

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİYOMEDİKAL UYGULAMALARDA KULLANILAN
Ti6Al4V ALAŞIMININ YÜZEY MODİFİKASYONU VE İN
VİTRO BİYOAKTİVİTESİNİN İNCELENMESİ**

Metalurji ve Malzeme Mühendisi Harika YILDIZ

**FBE Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Üretim Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. A.Binnaz HAZAR YORUÇ

İSTANBUL, 2010

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KISALTMA LİSTESİ.....	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
ÖNSÖZ.....	xii
ÖZET.....	xi
ABSTRACT	xii
1. GİRİŞ	1
2. TİTANYUM VE ALAŞIMLARI	2
2.1. Titanyumun Tarihçesi ve Özellikleri.....	2
2.2. Titanyumun Alaşım Türleri	3
2.2.1. Alfa(α) Alaşımları	5
2.2.2. Alfa Yakın(α) Alaşımları.....	5
2.2.3. Beta(β) Alaşımları.....	6
2.2.4. $\alpha + \beta$ Alaşımları	6
2.3. Titanyumun Mekanik Özellikleri.....	7
2.4. Titanyumun Yüzey Yapısı ve Özellikleri.....	12
2.5. Titanyumun Korozyon Özellikleri.....	14
2.6. Titanyumun Biyolojik Özellikleri.....	16
3.TİTANYUM VE ALAŞIMLARININ BİOMEDİKAL UYGULAMALARI.....	18
3.1 Ortopedik ve Dental Uygulamalarda Kullanılan Titanyum Alaşımları	18
3.2 Titanyumun Kardiyolojik Uygulamaları.....	20
3.3 Titanyumun Diğer Biomedikal Uygulamaları.....	21
4.TİTANYUM ESASLI İMPLANT MALZEMELERİNE UYGULANAN YÜZEY İŞLEMLERİ	23
4.1.Mekanik Yöntemler	24
4.1.1 Talaşlı İmalat	24
4.1.2 Zımparalama ve Parlatma	25
4.1.3 Kumlama	25
4.2 Kimyasal Yöntemler	27
4.2.1 Asidik İşlem	27
4.2.2 Alkali İşlemi	29
4.2.3 Hidrojen Peroksit İşlemi.....	33
4.2.4 Sol-jel	35
4.2.5 Anodik Oksidasyon	36

4.2.6 Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD).....	39
4.2.7 Biyokimyasal Yöntem.....	42
4.3 Fiziksel Metotlar	43
4.3.1 Termal Püskürtme	43
4.3.1.1 Plazma Püskürtme	43
4.3.1.1.1 Plazma Püskürtmeyle Hidroksiapatit Kaplama.....	45
4.3.1.1.2 Plazma Püskürtmeyle Kalsiyum Silikat Kaplama.....	47
4.3.1.1.3 Plazma Püskürtmeyle Titanyum Kaplama.....	48
4.3.2 Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD).....	48
4.3.2.1 Buharlaştırma	49
4.3.2.2 İyon Kaplama.....	49
4.3.2.3 Sıçratma	49
4.3.3 İyon Demeti Teknolojisi.....	50
4.3.4 Laserle Yüzey Modifikasyonu.....	51
4.4 Biyomalzemelere Uygulanan Yüzey İşlemlerinin Sebepleri.....	56
4.5 Yüzey Modifikasyon İşlemlerinin Karşılaştırılması	56
5. DENEYSEL ÇALIŞMA	57
5.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar.....	57
5.1.1. Deney Numuneleri	57
5.1.2. Kumlama İşlemlerinde Kullanılan Aşındırıcı Tozlar.....	59
5.1.2.1 Hidroksiapatit (HA).....	59
5.1.2.2 Zirkonya Kumlama Tozları.....	60
5.1.3 Sentetik Vücut Sıvısı (SVS) Hazırlamak İçin Kullanılan Kimyasallar.....	61
5.1.4 Kullanılan Cihazlar.....	61
5.1.4.1 Yüzey Pürüzlülüğü Ölçüm Cihazı.....	61
5.1.4.2 Kumlama Cihazı.....	62
5.1.4.3 Er: YAG Laser.....	62
5.1.4.4 Masaüstü Taramalı Elektron Mikroskobu.....	63
5.1.4.5 X Işını Floresan (XRF) Spektrometresi.....	64
5.1.4.6 X Işını Difraksiyonu (XRD).....	65
5.2 Deney Numunelerine Uygulanan İşlemler.....	66
5.2.1 Kumlama İşlemi.....	68
5.2.2 Laser Yüzey İşlemi.....	68
5.3 Deney Sonuçları ve Tartışma.....	69
5.3.1 Kumlama ve Laser İşlemleri ile Modifiye edilmiş Malzemelerin Karakterizasyonu.....	70
5.3.1.1 Yüzey Pürüzlülük Analizleri.....	70

5.3.1.2 Elektron Mikroskobu İncelemeleri (SEM-EDS).....	74
5.3.1.3 XRF ve XRD İncelemeleri.....	80
5.3.2 Sentetik Vücut Sıvısı (SVS) İşlemi.....	83
5.3.2.1 SVS İşlemi Sonrası Taramalı Elektron Mikroskobu İncelemeleri (SEM-EDS).....	85
6. SONUÇLAR.....	106
7. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	116
8. KAYNAKLAR.....	117
ÖZGEÇMİŞ.....	121

KISALTMA LİSTESİ

XRF	X-Ray Fluorescence (X-ışın Floresan)
XRD	X-Ray Diffraction (X-ışın Difraksiyonu)
CVD	Chemical Vapor Deposition (Kimyasal Buhar Biriktirme)
PVD	Physical Vapor Deposition (Fiziksel Buhar Biriktirme)
HA	Hydroxyapatite (Hidroksiapatit)
SSP	Super Short Pulse (Süper Kısa Atım)
VSP	Very Short Pulse (Çok Kısa Atım)
SVS	Sentetik Vücut Sıvısı

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1a Rutil kafes sistemi.....	2
Şekil 2.1b Anataz kafes sistemi.....	2
Şekil 2.1c İlmenit kafes sistemi.....	2
Şekil 2.2a Hegzagonal sıkı paket kafes yapısı.....	4
Şekil 2.2b Hacim merkezli kübik kafes yapısı.....	4
Şekil 2.3 Titanyum alaşımlarının tipik çekme dayanımı değerleri.....	8
Şekil 2.4 Ticari saflıkta titanyum için 10.000 saatteki gerilme-kopma eğrileri.....	9
Şekil 2.5 Ticari saflıkta titanyum için 100.000 saatteki gerilme-kopma eğrileri.....	10
Şekil 2.6 Saf titanyumun yüzey filminin şematik görünüşü.....	13
Şekil 2.7 Hava atmosferinde titanyumun izotermal oksidasyon kinetiği.....	14
Şekil 2.8 Hücreler arası etkileşim.....	17
Şekil 3.1 Nitinol Stent SEM Görüntüsü.....	20
Şekil 3.2 Yapay kalp kapakçığı.....	20
Şekil 3.3 Yapay vasküler stentler.....	21
Şekil 3.4 Titanyum kemik vidaları.....	22
Şekil 3.5a Titanyum çubuklar ve korteksle ilgili vidalar.....	22
Şekil 3.5b Kemik- eklenmiş plaka.....	22
Şekil 3.5c Son görünüm.....	22
Şekil 4.1 Alümina ile kumlama yapılmış titanyum levhanın SEM görüntüsü.....	27
Şekil 4.2 HCl asiti içerisinde aşındırılmış titanyum yüzeyinin SEM mikroyapısı.....	28
Şekil 4.3 10 M NaOH içinde 60oC’da 24 saat boyunca işlem görmüş titanyum yüzeyinin SEM mikroyapısı.....	30
Şekil 4.4 10 M NaOH içerisinde 60oC’da 24 saat işlem görmüş, (a) 2 gün, (b) 10 gün SVS içinde bekletilmiş titanyum yüzeylerinin SEM görüntüsü.....	30
Şekil 4.5 Ti implant yüzeyinin SEM görüntüsü; (a) alkali ve ısıt işlem görmüş mikroporoz implant, (b) işlem görmemiş, imalat sırasında aşınmış implant.....	31
Şekil 4.6 (a) Titanyum üzerindeki yapısal değişiklikler, (b) asitle aşındırma sırasında, (c) alkali işlem sırasında ve (d-f) SVS içinde apatit oluşumu.....	33
Şekil 4.7 80oC’de H ₂ O ₂ / HCl işlemi sonrası (a) 20dk, (b) 60 dk boyunca titanyum yüzeyinde titanya jel oluşumu.....	34
Şekil 4.8 80oC’de H ₂ O ₂ / HCl işlemi sonrası 400oC ısıt işlem uygulanan titanyumun,	

(a) 2 gün, (b) 5 gün SVS içerisinde bekletildikten sonra apatit oluşumunun SEM görüntüsü.....	35
Şekil 4.9 Anodizasyon düzeneğinin şematik diyagramı.....	37
Şekil 4.10 Anodik TiO ₂ yüzey morfolojisi SEM resimleri;	
(a) 0.9M H ₂ SO ₄ /0.1M H ₃ PO ₄ içerisinde 180V gerilimle 30 dk	
(b) 0.9M H ₂ SO ₄ /0.1M H ₃ PO ₄ /0.1M sodyum silikat 30 dk	
(c) 0.9M H ₂ SO ₄ /0.1M H ₃ PO ₄ /0.4M sodyum silikat 30 dk	
(d) 0.9M H ₂ SO ₄ /0.1M H ₃ PO ₄ /0.4M sodyum silikat 60dk	
.....	
38	
Şekil 4.11 CVD film büyümesi aşamalarının şematik gösterimi.....	40
Şekil 4.12 Plazma CVD.....	40
Şekil 4.13 Termal CVD.....	40
Şekil 4.14 Titanyum yüzeyinin biyokimyasal modifikasyonunun şematik diyagramı:	
(A) fiziksel veya kimyasal bağlanma bölgesi;	
(B) ψ fonksiyonel grubunca ayarlanan mesafe;	
(C) peptit, protein organo-işlevsel grup gibi kimyasal, biyokimyasal ya da	
biyolojik işlevsellik	42
Şekil 4.15 Ortopedik uygulamalarda kullanılan bir titanyum levhanın plazma sprej yöntemi	
ile kaplanmış yüzeyinin SEM görüntüsü.....	44
Şekil 4.16 Plazma püskürtme meşalesinin şematik diyagramı.....	44
Şekil 4.17 Plazma ışınının ısı dağılımı (Xuanyong vd., 2005).....	44
Şekil 4.18 Plazma püskürtme ile HA kaplama prosesinde kristalleşme derecesinin proses	
parametrelerine bağlı diyagramı.....	46
Şekil 4.19 Çeşitli ark akımlarında plazma püskürtme yöntemiyle yapılmış	
kaplamaların SEM’de çekilmiş kesit fotoğrafları.....	46
Şekil 4.20 Farklı mesafelerde plazma püskürtme yöntemiyle yapılmış HA	
kaplamaların SEM’de çekilmiş kesit fotoğrafları: (a) oda sıcaklığında ve	
(b) 327°C ‘de	47
Şekil 4.21 Plazma püskürtme ile dikalsiyum silikat kaplanmış ve yapay vücut sıvısında	
(SVS) 2 gün bekletilmiş numunelerin (a) yüzey ve (b) kesit görüntüleri.....	48
Şekil 4.22 İnce film ve yüzey modifikasyonu işlemleri sonucu geliştirilen titanyum	
yüzey tabakası.....	51
Şekil 4.23 Laser ışınının oluşum kademeleri.....	52
Şekil 4.24 Tipik bir laserin bileşenleri; 1) kazanım ortamı, 2) lasere pompalanan enerji,	
3) tam yansıtıcı ayna, 4) kısmen yansıtıcı ayna, 5) laser ışını	53

Şekil 4.25 Çeşitli laser tiplerinin tayfları.....	54
Şekil 4.26 Çeşitli laser parametrelerine bağlı olarak oluşmuş yüzey pürüzlülüğünün SEM fotoğrafları	55
Şekil 5.1 İki boyutlu yüzey pürüzlülüğü ölçüm cihazı.....	61
Şekil 5.2 (a) Cihazın dış görünüşü, (b) püskürtme hortumu, (c) ızgara ve kum toplanma haznesi	62
Şekil 5.3 Sert doku laseri.....	63
Şekil 5.4 Yüzey morfolojilerini incelemek için kullanılan masaüstü SEM cihazı	64
Şekil 5.5 XRF cihazı.....	65
Şekil 5.6 XRD cihazı.....	66
Şekil 5.7 Kumlama işlemi uygulanmış numuneler.....	68
Şekil 5.8 (a) Er:YAG laserin ayar paneli, (b) yakım anı.....	69
Şekil 5.9 Kumlama işlemi öncesi ve sonrası yüzey pürüzlülük (Ra) değişimi.....	71
Şekil 5.10 Laser işlemi öncesi ve sonrası yüzey pürüzlülük (Ra) değişimi.....	73
Şekil 5.11 Farklı oranlarda karıştırılmış HA/ZrO ₂ tozları ile kumlanmış numune yüzeylerinin SEM görüntüleri.....	75
Şekil 5.12 SSP ayarında frekans ve güç değerleri değiştirilerek laser yüzey işlemi yapılmış numunelerin SEM görüntüleri.....	77
Şekil 5.13 VSP ayarında frekans ve güç değerleri değiştirilerek laser yüzey işlemi yapılmış numunelerin SEM görüntüleri.....	79
Şekil 5.14 %100 ZrO ₂ ile kumlama işleminin XRF spektrumu (Numuneno:38).....	80
Şekil 5.15 %75 ZrO ₂ + %25 HA toz karışımı ile kumlama işleminin XRF spektrumu (Numune no:38).....	81
Şekil 5.16 % 50ZrO ₂ + %50 HA toz karışımı ile kumlama işleminin XRF spektrumu (Numune no:25).....	81
Şekil 5.17 %25 ZrO ₂ + %75 HA toz karışımı ile kumlama işleminin XRF spektrumu (Numune no:30).....	82
Şekil 5.18 %100 HA toz karışımı ile kumlama işleminin XRF spektrumu (Numune no:16).....	82
Şekil 5.19 Farklı oranlarda HA/ZrO ₂ toz karışımı ile kumlanmış numunelerin XRD spektrumları.....	83
Şekil 5.20 Analiz laboratuvarının görüntüsü.....	84
Şekil 5.21 Hassas terazi.....	84
Şekil 5.22 Manyetik karıştırıcı ısıtıcı.....	85
Şekil 5.23 HA-ZrO ₂ tozlarının farklı oranlarda karıştırılması ile kumlama işlemi görmüş numunelerin 1 gün boyunca SVS içinde bekletilmiş SEM görüntüleri.....	86

Şekil 5.24 HA-ZrO ₂ tozlarının farklı oranlarda karıştırılması ile kumlama işlemi görmüş numunelerin 3 gün boyunca SVS içinde bekletilmiş SEM görüntüleri.....	88
Şekil 5.25 HA-ZrO ₂ tozlarının farklı oranlarda karıştırılması ile kumlama işlemi görmüş numunelerin 7 gün boyunca SVS içinde bekletilmiş SEM görüntüleri.....	90
Şekil 5.26 SSP dalga boyunda farklı frekans, farklı güçte laser işlemi görmüş numunelerin 1 gün boyunca SVS içinde bekletilmiş SEM görüntüleri.....	92
Şekil 5.27 VSP dalga boyunda farklı frekans, farklı güçte laser işlemi görmüş numunelerin 1 gün boyunca SVS içinde bekletilmiş SEM görüntüleri.....	94
Şekil 5.28 SSP dalga boyunda farklı frekans, farklı güçte laser işlemi görmüş numunelerin 3 gün boyunca SVS içinde bekletilmiş SEM görüntüleri.....	96
Şekil 5.29 VSP dalga boyunda farklı frekans, farklı güçte laser işlemi görmüş numunelerin 3 gün boyunca SVS içinde bekletilmiş SEM görüntüleri.....	98
Şekil 5.30 SSP dalga boyunda farklı frekans, farklı güçte laser işlemi görmüş numunelerin 7 gün boyunca SVS içinde bekletilmiş SEM görüntüleri.....	100
Şekil 5.31 VSP dalga boyunda farklı frekans, farklı güçte laser işlemi görmüş numunelerin 7 gün boyunca SVS içinde bekletilmiş SEM görüntüleri.....	102
Şekil 6.1 Frekans – Güç parametreleri arasında yüzey pürüzlülüklerini karşılaştırma (SSP).....	108
Şekil 6.2 Frekans – Güç parametreleri arasında yüzey pürüzlülüklerini karşılaştırma (VSP).....	109
Şekil 6.3 Aynı frekans ve güç değerinde, farklı dalga boylarında oluşan SEM görüntüleri.....	110
Şekil 6.4 HA/ZrO ₂ tozlarının farklı oranlarda karışımları sonucu kumlama işlemi görmüş numunelerin 1, 3 ve 7 gün SVS sonrası işlemi SEM görüntüleri.....	111
Şekil 6.5 SSP dalga boyunda farklı frekans ve güç değerlerinde laser işlemi görmüş numunelerin 1, 3 ve 7 gün SVS işlemi sonrası SEM görüntüleri.....	112
Şekil 6.6 VSP dalga boyunda farklı frekans ve güç değerlerinde laser işlemi görmüş numunelerin 1, 3 ve 7 gün SVS işlemi sonrası SEM görüntüleri.....	113

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Titanyum alaşımlarının sınıflandırılması.....	4
Çizelge 2.2 Ticari saflıkta titanyumun kimyasal bileşimi.....	5
Çizelge 2.3 Bazı α ve α -yakın alaşımlarının mekanik özellikleri.....	5
Çizelge 2.4 Bazı β alaşımlarının mekanik özellikleri.....	6
Çizelge 2.5 Bazı $\alpha + \beta$ alaşımları ve mekanik özellikleri.....	6
Çizelge 2.6 Titanyumun fiziksel özellikleri.....	7
Çizelge 2.7 Titanyum alaşımlarının yorulma dayanımlarının, yüksek dayanımlı malzemeler ile karşılaştırması.....	11
Çizelge 2.8 Titanyum alaşımlarının çekme dayanımı ve kırılma tokluğu değerleri.....	12
Çizelge 2.9 Titanyumun kimyasal çözeltiler içerisinde korozyon dayanımı.....	15
Çizelge 2.10 Metalik biyomalzemelere ait yoğunluk değerleri.....	16
Çizelge 3.1 Biyomedikal uygulamalarda kullanılan titanyum alaşımları.....	18
Çizelge 3.2 Diş hekimliğinde kullanılan titanyum alaşımları ve mekanik özellikleri.....	19
Çizelge 4.1 Titanyum ve alaşımlarına uygulanan yüzey modifikasyon metotları.....	23
Çizelge 4.2 Titanyum ve CVD elmasın özelliklerinin karşılaştırılması.....	41
Çizelge 4.3 Plazma püskürtme ile elde edilmiş kaplama bağ gücü	45
Çizelge 4.4 Renk-dalga boyu-frekans çizelgesi.....	53
Çizelge 4.5 Laser parametre konfigürasyonu.....	54
Çizelge 5.1 Deneysel çalışmada kullanılan Ti6Al4V alaşımının kimyasal bileşimi.....	57
Çizelge 5.2 Deneysel çalışmalarda kullanılmış olan numunelere uygulanan yüzey işlemleri.....	57
Çizelge 5.3 Hidroksiapatitin medikal uygulamadaki tarihsel gelişimi.....	59
Çizelge 5.4 Deneysel çalışmalarda kullanılmış olan HA'in özellikleri.....	60
Çizelge 5.5 Deneysel çalışmalarda kullanılan ZrO ₂ kumlama tozlarının özellikleri.....	60
Çizelge 5.6 SVS çözeltisi hazırlamak için kullanılan kimyasallar ve özellikleri.....	61
Çizelge 5.7 Deneysel çalışmalarda kullanılan Er: YAG laserin özellikleri.....	62
Çizelge 5.8 Deneysel çalışmalarda kullanılan Er: YAG laserin atım genişlikleri.....	63
Çizelge 5.9 Tüm numunelerin yüzey işlemi uygulanmadan önceki yüzey pürüzlülük (Ra) değerleri.....	66
Çizelge 5.10 Kumlama işleminden önce ve sonra yüzey pürüzlülük (Ra) değişimi.....	70
Çizelge 5.11 Laser işleminden önce ve sonra yüzey pürüzlülük (Ra) değerleri.....	72
Çizelge 5.12 Farklı oranlarda karıştırılmış HA-ZrO ₂ tozları ile kumlanmış numunelerin EDS analizleri.....	74
Çizelge 5.13 Kumlama işlemi görmüş ve SVS çözeltisinde 1, 3 ve 7 gün bekletilmiş	

numunelerin EDS analizleri.....	103
Çizelge 5.14 SSP dalga boyunda laser işlemi görmüş numunelerin SVS çözeltisinde 1, 3 ve 7 gün bekletilmiş numunelerin EDS analizleri.....	104
Çizelge 5.15 VSP dalga boyunda laser işlemi görmüş ve SVS çözeltisinde 1, 3 ve 7 gün bekletilmiş numunelerin EDS analizleri.....	105
Çizelge 6.1 Kumlama öncesi ve sonrası yüzey pürüzlülüğü (Ra) değişimi.....	106
Çizelge 6.2 Laser öncesi ve sonrası yüzey pürüzlülük (Ra) değişimi.....	107
Çizelge 6.3 Kumlama işlemi sonrası EDS analizi sonuçları.....	114
Çizelge 6.4 Kumlama işlemi görmüş ve SVS çözeltisinde 1, 3 ve 7 gün bekletilmiş numunelerin EDS analizleri.....	114
Çizelge 6.5 SSP dalga boyunda laser işlemi görmüş ve SVS çözeltisinde 1, 3 ve 7 gün bekletilmiş numunelerin EDS analizleri.....	114
Çizelge 6.6 VSP dalga boyunda laser işlemi görmüş ve SVS çözeltisinde 1, 3 ve 7 gün bekletilmiş numunelerin EDS analizleri.....	115

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmamı derin bilgi ve tecrübesiyle yönlendiren, desteğini, sabrını ve bilgisini esirgemeyen değerli hocam Sayın Yrd. Doç.Dr. A.Binnaz Hazar Yoruç’a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim süresince desteğini ve hoşgörüsünü benden esirgemeyen Sayın Müdürüm Selahattin Kaya’ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Numunelerimin XRF incelemeleri için olanak sağlayan Terra Ltd. firması yetkililerinden İlker Çevik’e, XRD yapısal incelemelerinin yapılmasına olanak sağlayan İTÜ Metalurji Malzeme Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Prof.Dr. Mustafa Ürgen’e, laser yüzey işlemi deneylerinin yapılmasını sağlayan Marmara Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi öğretim üyesi sayın Prof.Dr. B. Cem Şener’e yardımlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca yüzey kumlama işlemlerinin uygulanması için gösterdiği içten ilgi ve katkılarından dolayı Auer Yüzey Kumlama Tekniği Ticaret Ltd. firması yetkililerinden Rıfat Zafer Çubukçuoğlu’na teşekkür ederim.

Hayatımın tüm aşamalarında her zaman yanımda olan, her türlü maddi ve manevi desteği sağlayan aileme teşekkür etmeyi borç bilirim.

Harika YILDIZ

BİYOMEDİKAL UYGULAMALARDA KULLANILAN Tİ6AL4V ALAŞIMININ YÜZEY MODİFİKASYONU VE İN VİTRO BİYOAKTİVİTESİNİN İNCELENMESİ

Harika YILDIZ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği/Üretim, Yüksek Lisans Tezi

Kemik ve implant arasındaki sürekli temas nedeniyle kemik bütünleşmesini (osseointegration) geliştirmek için cerrahi teknik ve implant materyali kadar yüzey özelliklerinin geliştirilmesinin de son derece önemli olduğu bilinmektedir. Yapılan araştırmalar implant yüzey özelliklerinin kemiğin iyileşme cevabı üzerinde rol oynadığını göstermektedir. Pürüzlü yüzey elde etmek için kullanılan yöntemler arasında kumlama ile laser işlemi kemik cevabı açısından ve diğer yöntemlerin hemen hepsinde oluşan istenmeyen fazlar ya da ara yüzeyde kalan safsızlıklar sebebiyle oluşan uyumsuzluklar açısından daha başarılı sonuçlar göstermektedir. Kumlama tekniğinde bugüne kadar aşındırıcı olarak SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$, hidroksiapatit (HA) gibi malzemeler yaygın olarak kullanılmıştır. Son yıllarda ise biyouyumluluğu ve aşınma direnci yüksek olan ZrO_2 tozları da titanyum ve alaşımlarının yüzey modifikasyonunu geliştirmek için kullanılmaya başlanmıştır. Bu çalışmada biyouyumluluğu arttırmak ve yüzey üzerinde biyoaktif yapılar oluşturmak amacı ile ZrO_2 ve HA değişik oranlarda hazırlanarak birlikte kullanılmıştır. Genel olarak kullanılmış değişik ZrO_2+HA toz oranlarının tümü genel olarak yüzey pürüzlülüğünü arttırmıştır. Ayrıca sentetik vücut sıvıları (SVS) içinde bekletilmiş numunelerin yüzeylerinde önemli miktarda biyoaktif Ca/P içeren yapılar oluşmuştur.

Son zamanlarda yapılan çalışmalar, daha temiz çalışma olanağı sağlayan ve işlem parametreleri kolaylıkla kontrol edilebilen laser ışınlaması (laser irradiation) yöntemine yönelmiştir. Dental ve medikal implantlarda uygun yüzey özellikleri elde etmek için laser yüzey işleminin uygulanması sırasında tekrarlama hızı, atım enerjisi, tarama hızı ve akıcılık gibi parametreler önemli olmaktadır. Bu çalışmada; medikal amaçla kullanılan Ti6Al4V alaşımının yüzey topografisi ve SVS çözeltileri içinde in vitro biyoaktiflikleri hakkında bilgi edinmek için iki grupta incelemeler yapılmıştır: Birinci grupta HA (Hidroksiapatit) ve ZrO_2 tozları ile kumlama işlemi, ikinci grupta Er:YAG sert doku laseri ile yüzey modifikasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Değişik koşullarda kumlama ve laser ışınlaması yapılmış deney numunelerinde oluşan yüzey topografileri, bu topografilerin malzemenin biyoaktifliğine etkileri ve uygulanan parametreler ile ilişkileri SEM ve EDS yöntemleri ile incelenmiştir. Kumlama işleminin laser işlemine göre Ra yüzey pürüzlülük değerlerini daha fazla arttırdığı, kumlama ortamında ZrO_2 tozunun bulunmasının metal yüzeyinde HA tutunmasına önemli katkı sağladığı, her iki yüzey işleminin numunelerin yüzey morfolojilerini belirgin şekilde değiştirdiği ve kumlama işleminin laser işlemine göre daha pürüzlü yüzey yapısı oluşturduğu görülmüştür. ZrO_2 ve HA tozlarının değişik oranlarda uygulandığı numune yüzeyleri SVS çözeltileri ile temas ettiklerinde Ca/P birikiminin laser işlemi görmüş yüzeylerden daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ti6Al4V, yüzey modifikasyonu, ZrO_2/HA kumlama, laser, yüzey pürüzlülüğü, biyoaktivite.

JÜRİ:

1. Yrd.Doç.Dr. A.Binnaz HAZAR YORUÇ
2. Prof.Dr. Ahmet ÜNAL
3. Doç.Dr. Yaşar ÖZKAN

Kabul Tarihi: 23.08.2010
Sayfa Sayısı: 122

SURFACE MODIFICATION AND IN VITRO BIOACTIVITIES RESEARCH OF Ti6Al4V ALLOYS WHICH IS USED for BIOMEDICAL APPLICATIONS

Harika YILDIZ

Metallurgical and Material Engineering/Extractive, M.S. Thesis

Many studies have shown that the properties of the implant surface have an active role during the bone healing. Therefore, besides improving the surgical techniques and developing novel implant materials, surface properties of the implant material need also to be improved in order to achieve proper osseointegration due to its interactions with the bone during the healing. Sandblasting and laser processes produced more successful results in terms of bone response. The other methods used for producing rough surfaces resulted in undesirable phases or disarrangements due to the impurities formed in between the layers. To this date, materials like SiO₂, Al₂O₃, SiO₂+Al₂O₃, HA have been extensively used as abrasives. Recently ZrO₂ dust due to its high abrasive resistance and bio-compatibility has been used for improving and modifying titanium and its alloys' surface. In this study, we have used ZrO₂ and HA mixtures in different ratios and used this mixtures to increase biocompatibility and to develop bioactive structures. As a result, it is observed that all of these compounds have resulted in increased surface roughness. In addition to this, massive amounts of bioactive Ca/P were observed on these surfaces that were stored in SBF. Laser irradiation method has been used recently since it provides easy controlled process parameters and it provides cleaner working environment. Parameters like repetition rate, pulse energy, scanning rate and fluency have an important role in obtaining the most desired surface properties on dental and medical implants when the laser surface process applied. During the course of this study, we have analyzed two different groups in order to understand the surface topography of Ti6Al4V alloy and its in vitro bioactivities in SBF. The first group was tested using the sandblasting process with HA and ZrO₂ dust and the second group was tested using the surface modification processes with the Er:YAG rough tissue laser. Surface topographies of sandblasted and laser beamed experimental samples, its effect on the bioactivity and its relationship with applied parameters were analyzed using the SEM and EDS techniques. As a result, it has been observed that the sandblasting process increases the Ra value of surface roughness more than the laser process. Both of the surface processes changed the surface structures of samples distinctly and the sandblasting process resulted in more rough surface structure compared to the laser process. ZrO₂ dust helps HA powder stick to the metal surface during the sandblasting process. Finally, as the sample surfaces with different ratios of ZrO₂ and HA dusts contacted with SBF solutions, higher Ca/P accumulation has been observed compared to the laser processed surfaces.

Keywords: Ti6Al4V, surface modification, ZrO₂/HA blasting, laser, surface roughness, bioacvtivity.

JÜRİ:

1. Yrd.Doç.Dr. A.Binnaz HAZAR YORUÇ
2. Prof.Dr. Ahmet ÜNAL
3. Doç.Dr. Yaşar ÖZKAN

Kabul Tarihi: 23.08.2010
Sayfa Sayısı: 122

1. GİRİŞ

Titanyum nadiren bulunabilen bir metal olmasına rağmen günümüzde endüstrinin kullandığı en önemli metaller arasında yer almaktadır. Sanayide kullanılan metaller arasında titanyum ve titanyum esaslı malzemeler yüksek maliyetleri ile dikkat çekerler. Titanyum ve alaşımları; düşük yoğunluk, mukavemet, kırılma dayanımı ve korozyon direnci gibi önemli özellikleri bir arada bulundurabilmeleri sayesinde birçok uygulamada kullanılmaktadırlar. Ayrıca üstün biyouyumluluklarından dolayı sert doku, kalp ve damar, ortopedi gibi medikal uygulamalarda da yaygın olarak tercih edilmektedirler. Son yıllarda yapılan çalışmalarda biyouyumlu olmalarına rağmen vücut içerisinde bir miktar iyon salınımı yaptıkları belirlenmiştir (Niinomi, 1998).

Kısmi metal çözünürlüğünü önlemek için titanyum implantlara farklı yüzey modifikasyon işlemleri uygulanmaktadır. Tüm yöntemlerde amaç implanttan biyolojik ortama iyon salınımını en aza indirmek, vücudun implant malzemesine yanıtı kontrol etmek ve implant malzemesine yanıtı kontrol etmek ve implantın kemiğe tutunma miktarını belirlemektir (Browne, M., Gregson, P.J., 1993).

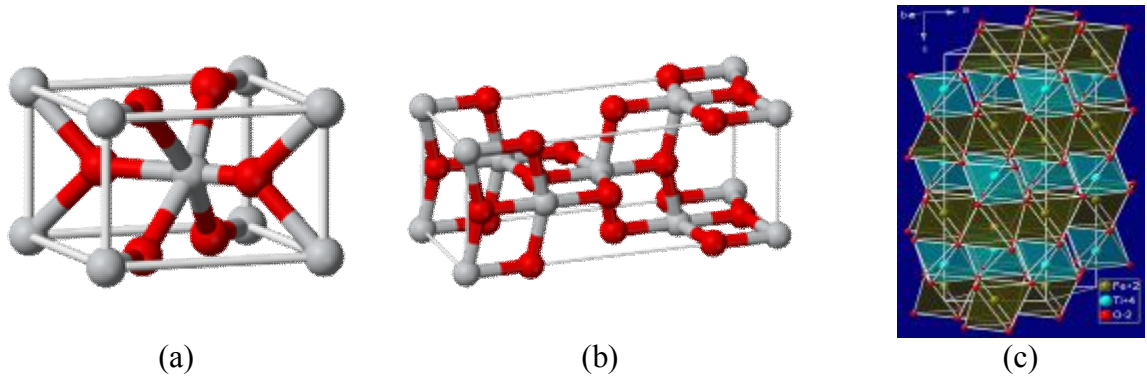
Tez çalışmasının birinci bölümünde medikal uygulamalarda kullanılan titanyum ve alaşımlarının özelliklerini, biyomedikal uygulamalarını, yüzey modifikasyon yöntemlerini içermekte olup, deneysel çalışmalar kapsamında ise kumlama ve laser işlemleri ile yüzey özellikleri değiştirilmiş Grade 5 tip Ti6Al4V implant malzemesinin özellikleri incelenmiştir. Farklı yüzey işlemleri uygulanmış malzemelere yapılan incelemeler sonucunda hem modifikasyon yöntemlerinin karşılaştırılması hem de yöntemlerin kendi içindeki proses koşulları ayrı olarak değerlendirilmiştir.

2. TİTANYUM VE ALAŞIMLARI

2.1 Titanyumun Tarihçesi ve Özellikleri

Titanyum metali adını, mitolojide dünyanın ilk oğulları anlamına gelen “Titan” kelimesinden almıştır. 1791 yılında Gregor tarafından keşfedilmiş ve 1795 yılında Klaproth tarafından isimlendirilmiştir. Nilson ve Petterson, saf olmayan titanyumu 1887 yılında hazırlamış ancak % 99 saflıktaki metali 1919 yılında Hunter, çelik pota içinde $TiCl_4$ ve sodyum ile birlikte pişirerek elde etmiştir.

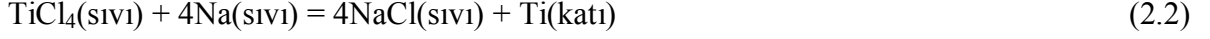
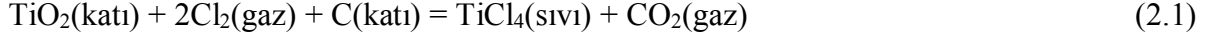
Doğada daima diğer elementler ile bağlı bir şekilde bulunan titanyum elementi, yeryüzünde en çok bulunan 9. elementtir (ağırlıkça % 0.63) ve en bol bulunan 7. metaldir. United States Geological Survey tarafından analiz edilen 801 çeşit volkanik kayadan 784 tanesinde titanyum tespit edilmiştir. Yer tabakasında bulunma oranı yaklaşık olarak % 0.5-1.5 arasındadır. Titanyum rutil (Şekil 2.1.a), anataz (Şekil 2.1.b), ilmenit (Şekil 2.1.c), brukit, perovskit, titanit (sfene) minerallerinde ve birçok demir cevherinde geniş ölçüde yayılmıştır. Bu mineraller içinde sadece rutil ve ilmenit ekonomik öneme sahip olan minerallerdir. Titanyum içeren önemli ilmenit birikimleri batı Avustralya, Kanada, Çin, Yeni Zelanda, Norveç, Hindistan ve Ukrayna'da yer almaktadır. Büyük miktarlarda rutil Kuzey Amerika ve Güney Amerika'da çıkarılmakta ve 4.3 milyon ton TiO_2 toplam yıllık 90000 ton titanyum metali üretimine katkıda bulunur. Dünyada bilinen toplam titanyum rezervi yaklaşık olarak 600 milyon tondur (Barksdale, J. 1968). Ayrıca kömür külünde, bitkilerde ve insan vücudunda da bulunmaktadır.



Şekil 2.1(a) Rutil, (b) Anataz, (c) İlmenit Kafes Sistemi
(http://en.wikipedia.org/wiki/Titanium_dioxide)

1946 yılında Kroll, titanyumtetraklorürü magnezyum ile indirgeyerek titanyumun ticari olarak üretilebileceğini göstermiştir. Kroll prosesinde, titanyum cevheri (rutil veya ilmenit) akışkan yataklı fırında $1000^{\circ}C$ sıcaklıkta kömür ve klor gazıyla karıştırılarak titanyumtetraklorür

üretilir. Üretilen $TiCl_4$ paslanmaz çelik potada 800-850°C sıcaklıkları arasında magnezyumla redüklenerek titanyum elde edilir:



Saf haldeki Ti, parlak ve beyaz bir metaldir (Şekil 2.4). Düşük yoğunluğa, yüksek mukavemete, mükemmel korozyon direncine sahiptir ve kolay üretilebilir. Doğal Ti atomik ağırlığı 46-50 olan 5 izotopa sahip olup, bunların tümü kararlıdır. Ti, çelik kadar güçlü ancak % 45 daha hafiftir. Alüminyumdan %60 daha ağır, ancak iki kat daha güçlüdür.

Titanyum ve alaşımları, 1960'lardan itibaren biyomalzeme olarak geliştirilmiş ve tıbbi cihazlarda kullanılmaya başlanmıştır (Niinomi, 1998).

Titanyum ve alaşımları termodinamik olarak kararlı oksit tabakası oluşturma özelliği sayesinde mükemmel korozyon dayanımına sahip olmaktadır. Ti, kalınlığı angstrom mertebelerinde olan bu kararlı oksit tabakasını oluşturarak yaklaşık 10^{-9} saniye gibi bir sürede tekrar pasifleşir. Bu oksit yüzeyi nedeni ile seramiklere benzetilmektedir.

Ticari saflıkta Ti ve Ti6Al4V alaşımı implant malzemesinden farklı olarak endüstride de kullanılmaktadır. Saf Ti mekanik özellikleri açısından zayıf olduğundan genelde protez üzerine poroz kaplama yapılarak sıklıkla kullanılmıştır. Poroz kaplamalar, porlar içinde kemiğin büyümesini sağladığı için kalça protezleri ve diş implantlarında yaygın olarak kullanılırlar. Bağlantı ve sabitleme tedavilerinde ise yaygın olarak Ti6Al4V alaşımları kullanılmaktadır (Anonim, 1992).

Ticari saflıktaki titanyum, az miktarda oksijen, demir, karbon, azot ve hidrojen elementlerini içerir. Kimyasal bileşimdeki bu küçük yapıların, malzemenin fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerinde önemli etkileri vardır. Azot, karbon hidrojen ve demir gibi elementler, mekanik ve fizikokimyasal özellikleri iyileştirir.

2.2 Titanyumun Alaşım Türleri

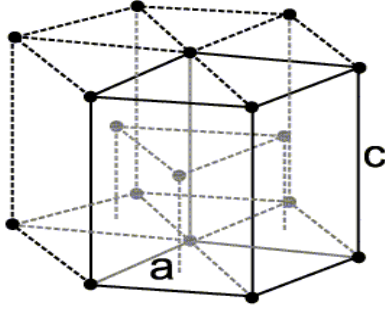
Titanyum; özellikle karbon ve oksijen olmak üzere birçok elemente karşı yüksek kimyasal ilgiye sahip olan bir metaldir. Bu sebeple, başta karbon ile teması sonucu titanyum kolaylıkla gevrekleşmekte; yüksek sıcaklığa sahip ve oksijen zengin bir ortamda kolaylıkla reaksiyona girerek yeni kimyasal ürünler oluşturabilmektedirler.

(www2.coromant.sandvik.com/coromant/pdf/aerospace/gas_turbines/C_2920_18_ENG_043_074.pdf).

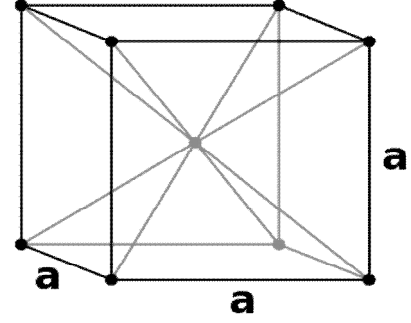
Saf titanyum, düşük oranlarda eklenen alaşım elemanları ile tercih edilmesini sağlayan asıl özelliklerini kazanır

(www2.coromant.sandvik.com/coromant/pdf/aerospace/gas_turbines/C_2920_18_ENG_043_074.pdf).

Titanyumun oda sıcaklığındaki α -fazı adı verilen hegzagonal yapısı, 882°C 'de β -fazı adı verilen hacim merkezli kübik yapıya dönüşür (Şekil 2.2a-2.2b).



Şekil 2.2a Hegzagonal sıkı paket kafes yapısı(http://physikwiki.at/_media/problems:solidstates:hcp.gif).



Şekil 2.2b Hacim merkezli kübik kafes yapısı(http://en.wikipedia.org/wiki/Crystal_structure).

Alaşım elementi tipine ve içeriğine göre titanyum alaşımlarının sınıflandırılması, Çizelge 2.1'de verilmektedir.

Çizelge 2.1 Titanyum alaşımlarının sınıflandırılması (Eroğlu K., 2008).

