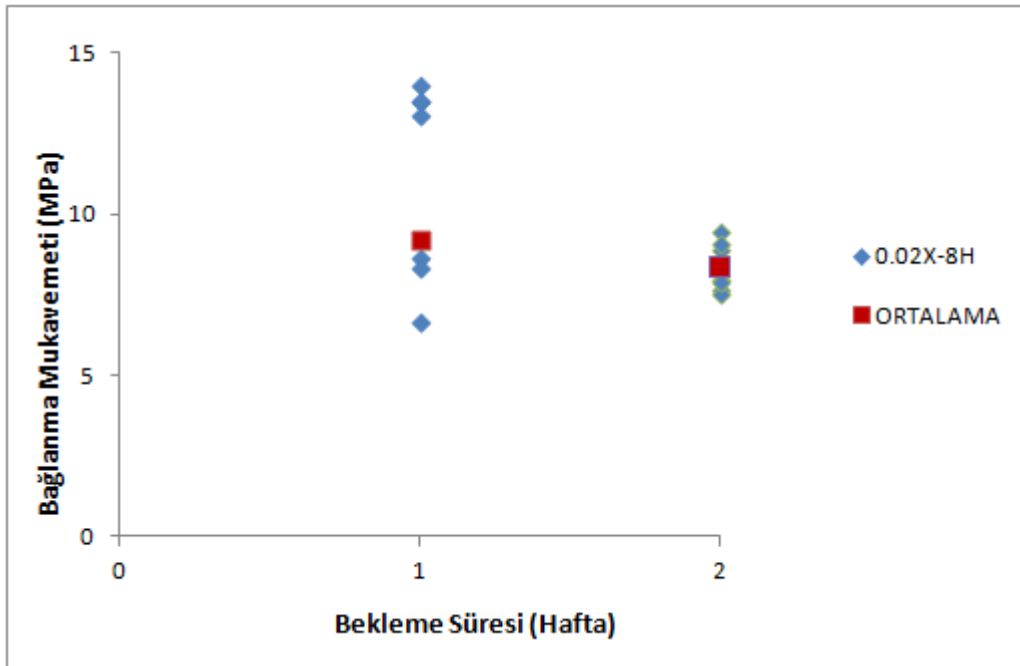


Şekil 4.34. SBF içerisinde 1 hafta ve 2 hafta bekletilmiş numunelerin bağlanma mukavemet grafikleri (Hidrotermal ön işlem şartı 0.2 mol/L, 8 saat).

0.2 mol/L CaO sulu çözeltisinde 8 saat hidrotermal işlem görmüş ve SBF içerisinde 1 hafta ve 2 hafta bekletilerek elde edilen titanyum- apatit arası bağlanma mukavemet değerleri **Şekil 4.34.**' te verilmiştir. Hidrotermal ortamda bekleme süresinin ve konsantrasyonun etkisine bağlı yüzeyde portlandit kristalleri büyümüştür. 1 hafta SBF ortamında bekletilmiş numunelerde kaplama kalınlığı $2.96 \mu\text{m}$ ' dir. Numunelerden elde edilen bağlanma mukavemet değeri 21.7 ± 1.6 MPa olarak belirlenmiştir. SBF içerisinde bekleme süresi 2 haftaya çıkarıldığında kaplama

kalınlığı $3.63 \mu\text{m}$ ' ye ulaşmıştır. Bağlanma mukavemeti ise 22.4 ± 3.2 olarak tespit edilmiştir. Kaplama yüzeyinin daha düzleştiği ancak kenar kısımlarında çatlakların oluşmaya başladığı gözlenmiştir. Bu nedenle 2 hafta SBF içerisinde bekletilmesi sonucunda elde edilen mukavemet değerlerinde bir miktar süper yapışkanın katkısının olduğu düşünülmektedir.

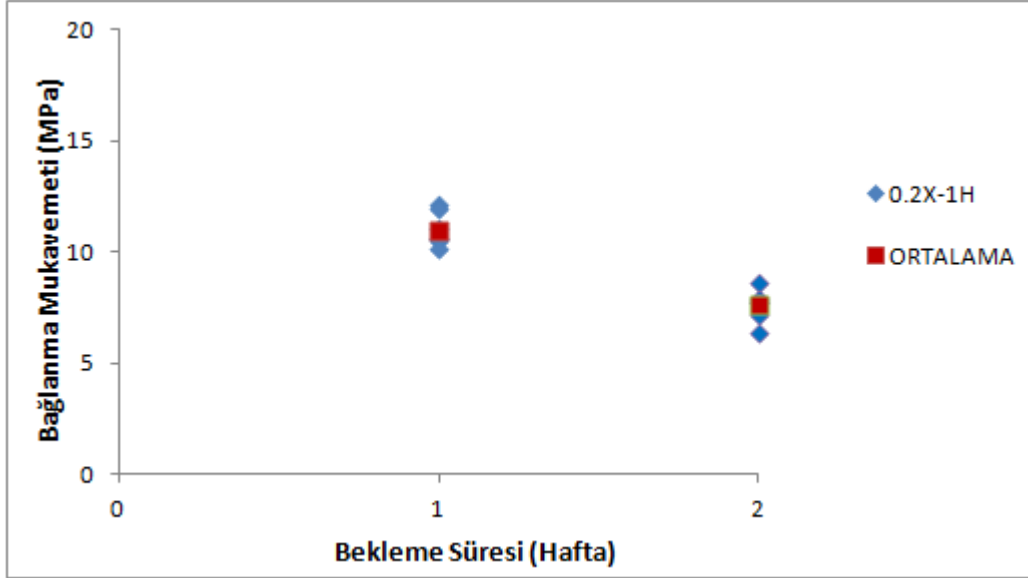
Bu çalışma kapsamında disk numunelerin yanı sıra 20 mm uzunluğunda 1 mm çapındaki titanyum tel numunelere kaplama ara yüzeyinin, kesme mukavemeti cinsinden belirlenmesi amacıyla yapıştırıcı içinden çekip-çıkarma (pull-out) testi uygulanmıştır. Tel numunelerde disk numuneler gibi aynı konsantrasyonlar da işlem görmüş ve bu numunelere titanyum-apatit arası kesme mukavemetleri çekip-çıkarma (pull-out) testi uygulanmıştır. 20 mm uzunluğunda 1 mm çapındaki titanyum teller **Tablo 3.1.** de belirtilen konsantrasyon ve hidrotermal ortamda bekleme sürelerinde ön işlemden geçirilerek SBF içerisinde 1 ve 2 hafta bekletme işlemi sonrası kesme mukavemet değerleri belirlenmiştir.



Şekil 4.35. SBF içerisinde 1 hafta ve 2 hafta bekletilmiş titanyum tellerinin kesme mukavemet grafikleri (Hidrotermal ön işlem şartı 0.2 mol/L, 8 saat).

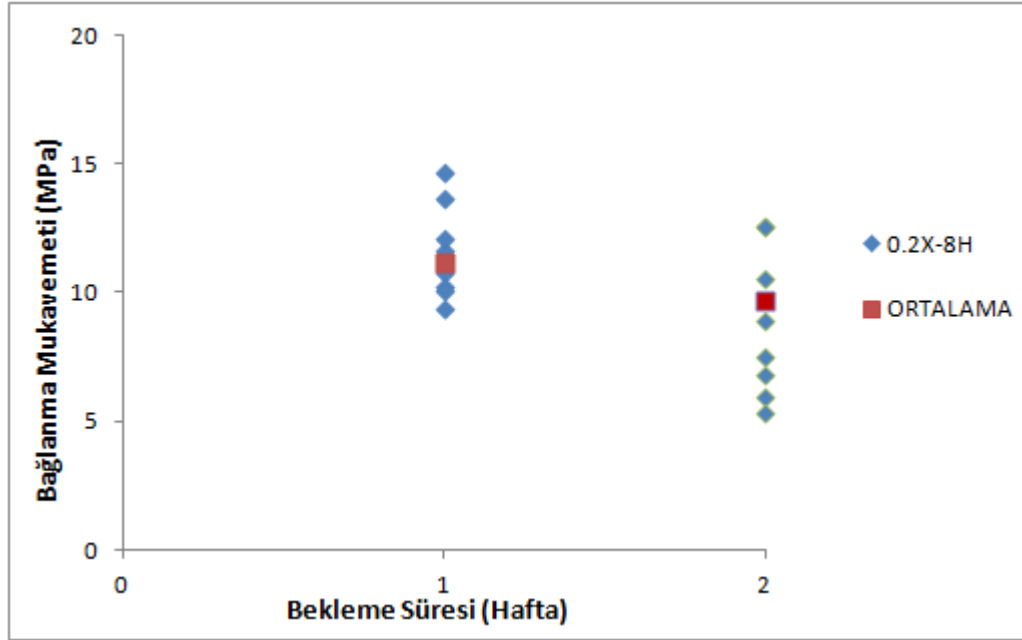
0.02 mol/L CaO içeren ortamda hidrotermal işlem görmüş titanyum teller 1 hafta ve 2 hafta boyunca SBF içerisinde bekletilerek çekip çıkarma işlemi sonrasında kesme mukavemetleri belirlenmiştir. **Şekil 4.35.**' te elde edilen verilere göre 1. hafta

sonunda elde edilen mukavemet değeri 9.17 ± 3.4 MPa iken 2. hafta sonunda 8.3 ± 0.9 MPa değer elde edilmiştir. Mukavemet değerinde bir miktar azalma gözlenmiştir. Mukavemet değerindeki azalma kaplama kalınlığının artmasından dolayı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.36. SBF içerisinde 1 hafta ve 2 hafta bekletilmiş titanyum tel numunelerin kesme mukavemet grafikleri (Hidrotermal ön işlem şartı 0.2 mol/L, 8 saat).

