

**Biyomalzeme Uygulamalarında Gözenekli
Ti6Al4V Alaşımının Yüzey Aktivasyonu ve
Karakterizasyonu**

Elif Eda YENİ
Yüksek Lisans Tezi

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı
Ağustos 2015

**Bu tez alışması TUBİTAK (Proje No: 112M341) tarafından
desteklenmiştir.**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Elif Eda Yeni 'nin "Biyomalzeme Uygulamalarında Gözenekli Ti6Al4V Alaşımının Yüzey Aktivasyonu ve Karakterizasyonu" başlıklı Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 21.08.2015 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	<u>Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı) :	Prof. Dr. Servet TURAN
Üye (Tez Danışmanı) :	Doç. Dr. Ziya ESEN
Üye :	Prof. Dr. Aydın DOĞAN
Üye :	Doç. Dr. Gürsoy ARSLAN
Üye :	Yrd. Doç. Dr. Şeniz Reyhan KUŞHAN AKIN

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BİYOMALZEME UYGULAMALARINDA GÖZENEKLİ Ti6Al4V ALAŞIMININ YÜZEY AKTİVASYONU VE KARAKTERİZASYONU

Elif Eda YENİ

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Servet TURAN
İkinci Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ziya ESEN
2015, 100 sayfa

Vücut içerisinde yük altında kalan bölgelerde kullanılan biyomalzemelerin gerinim gevşemesi ve yetersiz biyoyum problemlerinden müzdariptir. Bu çalışmanın amacı, mekanik olarak vücut kemiğine uyumlu gözenekli Ti6Al4V alaşım köpüklerinin üretimi ve apatit oluşumuna imkan veren biyoaktif yüzeylerin eldesi hidrotermal işlemlerle elde etmektir. Magnezyumun toz karışımlarından buharlaştırılmasıyla gözenek elde edilen yöntemde %100 açık hücreli, gözenek miktarı %53-66 arasında ve elastisite modülü sırasıyla 7.6-1.0 GPa arasında değişen, vücut kemiğine uygun alaşım köpükleri üretilmiştir. 5 M'lık NaOH sulu çözeltisinde 60 °C sıcaklıkta 24 saat süreyle alkali işlem gören köpük yüzeylerinde ağırlıklı olarak biyoaktif sodyum titanat hidrojel ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) tabakası oluşmuş, alkali işlem ardından 600°C'de yapılan ek işlemlerle tabakanın yoğunluğunun arttığı ve jel tabakasının sodyum titanat tabakalarına dönüştüğü gözlenmiştir. Ek ısı işlemlerin titanat tabakasının mekanik kararlılığını arttırmasına rağmen köpük mekanik özelliklerini kötüleştirmiştir. Fakat, argon atmosferinde yapılan ısı işlemin havada yapılan nazaran köpük akma dayancı ile sünekliğinde daha az düşüşe ve ısı işlem sırasında yüzeyde daha az sodyum kaybına neden olduğu görülmüştür. Yapay vücut sıvısı (YVS) içinde yapılan testlerde ise alkali işlem gören yüzeye sahip köpüklerin biyoaktivitesinin en yüksek olduğu ve 5 gün içerisinde yüzeyin tamamında hidroksiapatit oluşumunun gerçekleştiği belirlenmiştir. 25 günlük testler sonunda biyoaktivite açısından alkali işlem görmüş numuneyi sırasıyla argon ve havada ısı işlem görmüş numuneler izlemiş, yüzey işlemi görmeyen numunede ise kaydadeğer bir hidroksiapatit oluşumu gözlenmemiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyoaktivite, Ti6Al4V alaşım köpükleri, yüzey kaplama.

ABSTRACT

Master of Science Thesis

SURFACE ACTIVATION AND CHARACTERIZATION OF Ti6Al4V ALLOY FOAMS IN BIOMEDICAL APPLICATIONS

Elif Eda YENİ

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Materials Science and Engineering Program**

**Supervisor: Prof. Dr. Servet TURAN
Co-Advisor: Assoc. Prof. Dr. Ziya ESEN
2015, 100 pages**

Biomaterials, which used in load bearing applications in body, suffered from stress shielding and insufficient biocompatibility problems. The aim of this study, production of Ti6Al4V alloy foams mechanically compatible to body bones were manufactured and to get bioactive surfaces by surface treatment using hydrothermal treatments that allow apatite formation. Alloy foams with 100% open cells and porosities in the range 53-66% were manufactured by evaporation of magnesium from powder mixtures. Foams had elastic moduli in the range 7.6-1.0 GPa, respectively, comparable to that of body bone. Mainly bioactive sodium titanate hydrogel ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) layer formation was observed on the foam surfaces as a result of alkali treatment in 5M NaOH aqueous solution at 60°C for 24 hours. The density of hydrogel layer increased and it transformed to crystalline sodium titanate layers as a result of post alkali heat treatment at 600°C. Although post heat treatment increased the mechanical stability of titanate layers, it degraded mechanical properties of foams. However, heat treatment under argon resulted relatively lower decrease in yield strength and ductility compared to air heat treatment and less sodium loss was detected upon argon treatment. As a result of in-vitro tests conducted by simulated body fluid (SBF), alkali treated surfaces revealed highest bioactivities among the tested samples and the surfaces allowed hydroxyapatite within 5 days. The order of bioactivities of surfaces after 25 days testing was determined as alkali treated, alkali+argon heat treated and alkali+air heat treated. On the other hand, hydroxyapatite formation on untreated surfaces was not considerable.

Keywords: Bioactivity, Ti6Al4V alloy foams, surface coating.

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca beni yönlendiren, motive eden karşılaştığım olumsuz durumları çözmemde destek olan ve verdiği vizyon ile ufkumu genişleten, değerli hocam ve tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Servet TURAN'a,

Yüksek lisans öğrenimim boyunca yaptığım çalışmalarında bilimsel ve sosyal anlamda benim için olmazsa olmaz değerli bilgi ve tecrübelerini paylaşan; yönlendirmelerde bulunan, gösterdiği sabır ile üzerimde büyük emeği olan tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Ziya ESEN'e,

Tez çalışmalarımı sürdürdüğüm Çankaya Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Nanoteknoloji Araştırma Laboratuvarı'nda bilgi birikimi ile destek olan ve deneylerim sırasında yardımlarını esirgemeyen Uzman Ezgi BÜTEV ve Arş. Gör. Emre YILMAZ'a,

Çalışmalarım süresince iyi kötü her anımda yanımda olup sürekli destek olan Arş. Gör. Koray ÇAKIR'a, sıcacık kalbi ve olumlu yaklaşımlarıyla yanımda olan Pelin ÖNGEL ve Uzman Hale AKKOCAOĞLU'na,

Lisans hayatım ve sonrasında hep yanımda olan ve olacaklarından emin olduğum arkadaşlarım; Pınar ÜZEL, Ahmet ZEMBİLÖREN ve özellikle bana hiç düşünmeden evinin kapılarını açan en az lisans dönemim kadar desteğini esirgemeyen eleştirileri ile çalışmalarına yön veren Ece ÖZERDEM'e, deneylerime yardımcı olan Ufuk AKKAŞOĞLU ve Sinem BAŞKUT'a

Mezun olduğum bölümü seçme sebebim, gerek akademik, gerekse hayat tecrübelerini benimle paylaşan, hep yanımda olup destek olan teyzem Prof. Dr. Muazzez ÇELİK KARAKAYA'ya,

Son olarak hayatımın her anında verdiğim her kararda yanımda olan tez dönemim boyunca maddi manevi desteklerini esirgemeyen ve en önemlisi saatlerce beni sabırla dinleyip rahatlatan babam Mehmet YENİ, annem Gönül YENİ ve ablam Seda AKÇAY'a

teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Biyomalzeme Uygulamalarında Temel Gereksinimler.....	3
1.2. Biyomedikal Uygulamalar İçin Malzeme Seçimi	6
1.2.1. Biyomedikal Uygulamalarda Metalik Malzemeler	6
1.2.2. Biyomedikal Uygulamalarda Titanyum ve Titanyum Alaşımları	8
2. BİYOMALZEME UYGULAMALARINDA TEMEL PROBLEMLER	11
2.1. Titanyum ve Titanyum Alaşımlarında Biyouyumluluk	11
2.2. Titanyum ve Titanyum Alaşımlarında Yüzey İşlemleri.....	12
2.2.1. Kimyasal İşlemler	13
2.3. Biyomalzeme Uygulamalarında Yapay Vücut Sıvısı Testi.....	20
2.4. Titanyum ve Titanyum Alaşımları İle Kemik Arasındaki Mekanik Uyum	23
2.5. Biyomedikal Uygulamalar İçin Titanyum Köpük Üretimi	26
2.5.1. Boşluk Yapıcı ile Sinterleme.....	28
2.6. Gözenekli Titanyum ve Titanyum Alaşımlarının Mekanik Özellikleri	30
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	33
3.1. Kullanılan Malzemeler	33
3.2. Ti6Al4V Köpüklerinin Üretimi.....	33
3.3. Yüzey İşlemleri	35
3.3.1. Ti6Al4V Alaşım Tozlarına Uygulanan Yüzey İşlemleri	36
3.3.2. Ti6Al4V Alaşım Köpüklerine Uygulanan Yüzey İşlemleri.....	37

3.4. Yapay Vücut Sıvısı Testleri	38
3.5. Karakterizasyon Teknikleri	40
3.5.1. Tane boyut Dağılımı.....	40
3.5.2. Kimyasal derişim analizi	40
3.5.3. Mikroyapı analizi	40
3.5.4. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS).....	41
3.5.5. X-Işını Kırınım Analizi (XRD).....	41
3.5.6. Yoğunluk Ölçümü	42
3.5.7. Köpüklerin Mekanik Karakterizasyonu	42
4. BULGULAR	43
4.1. Yüzey İşlem Parametrelerinin Belirlenmesi	43
4.1.1. Başlangıç Tozlarının Karakterizasyonu	43
4.1.2. Alaşım Tozlarına Uygulanan Yüzey İşlemleri.....	47
4.2. Gözeneksiz Alaşımlara Uygulanan Yüzey İşlemleri.....	56
4.3. Ti6Al4V Alaşım Köpükleri.....	61
4.3.1. Yapısal ve Kimyasal Özellikler.....	62
4.3.2. Mekanik Özellikler.....	71
4.4. Köpük Numunelerinin Yüzey İşlemleri	74
4.4.1. Köpük Yüzeyi Yapısal ve Kimyasal Özellikleri	74
4.4.2. Yüzey İşleminin Köpük Mekanik Özelliklerine Etkisi	81
4.4.3. Vücut Sıvısı Testleri.....	83
5. SONUÇLAR.....	92
6. ÖNERİLER.....	94
KAYNAKLAR	95

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1.	Kemiğin Yapısı [3]	3
1.2.	Vücut kemiğinin makro, mikro, nano ve atomik ölçekte yapısının şematik gösterimi [8, 9].....	5
1.3.	α ve β titanyumun hücre yapısı [20]	8
2.1.	TiO ₂ fazının bazik ve asidik ortamlarda reaksiyon sonucu yapısındaki değişimler [21].....	15
2.2.	Na ₂ O-TiO ₂ faz diyagramı [46].....	17
2.3.	Sodyum titanat hidrojel (Na _x H _{2-x} Ti _y nH ₂ O) ve sodyum tri- (Na ₂ Ti ₃ O ₇) ve hexa- (Na ₂ Ti ₆ O ₁₃) titanat, ve kristal yapılarının şematik gösterimi [49]	18
2.4.	5 M derişim, 60 °C sıcaklıkta NaOH çözeltisinde alkali işlem gören cpTi (a), alkali işlem ardından 500 °C de ısıl işlem gören (b) alkali işlem ardından 600 °C de ısıl işlem gören (c) alkali işlem ardından 700 °C de ısıl işlem gören (d) alkali işlem ardından 800 °C de ısıl işlem gören (e) alkali işlem ardından 900 °C de ısıl işlem gören (f) numunlerine yüzey morfolojisi [53]... 19	
2.5.	Katı, sıvı ara yüzünde elektriksel stern tabakasının şematik gösterimi [21]	21
2.6.	Kimyasal yüzey işlemi görmüş titanyumun yapay vücut sıvısı içerisinde apatit oluşturma mekanizmasının şematik gösterimi [4].....	22
2.7.	Gerilim perdelemesi probleminin ve yük altındaki implant ve kemiğin aynı gerinimde maruz kaldıkları gerilimin şematik gösterimi [17, 59-63].....	25
2.8.	Katı hal sinterlemede sinterleme aşamalarının şematik gösterimi [60].....	26
2.9.	Ti-Mg faz diyagramı [71]	29
2.10.	Tipik bir elastik-plastik köpük malzemenin basma testi gerilim-gerinim diyagramı [77]	31
3.1.	Köpük malzeme üretiminde kullanılan atmosfer kontrollü dikey fırın	34
4.1.	Ti6Al4V alaşım tozunun (a) SEM ikincil elektron görüntüsü (b) Tane boyut dağılım grafiği	44
4.2.	Magnezyum tozunun (a) SEM görüntüsü (b) Tane boyut dağılım grafiği	45
4.3.	İşlem görmemiş Ti6Al4V tozunun XPS analizi	46

4.4.	Başlangıç tozlarının (a) iç yapısı, (b) XRD analizi.....	46
4.5.	60 °C de alkali işlem ardından farklı sıcaklıklarda ısıl işlem gören toz numunenin SEM görüntülerinin 80 °C ve 120 °C de alkali işlem ve ısıl işlem gören toz numune görüntüleri ile karşılaştırılması	48
4.6.	Yüzey işlemi görmüş tozların XRD analizleri 60 °C’de alkali işlem ve sonrasında ısıl işlem görmüş, 80 °C’de alkali işlem ve sonrasında ısıl işlem görmüş, 120 °C’de alkali işlem ve sonrasında ısıl işlem görmüş	51
4.7.	Başlangıç tozları ile alkali işlem ve alkali işlem sonrası ısıl işlem gören alaşım tozlarının XPS analizi.....	54
4.8.	Yüzey işlemi görmeyen, alkali işlem gören, alkali işlem ardından ısıl işlem gören Ti6Al4V alaşım toz numunelerinin Na1s, O1s ve Ti2p XPS spektrometresi.....	56
4.9.	Yüzey işlem görmüş gözeneksiz alaşım numunelerinin görüntüsü (a) yüzey işlemi görmeyen başlangıç numunesi, (b) alkali işlem gören, (c) alkali işlem+600 °C açık atmosferde ısıl işlem gören (d) alkali işlem+600 °C argon atmosferde ısıl işlem gören numune	58
4.10.	Yüzey işlemi görmüş gözeneksiz alaşım numunelerinin kesit görüntüsünde işaretli çizgiden alınan EDX analizi	60
4.11.	Gözeneksiz başlangıç alaşım numunesi ve yüzey işlem görmüş Ti6Al4V alaşım plakaların XRD analizi.....	61
4.12.	Hacimce % 62 gözeneğe sahip Ti6Al4V köpük numunesinin yapısı.....	62
4.13.	% 62 gözeneğe sahip Ti6Al4V köpük numunenin SEM görüntüsü (a) genel yapı (b) kısmi sinterlenmiş tozlar arası mikro gözenekler ve makro gözenek yapısı.....	63
4.14.	Üretilen köpükleringözenek miktarlarının eklenen Mg miktarına göre değişim grafiği.....	65
4.15.	% 62 gözenek miktarına sahip Ti6Al4V alaşım köpüklerinin ve alaşım tozunun XPS analizi	67
4.16.	Üretilen Ti6Al4V köpük numunesinin XPS derinlik profil analizi.....	69

4.17. İşlem görmemiş Ti6Al4V alaşım tozu ile Ti6Al4V alaşım köpüğünün XRD sonuçları.....	70
4.18. Üretilen % 62 gözeneğe sahip Ti6Al4V köpük numunenin, (a) iç yapı görüntüsü, (b) EDX analizi.....	71
4.19. Farklı gözenek miktarlarına sahip Ti6Al4V köpük numuneleri ile sinterlenmiş gözenekli numunenin gerilim-gerinim eğrileri ve köpük numunesinin basma testi öncesi ve sonrasındaki yapısı.....	72
4.20. Başlangıç köpükleri ile yüzey işlem görmüş TiAl4V köpüklerinin yüzey görüntüleri.....	75
4.21. Başlangıç köpük numunesi ile yüzey işlemi görmüş Ti6Al4V köpüklerin XPS analizi	77
4.22. Başlangıç köpüklerinin ve yüzey işlemi görmüş TiAl4V köpüklerinin Na 1s, O 1s ve Ti 2p XPS spektrumu	79
4.23. Başlangıç köpük numunesi ile farklı yüzey işlemleri görmüş yaklaşık % 62.4 gözenek miktarına sahip Ti6Al4V alaşım köpüklerinin gerilim-gerinim eğrileri.....	82
4.24. Farklı yüzey özelliklerine sahip Ti6Al4V köpüklerinin 5, 15 ve 25 günlük yapay vücut sıvısı testi sonrası yüzey yapısı	86
4.25. Farklı yüzey özelliklerine sahip Ti6Al4V köpüklerinin 5,15 ve 25 gün yapay vücut sıvısı testi sonrası ölçülen atomik Ca/P oranları.....	88
4.26. Başlangıç köpüklerinin ve farklı yüzey özelliklerine sahip Ti6Al4V köpüklerinin 25 gün yapay vücut sıvısı testi sonrası XPS analizi.....	89
4.27. Farklı yüzey özelliklerine sahip Ti6Al4V köpüklerinin 25 gün Yapay vücut sıvısı testi sonrası Ti 2p, O 1s, Ca 2p, P 2p XPS spektrometresi	90

ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1.	Kortikalve süngerimsi kemiğin mekanik özellikleri.....	4
1.2.	Sıklıkla tercih edilen bazı metalik alaşım malzemelerinin özellikleri.....	7
2.1.	Titanyum ve alaşımlarına uygulanan yüzey işlemleri ve kullanım amaçları	13
2.2.	Bazı metalik biyomalzemelerin mekanik özellikleri	24
3.1.	Ti6Al4V alaşım tozlarına uygulanan yüzey işlem değişkenleri	37
3.2.	Ti6Al4V köpük numunelerinin alkali yüzey işleminde kullanılan işlem değişkenleri.....	38
3.3.	Yapay vücut sıvısı hazırlanırken kullanılan kimyasalların çeşidi, atomik ağırlıkları ve miktarları	39
3.4.	İnsan kan plazması içerisinde bulunan iyon derişimi	39
4.1.	Çalışmada kullanılan Ti6Al4V tozunun kimyasal içeriği ve ASTM F1580-01 standardı.....	44
4.2.	Farklı sıcaklıklarda alkali ve ısıl işlem gören toz numunelerin EDX analiz sonuçları.....	49
4.3.	Optimum yüzey işlem parametreleri ile yüzey işlemini gören toz numunelerinin XPS analiz sonuçları	54
4.4.	TiO ₂ ve sodyum titanat bileşiklerindeki O 1s, Ti 2p ve Na 1s bağlanma enerjileri.....	56
4.5.	Ti6Al4V başlangıç tozu, alkali işlem gören ve alkali işlem ardından ısıl işlem gören numunelerde ölçülen O 1s, Ti 2p ve Na 1s bağlanma enerjileri	56
4.6.	Ti6Al4V alaşımına ait ASTM F136 satnadrđ ile çalışmada kullanılan gözeneksiz Ti6Al4V alaşımının kimyasal içeriği.....	57
4.7.	Farklı gözenek miktarına sahip Ti6Al4V köpük numunelerinin yoğunluk ve gözenek miktarı	64
4.8.	Ti6Al4V alaşım köpüklerinin hücre duvarlarından alınan EDX analizi	65
4.9.	Ti6Al4V alaşım tozu ve köpük numunenin kimyasal kompozisyonlarının ASTM 1580-01 standardı ile karşılaştırılması.....	66

4.10. Üretilen Ti6Al4V köpük numune ve başlangıç alaşım tozunun XPS yüzey kimyasal analizi	67
4.11. Üretilen pelet ve farklı gözenek miktarlarına sahip Ti6Al4V köpük numunelere ait Elastik modülüs ve akma dayanımı değerleri	73
4.12. Başlangıç köpük numunesi ile yüzey işlemi görmüş titanyum köpüklerin EDX analizi	76
4.13. Başlangıç köpük numunesi ile yüzey işlemi görmüş Ti6Al4V köpüklerinin XPS analizi ile elde edilen yüzey atomik konsantrasyonu.	77
4.14. TiO ₂ ve sodyum titanat bileşiklerinde referans O 1s, Ti 2p ve Na 1s bağlanma enerjileri[83] [84] [21]	79
4.15. Ti6Al4V başlangıç tozu, alkali işlem gören ve alkali işlem ardından ısıtıl işlem gören numunelerin O 1s, Ti 2p ve Na 1s bağlanma enerjileri	79
4.16. % 62gözenek oranına sahip başlangıç köpük numunesi ile aynı gözenek miktarına sahip yüzey işlem görmüş alaşım köpüklerin elastisite modülü ve akma dayanımları	82
4.17. Başlangıç köpük numunesi ile farklı yüzey özelliklerine sahip Ti6Al4V köpüklerinin yapay vücut sıvısı testi sonrası XPS analizi ile elde edilen yüzeyde bulunan elementlerin atomik konsantrasyonu	89
4.18. Ca ₃ PO ₄ ve hidroksiapatit bileşiklerinde referans O 1s, Ca 2p ve P 2p bağlanma enerjileri[77] [83]	90
4.19. Başlangıç köpüğü ve yüzey işlemi görmüş köpüklerin 25 gün vücut sıvısı testi sonrası O 1s, Ca 2p ve P 2p ölçülen bağlanma enerjileri.....	91

1. GİRİŞ

Hasarlanmış ya da zarar görmüş kemik, diş ve ya dokuya sahip bireylerin yaşam kalitesini yükseltmek amacıyla yapılan araştırmalar her geçen gün artmaktadır. Vücutta sürekli yük altında kalan ve sert doku olarak tabir edilen kemik bölgelerinde sahip oldukları akma dayanımı, kırılma tokluğu ve işlenebilirliğinin yanında aynı zamanda korozyona karşı gösterdikleri direnci ile metal ve metal alaşımları sıklıkla tercih edilmektedirler.

Titanyum ve titanyum alaşımları bir implanttan beklenen biyo-uyum özelliğini göstermekte ve implantın konak dokuya yerleştirilmesi halinde üzerinde kemik hücrelerinin tutunabilerek büyümesine olanak sağlayabilmesi olarak tanımlanan osseointegrasyon özelliğini belli derecede sergilemektedir. Ayrıca, titanyum ve alaşımlarının diğer metallere kıyasla düşük elastisite modülüne sahip olmasından dolayı alaşım vücut kemiğine benzer mekanik özellikler sergilemekte ve kemik-implant arasındaki elastisite modülü farklılığından doğan ‘‘gerinim perdelemesi’’ olarak adlandırılan ve uzun vadede implantın kaybolmasına neden olan problemi kısmen zlemektedir.

Fakat, titanyum ve alaşımlarının elastisite modülü kemiğe göre yüksek olmasından dolayı daha düşük elastisite modülüne sahip malzemelerin kullanımına ihtiyaç duyulmaktadır. İmplant malzemenin gözeneklerden oluşan köpük malzeme şeklinde üretilmesi malzemenin elastisite modülünü düşürdüğü ve ‘‘gerinim perdelemesi’’ sorununun azaltıldığı görülmüştür. Çeşitli toz metalurjisi yöntemlerinden boşluk yapıcı yöntem kullanılması ve boşluk yapıcı bir tozun (karbamid, amonyum hidrojen karbonat, tuz, magnezyum, vb.) sistemden buharlaştırılarak uzaklaştırılmasıyla optimum gözenek boyutu olan 200-500 μm 'ye sahip implant malzemelerin üretilmekte ve optimum gözenek miktarı olan %50-60 elde edilebilmektedir. Gözenekler implant malzemesinin ayarlanmasına yardımcı olmasının yanısıra üretilen açık gözenekli yapılar vücut sıvısının transferine olanak sağlanmakta ve kemik hücrelerinin implant üzerinde büyümesi sağlanmaktadır.

Her ne kadar bu gereksinimlere olumlu cevap verse de, titanyum implant malzemelerin vücut sıvısı içindeki fonksiyonel performansları yüzey özellikleri ile doğrudan ilintilidir. Vücut içerisinde implementasyonu sonrası vücuda daha hızlı uyum sağlanması ve kemik hücrelerinin implant gözeneklerine daha hızlı tutunabilmesi için implant yüzeylerinin aktivasyonuna gerek duyulmaktadır. Literatürde birçok çalışmada titanyum implant yüzeylerine hidroksiapatit kaplama uygulanarak kemik ile implant yüzeyinin direk bağlanması amaçlanmıştır. Ancak, seramik bazlı olan hidroksiapatit titanyum yüzeyine uygulandığında metal/seramik arayüz uyumsuzluğuna bağlı olarak kaplamada kırılmalar meydana gelmektedir. Bu bağlamda geliştirilen yüzey teknikleri arasında kimyasal teknikler düşük maliyetleri, kolay uygulanabilirliği ve implant yüzey enerjisini artırarak kemik ile daha kuvvetli bağ oluşumunu dolayısıyla yüzey biyoaktivitesini artırması sebebiyle diğer metodlara göre daha çok tercih edilmektedirler.

Kimyasal tekniklerden biri olan asidik işlem implant malzeme yüzeyinde hidrojen difüzyonuna ve hidrojen peroksit işleminin yapıda kontrolsüz oksitlenmeye neden olmasına bağlı olarak implant malzemede kırılma eğilimine neden olmaktadır. Numunelere alkali işlem uygulanması ise implant yüzeyinde yeterli kalınlıkta biyoaktif sodyum titanat yapısının oluşmasını sağlamakta ve implantın yapay vücut sıvısı içerisinde kullanıldığı durumlarda yüzeyde apatit oluşumuna imkan vererek kemik dokusunun implant yüzeyinde büyümesi sağlamaktadır.

Bu çalışmada, titanyum implant malzemelerinde karşılaşılan mekanik ve biyolojik uyumsuzluk problemlerini en aza indirmek için Ti6Al4V alaşım köpük üretimi ve alkali yüzey işlemleri konusunda çalışmalar yapılmış, basma testleri ile mekanik olarak kemiğe benzer köpükler belirlenmiş, yapay vücut sıvısı testleri ile de apatit oluşumuna imkan veren en yüksek biyoaktiviteye sahip kaplama özellikleri tespit edilmiştir.

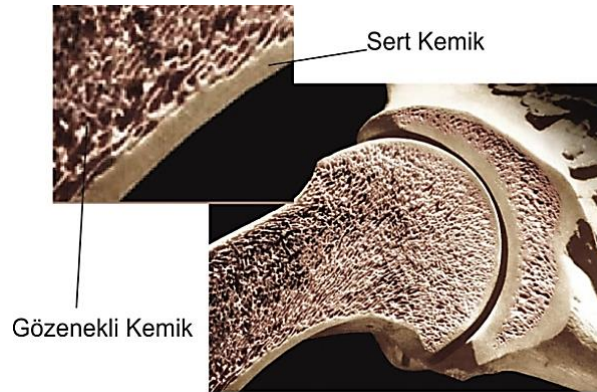
Yapılan tez çalışması 5 ana bölümde toplanmış olup, 1.bölümde çalışılan konuyla ilgili ön bilgiler verilmiş, 2.bölümde ise biyomalzemeler, köpükler ve yüzey işlemleri hakkında literatür bilgileri özetlenmiştir. 3.bölümde ise kullanılan deneysel teknikler ve malzemelere uygulanan karakterizasyon tekniklerinin detayı verilmiştir.

4. bölümde yapılan deneysel çalışmalara ait sonuçlar ve elde edilen deneysel verilerin tartışmaları sunulmuştur. Son bölüm olan 5.bölümde ise tez çalışmasında elde edilen önemli sonuçlar maddeler halinde sıralanmıştır.

1.1.Biyomalzeme Uygulamalarında Temel Gereksinimler

Biyomalzeme olarak kullanılacak bir implant üretmeden önce kullanım alanına göre gerek duyulan temel malzeme özelliklerini belirlemek gerekmektedir. İlk olarak kullanılacak biyomalzemenin vücudun hangi tip sert dokusuna alternatif olarak kullanılacağına karar verilmeli ve vücut içerisinde biyolojik olarak nasıl bir uyum göstermesi gerektiği belirlenmelidir [1]. Bu da öncelikle yer değiştirilecek olan sert dokunun yapısal özelliklerinin belirlenmesiyle mümkün olabilir.

Vücut kemiği Şekil 1.1 'de gösterildiği gibi, yapısal olarak birbirine bitişik konumda farklı iki tip dokuların birleşiminden oluşur. İç kısım gözenekli süngerimsi veya trabeküler kemikten oluşur. Dış kısım ise, yoğun kabuk şeklinde kortikal (sert) kemikten oluşmaktadır. Süngerimsi kemik, insan vücudunda kemikleri oluşturan kalsiyum dokusunun iki türünden biri olup kompakt ve kortikal kemikten daha hafif, daha yumuşak ve daha zayıf olmakla birlikte, daha büyük bir yüzey alanına sahiptir. Süngerimsi kemik dokusu vücudun yük taşıyan bölgelerindeki eklemlerde, uzun kemiklerin ucunda, omurga kemiklerinin içinde bulunmaktadır [1,2].



Şekil 1.1 Kemik yapısı [3]

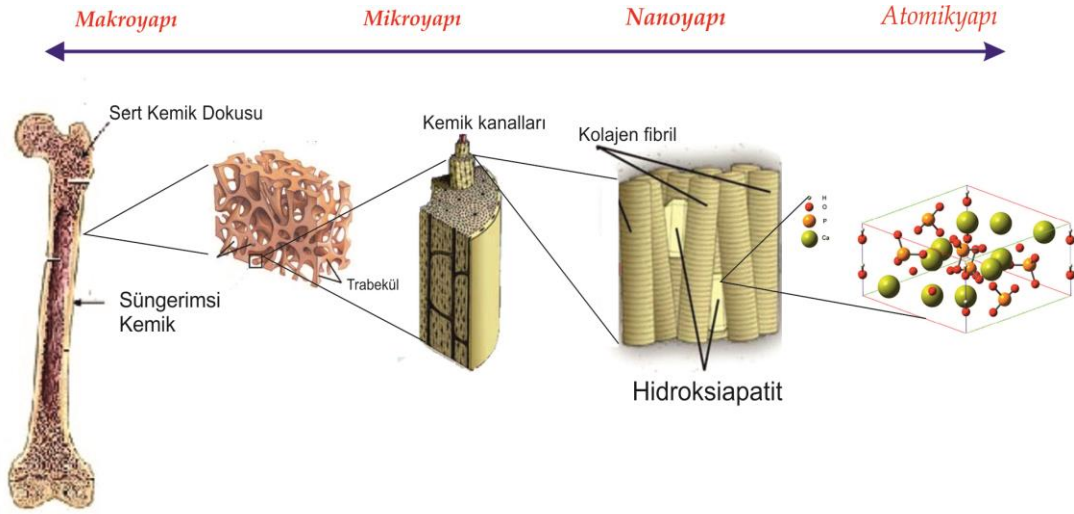
Prensip olarak, kemik anizotropik malzemedir. Kortikal veya sert kemik %5-10 arası gözenek miktarına sahipken süngerimsi kemik sert kemiğin aksine %75-90 arası gözenek miktarına sahiptir. Kemiğin mekanik özellikleri ve gereklilikleri; vücut içerisindeki anatomik konumu ve yükün kemik üzerinde etki ettiği bölgeye göre değişmektedir [4]. Bunun bir sonucu olarak, kortikal kemiğin elastisite modülü 17 ile 20 GPa aralığında olduğu rapor edilirken, süngerimsi kemik tabakasının mekanik özellikleri, kortikal kemiğe göre daha düşük olup, basma dayancı 2-5 MPa arasında, elastisite modülü ise 0.76-4 GPa arasında değişmektedir (Çizelge 1.1 [5,6]).

Çizelge 1.1 Kortikalve süngerimsi kemiğin mekanik özellikleri [4, 7]

Malzeme	Elastisite modülü, E(GPa)	Gözenek Miktarı (hacimce %)	Yoğunluk, ρ (gr/cm³)	Basma Dayanımı, σ (MPa)
Kortikal Kemik	17-20	5-10	1.99	30-70
Süngerimsi Kemik	0.76-4	75-90	0.05-1.0	2-5

Yük altında kullanılacak implant malzemenin sahip olduğu mekanik özelliklerin kemik ile yakın değerlerde olması uygulama sonrası implant kaybını en aza indirmektedir. Bunun yanında implant malzemenin yorulma dayanımı, aşınma direnci ve sertlik değerlerinin yüksek olması ise dinamik yükler altında birbirine temas eden bölgelerde kullanıldığı durumlarda önem kazanmaktadır [7].

Farklı kemik tiplerine başarılı bir implementasyon için implant malzemesinin sadece yeterli mekanik dayanca sahip olması değil, aynı zamanda korozyon direncinin yüksek olması ve kemik ile biyolojik olarak uyum göstererek yüzeyinde kemik dokusunun oluşumuna imkan vermelidir.



Şekil 1.2 Vücut kemiğinin makro, mikro, nano ve atomik ölçekte yapısının şematik gösterimi [8, 9]

Şekil 1.2’de kemik yapısının atomik boyuttan makro boyuta kadar şematik gösterimi verilmiştir. Kemiği oluşturan kemik kanalları incelendiğinde 25-50 nm uzunluğunda nano kristal çubuk yapılı inorganik malzemelerden olan kolajen fibrillerden oluştuğu gözlenmektedir [10]. Nanoyapıya inildiğinde ise kolajen fibrillerin etrafının düzenli dizilmiş hidroksiapatit kristallerinden oluştuğu gözlenmektedir. Kemiğin basma dayancını arttıran hidroksiapatit kristalleri kemiğin inorganik bileşenini oluşturmakta ve kalsiyum, fosfat elementlerini içermekte olup, genel formülü $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ şeklinde verilmektedir.

Doğal kemiğe uygulanacak implant malzemenin hidroksiapatit ile kimyasal benzerliği uygulanan implementasyon işlemi sonrası vücudun alerjik reaksiyon göstermemesi ve kemik hücrelerinin implant malzeme üzerinde büyümesi için gerekli temel gereksinimdir [10]. Diğer taraftan implant yüzeyinin hidroksiapatitten farklı bir kimyasal kompozisyona sahip olmasına rağmen vücut sıvısı içinde yüzeyinde apatit oluşturacak biyoaktiviteye sahip olması da tercih edilmektedir. Bu amaçla özellikle implant yüzeyi biyoaktif kaplamalarla kaplanmaktadır.

1.2.Biyomedikal Uygulamalar İçin Malzeme Seçimi

Yük altında kalan biyomedikal malzeme uygulamaları için uygun malzeme seçerken birkaç genel kriter dikkate alınmalıdır [12]. Doku uyumunun sağlanması, olumsuz doku reaksiyonunu en aza indirmek, yüksek korozyon, aşınma ve yorulma direnci ile kemiğe benzer mekanik özellikler dikkat edilmesi gereken kriterlerden bazılarıdır [4, 11, 13-16].