Alaşım Grubu	Alaşım Tipi
Alfa Alaşımları	Ticari Saf – ASTM derecesi 1, 2, 3 ve 4
	Ti/Pd Alaşımları – ASTM derecesi 7 ve 11
	Ti2.5Cu – IMI 230
Yaklaşık Alfa Alaşımları	Ti8Al1Mo1V
	Ti6Al5Zr0.5Mo0.2Si – IMI 685
	Ti6Al2Sn4Zr2Mo0.08Si
	Ti5.5Al3.5Sn3Zr1Nb0.3Mo0.3Si – IMI 829
	Ti5.8Al4Sn3.5Zr0.7Nb0.5Mo0.3Si – IMI 834
	Ti6Al3Sn4Zr0.5Mo0.5Si – Ti 1100
Alfa – Beta Alaşımları	Ti6Al4V
	Ti4Al4Mo2Sn0.5Si
	Ti4Al4Mo4Sn0.5Si – IMI 551
	Ti6Al6V2Sn
	Ti6Al2Sn4Zr6Mo
Yarı Kararlı Beta Alaşımları	Ti3Al8V6Cr4Zr4Mo Beta C
	Ti15Mo3Nb3Al0.2Si
	Ti15V3Cr3Sn3Al

Alaşımsız Ticari Saflıkta Titanyum: Korozyon dirençleri yüksek ancak alaşımlı olanlara göre düşük olduğundan, soğuk çalışma ortamlarında tercih edilirler. Oksijen, ticari safliktaki titanyum malzemelere mukavemet ve imalat kolaylığı kazandırmak için ilave edilmektedir (www2.coromant.sandvik.com/coromant/pdf/aerospace/gas_turbines/C_2920_18_ENG_043_074.pdf).

Çizelge 2.2 Ticari saflıkta titanyumun kimyasal bileşimi (Eroğlu K., 2008)

Ticari Saflıkta Titanyum	Fe max.	O	N max.	C max.	H max.
Grade I	0.2	0.1	0.05	0.08	0.013
Grade II	0.25	0.2	0.06	0.08	0.013
Grade III	0.3	0.25	0.06	0.1	0.013
Grade IV	0.35	0.3	0.07	0.1	0.013

2.2.1 Alfa(α) Alaşımları

Alfa (α) alaşımlarında, oda sıcaklığından 550°C 'ye kadar geniş bir aralıkta etkin olarak kullanılabilen ve düşük yoğunluğa sahip olan alüminyum ile Sn gibi nötr elementler kullanılırlar (Ti5Al2.5Sn gibi). Alfa(α) alaşımları saf titanyuma yakın özellikler göstermelerine rağmen faz stabilizatörleri olarak 300°C'ye kadar iyi bir çekme mukavemetine sahiptirler.

2.2.2 Alfa Yakın(α) Alaşımları

Alfa yakın alaşımları sabitleyicileri olarak bilinen Al, O gibi elementleri yüksek oranda, Mo, V gibi β –fazı sabitleyicilerini ise düşük miktarlarda içerirler (Ti8Al1Mo1V gibi). α alaşımlarına yakın özellikler gösterirler, ancak çalışma sıcaklığı 400–520°C'ye kadar varan ortamlarda da kullanılabilirler. Bu alaşımlar yüksek sıcaklık dayanımı için geliştirilmişlerdir.

Çizelge 2.3 Bazı α ve α -yakın alaşımlarının mekanik özellikleri (Anonim, 1992).

Alaşım Tipleri	Çekme Dayanımı (MPa)	Akma Dayanımı (MPa)
Ti5Al2.5Sn	790	760
Ti5Al2.5Sn-ELI	690	620
Ti8Al1Mo1V	900	830
Ti6Al2Sn4Zr2Mo	900	830
Ti6Al2Nb1Ta0.8Mo	790	690

2.2.3. Beta(β) Alaşımları

Yapılarında yüksek miktarda Cr, V, Mo gibi β -fazı sabitleyicileri bulundururlar. Yüksek sertlikleri, mukavemetleri ve soğuk şekil verilebilirlikleri genel özellikleridir. Çalışma sıcaklıkları α + β -fazlı alaşımlardan yüksek olsa da metal matrisli kompozitler ve buhar türbinli güç santralleri örneklerinde olduğu gibi yeni yeni kullanım alanı bulabilmektedirler.

Çizelge 2.4 Bazı β alaşımlarının mekanik özellikleri (Yukari vd., 2008).

Alaşım Tipi	Çekme Dayanımı (MPa)	Akma Dayanımı (MPa)
Ti13V11Cr3Al (yaşlandırılmış)	1170	1100
Ti8Mo8V2Fe3Al (yaşlandırılmış)	1170	1100
Ti3Al8V6C4Mo4Zr (yaşlandırılmış)	900	830

2.2.4 α + β Alaşımları

Yapılarında α ve β -fazı sabitleyicilerini bulundururlar. En sık kullanılan ve en eski titanyum alaşımı olan Ti6Al4V, bu gruba dahildir. Düşük yoğunluklu bu malzemeler, mukavemet ve korozyona dayanıklılık özelliklerini yüksek sıcaklıklara kadar korurlar ve hafif protezlerin yapımında kullanılırlar.

Çizelge 2.5 Bazı α + β alaşımları ve mekanik özellikleri (Yukari vd., 2008).

Alaşım Tipi	Çekme Dayanımı (MPa)	Akma Dayanımı (MPa)
Ti6Al4V (tavlanmış)	900	830
Ti6Al6V2Sn (tavlanmış)	1030	970
Ti7Al4Mo (tavlanmış)	1030	970
Ti6Al2Sn4Zr6Mo (yaşlandırılmış)	1170	1100
Ti6Al2Sn2Zr2Mo2Cr (tavlanmış)	1030	970
Ti10V2Fe3Al (yaşlandırılmış)	1170	1100

2.3 Titanyumun Mekanik Özellikleri

Titanyum, periyodik cetvelin 4. gurubunda yer alan çok sert, gümüşü beyaz renkte, parlak bir elementtir (Şekil 2.7). Ergime noktası 1660°C, kaynama noktası 3287°C, özgül ağırlığı 4,5 g/cm³'dür. Metalik halde kuvarsı çizecek kadar serttir. Titanyumun fiziksel özellikleri Çizelge 2.6'da verilmektedir.

Çizelge 2.6 Titanyumun fiziksel özellikleri (Niinomi, 1998).

Özellikler	Değerler
Atom Numarası	22
Atom Ağırlığı (g/mol)	47.90
Kristal Yapısı Alfa c (nm) a (nm)	Hegzagonal sıkı paket 0.47 ± 0.00004 0.29 ± 0.00004
Beta a (nm)	Kübik hacim merkez 0.33± 0.0003
Yoğunluk (g/cm ³)	4.54
Ergime Sıcaklığı (°C)	1668
Kaynama Sıcaklığı (°C)	3260
Dönüşüm Sıcaklığı (°C)	882.5
Elastiklik Modülü, α , (GPa)	105
Çekme Dayanımı (MPa) Ti6Al4V (Grade 5)	950
Brinell Sertliği (HB) Ti6Al4V (Grade 5)	334
Rockwell Sertliği (HRC) Ti6Al4V (Grade 5)	36
Vickers Sertliği (HV) Ti6Al4V (Grade 5)	349
Yorulma Dayanımı (MPa)Ti6Al4V (Grade 5)	240
Kırılma Tokluğu (MPa-m ^{1/2}) Ti6Al4V (Grade 5)	75

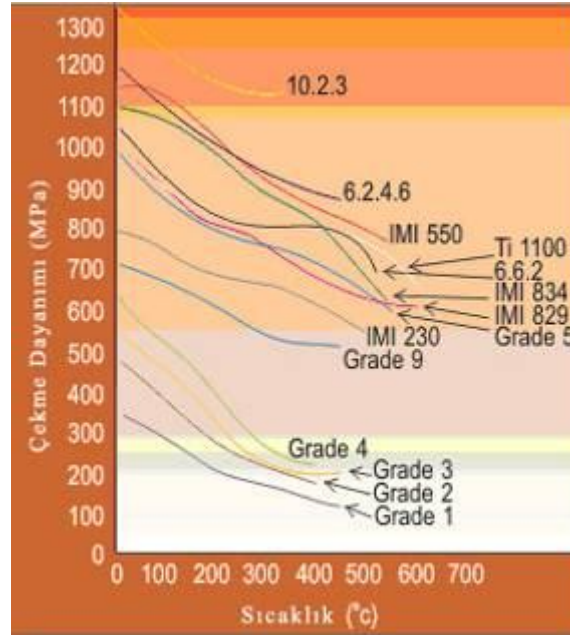
Bir alaşımın yoğunluğu, bileşenlerinin yoğunluğu ve miktarıyla bağıntılıdır. Örneğin; % 6 alüminyum (2.708 g/cm³) içeren IMI 318 (Ti6Al4V) alaşımı, %11 kalay (7.29 g/cm³) içeren IMI 679 (Ti11Sn5Zr2.25Al1Mo0.25Si) alaşımına göre % 8.7 daha hafiftir. Beta alaşımları genel olarak daha ağırdır çünkü bileşimlerinde molibden (10.2 g/cm³) gibi ağır alaşım

elementleri bol miktarda bulunur. Bu durum, alaşımların özgül ağırlıkları bakımından karşılaştırılmasında önemlidir.

Tüm titanyum alaşımlarının elektriksel iletkenlikleri düşüktür. Ticari saflıkta (cp) titanyum için bu değer yaklaşık 16 W/m.K'dır. Ayrıca elektriksel direnci de beklenileceği üzere yüksektir. Ticari saflıktaki titanyum ve bilinen hiçbir alaşımı manyetik değildir.

Elastiklik modülü 110-125 GPa civarındadır ama bu özellik çalışılan prosese göre ve numunenin tane yönelimine göre değişim gösterebilir. Bununla beraber, yüksek alüminyumlu alaşımlarının elastiklik modülleri genelde daha yüksektir.

Farklı sıcaklık kademelerinde, titanyum sınıflarının her biri karakteristik çekme dayanımı özellikleri gösterir. Soğuk şekillendirme işlemi ile titanyumun çekme dayanımı 250 N/mm²'den 700 N/mm² 'ye çıkarken, kopma uzaması %50'den %4'e kadar düşer. Poisson oranı hakkında kesin bir değer vermek güç olmakla beraber ticari saflıkta titanyum için genel olarak kabul gören değer 0.31'dir (Niinomi, 1998). Titanyum alaşımlarının çekme dayanımı değerleri Şekil 2.3'de verilmiştir.

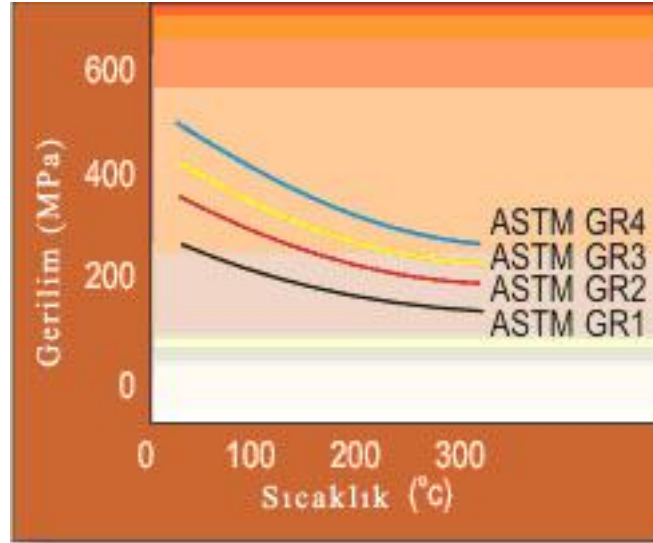


Şekil 2.3 Titanyum alaşımlarının tipik çekme dayanımı değerleri
(<http://tr.wikipedia.org/wiki/Titanyum>).

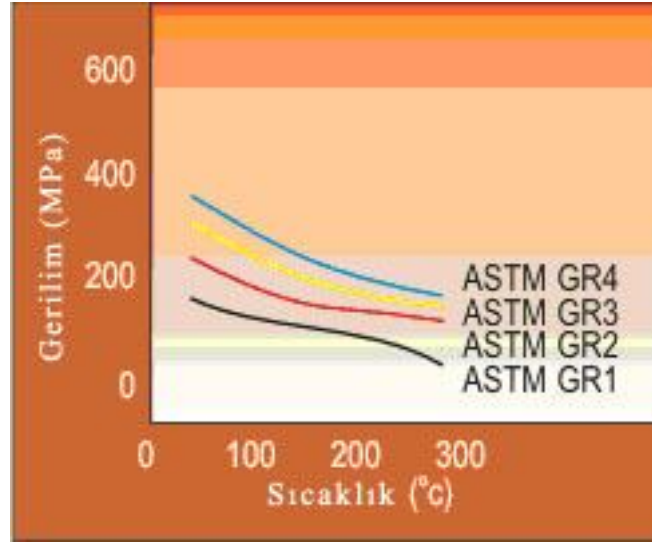
Üretimi sırasında, sıcak titanyum yüzeyine oksijen absorpsiyonu olursa, yüzey sertliğinde artış gözlenir. Titanyumun sertliği doğru yorumlanabilirse, aşağıdaki amaçlar için kullanışlı olabilir:

1. Sertlik, ticari saflıktaki titanyum veya titanyum alaşımları için kabaca tanımlayıcı olabilir.
2. Tavlamadan önceki ve sonraki sertlik değerleri ısıtıl işlemin yeterliliği hakkında tahmin yürütmeye yardımcı olabilir.
3. Bazı alaşımların sertlikleri ve çekme dayanımları arasında bağıntı olduğu bilinmektedir. Sertlik değeri, bölgesel mekanik özelliklerin tespiti açısından faydalı olabilir (Gümüşderelioğlu, 2002).

Ticari saflıktaki titanyumun sürünme özellikleri ile ilgili çok az yayın bulunmaktadır. Bu durum muhtemelen uygulamaların, ihtiyaç duyulan detaylı bilgileri sağlamamasından kaynaklanmaktadır. Genellikle, bu tip malzemeler için 100.000 saatte % 0.1'lik plastik şekil değiştirmeye kadar olan sürünme değerleri, 300°C'ye kadar çekme dayanımının yaklaşık %50'sidir (Şekil 2.4, 2.5).



Şekil 2.4 Ticari saflıkta titanyum için 10.000 saatteki gerilme-kopma eğrileri (<http://tr.wikipedia.org/wiki/Titanyum>).



Şekil 2.5 Ticari saflıkta titanyum için 100.000 saatteki gerilme-kopma eğrileri (<http://tr.wikipedia.org/wiki/Titanyum>).

600°C'nin üzerinde çalışan titanyum alaşımları sürünmeye karşı dirençli tasarlanırlar. Halen kullanımda olan bu alaşımlar aşağıdaki üç ana kategoriye ayrılırlar:

1. **Alfa-beta alaşımları:** Alfa-beta fazında ısıtıl işlem görmüşler ve yapılarında birincil alfa ile dönüşmüş beta bulunur. Azami kullanım sıcaklıkları 300-450°C arasındadır (<http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=1341>).
2. **Alfa-beta sahasında ısıtıl işlem görmüş yakın alfa alaşımları:** Alfa ve beta dengeleyici elementleri ile 450-500°C'de sürünme dayanımı özellikleri optimize edilmiş alaşımlardır (<http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=1341>).
3. **Beta sahasında ısıtıl işlenmiş yakın alfa alaşımları:** Yakın alfa alaşımlarının beta sahasında ısıtıl işlem görmesi ile sürünme dayanımı özelliklerinde iyileşme sağlanmıştır (<http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=1341>).

Titanyum alaşımlarının yüksek çevrimde yorulma dayanımı statik yüke kıyasla daha iyidir. S-N yorulma eğrisi bazı malzemelerde olduğu gibi keskin dirsekler vermemekle beraber, 10^7 çevrimde düzleşme eğilimdedir ve çekme dayanımının %40-60'ı civarında sürekli yorulma dayanımı gösterir.

Optimum yorulma özellikleri, küçük çaplı çubuklardan(<50mm) elde edilir ve sürekli yorulma dayanımı çekme dayanımının %50'si kadardır. Titanyum alaşımlarına ait akma, çekme ve yorulma dayanımlarına ait bilgiler Çizelge 2.7' de verilmektedir.

Çizelge 2.7 Titanyum alaşımlarının yorulma dayanımlarının, yüksek dayanımlı malzemeler ile karşılaştırılması (<http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=1341>).

Malzeme	Spesifik Akma Dayanımı ($\times 10^6 \text{ N.m.kg}^{-1}$)	Spesifik Çekme Dayanımı ($\times 10^6 \text{ N.m.kg}^{-1}$)	Spesifik Yorulma Dayanımı (10^7) ($\times 10^6 \text{ N.m.kg}^{-1}$)
Ticari Saflıkta Titanyum ASTM Grade 2	78	107	54
Ti6Al4V ASTM Grade 5	206	226	135
Ti6Al2Sn4Zr2Mo	202	223	123
Ti4Al4Mo2Sn0.5Si IMI 550	225	247	136
Ti10V2Fe3Al	264	282	155
Maraging Çelikleri	170	202	121
X5CrNiMoCuNb145PH (FV 520 B) Paslanmaz Çelik	153	165	105
AISI 410 Kalite Paslanmaz Çelik	95	105	68
AISI 304 Kalite Paslanmaz Çelik	68	75	40

Titanyum alaşımlarının tokluk değerleri; dayanım, mikroyapı, doku, bileşim gibi birbirleriyle ilintili parametrelere bağlıdır. Genel şartlarda, titanyum alaşımlarının tokluk değerleri çelik ve alüminyumda olduğu gibi dayanımla beraber çeşitlilik gösterir. Örnek olarak, alfa-beta alaşımlarının düzlemsel-zorlamalı hasar tokluğu, 800MPa yük kademesinde $60\text{-}100 \text{ MPa.m}^{-1/2}$ değerinden 1200MPa yük kademesinde $20\text{-}60 \text{ MPa.m}^{-1/2}$ değerine düşer. Fakat IMI 550 ve IMI 551 gibi bazı alfa-beta alaşımlarının ısıtılma işlem görmeleri halinde kırılma tokluklarında artış olmaktadır. IMI 685 gibi bazı diğer alaşım tipleri (betadan ısıtılma işlemle yakın-alfa alaşımları), alfa-beta tipine göre daha iyi kırılma tokluğuna sahiptir. Titanyum alaşımlarına ait çekme dayanımları ve kırılma tokluklarına ait bilgiler Çizelge 2.8’de verilmiştir.

Çizelge 2.8 Titanyum alaşımlarının çekme dayanımı ve kırılma tokluğu değerleri
(Gümüşderelioğlu, 2002).

Alaşım Tipi	Isıl işlem	Çekme dayanımı özellikleri				K_{1c} Kırılma Tokluğu (MPa m⁻¹)
		R_{0.2} (MPa)	R_m (MPa)	Yüzde Uzama A (%)	Kesit daralması Z (%)	
Ti6Al4V	700°C / 2h	956	1041	18	43	47
Ti6Al4V	960°C,w.q. +700°C/24h	970	1059	22	45	51
Ti4Al4Mo2Sn	900°C,a.c. +500°C/24h	1045	1205	16	42	50
Ti4Al4Mo4Sn0.5Si	900°C,a.c. +500°C/24h	1191	1354	17	32	36
Ti11Sn4Mo2.25Al0.2Si	810°C,w.q. +500°C/24h	1230	1337	18	47	40
Ti11Sn4Mo2.25Al0.2Si	875°C,f.c.- 700°C+500° C/24h	1077	1185	21	47	62
Ti6Al5Zr0.5Mo0.25Si	1050°C,o.q. +500°C/24h	914	1020	11	22	70

f.c. : Fırında soğutma

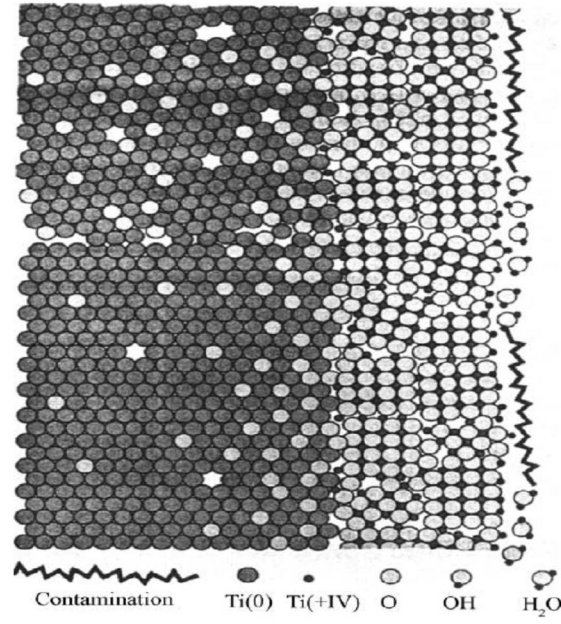
o.q. : Yağda soğutma

w.q. : Suda soğutma

a.c. : Havada soğutma

2.4 Titanyumun Yüzey Yapısı ve Özellikleri

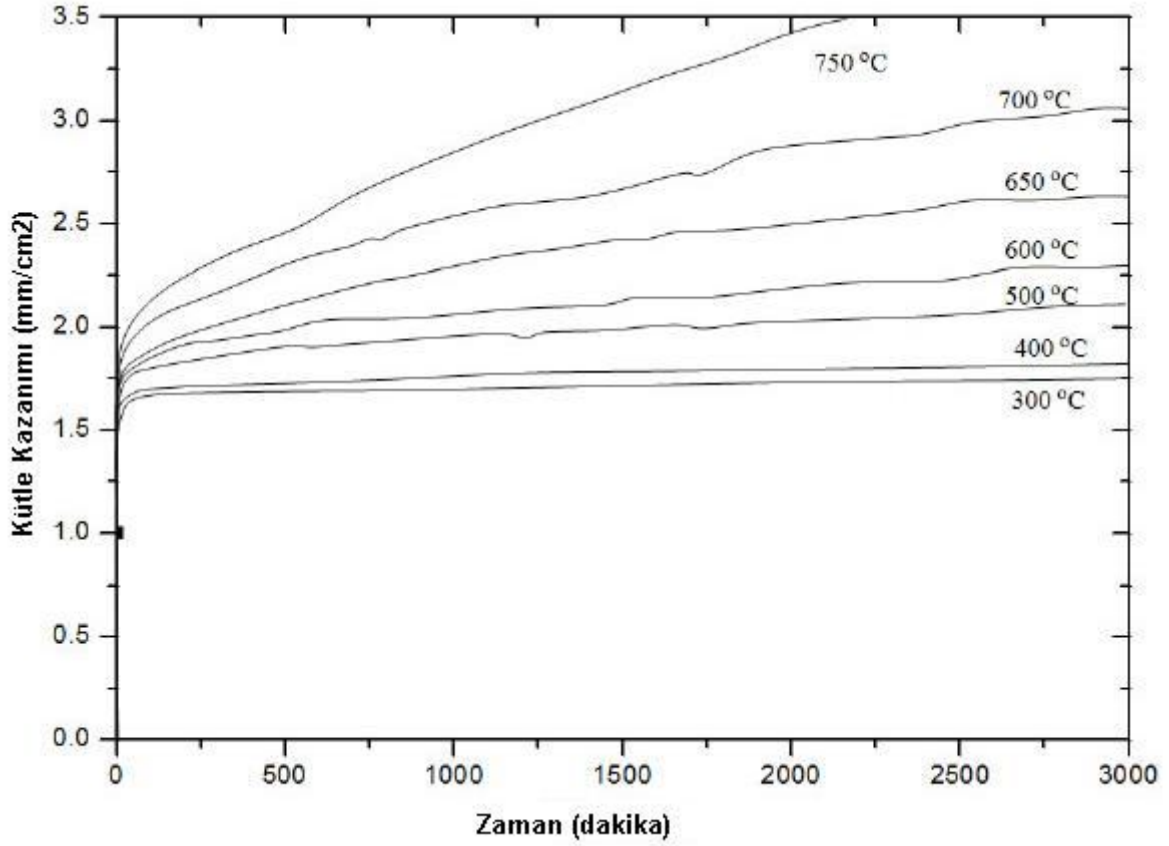
Titanyumun yapısı, bileşikleri ve yüzey oksit tabakasından kaynaklanan özellikleriyle ilgili çok fazla yayın ve araştırma bulunmaktadır. Doğal oksit filmi yüzeyin havayla temasıyla oluşur. Kimyasal inertliği, korozyon direnci, repasivizasyon yeteneği ve biyouyumluluk özellikleri, birkaç nanometre kalınlığındaki bu oksit filminin varlığından kaynaklanmaktadır (Xuanyong vd., 2005).



Şekil 2.6 Saf titanyumun yüzey filminin şematik görünüşü (Xuanyong vd., 2005).

Filmin oluşum karakteristiği Şekil 2.6’da şematik olarak verilmiştir ve aşağıda özetlenmiştir.

1. 3–7 nm kalınlığında amorf ya da nanokristalin film ana olarak TiO_2 fazında oluşur.
2. TiO_2/Ti arayüzeyinde O’nun Ti’ye göre konsantrasyonu 2 ye 1 oranından, ana kütlede hızla düşer.
3. Hidroksitlerin ve kimyasal bağlı suyun titanyum kationlarıyla yaptığı bağlar, yüzeyde suyla zayıf fiziksel bağlar oluşmasına neden olur. Ayrıca bazı organik bileşiklerde yüzeyde alkoksit ve karboksiller gibi metal-organik bileşiklerin oluşumuna neden olurlar.



Şekil 2.7 Hava atmosferinde titanyumun izotermal oksidasyon kinetiği (Gemelli, E.; Camargo, N.H.A., 2007).

Titanyumun oksidasyon kinetiğinin oksidasyonun başlarında çok hızlı olduğu ve ilk 10-20 dakikalar arasında düştüğü Şekil 2.7’de görülmektedir. Düşük sıcaklıklarda (300 ve 400°C) yüzeydeki filmin mg/cm² cinsinden kütle kazanımı çok düşüktür ve oksidasyon filmi ters logaritmik şekilde oluşmaktadır. 650, 700 ve 750°C sıcaklıklarında oksidasyon kinetiği paraboliktir, 500 ve 600°C sıcaklıklarda ise oksit film bazen parabolik bazen ters logaritmik şekilde ilerlemektedir. Kütle kazanımını 600°C altında diğer sıcaklıklara nispeten daha düşük kalmaktadır.

2.5 Titanyumun Korozyon Özellikleri

Korozyon, metallerin çevreleriyle istenmeyen bir kimyasal reaksiyona girerek oksijen, hidroksit ve diğer başka bileşikler oluşturarak bozunmasıdır. İnsan vücudundaki akışkan, su, çözünmüş oksijen, protein, klorür ve hidroksit gibi çeşitli iyonlar içerir (Taş A.C., 2000). Bu nedenle, insan vücudu biyomalzeme olarak kullanılan metaller için oldukça koroziv bir ortamdır. Malzeme, korozyon sonucunda zayıflar, daha da önemlisi korozyon ürünleri doku

içerisine girerek hücrelere zarar verebilirler. Bu yüzden malzemelere fizikokimyasal ve mekanik özelliklerini geliştirmek, korozyon dayanımlarını arttırmak amacıyla yüzey modifikasyon işlemleri uygulanır ve in-vivo kullanılacak metal protezlerin, serum, tükürük veya farklı sentetik tampon çözeltiler içinde biyoyumluluk testleri yapılır (Browne, M., Gregson, P.J., 1993).

Titanyumun yüksek korozyon dayanımı, oksidik pasif tabaka teşekkülünden dolayıdır. Pasif duruma, zayıf oksitleyici ortamlarda ulaşılır ve geniş bir potansiyel sahaya sahiptir.

Delik korozyonu genel olarak görülmez. Ancak, halojenler olduğunda ve aynı zamanda iç ve/veya dış çekme gerilmeleri varsa, gerilim çatlağı korozyonu tehlikesi vardır. Oksitleyici olmayan tuz asidi, sülfirik asit, fosforik asit ve florür asidi pasif durumda etkili değildir. Titanyum, gerilim sahası içerisinde bağıl olarak soy olmayan metal sahasında (standart potansiyeli -1.75 V) olduğundan dolayı, aktif sahada hidrojen gelişimiyle çözülür. Titanyumun çeşitli ortamlarda korozyona dayanımı Çizelge 2.9'da verilmiştir.

Çizelge 2.9 Titanyumun kimyasal çözeltiler içerisindeki korozyon dayanımı (Eroğlu K., 2008).

Tahrip edici madde	Konsantrasyon %Ağırlık	Sıcaklık (°C)	Aşındırma hızı*
Etilalkol	95	K	A
Amonyak, (gaz)	100	40	A
Baryumklorür	5,20	100	B
Kalsiyumklorür	5,10,25,28	100	B
Kalsiyumhipoklorür	2,6	100	A
Sirke asidi	5,25,50	K	A
Magnezyumsülfat	Doymuş	20,60	A
Sodyumkarbonat	20	K	A
Nitrik asit (kızıl dumanlı) %20 NO ₂ ve max. %2H ₂ O'lu		20	Patlama tehlikesi
Civa (II) klorür	Doymuş	100	A
Bakır (I)klorür	50	90	B
Bakır (II)klorür	1,20	100	B
Florür asidi	1	20	C
Brom	Sıvı	30	C
Brom	Gaz	20	C
Oksalik asit	0,5	60	C
Fosforik asit	10	80	C
Tuz asidi (havalanmamış)	1	K	B
Sülfirik asit (havalanmış)	25,40,50,96,5	35	C
Sülfirik asit (havalanmamış)	78	20	C
* A – Aşınma hızı, 0.125 mm/yıl değerine kadar dayanıklı. B – Karşısında halojenler(Cl ⁻ ,Br ⁻ ,I ⁻) olduğunda, gerilim çatlağı korozyonu tehlikesi. C – Aşınma hızı 1.25 mm/yıl değerinden fazla. K – Kaynar			

Titanyum 300 °C sıcaklığın altında hava, amonyak, hidrojen, su buharı ve hidrokarbonlara karşı tam dayanıklılık gösterir. Ancak daha yüksek sıcaklıklarda kısmen ya da oldukça kuvvetli korozyon görülür. (Eroğlu K., 2008).

2.6 Titanyumun Biyolojik Özellikleri

Bir malzemenin biyouyumluluk yeteneği; o malzemenin biyolojik ortamdaki uygulamalarda, kullanılabilir olup olmadığının bir göstergesidir. Titanyumun, biyomalzeme üretiminde kullanılması 1930'lu yılların sonlarında başlamıştır. İlk önce 1940 yılında Bothe tarafından incelenmiştir. 1951 yılında Leventhal metali tavşanların kemik ve yumuşak dokularına yerleştirmiş ve benzer sonuçları elde etmiştir. Mükemmel korozyon dayanımı, Clarke ve Hickmann tarafından 1953 yılında yayınlanan elektrokimyasal çalışmaları sonucu belirlenmiştir (Brown ve Lemons, 2000).

Fiziksel ve kimyasal açıdan üstün özellikler gösteren titanyum, 316 paslanmaz çelik ve kobalt alaşımlarına göre daha hafif bir malzemedir. Metalik biyomalzemelere ait yoğunluklar Çizelge 2.10'da gösterilmiştir.

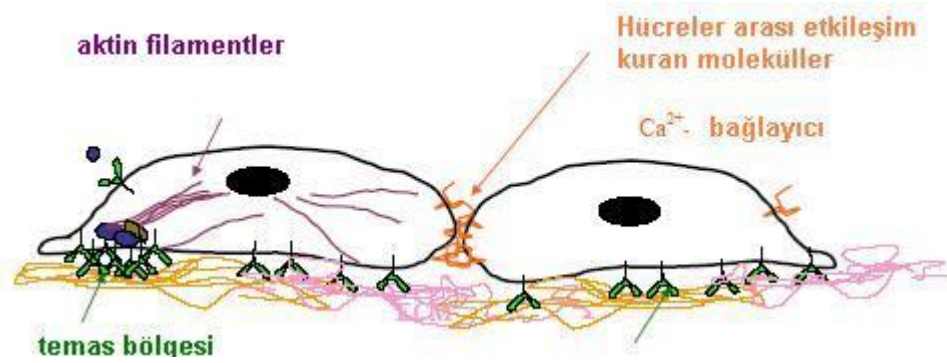
Çizelge 2.10 Metalik biyomalzemelere ait yoğunluk değerleri (Pasinli A., 2004).

Malzeme	Yoğunluk (g/cm ³)
Ti ve Alaşımları	4.5
316 Paslanmaz Çelik	7.9
CoCrMo Alaşımları	8.3
CoNiCrMo Alaşımları	9.2
NiTi Alaşımları	6.7

Yüzeylerindeki oksit film sayesinde korozyon dayanımı oldukça yüksek olan titanyum ve alaşımları vücut sıvılarında kolayca protein absorblayabildikleri için titanyum yüzeyinde albumin, glikosaminoglikanlar, kolojen, fibronektin, ve fibrojen absorblanmış olarak bulunabilirler. Titanyum yüzeyi üzerinde hücre büyümesine ve farklılaşmasına da izin verir. Bu alanda doku mühendisliği başlığı altında yapılmış çok sayıda araştırma vardır.

İmplant, insan vücuduna yerleştirildiğinde, ilk olarak nötrofiller ve makrofajlar implantı tanımlamaya çalışır. Ardından kemik kök hücrelerinin implant yüzeyine göçü başlar ve osteoblastlara dönüşerek kemik yapımına geçerler (Şekil 2.8). İmplant vücuda

yerleştirildiğinde ilk oluşan reaksiyon, proteinlerin implant yüzeyine emilimidir. Sonrasında, nötrofiller ve makrofajlar implantı sorgular. Makrofajlar etkileşime girer ve sitokin salgılayarak yabancı madde sarma prosesini başlatmak üzere fibroblastları çekerler (<http://ocw.mit.edu/OcwWeb/Mechanical-Engineering/2-797JFall-2006/CourseHome/index.htm>).



Şekil 2.8 Hücreler arası etkileşim (<http://ocw.mit.edu/OcwWeb/Mechanical-Engineering/2-797JFall-2006/CourseHome/index.htm>).

Uygun koşullarda titanyum, kemikteki mineral dokuyla tam olarak eşleşir. Fakat titanyum ve kemik, mineral olmayan ince bir filmle birbirinden ayrılır ve titanyumun kemiğe doğru olarak yapışması sağlanamaz. Titanyumun kemik ile doğrudan bağ yapabilmesi için; kemiğin geçirgenliği ile titanyumun biyouyumluluğunu arttırıcı bir takım yüzey modifikasyon işlemleri uygulanmaktadır (Pasinli A., 2004).

3. TİTANYUM VE ALAŞIMLARININ BİYOMEDİKAL UYGULAMALARI

Gelecekte titanyum alaşımlarının diğer metalik implant malzemeler yerine daha çok kullanılması beklenilmektedir. Bunun başlıca sebepleri bu alaşımların yüksek biyouyumluluk, yüksek korozyon direnci ve mukavemet değerlerine sahip olmasıdır. Uzun zamandır kullanılan titanyum alaşımlarının yerine toksik madde içermeyen titanyum alaşımlar tercih edilmektedir.

Saf titanyum ve alaşımları şuan biyomedikal uygulamalarda en çok kullanılan metalik malzemelerdir. Ti6Al4V Bu alaşımlar içerisinde en yaygın kullanım bulan alaşımdır. Fakat bu alaşımın yerine yeni alaşımlar geliştirilmektedir, bunun sebebi de vanadyum elementinin toksik olmasıdır. Yeni geliştirilen alaşımlar genelde β tipi alaşımlar olmuştur. Beta tipi alaşımların biyouyumluluğu yüksek ve düşük modul değerlerine sahiptir. Ayrıca belirli işlemlerle sertlik ve dayanım değerleri daha yüksek seviyelere çıkabilir (H.J. Rack, J.I.Qazi, 2005).

3.1 Ortopedik ve Dental Uygulamalarda Kullanılan Titanyum Alaşımları

Saf titanyum ve Ti6Al4V alaşımları günümüzde ortopedi ve dental alanlarda yoğun olarak kullanılan implant malzemeleridir. Bunların dışında Ti6Al7Nb ve Ti5Al2.5Fe alaşımları da kullanılmaktadır (H.J. Rack, J.I.Qazi, 2005). Biyomedikal uygulamalarda kullanılan titanyum ve alaşımları Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Biyomedikal uygulamalarda kullanılan titanyum alaşımları (Eroğlu K., 2008).

Titanyum ve Alaşımları	Özellikleri
Saf Titanyum	ASTM F67
Ti6Al4V	İşlenmiş α - β tipi
Ti6Al4V	Döküm Fi 108
Ti5Al2.5Fe	ISO:DIS
Ti6Al7Nb	ASTM FI295
Ti5Al3Mo4Zr	α - β tipi
Ti15Sn4Nb2Ta0.2Pd	β alaşımı
Ti15Zr4Nb2Ta0.2Pd	β alaşımı
Ti13Nb13Zr	β yakın alaşımı

Ti13Nb13Zr	β yakın alaşımı
Ti12Mo6Zr2Fe	β alaşımı
Ti15Mo	β alaşımı
Ti16Nb10Hf	β alaşımı
Ti15Mo5Zr3Al	β zengin α - β tipi alaşımı
Ti15Mo3Nb	β alaşımı
Ti35.3Nb5.1Ta7.1Zr	β alaşımı
Ti29Nb13Ta4.6Zr	β alaşımı

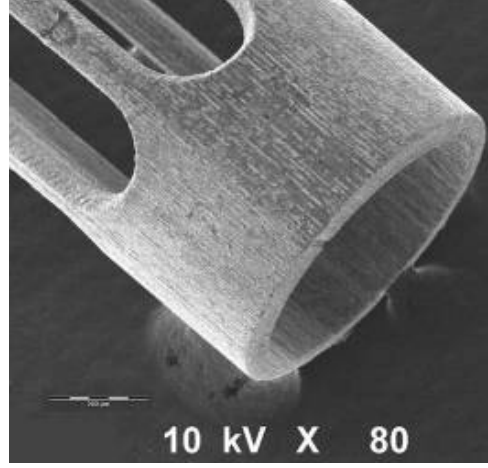
Kullanılan α + β tipi alaşımlara ek olarak son zamanlarda düşük modül (rijitlik) değerlerine sahip alaşımlar tercih edilmektedir. Bunun sebebi bu alaşımların modül değerlerinin kemiğin değerine oldukça yakın olmasıdır (H.J. Rack, J.I.Qazi, 2005). Dış hekimliğinde kullanılan titanyum alaşımları ve mekanik özellikleri Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2 Dış Hekimliğinde kullanılan titanyum alaşımları ve mekanik özellikleri (Brown ve Lemons, 2000).

Alaşım	Üretim Yöntem	Kopma Kuvveti (MPa)	Akma Kuvveti (MPa)	Uzama (%)	Vickers Sertliği (HV)
Ti20Cr0.2Si	Döküm	874	669	6	318
Ti25Pd5Cr	Döküm	880	659	5	261
Ti13Cu4.5Ni	Döküm	703	-	2.1	-
Ti6Al4V	Döküm	976	847	5.1	-
Ti6Al4V	Süper Plastik Şekillenme	954	729	10	346
Ti6Al7Nb	Döküm	933	817	7.1	-
TiNi	Döküm	470	-	8	190

3.2 Titanyumun Kardiyolojik Uygulamaları

Titanyum ve alaşımları eşsiz özelliklerinden dolayı kardiyovasküler uygulamalarda da sıkça kullanılır. Örnek uygulamalar olarak kalp kapağı protezleri, kalp pili muhafazası, yapay kalp ve kanın devrini sağlayan araçlar verilebilir. Şekil hafızalı nitinol alaşımı intervasküler cihazlarda ve oklüzyon halkalarında yakın zamanda kullanılmaya başlanmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 Nitinol stent SEM görüntüsü (<http://www.raydiance-inc.com/collaboration-and-support/materials-library>).

Titanyumun yüksek dayanımı ve iyi biyouyumluluğu ile manyetik olmaması kardiyovasküler uygulamalardaki avantajlarıdır. Yapay kalp ve dolaşım yardımcı sistemlerinde, hem pompada hem de kanla temas halindeki yüzeylerde kullanılmaktadır. Fakat titanyumun yapay kalbin tamamında kullanılması, yüzeyinde pıhtı birikimi gerçekleşmesinden dolayı klinik olarak başarılı olamamıştır.



Şekil 3.2 Yapay kalp kapakçığı
(<http://cape.uwaterloo.ca/che100projects/heart/files/testing.htm>).

Çeşitli tiplerde kalp kapakçığı protezi, klinik uygulamalarda kullanılmaktadır (Şekil 3.2). Halka ve destekler titanyum ya da titanyum alaşımlarından, disk ise pirolitik karbondan imal edilmektedir. Metaller ince bir karbon filmle kaplanarak kanla uyumluluğu sağlanmaktadır.

Günümüzde, kardiyovasküler bozuklukların giderilmesinde, stentler (şekil 3.3, 3.4) yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlar, daralmış damarların genişletilmesini sağlamaktadır. Nikel-titanyum alaşımları eşsiz şekil hafızası özelliklerinden dolayı stent yapımında kullanılan en yaygın malzemedir (Xuanyong vd., 2005) .