Şekil 4.36.'da ise 0.2 mol/L CaO içeren ortamda 1 saat hidrotermal işlem görmüş titanyum teller 1 hafta ve 2 hafta boyunca SBF içerisinde bekletilerek çekip çıkarma işlemi sonrasında kesme mukavemetleri belirlenmiştir. Elde edilen değerler incelendiğine 1. hafta sonunda kaplamanın tam olarak oluşmadığı bir miktar boşlukların olduğu belirlenmiştir. 1. hafta sonunda elde edilen mukavemet değerinde ki artışta yapışkanın da katkısının olduğu düşünülmektedir. C.P. SAĞ' ın yaptığı çalışmalarda 0.02 mol/L CaO içeren ortamda 1 saat hidrotermal işlem görmüş ve 2 hafta SBF' de bekletilmiş numunelerden elde edilen mukavemet değeri 7.3 MPa'dır. Hidrotermal de CaO sulu çözeltisinin konsantrasyonunun 10 kat arttırılması ile elde edilen mukavemet değerinin 7.6 ± 1.1 MPa olduğu görülmüştür. Belirgin bir mukavemet artışı tespit edilmemiştir.



Şekil 4.37. SBF içerisinde 1 hafta ve 2 hafta bekletilmiş titanyum tel numunelerin kesme mukavemet grafikleri (Hidrotermal ön işlem şartı 0.2 mol/L, 8 saat).

0.2 mol/L Ca içeren ortamda işlem görmüş, SBF içerisinde bekletilen numunelerden 1. hafta sonunda 11.1 ± 1 MPa 2. hafta sonunda ise 9.6 ± 2.7 MPa değerler elde edilmiştir. 2. hafta sonunda kaplama kalınlığında ki artış sebebiyle kesme mukavemetinde bir miktar azalmanın olduğu düşünülmektedir. Literatürde T. Onoki ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda kesme mukavemeti 4.0- 5.5 Mpa olduğu, C.P.Sağ'ın yaptığı çalışmalarda ise 7.3- 10.9 MPa olduğu belirtilmiştir. Yapılan çalışma literatürde elde edilen verilere göre 7.63 ile 11.0 MPa arasında olduğu belirlenmiştir. Hidrotermal ortamda konsantrasyon artışı ile belirgin bir mukavemet artışı gözlenmemiştir. Ancak hidrotermal ortamda bekleme süresinin artışı ile metal yüzeyde portlandit kristallerinin büyüdüğü ve bu kristallerin mekanik mukavemet artışına etkisi olduğu düşünülmektedir.

4.7.2 Kopma Yüzeylerinin Karakterizasyonu:

Mekanik testler sonunda kırılma yüzeyleri taramalı elektron mikroskobu yardımıyla incelenmiştir. Çekme sırasında kullanılan 80 mm uzunluğundaki metal aparatlar taramalı elektron mikroskobuna girecek şekilde metal testere yardımı ile boyutları 10 mm' ye kesilmiştir. Çekme işlemi sonrası 2 yüzey bulunmaktadır. Birinci kısım yapışkan ve metal aparatın bulunduğu kısım, ikinci kısım ise titanyum ve metal aparatın bulunduğu kısımdır. Çekme işlemi sonrası çekme işleminin

doğruluğu ve apatit kısmın kopma karakterizasyonu taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla belirlenmiştir.

Tablo 4.3 Farklı hidrotermal ön-işlem şartlarında işlem görmüş numunelerin SBF daldırma işlemi sonrası yüzey durumları, mekanik test sonuçları ve literatür karşılaştırılması.

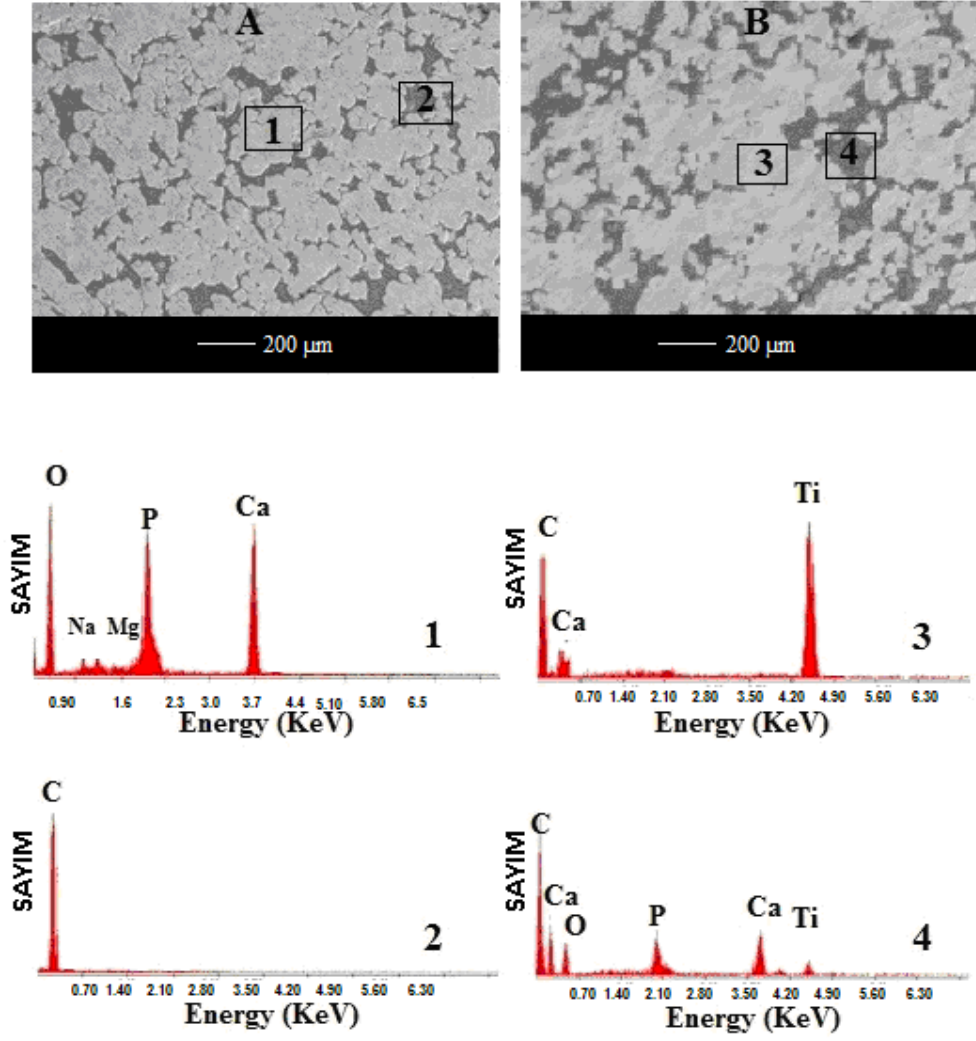
	Konsantrasyon Ön İşlem Süresi Numune Cinsi	SBF’de Bekleme Süresi	Yüzeyin Kaplanma Derecesi	Mukavemet Değeri MPa	Literatür	Kaynak
ÇEKME DENEYİ	0.02 mol/L 1 saat- Disk	1 Hafta	Çok az Çıplak yüzey	8.78±5.4	15.5 ± 0.6 İla 8.44 ± 0.44, 9.8 ila 14.5 arası, 8.52±2.41 ila 17.23±2.55 arası, 12.2 ±0.2, 18.6 ila 21 arası	CHEN, 2009, KOKUB O, 1996, QU, 2008, TAS, 2004, WANG, 2008, SAĞ 2010
		2 Hafta	Tamamı	8.54±3.6		
	0.02 mol/L- 8 saat- Disk	1 Hafta	Yerel Çıplak Yüzey	14.86±0.94		
		2 Hafta	Tamamı	15.77±6.1		
	0.2 mol/L 1 saat- Disk	1 Hafta	Yerel Çıplak yüzey	28.65±4.1		
		2 Hafta	Tamamı	9.53±2.2		
	0.2 mol/L 8 saat- Disk	1 hafta	Tamamı	21.78±1.6		
		2 Hafta	Tamamı	22.43±3.2		
KESME DENEYİ	0.02 mol/L 1 saat- Tel	1 Hafta	Çok az çıplak yüzey	10.91	4.0 ila 5.5 arası	ONOKİ, 2005, SAĞ 2010
		2 Hafta	Tamamı	7.31		
	0.02 mol/L 8 saat- Tel	1 Hafta	Yerel çıplak yüzey	9.17±3.4		
		2 Hafta	Tamamı	8.26±0.9		
	0.2 mol/L 1 saat- Tel	1 Hafta	Yerel Çıplak Yüzey	11.00±1.07		
		2 Hafta	Tamamı	7.6±1.11		
	0.2 mol/L 8 saat- Tel	1 hafta	Tamamı	11.12±2.4		
		2 Hafta	Tamamı	9.68±2.7		

Tablo 4.3’ te farklı hidrotermal ön-işlem görmüş disk ve tel şeklindeki titanyum numuneler SBF içerisinde 1 hafta ve 2 hafta bekletilerek, yüzeylerin kaplanma dereceleri incelenmiştir. SBF içerisinde bekletilme sonrası çekme ve kesme deneyleri uygulanarak bağlanma ve kesme mukavemet değerleri tespit edilmiştir.