Seramik malzemeler biyoinert veya biyoaktif olmasına rağmen yük altında kaldıklarında düşük kırılma tokluğuna bağlı olarak kırılma davranış göstermeleri ve yeterli süneklığe sahip olmamaları nedeniyle yük taşıyan implantlardan beklenen işlevi tam anlamıyla yerine getirememektedirler [7,15,16].

Diğer bir biyomalzeme grubu olan polimerlerin özellikleri ise polimeri oluşturan makro moleküllerin bileşimi, yapıları ve düzenlemelerine bağlıdır. Ancak bu malzemeler yeterli mekanik özelliklere sahip olmamakla birlikte radyasyona maruz kaldıklarında ısıyı tolere edemeyerek bozunur ve vücut içerisine toksit etki yaratan etilen oksit salınımı yaparlar [7]. Bu olumsuz özellikler, seramik malzemelerde olduğu gibi özellikle vücudun yük taşıyan bölgelerindeki sert doku uygulamalarında polimer malzemelerin tercih edilmemelerine neden olmaktadır [15].

Fakat, birkaç istisna dışında, yüksek çekme, basma ve yorulma dayancına sahip olan metalik malzemeler seramik ve polimerler ile karşılaştırıldığında vücudun yük taşıyan bölgelerinde kullanılabilir için en uygun biyomalzeme olarak ortaya çıkmaktadırlar [7, 13, 15, 17].

1.2.1. Biyomedikal Uygulamalarda Metalik Malzemeler

Biyomedikal uygulamalarda kullanılmak üzere metal ve metal alaşımlarından üretilen implant malzemelerde son birkaç yıl içinde önemli gelişmeler meydana gelmiştir [18].

İmplant malzemenin performansı sürekli maruz kaldığı vücut sıvısından ve değişken yüklerden etkilenmesi nedeniyle; biyomedikal olarak kullanılacak metalik malzeme seçiminde, malzemenin kemik ile uygun elastisite modülü göstermesine, yüksek akma ile yüksek yorulma ve aşınma direnci gibi mekanik özelliklerin yanında yoğunluk, ısıl iletkenlik-genleşme ve korozyon direnci gibi fiziksel özelliklerine dikkat edilmelidir [18].

Vücut sıvısında bulunan klor, aminoasit ve proteinler metaller için ciddi bir korozif ortam oluşturmakta, vücut sıvısındaki çözülmüş oksijen de olası korozyonun ilerlemesine neden olmaktadır. Bu bağlamda kullanılmaya başlayan paslanmaz çelik (316 L SS) her ne kadar korozyon sorununu çözsede, yük altında kullanılan bölgelerde gerekli olan yeterli miktarda aşınma direncine sahip değildir. Ayrıca paslanmaz çelikten vücuda salınabilecek Ni iyonları alerjik reaksiyonlara ve toksik etkilere neden olabilmektedir. Co-Cr alaşımları ise paslanmaz çeliğe kıyasla yüksek aşınma ve korozyon direncine sahip oldukları için birçok uygulamada tercih sebebi olmaktadır.

Çizelge 1.2’de en çok tercih edilen metalik malzemelerin mekanik özellikleri incelendiğinde titanyum ve alaşımlarının düşük yoğunluğu, diğer metalik malzemelere kıyasla kemiğe daha yakın elastisite modülleri, korozyona karşı sahip olduğu doğal pasif oksit tabakası ve yüksek gerilme kuvveti bu malzemeleri biyomedikal uygulamalarda metalik malzemeler arasında öne çıkarmaktadır [13].

Çizelge 1.2 Sıklıkla tercih edilen bazı metalik alaşım malzemelerinin özellikleri [7, 13]

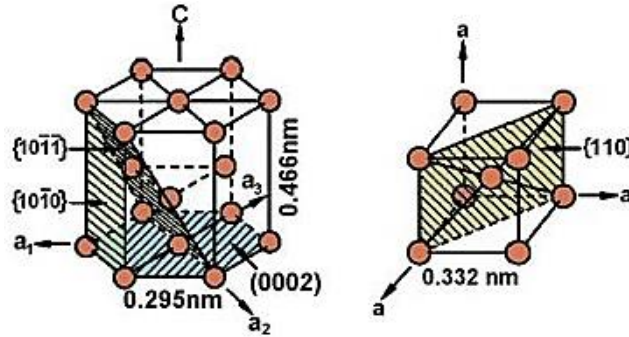
Malzeme	Yoğunluk, ρ (gr/cm ³)	Elastisite Modülü, E (GPa)
Titanyum	4.2	100-110
Ti6Al4V	4.5	100-130
Paslanmaz Çelik (316 SS)	7.9	200
CoCr Alaşımları	8.5	210-230

Saf metalik malzemelerin sahip olduğu özelliklerin alaşım elementleri ile üstün hale getirilebildiği bilinen bir gerçektir. Birçok mühendislik uygulamasında olduğu gibi biyomedikal uygulamalarda da kullanılan alaşım elementinin cinsine göre titanyumun yapısal ve fonksiyonel özelliklerinde iyileştirmeler yapmak mümkündür.

Tüm bu kriterler göz önüne alındığında Ti alaşımları sahip olduğu düşük elastisite modülü değeri ile kemiğe daha yakın mekanik özellikler sergilemekte olup sahip olduğu yüksek korozyon direnci ve koruyucu TiO_2 tabakası ile vücut içerisinde alerjik reaksiyonu en aza indirmesi nedeniyle tercih sebebi olmaktadır [18].

1.2.2. Biyomedikal Uygulamalarda Titanyum ve Titanyum Alaşımları

Oda sıcaklığında hekzagonal sıkı paket (HCP) birim hücre yapısına sahip olan titanyum (α -titanyum) 1668 °C olan ergime sıcaklığına ısıtılırken 882 °C’de allotropik dönüşüme uğramakta ve yüzey merkezli kübik (BCC) yapıdaki β -titanyum fazına dönüşmektedir [19]. Şekil 1.3’de α ve β titanyumun fazlarının hücre yapısı verilmiştir. Hücre boyutları dikkate alındığında α -Ti birim hücre hacminin β -Ti’den küçük olduğu görülmektedir. Bu durum artan sıcaklıkla birlikte faz değişimi sırasında hacim artışının olduğunu göstermektedir.



Şekil 1.3 α ve β titanyumun hücre yapısı [20]

Titanyum ve titanyum alaşımları içerdikleri alaşım elementlerine bağlı olarak α 'ya yakın, α , $\alpha+\beta$, β ve β 'ye yakın olarak sınıflandırılmakta olup alaşım tipine göre farklı fiziksel ve kimyasal özellikler sergilemektedirler.

Titanyum elementinde alaşım elementi olarak çözünen Al, Ga, Ge, C, O ve N α fazını kararlı kılarken, β fazını Mo, V, Ta, Nb, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Si elementleri kararlı kılmaktadır. Biyomedikal uygulamalarda sıklıkla tercih edilen Ti6Al4V alaşımını ise içerisinde bulunan alüminyum (% 5.5~%6.5) alfa-beta dönüşüm sıcaklığını yükselterek alaşım içerisindeki alfa fazını kararlı hale getirme eğilimindedir [13]. Diğer taraftan vanadyum (%3.5~%4.5) ise alfa-beta dönüşüm sıcaklığını düşürerek beta-fazını kararlı hale getirmektedir.

Titanyum yüzeyinde bulunan pasif titanyum oksit (TiO₂) tabakasından dolayı oldukça kararlı bir malzeme olup bu oksit tabakası titanyumun biyoyoum özelliğini sağlamaktadır. Titanyum asetik, formik, sitrik ve tartarik asit ortamlarında reaksiyon vermeyip bu özelliğini pH'ı 12'ye kadar olan ortamlarda da muhafaza etmektedir [18]. Yapılan deneylere göre titanyumun yüzeyi nanosaniyeler içerisinde oksit oluşurmaya başlamakta ve azalan ivme ile oksitlenme devam etmektedir. Sitting ve ark. [21] oda sıcaklığında yaptıkları çalışmada çok kısa sürede yüzeyde oluşan oksit tabakasının kalınlığının ~3.7 nm olduğu, bir yıl sonra yapılan XPS analizlerinde ise tabaka kalınlığının ~6 nm'ye çıktığını gözlemlemişlerdir.

Metallerin yüzeyindeki oksit tabakasının çeşidi ve kalınlığının ayarlanmasının yanısıra biyomedikal uygulamalarda bir başka önemli yaklaşım ise metalin biyoyoumluluğunu geliştirmek, korozyona dayanıklılığını artırmak ve vücut içerisinde gerçekleşebilecek olumsuz reaksiyonları önlemek için gereken önlemleri almaktır. Bu sorunlar ele alındığında titanyum ve titanyum alaşımları sahip oldukları özelliklerden dolayı biyomalzeme uygulamalarında diğer metalik malzemelere göre birçok avantaj sağlamaktadır. Örneğin,Zr, V, Nb, Ta, Sn, Mo ve Si gibi alaşım elementleri biyomedikal uygulamalar için titanyumun özelliklerini geliştirmek için kullanılmakta ve saf titanyum ile kıyaslandığında alaşımlama ile metalik implantın yorulma ömrünün arttığı bilinmektedir [1,4,7,11,13].

Sonuç olarak, titanyum-alüminyum-vanadyum alaşımı mekanik ve kimyasal özellikleri, korozyon direnci ve yüksek biyouyumluluğu nedeniyle ideal biyomedikal malzeme adayları arasında yer almaktadır [23, 24]. Ancak vücut içersinde daha hızlı biyouyum sağlayabilmesi için bu alaşımın yüzey özellikleri geliştirilmesi gerekmektedir. Bunun yanında titanyum ve titanyum alaşımları her ne kadar mekanik olarak diğer metalik malzemeler arasında en uygun malzeme olsa da gerilim perdelemesi sorununa yol açan kemik-implant arasındaki mekanik uyumsuzluğun giderilmesi gerekmektedir.

2. BİYOMALZEME UYGULAMALARINDA TEMEL PROBLEMLER

Sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özellikler ile titanyum ve titanyum alaşımları biyomalzeme uygulamalarında tercih sebebi olurken, implantasyon sonrası bazı problemler ile karşılaşmaktadır. Titanyum alaşımlarının vücut içersinde daha hızlı biyoyum sağlayabilmesi için geliştirilmesi gerekmektedir. Bunun yanında titanyum ve titanyum alaşımları her ne kadar mekanik olarak diğer metalik malzemeler arasında en uygun malzeme olsa da kemik gevşemesi sorununa yol açan kemik ile mekanik uyum problemi çözümlenmelidir.

2.1. Titanyum ve Titanyum Alaşımlarında Biyoyumluluk

Biyomedikal bir malzemenin biyoyumluluğu vücut içerisine yerleştirildikten sonra istenmeyen reaksiyonları oluşturmaması ve aynı zamanda implantasyon sonrası doku ve hücre ile uyum sağlayarak medikal tedavinin istenen işlevini yerine getirmesi olarak tanımlanmaktadır [25].

Titanyum ve alaşımlarının üzerinde varolan kararlı titanyum oksit (TiO_2) tabakasının canlı kemik dokusu ile titanyum implant malzemesi arasındaki uyumu geliştirdiği 1955 yılında bulunmuştur [25]. Branemark ve ark. [25] tarafından keşfedilen bu özellik literatürde ‘‘osseointegrasyon’’ olarak adlandırılmakta ve ‘‘canlı kemik dokusu ile yükleme altındaki implant yüzeyi arasında fiberimsi doku olmaksızın direkt yapısal ve işlevsel bağlantının oluşması’’ olarak tanımlanmaktadır. Yüzeyindeki biyoaktif oksit tabakası sayesinde titanyum kolaylıkla biyolojik sıvılardan proteinleri absorbe edebilmektedir. Fakat, bu tabakanın da biyoaktivitesi belli bir düzeyde olup, tabaka yapısı ve kalınlığındaki değişimlerle osseointegrasyon özellikleri geliştirilmeye çalışılmaktadır.

Bu bakımdan bir implantın yüzey özellikleri, yeni kemik dokusu oluşumunu ve uzun vadeli kemik-implant uyumunu sağlayan temel değişken olduğu bilinmektedir.

Mevcut malzeme ve teknikler kullanılarak, yüzey işlemleri görmemiş bir titanyum implantın kemik ile osseointegrasyonu için birkaç aya ihtiyaç duyulmakta ve iyileşme sürecinde hastanın hareketi kısıtlanmaktadır. Bu nedenle, implant-kemik temasının ve entegrasyonun geliştirilerek iyileşme sürecinin hızlandırılması ve implant kaybının en aza indirilmesi için titanyum implantın yüzeyinin kimyasal bileşimi ve yapısal özelliğinin ayarlanması gerekmektedir [1, 4, 7, 25-28]. Başarılı bir yüzey işlemi, iyileşme sürecini hızlandırmakta, kemik dokusunun yüzeyde gelişmesinin sağlayarak sıkı bir kemik-implant bağlantısı oluşturmakta ve implant kaybını en aza indirmektedir.

2.2. Titanyum ve Titanyum Alaşımlarında Yüzey İşlemleri

Üretilen geleneksel metalik implantlar, biyomekanik uyumsuzluğunun yanı sıra yüzeylerinde yeni kemik dokusunun oluşumuna sınırlı miktarda olanak sağlamakta veya vücut içinde bir inert malzeme olarak çevresindeki hücrelerle bir bağ oluşturmadan servis süresi boyunca olduğu gibi kalmaktadır [24]. Daha önce de bahsedildiği gibi titanyum ve titanyum alaşımlarının en büyük avantajı yüzeylerinde bulunan biyoaktif TiO_2 tabakasıdır [29]. Ancak, vücut içerisinde uygulama yapıldığında gerekli olan iyileşme süresinin kısalması ve implant malzemenin üzerinde kemik oluşumunun hızlı bir şekilde sağlanması için; bu malzemelerin ek bir yüzey işlemine tabi tutularak yüzeylerinde biyoaktif bir tabaka oluşturulmasının önemli olduğu görülmektedir [27]. Oluşturulan bu yüzey tabakaları sayesinde vücut sıvısı ortamına maruz kaldıklarında implant yüzeyinde belli bir sürede apatit tabakası oluşmakta ve bu apatit tabakası da implantın yüzeyinde kemik hücrelerinin büyümesine olanak sağlamaktadır. Bu sayede implant-kemik arasında bir kimyasal bağ oluşmakta ve implant-kemik arasındaki yüzey enerji farkı azalarak implantın mekanik ve kimyasal kararlılığı artmaktadır [30].

Vücut içerisinde implant-kemik arasındaki biyolojik uyumu arttırmak için birçok yüzey işlemleri uygulanmaktadır. Titanyum ve alaşımlarında uygulanma metoduna göre yüzey işlemleri mekaniksel, kimyasal ve fiziksel yöntemler olarak sınıflandırılmakta olup yaygın olarak kullanılan yüzey modifikasyon yöntemleri ve kullanma amaçları Çizelge 2.1’de sunulmaktadır.

Çizelge 2.1. Titanyum ve alaşımlarına uygulanan yüzey işlemleri ve kullanım amaçları

Yüzey Modifikasyon Yöntemleri	Metodlar	Amaç
Mekanik Yöntemler	<ul style="list-style-type: none"> • Öğütme [31,32] • Parlatma [15,33] • Mekanik işleme [32, 36]] 	<ul style="list-style-type: none"> • Yüzey kirliliğini yok etmek • Spesifik yüzey topografyalarının sağlanması • Pürüzlülüğünün sağlanması
Fiziksel Yöntemler	<ul style="list-style-type: none"> • Isıl püskürtüme işlemi [36] • Fiziksel buhar depolama [26] • İyon katkılama [34, 36] 	<ul style="list-style-type: none"> • Aşınma ve korozyon direncini arttırmak • Biyouyumluluğu arttırmak
Kimyasal Yöntemler	<ul style="list-style-type: none"> • Kimyasal buhar depolama [24] • Sol-jel [29, 35, 37] • Anodik Oksitleme [37, 39-41] • Kimyasal işlemler [27, 38, 42, 43] 	<ul style="list-style-type: none"> • Biyouyumluluğun iyileştirilmesi • Biyoaktivitenin artırılması • Korozyon direncinin iyileştirilmesi

2.2.1. Kimyasal İşlemler

Yüzey modifikasyon yöntemlerinden biri olan kimyasal işlemler titanyum ve alaşımlarının yüzeyinde belirli bir çözelti ile reaksiyonlar oluşturarak yüzeyin yapay vücut sıvısı ortamında apatit çekirdeklenmesinin başlamasını tetikleyecek biyoaktif yüzey tabakalarının oluşumunu sağlamaktadır. Bu metodlar hidrojen peroksit işlemi, asidik işlem ve alkali işlemlerdir.

Hidrojen peroksit işleminin amacı, biyoaktiviteyi artırarak kemik bağlantısını iyileştirmektir [4]. Titanyum yüzeylerinin H_2O_2 ile tepkimeye girmesi ile apatit oluşumuna yardımcı olan biyouyumlu, yüksek gözenekliliğe sahip amorf titanyum peroksit jel tabakası oluşturulur. Yöntem $H_2O_2/0.1M$ HCl çözeltisi içine titanyum daldırılarak gerçekleştirilir. Oluşan titanyumperoksi-jel tabakasının kalınlığı kimyasal işlemin süresi ile doğrusal olarak değişmektedir. Hidrojen peroksit işleminin ardından ısı işlemin etkisini de incelemek için $300\text{ }^\circ\text{C}$ üzerinde uygulanan ısı işlem sonucu yüzeyde amorf fazda bulunan jel tabakanın kristalize olduğu görülmüştür. Metod için en iyi sonuçların ısı işlem sıcaklığı $400\text{ }^\circ\text{C}$ ve $500\text{ }^\circ\text{C}$ ye çıkıldığında gözlenmiştir [25, 34].

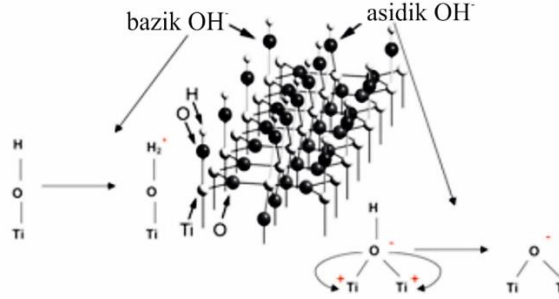
Asit uygulaması ise genellikle temiz ve düzgün bir yüzey elde etmek ve yüzeydeki kirliliğin yok edilmesi için kullanılmaktadır. Asidik işlem için tavsiye edilen standart çözelti olarak hacimce % 10-30 HNO_3 ve % 1-3 damıtılmış su-HF'den oluşmaktadır. İşlem sırasında titanyum ile hidroflorik asit reaksiyona girerek yüzeydeki TiO_2 tabakasının çözünmesi sağlanır ve yüzeyde titanyum florür ve hidrojen oluşur [31]. Wen ve ark. [42] asidik işlemin geliştirilmesi için yaptığı çalışmada iki aşamalı kimyasal işlem uygulamıştır. Alkali işlemin beraber kullanıldığı bu çalışmada titanyum plakalar ilk aşamada $HCl+H_2SO_4$ asit çözeltisi, ardından $NaOH$ çözeltisine daldırılmıştır. Numuneler ikinci aşamada ise Na_2HPO_4 çözeltisi ve ardından $Ca(OH)_2$ alkali çözeltilerinde çeşitli sürelerde bekletilmiştir. Yapay vücut sıvısı testlerinde yüzey işlem gören numune yüzeylerinde 2 saat gibi çok kısa sürede apatit taneciklerinin oluşumu rapor edilmiştir. Ancak, yapılan işlem sonrasında aşındırılmış yüzeylerde kalıntıların meydana geldiği görülmüştür. Bunun yanında, işlem sonrası titanyum yüzeyinde hidrojenin çözünmesi ve numune yüzeylerinde oluşan oksitlenmenin yüzey tabakasının kırılma hızına neden olduğu görülmüştür [31, 33].

Literatürde bahsedilen kimyasal yöntemlerin uygulanmasında karşılaşılan sorunları gidermek veya en aza indirmek için bu tez çalışmasında bir kimyasal yöntem olan alkali yüzey işlemi tercih edilmiştir.

- **Alkali İşlem**

Klinik olarak 2007 yılından bu yana Japonya'da kullanılan alkali işlem (NaOH sulu çözeltisinde kimyasal yüzey işlemi) ve ardından uygulanan ısıtıl işlem titanyum kalça implantlarında uygulanmış ve elde edilen yeni yüzeyin vücut sıvısı içinde kemik dokusunun gelişimine imkan veren apatit tabakasının oluşumunu hızlandırdığı gözlenmiştir. Bu olgu, canlı vücudunda bulunan kan plazmasındaki iyonlar ile titanyum malzemenin yüzeyinde oluşturulan sodyumca zengin tabakada var olan sodyum titanat hidrojel ($\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_y\text{O}_{2y+1}n\text{H}_2\text{O}$ $0 < x < 2$ $y=2,3,4$) veya sodyum titanat ($\text{Na}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ $y=5,6,..$) fazları arasındaki elektrostatik etkileşimler ve vücut sıvısıyla yüzey arasındaki iyon transferleriyle açıklanmaktadır [27, 28, 43].

Titanyum yüzeyinde titanyum oksitin belli ortamlarda reaksiyonu sonucu oluşan hidroksil grup amfoterik özellik olarak tanımlanan asidik ortamda asidik, bazik ortamda bazik özellik gösterebilen özelliğine sahiptir. Yüzeyde oluşan hidroksil grubunun yapısının ortamın pH'ına göre nasıl değişiklik gösterdiği Şekil 2.1'de gösterilmektedir.

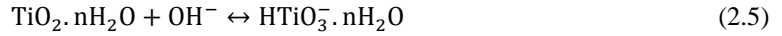
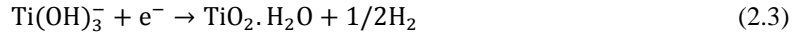


Şekil 2.1 TiO_2 fazının bazik ve asidik ortamlarda reaksiyon sonucu yapısındaki değişimler [21]

Kullanılacak uygulamaya göre bir implant malzemesine uygun yüzey işleminin yapılması büyük önem arz etmektedir. Feng ve ark. [44] yaptığı çalışmada, yüksek biyoaktivite gerektiren uygulamalar için titanyumun yüzeyinde oluşan bazik- OH^- gruplarının kemik-implant arası bağ oluşumunda önemli bir rolü olduğunu göstermişlerdir.

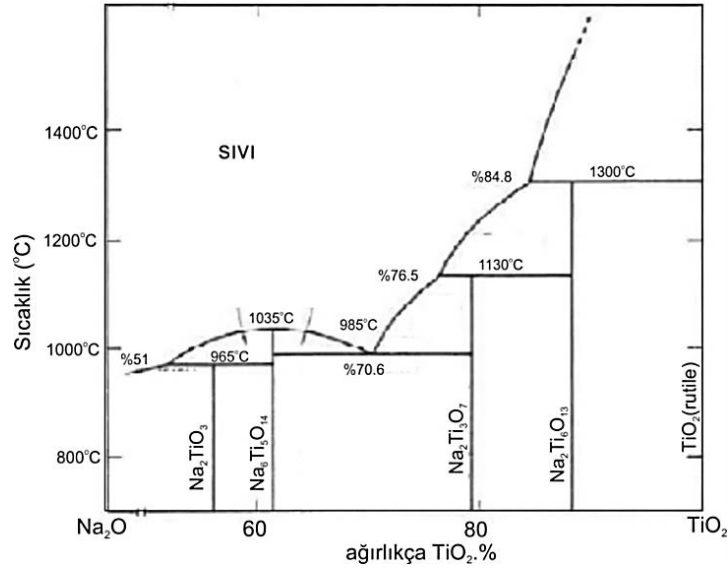
Bu bağlamda titanyum ve titanyum alaşımlarının biyoaktivitesinin iyileştirilmesi gerektiği uygulamalarda yüzeyde bazik OH gruplarının fazla olmasını sağlamak için yüksek bazik özellik taşıyan NaOH çözeltisinde yüzey işleminin yapılması tercih edilmektedir.

Titanyum ve titanyum alaşımlarının yüzeyinde bulunan TiO_2 termodinamik olarak kararlı olsa da NaOH sulu çözeltisi içerisinde kısmen çözündüğü ve yüzeyde hidroksil gruplarının oluştuğu bilinmektedir. Yüzeyde meydana gelen bu reaksiyonlar 2.1-2.5 denklemleri ile aşağıda gösterilmektedir [27]:



Reaksiyonlar sonucu NaOH çözeltisi ile etkileşime giren titanyum yüzeylerinde oluşan eksi yüklü $HTiO_3^- \cdot nH_2O$ iyonları pozitif yüklü Na^+ iyonu ile reaksiyona girerek yüzey işlemi sırasında sodyum titanat sulu jel tabakaları oluşturmaktadır.

Yüzeyde oluşan sodyum titanat yapılar uygulanan deney parametrelerine göre farklı kompozisyonlarda oluşabilir. Şekil 5.2'de verilen Na_2O-TiO_2 faz diyagramında da görüldüğü gibi oluşan sodyum esaslı bileşikler Na^+ iyonları ile O^- iyonun yer değiştirmesiyle farklı kompozisyonlara sahip olabilmektedir [45].

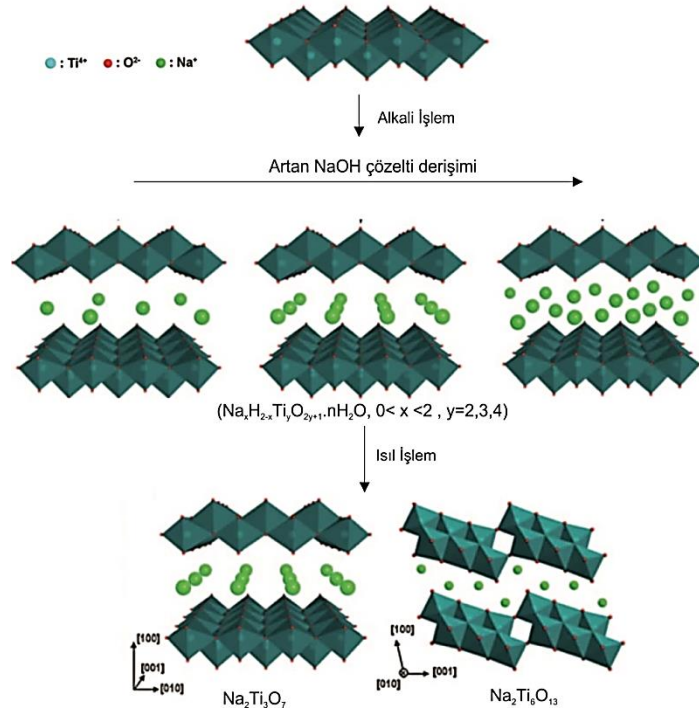


Şekil 2.2 Na₂O-TiO₂ faz diyagramı [46]

Kim ve ark. [27] biyolojik olarak aktif titanyum ve titanyum alaşım yüzeyleri hazırlamak için basit bir alkali işlem geliştirmiştir. Titanyum ve titanyumun farklı alaşımlarına da uygulanabilen bu yöntemde numuneler farklı derişimlerde (5-10 M) NaOH veya KOH sulu çözeltilerinde 1-24 saat arasında 60 °C'de içinde bekletilmekte, ardından da 400-800 °C arasındaki sıcaklıklarda ısıl işlemlere tabi tutulmaktadır. İşlem sonrası numune yüzeyinde apatit oluşumu ise numunelerin yapay vücut sıvısı içerisine daldırılmasıyla test edilmektedir. Bu çalışmalarda 4 hafta süren yapay vücut sıvısı testleri sonrasında yüzey işlemi görmüş titanyum ve titanyum alaşımlarının yüzeyleri üzerinde apatit tabakası oluşumu gözlenirken yüzey işlemi görmeyen titanyum ve titanyum alaşımlarının yüzeyleri üzerinde apatit oluşumu gözlenmemiştir.

Bunun yanısıra farklı şartlarda uygulanan alkali yüzey işlemi sonucu oluşan yüzey katmanının özellikleri çözelti derişimi, sıcaklığı, işlem süresi ve uygulanan ek ısıl işlemin sıcaklığı gibi değişkenlerden direk olarak etkilenmektedir [47].

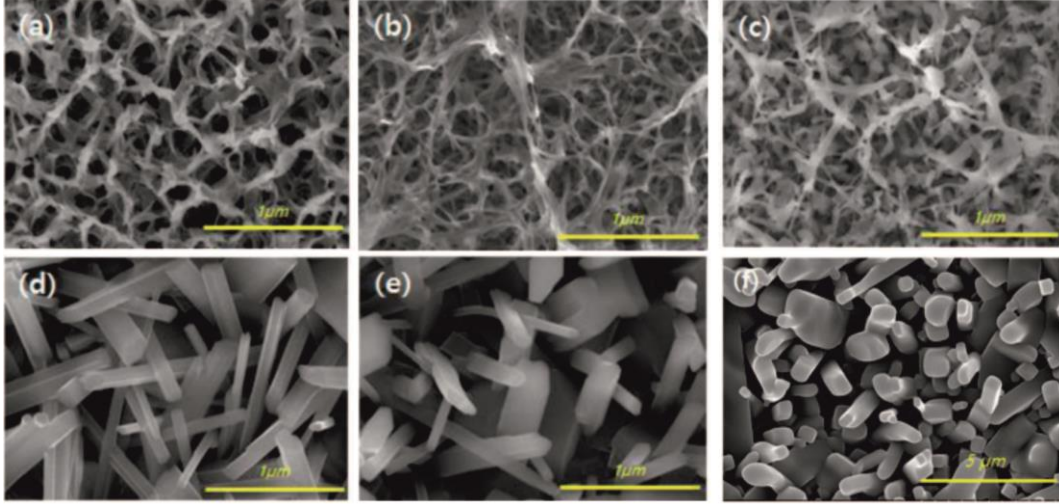
Şekil 2.3'te değişen NaOH çözelti derişimi ve ısıl işlemin etkisiyle oluşan sodyum titanat yapılarının kristal yapıları verilmiştir. Jel tabakanın kalınlığı ve gözenek boyutu NaOH çözeltisinin derişimi arttıkça artmakta, 60 °C ve daha fazla sıcaklıklarda ya da 24 saat ve daha uzun sürelerde yapılan yüzey işlemlerinde titanyum numunelerin yüzeylerinin gözenekli sodyum titanat sulu jel tabakasının morfolojisinin değiştii ve yapıda kabalaşma olduğu gözlenmektedir [48].



Şekil 2.3 Sodyum titanat hidrojel ($\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_y\text{nH}_2\text{O}$) ve sodyum tri- ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) ve hexa- ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) titanat, ve kristal yapılarının şematik gösterimi [49]

Alkali işlem sırasında oluşan amorf yapıdaki sodyum titanat hidrojel tabakası kararlı bir yapıda olmadığı için yapının kararlılığını arttırmak ve yüzeye daha iyi tutunmasını sağlamak amacıyla ek ısıl işlemlerle bu tabakanın kristallenmesi sağlanmaktadır. Isıl işlem sırasında uygulanan ısıya göre amorf tabakanın yoğunluğu ve kristallii artmaktadır. Şekil 2.4'te 5 M'lık NaOH çözeltisinde 60 °C'de 24 saat alkali işlem gören ve farklı sıcaklıklarda 2 saat ısıl işlem gören numunelerin yüzey morfolojisi verilmiştir. Isıl işlem sıcaklığı artttıkça yüzey oluşan gözenekli yapının kristalleştii ve iğnemi veya tabakalı yapılara dönüştüğu görülmektedir.

Fakat, uygulanan ısı işlem sıcaklığının artışı sodyum titanat yapısını bozduğu ancak 600 °C'de uygulanan ısı işlemin optimum yüzey özelliklerinin eldesini sağlayarak vücut sıvısında apatit oluşumunu kısa sürede sağladığı görülmüştür [18, 50-52].



Şekil 2.4 5 M derişim, 60 °C sıcaklıkta NaOH çözeltisinde alkali işlem gören cpTi (a), alkali işlem ardından 500 °C de ısı işlem gören (b) alkali işlem ardından 600 °C de ısı işlem gören (c) alkali işlem ardından 700 °C de ısı işlem gören (d) alkali işlem ardından 800 °C de ısı işlem gören (e) alkali işlem ardından 900 °C de ısı işlem gören (f) numunlerine yüzey morfolojisi [53]

Nishiguchi ve ark. [54] tarafından yapılan çalışmada alkali ve ısı işlem görmüş titanyum ve titanyum alaşım numuneleri erkek tavşana uygulanmıştır. Yüzey işlemleri kemik dokusu oluşumuna daha kısa sürede imkan vermiş ve işlem görmemiş numuneler ile yüzey işlemi gören numunelerin kemik dokusu oluşturma zamanları arasında 4 haftalık bir fark gözlenmiştir.

Ravelingien ve ark. [55] tarafından yapılan çalışmada uygulanan ısı işleminin numune yüzeyindeki sodyum titanat yapısında bozunmaya ve artan sıcaklık nedeniyle oksitlenme gerçekleşirken yüzeyin biyoaktivitesini artıran Na⁺ iyon miktarında kayıplara neden olduğu görülmüştür. Uygulanan ısı işlem her ne kadar biyoaktif tabakanın yüzeye daha iyi tutunmasını sağlasa da biyoaktiviteyi düşürdüğü belirlenmiştir [50].

Li ve ark. [56] yaptıkları çalışmada ise yüzeyde bulunan hidroksil iyon gruplarının yoğunluğu ve negatif yüklü yüzeyin sistemde apatit oluşumunu hızlandırmakta olduğunu gözlemlenmiştir.

Sonuç olarak, alkali yüzey işlemi gören titanyum alaşımları yüzey işlemi görmeyen numunelere göre daha iyi biyouyumluluk göstermekte ve vücut sıvısı içinde apatit oluşumuna imkan vermektedir.

2.3. Biyomalzeme Uygulamalarında Yapay Vücut Sıvısı Testi

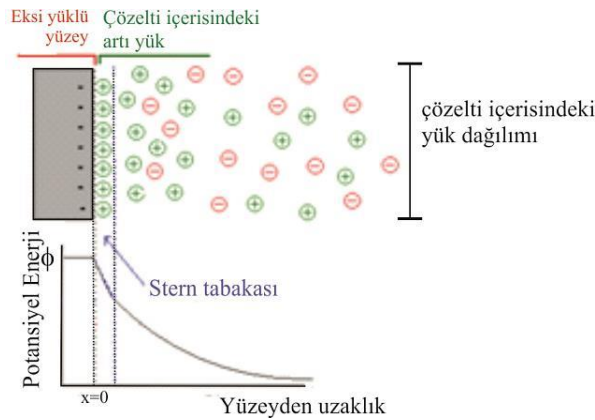
Daha önce de belirtildiği gibi metalik bir implantın kemik dokusu ile uyum sağlaması için yüzeyler mekanik, fiziksel ve kimyasal yöntemlerle modifiye edilerek bioaktivitelerinin artırılması hedeflenmektedir. Modifiye edilmiş yüzeylerin vücuda yerleştirilmeden önce in-vivo performanslarını belirlemek amacıyla yapay vücut sıvılarının kullanıldığı in-vitro testleri yapılmaktadır. Bu testlerde; yüzeylerinde apatit fazının oluşumuna imkan veren yüzeyler biyoaktif olarak tanımlanmakta ve vücuda yerleştirildiğinde kemik oluşumuna imkan veren yüzeyler olarak sınıflandırılmaktadırlar. Bu sayede uzun süren in-vivo testlerine gerek kalmadan kısa sürede malzeme yüzey biyoaktivitesi belirlenebilmektedir. Yapay vücut sıvısı altında oluşumu beklenen hidroksiapatit fazı ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), canlı vücudunun büyük ölçüde meydana geldiği kalsiyum fosfat bileşiklerinin genel gösterim biçimi olup, daha önce de bahsedildiği üzere kemiğe mukavemet kazandıran fazdır [10].