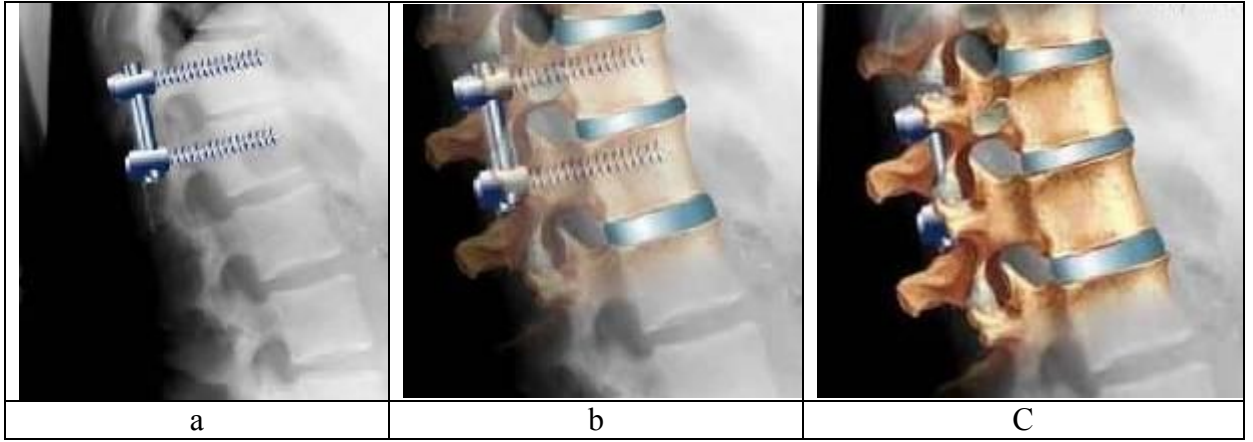
Şekil 3.3 Yapay vasküler stentler (Brown ve Lemons, 2000).

3.3 Titanyumun Diğer Biyomedikal Uygulamaları

Titanyum ve alaşımları yapay kemik, eklem, dental implant yapımında kullanılmakla beraber, kemik kırıklarının tedavisinde de (osteosentezde) kullanılır. Kemik kırıkları, organların işlevlerini yitirmesine sebep olur. Cerrahi anlamda kemik kırıklarının erken ve tam restorasyonu osteosentezle mümkün olabilir. Titanyum ve alaşımları, osteosentez uygulamalarındaki gereklilikleri tam olarak sağlayacak implantların yapımı için cazip malzemelerdir. (Şekil 3.4-3.5). Tipik osteosentez implantları; kemik vidaları, kemik plakası, maksillofasiyal implantlar gibi Kemik çivileri, kırık boşluğunu birleştirmek için yaygın olarak kullanıldığı gibi kemik plakalarını kemiğe tutturmakta da kullanılırlar. (Xuanyong vd., 2005) .



Şekil 3.4 Titanyum kemik vidaları
(<http://www.pattersonprecision.com/titaniumbonescre.html>)



Şekil 3.5 (a) Titanyum çubuklar ve korteksle ilgili vidalar, (b) Kemik eklenmiş plaka (c) son görünüm (<http://www.augustaortho.com/spinefusion.htm>)

4. TİTANYUM ESASLI İMPLANT MALZEMELERİNE UYGULANAN YÜZEY İŞLEMLERİ

Bu bölümde; implant malzemesi olarak kullanılan titanyum ve alaşımlarının, biyouyumluluk özelliklerinin geliştirilmesinde kullanılan yüzey modifikasyon yöntemleri incelenmiştir. İlk olarak, implant malzemesi olarak kullanılan biyomalzemelerin geliştirilmesinde yüzey işlemlerinin önemine değinilmiş, daha sonra ise yüzey işlemleri ile ilgili örnekler verilmiştir.

Çizelge 4.1'de Titanyum ve alaşımlarına uygulanan yüzey modifikasyon metotları verilmektedir.

Çizelge 4.1 Titanyum ve alaşımlarına uygulanan yüzey modifikasyon metotları (Xuanyong vd., 2005) .

Yüzey modifikasyon yöntemi	Modifiye edilen katman	Hedef
Mekanik metotlar		
Talaşlı	Aşınma prosesi yardımıyla pürüzlü ya da temiz yüzey oluşturma	Özgün yüzey yapısı oluşturmak (temiz ve pürüzlü), bağlanma gücünü arttırmak
Taşlama		
Perdahlama		
Kumlama		
Kimyasal Metotlar		
Asidik işlem	<10 nm yüzey oksit filmi	Oksit pullarını ve pislikleri temizleme
Alkali işlem	~1 µm sodyum titanat jel	Biyouyumluluğu artırma
Hidrojen Peroksitle işlemi	~5 nm yoğun inner oksit ve poroz dış katman	Biyouyumluluğu artırma
Sol-jel	~10 µm kalsiyum fosfat gibi ince film, TiO ₂ , silika	Biyouyumluluğu artırma
Anodik Oksidasyon	~10 nm ile 40 µm arası TiO ₂ katmanı	Özgün yüzey topografisi oluşturmak ve biyouyumluluğu arttırmak
CVD	~1 µm TiN, TiC, TiCN, elmas ve elmas benzeri karbon film	Aşınma direncini, korozyon dayanımını ve kanla uyumluluğunu arttırmak
Biyokimyasal metot	Titanyumun doğrudan işlenmesi, fotokimya, kendinden birikmeli monokatman, protein direnci	Spesifik hücreleri ve dokuyu yüzeye yapışmaya sevk etmek.
Fiziksel metotlar		
Termal Püskürtme	~30 ile~200 µm arası titanyum, HA, kalsiyum silikat, Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , TiO ₂ kaplama	Aşınma direncini, korozyon dayanımını ve biyolojik özellikleri arttırmak
Alev Püskürtme		
Plazma Püskürtme		
HVOF		
DGUN		
PVD	~1 µm TiN, TiC, TiCN,	Aşınma direncini, korozyon

Buharlaştırma	elmas ve elmas benzeri karbon kaplama	dayanımını ve kan uyumluluğunu arttırmak
İyon kaplama		
Sıçratma		
İyon imp. ve çöktürmesi	~10 nm yüzey modifikasyon katmanı	Yüzey kompozisyonunu modifiye etme, aşınma, korozyon direncini ve biyouyumluluğu arttırmak
Işın çizgisi iyon imp.		
PIII		
Glow discharge plazma işlemi	~1 nm ile ~100 nm arası yüzey modifikasyon katmanı	Temizlemek, strelize etmek, oksitlemek, nitrürlemek; doğal oksit katmanını soymak.

Yüzey işleme metotları; fiziksel, mekanik ve kimyasal metotlar olarak üç sınıfta incelenmektedir.

4.1 Mekanik Yöntemler

Malzeme yüzeyinin şekillendirilmesinde veya soyulmasında kullanılan en yaygın yüzey işlemlerinden talaş kaldırma, taşlama, perdelama ve kumlama bu sınıf içinde bulunmaktadır. Bu tür mekanik yüzey işlemlerinin uygulanması sonucunda kazanılan malzeme özellikleri ise; malzemenin vücut dokusuna bağlanma kuvvetinin artırılması, malzeme yüzeyinde oluşan kirliliklerin giderilmesi, kullanıma özel yüzey topografisi ve yüzey pürüzlülüğü oluşturmak sayılabilir (Buser D. vd., 1999).

4.1.1 Talaşlı İmalat

Bu işlem doğrudan bir yüzey işleme metodu olmamakla beraber, kullanıma özel yüzey kompozisyonu ve yüzey topografyası üretiminde kullanılmaktadır. Bu tür talaşlı üretim süreçleri (pafta, dilme, freze) genel olarak tıbbi cihazlarda kullanılan titanyum üretiminde uygulanmaktadır. Bir diğer kullanım alanı olarak ta, talaşlı işlenmiş diş implantlarının klinik uygulamalarında başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Talaşlı işlenmiş yüzeylerin özellikleri; yağlayıcı seçimi, iş parçasının hızı ve takım-tezgâh-alet basıncı (araç basıncı) gibi parametrelere bağlı olarak şekillenmektedir.

Talaşlı işlemler sonucunda üretilmiş titanyum malzemeler çeşitli yüzey özelliklerine sahip olmaktadır. Birincisi, bu tür malzemelerin yüzeyleri talaşlı işlem uygulanarak oluk-girinti ve yivlerle şekillendirilmiştir. Uygulama sonucunda oluşan yüzey tabakası üzerindeki plastik deformasyon sonucunda yüzeyde kayda değer bir tane yapısı olduğu gözlemlenmiştir. Yukarıda belirtilen süreç parametrelerine göre, yüzey pürüzlülük değerleri optik ölçüm sonucunda 0.3-0.6 μm sınırlarında belirlenmiştir. İkinci özellik olarak ise spektroskopik analiz

sonucunda talaşlı işlem görmüş titanyum implant yüzeyinde oluşan oksit yapısının TiO_2 olduğu belirlenmiştir. Bu yapıya ek olarak ta; Ti_2O_3 , TiO gibi değişik oksit ürünlerinin yüzey tabakalarında bulunduğu belirlenmiştir. Oksit kalınlıkları 3-6 nm sınırları arasında olup, bu kalınlık değeri sterilizasyon işlemine doğrudan bağlıdır. Yüzeyde çoğunlukla hidrokarbonlar, yağ asitleri ve silikonlar, organik ve inorganik kalıntıları (Si, Ca, S, Cl, Fe vs.) gibi çeşitli türlerde kirlilikler bulunmaktadır. Organik safsızlıklar talaşlı işlemde daha çok havadan ve temizleme solventlerinden absorbe edilirler (Anonim, 1992).

4.1.2 Zımparalama ve Parlatma

Malzeme yüzeyinin sert bir aşındırıcı ile kaldırılmasına dayanan zımparalama işlemi genellikle kaba yüzey işlemi uygulamalarında tercih edilir. Bu işlem sonucu, nispeten daha pürüzlü yüzey topografyaları elde edilmesine rağmen daha hızlı bir kaldırma işlemi söz konusu olur. Sayısal veri olarak, 60 mesh'lik aşındırıcı ile zımparalama sonucunda yaklaşık $1\mu m$ 'lik R_a değeri oluşmaktadır. Buna karşılık, elde edilebilecek en kaba yüzey pürüzlülüğü değerleri ise 5-6 μm 'dir. Diğer yöntem olan parlatma işleminde ise; yüksek dereceli aşındırıcı kullanımı gerekmekte olup, değişik yönlerde ve çoğunlukla yağlama ile uygulanmaktadır. Parlatma işlemi sonucunda daha pürüzsüz yüzeyler elde edilir. Parlatma işlemi için en yaygın kullanılan pasta çeşitleri; elmas, alümina ve SiC pastalardır. En ince parlatma uygulaması ile istenilen özellikte düzgün ve ayna görünümlü numune yüzeyleri elde edilebilmekte olup, R_a değerleri 0.1 μm veya daha altında olmaktadır. Tıbbi uygulama örneği olarak yapay eklem bağlantılarında, aşındırıcı etkileri minimuma indirecek pürüzsüz yüzeylerin elde edilmesinde parlatma sık kullanılan bir yöntemdir.

Zımparalama ve parlatma işlemleri istenilen yüzey topografyaları elde etmede kullanılsa da bu iki yöntem malzeme yüzeyinde değişik etkilere neden olmaktadır. Yumuşak metallere, örneğin saf titanyum gibi, parlatma sonucunda oluşan partiküller yüzey üzerine gömülürler. Yüzeyin kimyasal bileşimi ve oksit tabakasının yapısı, yağlayıcılardan veya sıcaklıktan etkilenebilir. Zımparalama ve parlatma işlemleri, kimyasal, elektrokimyasal veya diğer yüzey işlemleri öncesi uygulanan ara işlemler olsa da bitmiş yüzey özelliklerini etkileyen işlemlerdir (Xuanyong vd., 2005) .

4.1.3 Kumlama

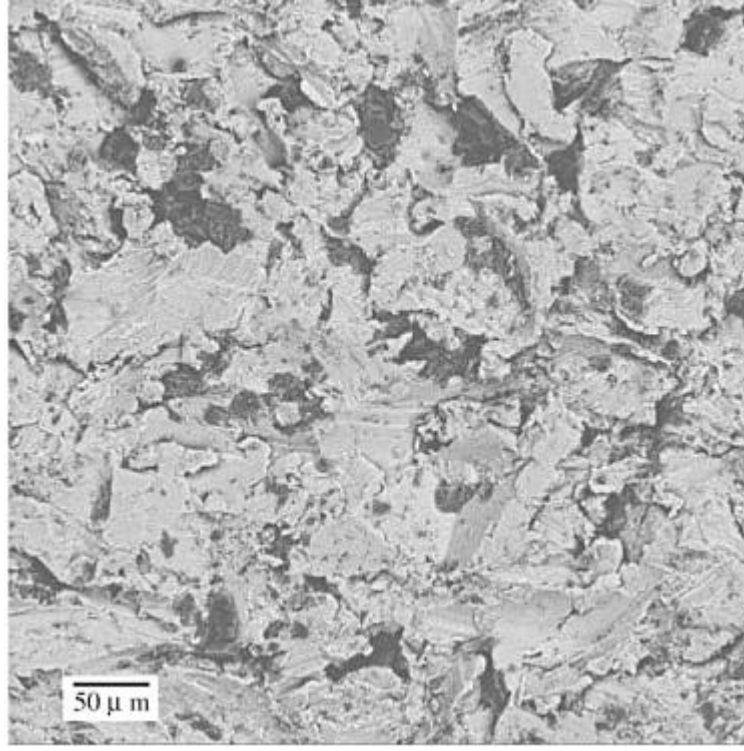
Kumlama işlemi, kum püskürtme, aynı zamanda aşındırıcı püskürtme olarak da tabir edilir, malzeme yüzeyine yüksek hızda sert taneciklerin bombardımanı ile gerçekleşmektedir. Tanecikler kuru halde veya sıvı solüsyon içerisinde olabilirler. Taneciklerin yüzeye

çarpmaları, yüzeyde bölgesel plastik deformasyon oluşumuna ve yüzeyden malzeme taşınmasına neden olur. Kumlama yöntemi imalattan çıkan malzemenin son yüzey işlemlerinin yapılmasında ve üretimde ortaya çıkan yüzey kirliliklerinin ortadan kaldırılmasında da yaygın olarak kullanılmaktadır. Uygulama alanı olarak biyomedikal uygulamalarda, implantların yüzey sertleştirilmesinde ve yüzey temizlemesinde kullanılmaktadır (B. Hignett vd., 1987). Ek olarak kumlama yöntemi spesifik yüzey topografyaların elde edilmesinde kullanılmaktadır (Xuanyong vd., 2005) .

Kumlama işleminin uygulanması sırasında; süreç parametreleri kontrol edilerek istenilen yüzey topografileri üretilebilir. En etkin süreç parametresi olarak tane boyutu kullanılmaktadır. Örneğin; 25-75 μm boyutlarındaki alümina taneleri ile kumlanmış yüzeylerde 0.5- 1.5 μm derecesinde zayıf bir yüzey pürüzlülüğü elde edilirken, diğer taraftan 200-600 μm boyutlarındaki alümina taneleri ile kumlanmış yüzeylerde ise 2-6 μm 'lik yüzey pürüzlülüğü elde edilmektedir. Kullanılan farklı kumlama yöntemlerine bağlı olarak değişik yüzey topografyaları elde etmek mümkündür. Bu açıdan, “**shot peening**” yöntemi adı verilen kumlama işlemi ile daha biçimli ve pürüzsüz yüzey topografyaları elde edilebilirken, aşındırıcı kumlama işlemi ise düzensiz bir yüzey topografyasının oluşmasıyla sonuçlanır.

Alümina ve silika tanelerinin kullanıldığı kumlama işlemlerinde de, kumlama esnasında tanecikler yüzey üzerine gömülür gibi olurlar (Şekil 4.1). Bu sebeple kumlama işlemine tabi tutulmuş yüzeylerin daha sonra kimyasal işlemler uygulanarak bu tanelerin yaratabileceği kirliliklerin temizlenmesi önerilmektedir. Ayrıca, kumlama işlemi yüzey kimyasal yapısını değiştirmek için de uygulanabilir. Örneğin; hidroksiapatit tanecikleri titanyum yüzeyine püskürtülerek metal yüzeyine bağlanabilen bir apatit tabakası oluşturulabilir. Dental uygulamalarda alüminyumun varlığının titanyum ve alüminanın bağlanmasını arttırdığı görülmüştür.

Kumlanmış titanyum yüzeylerinde oluşan oksit tabakalarının kalınlıkları ve bileşimleri hakkında net bilgilere ulaşılamamıştır. Kumlama işlemi yüksek sıcaklıklarda yapılmadığı hava veya su ortamında yapıldığı sürece yüzeyinde esas olarak (<10 nm kalınlıkta) TiO_2 'ten meydana gelen ince tabaka oluşumu beklenir (Xuanyong vd., 2005) .



Şekil 4.1 Alümina ile kumlama yapılmış titanyum levhanın SEM görüntüsü

(http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392004000300011).

4.2 Kimyasal Yöntemler

Bu bölümde kimyasal yöntemlerden; kimyasal işlemler, sol-jel, anodik oksidasyon, kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve biyokimyasal işlemler incelenecektir. Biyokimyasal işlemler, elektrokimyasal işlemler ve kimyasal işlemlerin uygulanmasında reaksiyonlar titanyum ve çözelti ara fazında tercihi olarak gerçekleşmektedir. Buna karşın, CVD yönteminde kimyasal reaksiyonlar, uçucu olmayan bileşiğin substrat yüzeyinde gaz fazda bulunan kimyasalların biriktirilmesi şeklinde uygulanır (Xuanyong vd., 2005).

Kimyasal İşlemler

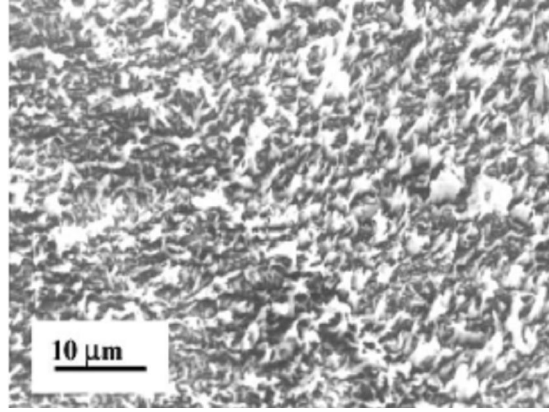
Temel olarak, titanyuma uygulanan kimyasal işlemler; çözelti titanyum ara yüzeyinde oluşan kimyasal reaksiyonlardan meydana gelmektedir. Kimyasal uygulamalar içinde en sık kullanılanları asit, alkali ve hidrojen peroksit (H_2O_2) işlemleri olduğundan, bu uygulamalara ait incelenmeler yapılmıştır (Xuanyong vd., 2005) .

4.2.1 Asidik İşlem

Asidik işlem; genel olarak, yüzeyde oluşan kirliliğin ve oksit tabakasının uzaklaştırılmasıyla temiz ve düzgün bir yüzey oluşturmak için uygulanır (Xuanyong vd., 2005). Bu işlemde ilk olarak bir asit çözeltisi kullanılır. Asidik işlem için özellikle kullanılan temel çözelti; hacimce

% 1-3 HF ve %10-30 HNO₃ içeren çözeltilerdir (Brunette D.M vd., 2001). Bileşimi verilmiş olan çözeltide, hidroflorik asit TiO₂ bileşiğine etki ederek, çözünebilir titanyum hidrür ve titanyum florür oluşur (Xuanyong vd., 2005) . Titanyumun bünyesine giren hidrojen yüzey tabakasında gevrekleşmeye neden olabilir (Brunette D.M vd., 2001). Bu durumun etkisini azaltabilmek için nitrik asitin hidroflorik asite oranı, 10/1 değerinde tutularak serbest hidrojen oluşumunun miktarı azaltılabilir (Xuanyong vd., 2005).

Titanyum uygulamalarında kullanılan ikinci etkili aşındırma çözeltisi ise 100 ml % 48 H₂SO₄ ve 100 ml % 18 HCl içeren çözeltilerdir (Şekil 4.2). HCl'in dezenfekte etme özelliği nedeni ile titanyum yüzeylerini kuvvetle etkilemesi ve titanyum tuzlarını kolaylıkla çözmesi Na₂S₂O₈, H₂SO₄ asitlerine göre üstün olmasını sağlamaktadır. Asidik işlemin diğer bir kullanım amacı ise titanyum ve alaşımlarının yüzey özelliklerini değiştirmek ve geliştirmektir (Xuanyong vd., 2005).



Şekil 4.2 HCl asidi içerisinde aşındırılmış titanyum yüzeyinin SEM mikroyapısı (Xuanyong vd., 2005)

Asit işlemi uygulanmış titanyumun yüzey özellikleri aşağıda verilmektedir:

- Asidik işlem görmüş titanyum yüzeyinin topografisi, işlemden önceki yüzeyden giderilen malzemenin büyüklüğüne ve yüzey koşullarına doğrudan bağlıdır. Hafif etkili işlemler, işlem öncesi yüzey yapılarının özelliklerini değiştirmezken, yüzeyden önemli miktarda malzemenin giderilmesi, yüzey topografisinin aşındırma süreci ile tanımlanmasına neden olmaktadır. Bu şekildeki uygulamalarda topografi, tane ve tane sınırlı yapısıyla ana metalin mikro yapısını yansıtır.

Kuvvetli asitle aşındırılmış bir saf ticari titanyumun yüzey topografisi incelendiğinde, yapıdaki taneler ve tane sınırları açıkça ortaya çıkmakta ve farklı yönlenmiş kristal yapılarının aşınma oranlarının farklı olduğu görülmektedir. α ve β fazları içeren alaşım halindeki

titanyumda aşınma oranlarındaki bu farkın sonucu olarak α fazına göre β fazı daha hızlı aşınarak birbirlerinden ayrılırlar (Brunette D.M vd., 2001).

- Asitle aşındırma işlemi sonucunda genellikle < 10 nm kalınlığında ince oksit tabakası oluşumu görülmektedir. Hava ortamı içerisinde bu oksit tabakalar yavaşça gelişerek 400 günlük periyotta ~ 3 nm ile ~ 6 nm arasında bir kalınlığa ulaşır. Oksit bileşiği çoğunlukla TiO_2 'den oluşur, fakat florür kalıntılarına da aşındırıcı çözeltiden dolayı sıklıkla rastlanır. Bunlara ek olarak bu şekildeki aşındırma işlemleri, oksit tabaka altındaki yüzeyle hidrojen etkileşimine yol açmakta ve bu etkileşimler de ısıtıl işlem uygulamaları ile engellenmektedirler (Brunette D.M vd., 2001).

4.2.2 Alkali işlemi

Alkali ve ısıtıl işlemler malzemenin biyoaktivitesini artırma amacıyla kullanılan yöntemlerdir. Bu yöntemin uygulanması ile hidroksiapatit, biyoaktif seramikler ve cam-seramiklerin yüzeylerinde, biyoaktif yapılar olan kemiksi apatit dokusu oluşumu sağlanmaktadır (Xuanyong vd., 2005).

Titanyum yüzeyinin 4-5 M NaOH çözeltisi içerisinde $60^{\circ}C$ 'de 24 saat süreyle tutulması sonucu yüzeyde sodyum titanat tabakası oluşur. Yüzey tabakası; mikron boyutlarında gözenekler ile $1 \mu m$ kalınlığında düzensiz bir yapı göstermektedir (Xuanyong vd., 2005) . Fakat uygulanan ısıtıl işlemler ile yüzey tabakasının yapısı ve kompozisyonu değiştirilebilir. Örnek bir alkali ve ısıtıl işlem uygulaması aşağıdaki gibi gerçekleştirilmiştir:

- Malzemeler 5-10 M NaOH veya KOH çözeltisinde 24 saat tutulur,
- Saf su ile durulandıktan sonra 5 dk. ultrasonik temizleme yapılır,
- Daha sonra numuneler $40^{\circ}C$ sıcaklıkta fırında 24 saat boyunca kurumaya bırakılır,
- Son olarak $600-800^{\circ}C$ de 1 saat fırında bekletilir (Brunette D.M vd., 2001).

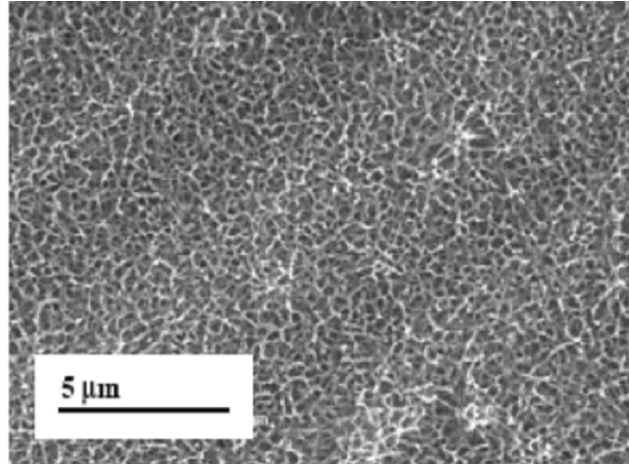
Oksitlenmeye karşı titanyumun yüksek mukavemet özelliğinden dolayı bu ısıtıl işlem $10^{-4}-10^{-5}$ Torr'luk bir basınç etkisi altında uygulanır. Bu işlem sonucunda titanyum üzerinde gözenekli bir yüzey oluşur. İşlem görmüş titanyum numunesinden elde edilen ince filme ait XRD incelemesi, titanyum substratı üzerinde sodyum titanat hidrojel oluşumunu gösterir. Bir saat ısıtıl işlem sonucunda $800^{\circ}C$ 'de bu kristal sodyum titanatın büyük bir kısmı anataz ve rutil bileşiklerine dönüşür. Bu şekilde işlem görmüş titanyum SVS (Sentetik Vücut Sıvısı) içerisinde 4 hafta bekletildikten sonra, alkali ve ısıtıl işlenmiş titanyum yüzeyinde istenilen biyoaktivite özelliğinin sağlandığını gösteren kemiksi apatit tabakasının oluşumu gözlenmiştir

(Xuanyong vd., 2005). Bu süreç boyunca, işlenmiş titanyum yüzeyinde meydana gelen yapısal değişiklikler ve sentetik vücut sıvısı benzeri sıvı içerisinde apatit oluşum mekanizması aşağıda verildiği gibi açıklanmaktadır.

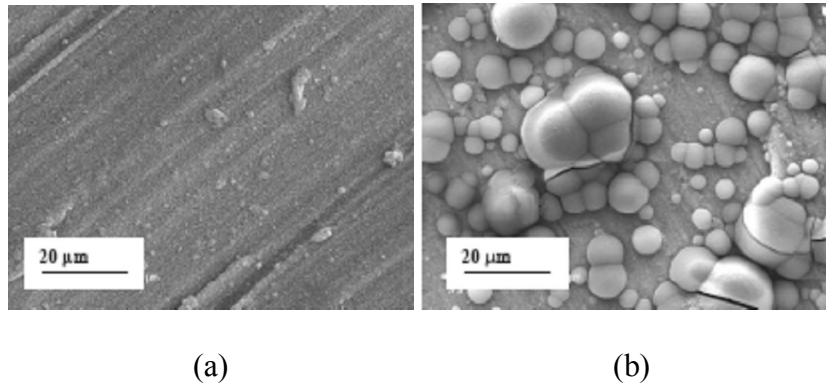
Alkali işlem sırasında, hidroksil gruplarının etkisiyle TiO_2 tabakası alkali çözelti içerisinde çözünür (Şekil 4.3, 4.4, 4.5).



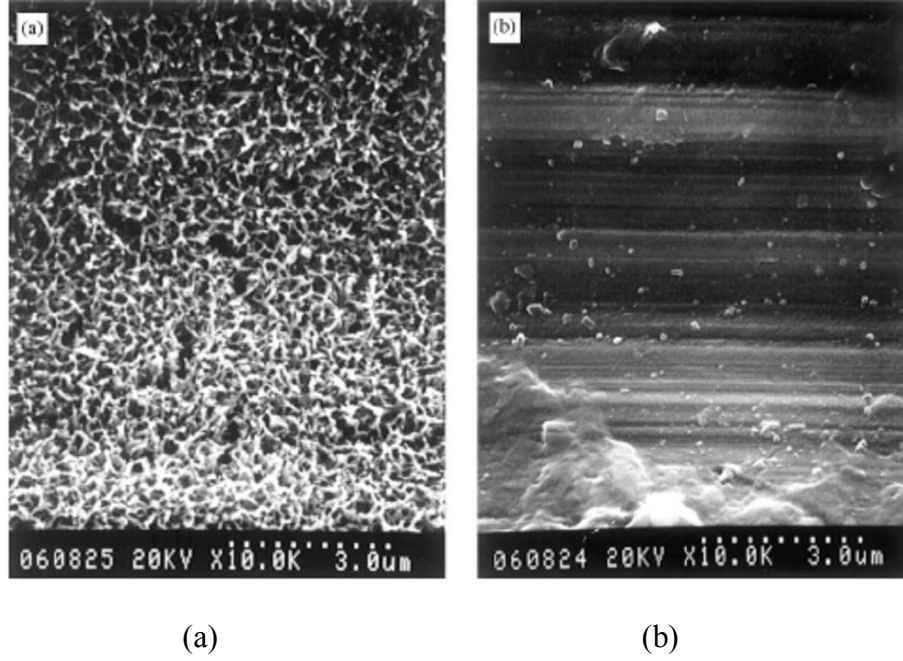
Bu reaksiyonun titanyumun hidratasyonu ile aynı zamanda oluştuğu ileri sürülmektedir.



Şekil 4.3 10 M NaOH içinde 60°C'da 24 saat boyunca işlem görmüş titanyum yüzeyinin SEM görüntüsü (Yukari vd., 2008)



Şekil 4.4 10 M NaOH içerisinde 60°C'da 24 saat işlem görmüş, (a) 2 gün, (b) 10 gün SVS içinde bekletilmiş titanyum yüzeylerinin SEM görüntüsü (Yukari vd., 2008).



Şekil 4.5 Ti implant yüzeyinin SEM görüntüsü; (a)alkali ve ısıtılmış mikroporoz implant, (b) işlem görmemiş, imalat sırasında aşınmış implant (Lenka J. vd., 2004).

Yukarıda verilen reaksiyonlar sonucunda, hidrate TiO_2 ile hidroksil etkileşiminin sürmesi sonucunda, substrat üzerinde negatif yüklü hidrat oluşmaktadır.



Alkali iyonlar ile bu negatif yüklü numuneler sulu çözelti içerisinde birleşerek alkali titanat hidrojel tabakası meydana getirirler. Bu hidrojel tabakası ısıtılmış işlem sürecinde kurutulmuş olarak kristalin alkali titanat veya kararlı amorf tabakası oluşur. Apatit oluşum sürecini anlamak amacıyla sodyum titanat yüzeyinin zeta potansiyeli, laser elektroforez ile farklı SVS bekletme sürelerinde ölçülmüştür. Bu ölçümler, sodyum titanat yüzeyinin SVS içerisinde fazlaca negatif yüklenmiş olduğunu göstermiştir. Yüzey potansiyelindeki en büyük pozitif artışın artan bekleme süresi ile doğru orantılı olduğu görülmüştür. Buna karşın, bekletme süresinin azalmasına paralel olarak yüzey potansiyelindeki artış, tekrar negatif bir değere ulaşılmış ve sabit bir negatif değerde kalmıştır.

Apatit oluşumunu ifade eden bu karmaşık süreç; çözelti içerisinde bulunan iyonlar ve fonksiyonel gruplar arasındaki elektrostatik etkileşimler ile açıklanabilir. SVS’de bekletme sonrası sodyum titanat yüzeyinde oluşan $Ti-OH$ grupları negatif yüklenip ve pozitif yüklü olan Ca^{+2} iyonları ile birleşip kalsiyum titanat oluşturmaktadırlar. Bu şekilde yüzeyde biriken kalsiyum iyonları sayesinde yüzey tamamıyla pozitif yüklenmeye başlar. Sonuçta pozitif yüklenen yüzey, negatif yüklü fosfat iyonları ile birleşerek amorf kalsiyum fosfatı

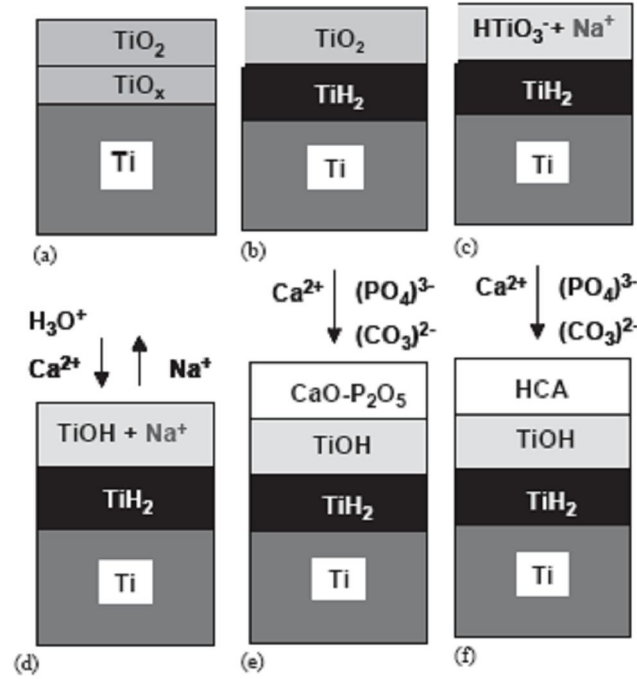
oluştururlar. Oluşan kalsiyum fosfat doğrudan vücut içerisinde kararlı yapıdaki apatit haline dönüşür. Apatit çekirdeklenmelerinde etkili olan diğer işlevsel gruplar için de, yukarıda tanımlanan apatit oluşum mekanizması etkili olabilir. Çünkü bütün bu gruplar, vücutta negatif yüklenerek ve pH değerleri 7'nin çok altında olan izoelektrik sıfır noktasına sahiptirler.

Isıl işlem görmüş titanyum ve apatit formdaki titanyumun kemik hücreleri ile etkileşimleri sonucu osteoblastik değişiklikler olduğu gözlemlenmiştir. Apatit fazının varlığının osteoblastik değişimde önemli olduğu görülmüştür. Kemik hücresi etkileşimi için en uygun yapının; alkali ve ısıl işlem sonrası, yüzeyinde kemiksi yapıda apatit bulunduran titanyumda olduğu gözlemlenmiştir. Sadece alkali işlem gören titanyum kemik hücrelerine bağlanamazken, alkali ve ısıl işleminin beraber uygulandığı titanyumun kemik hücrelerine doğrudan bağlandığı görülmüştür (Xuanyong vd., 2005).

Alkali ve ısıl işlemlerle hazırlanmış biyoaktif titanyumun yüzeyinden sodyumun temizlenmesi ile kemiğe bağlanma yeteneği arasındaki ilişki araştırılmıştır. Bu araştırma için 5 M NaOH çözeltisine 60°C'da 1 saat daldırma işlemi ile ısıl işlem öncesi 40°C'lik saf su içerisinde 48 saat bekletme süresi uygulanarak sodyum içermeyen biyoaktif titanyum tabakaları hazırlanmıştır. Alkali işlem ve ısıl işlemlerin, titanyum ve alaşımlarının biyoaktif özelliğini arttırdıkları gözlemlenmiştir. Bu biyoaktif yapının etkinliğini arttırmak için gerekli ısıl işlem mekanizmasının optimizasyonu ile ilgili çalışmalar ise sürdürülmektedir.

Ti-In-Nb-Ta ve Ti6Al4V numunelerine vücut sıvısı benzeri bileşime sahip çözeltiler içerisinde testler uygulanarak yapılan çalışmalarda, bu alaşımların biyoaktiflik özellikleri ve yüzey değişiklikleri gözlemlenmiştir. Gözenekli sodyum titanat katmanlarının alkali ve ısıl işlem sonrası olduğu görülmüştür. Ti-In-Nb-Ta malzemelerde içteki ince katmanlı poroz yapının gözeneklerinin Ti6Al4V alaşımlarının poroz yapısına göre daha küçük olduğu ve Ti-In-Nb-Ta alaşımlarında görülen sodyum titanat tabakasının kalınlığının Ti6Al4V'un tabaka kalınlığının yarısı kadar olduğu görülmüştür. Bu da Ti-In-Nb-Ta alaşımlarının alkalilere karşı korozyon mukavemetlerinin geliştirildiğini göstermektedir.

Jonasova, NaOH uygulanmış titanyumun SVS çözeltisine daldırılma işleminden sonra, homojen ve uniform olmayan apatit oluşumu gösterdiğini ileri sürmüştür (Şekil 4.6). Titanyumun, inert (pasif) atmosferde ve HCl içerisinde bekletme sonrasında yüzeyde uygun apatit oluşumu için olanakları geliştiren, uniform bir mikro pürüzlülük meydana geldiği görülmüştür. NaOH içindeki alkali işleminden sonra apatit kalınlığında artış görülmüş ve apatit çekirdeklenmesinin homojen olduğu belirlenmiştir (Xuanyong vd., 2005) .



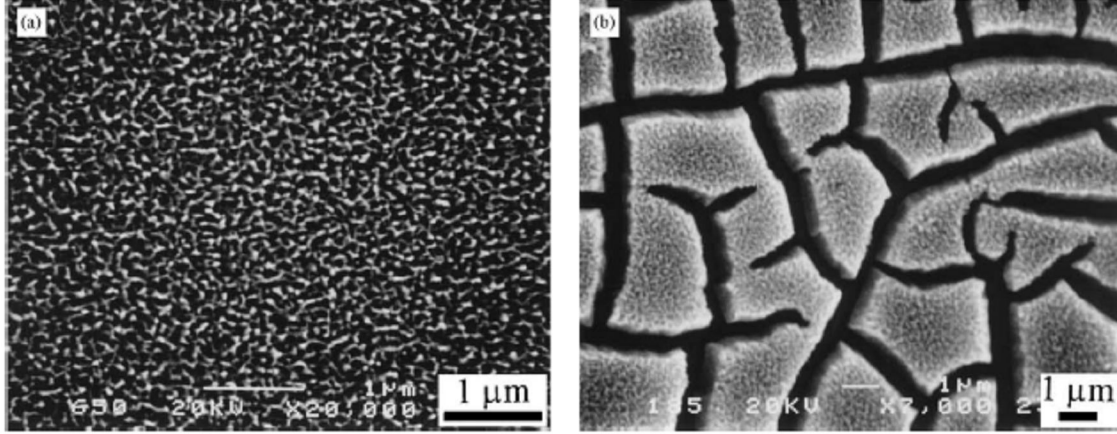
Şekil 4.6 (a) Titanyum üzerindeki yapısal değişiklikler, (b) asitle aşındırma sırasında, (c) alkali işlem sırasında ve (d-f) SVS içinde apatit oluşumu (Lenka J. vd., 2004).

Yüzeye bağlanma özelliğini arttırmak amacıyla uygun olarak, titanyum yüzeyi önce HCl sonra da NaOH çözeltisine daldırma işlemleri iki kademeli bir süreç uygulanmıştır. Çünkü biyoaktif bir titanyum yüzeyi hazırlamak NaOH kimyasal işlemi ile sağlanabilmektedir. Titanyum yüzeyindeki kimyasal işlem sırasında ve SVS (Sentetik Vücut Sıvısı) içerisinde daldırılma sonrasında birçok değişiklikler ortaya çıkar. Alkali iyonlar barındıran hidrate titanyum yüzeyinde NaOH ile işlemi sonrası oksit jel tabakası oluşur. Bu jel tabakasına 600°C üzerinde ısı işlem uygulanarak amorf alkali titanat tabakası oluşturulur. SVS içerisinde bekletilen titanyuma uygulanan bu ön işlemler sonucunda, alkali iyonların amorf yapıdan ayrıldığı, hidrojen iyonlarının yapı içerisine girdiği ve titanyum hidrojel oluşumu meydana geldiği ileri sürülmektedir. Bu süreçte ortaya çıkan Na iyonlarının çözeltinin doygunluğunu arttırdığı ve titanyum oksit hidrojel yapısının, titanyum yüzeyinde apatit çekirdeklenmesine neden olduğu belirtilmektedir (Lenka J. vd., 2004).

4.2.3 Hidrojen Peroksit İşlemi

Hidrojen peroksit ile titanyumun etkileşimi sonucunda titanya jel oluşur (Xiao-Xiang Wang vd., 2002). Hidrojen peroksit işlemi, titanya oluşturulmasında diğer yöntemlere göre daha üstün özelliklere sahip bir yöntemdir. Vücut sıvısı içerisinde apatit oluşumunu arttırması nedeniyle, bu yöntemle implant üzerinde oluşturulan titanya jelinin biyoaktiviteyi arttırma

potansiyeli olmaktadır. Canlı kemik dokusuna bağlanabilme özelliğini (biyoaktiviteyi), titanya jel arttırmaktadır. Titanyum peroksi jel oluşturmak amacıyla, titanyum yüzeyleri, H_2O_2 (hidrojen peroksit) ile reaksiyona sokulur (Şekil 4.7). Bu etkileşim, apatit çökeltmesi için titanyum yüzey oksidasyonu ve kimyasal çözünme metodu olarak önerilmektedir (Xuanyong vd., 2005) .

