

**T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİYOSERAMİK KAPLAMANIN MA8M ve AA6061-T4
ALAŞIMLARINDA KOROZYON DİRENCİNE ETKİSİ**

Arş.Gör.Sultan SÖNMEZ

Yüksek Lisans Tezi

Biyomühendislik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Bünyamin AKSAKAL

NİSAN-2011

**T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİYOSERAMİK KAPLAMANIN MA8M ve AA6061-T4 ALAŞIMLARINDA
KOROZYON DİRENCİNE ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Arş.Gör.Sultan SÖNMEZ

08132102

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 13 Nisan 2011
Tezin Savunulduğu Tarih : 29 Nisan 2011**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Bünyamin AKSAKAL (F.Ü)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Halis ÇELİK (F.Ü)
Doç. Dr. Vedat SAVAŞ (F.Ü.)**

NİSAN-2011

ÖNSÖZ

Son yıllarda biyomalzeme alanında yapılan çalışmalar oldukça arttı. Zaman ilerledikçe biyomalzemelere olan talep artmakta ve bunun sonucunda biyomalzemelerin geliştirilmesi daha biyouyumlu hale getirilmesi ve aynı zamanda daha ekonomik olması için çalışmalar yapılmaktadır. Yaptığımız bu tez çalışmasında vücut içerisinde kullanılan metalik biyomalzemelere alternatif olarak, Mg ve Al alaşımlarının korozyon direncini artırarak canlı vücut içinde kullanılabilmesi için deneysel araştırmalar yapılmıştır. Yapılan bu çalışma, Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (FÜBAP) tarafından 1873 no'lu proje olarak desteklenmiştir.

Bu çalışmayı yapmamda beni yönlendiren ve destekleyen sayın hocam Prof.Dr.Bünyamin AKSAKAL'a öncelikle teşekkür ederim. Yine tez çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Prof.Dr.Yusuf ATICI'ya, Yard.Doç.Dr.Burak DİKİCİ'ye, Araştırma Görevlisi Ünal AKGÜL'e ve sıkıntılı günlerimde sürekli yanımda olduklarını hissettiren aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Arş.Gör.Sultan SÖNMEZ

ELAZIĞ-2011

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKLER	III
ÖZET	V
SUMMARY	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ	VII
TABLolar LİSTESİ	XII
SEMBOLLER LİSTESİ ve KISALTMALAR	XIII
1. GİRİŞ	1
1.1. Biyomalzemeler ve Biyoyumluluk	2
1.2. MetalikBiyomalzemeler	5
1.3. Seramik Biyomalzemeler	8
1.3.1. Oksit seramikleri	9
1.3.2. Kalsiyum-fosfat seramikleri.....	10
1.3.3. Cam ve cam-seramikler	10
1.4. Biyoseramiklerin Dokular İle Etkileşimi	11
1.5. Biyoseramik Kaplama.....	14
1.5.1. Fiziksel buhar biriktirme (Physical Vapour Deposition) yöntemi (PVD).....	15
1.5.2. Kimyasal buhar biriktirme (Chemical Vapour Deposition) yöntemi (CVD)	15
1.5.3. Sol-jel yöntemi	15
1.6. Korozyon ve İmplantlarda Oluşan Korozyon Türleri	19
1.6.1. Homojen dağılımlı korozyon	21
1.6.2. Galvanik Korozyon	22
1.6.3. Çukurcuk (oyuklanma) korozyonu	22
1.6.4. Gerilimli (gerilmeli) korozyon türleri	24
1.6.5. Aralık korozyonu	25
1.6.6. Taneler arası korozyon.....	27
1.6.7. Seçici (selektif) korozyon	28
1.6.8. Kazımalı korozyon (fretaj).....	29
2. MATERYAL VE METOT.....	31
2.1. Numunelerin Hazırlanması	35
2.1.1. Numunelerin kesilmesi	35
2.1.2. Numunelerin kumlanması	36
2.1.3. Numune yüzeylerinin temizlenmesi.....	36
2.2. Kaplama İşlemleri	39
2.2.1. Mg taban malzemesi için sol-jel eldesi (~20 nm HA kullanarak)	40
2.2.2. Mg taban malzemesi için sol-jel eldesi (~35µm HA kullanarak)	42
2.2.3. Al taban malzemesi için sol-jel eldesi (~20 nm HA kullanarak).....	43
2.2.4. Al taban malzemesi için sol-jel eldesi (~35µm HA kullanarak).....	44
2.3. Numunelerin Dip Coating Yöntemiyle Kaplanması	45
2.4. Sinterleme İşlemi	49
2.5. Korozyon Numunelerinin Hazırlanması	50
2.5.1. Numunelerin iletkenliğinin sağlanması	50

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

2.5.2.	Bakalit kalıplarının hazırlanması	51
2.5.3.	Numunelerin bakalitlenmesi işlemi	51
2.6.	Korozyon Deneyleri	53
2.6.1.	Ringer solüsyonunun hazırlanması	53
2.6.2.	Korozyon hücresinin hazırlanması.....	53
2.6.3.	Korozyon testleri.....	55
2.6.3.1.	Yöntem	55
2.6.3.2.	Deneylerin yapılışı	56
2.6.3.3.	OCP testlerinin uygulanışı	57
2.6.3.4.	PDS testlerinin uygulanışı.....	58
2.6.3.5.	Tafel Ekstrapolasyonu yöntemi	58
2.7.	Adezyon Numunelerinin Hazırlanması ve Adezyon Testleri	59
2.8.	Numunelerin SEM, XRD ve EDX Analizlerinin Yapılması	61
3.	BULGULAR	63
3.1.	Adezyon Deneyleri ve Elde Edilen Bulgular	63
3.2.	Korozyon deneyleri ve Elde edilen bulgular.....	66
3.3.	SEM, EDX Analizleri ve Elde Edilen Bulgular.....	76
3.4.	XRD Analizleri ve Elde Edilen Bulgular.....	99
4 .	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	119
5.	ÖNERİLER	130
	KAYNAKLAR	131
	ÖZGEÇMİŞ	137

ÖZET

Kalsiyum fosfat esaslı bir seramik olan Hidroksiapatit [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$] (HA), biyouyumlu oluşundan dolayı biyomedikal uygulamalarda kemik yerine geçebilen ve hasarlı kemik dokuların onarımında kullanılabilen biyoseramik bir malzemedir. Bu malzeme doğrudan greft veya daha iyi implant-kemik integrasyonu için metalik implantlar üzerine kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bu tür kalsiyum fosfat esaslı malzemeler, kemik integrasyonu ve yeni kemik oluşumunu teşvik ederek implantların daha hızlı tespitini (osteointegrasyonunu) sağlamaktadırlar. İmplant malzemeler üzerine HA kaplamada elektroporetik, plazma sprej, magnetron sputter, CVD gibi metodların yanısıra Sol-Jel yöntemi de oldukça etkin bir metottur. Bu yöntem; düşük işlem sıcaklığı, daha kompleks parçaların kaplama kolaylığı ve yüksek yüzey alanı ve serbest enerjiye sahip katıların daha düşük sıcaklıkta sinterlenmesi bakımından avantajlı sayılabilir.

Bu çalışmanın amacı mevcut implant uygulamalarına alternatif olarak Mg alaşımı (MA8M) ve Al alaşımı (AA 6061-T4) malzemelerin yüzeylerini Sol-Jel yöntemi ile nano ve mikro-HA partikül boyutlarında, üç farklı kaplama kalınlığında (~ 30 , ~ 60 , $\sim 85\mu\text{m}$) biyoaktif-HA tabakası kaplayarak, adezyon dayanımı, HA tane boyutu ve kaplama kalınlığına bağlı olarak yapay vücut sıvısı içerisinde korozyon davranışlarını incelemektir. Bu amaçla, adezyon testleri ile Ringer sıvısı içinde korozyon deneyleri Potansiyostat cihazında yapılan numunelerin, karakterizasyonu taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışınları difraktometresi ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan incelemelerden, mikro-HA kaplı Mg alaşımı numunelerin korozyon ve adezyon direnci kaplama kalınlığı arttıkça azaldığı gözlenmiştir. Al alaşımı taban malzemelerin kullanıldığı HA kaplamaların aktivasyon kontrollü bir korozyon mekanizması ile korozyona uğradıkları görülmüştür. Al alaşımları için optimum düzeyde değerleri sağlayan numune $\sim 30\mu\text{m}$ kaplama kalınlığına sahip nano-HA kaplı Al alaşımı numuneler, Mg alaşımları için optimum düzeyde değerleri sağlayan numuneler ise $\sim 30\mu\text{m}$ kaplama kalınlığına sahip mikro-HA kaplı Mg alaşımı numunelerin olduğu görülmüştür.

Anahtar sözcükler: Alüminyum ve Magnezyum, Biyoseramik kaplama, Hidroksiapatit, Korozyon

SUMMARY

The Effects of Bioceramic Coating on Corrosion Resistance of MA8M and AA6061-T4 Alloys

Hydroxyapatite [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (HA)], is a calcium phosphates based bioceramic material which can be used in biomedical application as bone substitute due to its biocompatibility and near bone properties. It is used as graft or for coating purposes on metallic implants for better osteointegration. Such calcium phosphate-based materials promote the implant-bone osteointegration, bone ingrowth and implant-bone fixation. During the coating of implant materials; electrophoretic deposition, plasma spray, PVD (magnetron sputtering) and CVD methods as well as sol-gel method is an effective method. This method, has some advantages such as low process temperature, possibility of coating complex parts, high surface energy and sinterability at lower temperatures for the solid substrates.

The main goal of this work is to investigate corrosion behaviour of Dip-coated and uncoated Mg and Al alloys. The coating took place by using nano and micro particle sized-HA at different coating thicknesses (~ 30 , ~ 60 and $\sim 85\mu\text{m}$). Corrosion resistance and adhesion strength have been studied with respect to three different coating thicknesses for both micro and nano-HA particle sizes. For this purpose, corrosion tests were carried out in a potentiostat device using Ringer' solution and were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction. From the analysis, corrosion and adhesion resistance of micro-HA coated Mg specimens was decreased for the coating thickness that is increase. Al alloy were corroded with the activation controlled corrosion mechanism. For the Al alloy samples have been found to be optimum properties which has been coating $\sim 30\mu\text{m}$ nano-HA coated Al alloy specimens and for Mg alloy it was found to be $\sim 30\mu\text{m}$ at micro-HA coating.

Keywords: Aluminium and Magnesium, Bioceramic coating, Hydroxyapatite, Corrosion

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. Korozyon türleri (a) Mekanik zorlamalı korozyon türleri (b) Mekanik zorlamasız korozyon türleri	21
Şekil 1.2. Homojen dağılımlı (Üniform) korozyon	21
Şekil 1.3. Aralarında potansiyel fark olan iki metal arasında meydana gelen galvanik korozyon	22
Şekil 1.4. Çukurcuk korozyonu	23
Şekil 1.5. Vida-Plaka bağlantıları arasında oluşan aralık korozyonu.....	26
Şekil 1.6. Filiform korozyonu	27
Şekil 1.7. Paslanmaz çelikte taneler arası $Cr_{23}C_6$ çökeltisi	28
Şekil 1.8. 316L paslanmaz çeliğin normal mikro yapısı ile taneler arası korozyona uğramış mikro yapısı	28
Şekil 1.9. Vida-Plaka bağlantılarında meydana gelebilen kazımalı korozyon (fretting)	30
Şekil 2.1. MA8M çekme numunesinin Gerilme-Gerinme (σ - ϵ) grafiği	32
Şekil 2.2. AA6061-T4 malzemenin Gerilme-Gerinme (σ - ϵ) grafiği	33
Şekil 2.3. MA8M malzemenin Kuvvet-Birim uzama (F- Δl) grafiği	33
Şekil 2.4. AA6061-T4 malzemenin Kuvvet-Birim uzama (F- Δl) grafiği	33
Şekil 2.5. MA8M çekme numunesinin Gerilme-Birim uzama (σ - Δl) grafiği.....	34
Şekil 2.6. AA6061-T4 çekme numunesinin Gerilme-Birim uzama (σ - Δl) grafiği	34
Şekil 2.7. Numune kesme cihazı (Presi Mecatome T 201 A)	35
Şekil 2.8. Numune yüzeylerinin pürüzlendirildiği kumlama cihazı.....	36
Şekil 2.9. Ultrasonik temizleme cihazı (Wise Clean).....	37
Şekil 2.10. Numunelerin muhafaza edildiği desikatör	38
Şekil 2.11. Ultrasonik temizleme sonrasında kurutulan (a) adezyon numuneleri (b) Korozyon SEM ve XRD numuneleri	39
Şekil 2.12. Hassas tartım cihazı (DENVER INSTRUMENTS SI-203).....	41
Şekil 2.13. Manyetik karıştırıcılar (a) Manyetik karıştırıcı (Yellow Line MSH Basic) (b) Manyetik karıştırıcı (WiseStir MSH 20D)	41
Şekil 2.14. Ultrasonik Homojenizer cihazı (SONİCS & MATERIALS VCX 750).....	42
Şekil 2.15. HA Kaplanmış numunelerin kurutulması	43
Şekil 2.16. ~60 μ m kalınlığında yüzey filmi oluşan mikro boyutta (~35 μ m) HA kaplı Mg numunenin SEM de yan yüzey görüntüsü	47
Şekil 2.17. ~60 μ m kalınlığında yüzey filmi oluşan mikro boyutta (~35 μ m) HA kaplı Mg numunenin SEM de kaplama kalınlığının tayini	47
Şekil 2.18. ~85 μ m kalınlığında yüzey filmi oluşan mikro boyutta (~35 μ m) HA kaplı Al numunenin SEM de yan yüzey görüntüsü.....	48
Şekil 2.19. ~85 μ m kalınlığında yüzey filmi oluşan mikro boyutta (~20nm) HA kaplı Al numunenin SEM de kaplama kalınlığının tayini	48
Şekil 2.20. Vakumlu sinterleme fırını (PROTHERM PC 442 PTF 17/75/200).....	49

ŞEKİLLER LİSTESİ (devam ediyor)

Şekil 2.21.	Sinterleme fırınında sinterlenen XRD, SEM ve korozyon numuneleri.....	50
Şekil 2.22.	Sinterleme fırınında sinterlenen adezyon numuneleri.....	50
Şekil 2.23.	Bakır tel bağlantısı ile iletkenliği sağlanan korozyon numunesi.....	51
Şekil 2.24.	Bakalite alınmış HA kaplı Al ve Mg alaşımı numuneler	52
Şekil 2.25.	Ringer solüsyonun oluşturulması	53
Şekil 2.26.	Ringer solüsyonun korozyon hücresine doldurulması	54
Şekil 2.27.	Korozyon test ünitesinin bileşenleri ve bağlantı şekilleri	55
Şekil 2.28.	Çalışma elektrotu, referans elektrot ve karşıt elektrodun korozyon hücresi içerisindeki konumları	57
Şekil 2.29.	a) Referans elektrot b) Karşıt elektrot	57
Şekil 2.30.	Tafel Ekstrapolasyonu yöntemi ile korozyon akımının tespiti.....	59
Şekil 2.31.	Çekme cihazı (SHIMADZU SFL 50KNAG).....	60
Şekil 2.32.	Çekme cihazında numunelerin çenelere yerleştirilmesi.....	61
Şekil 2.33.	Taramalı elektron mikroskobu (SEM) (JEOL JSM 7001 FE-SEM).....	62
Şekil 2.34.	Bilgisayar Kontrollü X-Işınları Difraktometresi (XRD)	62
Şekil 3.1.	Mikro ve nano boyutta HA kaplı Mg alaşımı numunelere yapılan testler sonucu numunelerin gösterdiği ortalama adezyon dayanımları.....	64
Şekil 3.2.	Mikro ve nano boyutta HA kaplı Al alaşımı numunelere yapılan testler sonucu numunelerin gösterdiği ortalama adezyon dayanımları.....	65
Şekil 3.3.	Nano-HA kaplanmış Mg alaşımının farklı kaplama kalınlıklarında OCP (potansiyel-zaman) eğrileri (A: 30µm HA kaplı, B:60µm HA kaplı, C:85µm HA kaplı).....	67
Şekil 3.4.	Mikro-HA kaplanmış Mg alaşımının farklı kaplama kalınlıklarında OCP (potansiyel-zaman) eğrileri (A: 30µm HA kaplı, B:60µm HA kaplı, C:85µm HA kaplı).....	67
Şekil 3.5.	Nano-HA kaplanmış Mg alaşımının farklı kaplama kalınlıklarında PDS (potansiyel-akım) eğrileri (A:30µm HA kaplı, B:60µm HA kaplı, C:85µm HA kaplı).....	68
Şekil 3.6.	Mikro-HA kaplanmış Mg alaşımının farklı kaplama kalınlıklarında PDS (potansiyel-akım) eğrileri (A: 30µm HA kaplı, B:60µm HA kaplı, C:85µm HA kaplı).....	68
Şekil 3.7.	Nano-HA kaplanmış Al alaşımının farklı kaplama kalınlıklarında OCP (potansiyel-zaman) eğrileri (A: 30µm HA kaplı, B:60µm HA kaplı, C:85µm HA kaplı).....	70
Şekil 3.8.	Mikro-HA kaplanmış Al alaşımının farklı kaplama kalınlıklarında OCP (potansiyel-zaman) eğrileri (A: 30µm HA kaplı, B:60µm HA kaplı, C:85µm HA kaplı).....	70
Şekil 3.9.	Nano-HA kaplanmış Al alaşımının farklı kaplama kalınlıklarında PDS (potansiyel-akım) eğrileri (A: 30µm HA kaplı, B:60µm HA kaplı, C:85µm HA kaplı).....	71
Şekil 3.10.	Mikro-HA kaplanmış Al alaşımının farklı kaplama kalınlıklarında PDS (potansiyel-akım) eğrileri (A: 30µm HA kaplı, B:60µm HA kaplı, C:85µm HA kaplı).....	71

ŞEKİLLER LİSTESİ (devam ediyor)

Şekil 3.11.	Nano-HA kaplanmış Mg ve Al alaşımlarının farklı kaplama kalınlıklarında OCP (potansiyel-zaman) eğrileri (A:30µm HA kaplı Al alaşımı, B:60µm HA kaplı Al alaşımı, C:85µm HA kaplı Al alaşımı, D:30µm HA kaplı Mg alaşımı, E:60µm HA kaplı Mg alaşımı, F:85µm HA kaplı Mg alaşımı)	74
Şekil 3.12.	Mikro-HA kaplanmış Mg ve Al alaşımlarının farklı kaplama kalınlıklarında OCP (potansiyel-zaman) eğrileri (A:30µm HA kaplı Al alaşımı, B:60µm HA kaplı Al alaşımı, C:85µm HA kaplı Al alaşımı, D:30µm HA kaplı Mg alaşımı, E:60µm HA kaplı Mg alaşımı, F:85µm HA kaplı Mg alaşımı)	74
Şekil 3.13.	Nano-HA kaplanmış Mg ve Al alaşımlarının farklı kaplama kalınlıklarında PDS (potansiyel-akım) eğrileri (A:30µm HA kaplı Al alaşımı, B:60µm HA kaplı Al alaşımı, C:85µm HA kaplı Al alaşımı, D:30µm HA kaplı Mg alaşımı, E:60µm HA kaplı Mg alaşımı, F:85µm HA kaplı Mg alaşımı)	75
Şekil 3.14.	Mikro-HA kaplanmış Mg ve Al alaşımlarının farklı kaplama kalınlıklarında PDS (potansiyel-akım) eğrileri (A:30µm HA kaplı Al alaşımı, B:60µm HA kaplı Al alaşımı, C:85µm HA kaplı Al alaşımı, D:30µm HA kaplı Mg alaşımı, E:60µm HA kaplı Mg alaşımı, F:85µm HA kaplı Mg alaşımı)	75
Şekil 3.15.	Korozyon öncesi işlemsiz Mg alaşımı numunenin SEM görüntüsü-I....	79
Şekil 3.16.	Korozyon öncesi işlemsiz Mg alaşımı numunenin SEM görüntüsü-II ...	79
Şekil 3.17.	Korozyon sonrası işlemsiz Mg alaşımı numunenin SEM görüntüsü-I ...	80
Şekil 3.18.	Korozyon sonrası işlemsiz Mg alaşımı numunenin SEM görüntüsü-II ..	80
Şekil 3.19.	Korozyon öncesi ~30µm kalınlıkta ve mikro-HA kaplanmış Mg alaşımı numunenin SEM görüntüsü-I	81
Şekil 3.20.	Korozyon öncesi ~30µm kalınlıkta ve mikro-HA kaplanmış Mg alaşımı numunenin SEM görüntüsü-II	81
Şekil 3.21.	Korozyon sonrası ~30µm kalınlıkta ve mikro-HA kaplanmış Mg alaşımı numunenin SEM görüntüsü-I	82
Şekil 3.22.	Korozyon sonrası ~30µm kalınlıkta ve mikro-HA kaplanmış Mg alaşımı numunenin SEM görüntüsü-II	82
Şekil 3.23.	Korozyon öncesi ~85µm kalınlıkta ve mikro-HA kaplanmış Mg alaşımı numunenin numunenin (a) SEM görüntüsü (b) EDX analizi	83
Şekil 3.24.	Korozyon sonrası ~85µm kalınlıkta ve mikro-HA kaplanmış Mg alaşımı numunenin SEM görüntüsü-I	84
Şekil 3.25.	Korozyon sonrası ~85µm kalınlıkta ve mikro-HA kaplanmış Mg alaşımı numunenin SEM görüntüsü-II	84
Şekil 3.26.	Korozyon öncesi ~30µm kalınlıkta ve nano-HA kaplanmış Mg alaşımı numunenin SEM görüntüsü-I	85
Şekil 3.27.	Korozyon öncesi ~30µm kalınlıkta ve nano-HA kaplanmış Mg alaşımı numunenin SEM görüntüsü-II	85
Şekil 3.28.	Korozyon sonrası ~30µm kalınlıkta ve nano-HA kaplanmış Mg alaşımı numunenin SEM görüntüsü-I	86
Şekil 3.29.	Korozyon sonrası ~30µm kalınlıkta ve nano-HA kaplanmış Mg alaşımı numunenin SEM görüntüsü-II	86

ŞEKİLLER LİSTESİ (devam ediyor)

Şekil 3.30.	Korozyon öncesi ~85µm kalınlıkta ve nano-HA kaplanmış Mg alaşımı numunenin (a) SEM görüntüsü (b) EDX analizi	87
Şekil 3.31.	Korozyon sonrası ~85µm kalınlıkta ve nano-HA kaplanmış Mg alaşımı numunenin SEM görüntüsü-I	88
Şekil 3.32.	Korozyon sonrası ~85µm kalınlıkta ve nano-HA kaplanmış Mg alaşımı numunenin SEM görüntüsü-II	88
Şekil 3.33.	Korozyon öncesi işlemsiz Al alaşımı numunenin SEM görüntüsü-I	89
Şekil 3.34.	Korozyon öncesi işlemsiz Al alaşımı numunenin SEM görüntüsü-II.....	89
Şekil 3.35.	Korozyon sonrası işlemsiz Al alaşımı numunenin SEM görüntüsü-I	90
Şekil 3.36.	Korozyon sonrası işlemsiz Al alaşımı numunenin SEM görüntüsü-II.....	90
Şekil 3.37.	Korozyon öncesi~30µm kalınlıkta ve mikro-HA kaplanmış Al alaşımı numunenin SEM görüntüsü-I	91
Şekil 3.38.	Korozyon öncesi~30µm kalınlıkta ve mikro-HA kaplanmış Al alaşımı numunenin SEM görüntüsü-II	91
Şekil 3.39.	Korozyon sonrası~30µm kalınlıkta ve mikro-HA kaplanmış Al alaşımı numunenin SEM görüntüsü-I	92
Şekil 3.40.	Korozyon sonrası~30µm kalınlıkta ve mikro-HA kaplanmış Al alaşımı numunenin SEM görüntüsü-II	92
Şekil 3.41.	Korozyon öncesi ~85µm kalınlıkta ve mikro-HA kaplanmış Al alaşımı numunenin numunenin (a) SEM görüntüsü (b) EDX analizi	93
Şekil 3.42.	Korozyon sonrası ~85µm kalınlıkta ve mikro-HA kaplanmış Al alaşımı numunenin SEM görüntüsü-I	94
Şekil 3.43.	Korozyon sonrası ~85µm kalınlıkta ve mikro-HA kaplanmış Al alaşımı numunenin SEM görüntüsü-II	94
Şekil 3.44.	Korozyon öncesi ~30µm kalınlıkta ve nano-HA kaplanmış Al alaşımı numunenin SEM görüntüsü-I	95
Şekil 3.45.	Korozyon öncesi ~30µm kalınlıkta ve nano-HA kaplanmış Al alaşımı numunenin SEM görüntüsü-II	95
Şekil 3.46.	Korozyon sonrası ~30µm kalınlıkta ve nano-HA kaplanmış Al alaşımı numunenin SEM görüntüsü-I	96
Şekil 3.47.	Korozyon sonrası ~30µm kalınlıkta ve nano-HA kaplanmış Al alaşımı numunenin SEM görüntüsü-II	96
Şekil 3.48.	Korozyon öncesi~85µm kalınlıkta ve nano-HA kaplanmış Al alaşımı numunenin numunenin (a) SEM görüntüsü (b) EDX analizi	97
Şekil 3.49.	Korozyon sonrası ~85µm kalınlıkta ve nano-HA kaplanmış Al alaşımı numunenin SEM görüntüsü-I	98
Şekil 3.50.	Korozyon sonrası ~85µm kalınlıkta ve nano-HA kaplanmış Al alaşımı numunenin SEM görüntüsü-II	98
Şekil 3.51.	Korozyon öncesi mikro-HA kaplı MA8M numunelerin XRD görüntüleri	103
Şekil 3.52.	Korozyon öncesi nano-HA kaplı MA8M numunelerin XRD görüntüleri	104

ŞEKİLLER LİSTESİ (devam ediyor)

Şekil 3.53.	Korozyon sonrası mikro-HA kaplı MA8M numunelerin XRD görüntüleri	105
Şekil 3.54.	Korozyon sonrası nano-HA kaplı MA8M numunelerin XRD görüntüleri.106	
Şekil 3.55.	Korozyon öncesi ve korozyon sonrası aynı kaplama kalınlığına sahip mikro-HA kaplı MA8M numunelerin XRD görüntüleri	107
Şekil 3.56.	Korozyon öncesi ve korozyon sonrası aynı kaplama kalınlığına sahip nano-HA kaplı MA8M numunelerin XRD görüntüleri	108
Şekil 3.57.	Korozyon öncesi farklı kaplama kalınlıklarına sahip nano veya mikro-HA kaplı MA8M numunelerin XRD görüntüleri.....	109
Şekil 3.58.	Korozyon sonrası farklı kaplama kalınlıklarına sahip nano veya mikro-HA kaplı MA8M numunelerin XRD görüntüleri.....	110
Şekil 3.59.	Korozyon öncesi mikro-HA kaplı AA6061-T4 numunelerin XRD görüntüleri	111
Şekil 3.60.	Korozyon öncesi nano-HA kaplı AA6061-T4 numunelerin XRD görüntüleri	112
Şekil 3.61.	Korozyon sonrası mikro-HA kaplı MA8M numunelerin XRD görüntüleri	113
Şekil 3.62.	Korozyon sonrası nano-HA kaplı MA8M numunelerin XRD görüntüleri	114
Şekil 3.63.	Korozyon öncesi ve korozyon sonrası aynı kaplama kalınlığına sahip mikro-HA kaplı AA6061-T4 numunelerin XRD görüntüleri.....	115
Şekil 3.64.	Korozyon öncesi ve korozyon sonrası aynı kaplama kalınlığına sahip nano-HA kaplı AA6061-T4 numunelerin XRD görüntüleri.....	116
Şekil 3.65.	Korozyon öncesi farklı kaplama kalınlıklarına sahip nano veya mikro-HA kaplı AA6061-T4 numunelerin XRD görüntüleri	117
Şekil 3.66.	Korozyon sonrası farklı kaplama kalınlıklarına sahip nano veya mikro-HA kaplı AA6061-T4 numunelerin XRD görüntüleri	118

TABLolar LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1.1: İmplant cihazlarda kullanılan doğal ve sentetik malzemeler	3
Tablo 1.2: Farklı implant malzemelerinin mekanik ve fiziksel özellikleri	7
Tablo 1.3: İmplant doku arayüzey ilişkisini etkileyen faktörler.....	12
Tablo 1.4: Biyoseramiklerin doku cevabına göre sınıflandırılması.....	13
Tablo 2.1: Deney akış şeması	31
Tablo 2.2: Mg alaşımının (MA8M) % kimyasal kompozisyonu.....	34
Tablo 2.3: Al alaşımının (AA 6061 T4) % kimyasal kompozisyonu	35
Tablo 2.4: MA8M ve AA 6061 T4 malzemelerin mekanik özellikleri	35
Tablo 3.1: Mikro veya nano-HA kaplı Mg ve Al alaşımı adezyon deneyi numunelerinin dağılımı	63
Tablo 3.2: Mg alaşımı numunelerin OCP ve PDS eğrilerinden hesaplanan korozyon parametreleri.....	69
Tablo 3.3: Al alaşımı numunelerin OCP ve PDS eğrilerinden hesaplanan korozyon parametreleri	71

SEMBOLLER LİSTESİ

μm	: Mikro metre
nm	: Nano metre
MPa	: Mega Paskal
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	: Hidroksiapatit
SiO_2	: Silika
Na_2O	: Sodyum oksit
CaO	: Kalsiyum oksit
P_2O_5	: Fosfor pentaoksit
Al_2O_3	: Alümina
ZrO_2	: Zirkonya
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	: Hidroksiapatit
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	: Trikalsiyum fosfat
$\text{CaH}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{OH}$	: Oktakalsiyum fosfat
CH_3OH	: Metil alkol (metanol)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	: Etil alkol (etanol)
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	: Propil alkol (propanol)
Cl^-	: İyonik klor
PO_4^{3-}	: Fosfat iyonu
HCO_3^-	: Karbanat iyonu
Na	: Sodyum
Ca	: Kalsiyum
K	: Potasyum
H	: Hidrojen
O	: Oksijen
Fe	: Demir
Ni	: Nikel
Cr	: Krom
C	: Karbon
Al	: Alüminyum
Ti	: Titanyum
V	: Vanadyum
AA6061-T4	: Alüminyum alaşımı bir malzeme
Mg	: Magnezyum
MA8M	: Magnezyum alaşımı bir malzeme
Ta	: Tantalyum
M	: Kaplanacak metal malzeme
R	: CH_3 (metil), C_2H_5 (etil) gibi alkil grubu
n	: Metalin değerine göre değişen değerlik
e^-	: elektron
$\text{KH}_2(\text{PO}_4)$	: Monopotasyum Fosfat
CaCO_3	: Kalsiyum Karbonat
TiO_2	: Titanyum dioksit
MgO	: Magnezyum Oksit
WE	: Çalışma Elektrotu
RE	: Referans Elektrot
CE	: Karşıt Elektrot

SEMBOLLER LİSTESİ (devam ediyor)

Ag	: Gümüş
ε	: Gerinme
σ	: Gerilme (MPa)
$\sigma_{0,2}$	: % 0,2'ye karşılık gelen akma gerilmesi (MPa)
F	: Kuvvet (N)
Δl	: Birim uzama (mm)
β_A	: Anodik tafel sabiti (mV/dec.)
β_C	: Katodik tafel sabiti (mV/dec.)
AgCl	: Gümüş klorür
Pt	: Platin
mV/s	: milivolt/saniye
I_{cor}	: Korozyon akımı
E_{cor}	: Korozyon potansiyeli (mV)
E	: Potansiyel (mV)
t	: zaman (saniye)
mA	: miliamper
cm	: santimetre
$\mu A/cm^2$	: mikroamper/santimetrekare
$\rho (g/cm^3)$	: yoğunluk
g	: gram
rpm	: revolutions per minute (dakikadaki devir sayısı)
ml	: mililitre
mmHg	: milimetre cıva
$\tau_{(max)}$	: maksimum kesme gerilmesi (MPa)
$\varnothing$	: çap
$\sim$	: yaklaşık olarak
ppm	: parts per million
U	: Uranyum

KISALTMALAR

SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
XRD	: X-Işınları Difraktometresi
EDX	: Energy-dispersive X-ray spectroscopy
PVD	: Physical vapor deposition
CVD	: Chemical vapor deposition
PMMA	: Polimetilmetakrilat
HA	: Hidroksiapatit
PE	: Polietilen
PU	: Poliüretan
PTFE	: Politetrafloroetilen
PIIID	: Plasma immersion ion implantation and deposition
PA	: Poliasetal
PET	: Polietilenteraftalat
SR	: Silikon kauçuk
PS	: Polisülfon
PLA	: Polilaktik asit

KISALTMALAR (devam ediyor)

PGA	: Poliglikolik asit
TCP	: Trikalsiyum fosfat
EPD	: Electrophoretic deposition
PDS	: Potantiodynamic Scan
OCP	: Open Circuit Potential
DNA	: Deoksiribonükleik asit
RNA	: Ribonükleik asit
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu

1. GİRİŞ

Günümüzde önemli çalışmaların ve büyük ilerlemelerin kaydedildiği biyomalzeme biliminde, biyolojik sistemlerle etkileştiğinde uyum sağlayabilecek yeni malzemelerin geliştirilmesi için yoğun çaba harcanmaktadır. Biyomalzemeler, insan vücudundaki canlı dokuların işlevlerini yerine getirmek ya da desteklemek amacıyla kullanılan doğal ya da sentetik malzemeler olup, sürekli olarak veya belli aralıklarla vücut akışkanlarıyla (örneğin kan) temas ederler. Bilimsel anlamda yeni bir alan olmasına karşın, uygulama açısından biyomalzeme kullanımı tarihin çok eski zamanlarına kadar uzanmaktadır [1]. Mısır mumyalarında bulunan yapay göz, burun ve dişler bunun en güzel kanıtlarıdır. Altının diş hekimliğinde kullanımı, 2000 yıl öncesine kadar uzanmaktadır. Bronz ve bakır kemik implantlarının kullanımı, milattan önceye kadar gitmektedir [1, 2]. Bakır iyonunun vücudu zehirleyici etkisine karşın 19. yüzyıl ortalarına kadar daha uygun malzeme bulunamadığından bu implantların kullanımı devam etmiştir. 19. yüzyıl ortasından itibaren yabancı malzemelerin vücut içerisinde kullanımına yönelik ciddi ilerlemeler kaydedilmiştir. Örneğin 1880’de fildişi protezler vücuda yerleştirilmiştir. İlk metal protez, vitilyum alaşımından 1938’de üretilmiştir. 1960’lara kadar kullanılan bu protezler, metal korozyona uğradığında ciddi tehlikeler yaratmıştır. 1972’de “alümina” ve “zirkonya” isimli iki seramik yapı herhangi bir biyolojik olumsuzluk yaratmaksızın kullanılmaya başlanmıştır, ancak inert yapıdaki bu seramikler dokuya bağlanamadıklarından çok çabuk zayıflamışlardır. Aynı yıllarda Hench tarafından geliştirilen biyoaktif seramikler, (örneğin biyocam ve hidroksiapatit) ile bu problem çözülmüştür. İlk başarılı sentetik implantlar, iskeletteki kırıkların tedavisinde kullanılan kemik plakalarıydı. Bunu 1950’lerde kan damarlarının değişimi ve yapay kalp vanalarının geliştirilmesi, 1960’larda da kalça protezleri izledi. Kalp ile ilgili cihazlarda esnek yapılı sentetik bir polimer olan poliüretan kullanılırken, kalça protezlerinde paslanmaz çelik öne geçti. Bunun yanı sıra, ilk olarak 1937’de diş hekimliğinde kullanılmaya başlanan polimetilmetakrilat (PMMA) (diş akriliği olarak da bilinir) ve yüksek molekül ağırlıklı polietilen de kalça protezi olarak kullanıldı. 1970’lerde ilk sentetik, bozunur yapıdaki ameliyat ipliği, poli(glikolik asit)’den üretildi. Kısacası, son 30 yılda 40’ı aşkın metal, seramik ve polimer, vücudun 40’dan fazla değişik parçasının onarımı ve yenilenmesi için kullanıldı. Biyomalzemeler, yalnızca implant olarak değil, ekstrakorporeal cihazlarda (vücut dışına yerleştirilen ama vücutla etkileşim halinde

olan cihazlar), çeşitli eczacılık ürünlerinde ve teşhis kitlerinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzde, yüzlerce firma tarafından çok sayıda biyomalzeme üretilmektedir. 2700’ü aşkın çeşitte tıbbi cihaz, 2500 kadar farklı teşhis ürünü ve yaklaşık 39.000 civarında değişik eczacılık ürünü, bu teknolojinin en büyük pazarını oluşturmaktadır. Ancak, halen biyomalzemeden kaynaklanan aşılammamış sorunlar da vardır. Bunların çözümünde; doku mühendisliği ve gen tedavisi alternatif yaklaşımlar sunmaktadırlar. Özellikle nano teknoloji, bilişim teknolojileri ve fabrikasyon yöntemlerindeki gelişmelere paralel olarak daha mükemmel biyomalzemelerin geliştirilmesi hedeflenmektedir [1]. Bu çalışmada da mevcut implant malzemelere alternatif olarak Sol-jel yöntemiyle nano veya mikro boyutta Hidroksiapatit (HA) kullanılarak, üç farklı kaplama kalınlığında HA kaplanan Mg ve Al alaşımı numunelerin adezyon ve korozyon dirençleri bakımından göstereceği performans incelenecektir.

1.1. Biyomalzemeler ve Biyouyumluluk

Biyomalzemeler, insan vücudunun çok değişken koşullara sahip olan ortamında kullanılırlar. Örneğin vücut sıvılarının pH değerleri farklı dokulara göre 1 ila 9 arasında değişir. Günlük aktivitelerimiz sırasında kemiklerimiz yaklaşık 4MPa, tendonlar ise 40-80 MPa değerinde gerilime maruz kalırlar. Bir kalça eklemiindeki ortalama yük, vücut ağırlığının 3 katına kadar çıkabilir, sıçrama gibi faaliyetler sırasında ise bu değer vücut ağırlığının 10 katı kadar olabilir. Vücudumuzdaki bu gerilimler ayakta durma, oturma ve koşma gibi faaliyetler sırasında sürekli tekrarlanır. Biyomalzemelerin tüm bu zor koşullara dayanıklı olması gerekir. Geçmişte gerek tahta, kauçuk gibi doğal malzemelerin, gerekse altın, cam gibi yapay malzemelerin biyomalzeme olarak kullanımı deneme yanılma yoluyla yapılmaktaydı. Vücudun bu malzemelere verdiği cevaplar son derece farklıydı. Belirli koşullar altında, bazı malzemeler vücut tarafından kabul görürken, aynı malzemeler, koşullar değiştiğinde vücut tarafından reddedilebilmekteydi. Son 30 yıl içinde biyomalzeme/doku etkileşimlerinin anlaşılması konusunda önemli bilgiler elde edilmiştir. Özellikle canlı ve cansız malzemeler arasında çok büyük farklılıklar saptanmış durumdadır. Araştırmacılar, “biyomalzeme” ve “biyouyumluluk” terimlerini, malzemelerin biyolojik performanslarını belirtmek için kullanmışlar. Biyouyumlu olan malzemeler, biyomalzeme olarak adlandırılmış ve biyouyumluluk; uygulama sırasında malzemenin vücut sistemine uygun cevap verebilme yeteneği olarak tanımlanmıştır. Biyouyumluluk,

bir biyomalzemenin en önemli özelliğidir. Biyouyumlu, yani ‘vücutla uyuşabilir’ bir biyomalzeme, kendisini çevreleyen dokuların normal değişimlerine engel olmayan ve dokuda istenmeyen tepkiler (iltihaplanma, pıhtı oluşumu, vb) meydana getirmeyen malzemedir [1]. Wintermantel ve Mayer bu terimi biraz genişleterek biyomalzemenin yapısal ve yüzey uyumluluğunu ayrı ayrı tanımlamışlardır ve bir biyomalzemenin vücut dokularına fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak uygun olmasını “yüzey uyumluluğu”, malzemenin vücut dokularının mekanik davranışına sağladığı optimum uyumu da yapısal uyumluluk olarak tanımlamışlardır. Biyouyumluluğu yüksek olan malzemeler, bedene yerleştirilebilir cihazların hazırlanmasında da kullanılmaktadırlar. Ancak halen mükemmel biyouyumluluğa sahip bir malzeme sentezi gerçekleştirilebilmiş değildir [1-3].

Tablo 1.1: İmplant cihazlarda kullanılan doğal ve sentetik malzemeler [1].

UYGULAMA ALANI	MALZEME TÜRÜ
İskelet Sistemi Eklemeler Kırık kemik uçlarını tespit için kullanılan ince metal levhalar Kemik dolgu maddesi Kemikte oluşan şekil bozukluklarının tedavisinde Yapay tendon ve bağlar Dış implantları	Titanyum, Titanyum-Alüminyum-Vanadyum alaşımları Paslanmaz çelik, kobalt-krom alaşımları Poli (metil metakrilat) (PMMA) Hidroksiapatit Teflon, poli (etilen tetraftalat) Titanyum, alümina, kalsiyum fosfat
Kalp-damar Sistemi Kan damarı protezleri Kalp kapakçıkları Kataterler	Poli (etilen tetraftalat), teflon, poliüretan Paslanmaz çelik, karbon Silikon kauçuk, teflon, poliüretan
Organlar Yapay kalp	Poliüretan
Duyu organları İç kulak kanalında Göz içi lensler Kontakt lensler Kornea bandajı	Platin elektrotlar PMMA, silikon kauçuk, hidrojel Silikon-akrilat, hidrojel Kolajen, hidrojel

Biyomalzemeler veya araçlar herhangi bir fonksiyonu yerine getirebilir, geliştirebilir veya değiştirebilir ki bu bahsi geçen fonksiyon herhangi bir hastalık veya sakatlıkla kaybedilmiş bir fonksiyondur. Tabii ki hiçbir zaman bu fonksiyon orijinal olarak yerine konamayacaktır [3]. Tablo 1.1’de implant cihazlarda kullanılan çeşitli doğal ve sentetik malzemelere örnekler verilmiştir.

Biyouyumluluğu yüksek olan malzemeler, kısacası biyomalzemeler metaller, seramikler, polimerler ve kompozit malzemeler olarak gruplandırılmaktadır. Alüminyum oksit, biyoaktif cam, karbon ve hidroksiapatit (HA) biyouyumlu seramik malzemelere verilebilecek örneklerden bazılarıdır. Biyomalzeme olarak kullanılan bazı metaller ve alaşımlar ise, altın, tantal, paslanmaz çelik ve titanyum alaşımlarıdır. Polietilen (PE), poliüretan (PU), politetrafloroetilen (PTFE), poliasetal (PA), polimetilmetakrilat (PMMA), polietilenteraftalat (PET), silikon kauçuk (SR), polisülfon (PS), polilaktik asit (PLA) ve poliglikolik asit (PGA) gibi çok sayıda polimer, tıbbi uygulamalarda kullanılmaktadır. Her malzemenin kendine özgü uygulama alanı mevcuttur. Polimerler, çok değişik bileşimlerde ve şekillerde (lif, film, jel, boncuk, nano partikül) hazırlanabilmeleri nedeniyle biyomalzeme olarak geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Ne var ki, bazı uygulamalar için örneğin, ortopedik alanda mekanik dayanımları zayıftır. Ayrıca, sıvıları yapısına alarak şişebilir ya da istenmeyen zehirli ürünler (monomerler, antioksidanlar gibi) salgılayabilirler. Metaller, sağlamlıkları, şekillendirilebilir olmaları ve yıpranmaya karşı dirençli olmaları nedeniyle biyomalzeme olarak bazı uygulamalarda tercih edilmektedirler. Metallerin olumsuz yanlarıysa, biyouyumluluklarının düşük olması, korozyona uğramaları, dokulara göre çok sert olmaları, yüksek yoğunlukları ve alerjik doku reaksiyonlarına neden olabilecek metal iyonu salınımlarıdır. Seramikler; biyouyumlulukları son derece yüksek olan ve korozyona dayanıklı malzemelerdir. Fakat bu avantajlarının yanı sıra, kırılğan, işlenmesi zor, düşük mekanik dayanıma sahip, esnek olmayan ve yüksek yoğunluğa sahip malzemelerdir. Homojen özellik gösteren ve kullanım açısından dezavantajlara sahip olan tüm bu malzeme gruplarına alternatif olarak da kompozit malzemeler geliştirilmiştir. Tıbbi uygulamalarda kullanılan biyomalzemeleri; sert doku yerine kullanılacak biyomalzemeler ve yumuşak doku yerine kullanılacak biyomalzemeler olarak iki grupta da toplamak mümkündür. Ortopedik ve diş implantları, genelde birinci grup kapsamına giren metal ve seramiklerden hazırlanırken, kalp-damar sistemi ve genel plastik cerrahi malzemeleri polimerlerden üretilmektedir. Ancak, böyle bir gruplandırma her zaman geçerli değildir.

Örneğin, bir kalp kapakçığı polimer, metal ve karbondan hazırlanabilir; bir kalça protezi de metal ve polimerlerin kompozitlerinden oluşabilir. İmplantlar için kullanılan pek çok yapay biyomalzeme, malzeme mühendisliği ve bilimin de önde gelen malzemelerdir [1]. Genelde bu malzemeler; metaller, seramikler, polimerler ve kompozitler olarak sınıflandırılabilirler [4].

1.2. Metalik Biyomalzemeler

Kristal yapıları ve sahip oldukları güçlü metalik bağlar nedeniyle üstün mekanik özellikler taşıyan metal ve metal alaşımlarının biyomalzeme alanındaki payı büyüktür. Bir yandan ortopedik uygulamalarda eklem protezi ve kemik yenileme malzemesi olarak kullanılırken, diğer yandan yüz ve çene cerrahisinde, örneğin diş implantı gibi, ya da kalp damar cerrahisinde yapay kalp parçaları, katater, vana ve kalp kapakçığı olarak da kullanılmaktadırlar [1, 5]. Bu anlamda metalik biyomalzemeler hasar görmüş veya işlevini yitirmiş dokuların tamirinde veya yerini almada önemli bir rol oynamayı sürdürmektedirler. Bu metaller; yüksek aşınma, mekanik dayanımları ve kırılma tokluklarından dolayı seramik ve polimerik malzemelere kıyasla, özellikle yüklemelere maruz kalan hareketli eklemlerde aşınmaya dayanıklı yatak görevi görmeleri için daha uygundur [6].

İnsan vücudunda kullanılmak üzere geliştirilen ilk metal “Sherman-Vanadyum Çeliği”dir. Biyomalzeme üretiminde kullanılan demir, bakır, krom, kobalt, nikel, titanyum, tantal, molibden ve vanadyum gibi çok sayıda metal, az miktarda kullanılmak koşuluyla canlı vücuduna uygunluk gösterirler. Vücut içerisinde fazla miktarda bulunması zararlı olan bu metaller metabolizmik faaliyetler sırasında da oluşabilirler. Örneğin, kobaltın B12 vitamininden sentezlenmesi ya da demirin hücre fonksiyonu olarak meydana gelmesi gibi [7]. Toksik metalik iyonlarının salınımı olasılığı ile korozyon veya aşınma [8-10] işlemi yoluyla oluşan partiküller mevcut metalik biyomalzemelerin biyouyumluluğunu azaltan ve doku kaybına neden olan iltihaplanmayı artıran sınırlılıklardır [9-13].

Biyomalzemelerin vücut içerisinde bulundukları ortam, çok çeşitli anyon (Cl^- , PO_4^{3-} , HCO_3^- vs.), kation (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} vs.), organik bileşikler ve çözünmüş oksijen içerirler. Vücut ortamının pH'ı 7,4 ortam sıcaklığı ise 37°C 'dir. Her zaman için biyolojik ortamın sabit kalması beklenemez. Ortamda meydana gelebilecek değişiklikler

korozyonu tetikleyebilir. Diğer bir deyişle, korozyon ilk başta pasif bir durumda iken meydana gelen değişimler (hücre aktiviteleri, oksijen miktarındaki değişiklik, pH'ın değişimi) sonucunda aktif hale geçen bir reaksiyon haline gelebilir. Biyolojik ortamda uzun süre kalması istenen metallerin içerisinde bulundukları ortamın korozif etkisine karşı dayanıklı olması gerekmektedir [14, 15].