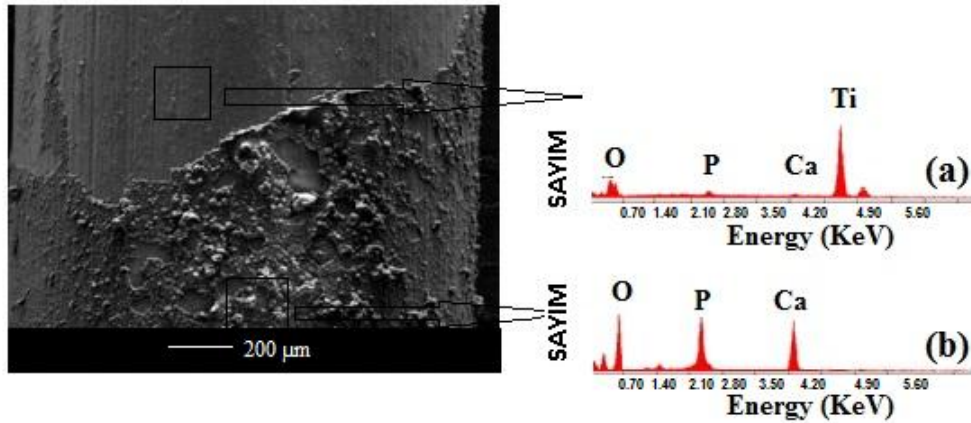
0.02 mol/L Ca içeren ortamda 8 saat hidrotermal ön-işlem görmüş ve SBF içerisinde 1 hafta süresince bekletilmiş disk ve tel numunelerin yüzeylerde kısmen boşluklar mevcuttur. Bu nedenle elde edilen mukavemet değerleri gerçeği

yansıtmamaktadır. SBF içerisinde 2 hafta bekletilmiş numunelerde ise yüzeyin tamamı apatit ile kaplanmış olmasına rağmen, kurutma işlemi sonrasında yüzeyde derin çatlakların olduğu **Şekil 4.19.** ve **Şekil 4.20.**' de görülmektedir. Mekanik testler sonrası kopma yüzeyleri incelendiğinde kopmanın homojen şekilde gerçekleşmediği **Şekil 4.38.**' de görülmektedir. **Şekil 4.38.**' de **A** çekme yüzeyine ait, **B** ise titanyum yüzeyine ait SEM görüntüleridir. A ve B yüzeylerinden 1, 2, 3, 4 ile belirtilen noktalardan elde edilen EDX görüntüleri SEM altında verilmektedir. Çekme yüzeyine ait görüntüde 1 ve 2 numaralı noktalardan alınan EDX analizleri incelendiğinde 1 numaralı noktadan (açık renkli alan) alınan EDX analizinde Ca, P, O, Na, Mg piklerine rastlanmıştır. 2 no' lu yüzeyden elde edilen EDX analizinde ise C, O piklerine rastlanmıştır. 1 no' lu noktadan elde edilen analize göre çekme aparatının yüzeyinin apatit ile kaplı olduğu görülmektedir. Eser miktarda Na ve Mg ise yapıştırıcı bünyesinde bulunduğu, ya da zımparalama sırasında geldiği düşünülmektedir. 2 no' lu bölgeden alınan EDX analizinde ise karbon ve oksijen piklerinden anlaşılabileceği gibi bir miktar yapıştırıcının çatlaklardan sızarak çekme aparatı yüzeyinde kaldığı belirlenmiştir. Titanyum yüzeyinde yapılan EDX analizlerinde ise 3 no' lu kısımdan tamamen Ti pikleri elde edilirken, 4.no' lu noktadan yapılan analizde ise eser miktarda Ca, P piklerine rastlanmıştır. 0.02 mol/L CaO ortamda 8 saat hidrotermal görmüş 2 hafta SBF içerisinde beklemiş numuneler oda sıcaklığında nemli kurutma şartlarında kurutma işlemi uygulansa da derin çatlakların engellenemediği görülmektedir. Bu durum çekme işlemi sonunda kopma mukavemetinin belirlenmesinde dezavantaj oluşturmuştur. Elde edilen mukavemet değeri kopmanın homojen olmaması sebebiyle gerçeği yansıtmamaktadır.

Şekil 4.39. aynı koşullarda işlem görmüş titanyum tellere ait SEM ve EDX görüntüleridir. A yüzeyi kesme mukavemetinin belirlendiği yüzey, B yüzeyi ise apatit kaplı yüzeydir (Çelik aparatın içine gömülen kısım ile çekme cihazı arası kalan kısım). Kesme mukavemetinin belirlendiği yüzeyden şiddetli şekilde Ti pikleri elde edilmiştir. Kaplamanın tümünün yüzeyden sıyrıldığını göstermektedir. Ancak yüzeyde eser miktarda P, O ve Ca pikleri de elde edilmiştir. Elde edilen pikler portlandit kristalleri üzerinde tutunmuş apatitlerin olduğu düşünülmektedir. B ile gösterilen yüzeyden elde edilen sonuçlar irdelendiğinde P,O, Ca pikleri tespit edilmiş ve yüzeyin apatit ile kaplı olduğu görülmektedir. (**Şekil 4.39.**).

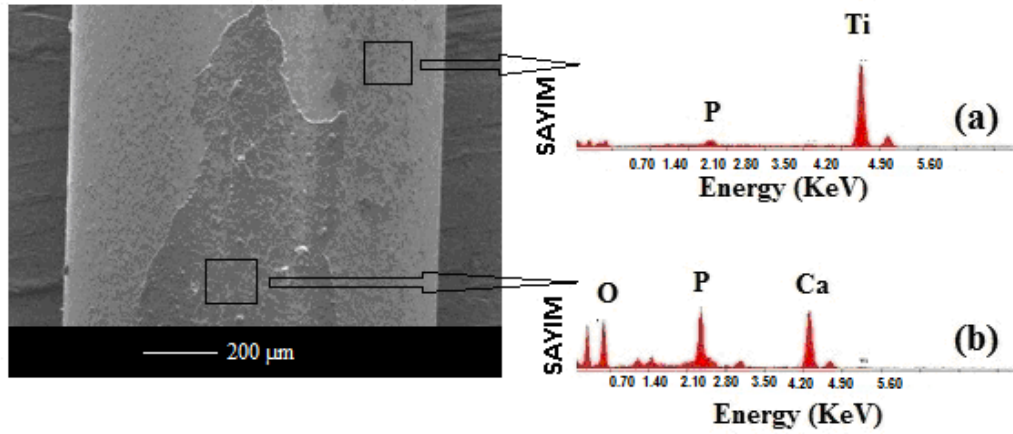


Şekil 4.38. 230 °C’ de 0.02 mol/L- 8 saat Ca iyonu içeren ortamda ön işlem görmüş ve 2 hafta süresince SBF içerisinde bekletilmiş titanyum numune üzerinde oluşan apatit kaplamaya ait kırılma yüzeyinin SEM görüntüleri ve bu yüzeylere ait EDX analizleri. (a) Çekme aparatının yüzeyi, (b) Titanyum bulunan yüzey.



Şekil 4.39. 230 °C’ de 0.02 mol/L- 8 saat Ca iyonu içeren ortamda ön işlem görmüş ve 1 hafta süresince SBF içerisinde bekletilmiş titanyum tel (a) Titanyum tel yüzeyi, (b) Titanyum yüzeyde kalan apatit tabakası.

