



DARBELİ LAZER BİRİKTİRME (PLD) İLE Ti-6Al-4V ÜZERİNE HİDROKSİAPATİTİN (HAp) İNCE FİMLERİNİN HAZIRLANMASI

Seda EKMEKÇİ¹, M. Tolga YURTCAN^{2,*}

¹ Atatürk Üniversitesi, Nanobilim ve Nanomühendislik Bölümü, 25100, Erzurum, Türkiye

² Atatürk Üniversitesi, Fen Bilgisi Eğitimi Bölümü, 25100, Erzurum, Türkiye

ÖZET

Bu çalışmada; biyomedikal uygulamalarda implant malzemesi olarak kullanılan Ti-6Al-4V üzerine hidroksiapatit (HAp) ince filmlerinin büyütülmesi amaçlanmıştır. HAp ince filmlerin büyütülmesinde darbeli lazer biriktirme (PLD) tekniği kullanılmıştır. Alttaşın zımparalanması, kaplama sıcaklığı (500°C ve 650°C), kaplama gazı (argon, oksijen ve nitrojen), kaplama gazının nemlendirilmesi ve kaplama sonrası tavlama işlemlerinin HAp ince film üzerindeki etkileri araştırılarak optimize edilmesi amaçlanmıştır ve diğer değişkenler sabitlenmiştir. Elde edilen kaplamaların karakterizasyonu için Sıyırma Açısında X-Işını Kırınımı (GIXRD), Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi kullanılmıştır. 650°C’de nemlendirilmiş Ar atmosferinde hazırlanan ince filmin HAp yoğunluğu ve yüzeyinin tutunmaya uygun olması nedeniyle biyomedikal uygulamalar için en başarılı sonucu verdiği sonucuna varılmıştır.

Anahtar kelimeler: Hidroksiapatit (HAp), Ti-6Al-4V, Darbeli Lazer Biriktirme (PLD), İnce film.

THIN FILM DEPOSITION OF HYDROXYAPATITE (HAp) ON Ti-6Al-4V WITH PULSED LASER DEPOSITION (PLD)

ABSTRACT

This study aimed to grow hydroxyapatite thin film on Ti-6Al-4V, which is used in biomedical applications as implant material. HAp thin films deposited by pulsed laser deposition (PLD) technique. Sanding of the substrate, deposition temperature (500°C and 650°C), deposition gases (argon, oxygen and nitrogen), humectation of deposition gas and annealing after deposition were investigated to optimize thin films and the other variables were fixed. Grazing Incidence X-ray Diffraction (GIXRD), Scanning Electron Microscope (SEM) and Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy were used for characterization of the obtained thin films. It is concluded that the thin film prepared at 650°C in humidified Ar atmosphere, has shown the best results to be used in biomedical applications because of its HAp concentration and suitable adsorption.

Keywords: Hydroxyapatite (HAp), Ti-6Al-4V, Pulsed Laser Deposition (PLD), Thin film.

1. GİRİŞ

İmplantlarda kemiğe daha yakın bir form elde ederek biyoyumluluğunu arttırmak ve osseointegrasyonu üst düzeye çıkarmak amacıyla günümüzde ortopedik ve dental implant yüzeylerinin hidroksiapatit (HAp) ile kaplanması çalışmalarına yoğunlaşmıştır. Yapılan araştırmalar; implantın ömrünü uzatacak malzemelerin geliştirilmesi, yüzey kaplamasının daha etkili hale getirilmesi ve implant ile kemik arasındaki biyolojik bağlanmayı artırma yönündedir.

HAp insan kemiğine kimyasal benzerliği, osseointegrasyon kabiliyeti ve yüksek biyoyumluluğu ile biyomedikal uygulamalarda kullanılmak üzere öne çıkan biyomalzemelerdendir. Biyomekanik kısıtlamalarından dolayı kullanım alanları ağırlıklı olarak düşük yük taşıyıcı veya yük taşıyıcı olmayan uygulamalar olarak karşımıza çıkan HAp’ın, yük taşıyıcı uygulamalarda biyomekanik yeterliliğe sahip olan metalik biyomalzemelerin kaplama malzemesi olarak kullanılması durumunda; implantın kemiğe daha hızlı ve kararlı tutunarak kemik ile implant arasında güçlü bir bağ oluşması ve doğal kemik metabolizmasına uyum sağlaması gibi avantajları bulunmaktadır [1].

HAp hekzagonal yapıya sahiptir ve birim hücre boyutları $a = b = 9,4 \text{ \AA}$ ve $c = 6,8 \text{ \AA}$ olan bir kalsiyum fosfat bileşiğidir. HAp dışında farklı Ca:P oranlarına sahip dikalsiyum fosfat susuz (DCPA), oktakalsiyum fosfat (OCP), α -trikalsiyum fosfat (α -TCP), β -trikalsiyum fosfat (β -TCP), amorf kalsiyum fosfat (ACP), tetrakalsiyum fosfat (TTCP) gibi çok sayıda kalsiyum fosfat bileşiği bulunmaktadır. Bu farklı fazlardan bazıları ve kalsiyum fosfat oranları Tablo.1’de verilmiştir.

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: yurtcan@atauni.edu.tr

Geliş / Recieved: 11.09.2019 Kabul / Accepted: 26.12.2019 doi: 10.28948/ngumuh.618271

Tablo 1. Farklı kalsiyum fosfat fazları [2]

Adı	Formülü	Ca:P oranı
DCPA	CaHPO ₄	1,00
OCP	Ca ₈ H ₂ (PO ₄) ₆ ·5H ₂ O	1,33
α-TCP	Ca ₃ (PO ₄) ₂	1,50
β-TCP	Ca ₃ (PO ₄) ₂	1,50
ACP	Ca ₃ (PO ₄) ₂ ·nH ₂ O	1,50
HAp	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	1,67
TTCP	Ca ₄ (PO ₄) ₂ O	2,00

Bu fazların vücut sıvılarında çözünürlükleri HAp < β-TCP < OCP < DCPA < α-TCP < TTCP < ACP şeklinde olup, uzun süreli implant malzemesi için HAp / β-TCP karışımı yapılar tercih edilmektedir [3].