Staiger ve arkadaşlarının yaptığı “Ortopedik biyomalzeme olarak Mg ve Mg alaşımlarının derlenmesi” çalışmasında yaygın olarak kullanılan metalik biyomalzemeler ile kemik dokunun elastisite modülü iyi eşleşmediğinden bu durumun, yeni kemik oluşumu için uyarılmanın azalmasına neden olduğunu söylemişlerdir [6]. Günümüzde yaygın olarak kullanılan metalik biyomalzemeler, özellikle de sürekli olarak kalıcı bir şekilde sabitlenen ve ciddi kırıkların tedavisinde kullanılan kompresyon plakalar, intramedular çiviler, pedikül ve kortikal vidalar doku yeterince iyileştikten sonra çıkarılması gerekir. Tekrar eden ameliyatlar hastanın iyileşme sürecini artırmakla kalmaz aynı zamanda sağlık hizmetleri sistemine olan maliyeti de artırır [16].

1,74 g/cm³ yoğunluğuyla Magnezyum istisna olarak hafif bir metaldir. Magnezyum, alüminyum ve çelikten sırasıyla 1.6 ve 4.5 kez daha az yoğundur (Tablo 1.2). Magnezyum'un kırılma tokluğu HA gibi biyoseramik malzemelerden daha büyüktür. Magnezyumun elastisite modülü ve akma mukavemeti doğal kemiğinkine yakın olmasına rağmen, yaygın olarak kullanılan metalik implantlar; paslanmaz çelik, titanyum ve krom-kobalt alaşımlarıdır [9,17,18]. Yaklaşık olarak yarısının kemik dokusunda depolandığı magnezyum, 70 kg 'lık yetişkin bir insanda tahminen 1 mol civarındadır ve insan vücudundaki dördüncü en bol katyondur . Mg; DNA ve RNA yapılarını düzenler ve pek çok enzime ko-faktör'lük yapar. Kas felci, düşük tansiyon, solunum sıkıntısı ve 6-7mmol/L gibi yüksek serum seviyelerinde meydana gelen kalp rahatsızlığına yol açan 1,05mmol/L 'yi aşkın seviyedeki serum magnezyuma karşın idrarla elementlerin verimli bir şekilde boşaltımından dolayı aşırı magnezyum görülme olasılığı nadirdir [17-19].

Çoğu mühendislik uygulamalarında magnezyumun en büyük eksikliği; onun elektrolitik ve sulu ortamlardaki düşük korozyon direncidir. İdrar ile zararsız bir şekilde dışarı atılan non-toxic (toksik olmayan) bir çözücünün oluşumu olan magnezyum bazlı implantların in-vivo korozyonu biyomalzeme uygulamaları için ilgi çekici bir özellik durumundadır. Dahası fonksiyonel rolleri ve kemik dokusunda bulunuşlarından dolayı;

asında magnezyum yeni kemik dokunun büyümesi üzerine uyarıcı bir etkiye sahip olabilir [19, 20]. Böylece Mg ve Mg alaşımları hafif, bozunabilir, yük taşıyıcı olarak kemik doku iyileşip nihayetinde doğal doku ile yer değiştiriyorken 12-18 haftadan daha fazla bir süre mekanik güvenilirliğini koruyan ve vücutta kalabilen ortopedik implantlar olarak uygulanabilirler [21, 22]. İmplanta ev sahipliği yapan doku ile hızlı bir şekilde etkileşim içerisine girilen korozyon sürecinde hidrojen gazı çıkışı, doku yeterince iyileşmeden önce saf Mg' un mekanik bütünlüğünün düşmesi, fizyolojik çevrenin yüksek klorit çevresi ve fizyolojik pH'ı (7,4-7,6), oldukça çabuk oksitlenebilmesi en büyük dezavantajdır [22]. Mevcut metalik biyomalzemeler (titanyum alaşımları vb.) vücutta kalma süresi bakımından Mg' a göre daha uygunken, muhtemelen Mg bazlı implantlar ile başlangıçta biraz başarılı olunmasına rağmen in-vivo korozyon süreci boyunca gaz üretiminden dolayı kullanılamaz hale gelir. Alaşım elementi kullanılarak ve koruyucu kaplamalar yapmak suretiyle toksik olmayan ve biyouyumlu olan malzemelerle magnezyumun korozyona uğrama oranının uygun hale getirilmesi olasılığı vardır [9, 22].

Tablo 1.2: Farklı implant malzemelerin mekanik ve fiziksel özellikleri

ÖZELLİKLER	Doğal Kemik	Sentetik HA	Mg	Ti alaşımı	Co-Cr alaşımı	Paslanmaz Çelik	Ta	Al
Yoğunluk (g/cm³)	1.8-2.1	3.1	1.74-2.0	4.4-4.5	8.3-9.2	7.9-8.1	16.65	2,7
Elastisite Modülü (GPa)	3-20	73-117	41-45	110-117	230	189-205	186,15	70-80
Akma Dayanımı (MPa)	130-180	600	65-100	758-1117	450-1000	170-310	241	145
Kırılma Tokluğu (MPam^(1/2))	3-6	0.7	15-40	55-115	N/A	50-200	-	-

2,7g/cm³ yoğunluğunda veya diğer bir deyişle çeliğin üçte biri yoğunluğa sahip hafif bir metal olan Alüminyum çelikle karşılaştırıldığında, nispeten düşük çekme dayanımına sahiptir [23]. Erime noktası 660,25°C olan alüminyumun bakır, magnezyum ve diğer metallerle oluşturduğu alaşımlar saf halinden çok daha iyi özelliklere sahip olurlar [24]. Bunlar arasında düşük yoğunluk, ağırlığına göre yüksek dayanım, iyi korozyon direnci ve çeşitli formlarda işleme kolaylığı özelliklerinden bahsedebiliriz [25]. Bu tip

alaşımlar; hafif ancak güçlü metallerin gerek duyulduğu, başta füze ve uçak yapımı olmak üzere, birçok alanda kullanılmaktadırlar [24]. Çalışmamızda kullanmış olduğumuz Al alaşımı “AA 6061-T4” tır.

Biyoyumluluk seviyesi Ti ve 316L gibi iyi olmadığından sadece Al alaşımlarının implant ve protez malzemesi olarak kullanımları yoktur. Daha önce yapılan çalışmalarda “Al” implant malzemesi olarak kullanılan Ti alaşımı (Ti6Al4V) malzemede alaşım elementi olarak kullanılmıştır [26-30].

1.3. Seramik Biyomalzemeler

Milyonlarca yıl öncesinde ateşin keşfiyle, kilin seramik çanak çömleğe dönüştürülmesi; insan topluluklarının göçebe avcılıktan yerleşik tarımsal yaşama geçişinde en büyük faktör olmuştur. Seramiklerin insan yaşamında yarattığı bir diğer büyük devrimse, geçtiğimiz 40 yılda vücudun zarar gören veya işlevini yitiren parçalarının tamiri, yeniden yapılandırılması ya da yerini alması için özel tasarımı seramiklerin geliştirilmesi ve kullanımıyla gerçekleşmiştir. Bu amaçla kullanılan seramikler, “biyoseramikler” olarak adlandırılmaktadırlar. Biyoseramikler, polikristalin yapıli seramik (alümina ve hidroksiapatit), biyoaktif cam, biyoaktif cam seramikler veya biyoaktif kompozitler (polietilen–hidroksiapatit) şeklinde hazırlanabilirler. İnorganik malzemelerin önemli bir grubunu oluşturan bu malzemeler, sağlık sektöründe çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Örneğin, gözlük camları, teşhis cihazları, termometreler, doku kültür kapları, endoskopide kullanılan fiber optikler, bunlar arasındadır. Çözünmez gözenekli camlar, enzim, antikor ve antijen taşıyıcı olarak da kullanılmaktadırlar. Mikroorganizmalara, sıcaklığa, çözücülere, pH değişimlerine ve yüksek basınçlara olan dirençleri, bu tür uygulamalar açısından büyük avantaj sağlamaktadır. Seramikler, dişçilikte dolgu malzemesi, altın-porselen kaplama ve protez parçaları olarak yaygın bir biçimde kullanılmakta ve “diş seramikleri” olarak isimlendirilmektedirler. Biyoseramikler, diş tedavisi dışında da sert doku implantı olarak kullanılmaktadırlar. Biyoseramiklerin diğer malzemelere kıyasla pek çok avantajı vardır. Bunlar; diğer malzeme türlerinden daha sert olmaları, metal ve polimerlerden daha fazla ısı ve korozyon direncine sahip olmaları, metal ve onların alaşımlarından daha az yoğunluğa sahip olmaları, ham maddelerinin daha bol ve ucuz olmalarıdır. Pek çok biyomalzeme bileşiminin ağır metal zehirlenmelerine benzer şekilde insan vücudunda istenmeyen sonuçlara neden olduğu görülmektedir. Bu

durumların bir sonucu olarak üstün özelliklerinden dolayı biyoseramikler tıp alanında önemli bir yere sahiptirler [31].

Biyoseramikler; biyoinert, biyoaktif ve biyobozunur olmak üzere üç sınıfa ayrılabilir. Biyoinert seramikler konuldukları yerde herhangi bir tepkimeye sebep olmazlar. En önemli biyoinert seramikler alümina ve zirkonyadır. Biyoinert seramikler; yüksek yoğunluğa, yüksek saflığa, uygun değer basınç direncine, yüksek korozyon direncine, yüksek aşınma direncine, düşük poroziteye, yüksek biyouyumluluğa, yüksek eğilme mukavemetine ve basit üretilme özelliklerine sahip malzemelerdir. Biyobozunur seramikler doğal dokunun yenilenmesiyle onun yerini alırken vücutta bozulan malzemeler olarak adlandırılırlar. Biyoaktif seramikler; yalnızca yüzeyinde olmak şartıyla vücutta kimyasal reaksiyona uğrarlar. Böylece biyoaktif malzemelerde, doku ve malzeme arasında bir bağın oluşumuyla sonuçlanan kendine özgü biyolojik bir durum meydana gelir. En önemli biyoaktif seramikler hidroksiapatit ve cam seramiklerdir. Biyoaktif seramikler; düşük elastisite modülüne, düşük sünekliğe, yüksek biyobozunma direncine, düşük sürtünme faktörüne ve pH değişimlerinde yüksek dirence sahip olup yapısal işlevlerine göre bu seramikleri aşağıdaki gibi sınıflandırmak mümkündür [31].

1.3.1. Oksit seramikleri

İnert yapıda olan ve oksijen iyonlarının oluşturduğu düzlemde metal iyonlarının dağılmasıyla oluşan polikristalin seramikler olup, alümina (Al_2O_3) ve zirkonya (ZrO_2), bunlara verilebilecek en yaygın örneklerdir.

Alümina : Yüksek yoğunluk ve yüksek saflığa (>%99.5) sahip alümina, korozyon direnci, yüksek dayanımı ve iyi biyouyusabilirlik özelliğinden dolayı kalça protezlerinde ve diş implantlarında yaygın kullanıma sahiptir. Bu uygulamalarda kullanılan alüminanın çoğu, iyi tane yapısına sahip, polikristalin alfa- Al_2O_3 'ün 1600-1700°C 'de preslenmesi ve sinterlenmesi sonucu elde edilir. alümina, 20 yılı aşkın süredir ortopedik uygulamalarda kullanılmaktadır [31, 32-34].

Zirkonya : Alümina gibi bulunduğu fiziksel ortam üzerinde inert etki gösterir. Zirkonya'nın diğer seramiklere göre avantajı, çok daha yüksek çatlama ve bükülme direncine sahip olmasıdır. Zirkonya, uyluk kemiği protezlerinde başarıyla kullanılmaktadır. Ancak uygulamalarında üç önemli problemle karşılaşmaktadır. Bunlar; fizyolojik sıvılar nedeniyle zamanla gerilme direncinin azalması, kaplama özelliklerinin zayıf oluşu ve

potansiyel radyoaktif malzemeler içermesidir. Zirkonya içerisinde yarılanma ömrü çok uzun olan radyoaktif elementler bulunur (uranyum, toryum, vb). Bu elementleri yapıdan ayırmak çok zor ve pahalı işlemler gerektirir. Zirkonya bazlı seramiklerde 0.5 ppm U^{235} e rastlanılmıştır. Alfa ve gama etkileşimi olarak ortaya çıkan radyoaktivitede, alfa-radyasyonu daha fazladır ve alfa-parçacıkları yüksek iyonlaştırma kapasitesine sahip olduklarından yumuşak ve sert doku hücrelerini tahrip edebilirler. Radyoaktivite düzeyi küçük olduğunda da bu etkinin uzun süreli sonuçlarının incelenmesi gerekir [31, 35-37].

1.3.2. Kalsiyum-fosfat seramikleri

Kalsiyum ve fosfat atomlarının çoklu oksitleri şeklindeki yapılardır. Hidroksiapatit, $Ca_5(PO_4)_3OH$, Trikalsiyum fosfat $Ca_3(PO_4)_2$ (emilebilir) ve oktakalsiyum fosfat $Ca_8(PO_4)_6$ bu yapılara örnek verilebilir. Kalsiyum fosfat bazlı biyoseramikler tıpta ve dişçilikte 20 yıldan beri kullanılmaktadır. Bu malzemeler, ortopedik kaplamalar ve diş implantlarında, yüz kemiklerinde, kulak kemiklerinde, kalça ve diz protezlerinde “kemik tozu” olarak kullanılmaktadırlar. HA yetersiz mekanik özelliklerinden dolayı direkt olarak implant üretiminde kullanılamaz. Ancak metalik malzemelerin yüzeylerinde kaplama malzemesi olarak kullanılması durumunda malzemelerin biyouyumluluğunu artırmada önemli bir rol oynarlar [31, 39-41]. Kalsiyum fosfat seramiklerin sinterlenmesi genellikle 1000-1500°C 'de gerçekleşir ve bunu istenilen şekle sıkıştırılması izler. Tüm kalsiyum fosfat seramikleri değişen hızlarda biyolojik olarak bozunurlar. Kalsiyum fosfat seramikleri, gözenekli yapıda da hazırlanabilirler. Gözenekli seramik implantların en büyük avantajı; “kemik”, seramik malzemenin gözenekleri içerisinde büyüdüğünde, oluşan ara yüzeyin mekanik açıdan yüksek kararlılığa sahip olmasıdır. Gözenekli implantlar kemik oluşumu için yapı iskelesi olarak kullanılırlar. Gözenekli malzemeler, her zaman için yığın formlarında daha zayıftırlar ve artan gözenekliliğe bağlı olarak, malzemenin dayanımı daha da azalır. Kemik kırıklarını doldurmak için gözenekli sentetik kalsiyum fosfat seramikler kullanılırken, diş implantlarında kaplama olarak gözenekli hidroksiapatit malzeme kullanılmaktadır [31].

1.3.3. Cam ve cam-seramikler

Silika (SiO_2) temelli seramiklerdir. Cam seramikler; Lityum/Alüminyum veya Magnezyum/Alüminyum kristalleri içeren camlardır. Biyocamda ise silika gruplarının

bazıları kalsiyum, fosfor veya sodyum ile yer deşiştirmiştir (SiO_2 , Na_2O , CaO , P_2O_5). Böylece doku ve implant arasında kimyasal bağlanma gerçekleşir. Biyoseramikler, iskeletteki sert bağ dokusunun tamiri veya yenilenmesinde kullanılırlar. Bu malzemelere olan gereksinim, özellikle ilerleyen yaşa bağlı olarak ortaya çıkan bir durumdur. Yaşlılarda kemikler çok kırılğan olur; çünkü kemik yoğunluğu ve dayanımı 30 yaşından itibaren azalır. Bu azalma kadınlarda çok daha ciddi boyutlardadır. Çünkü menapoza bağlı olarak vücutta hormonal değişimler olmaktadır. Bunun sonucunda kemik üreten hücreler, yani osteoblastların yeni kemik üretiminde ve kemikte oluşan mikro çatlakların kapanmasındaki üretkenliği azalmaktadır. Ortalama insan ömrü 80 yıl olarak düşünülürse, 60 yaş civarında bağ dokusu için yedek malzeme ihtiyaı başlamakta ve en azından 20 yıl boyunca biyoseramiklere gerek duyulmaktadır. Biyoseramiklerin kullanımını sınırlayan nedenlerin en önemlileri; bazı klinik uygulamalardaki yavaş ilerleyen çatlaklar, yorulma ve değişik darbe ve basıncılara dayanımlarının tam olarak bilinememesidir. Bu olumsuzlukları önlemek için kullanılan iki yeni yaklaşımdan birisi, biyoaktif kompozitler, diğeriyse biyoaktif seramiklerle yapılan kaplamalardır [31,42].

1.4. Biyoseramiklerin Dokular İle Etkileşimi

Canlı dokuya yerleştirilen tüm biyomalzemeler, canlı dokularından mutlaka tepki alırlar. Bu tepki doku-implant ara yüzeyinde oluşur ve Tablo 1.3'te sıralanan çeşitli faktörlere bağlı olarak gerçekleşir. Bu faktörlere bağlı olarak implant malzemenin dokuya vereceği cevap aşağıda verilen dört şekilde ortaya çıkabilir.

- a) Malzeme toksikse, çevresindeki dokular ölür.
- b) Malzeme toksik değil ve biyoinert ise, değişik kalınlıklarda fibröz doku oluşumu gerçekleşir.
- c) Malzeme toksik değil ve biyoaktifse, doku-implant ara yüzeyinde bağlanma gerçekleşir ki bu istenilen bir durumdur.
- d) Malzeme toksik değil, fakat çözünür yapıdaysa, çevresindeki doku, implantın yerini alır.

Tablo 1.3: İmplant doku ara yüzey ilişkisini etkileyen faktörler [31].

Doku tarafı	İmplant tarafı
Doku tipi	İmplant bileşimi
Doku yaşı	İmplanttaki faz sayısı
Doku sağlığı	Faz sınırları
Doku içi kan sirkülasyonu	Yüzey morfolojisi
Ara yüzey hareketliliği	Yüzey gözenekliliği
Ara yüzey kan sirkülasyonu	Kimyasal reaksiyon
Boyutlar arası uzaklık	Boyutlar arası uygunluk
Mekanik yükleme	Mekanik yükleme

Biyoseramiklerin türüne bağlı olarak gözlenen doku cevapları farklı olur. Ayrıca Tablo 1.4' te yer alan diğer faktörlerin de bu cevaplardaki etkisini unutulmamak gerekir. Seramik implantların en ilgi çekici özelliklerinden biri, doku için zehir etkisi oluşturmamalarıdır. Dokuların çok karşılaşılan bir tepkisi de, dokunun implant çevresinde ipliksi bir kapsül üretmesidir. Bu ipliksi doku, organizma tarafından implanta karşı bir duvar örmek için veya implantı izole etmek için üretilir. Kısacası, bir çeşit korunma mekanizmasıdır ve implant, zamanla ipliksi doku ile tamamen kaplanarak doku yüzeyinden uzaklaştırılır. Metaller ve çok sayıda polimer, bu çeşit bir tepkiye neden olmaktadır. Alümina ve zirkonya gibi hemen hemen inert sayılabilecek seramikler de, ara yüzeyde ipliksi doku oluşumuna neden olmaktadır. Ancak, optimum koşullarda bu doku son derece incedir. Kimyasal reaktifliği çok yüksek olan metal implantlarda ise daha kalın ara yüzey tabakaları oluşur. Ara yüzeydeki uyumluluk ve hareketlilik de tabakanın kalınlığını büyük ölçüde etkiler. Üçüncü bir doku tepkisiyse, implantla doku arasındaki ara yüzeyde bağlanmanın gerçekleşmesidir. Bu yüzey, “biyoaktif yüzey” olarak adlandırılmaktadır. Bağlanma, implantla doku arasındaki hareketliliği engeller, ayrıca implantın vücut tarafından dışlanması da engellenmiş olur. Dördüncü tür etkileşimdeyse, implant malzeme, onarım işlemi tamamlandığında çözünür ve kendisini çevreleyen doku tarafından emilerek yok edilir. Bu nedenle emilebilir (rezorbe edilebilir) cinsten biyomalzeme kullanıldığında, bu malzemenin vücut sıvılarınca kimyasal açıdan parçalanabilir yapıda olmasına dikkat edilmeli. Bozunma ürünleri de zehirli olmamalı ve hücrelere zarar vermeden dokudan uzaklaştırılmalıdır [31]. Denkena ve arkadaşları Mg alaşımlarının kullanıldığı biyobozunur implantları inceledikleri çalışmalarında bu

durumları incelemiştirler [43]. Tablo 1.4 'te biyoseramik türüne bağlı olarak gözlenen doku cevapları özetlenmiştir.

Tablo 1.4: Biyoseramiklerin doku cevabına göre sınıflandırılması

İmplant türü	Doku cevabı	Örnek
Gözeneksiz, yoğun ve inert seramikler	Çok ince fibröz doku oluşumu (morfolojik sabitleme)	Alümina, Zirkonya
Gözenekli, inert seramikler	Gözenek içerisinde doku büyümesi (biyolojik sabitleme)	Hidroksiapatit (HA)
HA ile kaplanmış metaller Gözeneksiz, biyoaktif seramikler	Doku-implant ara yüzey bağlanması (biyoaktif sabitleme)	Biyoaktif camlar Cam-seramikler HA
Rezorbe olan seramikler	Emilme	Trikalsiyum fosfat Biyoaktif camlar

Alümina ve zirkonya, çok iyi mekanik uygunluk sağlayacak şekilde dokuya yerleştirildiklerinde (morfolojik sabitleme) ara yüzeyde hareket oluşmayacağından, klinik açıdan başarılı olacaklardır. Ancak, bu tür implantlar ara yüzeyde hareket olacak şekilde yerleştirildiklerinde, fibröz kapsül birkaç yüz mikrometre kalınlığa ulaşabilir ve implant çok çabuk gevşer ki bu sonuç klinik açıdan başarısızlıktır. Gözenekli implant durumunda, dokunun canlı ve sağlıklı kalabilmesi için gözenekler 100-150 mikrometre çapa sahip olmalıdır. Bu tür büyük gözenek boyutu, implanttaki kılcal boşlukların içerisinde büyüyen dokulara kan sağlanabilmesi için gereklidir. İmplant ve doku arasındaki üremeye bağlı olarak artan ara yüzey alanı, implantın hareketine karşı artan bir direnç oluşturur. Ara yüzey gözeneklerde büyüyen doku ile belirlendiğinden, bu tür etkileşim, “biyolojik sabitleme” olarak adlandırılır. İmplant olarak gözenekli metal kullanıldığında, büyük ara yüzey alanı, doku içerisinde metal iyon kaybına ve metal implantın korozyonuna [31, 44-46] neden olabilmektedir, bu da tıbbi açıdan sorunlara yol açmaktadır. Ancak yüksek gözeneklilik genelde malzemenin dayanımını düşürür.

Sonuç olarak, metal alaşımlar üzerine gözenekli seramik kaplamalar ve dokulardaki boşlukları doldurucu malzemelerin kullanılması, ara yüzey kararlılığını sağlamak için en uygun yaklaşımdır. Emilebilen implantlar, belli bir kullanım periyodunda dereceli olarak bozunacak şekilde tasarlanmışlardır ve sonuçta yerlerini ev sahibi dokuya

bırakırlar. Bu süreçte ara yüzey kalınlığı ya çok incedir, ya da hiç olmaz. Ara yüzey kararlılığına bağlı problemlerin çözümü açısından her zaman kullanılamaz ise de, emilebilen implant kullanımı uygun gözükmektedir. Emilebilen seramik implantların geliştirilmesinde dikkat edilecek noktalar şöyle sıralanabilir;

- a) Bozunma süresince ara yüzey kararlılığı ve dayanımı korunmalı.
- b) Doku türüne, yaşına ve sağlık durumuna bağlı olan doku yenileme hızı, emilme hızına uygun olmalı.
- c) Malzeme, yalnızca metabolik olarak kabul edilebilecek maddeleri içermelidir. Aksi halde kronik iltihaplanma olur ve ağrı başlar [31].

Trikalsiyum fosfat (TCP) seramikleri, gözenekli ve emilebilen malzemelerdir. Çene veya baş ile ilgili düşük mekanik dayanımın gerektiği uygulamalarda sert dokunun yerini alırlar. Emilebilen biyoaktif camlar da, kemiklerin yeniden üretilmesinde giderek artan bir biçimde kullanılmaktadır. Ara yüzey problemlerinin çözümünde diğer bir yaklaşımsa, biyoaktif malzemelerin kullanılmasıdır. Bu malzemeler, ara yüzeyde kendine özgü bir biyolojik tepki oluştururlar ve sonuçta malzeme ile dokular arasında kemik oluşumu gerçekleşir. Bu yaklaşımla; bağlanma süresi, dayanımı ve mekanizması birbirinden farklı olan çok sayıda biyoaktif malzeme üretilmiştir. Bu gruptaki malzemeler, biyoaktif camlar, örneğin Bioglass; biyoaktif cam-seramikler, örneğin Ceravital, A-W cam seramik; yoğun HA, örneğin Durapatite ve Calcitite ve biyoaktif kompozitler, örneğin, HA-PE, HA-Bioglass, paslanmaz çelik lifler ile güçlendirilmiş Bioglass'tır. Kalsiyum fosfat bazlı biyoseramikler, tıp ve diş hekimliğinde otuz yılı aşkındır kullanılmaktadırlar. Bunlardan biri olan Hidroksiapatit [HA; $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$] sert dokuda doğal olarak meydana gelen biyolojik apatite kimyasal ve yapısal olarak benzerliklerinden dolayı son zamanlarda yaygın bir şekilde çalışılmaktadır [31, 39-42, 47-53].

1.5. Biyoseramik Kaplama

Biyomalzeme alanında yapılan çalışmalar incelendiğinde her geçen gün biyoyumlu ve ekonomik implanta olan gereksinim artmaktadır. Dolayısıyla bu alan ile ilgili optimum şartları elde etmek için metalik biyomalzemelerin kaplanması yoluna başvurulmakta ve bu amaçla farklı kaplama metotları kullanılmaktadır. Kaplama metotları arasında; sol-gel yöntemi [35, 39-41, 48], plazma sprey yöntemi [33, 42, 49], dip coating

[50], electrophoretic deposition (EPD) [51], plasma immersion ion implantation and deposition (PIID) [52], magnetron sputtering [53], “İon-beam” yardımıyla magnezyum alaşımı üzerine C-N çökeltilmesi [54] ve tavlama işlemin takip ettiği liquid phase deposition (LPD) yöntemiyle AZ91 Mg alaşımının TiO_2 kaplanması gibi çalışmalar yapılmıştır [55]. Metal yüzeylerin kaplanmasında kullanılan fiziksel buhar biriktirme (Physical Vapour Deposition), kimyasal buhar biriktirme (Chemical Vapour Deposition) ve Sol-jel yöntemleri hakkında aşağıda bilgi verilmiştir.

1.5.1. Fiziksel buhar biriktirme (Physical Vapour Deposition) yöntemi (PVD)

Metal yüzeylerin kaplanması için kullanılan Physical Vapour Deposition (PVD) yöntemi; katı haldeki bir malzemenin buharlaştırılıp veya sıçratılıp başka bir malzeme üzerinde biriktirilmesi anlamına gelmektedir. PVD yönteminde fizikokimya kurallarının geçerli olduğu, katılaşma mekanizmalarının geçerli olmaması dikkat çekicidir. Bu yüzden bu yöntemler denge dışı işlemler olarak bilinmektedir ve her türlü katı malzeme üzerine hemen hemen her malzemeyi kaplamaya olanak sağlayabilmektedir. PVD yönteminin dezavantajları; yüksek basınç ortamına ihtiyaç duymaları, kaplanacak numunenin yüksek basınca dayanıklı olmasının gerekliliği, numune üzerindeki değişikliklerin sınırlı olması ve yapılan kaplamaların fazla dayanıklı olmamasıdır [56].

1.5.2. Kimyasal buhar biriktirme (Chemical Vapour Deposition) yöntemi (CVD)

Ortalama kapalı bir kap içinde ısıtılmış malzeme yüzeyinin buhar halindeki bir taşıyıcı gazın kimyasal reaksiyonu sonucu oluşan “katı” bir malzeme ile kaplanması “kimyasal buhar biriktirme” (Chemical Vapour Deposition, CVD) yöntemi olarak tanımlanır. CVD yönteminin dezavantajları; pahalı yüksek sıcaklık reaksiyon zincirlerine, vakum ortamına ihtiyaç duyulması ve kaplanacak olan numunelerin yüksek sıcaklıklarda bütünlüklerini koruması gerekliliğidir [56].

1.5.3. Sol-jel yöntemi

Sol-jel yöntemi; cam, seramik, metal ve plastik altlıkların kaplanarak yüzey özelliklerini iyileştirmek, yeni özellikler kazandırmak (optik, elektronik, kimyasal ve mekanik gibi) amacıyla uygulanan bir kaplama tekniğidir. Sol-jel prosesi, bir sıvı içerisinde bulunan katı taneciklerden oluşan kolloidal süspansiyonların (sol) oluşması ve sonrasında sürekli bir sıvı faz içerisinde üç boyutlu katı inorganik ağ yapılarının (jel)

oluşmasını içerir. Sol-jel teknolojisi, çözelti formundan yola çıkılarak çok farklı uygulama alanına yönelik olarak seramik, cam veya kompozit malzemeler üretim tekniğine verilen genel isimdir. Bu yöntem, kolloidal boyuttaki kristal olmayan tanecikleri kullanarak sulu veya susuz bir ortamda, metal oksitlerin kararlı çözeltilerinin hazırlanmasına dayanır. Kolloidal olarak kullanılan tanecikler 500nm ve daha altındaki boyutlara sahip taneciklerdir ve optik mikroskopla görülemezler, çünkü en büyük boyutları ışığın dalga boyuna eşittir. Bu yöntemde temel özellik, sulu bir çözücü içerisinde metal bileşiklerini, kendi başlangıç birimlerine dağıtmaktır. Bu amaçla çeşitli başlangıç maddeleri (prekürsör) kullanılmaktadır [56]. Sol-jel sentezlenmesi başlangıç maddelerine göre iki ayrılır;

- Metal-organik : organik çözücülerde metal alkoksitlerle yapılır.
- İnorganik : sulu çözeltilerde (klorür, nitrat,vb) metal tuzları ile yapılır. Bu yol ucuzdur ama reaksiyonlarının kontrolü zordur.

Alkoksitler : Sol oluşturmak için başlangıç maddesi olarak kullanılırlar.Genel gösterimi “ $M(OR)_n$ ” formülüyle ifade edilir.

M ; kaplanacak metal malzemeyi,

R ; CH_3 (metil), C_2H_5 (etil) gibi alkil grubunu,

n ; metalin değerine göre değişen değerliğini gösterir.

İçerdikleri yüksek elektro negatif “OR” grubu sebebiyle, metal alkoksitlerin reaksiyona katılımları yüksektir. “OR” deki alkil gruplarını değiştirmekle fiziksel özelliklerde farklılıklar sağlanır. (metal) $\Rightarrow$ OCH_3 (metoksil), OC_2H_5 (etoksil) filmlerdeki “C” (karbon) fazlalığı buradan kaynaklanmaktadır.

Alkoller : Metal alkoksit’ i çözmek için kullanılır. Çözücü alkoksit’in özelliğine göre seçilir. Bir alkil (R) ya da başka bir moleküle “OH” grubu ekleyerek oluşturulan moleküllerdir. CH_3OH metil alkol (metanol), C_2H_5OH etil alkol (etanol), C_3H_7OH propil alkol (propanol), C_4H_9OH butil alkol (butanol) gibi. Sol–gel yönteminde genelde başlangıç malzemesi olarak kullanılır ve metal oksitler ile tepkimeye girer.

Katalizörler : Reaksiyonu hızlandırmak için karışımın içine katılırlar. Asidik ve bazik olmak üzere iki çeşit katalizör vardır.

Sol – Gel Oluşumu : Sol-jel sentezlenmesi zamana bağlı bir dizi işlem adımı ile oluşur. İlk adım çözelti oluşturma adımıdır. Bu adımda çeşitli başlangıç maddeleri uygun çözücülerle reaksiyonu neticesinde homojen çözelti hazırlanır. Tipik olarak çözelti hazırlamadan sonra nihai yoğun ürüne kadar ki sol-jel adımları ;

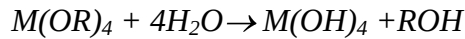
- hidroliz,
- polimerizasyon,
- yoğunlaşma,
- jelleşme,
- yıkama ve
- yaşlandırma şeklindedir.

Normal olarak alkoksitler alkolde çözünür ve asidik/bazik ya da nötr şartlarda su ilavesiyle hidroliz olurlar.

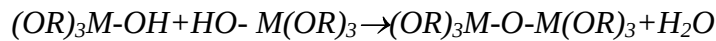
Hidroliz reaksiyonu : Hidroliz reaksiyonunun formülü aşağıdaki gibi verilir.



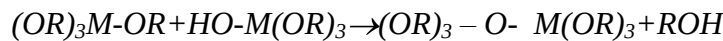
Burada “ROH” bir alkol grubudur. Hidroliz tepkimeleri su ve katalizör (alkol) miktarına bağlı olarak tüm “OR” grupları “OH” olana kadar devam edebilir. Alkol ve su yeterli seviyede olursa hidroliz reaksiyonu aşağıdaki gibi olur.



Yoğunlaştırma reaksiyonu : Yoğunlaştırma reaksiyonunda, hidrolize uğrayan iki malzeme, oksijen köprüsü ile bağlanırlar.



Bileşenlerden herhangi birisi hidrolize uğramamışsa reaksiyon,



şeklinde gerçekleşir. Bu durumda, reaksiyon ürünleri hidrolize uğrarlar. Bu hidrolize uğramış ürünler tekrar birleşerek yoğunlaşma reaksiyonu gerçekleştirirler. Yoğunlaştırma tepkimesi ile büyük silikon bazlı moleküller elde etmek mümkündür. Bu olaya polimerizasyon denilir.

Polimer; genel olarak büyük çaplı bir moleküldür ve monomerlerden oluşur. Yoğunlaştırma süresinde ilk olarak karışım çözeltisi sol 'e dönüşür.

Sol ; sıvı içerisinde kolloidal katı taneciklerinin kararlı bir süspansiyonudur. Yoğunlaşmanın devam etmesiyle oluşan ilk bağlanmalar “mer” diğer taneciklere de bağlanarak polimerleri oluştururlar. Bu oluşum tüm çözeltideki büyük polimerlerin oluşması ve tüm çözeltinin katı polimer ağları ile kaplanmasına kadar devam eder. Buna da “jel” denir.

Sol-jel yönteminde polimerizasyon üç adımda oluşur ;

1. Monomerlerin polimerizasyonu ile taneciklerin oluşması
2. Taneciklerin büyümesi
3. Taneciklerin bir zincir içerisinde bağlanması ve sonra sıvı içerisinde ağ yapısı oluşması yoluyla kalınlaşarak jelleşmesidir.

Sol-jelde polimerizasyon adımlarının oluşmasında birçok faktör etkilidir. Bunlar; pH, sıcaklık, reaksiyon süresi, konsantrasyon, katalizör ve miktarı, H₂O/Si molar oranı, yaşlandırma sıcaklığı ile yaşlandırma süresidir.

Polimerlerin kümeleşerek yoğunlaşmasıyla (condensation-kondenzasyon) jel salkımlarının büyümesine “jelleşme” denir. Jeller zayıf ve kuvvetli bağlardan oluştuğu gibi, mikron boyutunda birbirine bağlı olan gözeneklere sahip “viskoelastik” maddelerdir. Düşük sıcaklıklarda yer alan sol 'ün jel'e dönüşmesiyle; kaplama, fiber ve hacimli şekillerin şekillendirilmesi yapılabilir.

Kurutma; sol-jel prosesinde en kritik adımlardan birisidir. Gözeneklerdeki sıvıların uzaklaştırılması jellerin kurummasını oluşturur ve “kserojel (xerogel)” adını alır. Hacimsel değişimler, gözeneklerdeki sıvı miktarının buharlaşması ile orantılı olarak gerçekleşir. Gözeneklerdeki sıvı, jel yüzeyinden buharlaşarak oluşan kılcal gerilmelerle katı jel ağ yapısı geri çekilir ve büzülme oluşur. Gözenekte kalan sıvılar buharlaşırken kılcal gerilmeler artar. Bu jel yapısının kırılmasına veya çatlamasına neden olur [56].

Bu çalışmamızda da kullandığımız sol-jel kaplamanın avantajları şunlardır;

- Düşük sıcaklıkta çalışabilmesidir. Gelişmiş ve karmaşık fabrikasyon teknolojileri cam, seramik, cam-seramik gibi malzemelerin hazırlanmasında genellikle yüksek sıcaklık kullanılır ki, bu da onların hazırlanmalarına

sınırlamalar getirmektedir. Yüksek sıcaklık kullanımı ile malzemelerin hazırlandığı sırasında onların fiziksel ve kimyasal özelliklerinde meydana gelen değişiklikler kontrol altında tutulamamaktadır. Bu da onların istenen teorik yapısal değerlere ulaşmalarını zorlaştırmaktadır.

- Saf maddelerin sıvı çözeltileri kullanılmaktadır. Böylelikle homojenleşmenin moleküler seviyede sağlanması başarılmaktadır. Başlangıç maddelerinin basitçe saflaştırılmasından sonra, ürün büyük bir saflıkta elde edilebilmektedir.
- Düşük sıcaklığın kullanılması, yüksek sıcaklıkta buharlaşmadan doğacak kayıpları önlemektedir. Böylece meydana gelebilecek faz değişimlerini ortadan kaldırarak normalde hazırlanamayan seramiklerin geliştirilmesine olanak tanımaktadır.
- Çalışma prosesi için basit kaplar ve ortam için atmosferik şartlar yeterli olabilmektedir.
- Organik çözücüler kullanılabilir.
- Düşük sıcaklık uygulaması dolayısı ile organik moleküller ya da boyar maddeler kolaylıkla oksit jel ağına sokulabilmektedirler. Kullanılan organik grup jelleşmeden sonra değişmeden kaldığı için, metal organik biriminin modifikasyonu sonucu eşsiz, çok yeni polimerleri verebilmektedir.
- Sollerin viskozitelerinin düşük olması ince kaplama filmlerinin hazırlanmasını oldukça kolaylaştırmaktadır [56].

Wang ve arkadaşlarının “Korozyondan korunma için metal yüzeylerinin Sol-jel yöntemi ile kaplanması” araştırmasında; Sol-jel yöntemiyle yapılan koruyucu kaplamaların metal yüzeyler için mükemmel kimyasal kararlılık, oksidasyon kontrolü ve korozyon direncini artırıcı bir etki gösterdiğini, Dahası; çevreyle dost bir yüzey koruma metodu olan sol-jel ile kaplama yönteminin metallerin korozyon direncini artırmak için kullanılan toksik ön işlemlerin ve geleneksel yöntemlerin yerini alma potansiyeli olduğunu söylemişlerdir [57].

1.6. Korozyon ve İmplantlarda Oluşan Korozyon Türleri

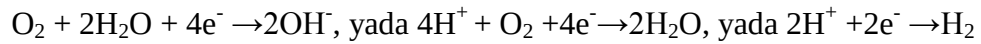
Genel olarak maddelerin, özel olarak metallerin ve alaşımların çevrenin çeşitli etkileriyle kimyasal ve elektrokimyasal değişme ya da fiziksel çözünme sonucu aşınmasına

korozyon denir. Endüstride kullanılan metallerin çoğu sulu ortamlarda yani; elektrolit çözeltileri, doğal toprak, su, insan vücudunda bulunan sıvılar ve metaller üzerinde yoğunlaşan ince sıvı filmleri içinde kararlı değildirler. Metaller, metalik halden metal iyonları, metal bileşikleri (metal oksitleri, hidroksitleri ve tuzları) oluşturarak yükseltgen hale geçerler. Böylece metalden beklenen mekanik dayanım istenmeyen yönde azalır ya da tamamen yok olur [58].

Metaller kimyasal reaksiyonlar karşısında elektronlarını kaybetme eğiliminde olan elementlerdir. Söz konusu elementler son yörüngelerindeki elektronları verip kararlı hale geçme eğilimindedirler. Metalik iyonlar elektron kaybeden atomlardan oluştuklarından pozitif yüklüdürler. Bir atom yada iyon elektron kaybettiğinde oksitlendi denilir. Korozyon olayında yaygın bir oksidasyon reaksiyonu; nötr demir atomlarının pozitif yüklü demir iyonlarına oksidasyonudur. Bu durum; demir (Fe), magnezyum (Mg) ve alüminyum (Al) için aşağıda gösterildiği gibi meydana gelir.



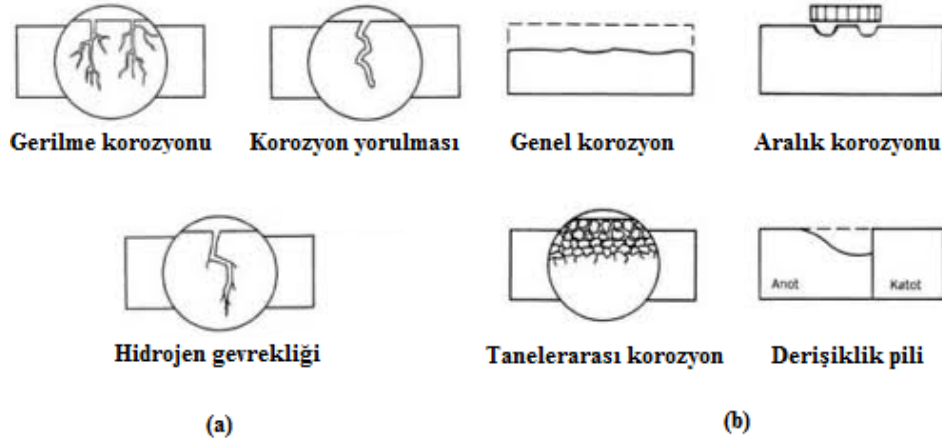
Metalin kaybettiği elektronların bir yerlere gitmesi gerekir ve genellikle negatif yüklü nonmetalik bir iyon oluşturacak nonmetalik bir atoma giderler. Bu iyonların yükü daha negatif olduğundan, elektronları alan iyon yada atomun redüklendiği söylenir. Bu;



şeklinde olur. Diğer redüksiyon reaksiyonları mümkün olsa da, tüm korozyon reaksiyonlarının %90'ından fazlası oksijenin redüksiyonuyla gerçekleşir. Bir ortamda bulunan oksijenin miktarı ve onun elektronları absorblama kabiliyeti, oksidasyon reaksiyonunun ve bunun sonucunda da korozyon reaksiyonunun miktarını belirleyici önemli bir faktördür.

Doğrudan veya dolaylı olarak yol açtığı ekonomik kayıplar, korozyonun önemini belirleyen en önemli göstergedir. Doğrudan kayıpların en önde gelen kaynağı korozyona karşı verilen savaşta başvurulan önlemlerdir. Korozyona dayanıklı malzemeler, yüzey kaplamaları, etkinliği azaltmak amacıyla saldırgan ortamlara yapılan ilaveler ve görevini yapamayacak derecede bozunmuş parçaların yenileri ile değiştirilmeleri bir anlamda korozyon maliyetini oluşturmaktadır [59]. Şekil 1.1' de gösterildiği gibi korozyon türleri mekanik zorlamalı ve mekanik zorlamasız olmak üzere iki şekilde oluşabilir.

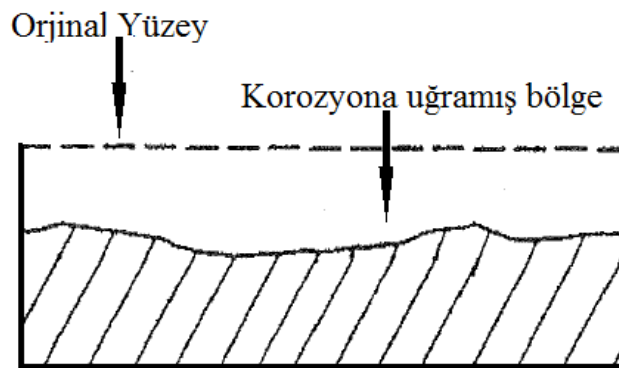
Metallerin korozyona uğramasının birden çok nedeni vardır ve implantlarda kullanılan metaller için en önemli özelliklerden bir tanesi korozyon direncidir. Protez malzemesi olarak kullanılacak metallerde de farklı türden korozyonlar gelişmektedir. Çeşitli korozyon türleri aşağıda açıklanmıştır.



Şekil 1.1. Korozyon türleri (a) Mekanik zorlamalı korozyon türleri (b) Mekanik zorlamasız korozyon türleri [60].

1.6.1. Homojen dağılımlı korozyon

Korozyonun en genel türü olan homojen dağılımlı (üniform) korozyonda, korozyon olayı metal yüzeyinin her noktasında aynı hızla yürür. Şekil 1.2’ de görüldüğü gibi metal kalınlığı her noktada hemen hemen aynı derecede azalır. Bu denklik anodik ve katodik çevrelerin devamlı yer değiştirmesinden kaynaklanır.



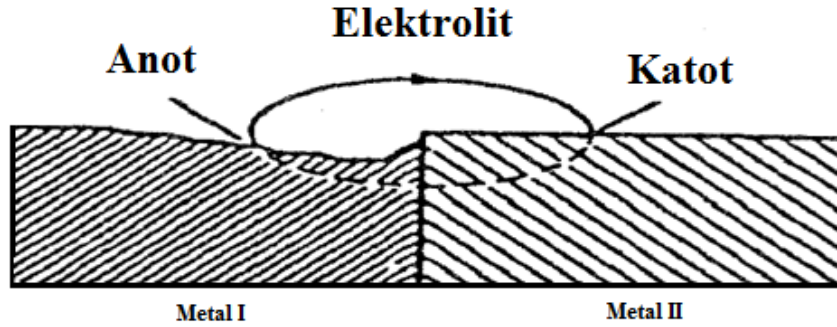
Şekil 1.2. Homojen dağılımlı (Üniform) korozyon

Homojen dağılımlı korozyonda metal kaybı diğer türlerden oldukça yüksek olmasına karşın en az zararlı korozyondur. Çünkü korozyon hızının hesaplanmasında

kullanılan bağıntılar, korozyonun üniform şekilde yürüdüğü kabulüne dayandırıldığından korozyon hızı kolayca saptanabilir ve böylece korozyona maruz kalan metallerin ömürleri için sağlıklı tahminler yapılabilir. Homojen dağılımlı korozyon; yüzey kaplamaları, katodik koruma ve ortama inhibitör ilavesi ile kontrol edilebilir [61].

1.6.2. Galvanik Korozyon

Şekil 1.3' de korozyonun mekanizması verilen ve aralarında potansiyel fark olan iki metal, aynı elektrolitin içerisinde bulunuyor ve ikisi de birbirine bir elektrik teması olacak şekilde yerleştirilmişse; bu iki metal arasında bir potansiyel oluşur. Anot olan metalden katot olana doğru elektron akımı gerçekleşirken anot metalinde çözünme gözlenir. Bu tip korozyona galvanik korozyon denir. Bu nedenle farklı metaller bir arada kullanılmamalıdır. Aynı metalden yapılmış protezler arasında dahi üretim işlemlerine bağlı potansiyeller olabilir ve galvanik korozyon ortaya çıkabilir [14].



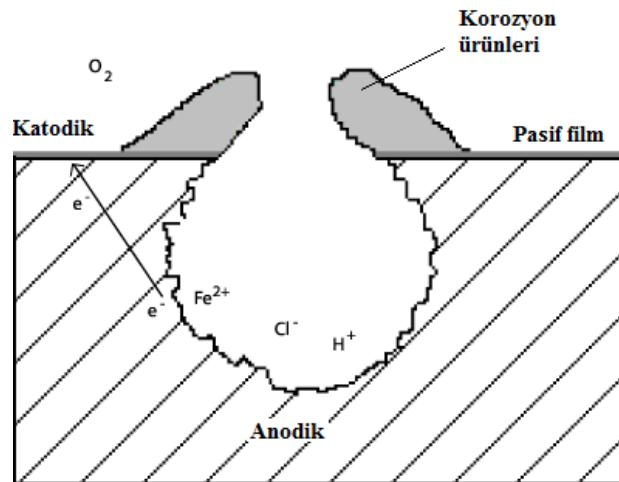
Şekil 1.3. Aralarında potansiyel fark olan iki metal arasında meydana gelen galvanik korozyon [61].

1.6.3. Çukurcuk (oyuklanma) korozyonu

Oyuklanma (çukurcuk) korozyonu, Fe, Ni veya Cr gibi ince bir oksit film tabakası ile korunan metallerde, özellikle ortamda klorür varlığında, film tabakasının yerel olarak bozulduğu ve altındaki metalde çukurcuklar şeklinde hızlı bir çözünmenin olduğu korozyon türüdür. Oyuk içindeki en derin yerdeki metal atomlarının iyonize olarak çözeltiye geçmesi ile oyukun daha da derinleşmesi söz konusudur. Bu tür korozyon oldukça hızlı gerçekleşebilir ve hasar düzgün bir yüzeyde beklenenden çok daha erken meydana gelebilir.

