



Zn DOPLU HİDROKSİAPATİT SENTEZİ

Hayrunnisa BULUTLAR

Yüksek Lisans Tezi

Nanobilim ve Nonomühendislik Anabilim Dalı

Nanomalzeme Bilim Dalı

Prof. Dr. Ayhan ÇELİK

2018

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zn DOPLU HİDROKSİAPATİT SENTEZİ

Hayrunnisa BULUTLAR

**NANOBİLİM VE NONOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI
Nanomalzeme Bilim Dalı**

**ERZURUM
2018**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

Zn DOPLU HİDROKSİAPATİT SENTEZİ

Prof. Dr. Ayhan ÇELİK danışmanlığında, Hayrunnisa BULUTLAR tarafından hazırlanan bu çalışma 13./03./2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Nanomalzeme Anabilim Dalı – Nanomühendislik Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans olarak ~~oybirliği/oy~~ çokluğu (3./3) ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ayhan ÇELİK

İmza :

Üye : Prof. Dr. Mutlu KUNDAKÇI

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Tuba YETİM

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulunun 15./03./2018 tarih ve 11./.../19 nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Cavit KAZAZ
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Zn DOPLU HİDROKSİAPATİT SENTEZİ

Hayrunnisa BULUTLAR

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı
Nanomalzeme Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ayhan ÇELİK

Hidroksiapatit'in tane boyutlarının kemik içerisinde bulunan apatit minerallerine olan yakınlığından dolayı, hidroksiapatit üzerinde yapılan araştırmalar günümüzde büyük önem kazanmaktadır. Doğal kemiğin bileşimi inorganik ve organik yapılar içeren kompozitten oluşur. Nano yapıdaki hidroksiapatit (HA , $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) bileşim olarak kollojen ve fiberlerden oluşmuştur. Kimyasal yapısı, kemik dokusunun mineral fazı ile benzerlik göstermesinin yanı sıra ve yüksek biyoyumluluğu sebebiyle HA biyomedikal implantlar için önemli bir malzemedir. HA, biyoaktif, biyo inert ve kemik iletkenliği gibi özelliklerinden dolayı özellikle biyomedikal implant uygulamalarında ve kemik yenilenmesinde çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüksek biyoaktiflik ve mükemmel bağ yapma gibi özellikleri onu oldukça önemli kılmaktadır. HA, kalsiyum-fosfat bileşiklerden farklı olarak biyolojik ortamda termodinamik kararlılığa sahiptir. Böylece kemiklerde bulunan büyük çaptaki kavite için dolgu malzemesi olarak kullanılabilir. Biyomedikal implant uygulamalarında kullanılan HA'nin dayanımını artırmak için çeşitli metotlar uygulanmaktadır. Bunlardan biri de HA'de doplama işleminin yapılmasıdır.

Bu çalışmada, Cp-Ti taban malzeme kullanılarak daldırılmalı kaplama yöntemi ile hidroksiapatit ve Zn doplanmış hidroksiapatit sentezlenmiş ve farklı konsantrasyonlar da ki Zn'nun, hidroksiapatitin özelliklerine etkisi incelenmiştir. İşlemsiz CP-Ti, hidroksiapatit kaplı CP-Ti ve Zn doplu hidroksiapatit ile kaplı CP-Ti numunelerinin elektrokimyasal özelliklerini belirlemek için yapay vücut sıvısı (SBF) içinde potansiyometri/galvanometri yöntemleri uygulanmıştır. Ayrıca bütün numunelerin yapısal özelliklerini belirlemek için XRD ve SEM analizleri yapılmıştır. Mekanik özelliklerin tespit edilmesi için sertlik ölçümleri, kalınlık ölçümleri yapılmıştır. Ayrıca bütün numuneler Hidroklorik asit (HCl) –Yapay vücut sıvısı (SBF) –Yapay tükürük sıvısı (YTS) (pH=9) çözeltileri kullanılarak çözeltiye dayanım testine tabi tutulmuştur.

2018, 62 sayfa

Anahtar Kelimeler: Daldırılmalı kaplama, ZnHAP filmi, Cp-Ti, Hidroksiapatit, Doplama

ABSTRACT

Master Thesis

ZN-DOPED HYDROXYAPATITE SYNTHESIS

Hayrunnisa BULUTLAR

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Nanoscience and Nanoengineering
Department of Nanomaterial

Supervisor: Prof. Dr. Ayhan ÇELİK

Nowadays, due to similarity between apatite minerals in the bone and hydroxyapatite nanoparticles size, the investigations about the hydroxyapatite nanoparticles gains importance. Natural bone consists the inorganic and organic compositions. Hydroxyapatite nanoparticles, $(\text{HA}, \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$, contains collagen and fibers. The HA is an important material for the biomedical implants, because of having similar chemical properties with the mineral phase of the bone tissue and its biocompatibility property. The HA is used commonly in biomedical implant applications and bone regeneration due to its bioactive, bioinert and bone transmission properties. High bioactivity and the capability of perfect bonding properties make the HA important. The HA has thermodynamic stability in biologic media variously the calcium-phosphate composites. So it can be used as a packing material for major cavities on the bone. Several methods are applied to increase the strength of HA used in biomedical implant applications. One of them is to occur the doping process to the HA.

In this study, the hydroxyapatite and Zn doped hydroxyapatite was synthesized by the dip coating method on Cp-Ti substrate and also, the effect of concentration of doped Zn on the properties of hydroxyapatite was investigated. The potentiometry/galvanometry methods were used in simulated body liquid (SBF) to determine the electrochemical properties of un-treated Cp-Ti, HA coated Cp-Ti, and Zn doped HA coated Cp-Ti samples. Besides that, XRD and SEM analyses were done for determining the structural properties of all samples. The hardness and the thickness analyses were performed for obtaining the mechanical properties of the samples. Also, the resistance to the solution tests were carried out by using the hydrochloric acid (HCl), -simulation body fluid (SBF) - simulation saliva fluid (SSF)(pH=9) solutions for the samples.

2018, 62 pages

Keywords: Dip-coating, Zn HAP film, Cp-Ti, Hydroxyapatite, Doping

TEŞEKKÜR

Bu çalışmamın gerçekleştirilmesinde değerli tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Ayhan ÇELİK'e, değerli bilgilerini benimle paylaşan, kendisine ne zaman danışsam bana kıymetli zamanını ayırıp sabırla ve büyük bir ilgiyle bana faydalı olabilmek için elinden gelenin fazlasını sunan, her sorun yaşadığımda yanına çekinmeden gidebildiğim, güler yüzünü ve samimiyetini benden esirgemeyen, her daim yanımda olan ve gelecekteki mesleki hayatımda da bana verdiği değerli bilgilerden faydalanacağımı düşündüğüm kıymetli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Tuba YETİM'e saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım esnasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Ali Fatih YETİM'e, Sayın Onur ÇOMAKLI'ya, Sayın Mevra ASLAN'a, Sayın Mustafa YAZICI'ya ve emeği geçen tüm hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında desteklerini esirgemeyen ve bana güvenleri tam olan bu hayattaki en büyük şansım canım anneme ve aileme teşekkür ederim.

Hayrunnisa BULUTLAR

Şubat, 2018

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Genel Bilgiler	2
1.1.1. Biyomalzemeler.....	2
1.1.2. Biyouyumluluk.....	3
1.1.3. Biyoseramikler	5
1.1.3.a. Titanyum ve alaşımları	7
1.1.3.b. Biyomedikal uygulamaları	10
1.1.3.c. Yüzey modifikasyonu	11
1.1.4. Kompozit malzemeler	11
1.1.4.a. Kompozitin inorganik kısmı ve hidroksiapatit	12
1.1.4.b. Apatitler.....	12
1.1.5. Hidroksiapatit	12
1.1.5.a. Hidroksiapatit üretim yöntemleri.....	14
1.1.5.b. Metalik implantların hidroksiapatit ile kaplanması.....	15
1.1.6. İnce film hazırlama yöntemleri	15
1.1.7. Sol – jel yöntemi.....	15
1.1.7.a. Sol – jel oluşumu	17
1.1.7.b. Sol-jel kaplama prosesi	19
1.1.8. Korozyon	24
1.1.8.a. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	26
1.1.8.b. X ışını kırınımı (XRD)	27
2. LİTERATÜR ÖZETLERİ	28
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	35

3.1. Materyal.....	35
3.2. Sol-Jelli Daldırılmalı Kaplama Yöntemi.....	37
3.3. Karakterizasyon.....	39
3.4. Sertlik Değerleri Ölçümleri.....	40
3.5. Korozyon Testleri.....	40
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	42
4.1. XRD Analizleri.....	42
4.2. Sertlik Analizleri	43
4.3. Kaplama Kalınlığı Analizleri	44
4.4. Çözelti Dayanım Deneyleri	45
4.5. Elektrokimyasal Analizler.....	46
4.5.1. Açık devre potansiyeli (OCP) ölçümleri	46
4.5.2. Potansiyodinamik polarizasyon analizleri	47
4.5.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizleri	51
5. SONUÇLAR.....	56
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	63

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Al_2O_3	Alüminyum Oksit
CaO	Kalsiyum Oksit
Cp-Ti	Saf Titanyum
DCDP	Di kalsiyum fosfat Dihidrat
DCP	Di kalsiyum fosfat
Ecorr	Korozyon potansiyeli
Fe_2O_3	Demir Oksit
g	Yerçekimi kuvveti
GPa	Gigapascal
h	Film kalınlığı
HAP	Hidroksiapatit
HCl	Hidroklorik Asit
HVOF	Yüksek hızlı oksit yakıt
Icorr	Korozyon akım yoğunluğu
MPa	Megapascal
Na_2O	Sodyum Oksit
NaCl	Sodyum klorür
nm	Nanometre
O	Oksijen
OCP	Orta kalsiyum Fosfat
P_2O_5	Di fosfor penta oksit
PEG	Polietilen Glikol
SBF	Yapay Vücut Sıvısı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SiO_2	Silisyum Oksit
T	Sıcaklık
TCP	Tri kalsiyum fosfat
TiO_2	Titanyum Oksit
U	Daldırma hızı

XRD	X-Işını Kırınımı
Zn/HAP	ÇinkoHidroksiapatit
γ_{LV}	Sıvı – buhar yüzey gerilimi
η	Sıvı viskozitesi
μm	Mikrometre
ρ	Yoğunluk



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Sol jel prosesi.....	16
Şekil 1.2. Daldırmalı kaplama tekniği basamakları	19
Şekil 1.3. Sol – jel püskürtme kaplama tekniği ile üretim	22
Şekil 1.4. Elektrokimyasal korozyon ölçümleri.....	25
Şekil 3.1. Daldırmalı kaplama cihazı	38
Şekil 3.2. Isıl işlem fırını	39
Şekil 3.3. Dinamik ultra-mikro sertlik ölçüm cihazı.....	40
Şekil 4.1. İşlemsiz Cp-Ti ve Cp-Ti üzerine HAP ve HAP’a farklı konsantrasyonlarda Zn doplanarak kaplanan filmlerine ait XRD grafiği	42
Şekil 4.2. 0.05 M Zn/HAP ince film kaplı numunesinin kesitine ait SEM görüntüsü	44
Şekil 4.3. HAP ve 0.05 M Zn/HAP ince film kaplı numuneler için çözelti dayanım test düzeneği	45
Şekil 4.4. İşlemsiz ve ince film kaplı Cp-Ti numunelerinin OCP eğrileri.....	47
Şekil 4.5. İşlemsiz ve film kaplı Cp-Ti numunelerinin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	49
Şekil 4.6. İşlemsiz Cp-Ti numunelerinin a) Korozyon öncesi b) Korozyon sonrası SEM görüntüleri	50
Şekil 4.7. HAP ile kaplı Cp-Ti numunelerinin a) Korozyon öncesi b) Korozyon sonrası SEM görüntüleri	50
Şekil 4.8. 0.01 M Zn/HAP ile kaplı Cp-Ti numunelerinin a) Korozyon öncesi b) Korozyon sonrası SEM görüntüleri	51
Şekil 4.9. 0.03 M Zn/HAP ile kaplı Cp-Ti numunelerinin a) Korozyon öncesi b) Korozyon sonrası SEM görüntüleri	51
Şekil 4.10. 0.05 M Zn/HAP ile kaplı Cp-Ti numunelerinin a) Korozyon öncesi b) Korozyon sonrası SEM görüntüleri	51
Şekil 4.11. İşlemsiz ve ince film kaplı Cp-Ti numunelerinin Nyquist eğrileri.....	52

Şekil 4.12. İşlemsiz, HAP ve farklı konsantrasyonlarda Zn doplanmış HAP ince film kaplı numunelerinin Bode eğrileri.....	53
Şekil 4.13. İşlemsiz Cp-Ti numunesine ait eşdeğer devre	54
Şekil 4.14. Film kaplı numunelere ait eşdeğer devre.....	55



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Biyomedikal malzemelerde kullanılan farklı doğal ve yapay malzemeler	4
Çizelge 1.2. İmplant ile doku ara yüzey ilişkisini gösteren değişimler	6
Çizelge 1.3. Titanyum metalinin mekanik özellikleri.....	9
Çizelge 1.4. HA'nın özellikleri	14
Çizelge 3.1. Cp-Ti malzemesinin kimyasal kompozisyonu	35
Çizelge 3.2. Cp-Ti malzemesinin mekanik özellikleri.....	35
Çizelge 3.3. pH=7.4, litre için SBF içeriği	41
Çizelge 4.1. İşlemsiz numune, HAP ve farklı konsantrasyonlarda Zn doplanmış Zn/HAP ince filmlerine ait sertlik ölçüm değerleri.....	44
Çizelge 4.2. HAP ve 0.05 M Zn/HAP ince film kaplı numuneleri için çözelti dayanımı test sonuçları.....	46
Çizelge 4.3. İşlemsiz ve film kaplı Cp-Ti numunelerinin korozyon test sonuçları	49
Çizelge 4.4. İşlemsiz ve film kaplı numunelerin yapay vücut sıvısındaki (SBF) EIS parametre sonuçları	55

1. GİRİŞ

Günümüz teknolojisinde yeni bir alan olmasına rağmen önemli bilim dallarından biri olan biyomalzeme biliminde, yeni malzemelerin geliştirilebilmesi için yoğun bir çaba sarf edilmektedir. Biyomalzemeler, insan vücudunda bulunan gerek canlı dokuların işlevlerini yerine getirmek gerek de desteklemek amacıyla kullanılan doğal ve sentetik malzemelerden üretilmişlerdir. Kullanılan farklı biyomalzemeler arasında, kimyasal formülü $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ olan ve hekzagonal kristal yapıya sahip olan hidroksiapatit (HA) diş ve kemiğin inorganik bileşenine yakın kimyasal özellikler göstermesi sebebi ile biyomalzemeler arasında önemli bir yere sahiptir.

Biyoaktiflik ve biyouyumluluk gibi özelliklerinden dolayı biyomedikal uygulamalarda genellikle kullanılmaktadır. Hidroksiapatit; biyoaktif, yüksek biyouyumluluğu, kimyasal inertliği, kemik iletkenliği, korozyon direnci ve toksik olmayan özelliklerinden dolayı biyomedikal implant uygulamaları ve kemik yenilenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak mekanik özelliklerinden ve HA'nın kolay kırılmasından dolayı biyomedikal uygulamalarda sınırlı kalmaktadır.

Bu çalışmada, ticari saf titanyum (Cp-Ti) üzerine, sol-jel yöntemi kullanılarak daldırmalı kaplama ile hidroksiapatit ve farklı konsantrasyonlarda Zn doplanmış hidroksiapatit çözeltileri ile ince film kaplaması gerçekleştirilmiştir. Kaplanan numuneler üzerinde, XRD, SEM yüzey görüntüleme, film kalınlığı, sertlik, çözelti dayanım ve elektrokimyasal analizleri (OCP, EIS) yapılarak korozyon davranışları araştırılmıştır.

1.1. Genel Bilgiler

1.1.1. Biyomalzemeler

Biyomalzemelerin uygulama açısından kullanımı tarihin çok eski zamanlarına kadar yani 2000 yıl öncesine kadar uzanmaktadır. Bu kullanıma verilebilecek en iyi örneklerden biri Mısır mumyalarındaki yapay göz, burun ve dişlerdir. Altının dişçilikte bronz ve bakır kemik imalatları kullanımı ise milattan önceye kadar uzanmaktadır. Bakır iyonu ise, vücuttaki zehirleyici etkisinin olmasına rağmen yerine kullanım açısından daha uygun malzeme bulunamadığı için bakır ihtiva eden implantların kullanımı uzun bir dönem devam etmiştir. 19. yüzyıl ortalarından itibaren farklı malzemelerin vücut içerisindeki kullanımı üzerinde yoğun ilerlemeler kaydedilmiştir. 1880'ler de fildişi protezlerin vücuda yerleştirilmesi bunun bir örneğidir. İlk metal protez 1938- 1960'lı yıllar arasında kullanılmıştır. Kullanılan bu protezlerin tehlikeli bir yanı da metalin korozyona uğramasıdır. Biyoaktif seramikler üzerinde yoğunlaşan Hench bu soruna çözüm bulunmuştur. İlk yapay implantlar, iskelette bulunan ve kırık tedavisinde başarılı bir şekilde kullanılan kemik implantlarıydı. 1950'lerde kalpte ki vanaların geliştirilmesini daha sonra 1960'larda kalça protezlerinin geliştirilmesi izledi. Kalpte esnek yapıya sahip olan bir poliüretan kullanılırken, kalça protezlerinde ise paslanmaz çelik kullanıldı. II. Dünya Savaşı ile birlikte poliamid, damar protezlerinde kullanıldı. Kısaca denilebilir ki 30'dan fazla metal ve polimerler vücutta farklı yerlerde ve farklı görevlerde yer aldı. Günümüzde ise yüzden fazla ve çok çeşitli olarak biyomalzemeler üretilmektedir. Biyomalzemeler temelde en çok tıpta kullanılmasının yanı sıra biyoteknolojik alanında ki kullanımları da oldukça fazladır. Örneğin, biyosensörlerde ve biyoçiplerdeki kullanımı sayılabilir (Gümüşderelioğlu 2002; Pasinli 2004). Biyomalzeme bilimindeki amaçlardan birisi de, katı malzemeleri kemik kırıkları tedavisinde kullanabilmektir. Bundan dolayı Kalsiyum fosfat bazlı seramik malzemeler biyoyumlu özelliklerinden dolayı bu noktada önemlidir (Parhi 2004). Biyomalzemeler insan vücudu içerisinde farklı koşullara sahip olan ortamlarda kullanılırlar. Bu yüzden biyomalzemelerin bu zor koşullara dayanıklı olması gerekmektedir (Mutlu ve Kurt 2005).

1.1.2. Biyouyumluluk

İnsan vücudunda bulunan biyomalzemeler farklı şartlarda ve farklı ortamlarda kullanılırlar.

Örneğin vücudumuzda bulunan bazı dokuların pH aralığı 1 ile 9 arasındadır. Günlük aktivitelerimizi yaparken vücudumuzdaki kemiklerimiz ve tendonlarımız bir değerde gerilim değerindedir(Kemiklerimiz yaklaşık 4 MPa, tendonlarımız 4080 MPa).Kalça ekleminde bulunan yaklaşık yük, vücut ağırlığının hemen hemen 2 katına kadar çıkabilirken, sıçrama yapıldığı esnada ise bu değer hemen hemen vücut ağırlığının 9 katı kadar olabilir. Böylece vücudumuzdaki ayakta durma, oturma ve koşma gibi faaliyetler gerilmeler sayesinde sürekli tekrarlanmış olur. Bu yüzden biyomalzemelerin tamamen bu zor koşullar karşısında dayanıklı yapılması gerekmektedir. Yaklaşık 30 yıldır yapılan araştırmalarda biyomalzemelerin dokular ile etkileşimleri aşamasında önemli bilgiler elde edilmiştir. En önemlisi ise canlı malzemeler ile cansız malzemeler arasındaki etkileşimlerin çok fazla olduğu belirlenmiştir (Gümüşderelioğlu 2002).

Yapılan araştırmalarda bilim insanları “biyomalzeme ile "biyouyumluluk" terimlerini malzemelerdeki biyolojik performansları tanımlamak amacıyla kullanmışlardır. İnsan vücudunda bulunan özellikle canlı dokuların işlevlerini yerine getirmek veya desteklemek amacıyla kullanılan malzemeler biyomalzeme olarak adlandırılır. Biyouyumluluk ise yapılan herhangi bir uygulamada malzemenin uygun konak cevabı oluşturma yeteneğidir. Yani esasen malzeme ile vücut sıvılarının kimyasal etkileşimi ve bu etkileşimin sonuçlarının vücuda ne kadar zarar verip vermediğidir kısaca biyouyumluluk tanımına girer. Bu tanım etrafında bazı araştırmacılar vücutla uyum sağlayan biyouyumluluğu yapısal ve yüzey uyumluluğu olarak iki farklı şekilde tanımlamışlardır. Çizelge 1.1’de biyomedikal malzemelerde kullanılan doğal ve yapay malzemelere örneklendirilmiştir (Pasinli 2004).