Metalik biyomalzemelerden Ti-6Al-4V özellikle ortopedik implantlarda üstün mekanik özelliklerinin yanı sıra düşük elastisite modülü ve düşük yoğunluğu sebebiyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Ti-6Al-4V mükemmel mekanik özelliklerine rağmen iyon salınımı durumunda; ihtiva ettiği alüminyum (Al) ve vanadyum (V) iyonlarının istenmeyen etkilere yol açabileceği saptanmıştır [4]. Özellikle iyon salınımından kaynaklı dezavantajların ortadan kaldırılması amacıyla yüzey modifikasyon çalışmaları üzerine yoğunlaşmıştır. Yüzey modifikasyonları sayesinde geliştirilen yüzey özellikleri ile implantı çevreleyen dokuya ya da implantın uygulandığı metabolizmaya iyon salınımının verdiği olumsuz etkiler önlenirken, doku-implant etkileşiminin iyileştirilebileceği ve osseointegrasyonun artırılabilceği tespit edilmiştir [5].

Metalik implantların üzerine HAp kaplamalarının büyütülmesinde plazma sprey biriktirme [6], radyo frekans magnetron saçırma [7], elektroforetik biriktirme [8], daldırma teknikleri [9], iyon ışını destekli biriktirme [10] ve darbeli lazer biriktirme (PLD) [11] gibi birçok teknik kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan plazma sprey biriktirme tekniği ile büyütülen HAp kaplamaları, alttaş ile kaplama arasındaki mekanik bağlanma dayanımı zayıf olduğu için uzun vadede kararlılık sağlayamamaktadır [12]. Yapılan çalışmalar; PLD tekniği ile üretilen HAp ince film kaplamalarının, alttaşla oldukça başarılı bir yapışma sağladığını, plazma sprey tekniğinde karşılaşılan bu yetersizliğin PLD tekniği ile aşılabileceğini göstermektedir [11].

PLD sistemi genel olarak; lazer kaynağı, hedef malzeme ve alttaşın bulunduğu vakum odası, lazerin hedefe yönlendirilip odaklanmasını sağlayan optik bileşenler ve kaplama ayarlarının kontrol edildiği yazılım ve kontrol elemanlarından (kontrol vanaları, sensörler vb.) oluşur [13]. PLD tekniği ile ince film oluşturma süreci hedef-lazer etkileşimi, plazma oluşumu, plazma-alttaş etkileşimi ve alttaş yüzeyinde ince filmin büyütülmesi adımlarını içermektedir. Optik bileşenler aracılığı ile lazer hedef malzeme üzerine yönlendirilip odaklanır, lazerle etkileşim sonucu hedef malzeme uyarılır ve uyarılmış molekül, atom, iyon ve elektron içeren bir plazma oluşur. Vakum ortamında genişleyen plazma, genişleme yörüngesine yerleştirilmiş olan ve ısıtılan alttaş üzerinde ince film tabakası oluşturmaya başlar. Bu işlem tekrar edilerek ince film büyütülür [14].

PLD tekniği ile çok ince ve yoğun kaplamalar yapılabilir olması ile tabakaların birbirinden ayrılma riski azalır, kaplama ve alttaş malzemesi arasında iyi bir tutunma gerçekleşir. Bu tutunma aşınma dayanımını artırır ve iyon salınımını önler. PLD tekniği ile sitokiyometri korunur ve hedef malzeme olarak kullanılan HAp ile nihai kaplama arasında bir farklılık gözlenmez. Böylece kaplamanın kemik büyümesinin dinamiklerine uyum sağlaması kolaylaşır ve osseointegrasyon artar [15, 16].

Literatür incelendiğinde HAp ince filmlerinin PLD tekniği ile büyütülmesinde kaplama koşullarının optimizasyonuna ait birçok çalışma bulunmaktadır. 1992'de Cotell ve ark. [12] tarafından gerçekleştirilen ilk çalışmada Ti-6Al-4V alttaşı üzerine 400°C, 600°C, 800°C kaplama sıcaklıklarında nemlendirilmiş Ar ve O₂ atmosferinde kaplamalar gerçekleştirilmiştir. Büyütülen filmlerin kalsiyum fosfat fazları (ACP, α-TCP, β-TCP veya HAp), Ca:P oranı ve yüzey morfolojisi, kaplama parametreleri ile ilişkilendirilmiştir. Jelinek ve arkadaşları [17] tarafından iki farklı metotla üretilen HAp hedef tabletlerinin titanyum alttaşı üzerine vakum, saf su buharı ve nemlendirilmiş Ar atmosferinde ince film olarak büyütülmesi sağlanmıştır. Büyütme işlemi sırasında lazer enerji yoğunluğu (3 J/cm² ve 13 J/cm²) ve sıcaklık (500 - 760°C) parametreleri değiştirilerek kaplamaya etkileri incelenmiştir. Kristal HAp'a ait piklere yoğun olarak nemlendirilmiş Ar atmosferinde rastlanılmıştır. Blind ve arkadaşları [18] tarafından PLD tekniği ile Ti ve Ti-6Al-4V üzerine büyütülen HAp kaplamalarının yüzey özelliklerinin, biyomedikal uygulamalarda kullanılmak için uygun buldukları vurgulanmıştır. Bao ve arkadaşları [19] tarafından PLD tekniği ile 575°C'de Ar atmosferinde titanyum alttaş üzerine HAp ince film büyütülmesi gerçekleştirilmiş ve kaplama sırasında hedef malzeme ile lazer etkileşimi sonucu hedef malzemedeki parçacıklar kopan damlacıkların osseointegrasyonu artırdığı gözlemlenmiştir. Dinda ve arkadaşları [20] tarafından Ti-6Al-4V üzerine oda sıcaklığında ve değişen kaplama basınçlarında, ince film HAp büyütülmesi amaçlanmış ve amorf kaplamalar elde edilerek, kristal yapıda HAp elde etmek amacıyla 290 - 310°C'de hava ortamında tavlama işlemi uygulanmıştır. Kaplama sonrası tavlama işlemi ile vücut sıvısında çözünme göstermeyen HAp kaplamalarının elde edilebileceğini sonucuna ulaşılmıştır.