Oyuklanma, ağıktaki metal yüzeyleri üzerinde oluşan lokalize korozyon saldırısı olarak tanımlanabilir. Oyuklanma belirli bir ortamda, metalin potansiyeli, metal oksit filminin anodik çözünme (oyuklanma) potansiyelini geçtiğinde gerçekleşir. Belirli bir ortamda, metalin anodik oyuklanma potansiyeli, korozyon potansiyeline eşit veya daha düşük ise, kendi kendine bir oyuklanma oluşması beklenmelidir. Metaller ve alaşımları, yüzeylerinde oluşan oksit ürünleri etkisi ile korunabilirler. Bu nedenle, metalin korozyon direnci, metalin içinde bulunduğu belirli bir ortamda yüzeyinde oluşabilen oksit tabakasının devamlılığına ve koruyuculuğuna bağlıdır. Çoğunlukla korozyon saldırısı yine de devam eder, ancak korozyon hızı ihmal edilebilir bir seviyeye iner. Bu duruma pasif durum denir. Metal, yüzeyinde pasif film oluşması ile korunmalı bir hale gelir. “Pitting potential”, yani oyuklanma (çukurcuk) gerilimi (potansiyeli), oyuklanmanın başladığı, “volt” cinsinden verilen potansiyeldir. Oyuklanma geriliminden daha düşük gerilimlerde dahi pasif film yer yer bozulur ve oyuklanmanın başladığı yerlerde akım yoğunluğu çok yükselir, ancak yeni bir oksit filmi oluşması ile “korozyona uğrayan kısım pasifleşir”. Ancak metalin pasifleşmesi hiç çözünmeyeceği anlamına gelmemelidir.

Şekil 1.4’ te gösterilen çukurcuk korozyonu mekanizmasında, korozyonu oluşturan itici güç her zaman vardır, ancak pasif filmin oluşmasıyla çözünme yavaşlar. Pasif tabakadaki Cl^- iyonları film tabakasını zayıflatır, böylece “pitting” yani oyuklanma korozyonunu başlatırlar. Ortamda Cl^- iyonlarının bulunmaması, film tabakasının bu tür korozyona karşı daha dirençli hale gelmesini sağlar [14].



Şekil 1.4. Çukurcuk korozyonu

Metal yüzeyinin bazı noktalarında çukur veya çukurcuklar oluşturarak meydana gelen çukurcuk korozyonu; yerel ve şiddetli olması ve çoğu kez bir anda ortaya çıkması nedeniyle en yıkıcı korozyon türüdür. Çukurcuk korozyonunda metal yüzeyinde kütle azalması oldukça azdır. Ancak; metal bir ya da birkaç noktadan delinerek üstlendiği rolü aksatabilir. Ayrıca çukur diplerinde oluşan mekanik gerilme yoğunlaşması, direnç kaybıyla birlikte korozyonlu yorulma ve gerilmeli korozyon olaylarını başlatabilir. Çukurcuk korozyonu çoğu kez klor ve brom iyonları için nötr ortamlarda oluşur. Yine pH değeri ortamın çukurcuk korozyonu bakımından etkenliğini belirler. Çukurcuk korozyonunun en belirgin özelliklerinden biri de çok küçük çözelti miktarlarında oluşabilmesidir. Çukurcuk korozyonu ile mücadelede en iyi yol, söz konusu ortamda bu tür korozyona uğramadığı bilinen malzeme kullanılmasıdır. Çukurcuk korozyonuna dirençli malzeme seçiminde yol gösterici sıralamalar olsa da, nihai seçim söz konusu ortamda gerçekleştirilecek deneylerle yapılmalıdır [14].

1.6.4. Gerilimli (gerilmeli) korozyon türleri

Mekanik zorlamaların da eklenmesiyle, gerilme korozyonu çatlaması ve korozyon yorulması gibi çok önemli problemlere neden olmaktadır. Gerilmeli korozyonun ortaya çıkabilmesi için, malzemeye çekme veya basma yönünde gerilme uygulanmasının yanında, mevcut bir çatlak başlangıcı ve olayı destekleyici bir elektrolit bulunmalıdır. Çatlak başlangıçları, malzemenin yüzeyinde ve büyüklükleri mikroskobik ölçeğin altında olabilen, mekanik gerilme ile korozyonun birlikte etkimesi sonucu ortaya çıkan süreksizliklerdir. Çatlak başlangıcının ucunda çentik etkisi ile gerilme yığılması ve dolayısıyla plastik şekil değiştirmiş bir bölge meydana gelir. Bu bölge yüksek dislokasyon yoğunluğu nedeniyle kısmen azalmış olan gerilme yığılması ve çatlak büyümesi ile taşıyıcı kesit küçülüp ortalama gerilme yükseldiğinden çatlak tekrar etkinlik kazanır. Böylece çatlak ilerlemesi hızlanarak parçanın kısa zamanda kırılmasına yol açar. Gerilme korozyonu çatlağı, malzeme ve elektrolite göre değişerek hem taneler arasında hem de tane içinde, her türdeki malzemede gelişebilmektedir.

Hidrojen gevrekliği adı da verilen korozyon türü, gerilme korozyonu olarak nitelendirilmektedir. Zira gerilme korozyonunda çatlak başladıktan sonra karşılıklı etkileşim ile olay giderek hızlanırken, hidrojen gevrekliğinde ise önce atomsal hidrojen,

örneğin bir katodik reaksiyon sonucu ortaya çıkıp malzeme içine yayılır; daha sonra hidrojen molekülü oluşurken iç gerilmelere ve dolayısıyla çatlamalara neden olur.

Gerilme korozyonu ile aynı mekanizmaya dayanan korozyon yorulmasında ise elektrolit olmadan da, sadece değişken zorlamalar altında yüzeyde çıkıntı ve girintiler, yani uçlarında dislokasyon yoğunluğu yüksek olan derin çatlak başlangıçları oluşabildiğinden, çok aktif olmayan bir elektrolitte de korozyon yorulmasının görülmesi mümkündür. Şehir suyu dahi yorulma dayanımının önemli oranda azalmasına yol açabilir. Fakat ortamın korozif olması çatlak gelişiminin başlamasını ve büyümesini daha da hızlandırmaktadır [14].

Birbiri üzerine kayan yüzeylerin bulunduğu metallerde oksit filminin oluşması sürekli olarak engellendiğinden, bunlardaki çatlak gelişimi daha hızlı olabilmektedir. Korozyon yorulması, hemen hemen sadece taneler içi çatlaklar şeklinde ilerleyen bir korozyon türüdür. Kullanılan malzemelerdeki yorulma zamanı, yorulma çatlağını başlatmak ve bu çatlağı kritik olmayan boyutlardan kritik boyutlara getirmek için gerekli salınımların toplamı olarak tanımlanabilir [58, 62].

1.6.5. Aralık korozyonu

Genellikle sızıntı nedeniyle dar aralıklarda oluşan, hızlanmış bir korozyon türüdür. O₂'nin az olduğu yer anot, çok olduğu yer katot olarak davranarak, korozyon gerçekleşir. Vida ve plaka temas yüzeyleri gibi bölgelerde, aralığın çevre ile ilişkisinin azalarak oksijen difüzyonunun zorlaşması sonucu ortaya çıkar. Bu bölgede metal daha yüksek elektriksel potansiyele ulaşır, metal ve hidrojen iyonlarının konsantrasyonu artar. Bunun sonucunda korozif etkileri olan klor iyonları bölgeye çekilir. Şekil 1.5' te aralık korozyonu görülmektedir.

Bir aralığın korozyona neden olabilmesi için sıvının içeri girebileceği kadar geniş olması, ama durgun bir bölge sağlayabilmesi için de yeterince dar olması gerekir. Bu nedenle aralık korozyonu; yaklaşık olarak santimetrenin binde biri genişliğindeki aralık ya da daha küçük aralıklarda oluşur. Geniş oluk ve yivler içinde çok seyrek görülür. Aralık korozyonuna neden olan birikintiler kum, kir, korozyon ürünleri ve diğer birikintiler

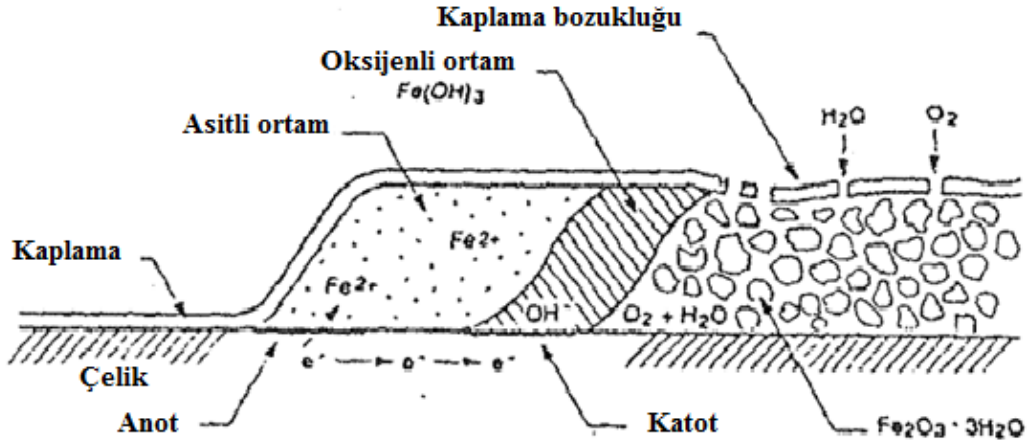
olabilir. Birikinti yüzey kapatıcı olarak etkir ve altında durgun ortam koşulu yaratır. Conta gibi metal ve metalik olmayan yüzeylerin değme yerlerinde ve uygulandıkları yüzeyde sağlam tutunamayan kaplamaların aralıklarında da aralık korozyonu olabilir [60].

Aralık korozyonuna karşı en etkili önlem, tasarım aşamasında dar bölge oluşumuna olanak sağlayacak durumlardan kaçınmaktır.



Şekil 1.5. Vida-Plaka bağlantıları arasında oluşan aralık korozyonu

Aralık korozyonunun bir türü olarak kabul edilebilen, metal yüzeyinde bulunan boya veya kaplama tabakası altında yürüyen korozyon türüne ise kabuk altı (filiform) korozyonu denmektedir (Şekil 1.6). Bu tür korozyon, kaplamanın zayıf bir noktasından başlayarak kabuk altında bir solucan hareketine benzer şekilde hareket eder. Filiform korozyonunun oluşum mekanizması, aynen aralık korozyonunda olduğu gibidir. Filiform korozyonu, kaplamanın zayıf ve suyu geçirebilen bir noktasında başlar. Bu noktada kabuk altına atmosferden oksijen ve su (bu vücut içinde kullanılan bir implantta ise araya vücut sıvısı) girişiyle olur. Korozyonun başladığı noktada oksijen konsantrasyonu maksimumdur ve korozyonun ilerlediği yönde gittikçe azalır. Korozyon sonucu metal hidroksiti ve hidrojen iyonları olduğundan, uç kısımda korozyonun devamı için uygun bir ortam hazırlanır [63].

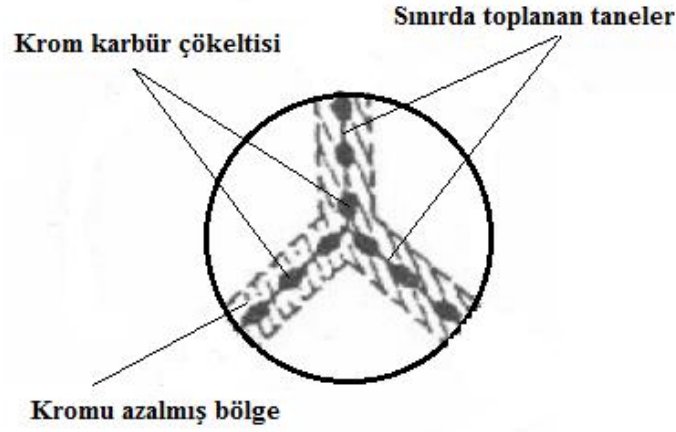


Şekil 1.6. Filiform korozyonu [60].

1.6.6. Taneler arası korozyon

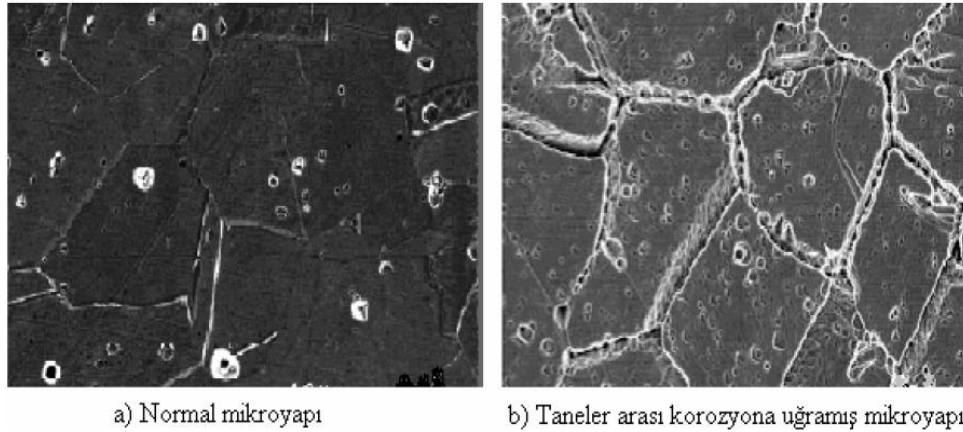
Korozyon olayının malzemenin tane sınırları yakınında yoğunlaşması sonucu ortaya çıkan bozunma türüdür. Tane sınırları korozyonu özellikle Östenitik dokulu krom-nikel çeliklerinde ve alüminyum-bakır alaşımlarında görülür. Tane sınırları korozyonunun en belirgin özelliği çok küçük ağırlık kaybına karşın, korozyon hızının tane sınırları yakınında çok yüksek değerlere ulaşabilmesidir. Bu durum, parçaların kısa sürede tüm kesit alanı boyunca korozyona uğrayarak bozunmalarına yol açar [61].

Tanelere göre tane sınırları daha aktif yapıya sahiptir. Bu durum iki farklı ortam oluşturur. Bir paslanmaz çelik, belirli bir sıcaklığa ısıtılıp soğutulduğunda, Cr, C ile reaksiyon meydana getirir. $Cr_{23}C_6$ 'lar tane sınırlarına çöker, dolayısıyla tane sınırı Cr' ca fakirleşir ve bu bölgeler Cr' ca zengin tane içleri ile bir galvanik çift oluşturarak çözünürler [14]. Taneler arası korozyonun en tipik örneği paslanmaz çeliklerde görülür (Şekil 1.7). Bu çelikler yüksek sıcaklıkta ısıtılma tabi tutulursa veya kaynak yapılırsa, çelik içinde bulunan C ile Cr, $Cr_{23}C_6$ bileşiğini oluşturur. $Cr_{23}C_6$ kendisi korozyona uğramaz. Ancak, taneler arasındaki sınır bölgelerinde birikerek bu bölgeleri korozyon açısından zayıf bir hale getirir [61, 64].



Şekil 1.7. Paslanmaz çelikte taneler arası Cr_{23}C_6 çökeltisi [61].

Karbür oluşumunu engellemek için Cr 'un karbon yerine başka bir elementle bileşik yapması sağlanır. Başka bir seçenek ise C miktarını azaltmak veya sistemi karbürlerin çözüneceği sıcaklığa ısıttıktan sonra yeniden karbür oluşmasına meydan vermeden ani soğutma yapmaktır. Şekil 1.8' de 316L paslanmaz çeliğin (a) Normal şartlardaki mikro yapısı, (b) Taneler arası korozyona uğramış mikro yapısı verilmiştir [65].



Şekil 1.8. 316L paslanmaz çeliğin normal mikro yapısı ile taneler arası korozyona uğramış mikro yapısı [65].

1.6.7. Seçici (selektif) korozyon

Bir alaşım içinde bulunan elementlerden birinin korozyona uğrayarak uzaklaşması sonucu oluşan korozyon türüdür. Elektrokimyasal gerilim dizisinde birbirinden çok uzak metallere oluşan alaşımlar seçici korozyona uğrarlar. Bu durum alaşımların belirli bir metal veya belirli bir faz üzerinde yoğunlaşarak öncelikle çözünmelerini sebep olur. Bu tür korozyona en iyi örnek; dezinfikasyon (çinkosuzlaşma) denen pirinç alaşımı içerisinde

bulunan çinkonun bakırdan önce korozyona uğramasıdır. Sık rastlanan diğer bir seçici korozyon olayı da, grafitizasyon adı verilen gri dökme demirde oluşan korozyondur. Benzer olay, alaşımlardan seçici olarak Al, Fe, Co, Cr gibi elementlerin uzaklaşmasıyla da olur [60].

Seçici (selektif) korozyonun bozucu etkisi, malzemenin uğradığı dayanım kaybıdır. Korozyona uğrayan parçalarda renk değişimi dışında farklılık olmamasına karşın, korozyonun etkili olduğu bölgelerde çekme dayanımının sıfıra indiği kabul edilir. Seçici korozyonu, geleceğin yapı malzemesi olarak kabul edilen kompozitlerin kullanımını ve geliştirilmelerini sınırlayan etmenler arasında saymak gerekir [58].

Seçici korozyonu önlemenin en etkili yolu, alaşım içindeki malzemelerin yüzdesini değiştirmektir (Zn miktarının %20'nin altına düştüğü pirinç alaşımlarında dezinfikasyon - pirinç alaşımı içerisinde bulunan çinkonun bakırdan önce korozyona uğraması-olayına rastlanılmaz). Yine alaşımlar içine yapılacak spesifik eklemeler, inhibitör rolü üstlenerek korozyon dayanımını artırır (pirinç içerisine % 0,1 kalay, az miktarda arsenik, antimon veya fosfor ilavesi gibi) [60].

1.6.8. Kazımalı korozyon (fretting)

Yük altında sürtünen ve birbirleri üzerinde ileri geri hareket eden metal yüzeylerde görülen bozunma türüdür. Bozunan yüzeylerin görünümü çok sayıda oksit parçaları ile çevrilmiş çukurcuklardan oluşur. Olaya korozyonla desteklenen aşınma olarak bakılabilir [61].

Temas eden iki yüzey arasındaki mikro hareket pasif tabakada mekanik aşınmaya neden olur. Sıklıkla kırık tespitinde kullanılan plak ve vidaların temas yüzeylerinde görülür. Şekil 1.9' da kazımalı korozyonun mekanizması verilmiştir. Mikro hareketin korozyon hızını arttırmasında şu faktörler rol oynar;

- a) Koruyucu oksit tabakasının bu bölgelerde hareketle ortadan kalkması.
- b) Temas alanında oluşan plastik deformasyon.
- c) Elektrolit olarak davranan bölgedeki sıvının hareketi veya karışım hızı.



Şekil 1.9. Vida-Plaka bağlantılarında meydana gelebilen kazımalı korozyon (fretting)

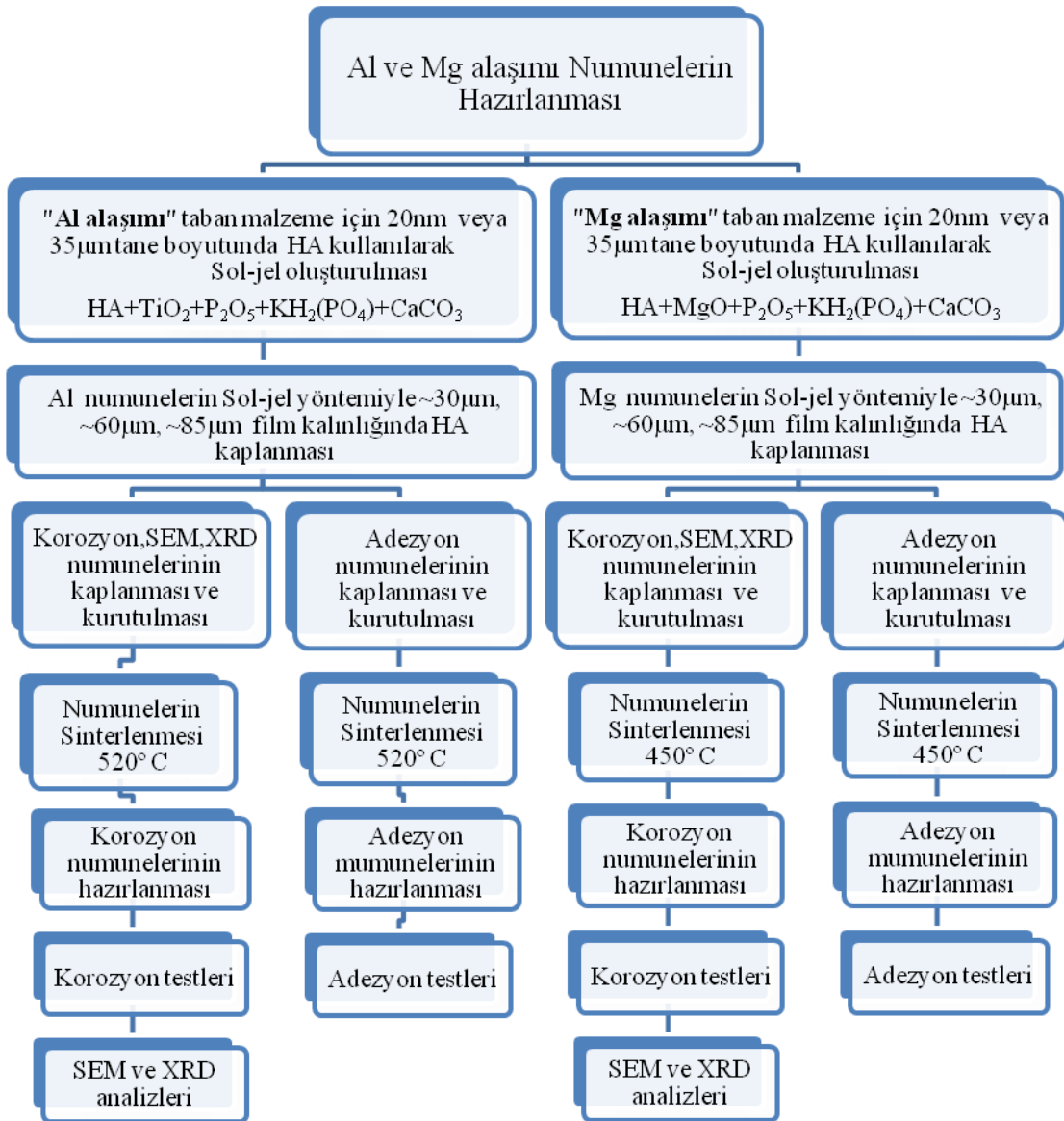
Metalik biyomalzemelerin kullanıldığı biyomedikal uygulamalar için daha önce yapılan *in vivo* veya *in vitro* çalışmalarda; bu malzemelerin mekanik özellikleri ve uyumları , kaplama kalınlığının korozyon direncine etkisi, korozyon davranışları [8, 22, 44-46, 55, 66-70] ile adezyon dayanımları [71, 72] araştırılmış ve mevcut olandan daha iyi sonuçlar elde edilmeye çalışılmıştır.

Biz de bu çalışmamızda mevcut implant malzemelerine bir alternatif olarak Mg ve Al alaşımı malzemeler kullanarak daha biyoyumlu implant malzemelerin geliştirilmesini amaçladık. Burada amaç; kemiğe en yakın mekanik özelliklere sahip olmasına rağmen gerek normal şartlarda gerekse vücut içinde hemen korozyona uğrayabilen Mg 'un yüzey özelliklerini sol-gel yöntemiyle HA kaplayarak geliştirmektir. Bu çalışmada kullandığımız diğer bir malzememiz olan Al ise; biyoyumluluk seviyesi bakımından Ti ve 316L gibi iyi değildir. Ancak biyoyumluluk ve korozyon sorunları giderildiğinde dayanımları iyi olmasa bile aşırı yükler altında kalmayan diş protezi, operasyonel (ameliyat) enstrümanlar ve diğer bazı uygulamalarda kullanılması mümkün olabilir. Bu amaçlara yönelik olarak taban malzeme yüzeyi HA esaslı biyoseramik kaplanmıştır. Her iki malzeme korozyon testlerine tabi tutulmuş ve kaplanmamış olanlara göre korozyon dirençlerinde artış meydana geldiği görülmüştür.

2. MATERYAL VE METOD

Magnezyum ve Alüminyum olmak üzere iki farklı taban malzeme (substrate) kullanılmıştır. Bu numune yüzeylerine iki farklı partikül boyutunda; nano (20nm) boyutta ve mikro boyutta (35µm) Hidroksiapatit olmak üzere 3 farklı kaplama kalınlığında (~30 µm, ~60 µm, ~85 µm) sol-gel yöntemi ile biyoseramik kaplamalar yapılmıştır. Kaplama yapılan numuneler adezyon testlerine tabi tutularak kaplama malzemesinin metalik yüzeye yapışma derecesi ölçülmüştür.

Tablo 2.1: Deney akış şeması

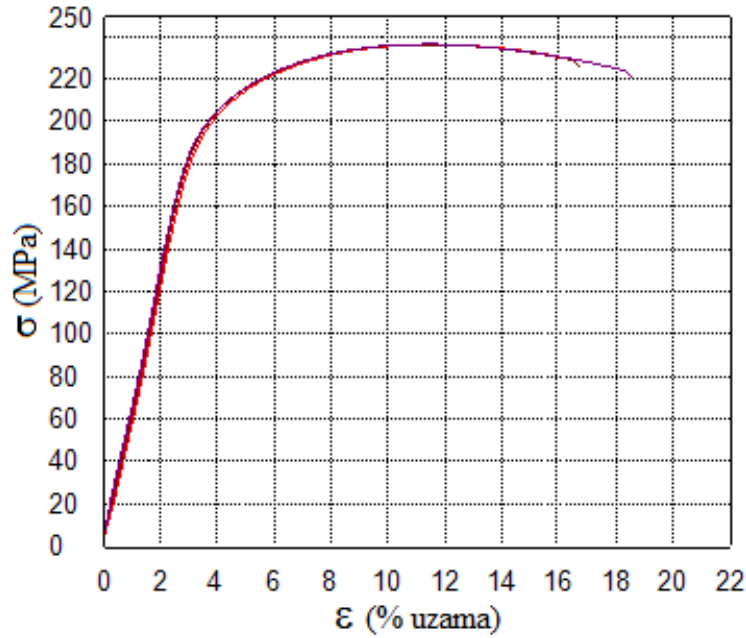


Ayrıca söz konusu metalik malzemeler korozyon testlerine tabi tutularak Al ve Mg alaşımlarının, kaplama malzemesiyle, taban malzemede oluşan kaplama kalınlığının, biyoseramik kaplı malzemenin korozyon direncine olan etkileri araştırılmıştır. Bu araştırmalar SEM, EDX ve XRD analizleri ile karakterize edilmiştir.

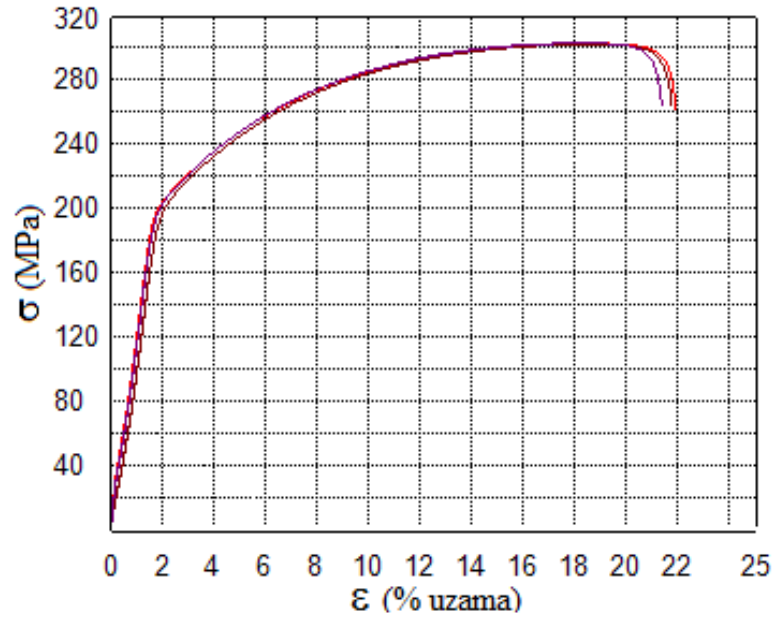
Deneyisel işlemler Tablo 2. 1’ deki işlem sırasına göre yapılmıştır. Deneylerde kullanılan Mg alaşımı (MA8M) ve Al alaşımı (AA 6061-T4) üçer adet numunenin çekme dayanımı testlerinden elde edilen verilerin grafikleri Şekil 2.1, 2.2, 2.3, 2.4, 2.5 ve 2.6’da, kimyasal bileşimleri Tablo 2.2 ve Tablo 2.3’de, mekanik özellikleri de Tablo 2.4’de verilmiştir. Numunelerin hazırlanması, kaplama işlemleri, korozyon ve adezyon testleri ile ilgili bilgiler ayrıntıları olarak aşağıda ilgili alt bölümlerde verilmiştir.

MA8M ve AA 6061-T4 numunelerine uygulanan çekme deneyleri sonuçları;

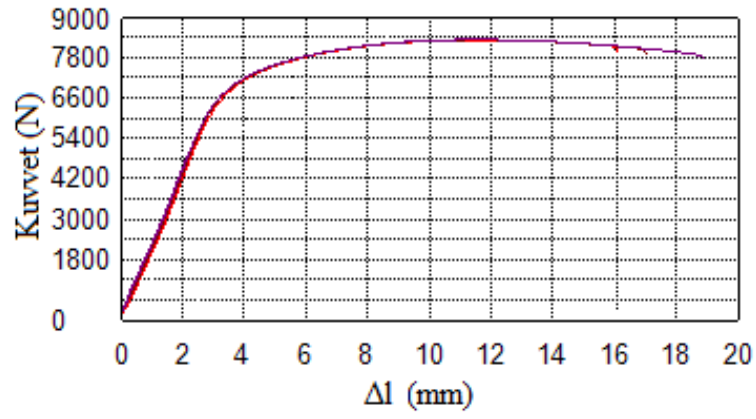
Numuneler TS 138 EN 10002-1 ‘ e göre oda sıcaklığında çekme testlerine tabi tutulmuştur. Her bir malzeme için üç ayrı test sonucu oluşan gerilme-gerinme (σ - ϵ), kuvvet-birim uzama (F - Δl) ve gerilme-birim uzama (σ - Δl) eğrileri verilerek elde edilen değerler tablolar halinde verilmiştir.



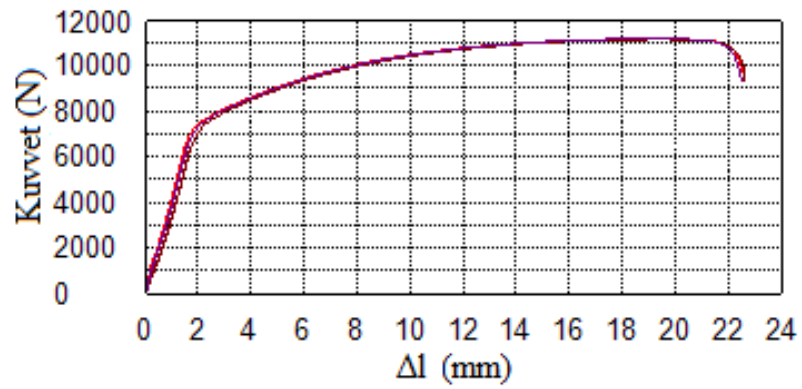
Şekil 2.1. MA8M çekme numunesinin Gerilme-Gerinme (σ - ϵ) grafiği



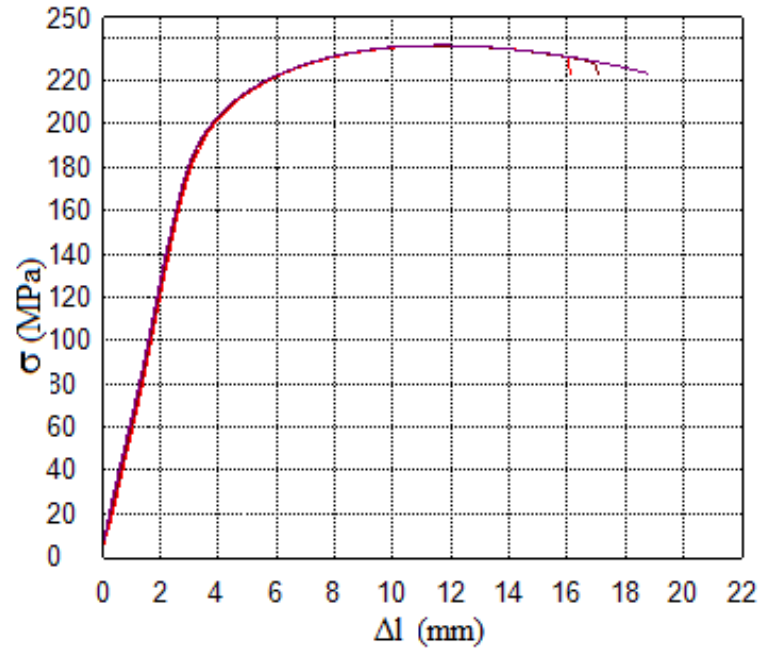
Şekil 2.2. AA6061-T4 malzemenin Gerilme-Gerinme (σ - ϵ) grafiği



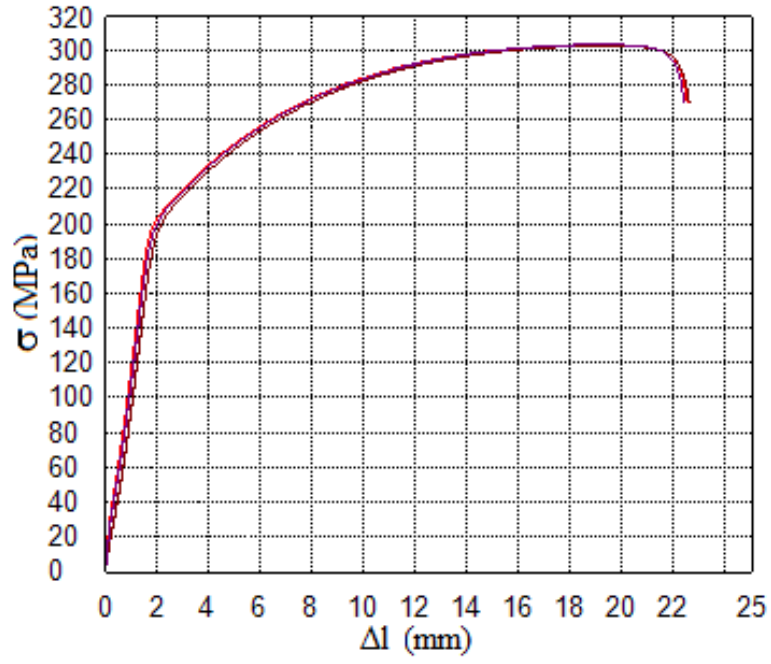
Şekil 2.3. MA8M malzemenin Kuvvet-Birim uzama (F-Δl) grafiği



Şekil 2.4. AA6061-T4 malzemenin Kuvvet-Birim uzama (F-Δl) grafiği



Şekil 2.5. MA8M çekme numunesinin Gerilme-Birim uzama (σ - Δl) grafiği



Şekil 2.6. AA6061-T4 çekme numunesinin Gerilme-Birim uzama (σ - Δl) grafiği

Tablo 2.2: Mg alaşımlarının (MA8M) % kimyasal kompozisyonu

Alaşımlar	Mn	Ce	Al	Cu	Ni	Zn	Si	Be	Fe	Mg	Diğer
% Ağırlık	1.55	0.18	0.05	0.01	0.005	0.01	0.05	0.001	0.02	97,8	≤0,3

Tablo 2.3: Al alaşımlarının (AA 6061-T4) % kimyasal kompozisyonu

Alaşımlar	Fe	Si	Mn	Cr	Cu	Zn	Al	Mg
% Ağırlık	0,436	0,572	0,047	0,113	0,282	0,021	97,17	1,356

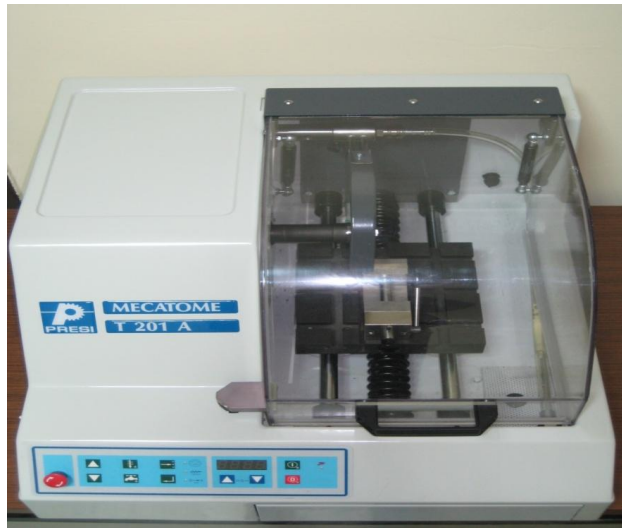
Tablo 2.4: MA8M ve AA 6061-T4 malzemelerin mekanik özellikleri

	σ_{max} (MPa)	$\sigma_{0,2}$ (MPa)	E (GPa)	% uzama	Sertlik (HB)	Yoğunluk ρ (g/cm ³)
MA8M	236,3	165	42	18	63	1,76
AA 6061-T4	301,2	186	69	22	65	2,7
Kemik	~250	130-180	3-20	2-7	-	1,8-2,1

2.1. Numunelerin Hazırlanması

2.1.1. Numunelerin kesilmesi

Al ve Mg alaşımı levhalar sac metal levha kesme cihazında 100x50x2,2 mm boyutlarında parçalar olarak kesildi. Daha sonra elde edilen bu boyutlardaki parçalar hassas ölçülerde ve pürüzlülükte bir kesim için elmas diskin kullanıldığı numune kesme cihazında (Şekil 2. 7) boyutları 10*10mm olacak şekilde; korozyon testleri, SEM ve XRD analizleri için ve 32*18mm boyutlarında numuneler de adezyon testleri için kesildi.

**Şekil 2.7.** Numune kesme cihazı (Presi Mecatome T 201 A)

2.1.2. Numunelerin kumlanması

10*10mm ve 32*18mm boyutlarındaki Al ve Mg alaşımı numunelerin kenarlarında bulunan çapaklar taşlanarak düzeltildi ve daha efektif bir kaplama yüzeyi sağlamak için ~100-300 µm partikül boyutunda silis kumu ile laboratuvarımızda bu çalışma için kurulan bir kumlama cihazında (Şekil 2.8) tüm yüzeyler kumlanarak pürüzlendirildi.



Şekil 2.8. Numune yüzeylerinin pürüzlendirildiği kumlama cihazı

2.1.3. Numune yüzeylerinin temizlenmesi

Numuneleri bir fiziksel temizleme yöntemi olan ve aynı zamanda numune yüzeylerini pürüzlendirdiğimiz kumlama işlemine tabi tuttukten sonra, kimyasal temizleme yolu ile de numuneler temizlenerek kaplamaya hazır hale getirildi. Numune yüzeylerinin temizlenmesinin bazı aşamalarında Şekil 2.9 'da görülen ultrasonik temizleyici kullanılmıştır. Temizlenen numuneler kaplama işlemi yapılıncaya dek Şekil 2.10 'da ki desikatörde bekletilmiştir. Yüzey temizleme aşamaları aşağıda ayrıntılı olarak verilmiştir.



Şekil 2.9. Ultrasonik temizleme cihazı (Wise Clean)

Mg alaşımı numuneler;

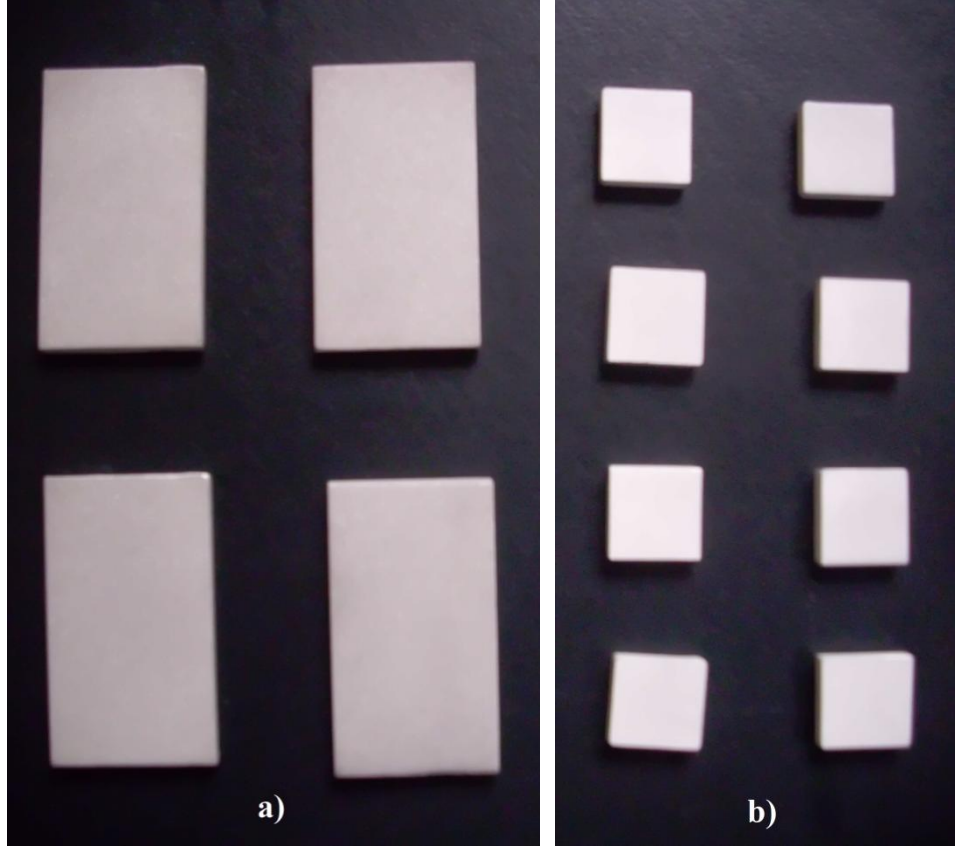
- Etanol içerisinde ultrasonik olarak ve her işlem sonunda etanol'un yenilenmesi koşuluyla 2 kez 2 dakika boyunca temizlendi.
- Etanol'dan çıkarılan numuneler asetonda ultrasonik olarak 2 dakika temizlendi.
- Daha sonra numuneler % 99,8 saflıktaki etanol içerisinde ultrasonik olarak 5 dakika temizlendi.
- Son işlem olarak kuru havada kurutulan numuneler kaplanacağı zamana kadar önce kavanoza ardından da desikatöre yerleştirildi.



Şekil 2.10. Numunelerin muhafaza edildiği desikatör

Al alaşımı numuneler;

- Saf su içerisinde ultrasonik olarak ve her işlem sonunda saf suyun yenilenmesi koşuluyla 2 kez 5 dakika boyunca temizlendi.
- Saf sudan çıkarılan numuneler asetonda ultrasonik olarak 2 dakika temizlendi.
- Bu işlem sonrasında numuneler üzeri peçete ile örtülen bir kavanoz içerisinde % 25 'lik nitrik asit çözeltisinde 3 saat bekletildi.
- % 25 'lik nitrik asit çözeltisinden çıkarılan numuneler saf su içerisinde 2 dakika ultrasonik olarak durulandı.
- Daha sonra numuneler % 99,8 saflıktaki etanol içerisinde ultrasonik olarak 5 dakika temizlendi.
- Son işlem olarak kuru havada kurutulan numuneler (Şekil 2.11) kaplanacağı zamana kadar önce kavanoza ardından da desikatöre yerleştirildi.



Şekil 2.11. Ultrasonik temizleme sonrasında kurutulan (a) adezyon numuneleri (b) Korozyon SEM ve XRD numuneleri

2.2. Kaplama İşlemleri

Al ve Mg alaşımı numunelere biyoseramik kaplama yapmak için kullandığımız Sol-Jel yönteminde bazı makalelerden de faydalanılmış [39-41, 48, 50, 64, 65] olup genellikle deneme yanılma yöntemi ile hazırlanan sol-gel için aşağıda belirtilen kimyasallar kullanılmıştır.

- Distile su (H_2O)
- Nano ($\sim 20nm$) boyutta Hidroksiapatit [HA; kimyasal formülü $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$]
- Mikro boyutta ($\sim 35\mu m$) Hidroksiapatit $\Rightarrow M=1004,623$ g/mol
- Titanyum Dioksit (TiO_2) $\Rightarrow M=79,90$ g/mol
- Magnezyum Oksit (MgO) $\Rightarrow M=40,304$ g/mol
- Kalsiyum Karbonat ($CaCO_3$) $\Rightarrow M=100,0869$ g/mol
- Monopotasylum Fosfat ($KH_2(PO_4)$) $\Rightarrow M=136,2779$ g/mol
- Fosforpentaoksit (P_2O_5) $\Rightarrow M=141,8452$ g/mol

Sol-Jel işlemine başlamadan önce kullandığımız beherler ve metalik gereçler alkolle temizlenerek kurutulmuş ve deneylerde kullanılan saf su, FÜEM (Fırat Üniversitesi Elektron Mikroskopi) Laboratuvarı' da bulunan saf su üretme cihazında günlük olarak üretilmiştir.

2.2.1. Mg taban malzemesi için sol-jel eldesi (~20nm HA kullanarak)

% HA oranı, % P_2O_5 oranı ve % MgO oranlarını değiştirerek deneme yanılma ile yapılan deneylerde kullanılan kimyasalların optimum katkı yüzdesi aşağıdaki gibi elde edilmiştir.

% 30 HA, % 35 P_2O_5 , % 15 $CaCO_3$, % 10 MgO, % 10 $KH_2(PO_4)$

Yüzde ağırlık miktarlarına karşılık gelen madde miktarları (kütle/200) 'e göre hesaplanmıştır.

Başlangıçta MgO ve HA maddeleri çözücü olarak saf su kullanılmak suretiyle 25 ml 'lik beherlerde homojen bir çözelti elde edilinceye kadar manyetik karıştırıcılarda karıştırıldılar. Bu işlem için hassas tartı aletinde (Şekil 2.12) 25 ml 'lik beher içerisinde tartılan (0,02g) MgO 'e 5 ml saf su ilave edildi. Bu işlemle birlikte farklı bir 25 ml 'lik beherde, nano partikül boyutunda (~20nm) HA tartılıp (1,507g) bu behere 10 ml saf su ilave edildi ve manyetik karıştırma için gerekli olan magnetler (manyetik balıklar) beherlere konuldu. MgO ve saf su karışımının bulunduğu beher manyetik karıştırıcıda (Şekil 2.13.a) 30 dakika boyunca 600 d/d da ve nano-HA ile saf su karışımının bulunduğu beher de farklı bir manyetik karıştırıcıda (Şekil 2.13.b) 30 dakika boyunca 700 rpm' de karıştırıldı.

30 dakika sonra MgO 'in bulunduğu beherdeki çözelti diğer behere dökülerek 700 rpm' de karıştırma işlemine devam edildi. 25 dakika süren bu aşamada, P_2O_5 farklı bir beherde tartılarak (0,248g) 5 ml saf su içerisinde çözüldü ve 25 dakika sonunda 700 rpm' de karışmakta olan çözeltiye ilave edildi. P_2O_5 'in ilave edilmesinden sonra 30 dakika sonunda çözeltiye % 10 $KH_2(PO_4)$ (0,068g) ilave edildi ve ardından 40 dakika daha karıştırılmaya devam edildi.