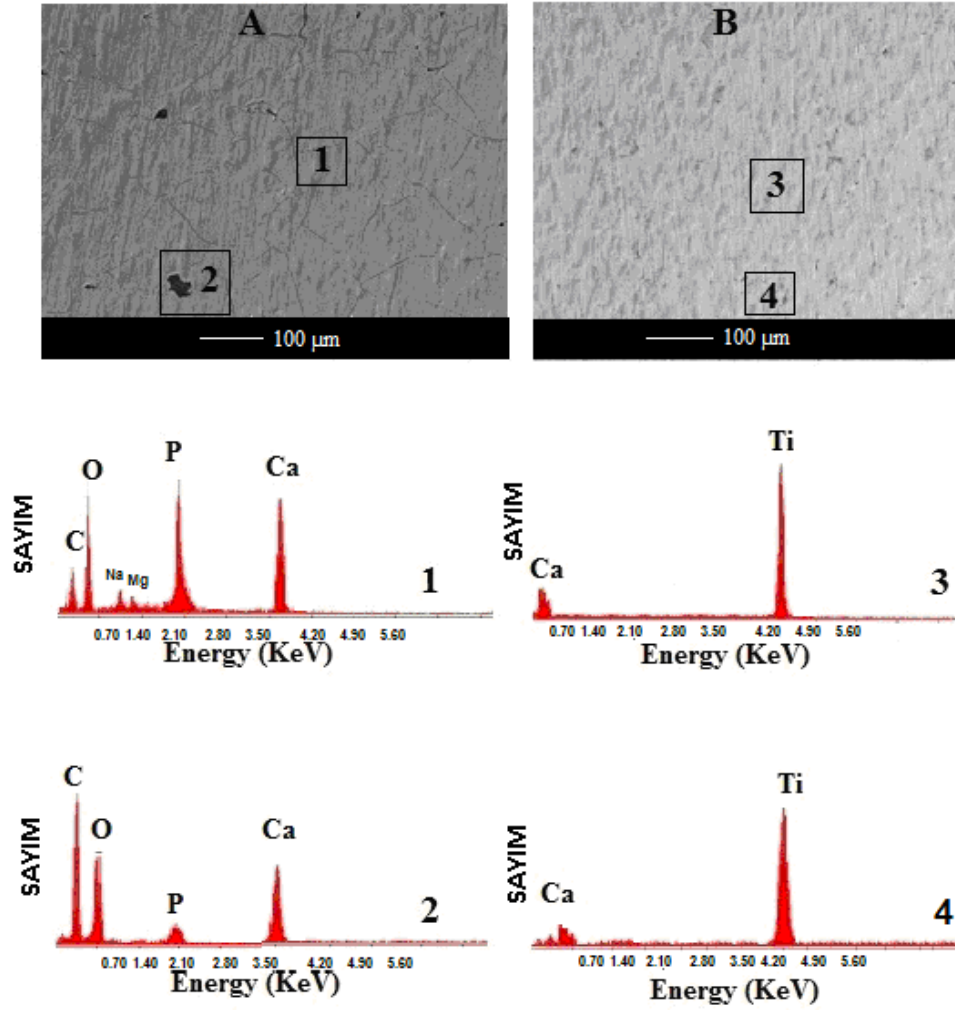
Hidrotermal ortamda kalsiyum iyon konsantrasyonu 0.02 mol/L' den 0.2 mol/L arttırılarak kaplama yüzey morfolojisi ve mukavemet değerleri incelenmiştir. **Tablo 4.3.**' de belirtildiği gibi 1 hafta SBF içerisinde bekletilmiş disk şeklindeki numunelerde yüzey tamamen kaplanmamıştır. Yüzeylerden elde edilen mekanik test sonuçları gerçeği yansıtmamaktadır. **Şekil 4.40.** ise 1 hafta süresince SBF içerisinde bekletilmiş titanyum tel numunelere ait SEM ve EDX analizine ait verilerdir. A ve B noktalarından yapılan EDX analizi sonuçları incelendiğinde telin tamamının sıyrıldığı ancak içine gömülmeyen kısma yaklaşıldığında kısmende olsa kopmamış alanların bulunduğu gözlenmiştir. Kaplama yüzeyinin tamamen apatit ile kaplı olmadığı yüzey morfolojisi incelendiğinde tespit edilmiştir. Buna bağlı olarak elde edilen kesme mukavemet değeri tam olarak gerçeği yansıtmamaktadır.



Şekil 4.40. 230 °C' de 0.2 mol/L- 1 saat Ca iyonu içeren ortamda ön işlem görmüş ve 1 hafta süresince SBF içerisinde bekletilmiş titanyum tel (a) Titanyum tel yüzeyi, (b) Titanyum yüzeyde kalan apatit tabakası.

Şekil 4.41 0.2 mol/L Ca iyonu içeren ortamda 1 saat hidrotermal ön-işlem görmüş ve 2 hafta süresince SBF içerisinde bekletilmiş titanyum numune üzerinde oluşan apatit kaplamaya ait kırılma yüzeyinin SEM görüntüleri ve bu yüzeylere ait EDX analizleridir. Kaplamanın titanyum yüzeyinin tamamını kapladığı **Tablo 4.3'** de verilmektedir. Kopma yüzeyi incelendiğinde A ile belirlen çekme aparatına B ile gösterilen yüzey ise titanyum' a ait yüzeydir. A yüzeyine ait 1 ve 2 no' lu alanlarda yapılan EDX analizlerinde apatit mineralinin tamamının titanyumdan ayrıldığı gözlenmiştir. Ancak kopma yüzeyinde görülen çatlaklar kurutma sırasında oluşan mikro çatlaklar ya da kopma sırasında gerilmelerden dolayı olduğu düşünülmektedir. 3 ve 4 no' lu alanda yapılan EDX analizlerinde sadece Ca ve Ti pikleri gözlenmiştir. Apatit tabakasının tamamen yüzeyden ayrıldığı gözlenmiştir. 2 no' lu bölgede küçük

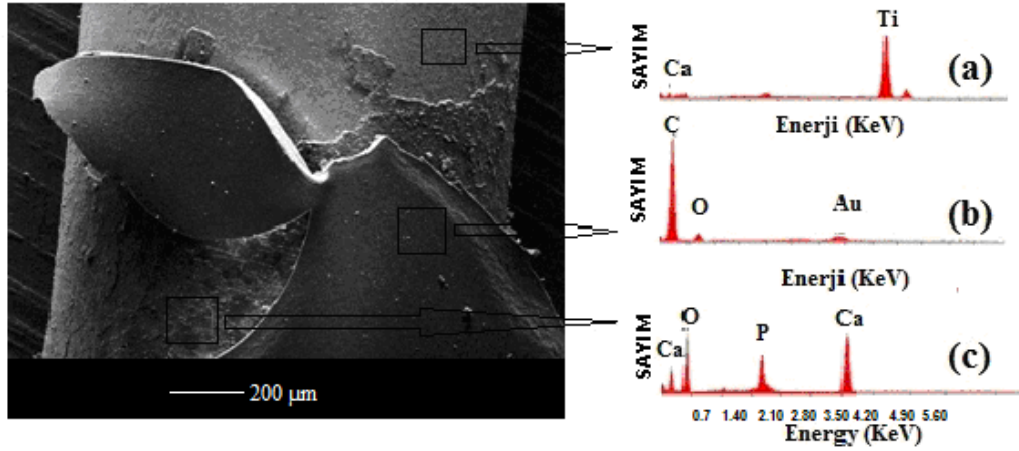
bir miktar yapışkan kalıntısı olsa da apatit yüzeyinin tamamının çekme aparatında kalması, çekme sonucu elde edilen verinin güvenilir olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.41. 230 °C’ de 0.2 mol/L- 1 saat Ca iyonu içeren ortamda ön işlem görmüş ve 2 hafta süresince SBF içerisinde bekletilmiş titanyum numune üzerinde oluşan apatit kaplamaya ait kırılma yüzeyinin SEM görüntüleri ve bu yüzeylere ait EDX analizleri. (a) Çekme aparatının yüzeyi, (b) Titanyum bulunan yüzey.

Şekil 4.42.’ de 0.2 mol/L kalsiyum içeren ortamda 1 saat hidrotermal ön- işlem görmüş 2 hafta süresince SBF içerisinde bekletilmiş titanyum tellere ait SEM ve EDX görüntüsüdür. A bölgesi kesme mukavemetinin belirlendiği yüzey, B bölgesi gömülen kısım ile gömülmeyen bölge arasında kalan yapışkan ara yüzey, C bölgesi ise apatit tabakasının bulunduğu yüzeydir. A bölgesinden elde edilen piklere göre eser miktarda fosfat ve kalsiyum piklerinin gözlenmesi herhangi bir apatit tabakasına rastlanmaması sebebiyle yüzeyin tamamen sıyrıldığını ve kesme mukavemet değerinin güvenilirliğini göstermektedir. B noktası ise yapıştırma