Sahip olduğu yüksek biyoaktivite özelliği ile doğal kemik yapısının iyileşme sürecinde temel role sahip olan ve implant ile kemik arasındaki dokuyu oluşturan hidroksiapatit, farklı kimyasal kompozisyona sahip şekilde oluşabilmektedir. Hidroksiapatitin yapısında bulunan hidroksil (OH^-) iyonu vücut içerisinde F^- , Cl^- , CO_3^{-2} ile yer değiştirebilmektedir. Ayrıca, kimyasal kompozisyonda yer alan Ca^{+2} ve PO_4^{-3} iyonlarına ek olarak yapıya %8 oranına kadar CO_3^{-2} girebilmekte ve ayrıca % 1 oranında Zn, Sr, Si, Na, K, Mg, Al elementleri de yapı içerisinde çözünmüş olarak bulunabilmektedir [1, 21].

Titanyum ve titanyum alaşımlarında bulunan doğal oksit tabakası (TiO_2) vücut sıvısı içerisinde apatit oluşturmak için belli oranda biyoaktiviteye sahip olduğu bilinmektedir. Ancak biyoaktivite özelliğini ve aynı zamanda metalin bulunduğu ortam ile olan reaksiyonu sağlayan TiO_2 tabakası ve yüzeyde bulunan hidroksil iyonları normal şartlar altında kararlı yapıdadır. Uygulanan kimyasal ya da fiziksel işlemler ile aktive edilen yüzeyler sonucu yüzeydeki hidrat iyonlarının yoğunluğu ve oksit tabakasının türü yüzeydeki iyon dengesinin sağlanmasında temel rol oynamaktadır.

Ortam pH'nın artırarak yüzeyin eksi yüklenmesini sağlayan en verimli işlem NaOH çözeltisi ile bazik ortamda bekletilerek yüzey aktivasyonunun sağlanmasıdır.

NaOH çözeltisi içerisinde bekletilen titanyum ve alaşımlarında negatif yükü artan yüzeyler artan pH değerini azaltmak için reaksiyona girme eğilimine girmektedir. Yüzeydeki oksit tabakasının negativite değeri; içinde bulunduğu çözelti ile reaksiyonu için önemli bir parametredir. Negatif yüklenmiş yüzeyin sahip olduğu yüksek potansiyel, çözelti ile olan iyon değişim reaksiyonlarını kontrol etmektedir. Tarif edilen durum yüzey oksit tabakası ve çözelti arasında olmakta ve Stern model olarak tanımlanmaktadır [21] (Şekil 2.5).

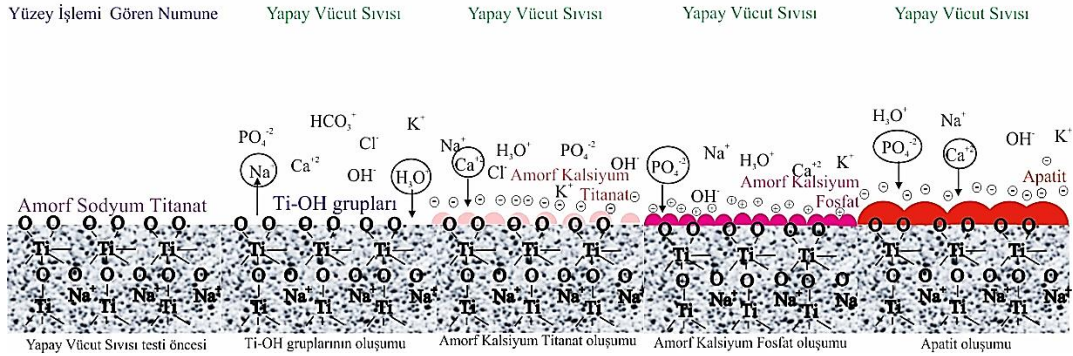


Şekil 2.5 Katı, sıvı ara yüzünde elektriksel Stern tabakasının şematik gösterimi [21]

Bu modelde oksit tabakası yüzeyde negatif yüklü bir tabaka oluşturmakta ve denge sağlamak için zıt yükler birbirini çekmekte, çözülden pozitif iyonlar ile reaksiyona girerek yüzey potansiyel enerjisini düşürmektedir [52].

Yapay vücut sıvısı içerisinde bulunan Ca^{+2} iyonları, örneğin, K^+ , Na^+ ve Mg^{+2} gibi diğer katyonlar ile karşılaştırıldığında daha yüksek bir bağlanma eğilimi gösterirler ve bunun sonucu olarak da ağırlıklı olarak Ca^{+2} iyonları bir biyolojik ortam içinde negatif yüklü biyomalzeme yüzeyinde emilir. Titanyum yüzeyine bağlanan Ca^{+2} ve ardından P^+ iyonlarının miktarı bu potansiyel fark tarafından kontrol edilmektedir. Yani, stern tabakasında bulunan pozitif yüklü Ca^{+2} iyonun miktarı malzeme yüzeyinde en fazladır [21].

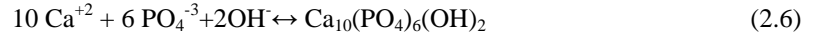
Yüzey şarjlanmasının sağlayan en kolay ve en çok kullanılan metod ilk kez Kim ve ark. [27] tarafından uygulanan ve daha önceden kimyasal yüzey işlemleri kısmında bahsedilen NaOH çözeltisi ile yapılan alkali işlemdir. İşlem sonrası yüzeyde oluşan sodyum titanat tabakaları ($Na_2Ti_5O_{11}$ [57] veya $Na_2Ti_6O_{13}$ [51]) titanyum yüzeyinin biyoaktivitesini artırarak yapay vücut sıvısı içerisinde apatit oluşumunu hızlandırmaktadır. Sodyum titanat katmanının yüzeyinde yapay vücut sıvısı içerisinde apatit oluşumu Şekil 2.6'da özetlenmektedir.



Şekil 2.6 Kimyasal yüzey işlemi görmüş titanyumun yapay vücut sıvısı içerisinde apatit oluşturma mekanizmasının şematik gösterimi [4]

Yapay vücut sıvısı içerisinde sodyum titanat tabakasının yüzeyindeki Na^+ iyonları sıvı içerisindeki H_3O^+ reaksiyona girmekte ve eksi yüklü hidroksil gruplarının yüzeyde artmasının bir sonucu olarak da çözelti pH değeri artırmaktadır. Çözelti ile yüzey arasındaki Na^+ iyon değişim hızı yüzeyde bulunan titanat fazının jel, amorf ve kristalize formunda olması durumunda belirtilen sıraya göre azalmaktadır.

Sistem pH değerini dengelemek için çözeltili içerisindeki Ca^{+2} ile reaksiyona girerek kalsiyum titanat oluşturmaktadır. Artı yük ile yüklenen yüzeyler çözeltide bulunan eksi yüklü PO_4^{-3} iyonlarının yüzeye tutunması ile yüzeyde amorf kalsiyum fosfat tabakası oluşturmakta ve apatit çekirdeklenmesi başlamaktadır [4]. Oluşan apatit tanecikleri düzenli olarak yenilenen çözeltide bulunan iyonlar ile reaksiyona girmeye devam etmekte ve yüzeydeki hidroksil apatit oluşumu aşağıda verilen Eşitlik 2.6 göre devam etmektedir.



Özet olarak alkali işlem gören yüzeyler titanat jel tabakalarının artmasına ve böylece yüzey kimyasının gelişmesini sağlamaktadır. Hidroksil gruplar vücut sıvısı içerisine girdiğinde kalsiyum iyonları ile reaksiyona girme eğilimini artırmakta ve kemik benzeri apatit tabakasının oluşumuna olanak sağlayarak malzemenin biyoaktivitesini arttırmaktadır.

2.4. Titanyum ve Titanyum Alaşımaları İle Kemik Arasındaki Mekanik Uyum

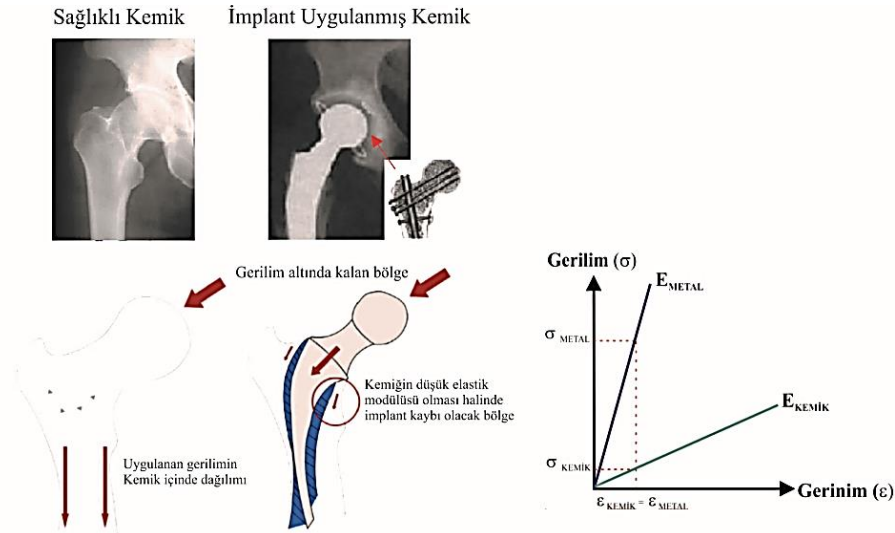
Metalik bir implant ile kemik arasındaki elastisite modülü farklılığı yük uygulamalarında uygulanan yükün büyük kısmının metalik implant tarafından taşınmasına neden olmakta ve ‘gerilim perdelemesi’ olarak adlandırılan problemi ortaya çıkarmaktadır. Bu durum zamanla daha az yük taşıyan kemiğin işlevini kaybetmesine, kemik dokusu ve son olarak da implant kaybına neden olabilmektedir. Bu problemi azaltmak veya gidermek için metalik imlantlar arasında yüksek spesifik mukavemeti ve göreceli olarak düşük elastisite modülüsüne sahip titanyum ve titanyum alaşımaları tercih edilmektedir (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.2 Bazı metalik biyomalzemelerin mekanik özellikleri [14, 25, 58]

Malzeme	Elastisite Modülü (GPa)	Akma Dayanımı (MPa)	Yorulma Sınırı (MPa)
Paslanmaz Çelik	190	221-1273	241-820
Kobalt-Krom Alaşımı	201-253	448-1606	207-950
Titanyum	110	485	300
Ti6Al4V	116	896-1034	620
Süngerimsi Kemik [4,7]	0.76-4	2-5	-
Kortikal Kemik [4,7]	17-20	30-70	-

Çizelge 2.2’de listelenen metallerin elastisite modülü değerlerine bakıldığında, Titanyum ve alaşımlarının (~110 GPa) elastisite modülü diğer metallere nazaran düşüktür.

Fakat, her ne kadar bu değer diğer metalik implantlardan daha düşük olsa da genel olarak kemiğe göre yüksektir. Örneğin, titanyum ve alaşımlarının ortalama elastisite modülü süngerimsi kemiğin elastisite modülü (0.76-4 GPa) değerinin yaklaşık 25 katıdır. Buna bağlı olarak kemik-titanyum implant yapısına yük uygulandığında ağırlıklı olarak yükü titanyum implant taşımakta ve buna bağlı olarak ‘gerilim perdelemesi’ problemi görülmektedir. ‘Gerilim perdelemesi’ sorunun şematik gösterimi Şekil 2.7’de verilmiştir. Sorunu hafifletmek için titanyum ve alaşımlarından üretilen implant malzemeler gözenekli olarak üretilmekte ve gözenek miktarına göre de elastisite modülünde hassas ayarlamalar yapılabilmektedir [17, 59-63]. Gözenekli malzeme üretiminin diğer bir avantajı ise açık gözenekli yapının vücut sıvısının transferine imkan sağlayarak içinde kemik hücrelerinin büyümesine olanak vermesidir.



Şekil 2.7 Gerilim perdelemesi probleminin ve yük altındaki implant ve kemiğin aynı gerilimde maruz kaldıkları gerilimin şematik gösterimi [17, 59-63]

Sahip oldukları titreşim ve darbe sönümleme özellikleri, yüksek bükülme ve basma dayanımları ile metalik köpükler üzerinde halen çalışılan ve tartışılan bir konudur. Yaygın olarak kullanılan diğer metalik köpükler ile kıyaslandığında titanyum köpük üretimi hakkında yapılan araştırma sayısı azdır.

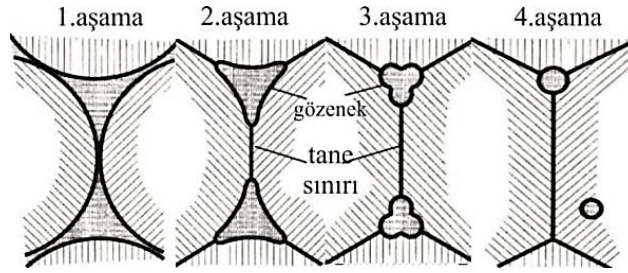
Doğal kemiğin mekanik özelliklerini taklit eden gözenekli iskeleleri üretmek için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır [2]. Titanyum köpüklerin atmosfer gazları ile yüksek reaktivitesi göz önüne alındığında diğer köpüklere kıyasla hassasiyet gerektiren üretim aşamalarına gerek duyulduğu görülmektedir.

Köpük üretiminde uygulanan ısıl işlem veya sinterleme işlemleri sırasında titanyumun reaksiyona girme eğiliminin yüksek olması azot (N_2), Oksijen (O_2) ve hidrojen (H_2) atmosferleri altında yapılan deneylerde bu atomların titanyum yapısı içerisine arayer atomu olarak çözünmesine ve malzemenin sünekliğinin düşmesine neden olduğu görülmüştür. Arayer atomu olarak tanımlanan elementlerden N (azot) mekanik özellikleri üzerindeki en etkin elementtir ve bu elementi C (karbon) ve O (oksijen) izlemektedir. Ancak, N ve C elementleri genellikle malzeme içerisinde yüksek derişimde bulunmazken O titanyum içerisinde yüksek miktarda çözünme eğilimi göstermektedir [22]. Bu bakımdan titanyum köpük üretiminde özellikle oksijenin titanyum içinde çözünürlüğünü belli seviyelerde tutmak önemlidir.

2.5.Biyomedikal Uygulamalar İçin Titanyum Köpük Üretimi

Titanyumun ergime sıcaklığının yüksek olması ve sahip olduğu yüksek reaktivite özelliği nedeniyle üretimi sırasında istenmeyen kirlilik ve kırılabilirliğe yol açan oksitlenme sorunuyla karşı karşıya kalınmaktadır. Bu yüzden yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulan sıvı faz sinterlemesi titanyum ve alaşımları için tercih edilen bir yöntem değildir. Bu yüzden nispeten daha düşük sıcaklıklar ve daha basit üretim ekipmanı gerektiren katı hal sinterleme yöntemi tercih edilmektedir [65].

Katı faz sinterlemesi sistemde herhangi bir sıvı fazın oluşmasına izin vermeden katı parçacıkların atomların difüzyonu sayesinde birleşmesi ile gerçekleşmektedir. Sinterleme mekanizması Şekil 2.8'de verilen katı faz sinterlemesi 4 aşamadan oluşmaktadır.



Şekil 2.8 Katı hal sinterlemede sinterleme aşamalarının şematik gösterimi [60]

İlk aşamada toz taneleri birbirine temas haldedir. İkinci aşama ise sinterlenmenin başlangıç aşamasıdır. Her parçacık üzerinde birkaç boyun bölgesi gerçekleşmektedir. Üçüncü aşama ise sinterlenmenin gerçekleştiği, yoğunlaşmanın olduğu aşamadır. Gözenekler tane difüzyonu sonrası yuvarlaklaşmış ve tane büyümesi gerçekleşmiştir. Bu aşamanın sonunda kapalı gözenekler oluşmaktadır. Son aşamada tanelerin başlangıçta sahip olduğu yüzey enerjisi azaldığı için atomların yer değişimi nispeten daha yavaş gerçekleşir. Bazı durumlarda gözenek sayısı azalırken, bazı durumlarda ise gözeneklerde büyüme gerçekleşebilmektedir.

Gözenek yüzeylerindeki eğrilik daha küçük boyutlu gözeneklerin kaybolmasına bunun yanında daha kararlı gözeneklerin büyümesine neden olabilir. [66].

Artan sıcaklıklarda (300 °C'den daha fazla) ve havaya maruz kaldığında titanyumun yüzeyinde bulunan doğal oksit tabakası artmaktadır. Metal içine nüfuz eden oksijen atomu hem arayer, hem yer alan atom olarak metale difüze olur. α -Ti içerisinde oktahedral boşluklara yerleşmekte olan oksijen atomları yapı içerisindeki c/a oranını artırarak kenar ve vida dislokasyonlarının hareketini etkilemektedir. Sonuç olarak, uygulanan kuvvet altında akma, sertlik ve yorulma dayanımı artarken; malzemenin süneklik ve darbe dayanımını azalmaktadır. Yüzeydeki oksijen konsantrasyonu arttıkça yüzey daha sert hale gelmekte ve metal iç kısmı yüzeyinden daha yumuşak olacaktır. Bu durum metalde kırılganlığa neden olmaktadır [67].

Sinterleme esnasında titanyumun yüksek reaktif özellikte olması oksitlenme sorununu beraberinde getirmekte ve toz yüzeylerinde kalınlığı artan oksit tabakası titanyum tozlarının sinterlenmesini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu yüzden titanyumun toz metalurjisinde yoğunlaşmayı arttırmak için argon atmosferi tercih edilmekte, toz boyutu irileştirilmekte ve ayrıca sıcak presleme de uygulanabilmektedir [67].

Gözenekli titanyum üretiminde ise katı hal sinterleme methodları kısmi sinterleme [2, 63, 68], içi boş titanyum kürelerin sinterlenmesi [69] boşluk yapıcı ile sinterleme, titanyum tozlarının uçucu malzemeden yapılmış bir iskelete çöktürülmesi [69] ve hapsedilmiş inert gazın genleşmesi ile köpüklendirilmedi [22].

Her ne kadar titanyum köpük üretimi için oldukça farklı yöntemler bulunsa da, boşluk yapıcı yöntemler dışında kullanılan yöntemler kısıtlı gözenek üretimine, yapıda kalıntı kalmasına veya titanyum yapının aşırı oksitlenmesi ve kirlenmesine neden olabilmektedirler. Diğer yandan doğru boşluk yapıcı tozun kullanılmasıyla %90 civarında gözeneğe sahip, açık gözenekli ve kirlenme seviyesi oldukça düşük gözenekli titanyum köpüklerin üretimi mümkün olabilmektedir. Bu yüzden bu çalışmada boşluk yapıcı yöntem ile titanyum köpük üretimi tercih edilmiştir.

2.5.1. Boşluk Yapıcı ile Sinterleme

Toz metalurjisi yöntemiyle üretilecek numunenin boşluk yapıcı olarak kullanılarak malzemenin düşük sıcaklıklar altında yapıyı terk etmemesi ve süreç boyunca boşluk yapıcı madde ile herhangi bir reaksiyona girmemesi gerekmektedir [15]. Bu kriterler göz önüne alındığında yüksek ısıda eriyen yer tutucular ve alkali tuzlar titanyum ve alaşımları ile reaksiyona girdikleri için tercih edilemezken titanyum köpük üretiminde yer tutucu malzeme olarak polimer granülleri, karbomit ve amonyum hidrojen karbonat (AHK) granülleri [4, 22] ve ayrıca magnezyum kullanılmaktadır [17].

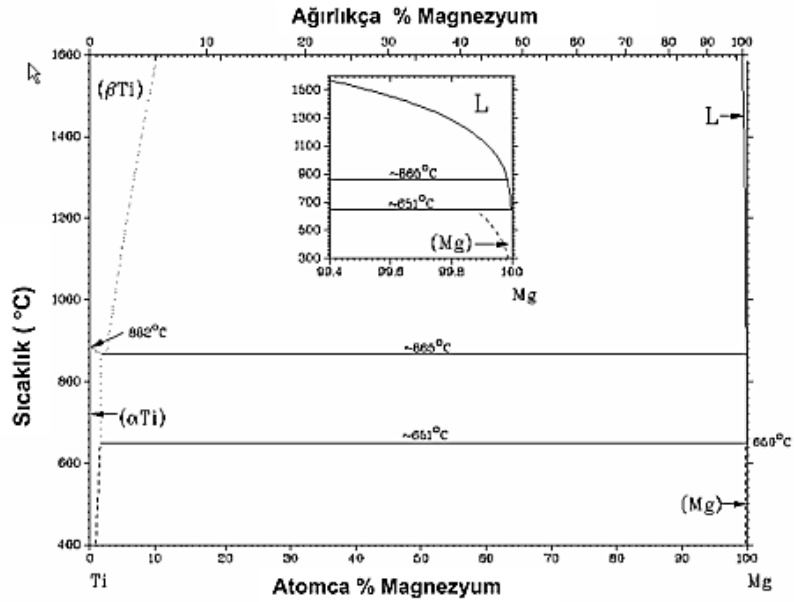
Magnezyum dışındaki boşluk yapıcılar titanyum içinde çözünürlüklerinden dolayı yapıyı tam olarak terk etmemekte olup, bazı durumlarda yapıda kalıntı bırakmaktadırlar. Bu yüzden bu çalışmada düşük sıcaklıkta sistemi terk etmesi ve sinterleme işlemi sırasında titanyum ile reaksiyona girmemesi nedeniyle boşluk yapıcı malzeme olarak magnezyum tozları tercih edilmiştir.

• Magnezyum ile Titanyum Köpük Üretimi

Magnezyumun boşluk yapıcı olarak kullanıldığı köpük üretiminde magnezyum ve titanyum tozları uygun oranda karıştırıldıktan sonra toz karışımı magnezyum tozlarının şeklini bozmayacak belli bir basınçta soğuk press ile şekillendirilmektedir. Şekillendirilen malzemeler daha sonraki aşamada magnezyum uçurularak gözenek oluşturulması ve titanyum tozları arasında sinterleme meydana gelebilmesi için magnezyumun buharlaşma sıcaklığının (1090 °C), üstüne yaklaşık 1200-1300 °C'ye çıkarılarak belli bir süre bu sıcaklıklarda bekletilmektedir [60, 68, 70].

Magnezyumun diğer boşluk yapıcılara göre avantajı titanyumun içinde oldukça kısıtlı miktarda çözünmesidir. Şekil 2.9'da faz diyagramında da görüldüğü gibi magnezyum 1500 °C sıcaklıkta β -Ti içerisinde atomca % 8 civarında çözünürken bu miktar 400 °C sıcaklıkta % 1.2'ye düşmektedir.

Oda sıcaklığında ise çözünürlük daha da azalmaktadır. Magnezyum titanyumun allotropik dönüşüm sıcaklığı olan 882 °C sıcaklıkta ise α -Ti ve β -Ti içerisinde atomca % 2.9 çözüldüğü ve ayrıca herhangi bir intermetalik bileşik oluşturmamaktadır [22]. İşlem sırasında magnezyum tozları buharlaşarak büyük oranda sistemi terk etmesi sağlanırken titanyum tozunun sinterlenmesi sağlanmaktadır [4, 17, 22].



Şekil 2.9 Ti-Mg faz diyagramı [71]

Magnezyumu diğer boşluk yapıcı tozlara göre öne çıkaran bir diğer avantaj ise yüksek buharlaşma sıcaklığıdır (1090 °C). Titanyum tozu ile karıştırılan magnezyum tozunun 1100 °C ile 1400 °C arasında buharlaşması ve aynı sıcaklıklarda titanyum iskeletin sinterlenmesi gerçekleştirilir. [17]. Bu yüzden diğer boşluk yapıcılarda olduğu gibi sinterleme öncesi herhangi bir ısıl işleme gerek duyulmamaktadır [70].

Ayrıca, magnezyumun oksitlenme eğilimi titanyumdan daha yüksektir ve aynı sistemde kullanıldığında titanyumun oksitlenmesini engellemekte veya titanyum yüzeyinde varolan oksit tabakalarını indirgeyerek titanyum tozlarının sinterlenmesini kolaylaştırmaktadır [22, 72].

Boşluk yapıcı malzeme olarak Mg kullanılarak gözenekli titanyum ve titanyum alaşım üretilen bir takım çalışmalar vardır [4, 60] Esen ve Bor [59] tarafından yapılan çalışmada magnezyumun buharlaştırılması ile yaklaşık 525 µm gözenek boyutuna sahip, 0.42-8.80 GPa elastisite modülü ve 15-116 MPa akma dayanımına sahip titanyum ve Ti6Al4V köpük numuneleri üretilmiştir.

2.6. Gözenekli Titanyum ve Titanyum Alaşımlarının Mekanik Özellikleri

Titanyum köpük malzemelerinin kullanıldığı biyomedikal uygulamalarda köpüklerin maruz kaldığı yükler genellikle basma yükleri olduğu için titanyum köpüklerin mekanik özellikleri yarı durağan basma testleri kullanılarak karakterize edilmektedir [64].

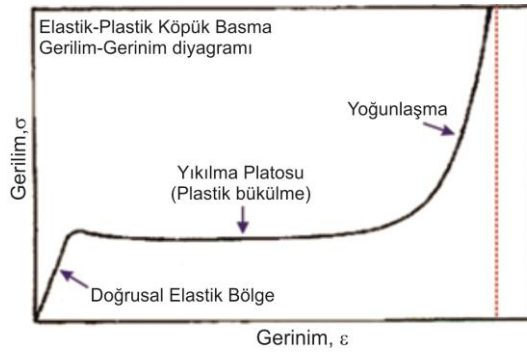
Titanyum malzemeler sahip oldukları özel deformasyon mekanizmaları, yüksek enerji emme kapasiteleri ve uygulanan yük altında göstermiş oldukları kayma bantlarından dolayı yük uygulaması gerektiren durumlarda tercih sebebi olmaktadır [73].

Daha önce de belirtildiği gibi gözenekli titanyum ve titanyum alaşımlarının üretimi sırasında arayer atomu olarak yapıya giren oksijen, karbon ve azot basma testi esnasında numunelerin mekanik özelliklerini etkilemektedir. Özellikle numunenin oksitlenmesindeki artış köpük kırılgenliğini da beraberinde getirmektedir [74]. Arayer atomlarının cinsi ve miktarının yanısıra malzemenin sahip olduğu iç yapı da köpük mekanik özelliklerini belirleyen diğer bir etkidir. Örneğin, α - β türü bir titanyum alaşımı gördüğü ısı işleme bağı olarak içindeki α ve β faz oranı değiştirmekte ve bu durum da malzemenin farklı bir mekanik özellik sergilemesine neden olabilmektedir [11, 68, 75].

Gözenek boyutu ve miktarı ise köpüklerin mekanik özelliklerini etkileyen ana değişkenlerdir. Köpük malzemeler gözeneksiz malzemelerden farklı olarak basma testi sırasında üç farklı bölümden oluşan bir basma davranışı sergilemektedirler: Doğrusal elastik bölge, plato bölgesi ve gerilimin hızlı bir şekilde arttığı yoğunlaşma bölgesi (Şekil 2.10).

Düşük gerinim değerlerinde (< % 1-2) köpük malzemelerin hücre duvarları elastik şekilde deforme olmakta, plato bölgesinde ise (gerinimin % 60-80'e ulaştığı bölge) gerilim değeri neredeyse sabit kalmakta, hücre duvarlarında plastik deformasyon gerçekleşmektedir. Sabit olan gerilim değerinin bulunduğu bölgede numune enerji emmekte ve köpüğün enerji emme kapasitesi plato bölgesinin uzunluğu ile doğru orantılı olarak değişmektedir.

Son aşamada (yoğunlaşma bölgesi), malzeme içerisindeki deformasyon arttıkça hücre duvarları kırılmaya ve tamamıyla kapanmaya başlamakta ve dolayısıyla köpük malzeme gözeneksiz bir malzeme davranışı göstermeye başlamaktadır [73, 76].



Şekil 2.10 Tipik bir elastik-plastik köpük malzemenin basma testi gerilim-gerinim diyagramı [77]

Gözenekli metalik malzemelerin mekanik özellikleri sahip oldukları gözenek boyutu ve gözenek miktarının yanısıra gözeneklerinin açık ya da kapalı olması ile değişmektedir. Açık gözenekli malzemelerde (gözenekler arasında bağlantı olan malzemeler) hücre duvarı deformasyona uğrarken kapalı gözenekli numunelerde (gözenekler hücre duvarı ile birbirinden ayrılmış malzemeler) ise hücre duvarları deformasyona uğrarken sadece eğilmekle kalmaz aynı zamanda genişleme veya büzülme göstermektedirler [4, 77].

Gözenekli implant malzemelerin yüzey pürüzlülüğü ve geometrisi gözeneklerinde kemik büyümesine izin vermekte ve aynı zamanda kemik üzerinden implant malzemelerine aktarılacak olan gerilimler için bir sistem sağlar. Bunun yanısıra daha önce de bahsedildiği üzere gözenek miktarının istenilen elastisite modülünün elde edilmesi için ayarlanabilmesi gözenekli malzemeleri, ‘gerilim perdelemesinin’ azaltılmasında tercih sebebi yapmaktadır. Titanyum ve alaşımlarında gözenek miktarının ayarlanarak kemik elastisite modülüne yaklaştırmak için yapılan birçok çalışma mevcuttur. Örneğin, Wen ve ark. [62] başarılı bir toz metalurjisi kullanılarak % 78 gözenekli Ti köpükler üretmişlerdir. Bu köpükler, açık-hücreli bir yapıya sahip olup ve düşük elastik modülüne (5.3 GPa) sahip oldukları görülmüş, fakat köpük dayançlarının insan kortikal kemiği için yeterli olmadığı görülmüştür.

Bram ve ark. [74] tarafından toz metalurjisi ile üretilen farklı gözenek boyutuna sahip (% 7 % 60 ve % 77) Ti köpük numunelerde uygulanan basma test sonuçlarına göre gözenek miktarı arttıkça numunelerin mekanik özelliklerinde düşüş olduğu görülmüştür. Ayrıca, gözeneklerde kemik büyümesine izin veren gözenek miktarının optimum % 60 civarında olması gerektiği gösterilmiştir.

Sonuç olarak, biyomedikal malzeme olarak kullanılacak köpüklerin vücut sıvısının iletimine olanak sağlayacak açık gözenekli yapıda olması, elde edilen gözenekli yapının kemik elastisite modülü ile eş değer limitlerde olması ve nihai üründe malzeme oksitlenmesi ve kalıntının en az değerinde olması gerekmektedir.

Bu çalışmada yük altında kalan bölgelerde kullanılan implant malzemenin kemik ile tutunabilmesi ve alerjik olarak reaksiyon göstermemesi için kimyasal olarak uyumunu artırılması ve bunun yanında gerilim perdelemesi sorunu çözülebilmesi için benzer mekanik özelliklere sahip olması hedeflenmiştir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada titanyum alaşımı köpük üretiminde ve köpüklere uygulanacak optimum hidrotermal yüzey değişkenlerini belirlemek için ön çalışmalarda kullanılmak üzere Phelly Materials Inc.'den temin edilen Ti6Al4V alaşım tozları kullanılmıştır. Ti6Al4V alaşım köpüklerinin üretiminde boşluk yapıcı malzeme olarak ise Tangshan Weihao Magnesium Powder Co. Ltd.'den temin edilen magnezyum tozları kullanılmıştır.

Üretilen köpükler ile başlangıç tozlarına uygulanan yüzey işlemleri sonucu yüzeylerde oluşan fazların karakterizasyonu esnasında toz ve köpük yüzeylerinin pürüzlü ve şekilsiz olmasına bağlı olarak zorluklar yaşanmıştır. Bu yüzden yüzeylerde oluşan tabakaların yapısal karakterizasyonun daha sağlıklı bir biçimde yapılabilmesi için yüzey işlemlerinde ayrıca daha düzgün yüzeye sahip, alaşım köpüğü ve tozları ile benzer kimyasal kompozisyonu sahip gözeneksiz Ti6Al4V alaşım plakaları kullanılmıştır,

Gözeneksiz alaşımların iç yapılarının üretilen Ti6Al4V köpük numunelerle aynı olması için numuneler yüzey işlemleri öncesi 1100 °C sıcaklıkta bir saat süreyle yüksek saflıktaki argon altında betalama ısıl işlemi gördükten sonra fırında yavaşça soğutulmuşlardır.

3.2. Ti6Al4V Köpüklerinin Üretimi

Üretilen köpük numunelerinin gözenek boyut dağılımı ve gözenek miktarı implant malzemenin mekanik özelliklerini (elastisite modülü, akma dayancı, vb.) doğrudan etkilemektedir. Vücut kemiği ile benzer mekanik özelliklere sahip Ti6Al4V alaşım köpükleri elde edebilmek için boşluk yapıcı olarak hacimce farklı oranlarda (% 0, % 50, % 60 ve % 70) magnezyum tozları ile Ti6Al4V alaşım tozları kullanılmıştır.

Üretimin ilk aşamasında homojen bir toz karışımı elde edebilmek ve alaşım tozlarının nispeten daha büyük olan magnezyum tozlarının yüzeyini kaplayabilmesi için magnezyum tozuna bağlayıcı olarak ağırlıkça % 5 oranında polyvinylalcohol (PVA) (% 2.5 PVA(-CH₂CHOH-n)+saf su çözeltisi) eklenmiş ve belli oranlardaki Ti6Al4V-Mg toz karışımları 15 dakika süreyle agat havanda el ile karıştırılmıştır.

Özellikle gözenekli numunelerin basma yükü altında mekanik özelliklerinin tayininde kritik olan çap/boy oranı yaklaşık bir olduğu için üretilen numunelerin aynı boy ve çapa sahip olmasına özellikle dikkat edilerek toz karışımları 10 mm çapa sahip sertleştirilmiş çelik kalıpta tek yönlü el presi ile 500 MPa basınç altında preslenmiştir. Preslenen numunenin kalıba yapışmasını önlemek amacıyla kalıp yüzeyi işlem öncesi ince bir çinko sterat (C₃₆H₇₀O₄Zn) toz tabakası ile kaplanmıştır.

Sinterleme ve boşluk oluşturma işlemi öncesi titanyum potalara yerleştirilen Ti6Al4V-Mg peletlerinin oksitlenme ihtimalini en aza indirmek amacıyla ALFA AESAR' dan temin edilen büyüklüğü 1-3 mm arasında değişen süngerimsi titanyum parçacıklar numunelerin etrafını kaplayacak şekilde pota içine yerleştirilmiştir. Sinterleme ve magnezyumun buharlaştırılması atmosfer kontrollü dikey müllit kalite seramik tüplü fırında yüksek saflıktaki argon gazı (Ar > %99.999, O₂ < 5 vpm, H₂O < vpm) altında gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1)



Şekil 3.1 Köpük malzeme üretiminde kullanılan atmosfer kontrollü dikey fırın

Sinterleme işlemi öncesi fırına en az 3 kez vakum uygulanmış ve yüksek saflıktaki argon gazı beslemesi yapılmıştır. Bir sonraki aşamada ise oda sıcaklığında içine numune yerleştirilmiş olan fırın 10 °C/dak hızla 1200 °C sıcaklığa ısıtılmıştır. Bu sıcaklıkta yaklaşık bir saat süre beklenecek bağlayıcının ve magnezyumun buharlaşarak sistemden uzaklaşması; ayrıca Ti6Al4V tozlarının sinterlenmesi ardından numunelerin fırında soğuması sağlanarak farklı gözenek miktarına sahip Ti6Al4V alaşım köpükleri elde edilmiştir.