Şekil 2.12. Hassas tartım cihazı (DENVER INSTRUMENTS SI-203)



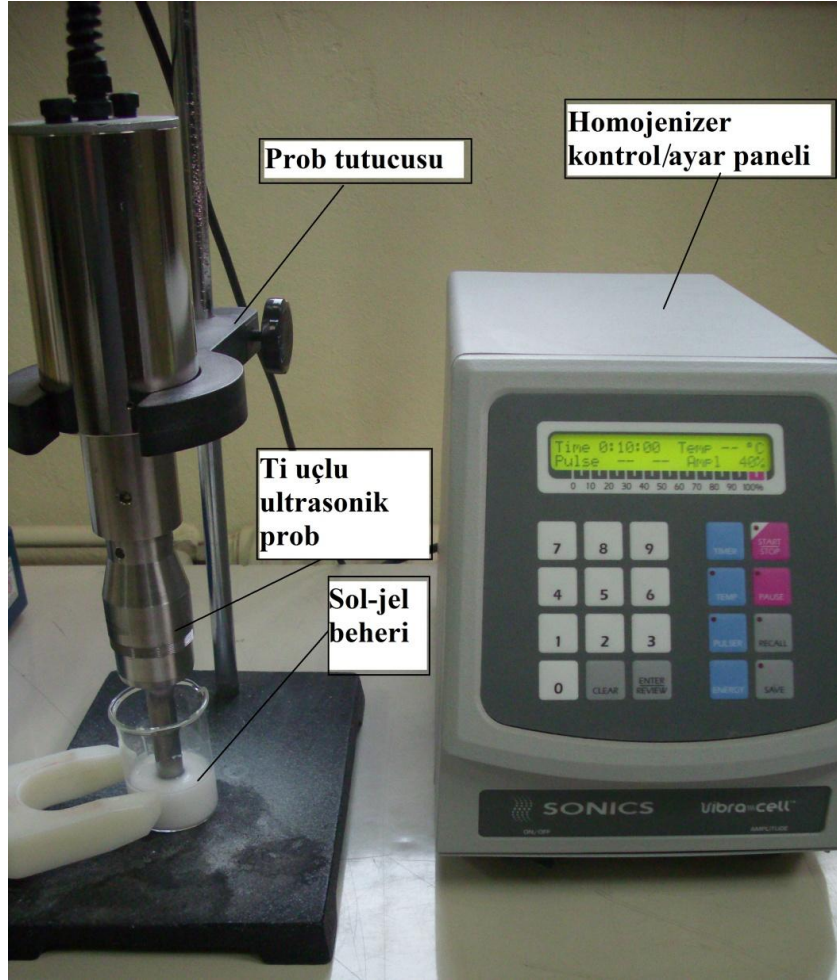
(a)

(b)

Şekil 2.13. Manyetik karıştırıcılar (a) Manyetik karıştırıcı (Yellow Line MSH Basic) (b) Manyetik karıştırıcı (WiseStir MSH 20D)

Bu işlemler sonunda beher manyetik karıştırıcıdan alınıp, içindeki manyetik balık çıkarıldıktan sonra, tartılan %15 'lik CaCO_3 çözeltiye ilave edildi. Bu çözelti Ultrasonik Homojenizer'de (Şekil 2.14) 10 dakika (% 40 'lık çalışma gücünde) homojenize edildi. (Daha önce yapılan deneylerde jelin bu haliyle kaplanması sonunda yapışmanın olmadığı

görülmüştü). Ardından 5 dakika mekanik karıştırıcıda karıştırılarak kaplama için gerekli olan jel elde edildi.



Şekil 2.14. Ultrasonik Homojenizer cihazı (SONICS & MATERIALS VCX 750)

2.2.2. Mg taban malzemesi için sol-jel eldesi (~35µm-HA kullanarak)

% HA oranı, % P_2O_5 oranı ve % MgO oranları değiştirilerek deneme yanılma sonucu elde edilen optimum değerlerle mikro partikül boyutunda yapılan biyoseramik kaplamalar için kullanılan kimyasalların optimum katkı yüzdesi aşağıdaki gibidir.

% 30 HA, % 35 P_2O_5 , % 20 $CaCO_3$, % 10 $KH_2(PO_4)$, % 5 MgO

Yüzde ağırlık miktarlarına karşılık gelen madde miktarları (kütle/200) 'e göre hesaplanmıştır.

Başlangıçta MgO ve HA maddeleri çözücü olarak saf su kullanılmak suretiyle 25 ml 'lik beherlerde homojen bir çözelti elde edilinceye kadar manyetik karıştırıcılarda karıştırıldılar. Bu işlem için hassas tartı aletinde (Şekil 2.12) 25 ml 'lik beher içerisinde tartılan (0,01g) MgO 'e 5 ml saf su ilave edildi. Bu işlemle birlikte farklı bir 25 ml 'lik beherde, mikro boyutta HA (1,507g) tartılıp bu behere 10 ml saf su ilave edildi ve manyetik karıştırma için gerekli olan manyetik balıklar beherlere konuldu. MgO ve saf su karışımının bulunduğu beher manyetik karıştırıcıda (Şekil 2.13.a) 30 dakika boyunca 600 rpm' de ve mikro-HA ile saf su karışımının bulunduğu beher farklı bir mekanik karıştırıcıda (Şekil 2.13.b) 30 dakika boyunca 700 rpm' de karıştırıldı.

30 dakika karıştırılma işleminden sonra MgO 'in bulunduğu beherdeki çözelti diğer behere dökülerek 700 rpm' de karıştırma işlemine devam edildi. 25 dakika sürecek olan bu aşamada behere ilave edecek olduğumuz P_2O_5 farklı bir beherde tartılarak (0,248g) 5 ml saf su içerisinde çözüldü ve 25 dakika sonunda 700 rpm' de karışmakta olan çözeltiye ilave edildi. P_2O_5 'in katılmasından sonra 30 dakika sonunda çözeltiye önceden % ağırlığı hesaplanan (0,068g) $KH_2(PO_4)$ ilave edildi ardından 40 dakika daha karıştırılmaya devam edildi. Bu işlemler sonunda beher manyetik karıştırıcıdan alınıp içindeki manyetik balık alındı. Daha sonra önceden % ağırlığı hesaplanan %20'lik $CaCO_3$ (0,1g) çözeltiye ilave edildi. Ardından çözelti Ultrasonik Homojenizer'de (Şekil 2.14) 10 dakika homojenize edilerek jel ede edildi.

2.2.3. Al taban malzemesi için sol-jel eldesi (~20nm HA kullanarak)

% HA oranı, % P_2O_5 oranı ve % TiO_2 oranlarını değiştirerek deneme yanılma sonucu elde edilen optimum değerlerle nano partikül boyutunda yapılan biyoseramik kaplamalar için kullanılan kimyasalların optimum katkı yüzdesi aşağıdaki gibidir.

% 35 HA, % 30 P_2O_5 , % 20 $CaCO_3$, % 10 TiO_2 , % 5 $KH_2(PO_4)$

Yüzde ağırlık miktarlarına karşılık gelen madde miktarları (kütle/200) 'e göre hesaplanmıştır.

Başlangıçta TiO_2 ve nano tane boyutunda (~20nm) HA maddeleri çözücü olarak saf su kullanılmak suretiyle beherde homojen bir çözelti elde edilinceye kadar mekanik karıştırıcılarda karıştırıldılar. Bu işlem için hassas tartı aletinde (Şekil 2.12) 25 ml 'lik beher içerisinde tartılan (0,04g) TiO_2 'e 5 ml saf su ilave edildi. Bu işlemle birlikte farklı

bir 25 ml 'lik beherde nano boyutta (~20 nm) HA tartılıp (1,758g) bu behere 15 ml saf su ilave edildi ve manyetik karıştırma için gerekli olan manyetik balıklar beherlere konuldu. TiO_2 ve saf su karışımının bulunduğu beher manyetik karıştırıcıda (Şekil 2.13.a) 25 dakika boyunca 600 rpm' de ve nano-HA ile saf su karışımının bulunduğu beher farklı bir mekanik karıştırıcıda (Şekil 2.13.b) 25 dakika boyunca 800 rpm' de karıştırıldı.

25 dakika karıştırılma işleminden sonra TiO_2 'in bulunduğu beherdeki çözelti diğer behere dökülerek 800 rpm' de karıştırma işlemine devam edildi. 25 dakika süren olan bu aşamada %30 'luk P_2O_5 (0,213g) farklı bir beherde tartılarak 5 ml saf su içerisinde çözündü ve 25 dakika sonunda 800 rpm' de karışmakta olan çözeltiye ilave edildi. P_2O_5 'in katılmasından sonra 20 dakika sonunda çözeltiye %5 'lik (0,034g) $\text{KH}_2(\text{PO}_4)$ ilave edildi ve 30 dakika daha karıştırılmaya devam edildi. Bu işlemler sonunda beher içindeki manyetik balık çıkartıldı. Daha sonra bu çözeltiye %20 'lik (0,1g) CaCO_3 ilave edildi. Ardından çözelti Ultrasonik Homojenizer'de (Şekil 2.14) 15 dakika homojenize edilerek jel elde edildi.

2.2.4. Al taban malzemesi için sol-jel eldesi (~35 μm HA kullanarak)

% HA oranı, % P_2O_5 oranı ve % TiO_2 oranlarını değiştirerek deneme yanılma sonucu elde edilen optimum değerlerle mikro partikül boyutunda (~35 μm) HA kullanılarak yapılan biyoseramik kaplamalar için kullanılan kimyasalların optimum katkı yüzdesi aşağıdaki gibidir.

% 35 HA, % 30 P_2O_5 , % 20 CaCO_3 , % 10 TiO_2 , % 5 $\text{KH}_2(\text{PO}_4)$

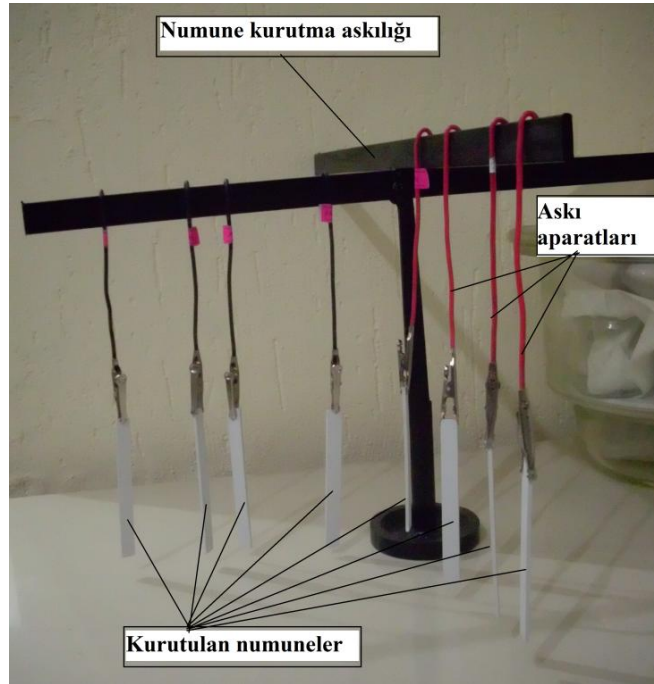
Yüzde ağırlık miktarlarına karşılık gelen madde miktarları (kütle/200) 'e göre hesaplanmıştır. Başlangıçta TiO_2 ve mikro tane boyutunda (~35 μm) HA maddeleri çözücü olarak saf su kullanılmak suretiyle beherde homojen bir çözelti elde edilinceye kadar mekanik karıştırıcılarda karıştırıldılar. Bu işlem için hassas tartı aletinde (Şekil 2.12) 25 ml 'lik beher içerisinde tartılan %10 'luk (0,04g) TiO_2 'e 5 ml saf su ilave edildi. Bu işlemle birlikte farklı bir 25 ml 'lik beherde mikro tane boyutunda HA tartılıp (1,758g) bu behere 10 ml saf su ilave edildi ve manyetik karıştırma için gerekli olan manyetik balıklar beherlere konuldu. TiO_2 ve saf su karışımının bulunduğu beher manyetik karıştırıcıda (Şekil 2.13.a) 30 dakika boyunca 600 rpm' de ve mikro tane boyutundaki HA ile saf su

karışımının bulunduğu beher farklı bir mekanik karıştırıcıda (Şekil 2.13.b) 30 dakika boyunca 800 rpm' de karıştırıldı.

30 dakika karıştırılma işleminden sonra TiO_2 'in bulunduğu beherdeki çözelti diğer behere dökülerek 800 rpm' de karıştırma işlemine devam edildi. 30 dakika sürecek olan bu aşamada behere ilave edecek olduğumuz %30 'luk (0,213g) P_2O_5 farklı bir beherde tartılarak 5 ml saf su içerisinde çözündü ve 30 dakika sonunda 800 rpm de karışmakta olan çözeltiye ilave edildi. P_2O_5 'in katılmasından sonra 30 dakika sonunda çözeltiye %5 'lik (0,034g) $KH_2(PO_4)$ ilave edildi ve 30 dakika daha karıştırılmaya devam edildi. Bu işlemler sonunda beher içindeki manyetik balık alındı. Çözeltiye tartılan %20 'lik (0,1g) $CaCO_3$ ilave edildi. Ardından çözelti ultrasonik homojenizer'de (Şekil 2.14) 8 dakika homojenize edilerek jel elde edildi.

2.3. Numunelerin Daldırma (Dip Coating) Yöntemiyle Kaplanması

Yüzey temizlikleri 2.1.3 'deki gibi yapılmış olan Al ve Mg numuneler, daha sonra askı aparatı olarak da kullanacağımız özel aparatlarla tutulup, üç değişik daldırma hızında hazırlanan jel içerisine daldırılıp çıkarılmıştır. Ardından numuneler kurutma askılığına asılmıştır (Şekil 2.15).



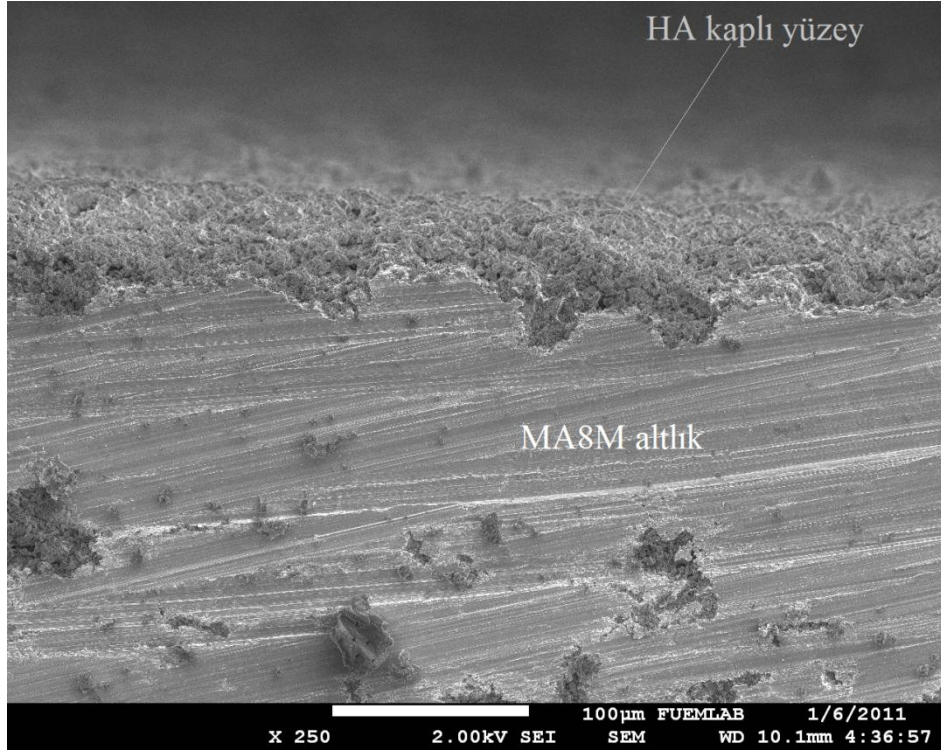
Şekil 2.15. HA Kaplanmış numunelerin kurutulması

10*10*2,2 mm boyutlarında kesilmiş Al ve Mg alaşımı numuneler (yüzeyde oluşan kaplama kalınlığının ölçümü, korozyon testi, SEM, EDX ve XRD analizleri için); tane boyutu ~20 nm veya ~35µm olan hidroksiapatitin kullanılarak oluşturulduğu, her malzeme için iki ayrı çözeltiyle (toplamda dört çözelti) elde edilen jel (nano boyutta hidroksiapatitin ve mikro boyutta hidroksiapatitin kullanıldığı jeller) içerisine daldırılıp çıkartılarak tamamen kaplanmıştır. Otomatik daldırma aparatı olmadığından daldırma-çıkartma işlemi zaman tutularak ve jel seviyesi gözlemlenerek gerçekleştirilmiştir. Bu işlem esnasında zaman ve beherdeki jel yüksekliği dikkate alınarak numunelerin daldırma-çıkartma hızları mm/sn cinsinden hesaplanmıştır. Numuneler üç farklı kalınlık elde etmek amacıyla; aşağıdaki farklı daldırma çıkartma hızlarında daldırılıp çıkartıldı;

- 10 mm/sn,
- 5mm/sn,
- 2,5 mm/sn hızla daldırılıp çıkarıldı.

Boyutları 32*18*2,2 mm olan Al ve Mg alaşımı adezyon numunelerinin 16mm'lik kısmı kaplanması koşuluyla yukarıda bahsedilen şartlarda kaplama işlemi gerçekleştirildi. Nano boyutta (~20 nm) HA 'in kullanıldığı Mg numunelerin kaplanması işleminde ilk kaplama sonucunda yüzeyin bütünüyle kaplanmadığı tespit edildiğinden numuneler birinci kaplamadan 10 dakika sonra tekrar aynı daldırma-çıkartma hızında kaplanmışlardır. Böylece üç farklı kalınlıkta numune elde edilmeye çalışılmıştır. SEM, AFM ve Mikrometre ile ölçülen numunelerde oluşan ortalama kalınlıklar ; ~30µm, ~60µm, ~85µm olarak bulunmuştur.

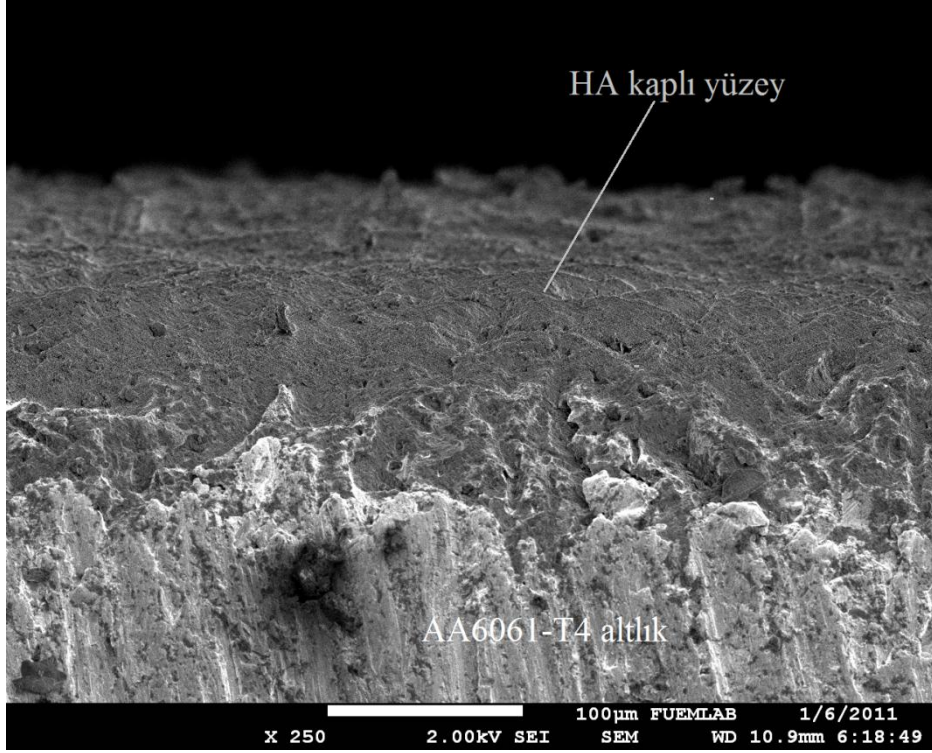
Şekil 2.16 ve Şekil 2.18 incelendiğinde Mg ve Al alaşımı numune yüzeylerindeki tutunmanın yüzeylerin kumlanmasından kaynaklanan engebeli bir yapıda olduğu ve aynı zamanda yüzeyde oluşan kaplamanın farklı yüksekliklerde Şekil 2.17, Şekil 2.19 olduğu gözlemlenmiştir.



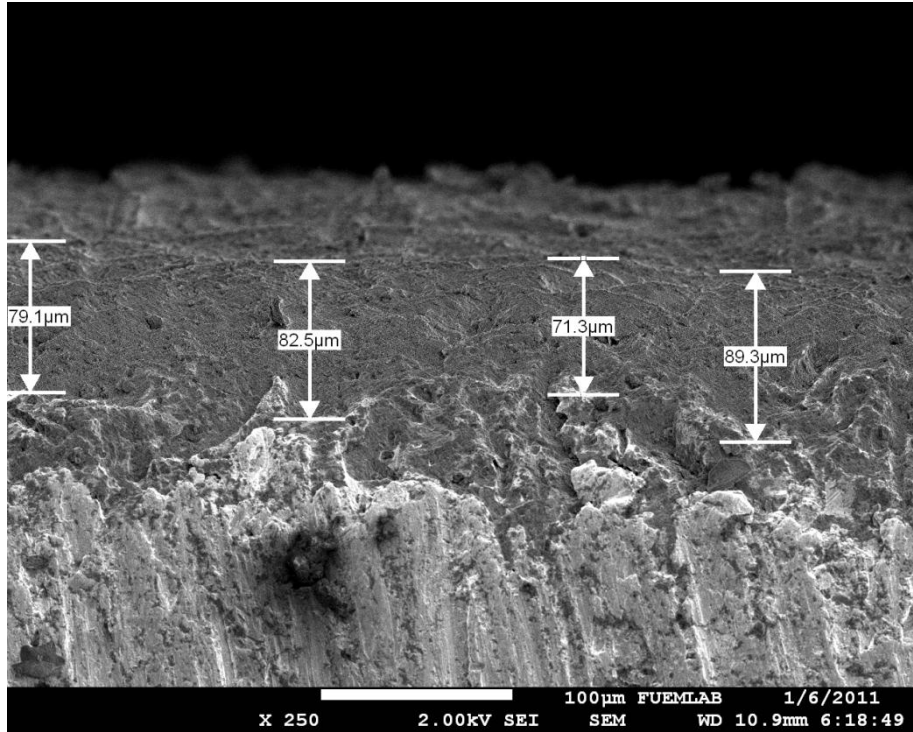
Şekil 2.16. ~60µm kalınlığında yüzey filmi oluşan mikro boyutta (~35µm) HA kaplı Mg alaşımı numunenin SEM’de yan yüzey görüntüsü



Şekil 2.17. ~60µm kalınlığında yüzey filmi oluşan mikro boyutta (~35µm) HA kaplı Mg alaşımı numunenin SEM’de kaplama kalınlığının tayini



Şekil 2.18. ~85µm kalınlığında yüzey filmi oluşan mikro boyutta (~35µm) HA kaplı Al alaşımı numunenin SEM’de yan yüzey görüntüsü



Şekil 2.19. ~85µm kalınlığında yüzey filmi oluşan mikro boyutta (~20nm) HA kaplı Al alaşımı numunenin SEM’de kaplama kalınlığının tayini

2.4. Sinterleme İşlemi

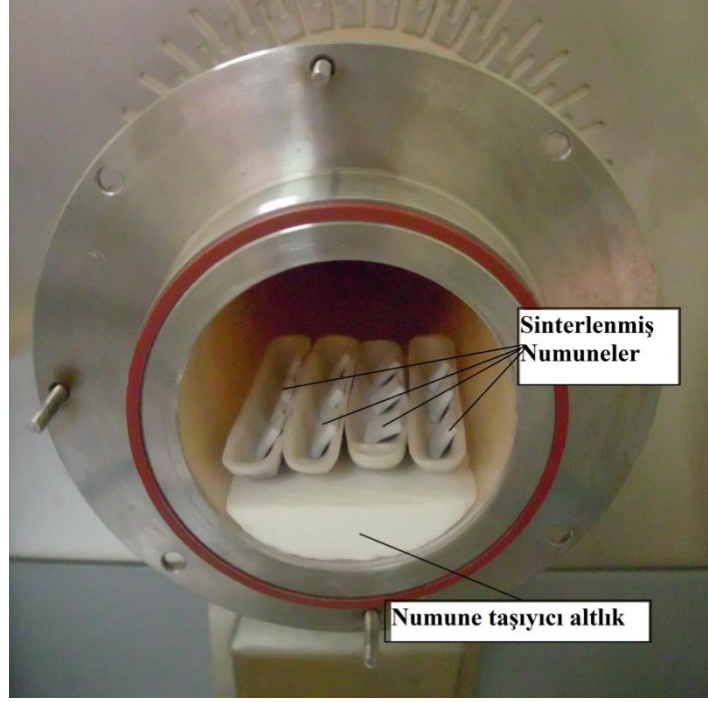
~20nm ve 35µm tane boyutunda HA kullanılarak 3 farklı kalınlıkta biyoseramik kaplanan Al alaşımı numuneler Şekil 2.15’ te görüldüğü gibi tutucular yardımıyla 12 saat boyunca havada kurutulduktan sonra vakumlu sinterleme fırınına (Şekil 2.20) yerleştirildi.



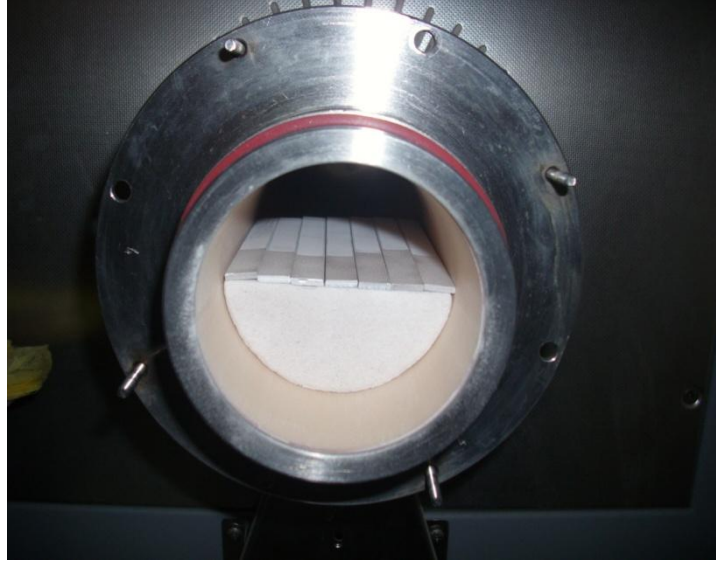
Şekil 2.20. Vakumlu sinterleme fırını (PROTHERM PC 442 PTF 17/75/200)

Vakum pompası (DAIHAN LabTech LVP 500) kullanılarak biyoseramik kaplı Al alaşımı numuneler 520°C ‘de 30 dakika boyunca 620mmHg vakumda sinterlendi. Şekil 2.21 ve Şekil 2.22’de korozyon deneyleri; SEM, EDX ve XRD analizleri ve adezyon testleri uygulanacak olan sinterlenmiş numuneler görülmektedir. Fırından çıkarılan numuneler analizlere kadar 25cm çaplı izole edilmiş kuru ortamlı desikatörde muhafaza edildi.

Al alaşımı numunelerde olduğu gibi biyoseramik kaplı Mg alaşımı numuneler de tutucular yardımıyla 12 saat boyunca havada kurutma işleminden sonra vakumlu sinterleme fırınında (Şekil 2.20) 620mmHg vakum altında 450°C ‘de 60 dakika sinterlendi. Ardından fırından çıkarılan numuneler analizlere kadar 25cm çaplı izole edilmiş kuru ortamlı desikatörde muhafaza edildi.



Şekil 2.21. Sinterleme fırınında sinterlenen XRD, SEM, korozyon numuneleri.



Şekil 2.22. Sinterleme fırınında sinterlenen adezyon numuneleri

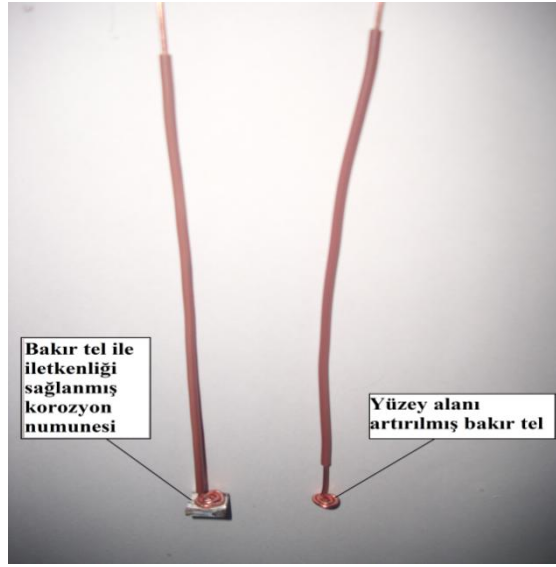
2.5. Korozyon Numunelerinin Hazırlanması

2.5.1. Numunelerin iletkenliğinin sağlanması

Daldırma (Dip Coating) yöntemiyle kaplanmış olan numunelerin bütün yüzeyleri kaplanmış olduğundan; numunelerde korozyon deneyleri için gerekli olan iletkenlik sağlanamamaktadır. İletkenliğin sağlanması ve korozyon deneylerini gerçekleştirebilmek

için testin uygulanacağı yüzeyin dışında bir yüzeyden iletkenlik sağlanmalıdır. Bunun için önce iletkenliğin sağlanacağı yüzeydeki kaplama zımparalayarak kaldırıldı ve ardından iletkenlik için bakır tel bağlantısı yapıldı.

İletkenliği sağlamak için dairesel halka şeklinde döndürölüp iletken yüzey alanı genişletilebilen 1mm çapında bakır telin yüzeye tutucular yardımıyla bastırılması ve ardından sıvı bir yapışkanla yapıştırılması yoluyla iletkenlik sağlanmıştır (Şekil 2.23) ve iletkenlik ölçüm cihazıyla iletkenliğin olup olmadığı kontrol edilmiştir.



Şekil 2.23. Bakır tel bağlantısı ile iletkenliği sağlanan korozyon numunesi

2.5.2. Bakalit kalıplarının hazırlanması

Birkaç numunenin bir anda bakalite alınabilmesi amacıyla iç çapı $\varnothing$ 20mm ve dış çapı $\varnothing$ 30mm olan borulardan 20mm uzunluğunda parçalar kesildi. Kesilen bakalit kalıplarının üst ve alt yüzeyleri bakalitleme sonrasında bakalitin rahat bir şekilde çıkarılabilmesi amacıyla su altında zımparalandı ve yüzey pürüzlüğü giderildi. Bu işlem aynı kalıbı bir sonraki bakalite alma işleminden önce de tekrarlandı.

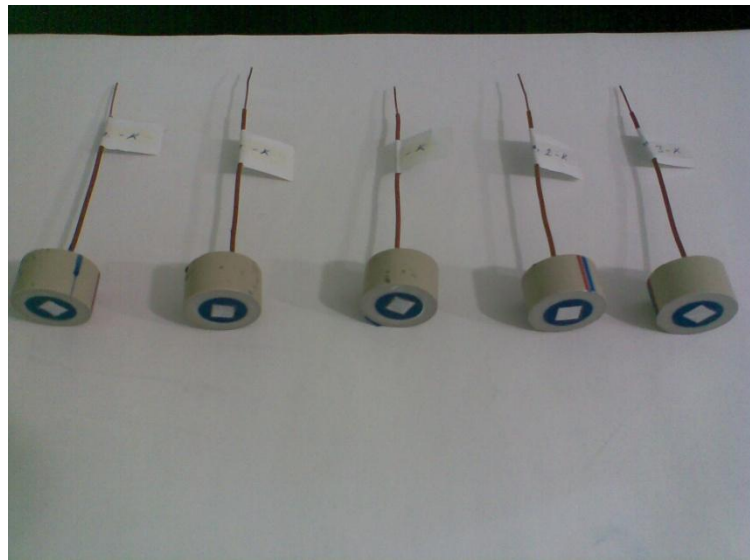
2.5.3. Numunelerin bakalitlenmesi işlemi

Soğuk bakalitleme işlemi yapıldığından ve numunenin yüzeyini koruyacak bir vakum sistemi olmadığından dolayı bakalitin kalıba dökülmesi esnasında kaplanmış yüzeyin zarar görmesi muhtemeldir. Bu sorunu ortadan kaldırmak amacıyla deneme numunelerinde, korozyon yüzeyinin etiket yardımıyla kapatılması düşünülmüş ve bakalit

kalıbının alt yüzeyi tamamen bir etiketle kapatılarak numunenin korozyona uğratılacak olan yüzeyi, kalıbı ortalayacak şekilde bu etikete yapıştırılmıştır.

Ön deneylerde yapılan bakalitleme işlemi sonucunda, numune yüzeyine bakalit malzemesinin bulaşmadığı görülmüş ama bakalit kalıbın sertleşme esnasında ekzotermik bir reaksiyon gösterdiği ve bu reaksiyonun ısınmaya neden olduğu gözlenmiştir. Bu ısınmadan dolayı özellikle de Mg alaşımı numune yüzeylerine yapıştırılan etiketin kaplama yüzeyini bozduğu görülmüştür. Bunu önlemek amacıyla; bakalit kalıbının alt kısmı 1 cm^2 olan numune yüzeyinin kenarlarından banta yapışarak kalıbın ortasına gelecek şekilde $\sim 0,45 \text{ cm}^2$ 'lık boş bir alan bırakarak izolabant ile kapatıldı. Ardından iletkenliği bakır tel ile sağlanmış olan numune, boşluk alanı $\sim 0,45 \text{ cm}^2$ olan banta kenar yüzeyleri yapışacak şekilde yerleştirildi.

Bakalitleme malzemesi olarak bakalit tozu ("METKON" metallography DMT 15 COLD MOUNTING 29-501 powder) ve bakalit bileşeni ("METKON" metallography DMT 15 COLD MOUNTING 29-502 fluid) kullanıldı. Bu iki bileşen belirli oranlarda karıştırılarak akıcı ve yoğun bir hale getirildi. Ardından hazır hale gelen bakalit kalıplara döküldü. Yaklaşık 10 dakika sonra etiketler/izolabant çıkarılarak reaksiyon hızlandırıldı (Şekil 2.24) ve 20 dakika sonra bir aparat yardımıyla kalıba alınmış numuneler bakalit kalıbından çıkarıldı. Numuneler kalıptan çıkarıldıktan sonra numune kenarlarında bakalitin tam bir koruma sağlamadığı görüldü ve ek bir işlemle numune kenarlarına rötuş yapıldı.

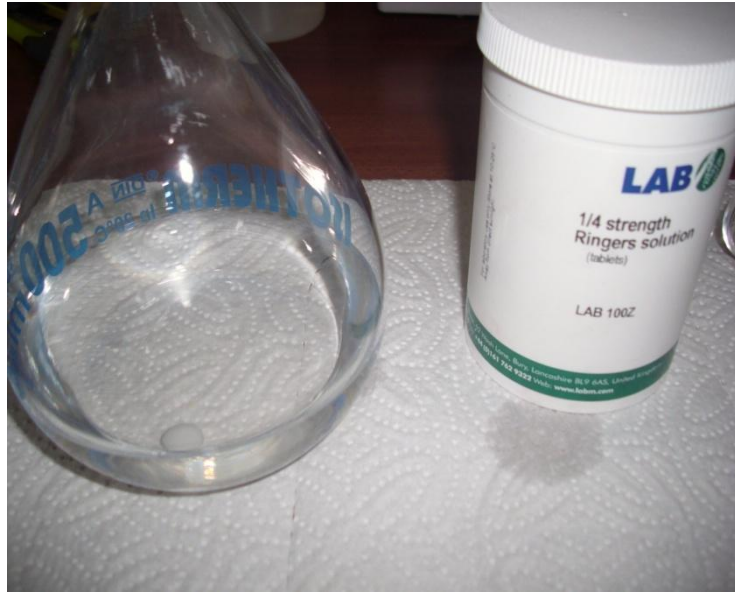


Şekil 2.24. Bakalite alınmış HA kaplı Al ve Mg alaşımı numuneler

2.6. Korozyon Deneyleri

2.6.1. Ringer solüsyonunun hazırlanması

Ringer solüsyonunun hazırlanmasında saf su ile Şekil 2.25’ de görülen Ringer tablet (LAB M ¼ Strength Ringers Solution (Tablets) LAB 100Z) ve Ringer toz (LAB M ¼ Strength Ringers solution (Powder) LAB 100) kullanıldı. 1 litrelik Ringer solüsyonu içerisinde bulunması gereken NaCl, CaCl₂ ve KCl bileşiklerinden 8,6g olması gereken NaCl dikkate alınarak, solüsyonun elde edilmesi için gereken tablet+toz miktarı Ringer tablet ve Ringer tozun bileşimi dikkate alınarak belirlenmiştir. 1 litre Ringer solüsyonu için 7 tablet (7*1,25=8,75g) ve Ringer tozu (0,901g) kullanıldı. Toplamda 9,651 g (tablet+toz) kullanılarak 1 litrelik solüsyonlar oluşturuldu ve her 1 litrelik solüsyon, her biri için 500ml olmak üzere 2 korozyon numunesi için kullanıldı. Tüm testlerde kullanılan Ringer solüsyonu için; pH≈7,2 olarak ölçülmüştür..



Şekil 2.25. Ringer solüsyonun oluşturulması

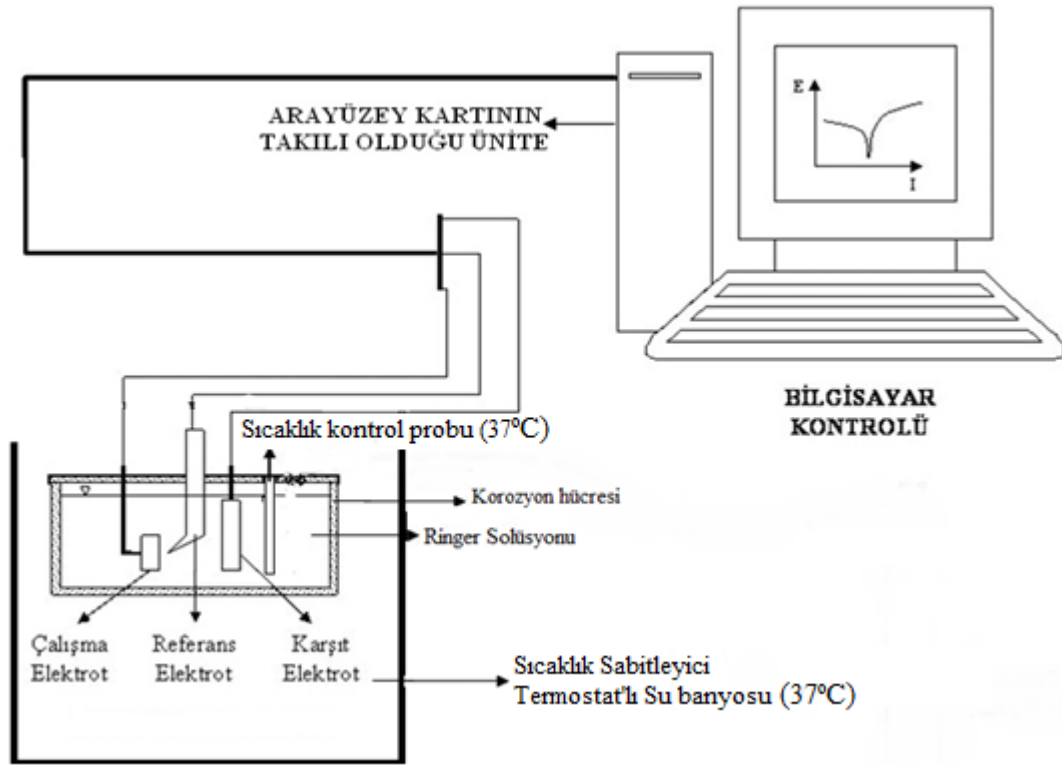
2.6.2. Korozyon hücresinin hazırlanması

10*20*10 mm ebatlarında cam malzemeden oluşturulan hücrenin üst kısmına plastik bir kapak yerleştirildi ve bu kapak üzerine WE (Çalışma Elektrotu), RE (Referans Elektrot) ve CE (Karşıt Elektrot) ve sıcaklık ölçümü için gerekli delikler daha önceden açıldı ve deneylerin tümünde bu korozyon hücresi kullanıldı. (Şekil 2. 26)



Şekil 2.26. Ringer solüsyonun korozyon hücresine doldurulması

Şematik gösterimi Şekil 2.27’de gösterilen deney düzeneğinde “Gamry Referance 600 Potantostat/Galvonastat/ZRA” cihazı kullanılmıştır. Cihaz vasıtasıyla korozyon hücresi içerisindeki değişimler veri olarak bilgisayara aktarılmaktadır. Cihaz ile korozyon hücresi arasında kullanılan kablolar; cihaz-çalışma elektrotu, cihaz-referans elektrot, cihaz-karşıtlı elektrot bağlantılarıdır. Deney öncesinde Su banyosu cihazı belirli bir seviyeye kadar doldurulup 37°C ‘ye kadar ısıtıldı ve deneyler sonlandırılıncaya dek bu değerde sabit tutuldu. Ringer solüsyonu doldurulan korozyon hücresi su banyosunun içerisine yerleştirildi ve sıcaklık ölçüm çubuğu ile kontrol edilerek onun da 37°C ‘ye gelmesi beklendi. Su banyosu içerisindeki korozyon hücresinin de 37°C ‘ye gelmesinden sonra; çalışma elektrotu (WE), referans elektrot (RE) ve karşıtlı elektrot hücre içerisine yerleştirildi, ardından korozyon hücresinin kapağı kapatıldı. WE, RE, CE ile cihaz arasındaki bağlantılar da yapılarak korozyon hücresi test için hazır hale getirildi.



Şekil 2.27. Korozyon test ünitesinin bileşenleri ve bağlantı şekilleri

2.6.3. Korozyon testleri

2.6.3.1. Yöntem

Tez çalışmasının bu aşamasında $\sim 30\mu\text{m}$, $\sim 60\mu\text{m}$ ve $\sim 85\mu\text{m}$ kalınlıklarda nano boyutta ($\sim 20\text{nm}$) HA ve mikro boyutta ($\sim 35\mu\text{m}$) HA kullanılarak sol-gel yöntemiyle biyoseramik kaplanmış Al ve Mg alaşımı taban malzemelerin korozyon problemi en az olanını seçmek için farklı parametrelerin incelendiği çeşitli korozyon deneyleri yapılarak, malzemenin korozyon davranışı farklı bakış açıları ile incelenmeye çalışılmıştır. Bu şekilde deneylerde elde edilen ortak sonuçlar ve optimum yaklaşımlara göre en yüksek korozyon direncini sağlayan ve optimum üretim parametrelerine ulaştıracak sonuçlara ulaşılması hedeflenmiştir.

Bu nedenle; kaplama kalınlığı ve taban malzemenin değişkenliği göz önüne alınarak, numuneler üzerinde farklı elektrokimyasal testler zamana ve polarizasyon derecesine bağlı olarak yapılmıştır. Günümüzde, polarizasyon diyagramları, ideal şartlar altında elde edilmekte ve malzemelerin korozyon davranışlarını karşılaştırmada çok yaygın ve yararlı bir metot olarak kullanılmaktadırlar. Bu çalışmada da polarizasyon yöntemi benimsenmiş, bu amaçla Şekil 2.27’ de şematik olarak gösterilen

Potansiyostat/Galvanostat (GAMRY (USA) PCI14/750) adı verilen cihaz yardımıyla polarizasyon diyagramları elde edilmiştir. Daha sonra, bu diyagramlardan yararlanarak deneysel şartlar altında alaşımların bağımsızlık, genel korozyon, çukurcuk korozyonu, pasiflik ve trans pasiflik bölgeleri belirlenmiştir. Korozyon testlerin tümü ASTM G5 (ASTM 2004) standardı baz alınarak yapılmıştır. Numunelere uygulanan testler şunlardır:

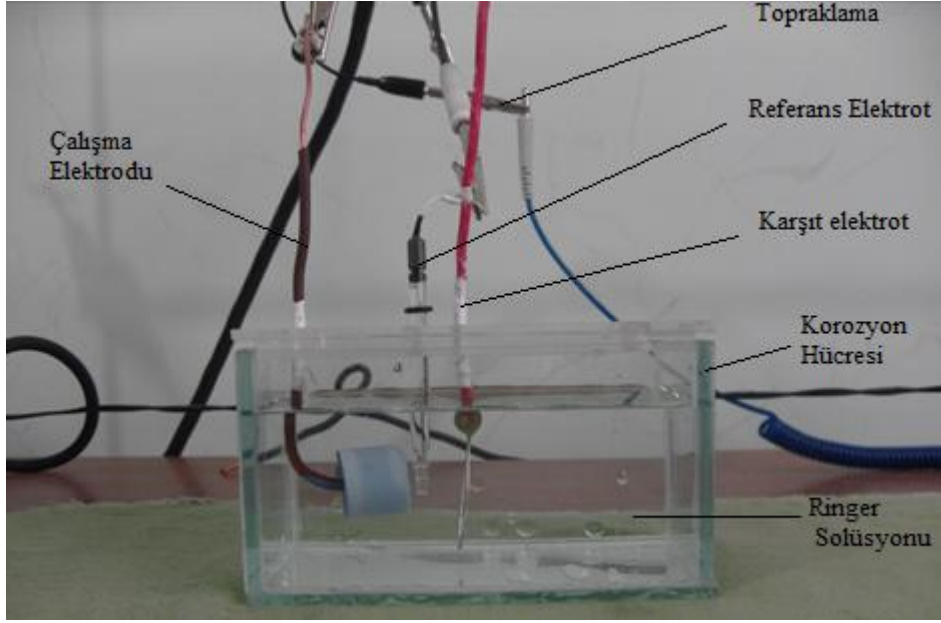
- Açık devre potansiyel değişimlerinin ölçümü (OCP, potansiyel-zaman eğrileri),
- Tafel ekstrapolasyonu yönteminin uygulanması
- Potansiyodinamik polarizasyon (PDS, potansiyel-akım eğrileri) testleri,

2.6.3.2. Deneylerin yapılışı

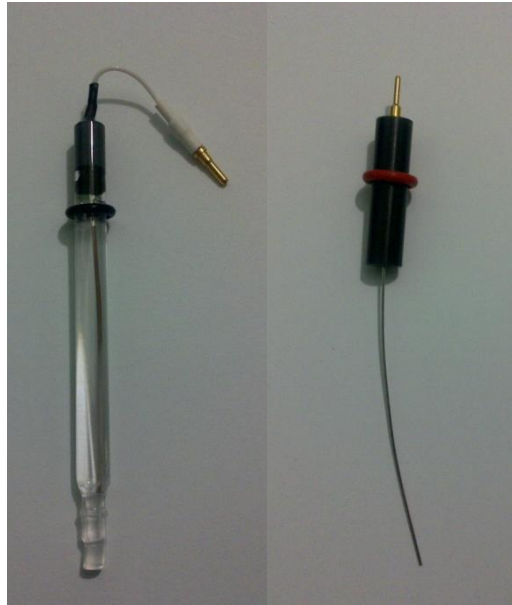
Deneyler GAMRY (USA) firmasının ürettiği PCI14/750 test cihazı kullanılarak hazırlanmış olan Ringer Solüsyonu içerisinde yapılmıştır. Tüm ölçümler üç elektrot tekniğine göre yapılmıştır. Deneylerde, referans elektrot (RE^1) olarak doymuş gümüş/gümüşklorür elektrot (Ag/AgCl), karşıt elektrot (CE^2) olarak platin (Pt) tel ve çalışma elektrotu (WE) olarak da hazırlanan numuneler kullanılmıştır. Deney esnasında korozyon hücresinin bir görüntüsü Şekil 2.28' de, referans elektrot doymuş gümüş/gümüşklorür (Ag/AgCl)'ün bir görüntüsü Şekil 2.29. a' da ve karşıt elektrot olarak kullanılan platin (Pt) tel Şekil 2.29.b' de sunulmuştur.

¹ Referans Elektrot (RE): Gümüş/Gümüş Klorür'den (Ag/AgCl) imal edilmiştir. Referans elektrot, tuzlu su içerisindeki metal yapıların ölçümlerinde kullanılır ve potansiyeli deney süresince sabit kalır.

² Platinden imal edilmiş, tel şeklinde olan ve elektriğin çözelti içinden çalışma elektrotuna aktarılmasını sağlayan bir elektrottur. Bu elektrot, çalışma elektrotu ile bir çift oluşturur fakat ölçülen potansiyelin büyüklüğünün tayininde rol almaz.



Şekil 2.28. Çalışma elektrotu, referans elektrot ve karşıtlı elektrodun korozyon hücresi içerisindeki konumları



(a)

(b)

Şekil 2.29. (a) Referans elektrot (b) Karşıtlı elektrot

2.6.3.3. OCP testlerinin uygulanışı

Bu testlerde, karma potansiyelin küçük zaman aralıklarındaki değişim miktarları (potansiyometrik, $dE-t$) ve/veya malzemenin açık devre potansiyelinde gösterdiği akım miktarındaki değişimler ($di-t$) belirlenmiştir.