Çizelge 1.1. Biyomedikal malzemelerde kullanılan farklı doğal ve yapay malzemeler (Pasinli 2004)

UYGULAMA ALANI	MALZEME TÜRÜ
İskelet sistemi ve kırık tedavisinde tespit için kullanılan ince metal levhalar	Titanyum ve alaşımları , kobalt krom alaşımları
Kemikte meydana gelen şekil bozukluklarının tedavisinde kullanılan dolgu maddesi	Poli metilmetakrilat (PMMA), hidroksiapatit
Göz içi lensler vd.	PMMA, silikon kauçuk, hidrojeller, kolajenler

Biyomalzemeler biyoyumluluklarına göre metaller, seramikler, polimerler ve kompozit malzemeler olmak üzere sınıflandırılmaktadır. Bunlara örnek olarak, alüminyum oksitler, cam malzemeler, karbon ve hidroksiapatit (HA) gibi malzemeler verilebilir. Biyomalzemeler de kullanılan alaşımlara örnek olarak altın, paslanmaz çelik ve titanyum verilebilir. Biyomalzeme olarak kullanılan metaller ise sağlamlık, biçimlendirilebilir olmaları ve yıpranmalara daha dayanıklı olmaları sebebiyle tercih edilebilmektedirler. Fakat metallerin çabuk korozyona uğramaları, biyoyumluluklarının çok düşük seviyede olması, yoğunluklarının yüksek olması ve vücut içerisinde dokularda alerjik etkiye sebep olabilecek metal iyon etkisi gibi olumsuzlukları sebebiyle çok fazla tercih edilmemektedir. Seramikler, biyoyumlulukları oldukça yüksek olan ve korozyona dayanıklı malzemelerdir. Ancak bu olumlu özelliklerinin yanı sıra, çabuk kırılabilmesi, işlenme güçlüğü, mekanik özelliklerinin düşük olması, esnek olmaması ve yoğunluğunun yüksek olması gibi olumsuz özelliklere sahip malzemelerdir. Diğer malzemelerdeki olumsuz özelliklere göre mukayese edildiğinde homojen özelliklere sahip avantajlı kompozit malzemeler geliştirilmiştir (Gümüşderelioğlu 2002).

1.1.3. Biyoseramikler

Seramiklerin keşfi bundan milyonlarca yıl öncesine yani ateşin bulunması ile ve göçebe hayattan yerleşik yaşama geçiş önemli etken olmuştur. Seramikler ile diğer en büyük gelişme ise, 40 yıl öncesinde vücutta fonksiyonunu yitirmiş olan parçalarının onarımı, tekrardan yapılandırılması ya da o fonksiyonun vücut içerisinde yerini alması için özel tasarımı seramikler geliştirilmiştir ve kullanılmaya devam edilmiştir. Bu şekilde kullanılan seramikler "biyoseramikler" olarak tanımlanır.

Biyoseramikler, seramik yapıdaki malzemelerde(hidroksiapatit), inorganik yapıdaki malzemelerde, termometrelerde, gözlük camlarında, tıpta ve dişçilikte kullanılmaktadır. Seramikler, dişçilikte kaplama ve dolguda kullanılır. Bunlara kısaca "diş seramikleri" olarak adlandırılırlar. Dişçilikteki kullanımının yanı sıra implantlarda da sert doku implantı olarak kullanılmaktadır (Gümüşderelioğlu 2002).

Canlılarda vücutta doku içerisine yerleştirilen malzemeler, bu sert doku implantı ile etkileşim halindedirler. Dokuda bulunan bu sert doku implantı ara yüzeyde oluşur. Bu oluşum Çizelge 1.2’de belirtilen faktörlere bağlıdır. Bu faktörlerde de implantın malzemeye verdiği dokuda dört önemli noktadan bahsedilebilir:

- Kullanılan malzeme eğer toksik ise etrafındaki doku yaşayamaz.
- Eğer kullanılan malzeme toksik değil ve biyoinert malzeme ise farklı kalınlıklarda fibroz doku oluşur.
- Kullanılan malzeme biyoaktif özellikte hem de toksik özellikte ise o zaman implant ile doku arasında ara yüzey bağlanma oluşumu görülür.
- Kullanılan malzeme çözünür yapıda olmasına rağmen ancak toksik özellikte değil ise çevresinde bulunan doku, implantın konumunu almış olur.

Çizelge 1.2. İmplant ile doku ara yüzey ilişkisini gösteren değişimler (Gümüşderelioğlu 2002)

Doku Tarafı	İmplant Tarafı
Doku çeşidi	İmplant bileşimi
Dokuya ait yaş	İmplanttaki faz sayısı
Dokunun sağlığı	Faz sınırları
Doku içindeki kan dönüşümü	Yüzey morfolojisi
Hareketlilik	Yüzey gözenekliliği
Ara yüzey kan sirkülasyonu	Kimyasal değişim
Boyutlar arası uyum	Boyutlar arası uyum
Mekanik yükleme	Mekanik yükleme

Son dönemlerde kullanılmaya başlanan zirkonyum oksit seramiği kalça eklem protezinde önemli sonuçlar elde edilmesinde etkili olmuştur. Mukayese edildiği zaman zirkonyum oksit alüminyum oksitten mekanik olarak güçlü olmasının yanı sıra yüksek biyouygunluğa da sahiptir. Yüksek mukavemetinin olması onu özellikle kırılğan maddeleri güçlendirmek amacıyla kullanılır. Buna verilecek en iyi örneklerden birisi HA kaplamasıdır (Nakamura 1996). Kemik dolgu malzemeleri aynı zamanda biyoaktif seramikler arasında yer alır. Burada doku ve seramik arasında kimyasal bağ oluşur ve oluşan bu bağ biyomalzemenin kemiğe tutunabilme kabiliyetinin göstergesidir. Fakat mekanik kırılğanlık özelliğinden dolayı tıpta Ortopedik cerrahide tercih edilmemektedir. (Nakamura 1996).

Seramiklerden birisi olan kalsiyum fosfat seramikleri, kalsiyum ve fosfat atomlarından olmuş yapılardır. Bu yapılara örnek olarak Hidroksiapatit, trikalsiyum fosfat ve okta kalsiyum fosfat gösterilebilir. Bu içerikli biyoseramikler ortopedide ve dişçilikte

kaplamalarda, kalça ve diz eklemleri için kullanılan protezlerde yaklaşık olarak 20 yıldan fazladır kullanılmaktadır (Gümüşderelioğlu 2002).

Biyoseramiklerin kullanımını sınırlayan en önemli nedenler arasında, klinik uygulamalardaki yavaş ilerleyen çatlaklar, yorulma ve farklı darbe ve basınçlara dayanımlarının tam olarak bilinmemesi gelmektedir. Bu olumsuzlukları gidermek için kullanılan iki yeni yöntem vardır. Bunlardan birisi, biyoaktif kompozitler, diğeri ise biyoaktif seramiklerle yapılan kaplamalardır. Biyomalzeme olarak kullanılan metallerin önemli olanları aşağıda yer almaktadır.

1.1.3.a. Titanyum ve alaşımları

Titanyum 1791 yılında İngiliz kimyager ve mineralog William Gregor tarafından bulunmuştur. Titanyumun yüksek oranda reaksiyona girme kabiliyeti onu saf olarak elde etmeyi zorlaştırmıştır. 1795 yılında Alman kimyager Martin Heinrich tarafından geliştirilen ve Yunan mitolojisindeki ismi ‘Titan’ dan esinlenerek titanyum olarak adlandırmıştır. Saf metal olan titanyum ise ilk olarak Albert Hunter tarafından 1910 yılında bulunmuştur. Bulunan bu yöntem $TiCl_4$ ve sodyumun yüksek sıcaklıklarda ısıtılması sonucu elde edilmiştir. Bu yöntem bazı dezavantajları da beraberinde getirmiştir. (Titanyumu saf olarak elde etmek oldukça maliyetli olmuştur. Demir ve magnezyumdan sonra dünyada en fazla rezerv imkânına sahip dördüncü element olan titanyum, periyodik cetvelde 4. Periyot, 4B grubunda yer alan, atom numarası 22 olan bir geçiş metalidir (Lütjering 2007).

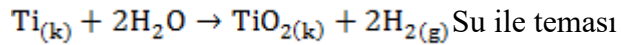
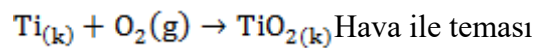
Titanyum ve alaşımlarının havacılık sanayi, tıp, mimarlık, denizcilik vb. alanlarda tercih edilmesinin en önemli nedeni yüksek mukavemeti, korozyon direncinin yüksek olması ve hafif olmasıdır (Oshida 2007).

1. Yüzey özellikleri

Titanyumdaki farklı metalik özellikler ona; kristal örgüsü içinde bulunan atomlar arası kayma ve deformasyon, yüksek oranda artan sertlik, mukavemet, aynı zamanda içerisindeki atomların (saf halde olmamak koşulu ile) bir araya gelip farklı türde alaşımlar oluşturması gibi değişik özellikler katmaktadır (Leyens 2003).

2. Korozyon özellikleri

Titanyum, gerek hava, gerek su veya oksijen bulunan bir ortamda, yüzeyde olmak üzere hızlı korozyona uğrar. Malzeme eğer titanyumdan oluşan alaşım yapıya sahip ise bu özellik sayesinde çok iyi bir korozyon direnci kazanmış olur (Yao 2007). TiO_2 , kararlı yapıya sahip olduğu için organik vb. ortamlarda ve bozunmaya uğramaz. Ancak H_2SO_4 ve HF içerisinde konstrasyondan dolayı çözünme olur (Habeshi 1989). Bu çözünmeden dolayı, vücuda yerleştirilen metalik katyonların sürekli serbest kalması engellenmiş olur. Böylece oksit bir tabaka ile yüzey bölgesi kaplanan titanyum, kazandığı bu özellik ile eklem yerlerinde hem hidrofilik proteinler gibi görev yapabilirken hem de eklem yerinde bulunan kemik sürtünmelerini en aza indirmiş olur (Burns 2007; Zou 2010).



3. Mekanik özellikleri

1966 yılında Hille titanyumun vücut ortamında kuvvetlere karşı kuvvetli direnç gösterebilmesi, yeterli mukavemete ve iyi dayanım sınırına sahip olması sebebiyle onun bir implant malzemesi olabileceğini vurgulamıştır (Albrektsson 1981). Saf olarak adlandırılan titanyumun, farklı elementlerini içermesi (oksijen, karbon, azot vb.) mekanik özellikleri açısından da değişikliklere neden olmaktadır. Örneğin, bileşiminde

bulunan demir oranı yükseldikçe, buna bağlı olarak titanyumun da akma ve çekme mukavemeti de yükselecektir. Titanyumda oluşan bu mekanik değişimlere bağlı olarak da; malzemeye ait sertlik, korozyon vb. özelliklerinde de farklılıklara neden olacaktır. Böylece, bu değişimler ile birlikte titanyumun da kalitesi değişecektir. Farklı çalışmalar için de, ideal kalitede Cp-Ti kullanımı bu şekilde sağlanmış olacaktır.

Çizelge 1.3. Titanyum metalinin mekanik özellikleri (Sıcakyüz 2007)

ASTM STANDARDI	Akma Mukavemeti (MPa)	Çekme Mukavemeti (MPa)	Dönüşüm Sıcaklıkları (°C)		Katkı Elementleri (% ağırlıkça)					
			Alfa	Beta	N	C	H	Fe	O	Pd
Grade 1	170	240	888	880	0,03	0,10	0,015	0,20	0,18	0
Grade 2	280	340	913	890	0,03	0,10	0,015	0,30	0,25	0
Grade 3	380	450	920	900	0,03	0,10	0,015	0,30	0,35	0
Grade 4	480	550	950	905	0,03	0,10	0,015	0,50	0,40	0
Grade 7	280	340	913	890	0,03	0,10	0,015	0,30	0,25	0,2

4. Biyolojik özellikleri

Yapılan birçok testlerde de titanyum diğer çelikler ile mukayese edildiğinde oldukça düşük bir toksisiteye sahip olduğu anlaşılmıştır. Bu özellikte onun, implant kullanımında tercih edilmesini açıklamaktadır (Laing 1967). Titanyumun biyolojik ortamlarda da tercih edilmesinin en büyük nedeni; implantlara bağlanarak onun hem yüzeydeki kimyasal yapısını değiştirip hem de hidrofiliğini etkileyip böylece ortama uyum sağlama sürecini kolaylaştırmaktır (Guehennec 2007). Titanyum aynı zamanda implantlar üzerinde oluşabilecek bakteri enfeksiyonlarına karşı da oldukça duyarlıdır. Bu bakteri enfeksiyonları sebep olduğu yüksek tedavi maliyetleri ile geri dönüşümü

olmayan çeşitli komplikasyonlara neden olabilirler (Schierholz 2001). Böylelikle yüzeyde bakteri yapışmasını azaltıp ya da bulunan bakterileri öldürerek bakteri enfeksiyonunu en az seviyeye indirmek amacıyla implant malzemenin yüzey kimyası değiştirilip sonuçta biyolojik uyumluluğu artırılmış olur (Hetrick 2006; Chua 2008).

1.1.3.b. Biyomedikal uygulamaları

1. Sert doku uygulamaları

Vücudumuzda bulunan sert dokularımız, yaşanan kazalar, çarpma ve yaşlanma ile orantılı olarak çokça zarar görmektedir. Zarar gören bu dokularda doğal olmayan malzemelerle yer değiştirilip cerrahi işleme tabi tutulmaktadır (Liu 2004). Titanyum da biyoyumlu bir malzeme olduğu için de ortopedik implantlarda sıklıkla tercih edilen bir metaldir (Kasemo 1986).

2. Kalp ve damar uygulamaları

Titanyumun kalp ve damar uygulamalarında kullanılmasında (Kardiyovasküler kısmında) manyetik özellikte olmayan malzeme ve bunun yanında inert bir malzeme seçimi büyük önem taşımaktadır. Titanyumu diğerlerinden farklı kılan fizikokimyasal özelliklere sahip olması cihaz üretiminde onu üstün özellikte bir malzeme haline getirmiştir. Kendi kendine genişleme özelliği olan bu cihazlardan sadece bir tanesidir. (Stoeckel 2004).

3. Diğer uygulamalar

Titanyum başta doku mühendisliğinde(yapay organ alanında) olmak üzere ve yine birçok alanda da TiO_2 ve ona ait alaşımlar tercih edilmektedir. Ayrıca TiO_2 nanotüp filmleri de, kök hücrelerdeki yapışmanın artmasında, bakteri ve burada oluşabilecek bir

kanamanın hemen kontrol altında tutulmasında aynı zamanda da kan pıhtılaşmasını sağlamada görev almaktadır (Vasilev 2010).

1.1.3.c. Yüzey modifikasyonu

Titanyum, kemiğe bağlanabilme özelliği olmasına rağmen, kemikte meydana gelebilecek herhangi bir problemde iyileşmesi oldukça zordur. Bu zorluklarında giderilebilmesi için de titanyumun uygun koşullarda kaplama yapılmalıdır (Ajami 2012). İmplant yüzeyinin modifikasyonu, mikro yapısı, safsızlığına göre farklılık gösterebilir (Sundfeldt 2002). 1960'lardan bu yana süregelen çalışmalarda ve yapılan çalışmalar neticesinde pürüzlülüğünün artması ile kemik ve implant arasındaki temas alanının da arttığı belirlenmiştir (Strunz 1983; Buser 1991).

Pürüzsüz malzemelerle mukayese edildiğinde kumlanmış yüzeyler üzerinde geniş bir yüzey alanının varlığına ve bununla birlikte hücrelerin bağ dokusu ile birbirlerine bağlanmasında etkili olduğu gözlemlenmiştir. (Baumhammers 1971). Bunun içinde daha pürüzlü yüzeyler ile çalışmalar yoğunlaştırılmıştır.

1.1.4. Kompozit malzemeler

İki veya daha fazla sayıdaki ya da birbirinden daha farklı gruplarda bulunan malzemelerin mikroskobik ve makroskobik olarak birleşme sonucu meydana gelen malzemelere kompozit malzeme denir. Elyaf ve çeşitleri, metal kompozitler, seramik kompozit malzemeler, beton elemanlar vb. bunlara örnektir (Martin 1999). Nano kompozitler, özellikle hidroksiapatit sadece kemiğe yapısal olarak benzerliğinden dolayı değil, aynı zamanda tek fazlı olanlar ile mukayese edildiğinde üstün bir mekanik sağlamlığından ötürü tercih edilmektedir (Murugan 2005). Doğal kemiğin de yapısında hidroksiapatit nanokristalleriyle oluşmuş nano kompozit bileşim olduğundan dolayı HA/kollojen yapının kemik aşı materyali olarak kullanılması avantaj sağlayacaktır (Martin 1999).

1.1.4.a. Kompozitin inorganik kısmı ve hidroksiapatit

Biyomalzeme biliminde en önemli amaç katıları kemik tedavisinde kullanılabilecek malzemeler haline getirebilmektir. Kalsiyum fosfat esaslı seramik malzemeler biyoaktif ve biyouyumlu özelliklerinden dolayı önem taşımaktadırlar. Kalsiyum fosfat fazını HA, orta kalsiyum fosfat (OCP, $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6$), trikalsiyum fosfat (TCP, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), dikalsiyum fosfat dihidrat (DCDP, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve dikalsiyum fosfat (DCP, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) oluşturmaktadır. Kemik destek malzemesi olarak en fazla HA ve TCP kullanılmaktadır (Parhi 2004).

1.1.4.b. Apatitler

Apatit mineralleri çok farklı iyonlardan oluşmakta ve yerin altında doğal olarak bulunmaktadır. Apatitlere çeşitli iyonlar eklenmesinden dolayı da apatitlerin çok geniş bir uygulama alanları mevcuttur. Örneğin, Ca^{2+} veya Pb^{2+} içeren arsenik ve fosfat kökenli apatitler ($\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$) kirli suların veya kirli toprağın temizlenmesinde çevre amaçlı olarak kullanılabilmektedir (Magalhaes and Williams 2007). Ayrıca HPO_4^{2-} veya CO_3^{2-} ilave edilmiş veya Ca^{2+} ve OH^- eksik apatitler ise biyomedikal alanda kullanılan apatitlerden sadece bir kaçını içermektedir.

1.1.5. Hidroksiapatit

Kalsiyum fosfatlardan biri olan hidroksiapatit (HAP, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) biyo uyumluluk, metallere yer değiştirme hızı ve patojenik mikroorganizmalar ile benzerliği için en çok kullanılan bileşimdir. HAP ortopedik ameliyatlarda kemik kusurlarını tedavi etmek için dolgu ve metal protezler için kaplama olarak da kullanılmaktadır. HA, kalsiyum fosfat bazlı seramikler grubu içinde yer alır ve aynı zamanda doğal kemiğe kimyasal ve yapısal yönden benzerliğinden ötürü kemik aşısı malzemesi olarak kullanılmaktadır. Genel formülü $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ve Ca/P oranı stokiometrik olarak 1.67'dir (Murugan 2005).

HA, deri, kas ve sakız gibi yumuşak dokularla mükemmel biyouyumluluk sergilemekte ve bu da onu ortopedik ve diş implantları veya implant bileşenleri için tercih edilir uygun bir aday yapmaktadır. HA'nın başlıca avantajları, biyouyumluluk, bulunduğu ortamda biyolojik bozulmasının yavaş olması ve iyi kemik-iletkenliği olarak sıralanabilir. Taniguchi ve arkadaşları yaptıkları çalışmada sinterlenmiş HA'nın deri, kas ve diş etleri gibi yumuşak dokularla mükemmel biyouyumluluk sergilediğini ortaya çıkardı. Aynı zamanda yapılan diğer çalışmalarda sert dokuları onarmak için HA yaygın olarak kullanılmaktadır. Böylece HA, sert dokulara ev sahipliği yapmaya güçlü bir yakınlık sergiler. Ev sahibi dokuyla kimyasal bağlanma, HA'ya, allograftlar veya metalik implantlar gibi kemik yerine kullanılabilen diğer birçok maddeye göre klinik uygulamada daha avantajlıdır.

Son zamanlarda, HA ilaç salınım kontrolü, kemik dokusu mühendisliği malzemeleri için matrisler de dâhil olmak üzere çeşitli biyomedikal uygulamalar için de kullanılmıştır. Genel olarak ise kemik onarımı, kemik takviyesi ve implantların kaplanması ya da kemiğe veya dişlere dolgu maddesi olarak kullanılmalarını içerir. HA, kemik matrisinin inorganik bileşenine kimyasal benzerliğe sahip olduğu için, Hidroksiapatit çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Örneğin, dişçilikte implant tedavisinde, kemiklerdeki kırıkları tedavi etmek için dolgu malzemesi(gözenekli yapıda) kullanımında, tümör cerrahide kemik içerisinde zamanla oluşmuş boşluğu tedavi edecek dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Hidroksiapatit kemikte bulunan inorganik bileşen olmasının yanı sıra iskelette de meydana gelen yapılanmalarda kullanılan bir implant maddesidir. HA biyo implant malzeme olarak gerek tek yapıda gerek de kompozit bir parça olarak da dikkat çekmektedir (Hoepfner 2000).