3.3.Yüzey İşlemleri

Çalışmanın bu kısmında, üretilen Ti6Al4V alaşım köpük yüzeylerinin biyoaktivitesini arttırmak ve dolayısıyla vücut içinde kullanımlarında kemik hücrelerinin yüzeye tutunmasını sağlamak amacıyla yüzey işlemi olarak kimyasal işlemlerinden biri olan alkali işlem kullanılmıştır. Bu işlem numunelerin belli derişim ve sıcaklığa sahip sodyum hidroksit (NaOH) sulu çözeltisinde bekletilmesi esasına dayanmaktadır. Ayrıca, tercihen alkali işlem sonrası ek ısı işlemler uygulanmaktadır. Bu çalışmada alkali işlemler PARR 5500 serisi 450 ml'lik laboratuvar tipi yüksek sıcaklık ve basınç reaktörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Yüzey işlemleri çalışmalarında köpük numunelerinin yüzeylerinde biyoaktif özellik sergileyen sodyum esaslı kaplamaların oluşturulması hedeflenmiştir. Bu amaçla köpük numunelere hidrotermal işlem uygulamadan önce yüzey işlemlerinin etkisini görmek ve optimum işlem değişkenleri belirlemek amacıyla öncelikle Ti6Al4V alaşım tozlarına yüzey işlemleri uygulanmıştır. Alaşım tozlarıyla yapılan ön çalışma sonuçlarına göre belirlenmiş optimum yüzey işlem değişkenleri kullanılarak köpüklere yüzey işlemi uygulanmıştır. Bu çalışmaların yanısıra toz ve köpük yüzeylerinde oluşan sodyumca zengin faz katmanlarının yapısal karakterizasyonu daha kolay ve güvenilir şekilde gerçekleştirmek için köpüklere uygulanan yüzey işlemleri ayrıca 10x10x1 mm boyutlarındaki gözeneksiz Ti6Al4V alaşım plakalara da uygulanmıştır.

Gözeneksiz numuneler yüzey işlemi öncesi sırasıyla 320#, 400#, 600#, 800#, 1000# ve 1200# zımpara kağıdı kullanılarak zımparalanmış ve ardından etanol ve deiyonize su ile temizlenerek yüzey işlemine hazır hale getirilmişlerdir.

3.3.1. Ti6Al4V Alaşım Tozlarına Uygulanan Yüzey İşlemleri

Köpük numunelerinin yüzey işlemlerinde uygulanacak optimum işlem değişkenlerine karar vermek amacıyla öncelikle alaşım tozları NaOH çözeltisinin derişimi sabit tutularak farklı sıcaklıklarda yüzey işlemine tabi tutulmuş ve yüzeylerde oluşan fazlar analiz edilerek alaşım yüzeyinde sodyum esaslı katmanların oluşumunu mümkün kılan en uygun işlem değişkenleri belirlenmiştir.

Alkali işlem için 5 M derişime sahip NaOH sulu çözeltisi hazırlanmış ve 12 gr civarında alaşım tozları orta derecede karıştırma hızına sahip yüksek sıcaklık-basınç kabında 24 saat süre ile bekletilmiştir.

Uygulanan alkali işlem sonrası ise alaşım tozları iyonsuz su ile yıkanarak ön temizleme işlemi yapılmış, ardından yıkanan tozlar filtre kâğıtlarına alınarak 40 °C sıcaklıktaki etüv fırında 24 saat süre ile kurutulmuşlardır. Alkali işlem sonrası toz yüzeyinde oluşan ve sodyum titanat hidrojel tabakası olarak adlandırılan tabaka mekanik olarak dayanıksız ve kararsız olarak sınıflandırılmaktadır. Bu tabakanın kararlı hale gelmesini sağlamak amacıyla ise alkali işlemin ardından tozlara ek ısı işlem uygulanmış ve farklı ısı işlem sıcaklıklarının sodyum esaslı katmanın yapısına etkisi incelenmiştir. Alkali işlem görmüş tozlar kayık tipi Ti6Al4V alaşım potaları içerisine yerleştirilerek atmosfere açık ortamda Protherm marka yatay tüp fırında ısı işlemine tabi tutulmuşlardır.

Ti6Al4V alaşım tozuna uygulanan yüzey işlem değişkenleri Çizelge 3.1'de ayrıntılı olarak sunulmaktadır.

Çizelge 3.1 Ti6Al4V alaşım tozlarına uygulanan yüzey işlem değişkenleri

İşlem Türü \ Numune Adı	Grup 60	Grup 80	Grup 120
Alkali İşlem Sıcaklığı (5M, NaOH, 24 saat)	60 °C	80 °C	120 °C
Isıl İşlem Sıcaklığı (Açık Atmosfer, 1 saat)	Isıl işlem görmemiş	Isıl işlem görmemiş	Isıl işlem görmemiş
	600 °C	600 °C	600 °C
	700 °C	700 °C	700 °C

3.3.2. Ti6Al4V Alaşım Köpüklerine Uygulanan Yüzey İşlemleri

Çalışmanın bu kısmında Ti6Al4V tozuna uygulanan alkali ve ısıl işlemler sonrası sodyum esaslı katmanların oluşumunu mümkün kılan en uygun işlem değişkenleri üretilen Ti6Al4V köpüklerine uygulanmıştır.

Bu aşamadaki yüzey işlemlerinde boşluk yapıcı yöntem ile üretilen farklı gözenek boyutuna sahip numuneler arasında mekanik özellikleri süngerimsi kemiğe en uygun olan hacimce yaklaşık olarak %60 gözenek miktarına sahip Ti6Al4V köpük numuneleri kullanılmıştır. Köpük numuneleri alaşım tozlarıyla yapılan ön çalışmaların sonuçları dikkate alınarak 60 °C sıcaklıkta 5M'lık NaOH sulu çözeltisinde 24 saat süre ile bekletilmiştir. Ardından numuneler iyonsuz su ile 15 dakika ultrasonik temizleyici yardımıyla temizlenerek 40 °C sıcaklıkta etüv fırınında 24 saat süre ile kurutulmuşlardır. Daha sonra kurutulan numunelere 600 °C sıcaklıkta atmosfere açık ortamda bir saat süreyle ısıl işlem uygulanmıştır. Havada ısıl işlem gören numunelerin mekanik özellikleri olarak olumsuz etkilendiği görülmüş ve ısıl işlem atmosferinin hem kaplamanın yapısına, hem de köpük malzemenin mekanik özelliklerine etkisini belirleyebilmek için aynı ısıl işlem parametreleri kullanılarak köpük numuneler ayrıca yüksek saflıktaki argon atmosferi altında 600°C'de 1 saat süreyle ısıl işlem görmüşlerdir.

Ti6Al4V köpüklerine uygulanan yüzey işlemlerinde kullanılan işlem değişkenleri Çizelge 3.2' de verilmektedir.

Çizelge 3.2 Ti6Al4V köpük numunelerinin alkali yüzey işleminde kullanılan işlem değişkenleri

İşlem Türü \ Numune Adı	Grup A	Grup B	Grup C	Grup D
Alkali İşlem	yüzey işlemi görmemiş	5 M'lık NaOH, 60 °C çözelti sıcaklığı, 24 saat		
Isıl İşlem	ısıtıl işlem görmemiş	ısıtıl işlem görmemiş	600 °C, 1 saat, Açık Atmosfer	600 °C, 1 saat, Argon Atmosferi

Hidrotermal işlemler sonucu köpük yüzeylerinde oluşan faz katmanın daha rahat ve doğru şekilde karakterize edilebilmesi ve kesit alanı incelemeleri için Çizelge 8.4' de sunulan işlem değişkenleri ayrıca gözeneksiz Ti6Al4V alaşım plakalarına da uygulanmıştır.

3.4. Yapay Vücut Sıvısı Testleri

Yapılan yüzey kaplaması sonrası numune yüzeylerinin biyoaktivitesini belirlemek için numuneler belli sürelerde laboratuvarında hazırlanan yapay vücut sıvısı içinde bekletilerek yüzeylerin apatit oluşturma potansiyelleri ile biyoaktiviteleri belirlenmiştir. Uygulanan bu testlerde kullanılan yapay vücut sıvı Kokubo ve ark. [80] referans alınarak hazırlanmıştır.

1000 ml yapay vücut sıvısı hazırlamak için öncelikle 700 ml iyonsuz su içeren plastik bir beher mantolu manyetik karıştırıcıya yerleştirilerek sıcaklık 36.5 ± 0.5 °C'de sabitlenmiştir. Hazırlanan su içerisine kimyasallar Çizelge 3.3'de verildiği sırada ve miktarlarda eklenmiştir. Sabit hızda bir karıştırma elde etmek için çözelti manyetik balık yardımıyla karıştırılmıştır. Daha sonra çözeltinin sıvı miktarı iyonsuz su eklenerek 900 ml'ye çıkarılmış ve 36.5 ± 0.5 °C sıcaklıkta çözeltinin pH'ı 2.00 ± 1.0 olup olmadığı kontrol edilmiştir. Ölçülen pH değerinin vücut sıvısının pH değerine benzerlik göstermesi için çözeltiliye Tris (Tris-hydroxymethyl aminomethane, $(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$), katılmıştır. Tris eklenmesiyle artan pH değerinin kontrolü ise daha önceden hazırlanan 1 M'lık HCl çözeltisinin belirli oranlarda çözeltiliye eklenmesiyle sağlanmıştır.

Eklenen Trisin bitmesinden sonra çözelti sıcaklığı 36.5 ± 0.5 °C’de sabitlenmiş ve son olarak pH değeri 7.4 olacak şekilde gerekli HCl katkısı yapılarak sıvı miktarı iyonsuz su eklenerek 1000 ml’ye tamamlanmıştır. Hazırlanan vücut sıvısının oda sıcaklığında soğuması sağlanmış ve yapay vücut sıvısı 5-10 °C’de buzdolabında saklanmıştır.

Çizelge 3.3 Yapay vücut sıvısı hazırlanırken kullanılan kimyasalların çeşidi, atomik ağırlıkları ve miktarları [80]

Sıra	Bileşik	Miktar (gr)
1	NaCl	8.035
2	NaHCO ₃	0.355
3	KCl	0.225
4	K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O	0.231
5	MgCl ₂ .6H ₂ O	0.311
6	1.0 M HCl	39 ml
7	CaCl ₂	0.292
8	Na ₂ SO ₄	0.072
9	Tris	6.118
10	1.0 M HCl	0-5 ml

İnsan kan plazmasının iyon derişimini Çizelge 3.4’ de verilmiştir.

Çizelge 3.4 İnsan kan plazması içerisinde bulunan iyon derişimi [80]

İyon	İyon derişimi (mM)
	Kan Plazması
Na ⁺	142.0
K ⁺	5.0
Mg ⁺²	1.5
Ca ⁺²	2.5
Cl ⁻	103.0
HCO ₃ ⁻¹	27.0
HPO ₄ ⁻²	1.0
SO ₄ ⁻²	0.5
pH	7.2-7.4

Testler esnasında farklı yüzey işlemleri gören ve referans olarak işlem görmeyen toz numuneler ile Ti6Al4V köpük numuneleri 36.5±0.5 °C sıcaklığındaki su banyosu içerisine yerleştirilen ve vücut sıvısı içeren kaplarda 5, 15 ve 25 gün süre ile bekletilmiş ve her 48 saatte kaplardaki yapay vücut sıvısı yenilenmiştir. Vücut sıvısından çıkarılan numuneler iyonsuz su içerisinde 15'er dakika bekletilerek temizlenmiş ve 24 saat boyunca 30 °C'de etüv fırında kurutulularak karakterizasyon işlemi için hazır hale getirilmişlerdir.

3.5. Karakterizasyon Teknikleri

3.5.1. Tane boyut Dağılımı

Bu çalışmada kullanılan işlem görmeyen Ti6Al4V alaşım tozları ile Mg tozlarının tane boyutu “Malvern mastersizer 2000” kullanılarak belirlenmiştir.

3.5.2. Kimyasal derişim analizi

Kullanılan Ti6Al4V tozunun ve üretilen gözenekli Ti6Al4V numuneleri ile bulk alaşımın kimyasal analizi Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) ile “Perkin Elmer Optima 4300DV” marka cihaz kullanılarak yapılmıştır. Numunelerin O, H ve N içeriği ise “LECO TCH 600 Simultaneous O, H, N Determinator”, C içeriği ise “LECO CS230 C,S Determinator” ile ölçülmüştür.

3.5.3. Mikroyapı analizi

İşlem görmeyen ve yüzey işlemi gören gözenekli, bulk ve toz numunelerin yüzey yapısının incelenmesi ve element analizinin yapılması için numune yüzeyleri gördükleri işleme göre farklı sürelerde altın-paladyum ile kaplanmıştır.

Mikroyapısal analizler Zeiss Supra 50 VP (SEM) marka taramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır. Kimyasal analiz ise enerji saçılımlı X-ışını algılayıcısına sahip Oxford, INCA, (EDX) kullanılarak 8-9 mm çalışma mesafesi ve 20 kV hızlandırma voltajında gerçekleştirilmiştir.

Bulk numunelerde yapılan yüzey işlemi sonrası kaplama yapısının karakterizasyonu için ise JEOL marka cross-polisher cihazı ile gözeneksiz alaşım numunelerin kesit alanı parlatılmış ve ardından SEM görüntüsü alınmıştır. Numunelere 3.5 kilo volt ile argon altında 12 saat süre ile yüzeye dik konumdan iyon fırlatılarak parlatılmıştır.

3.5.4. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

Yüzey işlemi görmüş numunelerin yüzeyindeki elementlerin analizi için 45° lik açıda Al monokromatik X-ışını ile PHI 5000 VersaProbe marka X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) kullanılmıştır. Ölçülen bağ enerjileri C1s in CH₂ içindeki enerjisine (284.6 eV) göre kalibre edilmiştir.

3.5.5. X-Işını Kırınım Analizi (XRD)

Yüzey işlemi görmüş alaşım tozlarının, köpüklerin ve gözeneksiz alaşım numunelerinin faz analizinde X-ışınları kırınım tekniği kullanılmıştır.

Toz numuneler Rigaku Rint 2000 marka X-ışınları cihazı, yardımıyla 30 kV voltaj ve 40 mA akım değerleri ve CuK_{α1} ışınması ($\lambda=1.54056\text{\AA}$) kullanılarak 10-70° 2 θ aralığında incelenmişlerdir. Yüzey katmanlarının karakterizasyonu için bulk numunelere ince film XRD analizi D8 Bruker cihazı ile yapılmıştır. Analiz taraması 10-40° 2 θ aralığında, 1°/dak hız ile 1°'lik grazing açısında yapılmıştır.

Yapay vücut sıvısı testine tabii tutulan numunelerin faz analizi ise apatit fazının tayini için 20-40° 2 θ aralığında, 0.2°/dak hız ile Bruker D8 Advance Eco model X-Ray Diffractometer kullanılarak yapılmıştır.

3.5.6. Yoğunluk Ölçümü

Üretilen gözenekli Ti6Al4V numunelerin yoğunluk ölçümü Arşimed Prensibi ile ölçülmüştür. Ölçümler sırasında Ksilol çözeltisi (CH₃C₆H₄CH₃) ve PRECISA WB220A marka tartı kullanılmıştır. Numunelerin yoğunluk ölçümü numunenin Ksilol içine daldırılıp vakum ortamında ksilol çözeltisinin gözenekler içine emdirilmesi ile gerçekleştirilmiştir. ASTM standartlarında B962-15 olarak geçen Arşimed Prensibine göre numunenin çözelti içinde iken yaş ağırlığı ve çözeltiden çıkarılıp askıda ağırlığı ölçülmüştür [81]. Bu bağlamda yoğunluk ölçümünde aşağıda verilen 3.1 denklem kullanılmıştır.

$$\text{Yığınsal Yoğunluk} = \left[\frac{m_A}{(m_B - m_C)} \right] \times \rho_{\text{ksilol}} \quad (3.1)$$

m_A : Numunenin kuru ağırlığı (gr),

m_B : Numunenin ksilol emdirilmiş köpüğün askıda ağırlığı (gr),

m_C : Numunenin ksilol emdirilmiş köpüğün askıda yaş ağırlığı (gr),

ρ_{ksilol} : Ksilol çözeltisinin yoğunluğu (0.861 gr/cm³)

ρ_{Ti6Al4V} : Gözeneksiz Ti6Al4V numunesinin yoğunluğu (4.42 gr/cm³)

Ayrıca, bu çalışmada açık ve kapalı gözenek miktarının yüzde olarak hesaplanmasında ise denklem 3.2, 3.3 ve 3.4 kullanılmıştır.

$$P_{\text{toplam}} (\%) = \left(100 - \frac{\rho_{\text{köpük}}}{\rho_{\text{Ti6Al4V}}} \right) \times 100 \quad (3.2)$$

$$P_{\text{açık}} (\%) = \frac{(m_B - m_A) / \rho_{\text{ksilol}}}{(m_B - m_C) / \rho_{\text{ksilol}}} \times 100 \quad (3.3)$$

$$P_{\text{kapalı}} (\%) = P_{\text{toplam}} (\%) - P_{\text{açık}} (\%) \quad (3.4)$$

3.5.7. Köpüklerin Mekanik Karakterizasyonu

Çap/boy oranı yaklaşık bir olan gözenekli numunelere yüzey işlemi öncesi ve sonrası 0.5 mm/dak hızda 100 kN kapasiteye sahip “Instron 5582 Universal Testing Machine” test cihazı kullanılarak yarı durağan basma testleri uygulanmıştır. Numunelerin boyut değişimi “Instron 2663-821” marka video ekstansometre ile belirlenmiştir.

4. BULGULAR

Bu çalışmada vücut kemiği mekanik özelliklerine uygun gözenekli Ti6Al4V alaşım köpüklerin üretilmesi ve köpük yüzeylerinde apatit oluşumunu mümkün kılan biyoaktif yüzeylerin hidrotermal yöntemlerle eldesi hedeflenmiştir. Bu amaçla öncelikle köpüklere uygulanacak optimum yüzey işlem parametreleri alaşım tozları kullanılarak belirlenmiştir. Bir sonraki aşamada yüzeyde hedeflenen sodyum esaslı katmanların oluşumunu mümkün kılan işlem parametreleri köpük numunelere uygulanmıştır. Ti6Al4V alaşım köpükleri ise magnezyumun boşluk yapıcı olarak kullanıldığı toz metalurjisi yöntemiyle üretilmiştir.

Yapısal ve fonksiyonel karakterizasyonun yapıldığı köpük numunelerde gözenek miktarı-mekanik özellik ilişkisi basma testleriyle araştırılmıştır. Yüzeylerinde sodyum esaslı katmanlar oluşturulan köpüklerde ise kaplamanın yapısal özellikleri incelenerek yüzey işleminin mekanik özelliklerine etkisi ile malzemenin in-vitro performansına etkisi yapay vücut sıvısı testleriyle incelenmiştir. Pürüzlü yüzeye sahip köpük numunelerde yüzey kaplamasının karakterizasyonun etkin bir şekilde yapılamamasından dolayı benzer kimyasal kompozisyona sahip gözeneksiz Ti6Al4V alaşımları ayrıca hidrotermal yüzey işlemine tabi tutulmuş, benzer işlem değişkenleri ile kaplanarak ve yüzey tabakaları karakterize edilmişlerdir.

Bu bölüm toz, köpük ve gözeneksiz (bulk) formdaki Ti6Al4V alaşımının yüzey işlemi konusundaki sonuçlar ile yüzey işlemi görmüş/görmemiş köpük malzemelerin basma testleri ve yapay vücut sıvısı deneyleriyle ilgili sonuçlar ve tartışmaları içermektedir.

4.1.Yüzey İşlem Parametrelerinin Belirlenmesi

4.1.1.Başlangıç Tozlarının Karakterizasyonu

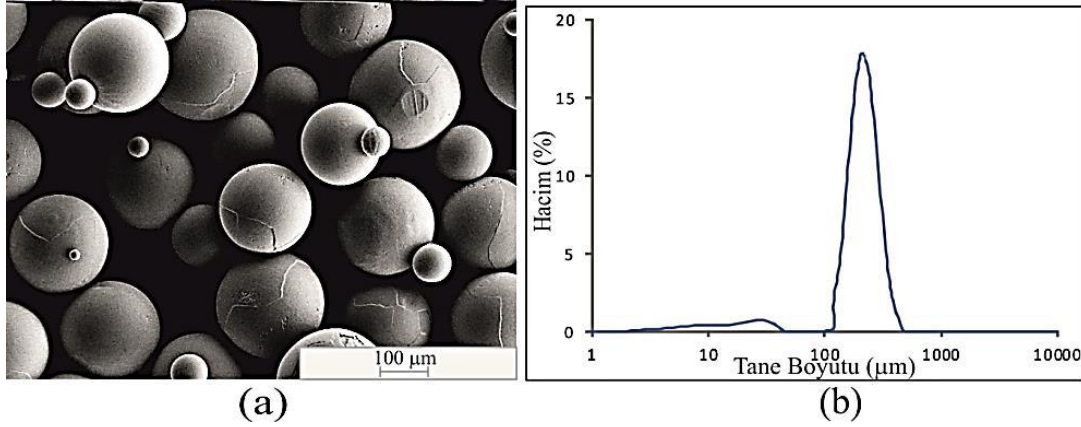
Çalışma kapsamında kullanılan Ti6Al4V tozunun ASTM F1580-01 [78] standardına uyduğu uygulanan kimyasal analiz sonuçlarında görülmüş olup, Çizelge 4.1 de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Çalışmada kullanılan Ti6Al4V tozunun kimyasal içeriği ve ASTM F1580-01 standardı [78]

Element	Al	V	N	H	O	C	Ti	Ti
ASTM F1580-01	5.5-6.75	3.5-4.5	0.05*	0.015*	0.2*	0.08*	0.3*	Denge
Ti6Al4V alaşım tozu	5.91±0.05	4.00±0.04	0.019	0.003	0.16	0.009	0.071±0.002	Denge

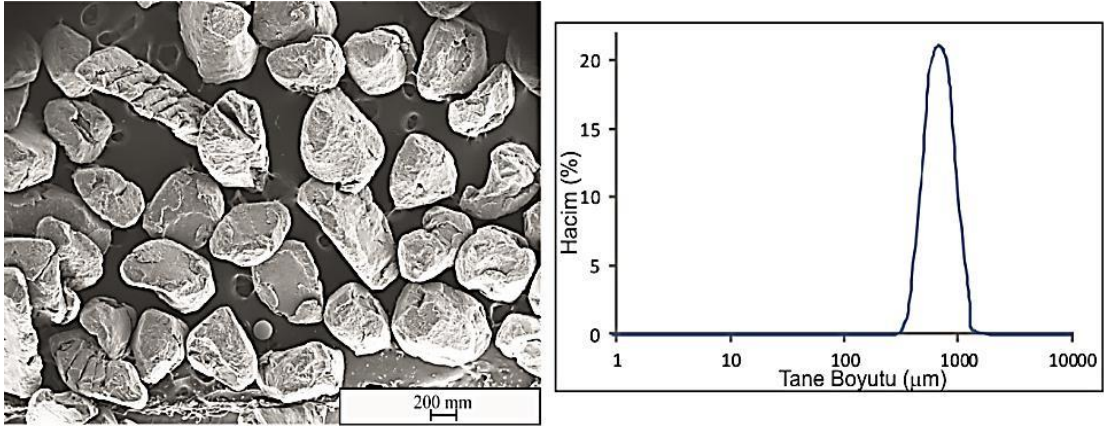
*Maksimum değer.

SEM görüntülerine göre kullanılan Ti6Al4V tozlarının küresel şekilde olduğu (Şekil 4.1 (a)) tane boyut ölçüm sonuçlarına göre toz boyutunun 135 µm ile 325 µm arasında değiştiği ve 220 µm civarında ortalama toz boyutuna Şekil 4.1(b). sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.1 Ti6Al4V alaşım tozunun (a) SEM ikincil elektron görüntüsü (b) Tane boyut dağılım grafiği

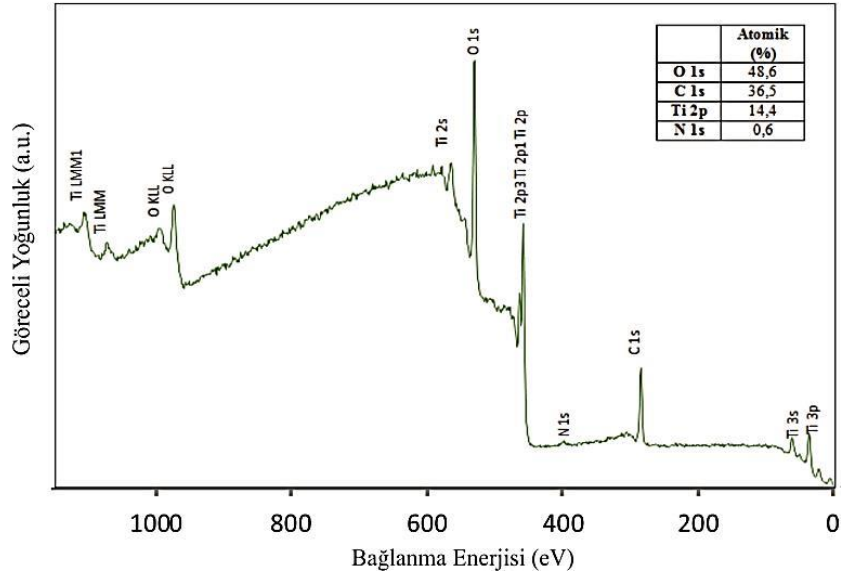
Elenerek kullanıma hazır hale getirilen şekilsiz magnezyum tozu (Şekil 4.2(a)) ve tane boyutunun 420 µm ile 825 µm arasında değiştiği görülmüş olup ortalama tane boyutu 590 µm civarındadır. (Şekil 4.2 (b))



Şekil 4.2 Magnezyum tozunun (a) SEM görüntüsü (b) Tane boyut dağılım grafiği

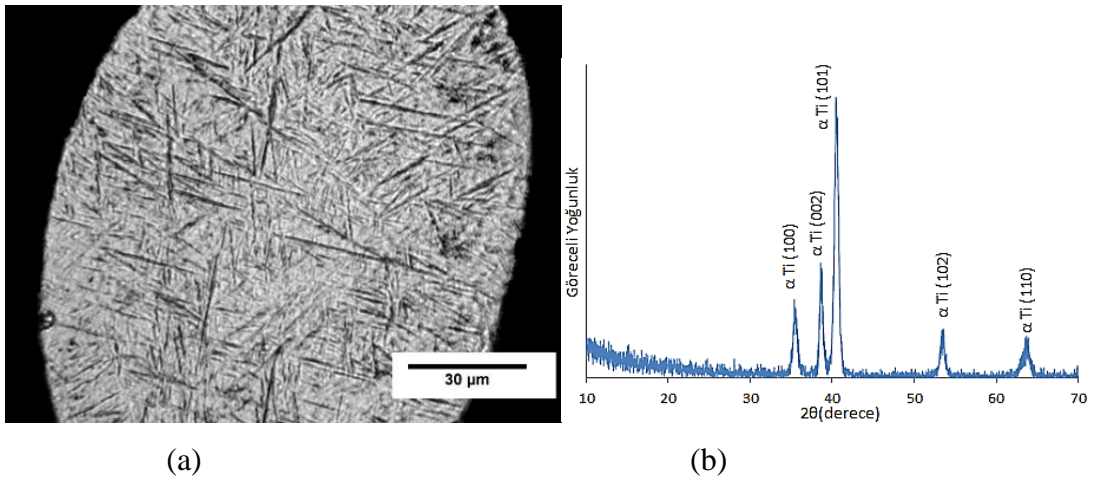
Başlangıç malzemesinin yüzey kimyasal yapısı, malzemeye uygulanan yüzey işlemi sonucu oluşacak kaplamanın yapısını ve özelliklerini etkilemektedir. Bu yüzden yüzey işlemi görececek olan ASTM F1580-01 standardına uygun Ti6Al4V alaşım toz numunelerinin en dış yüzeyindeki kimyasal kompozisyon XPS analizi ile belirlemiştir. Yapılan XPS analizi (Şekil 9.1), sonucunda yüzeyde yüksek oranlarda C ve O elementleri ölçülmüş olup C elementinin analiz sırasında dış ortamdan toz yüzeyine tutunmuş hidrokarbonlardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bunun yanında alaşımın yüzeyinde V ve Al alaşım elementlerine rastlanmamıştır.

Titanyumun yüzeyinde oda sıcaklığında 3-7 nm arasında değişen bir TiO_2 tabakası mevcuttur [21]. Şekil 4.3'ten de görüleceği üzere başlangıç toz yüzeyleri oksijen elementi bakımından zengin olup, bu da yüzeyde titanyum esaslı bir oksit tabakasının varlığını güçlendirmektedir. En dış yüzeydeki oksit tabakasının varlığından dolayı alaşımda var olan vanadyum ve alüminyum gibi elementlerin yüzey analizinde tespit edilemediği düşünülmektedir.



Şekil 4.3 İşlem görmemiş Ti6Al4V tozunun XPS analizi

Başlangıç tozların iç yapısı ise hekzagonal sıkı paket yapısındaki α -fazına benzer iğnemi α' martensitik fazından oluşmaktadır (Şekil 4.4(a)). α ve α' fazları benzer kristal yapıda olmalarına rağmen kristal yapı boyutlarında küçük farklılıklar bulunmaktadır. Yapılan XRD analizlerinde de başlangıç tozunda herhangi bir ikincil faza rastlanmamış olup sadece alfa fazına ait pikler gözlenmiştir (Şekil 4.4(b)).



Şekil 4.4 Başlangıç tozlarının (a) iç yapısı, (b) XRD analizi

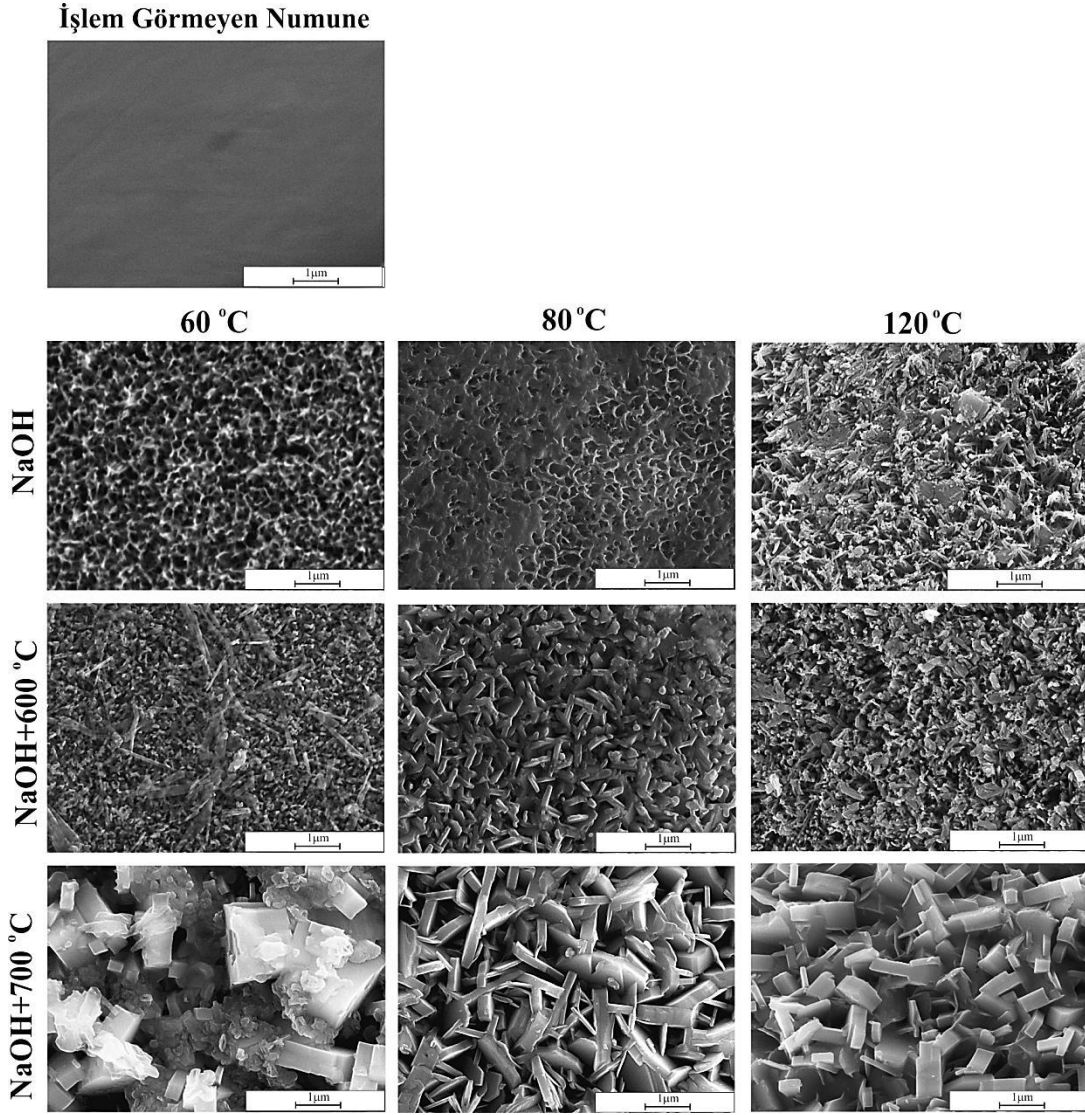
4.1.2. Alaşım Tozlarına Uygulanan Yüzey İşlemleri

Bu çalışmada üretilen Ti6Al4V köpük numunelerinin yüzey işleminde uygulanacak optimum işlem değişkenlerini belirlemek amacıyla Ti6Al4V alaşım tozlarına 60, 80 ve 120 °C sıcaklıklarda 5M'lık NaOH sulu çözeltilerde 24 saat alkali işlem uygulanmış ve her bir grup numune 1 saat süreyle atmosfere açık ortamda 600 °C ve 700 °C'de ısıtılarak maruz bırakılarak toz yüzeylerinde hedeflenen sodyum titanat tabakasının oluşumu incelenmiştir.

Şekil 4.5'de farklı sıcaklıklarda alkali işlem yapılan numuneler ile alkali işlem ardından farklı sıcaklıklarda ısıtılan numunelerin SEM görüntüleri karşılaştırılmalı olarak verilmektedir. Görüldüğü gibi göreceli olarak düzgün bir yüzeye sahip başlangıç toz numuneleri 60 °C'deki alkali işlem (5M NaOH çözeltisinde bekleme) sonrası gözenek büyüklüğü 200 nm civarında gözenekli ve ağısı yapıdan oluşan bir tabaka ile kaplanmıştır. Artan alkali işlem sıcaklığı (80 °C, 120 °C) ile yapının kabalaşmaya başladığı ve gözenek boyutunun ise arttığı gözlemlenmiştir. Bunun yanısıra numune yüzeylerinde gözenekli yapıya dönüşmemiş alanların da mevcut olduğu saptanmıştır. Artan alkali işlem sıcaklığı ile NaOH ile titanyum yüzeyi arasındaki reaksiyon kinetiği artmakta dolayısıyla oluşan tabaka daha kısa zamanda kabalaşma eğilimi göstermektedir.