Bu çalışmada, alttaş olarak kullanılan Ti-6Al-4V üzerine hedef malzeme olarak kullanılan HAp bileşiğinin ince film olarak büyütülmesi sağlanmış ve kaplama işleminde kaplama sıcaklığı, kaplama gazı, kaplama gazının nemlendirilmesi, kaplama

DARBELİ LAZER BİRİKTİRME (PLD) İLE Ti-6Al-4V ÜZERİNE HİDROKSİPATİTİN (HAp) İNCE FİLMLEİNİN HAZIRLANMASI

sonrası tavlama ve alttaşın zımparalanması işlemlerinin kaplama üzerindeki etkileri araştırılıp optimize edilerek, Ti-6Al-4V ve HAp malzemelerinin biyomalzeme olarak kullanımını kısıtlayan özelliklerin iyileştirilmesi amaçlanmıştır.

2. MATERYAL VE METOT

Hedef tabletin hazırlanması için, hidrotermal metot ile sentezi gerçekleştirilmiş olan HAp tozları kullanılmıştır [21, 22]. 7,79 gram HAp tozu 1 inç çapındaki kalıp takımı kullanılarak 9,81 kN'luk kuvvet altında sıkıştırılmış ve 1200°C'de 1 saat süre ile hava ortamında sinterlenerek hedef tablet olarak kullanılabilir sertliğe getirilmiştir [23].

Alttaş olarak kullanılmak üzere temin edilen 5. sınıf titanyum olan Ti-6Al-4V plakası, 1x1 cm boyutlarında dilimlenmiştir. Zımparalama yapılan alttaşlar için sırasıyla 80, 240, 600, 1200, 3000 kum kuru zımpara kullanılmıştır. Alttaşlar PLD sisteminde kullanılmadan önce ultrasonik temizleyicide aseton ve metanol organik çözücüleri kullanılarak temizlenmiştir. Temizlenen alttaş plakaları, sıvı gümüş tutturucu ile PLD sisteminde yer alan numune tutucu plakaya yapıştırılmıştır. Alttaş yapıştırılmış numune tutucu halojen lamba altında yarım saat süre ile bekletilerek gümüş tutturucunun kurumması ve alttaşın numune tutucuya yapışması sağlanmıştır.

Kaplama işlemleri için "Neocera Complete P180 PLD Laboratory" sistemi kullanılmıştır. Hedef üzerine düşen lazer enerjisi 2 J/cm² olacak şekilde ayarlanmıştır. Kaplama basıncı 100 mTorr olarak belirlenmiş ve plazma bulutunun bu basınçtaki boyutu göz önüne alınarak alttaş-hedef mesafesi 4,7 cm'ye sabitlenmiştir. Nemlendirilmiş inert gaz ortamlarında hazırlanan HAp kaplamalarında 700°C üzerinde TTCP fazı [11] ve 500°C altında ise amorf yapılar görüldüğünden [12] büyütme işlemleri için üst sınır 650°C olarak, alt sınır 500°C olarak belirlenmiştir.

Şekil 1'de kaplama işlemi sırasında hedef tabletin normalinde oluşan plazma bulutu ve üst tarafta ısıtıcı üzerinde bulunan alttaş gösterilmektedir. Hedef tablet yüzeyinin temizlenmesi amacıyla kaplama işlemi öncesi alttaş yüzeyi koruyucu plaka ile kapatılarak 1000 temizlik atışı yapılmıştır. Temizlik atışları sonrası koruyucu plaka kaldırılmış ve 10000 lazer atışı yapılarak kaplama işlemi tamamlanmıştır.



Şekil 1. Hedef normalinde oluşan HAp plazma bulutu

PLD yöntemi ile birçok değişken kullanılabilirdiği için sınırlamaya gidilmiş ve kaplama sıcaklığı olarak 500°C ve 650°C, kaplama gazı olarak ise argon, oksijen ve nitrojen gazları kullanılmıştır. Alttaşın zımparalanması (Z), kaplama sıcaklığı, gazların nemlendirilmesi, PLD içerisinde 1 saat 400°C'de in situ büyütme gazı ile tavlama (I) ve büyütme sonrası 4 saat 350°C'de hava ortamında tavlama (H) gibi parametreler değiştirilerek en uygun koşul tespit edilmeye çalışılmıştır. Tablo 2'de farklı numunelere ait parametreler gösterilmektedir.