Hidroksiapatit yapısında bulunan biyoaktiflik ve biyouyumluluğu nedeniyle kaplama malzemesi olarak biyotıbbi çalışmalarda tercih edilir. Ayrıca HA biyoaktif özellikte olmasının yanı sıra non toxic bir malzemedir. Hidroksiapatite ait özellikler Çizelge 2.4'te gösterilmiştir (Murugan 2005).

Çizelge 1.4. HA'nın özellikleri (Murugan 2005)

Özellik	Değer
Molekül Formülü	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
Ca/P oranı	1.67
Kristal Yapı	Hekzagonal
Young modülü(GPa)	80-110
Elastik modülü(GPa)	114
Baskı dayanımı(MPa)	400-900
Gerilme dayanımı(MPa)	115-200
Yoğunluk(g/cm^3)	3.16
Bağıl yoğunluk(%)	95-99.5
Kırılma dayanımı	0.7-1.2
Sertlik (HV)	600
Bozunma Sıcaklığı(°C)	>1000
Erime noktası(°C)	1614
Dielektrik sabiti	7.40
Isıl iletkenlik	0.013
Biyoaktiflik	Yüksek
Biyoygunluk	Yüksek
Biyobozunma	Düşük
Hücresel uygunluk	Yüksek
Kemik iletkenliği	Yüksek

1.1.5.a. Hidroksiapatit üretim yöntemleri

Hidroksiapatitin üretiminde farklı yöntemler kullanılmıştır (Xiao 2005). Bunlar; sol- jel üretimi, hidrotermal üretim, yapay vücut sıvısından üretim, kimyasal çöktürme vb. yöntemlerdir. HA için ilk olarak kimyasal çöktürme yöntemi kullanılmış, daha sonra çeşitli yöntemler geliştirilerek su-bazlı kalsiyum ve fosfat tuzları içeren çözeltilerden kimyasal çöktürme ya da asit-baz titrasyonu gibi yöntemler kullanılmıştır (**Ergün 2010**). Son yıllarda oldukça farklı metot kullanılarak değişik boyutlarda HA elde edilmiştir. 1995'te Luo ve Nieh tarafından yapılan çalışmalarda kalsiyum nitrat ve amonyum fosfat kullanılarak, solüsyon spreyi kurutma metodu ile HA'lar sentezlenmiştir. Daha sonraki çalışmalarda HA sentezleyebilmek için radyo frekanslı plazma sprey metodunu kullanarak boyutları yaklaşık 10 ile 100 nm olan HA tozları elde etmeyi başarmışlardır. Sol-jel metodu kullanılarak stokiometrik HA ($\text{Ca/P}=1,67$)

üretilebilmektedir. Hidroliz yöntemi kullanılarak da HA elde edilmiştir. Shih ve arkadaşları çalışmalarında hidroliz metodu ile stokiometrik ve 20 nm boyutlarında HA'lar sentezlemişlerdir. Sarig ve arkadaşları oda sıcaklığında ve pH =7,4 seviyesinde seyreltik kalsiyum klorit ve sodyum fosfat solüsyonlarının doğrudan çöktürülmesi ile plaka şeklinde HA kristalleri elde etmişlerdir. Bir başka kullanılan yöntem ise mekanokimyasal metottur. Bu metot Manuel ve arkadaşları tarafından HA'ı katı halde üretmekte kullanılmış, oldukça zorlu bir yöntemdir. Bu metotta HA sentezlemek için kalsiyum oksit (CaO) ve kalsiyum hidrojen fosfat ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) bileşikleri kullanılmıştır.

1.1.5.b. Metalik implantların hidroksiapatit ile kaplanması

Malzemelere ait yapılan kaplama işlemlerinde, taban malzeme ve kaplamanın ayrı ayrı yapamayacağı özellikleri, onlara uygun koşullarda ilave edilmiş kaplamalar daha aktif olarak sergilemektedir. Bu özelliklerin en önemlileri taban malzemeye yapılan kaplamayı daha iyi konuma getirmek için; morfolojik elektrokimyasal, biyoaktif ve performans özellikleri kullanmaktır. Bundan dolayı metalik implantları HA ile kaplama yaparken farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler; plazma püskürtme sprej metodu, yüksek hızlı oksit-yakıt (HVOF) ile elektrolitik çöktürme, CVD ve PVD metodu, elektroforetik metot, ve sol-jel bunlardan sadece birkaçıdır. Bunla içinde sıklıkla kullanılan teknik plazma püskürtme tekniğidir (İnt. Kyn.4)

1.1.6. İnce film hazırlama yöntemleri

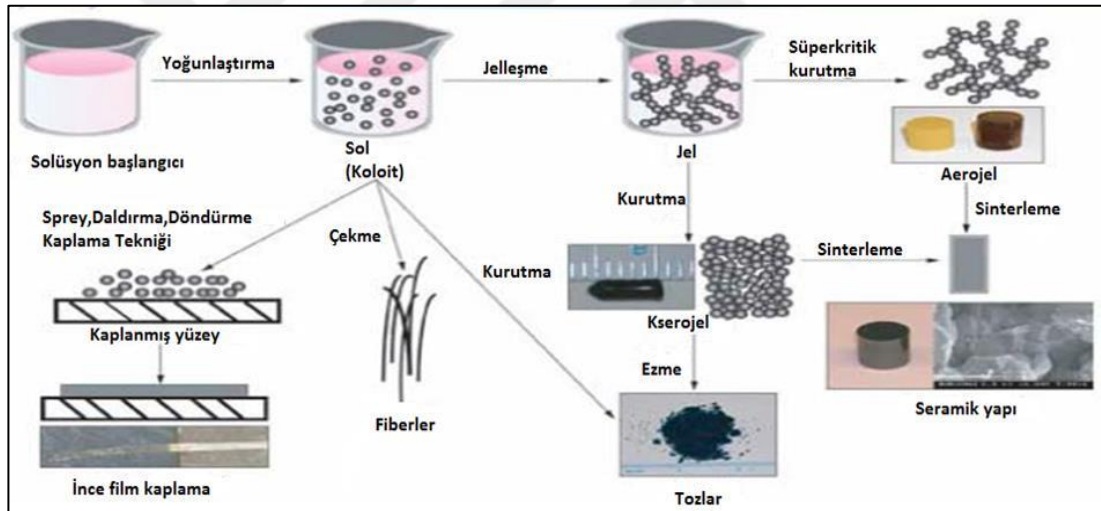
Günümüzde birçok kaplama tekniği kullanılmaktadır. İnce film hazırlama yöntemleri ikiye ayrılır. Bunlar fiziksel yöntemler ve kimyasal yöntemlerdir.

1.1.7. Sol – jel yöntemi

Sol-jel yöntemi; bir solü ya da jeli daha düşük sıcaklıklarda kullanarak oluşan çözelti içerisinde katı bir fazın hazırlanması işlemine denir. Kısacası çözelti ile başlayıp ile

seramik, cam ve kompozit malzemeler gibi farklı alanlarda kullanılan tekniğin genel adıdır. Sol- jel teknolojisi, kristal olmayan tanecikleri sulu ya da susuz ortamda kullanarak bunlardan kararlı çözeltilerinin oluşturulması esasındır. Kullanılan bu tanecikler optik mikroskopla görülemezler çünkü boyutları yaklaşık olarak 500 nm den bile daha düşüktür. Nedeni ise bu taneciklerin en büyük boyutlarının ışığın dalga boyuna eşit olmasıdır.

Sol- jel yöntemi başlangıçta kullanılan maddelere göre metal-organik ve inorganikler olmak üzere ikiye ayrılır. Metal-organikler; alkoksitlerle yapılırken, inorganikler ise sulu çözeltilerde bulunan tuzlar ile yapılmaktadır. Bu yol maliyet açısından uygun olsa da fakat reaksiyonları kontrol etmek açısından oldukça zordur.



Şekil 1.1. Sol jel prosesi

Sol jel yönteminde kullanılan bileşikler alkoksitler ve alkoller olmak üzere 2 kısma ayrılır:

a) Alkoksitler: Başlangıç maddesinde sol oluşturmak amacıyla kullanılırlar. Genel formülleri, $M(OR)_n$ dir. M; kaplama yapılacak malzemeyi, R; CH_3 (metil) grubunu, C_2H_5 (etil) alkil grubunu, n; metalin değişen değerliğini ifade etmektedir. İçerdikleri

yüksek OR grubu nedeniyle, metal alkoksitlerin reaksiyona katılım oranı oldukça yüksektir.

b)Alkoller: Bünyesinde bulunan Metal alkoksit'i çözmek için tercih edilir. Alkoksit'in özelliğine göre kullanılacak çözücü seçilir. Örnek olarak; CH₃OH (metanol), C₂H₅OH (etanol), ve C₄H₉OH (butanol) verilebilir. Alkoksitler alkol içerisinde çözünebilir ve asit-baz ya da nötr ortamlarda hidroliz olabilirler (**Evcin 2006**).

1.1.7.a. Sol – jel oluşumu

Sol-jel işlemine öncelikli olarak uygun şartlarda homojen bir çözelti hazırlama işlemi ile başlanılır. Çözelti hazırlandıktan sonra son oluşacak olan ürüne kadar ki sol-jel oluşumu basamakları; hidroliz reaksiyonu, polimerizasyon işlemi, yoğunlaşma reaksiyonu, jelleşme, yıkama ve yaşlandırma işlemleridir (**Evcin 2006**).

1. Hidroliz reaksiyonu

Metal alkoksitlerin su ile tepkimeye girmesi hidroliz reaksiyonunda meydana gelir. Hidroliz reaksiyonun genel formülü aşağıdaki gibidir.



Hidroliz tepkimelerinde su, alkol ve katalizör yeterli miktarda olursa reaksiyonun son hali aşağıdaki gibi olur.



2. Yoğunlaştırma reaksiyonu

Hidrolize uğrayan iki malzemenin oksijen köprüsü ile birbirine bağlanması yoğunlaştırma reaksiyonunda meydana gelir.



Bu tepkime ile silikon içeren moleküller elde edilir ve bu da ‘polimerizasyon’ olarak ifade edilir. Polimerler; monomer yapılardan oluşan ve genel olarak büyük çaplı olan moleküllerdir. Yoğunlaştırma süresince ilk adım karışım çözeltisinin sol’e dönüşümüdür. Yoğunlaşma ilerledikçe oluşan ilk bağlanma olan (mer) ,diğerlerine bağlanarak polimer yapının oluşumunda görev alırlar. Çözelti içerisindeki bu oluşum çözeltinin tamamını içerek şekilde yoğun bir katı polimer ağları ile kaplanmasına kadar sürer. Bu oluşum da ‘jel’ olarak adlandırılır.

Sol-jel prosesinde polimerizasyon işlemi aşağıdaki basamaklardan oluşur;

- Polimerizasyon ile tanecik oluşumu
- Tanecik büyümesi
- Jelleşme

Polimerlerin birleşerek yoğunlaşıp jel halindeki birleşimlerin büyümesi olayı ‘jelleşme’ olarak adlandırılır. Ayrıca jeller mikron boyutunda birbirine bağlı gözenekleri bünyesinde barındıran viskoelastik maddelerdir (Evcin 2006).

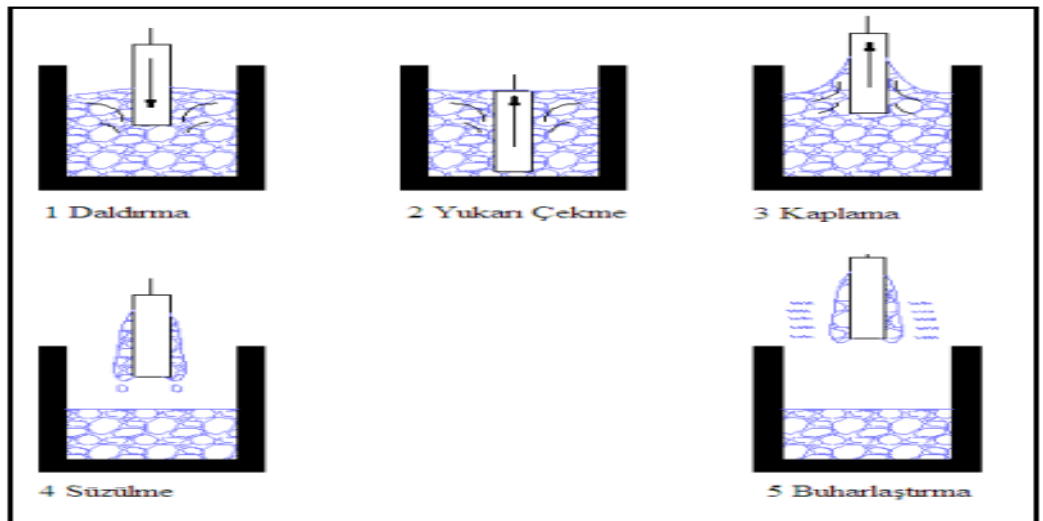
1.1.7.b. Sol-jel kaplama prosesi

Sol-jel yönteminde istenilen özelliklerde ve seçilen kaplama yöntemine uygun olarak kullanılacak birçok kaplama tekniği vardır. Bunlardan en çok kullanılanları;

- Daldırmalı Kaplama Tekniği (Dip coating)
- Püskürtme Kaplama Tekniği (Spray Coating)
- Akış Kaplama Tekniği (Flow Coating)
- Döndürme Kaplama Tekniği (Spin Coating)
- Laminer Kaplama Yöntemi (Laminar Coating)
- Merdaneli Kaplama Yöntemi (Roll Coating)
- Baskı Kaplama (Printing)'dır.

1. Daldırmalı kaplama tekniği (Dip coating)

Daldırmalı kaplama tekniği kısaca taban malzemenin uygun koşullarda hazırlanmış sol içerisinde belirli bir hızda daldırılıp zamanda herhangi bir değişim olmaksızın aynı hızda ve aynı sürelerde geri çıkarılması yoluyla film kaplanmasına denir. Şekil 1.2'de daldırmalı kaplama tekniğinin basamakları gösterilmiştir.



Şekil 1.2. Daldırmalı kaplama tekniği basamakları

Scriven'e göre daldırma yöntemi ile film kaplama yöntemi beş kısımda gerçekleşir (Bardakçı 2007).

1. Daldırma (immersion)
2. Çıkarma (start-up)
3. Birikim (deposition)
4. Süzülme (drainage)
5. Buharlaşma (evaporation)

Daldırma esnasında; taban malzeme belli bir hızla sole daldırılıp ve aynı hızda(10-107 mm/dak) yukarı doğru kaldırılır. Böylece kaplama yapılacak kısım ile sole temas eden kısımlar çözelti ile birlikte kaplamaya uğramış olur.

Süzülme esnasında; yüzey gerilimi kuvvetlerin etkisi ile bazı sol damlaları taban malzemenin kenarından yavaşça süzülüp bulunduğu yüzeyi terk ederler.

Buharlaşma aşamasında ise; süzilemeyen sol damlaları buharlaşırlar. Böylece taban malzeme yüzeyindeki solün, belirli sıcaklıkta fırınlama işlemine tabi tutulması sonucu film haline dönüşmesi gerçekleşir (Ghodsı 1995). Daldırma yönteminde kaplanan filmin kalınlığı; Landau – Levich tarafından türetilmiş olan aşağıdaki bağıntı ile hesaplanır.

$$h = 0.94 \frac{(\eta U)^{\frac{2}{3}}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}}$$

Bu ifade de yer alan;

- h: kaplanan film kalınlığı
- η : sıvı viskozitesi
- U: daldırmaya ait hız
- γ_{LV} : sıvı – buhar arasındaki yüzey gerilimi
- ρ : sol yoğunluğu

- g: yerçekimi ivmesi sabitidir.

Verilen ifadeden de; taban malzemenin sole daldırılıp çıkarılma zamanının filmin kalınlığını etkilemediği anlaşılmaktadır. Fakat denkleme göre daldırma hızı ile film kalınlığı arasında doğru bir orantı olduğu anlaşılmaktadır. Buradan da ulaşılabilecek netice ise taban malzeme sole nasıl daldırılıyorsa(yavaş ya da hızlı) kaplanan film de o doğrultuda ince (ya da kalın) olur.

Bu yöntemin başlıca avantajları şöyle sıralanabilir:

1. Hemen hemen her şekil ve farklı numunelerin kaplanması daha kolaydır.
2. Düzgün kalınlıklar elde edilir.
3. Gerek çözücünün gerek de çözeltinin özelliklerine çok fazla duyarlı değildir.
4. Fazla miktardaki numuneler ekonomik olması açısından aynı anda kaplanabilir.
5. Kolay bir yöntem olduğu için maliyeti diğer yöntemlere göre daha uygundur.

Yöntemin olumsuzlukları şöyle sıralanabilir:

1. Büyük taban malzemelerde çok fazla çözelti gerektiği için ve çözelti maliyeti de yüksek ise bu yöntemi kullanmak avantajlı olmaz.
2. Bu yöntem çok katmanlı sistemler için elverişli bir yöntem olmamasına rağmen bazı zamanlar tercih edilebilir.
3. Eğer tek yüzeye kaplama yapılacak ise diğer yüzeyin kaplamaya uğramaması için kapatılması gerekir.

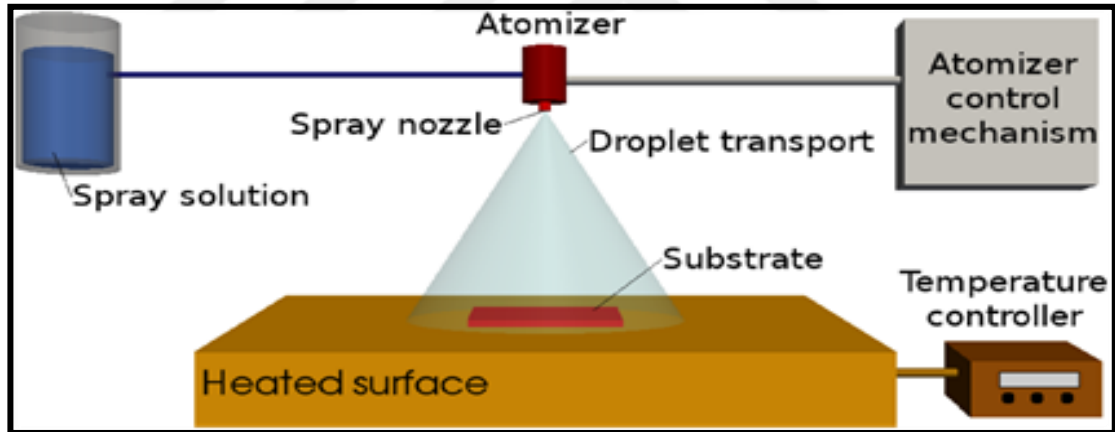
2. Püskürtme kaplama tekniği (spray coating)

Püskürtme kaplama tekniğinde; çözeltinin yüksek basınçlı bir şekilde nozülünden püskürtülmesiyle ince damlacıklar oluşur. Oluşan bu damlalar taban malzeme yüzeyine püskürtme yapılarak kaplama oluşturulur ve bu taban malzeme yüzeyi sıcak veya soğuk

olabilir. Taban malzeme yüzeyindeki bu sıvı damlacıklarının yüksek reaktivitelere sahip olması nedeniyle sürekli bir film oluşur. Film çeşitli işlemler uygulanarak kaplama elde edilmiş olur.

Bu kaplama tekniğinde nanometre boyutlarında küçük taneciklerin kaplaması gerçekleştirilir. Kaplamadaki üretim hızının yüksek olması, donanım maliyetinin ucuz olması ve sürekli proses olması gibi olumlu özelliklerine rağmen kalınlığın her yerde aynı olmaması ve kalınlık problemleri gibi nedenlerden dolayı da kısıtlamaları vardır.

Püskürtme kaplama tekniği endüstride yaygın olarak verniklerde, preslenmiş cam veya cam kaplarda şekillendirme ile oluşturulmuş kaplamada kullanılır. Örneğin, sol-gel tekniği kullanarak Philips püskürtme prosesi geliştirerek piyasaya sürmüştür (Şekil 2.3).