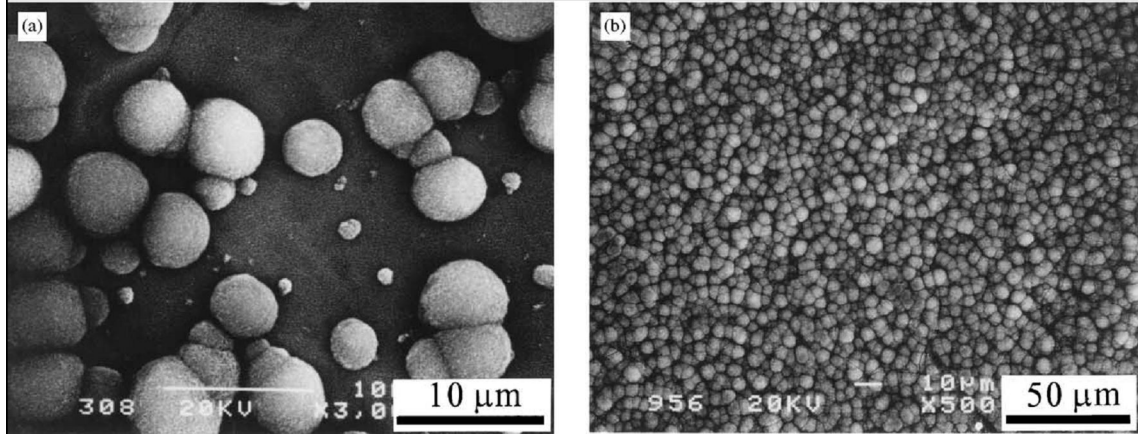


Şekil 4.7 80°C’de H_2O_2 / HCl işlemi sonrası (a) 20dk, (b) 60 dk boyunca titanyum yüzeyinde titanya jel oluşumu (Xiao-Xiang Wang vd., 2002)

Uygulama sırasında, titanyuma H_2O_2 / 0.1 M HCl çözeltisi etki ettirilerek, titanyum yüzeyinde şekilsiz bir titanya jel tabakası oluşturulmaktadır. H_2O_2 çözeltisi ile titanyumun reaksiyonu sonucunda titanyum yüzeyinde titanya jel oluşumu gözlenir. Kimyasal işlem süresinin artması ile oluşan jel tabakasının kalınlığının arttığı, fakat kısa uygulama süresi ile yüksek poroziteli ince bir jel tabakasının oluştuğu gözlenir. Oluşum oksit filminin yapısının, poroz dış tabaka ile ince ve yoğun iç oksit tabaka (<5nm) olmak üzere iki katmandan oluştuğu öne sürülmektedir (Xiao-Xiang Wang vd., 2002).

Kimyasal işlemden sonra tatbik edilen 300°C üzerindeki ısı işlemler sonucu jel amorf yapıdan kristalin yapısı elde edilir [4,13]. 600°C’a kadar olan sıcaklıklarda amorf yapının kristalin hale dönüşü ile anataz dominant faz olurken, buna karşın 600°C’ın üstündeki sıcaklıklarda rutil faz oluşumu gözlenmektedir (Xiao-Xiang Wang vd., 2002). Jelin gözenek yapısının 600°C’ın altındaki sıcaklıklarda uygulanan ısı işlemlerle değiştirilmesi zordur [4,13]. Bunlara ek olarak, küçük tanelerin birleşmesi ile iri küresel titanyanın oluşumu 700°C’lık ısı işlem sonrasında görülmektedir. Sıcaklık 800°C’a çıkartıldığında ise tamamen yoğunlaşmış titanya tabakası oluşumu gözlenir. Anataz fazı mükemmel biyoaktiviteye 400-500°C sıcaklık aralığındaki ısı işlem sayesinde ulaşır. Yüksek sıcaklıkta uygulanan ısı

işlemler ise “rutil” oluşumunu arttırması nedeniyle biyoaktif özelliği azaltıcı bir etkiye neden olur (Xuanyong vd., 2005) .



Şekil 4.8 80°C’de H₂O₂ / HCl işlemi sonrası 400°C ısıtılma işlemi uygulanmış titanyumun, (a) 2 gün, (b) 5 gün SVS içerisinde bekletildikten sonra apatit oluşumunun SEM görüntüsü (Xiao-Xiang Wang vd., 2002).

Hidrojen peroksit işlemi uygulanmış ve ısıtılma işlemi görmüş olan titanyum yüzeylerinde 400-600°C aralığında 15dk’dan daha uzun sürelerde apatit oluşumu görülmüştür (Xiao-Xiang Wang vd., 2002).

Titanyum yüzeyinin H₂O₂ / TaCl₅ çözeltisi ile etkileşimi sonucu titanyum üzerinde şekilsiz bir titanya jel tabakası oluşmaktadır. Amorf titanyanın 300-600°C’a ısıtılması sonucu anataz fazı oluşur ve sentetik vücut sıvısı içerisinde apatit çökmesi için uygun hale gelir. Kalın titanya jel tabakalarında bulunan çatlaklarda apatit çekirdeklenmelerinin olduğu görülmektedir. Kalın tabakalarda ince tabakalara göre, SVS içerisine daldırıldıktan 1 gün sonra daha büyük miktarlarda apatit çökmesinin olduğu görülmüştür (Şekil 4.8). 2 günlük daldırma sonrası ise aradaki farkın çok azaldığı ve titanya jel tabakasının gelişiminin kalınlıktan bağımsız olduğu görülmüştür (Xuanyong vd., 2005) .

4.2.4 Sol-jel

Sol-jel yöntemi, bir sıvı faz içinde bulunan katı taneciklerden oluşan kolloidal süspansiyonların (sol) ve sonrasında sürekli bir sıvı faz içerisinde üç boyutlu katı inorganik ağ yapılarının (jel) oluşmasını içerir. Sol-jel teknolojisi; cam, seramik kompozit malzemelerin üretim tekniğine, çözelti formu temel alınarak farklı uygulama alanlarında kullanılmak üzere geliştirilen yöntemlerin genel ismidir. Bu teknolojiye, sulu veya susuz ortamda kolloidal

boyuttaki kristal olmayan tanecikleri kullanarak, metal oksitlerin kararlı çözeltilerinin hazırlanmasına dayanır.

Sol-jel sentezlenmesi zamanla doğru orantılı değişen birkaç adımdan oluşmaktadır. İlk olarak, farklı başlangıç maddelerinin uygun çözücülerle etkileşimi ile homojen çözelti hazırlanır. Standart uygulama olarak bu çözeltinin hazırlanmasının ardından elde edilen son yoğun ürüne kadar sol-jel yönteminin adımları sırasıyla; hidroliz, polimerizasyon, yoğunlaştırma, jelleşme, yıkama ve yaşlandırma şeklindedir. Hidroliz olayı aşağıdaki reaksiyona göre oluşmaktadır.



Yoğunlaştırma reaksiyonunda ise, oksijen köprüsü ile hidrolize uğrayan iki bileşik bağlanırlar:



Bileşenlerden herhangi birisi hidrolize uğramamışsa reaksiyon,



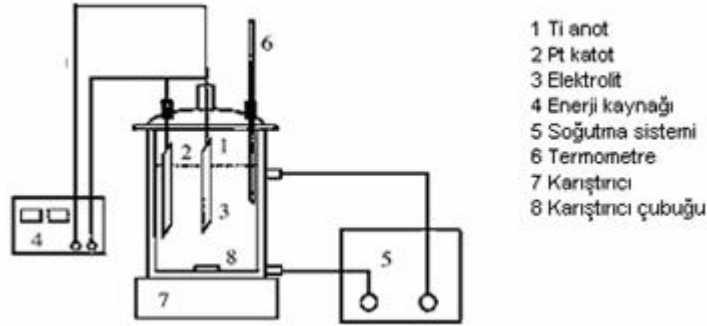
şeklinde gerçekleşir. Bu durumda reaksiyon ürünleri hidrolize uğrarlar. Daha sonra bu hidrolize uğramış ürünler tekrar birleşerek yoğunlaşma reaksiyonu gerçekleştirirler. Büyük boyutlu silikon temelli molekülleri, yoğunlaştırma tepkimesi ile elde etmek mümkündür (Xiao-Xiang Wang vd., 2002).

Sol-jel yönteminin biyomedikal uygulamalarda kullanımının tarihi eski değildir. Bu alandaki ilk çalışmalar yaklaşık on yıl öncesine dayanmakta olup, çalışmalar son beş yılda artmıştır. Titanyum ve titanyum alaşımlarının TiO_2 , CaP, TiO_2 -CaP ile kompozit kaplanması ve biyomedikal uygulamalarda kullanılması bu yöntemle yapılabilmektedir. Bunlara ek olarak, bazı silika esaslı kaplamalara da bu yöntem uygulanabilmektedir (Xuanyong vd., 2005) .

4.2.5 Anodik Oksidasyon

Anodik oksidasyon, metal ve oksijen iyonlarının elektriksel alan etkisiyle difüzyona uğratarak anot yüzeyinde oksit filmi oluşturmak için uygulanan elektrot reaksiyonlarının kombinasyonudur. Titanyum yüzeyinde mikro ya da nano boyutta anodizasyon yardımıyla gözenekler oluşturulması mümkündür. Farklı yapıda koruyucu oksit filmlerin üretiminde

anodik oksidasyon yöntemi en yaygın kullanılan yöntemdir (Şekil 4.9). Bu yöntemin gerçekleştirilmesinde çeşitli asit çözeltileri kullanılabilir. Anot oksitlerinin yapısal ve kimyasal özellikleri; sıcaklık, anot potansiyeli, elektrolit bileşimi gibi parametrelere bağlı olarak farklı özellikteki malzeme modifikasyonlarına neden olabilirler.



Şekil 4.9 Anodizasyon düzeneğinin şematik diyagramı (Xuanyong vd., 2005).

Anodizasyon düzeneği şekil 4.9 'de şematik olarak verilmekte olup, oluşan reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:

Ti/TiO₂ arayüzeyi:



Titanyum oksit/elektrolit arayüzeyi:



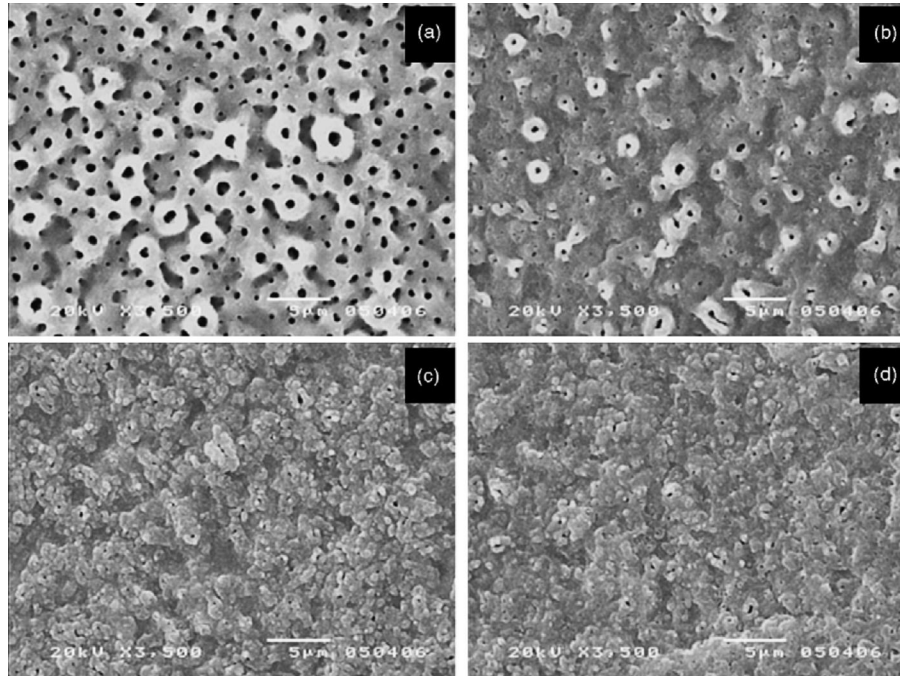
İki arayüzeyde:



Titanyum ve oksijen iyonları elektriksel alanın etkisiyle oksit filmine giderler ve bu redoks reaksiyonuna katılarak oksit filmi oluştururlar. Oksit filmi kalınlığı (d) ve voltaj (U) arasındaki lineer bağıntı $d=\alpha U$ eşitliğiyle verilir. Burada α değeri 1.5-3 nmV⁻¹ aralığında değişen bir sabittir. Anodizasyon sürecinde voltaj, çökeltme sınırının üzerinde ise, oksit filmi yeterince mukavemete sahip olamayacaktır (Xuanyong vd., 2005) .

Anodizasyon işlemindeki parametrelerde limitler üzerine çıkıldığında, oksit tabakası daha fazla mukavemet gösteremez ve bu durum akma direncini kaybetmesine neden olur. Böyle yüksek voltaj değerlerinin uygulanmasıyla gaz yayılımında artış olabilir ve sıklıkla kıvılcım

oluşumu gözlenir. Bu tip anodizasyon işlemlerinin sonucunda daha poroz fakat daha az uniform oksit tabakası oluşur ve bu işleme “**spark anodizasyonu**” denir. Bu oksidasyon yönteminin diğer adı da “**mikro-ark oksidasyonu**”dur (MAO). MAO yöntemi Al, Ti, Mg, Ta, W, Zn ve Zr gibi üzerlerinde doğal olarak koruyucu ince bir film tabakası bulunan metallerin seramik kaplamalar ile kaplanması amacıyla kullanılan yeni bir yöntemdir [1,2]. MAO yönteminde metalden yapılmış olan anot, sıvı çözelti içine daldırılır ve anot ve katot arasında asimetrik değişen voltaj uygulanır. Katodik yarı devrede voltaj 0-100V arasında iken, anodik yarı devrede uygulanan voltaj genellikle 150-1000V arasında olur. MAO tekniği ile yüksek kaliteli kaplamalar; bağlanma, dayanım ve aşınma direncine sahip ve yüksek mikro sertlikte malzemeler elde edilir. Voltaj ve akım yoğunluğu, alaşım bileşimi, elektrolit bileşimi, elektrolit sıcaklığı gibi parametreler MAO kaplamaların kalitesini belirlemektedirler. Elektrokimyasal yöntemin, plazma püskürtme veya sol-jel gibi geleneksel yöntemlerle karşılaştırıldığında büyük artıları vardır. Bunlardan ilki, anodizasyon sonucunda üretilen oksit film çeşitli yüzey morfolojilerine sahip olabilmektedir. İkinci olarak, aynı zamanda elektrolitte bulunan bazı değerli kimyasalların biyoaktif kalsiyum fosfat oluşumuna olumlu etkileri de bu artı özelliklerden biridir. Anodizasyon işlemiyle elde edilmiş yüzey morfolojilerinin SEM resimleri şekil 4.10’da verilmektedir (Xuanyong vd., 2005) .

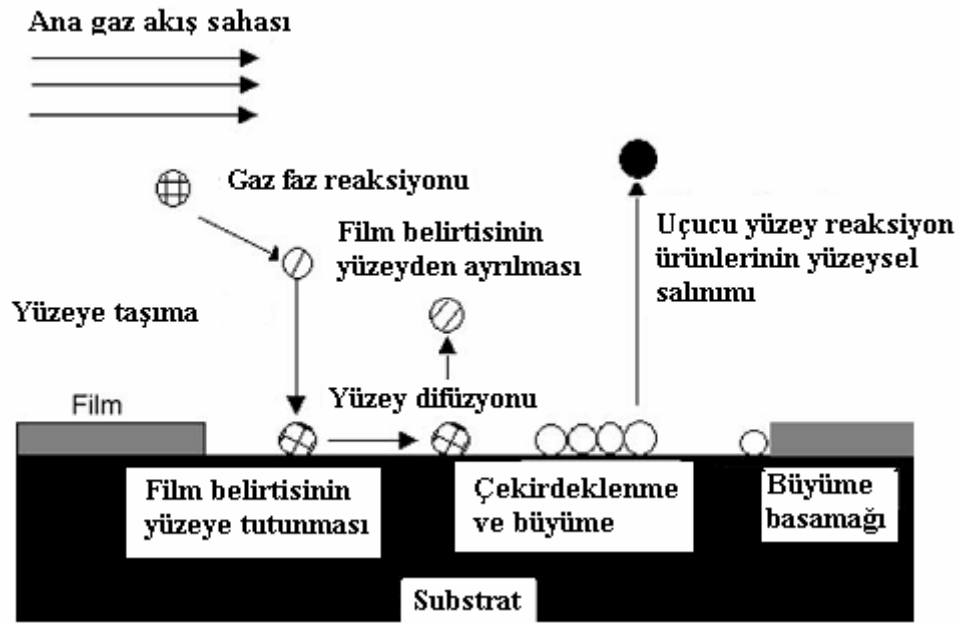


Şekil 4.10 Anodik TiO_2 yüzey morfolojisi SEM resimleri; (a) 0.9M H_2SO_4 /0.1M H_3PO_4 içerisinde 180V gerilimle 30 dk, (b) 0.9M H_2SO_4 /0.1M H_3PO_4 /0.1M sodyum silikat 30 dk., (c) 0.9M H_2SO_4 /0.1M H_3PO_4 /0.4M sodyum silikat 30 dk., 0.9M H_2SO_4 /0.1M H_3PO_4 /0.4M sodyum silikat 60dk (Xuanyong vd., 2005).

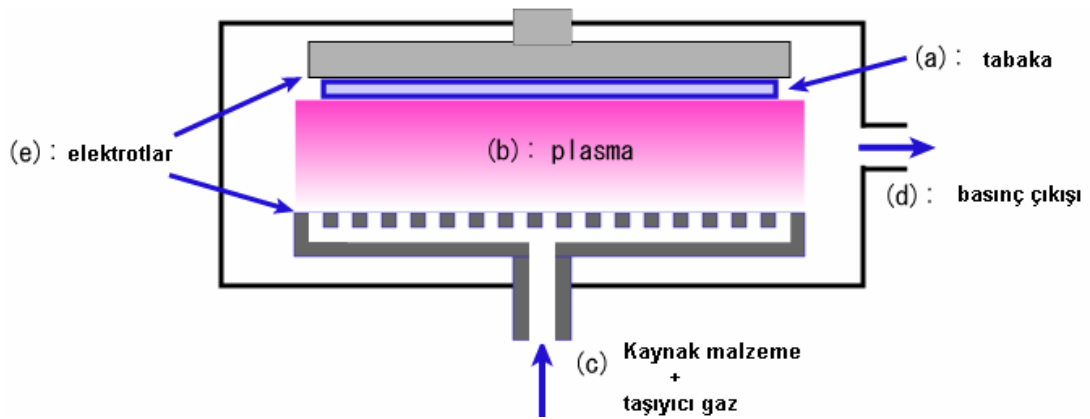
Isıl işlem ile birlikte uygulanan H_2SO_4 çözeltisi içerisinde uygulanan anodik oksidasyonun, biyoaktif titanyumun elde edilmesinde verimli bir yöntem olduğunu Yang et al. (H.J. Rack, J.I.Qazi, 2005) çalışmasında göstermiştir. Rutil titanya ve poroz anataz fazının varlığı anodik oksidasyon sonrası gözlenmiştir. Vücut sıvısı benzeri sıvı içerisinde (SVS), titanyum anodik olarak oksit olurken, spark deşarjı apatit oluşumunu arttırmaktadır. Titanyum anodik olarak oksitlendikten ve $600^\circ C$ 'de 1 saat ısıtılma maruz kaldıktan sonra, SVS içerisinde apatit oluşumunu teşvik edebilir. Buna neden olarak, ısıtılmanın etkisiyle anataz ve rutil faz miktarında artışın olduğu söylenebilir. Bu nedenle, ısıtılma ile anodik oksidasyonun beraber uygulanması, titanyum üzerinde apatit oluşumu için gerekmektedir. H_2SO_4 içerisinde filmin gelişim oranı yaklaşık 2 nmV^{-1} 'dir. Değişik voltaj uygulayarak, titanyum üzerinde oluşan oksit tabakanın kalınlığı kontrol edilebilir. XPS analizlerine göre anodik oksidasyon sonucu oluşan oksit tabaka bileşiminin TiO_2 olduğu gözlenmiştir (Xuanyong vd., 2005) .

4.2.6 Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)

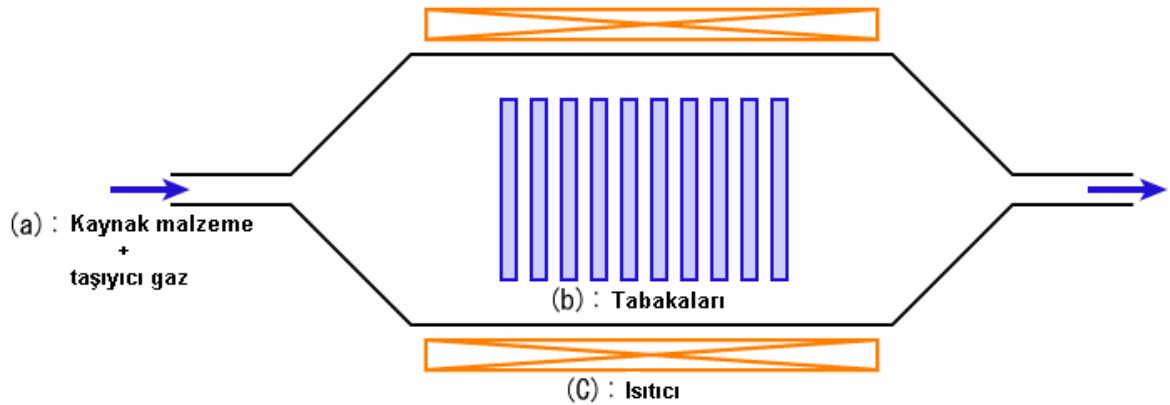
Kimyasal gaz çökeltmesi (CVD) yönteminde, örnek yüzeyle gaz fazıyla arasındaki kimyasal reaksiyonların etkisi olarak substrat üzerinde uçucu olmayan bileşiklerin oluşturulmasıdır. Bu yöntem kullanılarak organik veya inorganik filmler oluşturmak için metaller ve diğer malzemeler üzerinde endüstriyel uygulamalar geliştirilmiştir. Plazma biriktirmeli kimyasal gaz çökeltmesi (PECVD) ya da plazma destekli kimyasal gaz biriktirilmesi (PACVD), düşük basınçlı kimyasal gaz biriktirilmesi (LPCVD), atmosferik basınçta kimyasal gaz çökeltmesi (APCVD) ve lazer biriktirmeli kimyasal gaz biriktirilmesi (LECVD) gibi birçok farklı versiyonu geliştirilmiş; fiziksel ve kimyasal gaz biriktirme yöntemlerinin ana hatlarıyla birleştirilerek karma olarak kullanılacak yöntemler ortaya çıkmıştır (Şekil 4.11, 4.12, 4.13).



Şekil 4.11 CVD film büyümesi aşamalarının şematik gösterimi (Xuanyong vd., 2005).



Şekil 4.12 Plazma CVD (<http://commons.wikimedia.org/wiki/File:PlasmaCVD.PNG>).



Şekil 4.13 Termal CVD (<http://commons.wikimedia.org/wiki/File:ThermalCVD.PNG>).

Her CVD uygulaması aşağıdaki akış şemasındaki basamaklarda gerçekleşmektedir;

1. Reaktanların gazdan, konveksiyon ve difüzyon yöntemleriyle reaksiyon bölgesine taşınması;
2. Yeni reaktif türlerinin ve yan ürünlerin gaz fazında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlarla üretilmesi;
3. Başlangıç reaktanlarının substrat yüzeyine taşınması;
4. Fiziksel ve kimyasal olarak bu reaktanların substrat yüzeyine soğurulması;
5. Film oluşturmak amacıyla heterojen reaksiyonların yüzey yakınında kataliz edilmesi;
6. Uçucu yan ürünlerin reaksiyon sonrası desorpsiyonu;
7. Reaksiyon bölgesinden difüzyon ve konveksiyonla reaksiyon yan ürünlerinin uzaklaştırılması.

Deneysel olarak elmas film biriktirmek 1970 'lerin sonunda düşük basınçta uygulanarak geliştirilmiştir. Sertlik, yüksek kimyasal dayanım, düşük sürtünme katsayısı, kırılma tokluğu gibi üstün özellikleri nedeniyle CVD ile işlenmiş elmasa biyomedikal alanda uygulanabilme adına büyük potansiyel kazandırmaktadır. Bu yöntemin olumsuz tarafı ise CVD elmas ve titanyumun ısıl genleşmeleri arasındaki büyük fark nedeniyle oluşan gerilimden dolayı filmin yapışma karakterlerinin zayıf olmasıdır. CVD elmasın ve titanyumun fiziksel özellikleri karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.2 'de verilmektedir [4,14].

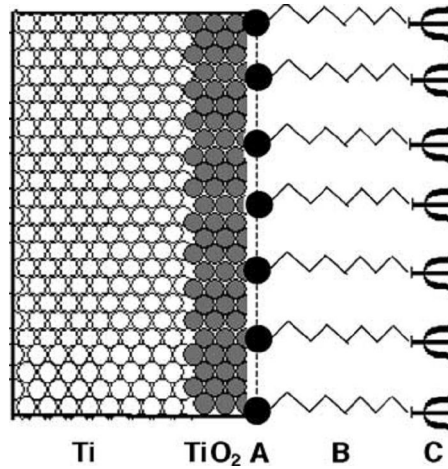
Çizelge 4.2 Titanyum ve CVD elmasın özelliklerinin karşılaştırılması (Xuanyong vd., 2005)

Özellik	CVD Elmas	Titanyum
Sertlik (HB)	10000	230
Elastiklik Modülü (GPa)	1000	120.2
Isıl iletkenlik 0-100°C ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)	20	0.21
Isıl genleşme katsayısı ($\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)	1.1	8.8

Kardiyovasküler uygulamalarda ve ortopedide çok iyi biyouyumluluğu nedeni ile kullanım alanı bulan DLC (diamond-like carbon, elmas benzeri karbon) filmler üzerine deneysel çalışmalar bulunmaktadır. DLC kaplama implant yüzeyine çeşitli CVD yöntemleriyle uygulanabilmektedir (Xuanyong vd., 2005).

4.2.7 Biyokimyasal Yöntem

Bu yöntemde sınıfında amaç; aminoasit, protein ya da peptitlerin taşınımını sabitleyerek implant-doku ara yüzeyinde belirli hücrelerin ve dokuların tepkilerini bastırmak olarak ifade edilebilir. Titanyum ve titanyum alaşımlarına; kendiliğinden biriken monokatmanlar, silanize titanya, fotokimya, protein sabitlenmesi ve protein direnci gibi değişik tip teknolojiler uygulanmaktadır. Bu tip teknolojiler Van der Waals, hidrofobik ya da elektrostatik kuvvet gibi fiziksel tutunmalardan ve kimyasal bağ yapılarından yararlanmaktadır. Modifiye katman yüzeyinde bulunan TiO_2 filmin varlığı nedeniyle Şekil 4.14'de de görüldüğü gibi substratlarla doğrudan temas kurmaları söz konusu değildir. TiO_2 oldukça inert bir yüzey yapısına sahip olduğundan, sınırlı sayıda organik reaktif güçlü kimyasal bağlar kurabilir (Xuanyong vd., 2005).



Şekil 4.14 Titanyum yüzeyinin biyokimyasal modifikasyonunun şematik diyagramı:
 (A) fiziksel veya kimyasal bağlanma bölgesi; (B) ψ fonksiyonel grubunca ayarlanan mesafe;
 (C) peptit, protein organo-işlevsel grup gibi kimyasal, biyokimyasal ya da biyolojik işlevsellik
 (Xuanyong vd., 2005).

Proteinlerin uygulama yüzeyine yapışabilmesi için titanyumun doğal oksidi çok uygun bir yapıdır. Fakat yüzeydeki protein tutunmasının bazı uygulamalarda azaltılması gerekmektedir. Bu şekildeki bir tutunmanın kontrolü için en basit yaklaşım, albümin gibi bir protein katmanıyla yüzeyin pasifleştirilmesidir. Burada, fizyolojik sıcaklıklarda polimerik ara

yüzeylerinde kan plazmasında yüksek protein dayanım özelliğinin varlığı bilinmektedir (Xuanyong vd., 2005) .

4.3 Fiziksel Metotlar

Termal püskürtme ve fiziksel gaz biriktirme gibi yüzey modifikasyon süreçlerini içeren bu tür metotların sonucunda herhangi kimyasal reaksiyon ortaya çıkmaz. Bu metotlarda yüzey işlemine maruz bırakılan yüzey tabakası termal kinetik enerjisi veya elektrik enerjisi ile istenilen özelliklere göre şekillendirilir.

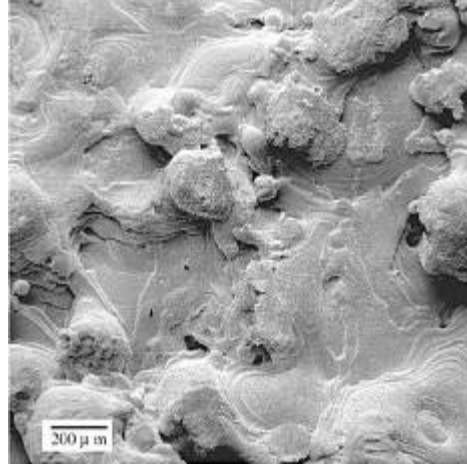
4.3.1 Termal Püskürtme

Termal püskürtmede, ısıyla sıvı partiküllere ergitilen malzeme, malzeme yüzeyine kuvvetle yapışır ve yoğunlaşır. Bu sıvı partiküllerin ardışık ve sürekli bir katmanından bir kaplama oluşur. Bu uygulama için yüksek sıcaklıkta alev çıkaran bir cihaza ya da plazma jetine ihtiyaç vardır. Bu nedenle, bu metot sınıfı alevle püskürtme ve plazma püskürtme olmak üzere ikiye ayrılır. Bu iki yöntem arasındaki en önemli fark malzeme modifikasyonu için çıkılabilecek maksimum sıcaklık değeridir (Xuanyong vd., 2005).

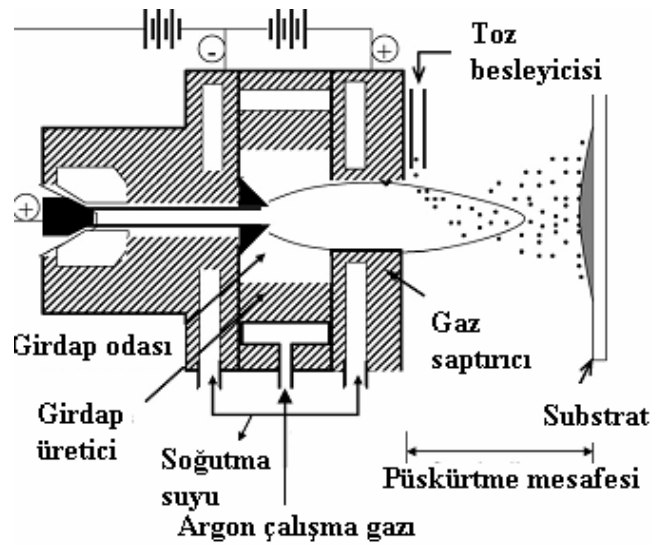
4.3.1.1 Plazma Püskürtme

Plazma püskürtme 1950'lerin ortasından itibaren seramik kaplama üretiminde sıkça kullanılmıştır ve bu yöntem için kullanılan DC plazma ark cihazları ticari pazarda halen yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem, atmosferik plazma püskürme (APS) ve vakumlu plazma püskürtme (VPS) olmak üzere ikiye ayrılır. Ergitme ve malzeme püskürtmek için elektrik ark yapısı kullanılmaktadır. Plazma jetinde yüksek yoğunluk ve yüksek enerjinin ortaya çıkması, bu yöntemi en fazla kullanılan termal püskürtme yöntemi yapmaktadır (Şekil 4.15, 4.16).

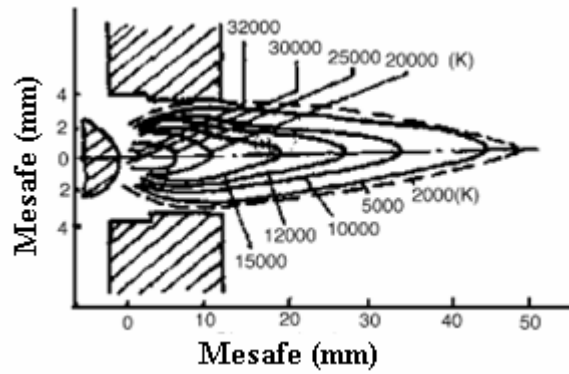
Yöntem uygulamasında; plazma ışınının ısısı temelde iyonizasyon derecesine bağlı olduğundan plazma gazının tipi ve meşalenin parametreleriyle ayarlanır. Plazma ışınının ısı dağılımı şekil 4.17'de verilmektedir. Neredeyse tüm malzemeler bu süreç sayesinde ergitilebilir (Xuanyong vd., 2005).



Şekil 4.15 Ortopedik uygulamalarda kullanılan bir titanyum levhanın plazma sprej yöntemi ile kaplanmış yüzeyinin SEM görüntüsü
(http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392004000300011).



Şekil 4.16 Plazma püskürtme meşalesinin şematik diyagramı (M. Takeuchi.vd., 2003).



Şekil 4.17 Plazma ışınının ısı dağılımı (Xuanyong vd., 2005) .

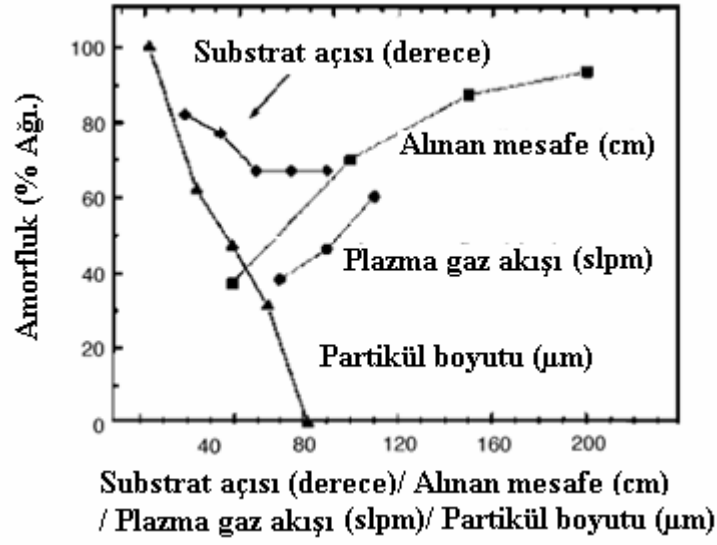
4.3.1.1.1 Plazma Püskürtmeyle Hidroksiapatit Kaplama

Kemik sert dokusunun temel mineral yapısında yer alan hidroksiapatit (HA) kemiğin biyoaktif bir malzeme olmasını sağlamaktadır. Kemiğin yapısının yaklaşık %70'i HA benzeri yapıdadır ve HA'nın ortopedik biyomalzeme olarak kullanılması kemik dokusunun bu yapısı nedeniyle uygundur ve HA kaplı implantların kemik dokusuyla kısa sürede güçlü bağlar kurabildiği bilinmektedir. Fakat HA mekanik özellikler bakımından istenilen özellikte olmayıp yük altında çalışması uygun değildir. Bu olumsuzluğun yüzey işlemleri ile giderilmesi için termal püskürtme yöntemi; substratla iyi yapışma özellikleri gösteren ince ve yoğun HA kaplama yapılmasında kullanılan en hızlı yöntemlerden biri olduğu için tercih edilmektedir (Xuanyong vd., 2005). Termal püskürtmeyle HA kaplama konusunda yürütülen pek çok çalışmada, vücut içi ve vücut dışı testlerde termal püskürtmeyle HA kaplanmış malzemelerin biyouyumluluk testleri olumlu sonuçlar vermiştir. HA ve titanyum alaşımları arasındaki bağ kuvvetleri Çizelge 4.3 'de verilmektedir.

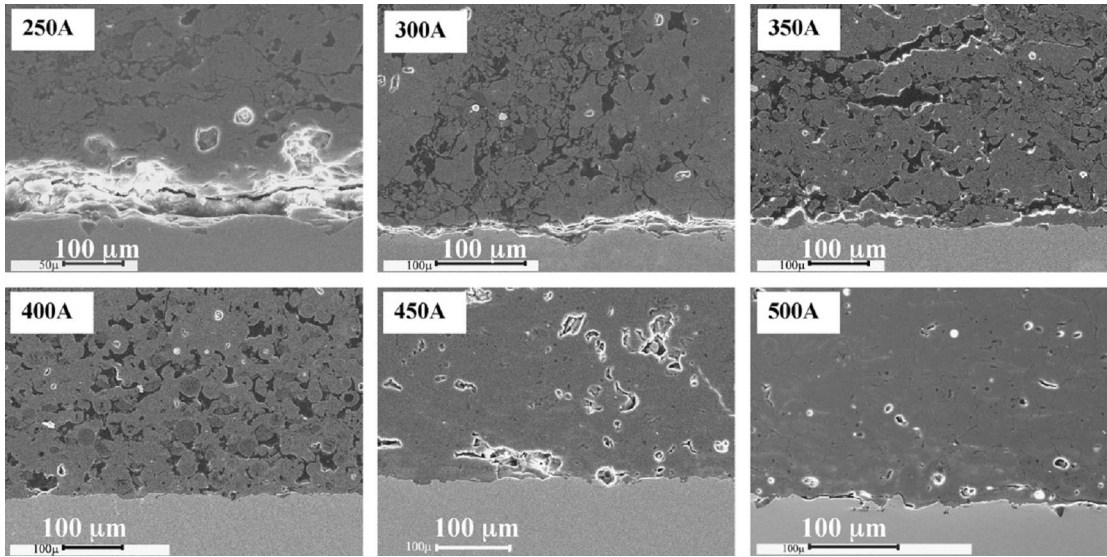
Çizelge 4.3 Plazma püskürtme ile elde edilmiş kaplama bağ gücü (Xuanyong vd., 2005).

Bileşim	Kalınlık (µm)	Bağ Gücü (MPa)
HA-Ti alaşımları kompozit	200	8.0
ZrO ₂ –HA kompozit	210	32.49 ± 4.24
HA	60-80	16.6
HA-P ₂ O ₅ -CaO kompozit	100	35
Kalsiyum fosfat	220	6.67
HA	200	5.97 ± 0.78
HA-Ti kompozit	200	< 20
HA	150	24.5 ± 3.4

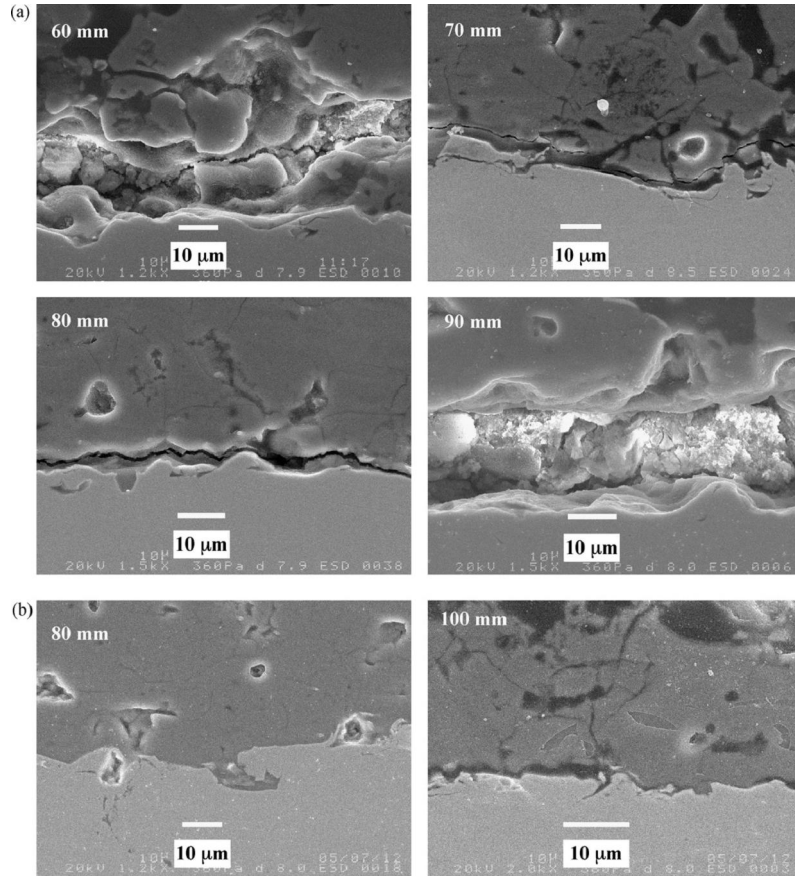
Seçilen plazma gazı, giren enerji miktarı, mesafe, atmosfer, partikül boyutu ve soğuma derecesi gibi süreç parametreleri; plazma püskürtme uygulanmış HA kaplamanın yapısını, bileşimini ve performansını etkilemektedir. Havada plazma püskürtme uygulanmış HA kaplamaya ait uygun süreç parametreleri, kristalizasyona bağlı olarak Şekil 4.17'de ve çeşitli ark akımları ile değişik mesafelerde plazma ark kaynağı yapılmış numunelerin SEM'de çekilmiş kesit resimleri de Şekil 4.18 ve Şekil 4.19 'de verilmektedir (Xuanyong vd., 2005).