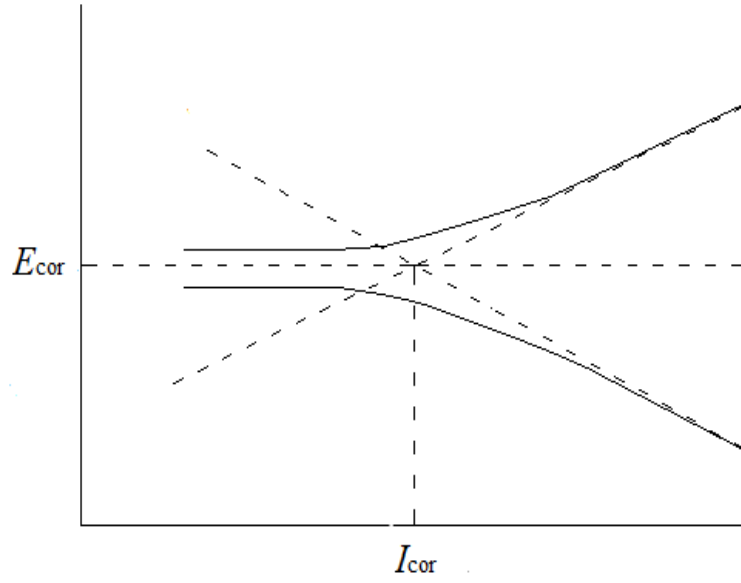
2.6.3.4. PDS testlerinin uygulanışı

Son zamanlarda elektrokimyasal tekniklerin gelişmesi ile birlikte korozyon hızı tayininde polarizasyon eğrileri çok sık kullanılmaya başlanmıştır. Bu teknik alışlagelmiş yöntemlere göre hem çok daha güvenilir hem de çok kısa zaman sürelerinde alaşımın tüm korozyon karakteristiğini ortaya çıkarabilecek yegâne yöntemdir. Denge halinde bulunan bir elektroda anodik yönde akım uygulandığında anot potansiyeli pozitif yöne, katodik yönde akım uygulandığında ise elektrot potansiyeli negatif yöne doğru kayar. Bu prensipten faydalanarak, potansiyel değişimlere karşılık elde edilen dış akım yoğunluğunun logaritması grafiğe alınırsa, polarizasyon eğrileri ($E-\log i$) elde edilmiş olur. Elde edilen eğrilerden Tafel-ekstrapolasyonu yardımıyla numunelerin korozyon hızı belirlenebilmektedir. Numunelere, PDS testleri normal atmosfer şartlarında 37°C’de Ringer solüsyonu içerisinde uygulanmıştır. Numuneler ilk olarak, açık devre potansiyeline (Open Circuit Potential) ulaşana kadar bekletilmiş, daha sonra tüm deney numuneleri 1mV/s ’lik tarama hızlarında potansiyodinamik olarak polarizasyon ölçümlerine tabi tutulup, gerekli data lar ara yüzey kartı vasıtasıyla bilgisayara aktarılmıştır.

2.6.3.5. Tafel Ekstrapolasyonu yöntemi

Deney numunelerinin elektrokimyasal olarak korozyon hızının belirlenmesi numune yüzeyindeki, anot ve katot yüzeyleri arasındaki akım farkına ulaşılmasıyla mümkün olmaktadır. Korozyon hızını belirleme yöntemlerinden “Tafel Eğrilerinin Ekstrapolasyonu” yönteminde de, korozyon potansiyelinden başlayarak anodik ve katodik yönde çizilen yarı-logaritmik akım-potansiyel eğrileri Tafel eğrileri olarak bilinir. Tafel eğrilerinin çizgisel kısımları geriye doğru ekstrapole edildiğinde korozyon potansiyelinde kesiştikleri noktanın belirlediği akım, korozyon akımıdır. Korozyon akımı I_{cor} ve korozyon potansiyeli E_{cor} Şekil 2.30’ da gösterilmiştir.

Şekilde görülen lineer doğrular Tafel bölgesi olup, korozyon potansiyeli civarında polarizasyon eğrileri lineer bölge gösteriyorlarsa bu durumda korozyon hızı hakkında kantitatif bilgi elde edilebilir.



Şekil 2.30. Tafel-Ekstrapolasyonu yöntemi ile korozyon akımının tespiti

2.7. Adezyon Numunelerinin Hazırlanması ve Adezyon Testleri

ASTM 370 'e göre yapılan testlerde Al ve Mg alaşımı numune çiftleri, numunelerin birisi kaplanmış diğeri kaplanmamış olarak 16mm birbirinin üzerine gelecek şekilde epoksi yapıştırıcı ile yapıştırıldı. Şekil 2.31' de görülen çekme cihazında düzgün bir şekilde adezyon testinin yapılabilmesi amacıyla, numunelerin çekme cihazındaki tutuculara bağlanacağı uçlara da 18*10*2,2 mm ebatlarında ek parçalar yapıştırıldı ve adezyon testi için uygun hale getirildi. Her bir taban malzeme, kaplama malzemesi ve kaplama kalınlığı göz önüne alınarak aynı özellikte 3 adezyon numunesi olmak üzere toplamda 36 adet numuneye adezyon testi uygulandı (Şekil 2.32).

Mg numuneler için;

- ~30 µm kaplama kalınlığında nano-HA kaplı 3 numune,
- ~60 µm kaplama kalınlığında nano-HA kaplı 3 numune,
- ~85 µm kaplama kalınlığında nano-HA kaplı 3 numune,
- ~30 µm kaplama kalınlığında mikro-HA kaplı 3 numune,
- ~60 µm kaplama kalınlığında mikro-HA kaplı 3 numune,
- ~85 µm kaplama kalınlığında mikro-HA kaplı 3 numune olmak üzere toplamda 18 adet Mg alaşımı numune

Al numuneler için:

- ~30 μm kaplama kalınlığında nano-HA kaplı 3 numune,
- ~60 μm kaplama kalınlığında nano-HA kaplı 3 numune,
- ~85 μm kaplama kalınlığında nano-HA kaplı 3 numune,
- ~30 μm kaplama kalınlığında mikro-HA kaplı 3 numune,
- ~60 μm kaplama kalınlığında mikro-HA kaplı 3 numune,
- ~85 μm kaplama kalınlığında mikro-HA kaplı 3 numune olmak üzere toplamda 18 adet Al alaşımı numune



Şekil 2.31. Çekme cihazı (SHIMADZU SFL 50KNAG)



Şekil 2.32. Çekme cihazında numunelerin çenelere yerleştirilmesi

2.8. Numunelerin SEM, XRD ve EDX Analizlerinin Yapılması

Yüzey değişimlerini ve özelliklerini ortaya çıkarmak amacıyla HA kaplı Al ve Mg alaşımı numunelerin korozyon öncesi ve korozyon sonrası Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (Şekil 2.33) ve X-Işınları Difraktometresi (XRD) (Şekil 2.34) analizleri yapıldı. SEM cihazında; numunelerin yüzey görüntülerinin alındı, EDX analizleri yapıldı ve kaplama kalınlıkları da ölçüldü. Kaplama kalınlıkları ayrıca Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ve mikrometre ile de ölçülüp doğrulandı.



Şekil 2.33. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) (JEOL JSM 7001 FE-SEM)



Şekil 2.34. Bilgisayar Kontrollü X-Işınları Difraktometresi (XRD) (Rigaku RadB-DMAX II)

3. BULGULAR

Bu bölümde; biyoseramik kaplanmış Al ve Mg alaşımlarının adezyon numunelerine uygulanan testler sonucunda elde edilen veriler tablo halinde verilecektir. Kaplanmış Al ve Mg alaşımı numunelerin korozyon dirençleri ile ilgili grafikler, kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin korozyon öncesi ve korozyon sonrası SEM mikro yapı görüntüleri, EDX ve XRD analizleri de yine bu bölümde verilecektir.

3.1. Adezyon Deneyleri ve Elde Edilen Bulgular

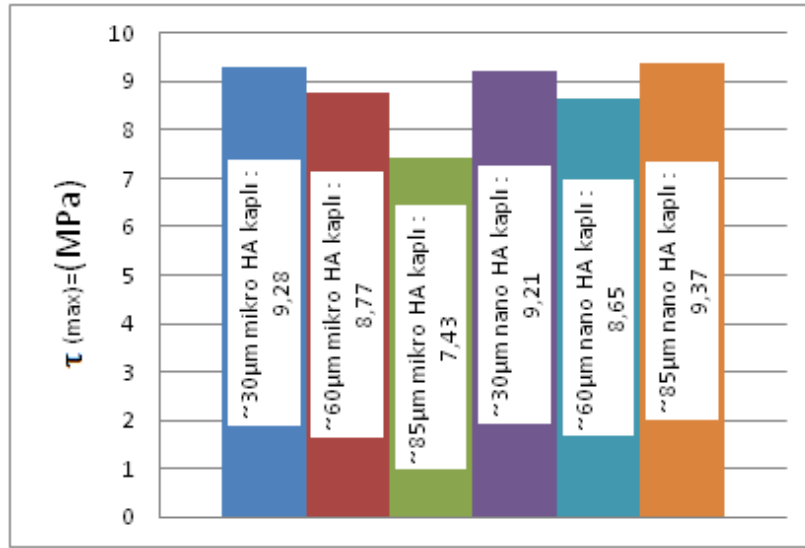
Adezyon testleri 18 Mg, 18 Al alaşımı olmak üzere toplam 36 numuneye uygulandı her bir gruptaki 18 numunenin 9 tanesi mikro (~35µm), diğer 9 tanesi de nano (~20nm) HA kaplı numunelerdir. Bu 9 numunede 3 farklı kaplama kalınlığına sahiptir. (Tablo 3.1)

Tablo 3.1: Mikro veya nano-HA kaplı Mg ve Al alaşımı adezyon deneyi numunelerinin dağılımı

Numune cinsi	1.Gurup MA8M numuneler (18 Adet)	2.Gurup AA6061-T4 numuneler (18 Adet)
~30 µm mikro (~35µm) tane boyutunda HA kaplı	3 Adet	3 Adet
~60 µm mikro (~35µm) tane boyutunda HA kaplı	3 Adet	3 Adet
~85 µm mikro (~35µm) tane boyutunda HA kaplı	3 Adet	3 Adet
~30 µm nano (~20nm) tane boyutunda HA kaplı	3 Adet	3 Adet
~60 µm nano (~20nm) tane boyutunda HA kaplı	3 Adet	3 Adet
~85 µm nano (~20nm) tane boyutunda HA kaplı	3 Adet	3 Adet

Her bir test için aynı özellikte 3 ayrı numunenin kullanıldığı adezyon testlerinde, elde edilen değerlerin ortalaması alınmış ve bu sonuçlar aşağıda Şekil 3.1 ve Şekil 3.2’ de gösterilmiştir. Şekil 3.1’ de görüldüğü gibi, ~35µm tane boyutuna sahip HA kullanılarak kaplanan Mg alaşımı numunelerin adezyon dayanımları incelendiğinde; 7,43 ile 9,28 MPa arasında sonuçlar çıktığı ve en iyi adezyon dayanımını (9,28MPa) ~30µm HA kaplı Mg alaşımı numunenin gösterdiği görülmektedir. ~20nm tane boyutuna sahip HA kullanılarak kaplanan Mg alaşımı numunelerin adezyon dayanımları incelendiğinde; 8,65 ile 9,37 MPa arasında sonuçlar çıktığı görülmüştür.

Yukarıda bahsedilen durumlar birlikte değerlendirildiğinde Mg alaşımları yüzeylerinin mikro-HA kaplanması durumunda en iyi sonucu $\sim 30\mu\text{m}$ HA kaplı Mg alaşımları numuneler gösterirken, nano-HA kaplanması durumunda en iyi sonucu $\sim 85\mu\text{m}$ HA kaplı Mg alaşımları numunelerin gösterdiği görülmüştür. Mikro ve nano-HA kaplı Mg alaşımları numuneler bir arada değerlendirildiğinde; $\sim 30\mu\text{m}$ kaplama kalınlığına sahip mikro-HA kaplı numuneler ile ~ 30 ve $\sim 85\mu\text{m}$ kaplama kalınlığına sahip nano-HA kaplı Mg alaşımları numunelerin birbirine yakın adezyon dayanımları (9,28MPa - 9,21MPa - 9,37MPa) gösterdiği görülmüştür. Ayrıca mikro-HA kaplı Mg alaşımları numunelerde, kaplama kalınlığı arttıkça adezyon dayanımının azaldığı gözlemlenmiştir (Şekil 3.1).



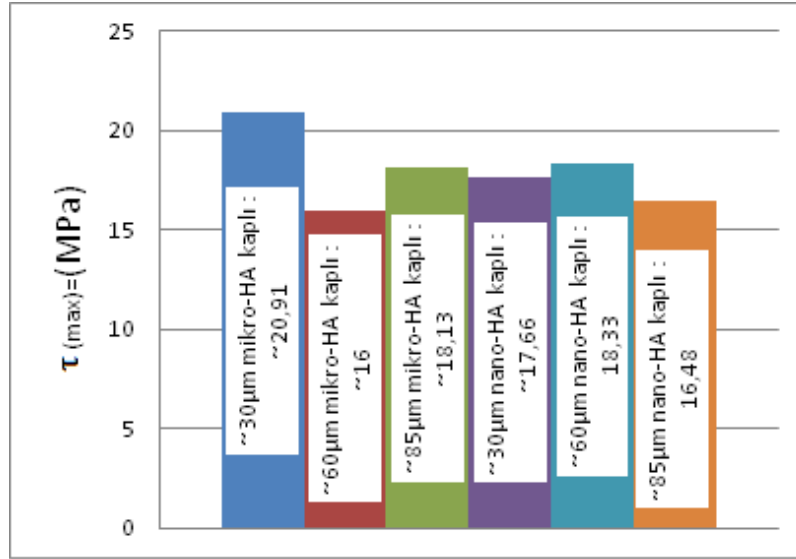
Şekil 3.1. Mikro ve nano boyutta HA kaplı Mg alaşımları numunelere yapılan testler sonucu numunelerin gösterdiği ortalama adezyon dayanımları

Şekil 3.2 incelendiğinde, $\sim 35\mu\text{m}$ tane boyutuna sahip HA kullanılarak kaplanan Al alaşımları numunelerin adezyon dayanımları incelendiğinde; 16,0 ile 20,91 MPa arasında sonuçlar çıktığı ve en iyi adezyon dayanımını (20,91MPa) $\sim 30\mu\text{m}$ HA kaplı Al alaşımları numunelerin gösterdiği görülmektedir.

$\sim 20\text{nm}$ tane boyutuna sahip HA kullanılarak kaplanan Al alaşımları numunelerin adezyon dayanımları incelendiğinde; 16,48 ile 18,33 MPa arasında sonuçlar çıktığı görülmüştür. Burada en iyi adezyon dayanımı (18,33 MPa) gösteren numuneler $\sim 60\mu\text{m}$ kaplama kalınlığına sahip nano-HA kaplı Al alaşımları numunelerdir (Şekil 3.2).

Mikro ($\sim 35\mu\text{m}$) ve nano ($\sim 20\text{nm}$) HA kaplı Al alaşımları numuneler bir arada incelendiğinde 20,91 MPa adezyon dayanımı ile $\sim 30\mu\text{m}$ HA kaplı Al alaşımları numunelerin

Al alaşımı numuneler içerisinde en iyi adezyon dayanımı gösteren numuneler olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3.2. Mikro ve nano boyutta HA kaplı Al alaşımı numunelere yapılan testler sonucu numunelerin gösterdiği ortalama adezyon dayanımları

Nano ve mikro-HA kaplı Al ve Mg alaşımı numuneler bir arada değerlendirildiğinde en düşük adezyon dayanımına (16 MPa) sahip Al alaşımını numunenin dahi en yüksek adezyon dayanımına sahip (9,37 MPa) Mg alaşımı numuneden daha fazla adezyon dayanımı gösterdiği görülmüştür.

3.2. Korozyon Deneyleri ve Elde Edilen Bulgular

Korozyon testleri Ringer çözeltisi (yapay vücut sıvısı) içerisinde vücut sıcaklığında (37°C'de) pH=~7,2'de yapılmıştır. Deneylerde elektrolit olarak Ringer çözeltisi kullanılmasıdaki amaç, implantın çalışma koşullarını simüle edecek bir *in-vitro* ortam oluşturmaktır. Çünkü metalik implantlar insan vücudunda dinamik, aynı zamanda da saldırgan bir ortam olan yaşayan hücrelere, dokulara ve vücut sıvısına maruz kalmaktadırlar. Kullanılan Ringer çözeltisinin bileşimi: 8,60g/l NaCl, 0,33 g/l CaCl₂.2H₂O ve 0,30 g/l KCl'den oluşmaktadır.

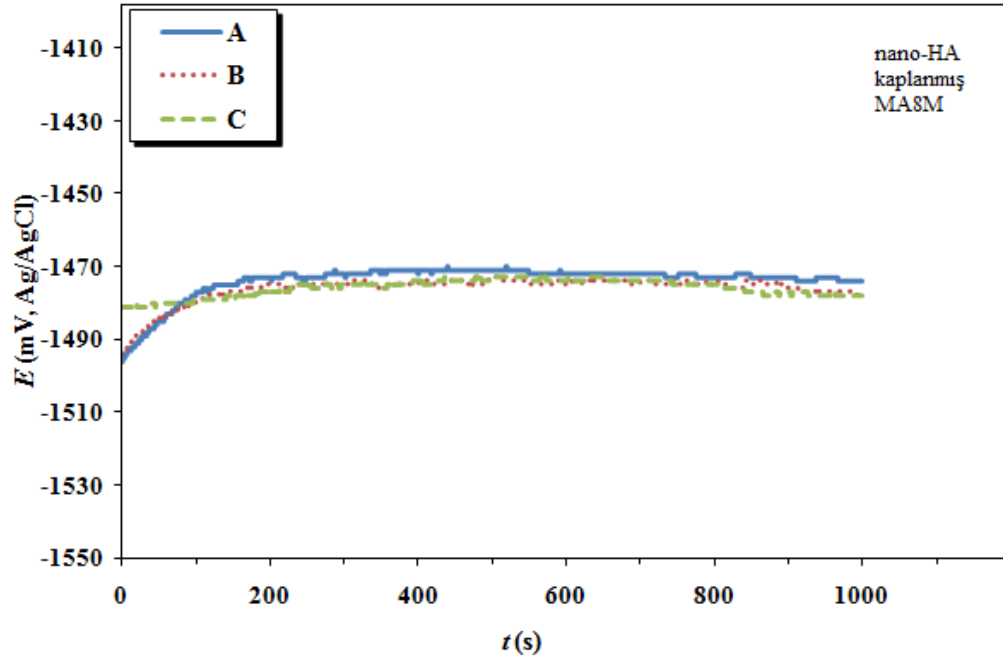
Şekil 3.3 ve Şekil 3.4 'de 3 farklı kaplama kalınlığında nano (~20nm) ve mikro (~35µm) HA kaplı Mg alaşımı numunelerin korozyon deneyleri öncesi açık devre potansiyel değişimleri yaklaşık olarak 16 dakika boyunca zamana karşı ölçülmüştür. Korozyon numunelerinin 16 dakika sonunda elektrolitle kararlı hale geldiği görülmüştür.

Bu değerler numunelerin n deneyleri esnasında elde edilen bulgular dikkate alınarak belirlenmiştir.

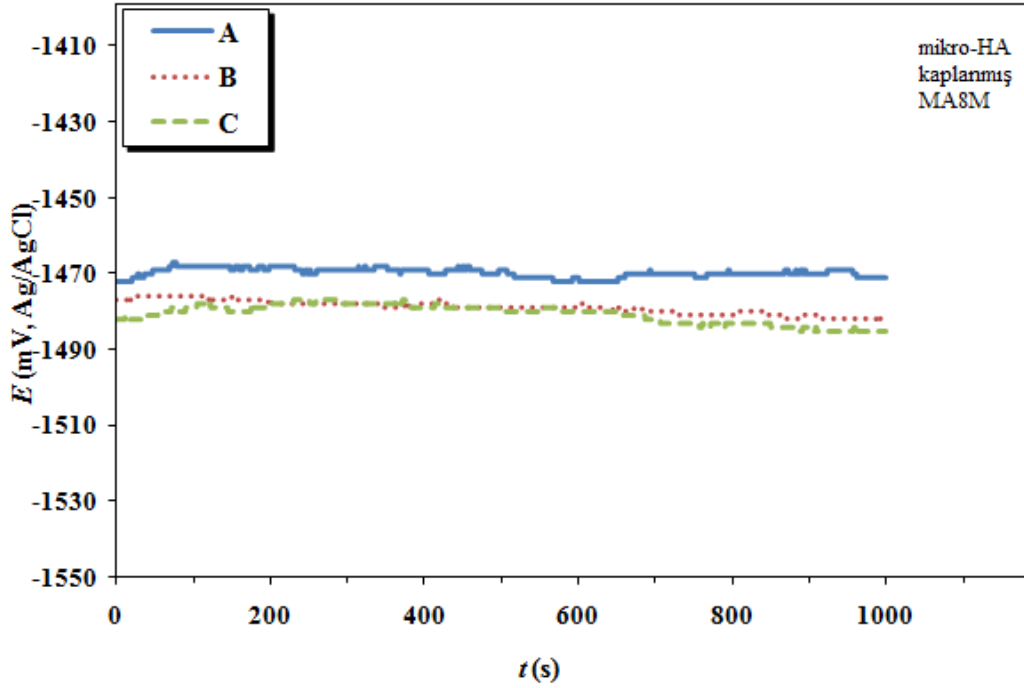
Numunelerin potansiyodinamik polarizasyon taramaları (PDS) ise OCP (Open Circuit Potential) değerlerine göre $-0,7V$ katodik potansiyelden başlayarak polarizasyon eğrisi oluşana dek yapılmıştır. Testler $1mV/s$ 'lık tarama hızlarında gerçekleştirilmiştir. Nano-HA kaplı Mg alaşımı numunelerin PDS eğrileri şekil 3.5'te ve mikro-HA kaplı Mg alaşımı numunelerin PDS eğrileri şekil 3.6'da verilmiştir. Bu eğrilerden hesaplanan korozyon parametreleri Tablo 3.2 'de toplanmıştır.

Mg alaşımı numunelerin polarizasyon eğrileri incelendiğinde polarizasyonun katodik bölgesinde potansiyel artıyorken akımın buna paralel olarak azaldığı görülmektedir ve bu durum her iki kaplama türü için (nano/mikro) HA kaplı Mg alaşımı numunelerin aktivasyon kontrollü bir korozyon mekanizması olduğunu göstermektedir (şekil 3.5 ve 3.6' da katodik yöndeki polarizasyon kolları). Tablo 3.2'ye ve PDS grafiklerine göre Mg alaşımı için; nano kaplamalarda E_{ocp} değerlerinin kaplama kalınlığı arttıkça daha aktif değerlere kaydığı, kaplamaların belirgin bir pasifleşme ve ukurcuklaşma potansiyeli göstermedikleri ayrıca, E_{corr} ve E_{pit} değerlerinin birbirlerine oldukça yakın oldukları görülmektedir. Diğer bir ifade ile, E_{corr} ve E_{pit} değerlerinin ayırt edici belirgin bir davranış sergilememektedirler. Ancak, bu sonuçlardan kaplama kalınlığı arttıkça Mg tabanlı mikro HA kaplamalarda anodik aktivitelerin azaldığı söylenebilir. Bu durum Tafel eğrilerinin anodik eğimlerinden de anlaşılabilmektedir. Bu gibi durumlarda kaplamaların polarizasyon etkilerini belirlemek oldukça güçtür. Galvele'ye göre, bu durumda akım yoğunlukları değerleri elektrot potansiyelleri ile direkt ilgilidir ve akım yoğunluğu değerleri kaplamaların elektrokimyasal davranışlarıyla ilgili daha gerçekçi sonuçlar verebilir [73]. Tablo 3.2'den açıkça görülmektedir ki, Mg tabanlı nano-HA kaplamaların kritik akım yoğunluğu değerleri kaplama kalınlığı arttıkça azalmaktadır. Diğer bir ifade ile, kaplamaların korozyon dirençleri artmaktadır. Bu yaklaşıma göre, mikro-HA kaplı Mg numunelerde ise tam tersi bir durum söz konusudur. Kaplama kalınlığı arttıkça kaplamaların korozyon akım yoğunluğu değerleri artmakta yani korozyon dirençleri azalmaktadır. Buna paralel olarak polarizasyon eğrilerin anodik eğimleri de (β_A) artmaktadır. Nano/mikro-HA kaplamalar birlikte değerlendirildiğinde, mikro kaplamalar tüm kaplama kalınlıklarında nano kaplamalardan daha dirençlidir ve tüm kaplamalar içerisinde $\sim 30\mu m$ kalınlıkta mikro HA kaplanmış numune sahip olduğu $2,46 \mu A/cm^2$ 'lik

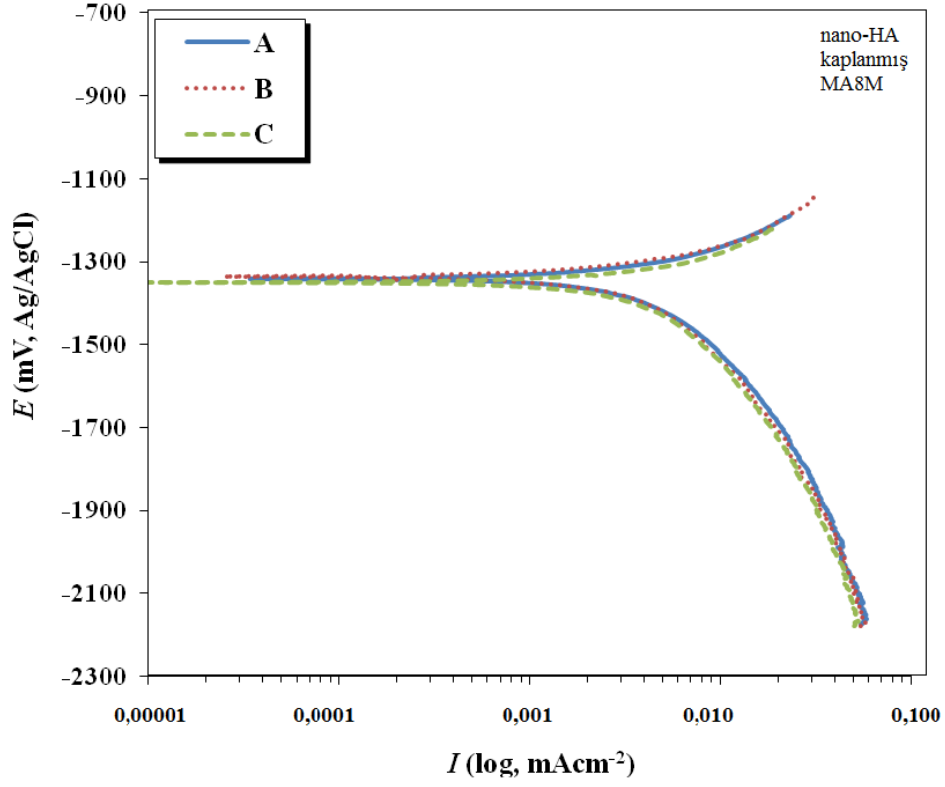
en düşük akım yoğunluğu değeri ile korozyona karşı en dirençli kaplamadır. Korozyona en duyarlı kaplama ise, yine $\sim 30\mu\text{m}$ kalınlıkta nano-HA kaplanmış numunedir.



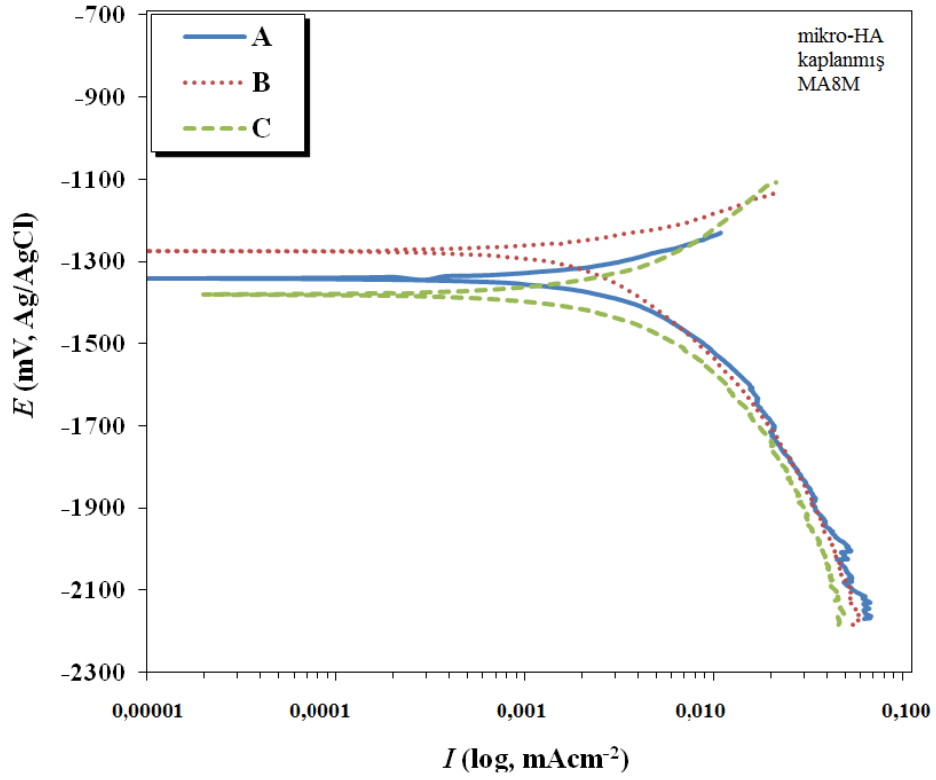
Şekil 3.3. Nano-HA kaplanmış Mg alaşımının farklı kaplama kalınlıklarında OCP (potansiyel-zaman) eğrileri (A: $30\mu\text{m}$ HA kaplı, B: $60\mu\text{m}$ HA kaplı, C: $85\mu\text{m}$ HA kaplı)



Şekil 3.4. Mikro-HA kaplanmış Mg alaşımının farklı kaplama kalınlıklarında OCP (potansiyel-zaman) eğrileri (A: $30\mu\text{m}$ HA kaplı, B: $60\mu\text{m}$ HA kaplı, C: $85\mu\text{m}$ HA kaplı)



Şekil 3.5. Nano-HA kaplanmış Mg alaşımasının farklı kaplama kalınlıklarında PDS (potansiyel-akım) eğrileri (A:30µm HA kaplı, B:60µm HA kaplı, C:85µm HA kaplı)



Şekil 3.6. Mikro-HA kaplanmış Mg alaşımasının farklı kaplama kalınlıklarında PDS (potansiyel-akım) eğrileri (A:30µm HA kaplı, B:60µm HA kaplı, C:85µm HA kaplı)

Tablo 3.2: HA kaplı Mg alaşımı numunelerin OCP ve PDS eğrilerinden hesaplanan korozyon parametreleri

MA8M		E_{ocp} (mV)	E_{corr} (mV)	E_{pit} (mV)	I_{cor} ($\mu A/cm^2$)	β_c (mV/dec.)	β_A (mV/dec.)
Nano-HA	~30 μm	-1474	-1341	-1263	5,00	-577,4	245,3
	~60 μm	-1477	-1338	-1187	4,90	-555,8	251,5
	~85 μm	-1479	-1352	-1269	4,49	-590,7	174,4
Mikro-HA	~30 μm	-1471	-1342	-1276	2,46	-338,6	143,9
	~60 μm	-1483	-1275	-1209	2,79	-490,8	159,1
	~85 μm	-1485	-1378	-1267	3,67	-505,3	327,4

Nano-HA kaplı Al alaşımı numunelerin kaplama kalınlığına (~30 μm ,~60 μm ,~85 μm) bağlı olarak OCP değişimleri Şekil 3.7 'de, mikro-HA kaplı Al alaşımı numunelerin kaplama kalınlığına (~30 μm ,~60 μm ,~85 μm) bağlı olarak OCP değişimleri de Şekil 3.8 'de verilmiştir. Korozyon deneyleri öncesi açık devre potansiyel değişimleri yaklaşık olarak 60 dakika boyunca zamana karşı ölçülmüştür. Korozyon numunelerinin 60 dakika sonunda elektrolitle kararlı hale geldiği görülmüştür.

Numunelerin potansiyodinamik polarizasyon taramaları (PDS) ise OCP değerlerine göre -0,3V katodik potansiyelden başlayarak -400mV'luk anodik potansiyele ulaşana dek yapılmıştır. Testler 1mV/s 'lik tarama hızlarında gerçekleştirilmiştir. Nano-HA kaplı Al alaşımı numunelerin PDS eğrileri Şekil 3.9'da, mikro HA kaplı Al alaşımı numunelerin PDS eğrileri ise Şekil 3.10'da verilmiştir. Bu eğrilerden hesaplanan korozyon parametreleri ise Tablo 3.3'de toplanmıştır.

Şekil 3.7 ve 3.8 incelendiğinde, OCP değerlerinin zamana bağlı olarak daha soy değerlere yükseldiği ve yaklaşık 1 saat sonunda OCP değerlerinde önemli bir değişim gözlenmediği görülmektedir. Bu davranış biçimi saf Al'un açık devre potansiyel değişimi ile benzerdir. Kaplama kalınlığı ise numunelerin elektrolit ile kararlı hale ulaşma sürelerini az da olsa etkilemektedir. OCP eğrileri incelendiğinde, yüzeyinde daha kalın bir kaplama kalınlığı elde edilen ~85 μm kaplama kalınlığına sahip nano-HA kaplı Al alaşımının daha soy bir serbest potansiyele sahip olduğu görülmektedir.

HA kaplı Al alaşımı numunelerin polarizasyon eğrileri incelendiğinde, polarizasyonun katodik bölgesinde potansiyel artıyorken akımında aynı oranda hızlı bir şekilde azaldığı görülmektedir (Şekil 3.9 ve 3.10'da ki polarizasyon kolları). Bu durum hem nano hem de mikro kaplamalar için aynıdır. Bu davranış Mg taban malzemelerde olduğu gibi Al taban malzemeli HA kaplamaların da aktivasyon kontrollü bir korozyon mekanizması ile korozyona uğradıklarını göstermektedir. Al bazlı numunelerin Mg tabanlı kaplamalardan farkı anodik alanda oldukça belirgin bir pasifleşme bölgesi göstermesidir. Bu geniş pasifleşme aralığında kaplamaların kendilerini korozyona karşı korumaya aldıkları potansiyelin yaklaşık -630mV civarına ulaşması ile transpasif bölgeye geçerek hızlı bir şekilde korozyona uğradığı görülmektedir. Tablo 3.3'e göre, nano-HA kaplı Al alaşımı numunelerin korozyon akım yoğunlukları mikro kaplamalara göre daha küçüktür. Bu durum nano kaplamalarda yüzeyde oluşan indirgenme reaksiyonları sonucu kaplama içerisindeki poroz yapının, oksit filminin kendini daha kolay tamir edebildiğini göstermektedir. Yine bu diyagramlardan en iyi korozyon direncini sağlayan kaplamanın en düşük korozyon potansiyeli ve korozyon akım yoğunluğu değerine sahip olan ~30µm nano HA kaplı numuneler olduğu görülmektedir. Al tabanlı kaplamalardan en aktif kaplamanın ise yaklaşık 9,44µA/cm²'lik akım yoğunluğu ve -1230mV'luk korozyon potansiyeli ile ~30µm mikro HA kaplı numunelere ait olduğu bulunmuştur. Burada atlanmaması gereken en önemli nokta ise en hızlı çukurcuklaşma gösteren kaplamanın yaklaşık -646mV'luk E_{pit} değeri ile ~85µm nano HA kaplı Al tabanlı malzemede oluştuğudur.

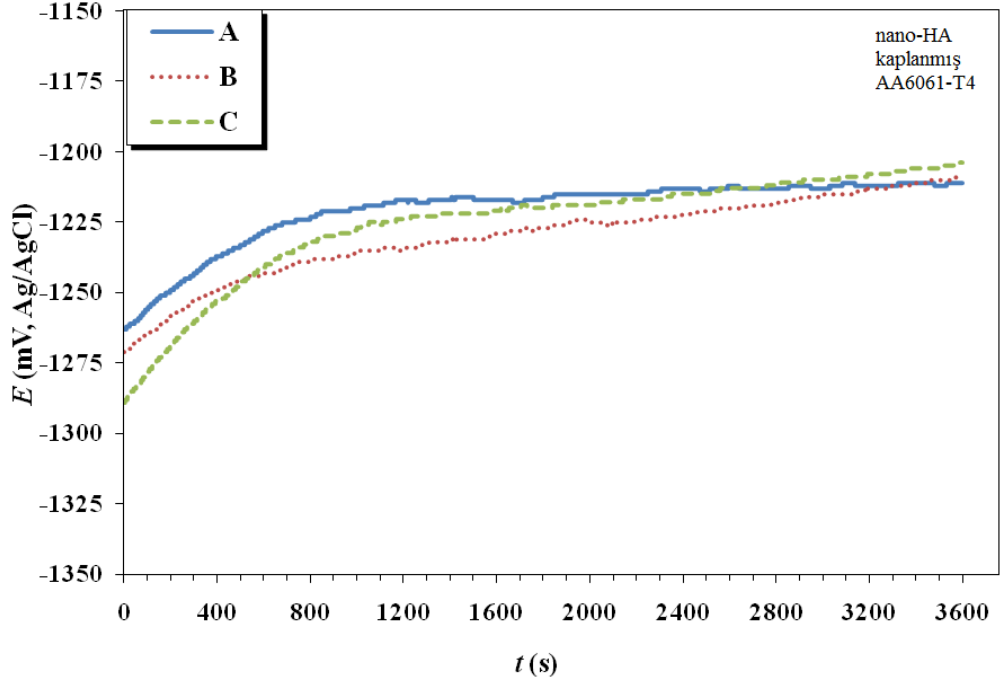
Her iki taban malzeme birlikte düşünüldüğünde ise OCP eğrilerinin zamana bağlı olarak benzer davranışlar sergiledikleri diğer bir ifade ile daldırma süresi arttıkça potansiyellerinin daha soy değerlere kaydığı söylenebilir. Ancak, başlangıç potansiyel değerlerine göre Al alaşımı tabanlı kaplamalar, Mg alaşımı tabanlı kaplamalara oranla çok daha soy OCP değerlerine sahiptirler (Şekil 3.3, 3.4, 3.7, 3.8). Tablo 3.2 ve 3.3'e göre, en soy serbest potansiyel -1204mV ile 85µm kaplama kalınlığına sahip nano-HA kaplı Al alaşımı numunelerde elde edilirken, en aktif serbest potansiyel ise -1485mV ile 85µm kaplama kalınlığına sahip mikro-HA kaplı Mg alaşımı numunelerde ölçülmüştür. Burada dikkate diğer bir husus ise, aynı taban malzemelerin kullanıldığı numunelerde OCP değerlerinin zaman ilerledikçe birbirlerine oldukça yaklaştıklarıdır (Şekil 3.11 ve 3.12).

Şekil 3.11’de nano-HA kaplanmış Mg ve Al alaşımı numunelerin potansiyel-zaman eğrileri, Şekil 3.12’de mikro-HA kaplanmış Mg ve Al alaşımı numunelerin potansiyel-zaman eğrileri bir arada verilmiştir. Burada farklı kaplama kalınlıklarındaki (~30µm, ~60µm, ~85µm) nano ve mikro-HA kaplı Al alaşımı numunelerin ~3600 saniye sonra kararlı hale geldikleri, nano-HA kaplı Mg alaşımı numunelerin ise ~1000 saniye sonra kararlı hale geldikleri görülmektedir. Nano ve mikro-HA kaplı Al alaşımı numunelerin OCP değerleri -1204 ile 1253mV arasında değişirken, nano ve mikro-HA kaplı Mg alaşımı numunelerin OCP değerleri -1471 ile -1485mV arasında değişmektedir (Tablo 3.2 ve Tablo 3.3). Burada, nano ve mikro-HA kaplı Al alaşımı numunelerin korozyona uğrama potansiyeli açısından nano ve mikro-HA kaplı Mg alaşımı numunelere göre daha iyi direnç gösterdikleri görülmektedir.

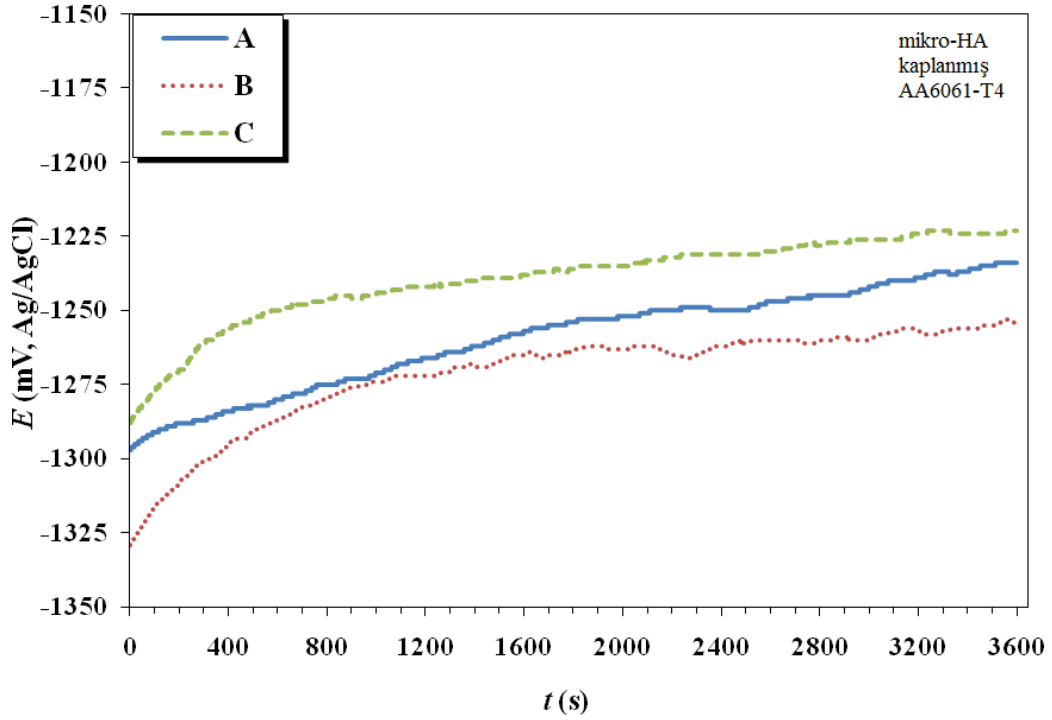
Şekil 3.14 ve Şekil 3.15 birlikte değerlendirildiğinde hem nano hem de mikro-HA kaplamalarda Al alaşımı taban malzemelerin kullanıldığı HA kaplı numunelerin taban malzeme olarak Mg alaşımı taban malzeme kullanılan numunelere göre daha iyi korozyon direnci gösterdikleri görülmektedir.