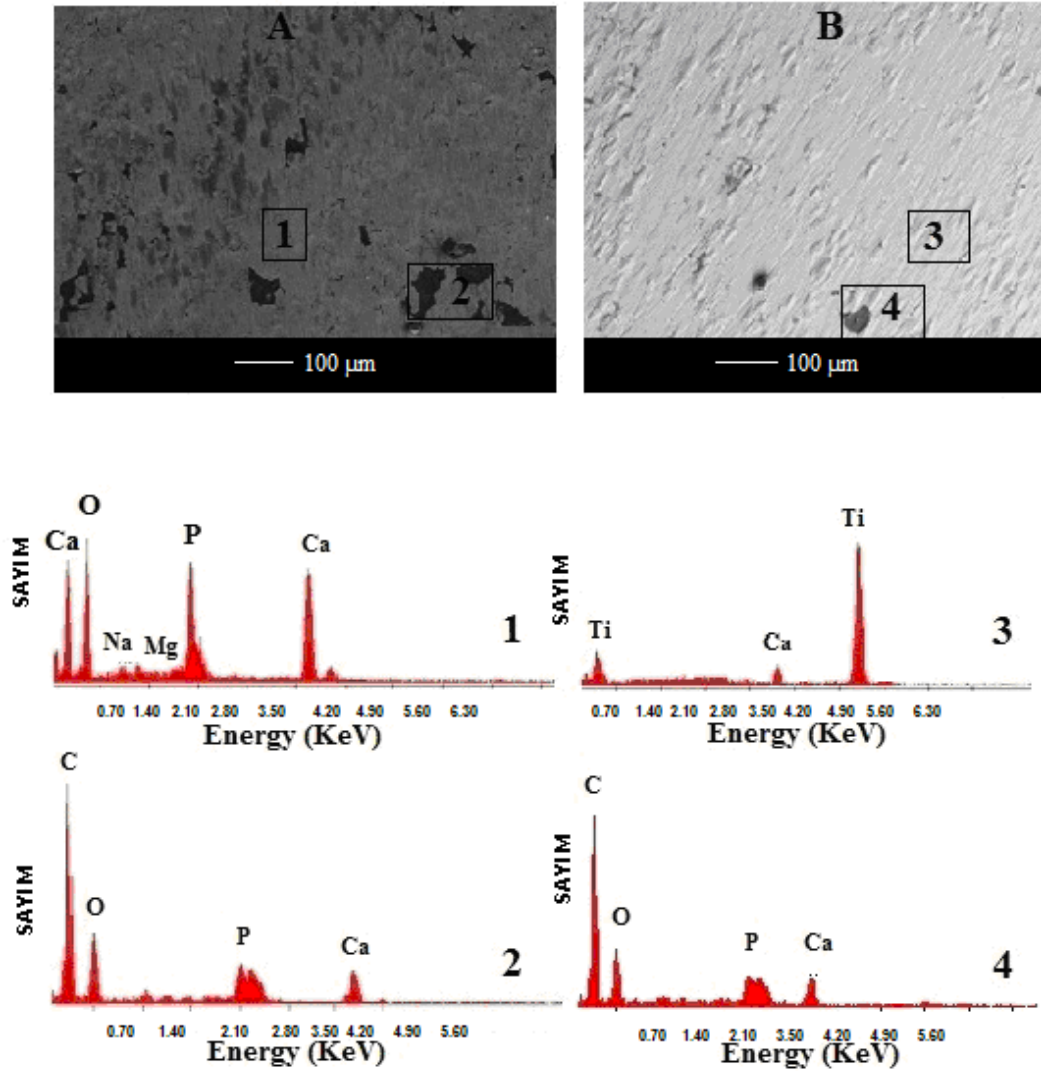
sırasında oluşan yapışkan kalıntısına aittir. C noktasından elde edilen piklere göre yüzeyin tamamen apatit minerali ile kaplanmış olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.42. 230 °C’ de 0.2 mol/L- 1 saat Ca iyonu içeren ortamda ön işlem görmüş ve 2 hafta süresince SBF içerisinde bekletilmiş titanyum tel (a)Titanyum tel yüzeyi,(b) Yapışkan tabakası (c) Titanyum yüzeyde kalan apatit tabakası .

Şekil 4.43. 0.2 mol/L Ca iyonu içeren ortamda 8 saat hidrotermal ön- işlem görmüş ve 1 hafta süresince SBF içerisinde bekletilmiş titanyum numune üzerinde oluşan apatit kaplamaya ait kırılma yüzeyinin SEM görüntüleri ve bu yüzeylere ait EDX analizleridir. Çekme yüzeyine ait görüntü **Şekil 4.43. A’** da, titanyum yüzeyine ait görüntü ise **Şekil 4.43. B’** de gösterilmiştir. Hidrotermal ön işlem ve bekleme süresine bağlı olarak 1 haftada kaplama yüzeyinin tamamının kaplandığı kopma yüzeylerinden anlaşılmaktadır. **Şekil 4.43 A** yüzeyi incelendiğinde, 1 bölgesinden elde edilen EDX analizinde Ca, O, P ve eser miktarda Na ve Mg olduğu tespit edilmiştir. Eser miktarda bulunan Na ve Mg 80 mm uzunluğunda ki metal aparatın SEM cihazı içerisine yerleştirilmesi için kesilmesi sırasında ya da yapışkandan gelmiş olabileceği düşünülmektedir. Ca, O ve P ise apatit mineralinin titanyum yüzeyinden çekilmesi sonucunda elde edilen kaplamaya aittir. 2 no’lu bölgeden elde edilen pikler ise Ca, P, O’ in yanı sıra yapışkana ait olan C pikidir. Karbon piki sızmış olan yapışkandan gelmiş olabileceği düşünülmektedir. Ancak Kaplama yüzeyinin homojen şekilde ve çatlaksız olması kaplamanın kaliteli olduğunu ve elde edilen verilerin güvenilir olduğunu göstermektedir. **Şekil 4.43. B** yüzeyi incelendiğinde, 3 ve 4 nolu bölgelerin EDX analizlerinde, 3 nolu bölgede sadece titanyum pikleri gözlenirken, 4 nolu bölgede Ca, O ve P piklerine rastlanmıştır. Eser miktarda apatit’in titanyum yüzeyinde kaldığı EDX analizi sonucu anlaşılmaktadır.

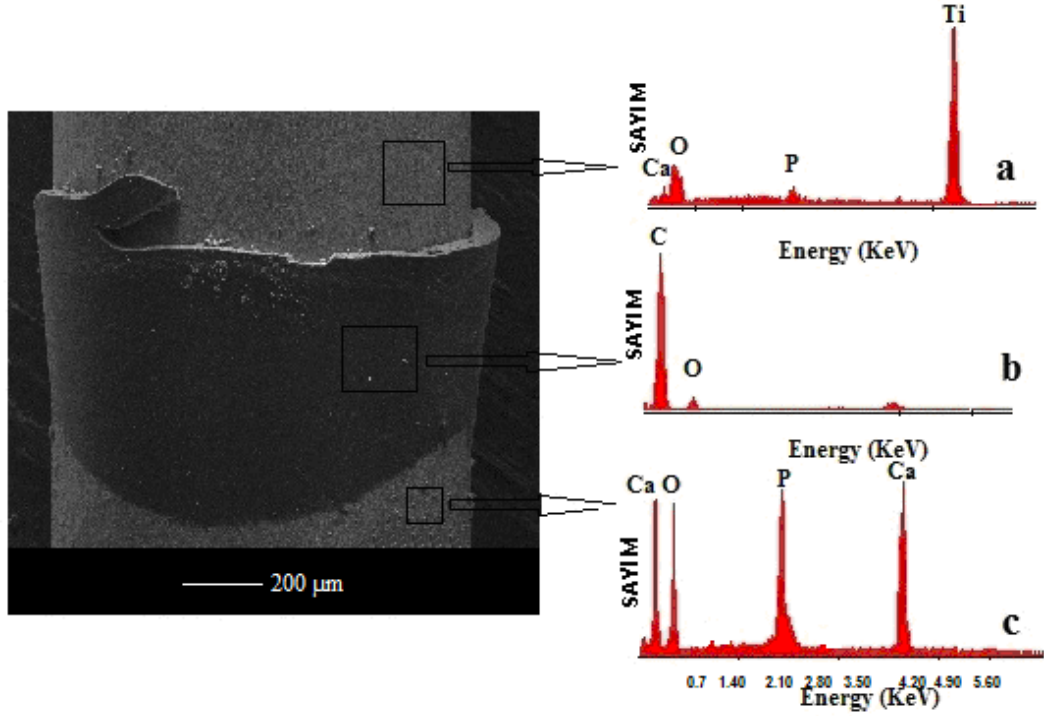
Ancak kaplama yüzeyinin tamamı göz önünde alındığında elde edilen mukavemet değerinin gerçeği yansıttığı düşünülmektedir.



Şekil 4.43. 230 °C’ de 0.2 mol/L- 8 saat Ca iyonu içeren ortamda ön işlem görmüş ve 1 hafta süresince SBF içerisinde bekletilmiş titanyum numune üzerinde oluşan apatit kaplamaya ait kırılma yüzeyinin SEM görüntüleri ve bu yüzeylere ait EDX analizleri. (a) Çekme aparatının yüzeyi, (b) Titanyum bulunan yüzey.