Biyomedikal uygulamalarda işlem sonrası elde edilecek yüzeyin kimyasal kompozisyonunun yanısıra homojen yapıda ve küçük gözeneklerden oluşması yüzey alanının artışına bağlı olarak yüzeyde hücrelerin tutunmasını kolaylaştırdığı bilinmektedir. 60 °C'de uygulanan alkali işlem sonucu nispeten daha homojen ve yüksek gözenekli bir yüzey elde edilmiştir. Alkali işlem sonrası her ne kadar fiziksel ve kimyasal olarak sodyumca zengin tabakalar oluşsa da bu tabakaların mekanik olarak kararlılıkları düşük olup amorf yapıda oldukları bilinmektedir. Bu yüzden bu tabakaları kristalleştirmek ve mekanik kararlılıklarını arttırmak için ek ısıtma işlemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu çalışmada ise 60°C'deki alkali işlemin ardından uygulanan ısıtma işlemi sonrası yüzeye dik çubuksu yapıların oluştuğu, artan sıcaklıkla birlikte yüzeydeki ağısı ve yüzeye dik büyüyen çubuksu yapıların kabalaştığı gözlemlenmiştir.

80 ve 120 °C'de alkali işlem gören ve ardından ısıtıl işlem uygulanan alaşım toz yüzeylerinde ise düşük sıcaklık (600 °C) ısıtıl işleminden sonra dahi ağısı yapının büyük bir bölümünün kaybolduğı görülmektedir. Ayrıca, 60 °C'de işlem gören numunlerden farklı olarak uygulanan ısıtıl işlem sonrası farklı yönlerde büyümüş dikdörtgen şeklinde oksit benzeri oluşumlara rastlanmıştır.



Şekil 4.5 60 °C de alkali işlem ardından farklı sıcaklıklarda ısıtıl işlem gören toz numunenin SEM görüntülerinin 80 °C ve 120 °C de alkali işlem ve ısıtıl işlem gören toz numune görüntüleri ile karşılaştırılması

Hidrotermal ve ısıt işlemler sonrası oluşan faz katmanlarının yapısal özelliklerinin yanısıra bu katmalardaki sodyum miktarı ve katmanlarda oluşan fazların çeşidi alaşımın “in-vitro” veya “in-vivo” uygulamalarda yüzey biyoaktivitesini belirleyen diğer önemli değişkenlerdir.

Farklı sıcaklıklarda uygulanan alkali işlem, ardından 600 °C ve 700 °C sıcaklıklarda uygulanan ısıt işlem sonrası toz numunelerinde yapılan EDX analizi Çizelge 4.2’de verilmiştir. Farklı sıcaklıklarda sadece alkali işlem gören tüm numunelerin yüzeylerinde ölçülen sodyum miktarı % (atomik) 15 civarında olup, çözelti sıcaklığının yüzey katmanındaki sodyum miktarını etkilemediği görülmüştür. Analiz sonuçlarından elde edilen değerler incelendiğinde beklenildiği üzere yüzeyde oluşan sodyumca zengin tabakanın neden olduğu Na/Ti oranlarının yaklaşık 0.2 olduğu görülmektedir. 600 °C’deki ısıt işlem sonrası sodyum miktarında göreceli olarak küçük artışlar görülmesine rağmen artan ısıt işlem sıcaklığının sodyumun süblümleşmesine bağlı olarak yüzeyde sodyum kaybına neden olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.2 Farklı sıcaklıklarda alkali ve ısıt işlem gören toz numunelerin EDX analiz sonuçları.

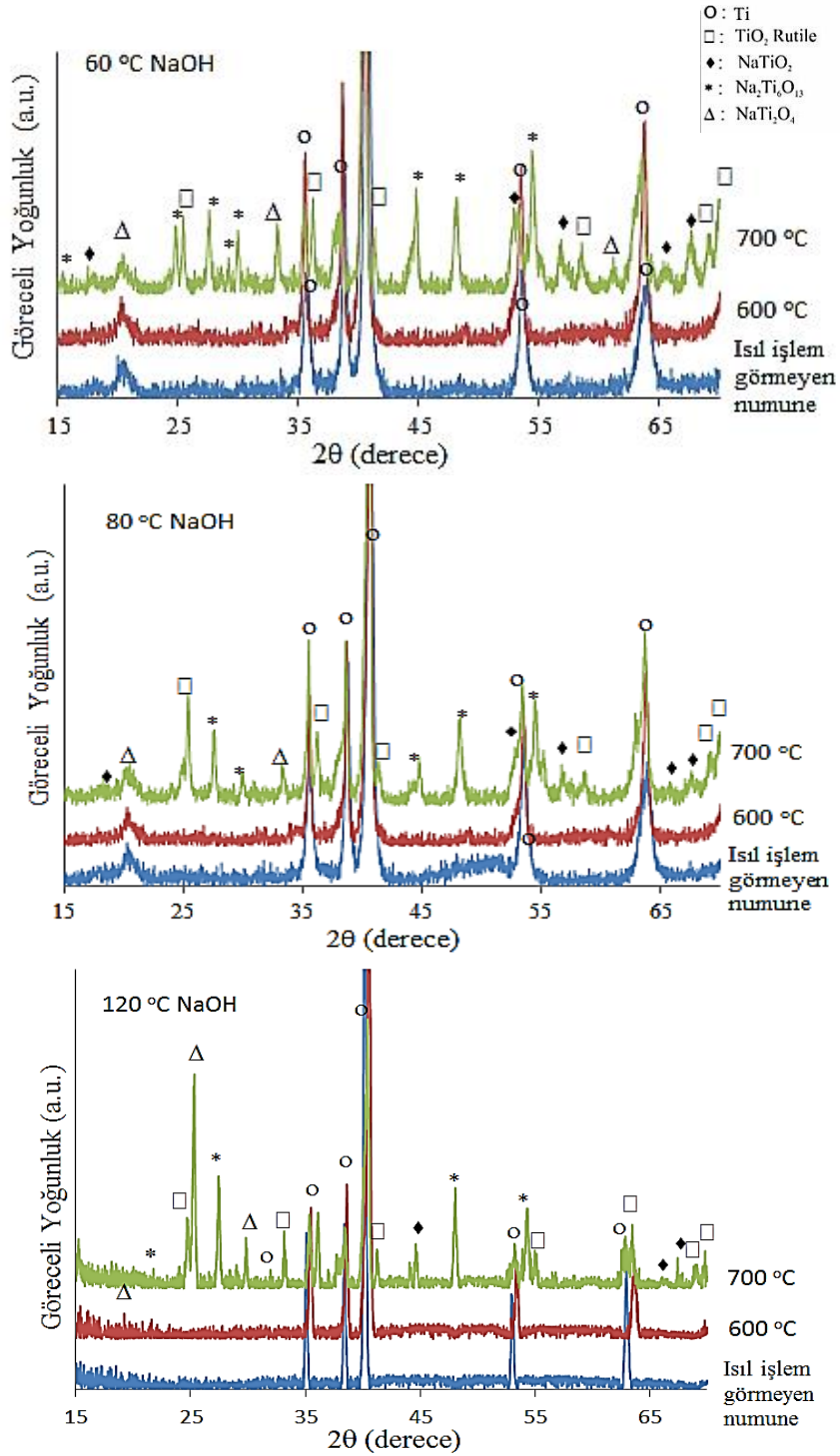
		Ti (Atomik%)	Al (Atomik%)	Na (Atomik%)	V (Atomik%)	Na/Ti
Grup 60	60°C NaOH	79.22	3.98	14.8	1.95	0.19
	60°C NaOH+ 600 °C	85.14	4.99	7.97	1.87	0.09
	60°C NaOH+ 700 °C	62.30	7.60	17.53	4.98	0.28
Grup 80	80°C NaOH	77.23	2.69	14.37	1.85	0.18
	80°C NaOH+ 600 °C	78.74	2.78	15.96	3.61	0.20
	80°C NaOH+ 700 °C	79.55	9.01	8.28	2.58	0.11
Grup 120	120°C NaOH	67.44	3.08	14.55	1.77	0.22
	120°C NaOH+ 600 °C	76.65	4.41	17.45	1.49	0.22
	120°C NaOH+ 700 °C	76.77	7.65	13.03	2.53	0.17

Titanyum ve alaşımlarının alkali işlem sonrası yüzeylerinde oluşan gözenekli ve ağısı yapının amorf yapıdaki sodyum titanat hidrojel ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) fazı olduğu belirtilmekte ve bu tabakanın biyoaktivitesinin yüksek olduğu bilinmektedir [55]. Fakat, daha önce de bahsedildiği gibi bu fazın mekanik kararlılığı düşük olduğu için ek ısıtma işlemlere gerek duyulmakta ve ısıtma işlem sonrası kararlı yapıda kristalin sodyum titanat oluşumu sağlanmaktadır.

Bu çalışmada 60, 80 ve 120 °C’de uygulanan alkali işlemler ile sonrasında uygulanan ek ısıtma işlemlerin faz oluşumuna etkileri Şekil 4.6 daki XRD grafiklerinde verilmektedir.

Farklı sıcaklıklarda alkali işlem gören numunelerde belirgin bir fark gözlenmemiş olup her bir numunede alfa titanyumun yanısıra yaygın pikler şeklinde sodyum titanat fazlarına (NaTiO_2 , $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, NaTi_2O_4) rastlanmıştır. 600 °C’de havada 1 saat süreyle uygulanan ısıtma işlem sonrası ise dehidrasyona ve kristalleşmeye bağlı olarak sodyum titanat piklerinin şiddetinde küçük artışlar meydana gelmiştir. ısıtma işlem sıcaklığının 700 °C’ye çıkarılması ile sodyum titanat fazlarının pik şiddetlerinde kayda değer bir artış meydana gelmiş ve yaygın titanat pikleri kaybolmuştur. Uygulanan ek ısıtma işlem sıcaklığındaki artış alkali işlem sonrası oluşan sodyum titanat fazlarının kristalliğini arttırmasına rağmen 700 °C’de ısıtma işlem gören numunelerde belirgin şekilde rutil (TiO_2) fazı oluşumu saptanmıştır.

Şekil 4.6’da verilen SEM görüntülerinde 700 °C’de ısıtma işlem sonrası görülen keskin köşeli ve oksijen zengin yapıların rutil fazı olduğu düşünülmektedir. Bu faz tabakası biyoaktif bir faz olarak sınıflandırılmasına ve kemik hücresi oluşumunu hızlandırmasına rağmen gözenekli köpük implantlarda kırılma hızına neden olmakta ve bundan dolayı bu fazın mümkün olduğunca az olması istenmektedir.



Şekil 4.6 Yüzeı işlemlı görmüş tozların XRD analizlerı 60 °C’de alkali işleml ve sonrasında ısıl işleml görmüş, 80 °C’de alkali işleml ve sonrasında ısıl işleml görmüş, 120 °C’de alkali işleml ve sonrasında ısıl işleml görmüş

Ayrıca, bazı durumlarda titanyum oksit fazının biyoaktivitesinin düşük olduğu belirtilmektedir. Uchida ve ark. [82] yüzeyde oluşan rutil fazının apatit oluşumuna olumsuz etkisini kristalografik uyumsuzluktan kaynaklandığını rapor etmiştir. Yapılan çalışmada apatit oluşumu sırasındaki gerekli olan kristalografik uyumun TiO₂ anataz fazında rutil fazına göre daha iyi olduğu ispatlanmış; apatit oluşumunda aktif rol oynayan hidroksil grubu ve TiO₂ anataz fazının kristalografik uyumu apatit oluşumunu hızlandırdığı sonucuna varılmıştır. Titanyum numunelere uygulanan ısı işlem yüzeydeki anataz fazındaki oksit tabakanın rutil fazına dönüşmesine neden olmaktadır. Bu faz dönüşümü sırasında yüzeydeki Ti-OH grupları dehidasyona uğrayarak azalmakta ve sonuç olarak yüzeyin biyoaktivitesini düşmesine dolayısıyla vücut sıvısı ortamında apatit oluşumunun yavaşlamasına neden olmaktadır [55].

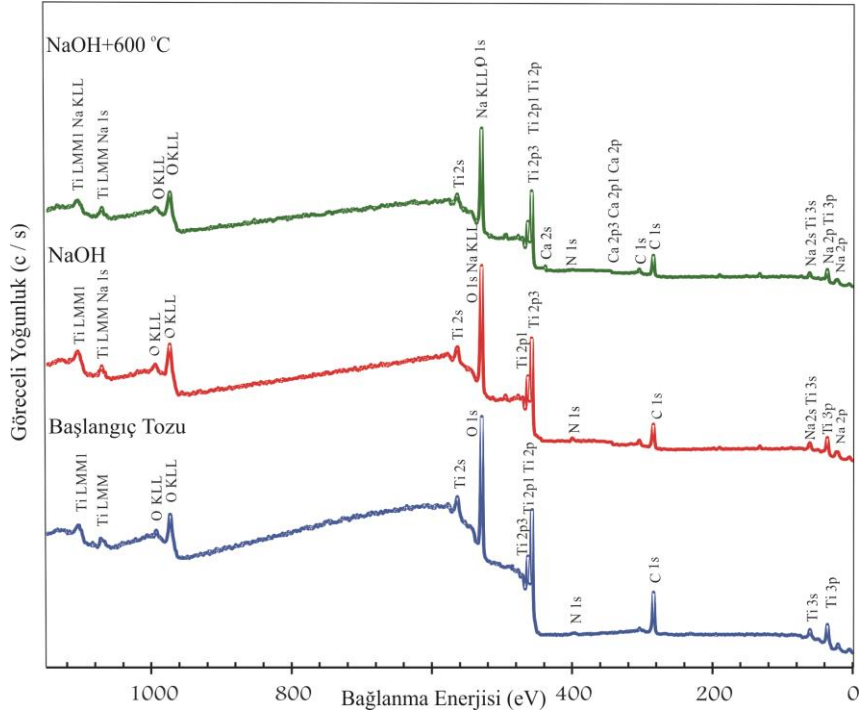
Alkali işlem sonrası uygulanan ısı işlem her ne kadar sodyum titanat fazlarının kristalliğini ve kararlılığını arttırsa da artan sıcaklıkla birlikte Na⁺ iyonlarının yüzeye difüzyonuyla Çizelge 4.2’de gösterildiği yüzey tabakasında belirgin miktarda sodyum kaybı yaşanmakta ve bu da yüzeyin biyoaktivitesini azaltmaktadır [55]. Sonuç olarak, sodyum titanat faz oluşumunu mümkün kılan, aynı zamanda titanyum oksit oluşumunu en aza indirgeyen optimum ısı işlem sıcaklığı bu çalışmada 600 °C olarak seçilmiştir.

Şekil 4.6’da de görüldüğü gibi alkali işlem sıcaklığının artması gözenekli yapıda kabalaşmaya neden olmaktadır. 60 °C’de uygulanan işlemin yüzeyde sodyum titanat fazlarının ve ince gözenekli homojen yapıların oluşumunu mümkün kıldığı için optimum alkali işlem sıcaklığı olarak seçilmiştir. Bu yüzden bir sonraki aşamada köpük numunelere uygulanmak üzere 5M’lık NaOH çözeltisinde 60 °C’de 24 saat süreyle alkali işlem ardından 600 °C’de 1 saat havada ısı işlem ve fırında soğuma şeklinde yüzey işleminin yapılmasına karar verilmiştir.

Her ne kadar faz çeşidi ve işlem sonrası oluşan yüzey katman yapısının şekli vücut sıvısı içinde apatit oluşumu için önemli olsa en dış yüzeyin kimyasal kompozisyonu da büyük önem taşımaktadır.

Vücut sıvısı ile implant malzeme arasında ilk reaksiyona girecek olan en dış yüzey implantın ilk tepkisini belirleyecek ve ilerleyen zamanlarda da alt faz katmanları vücut sıvısı ile etkileşime girecektir.

Şekil 4.7’de köpük numunelere uygulanacak optimum işlem değişkenleriyle yüzey işlemi görmüş alaşım tozlarının XPS eğrileri verilmektedir. XPS ölçümlerinden elde edilen analiz sonuçları ise Çizelge 4.3’de sunulmaktadır. Yüzey analizinde titanyum, oksijen ve sodyum elementlerinin yanısıra beklenenden farklı olarak tüm numunelerde karbon gözlenmiştir. Daha önce de bahsedildiği gibi yüzeyde rastlanan karbon elementinin numunelerin hazırlık aşamasında veya analiz aşamasında oluşan hidrokarbonlardan kaynaklandığı varsayılmaktadır. Ayrıca, başlangıç tozlarında gözlemlenen azot elementinin ölçüm esnasında yüzey kirlenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Alkali işlem sonucu numune en dış yüzeyine atomik olarak %18 civarında sodyum elementinin girdiği, fakat yapılan ek ısı işlemle yüzeyde belli miktarda sodyum kaybı yaşandığı görülmektedir. Ayrıca, sodyum sulu çözeltisi içinde yapılan alkali işlemle beklenen şekilde oksijen miktarında artış olmuş, havada yapılan ek ısı işlemle de oksitlenmeye bağlı olarak oksijen artışı belli seviyede olmuştur. Ayrıca, ısı işlem gören tozların XPS analizinde atomik olarak % 1.1 Ca ve % 2.6 N gözlenmiş ve bu da ısı işlem sırasında numunenin yüzeyinde oluşan kirlilik olarak nitelendirilmiştir.



Şekil 4.7 Başlangıç tozları ile alkali işlem ve alkali işlem sonrası ısıtılmış tozların XPS analizi

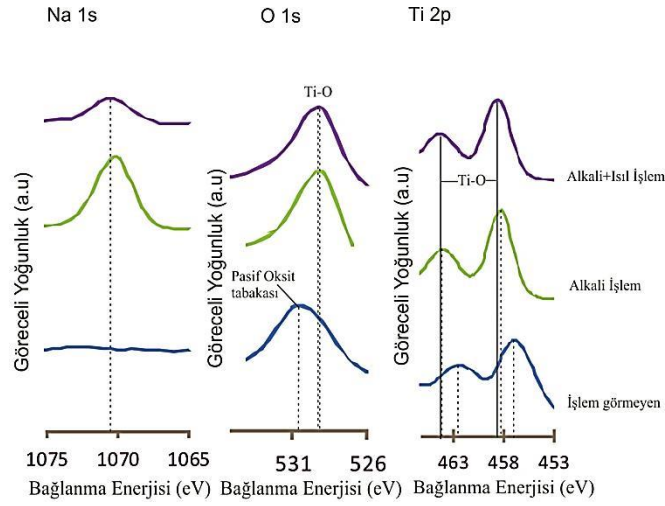
Çizelge 4.3 Optimum yüzey işlem parametreleri ile yüzey işlemi görentöz numunelerinin XPS analiz sonuçları

Numune Adı	Atomik Derişim (%)					
	O 1s	C 1s	Ti 2p	Na 1s	Ca 2p	N 1s
İşlem görmeyen numune	48.6	36.5	14.4	-	-	0.6
Alkali işlem	49.2	21.1	11.1	18.3	-	-
Alkali işlem+Isıl işlem	50.5	20.2	13.8	11.3	1.1	2.6

Şekil 4.8’de numunelerde Na1s, O1s ve Ti2p piklerine ait bağlanma enerjileri detaylı olarak göstermektedir. Çizelge 4.4’de referans bağlanma enerjileri ile enerji aralıkları, Çizelge 4.5’te ise başlangıç tozu ve yüzey işlemi gören numunelerin Ti2p, O1s, ve Na1s piklerine ait ölçülen bağlanma enerjileri verilmiştir. İşlem görmeyen tozların yüzey analizi incelendiğinde Ti6Al4V yüzeyinde olan pasif oksit tabakası kaynaklı 2p_{3/2} orbitaline ait 458.0 eV ve 2p_{1/2} orbitaline ait ise 463.4 eV bağlanma enerjilerine ait pikler gözlenmiş olup literatürde yer alan Ti-O bağlanma enerjisi ile örtüşmektedir.

Oksijen elementine ait bağlanma enerjisi incelendiğinde ise işlem görmeyen numune yüzeyinde TiO₂ oluşumundan kaynaklanan Ti-O bağına ait 530.6 eV bağlanma enerjisine sahip pik gözlenmiştir ve referans Ti-O bağlanma enerjisi değerleri arasındadır. Ayrıca, yüzeyde Ti⁰ orbitaline ait pik gözlenmemesi tozların en dış yüzeyinin oksit tabakası ile kaplı olduğunu göstermektedir.

Ancak, 60 °C de alkali işlem ve alkali işlem ardından 600 °C'de ısıtılma işlemi gören numune yüzeylerinde ise Çizelge 4.8'de görüldüğü gibi O1s bağlanma enerjisinde düşük, Ti2p bağlanma enerjisinde ise yüksek enerji seviyesine doğru kayma gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar en dış yüzeydeki oksit tabakasının üstünde yeni bir faz oluşumu meydana geldiğini göstermektedir. Ölçülen O 1s bağlanma enerjileri alkali ve alkali+ısıtılma işlem gören numuneler için sırasıyla 529.3 ve 529.2 eV olarak ölçülmüş, literatürdeki sodyum titanata ait pikin bağlanma enerjisine yakın, fakat az da olsa enerji farkı gözlenmiştir [84]. Na 1s orbitali incelendiğinde ise beklenildiği gibi başlangıç toz numunesinde sodyum elementine rastlanmamıştır. Fakat, alkali işlem gören numunede sodyumun tespit edilen enerji seviyesinde ısıtılma işlem sonucu yeni bir faz oluşumuna bağlı olarak artış gözlenmiştir. Alkali işlem gören numunede Na1s in bağlanma enerjisi 1070.3 eV ölçülürken bu değer ısıtılma işlem sonrasında 1070.5 eV olduğu ve enerji seviyesinin literatürde sodyum titanat için ölçülen enerji seviyesine yaklaştığı görülmüştür. Referans değerlerinde ve ölçülen enerji seviyelerindeki küçük farkların enerji seviyeleri sırasında kalibrasyon için kullanılan C1s enerji seviyelerinin farklılığından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.8 Yüzey işlemini görmeyen, alkali işlem gören, alkali işlem ardından ısıtılmış Ti6Al4V alaşım toz numunelerinin Na1s, O1s ve Ti2p XPS spektrometresi

Çizelge 4.4 TiO₂ ve sodyum titanat bileşiklerindeki O 1s, Ti 2p ve Na 1s bağlanma enerjileri [83] [84] [21]

Referans	O 1s	Ti 2p		Na 1s
		Ti 2p _{3/2}	Ti 2p _{1/2}	
Ti-O	529.4-531.2	458.0-459.2	464.2-464.7	-
Sodyum Titanat	529.8	458.2	464.0	1071.3

Çizelge 4.5 Ti6Al4V başlangıç tozu, alkali işlem gören ve alkali işlem ardından ısıtılmış Ti6Al4V numunelerde ölçülen O 1s, Ti 2p ve Na 1s bağlanma enerjileri

Numune	O 1s	Ti 2p		Na 1s
		Ti 2p _{3/2}	Ti 2p _{1/2}	
Başlangıç Tozu	530,6	458.0	463.4	-
60 °C NaOH	529,3	458.2	464.3	1070.3
60 °C NaOH+600 °C	529,2	458.5	464.4	1070.5

4.2. Gözeneksiz Alaşımlara Uygulanan Yüzey İşlemleri

Toz numunelerine uygulanan yüzey işlemleri sonrası oluşan tabaka özelliklerinin daha doğru ve kolay şekilde tayini için düzgün yüzeye ve başlangıç tozlarıyla benzer kimyasal kompozisyona sahip gözeneksiz Ti6Al4V alaşım numunelerine aynı şartlarda yüzey işlemi uygulanmıştır.

Kullanılan gözeneksiz Ti6Al4V alaşım plakaları kalınlıkları 1 mm civarında ayarlanmış olup numunelerin ASTM F136 [79] standardına uygun olduğu yapılan ICP OES analizi ile belirlenmiştir (Çizelge 4.6).

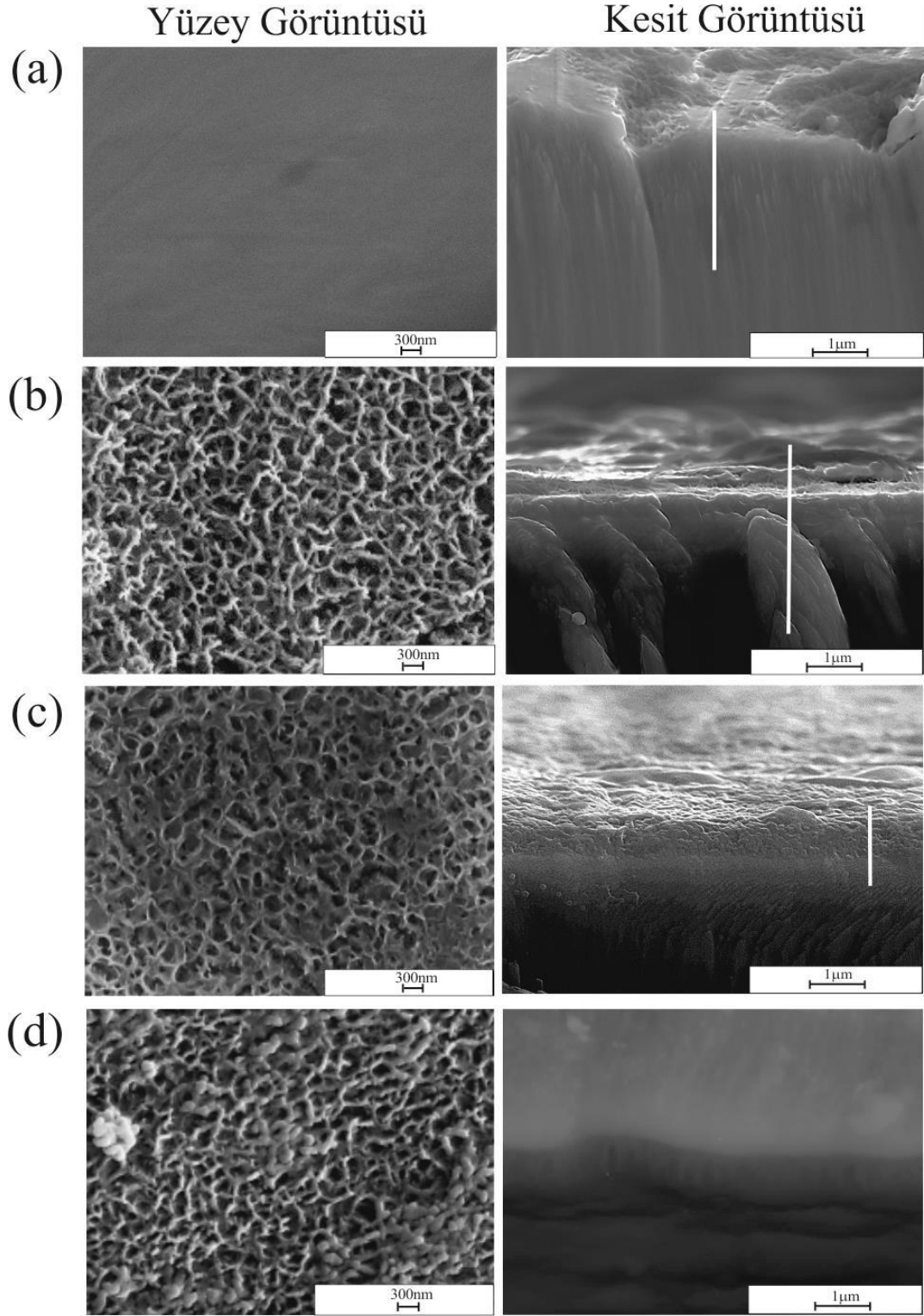
Çizelge 4.6 Ti6Al4V alaşımına ait ASTM F136 satnadrı ile çalışmada kullanılan gözeneksiz Ti6Al4V alaşımının kimyasal içeriği

Element	Al	V	N	H	O	C	Fe	Ti
ASTM F136	5.50-6.5	3.50-4.50	0.05*	0.012*	0.13±0,02	0.08*	0.25*	Denge
Gözeneksiz Ti6Al4V plaka	5.81±0.09	4.00±0.04	0.009	0.003	0.12	0.015	0.156±0.005	Denge

*Maksimum değer.

Tozlara alkali işlemin ardından havada uygulanan ısıt işlemin yanısıra ısıt işlemin oksitlenmeye etkisini görmek amacıyla gözeneksiz numunelere ayrıca argon atmosferinde ısıt işlem uygulanmıştır. Bu aşamada yüzey işlem değişkenleri olarak toz numunelerde uygulanan ön işlemler neticesinde belirlenen optimum değişkenler kullanılmıştır. Gözeneksiz numuneler 5M'lık NaOH çözeltisinde 24 saat süreyle alkali işlem gördükten sonra açık atmosferde veya kontrollü argon atmosferi altında 1 saat süreyle 600 °C'de ek ısıt işleme tabi tutulmuşlardır.

Şekil 4.9'da başlangıç numunesi (Grup A), 5M'lık NaOH çözeltisinde alkali işlem gören (Grup B), alkali işlem ardından açık atmosferde (Grup C) ısıt işlem gören ve kontrollü argon atmosferinde ısıt işlem gören (Grup D) numunelerinin yüzey özellikleri ve argon iyon bombardımanı ile oluşturulmuş kesit alan görüntüleri de verilmiştir.

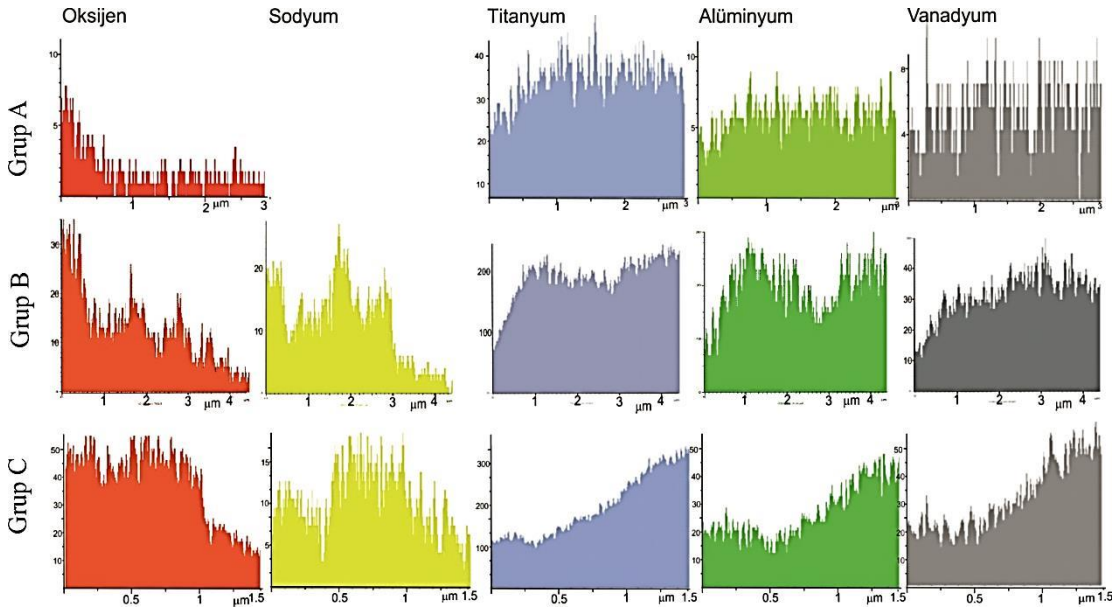


Şekil 4.9.Yüzey işlem görmüş gözeneksiz alaşım numunelerinin görüntüsü (a) yüzey işlemi görmeyen başlangıç numunesi, (b) alkali işlem gören, (c) alkali işlem+600 °C açık atmosferde ısıl işlem gören (d) alkali işlem+600 °C argon atmosferde ısıl işlem gören numune

İşlem görmeyen numune yüzeyinde numune hazırlama sürecinden kaynaklı çizgiler gözlenmekte olup, kesit görüntüsü incelendiğinde belirgin bir oksit katman tabakasına rastlanmamıştır. Alkali işlem gören numune (Grup B) yüzeyinde ise toz yüzeylerine benzer şekilde gözenekli ağı yapılar oluşmuş olup, bazı bölgelerde gözenekli yapıya dik yönde tüsü yapıların oluştuğu ve kesit alanı görüntüsü dikkate alındığında da bu yüzey katmanının yaklaşık 500 nm kalınlığında olduğu görülmektedir. Bu tür gözenekli yapıların literatürde de bahsedildiği gibi amorf sodyumtitanat hidrojel ($\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_y\text{O}_{2y+1}\cdot n\text{H}_2\text{O}$) tabakasından kaynaklandığı bilinmektedir. Uygulanan ek ısı işlemler sonrası ise gözenekli yüzey yapısı ve kalınlığında belirgin değişikliklerin olmadığı, fakat yüzeyde alkali işlem sonucu oluşmuş katmanın kalınlığında bir miktar artış meydana geldiği ve alkali işlemden rastlanan tüsü yapıların kaybolduğu görülmüştür. Ayrıca, arakesit resminden de görüleceği gibi kaplama tabakasında dehidrasyona bağlı olduğu düşünülen bir yoğunlaşma meydana gelmiştir.

Şekil 4.9’da numunelerin kesit görüntüleri üzerinde gösterilen hat boyunca alınan EDX çizgi analizi yapılmış, sonuçları ise Şekil 4.10’da verilmiştir. Başlangıç numunesinin yüzey kısmında oksijen miktarının fazla olduğu ve iç kısımlara doğru oksijen miktarında azalma olduğu görülmektedir. Yüzeyde oksijen miktarındaki göreceli yükseklik titanyum ve alaşımlarının yüzeyinde varolan, kalınlığı 3-7 nm arasında değişen TiO_2 fazından kaynaklandığı düşünülmektedir. Alkali işlem gören numune (Grup B) ile ek ısı işlem gören (Grup C ve Grup D) numunelerin yüzey kısımlarında beklenildiği gibi oksijen miktarında artış gözlenmiş ve ek olarak bu numunelerin yüzeyinde sodyumca zengin tabakalar oluşarak oksijen elementinde olduğu gibi yüzeyden iç kısma doğru sodyum elementinin konsantrasyonunda bir azalma görülmüştür. Havada uygulanan ek ısı işlem sonucu oksitlenmeye bağlı olarak belirgin bir şekilde oksijen miktarında artış tespit edilmiştir. Ayrıca yüzeydeki sodyum miktarları karşılaştırıldığında alkali işlem sonrasında (Grup B) numunelerin iç kısmında da sodyuma rastlanırken havada ısı işlem sonrası (Grup C) sodyum sadece yüzeye çok yakın bölgelerde görülmüştür.

Daha önce de bahsedildiği üzere ısıtma işlemi sodyum elementinin kaybına neden olmaktadır ve bu da EDX analizlerinde net olarak görülmektedir. Ayrıca, alkali işlem gören numuneler ile alkali+ısıtma işlemi gören numunelerin yüzeylerinde sodyum ve oksijen miktarındaki artışa bağlı olarak titanyumun miktarında beklenildiği gibi göreceli bir azalma meydana gelmiştir.