Tablo 2. Hazırlanan numunelere ait parametreler

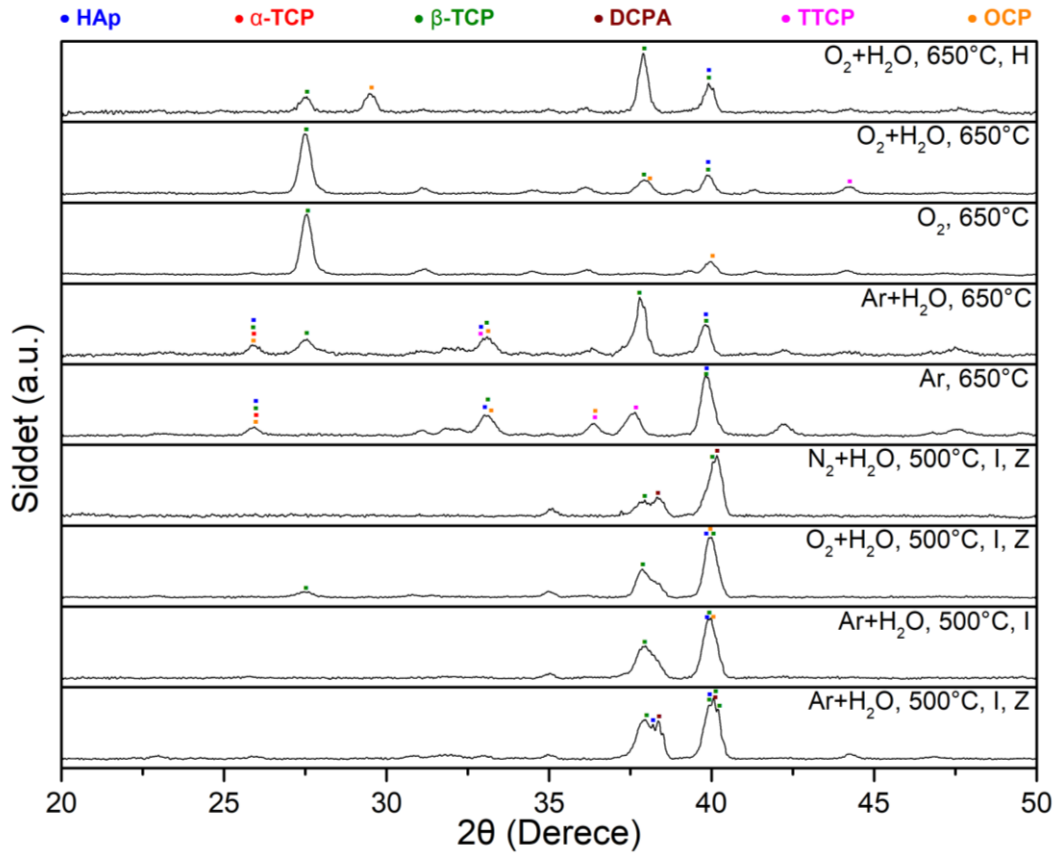
Kaplama Gazı	Kaplama sıcaklığı	Tavlama	Zımparalama
Ar+H ₂ O	500°C	I	Z
Ar+H ₂ O	500°C	I	-
O ₂ +H ₂ O	500°C	I	Z
N ₂ +H ₂ O	500°C	I	Z
Ar	650°C	-	-
Ar+H ₂ O	650°C	-	-
O ₂	650°C	-	-
O ₂ +H ₂ O	650°C	-	-
O ₂ +H ₂ O	650°C	H	-

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

HAp gibi çok sayıda farklı kalsiyum fosfat fazı bulunduğu için, numunelerdeki fazların tespiti amacıyla öncelikle X-ışını kırınımı yöntemi kullanılmıştır. Büyütülen HAp ince filmlerin kalınlığı çok küçük olduğundan sıyrma açısında X-ışını kırınımı (Grazing Incidence X-ray Diffraction - GIXRD) yöntemi kullanılarak Ti-6Al-4V alttaştan gelen kırınım deseninin önüne geçilmiştir. İnce filmlerin karakterizasyonu Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Fourier Dönüştümlü Kızılötesi (FTIR) analizleri ile tamamlanmıştır.

3.1. XRD Analizleri

XRD analizleri PANalytical Empyrean X-ışını Difraktometresi yardımıyla GIXRD modunda alınmıştır. XRD analizleri sonucu elde edilen HAp kaplamalarında HAp, α -TCP, β -TCP, TTCP, OCP ve DCPA fazları tespit edilmiştir. ACP fazının bulunmaması literatürle uyumlu bir şekilde kaplama sıcaklığı olarak 400°'den daha yüksek sıcaklık seçimi ile ilişkilendirilmiştir. Elde edilen kalsiyum fosfat fazlarının kafes parametreleri birbirine çok yakın olduğundan, difraksiyon veren 2θ değerleri bitişik gelmektedir. Numunelere ait olan ayırt edici GIXRD desenleri Şekil 2'de verilmektedir.



Şekil 2. Kaplamalara ait XRD spektrumları

500°C'de Ar gazının nemlendirilmesi ile elde edilen zımparalanmış kaplamada HAp ile birlikte β -TCP ve DCPA fazları öne çıkarken, zımparalamanın yapılmadığı numunede HAp ile birlikte β -TCP ve OCP fazları dikkat çekmektedir. Nemlendirilmiş O₂ gazıyla HAp ile birlikte β -TCP ve OCP fazları, nemlendirilmiş N₂ gazıyla HAp ile birlikte β -TCP ve DCPA fazları ön plana çıkmaktadır. Bu kaplamaların XRD spektrumları ayrı ayrı incelendiğinde 500°C'de nemlendirilmiş Ar atmosferinde elde edilen kaplamada HAp fazını temsil eden düşük şiddetli birçok pikin varlığı dikkat çekerken, nemlendirilmiş N₂ atmosferinde HAp'a ait çok az pik bulunmaktadır.