Şekil 1.3. Sol – jel püskürtme kaplama tekniği ile üretim

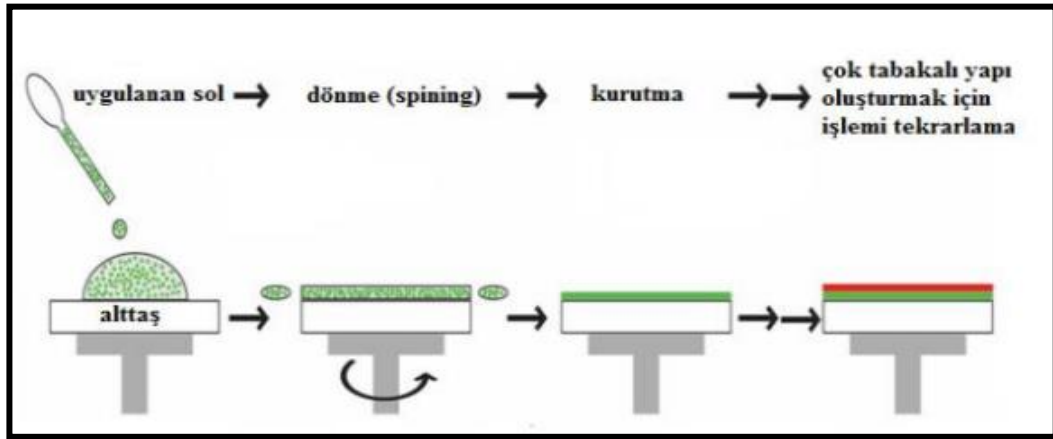
3. Akış kaplama tekniği (flow coating)

Bu teknikte kaplanılacak parçanın üzerine çözelti yavaşça dökülür. Artan kaplama çözeltisi malzeme yüzeyinden akınca biriktirilerek yeniden kullanılabilir özelliğe sahip olmuş olur. Bu tür kaplamalar genellikle yüzey alanı daha geniş parçalarda tercih edilir. Fakat kaplama sadece akış kaplamaya uygun olduğu için ve döndürülme özelliğine sahip olmadığından dolayı malzeme yüzeyinde uygun şartlarda bir kalınlık oluşumu

oldukça güçtür. Ayrıca düşük yatırım, malzeme, işçilik ve bakım maliyeti gerektirdiği için özellikle boru hatlarında sıklıkla kullanılır (Evcin 2006).

4. Döndürme kaplama tekniği (spin coating)

Sert bir tabaka ya da daha az eğimli taban üzerinde ince film üretmek için kullanılan bir tekniktir. Teknikteki tipik dönme hızı 1500–6000 dev/dak arasındadır. Döndürme işlemi ile film kaplama 4 aşamaya ayrılır. Bunlar; kaplama, döndürme, döndürmeyi sonlandırma ve buharlaştırma aşamalarından oluşur. Kaplama aşamasında, yüzey üzerine biraz sıvı dökülür. İkinci aşama olan döndürmede, sıvı merkezci kuvvetten dolayı radyal bir şekilde taban malzeme yüzeyinin dış kısmına doğru akar. Döndürmeyi sonlandırmada, fazla miktarda olan sıvı taban malzeme yüzeyinden akarak yüzeyi terk eder. Buharlaştırma safhası ise filmlerin incelmesinde bulunan en son ve en önemli safhadır. Döndürme kaplama metodunda sıvı filmin kalınlığının düzgün olması ve sonuna kadar bu eğilimde kalması bu yöntemin en önemli avantajıdır. Şekil 2.3’de spin coating yöntemi gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Spin coating yöntemi

5. Laminer kaplama yöntemi (laminar coating)

Bu teknikte, boru şeklindeki yapıya sahip olan dağıtım ünitesi taban malzeme yüzeyinin altında herhangi bir fiziksel temas söz konusu olmadan hareket ettirilir. Bu yöntemde özellikle çok katmanlı kaplama uygulamaları yapmak elverişlidir.

6. Merdaneli kaplama yöntemi (roll coating)

Bu teknik, çok fazla merdanelenin taban malzeme üzerinde sıvı bir filmin kaplanması esasına dayanır. Bunlar içerisinde sıklıkla kullanılanı gravür kaplamadır. Merdaneli kaplama tekniğinde kaplama hızları 15 m/s olup kaplama kalınlıkları ise 1 -50 mm arasındadır. Bu yöntemle yapılan kaplamaların en önemli avantajları üretim hızlarının yüksek olmasıdır.

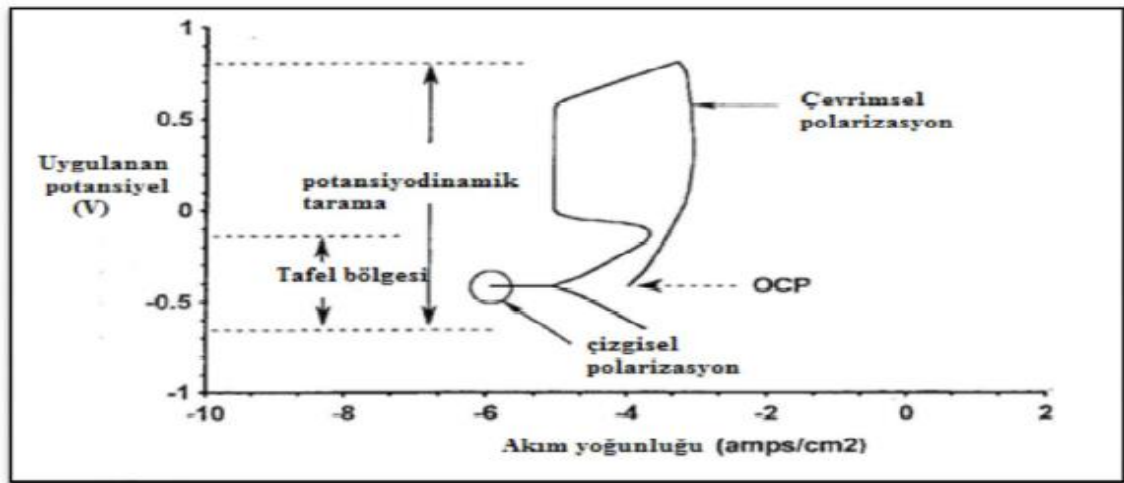
7. Baskı kaplama (printing)

Baskı kaplama tekniğinde, ipekten yapılmış bir taban malzeme üzerine çözelti hafifçe gezdirildikten sonra uygulanan kaplama işlemidir. Genellikle dekor camlara ait üretim ve kaplamalarda ve otomotiv sanayide tercih edilir (Evcin 2006)

1.1.8. Korozyon

Malzemelerin, özellikle metal ve alaşımların farklı etkileşimler sonucu (kimyasal, elektrokimyasal, fiziksel) bozunması ‘korozyon’ olarak adlandırılır. Korozyon diğer bir deyişle metallerin elektrokimyasal tepkimeler vererek aşınması olarak da tanımlanabilir. (Akdağ 2009). Genel manada ise katı maddelerde dış kısımdan iç kısma doğru ilerleyen aşınma olayı olarak ifade edilebilir. Fakat yapılan yeni araştırmalara göre korozyon yapı malzemesi özelliği taşıyan tüm malzemelerin çevre etkileşimi ile bozunmalarını kapsar biçimde kullanılabilmektedir (Doruk 2014). Korozyon tepkimesinin gerçekleşmesi için; sürekli bir akım iletimi yolu koşullarının bir arada olması gerekir. Korozyon

tepkimelerinin büyük bir kısmı bazı metallerin kararsız olmaları sonucu (Au, Pt, Ir ve Pd gibi soy metaller hariç) ya da dışardan bir dış akımın etkisi ile potansiyel bir gerilim meydana gelmektedir (Öztürk 2009). Korozyona uğramış malzemeye dikkatli incelendiği zaman belli sınırlarla ayrılmış anot ve katot olarak adlandırılan iki farklı bölge bulunur. Anotta korozyon işlemi, katotta ise redüklenme işlemi gerçekleşir.



Şekil 1.4. Elektrokimyasal korozyon ölçümleri (Tait 1994)

Çizgisel polarizasyon (polarizasyon direnci) yöntemi: Çizgisel polarizasyon ölçümleri yaklaşık olarak açık devre potansiyelinin -20 mV altından başlayıp yine açık devre potansiyelinin +20 mV değerine kadar yapılır. Korozyon ölçüm metotları arasında hemen hemen en düşük potansiyel spektrumuna sahip yöntemdir. Diğer yöntemlerden farkı ise grafiğin çizgi halinde oluşmasıdır (Şekil 1.4).

Potansiyodinamik metot: Bu metot bazı metal ve alaşımlardaki pasifleşme özelliğini belirlemede kullanılır. Potansiyodinamik taramanın tamamında çok sayıda farklı reaksiyonlar ve farklı bölgeler oluşabilir (aktif, pasif, trans pasif ve yeniden pasifleşme bölgeleri). Bu bölgelerden korozyon akımı, potansiyeli, pasifleşme kararlılığı ya da polarize edilerek pasifleştirilebileceği hakkında bilgiler bulunabilir (Öztürk 2009). Açık devre potansiyelinin yaklaşık -250 mV kadar altından başlayarak, açık devre potansiyelinin yaklaşık +1000 mV kadar üzerine ulaştığı noktada potansiyel spektrum belirlenebilir.

Çevrimsel Polarizasyon Yöntemi: Bu yöntem; çevrimsel polarizasyon eğrisi potansiyodinamik eğrisinin uzantısı olarak nitelendirilebilir. Taramanın bittiği açık devreye döndüğü yerden tam olarak başlamaktadır. Çevrimsel polarizasyon yöntemi çok yüksek akımların oluşumuna yol açar ve sonucunda da çukurcuk korozyonu oluşur.

Tafel ekstrapolasyonu yöntemi: Korozyon potansiyelinden başlayarak galvanostatik ve potansiyostatik metotla anodik ve katodik yönde çizilen yarı logaritmik akım yoğunluğu-potansiyel eğrilerinin çizgisel bölgelerinin korozyon potansiyeline karşı gelmesiyle korozyon hızı ya da korozyon akımı hesaplanabilir. Tafel grafiği açık devre potansiyelinin yaklaşık olarak -250 mV altından başlayıp ve yine bu potansiyelin yaklaşık +250 mV yukarısına çıkıncaya kadar devam eder.

1.1.8.a. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu veya SEM (Scanning Electron Microscope), Manfred von Ardenne tarafından 1930'lu yıllarda üzerinde çalışılmıştır. Ticari manada ki taramalı elektron mikroskobu ilk olarak 1965'de kullanılmaya başlanmış, bundan sonraki gelişmelerde birbirini izlemiştir. Taramalı Elektron Mikroskobu, araştırma-geliştirme çalışmalarında, sanayinin değişik kollarında hata analizlerinde, biyolojik bilimlerde, tıp ve kriminal uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Kaplama yüzeylerinin karakterizasyon tayininde taramalı elektron mikroskobu kullanılır. Hemen hemen malzemelerde mikro ve nano ölçekte yapılarının tayininde ve bu yapıların elementel analizinde de kullanılır. Ayrıca tüm endüstri sektörlerinde değişik firmalar tarafından üretilen malzemelerin mukayese edilmesinde de kullanılır. Temel çalışma prensibi kısaca küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması olarak ifade edilir. Yüzeyden gelen ikincil (secondary) elektronlarla yapılan tarama, yüzeyin(topografik) yapısıyla ilişkili bir görüntü oluşturur. Bu görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasındaki etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden

geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Bu sinyallerde dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne aktarılır.

1.1.8.b. X ışını kırınımı (XRD)

X-Işını Kırınımı, her bir kristal fazın belirli bir atomik dizilim ve belirli bir düzen içerisinde X-ışınları kırması olayının genel adıdır. Bu aslında bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlayan kırınımdır. Bu analiz metodu, numuneyi fazla tahrip etmez aynı zamanda küçük miktardaki numunelerin analizlerinin yapılmasına imkân sağlar. X-Işını Kırınım cihazı ile kayalar, ince filmler ve polimerlerin analizleri rahatlıkla yapılabilir.

2. LİTERATÜR ÖZETLERİ

HA ve çok farklı morfolojilere sahip mikro kristaller elde etmek için (ayrılmış nanoteller, nano çubuklar, mikro kürecikler, mikro-çiçekler ve mikro-levhalar) sol-jel sentezi, katı hal tepkimeleri, ultrasonik ısıma, yapay vücut sıvısından çöktürme, hidrotermal reaksiyonlar, mikroemülsiyon sentezi ve mekanokimyasal sentez gibi birçok toz işleme tekniği ile başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Süreli yayınlardan seçilmiş çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Liu *et al.* (1997) Hidroksiapatit tozlarının sentezinin kolaylaştırılmış hidrotermal metodu tarif edilmiştir. $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, H_2O tozlarını ısıtma ve 109°C 'de basınçlı kaptaki damıtılmış suyu 1-3 kere ısıtma sonucunda 130-170 nm uzunluğunda, 15-25 nm genişliğinde iğne şekilli kristalleşmiş hidroksiapatitler içeren tozlar oluşmuştur. Yüzey alanı $31\text{-}43 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dır ve Ca/P oranı 1.640-1.643 arasında ölçülmüştür. Elde edilmiş HA tozları $1200\text{-}1300^\circ\text{C}$ 'de yüksek yoğunlukta pişirilmiştir. Pişirilmiş seramik 120 MPa 'ya kadar bükülebilme sağlamlığı, 5,1 GPa mikro-Vickers sertliği ve $1.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ dayanıklılığı ile deliksiz bir yüzeye sahip olduğunu elde etmişlerdir. Bu sentez metodunun basit, ekonomik ve sert doku restorasyonu uygulamalarında yararlı olan yüksek kaliteli tozlar oluşturan bir metot olduğunu savunmuşlardır. Bu araştırmada, basınçlı pişirme malzemeleri kullanılarak yüksek kaliteli HA tozlarının sentezi için kolaylaştırılmış hidrotermal işlemi tanıtılmıştır. Sentezlenen tozların yapısı ve pişirilmiş seramiğin mekanik dayanıklılığı, termal kararlılığı ve biyo-uyumluluğu çalışılmıştır.

Lim *et al.* (1998) çalışmalarında sikloheksan, (NP-5),(NP-9) ve sulu çözelti içeren sürekli mikroemülsiyon, ters mikroemülsiyon ve emülsiyon sistemlerinde CaCl_2 ve $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 'ün tepkimesiyle HA sentezlemişlerdir. Sürekli ve ters mikroemülsiyon sistemleriyle emülsiyon sistemine göre daha ince nanoparçacıklar üretmişlerdir, ayrıca sentezlenen HA'nın parçacık büyüklüğü ve dağılımı, kimyasal homojenlik ve parçacık yığılma derecesi gibi özelliklerinin tepkime ortamının yapısından çok etkilendiğini gözlemlemişlerdir. Üç yöntemle sentezledikleri HA için parçacık boyut aralığı 100–4000 nm arasında ölçmüşlerdir.

Tas *et al.* (2000b) Çalışmalarında insan kemiğinde bulunanlara benzeyen kalsiyum fosfat (Hidroksiapatit ve trikalsiyum fosfat) biyoseramikleri, kendiliğinden yayılmış yanma sentezi (SPCS) metodu ile geliştirilmiş sentetik vücut sıvısı çözeltisi kullanılarak sentezlenmiştir. Çalışmalarında içinde çözünmüş kalsiyum nitrat tetrahidrat ve diamonyum hidrojen fosfat tuzları içeren sentetik vücut sıvısındaki yanma sentezi tekniğini kullanarak HA/TCP kalsiyum fosfat biyoseramiklerinin tozlarını hazırlamak ve kireçleşebilme sıcaklığı (600-1150°C) ile durgun havadaki faz değişimi hareketlerini incelemişlerdir. Toz karakterizasyonu XRT, ICP-AES, FTIR ve SEM ile gözlenmiştir. Tas son zamanlarda çöktürme metodu için uygun ortam oluşturmak adına su yerine sentetik vücut sıvısı (SBF) kullanarak 37°C ve 7,4 pH'ta nano boyutlu HA tozları sentezlemiştir.

Chen *et al.* (2002) Doğal kemik nano şekilli HAP'tan ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) ve kollojen liflerden oluşan inorganik/organik karışım olduğunu göstermişlerdir. İyi derecede biyoyumluluk, yüksek biyo-aktiflik ve iyi bağ özelliklerine sahip olabilmek için inorganik/organik nano-karışımlar sentezlemenin önemli olduğunu çalışmışlardır. Bu çalışmada HAP nano parçacıkları ve homojen mikro yapıya sahip olan HAP/kitosan (CTS) nano-bileşimi hazırlanmış ve nitelendirilmiştir. Biyomalzemeler uygulamalarında, HAP/kitosan bileşiminin nano-yapısının en iyi biyomedikal özelliklere sahip olduğu belirtilerek önerilmiştir. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ve $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ çözeltilerinin pH değerleri amonyak ile 10'dan fazla kere ayarlanmıştır. Daha sonra Ca/P stokiometrik oranı 1.67 olacak şekilde karıştırılmıştır. Reaksiyon bittikten sonra çökelti, pH değeri 7 olana kadar damıtılmış su ile defalarca yıkanmıştır. Kuruma sırasında çok küçük tanecikli tozların çok fazla yılanmasını engellemek amacı ile çökeltideki su yerine n-bütanol konulmuştur. Daha sonra çökelti 80°C'de kurutulmuş ve olgunlaşmamış organik bileşiklerden kurtulmak için 400°C'de kireçleştirilmiştir. Sonuç olarak nano boyutlu hidroksiapatit tozları sulu çözeltide başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Parçacıkların genişliği 20-30 nm kadar ve uzunluğu ise 50-60 nm olarak ölçülmüştür. Tozun yüzey alanı 73,0 m²/g olarak hesaplanmıştır. Bu nano toz kullanılarak çöktürme yöntemi ile hidroksiapatit/kitosan nano-karışımı da

hazırlanmıştır. Hidroksiapatit/kitosan karışımının biyomateryal uygulamaları için en iyi biyomedikal özelliklere sahip olduğu belirtilmiştir.

Koumoulidis *et al.* (2003) HA, mikro emülsiyon metodu ve Ph -şok dalgası metodu birlikte kullanılarak hazırlanmıştır. Ele alınan örnekler ortada dar bir gözeneklere sahip olan amorf kümelenmiş parçacıklardan oluşmuştur. 650°C’de ısıtıldıktan sonra bir karbonat hidroksiapatit çeşidi 635°C’de kristalleşmiş ve içi deliksiz aynı boyutlu (40-120nm) parçacıklar elde edilmiştir. Yüksek sıcaklıkta (900°C) pişirme metodu yer alır ve sonuç olarak HA ve β -trikalsiyum fosfat (β -TCP) içeren büyük parçacıklar oluşmuştur. HA’nın kristalleşmesi 635°C’de 62,7-72,2 kcal mol⁻¹ aktivasyon enerjisi ile gerçekleştiğini belirlemişlerdir. Mikro emülsiyon işlemi kullanılarak metallerin, oksitlerin, halojenlerin, sülfatların, karbonatların, süper iletkenlerin ve son zamanlarda seramiklerin nano parçacıkları üretilmiştir.

Murray *et al.* (1995) HA parçacıklarını damıtılmış su, saf sebze yağı, iyonik olmayan yüzey aktif madde için Triton X-100 ve etanolden yapılmış O/W emülsiyonunda jelatinli kalsiyum fosfatın emülsiyon arıtması ile hazırlanmıştır.

Lim *et al.* (1999) HA tozunu sikloheksan, NP-5, NP-9, petrol eteri ve KB6ZA kullanarak mikro emülsiyonda CaCl₂ ve (NH₄)₂HPO₄ arasındaki reaksiyon ile hazırlamıştır. HA tozu mikro emülsiyon ön maddesinin 650°C kireçleşmesi ile oluşmuştur. Sonuç parçacık boyutunu, parçacık dağılımını, parçacık topaklanmasını ve yüksek kristalli parçacıklardaki arıtmayı içermiştir.

Ayyub *et al.* (1990) mikro emülsiyon sisteminde n-oktan (%44wt), setiltrimetilamonyum bromit (%12wt), 1- bütanol (%10 wt) ve nitrat tuzlarını sulu çözelti olarak kullanmış ve oksalat ön maddesi üretmiştir.

Porta *et al.* (1999) n-oktan (62.8wt%), CTAB (10.9wt%), 1-bütanol (15wt%) ve nitrat tuzlarının çözeltisini kullanmış ve hidroksi karbonat ön maddesi hazırlamıştır. Bu

çalışmada aşağıdaki hidratlanmış HA'nin yüksek hızlı dispersiyon malzemeleri kullanılarak pH-şok dalgası metodu uygulandığını göstermişlerdir.

Kim *et al.* (2004) çalışmalarında HAP sol-jel metodu kullanarak $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve P_2O_5 bileşiklerinden hazırlamışlardır. Başlangıç malzemelerinin konsantrasyonundan elde edilen sol jel öncülleri ya saydam ya da yarı-saydam olduğunu öne sürmüşlerdir. FT-IR ve XRD sonuçları birleşince kuru jel öncülünde amorf hidroksiapatitin varlığı belirlenmiştir. Tozdan toplanan X-ray desenleri 12 saat boyunca 900°C 'de ısıtılma işlemi yaptıktan sonra tek fazlı HAP oluşmuştur. SEM 900°C 'de ısıtılma işlemi yaptıktan sonra toplanan tozların nano kristallerden (50-150 nm) oluştuğunu göstermiştir. Ayrıca alkoksit içermeyen jel üreten sol-jel tekniği ucuz ön maddeler kullanılarak anlatılmıştır. En önemlisi, jel oluşumu geri döndürme adımları olmadan elde edilmiştir. Benzer bir yaklaşım Weng ve Baptista tarafından sunulmuştur fakat onların çalışmalarında jel oluşumu için uzatılmış geri dönüştürme adımlarına gerek duyulmuştur. HAP oluşumu XRD, FT-IR ve SEM kullanılarak incelenmiştir.