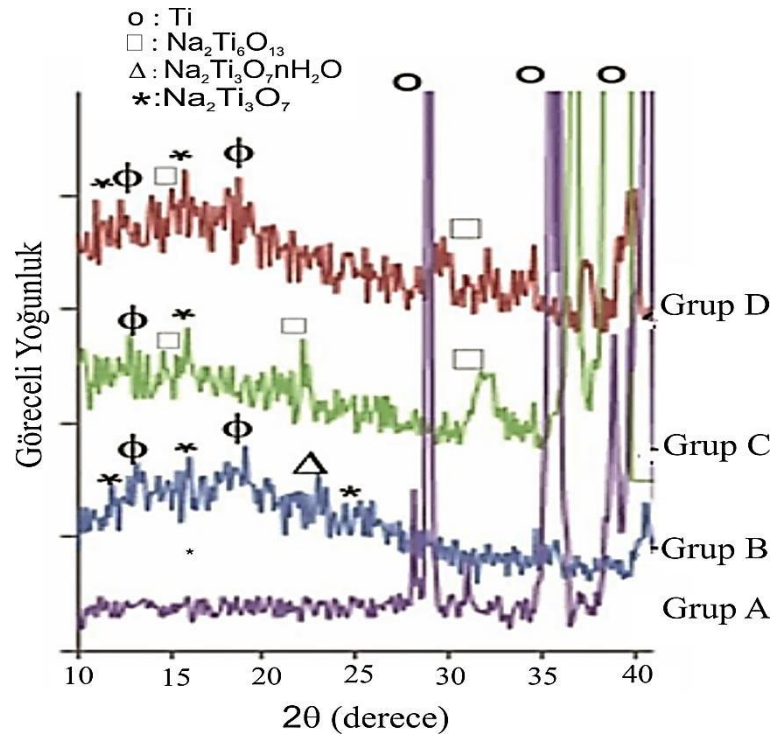


Şekil 4.10 Yüzey işlemi görmüş gözeneksiz alaşım numunelerinin kesit görüntüsünde işaretli çizgiden alınan EDX analizi

EDX analizlerinde tespit edilen numune yüzeylerindeki kimyasal kompozisyon değişimi XRD analizlerinde tespit edilen yeni faz oluşumlarıyla da doğrulanmıştır (Şekil 4.11). Başlangıç numunesinin referans olarak kullanıldığı analizlerde yalnızca titanyuma ait pikler görülmüştür. Alkali işlem sonrası sodyum titanat hidrojel fazı ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) oluşurken; toz numunelerin yüzeyinde NaTiO_2 , $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, ve NaTi_2O_4 fazları oluştuğu gözlenmiştir. Ancak, plaka yüzeylerinde $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ fazlarının oluşumu yaygın pikler şeklinde kendini göstermektedir.

Havada (grup C) ve argon (grup D) altında ısıl işlem gören numunelerde sodyum tabakasının suyunu kaybetmesi sonucu beklenen şekilde sodyum titanat hidrojel fazı kaybolmuş ve sodyum yerine sodyum titanat fazı oluşmuştur.

Isıl işlem sonucu ayrıca yaygın olan piklerin çok az da olsa kristalleşmeye bağlı olarak keskinleştiği görülmüştür. Argon ve havada ısıl işlem sonucu oluşan fazların çeşidinin de bir fark saptanamamıştır.



Şekil 4.11 Gözeneksiz başlangıç alaşım numunesi ve yüzey işlem görmüş Ti6Al4V alaşım plakaların XRD analizi

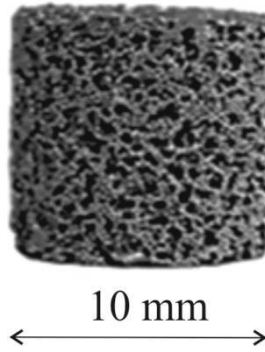
4.3. Ti6Al4V Alaşım Köpükleri

Çalışmanın bu bölümünde gözeneksiz biyomedikal numunelerde gözlemlenen ve implant-kemik arasında elastisite modülü farklılığından kaynaklanan “gerilim perdelemesi” sorununu çözebilmek için Ti6Al4V köpük numuneleri üretilmiş ve bir sonraki aşamada köpük yüzeylerinin biyoaktivitesini arttırmak için belirlenen optimum işlem değişkenleriyle yüzey işlemi yapılmıştır.

Ti6Al4V köpük numuneler hacimce % 0, 50, 60 ve 70 magnezyum tozu ile Ti6Al4V tozlarının karıştırılması, soğuk şekil verilmesi ve ardından magnezyumun buharlaştırılmasıyla üretilmiştir.

4.3.1. Yapısal ve Kimyasal Özellikler

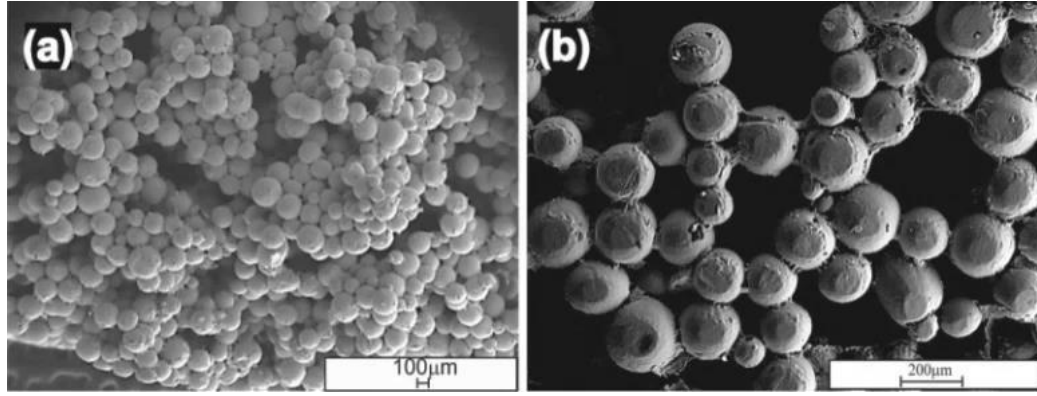
Şekil 4.12’de görüldüğü gibi magnezyumun Ti6Al4V-Mg toz karışımından uzaklaştırılmasıyla üretilen Ti6Al4V alaşım köpükleri silindirik bir şekle sahip olup, homojen gözenek dağılımına sahiptirler.



Şekil 4.12 Hacimce % 62 gözeneğe sahip Ti6Al4V köpük numunesinin yapısı

Üretilen Ti6Al4V köpük numuneleri Şekil 4.13 (a) ve (b)’de görüldüğü gibi kısmı olarak sinterlenmiş Ti6Al4V alaşım tozları ve bu tozlar arasında kalan mikro gözenekler ile magnezyumun buharlaşması sonucu oluşan yaklaşık 250 μm civarındaki makro gözenekler içermektedir. Literatürde kemik hücrelerinin gözenek içinde büyüebilmesi için en uygun gözenek boyutunun 100-500 μm arasında belirtildiği düşünülürse üretilen köpüklerin gözenek boyutunun yeni kemik hücrelerinin büyüebilmesi için uygun aralıkta olduğu görülmektedir [6].

Bunun yanısıra köpük numunelerinin vücut sıvısının transferine imkan sağlayacak şekilde birbirine bağlı yaklaşık %100 açık mikro-makro gözenekli yapıya sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 4.13 % 62 gözeneğe sahip Ti6Al4V köpük numunenin SEM görüntüsü (a) genel yapı (b) kısmi sinterlenmiş tozlar arası mikro gözenekler ve makro gözenek yapısı

Kemik ile implant arasındaki elastisite modülü uyumsuzluğunun neden olduğu “gerilim perdelemesi” problemini en aza indirmek köpük malzemelerin gözenek miktarının yanısıra titanyum ve alaşımlarının kimyasal kompozisyonları ile iç yapısı da mekaniksel uyumu etkilemektedir. Fakat, özellikle gözenek miktarındaki değişimler köpük malzemelerinin mekanik özelliklerini kaydedeğer bir şekilde değiştirmektedir.

Kemik mekanik özelliklerine yakın ve aynı zamanda hidrotermal yüzey işlemleri sırasında sulu NaOH çözeltisinin köpük içinde transferine imkan sağlayan en uygun gözenek miktarını belirlemek için üretilmiş olan numunelerin gözenek miktarları Çizelge 4.7’de verilmektedir. Bu kapsamda başlangıç toz karışımlarına hacimce % 50, % 60 ve % 70 oranında Mg eklenerek köpük numuneler üretilmiştir. Yer tutucu magnezyumun buharlaşması sonucu köpük numunelerin gözenek miktarları yaklaşık % 52-66 arasında değişmekte olup, beklendiği üzere yer tutucu malzeme olarak kullanılan Mg miktarı arttıkça gözenek değeri artmakta, yoğunluk değeri de düşmektedir. Ancak, bazı numunelerde eklenen magnezyumdan fazla, bazı numunelerde ise eklenen magnezyumdan daha az gözenek elde edilmiştir. Magnezyumun yarattığı gözenekler haricinde kısmi sinterlenmiş tozlar arasındaki mikro gözenekler hedeflenenden daha fazla gözenek elde edilmesine neden olmaktadır.

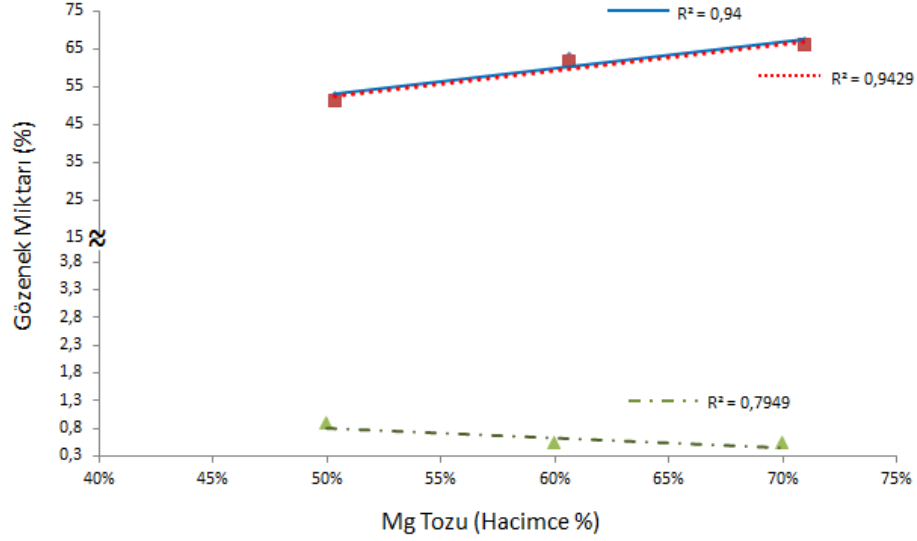
Fakat, magnezyumun miktarının belli bir seviyeden daha yüksek olması hücrelerin çökmesi ve büzülmesine neden olmakta bu da %70 oranında magnezyum eklenen numunede olduğu gibi hedeflenen gözenek miktarından daha az gözenek miktarının elde edilmesine neden olmaktadır.

Çizelge 4.7 Farklı gözenek miktarına sahip Ti6Al4V köpük numunelerinin yoğunluk ve gözenek miktarı

Başlangıç toz karışımındaki Mg miktarı (hacimce %)	Yoğunluk (gr/cm³)	Toplam Gözenek (hacimce %)	Açık Gözenek (hacimce %)	Kapalı Gözenek (hacimce %)
50	2.12	52.21	51.34	0.87
60	1.67	62.35	61.82	0.53
70	1.48	66,42	65.92	0.52
0	3.05	31.19	30.45	0.75

Çizelge 4.7’de köpük numunelerinin hücre duvar özelliklerini anlamak ve referans numunesi olarak üretilmiş ve sadece Ti6Al4V tozlarının Mg eklenmeden sinterlenmesiyle üretilmiş gözenekli numunenin özellikleri de verilmektedir. Sadece kısmi sinterlenmiş tozlar arasındaki mikro gözenekli yapıdan oluşan numunede elde edilen maksimum gözenek miktarı yaklaşık % 31 civarında olup, köpük hücre duvarlarında da bu miktarda gözenek olduğu sonucuna varılmıştır.

Ti6Al4V alaşım köpüklerinin eklenen magnezyum miktarına bağlı olarak değişen gözenek miktarları Şekil 4.14’de verilmektedir. Beklenildiği gibi başlangıç toz karışımlarında kullanılan magnezyum miktarı ile toplam gözenek miktarında artış meydana gelmektedir. Fakat, eklenen magnezyum miktarı ve elde edilen toplam gözenek miktarı farklı olan numunelerde mikro ve makro gözenek miktarlarında farklılık gözlenmektedir. Başlangıç tozundaki magnezyum arttıkça magnezyum kaynaklı makro gözenek miktarı artmakta, fakat artan makro gözenek veya başlangıç magnezyum miktarıyla kısmi sinterlenmiş tozlardan oluşan hücre duvarlarının miktarı da azalmakta ve bundan dolayı hücre duvarlarında bulunan mikro gözenek miktarı azalmaktadır.



Şekil 4.14 Üretilen köpüklerin gözenek miktarlarının eklenen Mg miktarına göre değişim grafiği

Her ne kadar hedeflenen gözenek miktarının eldesi önemli olsa da üretilen gözenekli malzemede ikincil faz oluşumu, kalıntıların varlığı ve aşırı derecede atmosfer gazlarıyla reaksiyon meydana gelmesi titanyum köpüklerinin hem yapısal, hem de fonksiyonel özelliklerinin istenilen şekilde kontrolünü zorlaştırmaktadır. Köpük numunelerinde yapılan EDX analizi, Çizelge 4.8’de verilmiştir. Görüldüğü gibi köpük hücre duvarlarında ağırlıkça % 1.5 civarında Mg tespit edilmiştir. Bu değer buharlaşma esnasında magnezyumun titanyum kristal yapısı içinde belli seviyede çözünmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.8 Ti6Al4V alaşım köpüklerinin hücre duvarlarından alınan EDX analizi

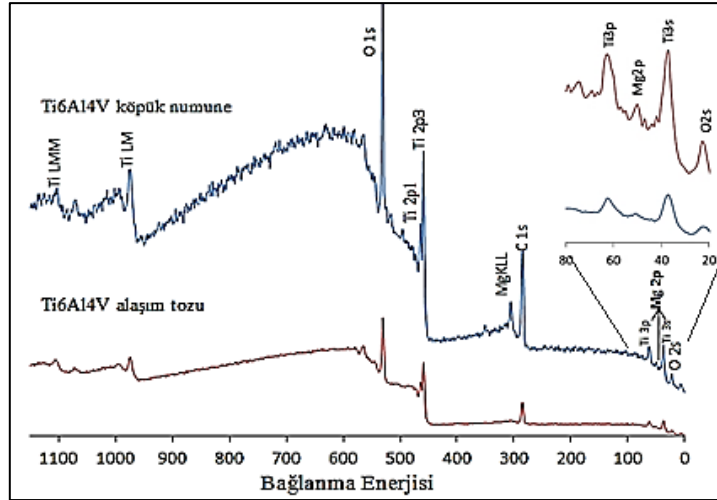
Element	Ağırlıkça (%)	Atomik (%)
Mg	1.55	1.49
Al	3.35	2.91
Ti	87.37	42.64
V	7.75	3.55

Köpük üretiminin Ti6Al4V alaşımının kimyasal kompozisyondaki meydana getirdiği değişimleri saptamak için ayrıca başlangıç alaşım tozları ve üretilen köpüklerdeki Al, V, Fe ve Ti elementlerinin miktarını belirlemek için optik emisyon spektrometresi, N, H, O, C gibi arayer atomlarının hassas olarak tespiti için ise LECO O, H, N ve LECO C, S tayin cihazı kullanılmıştır. Çizelge.4.9’da ASTM standardı kimyasal kompozisyon aralıkları ile başlangıç alaşım tozları ile köpük üretimi sonrası alaşım köpüklerinin kimyasal kompozisyonu karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Görüldüğü gibi başlangıç tozlarının kimyasal kompozisyonu bir biyomedikal malzeme standardı olan ASTM-1580-01 standardına uymaktadır. Üretilen köpüklerde ise N, C, H ve O elementlerinin tümünde yükselme meydana gelmiştir. Her ne kadar deneyler sırasında kullanılan argon yüksek saflıkta olsa da içinde eser miktarda su buharı, oksijen ve azot bulunmaktadır. Köpük üretimi esnasında gazın fırın içinden sürekli akışı malzemelerin bu safsızlıklara uzun süre maruz kalmasına ve kirlenmesine neden olmaktadır. Köpüklerdeki arayer atomlarının her birinin miktarında artış gözlenmesine rağmen en yüksek artış yaklaşık 5 ve 3 kat ile hidrojen ve oksijenin miktarında olmuştur. Hidrojenin atom çapı oksijene göre küçük olmasına bağlı olarak yapıda daha fazla çözüldüğü düşünülmektedir. Fakat, yine de malzemelerdeki kirlenme makul düzeyde kabul edilmiştir. Boşluk yapıcı olarak kullanılan magnezyum titanyuma göre daha aktif bir element olup köpük üretimi esnasında buharlaşarak titanyumun yüzeyindeki oksiti indirgemekte ve titanyumda meydana gelecek olası kirlenmeleri en aza indirmektedir.

Çizelge 4.9 Ti6Al4V alaşım tozu ve köpük numunenin kimyasal kompozisyonlarının ASTM 1580-01 standardı ile karşılaştırılması

	Element (ağırlıkça %)							Ti
	Al	V	N	H	O	C	Fe	
ASTM F1580-01	5.5-6.75	3.5-4.5	0.05*	0.015*	0.2*	0.08*	0.3*	Denge
Başlangıç Ti6Al4V Tozları	5.91±0.05	4.00±0.04	0.019	0.003	0.16	0.009	0.071±0.002	Denge
Ti6Al4V Köpük numune	6.03±0.11	4.00±0.04	0.020	0.014	0.62	0.064	0.073±0.002	Denge

Daha önceki bölümlerde de belirtildiği gibi biyomedikal uygulamalarda kullanılacak olan malzemelerin en dış yüzeyleri vücut sıvılarıyla ilk temas eden yerler olduğu için en dış yüzeyin yapısı ve kimyasal kompozisyonu malzemenin biyouyumluluğunu belirlemektedir. Bu çalışmada kullanılan başlangıç tozu ile üretilmiş köpüklerin XPS eğrileri karşılaştırılmalı olarak Şekil 4.15’de, XPS kimyasal analiz sonuçları da Çizelge 4.10’da verilmektedir. Yapılan XPS yüzey analizi sonuçlarına göre yüksek sıcaklıkta sinterleme yapılmasına karşın köpük numune yüzeylerinde atomik olarak % 43.8, Ti6Al4V alaşım toz yüzeyinde ise % 48.6 oranında oksijen saptanmıştır. Köpük numune yüzeyindeki oksit miktarının daha az olması magnezyumun buharlaşma esnasında titanyum yüzeyinde varolan oksit tabakasını belli miktarda indirgediğini göstermektedir.



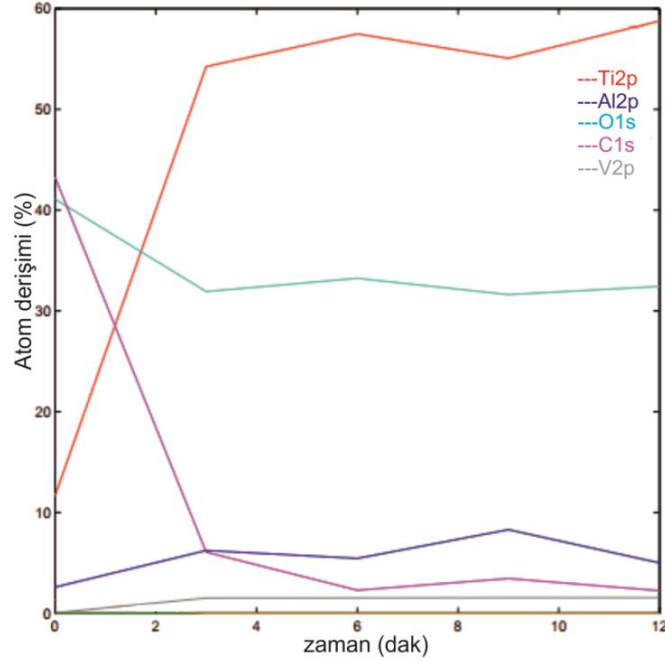
Şekil 4.15 % 62 gözenek miktarına sahip Ti6Al4V alaşım köpüklerinin ve alaşım tozunun XPS analizi

Çizelge 4.10 Üretilen Ti6Al4V köpük numune ve başlangıç alaşım tozunun XPS yüzey kimyasal analizi

Element	Atomik %	
	Ti6Al4V alaşım tozu	Ti6Al4V köpük
O	48.6	43.8
C	36.5	46.1
Ti	14.4	8.1
Ca	-	0.3
Mg	-	1.6
N	0.6	-

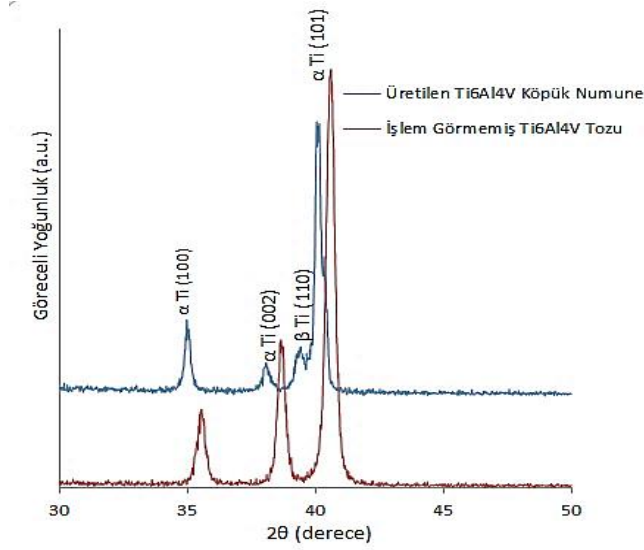
Hem başlangıç, hem de köpük numune yüzeylerinde yüksek oranda C elementine rastlanmış olup, köpüklerde bu oranın daha yüksek olduğu görülmüştür. Üretim esnasında veya numunelerin havayla teması sırasında hidrokarbonlu bileşiklerin oluşumu yüzeyde karbonun yüksek çıkmasına neden olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, köpüklerdeki daha yüksek olan karbonun üretim esnasında kullanılan polimerik esaslı polivinil alkol çözeltisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. XPS verilerinde diğer bir dikkate değer sonuç ise EDX analizlerinde de olduğu gibi köpüklerde atomik olarak % 1.6 civarında ölçülen magnezyumdur. Önceki bölümlerde iç yapı resimlerden de görüldüğü gibi magnezyum yapıdan tamamen uzaklaştırılmış ve yapıda kalıntı bırakmamıştır. Fakat, XPS ve EDX ölçümlerinden de görüldüğü gibi yapıda çok az da olsa çözünmüştür. Bu değer magnezyumun oda sıcaklığında titanyumun içindeki çözünürlük değerleriyle örtüşmektedir [22]. Magnezyum biyoçözünür bir element olarak sınıflandırılmakta ve yeni kemik hücrelerinin oluşumunu tetiklediği bilinmektedir. Bu yüzden köpük yüzeylerinde varolan çözünmüş magnezyumun malzeme biyoyoumluluğunu kötü yönde etkilemeyecektir.

Üretilen köpük numunelerinin en dış yüzeyinden iç kısımlarına doğru kimyasal kompozisyon değişimi 4 farklı katmanda 3'er dakikalık argon iyon bombardımanı zamanı ile belirlenmiş olup, elementlerin dağılımı Şekil 4.16'da verilmiştir. Analiz sonuçlarında da görüldüğü üzere yüzeydeki C elementinin miktarı derine indikçe azalmaktadır. Yüzeyde bulunan ve derine indikçe miktarı azalan oksijenin de köpük yüzeyinde bulunan ve genellikle nanometre kalınlığında olan titanyum oksit (TiO_2) tabakasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.16 Üretilen Ti6Al4V köpük numunesinin XPS derinlik profil analizi

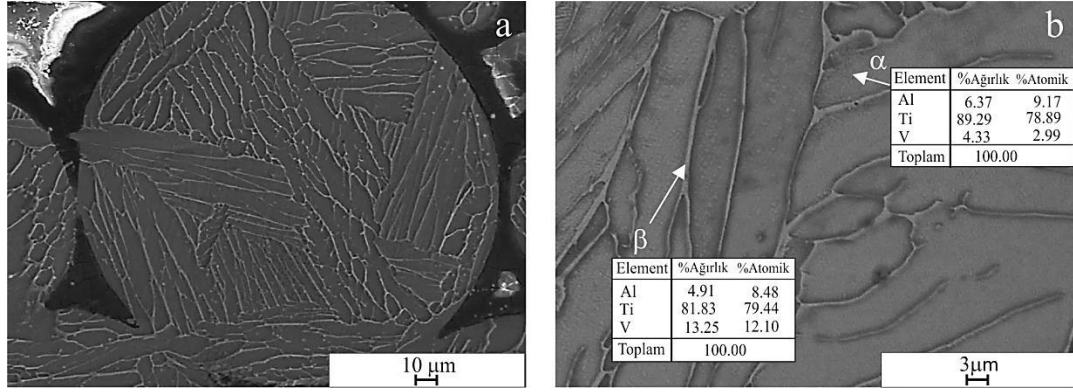
Sinterleme sonrası köpük numunesinin toz haline getirilmesi ile yapılan XRD analizinin sonucu ile başlangıç Ti6Al4V alaşım tozlarının XRD analiz sonuçları karşılaştırılmalı olarak Şekil 4.17’de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde başlangıç tozlarının sadece hekzagonal yapıdaki α -Ti fazına ait (100), (002) ve (101) düzlemlerine ait pikler gözlenmiştir. 1200 °C’deki köpük üretim işlemi sonucu numunelerin fırında yavaşça soğutulmalarıyla alfa fazına ek olarak hacim merkezli β -Ti fazının oluştuğu gözlenmiştir.



Şekil 4.17 İşlem görmemiş Ti6Al4V alaşım tozu ile Ti6Al4V alaşım köpüğünün XRD sonuçları

Köpük numunelerinde de başlangıç tozlarında olduğu gibi alfa fazına ait pikler rastlanmasına rağmen piklerde oksitlenmeye bağlı olduğu düşünülen belirgin kaymalar tespit edilmiştir. Kristal yapıya giren oksijen elementi düzlemler arası mesafeyi arttırmakta, bunun sonucu olarak da 2θ açısı değerinde azalmaya neden olmaktadır.

Ti6Al4V alaşımı α - β türü titanyum alaşımı olarak tanımlanmaktadır. Numunenin 1050 °C olan betalama sıcaklığından soğuma hızına ve deformasyon tipine bağlı olarak yapıda katmanlı, eş eksenli ve martensitik fazlar elde edilmektedir. Bu çalışmada ise Şekil 4.18’de gösterildiği gibi alfa ve beta fazlarından oluşan katmanlı Widmanstätten yapısı elde edilmiştir. Şekilde belirtildiği gibi açık renkli kısımlar vanadyum elementince zengin beta fazı iken; daha koyu bölgeler alfa fazını oluşturmakta ve alüminyumca zengin bölgeleri göstermektedir.

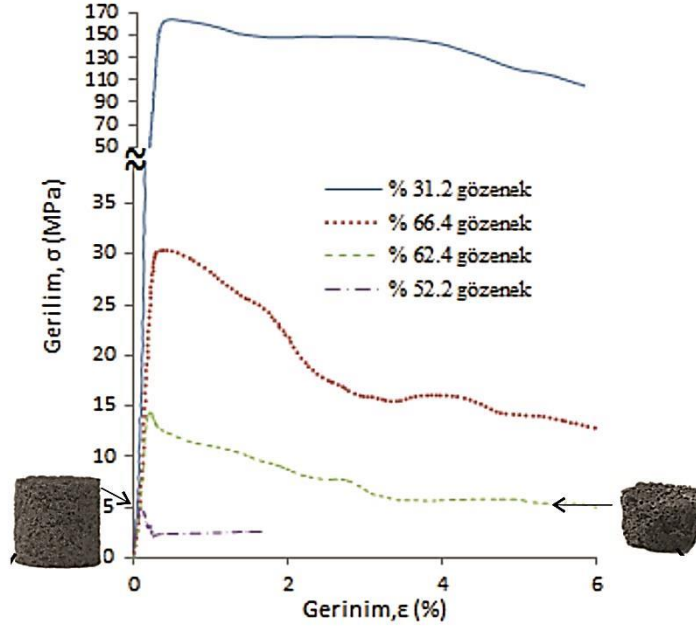


Şekil 4.18 Üretilen % 62 gözeneğe sahip Ti6Al4V köpük numunenin, (a) iç yapı görüntüsü, (b) EDX analizi

4.3.2. Mekanik Özellikler

Şeki 4.19’da üretilen ve gözenek miktarı %52-66 arasında değişen köpükler ile köpük hücre duvarlarını temsil eden ve magnezyum kullanılmadan üretilen numunelerin gerilim-gerinim eğrileri gösterilmektedir. Köpük numunelerin eğrileri temel olarak 3 farklı bölgeden oluşmaktadır. 1. bölge olan doğrusal elastik bölgede köpüğe uygulanan gerilim arttıkça köpüğün gösterdiği gerinim değerinin de doğrusal arttığı görülmektedir. Bu bölgede köpük hücre duvarları elastik olarak eğilme ve bükülme davranışı sergilemektedir. Elastik bölge sonrası köpüklerde kalıcı deformasyon başlamakta ve ilk deformasyon bandının oluşumuyla gerilimde ani bir düşüş meydana gelmektedir. Plato bölgesi olarak ve malzemenin boyut değiştirmesine rağmen gerilimin sabit kaldığı bölgede ise hücre duvarları kalıcı deformasyona uğramakta ve bazılarında kırılma meydana gelmektedir. Son bölüm olan yoğunlaşma bölgesinde gözeneklerin kapanıp hücre duvarlarının birleşmesiyle gerilim değerinin hızla arttığı ve köpüğün gözeneksiz malzeme davranışı gösterdiği aşamadır [59, 61]. Bu çalışmada basma testi esnasında köpüklerde tamamen kırılma görülmesi ve gözeneklerin tamamen kapanmaması nedeniyle gerilim-gerinim grafiklerinde yoğunlaşma bölgesi gözlenmemiştir.

Düşük gözenek miktarına sahip yer tutucu malzeme eklenmeden sinterleme yapılan ve yaklaşık % 32 gözenek miktarına sahip Ti6Al4V numunesinde ise plato bölgesinin daha geniş olduğu açıkça gözlenmektedir. Köpük numunelerinde ise artan gözenek miktarı ve buna bağlı olarak azalan hücre duvar miktarından dolayı malzemelerin mekanik özelliklerinde düşüşler gözlenmektedir.



Şekil 4.19 Farklı gözenek miktarlarına sahip Ti6Al4V köpük numuneleri ile sinterlenmiş gözenekli numunenin gerilim-gerinim eğrileri ve köpük numunesinin basma testi öncesi ve sonrasındaki yapısı

Mekanik karakterizasyon çalışmalarında akma dayanımı % 0.2 “offset” metodu ile elastisite modülü ise eğrilerin doğrusal bölgelerinin eğimi hesaplanarak belirlenmiştir (Çizelge 4.11).

Çizelge 4.11 Üretilen pelet ve farklı gözenek miktarlarına sahip Ti6Al4V köpük numunelere ait Elastik modülüs ve akma dayanımı değerleri

Malzeme	Gözenek miktarı (hacimce %)	Akma Dayancı, σ_y (MPa)	Elastisite Modülü, E (GPa)
Ti6Al4V pelet	31.2	165	15.5
Ti6Al4V köpük	66.42	1.1	1.0
Ti6Al4V köpük	62.35	13.3	2.3
Ti6Al4V köpük	52.21	22.2	7.6
Süngerimsi Kemik [4]	75-90	2-5-	0.76-4
Kortikal Kemik [4]	5-10	30-70	17-20

Köpük numunelerde basma grafiklerinin temel karakteristikleri köpüğün sahip olduğu gözenek miktarı, dağılımı ve tozlar arası sinterleme derecesine bağlıdır. Beklenildiği üzere numunelere eklenen yer tutucu/gözenek miktarı arttıkça elastisite modülü ile birlikte akma dayancı da azalmaktadır. Artan gözenek miktarı köpük malzemede yük taşıyan hücre duvarlarının miktarını azaltmakta ve bundan dolayı da köpüklerin uygulanan yük altında gösterdiği gösterdiği direnç azalmakta ve mekanik özelliklerde düşüş meydana gelmektedir.

Daha önce de bahsedildiği gibi kemik-implant malzeme arasındaki ‘gerilim perdelemesi’ probelemini azaltmak kemik elastisite modülüne yakın metalik implantların kullanımıyla mümkün olmaktadır. Üretilen numunelerinin Çizelge 4.11’deki elastisite modülü ve akma değerleri incelendiğinde alaşım köpüklerinin süngerimsi kemik elastisite modülü değerlerine yakın elastisite modülüne sahip olduğu görülmektedir. Diğer taraftan üretilen tüm köpükler vücut sıvısının geçisine imkan sağlayarak şekilde yaklaşık %100 açık gözenekli yapıya sahiptir.

Üretilen tüm köpükler yapısal ve mekanik özellik bakımından hedeflenen özellikleri göstermesine rağmen bir sonraki yüzey işlemleri aşamasında işlemin etkisini daha net bir şekilde belirleyebilmek için sadece yaklaşık hacimce yaklaşık % 62.4 civarında gözenek miktarına sahip köpük numunelerine yüzey işlemi uygulanmıştır.