Şekil 4.18 Plazma püskürtme ile HA kaplama prosesinde kristalleşme derecesinin proses parametrelerine bağlı diyagramı (Xuanyong vd., 2005).



Şekil 4.19 Çeşitli ark akımlarında plazma püskürtme yöntemiyle yapılmış kaplamaların SEM'de çekilmiş kesit fotoğrafları (Xuanyong vd., 2005).

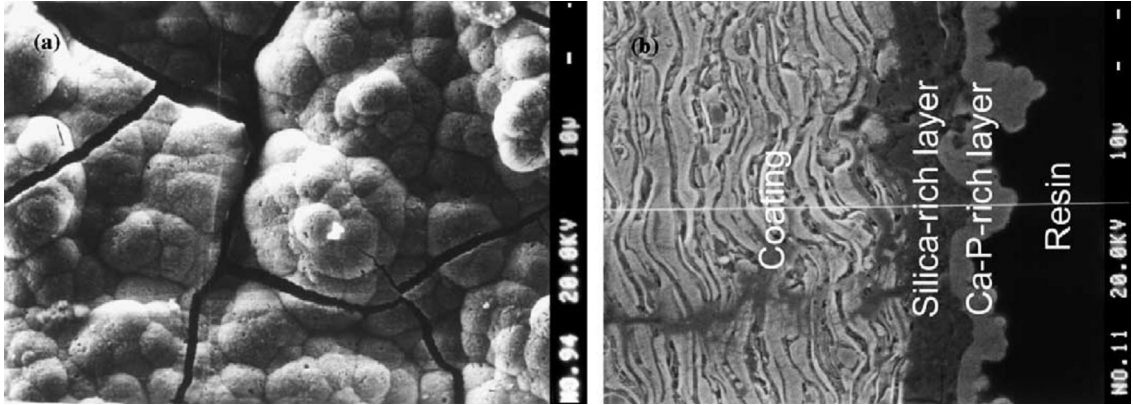


Şekil 4.20 Farklı mesafelerde plazma püskürtme yöntemiyle yapılmış HA kaplamaların SEM’de çekilmiş kesit fotoğrafları: (a) oda sıcaklığında ve (b) 327°C (Xuanyong vd.,2005).

4.3.1.1.2 Plazma Püskürtmeyle Kalsiyum Silikat Kaplama

Bazı camların, cam-seramiklerin ve seramiklerin iyi biyoaktivite ve biyouyumluluk gösterdiği bilinmektedir. $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ temelli camların ve seramiklerin yapısındaki $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ bileşenlerinin varlığı iyi biyoaktivitelerinin temelini oluşturmaktadır $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ temelli biyoseramik malzemelerin yüzeylerinde ortaya çıkan apatit çekirdeklenmesi olayını açıklamak için pek çok farklı mekanizma önerilmektedir. Bu mekanizmalardan birine göre, kalsiyum iyonları vücut sıvısı içinde cam ve cam seramiklerden çözünerek apatit oluşumunu sağlayan iyon aktivitesini arttırmakta, cam ve cam seramiğin yüzeyindeki hidrate silikada apatit çekirdeklenmesi için uygun ortam oluşturmaktadır. Sonuç olarak yüzeyde hızla apatit çekirdekleri oluşmaktadır.

Bu durumu önleyebilmek için kullanılan biyoaktif camlar, titanyum ve titanyum alaşımlarına plazma püskürtme yöntemiyle kaplanabilmektedir. Biyoaktif cam kaplama, hidrolitik ortamdaki davranış özelliğini ve camın amorf yapısını muhafaza etmektedir. Biyoaktif cam kaplama yapılmış ve SVS’de 2 gün süreyle bekletilmiş numunelerin resimleri şekil 4.20’de verilmektedir (Xuanyong vd., 2005).



Şekil 4.21 Plazma püskürtme ile dikalsiyum silikat kaplanmış ve yapay vücut sıvısında (SVS) 2 gün bekletilmiş numunelerin (a) yüzey ve (b) kesit görüntüleri(Xuanyong vd., 2005) .

4.3.1.1.3 Plazma Püskürtmeyle Titanyum Kaplama

Plazma püskürtmeyle titanyum kaplama yöntemi, diş kökü, kalça, diz ve omuz implantlarında poroz yapı elde edilmesinde kullanılmaktadır. Poroz yüzey, kemik ve implant arasındaki bağlanmayı kuvvetlendirmektedir (Xuanyong vd., 2005).

4.3.2 Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD)

Bu uygulamada amaç, vakum altında buharlaştırılan bir elementin, bir kimyasal reaksiyon oluşturmada doğrudan kaplanacak kaplama malzemesi üzerine biriktirilmesidir. Buharlaştırıcı kaynağında gaz fazına geçirilen malzeme, kaplanacak parçaya ulaşır. Fakat bu atomların parça yüzeylerine ulaşabilmesi, ortamda başka atomlarla çarpışma olayının olmadığı durumda gerçekleştirilir.

Buhar fazında biriktirme süreci dört aşamada gerçekleştirilir:

- Kapanacak matris malzemenin uygulamaya hazırlanması,
- Kaplama malzemesinin hazır hale getirilmesi:
 - Kaplama malzemesinin katı veya sıvı fazdan buhar fazına geçirilmesi,
 - Buhar fazındaki malzemeye ilave olarak, ortama reaktif gaz (argon) verilmesi,
- Buhar fazının, kaynaktan matris malzeme yüzeylerine taşınımı.
- Buhar fazının yüzeyde yoğunlaşması, film çekirdeklerinin oluşumu ve gelişimi.

PVD yöntemi; buharlaştırma, sıçratma ve iyon kaplama olmak üzere üç ana gruba ayrılır. Bu teknikleri birbirinden ayıran ana özellik, kaplama malzemesinin buharlaştırılmasının ayrı yöntemlerle yapılmasıdır (Xuanyong vd., 2005).

4.3.2.1 Buharlaştırma

Bu yöntem, kaynama olayında olduğu gibi katı fazdan buhar fazına geçilmesi gibi termal faz değişiminin uygulandığı bir yöntemdir. Kaynama olayında kritik sıcaklık bir atmosfer basınçta sıvı fazdan gaz faza geçilen sıcaklık olmasına rağmen buna karşılık vakumda buharlaştırma tekniğinde ise 0.1-1 Torr arasındaki basınç değerlerinin kullanılması nedeniyle faz geçişi daha düşük sıcaklıkta olmaktadır. Ortaya çıkan buharın yapısının, uygulanan alaşımdaki her bir elementin özgül buharlaşma oranına doğrudan bağlı olması nedeniyle ürün olarak ortaya çıkan çökelti filminin bileşimi şarj malzemesinden farklı yapıdadır. Nitrit, oksit, karbit ve metaller gibi refrakter malzemeler şarj malzemesi olarak kullanılmaktadır (Xuanyong vd., 2005).

4.3.2.2 İyon Kaplama

İyon kaplama yönteminde, substrat yüzeyinin enerjik parçacıklara maruz bırakılarak bozulması ve film yapısının şekillendirilmesi ana fikir olarak kullanılır. Birçok iyon kaplama metotları, değişik substratlar üzerinde uygulanarak, BN, TiN ve TiC gibi sert film ve kaplamaların şekillendirilmesinde kullanılabilir. Bu yöntemlere örnek olarak plazma daldırma iyon kaplama yöntemi ile ark iyon kaplama yöntemi verilebilir. Kimyasal inert özelliği göstermeleri, düşük sürtünme katsayılarına sahip olmaları ve yüksek sertliklerinden dolayı bu film yapılarının aşınmaya dayanaklı kaplama malzemesi olarak kullanımlarında üstünlük sağlamaktadır. Uygulama alanı olarak, prostetik kalp kapakçığı üzerine farklı değerlerde kalınlığa sahip TiN kaplaması ilk kez Mitamura tarafından önerilmiş olup, yayınlar da ise Co-Cr-Mo dental protezleri üzerine yoğunlaşmaların olduğu görülmüştür (Xuanyong vd., 2005).

4.3.2.3 Sıçratma

Sıçratma yöntemi, ince film biriktirme işleminde kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir. Refrakter metallerin ve seramiklerin buharlaştırma yöntemi kullanılarak kaplanması güç olmasından dolayı uygulanması kolay olan sıçratma yöntemi kullanılmaktadır. İyon ışını sıçratması (IBS: ion beam sputtering) şarj nötralizasyonu için hedefin yalıtılması gibi bir zorluğa sahip olsa da kaplama işlemine kıyasla uygulama esnasında daha iyi kontrol sağlamaktadır. Titanyum ve alaşımlarına; korozyon dirençlerini arttırabilmek, aşınma

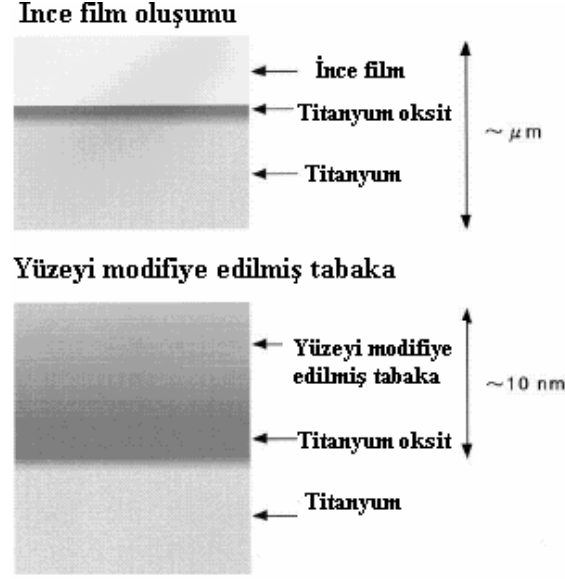
dirençlerini kuvvetlendirebilmek ve biyouyumluluklarının sağlanabilmesi için kaplama yöntemi uygulanmaktadır.

Geniş biriktirme yüzeyi, yüksek biriktirme oranı ve düşük substrat ısınma özellikleri sağlanarak efektif sıçratma işleminin yapılabilmesi için yüksek performanslı magnetron sıçratma kaynaklarının geliştirilmesi önemlidir.

Sıçratma yöntemiyle HA kaplama üzerine yapılan in vivo in vitro çalışmalarda kaplamanın 3 hafta içerisinde çözülerek ortadan kalktığı gözlenmiştir. HA'ın SVS içerisinde çözünmesini azaltabilmek amacıyla çok katlı kaplama yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemde üste HA kaplaması kullanılırken, ara katman olarak Ti kaplama seçilmiştir. Deneysel çalışmalarda çok katlı kaplama yönteminin daha etkin elektrokimyasal davranış gösterme bakımından, tek katlı kaplamaya göre daha etkili sonuç verdiği görülmüştür. Kaplamadaki yüksek kristallilik, SVS' de çözünmeye direnci arttırmıştır. Ayrıca kaplamanın yapışma dayanımı da 60MPa'ın üzerinde değerlere ulaşılmış ve 14 hafta SVS'ye daldırma işleminden sonra dahi bu değer düşme eğilimi göstermemiştir (Xuanyong vd., 2005).

4.3.3 İyon Demeti Teknolojisi

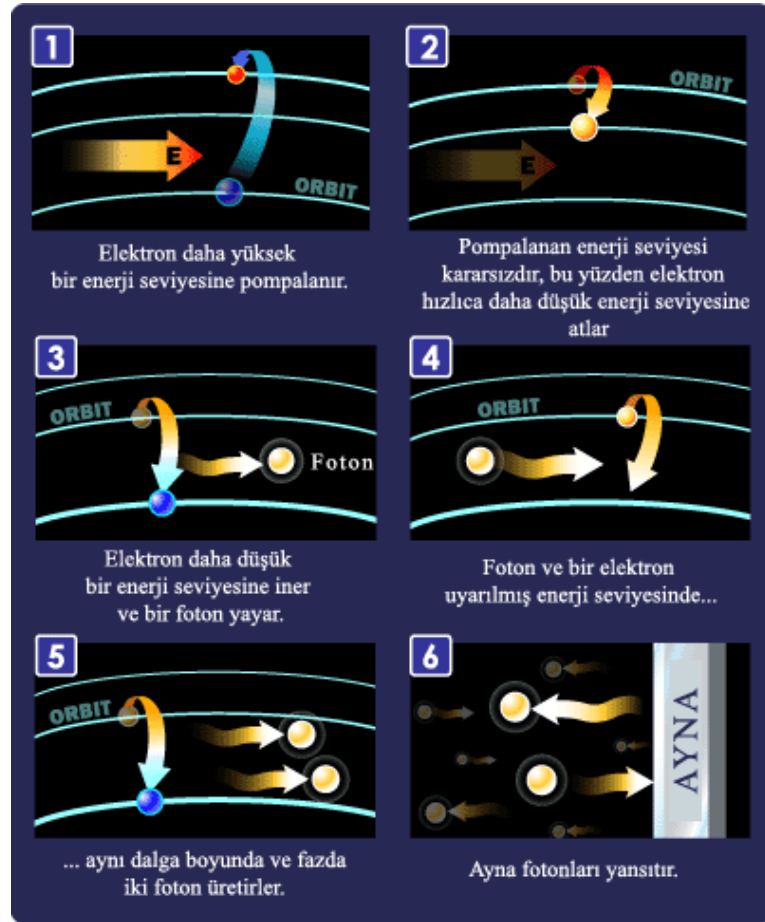
İyon demeti teknolojisi iki ana yapı üzerine kurulmuştur: İnce film ve yüzey modifikasyonu sağlayan tabakanın oluşturulması. İnce film oluşumu; aşınma dayanımını ve korozyon dayanımını arttırmak amacı için önemlidir. İnce film yapısı TiO_2 ve TiN bileşiklerinden oluşur (Şekil 4.21). Film bileşiminin kontrolünün kolay olmasına rağmen filmin zayıf yapışma karakterinde olması film oluşturma tekniğinde bir dezavantaja neden olmaktadır. Yüzey modifikasyonuna neden olan tabaka, iyon implantasyonu ile meydana getirilir. Aşınma direncinin arttırılmasında, azot ve kalsiyum iyonlarının implantasyonu kullanılmaktadır. Burada, yüzey tabakası ve substrat arasında hiç fark edilmeyen bir ara yüzey oluşumu bir avantaj olarak ortaya çıkmaktadır (Xuanyong vd., 2005).



Şekil 4.22 İnce film ve yüzey modifikasyonu işlemleri sonucu geliştirilen titanyum yüzey tabakası (Xuanyong vd., 2005).

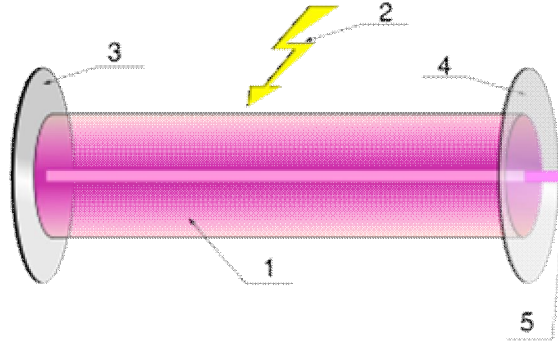
4.3.4 Laserle Yüzey Modifikasyonu

LASER: Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation; fotonları uyumlu bir huzme şeklinde oluşturan optik kaynak olarak tanımlanabilir. Laserin temeli atom veya molekül enerji düzeyleri arasındaki elektron geçişleri ile oluşan ışık fotonlarına dayanır. Bir atomun iki enerji düzeyi E_2 ve E_3 olsun ve $E_3 > E_2$ olduğunu farz edelim. Minimum enerji ilkesine göre atom veya moleküller düşük enerji seviyesinde olmak istediklerinden E_3 seviyesindeki elektron kendiliğinden E_2 seviyesine inecektir. Ama bu sırada enerjisi $E_3 - E_2 = h\nu$ olan bir foton salar (Şekil 4.22). Burada ν , fotonun frekansıdır. Eğer elektron bu salınımı kendiliğinden yaparsa salınan fotonun yönü tamamen rasgeledir. Ancak eğer E_3 düzeyindeki elektron $E_3 - E_2$ enerjisindeki başka bir fotonla etkileşerek E_2 düzeyine inerse bu şekilde salınan fotonun yönü ve fazı geçişe etki eden fotonla aynı olacaktır. Bu ikinci geçiş biçimine “**uyarılmış salınım (stimulated emission)**” denir ve laserin çalışmasının ana ilkesidir. Şimdi çok sayıda atomdan oluşan bir sistem ele alalım. Başlangıçta atomlar en alt enerji düzeyinde bulunduklarından bir şekilde atomların E_3 düzeyine çıkarılması gerekir. Bu pompalama olarak adlandırılır (<http://tr.wikipedia.org/wiki/Laser>).



Şekil 4.23 Laser ışınının oluşum kademeleri (<http://tr.wikipedia.org/wiki/Laser>).

Ayrıca E_3 ve E_2 arasındaki geçişten laser ışığı elde edebilmek için atomların E_3 düzeyinde kalma süreleri E_2 düzeyinde kalma sürelerinden uzun olmalıdır. Ancak bu şekilde E_3 düzeyinde bulunan atomların sayısı daima artacaktır. Class 1 ile 4 arasında değişen risk dereceleri mevcuttur. En basit tür üç düzeyli laserdir. Laserler, günlük yaşamda sıklıkla kullanılmaktadırlar. Örneğin; süper marketlerde ürün fiyatlarını, CD'lerden müziği, DVD'lerden filmleri okumakta laserlerden faydalanılmaktadır. 15 mW'nın üstündeki laserler göze anında zarar verebilir. 100 mW'nın üstü ise kibrit yakabilir ve değişik yüzeylere yazı yazabilir (<http://tr.wikipedia.org/wiki/Laser>).

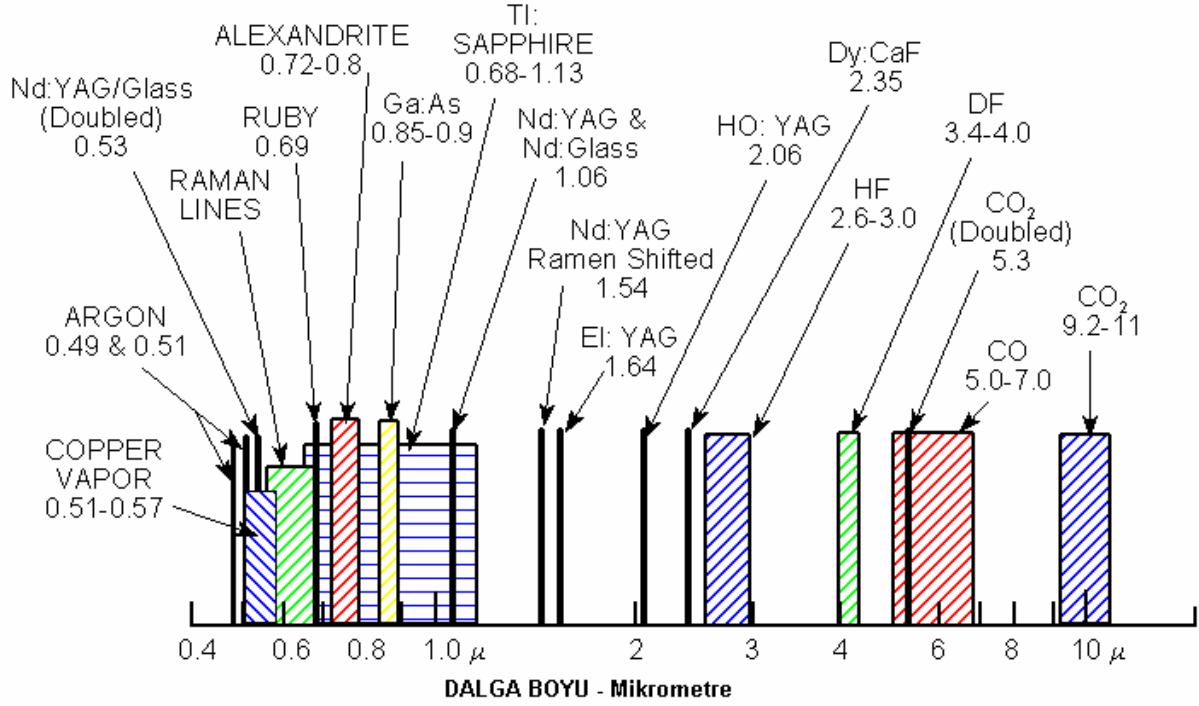


Şekil 4.24 Tipik bir laserin bileşenleri; 1) kazanım ortamı, 2) lasere pompalanan enerji, 3) tam yansıtıcı ayna, 4) kısmen yansıtıcı ayna, 5) laser ışını (<http://tr.wikipedia.org/wiki/Laser>).

Biyomedikal uygulamalarda kullanılan laser teknolojisi, titanyum implantlardaki bağlantı ara yüzeyinde meydana gelen kemik dokusunun oluşum özelliğinin artırılmasında ve korozyon direncinin geliştirilmesinde kullanılan bir yüzey işleme teknolojisi olarak kullanılmasıyla beraber, bunlara ek olarak temiz, yüzeyde kirlilik bırakmayan ve tekrarlanabilir bir yöntemdir. Ayrıca uygulama esnasında kontrol edilmesi gereken parametrelerin etkilerinin gözlenmesinde avantajlara sahiptir (<http://tr.wikipedia.org/wiki/Laser>). Bir laserin genel bileşenleri Şekil 4.24’de, çeşitli laser tiplerine ait tayflar Şekil 4.25’de, renk, dalga boyu ve frekans özelliklerine ait bilgiler Çizelge 4.4’de ve gösterilmektedir.

Çizelge 4.4 Renk-dalga boyu-frekans çizelgesi (<http://tr.wikipedia.org/wiki/Laser>).

Renk	Dalgaboyu aralığı (nm)	Frekans aralığı (THz)
Kırmızı	~ 625 to 740	~ 480 to 405
Turuncu	~ 590 to 625	~ 510 to 480
Sarı	~ 565 to 590	~ 530 to 510
Yeşil	~ 525 to 565	~ 580 to 530
Turkuaz	~ 500 to 520	~ 600 to 580
Mavi	~ 430 to 500	~ 700 to 600
Mor	~ 380 to 430	~ 790 to 700



Şekil 4.25 Çeşitli laser tiplerinin tayfları (Francisco J.C. Braga vd., 2007).

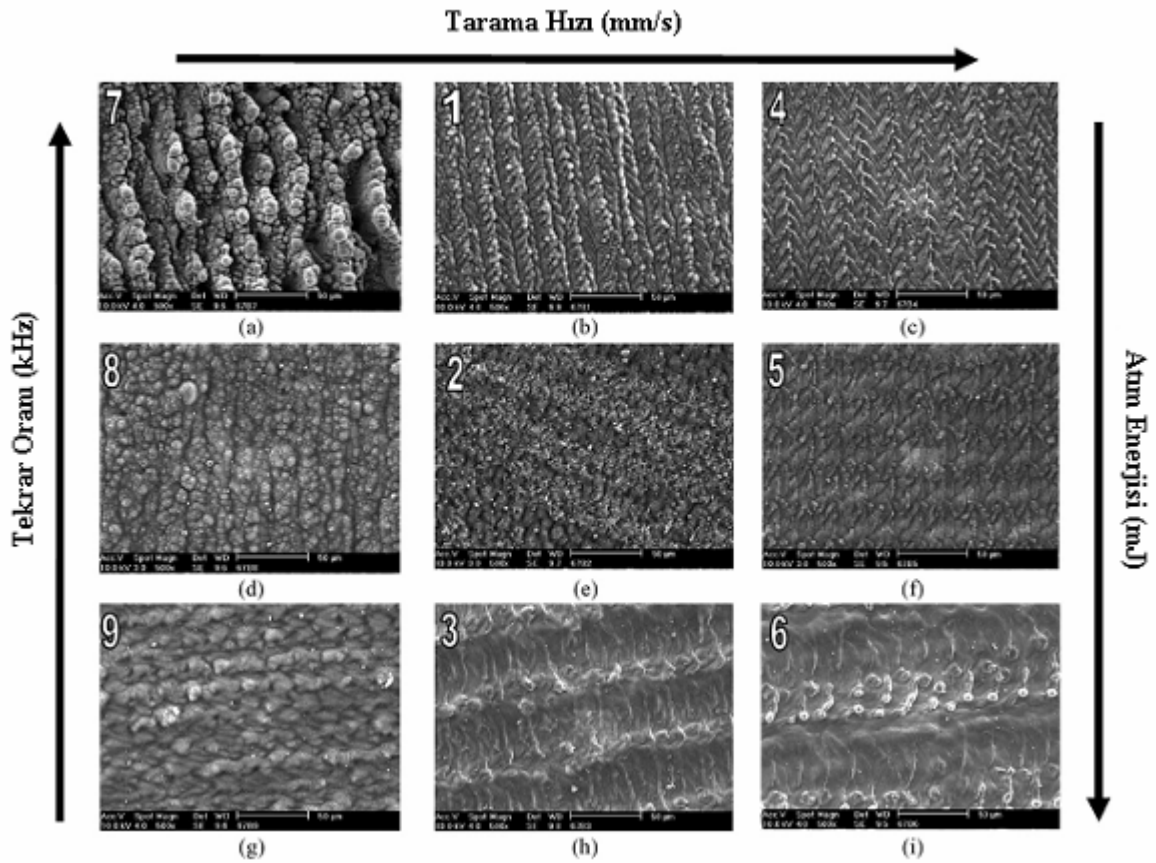
Biyomalzemenin yüzeyine osteoblastik hücrelerin yerleşimiyle kemik bütünleşmesinin sağlanabilmesinde yüzey enerjileri ve yüzey topografisinin yapısı önem arz etmektedir. Francisco J.C. Braga ve arkadaşları laserlerle yaptıkları çalışmalarda darbe enerjisi, tekrar oranı ve tarama hızı gibi işlem parametrelerinin yüzey pürüzlülüğü üzerindeki etkilerini gözlemlemişlerdir. İşlem sonucu oluşan yüzeylerin SEM fotoğrafları şekil 4.25'te, kullanılan işlem parametreleri Çizelge 4.5'de ve verilmektedir.

Çizelge 4.5 Laser parametre konfigürasyonu (Francisco J.C. Braga vd., 2007) .

Parametreler	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Enerji (%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Tarama hızı (mm/s)	300	300	300	500	500	500	100	100	100
Çevrim (kHz)	35	15	5	35	15	5	35	15	5
Doruk enerjisi (kW)	14.5	34	50	14.5	34	50	14.5	34	50
Darbe Süresi (ns)	17	12.5	10	17	12.5	10	17	12.5	10
Ortalama enerji (W)	8.6	6.5	3.8	8.6	6.5	3.8	8.6	6.5	3.8
Darbe enerjisi (mJ)	0.24	0.41	0.56	0.24	0.41	0.56	0.24	0.41	0.56
Enerji akışı (J/cm²)	93.3	68.3	31.1	56	41	18.7	280	205	93.3

Şekil 4.25’de hızlı katılma ve ergimenin enerji akışı değerlerinin tümünde ortaya çıktığı görülmüştür. Yüzey morfolojisi incelendiğinde birikmiş enerji akışıyla ilişkili olarak yüksek pürüzlülükten (Şekil 4.25.a) daha düzgün yüzeylere doğru çeşitlilik olduğu görülmüştür. Tarama hızı sabit tutularak, tekrarlama oranının etkisi incelendiğinde yüzey pürüzlülüğüyle doğru orantılı değişeceği görülmüştür. Diğer taraftan, yüzey pürüzlülüğü ile tarama hızı arasında ters orantılı bir değişimin olduğu gözlenmiştir (Xuanyong vd., 2005).

Milan Trtica ve arkadaşları da Nd:YAG laserle 1064 ve 532 nm dalga boylarında çalışarak dalga boyunun yüzey pürüzlülüğüne etkisini inceleyerek, iki dalga boyunun da yüzey pürüzlülüğü üzerine etkisi olduğu fakat bu etkilerin dalga boyuna göre farklılık gösterdiği tespit etmişler (M. Bussoli vd., 2008) .



Şekil 4.26 Çeşitli laser parametrelerine bağlı olarak oluşmuş yüzey pürüzlülüğünün SEM fotoğrafları (Francisco J.C. Braga vd., 2007).

4.4 Biyomalzemelere Uygulanan Yüzey İşlemlerinin Sebepleri

Biyomedikal uygulamalarda kullanılacak malzemenin yüzey özellikleri, biyolojik yapının vereceği tepkide önemli etkiye sahiptir. Bu nedenle uygun malzemenin seçiminde, malzemenin kendine has elastik modülü, korozyon ve yorulma mukavemeti, toksiklik gibi özelliklerinin ayrıntılı olarak incelenmesi gerekmektedir. İmplantasyon uygulamasının ardından, biyolojik çevre ile implant yüzeyi arasındaki etkileşim; vücudun biyolojik reaksiyonlarının implant yüzeyindeki etkileri ve bu etkilere karşı vücudun gösterdiği tepki ile tanımlanabilir. Herhangi bir yüzey işlemine maruz kalmadan üretilmiş titanyum implantlar üzerinde yüzey filminde istenmeyen gerilmeler ve plastik deformasyon ya da oksidasyon sonucu yüzey kirliliği, düzgün olmayan zayıf yüzey özellikleri gibi etkiler ortaya çıkabilir. Bunlara ek olarak, bazı malzemeler kendine has doğal yüzey yapılarından dolayı kesinlikle biyomedikal uygulamalar için uygun değildir ve bazı yüzey işlemlerine tabi tutulmaları gereklidir. Ayrıca implantasyonun iyileştirilmesi amacı ile ara yüzey özelliklerini geliştirmek, bağ dokuyu sağlamlaştırmak ve implantın kemiğe tutunmasını arttırmak amacı ile biyomalzemelere çeşitli yüzey modifikasyon işlemleri uygulanır.

Ayrıca, değişik klinik uygulamalar için bu uygulamalara özgü yüzey özelliklerine sahip malzemelerin üretilmesi amacıyla yüzey modifikasyon işlemlerinin uygulanması gereklidir.

4.5 Yüzey Modifikasyon İşlemlerinin Karşılaştırılması

Yüzey modifikasyon yöntemleri değerlendirildiğinde; titanyum ve alaşımlarını temel alan biyomedikal malzemelerin yüzeylerinin biyouyumluluğunu ve işlevselliğini arttırmak amacıyla uygulanabilecek birçok değişik yüzey modifikasyon yönteminin bulunduğu görülmektedir. Bu tür biyomedikal malzemelerde, kullanım yerlerinde çeşitlilik ve kullanım gereksinimlerinde farklılıklar olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, yüzey işlemlerinin verimliliklerinin birbirleriyle kıyaslanması bu geniş kullanım alanlarından dolayı çok zordur. Ayrıca uygulama esnasında aynı anda birden çok yüzey işleminin bir arada uygulanmış olması, yüzey işlemlerinin birbirlerine göre avantajlarının araştırılmasını güçleştirmektedir. Fakat temel olarak yüzey pürüzlülüğü ve yüzey topografisini değiştiren işlemler incelendiğinde; bazı yöntemlerin basitliği, maliyeti ve işlem parametrelerinin kolay kontrolü açısından öne çıktığı görülmektedir. Bu açıdan kimyasal yöntemler ve kumlama gibi mekanik yöntemler yaygın olarak kullanılabilir ve geliştirilecek yöntemler olarak karşımıza çıkmaktadırlar.

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu çalışmada, dental ve medikal uygulamalarda yaygın olarak kullanılan Ti6Al4V (Grade 5) metallerine yüzey biyoaktivitesini arttırmak amacıyla kumlama ve laser yüzey işlemleri uygulanmış ve bu yöntemlerin yüzey biyouyumluluğu in vitro incelenmiş ve etkisi karşılaştırılmıştır. Ayrıca Sentetik Vücut Sıvısı (SVS) işlemi uygulanmış olan sonra yüzeylerde biriken Ca ve P miktarları da incelenmiştir. Araştırmalar modifikasyon yapılmış yüzeylerin; kemiğin iyileşme yanıtı üzerinde rol oynadığını ortaya koymuştur. Bu nedenle deneysel çalışmalarda mekanik yüzey işlemine ilaveten son yıllarda işlem parametrelerinin kontrol kolaylığı açısından yaygın olarak tercih edilen laser işlemi kullanılmış ve titanyum esaslı malzemelerin yüzey özelliklerine etkileri incelenmiştir.

5.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar

5.1.1 Deney Numuneleri

Deneysel çalışmalarda (10x10x7) mm boyutlarında 53 adet Ti6Al4V (Grade5) numune kullanılmıştır. 8 adet numune kontrol numunesi olarak ayrılmıştır. 45 numunenin 15 tanesine farklı oranlarda HA ve ZrO₂ ile kumlama işlemi, 30 tanesine ise Fotona marka AT Fideles model Er:YAG sert doku laseri kullanılarak farklı koşullarda laser yüzey işlemi uygulanmıştır. Yüzey işlemi uygulanmış tüm numuneler 1, 3 ve 7 gün sentetik vücut sıvısı (SVS) içerisinde bekletildikten sonra in vitro biyouyumlulukları incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılmış numunelere ait kimyasal bileşim bilgileri Çizelge 5.1’de, numunelere uygulanan yüzey işlem bilgileri ise Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.1 Deneysel çalışmada kullanılan Ti6Al4V alaşımının kimyasal bileşimi

Elementler	C	Fe	N	O	Al	V	Ti
% (Ağ.)	0.07	0.15	0.008	0.07	6.2	4.1	Kalan

Çizelge 5.2 Deneysel çalışmalarda kullanılmış olan numunelere uygulanan yüzey işlemleri

Numune No	Kontrol Numuneleri	Kumlama işlemi görmüş numuneler	Laser işlemi görmüş numuneler	SVS incelemesi yapılmış numuneler
1			10Hz 2W SSP	10Hz 2W SSP
2			10Hz 5W SSP	10Hz 5W SSP
3	X			
4			20Hz 5W SSP	20Hz 5W SSP
5			20Hz 2W SSP	20Hz 2W SSP
6			10Hz 2W SSP	10Hz 2W SSP

7			10Hz 5W SSP	10Hz 5W SSP
8	X			
9			20Hz 8W VSP	20Hz 8W VSP
10	X			
11	X			
12	X			
13		%100HA		%100HA
14		%100HA		%100HA
15	X			
16		%100HA		%100HA
17	X			
18			20Hz 5W SSP	20Hz 5W SSP
19			20Hz 2W VSP	20Hz 2W VSP
20	X			
Y1			20Hz 5W SSP	20Hz 5W SSP
23		%50ZrO ₂ +%50HA		%50ZrO ₂ +%50HA
24		%50ZrO ₂ +%50HA		%50ZrO ₂ +%50HA
25		%50ZrO ₂ +%50HA		%50ZrO ₂ +%50HA
26			10Hz 5W SSP	10Hz 5W SSP
27			10Hz 5W VSP	10Hz 5W VSP
28			20Hz 2W SSP	20Hz 2W SSP
29			10Hz 5W VSP	10Hz 5W VSP
30		%25ZrO ₂ +%75HA		%25ZrO ₂ +%75HA
Y2			20Hz 8W SSP	20Hz 8W SSP
32		%25ZrO ₂ +%75HA		%25ZrO ₂ +%75HA
33		%25ZrO ₂ +%75HA		%25ZrO ₂ +%75HA
Y3			20Hz 8W SSP	20Hz 8W SSP
Y4			20Hz 8W VSP	20Hz 8W VSP
Y5			20Hz 2W SSP	20Hz 2W SSP
37		%100ZrO ₂		%100ZrO ₂
38		%100ZrO ₂		%100ZrO ₂
39		%100ZrO ₂		%100ZrO ₂
Y6			20Hz 8W VSP	20Hz 8W VSP
41		%75ZrO ₂ +%25HA		%75ZrO ₂ +%25HA
42		%75ZrO ₂ +%25HA		%75ZrO ₂ +%25HA
Y7			20Hz 5W VSP	20Hz 5W VSP
44		%75ZrO ₂ +%25HA		%75ZrO ₂ +%25HA
45			10Hz 2W SSP	10Hz 2W SSP
46			10Hz 2W VSP	10Hz 2W VSP
47			10Hz 2W VSP	10Hz 2W VSP
Y8			20Hz 5W VSP	20Hz 5W VSP
49			10Hz 5W VSP	10Hz 5W VSP
50			10Hz 2W VSP	10Hz 2W VSP
51			20Hz 2W VSP	20Hz 2W VSP
52			20Hz 8W SSP	20Hz 8W SSP
53			20Hz 2W VSP	20Hz 2W VSP
54			20Hz 8W VSP	20Hz 8W VSP

5.1.2 Kumlama İşlemlerinde Kullanılan Aşındırıcı Tozlar

5.1.2.1 Hidroksiapatit (HA)

HA; kemiklerin ve dişlerin mineral yapılarında yer alan bir kalsiyum fosfat bileşiği olup, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ kimyasal formülü ile gösterilmektedir. Kemik, dentin ve mine gibi sert dokular; organik (kolajen) ve inorganik (biyolojik apatit) bileşenlerden oluşan doğal kompozitlerdir. Biyolojik apatitler saf HA'ten, stokiyometri, bileşim, kristalite ile fiziksel ve mekanik özellikler açısından ayrılmaktadır (Lui X. vd., 2004). Literatürde yapılmış X-ışınları difraksiyon ve taramalı elektron mikroskobu analizleri doğal HA'in, kanselöz (sert doku) kemiğin mineral kısmı ile hem porozite hem de kimyasal yapı açısından neredeyse tamamen benzediğini göstermektedir. HA, vücuda implante edildiği zaman, kemik ve HA arasında kuvvetli bir bağ oluşur. Kemik / apatit yüzeyleri arasında bir fibröz kapsülasyon oluşmadığından yabancı cisim reaksiyonuna sebep olmaz. HA'in medikal uygulamalardaki tarihsel gelişimi Çizelge 5.3'de verilmiştir (Anzabi O., 2003).

Çizelge 5.3 Hidroksiapatitin medikal uygulamadaki tarihsel gelişimi (Anzabi O., 2003)

Tarih ve Kaynak	Açıklama
1971 (Monroe ve ark.)	HA kemik ve diş implant malzemesi olarak önerildi.
1974 (Hubbard)	HA ortopedik implant malzemesi olarak önerildi.
1975 (Nery ve ark.)	HA periodontik tedavi için önerildi.
1976 (Aoki ve ark.)	HA hayvanlarda diş kökü implantı olarak kullanıldı.
1977 (Jarcho ve ark.)	HA kemik bağlanması kanıtlandı.
1978 (Boyne ve ark.)	HA tozu periodontal tedavi amaçlı kullanıldı.
1980 (Ducheyne ve ark.)	HA tozu metal implantlarda, kemik gelişimini uyarma amaçlı kullanıldı.
1987 (Thomas ve ark., Cook ve ark.)	HA plazma püskürtme ile titanyum implant üzerine kaplandı.

HA, poroz ve biyoçözünür olduğundan kemik implantının çevresinde ve içerisinde büyüyebilir, doğal doku yerine geçtikçe de yavaşça çözünür.

HA'in kullanımında, diğer seramiklerde olduğu gibi gevrek davranış sorunu ile karşılaşılır. Kırılma tokluğu $K_{Ic}=1.0 \text{ MPa.m}^{1/2}$, yı geçmemektedir (insan kemiği için $K_{Ic}=2-12 \text{ MPa.m}^{1/2}$). Bir implant malzemesi en azından etrafındaki kemik yapısına eşdeğer kuvvette olmak zorundadır. Saf HA'ın insan vücudu gibi biyolojik ortamlarda mekanik dayancısı düşük olduğundan implant malzemesi olarak kullanılmamalıdır.

HA'in mekanik özelliklerini geliştirmek amacıyla çok çeşitli takviye malzemeleri ile birlikte kullanılması gündeme gelmiştir. Bu takviyeler partikül, visker, plaka, kısmen stabilize edilmiş

zirkonya (PSZ), nano partiküller gibi çok değişik türlerdedir. Deneysel çalışmalarda kullanılmış olan HA'ya ait özellikler Çizelge 5.4'te verilmiştir.

Çizelge 5.4 Deneysel çalışmalarda kullanılmış olan HA'nın özellikleri

Kimyasal formül	$\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$
Saflık derecesi	$\geq \%90$
Toplam empürite miktarı (su içinde)	$\leq \%5$ (suda)
Anyon miktarı (mg/kg)	Cl ⁻ : ≤ 500 SO ₄ ²⁻ : ≤ 2000
Kasyon miktarı (mg/kg)	Cd: ≤ 50 Co: ≤ 50 Cu: ≤ 50 Fe: ≤ 400 K: ≤ 100 Na: ≤ 500 Ni: ≤ 50 Pb: ≤ 50 Zn: ≤ 50

5.1.2.2 Zirkonya Kumlama Tozları

Zirkonya (ZrO₂) erime noktası 2700°C' ye yaklaşan, ateşe çok dayanıklı, beyaz renkli, katı, bir zirkonyum birleşimidir. Zirkonyum'un bilinen mineralleri zirkon (ZrSiO₄) ve baddeleyit (ZrO₂) tir. Baddeleyit'in eşanlamlıları zirkonyum oksit, zirkonyum dioksit ve zirkonya'dır.