Tablo 3.3: HA kaplı Al alaşımı numunelerin OCP ve PDS eğrilerinden hesaplanan korozyon parametreleri

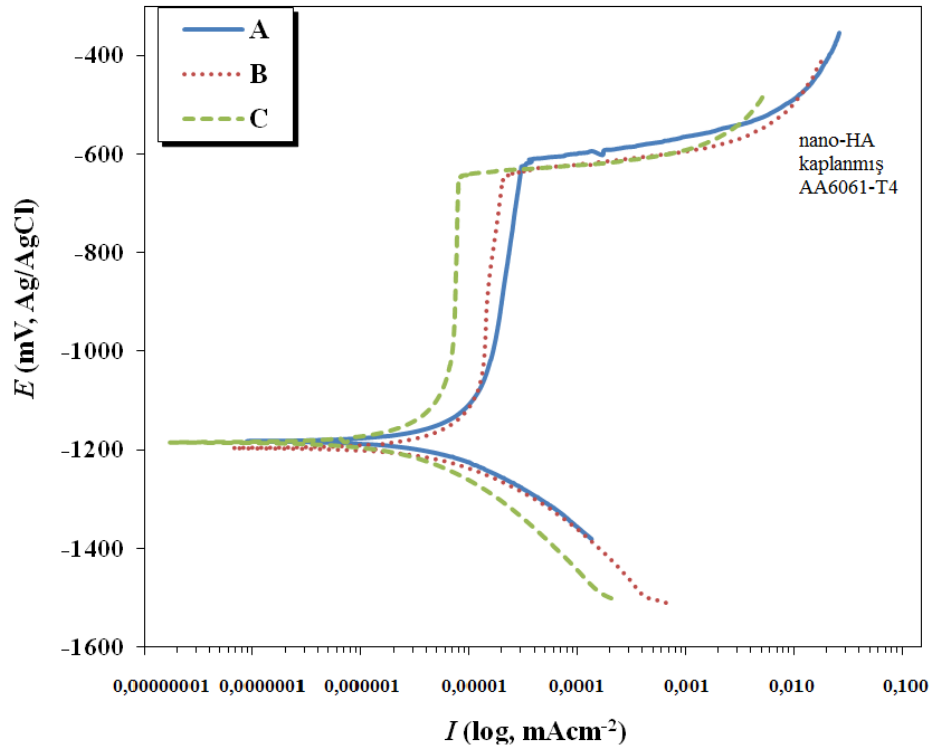
AA6061-T4		E _{ocp} (mV)	E _{corr} (mV)	E _{pit} (mV)	E _{pass} (mV)	I _{pass} (µA/cm ²)	I _{cor} (µA/cm ²)	β _C (mV/Dec.)	β _A (mV/Dec.)
Nano-HA	~30µm	-1211	-1186	-623	-1086	15,38	4,52	-129,6	162,4
	~60µm	-1209	-1196	-640	-1098	12,08	6,85	-154,9	178,8
	~85µm	-1204	-1191	-646	-1062	15,51	6,13	-159,5	298,4
Mikro-HA	~30µm	-1233	-1230	-629	-1152	17,35	9,44	-123,5	231,5
	~60µm	-1253	-1206	-623	-1110	11,44	6,74	-125,2	389,5
	~85µm	-1223	-1201	-640	-1080	13,96	6,30	-101,9	278,9



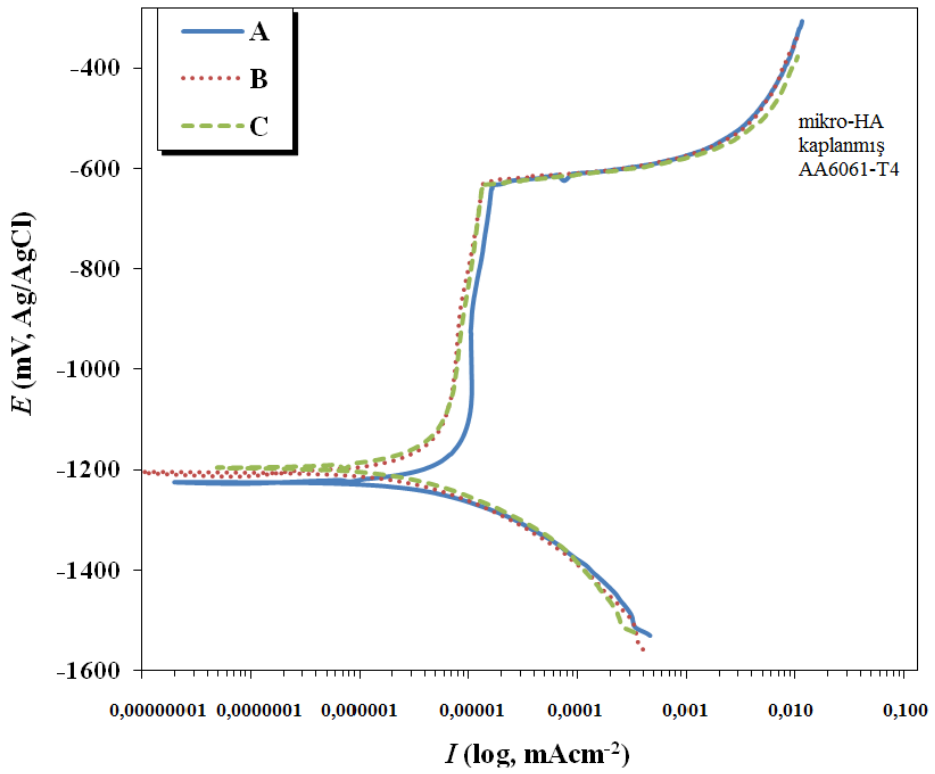
Şekil 3.7. Nano-HA kaplanmış Al alaşımının farklı kaplama kalınlıklarında OCP (potansiyel-zaman) eğrileri (A:30µm HA kaplı, B:60µm HA kaplı, C:85µm HA kaplı)



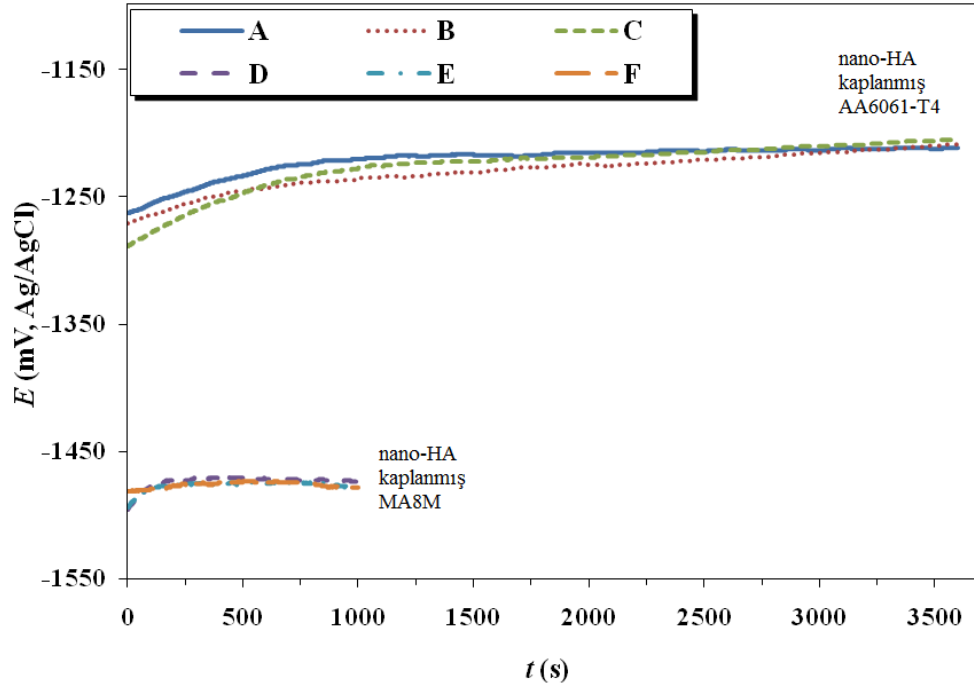
Şekil 3.8. Mikro-HA kaplanmış Al alaşımının farklı kaplama kalınlıklarında OCP (potansiyel-zaman) eğrileri (A:30µm HA kaplı, B:60µm HA kaplı, C:85µm HA kaplı)



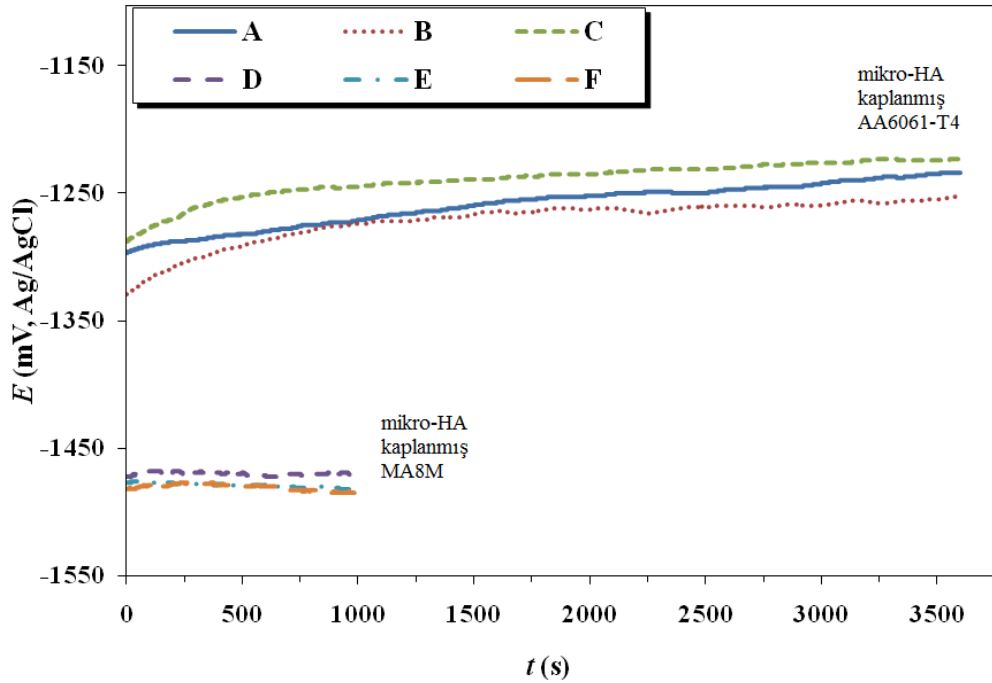
Şekil 3.9. Nano-HA kaplanmış Al alaşımasının farklı kaplama kalınlıklarında PDS (potansiyel-akım) eğrileri (A:30µm HA kaplı, B:60µm HA kaplı, C:85µm HA kaplı)



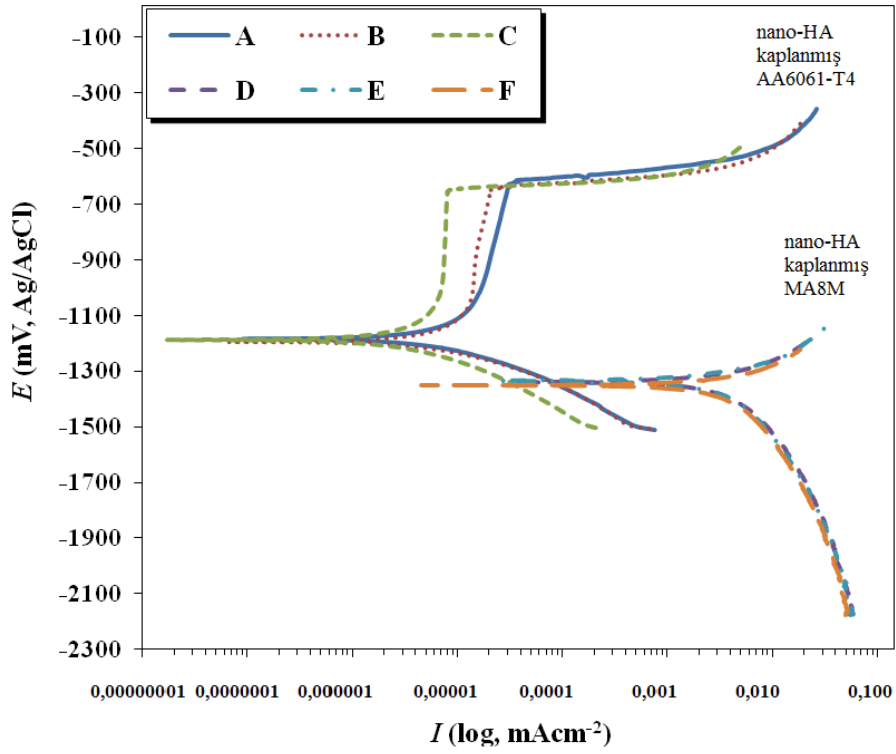
Şekil 3.10. Mikro-HA kaplanmış Al alaşımasının farklı kaplama kalınlıklarında PDS (potansiyel-akım) eğrileri (A:30µm HA kaplı, B:60µm HA kaplı, C:85µm HA kaplı)



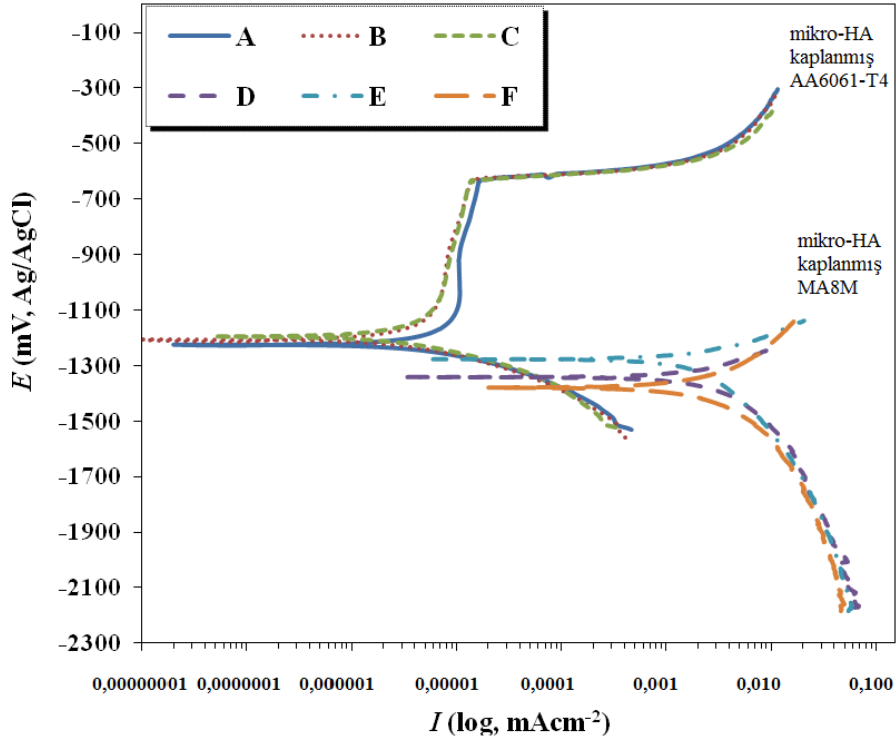
Şekil 3.11. Nano-HA kaplanmış Mg ve Al alaşımlarının farklı kaplama kalınlıklarında OCP (potansiyel-zaman) eğrileri (**A**:30 μ m HA kaplı Al alaşımı, **B**:60 μ m HA kaplı Al alaşımı, **C**:85 μ m HA kaplı Al alaşımı, **D**:30 μ m HA kaplı Mg alaşımı, **E**:60 μ m HA kaplı Mg alaşımı, **F**:85 μ m HA kaplı Mg alaşımı)



Şekil 3.12. Mikro-HA kaplanmış Mg ve Al alaşımlarının farklı kaplama kalınlıklarında OCP (potansiyel-zaman) eğrileri (**A**:30 μ m HA kaplı Al alaşımı, **B**:60 μ m HA kaplı Al alaşımı, **C**:85 μ m HA kaplı Al alaşımı, **D**:30 μ m HA kaplı Mg alaşımı, **E**:60 μ m HA kaplı Mg alaşımı, **F**:85 μ m HA kaplı Mg alaşımı)



Şekil 3.13. Nano-HA kaplanmış Mg ve Al alaşımlarının farklı kaplama kalınlıklarında PDS (potansiyel-akım) eğrileri (**A**:30μm HA kaplı Al alaşımı, **B**:60μm HA kaplı Al alaşımı, **C**:85μm HA kaplı Al alaşımı, **D**:30μm HA kaplı Mg alaşımı, **E**:60μm HA kaplı Mg alaşımı, **F**:85μm HA kaplı Mg alaşımı)



Şekil 3.14. Mikro-HA kaplanmış Mg ve Al alaşımlarının farklı kaplama kalınlıklarında PDS (potansiyel-akım) eğrileri (**A**:30μm HA kaplı Al alaşımı, **B**:60μm HA kaplı Al alaşımı, **C**:85μm HA kaplı Al alaşımı, **D**:30μm HA kaplı Mg alaşımı, **E**:60μm HA kaplı Mg alaşımı, **F**:85μm HA kaplı Mg alaşımı)

3.3. SEM, EDX Analizleri ve Elde Edilen Bulgular

Aşağıda Mg ve Al alaşımı numunelerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile 1000 ve 20000 büyütmede, kaplanmamış ve HA kaplanmış olarak korozyon öncesi ve korozyon sonrası (OCP ve PDS testleri sonrası) yüzey görüntüleri verilmiştir. Yine $\sim 85\mu\text{m}$ kaplama kalınlığına sahip nano ve mikro-HA kaplı Mg ve Al alaşımı numunelerin korozyon öncesi EDX analizleri de bu bölümde verilmiştir.

Şekil 3.15 ve 3.16'da kaplanmamış Mg alaşımı numunenin korozyon öncesi görüntüleri, Şekil 3.17 ve 3.18'de de korozyon sonrası görüntüleri verilmiştir. Bu görüntüler incelendiğinde, kaplanmamış olan Mg alaşımı numunenin 37°C 'de Ringer solüsyonu içerisinde yapılan OCP ve PDS testleri sonucunda numune yüzeyinin korozyona uğrayarak bozulduğu görülmektedir.

Şekil 3.15 ve 3.16'de ki kaplamasız Mg alaşımı numunenin görüntülerinin, Şekil 3.19, 3.20 ve 3.23'te gösterilen $\sim 30\mu\text{m}$ kaplama kalınlığına sahip mikro($\sim 35\mu\text{m}$) HA kaplı Mg alaşımı numunelerin ve $\sim 85\mu\text{m}$ kaplama kalınlığına sahip mikro($\sim 35\mu\text{m}$) HA kaplı Mg alaşımı numunelerin yüzey görüntüleri karşılaştırıldığında; numune yüzeylerinde poroz yapılı, homojen kalınlıkta olmayan HA kaplamaların olduğu görülmektedir. Yine nano ($\sim 20\text{nm}$) tane boyutunda HA kullanılarak $\sim 30\mu\text{m}$ ve $\sim 85\mu\text{m}$ kaplama kalınlığında HA kaplanan Mg alaşımı numunelerin korozyon öncesi SEM görüntülerinde (Şekil 3.26, 3.27 ve 3.30) mikro-HA kaplamalarda olduğu gibi poroz ve homojen kalınlıkta olmayan biyoseramik (HA) kaplama oluştuğu görülmüştür. Bu durumu, spot analiz sonucu SEM görüntülerinde 3 no'lu bölgelerden alınan Şekil 3.23 ve 3.30'da ki EDX analizleri de desteklemektedir.

Yukarıda bahsettiğimiz nano ve mikro boyutta HA kullanılarak kaplanan Mg alaşımı numunelerin korozyon testleri sonucunda oluşan yüzey görüntülerinin verildiği Şekil 3.21, 3.22, 3.24, 3.25, 3.28, 3.29, 3.31 ve 3.32'de da görüldüğü gibi numune yüzeylerinde bulunan kaplamanın zarar gördüğü tespit edilmiştir. Bu yüzey tahribatı; poroz yapıdaki kaplama boşluklarından taban malzemeye sızan elektrolitin yerel anot/katod bölgelerinin artmasına neden olarak, adına büyük katod/küçük anot etkisi adı verilen ve korozyonun derinlemesine ilerlediği oldukça tehlikeli bir durum oluşturması sonucu, korozyonun yüzeyel bir gelişim yerine çatlaklar boyunca ilerlemesinden kaynaklanmıştır. Çatlak korozyonu adı verilen bu tür korozyon çukurcuk korozyonunun bir türüdür.

Şekil 3.33 ve 3.34'te kaplanmamış Al alaşımı numunenin korozyon öncesi görüntüleri, Şekil 3.35 ve 3.36'da kaplanmamış Al alaşımı numunenin korozyon testleri (OCP ve PDS) sonrası yüzey görüntüleri verilmiştir. Korozyon testleri sonrasında Şekil 3.35 ve 3.36 ile kaplanmamış Mg alaşımı numunelerin korozyon sonrası görüntülerinin gösterildiği Şekil 3.17 ve 3.18 karşılaştırıldığında kaplanmamış numunelerde Al alaşımının Mg alaşımına göre korozyona karşı çok daha dirençli olduğu görülmektedir.

Şekil 3.33 ve 3.34'te ki kaplamasız Al alaşımı numune görüntülerinin, Şekil 3.37, 3.38 ve 3.41'de gösterilen $\sim 30\mu\text{m}$ kaplama kalınlığına sahip mikro($\sim 35\mu\text{m}$) HA kaplı Al alaşımı numunelerin ve $\sim 85\mu\text{m}$ kaplama kalınlığına sahip mikro ($\sim 35\mu\text{m}$) HA kaplı Al alaşımı numunelerin yüzey görüntüleri karşılaştırıldığında, numune yüzeylerinde poroz yapılı, homojen kalınlıkta olmayan HA kaplamanın olduğu görülmektedir. Yine nano ($\sim 20\text{nm}$) tane boyutunda HA kullanılarak $\sim 30\mu\text{m}$ ve $\sim 85\mu\text{m}$ kalınlığında HA kaplanan Al alaşımı numunelerin korozyon öncesi SEM görüntülerinde (Şekil 3.44, 3.45 ve 3.48) mikro-HA kaplamalarda olduğu gibi poroz ve homojen kalınlıkta olmayan biyoseramik (HA) kaplama oluştuğu görülmüştür. Bu durumu spot analiz sonucu SEM görüntülerinde sırasıyla 2 ve 3 no'lu bölgelerden alınan Şekil 3.41 ve 3.48'de ki EDX analizleri de desteklemektedir.

Korozyon öncesi yüzey görüntüleri alınan $\sim 30\mu\text{m}$ ve $\sim 85\mu\text{m}$ kaplama kalınlığına sahip (Şekil 3.37, 3.38 ve 3.41) mikro-HA kaplı Al alaşımı numunelerin benzer özellikte kaplama yüzeyine sahip olduğu ancak $\sim 85\mu\text{m}$ kaplama kalınlığına sahip olan numunede daha derin ve geniş çatlak oluşumu olduğu gözlemlendi. Bu numunelerin korozyon sonrası görüntüleri (Şekil 3.39, 3.40, 3.42 ve 3.43) incelendiğinde $\sim 30\mu\text{m}$ kaplama kalınlığına sahip mikro-HA kaplı Al alaşımı numunenin korozyondan daha az etkilendiği görülmüştür.

Korozyon öncesi yüzey görüntüleri alınan $\sim 30\mu\text{m}$ ve $\sim 85\mu\text{m}$ kaplama kalınlığına sahip (Şekil 3.44, 3.45 ve 3.48) nano-HA kaplı Al alaşımı numunelerin benzer özellikte kaplama yüzeyine (poroz yapılı, homojen olmayan kaplama kalınlığı ve mikro çatlaklar) sahip olduğu ancak $\sim 85\mu\text{m}$ kaplama kalınlığına sahip olan numunelerde çatlak oluşumunun daha belirgin olduğu görülmektedir. Bu numunelerin korozyon sonrası görüntülerinden yüzey yapıları (Şekil 3.46, 3.47, 3.49 ve 3.50) incelendiğinde $\sim 30\mu\text{m}$ kaplama kalınlığına sahip nano-HA kaplı Al alaşımı numunenin korozyondan daha az etkilendiği görülmüştür.

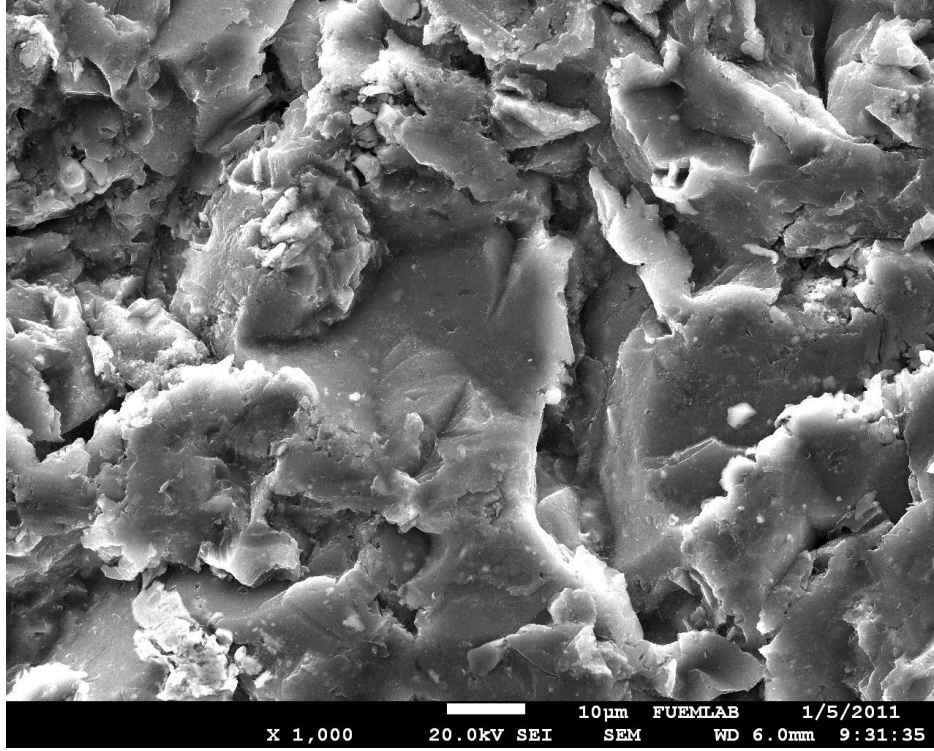
Mikro ($\sim 35\mu\text{m}$) ve nano ($\sim 20\text{nm}$) HA kaplı Al taban malzemelerin korozyon sonrası SEM görüntüleri bir arada değerlendirildiğinde ikisinde de $\sim 30\mu\text{m}$ kaplama kalınlığına sahip numunelerin daha iyi (kaplamanın bozulmaması) sonuçlar verdiği görülmüştür.

Şekil 3.19, 3.23 ile 3.37, 3.41 incelenip Mg ve Al alaşımı numunelerin yüzeylerindeki kaplamaların tutunma karakteristiği bir arada değerlendirildiğinde; mikro ($\sim 35\mu\text{m}$) HA kullanılarak yapılan kaplamalarda Mg taban malzemeler üzerinde oluşan yapılarda, Al alaşımı taban malzemesi üzerinde oluşan yapılara göre daha geniş boşluklu porozite görülürken, çatlak oluşumu incelendiğinde mikro-HA kaplı Al alaşımlarında mikro-HA kaplı Mg alaşımlarına göre daha belirgin çatlakların olduğu tespit edilmiştir. Yine bu numunelerin korozyon sonrası yüzey yapıları incelendiğinde (Şekil 3.22, 3.25 ile 3.40, 3.43) mikro-HA kaplamalarda; en iyi sonucu $\sim 30\mu\text{m}$ kaplama kalınlığına sahip mikro ($35\mu\text{m}$ tane boyutuna sahip) HA kaplı Al alaşımı numunenin verdiği gözlemlenmektedir.

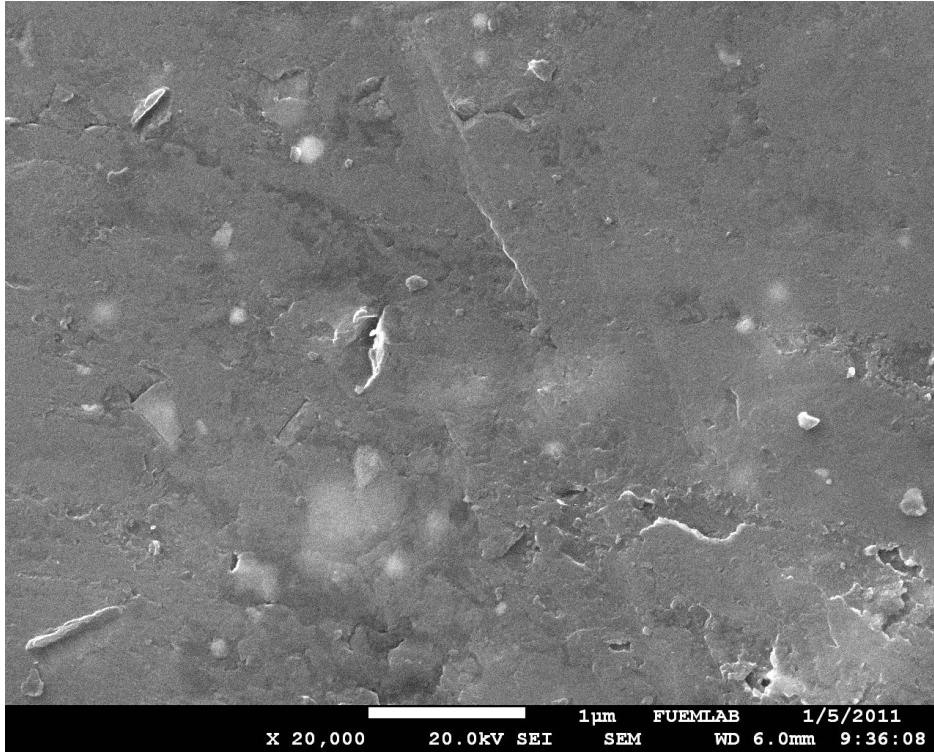
Mikro ve nano-HA kullanılarak kaplanan Al alaşımı numuneler bir arada değerlendirildiğinde korozyon sonrası en kötü yüzey görüntüsü (yüzeye çekilen SEM görüntüsünde taban malzeme yapısına rastlanması) $\sim 85\mu\text{m}$ kaplama kalınlığında mikro-HA kaplanan Al alaşımı (Şekil 3.42 ve 3.43) numunede olurken, en iyi yüzey görüntüsü $\sim 30\mu\text{m}$ kaplama kalınlığına sahip nano ($\sim 20\text{nm}$ tane boyutuna sahip) HA kaplı Al alaşımı numunede görülmüştür (Şekil 3.46 ve 3.47).

Nano (20nm tane boyutuna sahip) HA kullanılarak Mg ve Al alaşımı taban malzemeler üzerine yapılan kaplamaların yüzeye tutunma karakteristiği incelendiğinde (Şekil 3.26, 3.30 ile 3.44, 3.48); mikro-HA kullanılarak yapılan kaplamalarda olduğu gibi ($\sim 20\text{nm}$) HA kullanılarak yapılan kaplamalarda da Mg alaşımı taban malzemeler üzerinde oluşan yapılarda, Al alaşımı taban malzemesi üzerinde oluşan yapılara göre daha geniş boşluklu porozite olduğu tespit edildi. Kaplama yüzeyinde oluşan çatlaklar incelendiğinde pek bir farkın olmadığı görüldü. Bu durum; sadece yüzeyde oluşan çatlaklar ele alındığında derin ve geniş çatlakların en belirgin olduğu numunelerin mikro-HA kaplı Al alaşımı numunelerde olduğu görülmüştür. Nano-HA kullanılarak Mg ve Al alaşımı taban malzemeler üzerine yapılan kaplamaların korozyon sonrası yüzey görüntüleri ele alındığında Mg alaşımı numunelerde (Şekil 3.28, 3.29, 3.31 ve 3.32) korozyonun etkisiyle kaplamanın koptuğu, Al alaşımı numunelerde (Şekil 3.46, 3.47, 3.49 ve 3.50) kaplamanın

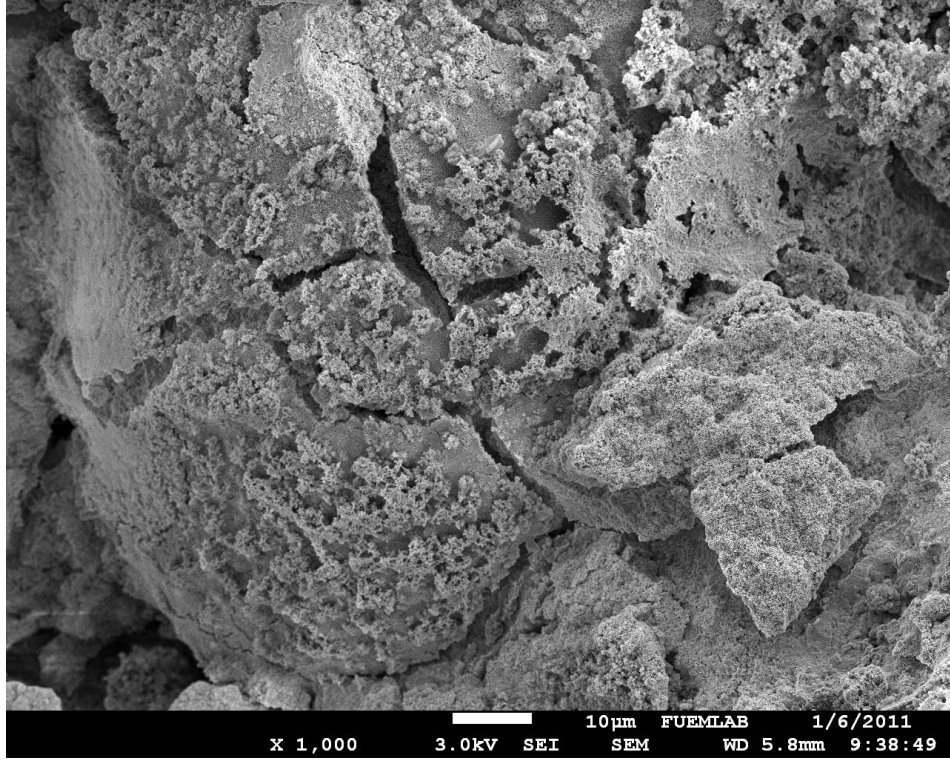
Mg alaşımı üzerindeki kaplamaya göre çok daha fazla diren gstererek yüzeyde kaldığı görülmektedir.



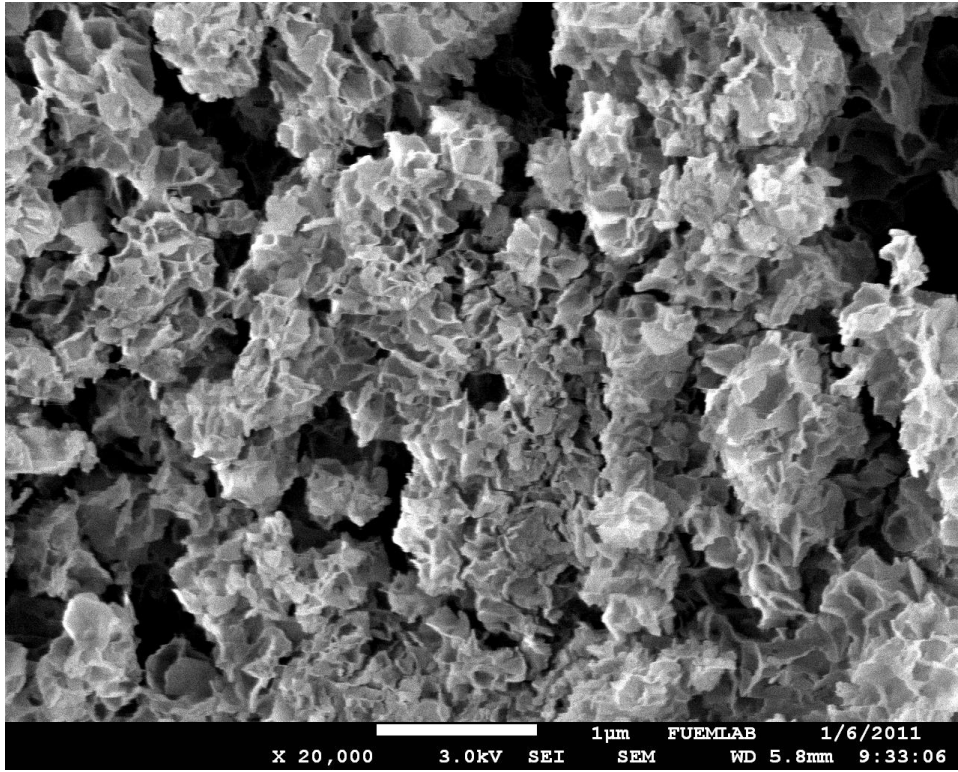
şekil 3.15. Korozyon ncesi işlemsiz Mg alaşımı numunenin SEM görüntüsü-I



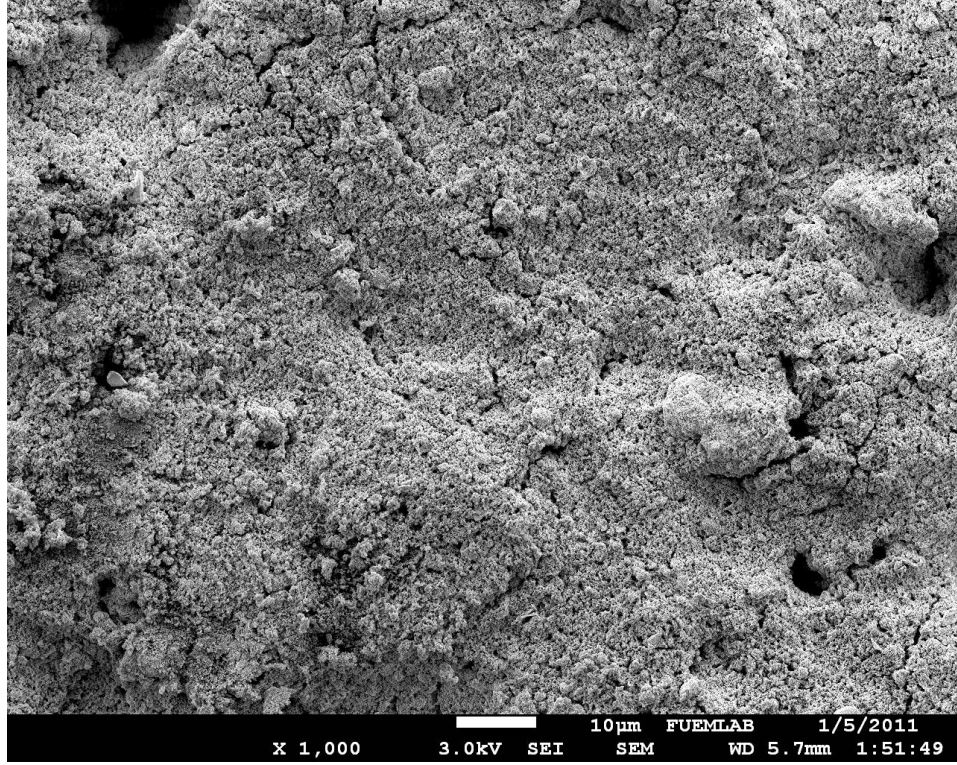
şekil 3.16. Korozyon ncesi işlemsiz Mg alaşımı numunenin SEM görüntüsü-II



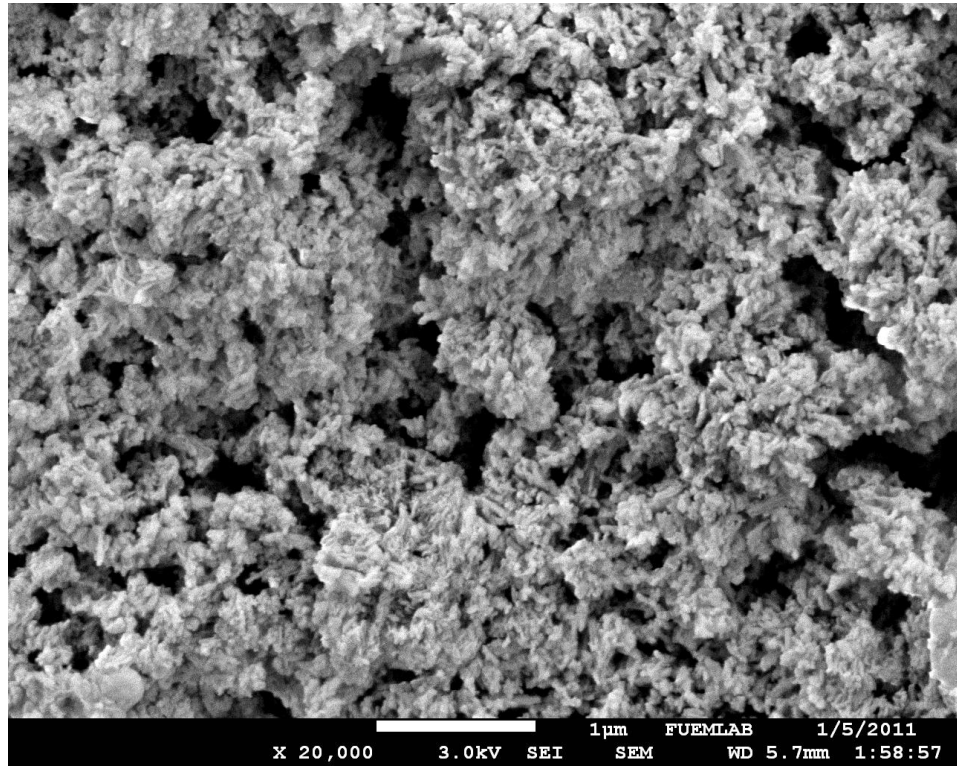
Şekil 3.17. Korozyon sonrası işlemsiz Mg alaşımı numunenin SEM görüntüsü-I



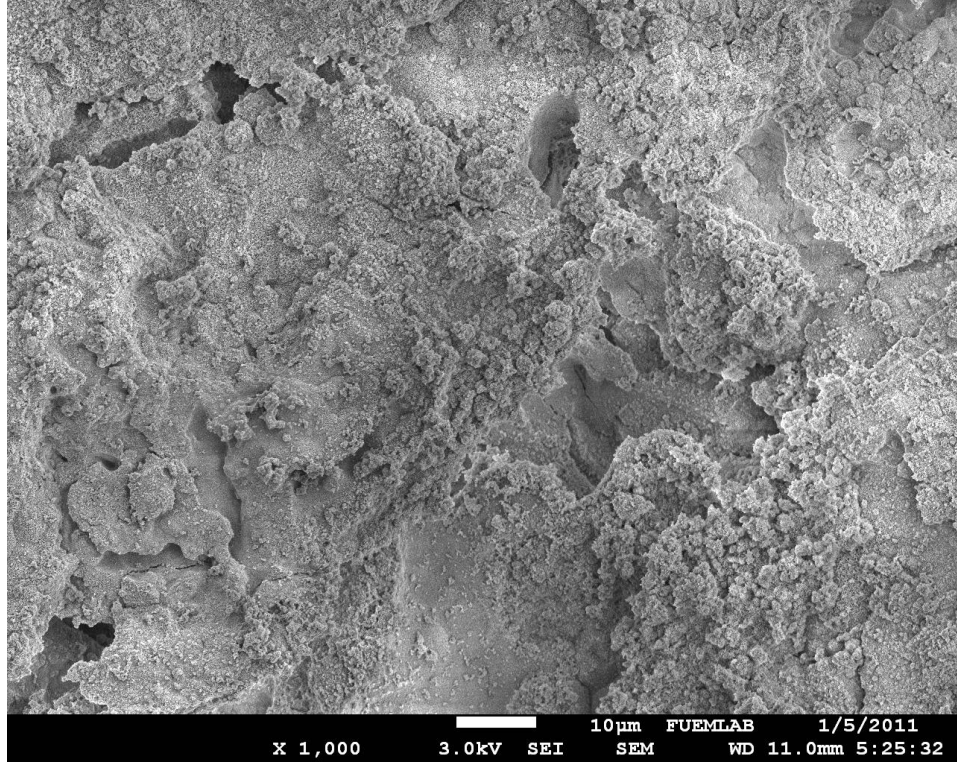
Şekil 3.18. Korozyon sonrası işlemsiz Mg alaşımı numunenin SEM görüntüsü-II



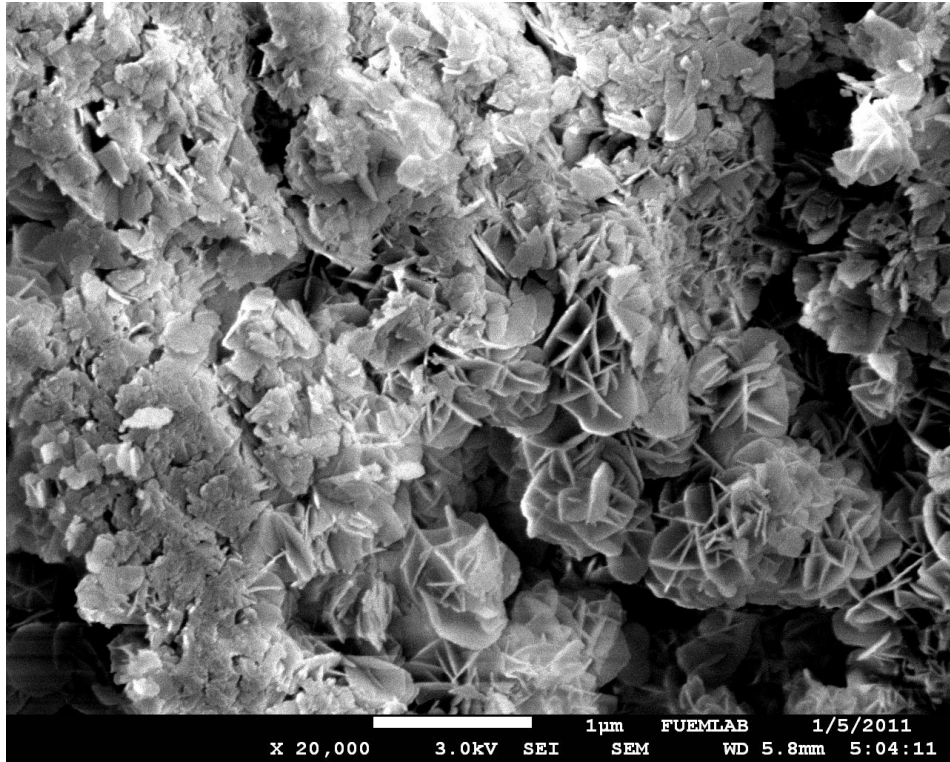
Şekil 3.19. Korozyon öncesi ~30μm kalınlıkta ve mikro-HA kaplanmış Mg alaşımı numunenin SEM görüntüsü-I



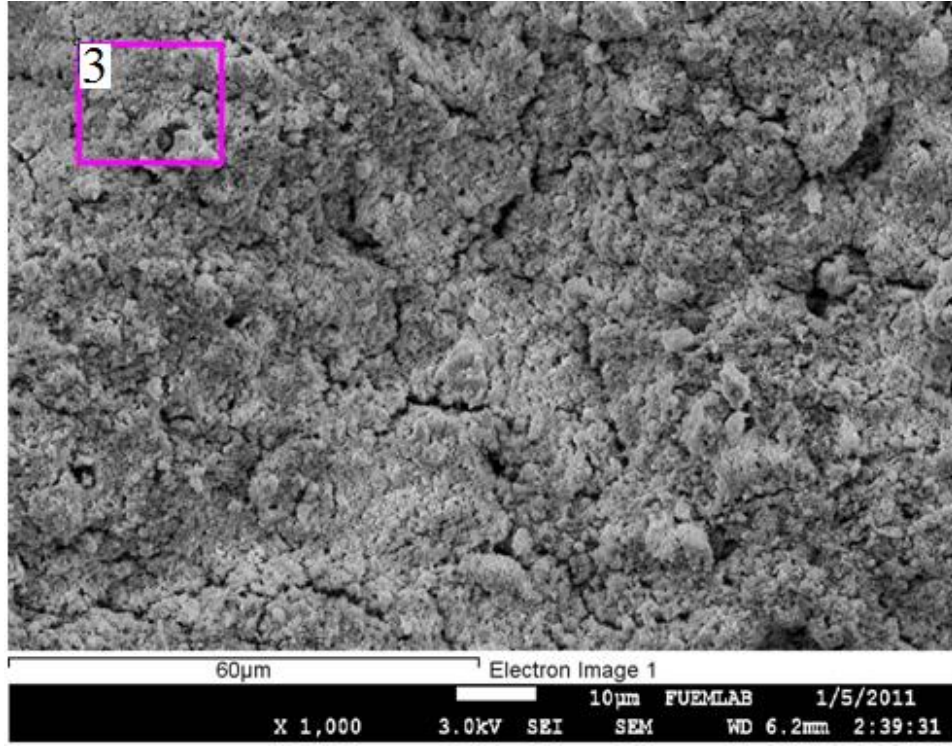
Şekil 3.20. Korozyon öncesi ~30μm kalınlıkta ve mikro-HA kaplanmış Mg alaşımı numunenin SEM görüntüsü-II



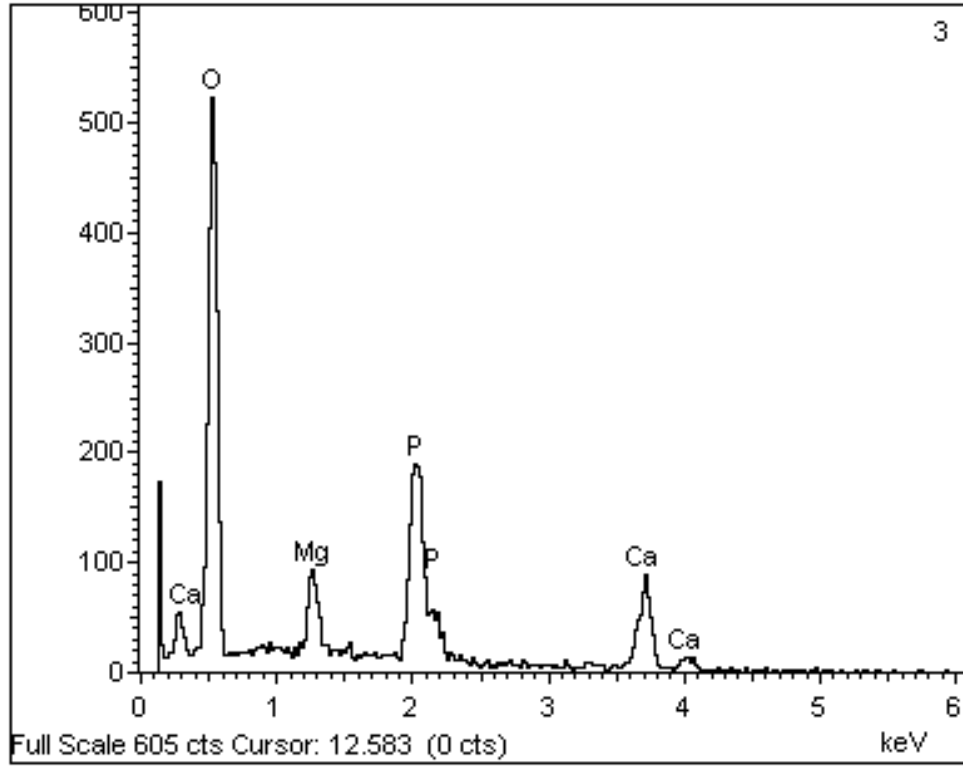
Şekil 3.21. Korozyon sonrası ~30µm kalınlıkta ve mikro-HA kaplanmış Mg alaşımı numunenin SEM görüntüsü-I



Şekil 3.22. Korozyon sonrası ~30µm kalınlıkta ve mikro-HA kaplanmış Mg alaşımı numunenin SEM görüntüsü-II

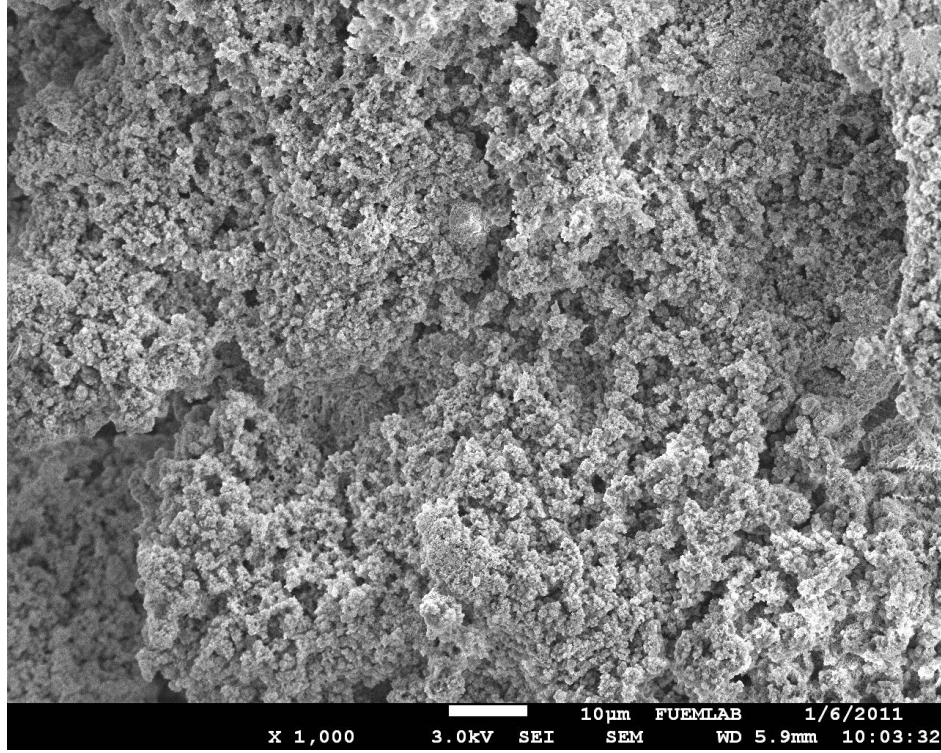


(a)