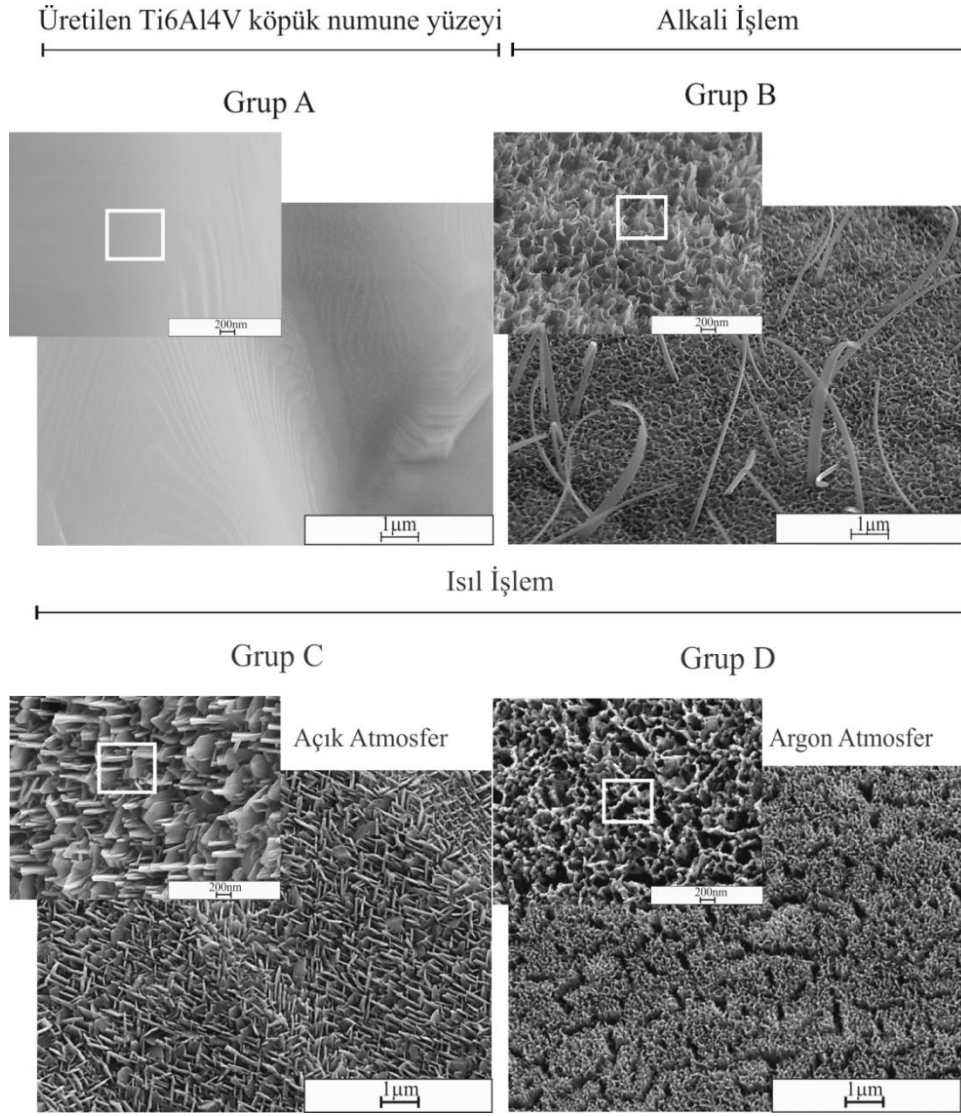
4.4. Köpük Numunelerinin Yüzey İşlemleri

4.4.1. Köpük Yüzeyi Yapısal ve Kimyasal Özellikleri

Bu aşamada Ti6Al4V alaşım tozlarında ve gözeneksiz alaşım numunelerinde yapılan ön çalışmalar neticesinde belirlenen optimum yüzey işlem değişkenleri köpük numunelere uygulanmıştır. Buna göre bir grup köpük 5M'lık NaOH çözeltisinde 24 saat süreyle alkali işleme tabi tutulmuş, diğer gruplar ise alkali işlemin ardından 600°C'de havada ve yüksek saflıktaki argon gazı altında 1 saat süreyle ısıtılmış ve işlem görmüşlerdir. Şekil 4.20'de başlangıç köpüğünün yüzeyi ile farklı yüzey işlemleri görmüş köpük malzemelerin yüzey SEM görüntüleri yer almaktadır.

Alaşım tozları ve gözeneksiz numunelerde olduğu gibi alkali işlem sonrası köpük yüzeylerinde gözenekli ve ağsı bir yapının oluşumu görülmektedir. Ayrıca, alkali işlem sonucunda gözenekli yüzeye dik büyüyen iğnemsiz yapıların varlığı gözlemlenmektedir.

Toz ve gözeneksiz numunelerde yapılan ön çalışmalarda olduğu gibi alkali işlem ardından yapılan ısıtılma işlemi sonucu ise yüzeye dik büyüyen iğnemsiz yapıların yok olduğu gözenekli ve ağsı yapıda kabalaşmanın meydana geldiği gözlemlenmiştir. Havada ısıtılma işlemi gören numunede yüzeye dik şekilde plakaların oluşumu gözlemlenmiş, argon gazı altında ısıtılma işlemi gören numunede ise gözenekli ağsı yapının muhafaza edilmesine karşın yüzey çatlakları meydana gelmiştir.



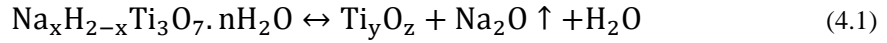
Şekil 4.20 Başlangıç köpükleri ile yüzey işlem görmüş TiAl4V köpüklerinin yüzey görüntüleri

Alkali ve ısıl işlem sonucu yüzeyde biyoaktif özellik sergileyen sodyumca zengin sodyum hidrojel ve/veya sodyum titanat fazlarının eldesi hedeflenmektedir. EDX analizleri Şekil 4.20 de gösterilen alanlarda 10 kV voltaj ile yapılmış ve alkali işlem sonucu elde edilen gözenekli yüzeyin sodyumca zengin olduğu, fakat atomca yaklaşık 0.2 olan Na/Ti oranının ısıl işlem sonucu sodyum kaybına bağlı olarak azaldığı, havada yapılan ısıl işlemin argon altında yapılan ısıl işleme göre daha fazla sodyum kaybına neden olduğu görülmüştür (Çizelge 4.12).

Çizelge 4.12 Başlangıç köpük numunesi ile yüzey işlemi görmüş titanyum köpüklerin EDX analizi

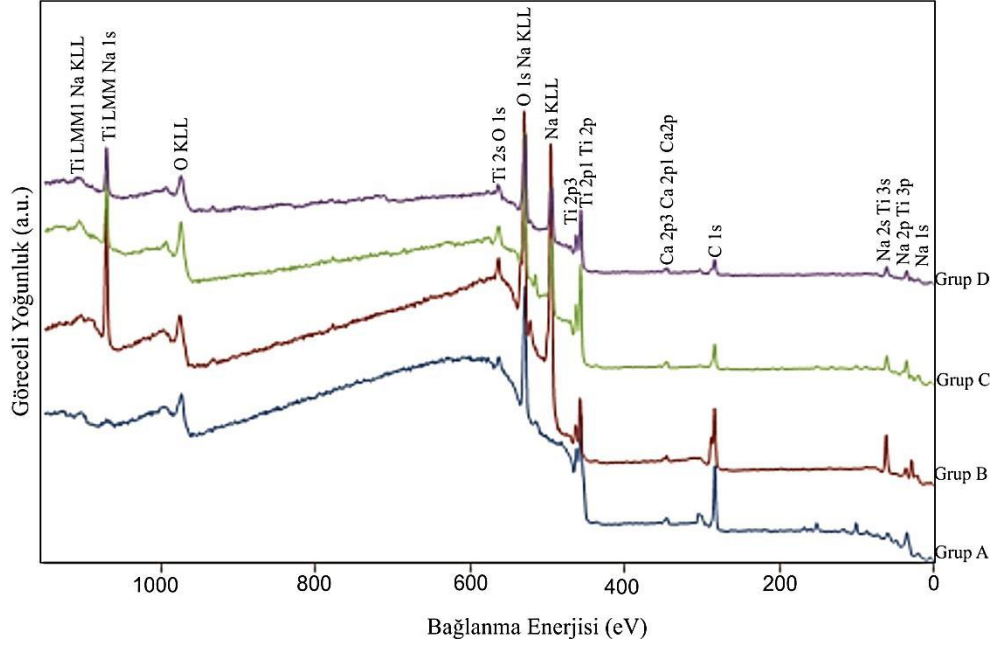
	Grup A	Grup B	Grup C	Grup D
	Atomik (%)	Atomik (%)	Atomik (%)	Atomik (%)
Na	-	14.60	6.18	8.06
Al	10.64	9.52	11.23	12.47
Ti	87.43	71.27	77.73	77.60
V	0.19	4.60	4.86	1.87
Na/Ti	-	0.20	0.08	0.10

Özellikle vakum ortamında ciddi seviyelerde olan sodyum kaybı sıcaklığın artışıyla birlikte sodyumun aşağıdaki verilen reaksiyonda (4.1) olduğu gibi Na₂O şeklinde süblimleşmesiyle meydana geldiği belirtilmektedir [55]. Havada yapılan ısıtma işlemde ortamın oksijence zengin olması sodyum oksit oluşumunu hızlandırdığı ve bu yüzden de argon altında yapılan ısıtma işlemine göre yüzeyde daha fazla sodyum kaybının yaşanmasına neden olduğu düşünülmektedir. Buna bağlı olarak da yüzeyde titanyum oksit fazının miktarında artış meydana gelmektedir.



Üretilen Ti6Al4V köpük numuneleri ile yüzey işlemi görmüş köpüklerin dış yüzeyinde oluşan kimyasal kompozisyon değişikliğini belirlemek için yapılan XPS analizlerine ait grafikler Şekil 4.21’de, yüzey kimyasal kompozisyonları ise Çizelge 4.13’de sunulmaktadır. Şekil 4.21’de görüldüğü gibi yüzey işlemi sonucu Ti, Na, O, Ca ve C elementlerine rastlanmıştır. Yüzeyde tespit edilen C ve Ca elementlerinin yüzey işlemi sırasında ya da analiz sırasında yüzeye tutunduğu düşünülmektedir. Karbonun yüzeyde oluşan hidrokarbonlardan, kalsiyumun ise saf su kaynaklı olabileceği öngörülmüştür. Çizelge 4.13’de görüldüğü ve EDX analizlerinde de tespit edildiği gibi ısıtma işlemi sonucu yüzeyde sodyum kaybı yaşanmış, başlangıçta atomik olarak % 17.6 olan sodyum havada ısıtma işlemi sonucu atomik olarak %14.6’ya, argon altında ısıtma işlemi sonucu ise atomik olarak %15.1’e düşmüş ve havada ısıtma işlemde daha çok kayıp yaşanmıştır. Ayrıca, başlangıç köpüklerinde magnezyuma rastlanmasına rağmen yüzey işlemi sonucu yüzeyde oluşan sodyumca zengin kalın tabaka işlem görmüş numunelerde magnezyumun tespitini engellemiştir.

Bunun yanısıra, beklenildiği gibi ısıtma işlemi yüzeylerdeki oksijen miktarının artışına neden olmuş, havada ısıtma işlemi sonucu ise göreceli olarak daha fazla artış saptanmıştır.



Şekil 4.21 Başlangıç köpük numunesi ile yüzey işlemi görmüş Ti6Al4V köpüklerin XPS analizi

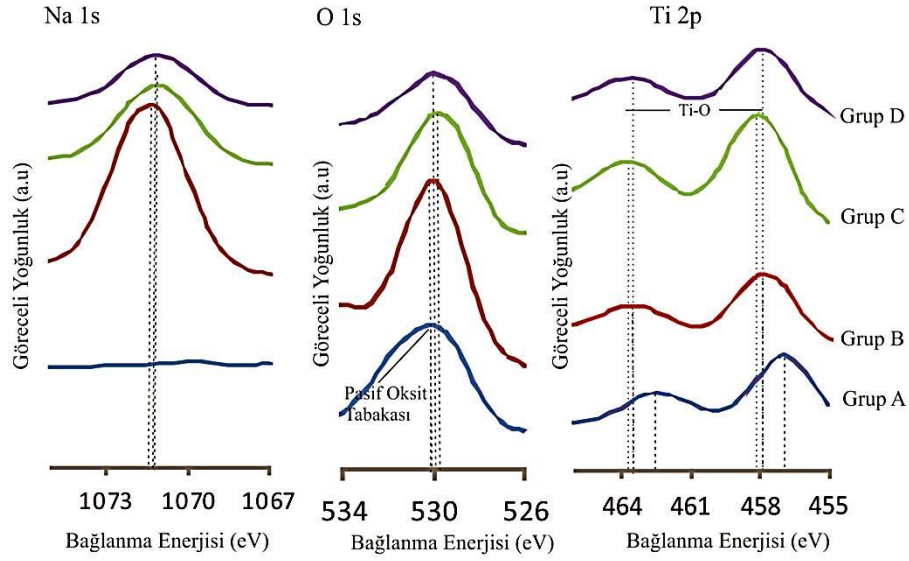
Çizelge 4.13 Başlangıç köpük numunesi ile yüzey işlemi görmüş Ti6Al4V köpüklerinin XPS analizi ile elde edilen yüzey atomik konsantrasyonu.

Numune Adı	Atomik Derişim (%)						
	O 1s	C 1s	Ti 2p	Na 1s	Ca 2p	Mg 2p	V 2p3
Grup A	43.8	46.1	8.1	-	0.3	1.6	-
Grup B	45.5	23.1	13.2	17.6	-	-	0.7
Grup C	51.5	21.9	11.2	14.6	0.8	-	-
Grup D	49.6	20.8	12.4	15.1	0.7	-	1.4

Köpük numunelerde XRD analizlerinin yapılmasındaki zorluktan dolayı bu numunelerde yüzeyde oluşan faz katmanları EDX ve XPS sonuçları yorumlanarak bu sonuçların sodyum esaslı fazlarının gösterildiği ve köpük numunelerle aynı şartlarda yüzey işlemi gören toz ve gözeneksiz numune XRD sonuçları ile karşılaştırılarak tespit edilmeye çalışılmıştır.

Bu kısımda yüzeydeki elementlerin XPS spektrumu ayrıntılı incelenerek elementlerin enerji seviyesi ve bu seviyedeki kaymalar dikkate alınarak sodyum esaslı fazların oluşumları hakkında yorum yapılmıştır.

Şekil 4.22’de Ti 2p, Na 1s ve O 1s orbitallerine ait spektrumlar ve Çizelge 4.14 de elementlerin bağlanma enerjileri Çizelge 4.15 de ise referans bağlanma enerjileri verilmiştir. İşlem görmeyen köpük numunelerin Ti 2p orbitaline ait iki pik Ti 2p_{1/2}, 457 eV ve Ti 2p_{3/2}, 462.5 eV bağlanma enerjisine sahip olup Ti-Ti bağının bağlanma enerjisi olan 453.5 eV ve 459.5 eV değerlerinden farklı olduğu ve Ti-Ti bağlanma enerjisine göre kayma olduğu gözlenmiştir. Bu numunede ölçülen O 1s değerinin Ti-O enerji aralığına denk geldiği için bu kaymanın yüzeyde bulunan TiO₂ fazından kaynaklanmaktadır. Fakat, bu numunede ölçülen titanyum enerji seviyeleri Ti-O’de ölçülen enerji seviyelerine tam olarak denk gelmektedir. Bunun nedeninin de alaşım yüzeyinde çözünmüş olan magnezyum kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Alkali ve alkali+ısıtıl işlem sonucunda da toz numunelerde olduğu gibi O 1s bağlanma enerjisinde düşük, Ti 2p bağlanma enerjisinde ise yüksek enerji seviyesine doğru kayma gözlemlenmiştir. Yüzey işlemi görmeyen numunelerde Na elementine rastlanmazken alkali işlem sonucunda tespit edilen sodyumun enerji seviyesinde ısıtıl işlemler sonucu düşüş meydana gelmiştir. Yüzey işlemi gören numunelerde ise Na 1s ve Ti 2p orbitaline ait bağlanma enerjilerinin referansda yer alan sodyum titanat fazının bağlanma enerjileri ile uyuşmakta olup spektrumdaki Ti-O bağ enerjisindeki kaymanın sodyum titanat fazından kaynaklandığı görülmektedir. Benzer şekilde O 1s spektrumu incelendiğinde yüzey işlemi gören numune yüzeyinden alınan analiz değerleri referansda yer alan bağlanma enerjisi ile örtüşmektedir ve yüzeyde oluşması beklenen sodyum titanat kaynaklı Ti-O bağından kaynaklandığı görülmektedir ve bu durum Takadama ve ark. [83] tarafından gösterilmiştir. Alkali işlem sonucu havada ve argon altında yapılan ısıtıl işlemlerin sonuçları arasında O 1s enerji seviyesi haricinde belirgin bir farklılık görülmemiştir. Bunun da havada ısıtıl işlemin sodyum titanat fazının yanısıra titanyum oksitinin oluşumuna bağlı olarak farklılıktan dolayı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.22 Başlangıç köpüklerinin ve yüzey işlemi görmüş TiAl4V köpüklerinin Na 1s, O 1s ve Ti 2p XPS spektrumu

Çizelge 4.14 TiO₂ ve sodyum titanat bileşiklerinde referans O 1s, Ti 2p ve Na 1s bağlanma enerjileri[83] [84] [21]

Referans	O 1s	Ti 2p _{1/2}	Ti 2p _{3/2}	Na 1s
Ti-O [84][21]	529.4-531.2	458.0-459.2	464.2-464.7	-
Sodyum Titanat [83]	529.8	458.2	464.0	1071.3

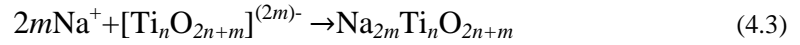
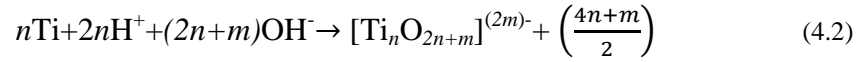
Çizelge 4.15 Ti6Al4V başlangıç tozu, alkali işlem gören ve alkali işlem ardından ısıtılmış işlem gören numunelerin O 1s, Ti 2p ve Na 1s bağlanma enerjileri

Numune	O 1s	Ti 2p _{1/2}	Ti 2p _{3/2}	Na 1s
Grup A	530.2	457.0	462.5	-
Grup B	530	457.9	463.8	1071.4
Grup C	529.7	458.1	463.8	1071.2
Grup D	529.1	458.1	464	1071.3

Her ne kadar analizler sonucu köpük yüzeylerinde tespit edilen sodyumca zengin bu tabakaları oluşturmak ve tespit etmek önemli olsa da sodyumca zengin biyoaktif tabakaların oluşum mekanizmasını anlamak yüzey işlemini daha hassas şekilde kontrol edilebilmesini sağlamaktadır.

Toz, gözeneksiz ve köpük alaşım numunelerinin sodyum çözeltisi içinde alkali işlemi esnasında NaOH yüzeyin bazik özelliğini arttırıp bazik reaksiyon sonucu yüzeylerde $[\text{Ti-OH}_2]^-$ yapıları oluşturduğu ve yüzeyin negatif yükü yüklenmesine neden olduğu yönünde çalışmalar mevcuttur [21]. Buna göre NaOH çözeltisi içinde titanyum yüzeyinde bulunan oksit grupları reaksiyona girerek titanyum yüzeyinde çözünme meydana getirmekte ve yüzeylerde hidroksil iyonları oluşmakta ve çözelti içerisinde bulunan Na^+ iyonları ile reaksiyona girerek yüzeyde sodyum titanat yapıları oluşmaktadır. NaOH çözeltisi içerisinde çözünme reaksiyonu polititanat iyonlarının çözünmesi ile gerçekleşmektedir.

Titanyumun yüzeyindeki polititanat ($\text{Na}_{2m}\text{Ti}_n\text{O}_{2n+m}$) oluşumu ise aşağıdaki reaksiyon ile açıklanabilir:

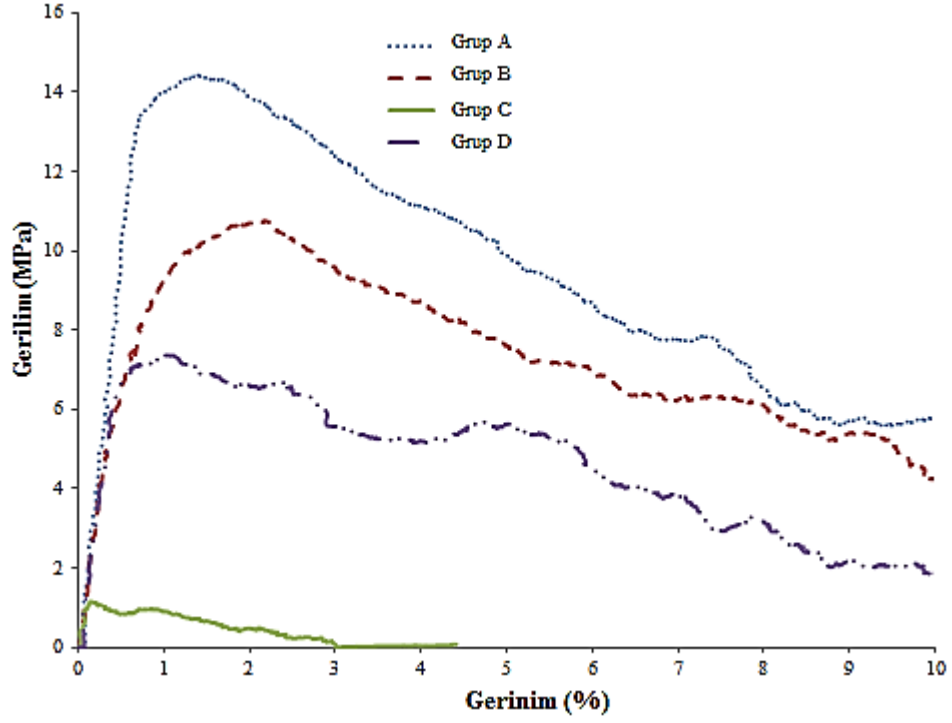


Denklem 4.2 ve 4.3 ile verilen çözünme ve çökelme reaksiyonları alkali işlem sonucu titanyum yüzey morfolojisinin oluşum kinetiğini anlatmaktadır. Çözünme reaksiyonu çökmeden daha hızlı olması durumlarında yüzey morfolojisi gözenekli ağısı yapının oluşmasına neden olmaktadır. NaOH ile uygulanan alkali işlem yüzeyde sodyum titanat hidrojel tabakası oluştururken yüzeyin morfolojisini değiştirmekte nanometre boyutunda pürüzlülüğe neden olmaktadır [51]. Uygulanan ısı işlemi etkisiyle yüzeyde çözünme miktarı azalmakta oluşan sodyum titanat yapısı yönlü olarak büyümektedir [55]. Açık atmosferde uygulanan ısı işlemi etkisi ile yüzeyde oksitlenme oluştuğu ve bu yüzden yüzeyde yönlü olarak büyüyen nanoyapılar görülmektedir.

4.4.2. Yüzey İşleminin Köpük Mekanik Özelliklerine Etkisi

Biyomedikal implant olarak kullanılan Ti6Al4V implant malzemelerde kemik ile yaşanan mekanik uyumsuzluk probleminin çözümü için % 62.4 gözeneğe sahip Ti6Al4V köpük numunenin istenilen mekanik değerleri sağladığı Şekil 4.19'da verilmiştir.

İmplant malzemeler için gerekli bir diğer kriter olan biyoaktiviteyi sağlayabilmek için uygulanan yüzey işlemlerinin köpük numunelerin mekanik özelliklerini nasıl değiştirdiğini gözlemek için alkali işlem, alkali işlem ardından açık atmosfer ve argon ortamında 600 °C sıcaklıkta bir saat süreyle uygulanan ısıtılma işleminin etkisini belirlemek için köpük numunelere basma testi uygulanmıştır. Test sonucu elde edilen gerilim-gerinim eğrileri Şekil 4.23'de, numunelerin elastisite modülü ve akma değerleri ise Çizelge 4.16'da verilmiştir. Gerilim-gerinim eğrilerinden de görüldüğü gibi uygulanan yüzey işlemi sonrası numunelerin mekanik özelliklerinde düşüş gözlenmiştir. Her bir numunede işlem sonrası özellikle akma dayancı ve plato bölgesindeki kaydadeğer düşüşler meydana gelmiş, elastisite modülünde diğer mekanik değerler kadar olmasa da azalma olmuştur. Özellikle açık atmosferde uygulanan ısıtılma işlemi köpük hücre duvarlarındaki oksitlenmeye neden olmasına bağlı olarak mekanik özelliklerinde ciddi bir düşüşe neden olmuştur. Ayrıca, oksitlenmeye bağlı olarak havada ısıtılma işlemi gören numunenin sünekliğinde de ciddi bir düşüş gözlenmiştir. Bu mekanik olumsuzluğu önlemek için argon atmosferinde uygulanan ısıtılma işleminin numunenin oksitlenme sorununu azalttığı Çizelge 4.13'de XPS sonuçlarında gösterilmiştir. Bununla birlikte argon atmosferde uygulanan ısıtılma işleminin alkali işlem uygulanan numune ile karşılaştırıldığında elastisite modülü değerinde ciddi bir değişim meydana getirmediği, fakat köpük akma değerinde düşüşe neden olduğu görülmüştür.



Şekil 4.23 Başlangıç köpük numunesi ile farklı yüzey işlemleri görmüş yaklaşık % 62.4 gözenek miktarına sahip Ti6Al4V alaşım köpüklerinin gerilim-gerinim eğrileri

Çizelge 4.16 % 62gözenek oranına sahip başlangıç köpük numunesi ile aynı gözenek miktarına sahip yüzey işlem görmüş alaşım köpüklerin elastisite modülü ve akma dayançları

Malzeme	Akma Dayancı, σ_v (MPa)	Elastisite Modülü, E (GPa)
Grup A	13.3	2.3
Grup B	8.26	1.47
Grup C	1.1	1.0
Grup D	7.12	1.45
Süngerimsi Kemik[4,7]	2-5-	0.76-4
Kortikal Kemik[4,7]	30-70	17-20

Daha önce de bahsedildiği gibi kemik-implant malzeme arasındaki ‘gerilim perdelemesi’ problemini azaltmak veya gidermek için kullanılan implantın kemiğe yakın elastisite modülüne sahip olması gerekmektedir.

Köpüklere uygulanan yüzey işlemleri sonrası mekanik değerlerde bir düşüş meydana gelmiş olmasına rağmen işlem sonrası köpüklerin elastisite modülünün özellikle süngerimsi kemiğe yakın olduğu ve bu değerlerin kabul edilebilir sınırlar içinde olduğu görülmüştür. Fakat, ısı işlem görmüş köpüklerin sünekliği dikkate alındığında argon atmosferinde işlem gören numunelerde sünekliğin daha yüksek olduğu görülmüştür. Fakat, biyomedikal uygulamalar için hem mekanik uyum, hem de biyolojik uyum önemlidir ve vücut sıvısı içinde apatit oluşumuna en hızlı şekilde olanak veren biyoaktif yüzeyin üretimi önemlidir. Bu yüzden bir sonraki aşamada yüzey işleminin köpüklerin biyoaktivitesine etkisi araştırılmıştır.

4.4.3. Vücut Sıvısı Testleri

İmplant malzemenin biyoaktivitesi yaşayan kemik dokuları ile kimyasal bağ kurabilmesi ile ölçülmektedir. Bu çalışmada Kokubo [81] metoduna göre hazırlanan yapay vücut sıvısı içerisinde 36.5 °C'de belirli sürelerde (5, 15, 25 gün) test edilen numunelerin yüzeylerinde hidroksiapatit oluşumu incelenmiştir. Bu yöntemle yapılan "in-vitro" testler sayesinde uzun sürelere ihtiyaç duyulan "in-vivo" testleri yapılmadan malzemenin biyoaktivitesi hakkında hızlı bir ön bilgi almak mümkündür. Buna göre vücut sıvısı içerisinde yüzeylerinde apatit fazı oluşumuna imkan veren malzemeler "in-vivo" şartlarda kemik dokusunun yüzeye bağlanmasına olanak veren biyoaktif yüzeyler olarak tanımlanmaktadır.

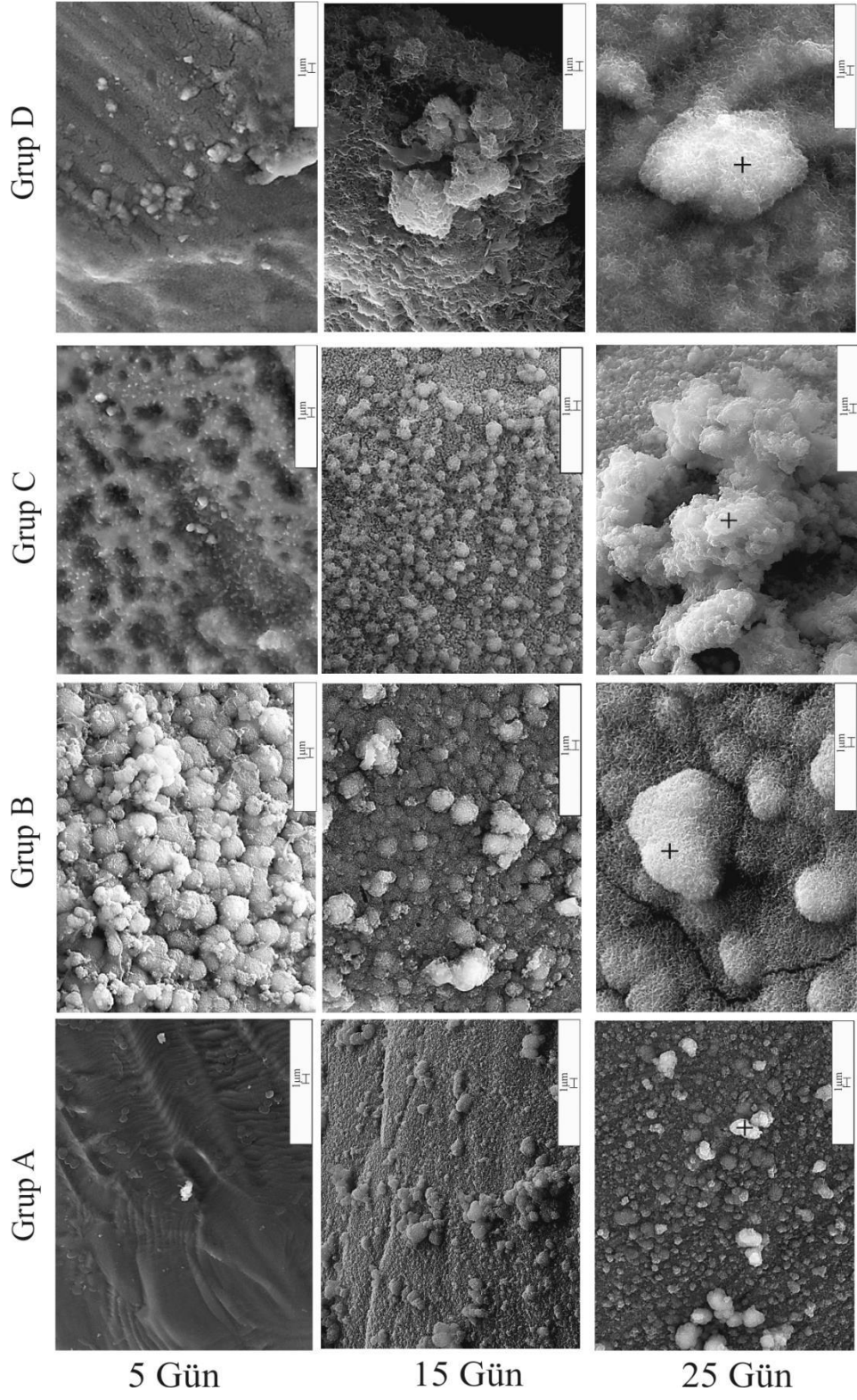
Çalışmanın bu kısmında alaşım köpük numunelerine uygulanan yapay vücut sıvısı testi sırasında yüzeyi eksi yüklü titanyum numunelerinin yapay vücut sıvısı içerisinde reaksiyona girerek kalsiyum fosfat bazlı apatit yapısının oluşumunun incelenmesi amaçlanmaktadır. Literatürde apatitin oluşum mekanizması yüzeydeki sodyumtitanat tabakası ile yapay vücut sıvısı arasında gerçekleşen elektrostatik etkileşim sonucu olduğu belirtilmektedir [21].

Yüzeyde bulunan eksi yüklü Ti-OH grupları pH'ı 7.4 olan vücut sıvısı içerisinde Ca^+ iyonlarını yüzeye çekmekte ve bu durum çözeltinin pH'ını arttırmakta ve yüzeye PO_4^{-3} iyonlarının tutunmasına neden olmaktadır. Sonuç olarak, ard arda Ca^+ ve PO_4^{-3} iyonlarının yüzeye tutunması apatit büyümesine olanak vermektedir [80, 82].

Şekil 4.24'de yüzey işlemi görmeyen başlangıç köpükleri (Grup A) ile alkali işlem (Grup B), alkali işlem + açık atmosferde ısıtma işlemi (Grup C) ve alkali işlem + argon atmosferinde ısıtma işlemi (Grup D) gören numunelerin 5, 15 ve 25 gün yapay vücut sıvısı testi sonrası yüzeylerinde meydana gelen değişiklikler verilmektedir. Şekil 4.24'de gösterilen yüzeyler üzerinde işaretlenen noktalardan alınan EDX analiz sonuçları Çizelge 4.17 de verilmiştir. Her ne kadar EDX analizi faz analizi olmamasına rağmen diğer sonuçlar ile birlikte düşünüldüğünde hidroksiapatitin kimyasal içeriğine benzer kalsiyum ve fosfat bakımından zengin yeni faz oluşumlarının meydana geldiği görülmektedir. Vücut sıvısı içerisinde 5 gün bekleyen numune yüzey görüntüleri incelendiğinde alkali işlem gören numunelerin yüzeyinin biyoaktivitesinin en yüksek olduğu ve 5 gün süre içerisinde yüzeyinin yarı küre şeklinde topaksı kalsiyum fosfatça zengin fazlarla kaplandığı görülmektedir. Isıtma işlemi gören numunelerde ise argon atmosferinde ısıtma işlemi görenlerin havada işlem görenlere göre daha aktif olduğu ve yüzeyde daha fazla miktarda yeni faz oluşumu saptanmıştır. Fakat, her iki numunede de yüzeydeki ağsı sodyum titanat yapısı kalsiyumca zengin olan fazla kısmen kaplanmıştır. Yüzey işlemi görmeyen köpük numunede ise yeni faz oluşumu oldukça seyrek olarak görülmüş olup en düşük biyoaktiviteye sahip numune olarak sınıflandırılmıştır.

Test süresinin yüzeye apatit tutunmasını arttırdığı bilinmektedir. Yüzeylerdeki yeni faz oluşumunun değişimi artan zamana göre incelendiğinde numunelerin biyoaktivite sıralamasının değişmediği sadece yüzeyde oluşan topaksı apatit miktarlarının 15 ve 25 gün sonunda arttığı ve kabalaştığı görülmüştür.

Yalnızca alkali işlem gören numune yüzeyinin 25 gün sonunda tamamen kaplandığı, argon atmosferinde işlem gören numunelerde açık atmosferde işlem görenlere göre daha çabuk ve aynı zamanda daha çok apatit oluşumuna imkan verdiği görülmektedir. Numunelerin açık atmosfer altında ısıtılması işlem görmesi köpüklerin mekanik özelliklerini olumsuz olarak etkilemesine rağmen alkali işlemin tek başına sağlayamadığı apatit tabaka ile yüzey arasındaki bağın kuvvetini artırmakta olduğu literatürde yer almaktadır [47]. Isıtılması işlem alkali işlem sonucu oluşan sodyum titanat hidrojel tabakasının kararlı olan sodyum titanat fazına dönüşümü ve kristalleşmesi gerçekleşmektedir. Fakat, kararlı olan kristal yapıdaki sodyum titanat ile vücut sıvısı arasında etkileşim ve difüzyon azalmakta ve buna bağlı olarak ta sodyum titanat tabakasının biyoaktivitesi hidrojel tabakasına göre daha düşük olmaktadır. Diğer taraftan alkali işlem sonucu oluşan hidrojel tabakası ise mekanik olarak kararsız olduğu için kristalize edilmesi gerekmektedir. Bu yüzden ısıtılması işlem sonucu sodyumca zengin kaplama mekanik olarak daha kararlı hale gelirken kaplamanın biyoaktivitesinde düşüşün meydana gelmesi kaçınılmazdır.