Nemlendirilmiş Ar atmosferinde 500°C'de kaplanan tavlama işlemine tabi tutulan numunelerden zımparalama yapılan numunedeki pik şiddetleri artmakta olup, Şekil 2'de tüm numunelere ait şiddetler ölçeklenip çizildiğinden gösterilememektedir. Zımparalama sonucu 38,4°(2 θ)'da bulunan DCPA fazına ait pik şiddeti ciddi ölçüde düşmektedir.

DARBELİ LAZER BİRİKTİRME (PLD) İLE Ti-6Al-4V ÜZERİNE HİDROKSİAPATİTİN (HAp) İNCE FİLMLEİNİN HAZIRLANMASI

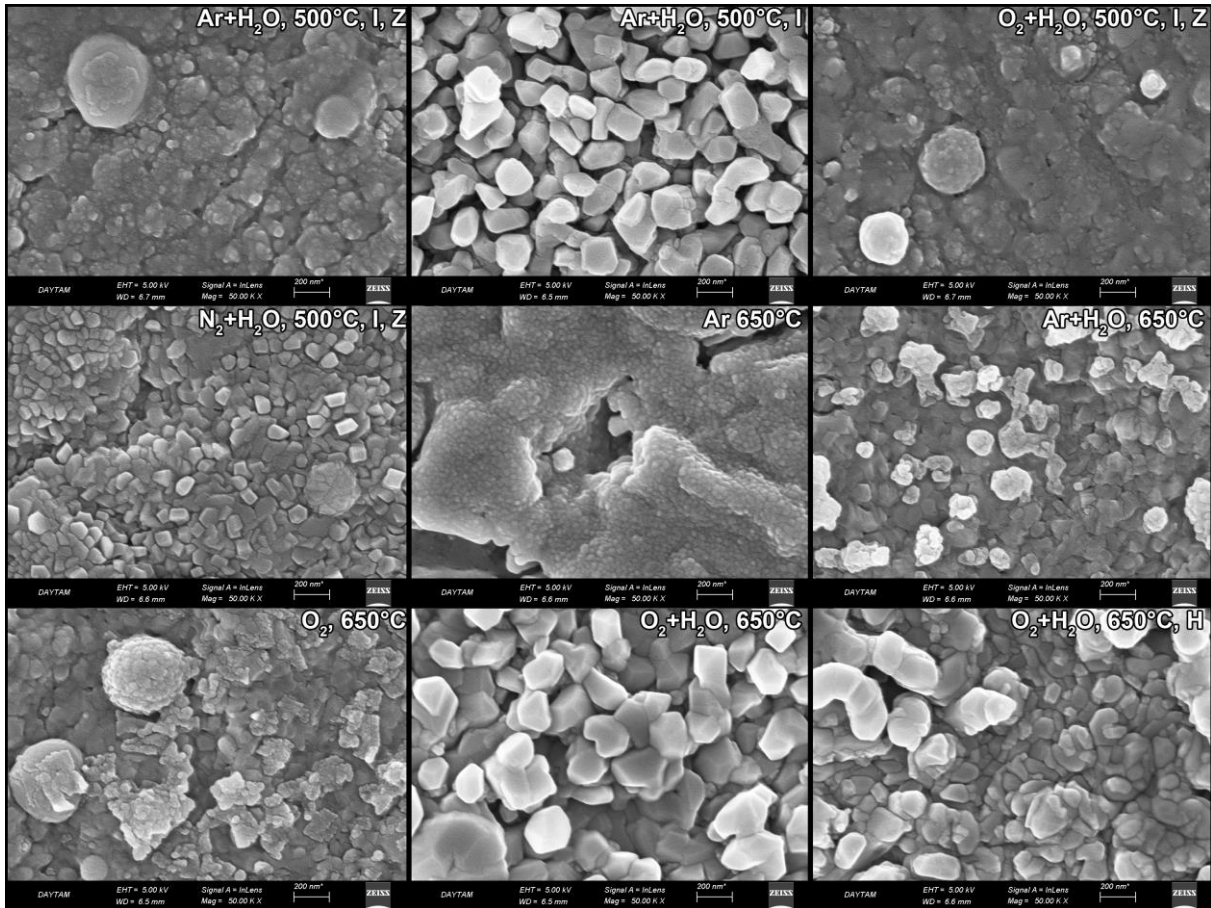
650°C'de Ar gazı ile elde edilen kaplamada HAp ile birlikte β -TCP, OCP ve TTCP fazları öne çıkmaktadır. Nemlendirilmiş Ar atmosferinde elde edilen kaplamalarda ise HAp ile birlikte β -TCP fazı öne çıkmaktadır. Bu sıcaklık değeri için $2\theta(2\theta)$ değerindeki pik farklı HAp, α -TCP, β -TCP ve OCP fosfat fazlarında üst üste bindiğinden ayırt edici bir pik değildir. Kaplamaların vücut sıvılarından dolayı HAp / β -TCP karışımı faz yapıları tercih edilmektedir. Elde edilen kaplamalara ait XRD spektrumları kıyaslandığında HAp'ı temsil eden en fazla pike 650°C'de nemlendirilmiş Ar atmosferinde rastlanılmaktadır.

O₂ gazı kullanılarak 650°C'de hazırlanan numunede β -TCP ve OCP fazları ön plana çıkarken, nemlendirilmiş O₂ ortamında kaplanan numunede TTCP fazına ait pik görülmektedir. O₂ gazı kullanılarak 650°C'de hazırlanan ve hava ortamında tavlama numunede tavlama işleminin etkisiyle TTCP fazından OCP fazına geçiş tespit edilmiştir. Bu faz geçişi hava ortamında tavlama yapmanın vücut sıvılarında daha az çözünen bir faza geçişin olduğunu göstermesi nedeniyle önemlidir [3].