Zirkonya bileşiminde değişik türde silikatlar, alüminatlar, su ve bir miktar metal oksitler ile alkali ve toprak alkali bileşikler bulunan bir malzemedir

Zirkonya kumlama tozları günümüzde yüzey temizleme, son yüzey temizleme, kumlama, shot peening ve biyomedikal uygulamalar gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Deneysel çalışmalarda kullanılan biyoyumluluğu yüksek olan zirkonyanın özellikleri Çizelge 5.4'te verilmiştir.

Çizelge 5.5 Deneysel çalışmalarda kullanılan ZrO₂ kumlama tozlarının özellikleri

Analiz	ZrO ₂ : %67, Si ₂ O: %31, Al ₂ O ₃ : %2
Yapısı	Monoklinik zirkonyum kristal
Sertlik	HV1.0 520-820 $\approx$ HRC 50-65
Yoğunluk	3.80 kg/l
Tane Büyüklüğü	100-125 μm

5.1.3 Sentetik Vücut Sıvısı (SVS) Hazırlamak İçin Kullanılan Kimyasallar

Yüzey işlemleri uygulanıp Ti6Al4V (Grade 5) numunelerin yüzeylerinin in vitro biyoyoumluluklarını değerlendirmek için Sentetik Vücut Sıvısı (SVS) içinde farklı sürelerde bekletilmiştir. SVS hazırlamak için gerekli olan kimyasallar Çizelge 5.6'da verilmiştir.

SVS çözeltisi laboratuvar ortamında, 36.5°C'de Çizelge 5.5'te verilen miktarlarda manyetik karıştırma yapılarak hazırlanmıştır. SVS'nin pH değeri %35.4'lük HCl çözeltisi ile ayarlanmıştır. Hazırlanan çözelti polipropilen bir balonjojede 15°C'de 24 saat muhafaza edildikten sonra pH değeri tekrar ölçülmüştür (Ohtsuki C., 2003).

Çizelge 5.6 SVS çözeltisi hazırlamak için kullanılan kimyasallar ve özellikleri (pH 7.25, 1L)

Kimyasallar	Özellikleri	Miktar
NaCl	min %99.5	7.996 g
NaHCO ₃	min %99.5-100.3 (kuru)	0.350 g
KCl	min %99.5	0.224 g
K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O	min %99.0	0.228 g
MgCl ₂ .6H ₂ O	min %98.0	0.305 g
1kmol/m ³ HCl	%35.4 lük HCl	40 cm ³
CaCl ₂	min. %95.0	0.278 g
Na ₂ SO ₄	min %99.0	0.071 g
(CH ₂ OH) ₃ CNH ₂	min. %99.9	6.057 g
1 kmol/m ³ HCl	%35.4 lük HCl	pH ayarı

* Tüm kimyasallar Merck markadır.

5.1.4 Kullanılan Cihazlar

5.1.4.1 Yüzey Pürüzlülüğü Ölçüm Cihazı

Yüzey pürüzlülüğü ölçüm cihazı, genel olarak tarayıcı uç stylus tarafından yüzeyin bir ucundan diğer ucuna giderken karşılaştığı çiziklerin, tepecik ve çukurcukların ortalama yüksekliğini ölçerek pürüzlülük tayini yapar. Deneysel çalışmada **Mitutoyo** marka **Surftest 301** model yüzey pürüzlülük ölçüm cihazı kullanılmıştır (Şekil 5.1).

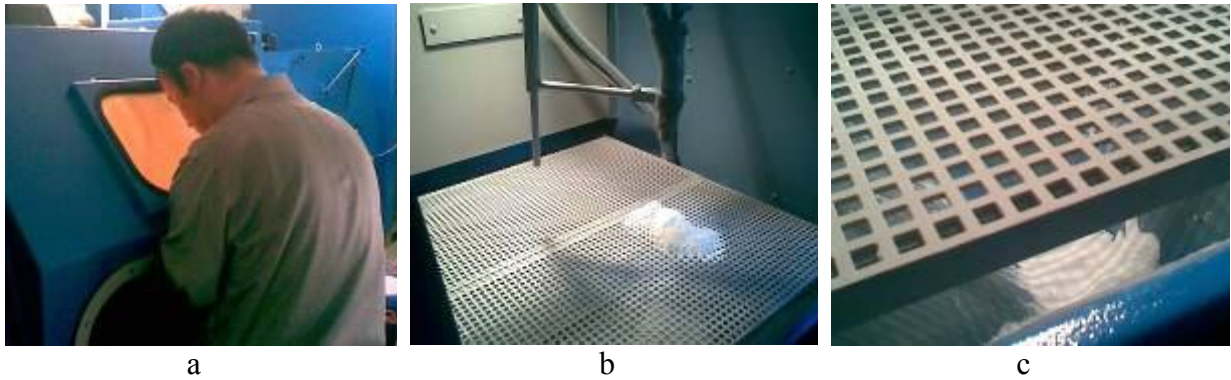


Şekil 5.1 İki boyutlu yüzey pürüzlülüğü ölçüm cihazı

5.1.4.2 Kumlama Cihazı

Kumlama işlemi, aşındırıcı tozların yüksek basınçlı hava ile metal yüzeye çarptırılması ile gerçekleştirilir. Bu çarpma esnasında kum, metal yüzeyi mikron seviyesinde aşındırırken aynı zamanda yüzeydeki her türlü istenmeyen maddeyi de temizler.

Kumlama cihazları yüksek basınçlı hava üreten bir kompresörün hortumu vasıtasıyla modifiye edilecek yüzeye aşındırıcı kumları püskürtürler. Deneysel çalışmada **AUER** marka **ST 1000 PS** model kumlama cihazı kullanılmıştır (Şekil 5.2).



Şekil 5.2 (a) Cihazın dış görünüşü, (b) püskürtme hortumu, (c) ızgara ve kum toplanma haznesi

5.1.4.3 Er: YAG Laser

1990'lı yılların başında yan etkisi daha az olan fototermal yerine fotomekanik etkili Erbiyum Yittrium Alüminyum Garnet (Er:YAG) katı fazlı laserler geliştirildi. Bu laserler dalga boyu 2940 nm olan kızıl ötesi ışınlar saçarlar.

Er: YAG laserin ışınları su tarafından ve hidroksiapatit tarafından kolayca emilebildiğinden, kemik ve oral tedavide, diş hekimliğinde diş implantı uygulamalarında ve baş-boyun cerrahisinde kullanılırlar (http://en.wikipedia.org/wiki/Er:YAG_laser).

Deneysel çalışmalarda kullanılan **Fotona** marka **AT Fidelis** model laser cihazına ait özellikler Çizelge 5.7'de, Er:YAG laserin atım genişlikleri ise Çizelge 5.8'de verilmiştir (Şekil 5.3).

Çizelge 5.7 Deneysel çalışmalarda kullanılan Er: YAG laserin özellikleri

Laser Tipi	Dalga boyu (µm)	Atım Enerjisi (J)	Maksimum Güç (W)	Maksimum Frekans (Hz)	Atım Genişliği (µs)
Er:YAG	2.94	1.5	20	50	50 - 1000

Çizelge 5.8 Deneysel çalışmalarda kullanılan Er: YAG laserin atım genişlikleri

Atım Tipleri	Atım Genişlikleri (µsec)
SSP (Super short pulse / Süper kısa atım)	50
VSP (Very s hort pulse / Çok kısa atım)	120
SP (Short pulse / Kısa atım)	300
LP (Long pulse / Uzun atım)	600
VLP (Very long pulse / Çok uzun atım)	1000

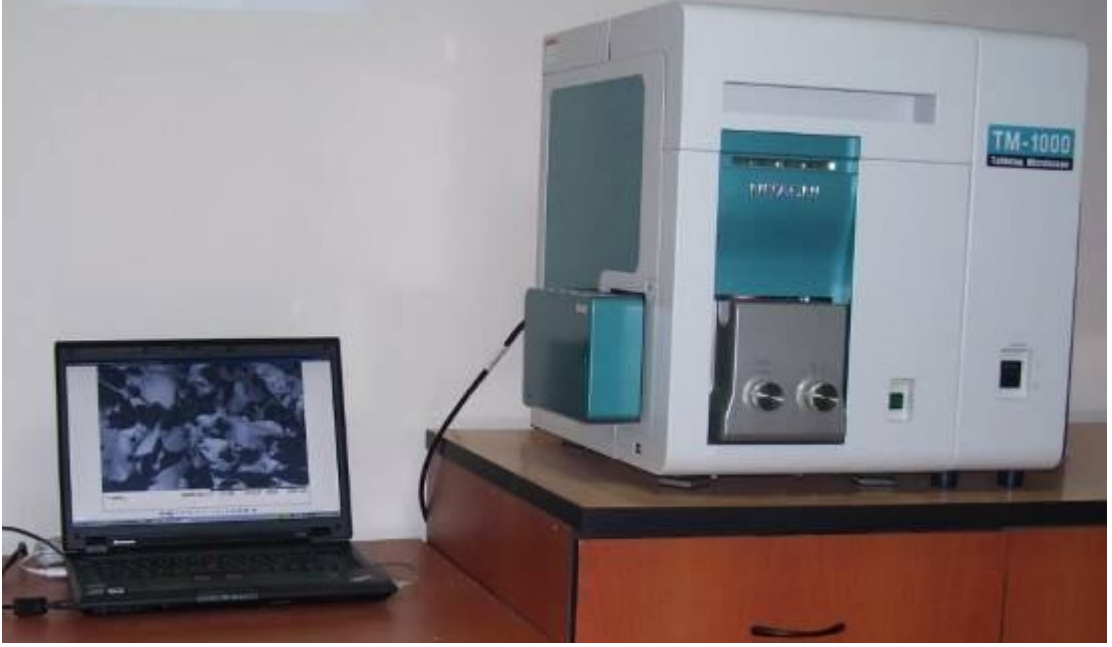


Şekil 5.3 Sert doku laseri

5.1.4.4 Masaüstü Taramalı Elektron Mikroskobu

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Günümüzde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir.

Deneysel çalışmalarda kullanılan Hitachi marka TM 1000 model masaüstü elektron mikroskopunun büyütme oranı 10000 olup, orta seviye vakum altında çalışmaktadır (Şekil 5.4).



Şekil 5.4 Yüzey morfolojilerini incelemek için kullanılan masaüstü SEM cihazı

5.1.4.5 X Işını Floresan (XRF) Spektrometresi

X-ray fluorescence (XRF) katı, toz ve sıvı numunelerin içerdiği elemanların nitel ve nicel analizlerini yapmak için kullanılır. XRF cihazı ile sodyumdan uranyuma kadar olan elementlerin ppm seviyesinde ölçümleri yapılabilir.

Deneysel çalışmalarda SVS işlemi öncesi kumlama yapılmış yüzeylerde toplanan Ca/P miktarını kalitatif olarak ölçmek için **Skyray** marka **EDX3600B** model XRF kullanılmıştır (Şekil 5.5).



Şekil 5.5 XRF cihazı

5.1.4.6 X Işını Difraksiyonu (XRD)

XRD yöntemi ultraviyole ışıktan daha kuvvetli fakat gamma ışınından daha zayıf enerjili ışın kullanarak analiz yapar. Numuneye X-ışını göndererek kırılma ve dağılıma verileri toplar. Kristal yapısına göre ışını farklı açılarda ve şiddette kıran numuneler çok hassas biçimde analiz edilebilmektedir.

Deneysel çalışmalarda SVS işlemi öncesi kuşlama yapılmış yüzeylerde biriken Ca/P'un kristal yapısını belirlemek için **Philips** marka XRD cihazı kullanılmıştır (Şekil 5.6).



Şekil 5.6 XRD cihazı

5.2 Deney Numunelerine Uygulanan İşlemler

Grade5 tip Ti6Al4V numunelerin yüzey işlemi uygulanmadan önce yüzey pürüzlülükleri Ra cinsinden belirlenmiştir.

Deneysel çalışmalarda kullanılan 45 adet numune, kumlama için 15 adet ve laser işlemi için 30 adet olmak üzere iki gruba ayrılmıştır. 15 adet numuneden oluşan gruba (HA+ZrO₂) toz karışımı kullanılarak püskürtme işlemi (sand blasting) uygulanmıştır. 30 numune içeren gruba ait numunelerin yüzeyleri ise farklı dalga boyu, frekans ve güç değerlerine sahip laser ışını ile işlenmiştir.

Çizelge 5.9 Tüm numunelerin yüzey işlemi uygulanmadan önceki yüzey pürüzlülük (Ra) değerleri

Ortalama Yüzey Pürüzlülük	
Numune No	Ra
1	0.056
2	0.066
4	0.077
5	0.061
6	0.073
7	0.074

8	0.073
9	0.077
10	0.090
11	0.094
12	0.089
13	0.064
14	0.053
15	0.080
16	0.077
17	0.073
18	0.086
19	0.079
20	0.067
Y1	0.154
23	0.074
24	0.083
25	0.100
26	0.097
27	0.094
28	0.086
29	0.083
30	0.070
Y2	0.080
32	0.092
33	0.072
Y3	0.072
Y4	0.091
Y5	0.090
37	0.064
38	0.071
39	0.072
Y6	0.069
41	0.076
42	0.075
Y7	0.067
44	0.074
45	0.077
46	0.071
47	0.075
Y8	0.065
49	0.063
50	0.084
51	0.081
52	0.066
53	0.085
54	0.076

5.2.1 Kumlama İşlemi

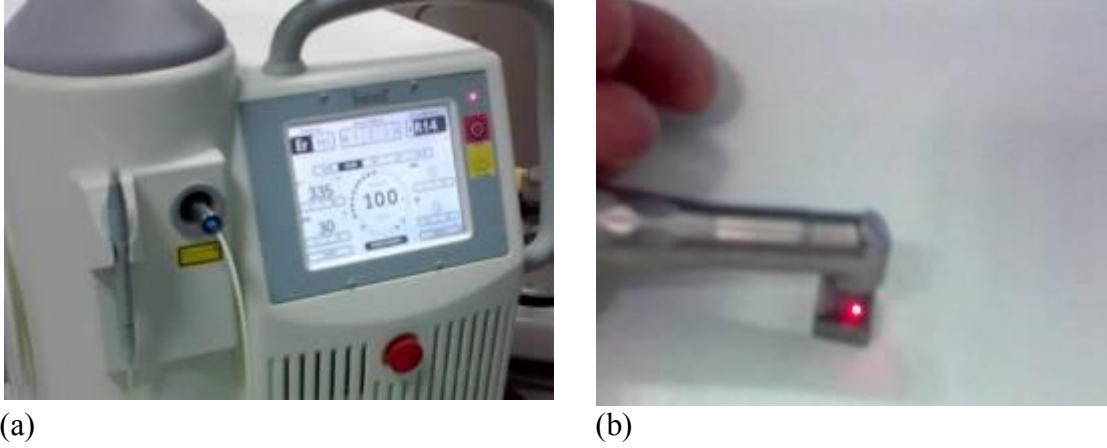
Kumlama işlemi; biyomedikal uygulamalarda kullanılan implantların yüzeylerini temizlemede, yüzey sertleştirilmesinde ve pürüzlendirilmesinde kullanılır. Kumlama sonucu yüzey pürüzlülüğünün artması kemik bütünleşmesini aktive edici bir etki gösterir. Kumlama işlemlerinde %100HA, %75HA+%25ZrO₂, %50HA+%50 ZrO₂, %25HA+%75ZrO₂, %100 ZrO₂ oranlarında aşındırıcı tozlar kullanılmıştır. Aşındırıcı tozların özellikleri Çizelge 5.3 ve Çizelge 5.4 de belirtilmiştir. Kumlama işlemi uygulanmış numunelerin görüntüsü Şekil 5.7’de verilmektedir.



Şekil 5.7 Kumlama işlemi uygulanmış numuneler

5.2.2 Laser Yüzey İşlemi

Laser işlemi temiz çalışma olanağı sağlayan ve işlem parametreleri kolaylıkla kontrol edilebilen bir modifikasyon yöntemi olarak son yıllarda sıkça kullanılmaktadır. Dental ve medikal implantlarda uygun yüzey topografisi elde etmek için laser yüzey işleminin uygulanması sırasında tekrarlama hızı, atım enerjisi, tarama hızı ve akıcılık gibi parametreler önemli olmaktadır (Şekil 5.8). Laser ile yapılan çalışmalarda yüzeyi modifiye edilmiş Ti6Al4V alaşımının yeni hücre oluşumunu tetiklediği ve biyolojik sıvılarla etkileşimde daha iyi sonuçlar verdiği gözlenmiştir (C. Hallgren vd., 2003). Bu çalışmada; dalga boyu, frekans ve güç parametreleri değiştirilerek farklı yüzey topografileri elde edilmiştir. Çizelge 5.1’de değiştirilen parametreler ve kullanılan numune numaraları gösterilmiştir.



Şekil 5.8 (a) Er:YAG laserin ayar paneli, (b) yakım anı

5.3 Deney Sonuçları ve Tartışma

Grade 5 tip Ti6Al4V metalinden hazırlanmış numunelere kumlama yüzey işlemi uygulanmadan önceki ve sonraki yüzey pürüzlülüğü değerleri Çizelge 5.10 ve Şekil 5.9’da verilmektedir. Laser yüzey işlemi uygulaması yapılmamış ve yapılmış olan numunelerin ise yüzey pürüzlülüğü değerleri Çizelge 5.11 ve Şekil 5.10’de gösterilmektedir.

Kumlama ve laser işlemi yapılmış numunelerin yüzey yapısında meydana gelen değişimler SEM ile incelenmiş ve görüntüler Şekil 5.11, 5.12 ve 5.13’de verilmiştir. Kumlama işlemi yapılmış numunelerin yüzeyinde oluşan elementel değişimler EDS analizi ile belirlenmiştir (Çizelge 5.12) Kumlama sonrası elde edilen yüzeyin kalitatif kimyasal bileşimini belirlemek amacıyla XRF-XRD incelemeleri yapılmış ve numunelere ait spektrumlar Şekil 5.14 ile 5.22 arasında verilmiştir.

Kumlama ve laser işlemleri ile yüzeyleri modifiye edilmiş Ti6Al4V numuneler 1, 3 ve 7 gün sürelerince vücut sıvısı içine daldırılarak biyouyumlulukları incelenmiştir. SVS içinde bekletilmiş numunelerin yüzeyinde oluşan HA tabakalarına ait elementel Ca ve P değerleri SEM-EDS yöntemi ile incelenmiştir. HA ve ZrO₂ tozlarının farklı oranlarda karışımı kullanılarak kumlama işlemi ile yüzey modifikasyonu yapılmış numunelere ait SVS sonrası Ca ve P EDS analiz değerleri Çizelge 5.12’de, SEM görüntüleri ise Şekil 5.23, 5.24 ve 5.25’de verilmiştir.

Er:YAG sert doku laserinin dalga boyu, frekans ve güç parametreleri değiştirilerek yüzey modifikasyonu yapılmış numunelere ait SVS sonrası EDS analiz değerleri Çizelge 5.13 ve 5.14’de, SEM görüntüleri ise Şekil 5.26 ile 5.31 arasında verilmiştir.

5.3.1 Kumlama ve Laser İşlemleri ile Modifiye edilmiş Malzemelerin Karakterizasyonu

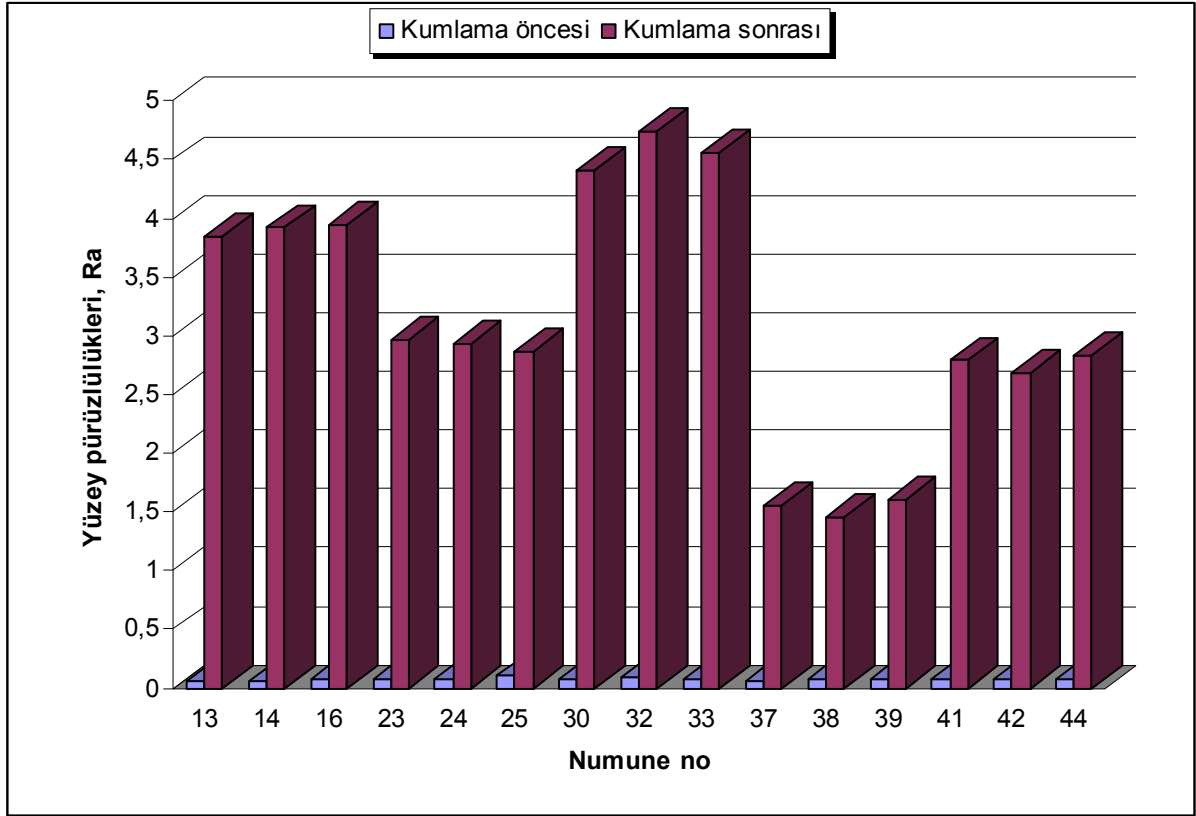
Numunelere uygulanan kumlama ve laser yüzey işlemlerinden sonra yüzey pürüzlülük değerleri tekrar ölçülmüş, numunelerin yüzey topografileri SEM ile incelenmiş, Ca ve P miktarları ise EDS yöntemi ile belirlenmiştir. Ayrıca XRF ve XRD analizleri ile yüzey bileşim analizleri yapılmıştır.

5.3.1.1 Yüzey Pürüzlülük Analizleri

Grade 5 tip Ti6Al4V esaslı malzemeden üretilmiş numunelerin kumlama işlemi öncesi ve sonrası yüzey pürüzlülüğü (Ra) değerleri Çizelge 5.10 ve Şekil 5.9’da, laser yüzey işlemi öncesi ve sonrası yüzey pürüzlülüğü (Ra) değerleri Çizelge 5.11 ve Şekil 5.10’da, verilmektedir.

Çizelge 5.10 Kumlama işleminden önce ve sonra yüzey pürüzlülük (Ra) değişimi

Ortalama Yüzey Pürüzlülükleri		
Numune No	Ra İşlem Öncesi	Ra İşlem Sonrası
13	0.064	3.85
14	0.053	3.92
16	0.077	3.95
23	0.074	2.97
24	0.083	2.93
25	0.100	2.87
30	0.070	4.41
32	0.092	4.74
33	0.072	4.56
37	0.064	1.56
38	0.071	1.46
39	0.072	1.60
41	0.076	2.79
42	0.075	2.68
44	0.074	2.83



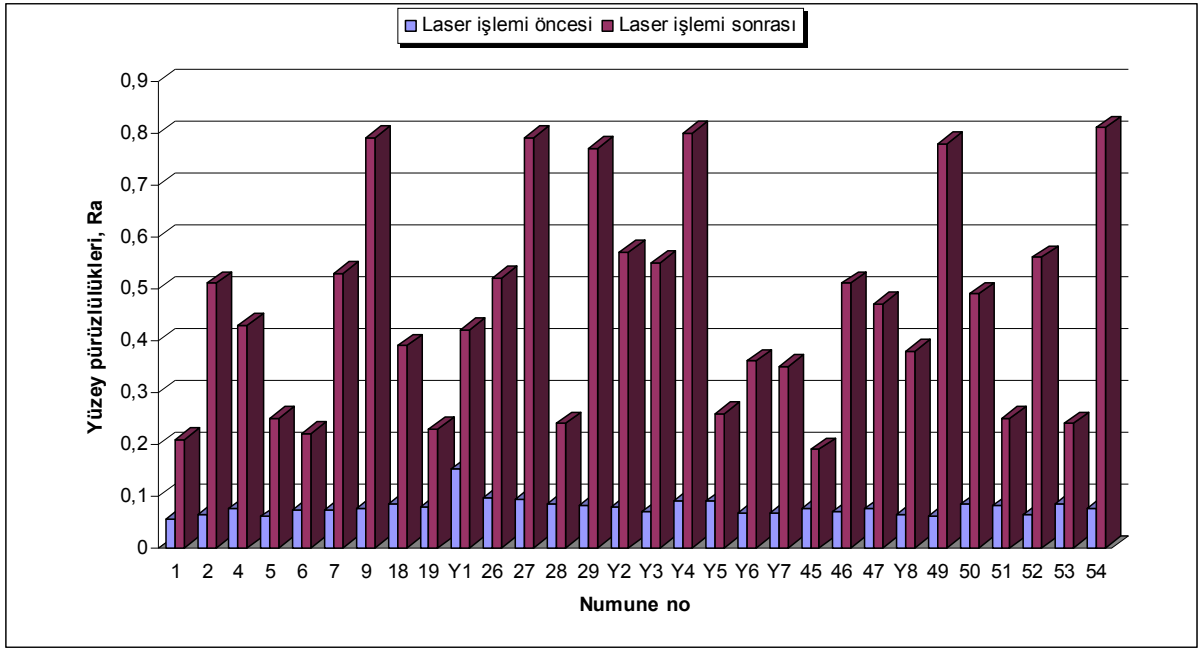
Şekil 5.9 Kumlama işlemi öncesi ve sonrası yüzey pürüzlülük (Ra) değişimi

Kontrol numunelerinin ve kumlama yüzey işlemi yapılmış numunelerin Ra değerleri arasında çok önemli farklılıklar meydana gelmiştir. (HA+ZrO₂) tozu ile yapılmış olan kumlama işlemi genel olarak tüm numunelerin Ra değerini arttırmıştır. (%75HA+%25 ZrO₂) toz karışımı ile yüzey işlemi yapılmış olan numuneler (numune no:30, 32, 33) en yüksek Ra (4.41, 4.74, 4.56) değerlerini vermiştir. %100HA tozu kullanılarak yapılmış olan kumlama işlemi sonrasında ise 13, 14, 16 no.lu numuneler ikinci en yüksek Ra (3.85, 3.92, 3.95) değerlerini göstermiştir. (%50HA+%50ZrO₂) tozu ile yüzey işlemi yapılmış 23, 24, 25 no.lu numuneler ise 2.97, 2.93 ve 2.87 Ra değerleri ile üçüncü sırada yer almıştır. (%25HA+%75ZrO₂) toz karışımı ile yüzey işlemi yapılmış 41, 42, 44 no.lu numuneler 2.79, 2.68 ve 2.83 Ra değerleri ile dördüncü sırada yer almıştır. %100ZrO₂ kullanılan 37, 38, 39 no.lu numunelerde 1.56, 2.46 ve 1.60 Ra değerleri elde edilmiştir. Kumlama tozunun HA+ZrO₂ oranlarına göre malzeme yüzeylerinde elde edilen en yüksekten en düşüğe Ra sıralaması aşağıdaki gibi elde edilmiştir.

(%75HA+%25ZrO₂) > (%100HA) > (%50HA+%50ZrO₂) > (%25HA+%75ZrO₂) > (%100ZrO₂)

Çizelge 5.11 Laser işleminden önce ve sonra yüzey pürüzlülük (Ra) değerleri

Ortalama Yüzey Pürüzlülükleri		
Numune No	Ra İşlem Öncesi	Ra İşlem Sonrası
1	0.056	0.21
2	0.066	0.51
4	0.077	0.43
5	0.061	0.25
6	0.073	0.22
7	0.074	0.53
9	0.077	0.79
18	0.086	0.39
19	0.079	0.23
Y1	0.154	0.42
26	0.097	0.52
27	0.094	0.79
28	0.086	0.24
29	0.083	0.77
Y2	0.080	0.57
Y3	0.072	0.55
Y4	0.091	0.80
Y5	0.090	0.26
Y6	0.069	0.36
Y7	0.067	0.35
45	0.077	0.19
46	0.071	0.51
47	0.075	0.47
Y8	0.065	0.38
49	0.063	0.78
50	0.084	0.49
51	0.081	0.25
52	0.066	0.56
53	0.085	0.24
54	0.076	0.81



Şekil 5.10 Laser işlemi öncesi ve sonrası yüzey pürüzlülük (Ra) değişimi

Kontrol numunelerinin ve laser ile yüzey işlemi yapılmış numunelerin Ra değerleri arasında farklılıklar meydana gelmiştir. Dalga boyu, frekans ve güç parametreleri değiştirilerek yapılmış laser yüzey işlemi tüm numunelerin yüzey pürüzlülüğünü (Ra) arttırmıştır.

(20Hz 8W VSP) parametreleri ile laser yüzey işlemi yapılmış olan numuneler (9, Y4, 54) en yüksek Ra (0.79, 0.80, 0.81) değerlerini vermiştir. (10Hz 5W VSP) parametreleri uygulanmış olan laser yüzey işleminden sonra 29, 27 ve 49 no.lu numuneler ikinci en yüksek Ra (0.77, 0.79, 0.79) değerlerini göstermiştir. (20Hz 8W SSP) parametreleri ile Y2, Y3 ve 52 no.lu numunelere uygulanmış laser işlemi sonucu elde edilen üçüncü en yüksek Ra (0.57, 0.55, 0.56) değerlerini vermiştir. (10Hz 5W SSP) parametreleri uygulanmış 2, 7 ve 26 no.lu numuneler dördüncü en yüksek Ra (0.51, 0.53, 0.52) değerlerini vermiştir. (10Hz 2W VSP) parametreleri uygulanmış 46, 47 ve 50 no.lu numuneler beşinci en yüksek Ra (0.51, 0.47, 0.49) değerlerini vermiştir. (20Hz 5W SSP) parametreleri uygulanmış 4, 18 ve Y1 no.lu numuneler altıncı sırada Ra (0.43, 0.39, 0.42) değerlerini vermiştir. (20Hz 5W VSP) parametreleri uygulanmış Y6, Y7 ve Y8 no.lu numuneler yedinci sırada Ra (0.36, 0.35, 0.38) değerlerini vermiştir. (20Hz 2W SSP) parametreleri uygulanmış 28, Y5 ve 5 no.lu numuneler sekizinci sırada Ra (0.24, 0.26, 0.25) değerlerini vermiştir. (20Hz 2W VSP) parametreleri uygulanmış 19, 51 ve 53 no.lu numuneler dokuzuncu Ra (0.23, 0.25, 0.24) değerlerini vermiştir. (10Hz 2W SSP) parametreleri ile yüzey işlemi yapılmış 1, 6 ve 45 no.lu numuneler en düşük Ra (0.21, 0.22, 0.19) değerlerini vermiştir.

Laser dalga boyu, frekans ve güç parametreleri değiştirilerek uygulanan yüzey modifikasyon işlemiyle elde edilen yüzey pürüzlülük (Ra) değerlerine göre sıralaması aşağıda gibi elde edilmiştir.

(20Hz 8W VSP) > (10Hz 5W VSP) > (20Hz 8W SSP) > (10Hz 5W SSP) > (10Hz 2W VSP) > (20Hz 5W SSP) > (20Hz 5W VSP) > (20Hz 2W SSP) > (20Hz 2W VSP) > (10Hz 2W SSP)

Ti6Al4V bileşimli deney numunelerine uygulanan kumlama ve laser yüzey işlemleri kıyaslandığında yüzey pürüzlülüğü değerlerini kumlama işleminin laser işleminden daha fazla değiştirdiği belirlenmiştir.

5.3.1.2 Elektron Mikroskobu İncelemeleri (SEM-EDS)

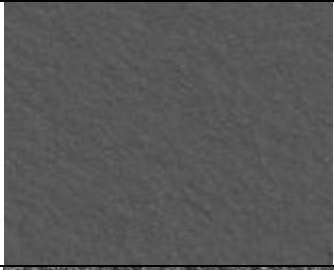
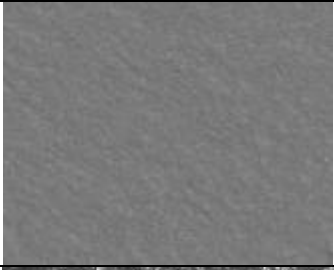
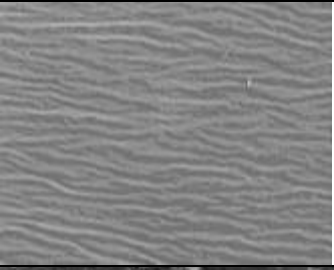
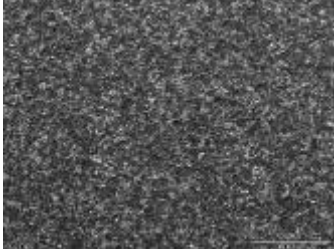
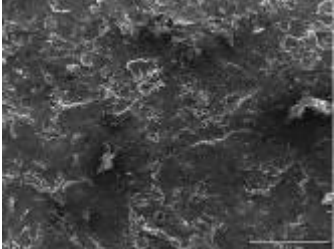
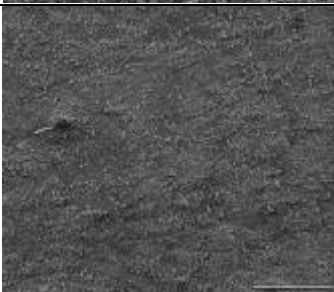
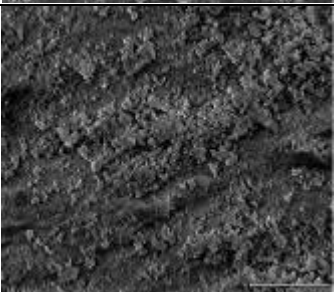
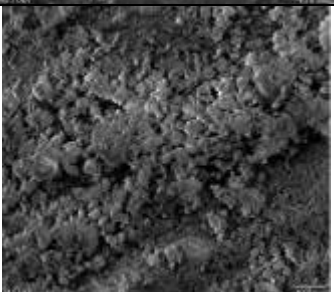
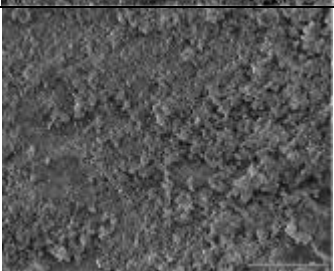
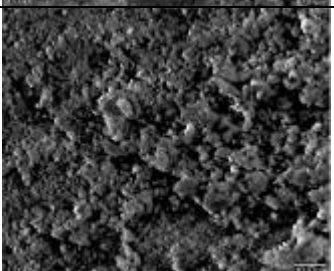
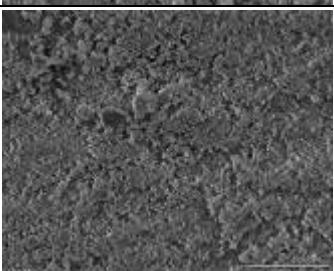
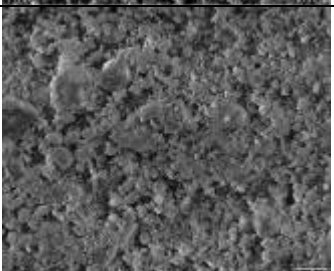
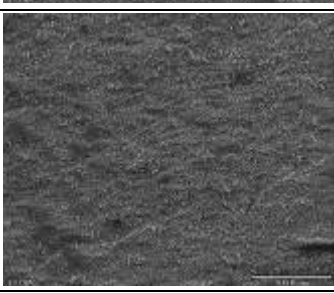
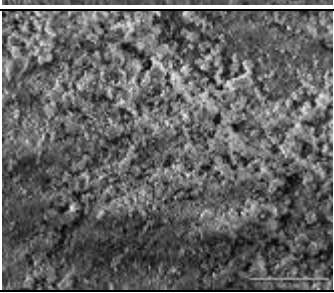
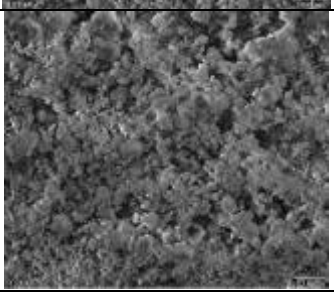
Kumlama ve laser ile yüzey işlemi uygulanan numunelerin yüzey topografilerindeki değişiklikler SEM ile incelemeleri Şekil 5.11, 5.12, 5.13’de, modifikasyonu yapılmış ve EDS analizi ile elde edilmiş olan elementel değişimler ise Çizelge 5.12’de verilmiştir.

HA-ZrO₂ tozlarının farklı oranlarda karıştırılması ile kumlama işlemi görmüş numunelerin EDS analizi sonuçları Çizelge 5.12’de verilmiştir.

Çizelge 5.12 Farklı oranlarda karıştırılmış HA-ZrO₂ tozları ile kumlanmış numunelerin EDS analizleri

Numune no	Uygulanan işlem	% Ca (Ağ.)	% P (Ağ.)
38	%100 ZrO ₂	X	X
44	%75 ZrO ₂ +%25HA	12.21	58.13
25	%50ZrO ₂ +%50HA	8.43	58.12
30	%25ZrO ₂ +%75HA	9.53	57.77
16	%100 HA	27.47	69.52

Çizelge 5.13’de verilen ağırlıkça %Ca ve %P miktarları HA ve ZrO₂ tozları karışımlarının oranları ile kıyaslandığında; sert ve aşındırıcı ZrO₂ tozlarının karışımdaki oranının artmasının yüzeye tutunabilen HA miktarının artmasına sebep olduğu söylenebilir.

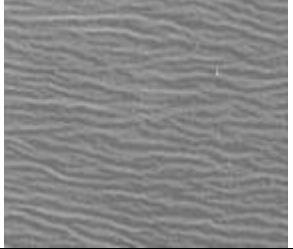
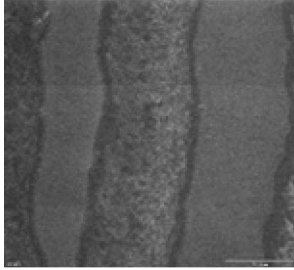
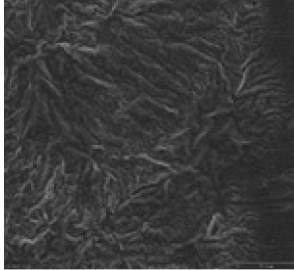
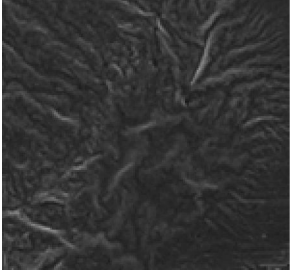
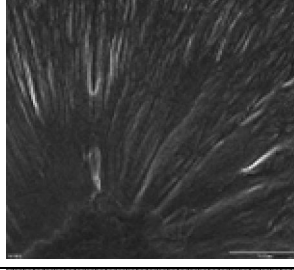
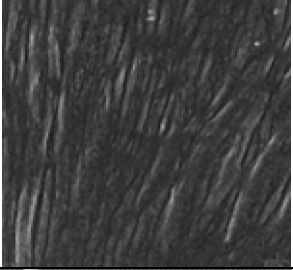
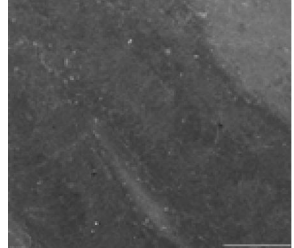
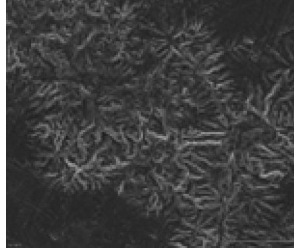
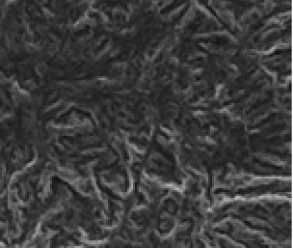
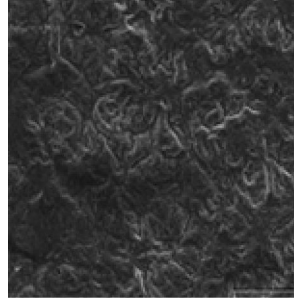
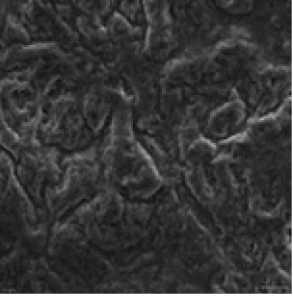
Numune no	X50	X500	X1000
İşlem görmemiş numune			
38 (%100 ZrO ₂)			
44 (%75 ZrO ₂ + %25HA)			
25 (%50 ZrO ₂ + %50 HA)			
30 (%25 ZrO ₂ + %75 HA)			
16 (%100 HA)			

Şekil 5.11 Farklı oranlarda karıştırılmış HA/ZrO₂ tozları ile kumlanmış numune yüzeylerinin SEM görüntüleri

HA/ZrO₂ tozları ile kumlanmış numune yüzeyleri, işlem görmemiş numune ile kıyaslandığında; ZrO₂ aşındırıcı tozunun karışımdaki oranının artışı, numune yüzeyindeki tepecik ve çukurcuk oluşumunu diğer karışım oranlarına göre daha fazla arttırdığı görülmüştür. SEM görüntüleri incelendiğinde en fazla yüzey pürüzlülüğü (%25HA+%75ZrO₂) ile 44 no.lu numune de elde edilirken; %100HA, (%50HA+%50ZrO₂), (%75HA+%25ZrO₂), %100ZrO₂ ve işlem yapılmamış numune topografilerindeki pürüzlülüğün aşağıdaki sıraya göre giderek azaldığı gözlenmektedir (Şekil 5.14).