Şekil 4.44. 0.2 mol/L Ca içeren sulu çözeltide 8 saat hidrotermal işlem görmüş 1 hafta SBF içerisinde bekletilmiş titanyum tel numunelere ait SEM ve EDX analizine aittir. A ile belirtilen bölge kesme mukavemetinin belirlendiği metal kalıp ve yapışkan içerisinde kalan, B ile belirtilen bölge yapışkan yüzeye ait, C yüzeyi ise kaplama yüzeyine ait EDX analizleridir. A bölgesinden elde edilen Ca,Ti,O ve P’ a ait piklerdir. Kesme Mukavemetinin belirlendiği bu bölgede eser miktarda P ve O pikinin bulunması bir miktar apatit’in bu bölgede kaldığını göstermektedir. Kalsiyum piki ise hidrotermal sırasında kalsiyum iyonu aşılmasından kaynaklandığı

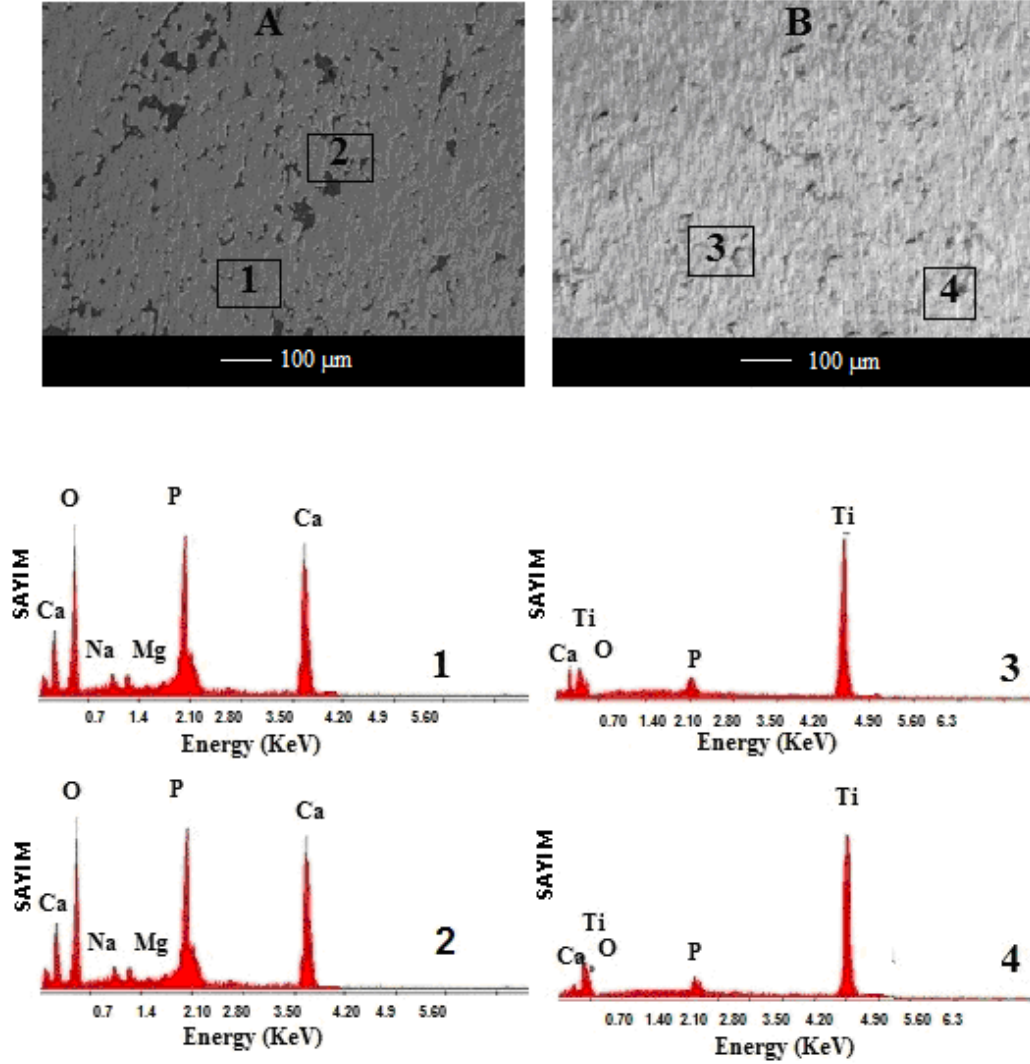
düşünülmektedir. B bölgesi yapışkanın uygulama sırasında kalıp bölgesinin yeteri kadar iyi temizlenmemesinden kaynaklanmaktadır. C bölgesi ise kaplamanın bulunduğu yüzeydir. A bölgesinde bulunan kaplamanın, eser miktarda yüzeyde kalması sebebiyle kesme mukavemeti değerinin gerçeği yansıtmaktadır.



Şekil 4.44. 230 °C’ de 0.2 mol/L- 8 saat Ca iyonu içeren ortamda ön işlem görmüş ve 1 hafta süresince SBF içerisinde bekletilmiş titanyum tel (a) Titanyum tel yüzeyi, (b) Titanyum yüzeyde kalan apatit tabakası.

Şekil 4.45. 230 °C’ de 0.2 mol/L Ca iyonu içeren sulu çözeltide 8 saat hidrotermal ön işlem görmüş ve 2 hafta süresince SBF içerisinde bekletilmiş titanyum numune üzerinde oluşan apatit kaplamaya ait kırılma yüzeyinin SEM görüntüleri ve bu yüzeylere ait EDX analizleridir. Çekme yüzeyine ait görüntü **Şekil 4.45. A’** da, titanyum yüzeyine ait görüntü ise **Şekil 4.45. B’** de gösterilmiştir. Çekme yüzeyinde yapılan EDX analizleri incelendiğinde Ca, P, O pikleri ve eser miktarda Na ve Mg pikleri görülmektedir. Diğer pikler ise kaplamada ki apatit mineralinden gelmektedir. Kopma yüzeyleri incelendiğinde kopmanın homojen olduğu ve titanyum yüzeyinin tamamında bulunan apatit kaplamanın çekme yüzeyinde kaldığı görülmektedir. Titanyum yüzeyinde hidrotermal sonrası büyüyen kalsiyumların bir kısmının yüzeyden kopmadığı görülmektedir. Bu kalsiyumlara ait pikler 3 ve 4. bölgelerde yapılan EDX analizlerinde belirlenmiştir. Ca pikleri yüzeyde büyüyen portlandit kristallerinden geldiği düşünülmektedir. Portlandit

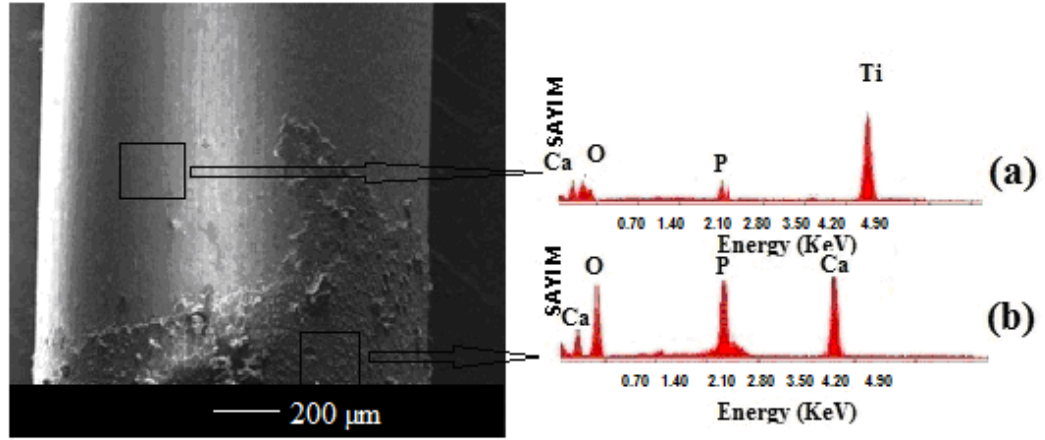
kristallerinin yüzeyde kalması titanyum yüzeyine iyi tutunduğunu göstermektedir. Bunun yanı sıra apatit/titanyum ara yüzey bağlanma mukavemetine değerine katkıda bulunduğu düşünülmektedir. Portlandit kristallerinin titanyum yüzeyinde kalması titanyum/portlandit arası bağlanma mukavemetinin apatit kaplamadan daha yüksek olduğunu düşünülmektedir.



Şekil 4.45. 230 °C’ de 0.2 mol/L- 8 saat Ca iyonu içeren ortamda ön işlem görmüş ve 2 hafta süresince SBF içerisinde bekletilmiş titanyum numune üzerinde oluşan apatit kaplamaya ait kırılma yüzeyinin SEM görüntüleri ve bu yüzeylere ait EDX analizleri. (a) Çekme aparatının yüzeyi, (b) Titanyum bulunan yüzey.

Şekil 4.46. ise 0.2 mol/L Ca iyonu içeren ortamda 8 saat hidrotermal ön işlem görmüş ve 2 hafta süresince SBF içerisinde bekletilmiş titanyum tellere ait SEM ve EDX görüntüleridir. A bölgesinden elde edilen EDX analizi kesme mukavemetinin belirlendiği B noktasına ait yüzey ise apatit minerali ile kaplı titanyum tellere ait

yüzeydir. Elde edilen EDX analiz sonuçlarına göre A bölgesinde eser miktar apatit mineraline ait pikler bulunurken, titanyum' a ait pikler baskın şekilde görülmektedir.