XRD spektrumları incelendiğinde sıcaklık artışı ile β -TCP fazının arttığı söylenebilmektedir. β -TCP fazına yönelimin artması kaplamanın vücut sıvılarından kararlılığını olumsuz etkilemekte, fakat HAp ile birlikte β -TCP fazının oluşu biyouyumluluğu arttırmaktadır.

3.2. SEM Analizleri

Elde edilen kaplamaların yüzey morfoloji analizleri Zeiss Sigma 300 SEM kullanılarak incelenmiştir. Numunelere ait 50000X büyütme SEM görüntülerinde (Şekil 3) PLD tekniğinin doğasından kaynaklanan ve hedef-lazer etkileşimi sonucu oluşan damlacıklar görülmektedir. Numunelerde alttaş ve kaplamanın termal genleşme farkı sebebiyle oluşmuş çatlak gözlenmemiştir.



Şekil 3. Numunelere ait 50000 büyütme SEM görüntüleri

SEM görüntülerinde zımparalama işleminin yüzey pürüzlülüğünü azalttığı görülmektedir. Yüzey pürüzlülüğünün azalması osseointegrasyonu olumsuz etkileyerek, implantta gevşeme problemlerine sebep olmaktadır. Tavlamanın etkisi ile tanecik

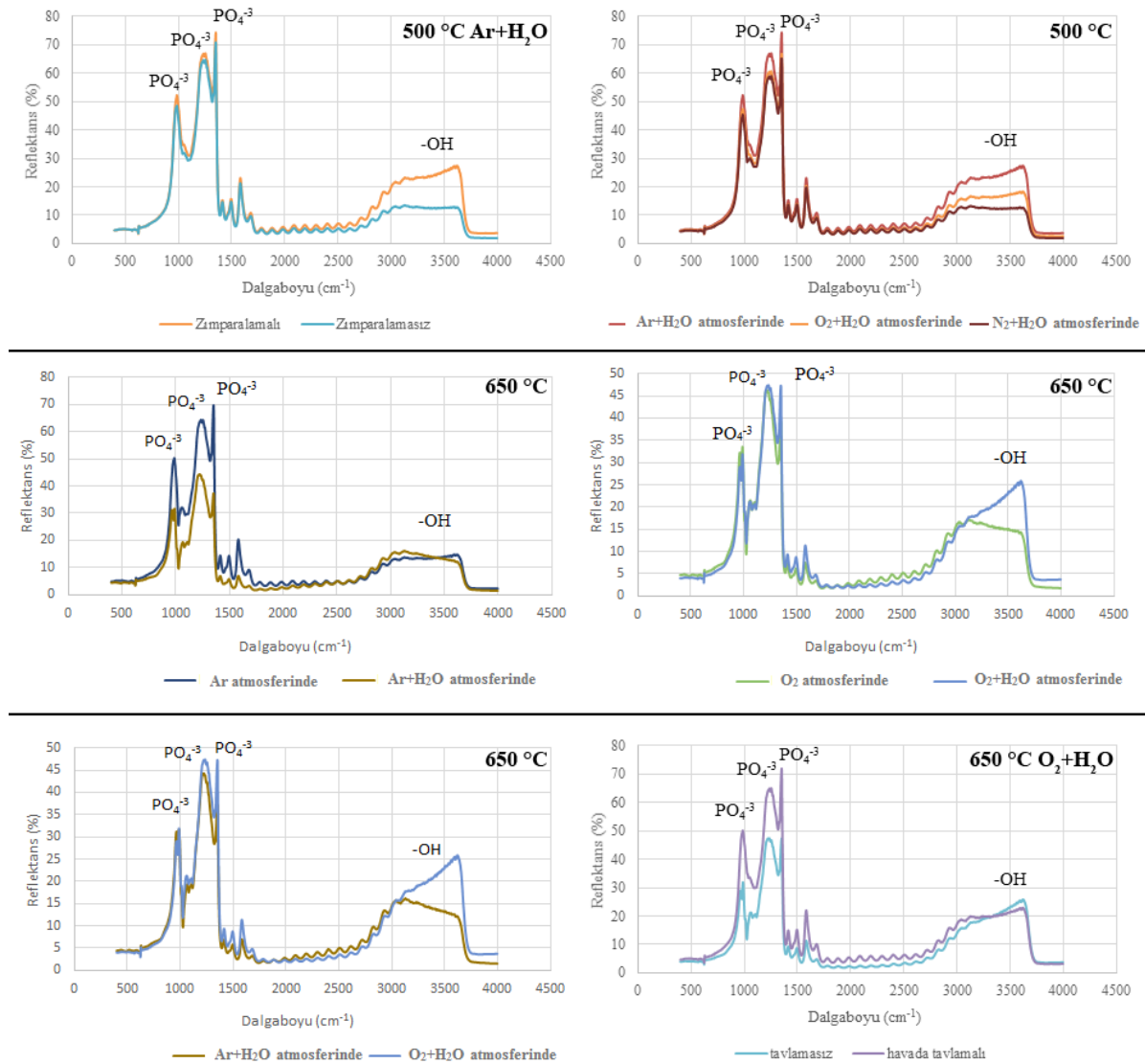
S. Ekmekçi, M. T. Yurtcan

boyutlarındaki belirgin düşüş dikkat çekmektedir. Tanecik boyutunun küçülmesi ile doğal kemiğin tanecik boyutuna uyumun kolaylaşarak osseointegrasyona olumlu katkı sağlayabileceği görülmektedir.