(%25HA+%75ZrO₂) > (%100HA) > (%50HA+%50ZrO₂) > (%75HA+%25ZrO₂) > (%100ZrO₂)

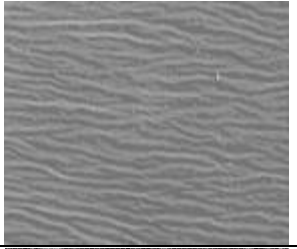
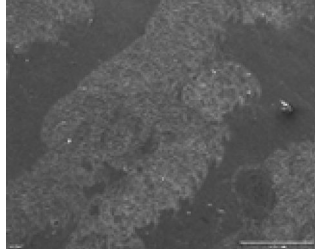
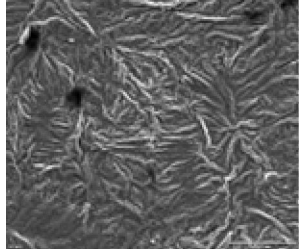
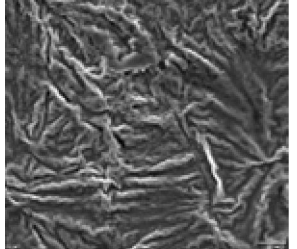
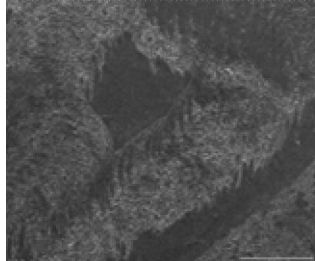
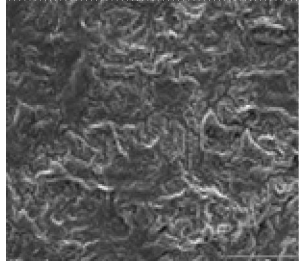
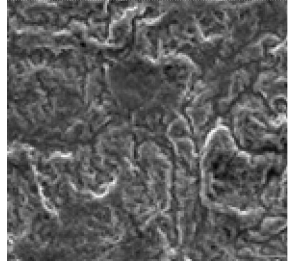
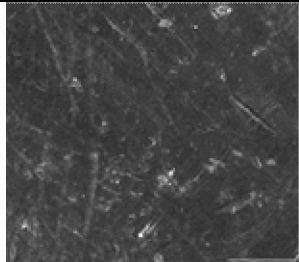
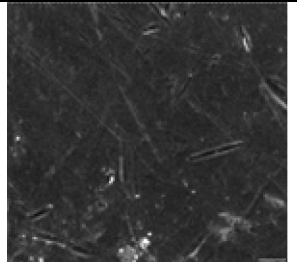
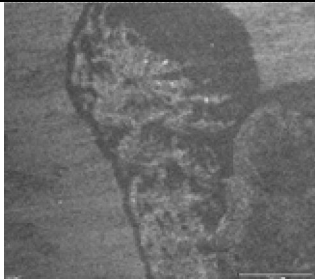
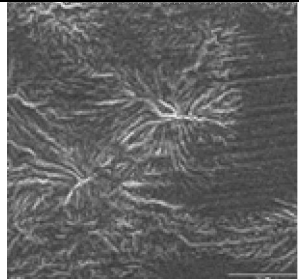
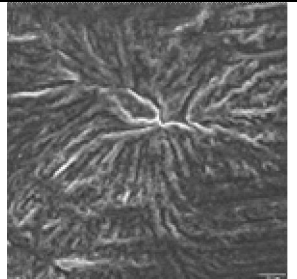
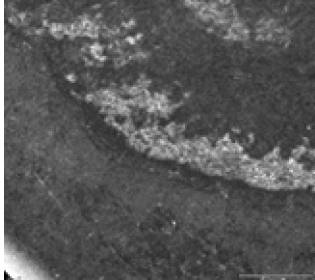
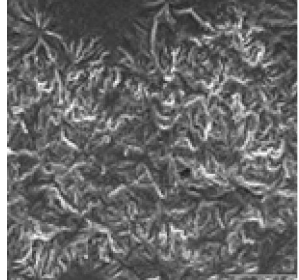
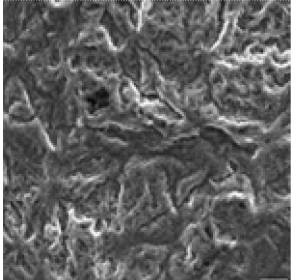
Süper kısa atım (SSP) ve çok kısa atım (VSP) süreleri ile güç ve frekans değerleri değiştirilerek laser işlemi yapılmış numunelerin 50, 500 ve 1000 büyütmedeki resimleri Şekil 5.12 ve 5.13’de gösterilmiştir.

Numune no	X50	X500	X1000
İşlem görmemiş numune			
1 (10Hz 2W SSP)			
2 (10Hz 5W SSP)			
5 (20Hz 2W SSP)			
4 (20Hz 5W SSP)			
Y2 (20Hz 8W SSP)			

Şekil 5.12 SSP ayarında frekans ve güç değerleri değiştirilerek laser yüzey işlemi yapılmış numunelerin SEM görüntüleri

Aynı dalga boyu (SSP), farklı frekans ve güç değerlerinde laser işlemi sonucu ortaya çıkan yüzey topografileri, işlem görmemiş numune ile kıyaslandığında en yüksek güç değerinde laser işlemi uygulanmış (20Hz 8W SSP) Y2 no.lu numunenin yüzeyinin daha fazla modifikasyona uğradığı, yüzey pürüzlülüğünün daha fazla arttığı görülmektedir (Şekil 5.12). Farklı frekans ve güç değerlerinde laser yüzey işlemi görmüş numune yüzeyleri modifiye olma oranına göre aşağıdaki şekilde sıralanabilirler.

(20Hz 8W SSP) > (10Hz 5W SSP) > (20Hz 5W SSP) > (20Hz 2W SSP) > (10Hz 2W SSP)

Numune no	X50	X500	X1000
İşlem görmemiş numune			
50 (10Hz 2W VSP)			
27 (10Hz 5W VSP)			
53 (20Hz 2W VSP)			
Y6 (20Hz 5W VSP)			
54 (20Hz 8W VSP)			

Şekil 5.13 VSP ayarında frekans ve güç değerleri değiştirilerek laser yüzey işlemi yapılmış numunelerin SEM görüntüleri

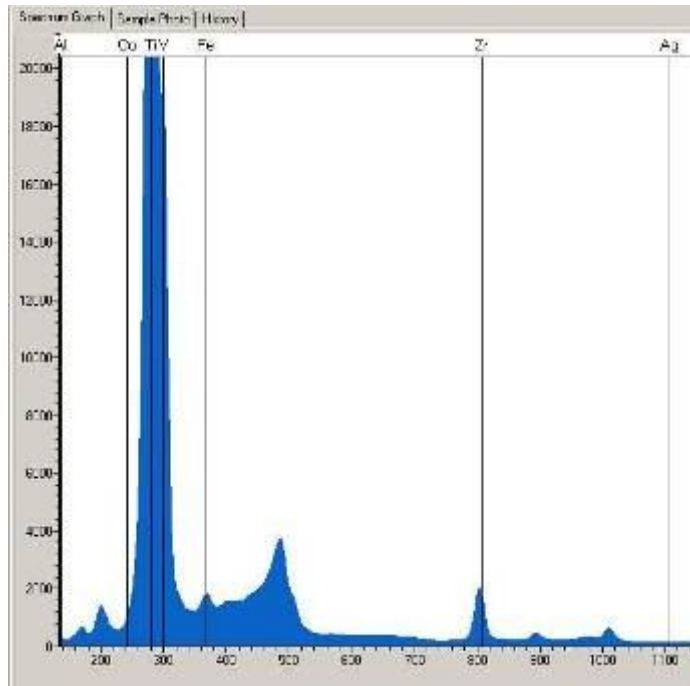
Aynı dalga boyu (VSP), farklı frekans ve güç değerlerinde laser işlemi ile oluşan yüzey topografileri, işlem görmemiş numune ile kıyaslandığında en yüksek güç değerinde laser işlemi uygulanmış (20Hz 8W VSP) 54 no.lu numunenin yüzeyi daha fazla modifikasyona uğradığı, yüzey pürüzlülüğünün daha fazla arttığı görülmektedir (Şekil 5.13). Farklı frekans ve güç değerlerinde laser yüzey işlemi numuneler modifikasyon oranlarına göre aşağıdaki şekilde sıralanabilirler.

$$(20\text{Hz } 8\text{W VSP}) > (10\text{Hz } 5\text{W VSP}) > (10\text{Hz } 2\text{W VSP}) > (20\text{Hz } 5\text{W VSP}) > (20\text{Hz } 2\text{W VSP})$$

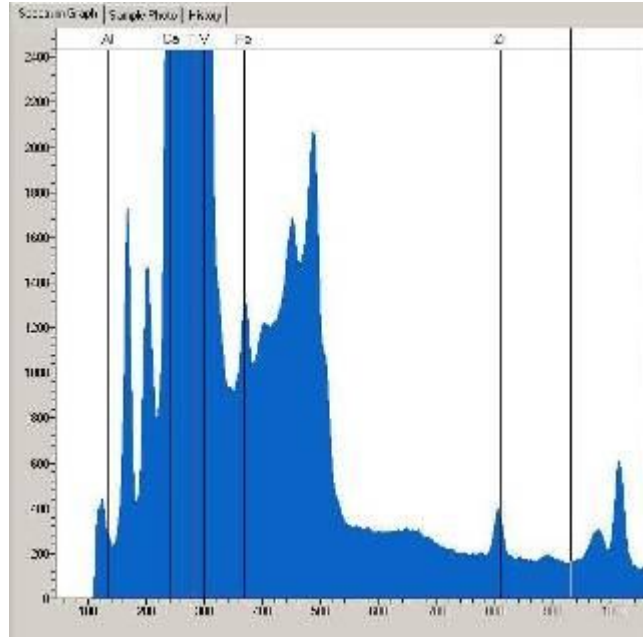
Kumlama ve laser işlemi sonrası SEM ile yapılan incelemeler sonucu, yüzey topografilerinin uygulanan işlem parametrelerinin şiddetine ve yoğunluğuna paralel olarak değiştiği, yüzey pürüzlülüğü üzerinde güç artışının, frekans değişiminden daha etken bir parametre olduğu ve yüzey pürüzlülük değerlerinin elde edilen topografilerde belirleyici rol oynadığı görülmüştür. Benzer çalışmalarda da farklı dalga boyu ve frekanslarda yapılan değişikliklerin yüzey morfolojilerinde değişiklikler oluşturduğunu göstermiştir (C. Langlade vd., 1998).

5.3.1.3 XRF ve XRD İncelemeleri

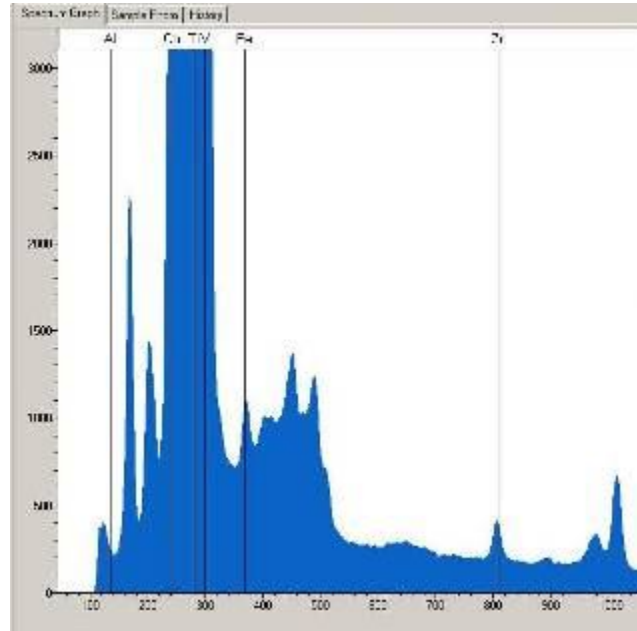
Kumlama işlemi sonrası malzeme yüzeyinde oluşan fazların elementel miktarları XRF ile incelenmiş ve sonuçlar Şekil 5.14-5.18 arasında verilmiştir. XRD analizlerine ait spektrumları ise Şekil 5.19’da gösterilmektedir.



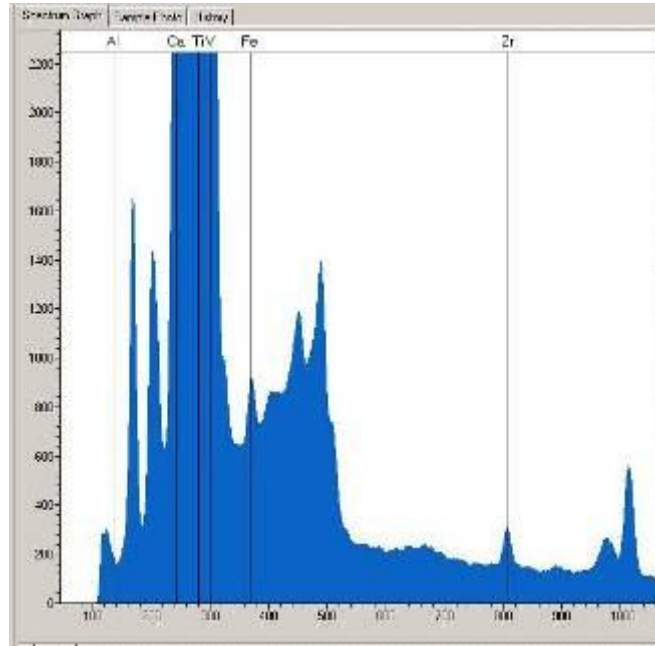
Şekil 5.14 %100 ZrO₂ ile kumlama işleminin XRF spektrumu (Numune no:38)



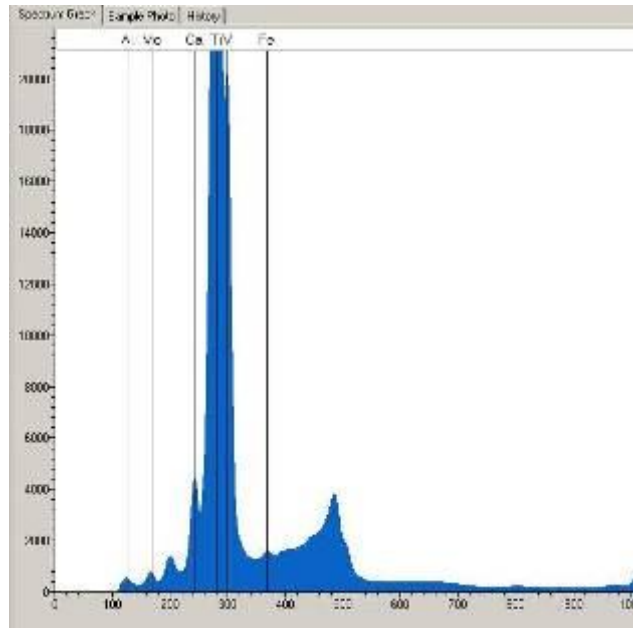
Şekil 5.15 %75 ZrO_2 + %25 HA toz karışımı ile kumlama işleminin XRF spektrumu (Numune no:38)



Şekil 5.16 % 50 ZrO_2 + %50 HA toz karışımı ile kumlama işleminin XRF spektrumu (Numune no:25)



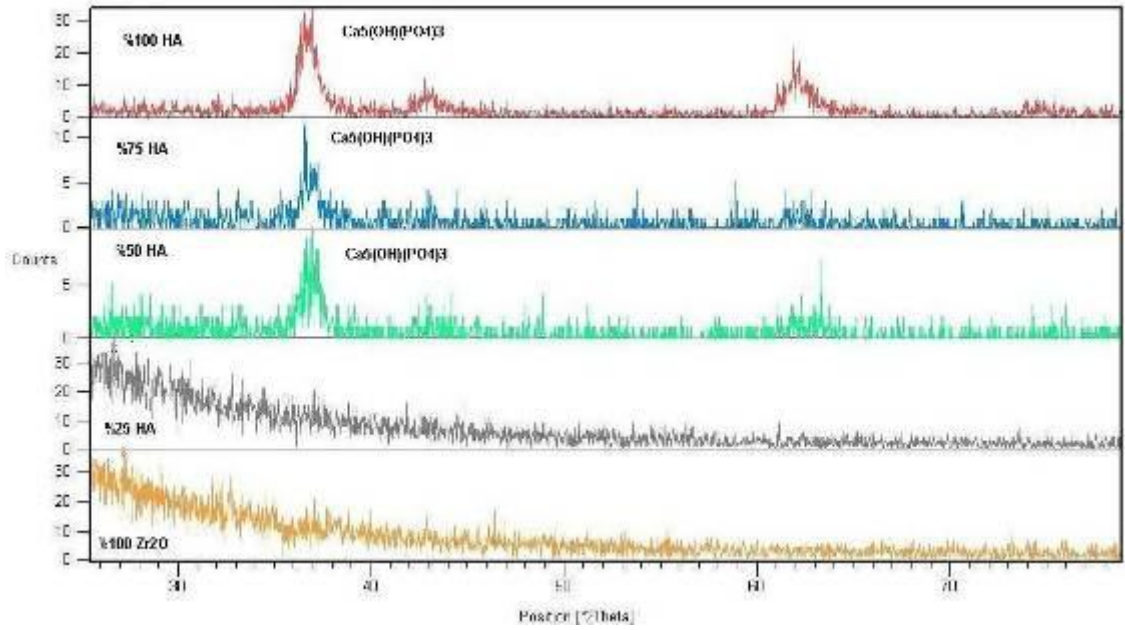
Şekil 5.17 %25 ZrO₂ + %75 HA toz karışımı ile kumlama işleminin XRF spektrumu (Numune no:30)



Şekil 5.18 %100 HA toz karışımı ile kumlama işleminin XRF spektrumu (Numune no:16)

XRF spektrumları (Şekil 5.14 ile 5.18 arası) incelendiğinde; Ca piklerinin şiddetinin yüzeyde toplanan HA miktarının artışı ile orantılı olarak arttığı görülmüştür. XRF spektrumlarına göre yüzeyde toplanan HA miktarını aşağıdaki şekilde sıralayabiliriz;

%100HA > %50HA+%50 ZrO₂ > %25HA+%75 ZrO₂ > %75HA+%25 ZrO₂ > %100 ZrO₂



Şekil 5.19 Farklı oranlarda HA/ZrO₂ toz karışımı ile kumlanmış numunelerin XRD spektrumları

XRD analizi sonuçları, biriken HA oranının aşındırıcı toz içindeki HA oranının artmasına bağlı olarak arttığını ve ZrO₂ tozunun HA'nın yüzeyde tutunmasına yardımcı olduğunu göstermektedir.

HA-ZrO₂ tozlarının farklı oranlarda karıştırılması ile uygulanan kumlama işlemi sonucu kalitatif olarak yapılan XRD ve XRF analizleri; yüzeyde toplanan HA bileşiklerinin, oluşturulan kum karışımlarının bileşimleri ile orantılı olduğunu ve artan ZrO₂ miktarının yüzey pürüzlülüğünü ve yüzeye tutunan HA miktarının artmasını sağladığı gözlenmiştir.

5.3.2 Sentetik Vücut Sıvısı (SVS) İşlemi

Sentetik vücut sıvısı Çizelge 5.6'da belirtilen kimyasallar kullanılarak Kokuba'nın metoduna göre hazırlanmıştır (Ohtsuki C., 2003). Tüm numuneler 37 °C sıcaklıkta 1, 3 ve 7 gün süreyle SVS içine daldırılmış ve süre bitimlerinden sonra ultra saf su ile yıkanarak etüvde 37 °C' de kurutulmuştur (Şekil 5.20, 5.21, 5.22). Kurutulmuş numunelerin yüzeyleri SEM ve EDS ile incelenmiştir.



Şekil 5.20 Analiz laboratuvarının görüntüsü



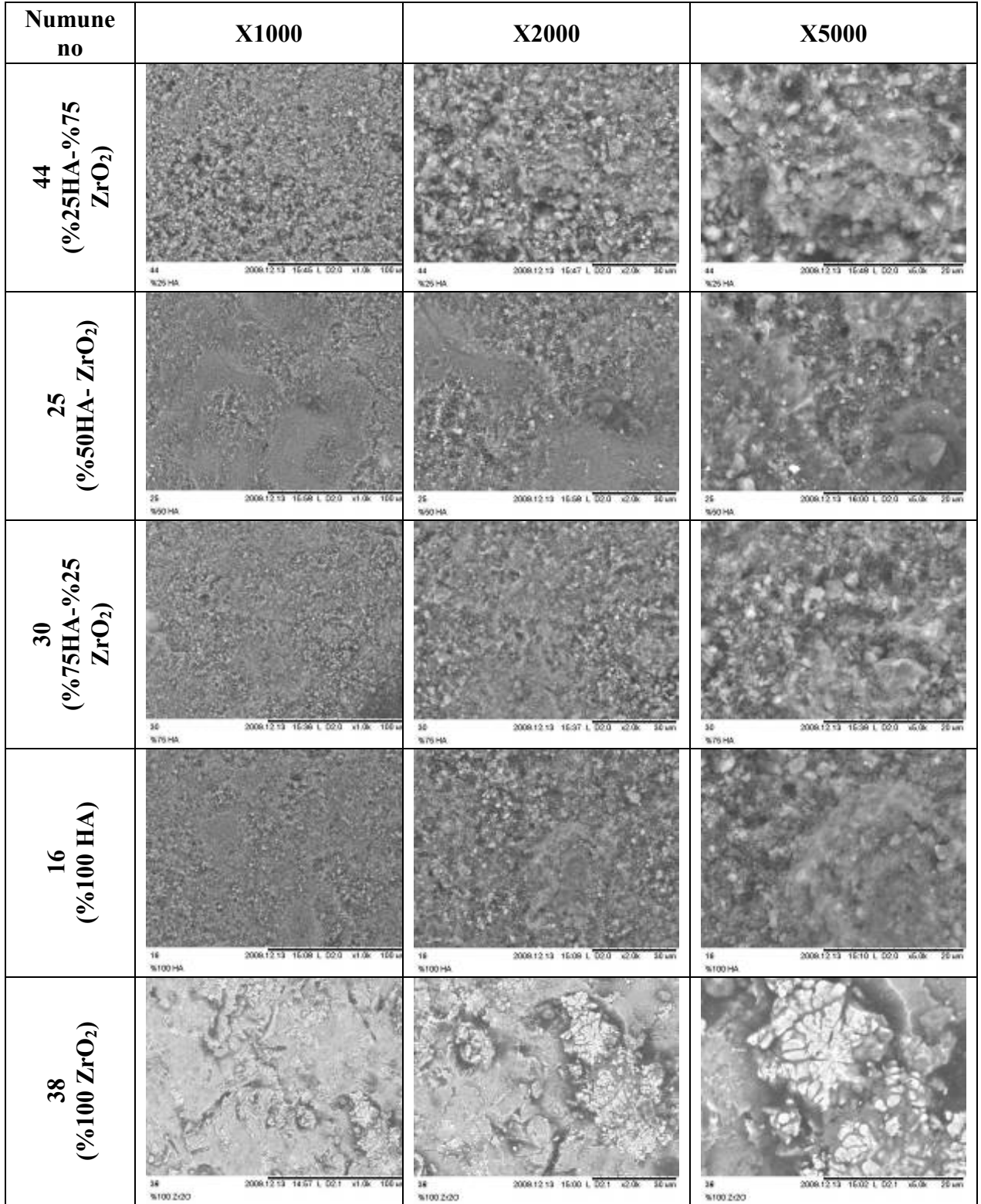
Şekil 5.21 Hassas terazi



Şekil 5.22 Manyetik karıştırıcılı ısıtıcı

5.3.2.1 SVS İşlemi Sonrası Taramalı Elektron Mikroskobu İncelemeleri (SEM-EDS)

Sentetik vücut sıvısında bekletilen numunelerin incelemeleri SEM ile yapılmıştır. Yapılan incelemelere ait SEM görüntüleri Şekil 5.23 ile 5.31 arasında gösterilmiştir.



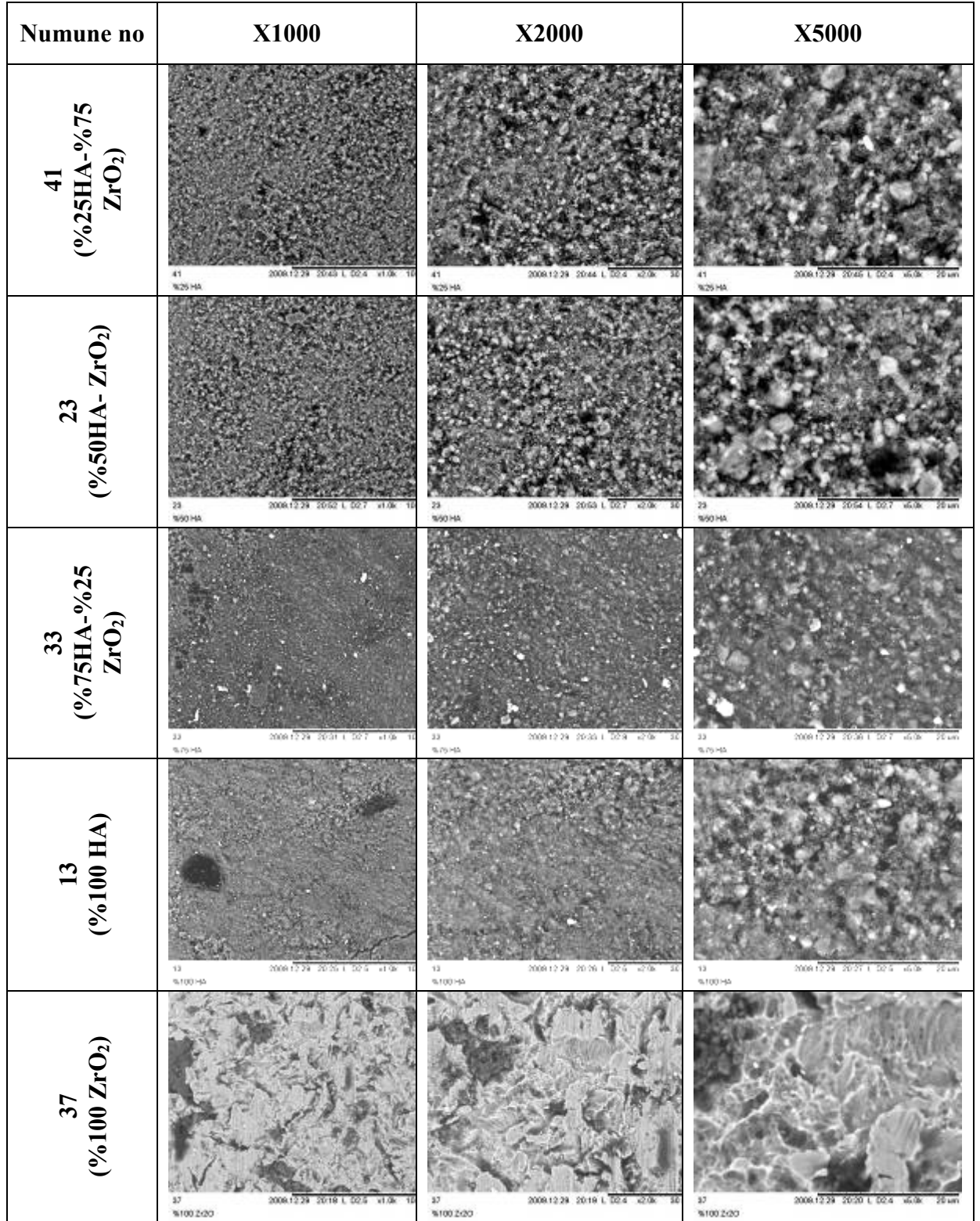
Şekil 5.23 HA-ZrO₂ tozlarının farklı oranlarda karıştırılması ile kumlama işlemi görmüş numunelerin 1 gün boyunca SVS içinde bekletilmiş SEM görüntüleri

HA-ZrO₂ tozlarının farklı oranlarda karıştırılması ile kumlama işlemi görmüş numunelerin morfolojilerindeki değişimler incelendiğinde %75HA+%25ZrO₂ karışımı ile kumlanmış 30'no.lu numunenin yüzeyinde daha derin oyukların oluştuğu ve yüzeyde oluşan HA birikintilerinin daha fazla olduğu görülmektedir. Buna karşılık %100 ZrO₂ ile kumlama işlemi görmüş olan 38'no.lu numune yüzeyindeki girintilerin ve HA birikintilerinin diğer numunelerin SEM görüntülerine nazaran daha az olduğu görülmektedir.

Numune no	X1000	X2000	X5000
42 (%25HA-%75 ZrO ₂)			
24 (%50HA- ZrO ₂)			
32 (%75HA-%25 ZrO ₂)			
14 (%100 HA)			
39 (%100 ZrO ₂)			

Şekil 5.24 HA-ZrO₂ tozlarının farklı oranlarda karıştırılması ile kumlama işlemi görmüş numunelerin 3 gün boyunca SVS içinde bekletilmiş SEM görüntüleri

HA-ZrO₂ tozlarının farklı oranlarda karıştırılması ile kumlama işlemi görmüş numunelerden 42 (%25HA+%75ZrO₂), 24 (%50HA+%50ZrO₂), 32 (%75HA+%25ZrO₂) ve 14 (%100HA)'no.lu numunelerin morfolojilerinin hemen hemen aynı olduğu gözlenmektedir. Kendi aralarında bir kıyaslama yapılacak olursa en yoğun HA birikiminin (%50HA+%50ZrO₂) karışımı ile kumlanmış 24'no.lu numunenin yüzeyinde olduğu söylenebilir. Buna karşılık %100 ZrO₂ ile kumlama işlemi görmüş olan 39'no.lu numune yüzeyindeki girintilerin ve HA birikintilerinin diğer numunelerin SEM görüntülerine nazaran daha az olduğu görülmektedir.



Şekil 5.25 HA-ZrO₂ tozlarının farklı oranlarda karıştırılması ile kumlama işlemi görmüş numunelerin 7 gün boyunca SVS içinde bekletilmiş SEM görüntüleri

HA-ZrO₂ tozlarının farklı oranlarda karıştırılması ile kumlama işlemi görmüş numunelerden 41 (%25HA+%75ZrO₂), 23 (%50HA+%50ZrO₂), 33 (%75HA+%25ZrO₂) ve 13 (%100HA)'no.lu numunelerin morfolojilerinin birbirine benzer olduğu gözlenmektedir. Kendi aralarında bir kıyaslama yapılacak olursa en yoğun HA birikiminin (%50HA+%50ZrO₂) 23'no.lu ve (%25HA+%75ZrO₂) 41'no.lu numunelerin yüzeyinde olduğu söylenebilir. Buna karşılık %100 ZrO₂ ile kumlama işlemi görmüş olan 37'no.lu numune yüzeyindeki girintilerin ve HA birikintilerinin diğer numunelerin SEM görüntülerine nazaran daha az olduğu görülmektedir.

Numune no	X1000	X2000	X5000
1 (10Hz 2W SSP)			
2 (10Hz 5W SSP)			
5 (20Hz 2W SSP)			
4 (20Hz 5W SSP)			
Y2 (20Hz 8W SSP)			

Şekil 5.26 SSP dalga boyunda farklı frekans, farklı güçte laser işlemi görmüş numunelerin 1 gün boyunca SVS içinde bekletilmiş SEM görüntüleri

SSP dalga boyunda, farklı frekans ve güç değerlerinde laser yüzey işlemi uygulanmış olan numunelerden Y2'no.lu (20Hz 8W SSP) numunenin yüzeyinde daha derin oyukların oluştuğu ve yüzeyde oluşan HA birikintilerinin daha fazla olduğu görülmektedir. Buna karşılık 1'no.lu (10Hz 2W SSP) numune yüzeyindeki girintilerin ve HA birikintilerinin diğer numunelerin SEM görüntülerine nazaran daha az olduğu görülmektedir.

Numune no	X1000	X2000	X5000
50 (10Hz 2W VSP)			
27 (10Hz 5W VSP)			
53 (20Hz 2W VSP)			
54 (20Hz 5W VSP)			
Y6 (20Hz 8W VSP)			

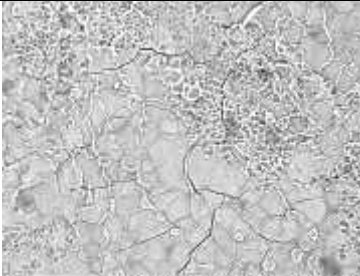
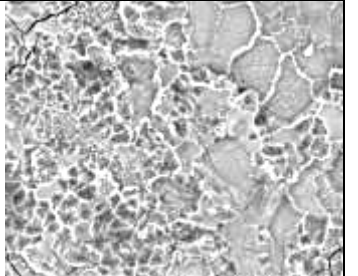
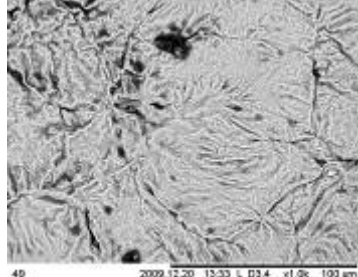
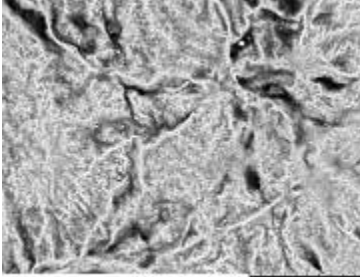
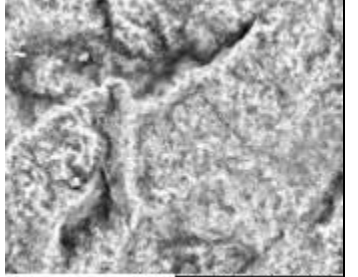
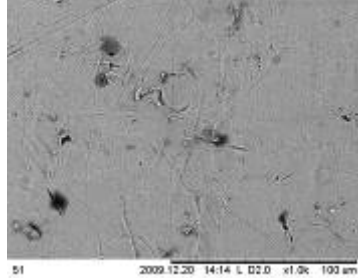
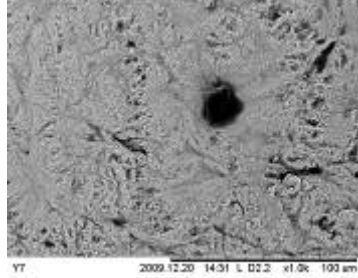
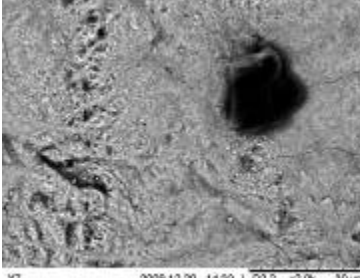
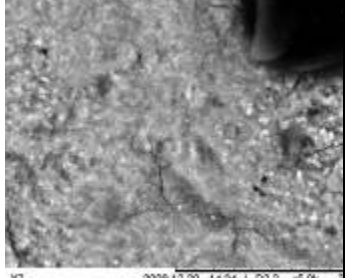
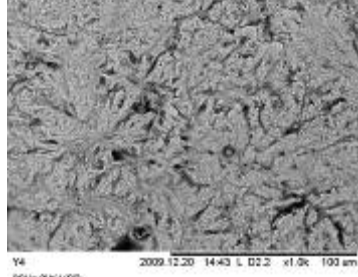
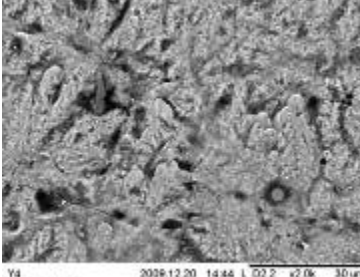
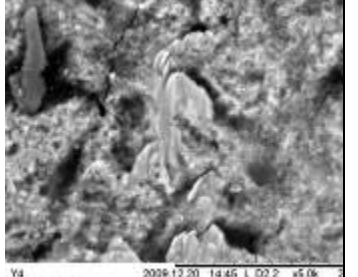
Şekil 5.27 VSP dalga boyunda farklı frekans, farklı güçte laser işlemi görmüş numunelerin 1 gün boyunca SVS içinde bekletilmiş SEM görüntüleri

VSP dalga boyunda, farklı frekans ve güç değerlerinde laser yüzey işlemi uygulanmış olan numunelerden 50'no.lu (10Hz 2W VSP) numunenin yüzeyinde daha derin oyukların oluştuğu ve yüzeyde oluşan HA birikintilerinin daha fazla olduğu görülmektedir. Buna karşılık 27'no.lu (10Hz 5W VSP) numune yüzeyindeki girintilerin ve HA birikintilerinin diğer numunelerin SEM görüntülerine nazaran daha az olduğu görülmektedir.

Numune no	X1000	X2000	X5000
6 (10Hz 2W SSP)			
7 (10Hz 5W SSP)			
Y5 (20Hz 2W SSP)			
Y1 (20Hz 5W SSP)			
Y3 (20Hz 8W SSP)			

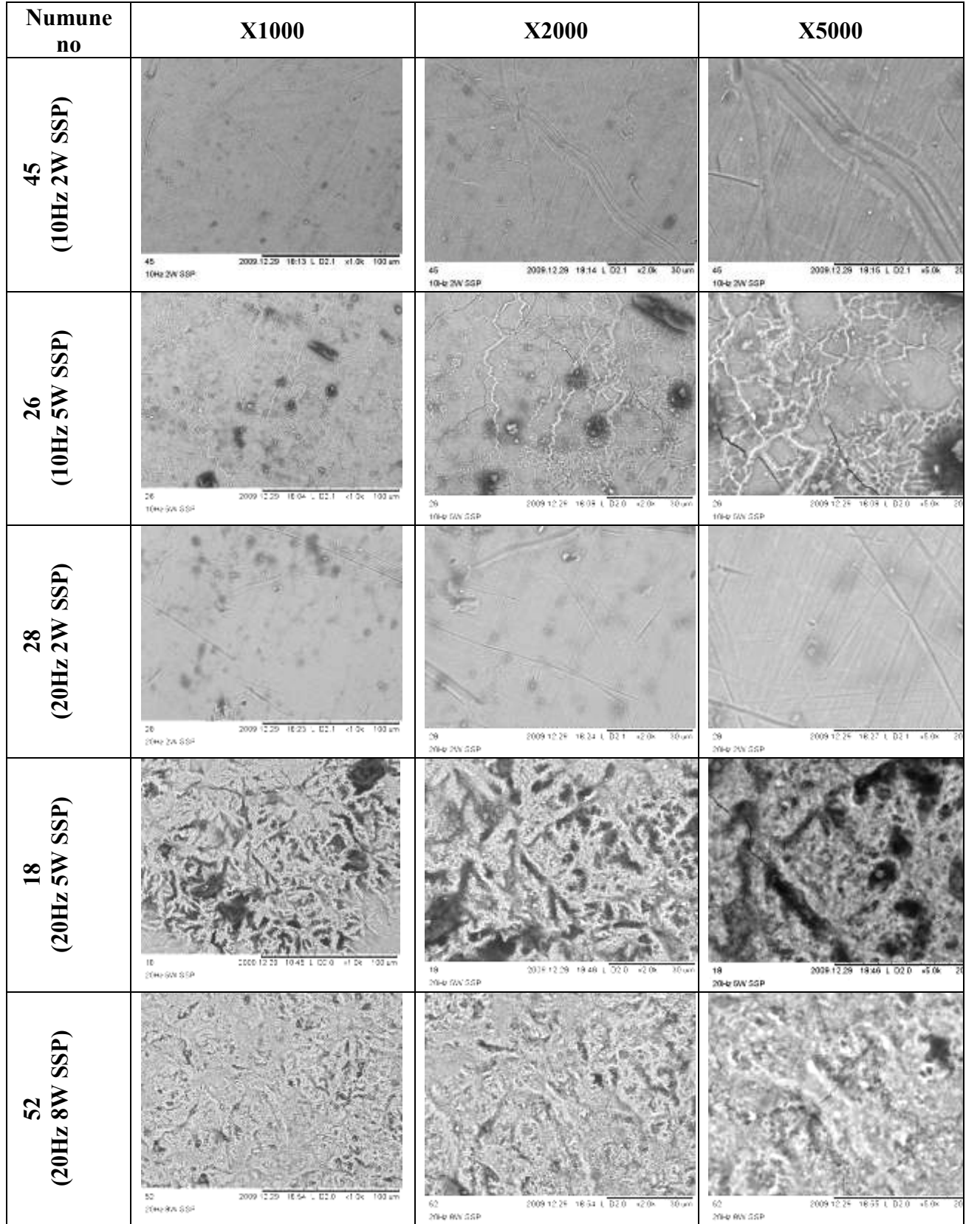
Şekil 5.28 SSP dalga boyunda farklı frekans, farklı güçte laser işlemi görmüş numunelerin 3 gün boyunca SVS içinde bekletilmiş SEM görüntüleri

SSP dalga boyunda, farklı frekans ve güç değerlerinde laser yüzey işlemi uygulanmış olan numunelerden 72'no.lu (10Hz 5W SSP) numunenin yüzeyinde daha derin oyukların oluştuğu ve yüzeyde oluşan HA birikintilerinin daha fazla olduğu görülmektedir. Buna karşılık Y1'no.lu (20Hz 5W SSP) numune yüzeyindeki girintilerin ve HA birikintilerinin diğer numunelerin SEM görüntülerine nazaran daha az olduğu görülmektedir.