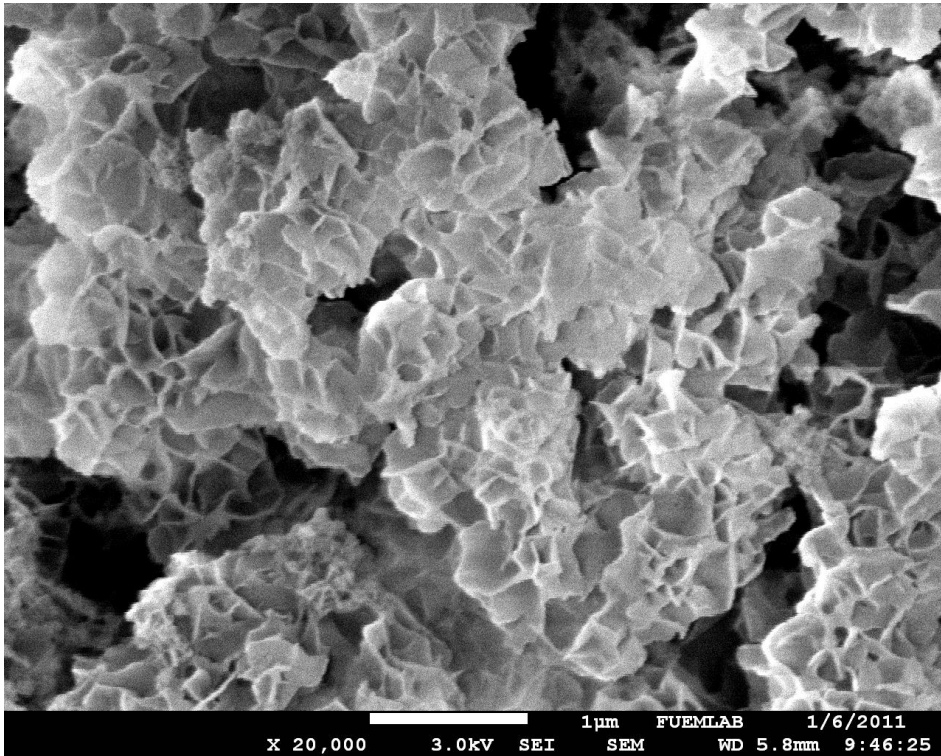


(b)

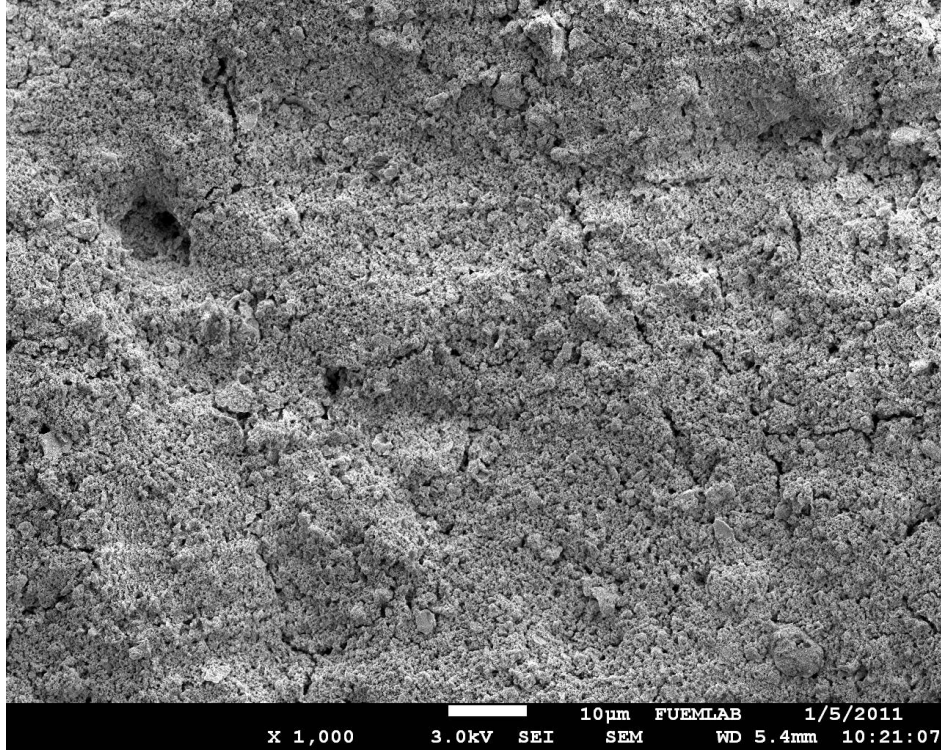
Şekil 3.23. Korozyon öncesi ~85µm kalınlıkta ve mikro-HA kaplanmış Mg alaşımı numunenin (a) SEM görüntüsü (b) EDX analizi



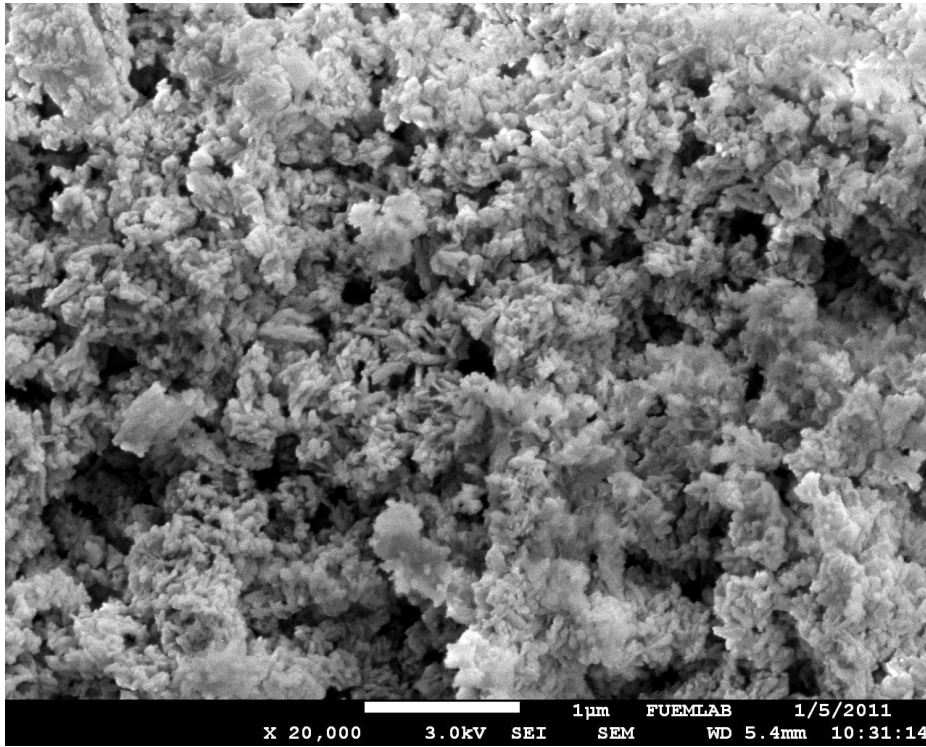
Şekil 3.24. Korozyon sonrası ~85μm kalınlıkta ve mikro-HA kaplanmış Mg alaşımı numunenin SEM görüntüsü-I



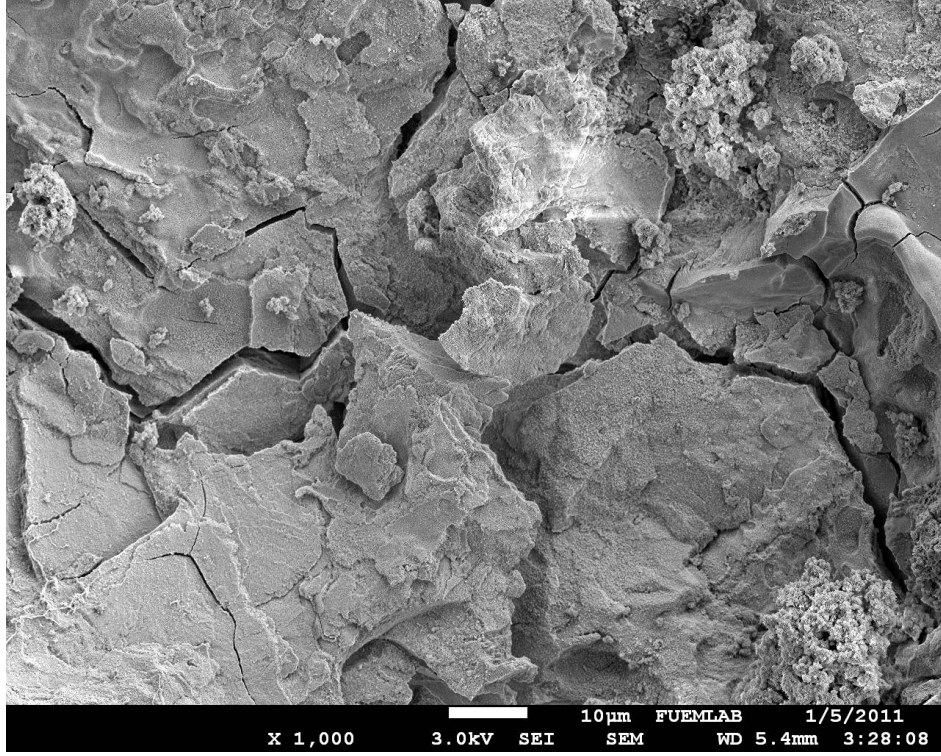
Şekil 3.25. Korozyon sonrası ~85μm kalınlıkta ve mikro-HA kaplanmış Mg alaşımı numunenin SEM görüntüsü-II



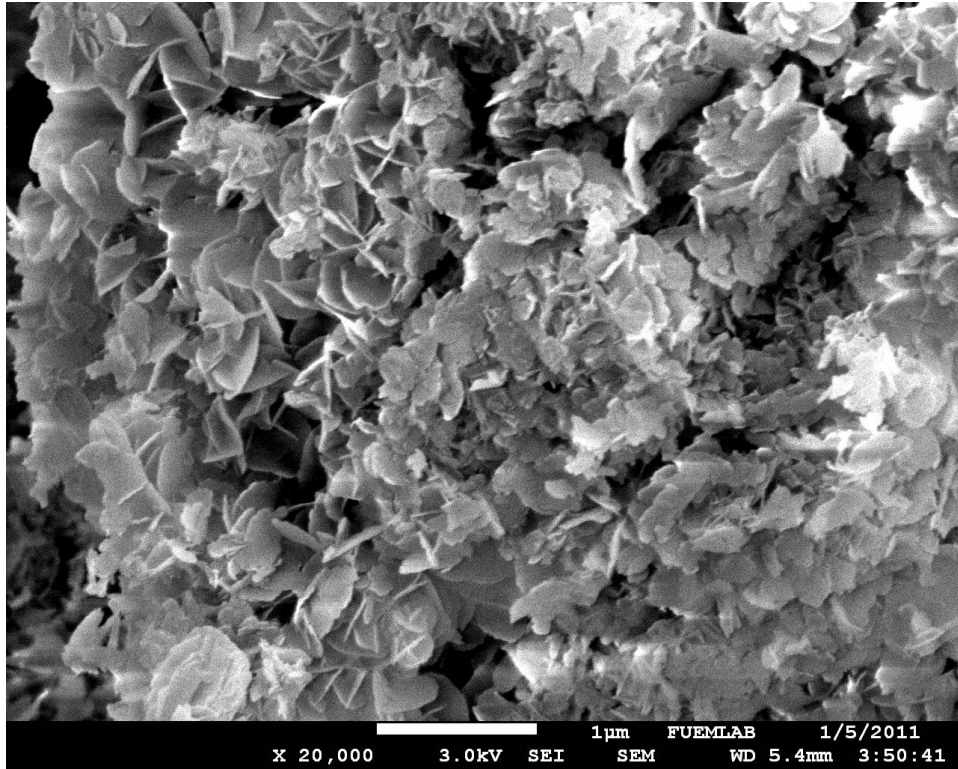
Şekil 3.26. Korozyon öncesi ~30µm kalınlıkta ve nano-HA kaplanmış Mg alaşımı numunenin SEM görüntüsü-I



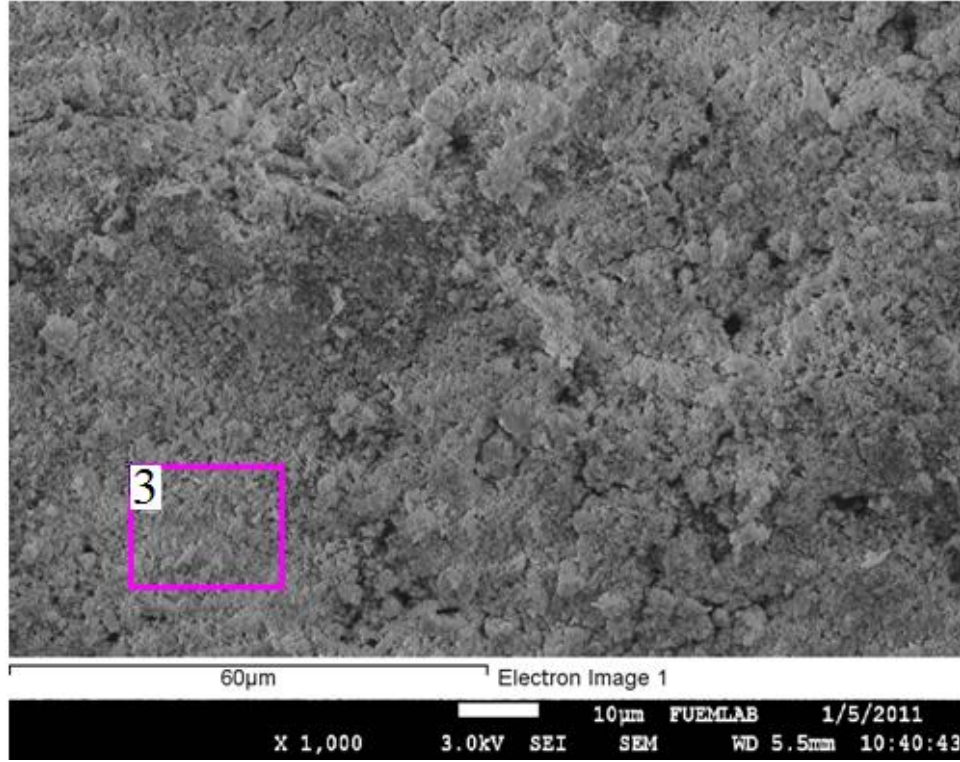
Şekil 3.27. Korozyon öncesi ~30µm kalınlıkta ve nano-HA kaplanmış Mg alaşımı numunenin SEM görüntüsü-II



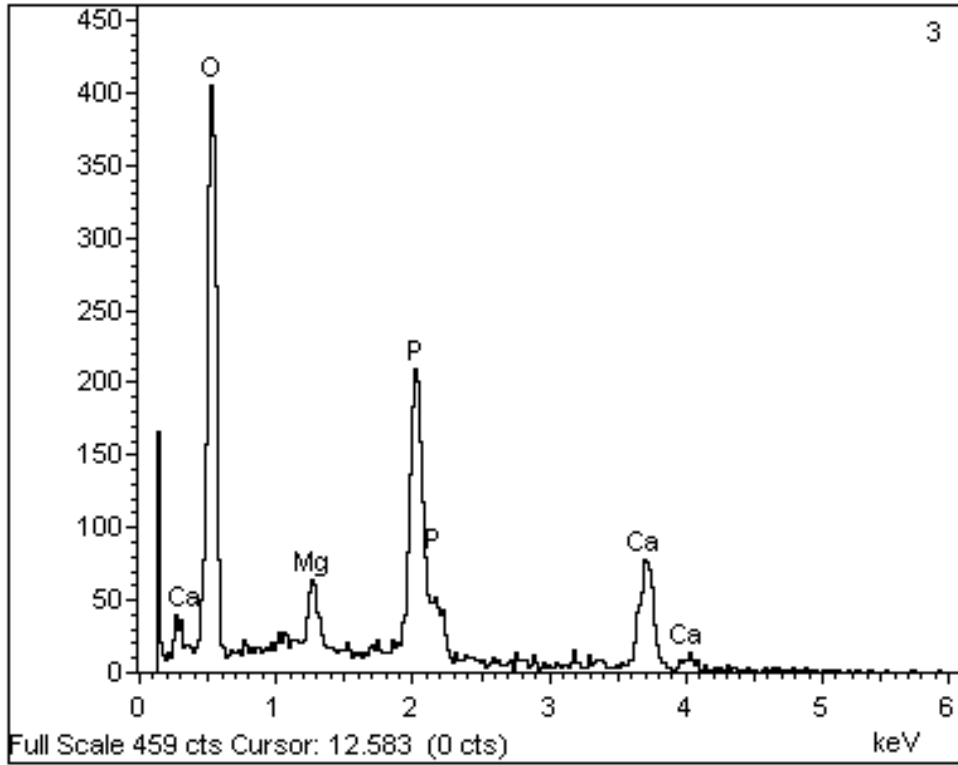
Şekil 3.28. Korozyon sonrası $\sim 30\mu\text{m}$ kalınlıkta ve nano-HA kaplanmış Mg alaşımı numunenin SEM görüntüsü-I



Şekil 3.29. Korozyon sonrası $\sim 30\mu\text{m}$ kalınlıkta ve nano-HA kaplanmış Mg alaşımı numunenin SEM görüntüsü-II

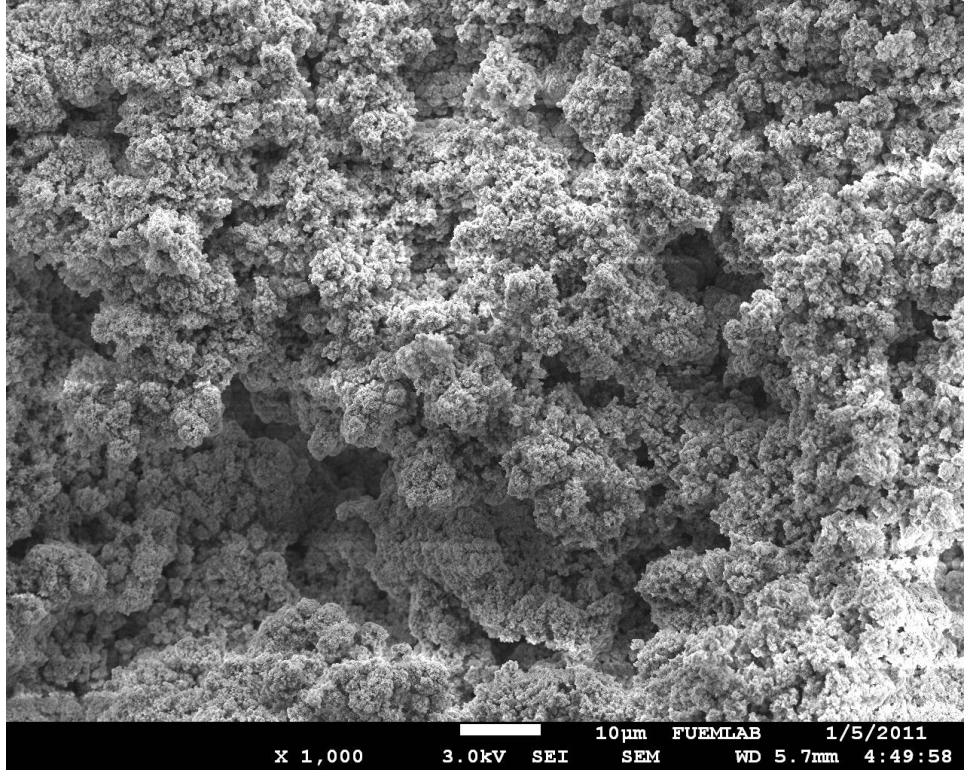


(a)

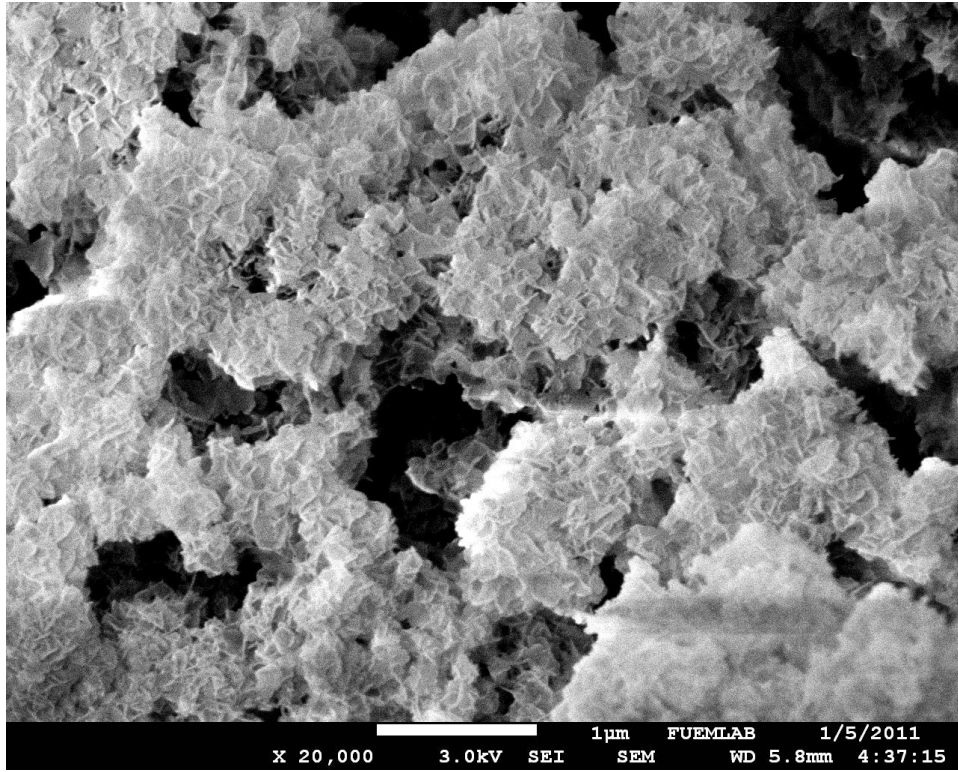


(b)

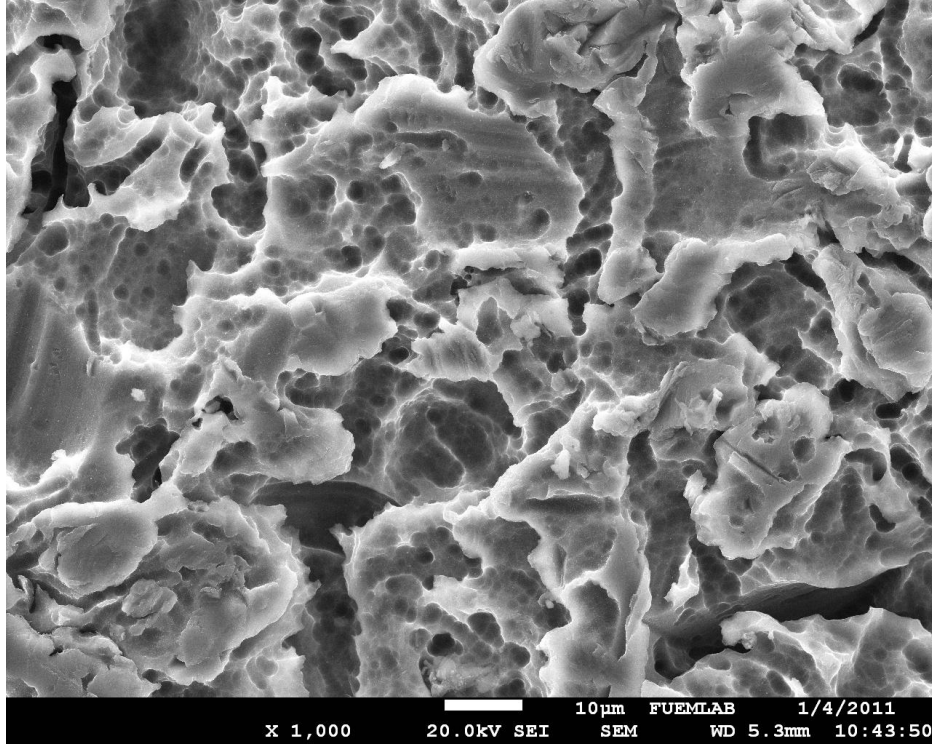
Şekil 3.30. Korozyon öncesi ~85µm kalınlıkta ve nano-HA kaplanmış Mg alaşımı numunenin (a) SEM görüntüsü (b) EDX analizi



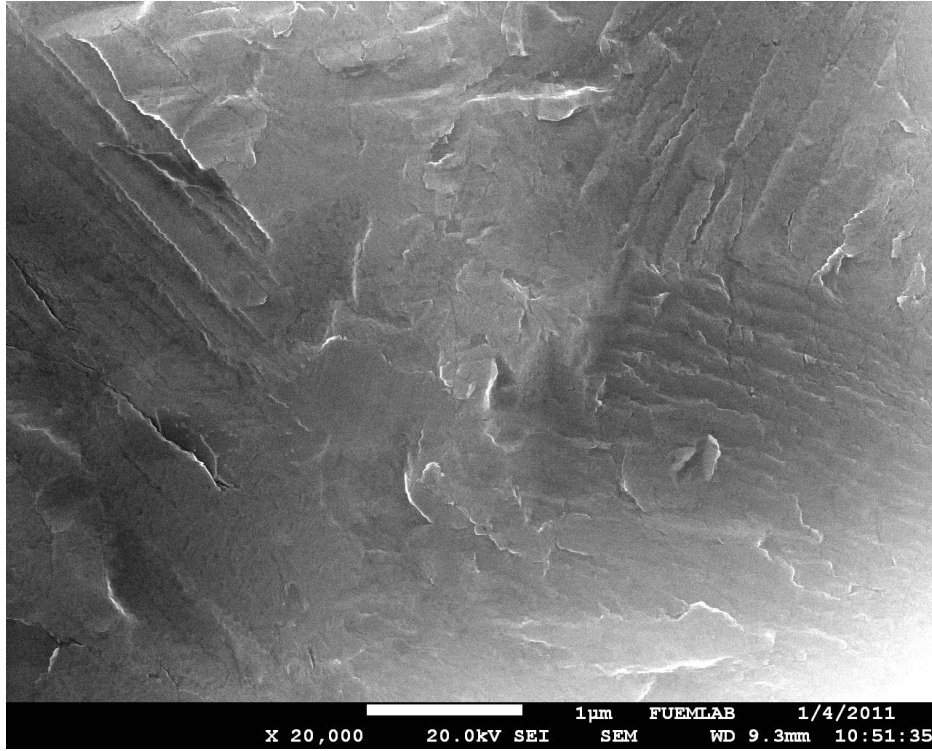
Şekil 3.31. Korozyon sonrası ~85µm kalınlıkta ve nano-HA kaplanmış Mg alaşıımı numunenin SEM görüntüsü-I



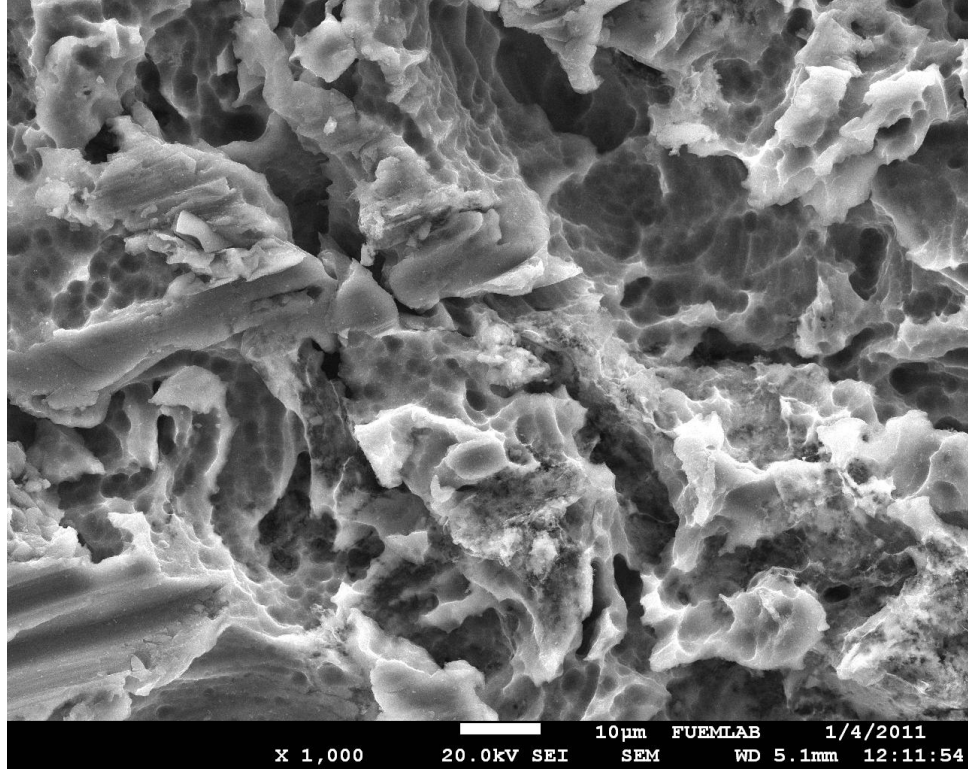
Şekil 3.32. Korozyon sonrası ~85µm kalınlıkta ve nano-HA kaplanmış Mg alaşıımı numunenin SEM görüntüsü-II



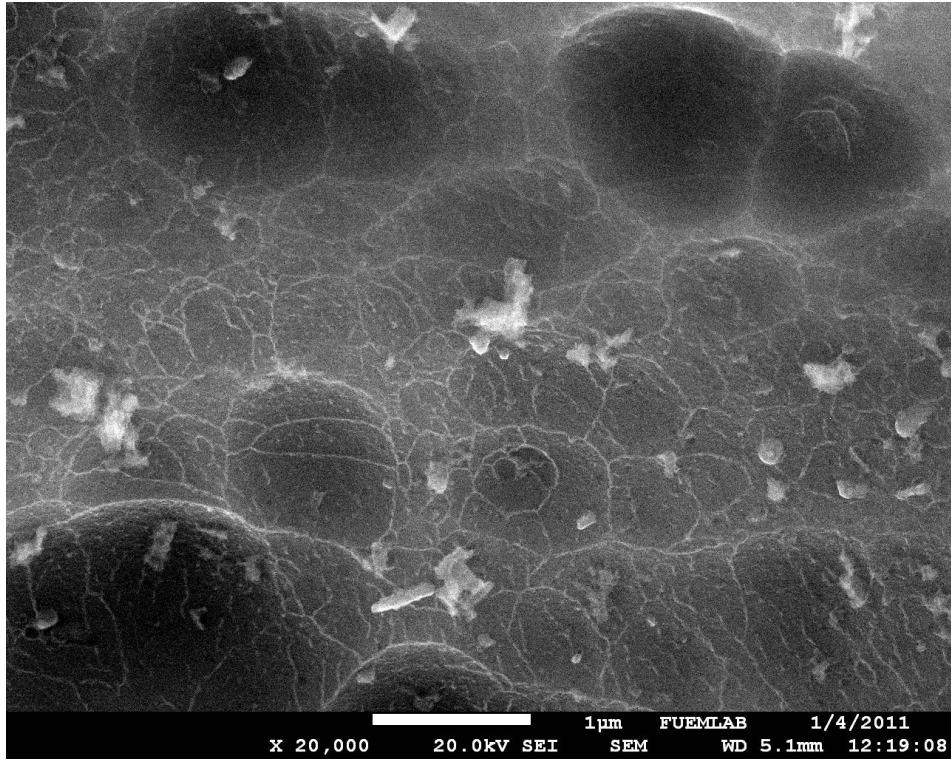
Şekil 3.33. Korozyon öncesi işlemsiz Al alaşıımı numunenin SEM görüntüsü-I



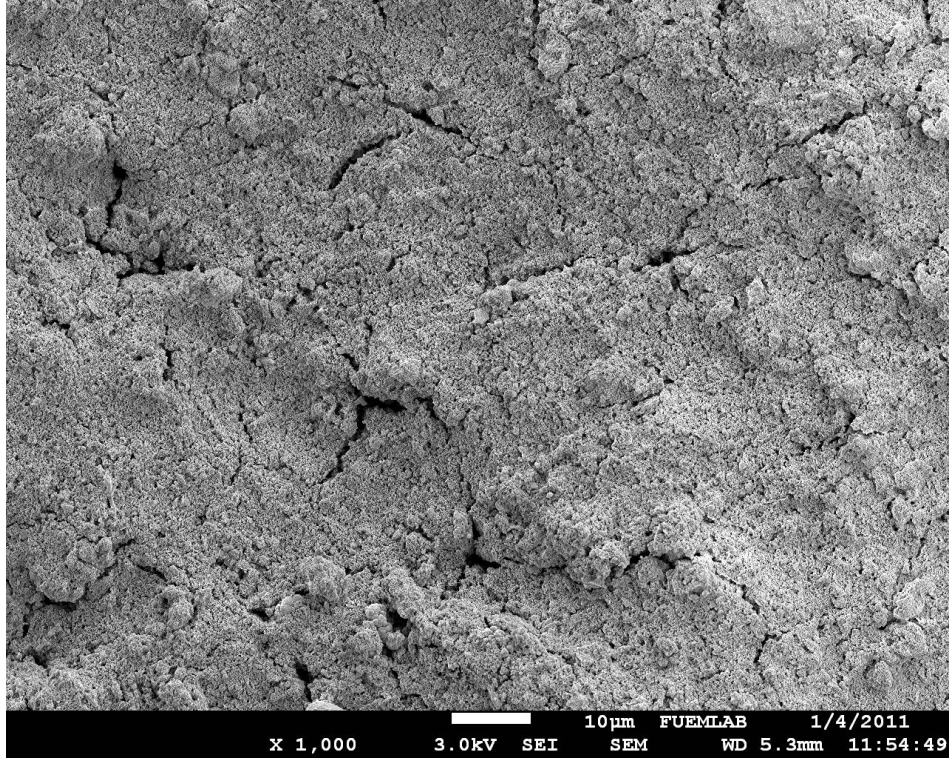
Şekil 3.34. Korozyon öncesi işlemsiz Al alaşıımı numunenin SEM görüntüsü-II



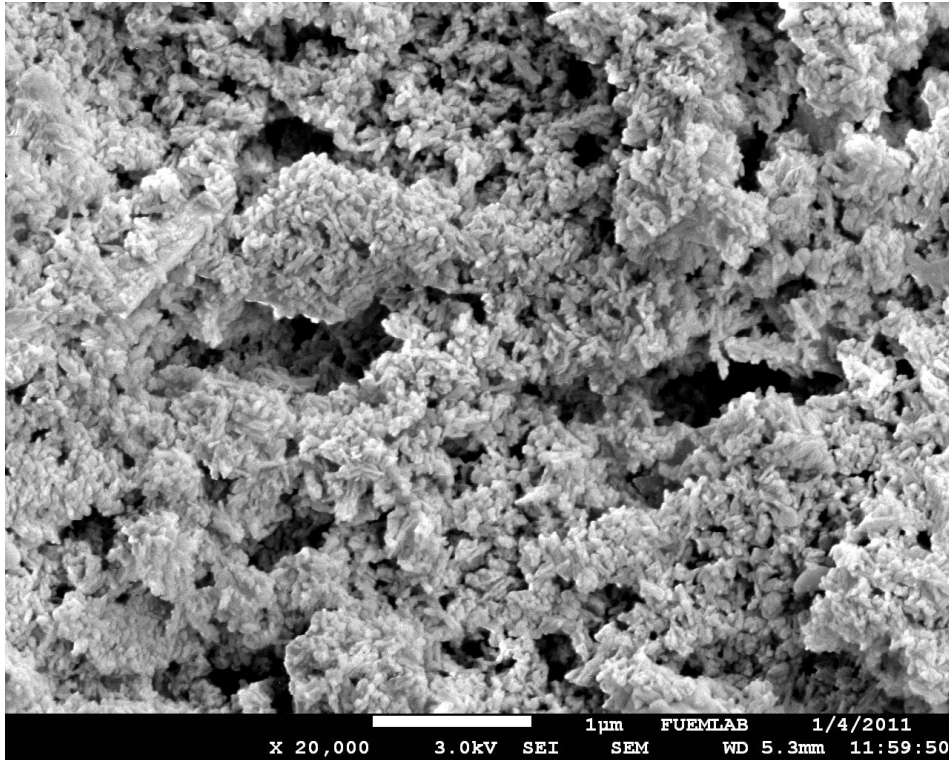
Şekil 3.35. Korozyon sonrası işlemsiz Al alaşımı numunenin SEM görüntüsü-I



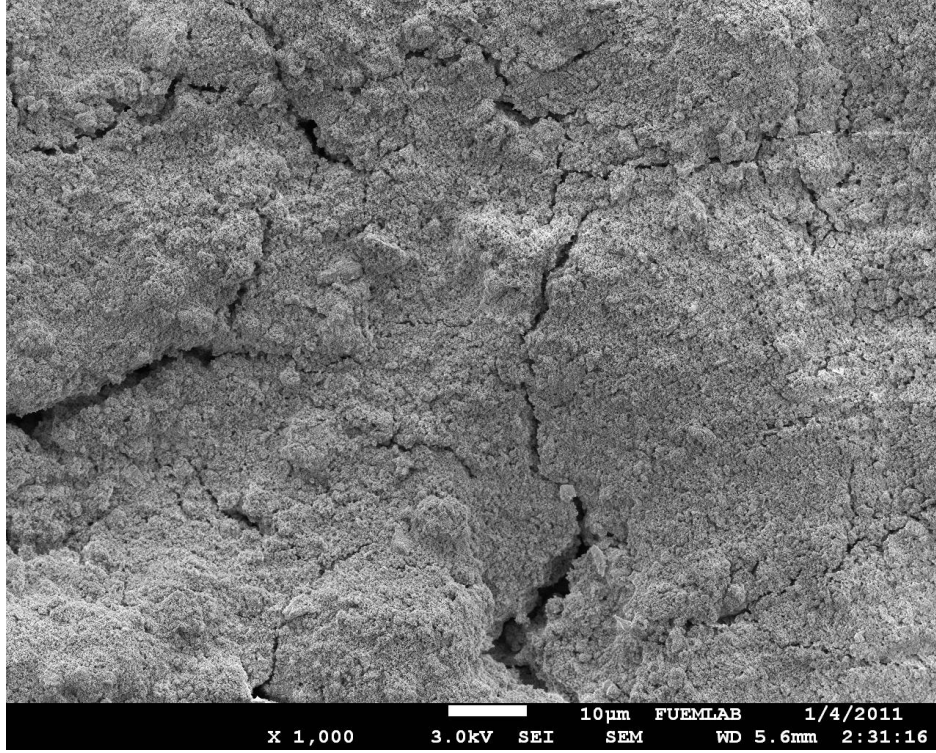
Şekil 3.36. Korozyon sonrası işlemsiz Al alaşımı numunenin SEM görüntüsü-II



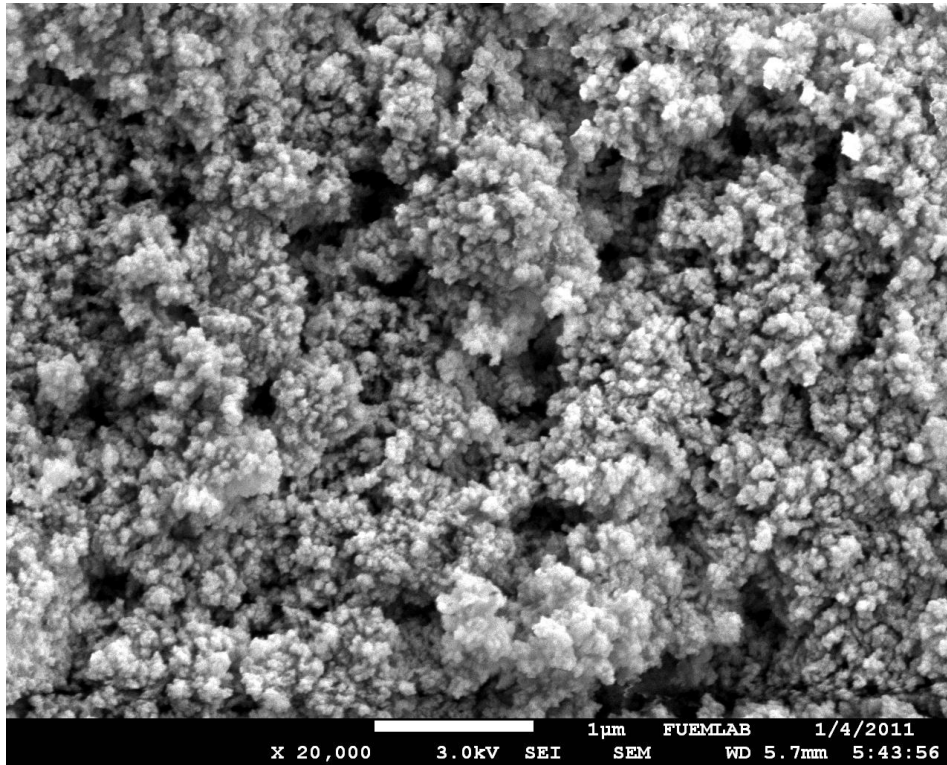
Şekil 3.37. Korozyon öncesi~30µm kalınlıkta ve mikro-HA kaplanmış Al alaşımı numunenin SEM görüntüsü-I



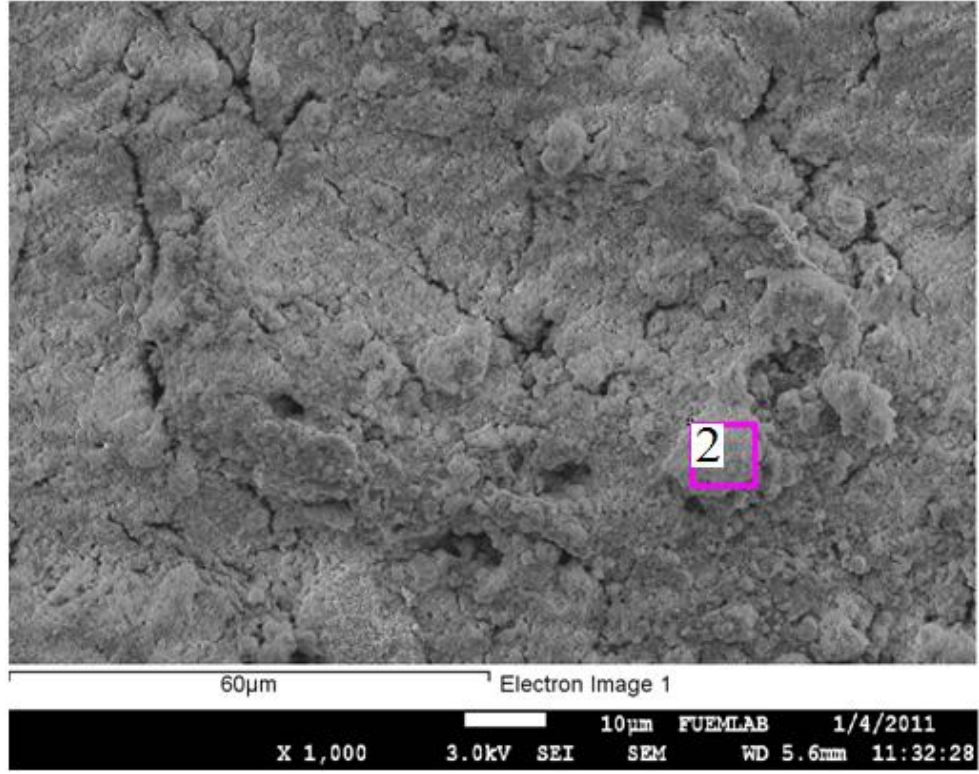
Şekil 3.38. Korozyon öncesi~30µm kalınlıkta ve mikro-HA kaplanmış Al alaşımı numunenin SEM görüntüsü-II



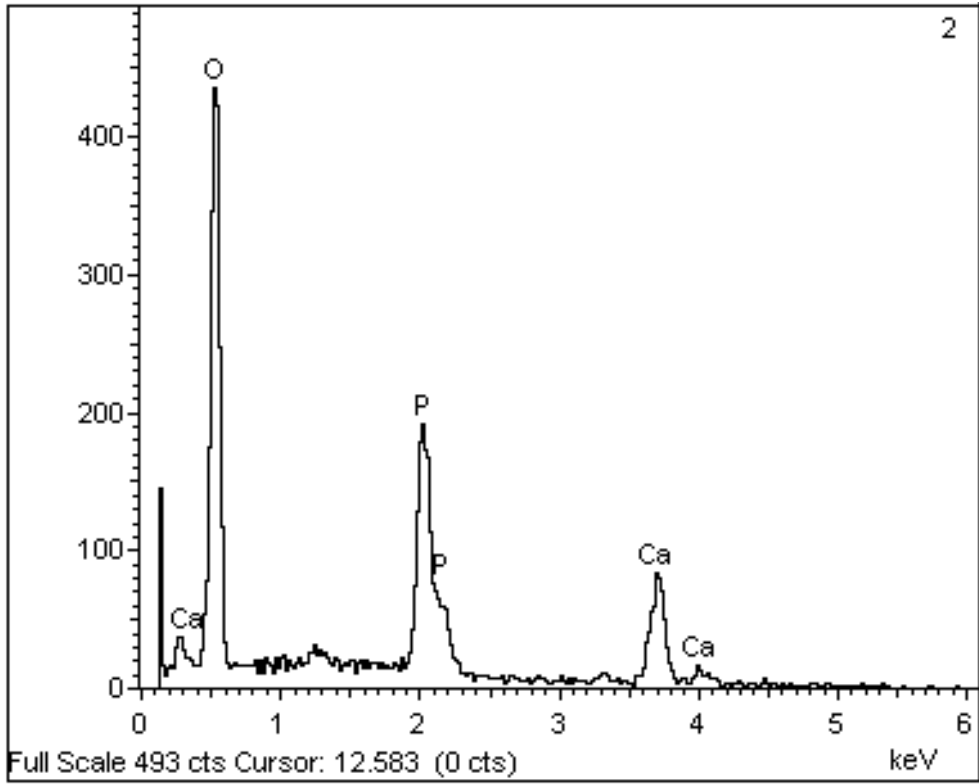
Şekil 3.39. Korozyon sonrası~30µm kalınlıkta ve mikro-HA kaplanmış Al alaşımı numunenin SEM görüntüsü-I



Şekil 3.40. Korozyon sonrası~30µm kalınlıkta ve mikro-HA kaplanmış Al alaşımı numunenin SEM görüntüsü-II

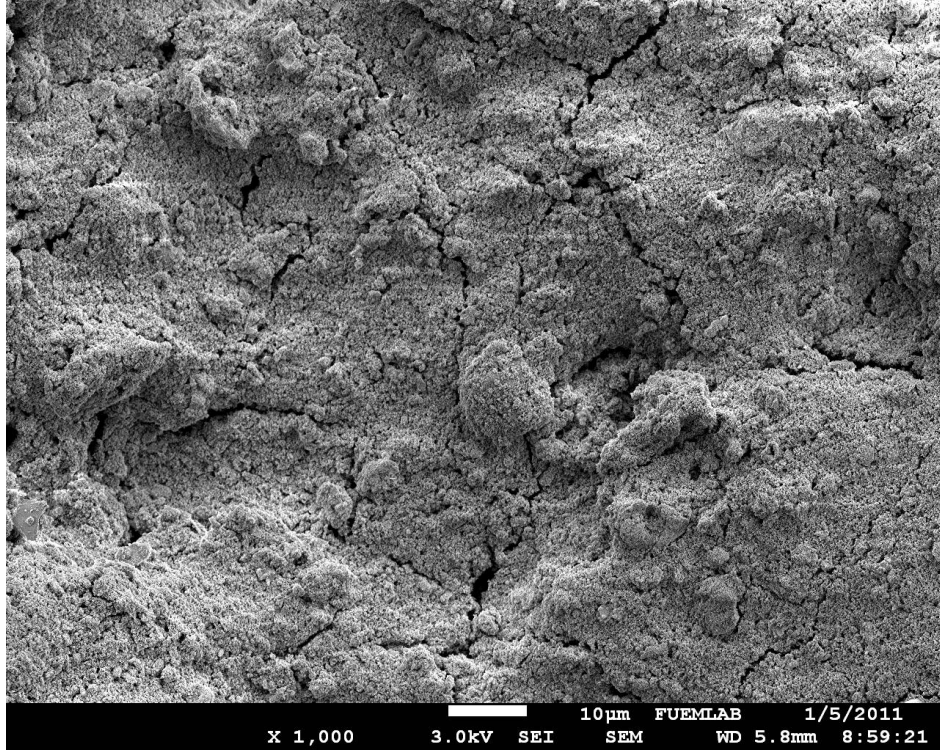


(a)