650°C'de nemlendirilen Ar gazı eşliğinde pürüzlü ve osseointegrasyona katkı sağlayacak nitelikte apatitik kalsiyum fosfat yapısına özgü yüzey morfolojisi görülmektedir.

3.3. FTIR Analizleri

Ti-6Al-4V (5. sınıf) plakası üzerine üretilen HAp ince filmlerde hidroksil (-OH) ve fosfat (PO_4^{3-}) fonksiyonel gruplarının belirlenmesinde Bruker VERTEX 70v marka FTIR spektroskopisi kullanılmıştır. Şekil 4'de verilen FTIR verileri incelendiğinde, tüm numunelerde farklı fazların ortak yapıtaşı olan PO_4^{3-} iyonuna ait karakteristik ν_1 (990 cm^{-1}), ν_3^{\sim} (1350 cm^{-1}), ν_3^{\sim} (1219 cm^{-1}), ve ν_4^{\sim} (629 cm^{-1}) bantları görülmektedir [24]. Tespit edilen -OH grupları, kimyasal yapıları nedeniyle DCPA, OCP ve HAP fazlarına atfedilmekte olup, tüm numunelerde yeniden hidroksillenmenin olduğunu göstermektedir [25].



Şekil 4. Numunelere ait FTIR spektrumları

FTIR analizleriyle; a) Argon atmosferinde zımparalama sonucu -OH grubu şiddetinde artış gözlemlenmiş ve DCPA fazının çok daha baskın hale geçtiği görülmüştür, b) Nemlendirilmiş numunelerde, 500°C'de -OH grubu en az N₂ gazıyla, en çok ise Ar gazıyla hazırlanan numunede tespit edilmiştir, c) Ar ve nemlendirilmiş Ar gazı ortamında hazırlanan numuneler kıyaslandığında PO_4^{3-} bant şiddetlerinde düşüş görülmektedir, d) Nemlendirilmiş O₂ ortamında hazırlanan numunede -OH bant

DARBELİ LAZER BİRİKTİRME (PLD) İLE Ti-6Al-4V ÜZERİNE HİDROKSİAPATİTİN (HAp) İNCE FİMLERİNİN HAZIRLANMASI

şiddetinde artış gözlemlenmiştir, e) 650 °C’de nemlendirilmiş O₂ ve Ar gazı ile hazırlanan numunelerde, oksijen ortamında –OH bant şiddetinde artış görülmüştür. Bu artışın OCP fazının baskın hale gelmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir, f) Hava ortamında tavlama yapılması sonucu ise PO₄³⁻ bant şiddetlerinde düşüş olmuş ve su ortamdan uzaklaşmıştır.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, PLD tekniği kullanılarak üstün mekanik özellikleri sebebiyle implant malzemesi olarak tercih edilen Ti-6Al-4V alaşımı üzerine, osseointegrasyon kabiliyeti ve yüksek biyouyumluluğu olan HAp ince film olarak büyütülerek, hangi koşullarda en uygun fazda büyütme yapıldığı tespit edilmeye çalışılmıştır. PLD sürecinin bilgisayar kontrollü olması; yeniden üretilebilirlik ve kaliteli kaplama için önemlidir. Vücut sıvılarında optimum kararlılığa sahip kaplamalar elde edebilmek için HAp/β-TCP karışımı faz yapıları tercih edilmektedir. PLD tekniği ile parametrelerin kolay kontrol edilebilirliği ile farklı kalsiyum fosfat fazlarının kontrolü sağlanabilmektedir.

Deneylerde zımparalama işlemine tabi tutulan numunelerde yüzey pürüzlülüğünün azaldığı tespit edilmiş olup, bu durumun osseointegrasyonu olumsuz etkileyeceği düşünülmektedir. Kaplama sıcaklığının artışı ile β-TCP fazına geçişin arttığı görülmektedir. β-TCP fazının tek başına yoğun varlığı kaplamanın vücut sıvılarındaki kararlılığını olumsuz etkilemekte, fakat HAp fazı ile beraber bulunması durumunda yeni kemik oluşumunu destekleyecek nitelikte biyoaktivite sağlayacağı öngörülmektedir [3]. Kullanılan mevcut değişkenler sonucunda 650°C’de nemlendirilmiş Ar gazının biyouyumlu HAp / β-TCP karışımı ince film elde etmek için gerekli olduğu görülmüştür. PLD ile biyouyumlu HAp kaplanması için, HAp’in yapısındaki –OH grubunun korunması amacıyla 650 °C’de ortamın nemlendirilmesi gerekmektedir. Tavlama işleminin tanecik boyutunda belirgin bir düşüşe sebep olması, doğal kemiğin tanecik boyutuna uyumu ve osseointegrasyon konusunda fayda sağlayabilecek niteliktedir.