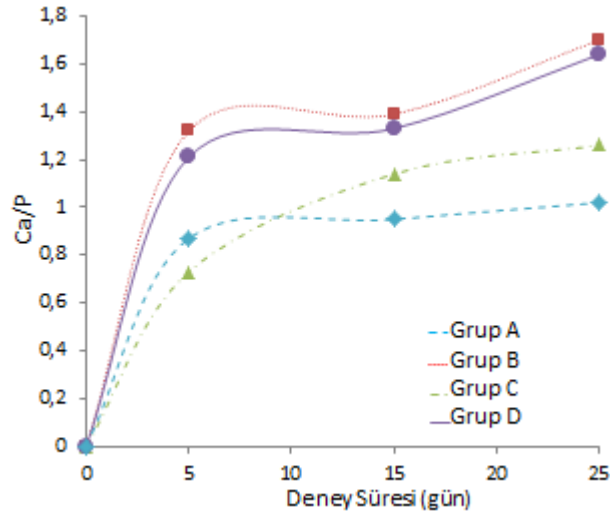
Şekil 4.24 Farklı yüzey özelliklerine sahip Ti6Al4V köpüklerinin 5, 15 ve 25 günlük yapay vücut sıvısı testi sonrası yüzey yapısı

Çizelge 4.17 Farklı yüzey özelliklerine sahip Ti6Al4V köpüklerinin 25 gün yapay vücut sıvısı testi sonrası yüzey görüntülerinde artı ile işaretli noktalardan alınan EDX analizi

	Grup A	Grup B	Grup C	Grup D
	Atomik (%)	Atomik (%)	Atomik (%)	Atomik (%)
Ca	1.70	57.87	23.35	28.19
P	1.60	35.29	19.12	17.51
Al	9.89	0.49	5.17	4.15
Ti	81.84	5.34	49.18	47.36
V	4.90	1.01	3.18	2.79
Ca/P	1.02-	1.64	1,22	1.61

25 gün boyunca uygulanan yapay vücut sıvısı testi sonrası belli aralıklarda köpüklerin yüzeyinden alınan EDX analizlerine göre Ca/P atomik oranının zamana göre değişimi Şekil 4.26'da görülmektedir. Köpük numune yüzeylerinin düzgün olmaması yapılan XRD analizlerini güçleştirdiği için hidroksiapatit faz oluşumu numunelerdeki ölçülen Ca/P oranı ile hidroksiapatit fazı içindeki Ca/P oranı ile karşılaştırılmıştır. Yapılan literatür taramasında sentetik hidroksiapatit apatit fazında ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) atomik Ca/P oranının yaklaşık 1.667 olduğu, bu oranın kemikte bulunan biyolojik hidroksiapatit fazında ise 1.655 olduğu görülmüştür [85].

Şekil 4.26'da da görüldüğü gibi uygulanan test süresi uzadıkça yüzeydeki Ca/P oranının arttığı görülmektedir. Alkali işlem gören numunelerde test sonrası Ca/P oranı 1.64 olarak ölçülmüş ve oranın kemiğe en yakın değer olduğu görülmüştür. Alkali işlemle elde edilen yüzeyleri biyoaktivite bakımından argon altında ısıtılma işlemi gören numuneler izlenmiş ve bu numunelerde 25 gün sonunda Ca/P oranı 1.61 olarak ölçülmüştür. Havada ısıtılma işlemi gören numuneler ile yüzey işlemi görmeyen numune yüzeylerinde apatite benzer yapılar oluşmasına rağmen bu numunelerde 25. gün sonunda dahi kemikteki Ca/P oranına göre çok daha düşük, kalsiyumca fakir fazların oluştuğu görülmüştür.

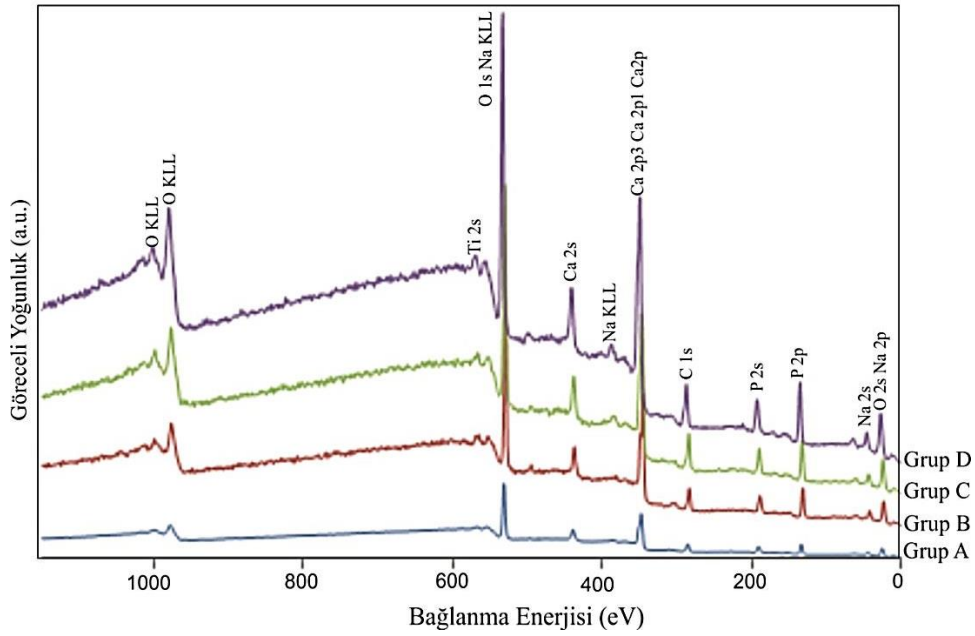


Şekil 4.25 Farklı yüzey özelliklerine sahip Ti6Al4V köpüklerinin 5,15 ve 25 gün yapay vücut sıvısı testi sonrası ölçülen atomik Ca/P oranları

Vücut sıvısında test edilen numunelerin EDX analizlerinin yanısıra test sonrası oluşan fazların en dış katmanları XPS analizleriyle incelenmiştir (Şekil 4.27). 25 gün yapay vücut sıvısı testi sonrası yüzey işlemi gören numunelerin XPS genel tarama sonuçlarını göstermektedir. XPS sonuçlarında da hidroksiapatitin oluşumunu destekleyecek şekilde Ti ve Na piklerinin yanısıra Ca, P ve O piklerine rastlanmıştır. En dış yüzeyin kalsiyumca zengin fazla kaplanmasından dolayı alaşımın Al ve V elementleri tespit edilememiştir.

Çizelge 4.17’de ise yapılan XPS analizi sonrası yüzeyde hesaplanan atomik konsantrasyonlar verilmiştir. Numune yüzeylerinde C 1s pikinin bulunduğu gözlenmekte olup, karbonun numune hazırlanmasından kaynaklanan kirlikten veya yüzeyde oluşan hidrokarbon bileşiklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Köpük numunelerin yüzeylerinin Ca ve P ile kaplandığı ancak alkali işlem sonrası uygulanan hava ortamındaki ısı işlem sonrası vücut sıvısında numune yüzeyine tutunan Ca (at.%14.4) ve P (at.%11.9) iyonlarının daha az olduğu görülmüştür.

Alkali işlem gören numune ile alkali işlem sonrası argon atmosferinde ısıtılma işlem gören numune yüzeyindeki Ca (at. % 16.0) ve P (sırasıyla, at. % 11.8 - at. % 11.3) miktarları ise eş değerde olup yüzey işlemi görmeyen numune yüzeylerinde bulunan Ca (at. % 15.5) ve P (at. % 12.2) elementlere kıyasla daha fazla olduğu gözlenmektedir. Ayrıca, alkali işlem gören ve alkali işlem + hava ortamında ısıtılma işlem gören numunelerin yüzeyinde diğer numunelerden farklı olarak Na elementine rastlanmıştır. Atomik olarak yaklaşık % 0.3 civarında rastlanan sodyum elementinin vücut sıvısı içerisindeki NaCl kaynaklı yüzeye tutunduğu düşünülmektedir.



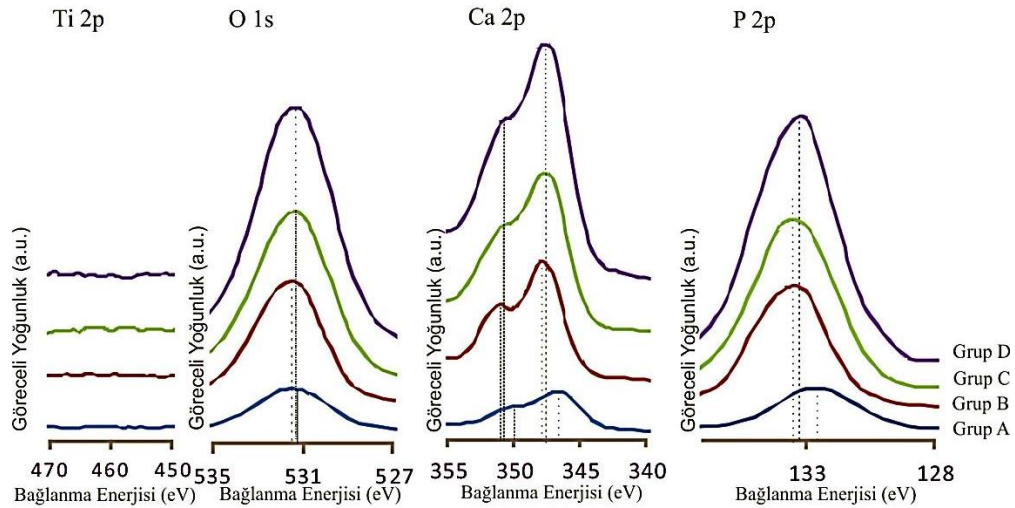
Şekil 4.26 Başlangıç köpüklerinin ve farklı yüzey özelliklerine sahip Ti6Al4V köpüklerinin 25 gün yapay vücut sıvısı testi sonrası XPS analizi

Çizelge 4.18 Başlangıç köpük numunesi ile farklı yüzey özelliklerine sahip Ti6Al4V köpüklerinin yapay vücut sıvısı testi sonrası XPS analizi ile elde edilen yüzeyde bulunan elementlerin atomik konsantrasyonu

Numune Adı	Atomik Derişim (%)				
	O 1s	C 1s	Ca 2p	P 2p	Na 1s
Grup A	52.2	19.8	15.5	12.2	0.3
Grup B	54.2	17.8	16.0	11.8	0.3
Grup C	52.1	21.3	14.4	11.9	0.2
Grup D	53.8	19.0	16.0	11.3	-

Farklı yüzey özelliklerine sahip köpük numune yüzeylerinde 25 gün yapay vücut testi sonrası oluşan fazların tespiti için Ti 2p, O 1s, Ca 2p ve P 2p orbitallerine ait XPS spektrometresi incelenmiştir (Şekil 4.28). Ca_3PO_4 ile hidroksiapatit fazlarına ait referans enerji değerleri ve elementlerin ölçülen bağlanma enerji seviyeleri ise sırasıyla Çizelge 9.18 ve 9.19’da verilmiştir. Uygulanan yüzey işlemleri sonrası yüzeyde oluşan amorf sodyum titanat yapısına ait Ti-O bağının vücut sıvısı sonrası gözlenmemiş olup, yüzeyden titanyuma ait pik gözlenmemesi yüzeylerin tamamen hidroksiapatit ile kaplandığı için olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.19’da görüldüğü gibi vücut sıvısı uygulanmış numunelerde ölçülen Ti 2p, O 1s, Ca 2p ve P 2p değerleri hidroksiapatit fazındaki Ti 2p, O 1s, Ca 2p ve P 2p referans değerleri, Çizelge 4.18, ile örtüşmekte olup 25 gün sonunda bütün numunelerin hidroksiapatit fazıyla kaplandığı görülmüştür.



Şekil 4.27 Farklı yüzey özelliklerine sahip Ti6Al4V köpüklerinin 25 gün Yapay vücut sıvısı testi sonrası Ti 2p, O 1s, Ca 2p, P 2p XPS spektrometresi

Çizelge 4.19 Ca_3PO_4 ve hidroksiapatit bileşiklerinde referans O 1s, Ca 2p ve P 2p bağlanma enerjileri [77] [83]

Bileşik	Bağlanma Enerjisi (eV)			
	O 1s [77,83]	Ca 2p1/2 [83]	Ca 2p[77,83]	P 2p [77,83]
Ca_3PO_4	532.3-533.8	346.7	350.1	133.8
Hidroksiapatit	530.7-533.6	347.6	351.0	133.6

Çizelge 4.20 Başlangıç köpüğü ve yüzey işlemi görmüş köpüklerin 25 gün vücut sıvısı testi sonrası O 1s, Ca 2p ve P 2p ölçülen bağlanma enerjileri

Numune Adı	Bağlanma Enerjisi (eV)			
	O 1s	Ca 2p		P 2p
Grup A	531.3	346.6	350	132.6
Grup B	531.4	347.8	351.1	133.4
Grup C	531.3	347.5	350.8	133.2
Grup D	531.3	347.6	350.8	133.2

5. SONUÇLAR

Bu çalışma kapsamında Ti6Al4V alaşım köpüklerinin üretimi, yüzey işlemleri ve yüzey biyoaktiviteleri ile ilgili elde edilen önemli sonuçlar aşağıdaki şekilde sıralanmıştır:

- Magnezyumun buharlaştırılmasıyla üretilen ve % 53-66 arasında değişen gözenek miktarına sahip alaşım köpüklerinin vücut sıvısının akışına imkan sağlayacak şekilde yaklaşık % 100 açık hücreli gözenekli yapıya sahip oldukları, ve 7.6-1.0 GPa arasında değişen elastisite modülleri ile özellikle süngerimsi kemiğe uygun mekanik özellik sergiledikleri görülmüştür,
- Köpükler genel olarak elastik-plastik köpüklere benzer basma davranışı göstermiş, gerilim-gerinim eğrileri elastik, plato ve yoğunlaşma olmak üzere 3 farklı bölgeden oluşmuştur,
- Köpük mekanik özellikleri (elastisite modülü, akma dayancı) gözenek miktarı ile düşüş göstermiş, alkali işlem ve ardından uygulanan ısıtma işlemi sonucu köpüklerin yüzeyinde oksitlenme ve yeni faz oluşumuna bağlı olarak akma dayancı ile sünekliğinde azalma meydana gelirken, elastisite modülünde kayda değer bir değişim meydana gelmemiştir,
- Alaşım tozlarıyla 60, 80 ve 120 °C’de yapılan alkali işlemlerin tümünde beklenildiği gibi sodyum titanat hidrojel ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ve sodyum titanat fazları (NaTiO_2 , $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, NaTi_2O_4) elde edildiği XRD analizi ile görülmüş olup, 60°C’nin üstünde hedeflenen ağırsı ve homojen gözenek yapılı tabakanın kabalaşma göstererek kısmi olarak gözenekli yapısının kaybolduğu SEM analizleri ile elde edilen toz morfolojilerinde gözlenmiştir,
- Alaşım tozlarında alkali işlem sonrası titanat tabakasının mekanik kararlılığını arttırmak için 600 ve 700°C’lerde havada yapılan ısıtma işlemi sonucu yüzeylerdeki sodyum titanat hidrojel fazı tamamıyla kararlı kristal yapıda sodyum titanat fazına dönüşmüş ve kaplama yoğunluğu artmış, fakat 700 °C’deki ısıtma işlemi sonucu yüzeyde yüksek miktarda titanyum oksit oluşumuna rastlanmıştır,

- Alkali işlemin ardından yapılan ısıtıl işlemin sodyumun süblimleşmesine bağılı olarak alaşımlın yüzeyindeki sodyum miktarında düşüşe neden olduğı XPS analizlerinde görülmüş, fakat argon atmosferinde yapılan ısıtıl işlem sodyum kaybını önlemese de numunelerde havada yapılan ısıtıl işleme göre daha az sodyum kaybı ve oksitlenme meydana gelmiştir,
- 5M'lık NaOH çözeltisinde 60 °C'de 24 saat alkali işlem ve sonrasında 600 °C'de 1 saat süreyle argon altında uygulanan yüzey işleminin köpüklerde yüzeydeki sodyum kaybını en aza indiren ve mekanik özelliklerde en az düşüşe neden olan optimum yüzey işlem değışkenleri olarak belirlenmiştir,
- Yapay vücut sıvısı kullanılarak yapılan in-vitro testlerde hidroksiapatit oluşumunu mümkün kılan en aktif yüzeyin sodyum titanat hidrojel tabakasına sahip alkali işlem sonucu elde edildiğı görülmüş ve bu numuneleri biyoaktivlik bakımından alkali işlemin ardından argon ve havada ısıtıl işlem gören numuneler izlemiştir. Isıtıl işlem sonucu numunelerin daha düşük biyoaktivite göstermeleri elde edilen kristal yapıdaki titanat fazlarının daha kararlı yapıda olmasına bağılı olarak vücut sıvısıyla sınırlı iyon transferine izin vermesinden kaynaklandığı düşünölmüştür. Yüzey işlemini görmeyen köpük numunelerde ise biyoaktivite sınırlı kalmış ve kaydadeğer bir apatit oluşumu rastlanmadığı SEM analizlerinde gözlenmiştir.

6. ÖNERİLER

- Bu çalışmada hava atmosferi ve argon atmosferinin apatit oluşumuna olan etkisi araştırılmıştır. Bundan sonraki çalışmalarda ise yüzey işlemleri vakum ortamında ısıtma işlemi atmosferinin sodyum titanat fazının yapısal ve fonksiyonel özelliklerine etkisi incelenebilir.
- Başlangıç köpük yüzey kimyasal ve kristal yapısının oluşacak sodyum tabakasının yapısına etkisini incelemek için numune yüzeyinde anodize işlemi ile titanyum oksit tabakası oluşturularak alkali işlemin yapılması ve sodyum titanat oluşum kinetiğinin incelenmesi düşünülebilir.
- Yapay vücut sıvısı testlerinde her iki günde bir değişen sıvılara ICP-OES yöntemi ile sıvıdaki Ca ve P elementlerinin derişimi hesaplanarak farklı yüzeylerde apatit oluşumunun incelenmesi apatit oluşum mekanizmasını anlamak için faydalı olur.
- Üretilen köpük numunelerin klinik uygulamalarda kullanılabilmesi için yüzeylerdeki sodyum titanat kaplamaların nem testleri ile kimyasal kararlılıklarının ölçülmesi, aşınma testleri ve kayma testleri ile de sodyum mekanik kararlılıkları karakterize edilmelidir. Numunelerin biyoaktivitelerinin tam olarak ölçülmesi için bu çalışmada gerçekleştirilen “in-vitro” testlerin yanısıra “in-vivo” testlerin yapılması gerekir.

KAYNAKLAR

- [1] Anderson, J. , "Fundamental Biological Requirements of a Biomaterial" *An introduction to Biomaterials* (Ed. Hollinger J.), CRC Press, Boca Roton FL, 3-12, 2006.
- [2] Cirincione, R., Anderson, R., Zhou, J., Mumm, D. ve Soboyejo, W.O. *Processing and properties of lightweight cellular metals and structures.* (Ed. Ghosh A, Sanders T. H.and Claar D.) TMS, Warrandale, 189, 2002.
- [3] Donald G. Whedon, M.D. <http://global.britannica.com/science/bone-anatomy>. 9-8 2014.
- [4] Nouri, A., Hodgson, P. ve Wen, C. "Biomimetic Porous Titanium Scaffolds and Dental Applications" (Ed. Mukherjee, A.) *Biomimetics Learning from Nature.* InTech, Rijeka Croatia , 415-450, 2010.
- [5] Veiseh, M., Edmondson, D., "Bone as an Open Cell Porous Material." *Special Topics in Cellular Solids* ME 599K:. 2003.
- [6] Pilliar, R. "Metals, Alloys, and Ceramics." Andreas F von Recum. Handbook Of Biomaterials Evaluation: Scientific, Technical And Clinical Testing Of Implant Materials, CRC Press, Boca Roton FL 1998.
- [7] Bizias, R., Dee, K., Puleo, D., "Biomaterials" *An introduction to Tissue Biomaterial Interaction.* Wiley, 2002.
- [8] Nair, A., Gautieri, A., Chang, S., Buehler, M., "Molecular mechanics of mineralized collagen fibrils in bone," *Nature Communications*, 1724. 1-9, 2012.
- [9] Wecksler H., Mechanical Engineering *Bone* <https://www.studyblue.com/notes/481>, 2013.
- [10] Zhou, H.ve Lee, J., "Nanoscale hydroxyapatite particles for bone tissue engineering." *Acta Biomaterialia* 7, 2769–2781, 2011.
- [11] Piehler, H.R., "Metallic Biomaterials." (Ed. M.R.Neumann.) *An Introduction to Biomaterials.* CRC Press, Boca Roton FL, 291-308, 2006.
- [12] Amir, A., Sulong, A., Bakar, A., Muhamad, N., "Material processing of hydroxyapatite and titanium alloy (HA/Ti) composite as implant materials using powder metallurgy, A review." *Materials & Design*, 55,165-175, 2014,
- [13] Branzino, B. Park D., "Metallic Biomaterials." *Biomaterials Principles and Applications.* (Ed. Y.K.Kim J.B.Park.) CRC Press, Boca Roton FL, 2003.
- [14] Brunsk, B., "Metals." (Ed. Hoffffman, A., Shoen, F., Lemons E., Ratner B.,). *Biomaterials Science: An introduction to Materials in medicine.* Academic Press, U.S. , 37-50, 1996,
- [15] Bauer, S., "Engineering biocompatible implant surfaces". *Progress in Materials Science*, 58, 261–326. 2013,
- [16] Bettuzzi, S., "Chapter 1: Introduction". *Advances in Cancer Research* 104, 1-8, 2009,
- [17] Banhart, J., "Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams." *Progress in Materials Science*, 46, 559–632, 2001,
- [18] Nishiguchi, S., Nakamura, T., Kobayashi, M., Kim, H., "The effect of heat treatment on bone-bonding ability" *Biomaterials*, 20, 491-500. 1999.

- [19] Panigrahi, B., Godkhindi, M., Das, K., Mukunda, G., ve Ramakrishnan, P., "Sintering kinetics of micrometric titanium powder." *Materials Science and Engineering, A*, 396, 255-262, 2005.
- [20] Raabe, D., *Materials Science and Engineering Titanium alloys*, <http://www.dierk-raabe.com/titanium-alloys/>.
- [21] Ajami, E., *Development of a Self-assembly Technique for Drug-Delivering Hydroxyapatite Coatings for Ti-Based Implants* School of Engineering and Materials Science, Queen Mary, University of London, London, Doktora Tezi 2010.
- [22] Tuncer, N., *Metalik Köpük Malzemelerin Üretimi Ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2006.
- [23] Williams, D. "Titanium for Medical Applications." (Ed. Buddy R.) *Titanium in Medicine*. Springer, Berlin, Almanya 2001.
- [24] Kulkarni, M., Mazare, A., Schmuki, P., Iglic, A., "Biomaterial Surface Modification Of Titanium and Titanium Alloys for Medical Applications." (Ed. Mel, A., Kalaskar, D., Seifalian, A.,) *Nanomedicine*,. One Central Press, Manchester, UK, 2014.
- [25] Liu, X., Chu, P., Ding, C., "Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications." *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 3-4, 47, 49-121, 2004,.
- [26] Wiklund U., Larsson M.: Low friction PVD titanium-carbon coatings. *Wear* 241 (2) 234-238. 2000
- [27] Kim, M., Miyaji, F., Kokubo, T., ve Nakamura. T. "Preparation of bioactive Ti and its alloys via simple chemical surface treatment" *Journal of Biomedical Materials Research*, 32, 409–417, 1996.
- [28] Nishiguchi, S., Fujibayashi, S., Kim, H., Kokubo, T., Nakamura, T., "Biology of alkali- and heat-treated titanium implants". *Journal of Biomedical Materials Research A*, 67, 26-35, 2003.
- [29] Areva S, Paldan H, Peltola T, Narhi T, Jokinen M, Linden M. "Use of sol-gel-derived titania coating for direct soft tissue attachment." 2, *J Biomed Mater Res A*. 70, 169-78. 2004.
- [30] Kokubo. T, "Apatite Formation On Surface of Ceramics Metals and Polymers in Body Environment." *Acta Metallurgica* 7, 46, 2519-2527, 1998.
- [31] J.Lausmaa. "Mechanical, Thermal, Chemical and Electrochemical Surface Treatment of Titanium." (Ed. Tengval, P., Textor, M., Thomsen P.ve Brunette, D.), *Titanium in Medicine*. Springer Berlin Almanya 231-266, 2001.
- [32] Alla, R., Ginjupalli, K., Ginjupalli, K., Shamma, M., Ravi, R ve Sekhar, R. "Surface Roughness of Implants: A Review". *Trends Biomater. Artif. Organs*, 25, 112-118, 2011,
- [33] Izman, S., Abdul-Kadir, M., Anwar M., Nazim E., Rosliza, R., Shah, A., Hassan, M.A., "Surface Modification Techniques for Biomedical Grade of Titanium Alloys: Oxidation, Carburization and Ion Implantation Processes." (Ed. Amin, N.,) *Titanium Alloys Towards Achieving Enhanced Properties for Diversified Applications*. InTech, 201-221, 2012.

- [34] Sobieszczyk, S." Surface Modifications Of Ti And Its Alloys". *Advances In Materials Science*, 23,10, 29-42, 2010.
- [35] Han JY, Yu ZT, Zhou L "Hydroxyapatite/titania composite bioactivity coating processed by sol-gel method." *Applied Surface Science*, 255, 455-8, 2008.
- [36] Ishikawa K., Suzuki T., Kitamura Y., Tobe S. " Corrosion resistance of thermal sprayed titanium coatings in chloride solution. ". *J Thermal Spray Technology*, 8(2) (2007) 273-278.
- [37] Peltola T, Patsi M, Rahiala H, Kangasniemi I, Yli-Urpo A., "Calcium phosphate induction by sol-gel-derived titania coatings on titanium substrates in vitro." 3, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 41, 504-510,1998.
- [38] Ueda, M., Ikeda, M., Ogawa, M., "Chemical-hydrothermal combined surface modification of titanium for improvement of osteointegration." 3, *Materials Science and Engineering: C*, 29, 994-1000, 2009.
- [39] Sula, Y., Johanssona, C., Jeongb, Y., Albrektssona. T., "The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes." 5, *Medical Engineering & Physics*, 23, 329-346, 2001
- [40] Diamanti, M., Pedferri. M., "Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation". 2, *Corrosion Science*, 49, 939-948, 2007
- [41] Abdullah, Z, Sorrell, C.,"TiO₂ Thick Films By Anodic Oxidation". 2, *J. Aust. Ceram. Soc.*, 43, 125-130, 2007.
- [42] Wen, H., Wolke, J., Wijn J., Liu Q., Cui, F., de Groot, K., "Fast precipitation of calcium phosphate layers on titanium induced by simple chemical treatments." *Biomaterials*, 18, 1471-1478, 1997,
- [43] Pattanayak, D., Kawai, T., Matsushita, T., Takadama, H., Nakamura, T., ve Kokubo, T.,"Effect of HCl concentrations on apatite-forming ability of NaOH-HCl- and heat-treated titanium metal" *Journal of Materials Science*, 20, 2401-2411, 2009.
- [44] Feng, B., Chen, Y., QI, S., He, L., Zhao, J., ve Zhang, D.,"Characterization of surface oxide films on Titanium and bioactivity." *Materials in Medicine*, 13, 457-464, 2002.
- [45] Sauvet, A., Baliteau, S., Lopez, C., Fabry, P., "Synthesis and Characterization of sodium titanates Na₂Ti₃O₇ and Na₂Ti₆O₁₃". *journal of solid state chemistry*, 177, 4508-4515, 2004.
- [46] Amin, R., "Solid state electrochemical characterization of thermodynamic properties of sodium-metal-oxygen systems". Doktora tezi Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, Almanya 2005.
- [47] Fatehi, K., Moztarzadeh, F., Tahriri, M., "Biomimetic Synthesis, Characterization, and Adhesion Properties of Bone-Like Apatite on Heat and Alkaline-Treated Titanium Alloy." *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry* 10, 44, 1535-1540, 2014.
- [48] Fatehi. K, Moztarzadeh.F. "Preparation and characterization of hydroxyapatite coating on Ti6Al4 V cylinders by combination of alkali-heat treatments and biomimetic method." *I. Jour of Biotechnology*, 5, 19-24, 2007.

- [49] Zhao, B., Lina, L., He, D., "Phase and morphological transitions of titania/titanate nanostructures from an acid to an alkali hydrothermal environment." *J. Mater. Chem. A*, , 1, 1659-1668, 2013.
- [50] Kim, H., Miyaji, F., ve Kokubo, T., "Effect of heat treatment on apatite-forming ability of Ti metal induced by alkali treatment" *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 8, 341-347, 1997.
- [51] Lee, B., Kim, Y., Shin, J., Lee. K., "Surface modification by alkali and heat treatments intitanium alloys." 3, *J. Biomed. Mater. Res.*, 61, 466-473, 2002.
- [52] Lianga, F., Zhoub, L., Wang, K., "Apatite formation on porous titanium by alkali and heat-treatment".*Surface and Coatings Technology*, 165, 133-139, 2003.
- [53] Lee, K., Yoo, D., "Large-Area Sodium Titanate Nanorods Formed on Titanium Surface via NaOH Alkali Treatment." *Archives of Metallurgy and Materials*, 60, 1371-1374, 2015.
- [54] Nishiguchia, S., Katoa, H., Fujitaa, H., Oka, M., Kim, H., Kokubo, T., Nakamuraa. T., "Titanium metals form direct bonding to bone after alkali and heat treatments." 18, *Biomaterials*, 22, 2525-2533, 2001.
- [55] Ravelingien, M., Mullens, S., Luyten, J., Meynen, V., Vinck, E., "Thermal Decomposition of bioactive sodium titanate surface." *Applied Surface Science*, 255, 9539-9542, 2009.
- [56] Li, P., Ohtsuki, C., Kokubo, T., Nakanishi, K., Soga, N., ve de Groot, K., "The role of hydrated silica, titania, and alumina in inducing apatite on implants." *Journal of Biomedical Materials Research* , 28, 7-15, 1994.
- [57] Ciobanu, G., Carja, G., ve Ciobanu, O., "Structural characterization of hydroxyapatite layer coatings on titanium supports" *Surface and Coatings Technology*, 202, 2467-2470, 2008.
- [58] Keaveny, T., Morgan, E., Yeh. O., "Bone Mechanics." *Standard Handbook of Biomedical Engineering and Design*. McGraw-Hill , New York, ABD, 2004.
- [59] Esen, Z. Bor, Ş. "Processing of titanium foams using magnesium spacer particles". *Scripta Materialia*, 5, 56, 341-344, 2007.
- [60] Esen. Z., Production and Characterization of Porous Titanium Alloys. Doktora Tezi, ODTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007.
- [61] Esen, Z, Bor Ş. "Characterization of Ti–6Al–4V alloy foams synthesized by space holder technique." *Materials Science and Engineering: A*, 7-8, 528, 3200-3209, 2011.
- [62] Bram, M., Stiller. C., "High-porosity titanium, stainless steel, and superalloy parts." *Advanced Engineering Materials*, 2, 2000.
- [63] Oh, I-H., Nomura, N., Masahashi, N. ve Hanada, S. "Mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering." *Scripta Materialia*, 49, 1197-1202, 2003.
- [64] Baril, L., Lefebvre, E., "Effect of Oxygen Concentration and Distribution on the Compression Properties on Titanium Foams." *Advanced Engineering Materials*, 9, 10, 2008.

- [65] Murray, N., ve Dunand, D. "Effect of thermal history on the superplastic expansion of argon-filled pores in titanium: Part I kinetics and microstructure." 8, *Acta Materialia*, 52, 2269-2278, 2004.
- [66] Subramanian, R., Angelo. P., "Sintering Mechanism." *Powder Metallurgy: Science, Technology And Applications*. New Delhi , Hindistan, 2008.
- [67] Broumas, A., Degnan, N., Meier. M., "Oxygen diffuse into titanium." Proceedings of the 2003 American Society for Engineering Education Annual Conference and Exposition, Nashville, Tennessee 2003.
- [68] Esen Z, Bor E T. "Characterization of loose powder porous titanium Ti-6Al-4V alloy." 7-8, 33, 207-219, 2009.
- [69] Dunand, D., "Processing of Titanium Foams." *Advance Engineering Materials*, 6, 6, 369-376, 2004.
- [70] Butev. E., "Production and Characterization of surface treated Biomedical Ti6Al7Nb Alloy foams". Yüksek Lisans Tezi, ODTÜ, Fen bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2015.
- [71] Baucchio, M., "Properties and Selection: Non- Ferrous Alloys and Special Purpose Materials," *ASM International Materials Park, OH,.: Metals Handbook*, 3, Ohio, 1993.
- [72] Gaskell, D "Introduction to Metallurgical Thermodynamics," 2nd Tylor and Francis London, 1995.
- [73] Kadar, C., Kenesei, P., Lendvai, J. ve Rajkovits, Z., "Energy absorption properties of metal foams," *Mater. World*, Budapeşte, Hungary 1. 6, 2005.
- [74] Bram, M. ve Stiller, C. "High-porosity titanium, stainless steel, and superalloy parts." *Advanced Engineering Materials*, Cilt 2, 2000.
- [75] Toshikazu, A, Mitsuo, N., Kei-ichi, F., Ikuhiro, I., " Effects of Microstructure on the Short Fatigue Crack Initiation and Propagation Characteristics of Biomedical alfa / beta Titanium Alloys." *Metallurgical And Materials Transactions A*, 31, 1949-1958. 2000,
- [76] Markaki, A., ve Clyne, T., "Characterisation of impact response of metallic foam/ceramic laminates." *Materials Science and Technology*, 16, 785-791, 2000,
- [77] Gibson, L., Ashby, M., "Cellular. Cellular Solids," *Solid State Science Series* Cambridge. 1997.
- [78] "ASTM F1580-01, Standard Specification for Titanium and Titanium-6Aluminum-4Vanadium Alloy Powders for Coatings of Surgical Implants. International," 2013.
- [79] Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications (UNSR56401). ASTM Designation: F136 – 13.
- [80] Kokubo, T., Takadama H. "How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?" *Biomaterials* 27, 2907-2915, 2006.
- [81] Standard Test Methods for Density of Compacted or Sintered Powder Metallurgy (PM) Products Using Archimedes' Principle. B962-15. Standards, ASTM International.

- [82] Uchida M, Kim HM, Kokubo T, Fujibayashi S, Nakamura T. "Structural dependence of apatite formation on titania gels in a simulated body fluid." *J Biomed Mater Res A*, 64, 1, 164-70, 2003.
- [83] Takadama, H., Kim, H., Kokubo, T., Nakamura T., "XPS study of the process of apatite formation on bioactive Ti-6Al-4V alloy in simulated body fluid." *Science and Technology of Advance Materials*, 2, 389-396, 2001.
- [84] Measurement Services Division of the National Institute of Standards and Technology (NIST) Material Measurement Laboratory. "NIST Standard Reference Database 20, Version 4.1 (Web Version)." *NIST is an agency of the U.S. Department of Commerce*, 2012.
- [85] Pan, H., Zhao, X., Darwell, B., Lu, W., "Apatite-formation ability-predictor of "bioactivity?" *Acta Biomater*, 6, 4181-4188, 2010.