Şekil 4.46. 230 °C' de 0.2 mol/L- 8 saat Ca iyonu içeren ortamda ön işlem görmüş ve 2 hafta süresince SBF içerisinde bekletilmiş titanyum tel (a) Titanyum tel yüzeyi, (b) Titanyum yüzeyde kalan apatit tabakası.

5. GENEL SONUÇ ve ÖNERİLER

5.1. Genel Sonuçlar

Bu çalışmada, saf titanyum(%99.6) numunelere yüzey modifikasyon işlemlerinden biri olan hidrotermal yöntem uygulanmıştır. Bu yöntemle farklı mol/L de kalsiyum içeren çözeltilerde sabit sıcaklıkta (230 °C) hidrotermal ön işlem koşulları uygulandıktan sonra titanyum yüzeyi üzerindeki pasif oksit tabakası (TiO₂) aktif hale getirilmiştir. Metal yüzeye uygulanan hidrotermal ön işlem sonucu çok ince bir katmanın oluşması nedeniyle XRD analizi ile herhangi bir sonuç elde edilememiştir. Hidrotermal işlem sonrası oluşan yüzey XPS analizi yardımıyla analiz edilmiştir.

Farklı koşullarda hidrotermal ön- işlem uygulanan titanyum numuneler SBF yardımıyla “kemiğe benzer apatit” olarak adlandırılan B tipi karbonatlı hidroksiapatit ile kaplanması sağlanmıştır. Yapılan analizler sonucunda hidrotermal ortamda kalsiyum oranının ve bekleme süresinin artırılması ile metal yüzeyde portlandit kristallerinin oluştuğu gözlenmiştir. Bu kristallerin titanyum yüzeyde kemiğe benzer apatit oluşumunu hızlandırdığı ve mekanik özellikleri iyileştirdiği belirlenmiştir. Hidrotermal ön işlem sonucunda metal üzerinde oluşan ince film katmanı ve metal altlık arasında herhangi bir ara yüzey çatlağının oluşmaması kaplamanın mukavemetinin güvenilirliğini arttırmaktadır.

230 °C’ de 0.2 mol/L kalsiyum iyonu içeren ortamda 8 saat işlem görmüş titanyum numuneler, SBF içerisinde 1 hafta beklemiş ve numunelerin üzerinde oluşan kaplamalarda, kurutma çatlağı oluşmadan kemiğe benzer apatit oluştuğu gözlenmiştir. 230 °C’ de 0.2 mol/L kalsiyum iyonu içeren ortamda 1 saat işlem görmüş ve SBF içerisinde 1 hafta beklemiş olan numunelerde ise çatlak olmamasına karşın tamamının kaplanmadığı gözlenmiştir. Hidrotermal işlem süresinin 8 saat’ e çıkarılmasıyla yüzeyde oluşan kalsiyumun artması, yüzeyde oluşan apatit miktarını arttırmış, 1 hafta SBF içerisinde metal yüzeyinin tamamen kaplandığı gözlenmiştir.

Hidrotermal ortamda bekleme süresinin ve konsantrasyonun artırılması buna bağlı olarak metal yüzeyde kalsiyumun artması bağlanma ve kesme mukavemetini arttırmıştır.

Titanyum yüzeyinde apatit kalınlığının artması ile çatlakların ve üzüm salkımı olarak adlandırılan yapıların artmasından dolayı, tel numunelerde kesme

mukavemetinin belirlenmesinde 2 haftalık numunelerin mukavemet değerlerinde bir miktar azalma olduğu gözlenmiştir.

Laboratuar ortamında deneysel şartlar altında, kullanılan SBF, biyomimetik olarak apatit üretme kapasitesine sahiptir. SEM yüzey görüntülerine dayanarak ve mekanik çekme testleri sonucunda, apatit katmanının titanyum metal altlığa iyi tutunduğu en uygun şartların, 0.2 mol/L Ca iyonu içeren ortamda ve 8 saat hidrotermal ön işlem uygulanmış, 1 hafta SBF içinde beklemiş numunelerdir.

5.2. Öneriler

Bu çalışma sonucunda elde edilen veriler göz önüne alındığında hidrotermal içerisinde kalsiyum iyonunun yüzey morfolojisine ve mekanik özellikleri iyileştirdiği görülmüştür. Bu sebeple bundan sonra yapılacak çalışmalarda hidrotermal ortam içerisindeki kalsiyum iyon konsantrasyonu değiştirilebilir. Konsantrasyon değişiminin yanı sıra hidrotermal süresinin değişimi, kaplama kalitesi ve SBF içerisinde kaplama süresini kısalttığı göz önünde bulundurularak hidrotermal de bekleme süresi arttırılarak kaplama kinetiğine etkisi incelenebilir. Metal yüzeyinde pürüzlülüğü arttırılabilir ya da titanyum yüzeyinde porozite oluşturulup kaplamaya etkisi incelenebilir. Titanyum tellerin yüzey alanlarının az olması sebebiyle daha farklı konsantrasyonlarda ve bekleme süresi değiştirilerek SBF içerisinde kısa sürede kaplama sağlanabilir. Bunlara ek olarak kullanılan SBF' in konsantrasyonu azaltılarak ya da artırılarak kaplama kalitesine etkisi incelenebilir.

KAYNAKLAR

1. Williams, D.F., *Introduction: Implantable materials and infection*. Injury, 1996. **27**(Supplement 3): p. S-S.
2. Orlovskii, V.P., V.S. Komlev, and S.M. Barinov, *Hydroxyapatite and hydroxyapatite-based ceramics*. Inorganic Materials, 2002. **38**(10): p. 973-984.
3. Mudali, U.K., T.M. Sridhar, and B. Raj, *Corrosion of bio implants*. Sadhana-Academy Proceedings in Engineering Sciences, 2003. **28**: p. 601-637.
4. Lee, J.-H., et al., *Effect of implant size and shape on implant success rates: A literature review*. The Journal of Prosthetic Dentistry, 2005. **94**(4): p. 377-381.
5. M, S., *Titanium alloys for hip joint replacements*. Clinical Materials, 1987. **2**(1): p. 1-13.
6. Rack, H.J. and J.I. Qazi, *Titanium alloys for biomedical applications*. Materials Science and Engineering: C, 2006. **26**(8): p. 1269-1277.
7. Kokubo, T., et al., *REVIEW Bioactive metals: preparation and properties*. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2004. **15**(2): p. 99-107.
8. Dorozhkin, S.V., *Bioceramics of calcium orthophosphates*. Biomaterials, 2010. **31**(7): p. 1465-1485.
9. Pilliar, R.M., *Metallic Biomaterials*
Biomedical Materials, R. Narayan, Editor. 2009, Springer US. p. 41-81.
10. Niinomi, M., *Mechanical properties of biomedical titanium alloys*. Materials Science and Engineering A, 1998. **243**(1-2): p. 231-236.
11. Zylberberg, L., *New data on bone matrix and its proteins*. Comptes Rendus Palevol, 2004. **3**(6-7): p. 591-604.
12. Teker, D., *Hidrotermal Ön-İşlem Yapılmış Titanyum Yüzeyinin Yapay Vücut Sıvısı (SBF) Yardımıyla Apatit Mineraliyle Kaplanması*. 2010, GYTE.
13. Kuvat, S.V., et al., *Improving bony stability in maxillofacial surgery: use of osteogenetic materials in patients with profound (≥ 5 mm) maxillary advancement, a clinical study*. Journal of Plastic, Reconstructive & Aesthetic Surgery, 2009. **62**(5): p. 639-645.
14. Kokubo, T., et al., *Development of bioactive materials based on surface chemistry*. Journal of the European Ceramic Society, 2009. **29**(7): p. 1267-1274.
15. Kokubo, T., T. Matsushita, and H. Takadama, *Titania-based bioactive materials*. Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**(2-3): p. 1553-1558.
16. Kokubo, T., ed. *Bioceramics and their clinical applications*. Tadashi Kokubo ed. Vol. 1. 2008, Woodhead Publishing in Materials: Japan.
17. Kokubo, T., *Apatite formation on surfaces of ceramics, metals and polymers in body environment*. Acta Materialia, 1998. **46**(7): p. 2519-2527.
18. Kim, H.M., et al., *Bonding strength of bonelike apatite layer to Ti metal substrate*. Journal of Biomedical Materials Research, 1997. **38**(2): p. 121-127.
19. de Andrade, M.C., M.R.T. Filgueiras, and T. Ogasawara, *Nucleation and growth of hydroxyapatite on titanium pretreated in NaOH Solution: Experiments and thermodynamic explanation*. Journal of Biomedical Materials Research, 1999. **46**(4): p. 441-446.