TEŞEKKÜR

Kaplama malzemesi olarak kullanılan hidroksiapatit tozunun sentezlenmesini sağlayan Arş. Gör. Niyazi ÖZÇELİK’e ve alttaş olarak kullanılan Ti-6Al-4V plakanın temini sağlayan Dr. Öğr. Üyesi S. Yenal VANGÖLÜ’ne çalışmaya katkılarından dolayı teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- [1] M. Mucalo, Eds., *Hydroxyapatite (HAp) for biomedical applications*. Cambridge: Elsevier, 2015.
- [2] O. Suzuki, "Octacalcium phosphate (OCP)-based bone substitute materials," *Japanese Dental Science Review*, vol. 49, no. 2, pp. 58-71, 2013.
- [3] J. A. Jansen and B. Leon, Eds., *Thin calcium phosphate coatings for medical implants*. New York: Springer, 2009.
- [4] N. J. Hallab, C. Vermes, C. Messina, K. A. Roebuck, T. T. Glant, and J. J. Jacobs, "Concentration-and composition-dependent effects of metal ions on human MG-63 osteoblasts," *Journal of biomedical materials research*, vol. 60, no. 3, pp. 420-433, 2002.
- [5] C. M. Stanford, "Surface modification of biomedical and dental implants and the processes of inflammation, wound healing and bone formation," *International journal of molecular sciences*, vol. 11, no. 1, pp. 354-369, 2010.
- [6] K. De Groot, R. Geesink, C. Klein, and P. Serekian, "Plasma sprayed coatings of hydroxylapatite," *Journal of biomedical materials research*, vol. 21, no. 12, pp. 1375-1381, 1987.
- [7] J. Wolke, K. Van Dijk, H. Schaeken, K. De Groot, and J. Jansen, "Study of the surface characteristics of magnetron-sputter calcium phosphate coatings," *Journal of biomedical materials research*, vol. 28, no. 12, pp. 1477-1484, 1994.
- [8] P. Ducheyne, S. Radin, M. Heughebaert, and J. Heughebaert, "Calcium phosphate ceramic coatings on porous titanium: effect of structure and composition on electrophoretic deposition, vacuum sintering and in vitro dissolution," *Biomaterials*, vol. 11, no. 4, pp. 244-254, 1990.
- [9] W. Lacefield and L. Hench, "The bonding of Bioglass® to a cobalt-chromium surgical implant alloy," *Biomaterials*, vol. 7, no. 2, pp. 104-108, 1986.
- [10] F. Cui, Z. Luo, and Q. Feng, "Highly adhesive hydroxyapatite coatings on titanium alloy formed by ion beam assisted deposition," *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 8, no. 7, pp. 403-405, 1997.
- [11] C. M. Cotell, "Pulsed laser deposition and processing of biocompatible hydroxylapatite thin films," (in English), *Applied surface science*, vol. 69, no. 1, pp. 140-148, 1993.

- [12] C. M. Cotell, D. B. Chrisey, K. S. Grabowski, J. A. Sprague, and C. R. Gossett, "Pulsed laser deposition of hydroxylapatite thin films on Ti-6Al-4V," *Journal of Applied Biomaterials*, vol. 3, no. 2, pp. 87-93, 1992.
- [13] M. T. Yurtcan, O. Simsek, and M. Ertugrul, "Darbeli Lazer Yiğma Sistemi ile YBCO İnce Filmlerin Büyütülmesi," *Erzincan Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, vol. 4, no. 2, pp. 157-167, 2011.
- [14] D. B. Chrisey and G. K. Hubler, Eds., *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. New York: Wiley-Interscience, 1994.
- [15] J. R. Lawrence, Eds., *Advances in Laser Materials Processing: Technology, Research and Applications*. Woodhead Publishing, 2017.
- [16] L. Dobrzański, L. Żukowska, J. Mikuła, K. Gołombek, D. Pakuła, and M. Pancielejko, "Structure and mechanical properties of gradient PVD coatings," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 201, no. 1-3, pp. 310-314, 2008.
- [17] M. Jelínek, V. Olsan, L. Jastrabik, V. Studnicka, V. Hnatowicz, J. Kvitek, V. Havránek, T. Dostálová, I. Zergioti and A. Petrakis, "Effect of processing parameters on the properties of hydroxylapatite films grown by pulsed laser deposition," *Thin Solid Films*, vol. 257, no. 1, pp. 125-129, 1995.
- [18] O. Blind, L. H. Klein, B. Dailey, and L. Jordan, "Characterization of hydroxyapatite films obtained by pulsed-laser deposition on Ti and Ti-6Al-4V substrates," *Dental Materials*, vol. 21, no. 11, pp. 1017-1024, 2005.
- [19] Q. Bao, C. Chen, D. Wang, T. Lei, and J. Liu, "Pulsed laser deposition of hydroxyapatite thin films under Ar atmosphere," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 429, no. 1-2, pp. 25-29, 2006.
- [20] G. P. Dinda, J. Shin, and J. Mazumder, "Pulsed laser deposition of hydroxyapatite thin films on Ti-6Al-4V: Effect of heat treatment on structure and properties," *Acta Biomaterialia*, vol. 5, no. 5, pp. 1821-1830, 2009.
- [21] Y. Wang, J. Chen, K. Wei, S. Zhang, and X. Wang, "Surfactant-assisted synthesis of hydroxyapatite particles," *Materials Letters*, vol. 60, no. 27, pp. 3227-3231, 2006.
- [22] O. Sagsoz, N. Polat Sagsoz, M. T. Yurtcan, and N. Ozelik, "Hydroxyapatite coating effect on the bond strength between CAD/CAM materials and a resin cement," *Odontology*, vol. 107, no. 4, pp. 491-499, 2019.
- [23] C. Kothapalli, M. Wei, A. Vasiliev, and M. T. Shaw, "Influence of temperature and concentration on the sintering behavior and mechanical properties of hydroxyapatite," *Acta Materialia*, vol. 52, no. 19, pp. 5655-5663, 2004.
- [24] H. Eshtiagh-Hosseini, M. R. Houssaindokht, M. Chahkandhi, and A. Youssefi, "Preparation of anhydrous dicalcium phosphate, DCPA, through sol-gel process, identification and phase transformation evaluation," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, no. 32, pp. 3854-3857, 2008.
- [25] A. Rapacz-Kmita, C. Paluszkiwicz, A. Ślósarczyk, and Z. Paszkiewicz, "FTIR and XRD investigations on the thermal stability of hydroxyapatite during hot pressing and pressureless sintering processes," *Journal of Molecular Structure*, vol. 744-747, pp. 653-656, 2005.