Cao *et al.* (2005) Nano kristal HAP, kaynak madde olarak $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ve $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ maddelerini, çöktürücü olarak da karbamid (NH_2CONH_2) maddesini kullanan ultrases dalgaları yardımı ile çöktürme metodu kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan nano parçacıkların morfolojisi ve kristalleşmesi X-ray difraksiyonu (XRD) ve tarayıcı elektron mikroskobu (SEM) ile nitelendirilmiştir. Nano HAP'ın kinetiği ve mekanizması parça parça değerlendirilmiş ve sıcaklık ile zamanın HAP oluşumu hızı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar iğne şekilli HAP kristallerinin ultrasonik çöktürme metodu ile hazırlandığını göstermiştir. HAP'ın içeriği sıcaklık ve zamanın hazırlanmasıyla çoğalmıştır. Karbamid eklemesinin yapılması HAP parçacıklarının oluşumu için yardımcıdır. HAP oluşumu hızı ve sıcaklık arasında bir Arrhenius ilişkisi vardır ve $59,9 \text{ kJ/mol}$ olan görünen aktivasyon enerjisi hesaplanarak elde edilmiştir. Hazırlanan nano parçacıkların morfolojisi ve kristalleşmesi incelenmiş ve nano-hidroksiapatitin kinetiği ve mekanizması değerlendirilmiştir.

Feng *et al.* (2005) Çalışmalarında; HA tozu, fosfor pentaoksit (P_2O_5) ve kalsiyum nitrat tetrahidrat ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) ile sol-jel yöntemi kullanılarak hazırlamışlardır. Pişirme sıcaklığının kristallik derecesi ve HA fazının oluşumu üzerindeki etkisi ve ayrıca yılanma zamanının HA tozunun kristal boyutu üzerindeki etkisi XRD ve TEM kullanılarak çalışılmıştır. Şöyle bir sonuca varılmıştır: 800-900°C arasındaki pişirme sıcaklığında tozlardaki baskın hal az miktarda kalsiyum oksit ve β -trikalsiyum fosfat (β -TCP) ile HA oluşmuştur. Sadece 600-700°C arasında HA fazı gözlemlenmiştir. 10-15 nm HA tozu bu teknik ile elde edilmiştir. Bu teknik pH değeri kontrolü ya da uzun hidroliz zamanı gerektirmediğinden diğer sol-jel metotlarına göre daha kolay ve kısa olma avantajı içeriyor olduğunu göstermiştir.

Guo *et al.* (2005) Yaptığı çalışmalarında hidroksiapatit nano parçacıkları ters mikro emülsiyon metodu ile (sulu çözelti/ TX-100 karıştırılmış ve Tween 80/n-bütanol ve n-hekzanol/sikloheksan) oda sıcaklığında sentezlenmiştir. HAP parçacıkları kıyaslandığında klasik çöktürme yöntemi ile hazırlanan parçacıklara göre ters mikro emülsiyon yöntemi rotasında hazırlanan parçacıklar boyut ve kümeleşme aşaması açısından çok daha büyük gelişme kaydetmiştir. Farklı hidrofil-lipofil dengelerinin (HLB) parçacıkların boyutuna olan etkisi de tartışılmıştır. Mikro emülsiyon metodu HAP parçacıklarının hazırlanması için başarılı bir şekilde kullanılmış fakat çok az çalışma hidrofil-lipofil denge (HLB) değerleri gibi parçacıklar üzerinde etkisi bulunan yüzey aktif parametrelerden bahsetmiştir. Bu çalışmanın amacı ise farklı HLB değerleri ile karıştırılmış yüzey aktif maddelerin ters mikro emülsiyon yönteminde kullanılarak HAP parçacıklarının hazırlanmasının uygulanabilirliğinin incelenmesi ve HLB değerinin parçacık boyutu üzerindeki etkisinin tartışılması ve ayrıca iki farklı metot ile hazırlanmış olan HAP parçacıklarının boyutunun karşılaştırılmasıdır.

Sun *et al.* (2005) Yaptığı çalışmalarında; tek-kristal hidroksiapatit (HAP) nanorodları, yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu (HRTEM), kızılötesi spektrum (IR) ve toz X-ışını difraksiyonu (XRD) ile karakterize edilen ters mikroemülsiyon yöntemi ile başarıyla sentezlenmiştir. Bu çalışmada 8-15 nm çap ve 25-50 nm çapında hidroksiapatit nanorodları hazırlamak için kuaterner ters mikroemülsiyon (TX-100 +

CTAB / n-bütanol + n-hekzanol / siklohekzan / su) kullanmanın uygulanabilirliği incelenmiştir. TEM ile gözlemlenen hidroksiapatit nanoparçacıklarının boyutu ve şeklindeki homojenlik, muhtemelen ara yüzey film üzerindeki farklı yüzey aktif maddenin farklı stabilizasyon işlevlerine atfedilir olduğunu belirtmişlerdir.

Xiao *et al.* (2005) çalışmalarında; HA kemik değiştirme ve/ya da zarar görmüş kemiğin tamir malzemesi olarak incelenmiştir. Nano boyutlu ya da az topaklanmış HA tozlarının sentezi için pek çok metot geliştirilmiştir. Fakat hiçbir metot toz kalitesi ve üretme fiyatı arasında ikna edilebilir bir dengeye sahip olmadığı görülmüştür. Bu çalışmada ultrason ve PEG'nin polimer seyrelticiisinin yer aldığı nano boyutlu ve az topaklanmış HA tozları hazırlamak için daha basit, ucuz ve etkili işlemler geliştirilmiştir. Sentezlenmiş tozlar XRD, TEM ve yüzey alanı analizi yapan BET ile incelenmiştir. Sonuçlara göre ultrason ve polimer seyreltici bir arada kullanılınca HA tozlarının topaklanması azalmıştır fakat ultrason tek başına kullanılınca topaklanmayı azaltmamıştır.

Han *et al.* (2006) yapılan çalışmada; nano boyutlu HAP, H_3PO_4 ve $Ca(OH)_2$ başlangıç maddeleri kullanılarak 30 dakika boyunca 600 psi ve $300^\circ C$ 'de mikrodalga bir cihaz içinde mikrodalga-hidrotermal metodu ile sentezlenmiştir. Kalsiyum fosfatın sentezinde önemli faktörler olarak uygulanan mikrodalga gücü ve Ca/P mol oranı belirtilmiştir. Düşük mikrodalga gücü (450W) ve 1.57 Ca/P oranında, $Ca(OH)_2$, $CaHPO_4$ ve HA sentezlenmiş tozdaki kalsiyum fosfat karışımında bulunmuştur. Fakat 550 W ve 1.67 oranındaki koşullarda sentezlenen tozda iki farklı morfolojiye sahip olan tek fazlı HA görülmüştür. Bir tanesi 4-15 nm genişliği ve 20-50 nm uzunluğunda iğne şekilli, diğeri ise 10-30 nm çapında küresel şekilli yapılar elde edilmiştir. Nano boyutlu HA tozunun saflığı ICP-MS tarafından %99.995 olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada, HA tozları mikrodalga-termal metodu ile fosforik asit ve kalsiyum hidroksitten sentezlenmiştir. HA sentezi mikrodalga'nın enerjisi ve Ca/P oranına göre değişiklik göstermiştir. Ayrıca daha önce mikrodalga-hidrotermal metot kullanılarak nano parçacıklı HA sentezi çalışılmamıştır. Sentez reaksiyonunu daha iyi anlamak için HA tozları ICP-MS, FT-IR ve XRD ile ölçülmüştür.

Feng *et al.* (2006) Yapılan çalışmada; SBF çözeltisini çözücü olarak kullanarak nano boyutlu kristal HA lifleri reaksiyon boyunca pH ayarlaması yapmadan 37°C’de SBF çözeltisi içinde sentezlenmiştir. HA liflerinin uzunluğu 60-100 nm arasında, çapı ise 3-5 nm olarak ölçülmüştür. HRTEM ile tanımlama sentezlenmiş HA liflerinin [0 0 1] ya da [0 1 0] olarak büyüdüğünü ve yapısal kusurlar içerdiğini göstermiştir. Termal yerçekimi analizi (TG) ve XRD HA lifleri için sıcaklık tedavisinin 700°C’den daha fazla olmaması gerektiğini belirtmiştir. Nano boyutunda boy ve çapa sahip olan HA lifleri kemik doku implantasyonu için uygun yapıdaki biyomateryallerden oluşmuştur. Bazı araştırmacılar HA nanoliflerinin 37°C’de sentezlendiğini söylemiş ve HA’ın özellikleri ve büyüme mekanizmasını anlamak için önemli bir konu olan mikro yapı üzerinde uğraşmışlardır. Burada ise 37°C’de SBF’de HA nano parçacıklarının sentezi anlatılmış ve HA liflerinin büyüme yönleri analiz edilmiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Kaplama prosesi için gerekli kimyasallar; amonyum hidrojen fosfat $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, kalsiyum asetat hidrat $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, çinko asetat dihidrat $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, amonyak çözeltisi (NH_3) , trietanolamin (TEA), 1-butanol ve aseton Sigma-Aldrich'ten temin edilmiş olup, hiçbir saflaştırma işlemi yapılmadan alındığı gibi kullanılmıştır. Taban malzeme olarak ticari saf ikinci kalite titanyum malzemeler (Cp-Ti) kullanılmış olup yerel tedarikçilerden temin edilmiştir. Cp-Ti numunesinin kimyasal bileşimi ve mekanik özellikleri Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2'de verilmiştir. Yüzey işlemleri uygulanmadan önce boyutları 25x25 mm olan Cp-Ti numuneler, 40, 80, 120, 400, 800 ve 1200 mesh SiC zımparalar ile kaba parlatmaya tabi tutulmuş ve 1 dakika sonra alkolle kurutulmuştur. Zımparalama kısmı tamamlanan numuneler son olarak alümina ile parlatma işlemine tabi tutulmuştur.

Çizelge 3.1. Cp-Ti malzemesinin kimyasal kompozisyonu (% Ağırlık)

Malzeme	Ti	C	Fe	H	N	O
Cp-Ti	99.2	Max. 0.1	Max. 0.3	Max. 0.01	Max. 0.03	Max. 0.25

Çizelge 3.2. Cp-Ti malzemesinin mekanik özellikleri

Akma Gerilmesi (MPa)	Çekme Gerilmesi (MPa)	Young Modülü (GPa)	Poisson Oranı	Kırılma Birim Uzaması (%)	Sertlik $\text{HV}_{0.1}$
275	345	103	0.37	20	140

Cp-Ti numuneleri ultrasonik temizleme cihazında 15 dakika süre ile sırasıyla aseton, etil alkol ve saf su ile yıkanıp, alkolle kurutulmuştur. Bu çalışmada SK3310HP model marka ultrasonik temizleme cihazı kullanılmıştır.

Ultrasoniğin temizlemede kullanılmasının amaçlarının başında daha hassas ve daha kısa süreli bir temizleme, kullanım kolaylığı ve enerji tasarrufu sağlaması gelmektedir. Ultrasonik temizlemelerde çeşitli uygulamalar gerçekleştirilebilir ve bunlardan bazıları temizlik ihtiyacına göre sayısı belirlenen (iki ya da daha fazla) transdüser ile temizlik, uzaktan kontrol, sıcaklık kontrolü ile hassas maddeleri belirli bir sıcaklıkta temizleme sistemi, sıvı (temizleme) tankı boyutuna göre çoklu temizleme sistemleri ve benzerleridir.

Her sistemin avantaj ve dezavantajı olduğu gibi ultrasonik temizleme sisteminin de avantaj ve dezavantajları mevcuttur. Bunlar aşağıda sıralanmıştır.

Ultrasonik temizlemenin avantajları:

- Ucuz ve az zahmetli bir temizlik sağlar.
- Temizleme yöntemine bağlı olarak çevre kirliliğine neden olmaz.
- Kör delikleri, yarıkları, çatlakları ve küçük menfezleri temizleyebilir
- Temizleme süreçlerinin hissedilir derecede kısa olması.
- Temizlenecek olan malzemeye kimyasal ve fiziksel olarak zarar vermez.
- Birçok sektörde çok geniş kullanım alanına sahiptir.

Ultrasonik temizlemenin dezavantajları:

- Çalışma şartları uygun olmadığında temizlenecek olan parça ile tankın yüzeyi pütürlü bir hal alabilir.
- Belirlenen frekans aralığından daha düşük frekanslar kavitasyon oluşumu açısından daha etkilidir fakat gürültü üretir.
- Frekans arttıkça daha fazla enerjiye gereksinim duyulur.

3.2. Sol-Jelli Daldırmalı Kaplama Yöntemi

Sol-Jelin Hazırlanması: Kaplamada kullanılmak üzere hidroksiapatit (HAP) ve farklı konsantrasyonlarda Zn doplu hidroksiapatit (Zn/HAP) çözeltileri hazırlanmıştır. Başlangıç olarak 0.79 g (100 ml) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ saf su ile çözündürülür ([A] çözeltisi). Zn konsantrasyonu 0.09 M (50 ml) ve Ca konsantrasyonu 0.01 M (50 ml) olacak şekilde ayarlanır. Hesaplamalara göre 0.33 g $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve saf sudan hazırlanan çinko asetat dihidrat çözeltisi elde edilirken ([B] çözeltisi), 0.711 g $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ([C] çözeltisi) ve saf sudan hazırlanan çözelti elde edilmiştir. Karıştırıcı cihazında uygun şartlar altında hızlı bir şekilde ve iyi bir karıştırma sağlanarak [B] çözeltisi [C] çözeltisine ilave edilmiştir. Karıştırma halinde $[\text{B} + \text{C} = \text{D}]$ çözeltisi [A]'ya eklenerek sıcaklık 90°C 'ye ayarlanıp ve $\text{pH} = 8$ olacak (derişik NH_3 çözeltisi ile) şekilde 3 saat boyunca karıştırılır. Ortaya çıkan süspansiyona vakumlu filtrasyon uygulanır. Elde edilen jel ürün 80°C 'de 1 gece boyunca etüvde kurutma işlemine tabi tutulur. Daha sonra etüvde kurutulan toz numunenin içine 60 ml kadar n-butanol ve 1,2 ml trietanolamin eklenerek tamamen çözünür hale gelinceye kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılır.

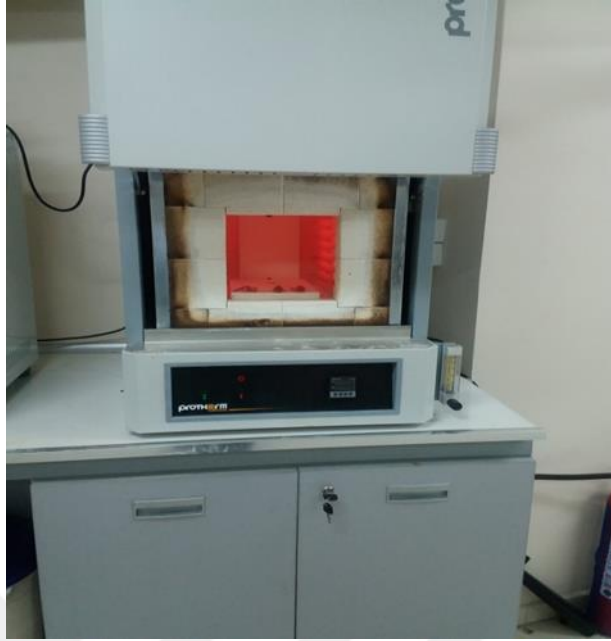
Kaplama Prosesi: Bu çalışmada Erzurum Teknik Üniversitesi bünyesinde bulunan PTL-MMB02 marka (Milimeter Grade Programmable Dip Coater with Drying Oven and Touch Screen Digital Controller) Dip Coater cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.1). Hazırlanan çözelti 25 ml lik beher içerisine alınarak dip-coating cihazına yerleştirilmiştir. Cihazın tutucularına tutturulan numuneler kaplama cihazı içerisinde 100 mm/dak hızla ve 10 dakika süre ile çözelti içerisine daldırılmış ve süzülmesi için de yine aynı hızla geri çekilerek 5 dakika kadar bekletilmiştir. Daha sonra numune 150°C 'ye getirilmiş ısıtma işlemi fırınına yerleştirilerek 15 dakika boyunca numuneler kurutulmuştur. Bu işlem iki kere tekrar edilerek iki döngü tamamlanmıştır. Üçüncü yani sonuncu döngüde kaplama yapılacak olan numuneler ısıtma işlemi fırınına yerleştirilerek fırının 800°C 'ye gelmesinden sonra 2 saat süre ile sinterleme işlemi yapılmıştır. Aynı işlemler bu defa da farklı konsantrasyonlarda 0.01 M Zn, 0.03 M Zn ve 0.05 M Zn doplu

HAP (Zn/HAP) çözeltiler hazırlanarak yapılmıştır. Yukarıda tarif edilen kaplama işleminin aynısı doplu çözeltiler için de yapılmıştır.



Şekil 3.1. Daldırmalı kaplama cihazı (Dip Coater)

Bu çalışmada Erzurum Teknik Üniversitesi bünyesinde bulunan ısıtma fırını olarak Protherm model marka fırın kullanılmıştır (Şekil 3.2). İşlem 800°C'ye kadar 5°C/min sıcaklık artış hızı ile ısıtılması ve belirli bir süre bekletildikten sonra aynı hızla soğutma yapılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Kalsinasyon fırınları işlem sürecince en önemli iki parametreyi, sıcaklık ve zamanı kontrol eder. Bazen bu parametrelere basınç da eklenebilir. Bu sayede sıcaklık ve zaman değerleri geleneksel olarak nitelenen yöntemlere göre oldukça etkili derecede azalabilir. Fırınlar aynı zamanda ilgili malzemeye göre gerekli atmosfer kontrolü, yağlayıcı ve bağlayıcıların giderilmesini de sağlar. Sinterleme atmosferi olarak hava, azot, argon, oksijen, hidrojen ve çeşitli gaz karışımları kullanılır. Sinterleme sırasında ne olacağını oksijen, CO, metan, CO₂ ve su buharının miktarları belirler.



Şekil 3.2. Isıl işlem fırını

3.3. Karakterizasyon

XRD Analizi: İşlemsiz ve işlem görmüş numunelerin faz analizleri Erzurum Teknik Üniversitesi bünyesinde bulunan GNR-Explorer model X-ışını kırınım ölçer (XRD) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. XRD ölçümlerinde $\lambda=1,7903000 \text{ \AA}$ dalga boyuna sahip Cu-K α ışınımı kullanılmış ve elde edilen sonuçlar The International Centre for Diffraction Data (ICDD) standart kartları ile karşılaştırılarak oluşan fazların kimyasal kompozisyonları tespit edilmiştir.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi: Kaplama sonrası yüzeyde üretilen filmin kalınlığı, yüzey görüntüsü, filmin kesit görüntüleri ve korozyon analizi sonrası yüzey görüntülerinin morfolojik analizi Erzurum Teknik Üniversitesi bünyesinde bulunan taramalı elektron mikroskobu FEI Quanta 250-FEG E-SEM cihazı ile incelenmiştir.

3.4. Sertlik Değerleri Ölçümleri

Daldırmalı kaplama (dip – coating) yöntemi uygulanarak HAP ve Zn/HAP ince film ile kaplanmış ve işlemsiz Cp-Ti numunelerinin sertlik ölçümleri için Şekil 3.3'te gösterilen 1 dinamik ultra-mikro sertlik ölçüm cihazı (Erzurum Teknik Üniversitesi) kullanılmıştır. Nano sertlik ölçümleri için 1mN'luk yük uygulanmıştır. Sertlik dağılımını belirlemek için, her bir numune yüzeyinin farklı bölgelerinden en az üç ölçüm yapılmış ve bu değerlerin ortalaması alınmıştır.



Şekil 3.3. Dinamik ultra-mikro sertlik ölçüm cihazı

3.5. Korozyon Testleri

Daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanan Cp-Ti numunelerinin ve işlemsiz Cp-Ti numunelerinin elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi için korozyon deneyleri yapılmıştır. Bu çalışmada korozyon testleri Atatürk Üniversitesi bünyesinde bulunan GAMRY Serisi G750TM Potentiostat/Galvanostat/ZRA cihazı kullanılarak Potensiyostat kullanımı için bilgisayar yazılımı (Gamry Framework) cihazında Tafel Tekniği ve OCP (Açık Devre Potansiyel) Tekniği kullanılarak yapay vücut sıvısı (SBF) içinde gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan SBF çözeltisinin bileşimi Çizelge 3.3'te verilmiştir. Polarizasyon ölçümleri Ag/AgCl referans elektrot (RE), karşı elektrot (CE)

durumunda ise grafit ve çalışma elektrotu (WE) olarak da deney numunesi kullanılmıştır.

SBF, pH değeri 7.4 ve sıcaklığı 37°C olacak şekilde hazırlanmıştır. SBF'yi hazırlamak için Çizelge 3.3'te verilen maddeler 500 ml deiyonize suda sırasıyla çözülmüş, elde edilen çözeltinin pH'si 7.4 olacak şekilde HCl ve tris (hidroksil metil) amin metan ile ayarlanmıştır. Hazırlanan süspansiyon cam şişelere boşaltılarak kapaklar sıkıca kapatılmıştır.