20. Chen, X.-B., et al., *Influence of calcium ion deposition on apatite-inducing ability of porous titanium for biomedical applications*. Acta Biomaterialia, 2009. 5(5): p. 1808-1820.
21. Hamada, K., et al., *Hydrothermal modification of titanium surface in calcium solutions*. Biomaterials, 2002. 23(10): p. 2265-2272.
22. Jonášová, L., et al., *Biomimetic apatite formation on chemically treated titanium*. Biomaterials. 25(7-8): p. 1187-1194.
23. Kim, H.M., et al., *Preparation of bioactive Ti and its alloys via simple chemical surface treatment*. Journal of Biomedical Materials Research, 1996. 32(3): p. 409-417.
24. Hanawa, T., et al., *Amount of hydroxyl radical on calcium-ion-implanted titanium and point of zero charge of constituent oxide of the surface-modified layer*. Journal of Materials Science-Materials in Medicine, 1998. 9(2): p. 89-92.
25. Byrappa, K. and M. Yoshimura, *Hydrothermal Technology--Principles and Applications*, in *Handbook of Hydrothermal Technology*. 2001, William Andrew Publishing: Norwich, NY. p. 1-52.
26. Nakagawa, M., et al., *Effects of hydrothermal treatment with CaCl₂ solution on surface property and cell response of titanium implants*. Journal of Materials Science-Materials in Medicine, 2005. 16(11): p. 985-991.
27. Sultana, R., et al., *Surface modification of titanium with hydrothermal treatment at high pressure*. Dental Materials Journal, 2006. 25(3): p. 470-479.
28. Chen, X., et al., *Microstructures and bond strengths of the calcium phosphate coatings formed on titanium from different simulated body fluids*. Materials Science and Engineering: C, 2009. 29(1): p. 165-171.
29. Sağ, C.P., *Titanyum Yüzeyinde Yapay Vücut Sıvısı Yardımıyla Oluşturulan Apatit Kaplamanın Titanyum Metal Altlığına Tutunma Mukavemetinin İncelenmesi*. 2010, GYTE.
30. Kokubo, T. and H. Takadama, *How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?* Biomaterials, 2006. 27(15): p. 2907-2915.
31. Zapanta LeGeros, R., *Apatites in biological systems*. Progress in Crystal Growth and Characterization, 1981. 4(1-2): p. 1-45.
32. Pan, H., et al., *Apatite-formation ability - Predictor of "bioactivity"?* Acta Biomaterialia, 2010. 6(11): p. 4181-4188.
33. Rodríguez-Lorenzo, L.M., *Studies on calcium deficient apatites structure by means of MAS-NMR spectroscopy*. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2005. 16(5): p. 393-398.
34. Ivanova, T.I., et al., *Crystal Structure of Calcium-Deficient Carbonated Hydroxyapatite. Thermal Decomposition*. Journal of Solid State Chemistry, 2001. 160(2): p. 340-349.
35. Dorozhkin, S., *Calcium orthophosphates*. Journal of Materials Science, 2007. 42(4): p. 1061-1095.
36. Kalita, S.J., A. Bhardwaj, and H.A. Bhatt, *Nanocrystalline calcium phosphate ceramics in biomedical engineering*. Materials Science and Engineering: C, 2007. 27(3): p. 441-449.
37. Yang, B., et al., *Preparation of bioactive titanium metal via anodic oxidation treatment*. Biomaterials, 2004. 25(6): p. 1003-1010.
38. Feng, B., et al., *Carbonate apatite coating on titanium induced rapidly by precalcification*. Biomaterials, 2002. 23(1): p. 173-179.

39. Tas, A.C. and S.B. Bhaduri, *Rapid coating of Ti6Al4V at room temperature with a calcium phosphate solution similar to 10x simulated body fluid*. Journal of Materials Research, 2004. **19**(9): p. 2742-2749.
40. Jalota, S., S.B. Bhaduri, and A.C. Tas, *Effect of carbonate content and buffer type on calcium phosphate formation in SBF solutions*. Journal of Materials Science-Materials in Medicine, 2006. **17**(8): p. 697-707.
41. Kokubo, T., et al., *Spontaneous formation of bonelike apatite layer on chemically treated titanium metals*. Journal of the American Ceramic Society, 1996. **79**(4): p. 1127-1129.
42. Dorozhkina, E.I. and S.V. Dorozhkin, *Surface mineralisation of hydroxyapatite in modified simulated body fluid (mSBF) with higher amounts of hydrogencarbonate ions*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2002. **210**(1): p. 41-48.
43. Taş, D.D.A.C., *Gözenekli Kalsiyum Fosfat Biyoseramiklerin Üretimi*. 1998, Orta Doğu Teknik Üniversitesi: Ankara. p. 1-54.
44. Zhu, L., et al., *Biomimetic coating of compound titania and hydroxyapatite on titanium*. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2007. **83A**(4): p. 1165-1175.
45. Narayanan, R., et al., *Calcium phosphate-based coatings on titanium and its alloys*. Journal of Biomedical Materials Research Part B-Applied Biomaterials, 2008. **85B**(1): p. 279-299.
46. Kokubo, T., *Design of bioactive bone substitutes based on biomineralization process*. Materials Science and Engineering: C, 2005. **25**(2): p. 97-104.
47. Jalota, S., et al., *A protocol to develop crack-free biomimetic coatings on Ti6Al4V substrates*. Journal of Materials Research, 2007. **22**(6): p. 1593-1600.
48. Buddy D. Ratner, A.S.H., *Biomaterials Science*. 1990, Tokyo: Academic Press.
49. Wang, X., et al., *Effect of heat-treatment atmosphere on the bond strength of apatite layer on Ti substrate*. Dental Materials, 2008. **24**(11): p. 1549-1555.
50. Yoshimura, M., et al., *Formation of growing integrated layer [GIL] between ceramics and metallic materials for improved adhesion performance*. Materials Science and Engineering: B, 2008. **148**(1-3): p. 2-6.
51. ; Available from: www.astm.org/standards/C633.htm.
52. Cheng, K., et al., *Bonding strength of fluoridated hydroxyapatite coatings: A comparative study on pull-out and scratch analysis*. Thin Solid Films, 2009. **517**(17): p. 5361-5364.
53. Yang, S., et al., *Adhesion strength of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings on laser gas-nitrided pure titanium*. Surface and Coatings Technology, 2009. **203**(20-21): p. 3116-3122.
54. Onoki, T. and T. Hashida, *New method for hydroxyapatite coating of titanium by the hydrothermal hot isostatic pressing technique*. Surface and Coatings Technology, 2006. **200**(24): p. 6801-6807.
55. Ma, J., et al., *Biomimetic processing of nanocrystallite bioactive apatite coating on titanium*. Nanotechnology, 2003. **14**(6): p. 619-623.
56. Qu, H.B. and M. Wei, *Improvement of bonding strength between biomimetic apatite coating and substrate*. Journal of Biomedical Materials Research Part B-Applied Biomaterials, 2008. **84B**(2): p. 436-443.

57. Gerth, H.U.V., et al., *A three layer structure model of fluoridated enamel containing CaF_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and FAp*. Dental Materials, 2007. **23**(12): p. 1521-1528.
58. Ohtsu, N., et al., *Characterization of CaTiO_3 thin film prepared by ion-beam assisted deposition*. Surface and Coatings Technology, 2006. **200**(18-19): p. 5455-5461.
59. Huang, P., K. Xu, and Y. Han, *Formation mechanism of biomedical apatite coatings on porous titania layer*. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2007. **18**(3): p. 457-463.
60. Asami, K., et al., *CaTiO_3 films sputter-deposited under simultaneous Ti-ion implantation on Ti-substrate*. Surface and Coatings Technology, 2005. **200**(1-4): p. 1005-1008.
61. Holliday, S. and A. Stanishevsky, *Crystallization of CaTiO_3 by sol-gel synthesis and rapid thermal processing*. Surface and Coatings Technology. **188-189**: p. 741-744.
62. Jamieson, M.A., N. Serpone, and E. Pelizzetti, *4 Titanium*. Coordination Chemistry Reviews, 1987. **78**: p. 147-251.
63. Dorozhkin, S.V., E.I. Dorozhkina, and M. Epple, *A model system to provide a good in vitro simulation of biological mineralization*. Crystal Growth & Design, 2004. **4**(2): p. 389-395.
64. Dilek Teker, C.P.S., Mehmet Dinçer, Sedat Alkoy, Koray Öztürk, *Effect of the Hydrothermal Heat Treatment Conditions of Titanium Substrates on the Bio-Mimetically Grown "Bone-Like" Apatite Coatings*. 2010.

ÖZGEÇMİŞ

Mehmet Dinçer 1985 yılında Çanakkale’ de dünyaya geldi. İlköğrenimini Ezine Cevatpaşa İlkokulunda, Orta ve Lise öğrenimini Çanakkale Kolej’ inde tamamladı. 2004 yılında girdiği Dumlupınar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Seramik Mühendisliği Bölümü’nden 2008 yılında mezun oldu. 2008 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği’nde yüksek lisans öğrenimine başladı.