Numune no	X1000	X2000	X5000
46 (10Hz 2W VSP)			
49 (10Hz 5W VSP)			
51 (20Hz 2W VSP)			
Y7 (20Hz 5W VSP)			
Y4 (20Hz 8W VSP)			

Şekil 5.29 VSP dalga boyunda farklı frekans, farklı güçte laser işlemi görmüş numunelerin 3 gün boyunca SVS içinde bekletilmiş SEM görüntüleri

VSP dalga boyunda, farklı frekans ve güç değerlerinde laser yüzey işlemi uygulanmış olan numunelerden Y4'no.lu (20Hz 8W VSP) numunenin yüzeyinde daha derin oyukların oluştuğu ve yüzeyde oluşan HA birikintilerinin daha fazla olduğu görülmektedir. Buna karşılık 51'no.lu (20Hz 2W VSP) numune yüzeyindeki girintilerin ve HA birikintilerinin diğer numunelerin SEM görüntülerine nazaran daha az olduğu görülmektedir.



Şekil 5.30 SSP dalga boyunda farklı frekans, farklı güçte laser işlemi görmüş numunelerin 7 gün boyunca SVS içinde bekletilmiş SEM görüntüleri

SSP dalga boyunda, farklı frekans ve güç değerlerinde laser yüzey işlemi uygulanmış olan numunelerden 52'no.lu (20Hz 8W SSP) numune yüzeyinde daha derin oyukların oluştuğu ve yüzeyde oluşan HA birikintilerinin daha fazla olduğu görülmektedir. Buna karşılık 45'no.lu (10Hz 2W SSP) numune yüzeyindeki girintilerin ve HA birikintilerinin diğer numunelerin SEM görüntülerine nazaran daha az olduğu görülmektedir.

Numune no	X1000	X2000	X5000
47 (10Hz 2W VSP)			
29 (10Hz 5W VSP)			
19 (20Hz 2W VSP)			
Y8 (20Hz 5W VSP)			
9 (20Hz 8W VSP)			

Şekil 5.31 VSP dalga boyunda farklı frekans, farklı güçte laser işlemi görmüş numunelerin 7 gün boyunca SVS içinde bekletilmiş SEM görüntüleri

VSP dalga boyunda, farklı frekans ve güç değerlerinde laser yüzey işlemi uygulanmış olan numunelerden Y2 (20Hz 8W SSP) isimli numunenin yüzeyinde daha derin oyukların oluştuğu ve yüzeyde oluşan HA birikintilerinin daha fazla olduğu görülmektedir. Buna karşılık 1'no.lu (10HZ 2W SSP) numune yüzeyindeki girintilerin ve HA birikintilerinin diğer numunelerin SEM görüntülerine nazaran daha az olduğu görülmektedir. Laser ile yapılan yüzey modifikasyonu işleminin in vitro çalışmalardaki sonuçlarına göre; yeni kemik hücrelerinin implant yüzeyine tutunabilmesi için gereken Ca/P birikimini sağladığı gözlenmiştir (N. Mirhosseini vd., 2007).

Kumlama ve laser işlemleri sonrası EDS analizleri sonuçları Çizelge 5.13, 5.14 ve 5.15'de verilmektedir.

Çizelge 5.13 Kumlama işlemi görmüş ve SVS çözeltisinde 1, 3 ve 7 gün bekletilmiş numunelerin EDS analizleri

Numune no	Uygulanan İşlem	Ca % (Ağ.) 1 Gün	P %(Ağ.) 1 Gün	Ca % (Ağ.) 3 Gün	P %(Ağ.) 3 Gün	Ca % (Ağ.) 7 Gün	P %(Ağ.) 7 Gün
44	%25HA+%75ZrO ₂	24.73	57.4	X	X	X	X
42	%25HA+%75ZrO ₂	X	X	23.8	72.8	X	X
41	%25HA+%75ZrO ₂	X	X	X	X	22.5	74.8
25	%50HA+%50ZrO ₂	26.4	51.85	X	X	X	X
24	%50HA+%50ZrO ₂	X	X	25.1	72.4	X	X
23	%50HA+%50ZrO ₂	X	X	X	X	24.9	74.1
30	%75HA+%25ZrO ₂	26.9	23.3	X	X	X	X
32	%75HA+%25ZrO ₂	X	X	19.5	71.45	X	X
33	%75HA+%25ZrO ₂	X	X	X	X	20.60	70.90

16	%100 HA	18.6	35.1	X	X	X	X
14	%100 HA	X	X	20.1	56.8	X	X
13	%100 HA	X	X	X	X	19.6	48.7
38	%100 ZrO ₂	7.4	10.8	X	X	X	X
39	%100 ZrO ₂	X	X	0.2	0.5	X	X
37	%100 ZrO ₂	X	X	X	X	1.1	0.9

Çizelge 5.14 SSP dalga boyunda laser işlemi görmüş ve SVS çözeltisinde 1, 3 ve 7 gün bekletilmiş numunelerin EDS analizleri

Numune no	Uygulanan İşlem	Ca % (Ağ.) 1 Gün	P % (Ağ.) 1 Gün	Ca % (Ağ.) 3 Gün	P % (Ağ.) 3 Gün	Ca % (Ağ.) 7 Gün	P % (Ağ.) 7 Gün
1	10Hz 2W	0	0,3	X	X	X	X
6	10Hz 2W	X	X	0.1	0,5	X	X
45	10Hz 2W	X	X	X	X	0.1	0.2
2	10Hz 5W	0.1	0,4	X	X	X	X
7	10Hz 5W	X	X	0.4	0.4	X	X
26	10Hz 5W	X	X	X	X	0	0.6
4	20Hz 2W	0.1	0.4	X	X	X	X
Y5	20Hz 2W	X	X	0.1	0.2	X	X
28	20Hz 2W	X	X	X	X	0	2.1
5	20Hz 5W	0.2	0.2	X	X	X	X
Y1	20Hz 5W	X	X	0	0.3	X	X
18	20Hz 5W	X	X	X	X	0.2	0.5
Y2	20 Hz 8W	0	0.7	X	X	X	X

Y3	20 Hz 8W	X	X	0.2	0.4	X	X
52	20 Hz 8W	X	X	X	X	0.4	0.1

Çizelge 5.15 VSP dalga boyunda laser işlemi görmüş ve SVS çözeltisinde 1, 3 ve 7 gün bekletilmiş numunelerin EDS analizleri

Numune no	Uygulanan İşlem	Ca % (Ağ.) 1 Gün	P %(Ağ.) 1 Gün	Ca % (Ağ.) 3 Gün	P %(Ağ.) 3 Gün	Ca % (Ağ.) 7 Gün	P %(Ağ.) 7 Gün
50	10Hz 2W	0.2	0.8	X	X	X	X
46	10Hz 2W	X	X	0.1	0.2	X	X
47	10Hz 2W	X	X	X	X	1.4	2
27	10Hz 5W	0.2	0.2	X	X	X	X
49	10Hz 5W	X	X	0.1	0.3	X	X
29	10Hz 5W	X	X	X	X	0.8	1.5
53	20Hz 2W	0.2	0.8	X	X	X	X
51	20Hz 2W	X	X	0.1	0.2	X	X
19	20Hz 2W	X	X	X	X	0.4	0.9
54	20Hz 5W	0	0.7	X	X	X	X
Y7	20Hz 5W	X	X	0.2	0.2	X	X
Y8	20Hz 5W	X	X	X	X	2.1	1.7
Y6	20 Hz 8W	0.1	0.4	X	X	X	X
Y4	20 Hz 8W	X	X	0.3	0.5	X	X
9	20 Hz 8W	X	X	X	X	0.2	0.3

6. SONUÇLAR

Yüzey Pürüzlülükleri, Ra

Uygulanan kumlama ve laser yüzey işlemleri sonucu değişen yüzey pürüzlülüğü değerleri Çizelge 6.1 ve Çizelge 6.2’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar; laser işleminin Ra yüzey pürüzlülük değerlerinde belirgin bir değişiklik yapmadığını göstermiştir. Goyenvalle ve arkadaşlarının yapmış oldukları in vivo çalışma; HA tozları ile kumlama sonucunda elde edilen yüzey pürüzlülüğünün etkili bir osseointegrasyon sağladığını göstermiştir. Deneysel çalışmalarda bizim elde etmiş olduğumuz sonuçlar ile kıyaslandığında ise yüzey pürüzlülüğünü arttırmak için HA-ZrO₂ tozları ile kumlama işleminin olumlu sonuç verdiği gözlenmiştir (Goyenvalle E. vd., 2008 - Citeau A. Vd., 2005).

Çizelge 6.1 Kumlama öncesi ve sonrası yüzey pürüzlülüğü (Ra) değişimi

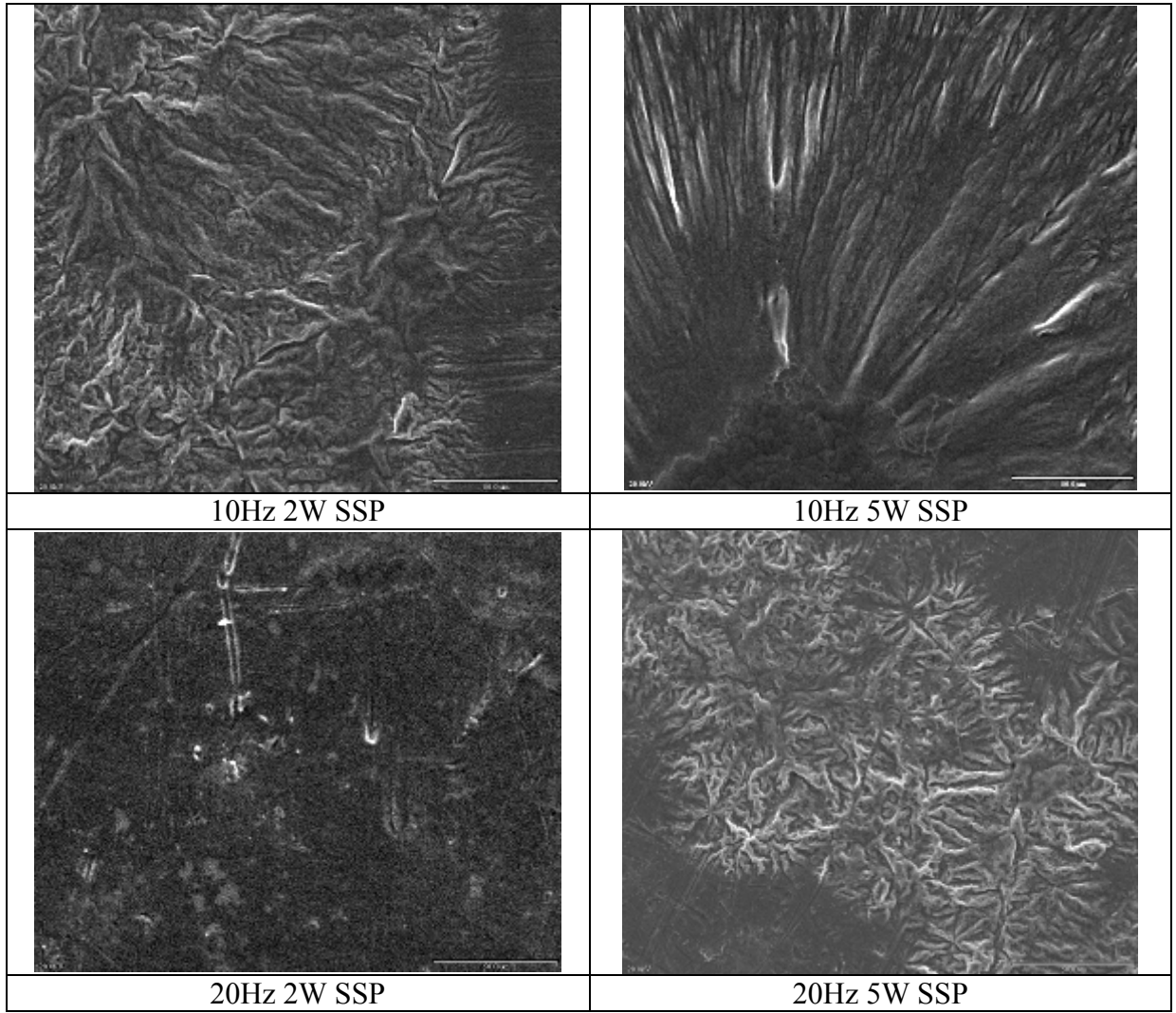
Ortalama Yüzey Pürüzlülükleri (Ra)		
Numune No	İşlem Öncesi	İşlem Sonrası
13	0.064	3.85
14	0.053	3.92
16	0.077	3.95
23	0.074	2.97
24	0.083	2.93
25	0.100	2.87
30	0.070	4.41
32	0.092	4.74
33	0.072	4.56
37	0.064	1.56
38	0.071	1.46
39	0.072	1.60
41	0.076	2.79
42	0.075	2.68
44	0.074	2.83

Çizelge 6.2 Laser öncesi ve sonrası yüzey pürüzlülük (Ra) değişimi

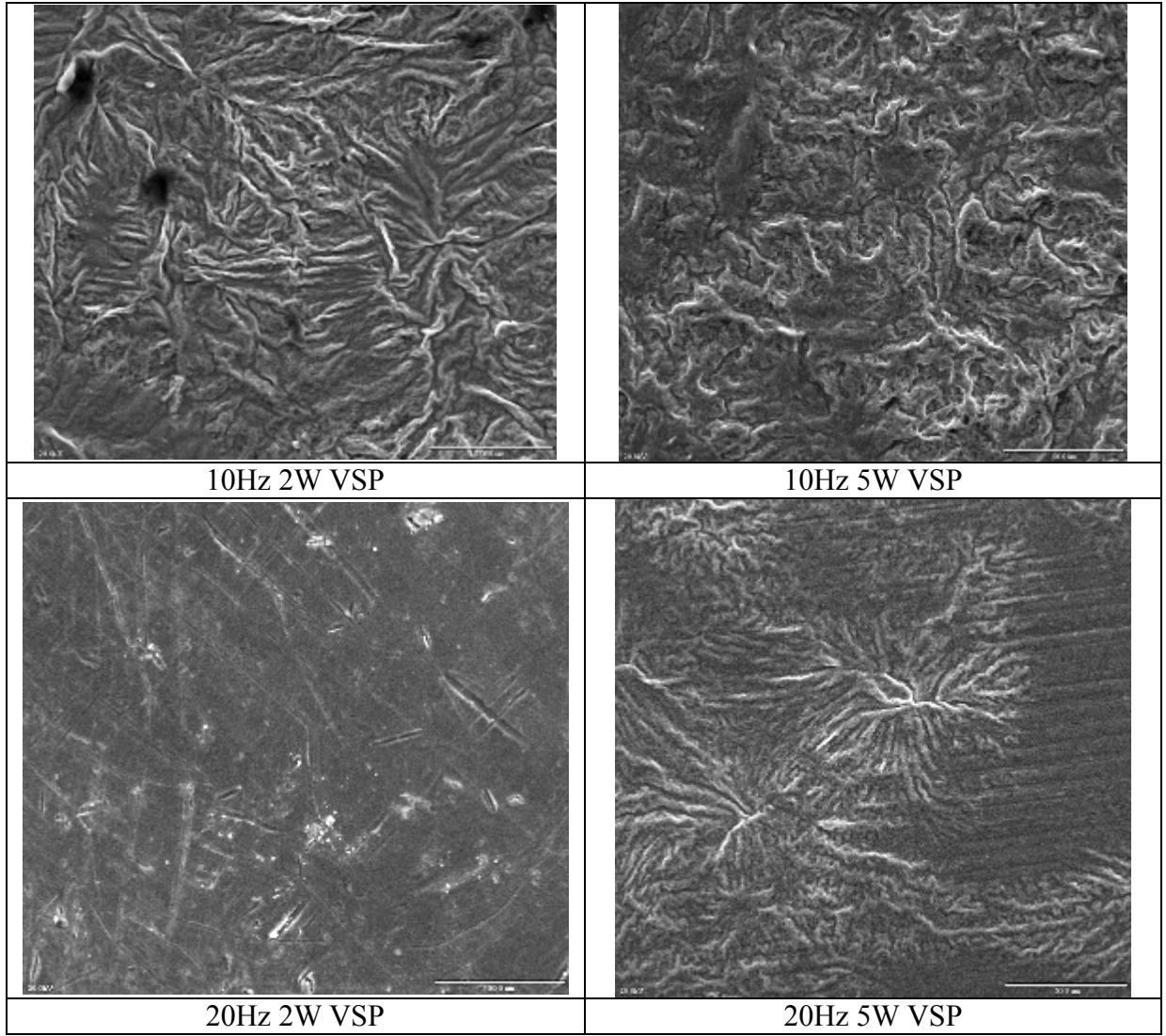
Ortalama Yüzey Pürüzlülükleri (Ra)		
Numune No	İşlem Öncesi	İşlem Sonrası
1	0.056	0.21
2	0.066	0.51
4	0.077	0.43
5	0.061	0.25
6	0.073	0.22
7	0.074	0.53
9	0.077	0.79
18	0.086	0.39
19	0.079	0.23
Y1	0.154	0.42
26	0.097	0.52
27	0.094	0.79
28	0.086	0.24
29	0.083	0.77
Y2	0.080	0.57
Y3	0.072	0.55
Y4	0.091	0.80
Y5	0.090	0.26
Y6	0.069	0.36
Y7	0.067	0.35
45	0.077	0.19
46	0.071	0.51
47	0.075	0.47
Y8	0.065	0.38
49	0.063	0.78
50	0.084	0.49
51	0.081	0.25
52	0.066	0.56
53	0.085	0.24
54	0.076	0.81

SEM-EDS Analizleri

Kumlama ve laser işlemleri sonucu oluşan yüzey morfolojilerinin genel sonuçları Şekil 6.1 ile 6.3 arasında gösterilmiştir. SVS işlemi sonrası oluşan yüzey morfolojileri ise Şekil 6.4 ile 6.6 arasında verilmiştir. SVS öncesi EDS analizi sonuçları Çizelge 5.18’de SVS sonrası EDS analizi sonuçları ise Çizelge 6.3 ile 6.5 arasında özetlenmiştir.

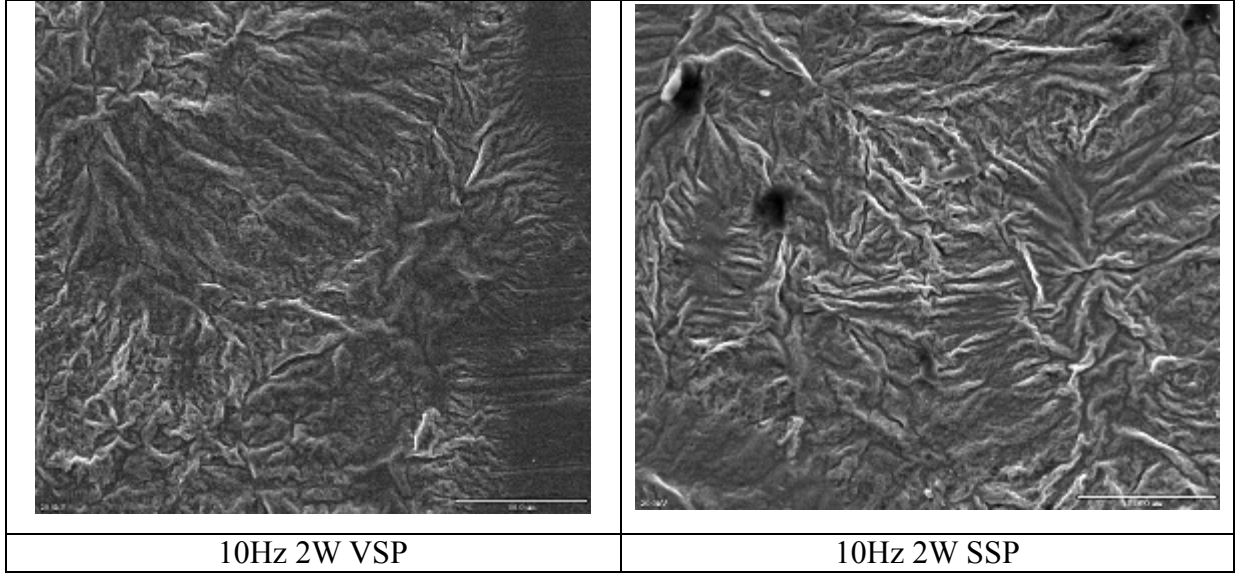


Şekil 6.1 Frekans – Güç parametreleri arasında yüzey pürüzlülüklerini karşılaştırma (SSP)



Şekil 6.2 Frekans – Güç parametreleri arasında yüzey pürüzlülüklerini karşılaştırma (VSP)

VSP ve SSP dalga boyunlarında aynı frekans, farklı güç parametrelerinde yapılan laser işlemi sonucu; güç parametresindeki artışın numune yüzey morfolojisini daha girintili, daha derin oyuklar açacak şekilde değiştirdiği gözlenmiştir. Aynı şekilde güç sabit tutularak frekans değerindeki artışa göre yüzey morfolojileri incelendiğinde; frekanstaki artışın yüzeydeki girintilerin oluşumu ile ters orantılı olduğu, düşük frekans değerlerinde yüzeyde daha derin oyukların oluştuğu gözlenmiştir.

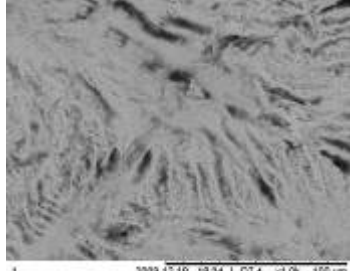
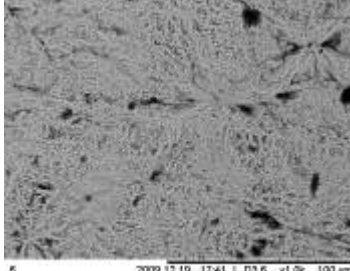
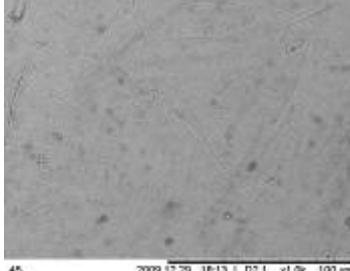
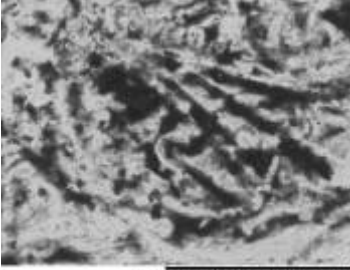
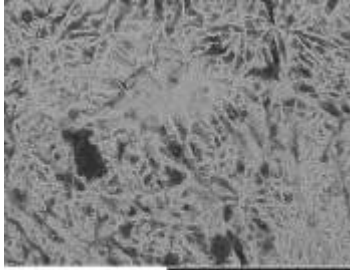
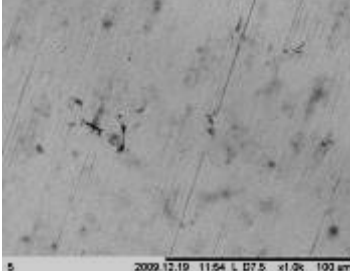
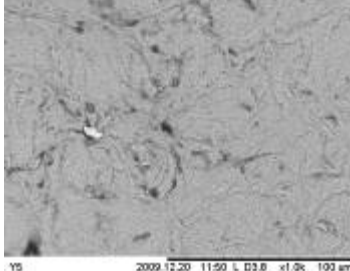
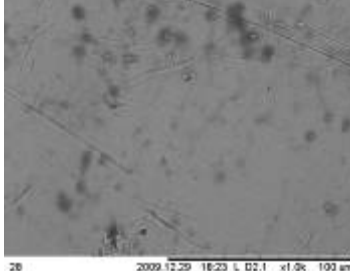
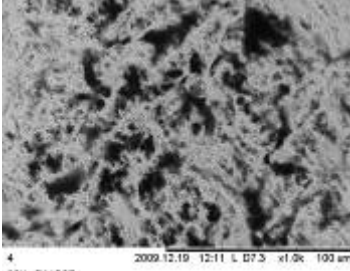
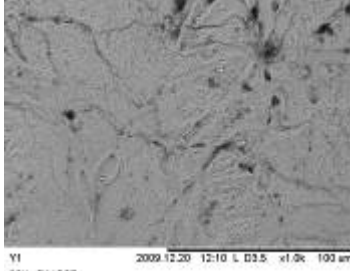
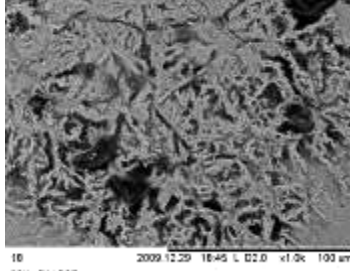
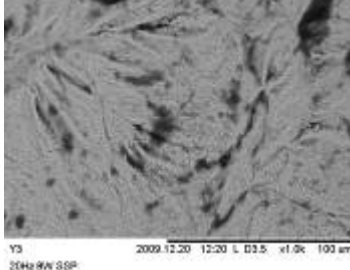
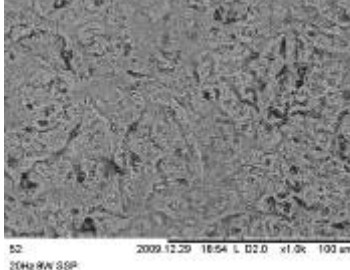


Şekil 6.3 Aynı frekans ve güç değerinde, farklı dalga boylarında oluşan SEM görüntüleri

Aynı frekans ve güç değerinde farklı dalga boylarında yapılan incelemeler, dalga boyundaki artışın (SSP→VSP) yüzeyde oluşan oyukların derinliğini arttırdığını göstermiştir.

Numune no	1 Gün (X1000)	3 Gün (X1000)	7 Gün (X1000)
(%25HA-%75 ZrO ₂)			
(%50HA- ZrO ₂)			
(%75HA-%25 ZrO ₂)			
(%100 HA)			
(%100 ZrO ₂)			

Şekil 6.4 HA/ZrO₂ tozlarının farklı oranlarda karışımları sonucu kumlama işlemi görmüş numunelerin 1, 3 ve 7 gün SVS sonrası işlemi SEM görüntüleri

Numune no	1 Gün (X1000)	3 Gün (X1000)	7 Gün (X1000)
(10Hz 2W SSP)			
(10Hz 5W SSP)			
(20Hz 2W SSP)			
(20Hz 5W SSP)			
(20Hz 8W SSP)			

Şekil 6.5 SSP dalga boyunda farklı frekans ve güç değerlerinde laser işlemi görmüş numunelerin 1, 3 ve 7 gün SVS işlemi sonrası SEM görüntüleri

Numune no	1 Gün (X1000)	3 Gün (X1000)	7 Gün (X1000)
(10Hz 2W VSP)			
(10Hz 5W VSP)			
(20Hz 2W VSP)			
(20Hz 5W VSP)			
(20Hz 8W VSP)			

Şekil 6.6 VSP dalga boyunda farklı frekans ve güç değerlerinde laser işlemi görmüş numunelerin 1, 3 ve 7 gün SVS işlemi sonrası SEM görüntüleri

Çizelge 6.3 Kumlama işlemi sonrası EDS analizi sonuçları

Numune no	Uygulanan işlem	% Ca (Ağ.)	% P (Ağ.)
37, 38, 39	%100 ZrO ₂	X	X
41, 42, 44	%75ZrO ₂ +%25HA	12.21	58.13
23, 24, 25	%50ZrO ₂ +%50HA	8.43	58.12
30, 32, 33	%25ZrO ₂ +%75HA	9.53	57.77
13, 14, 16	%100 HA	27.47	69.52

Çizelge 6.4 Kumlama işlemi görmüş ve SVS çözeltisinde 1, 3 ve 7 gün bekletilmiş numunelerin EDS analizleri

Numune no	Uygulanan İşlem	Ca % (Ağ.) 1 Gün	P % (Ağ.) 1 Gün	Ca % (Ağ.) 3 Gün	P % (Ağ.) 3 Gün	Ca % (Ağ.) 7 Gün	P % (Ağ.) 7 Gün
41, 42, 44	%25HA+%75ZrO ₂	24.73	57.4	23.8	72.8	22.5	74.8
23, 24, 25	%50HA+%50ZrO ₂	26.4	51.85	25.1	72.4	24.9	74.1
30, 32, 33	%75HA+%25ZrO ₂	26.9	23.3	19.5	71.45	20.60	70.90
13, 14, 16	%100 HA	18.6	35.1	20.1	56.8	19.6	48.7
37, 38, 39	%100 ZrO ₂	7.4	10.8	0.2	0.5	1.1	0.9

Çizelge 6.5 SSP dalga boyunda laser işlemi görmüş ve SVS çözeltisinde 1, 3 ve 7 gün bekletilmiş numunelerin EDS analizleri

Numune no	Uygulanan İşlem	Ca % (Ağ.) 1 Gün	P % (Ağ.) 1 Gün	Ca % (Ağ.) 3 Gün	P % (Ağ.) 3 Gün	Ca % (Ağ.) 7 Gün	P % (Ağ.) 7 Gün
1, 6, 45	10Hz 2W	0	0.3	0.1	0.5	0.1	0.2
2, 7, 26	10Hz 5W	0.1	0.4	0.4	0.4	0	0.6
4, 28, Y5	20Hz 2W	0.1	0.4	0.1	0.2	0	2.1
5, 18, Y1	20Hz 5W	0.2	0.2	0	0.3	0.2	0.5
Y2, Y3, 52	20 Hz 8W	0	0.7	0.2	0.4	0.4	0.1

Çizelge 6.6 VSP dalga boyunda laser işlemi görmüş ve SVS çözeltisinde 1, 3 ve 7 gün bekletilmiş numunelerin EDS analizleri

Numune no	Uygulanan İşlem	Ca % (Ağ.) 1 Gün	P %(Ağ.) 1 Gün	Ca % (Ağ.) 3 Gün	P %(Ağ.) 3 Gün	Ca % (Ağ.) 7 Gün	P %(Ağ.) 7 Gün
46, 47, 50	10Hz 2W	0.2	0.8	0.1	0.2	1.4	2
27, 29, 49	10Hz 5W	0.2	0.2	0.1	0.3	0.8	1.5
19, 51, 53	20Hz 2W	0.2	0.8	0.1	0.2	0.4	0.9
Y7, Y8, 54	20Hz 5W	0	0.7	0.2	0.2	2.1	1.7
Y4, Y6, 9	20 Hz 8W	0.1	0.4	0.3	0.5	0.2	0.3

EDS analizleri incelendiğinde; kumlama ve laser işlemleri ile pürüzlendirilmiş numunelerin yüzeylerinde Ca/P birikiminin oluşmaya başladığı gözlenmiştir. Ronold HJ ve arkadaşlarının farklı boyutlardaki TiO₂ partikülleri ile yapmış oldukları çalışma; titanyumun yüzey topolojisi ile yüzey pürüzlülüğü gibi mekanik değerleri arasında bir bağlantı olduğunu ve titanyum implantlarında ilk kemik doku bağının, Ra 0.5-1.5 µm aralığındaki yüzey pürüzlülük değerleri arasında ilerlediğini göstermiştir. Yapılan deneysel çalışmada elde edilen benzer yüzey pürüzlülüğü değerlerinde; kumlama ile tutunmuş olması nedeniyle yüzey pürüzlendirme işlemi yapılmış numuneler üzerinde HA tozlarının Ca/P birikimi başlarken, laser ile yüzey pürüzlendirme işlemi yapılmış numunelerde ise sadece pürüzlülük sebebi ile HA birikiminin başladığı gözlenmiştir (Ronold HJ vd., 2002)

7. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Genel Sonuçlar

1. Kumlama işleminin laser işlemine göre Ra yüzey pürüzlülük değerlerini daha fazla arttırdığı gözlenmiştir (A.Wennerberg vd., 1996).
2. Kumlama ortamında ZrO_2 tozunun bulunması metal yüzeyinde HA tutunma miktarını arttırmıştır,
3. Numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde her iki işlem sonucunda da numunelerin yüzey morfolojilerinde belirgin değişiklikler olduğu gözlenmiş olup, kumlama işleminin laser işlemine göre daha pürüzlü yüzey yapısı oluşturduğu görülmüştür.
4. ZrO_2 ve HA tozlarının değişik oranlarda uygulandığı numune yüzeyleri SVS çözeltileri ile temas ettiklerinde Ca/P birikiminin laser işlemi görmüş yüzeylerden daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

Gelecekte Yapılması Önerilen Çalışmalar

1. Kumlama ve laser işlemlerinden sonra numunelerin kesitleri boyunca mikro sertlik dağılımının incelenmesi,
2. SVS içinde bekletme işleminden önce ve sonra numunelerin kaplama kalınlıklarındaki değişikliklerin belirlenmesi,
3. SVS içinde bekletme işleminden sonra mikro sertlik dağılımlarının belirlenmesi,
3. SVS işlemi sonrasında XRD analizi ile numune yüzeylerinde oluşan fazların incelenmesi,
- 4.Yüzey modifikasyonu yapılmış numunelerin in vivo hücre çalışmaları ile biyouyumluluklarının belirlenmesi,

çalışmaları yapılması önerilmekte ve gelecekteki çalışma planları içinde yer almaktadır.

8. KAYNAKLAR

Anzabi O., “Plazma püskürtme ile hidroksiapatit-zirkonya kompozit kaplanmış titanyum implantlar”, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Protetik Diş Tedavi Ana Bilim Dalı, 2003

Anonim, Mechanical Properties of Ti and Its Alloys, ASTM, F136-84 (55), 1992

Ann W., Tomas A., Jukka L., “Torque and histomorphometric evaluation of c.p. titanium screws blasted with 25- and 75-microns-sized particles of Al₂O₃.”, Journal of Biomedical Materials Research, 30 (251-60), 1996

Barksdale, Jelks. 'The encyclopedia of the chemical elements', "Titanium", Skokie, Illinois: Reinhold Book Corporation. LCCCN 68-29938, 732(38), 1968

Brown S.A., Lemons J., Medical applications of titanium and it's alloys: the material and biological issues, ASTM (PCN):04-012720-54

Browne, M., and Gregson, P.J., “Surface modification of titanium alloy implants, Biomaterials, 15, 11, (894-898), 1993.

B. Hignett, T.C. Andrew, W. Downing, E.J. Duwell, J. Belanger, E.H. Tulinski, “Surface cleaning, finishing and coating”, Metals Handbook, American Society for Metals, Metals Park, 5 (107–127), 1987

Brunette D.M., Tengvall P., Textor M., Thomson P., “Titanium in medicine”, Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medical Applications, FF 1500,-; Lit. 439.560; sFr 343,-ISBN 3-540-66936-1, 2001

Buser D., Nydegger T., Oxland T., Cochran DL., Schenk RK., Hirt HP., Snétivy D., Nolte LP., “Interface shear strength of titanium implants with a sandblasted and acid-etched surface: a biomechanical study in the maxilla of miniature pigs.”, Journal of Biomedical Materials Research, 45 (75-83), 1999

Carin H., Henrik Re., Dinko C., Julie G., Ann W., “An in vivo study of bone response to implants topographically modified by laser micromachining”, Biomaterials, 24 (701–710), 2003

Citeau A., Guicheux J., Vinatier C., Layrolle P., Nhuyen T.P., Pilet P., Daculsi G., “ In vitro biological effects of titanium rough surface obtained by calcium phosphate grid blasting”, Biomaterials 26 (157-165), 2005

Cook SD, Thomas KA, Kay JF, Jarcho M. "Hydroxyapatite-coated titanium for orthopedic implant applications.”, Clinical Orthopaedics & Related Research, 232 (225-243), 1988

C. Langlade, A.B. Vannes, J.M. Krafft, J.R. Martin, "Surface modification and tribological behaviour of titanium and titanium alloys after YAG-laser treatments", *Surface and Coatings Technology*, 100-101 (383-387), 1998

Eroğlu K., "Titanyum esaslı biyomedikal malzemelere uygulanan yüzey modifikasyonları", *Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü*, 2008

Francisco J.C. Braga, Rodrigo F.C. Marques, Edson de A. Filho, Antonio C. Guastaldi, "Surface modification of Ti dental implants by Nd:YVO4 laser irradiation", *Applied Surface Science* 253 (9203–9208), 2007

Gemelli, E. and Camargo, N.H.A.. "Oxidation kinetics of commercially pure titanium", *Matéria*, 12 (525-531), 2007

Goyenvallé E., Aguado E., Cognet R., Bourges X., Daculsi G., "Calcium phosphate ceramic blasting on titanium surface improve bone ingrowth", *Key Engineering Materials*, 361-363 (1351-1354), 2008

Gümüşderelioğlu M., "Biyomalzemeler", *Bilim ve Teknik TÜBİTAK*, Temmuz (2-4), 2002

H.J. Rack and J.I. Qazi "Titanium alloys for biomedical applications", *Materials Science and Engineering*, 26(1269-1277), 2006

Lenka J., Frank A. Müller, Ales Helebrant, Jakub Strnad, Peter Greil, "Hidroxyapatite formation on alkali treated titanium with different content of Na⁺ in the surface layer", *Biomaterials* 25 (1187–1194), 2004

Lui X., Chu K.P., Ding C., "Surface modification of titanium ,titanium alloys and related materials for biomedical applications", *Materials Science and Engineering Reports*, 47 (49-121) 2004

Niinomi M., "Mechanical properties of biomedical titanium alloys", *Materials Science and Engineering*, 243 (231-236), 1998

N. Mirhosseini, P.L. Crouse, M.J.J. Schmidh, L. Li, D. Garrod, "Laser surface micro-texturing of Ti-6Al-4V substrates for improved cell integration", *Applied Surface Science* Volume 253, Issue 19, 253 (7738-7743), 2007

Ohtsuki C., "How to prepare the simulated body fluid (SBF) and its related solutions", <http://mswebs.naist.jp/LABs/tanihara/ohtsuki/SBF/index.html>, 2003

Pasinli A., "Biyomedikal uygulamalarda kullanılan biyomalzemeler" *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 4(25-34), 2004

Ronold HJ, Ellingsen JE. "Effect of micro-roughness produced by TiO₂ blasting-tensile testing of bone attachment by using coinshaped implants." *Biomaterials*, 23(4211–9), 2002

Taş A.C., 2000."Synthesis of biomimetic Ca-hydroxyapatite powders at 37°C in synthetic body fluids, *Biomaterials*, 21(1429–1438), 2000.

"Titanium alloys"

www2.coromant.sandvik.com/coromant/pdf/aerospace/gas_turbines/C_2920_18_ENG_043_074.pdf

Xuanyong Liu, Paul K. Chu, Chuanxian Ding, "Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications", *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 47 (49-121), 2004

Xiao-Xiang Wang, Satoshi Hayakawa, Kanji Tsuru, Akiyoshi Osaka, "Bioactive titania gel layers formed by chemical treatment of Ti substrate with a H₂O₂/HCl solution", *Biomaterials* 23 (1353-1357), 2002

Yukari IWAYA, Miho MACHIGASHIRA, Kenji KANBARA, Motoharu MIYAMOTO, Kazuyuki NOGUUCHI, Yuichi IZUMI and Seiji BAN, "Surface properties and biocompatibility of acid-etched titanium", *Dental Materials Journal*, 27 (415–421), 2008

www.elegans.com.tr/arsiv/48/html/alanyali.html, Alanyalı H.

<http://ocw.mit.edu/OcwWeb/Mechanical-Engineering/2-797JFall-2006/CourseHome/index.htm>

<http://cape.uwaterloo.ca/che100projects/heart/files/testing.htm>

<http://www.pattersonprecision.com/titaniumbonescre.html>

<http://www.augustaortho.com/spinefusion.htm>

http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392004000300011

<http://www.raydiance-inc.com/collaboration-and-support/materials-library>

http://blog.cleveland.com/health/2008/09/the_alien_inside_you_the_quirk.html

<http://tr.wikipedia.org/wiki/Laser>

http://en.wikipedia.org/wiki/Er:YAG_laser

<http://tr.wikipedia.org/wiki/Titanyum>

http://en.wikipedia.org/wiki/Crystal_structure

http://en.wikipedia.org/wiki/Titanium_dioxide

<http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=1341>

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi	18.12.1982
Doğum Yeri	Samsun
Ortaöğrenim	1993 – 2000 Adile Mermerci Anadolu Lisesi
Lisans	2001 – 2005 Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
Yüksek Lisans	2007 - 2010 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Üretim Programı
Çalıştığı Kurumlar	2006 - (Devam ediyor) KOSGEB İkitelli Metal Kalite Kontrol Laboratuvarı