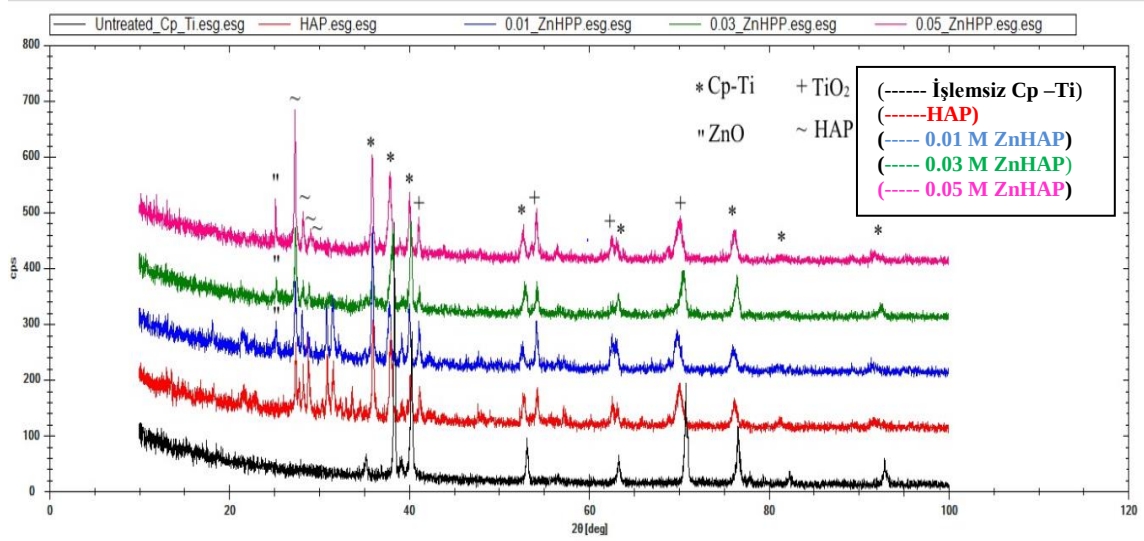
Çizelge 3.3. pH=7.4, litre için SBF içeriği (Kokubo *et al.* 1991)

Sıra	Reaktif	Miktar
1	NaHCO ₃	0.350 g
2	NaCl	7.996 g
3	KCl	0.224 g
4	K ₂ HPO ₄ · 3H ₂ O	0.228 g
5	MgCl ₂ · 6H ₂ O	0.305 g
6	1 kmol/m ³ HCl	40 cm ³
7	Na ₂ SO ₄	0.071 g
8	CaCl ₂	0.278 g
9	(CH ₂ OH) ₃ CNH ₂	6.057 g
10	1 kmol/m ³ HCl	pH 7,4 için yeteri kadar

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. XRD Analizleri

Kaplanmış tabakaların kristal yapısı hakkında bilgi edinmek için X-ışını kırınımı ölçümleri yapılmıştır. Doğrudan yüzeye ait yansımaları tespit edebilmek amacıyla XRD deneyleri düşük gerilim ve akım değerlerinde yapılmıştır. İşlemsiz Cp-Ti ve Cp-Ti üzerine HAP ve HAP'a farklı konsantrasyonlarda Zn doplanmıştır. İşlemsiz ve daldırmalı kaplama yöntemi ile TiO_2 ince film kaplanmış Cp-Ti numunelerden elde edilmiş XRD grafikleri Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. İşlemsiz Cp-Ti ve Cp-Ti üzerine HAP ve HAP'a farklı konsantrasyonlarda Zn doplanarak kaplanan filmlerine ait XRD grafiği

Daldırmalı kaplama sonrası yüzeyde oluşan TiO_2 film kalınlığı düşük olduğu için yansımalar taban malzemeden gelen pikleri de içermektedir. Doğrudan yüzeye ait yansımaları tespit edebilmek amacıyla XRD deneyleri düşük gerilim ve akım değerlerinde yapılmıştır. İşlemsiz Cp-Ti alfa titanyum yapıda olduğundan α -Ti pikleri görülmektedir. 800°C 'de yapılan kalsinasyon neticesinde yapıdaki Ti'un yüzeyde oksit film oluşturması ile grafikte anataz ve rutil fazlarının piklerinin varlığı görülmüştür.

Kullanılan yüksek sıcaklık neticesinde titanyumun kristal yapısındaki atom yoğunluğu artmış ve sonuçta anataz faza göre daha yoğun ve sık atomik yapıya sahip rutil fazın olduğu grafikten görülmektedir. Rutil fazı bu özelliklerinden dolayı anataz faza göre sert bir yapıdadır. Ayrıca TiO_2 'in termodinamik olarak en kararlı fazı rutil fazıdır. Aynı zamanda işlemsiz numune dışındaki diğer numunelerde HAP difraksiyon pikleri 24° ile 30° aralığında gözlemlendiğinden kaplamalarda HAP ince film oluşumunun gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Ayrıca HAP'e farklı konsantrasyonlarda Zn'nun doplanarak oluşturulan ince filmlere ait difraksiyonlarda grafikten görülmektedir. Doplanan Zn'nun konsantrasyonunun artması ile piklerin boyu uzamış ve oluşan çinko oksit difraksiyon pik şiddeti de artmıştır. Zn/HAP difraksiyon piki de 30° ile 32° aralığında gözlemlenmiştir. Bu sonuçlardan farklı konsantrasyonlarda Zn'nun HAP'e doplanmasının gerçekleştirilebildiği görülmektedir.

4.2. Sertlik Analizleri

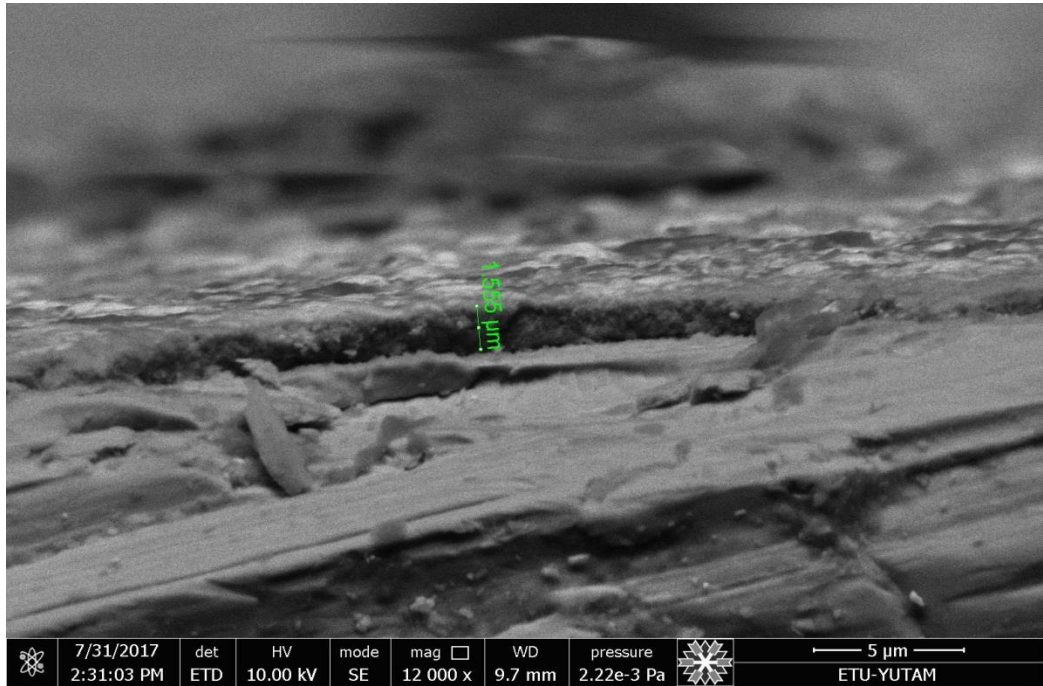
İşlemsiz Cp-Ti numunesi ve HAP ve farklı konsantrasyonlarda Zn doplanan HAP ince film kaplama yapılmış olan Cp-Ti numunelerine ait sertlik ölçüm değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Buna göre Yüzey işlemi uygulanmamış Cp-Ti malzemenin sertliği beklendiği gibi 180-200 $\text{HV}_{0.05}$ olarak ölçülmüştür. Yüzey işlemleri ile yüzey sertliğinin arttığı tespit edilmiştir. Sadece hidroksi apatit kaplanmış numunelerde yüzey sertliğinin yaklaşık 3 kat arttığı ve en yüksek yüzey sertlik değerinin 0.05 M Zn/HAP numunelerinde ölçüldüğü gözlemlenmiştir. Uygulanan yüzey işlemleri ile yüzeyin plastik şekil değişimi direncinin arttığı görülmektedir. Doplama değerinin artması ile birlikte bu direncin daha da arttığı belirlenmiştir. Bu durum çinko doplama işleminin özellikle dental uygulamalar gibi sert dokular yerine kullanılan implant malzemelerden beklenen yüzey sertliğini sağlayacağı düşünülmektedir.

Çizelge 4.1. İşlemsiz numune, HAP ve farklı konsantrasyonlarda Zn doplanmış Zn/HAP ince filmlerine ait sertlik ölçüm değerleri

Numune Adı	Sertlik Değeri (HV _{0.05})
İşlemsiz	180-200
HAP	640-660
0.01M Zn/HAP	760-780
0.03M Zn/HAP	980-1000
0.05M Zn/HAP	1080-1100

4.3. Kaplama Kalınlığı Analizleri

Cp-Ti üzerine yapılan hidroksi apatit ve farklı konsantrasyonlarda Zn doplanan hidroksi apatit filmlerinin SEM kesit görüntülerinden kalınlık tayini yapıldığında kaplanan bütün ince filmlerin kalınlıklarının yaklaşık 1.5 µm olduğu tespit edilmiştir. Bütün kaplamalar için örnek olması açısından 0.05 M Zn doplanmış HAP ince film kaplı numuneye ait kesit görüntüsü Şekil 4.2’de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. 0.05 M Zn/HAP ince film kaplı numunesinin kesitine ait SEM görüntüsü

4.4. Çözelti Dayanım Deneyleri

0.05 M Zn/HAP filmi ile kaplanmış numunelerden 3 adet ve HAP filmi ile kaplanmış 3 adet numune alınarak 20 ml'lik beherlerde farklı 3 adet çözelti içerisine (SBF- HCl- YTS) daldırılmıştır. Kaplanan numunelerin implant malzemelerinde kullanılma düşüncesinden dolayı, vücut sıvısı için; yapay vücut sıvısı (SBF), mide asiti olduğu için; derişik HCl ve tükürük için; yapay tükürük sıvıları (YTS) insan vücudunda bulunan sıvılar olduğundan deney çözeltileri olarak seçilmiştir. Deney düzeneği Şekil 4.3'te gösterilmiştir. Çözelti içerisine numuneler daldırılmadan önce her bir numunenin deney öncesi kütleleri ölçülmüştür. Numunelerin hepsi 72 saat süre boyunca çözeltiye dayanım testine tabi tutulmuştur. Aynı şekilde deney sonrası her bir numunenin tekrar kütleleri ölçülmüş olup test sonuçları Çizelge 4.2'te verilmiştir.



Şekil 4.3. HAP ve 0.05 M Zn/HAP ince film kaplı numuneler için çözelti dayanım test düzeneği

Çizelge 4.2. HAP ve 0.05 M Zn/HAP ince film kaplı numuneleri için çözelti dayanımı test sonuçları

	Test Öncesi (g)		Test Sonrası (g)		% Ağırlıkça Kayıp	
	0.05 M Zn/HAP	HAP	0.05 M Zn/HAP	HAP	0.05 M Zn/HAP	HAP
SBF	8.96	9.24	8.95	9.23	0.11	0.11
HCI	9.26	9.28	9.24	9.22	0.2	0.65
YTS (pH=9)	9.19	9.30	9.18	9.28	0.11	0.22

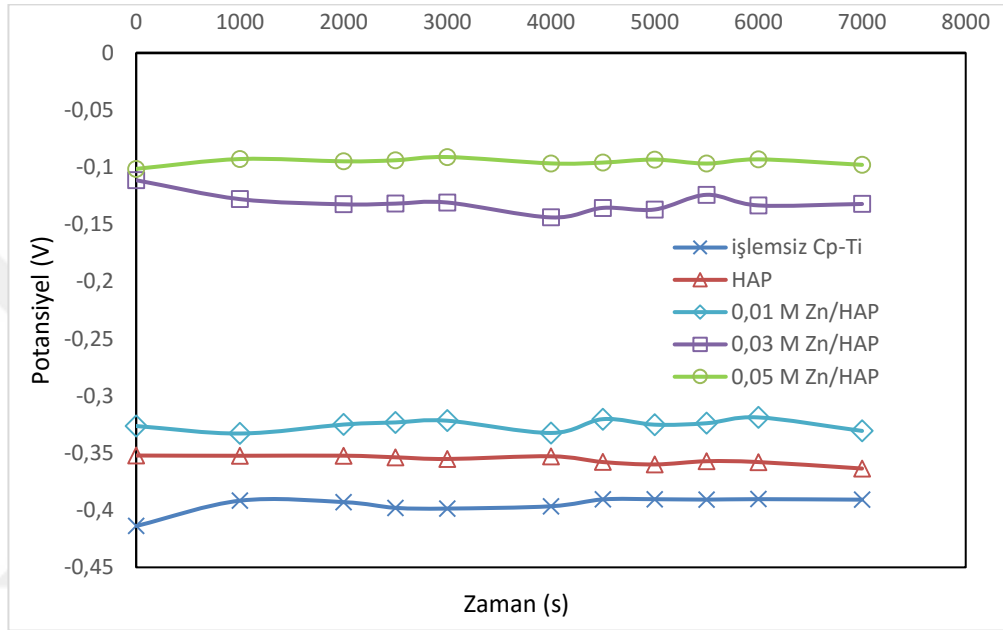
4.5. Elektrokimyasal Analizler

Kullanılan işlemsiz, HAP ile ve farklı konsantrasyonlarda Zn doplanmasıyla üretilen HAP ince filmleri ile kaplanmış Cp-Ti numunelerinin insan vücudunda sergileyeceği dayanımı tayin etmek için elektrokimyasal denemeler 37°C’de yapay vücut sıvısı (SBF) içinde gerçekleştirilmiştir.

4.5.1. Açık devre potansiyeli (OCP) ölçümleri

OCP, bir elektrolite daldırılmış iki iletken kutup arasında hiç akım geçmezken doğal olan elektriksel potansiyel farka denir. Açık devre potansiyeli (OCP) serbest korozyon potansiyeli olarak da bilinir (Aramaki *et al.* 1995). OCP analizi yapılarak sistemin dengeye geldiği süre ve ayrıca korozyon mekanizmasının pasif ve aktif davranışlar arasındaki geçişlerin hangi sürede gerçekleştiğini tayin etmeye yarar. İşlemsiz, HAP ince film kaplı, sırasıyla 0,01 M, 0,03 M ve 0,05 M Zn doplu HAP ince filmlerle kaplı Cp-Ti numunelerinin denge potansiyellerinin tespiti için SBF çözeltisi elektrolit olarak kullanılarak 7200 saniye süresince açık devre şartlarında bu numunelerin OCP eğrileri tayin edilmiş ve Şekil 4.4’te gösterilmiştir. Film kaplı numunelerin işlemsiz numuneye göre daha pozitif potansiyel değerlere ve aynı zamanda da daha soy karakterlere sahip oldukları Şekil 4.4’ten görülmektedir. Bununla birlikte HAP’e Zn doplaması yapılan numunelerin ise potansiyel değerlerinin pozitifliğinin ve soy karakterlerinin daha da fazla olduğu tespit edilmiştir. Bu da film kaplı numunelerin işlemsiz numunelere göre

korozyona karşı daha yüksek dirençlere sahip oldukları anlamına gelmektedir. Aynı zamanda HAP'e Zn doplaması yapılarak kaplanan numunelerin korozyona karşı dirençlerinin ise işlemsiz ve HAP ile kaplanan numunelerden daha fazla olduğu tayin edilmiştir.



Şekil 4.4. İşlemsiz ve ince film kaplı Cp-Ti numunelerinin OCP eğrileri

4.5.2. Potansiyodinamik polarizasyon analizleri

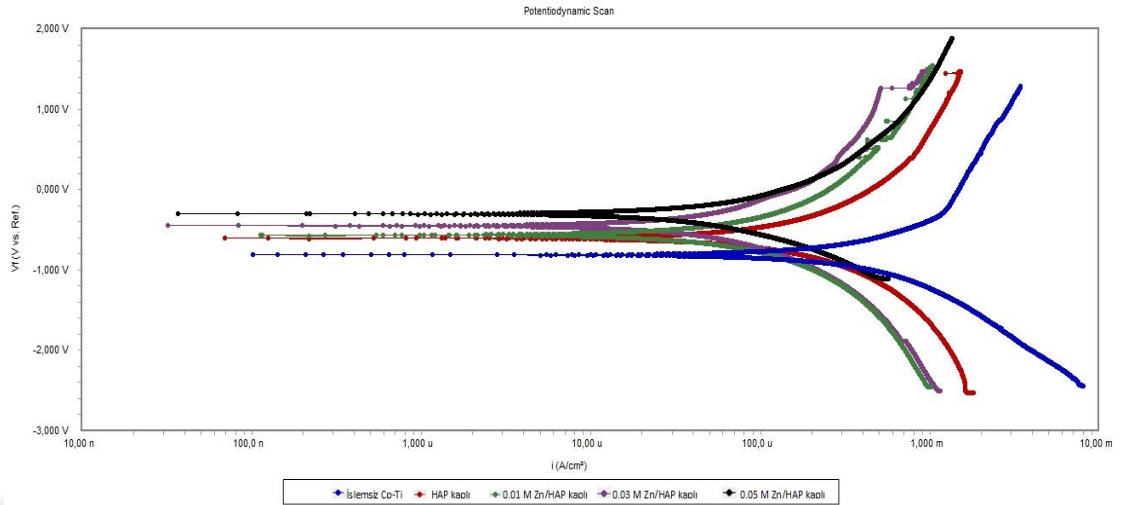
Elektrot potansiyelinin sabit bir hızla sürekli bir şekilde değiştirilerek sisteme yüklenen her potansiyel değere karşılık gelen akım yoğunluğunun kaydedildiği teknik potansiyodinamik polarizasyon yöntemidir. Bu teknikte korozyon hızı, Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile değerlendirilir (Doruk 2014; Aslan 2017).

Potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri, işlemsiz, HAP ve farklı konstrasyonlarda Zn doplanarak oluşturulan HAP (Zn/HAP) ince filmleri ile kaplanan Cp-Ti numunelerinin aktif ve pasif davranışlarının karşılaştırıldığı akım yoğunluğu-gerilim eğrileri Şekil 4.5'te verilirken, korozyon potansiyeli (E_{corr}), korozyon akımı (I_{corr}), korozyon direnci (R_p) ve korozyon miktarı gibi korozyon parametrelerinin test sonuçları Çizelge 4.3'te

gösterilmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri 1 mV/s tarama hızı kullanılarak açık devre potansiyeline karşı yapılmış ve ölçüm aralığı ise -1 V ile 2 V arasında tutulmuştur. Tafel eğimleri olarak bilinen β_a ve β_c anodik ve katodik sabitlerinin değerleri Şekil 4.5'teki Tafel eğrilerinden tespit edilmiştir. Eğrilerin polarizasyon dirençleri (R_p) ise Stern-Geary denkleminde (Denklemler 4.1) hesaplanmıştır.

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 \times I_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \quad (4.1)$$

Korozyon test sonuçlarından görüldüğü üzere yapılan film kaplamalar Cp-Ti'un korozyon direncini artırıcı yönde, olumlu bir şekilde etkilemiştir. Cp-Ti'un α -Ti yapısında olduğu XRD grafiğinden de görülmektedir. İşlemsiz Cp-Ti'un faz yapısının α -Ti yapıda olması sebebiyle korozyona karşı direncinin yüksek olmasına rağmen, korozif bir ortamda korozyona uğrayabilecek bir yapıdadır. Bu malzeme üzerine pasif yapıda olan oksit tabakalar oluşturularak korozyona karşı bir direnç sağlanmaktadır. Yüksek korozyon direncine sahip Cp-Ti'un kaplanma işlemi neticesinde yüzey üzerinde oluşturulan film tabakası sonucu, korozyona karşı direnci artmaktadır (Çomaklı 2013). Çizelge 4.3 ve Şekil 4.5'ten de görüldüğü üzere Cp-Ti taban malzemesi üzerine kaplanan HAP ve Zn doplu HAP filmler korozyon ortamında taban malzeme için koruyucu bir tabaka olmuş ve taban malzemenin korozyona uğramasına engel olarak korozyona karşı direnç sağlamışlardır. Elde edilen korozyon test sonuçlarından film kaplı olan bütün taban malzemelerin korozyon dirençleri, işlemsiz taban numuneninkinden daha fazla olduğu gözlenmiştir. Kaplanan filmlerden ise Zn doplu HAP filmlerinin korozyon dirençleri dopsuz HAP filmlerinin korozyon direncinden daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanında korozyon direncinin doplanan Zn'nun kontrasyonunun artması ile de arttığı korozyon testi sonuçlarından elde edilmiştir. Taban malzemenin film ile kaplanması ile korozif ortam olan elektrolitin taban malzemeye teması engellenmiş olup korozyon mekanizması için tamamlanması gereken devre için ihtiyaç duyulan katyonlar filmde yer alan (+) yüklü iyonların elektrolit ortamına salınması ile taban malzemedeki katyonlar korunmuştur. Böylece malzemenin korozyona uğramasına engel olunmuştur.



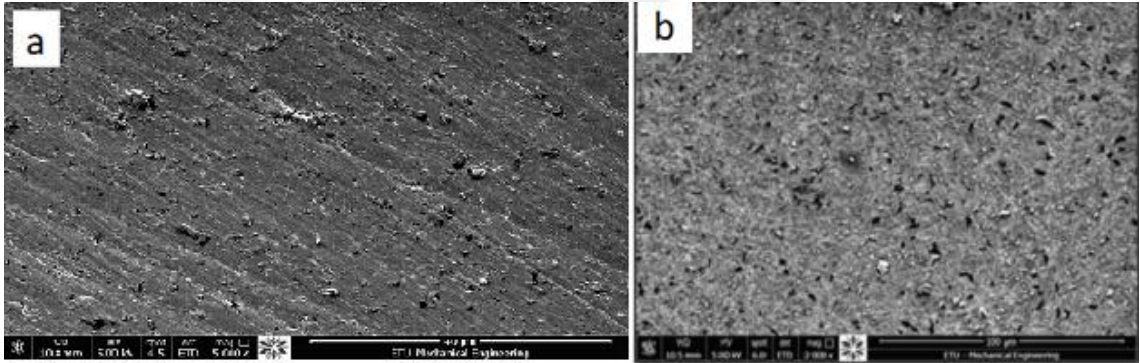
Şekil 4.5. İşlemsiz ve film kaplı Cp-Ti numunelerinin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

Çizelge 4.3. İşlemsiz ve film kaplı Cp-Ti numunelerinin korozyon test sonuçları

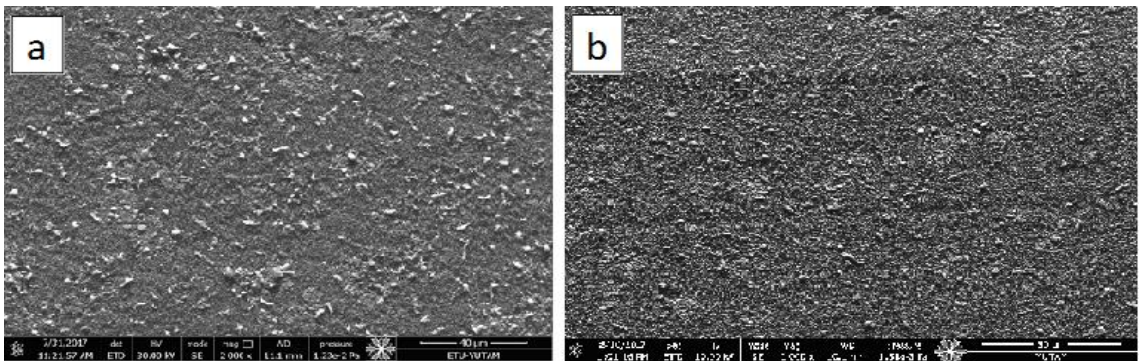
Numune	E_{corr} (mV)	I_{corr} (mA/cm ²)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	R_p (k Ω cm ²)	Korozyon Miktarı (m/yıl)
İşlemsiz Cp-Ti	-450	$4.06 \cdot 10^{-4}$	901,4	840	410,97	77,56
HAP	-366	$13.4 \cdot 10^{-5}$	1012	669,7	1307,6	56,56
0.01 M ZnHAP	-304	$2.92 \cdot 10^{-5}$	308	409,4	2617,1	13,16
0.03 M ZnHAP	-181	$3.13 \cdot 10^{-6}$	61,6	60,51	10288,2	4,629
0.05 M ZnHAP	-159	$1.29 \cdot 10^{-6}$	429,3	413,6	29261,1	0,542

Korozyon direncini etkileyen faktörlerden birinin de yüzey morfolojisi olduğu bilinmektedir. Ayrıca daha pürüzsüz yüzeylerin daha büyük korozyon direnci gösterdiği tahmin edilmektedir (Aslan 2017). İşlemsiz ve film kaplı Cp-Ti numunelerinin SBF'deki elektrokimyasal testi öncesinde ve sonrasında yüzeylerin görüntüleri alınmıştır. Şekil 4.6, Şekil 4.7, Şekil 4.8, Şekil 4.9, Şekil 4.10'da korozyon öncesi ve korozyona uğramış işlemsiz, HAP ile ve 0.01 M, 0.03 M ve 0.05 M Zn/HAP kaplı Cp-Ti numunelerine ait SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.6'dan görüldüğü üzere korozyon sonrası işlemsiz Cp-Ti numunesinin üzerinde çukurcuk tipi korozyon hasarı

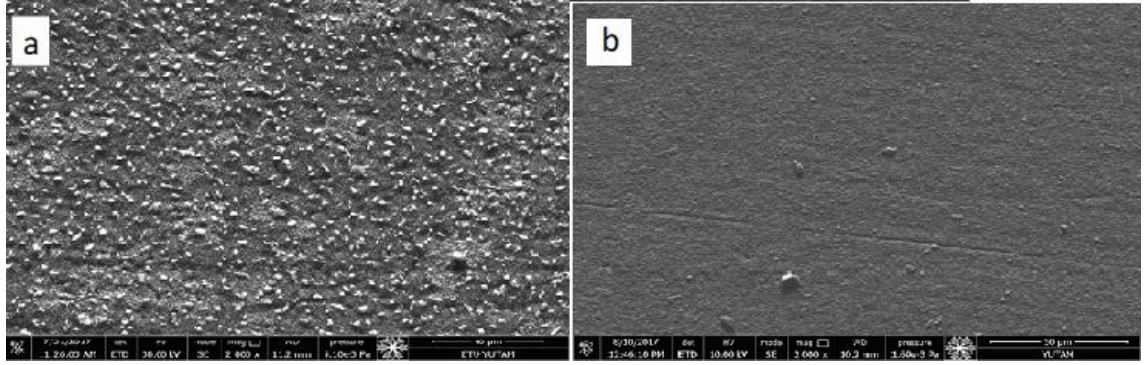
meydana gelmiştir. Film kaplamaların yapıldığı numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde kaplamaların iğnemsî yapıda oldukları şekillerden görülmektedir. Aynı zamanda kesit görüntüsü olan Şekil 4.2’den kaplamanın üst yüzeyinin iğnemsî yapıda olduğu ancak bu yapının malzemenin yüzeyine doğru gitmeyip düzleştiği görülmektedir. Bu da korozyon için kullanılan elektrolitin boşluklardan taban malzemenin yüzeyine gitmesine engel olabileceğini ve kaplamanın malzemenin korozyona karşı iyi bir bariyer oluşturacağı anlamına gelebilmektedir. Kaplamaların yapıldığı numuneler için korozyon öncesi ve korozyon sonrası SEM görüntüler değerlendirildiğinde ise işlemsiz numunedeki gibi çukurcukların olmadığı, yüzeydeki iğnemsî yapıların değişimlerinin korozyon esnasında filmde iyon salınımı olduğu için madde kaybı yüzünden lokal korozyon olarak gerçekleştiği görülmektedir (Şekil 4.7, Şekil 4.8, Şekil 4.9, Şekil 4.10).



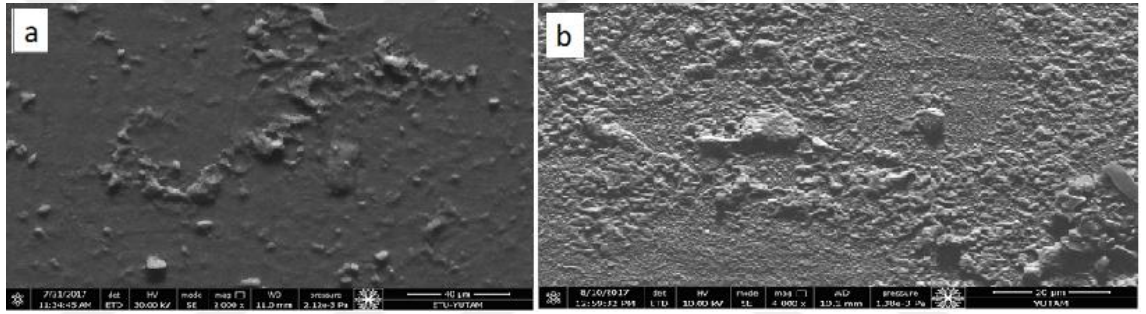
Şekil 4.6. İşlemsiz Cp-Ti numunelerinin **a)** Korozyon öncesi **b)** Korozyon sonrası SEM görüntüleri



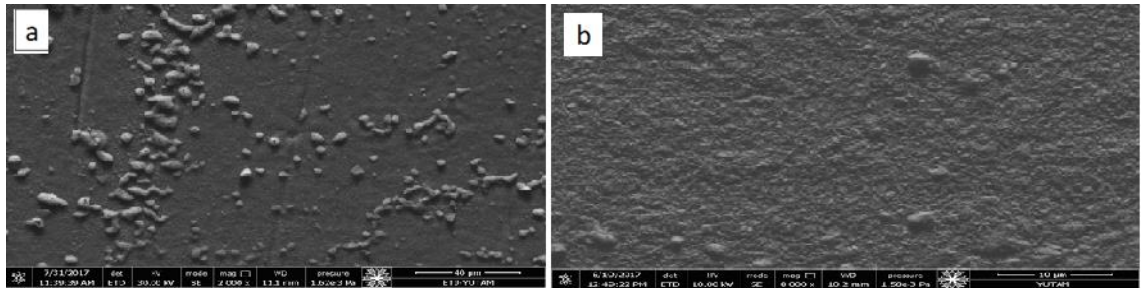
Şekil 4.7. HAP ile kaplı Cp-Ti numunelerinin **a)** Korozyon öncesi **b)** Korozyon sonrası SEM görüntüleri



Şekil 4.8. 0.01 M Zn/HAP ile kaplı Cp-Ti numunelerinin **a)** Korozyon öncesi **b)** Korozyon sonrası SEM görüntüleri



Şekil 4.9. 0.03 M Zn/HAP ile kaplı Cp-Ti numunelerinin **a)** Korozyon öncesi **b)** Korozyon sonrası SEM görüntüleri

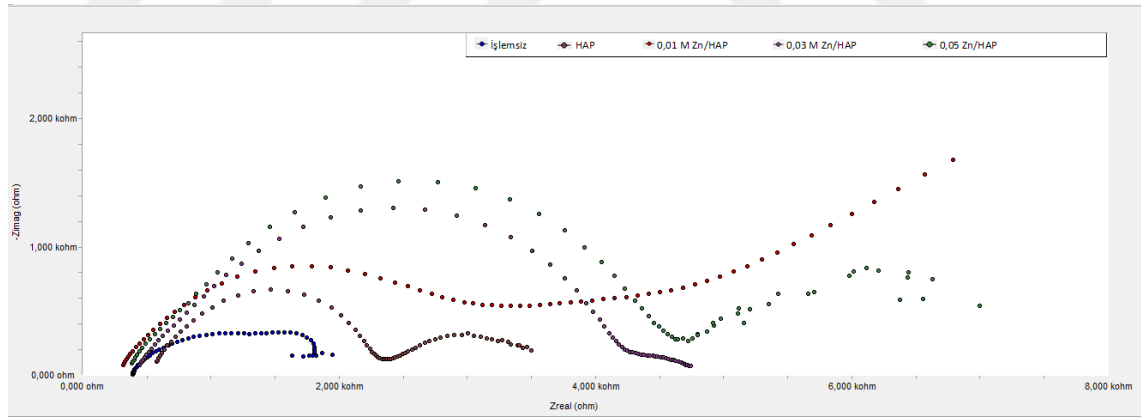


Şekil 4.10. 0.05 M Zn/HAP ile kaplı Cp-Ti numunelerinin **a)** Korozyon öncesi **b)** Korozyon sonrası SEM görüntüleri

4.5.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizleri

İşlemsiz Cp-Ti, HAP ince filmi ile kaplanmış ve 0,01 M, 0,03 M ve 0,05 M Zn ile doplanarak üretilen HAP ince filmi ile kaplanmış Cp-Ti numunelerinin korozyon

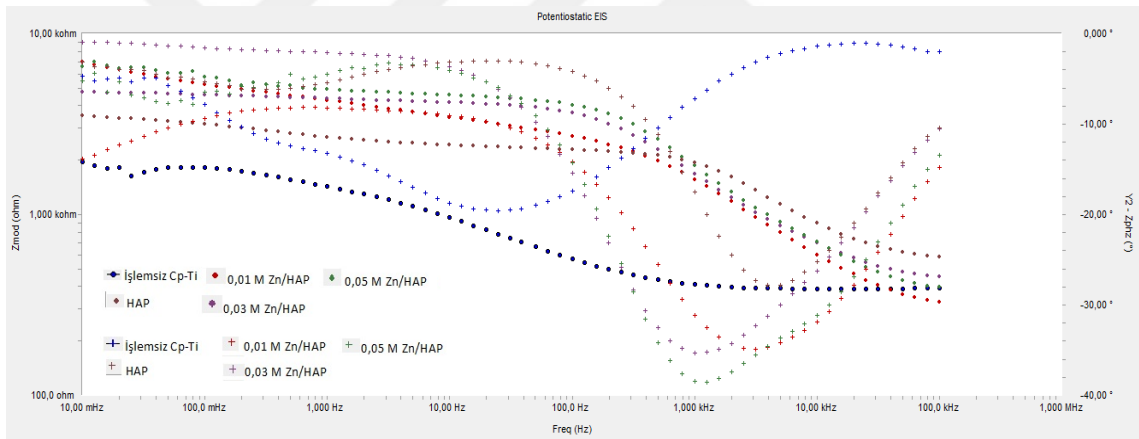
dirençlerini tayin etmek için yapılan EIS ölçümleri neticesinde elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.10’da gösterilmiştir. Nyquist eğrilerinde kapasitif dairelerin çapının artması ile korozyon direncinin de arttığı bilinen bir gerçektir (Çomaklı vd). Şekil 4.11’den de görüldüğü üzere ince film kaplı Cp-Ti numunelerinin hepsinin kapasitif daire çapları işlemsiz Cp-Ti numunesinin kapasitif daire çapından daha geniştir. Bu da demek oluyor ki film kaplı numunelerin dirençleri işlemsiz numuneninkinden daha fazladır. Aynı zamanda şekil incelendiğinde HAP’e Zn doplamasının yapılması ile Zn doplu HAP ince filmi ile kaplanmış Cp-Ti numunelerinin kapasitif dairelerinin çapları da dopsuz HAP ince filmi ile kaplı numunelerden daha fazla olduğu görülmektedir. Yani Zn doplu HAP ince filmleri ile kaplı numunelerin korozyon dirençleri HAP ince filmi ile kaplı numuneninkinden daha fazladır. Bunun yanında doplanan Zn’nun miktarının artması ile de kapasitif daire çaplarının arttığı aşıkardır. Bu durumda bütün numuneler içinde kapasitif daire çapı en büyük olan 0,05 M Zn doplu HAP ince filmi ile kaplı Cp-Ti olduğundan, korozyon direnci en yüksek olan numune de budur.



Şekil 4.11. İşlemsiz ve ince film kaplı Cp-Ti numunelerinin Nyquist eğrileri

Şekil 4.12’de işlemsiz ve ince film kaplı Cp-Ti numuneleri için bode eğrileri verilmiştir. Buna göre işlemsiz numune için faz açısı pikinin tekli olmasından dolayı tek zaman sabiti davranışı sergilediği söylenebilmektedir. Bu da, işlemsiz numune için korozyon prosesinin tek kapasitans ve yük transfer direncine sahip olduğu anlamına gelmektedir (Çomaklı vd). Bu bölgede işlemsiz numune için elde edilen en yüksek faz açısı yaklaşık 20° ’dir. Diğer taraftan ince film kaplı numuneler için ise faz açısı piklerinin ikili

olmasından dolayı çift zaman sabitli davranışa sahip oldukları ve korozyon proseslerinin ikişer kapasitans ve ikişer dirençten oluştuğu anlamına gelmektedir (Çomaklı vd). Bode eğrileri düşük ve orta seviyeli frekans aralıklarında sahip oldukları en yüksek faz açıları değerleri sırasıyla; 0,05 M Zn doplu HAP ince filmi için 6° ve 40° , 0,03 M Zn doplu HAP ince filmi için 5° ve 35° , 0,01 M Zn doplu HAP ince filmi için 4° ve 34° , dopsuz HAP ince filmi için 3° ve 27° olarak tespit edilmiştir. Bode eğrilerinden ince film kaplı numunelerin empedans değerlerinin işlemsiz numuneninkinden daha fazla olduğu görülmektedir (Çizelge 4.5). İşlemsiz numune ve ince kaplı numunelerin empedans değerleri karşılaştırıldığında en yüksek empedans değerinin 0,05 M Zn doplu HAP ince film kaplı Cp-Ti numunesine ait olduğu görülürken, en düşük empedans değeri işlemsiz Cp-Ti numunesinde tespit edilmiştir.

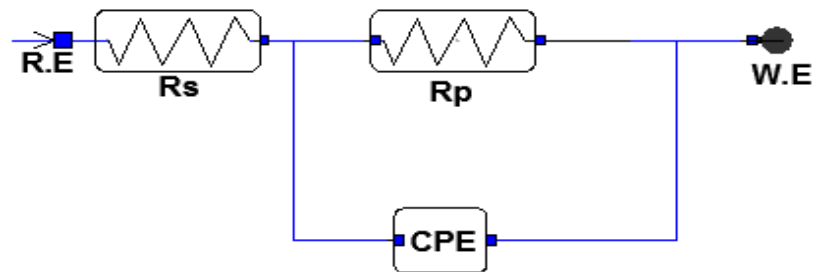


Şekil 4.12. İşlemsiz, HAP ve farklı konsantrasyonlarda Zn doplanmış HAP ince film kaplı numunelerinin Bode eğrileri

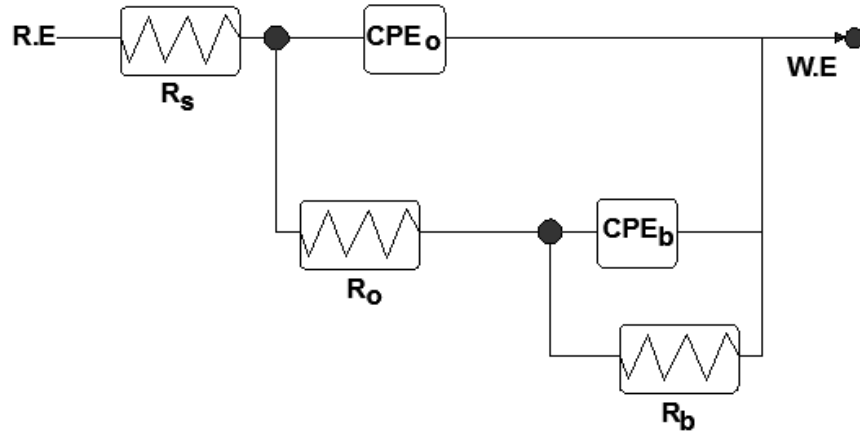
Yukarıdaki EIS analizleri sonuçları değerlendirildiğinde işlemsiz Cp-Ti numunesi için bir eşdeğer devrenin Şekil 4.13’de gösterilen devre ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Buna göre, R_s ; çözelti (elektrolit) direnci, R_p ; polarizasyon direnci, CPE de; sabit faz elemanı kapasitansını temsil etmektedir. Bununla birlikte ince film kaplı Cp-Ti numuneleri için eşdeğer devre de yine Şekil 4.14’de gösterilen devre ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Bu devre ise R_s ; çözelti (elektrolit) direnci, CPE₀; ince film tabakasının sabit faz elemanı kapasitansı, R_0 ; ince film tabakasının direnci, CPE_b; TiO₂ sınır tabaka sabit faz elemanı kapasitansı ve R_b ; TiO₂ sınır tabaka direncinden oluşmaktadır.

Analiz sonucu tayin edilen empedans verileri Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’de gösterilen devrelerden Zsimpwin yazılımı kullanılarak elde edilmiş Çizelge 4.5’te verilmiştir. Çalışma ve referans elektrotu arasında yer alan çözelti direnci, elektrokimyasal hücrenin empedansına ait dirençtir. Çözelti direnci; iyon konsantrasyonuna, iyon türüne, sıcaklığa ve yüzey geometrisine bağlıdır. Polarizasyon direnci oksit tabakanın direncini ifade eder (Çomaklı vd; Aslan 2017).

Elde edilen sonuçlara göre polarizasyon direnci (R_p) çözelti direnci R_s ile seri bağlıdır. Bu da işlemsiz Cp-Ti üzerinde bulunan pasif oksit tabakasından kaynaklanmaktadır. Bu pasif filmin varlığının potansiyodinamik çalışmaların bir sonucu olduğu aşikardır. Diğer taraftan kaplı olan bütün filmlerin çiftli zaman sabitlerinin CPE_0 ’ın R_0 direncine paralel olduğu iğnemsî yapı tabakanın yüksek frekans karakteri ile ilgilidir. Ayrıca CPE_b R_b direncine paralel ve filmin sınır tabakasının düşük frekans karakteri ile ilgilidir. Bu korozyon prosesinin yük transfer olayı ile kontrol edildiğini gösterir. Çizelge 4.5’ten bütün filmlerde iğnemsî yapı tabakanın R_0 direncinin sınır tabaka direnci R_b ’den yüksek olduğu ve taban malzemenin korozyon korunmasında önemli bir katkısının olduğu görülmektedir. Aynı zamanda iğnemsî yapı kaplamanın ince film direnci olan R_0 değerlerinin HAP içindeki Zn konsantrasyonunun artışı ile de arttığı görülmektedir. (Çomaklı vd; Ghasemi vd) . Sonuçlar karşılaştırıldığında en yüksek R_0 direncine 0,05 M Zn doplu HAP filminde rastlanmaktadır (Çizelge 4.5). Buna göre bütün sonuçlar değerlendirildiğinde bu kaplamalar içinde en iyi korozyon direncini 0,05 M Zn doplu HAP filminin kaplı olduğu numunenin gösterdiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.13. İşlemsiz Cp-Ti numunesine ait eşdeğer devre



Şekil 4.14. Film kaplı numunelere ait eşdeğer devre

Çizelge 4.4. İşlemsiz ve film kaplı numunelerin yapay vücut sıvısındaki (SBF) EIS parametre sonuçları

Numune	$R_s(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_o(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	CPE_o		$R_b(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	CPE_b	
			$Y_o(\Omega^{-1} \text{s}^n \text{cm}^{-2})$	N		$Y_o(\Omega^{-1} \text{s}^n \text{cm}^{-2})$	n
İşlemsiz	140	-	-	-	592	$34,8 \times 10^{-5}$	0,50
HAP kaplı	214,4	$4,79 \times 10^4$	$21,48 \times 10^{-5}$	0,90	$21,32 \times 10^2$	$84,28 \times 10^{-6}$	0,91
0,01MZn/ HAP kaplı	264,7	$11,26 \times 10^4$	$6,92 \times 10^{-5}$	0,94	$59,03 \times 10^2$	$7,08 \times 10^{-6}$	0,71
0,03MZn/ HAP kaplı	476,5	$25,11 \times 10^5$	$64,34 \times 10^{-6}$	0,95	$71,34 \times 10^3$	$18,15 \times 10^{-7}$	0,55
0,05MZn/ HAP kaplı	499,8	$90,46 \times 10^5$	$25,26 \times 10^{-6}$	0,81	$131,3 \times 10^3$	$2,91 \times 10^{-7}$	0,69

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, ticari saf titanyum (Cp-Ti) üzerine, sol-jel yöntemi kullanılarak daldırma kaplama ile hidroksiapatit ve farklı konsantrasyonlarda Zn doplanmış hidroksiapatit çözeltileri ile ince film kaplaması gerçekleştirilmiştir. Kaplanan numuneler üzerinde, XRD, SEM yüzey görüntüleme, film kalınlığı, sertlik, çözelti dayanım ve elektrokimyasal analizleri yapılmıştır. Buna göre elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- İşlemsiz Cp-Ti ile HAP ve farklı konsantrasyonlarda Zn doplu HAP ince filmler ile kaplı numunelerin XRD analizlerinden elde edilen sonuçlara göre arayüzeyde anataz fazında TiO_2 tabakası meydana gelmişken, HAP ve ZnO piklerinin varlığı da tespit edilmiştir. Doplanan Zn miktarının artışıyla ZnO piklerinin yoğunluğu ve şiddeti artmıştır.
- İşlemsiz Cp-Ti numunesi ve HAP ve farklı konsantrasyonlarda Zn doplanan HAP ince film kaplama yapılmış olan Cp-Ti numunelerine sertlik ölçümleri yapılmış ve yüzey işlemi uygulanmış numunelerde yüzey sertliğinin arttığı tespit edilmiştir. HAP'e doplanan Zn miktarının artması ile sertliğin de arttığı gözlemlenmiştir. En yüksek sertlik değerine 0,05 M Zn/HAP ince film kaplı numunelerde rastlanmıştır.
- HAP ve Zn doplu HAP ince film kaplamalarının yapıldığı numunelerden kesit alınarak yapılan kalınlık tayininde, bütün ince film kaplamalarının kalınlıklarının yaklaşık aynı olduğu ve bütün kaplama kalınlıklarının yaklaşık $1.5 \mu\text{m}$ 'ye eşit olduğu tayin edilmiştir.
- HAP ve 0,05 M Zn/HAP ince film kaplı numuneler için çözelti dayanım testleri vücut sıvı simülasyonları olan SBF- HCl- YTS sıvıları içinde 72 saat süre ile yapılmıştır. Buna göre elde edilen sonuçlardan bütün ince filmlerdeki ağırlıkça kaybın %1'in altında olduğu görülmüştür. Sonuçlar değerlendirildiğinde ise en fazla kütle kaybı HCl çözeltisine maruz bırakılmış HAP ince filmi ile kaplanmış numunede görülmüş olup, kütle kaybı değeri %0.65 olarak tespit edilmiştir.

- Elektrokimyasal analizler yapılarak elde edilen ince film kaplamalarının işlemsiz numuneye göre korozyon dayanımları tayin edilmiştir. Buna göre Cp-Ti'un ince film ile kaplanması ile yani yapılan yüzey işlemleri ile korozyon direncinin işlemsiz Cp-Ti'dan daha iyi olduğu ve arttığı tespit edilmiştir. Her bir numunenin polarizasyon eğrileri değerlendirildiğinde, kaplanan filmlerden Zn doplu HAP filmlerinin korozyon dirençlerinin dopsuz HAP filmlerinin korozyon direncinden daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanında korozyon direncinin doplanan Zn'nun konstrasyonunun artması ile de arttığı korozyon testi sonuçlarından elde edilmiştir. Ayrıca en düşük korozyon hızı 0,542 m/yıl ile 0.05 M Zn/HAP ince film kaplı numunelerden elde edilmiştir.
- Bütün numunelerin korozyon öncesi ve sonrası SEM görüntüleri alındığında işlemsiz Cp-Ti numunesinin üzerinde çukurcuk tipi korozyon hasarının meydana geldiğini, film kaplamaların yapıldığı numuneler için ise görüntüler değerlendirildiğinde, işlemsiz numunedeki gibi çukurcukların olmadığı, yüzeydeki iğnemsî yapıların değişimlerinin korozyon esnasında filmde iyon salınımı olduğu için madde kaybı yüzünden lokal korozyon olarak gerçekleştiği düşünülmektedir.
- Bütün numuneler için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizleri yapıldığında Nyquist eğrilerinden ince film kaplı Cp-Ti numunelerinin hepsinin kapasitif daire çaplarının işlemsiz Cp-Ti numunesinin kapasitif daire çapından daha geniş olduğu görülmüştür. Yani film kaplı numunelerin dirençlerinin işlemsiz numuneninkinden daha fazla olduğu bu sayede tayin edilmiştir. Ayrıca Zn doplu HAP numunelerinin kapasitif dairelerinin çapları da dopsuz HAP ince filmi ile kaplı numunelerden daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Yani Zn doplu HAP ince filmleri ile kaplı numunelerinin korozyon dirençleri HAP ince filmi ile kaplı numuneninkinden daha fazla olduğu, doplanan Zn'nun miktarının artması ile de kapasitif daire çaplarının arttığı ve bütün numuneler için de kapasitif daire çapı en büyük olan yani korozyon direnci en büyük olan numunenin 0,05 M Zn doplu HAP ince film kaplı numunenin olduğu tayin edilmiştir.
- EIS analizinde Bode eğrileri değerlendirildiğinde en yüksek faz açısı değeri ve en yüksek empedans değeri 0,05 M Zn doplu HAP ince filmi için elde edilirken, en düşük empedans değeri işlemsiz numune ile elde edilmiştir. Ayrıca elde edilen EIS

sonuçlarından işlemsiz numune ve ince film kaplı Cp-Ti numunelere uygun eşdeğer devreler tespit edilmiştir. Böylece devreye ait dirençler ve kapasitanslar tayin edilmiştir.

Yapılan bu çalışmada elde edilen ince film kaplamalarının Cp-Ti'un yüzey morfolojisinin kuvvetlendirilmesinde olumlu rol oynadığı yapılan analizler sonucunda tespit edilmiştir. Kullanılan filmin hidroksiapatit temelli olmasından dolayı implant malzemelere kullanımının uygunluğunu teyit etmek için bundan sonraki aşamada *in-vivo* ve *in-vitro* biyouyumluluk testleri ile değerlendirmenin yapılması uygun olacaktır.



KAYNAKLAR

- Ajami, E. Aguey–Zinsou, K.F. Calcium Phosphate Growth at Electropolished Titanium Surfaces, *Journal of Functional Biomaterials*, p. 327–348, 3 2012.
- Albrektsson, T. Brånemark, P.I. Hansson, A. ve Lindstrom, J. Osseointegrated Titanium Implants: Requirements for Ensuring a Long Lasting, Direct Bone-to-Implant Anchorage in Man, *Acta Orthopaedica Scandinavica*, p. 155–170, 52 1981.
- Aslan, M.(2017).“Farklı Yöntemlerle kaplanmış Süperhidrofobik ve Süperoleofobik Cp-Ti malzemenin elektrokimyasal, optik, in vitro ve in vivo özelliklerinin araştırılması”, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum
- Ayyub, P., A.N. Maitra, D.O. Shah, *Physica B* 168 (1990) 571.
- Bardakçı, S. “Sol-gel yöntemi ile hazırlanan TiO₂ ince filmlerin optik özelliklerinin belirlenmesi” Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 13-15 (2007)
- Baumhammers, A. Baumhammers, I. Conway, J. C. Scanning electron microscopy of bladevent implants, *Oral Implantoloji*, 2, p. 25–35, 1971.
- Burns, K. Yao, C. Webster, T.J. Increased chondrocyte adhesion on nanotubular anodized titanium, *Journal of Biomedical Materials Research*, cilt A, p. 561–568, 2007.
- Buser, D. Schenk, R.K. Steinemann, S. Fiorellini, J.P. Fox, C.H. Stich, H. Influence of surface characteristics on bone integration of titanium implants. A histomorphometric study in miniature pigs, *Journal of Biomedical Materials Research*, no. 25, p. 889–902, 1991.
- Cao, L.Y. Zhang, C.B. and Huang, J.B. 2005. Synthesis of hydroxyapatite nanoparticles in ultrasonic precipitation. *Ceramics International* 31, 1041-1044
- Chen, F. Wang, Z.C. and Lin, C.J. 2002. Preparation and characterization of nano-sized hydroxyapatite particles and hydroxyapatite/chitosan nano-composite for use in biomedical materials. *Materials Letters* 57, 858-861
- Chua, P.H. Neoh, K.G. Kang, E.T. Wang, W. Surface functionalization of titanium with hyaluronic acid/chitosan polyelectrolyte multilayers and RGD for promoting osteoblast functions and inhibiting bacterial adhesion, *Biomaterials*, no. 29, p. 1412–1421, 2008.
- Çomaklı, O.(2013).“TiO₂ kaplanmış Cp-Ti biyomalzemelerin yapısal ve tribolojik özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum
- Çomaklı, O.Yazıcı, M. Yetim, T. Yetim, A. F. & Celik, A. (2016). The effect of calcination temperatures on structural and electrochemical properties of TiO₂ film deposited on commercial pure titanium. *Surface and Coatings Technology*, 285, 298-303.
- Doruk, Mustafa. *Metalik Malzemeler ve Korozyon* Ankara: Orta Doğu Teknik Üniversitesi. 2014
- Ergün, Y. (2010). *Titanyum Yüzeyine Sol-Jel ve Biyomimetik Yöntemleriyle İnce Film Şeklinde Hidroksiapatitin Kaplanması ve Karakterizasyonu*. Doktora Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar.

- Evcin, A. 2006. Sol –Jel Prosesleri Ders Notları Kaplama Teknikleri, Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Afyonkarahisar
- Feng, W. Li, M.S., Lu, Y.P. and Qi, Y.X. 2005. A simple sol-gel technique for hydroxyapatite nanopowders. *Materials Letters* 59, 916-919
- Feng, W. Li, M.S., Lu, Y.P. and Qi, Y.X., Liu, Y.X. 2006. Synthesis and microstructure of hydroxyapatite nanofibers synthesized at 37°C. *Materials Chemistry and Physics* 95, 145-149
- Ghasemi, A., V.S. Raja, C. Blawert, W. Dietzel, K.U. Kainer, Study of the structure and corrosion behavior of PEO coatings on AM50 magnesium alloy by electrochemical impedance spectroscopy, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 3513–3518
- Ghodsi, E. F. “CeO₂-TiO₂ (CeO₂-ZrO₂) ince filmlerin oluşturulması, optik, yapısal ve bazı elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi”, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 6 -11 (1995)
- Guehennec, L.L. Soueidan, A. Layrolle, P. Amouriq, Y. , Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration, *Dental Materials*, no. 23, p. 844–854, 2007.
- Guo, G. Sun, Y. Wang, Z. and Gou, H. 2005. Preparation of hydroxyapatite nanoparticles by reverse microemulsion. *Ceramics International* 31, 869 – 872
- Gümüşderelioglu, M. 2002. Biyomalzemeler. *Bilim ve Teknik Dergisi*, TÜBİTAK, Temmuz özel sayısı
- Habeshi, F. Handbook of extractive metallurgy, 2, Germany, p. 1130–1179, 1989.
- Han, J.K. Song, H.Y. Saito, F. and Lee, B.T. 2006. Synthesis of high purity nano-sized hydroxyapatite powder by microwave-hydrothermal method. *Materials Chemistry and Physics*, 99, 235-239
- Hetrick, E.M. Schoenfish, M.H. Reducing implant-related infections: active release strategies. *Chemical Society Reviews*, no. 35, p. 780–789, 2006.
- Hille, G.H. Titanium for surgical implants., *Journal of Materials*, Defense Technical Information Center, no. 1, p. 373–381, 1966.
- Hoepfner, T.P. and Case, E.D. 2000. Physical Characteristics of Sintered Hydroxyapatite. *Bioceramics: Materials and Applications III*, *Ceramic Transactions*, 110, 53-54
- Kasemo, B. Lausmaa, J. Surface science aspects on inorganic biomaterials, *CRC Critical Reviews in Biocompatibility*, 2, 335–380, 1986.
- Kim, S. and Prashant, N.K. 2004. Sol-gel synthesis and characterization of nanostructured hydroxyapatite powder. *Materials Science and Engineering* 111, 232-236
- Kokubo, T. Matsushita, T. Takadama, H. and Kizuki, T. (2009). Development of bioactive materials based on surface chemistry. *Journal of European Ceramic Society*, 29: 1267-1274.
- Koumoulidis, G.C. Katsoulidis, A.P., Ladavos, A.K., Pomonis P.J., Trapalis C.C., Sdoukos A.T. and Vaimakis, T.C., 2003. Preparation of hydroxyapatite via microemulsion route, *Journal of Colloid and Interface Science* 259, 254–260
- Laing, P.G. Ferguson, A.B. ve Hodge, E.S. Tissue reaction in rabbit muscle exposed to metallic implants. *Journal of Biomedical Materials Research*, no. 1, p. 135–149, 1967.

- Larsson, C. Thomsen, P. Aronsson, B.O. Rodahl, M. Lausmaa, J. ,Kasemo, B. Bone response to surface-modified titanium implants: studies on the early tissue response to machined and electropolished implants with different oxide thicknesses, *Biomaterials*, 17, 605–616, 1996.
- Leyens, C. ve Peters, M. Titanium and titanium alloys, Köln, Germany: Wiley-VCH, 2003.
- Li, Y. Zou, S. Wang, D. Feng, G. Bao, C. Hu, J. The effect of hydrofluoric acid treatment on titanium implant osseointegration in ovariectomized rats, *Biomaterials*, no. 31, p. 3266–3273, 2010.
- Lim, G.K. J. Wang, S.C. Ng, C.H. Chew, L.M. Gan, *Langmuir* 15 (1999) 7472.
- Lim, G.K. J.Wang, S.C. Ng, L.M. Gan, *J.Mater. Chem.* 9 (1999) 1635.
- Lim, G.K. Wang, J. Ng, S.C. Chew, C.H. and Gan, L.M. 1998. Processing of hydroxyapatite via microemulsion and emulsion routes, *Biomaterials*, Vol.18,1433-1439
- Liu, H.S. Chin, T.S., Lai, L.S., Chiu, Y.S., Chung, K.H., Chang, C.S. and Lui, M.T. 1997. Hydroxyapatite Synthesized by a Simplified Hydrothermal Method. *Ceramics International* 23, 19-25
- Liu, X. Chu, P.K. Ding, C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications, *Materials Science and Engineering R*, no. 47, p. 49–121, 2004.
- Lütjering, G, Williams, J.C.Titanium, second ed. Berlin Heidelberg: Springer–Verlag, 2007.
- Magalhães, M. C. F. & Williams, P. A. (2007). Apatite group minerals: solubility and environmental remediation. *Thermodynamics, solubility and environmental issues*, 327-340.
- Murray, M.G. S., J.Wang, C.B. Ponton, P.M. Marquis, J. *Mater. Sci.* 30 (1995) 3061.
- Murugan, R. and Ramakrishna, S. 2005. Development of nanocomposites for bone grafting. *Composites Science and Technology* 65, 2385-2406
- Mutlu, B. ve Kurt, M. 2005. Kırık Kemik Tedavilerinde Kullanılan Fiksatorlerin Mekanik Özellikleri ve Üç Değişik Malzemeden Yapılmış Halka Tipi Fiksatorlerin Mekanik Testleri. *Mühendis ve Makine*, Cilt 46, Sayı 543, 29-38
- Nakamura, T. 1996. Bioceramics in Orthopedic Surgery. *Bioceramics*. 9, 31-34.
- Oshida, Y. *Bioscience and bioengineering of titanium materials*, Oxford: Elsevier, 2007.
- Parhi, P. Ramanan, A. and Ray, A.R. 2004. A convenient route for the synthesis of hydroxyapatite through a novel microwave-mediated metathesis reaction. *Materials Letter*. 58, 3610-3612.
- Pasinli, A. 2004. Biyomedikal Alanlarda Kullanılan Biyomalzemeler. *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 4, 25-34.
- Porta, F., C. Bifulco, P. Fermo, C.L. Bianchi, M. Fodoni, L. Prati, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 160 (1999) 281.
- Schierholz, J.M. ve Beuth, J. Implant infections: a haven for opportunistic bacteria, *Journal of Hospital Infection*, no. 49, p. 87–93, 2001.
- Sıcakyüz, Ö. Titanyum ve titanyum alaşımlarının anodik oksidasyon davranışı ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul: İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.
- Stoeckel, D. Pelton, A. Duerig, T. Self-expanding nitinol stents: material and design considerations, *European Radiology*, 14, 2, p. 292–301, 2004.

- Strunz, V. Gross, U. ve Nickel, S, Morphometrische Untersuchungen über den Knochenkontakt an titanplasmabeschichteten Implantaten, Fortschr. Kiefer Gesichtskir, no. 28, p. 47–49, 1983.
- Sun, Y. Guo, G. Wang, Z. and Guo, H. 2005. Synthesis of single-crystal HAP nanorods. *Ceramics International*. Short communication 32, 951-954
- Sundfeldt, M. Persson, J. Swanpalmer, J. Wennerberg, A. Karrholm, J. Johansson, C.B. Carlsson, L.V. Does Sodium Flouride In Bone Cement Affect Implant Fixation. Part II: Evulation Of The Effect Of Sodium Flouride Addition To Acrylic Bone Cement And The Fixation Of Titanium Implants In Ovairectomized Rabbits, *Journal Of Materials Science: Materials in Medicine*, no. 13, p. 1045–1050, 2002.
- Tas, A.C. 2000b. Synthesis of biomimetic Ca-hydroxyapatite powders at 37°C in synthetic body fluids, *Biomaterials*, 21, 1429-1438
- Vasilev, K. Poh, Z. Kant, K. Chan, J. Michelmores, A. Losic, D. Tailoring the surface functionalities of titania nanotube arrays, *Biomaterials*, no. 31, p. 532–540, 2010.
- Xiao, F. Ye, J. Wang, Y. and Rao, P. 2005. Deagglomeration of during the precipitation synthesis. *Journal of Materials Science* 40, 5439 – 5442 67
- Yao, C. Slamovich, E.B. Webster, T. J. Enhanced osteoblast functions on anodized titanium with nanotube-like structures, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, p. 157–166, 2007.

ÖZGEÇMİŞ

12 Aralık 1989 yılında Erzurum’da doğdu. 2009 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Mühendislik- Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nden 2013 yılında mezun oldu. 2014 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Nanomalzeme Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı.