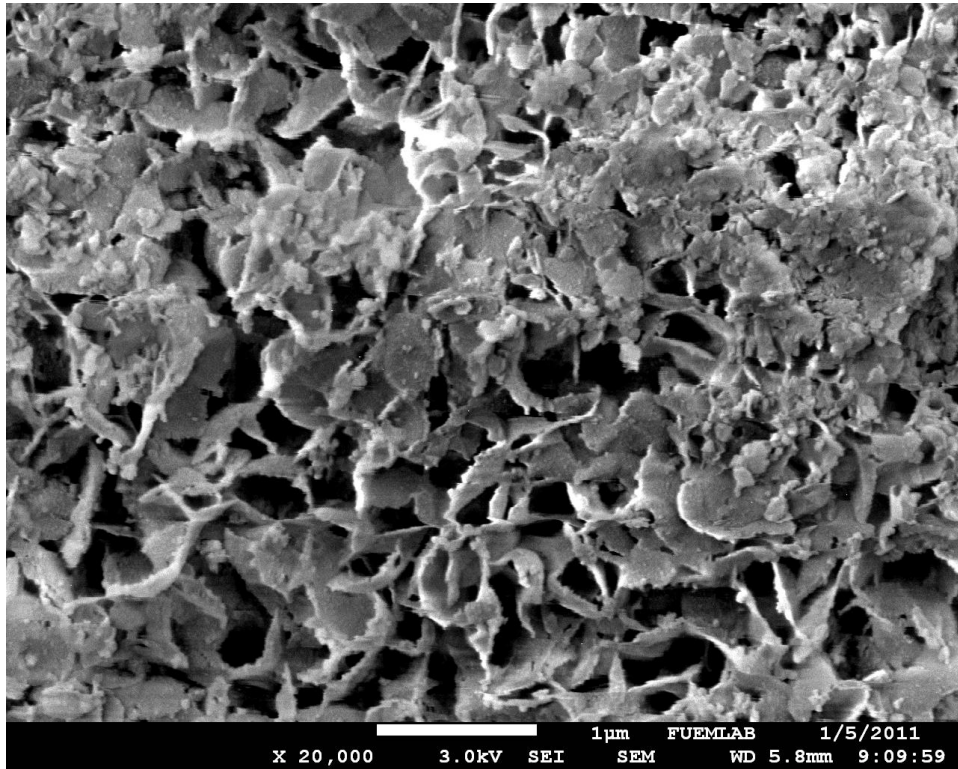


(b)

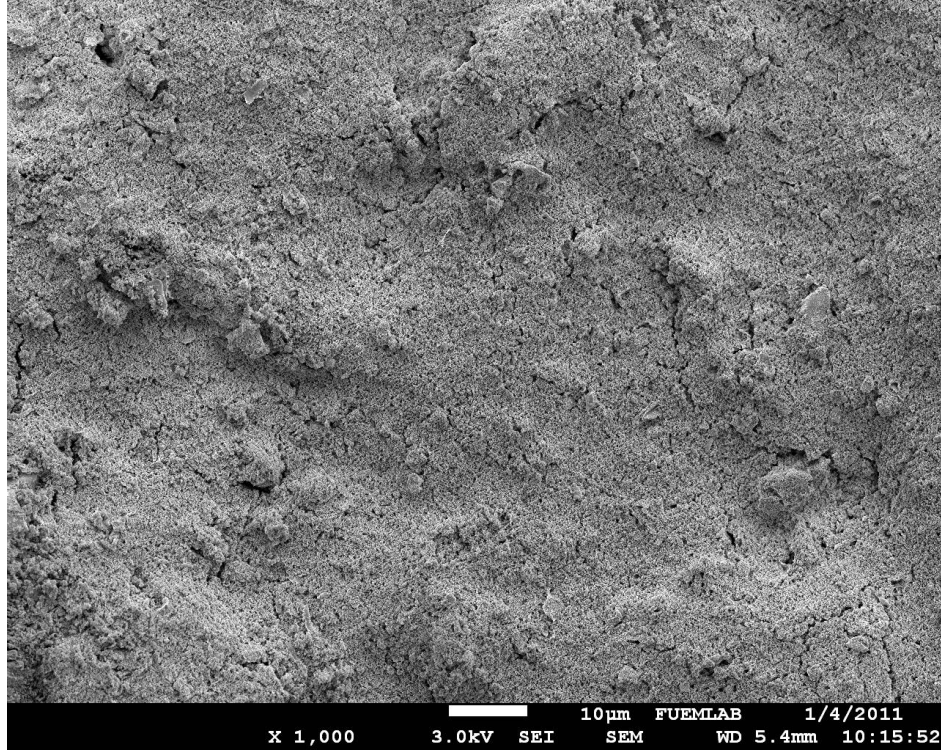
Şekil 3.41. Korozyon öncesi ~85µm kalınlıkta ve mikro-HA kaplanmış Al alaşımı numunenin (a) SEM görüntüsü (b) EDX analizi



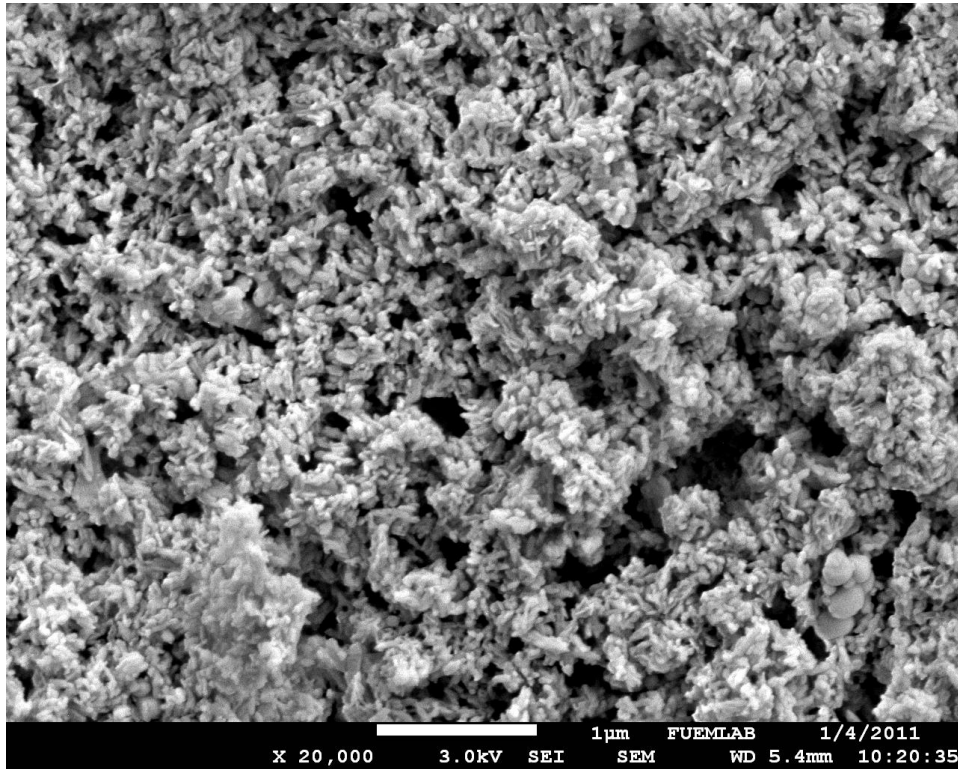
Şekil 3.42. Korozyon sonrası ~85µm kalınlıkta ve mikro-HA kaplanmış Al alaşıımı numunenin SEM görüntüsü-I



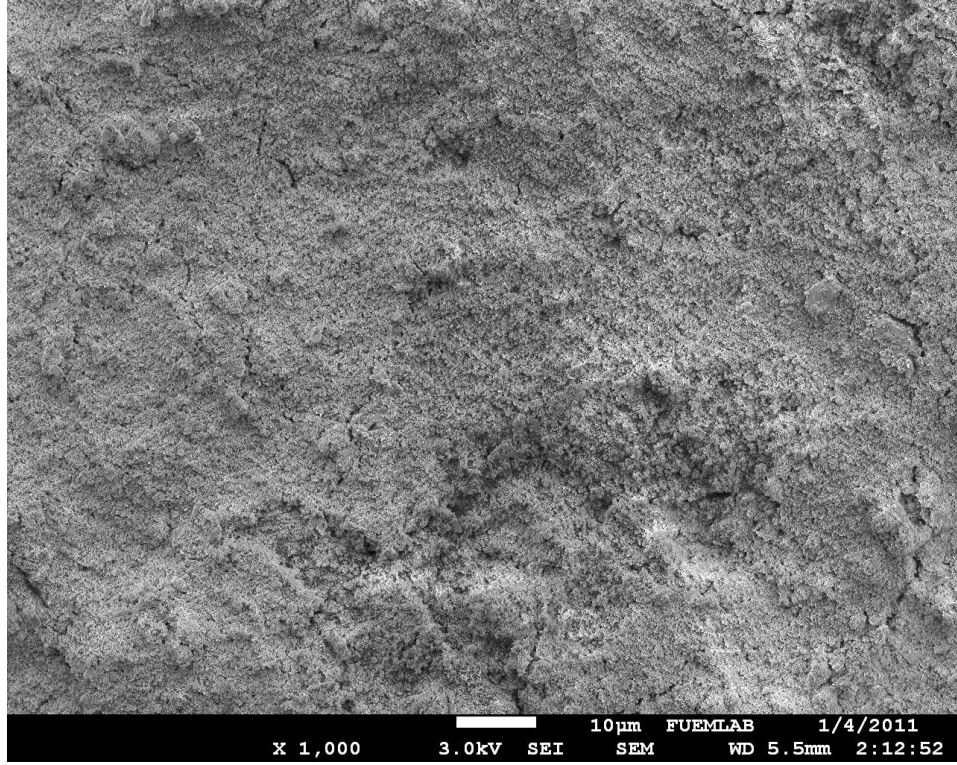
Şekil 3.43. Korozyon sonrası ~85µm kalınlıkta ve mikro-HA kaplanmış Al alaşıımı numunenin SEM görüntüsü-II



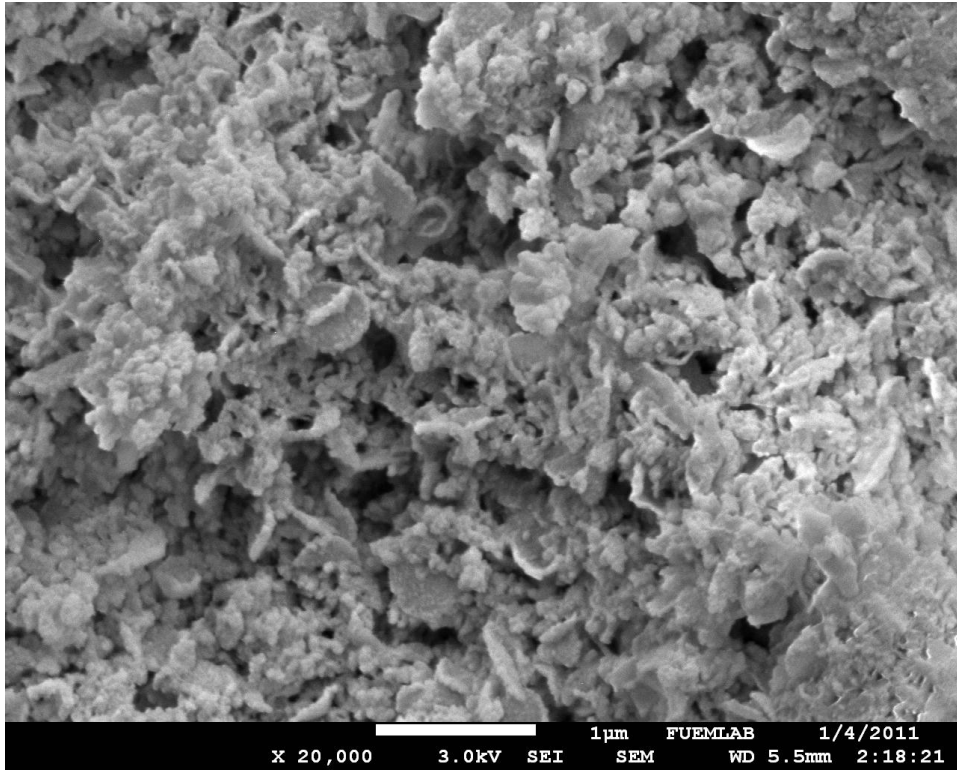
Şekil 3.44. Korozyon öncesi $\sim 30\mu\text{m}$ kalınlıkta ve nano-HA kaplanmış Al alaşımı numunenin SEM görüntüsü-I



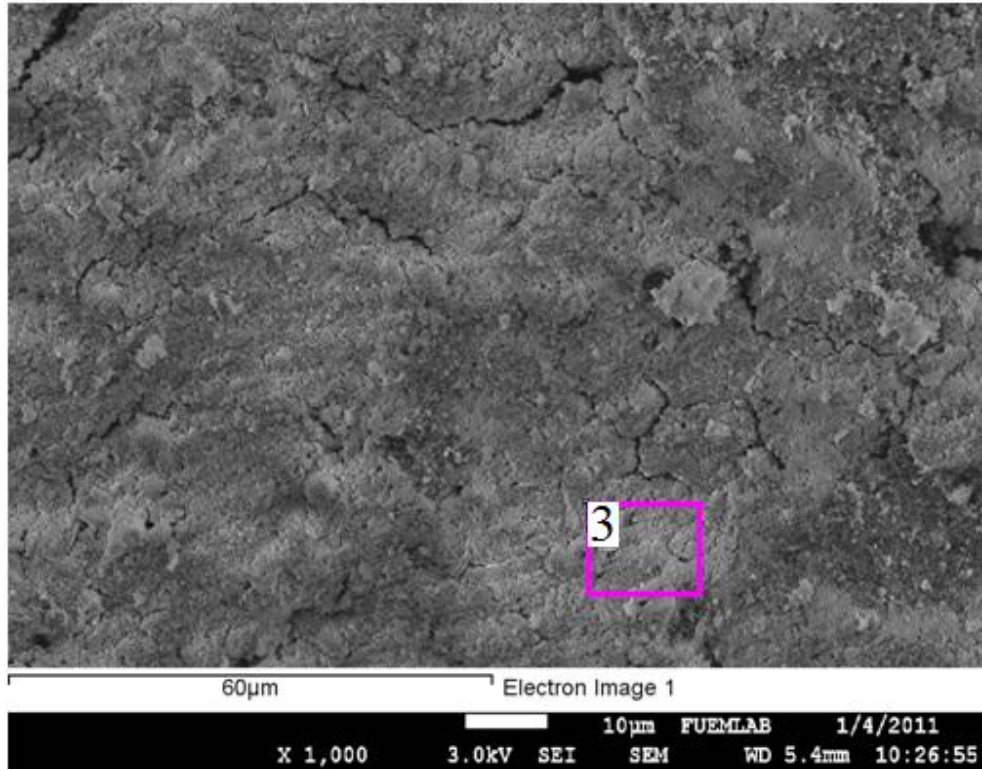
Şekil 3.45. Korozyon öncesi $\sim 30\mu\text{m}$ kalınlıkta ve nano-HA kaplanmış Al alaşımı numunenin SEM görüntüsü-II



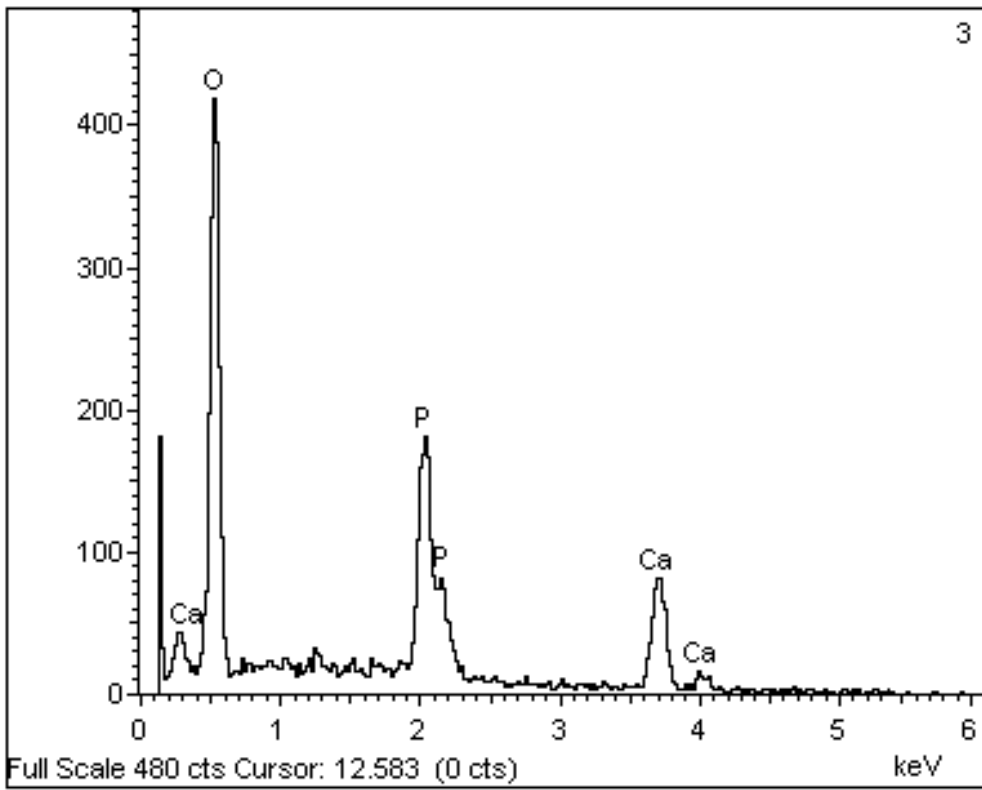
Şekil 3.46. Korozyon sonrası ~30µm kalınlıkta ve nano-HA kaplanmış Al alaşımı numunenin SEM görüntüsü-I



Şekil 3.47. Korozyon sonrası ~30µm kalınlıkta ve nano-HA kaplanmış Al alaşımı numunenin SEM görüntüsü-II

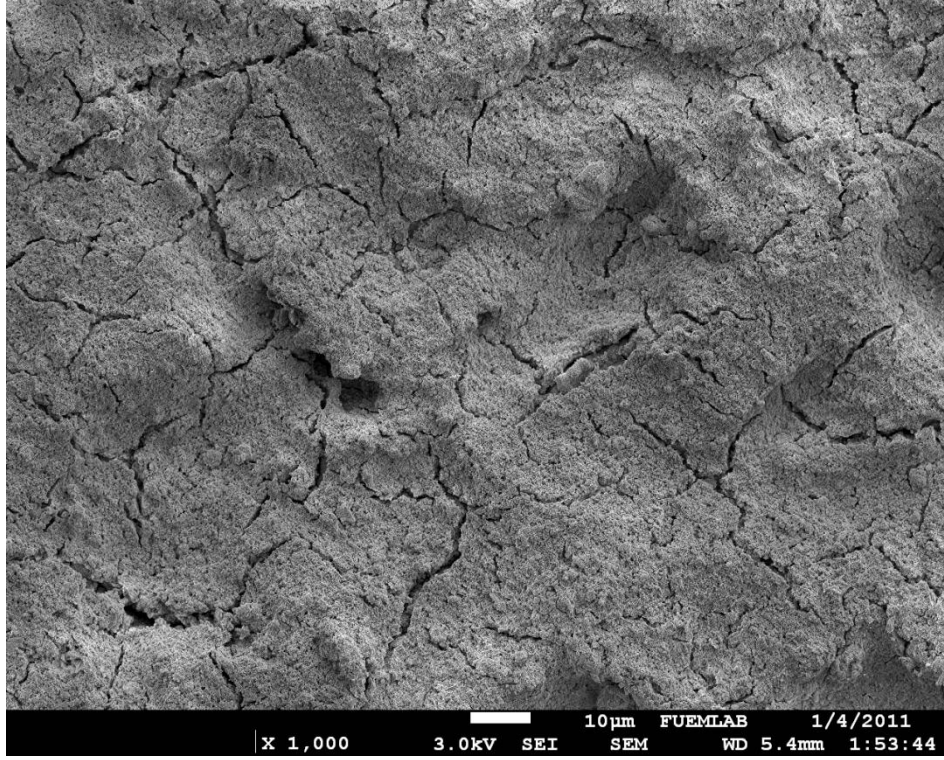


(a)

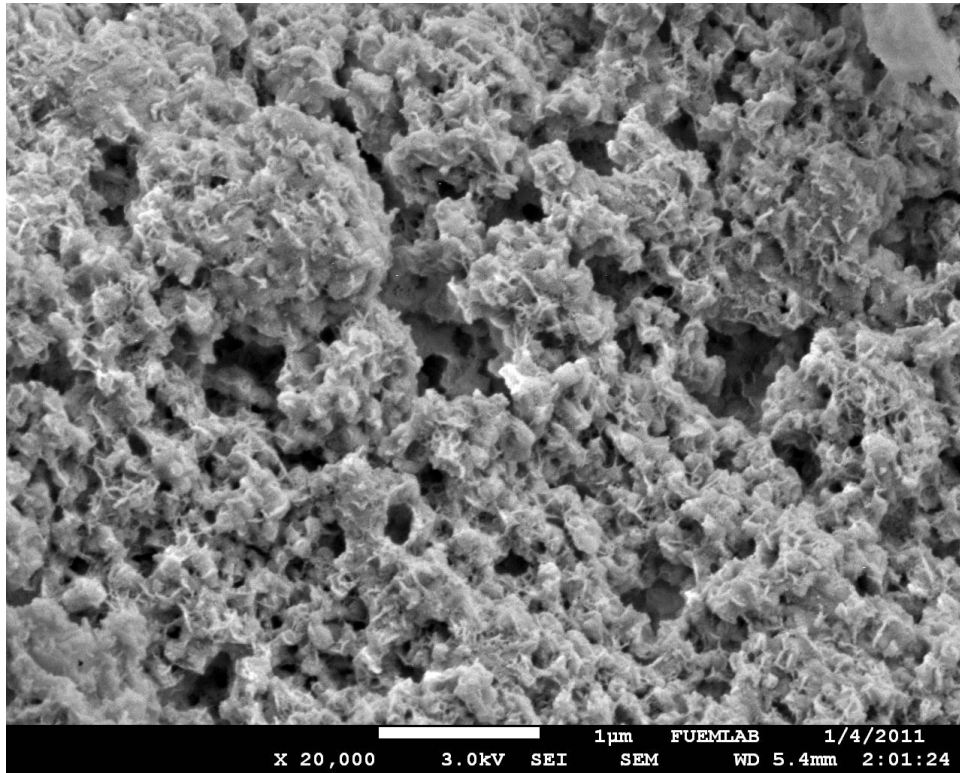


(b)

Şekil 3.48. Korozyon öncesi~85µm kalınlıkta ve nano-HA kaplanmış Al alaşımı numunenin (a) SEM görüntüsü (b) EDX analizi



Şekil 3.49. Korozyon sonrası ~85µm kalınlıkta ve nano-HA kaplanmış Al alaşımı numunenin SEM görüntüsü-I



Şekil 3.50. Korozyon sonrası ~85µm kalınlıkta ve nano-HA kaplanmış Al alaşımı numunenin SEM görüntüsü-II

3.4. XRD Analizleri ve Elde Edilen Bulgular

Numune yüzeylerinde oluşan yapıların incelenmesi amacıyla yapılan XRD analizlerinde; Mg alaşımı ve Al alaşımı taban malzemeler üzerine sol-jel yöntemiyle kaplanan nano ve mikro tane boyutuna sahip Hidroksiapatitin korozyon deneyleri öncesi ve korozyon deneyleri sonrası taban malzeme üzerinde meydana getirdiği yapılar incelendi. Yüzeyde oluşan yapılar simge olarak pikler üzerinde belirtilmiştir. Analiz sonuçları aşağıda verilmiştir.

Şekil 3.51-3.56 incelendiğinde; işlemsiz ve korozyona uğramamış Mg alaşımı numunenin 36,599° de bulunan ana Mg piki incelendiğinde yoğunluk değerinin ~1500 civarında olduğu görülmektedir. Diğer taraftan kaplanmış olan numunelerin korozyon öncesi ve sonrası XRD pikleri incelendiğinde Mg alaşımının bu derecede bulunan pik yoğunluğunun ~250-900 arasında olduğu görülmektedir. Bu durum HA kaplamanın yüzeyde tutunduğunun bir göstergesidir.

Şekil 3.51’de işlemsiz ve mikro-HA kaplı Mg alaşımı numunelerin (~30µm ve ~85µm kaplama kalınlıklarında) korozyon öncesi XRD analizleri görülmektedir. Bu kaplama kalınlıklarında taban malzemeyle (MA8M) bağ yapan “Ca” ve “P” ana elementlerinin oluşturduğu yapılar ($\text{Ca}_4\text{P}_6\text{O}_{19}$, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, CaP_2O_7 , $\text{Ca}_3\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_4$) simgelerle gösterilmiştir. Hem ~30µm hem de ~85µm kaplama kalınlıklarında ki numunelerde, aynı açılarda aynı piklerin oluştuğu görülmüştür. Korozyon öncesi mikro-HA kaplı Mg alaşımı kaplamalar ile korozyon öncesi, nano-HA kaplı Mg alaşımı kaplamaların XRD analizi sonuçları (Şekil 3.51 ve 3.52) birbirine çok yakındır.

İki farklı kaplama kalınlığında (~60µm ve ~85µm) mikro-HA kaplı Mg alaşımı numunelerin korozyon sonrası XRD analizlerinin ve işlemsiz Mg alaşımının XRD analizi Şekil 3.53’ de birlikte verilmiştir. Korozyon deneyleri polarizasyon eğrilerinin oluşmasından hemen sonra durdurulduğundan dolayı numune yüzeylerindeki kaplamanın ortamda nasıl bir tepki verdiği bu testlerle belirlenmiştir. Buna göre; korozyon deneylerinden sonra, numune yüzeylerinde korozyon öncesi yüzeyde bulunan “Ca” ve “P” in oluşturduğu yapılara ek olarak, farklı “Ca, P” yapılarının da oluştuğu gözlemlenmiştir (CaP_2O_6 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, $\text{Ca}_3\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_4$, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$). Bu durum; Ringer solüsyonu içerisindeki numunenin yüzeyindeki kalsiyum yoğunluğunun arttığını göstermektedir. Şekil 3.54 ‘de gösterilen nano-HA kaplı Mg alaşımı numunelerin korozyon

sonrası XRD analizleri de mikro-HA kaplı Mg alaşımları numunelerin korozyon sonrası XRD analizlerindeki benzer yapıların oluştuğu görülmektedir.

Şekil 3.55 ve 3.56 incelendiğinde; aynı kaplama kalınlığına sahip Mg alaşımları numunelerin nano ve mikro-HA kaplamalarında korozyon öncesi alınan XRD analizlerinde yüzeyde “Ca ve P” elementlerinin oluşturduğu yapılara rastlanmaktadır. Polarizasyon eğrisi oluşana kadar yapılan korozyon deneylerinden (OCP ve PDS) sonra taban malzeme yüzeylerindeki “Ca ve P” tan oluşan yapılarda çeşitliliğin arttığı ve bunun sonucu olarak kalsiyum yoğunluğun da artış gözlemlenirken Mg yoğunluğunda düşüş olduğu görülmektedir.

Şekil 3.57 incelendiğinde nano (~20nm) ve mikro (~35µm) HA kaplı farklı kaplama kalınlıklarına (~30µm ve ~85µm) sahip Mg taban malzeme üzerinde oluşan yapıların birbirine benzer özellikte yapılar oluşturduğu görülmektedir. Burada Mg’un 36,599° de bulunan ana pikinin kaplama türüne ve kalınlığına bağlı olarak yoğunluğunun ~1500 civarından ~600-900 arasında değiştiği tespit edilmiştir. Mg ’un ana pikinin yoğunluğu Şekil 3.58 görüldüğü gibi korozyon sonrası XRD analizlerinde daha da düşerek kaplama türüne ve kaplama kalınlığına bağlı olarak ~250-500 civarında olduğu tespit edilmiştir. Yine Şekil 3.58 oluşan yapılar açısından değerlendirildiğinde, mikro ve nano kaplamalarda benzer yapıların ortaya çıktığı görülmüştür.

Şekil 3.59-3.64 incelendiğinde; işlemsiz Al alaşımları numunenin 38,321° de bulunan ana piklerinden biri incelendiğinde yoğunluk değerinin ~1000 civarında olduğu görülmektedir. Diğer taraftan farklı kaplama kalınlıklarında kaplanmış olan Al alaşımları numunelerin korozyon öncesi ve sonrası XRD pikleri incelendiğinde Al alaşımlarının bu derecede bulunan pik yoğunluğunun ~340-690 arasında olduğu görülmektedir. Bu durum HA kaplamanın yüzeyde tutunduğunun bir kanıtıdır.

Şekil 3.59’da işlemsiz ve mikro-HA kaplı Al alaşımları numunelerin (~30µm ve ~85µm kaplama kalınlıklarında) korozyon öncesi XRD analizleri görülmektedir. Bu kaplama kalınlıklarında taban malzemeyle (AA6061-T4) bağ yapan “Ca” ve “P” ana elementlerinin oluşturduğu yapı ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) simge ile gösterilmiştir. Hem ~30µm hem de ~85µm kaplama kalınlıklarında ki numunelerde, aynı açılarda piklerin oluştuğu görülmüştür. ~30µm kaplama kalınlığında 38,321° de ki Al pikinin yoğunluğu ~670 iken ~85µm kaplama kalınlığında bu derecedeki Al piki yoğunluğu ~375 civarındadır. Bu

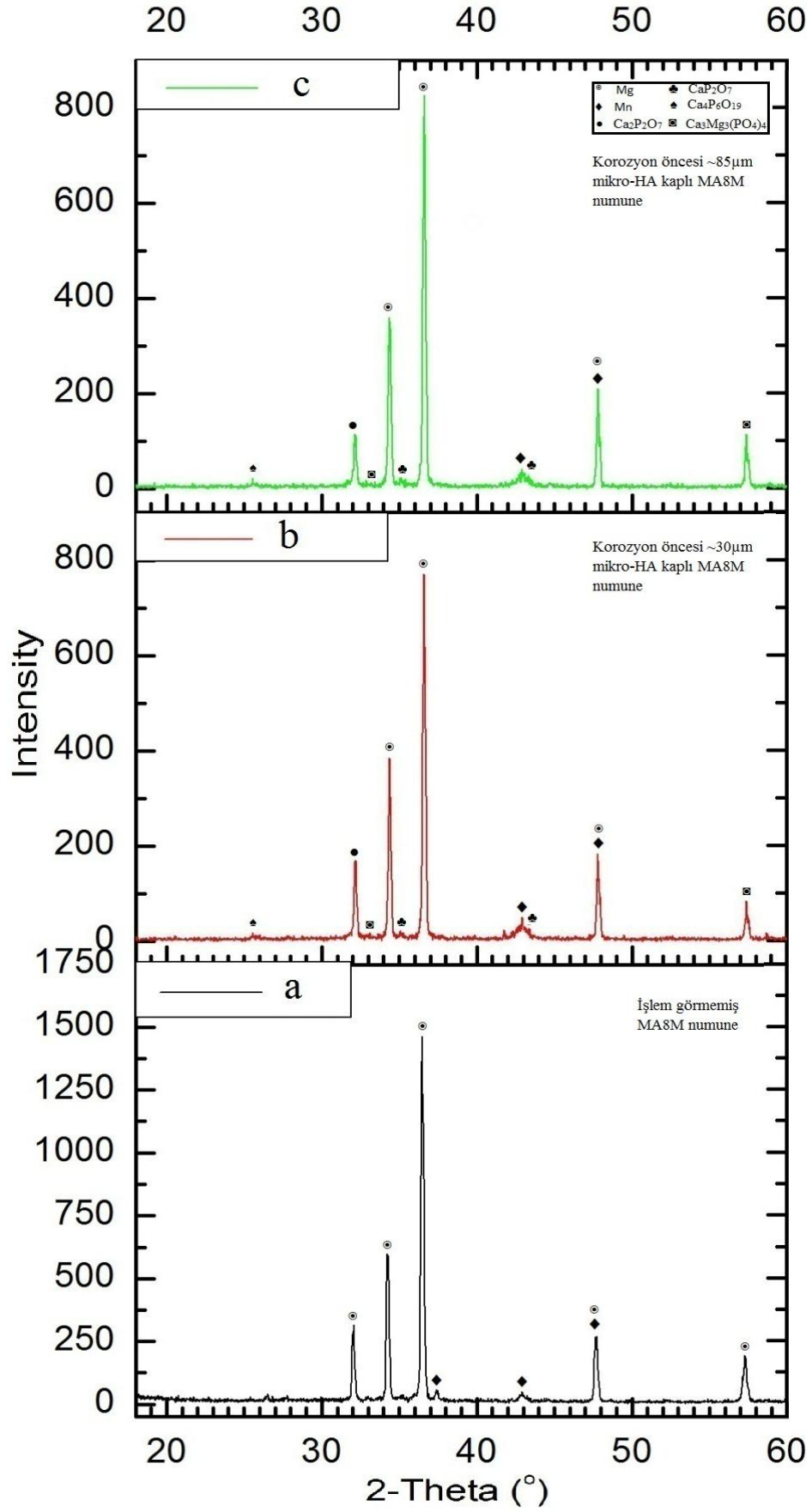
durum Al alaşımı taban malzeme üzerine yapılan mikro-HA kaplamalarda kaplama kalınlığı arttıkça Al yoğunluğunun düştüğünü göstermektedir.

Korozyon öncesi mikro-HA kaplı Al alaşımı kaplamalar ile korozyon öncesi nano-HA kaplı Al alaşımı kaplamaların XRD analizi sonuçları incelendiğinde (şekil 3.59 ve 3.60) yüzeyde oluşan yapılar bakımından benzerlik gösterdikleri görülmüştür. Korozyon öncesi mikro-HA kaplamalar için söylediğimiz, kaplama kalınlığı arttıkça Al yoğunluğunun düştüğü görüşü korozyon öncesi nano-HA kaplamalar için de geçerlidir.

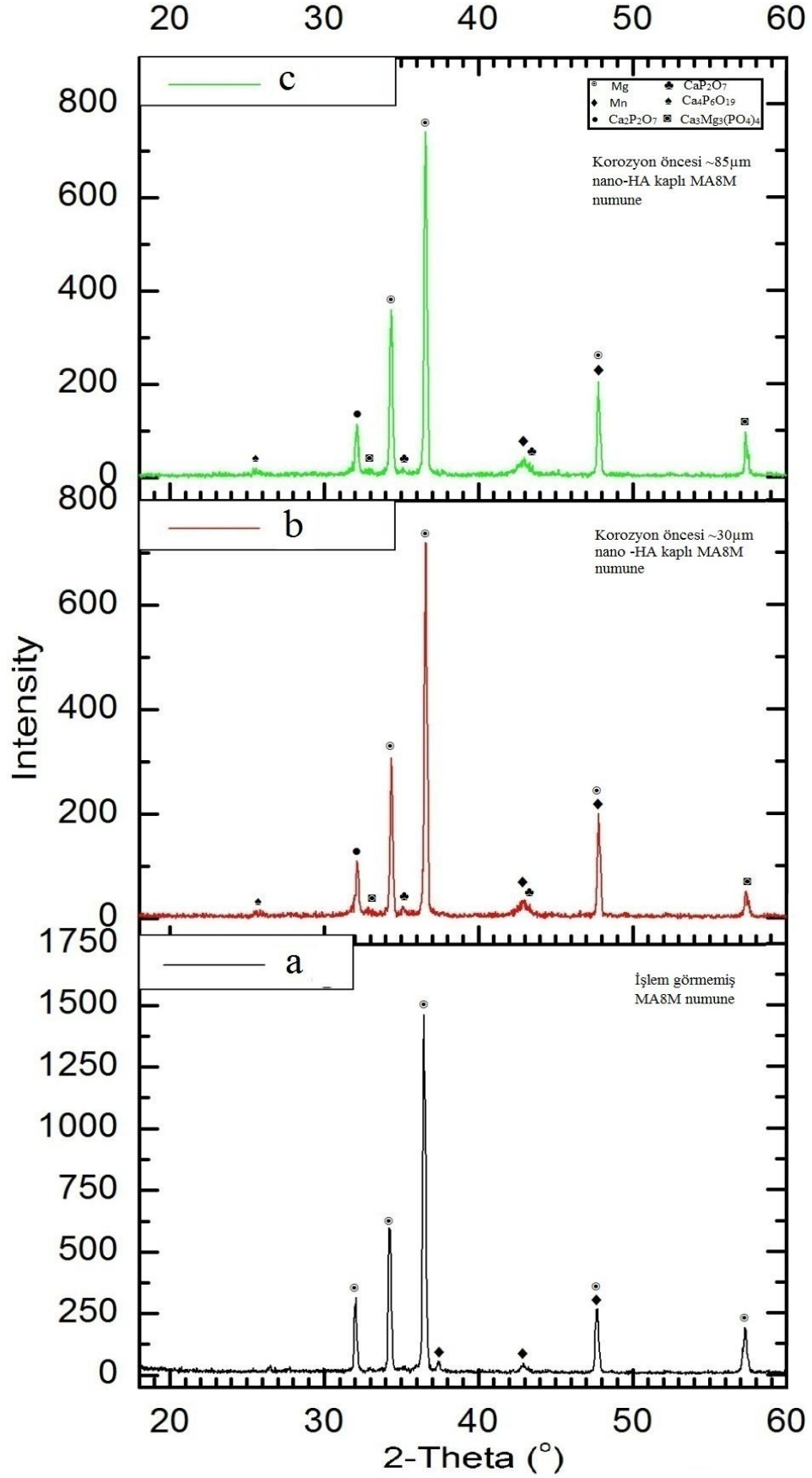
Farklı kaplama kalınlığında (~60µm ve ~85µm) mikro-HA kaplı Al alaşımı numunelerin korozyon sonrası XRD analizlerinin ve işlemsiz Al alaşımının XRD analizi şekil 3.61’ de birlikte verilmiştir. Mg alaşımı taban malzemelerin kullanıldığı korozyon deneylerinde olduğu gibi Al alaşımı taban malzemelerin kullanıldığı korozyon deneylerinde de polarizasyon eğrilerinin oluşmasından hemen sonra korozyon deneyi sonlandırıldığından dolayı numune yüzeylerindeki kaplamanın ortamda nasıl bir tepki verdiği bu testlerle belirlenmiştir. Buna göre korozyon deneylerinden sonra, numune yüzeylerinde korozyon öncesi yüzeyde bulunan “Ca” ve “P” ın oluşturduğu yapının yanında farklı “Ca, P” yapılarının da oluştuğu gözlemlenmiştir (CaP_2O_6 , $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{NaCa}(\text{PO}_4)$, NaCaPO_2). Bu durum; Ringer solüsyonu içerisindeki numunenin yüzeyindeki kalsiyum yoğunluğunun arttığını göstermektedir. Bu durumun bir sonucu olarak; korozyon sonrası mikro-HA kaplamalarda yüzeyde kalsiyum (Ca) yoğunluğunda artış gözlemlenmektedir. Nano-HA kaplı Al alaşımı numunelerin korozyon sonrası XRD analizlerinin verildiği şekil 3.62 incelendiğinde, mikro-HA kaplı Al alaşımı numunelerin korozyon sonrası XRD analizleri (şekil 3.61) ile yüzeyde oluşan yapılar bakımından benzer yapıların oluştuğu görülmüştür.

şekil 3.63 ve 3.64 incelendiğinde; aynı kaplama kalınlığına sahip Al alaşımı numunelerin nano ve mikro-HA kaplamalarında korozyon öncesi alınan XRD analizlerinde yüzeyde “Ca ve P” elementlerinin oluşturduğu yapılara rastlanmaktadır. Polarizasyon eğrisi oluşana kadar yapılan korozyon deneylerinden (OCP ve PDS) sonra taban malzeme yüzeylerindeki “Ca ve P” tan oluşan yapılarda çeşitliliğin arttığı ve bunun sonucu olarak kalsiyum yoğunluğun da artış gözlemlenirken Al yoğunluğunda düşüş olduğu görülmektedir.

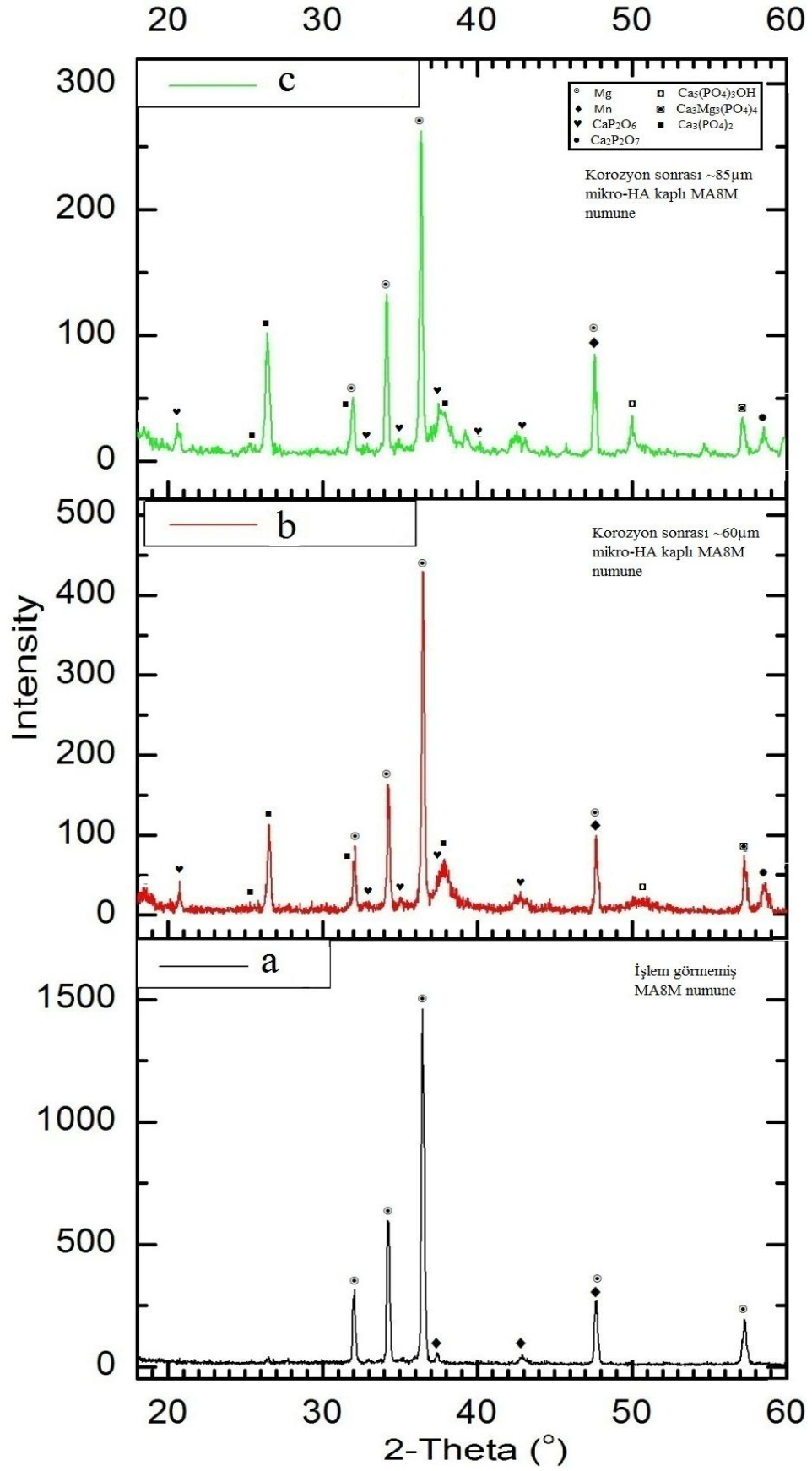
Şekil 3.65 incelendiğinde nano ($\sim 20\text{nm}$) ve mikro ($\sim 35\mu\text{m}$) HA kaplı farklı kaplama kalınlıklarına ($\sim 30\mu\text{m}$ ve $\sim 85\mu\text{m}$) sahip Al alaşımı taban malzeme üzerinde oluşan yapıların birbirine benzer özellikte yapılar oluşturduğu görülmektedir. Burada Al'un $38,321^\circ$ de bulunan ana pikinin kaplama türüne ve kalınlığına bağlı olarak yoğunluğunun ~ 1000 civarından $\sim 370-700$ arasında değiştiği tespit edilmiştir. Al 'nin ana pikinin yoğunluğu Şekil 3.66 görüldüğü gibi korozyon sonrası XRD analizlerinde daha da düşerek kaplama türüne ve kaplama kalınlığına bağlı olarak $\sim 340-640$ civarında olduğu tespit edilmiştir. Yine Şekil 3.66 oluşan yapılar açısından değerlendirildiğinde, mikro ve nano kaplamalarda benzer yapıların ortaya çıktığı görülmüştür.



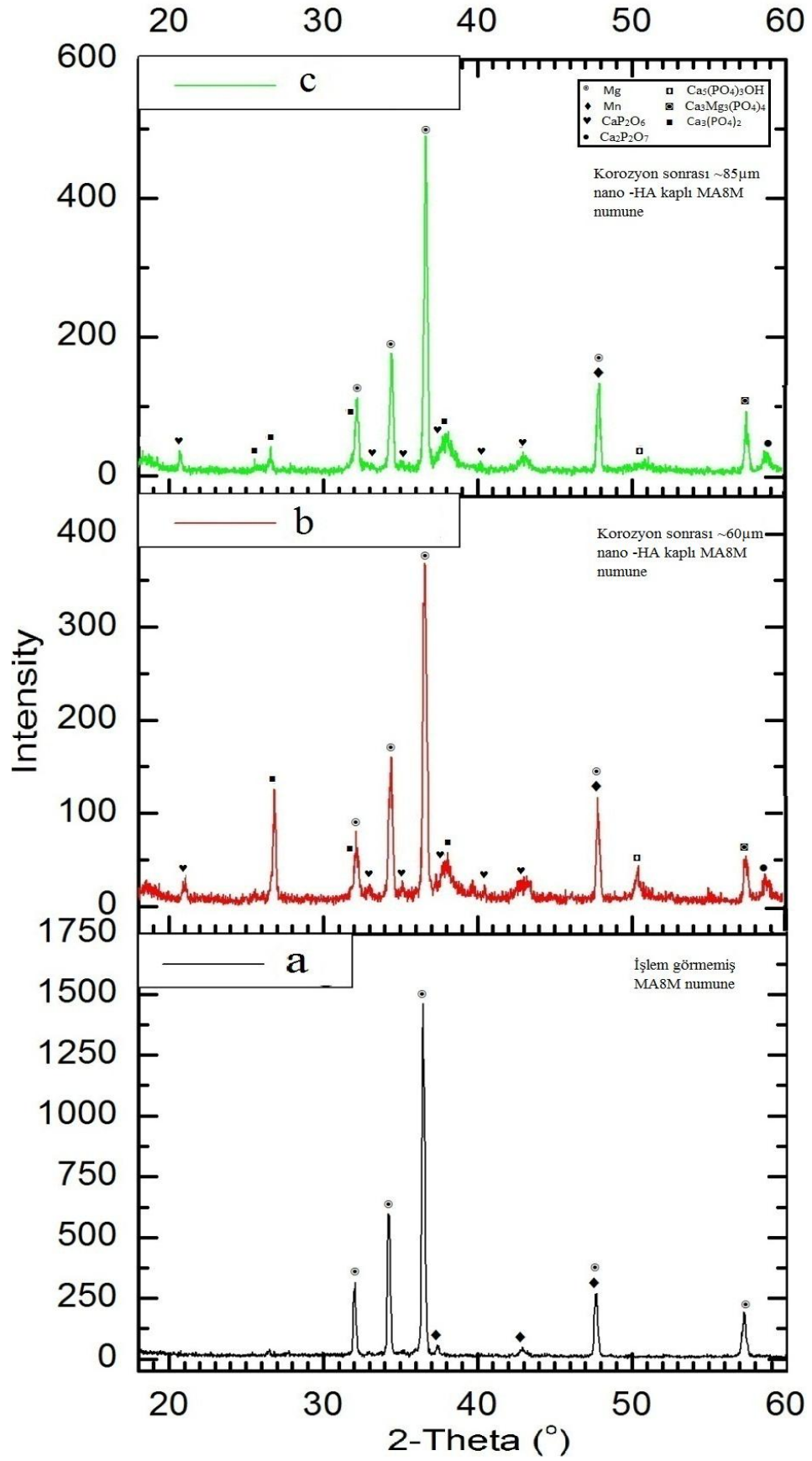
Şekil 3.51. Korozyon öncesi mikro-HA kaplı MA8M numunelerin XRD görüntüleri



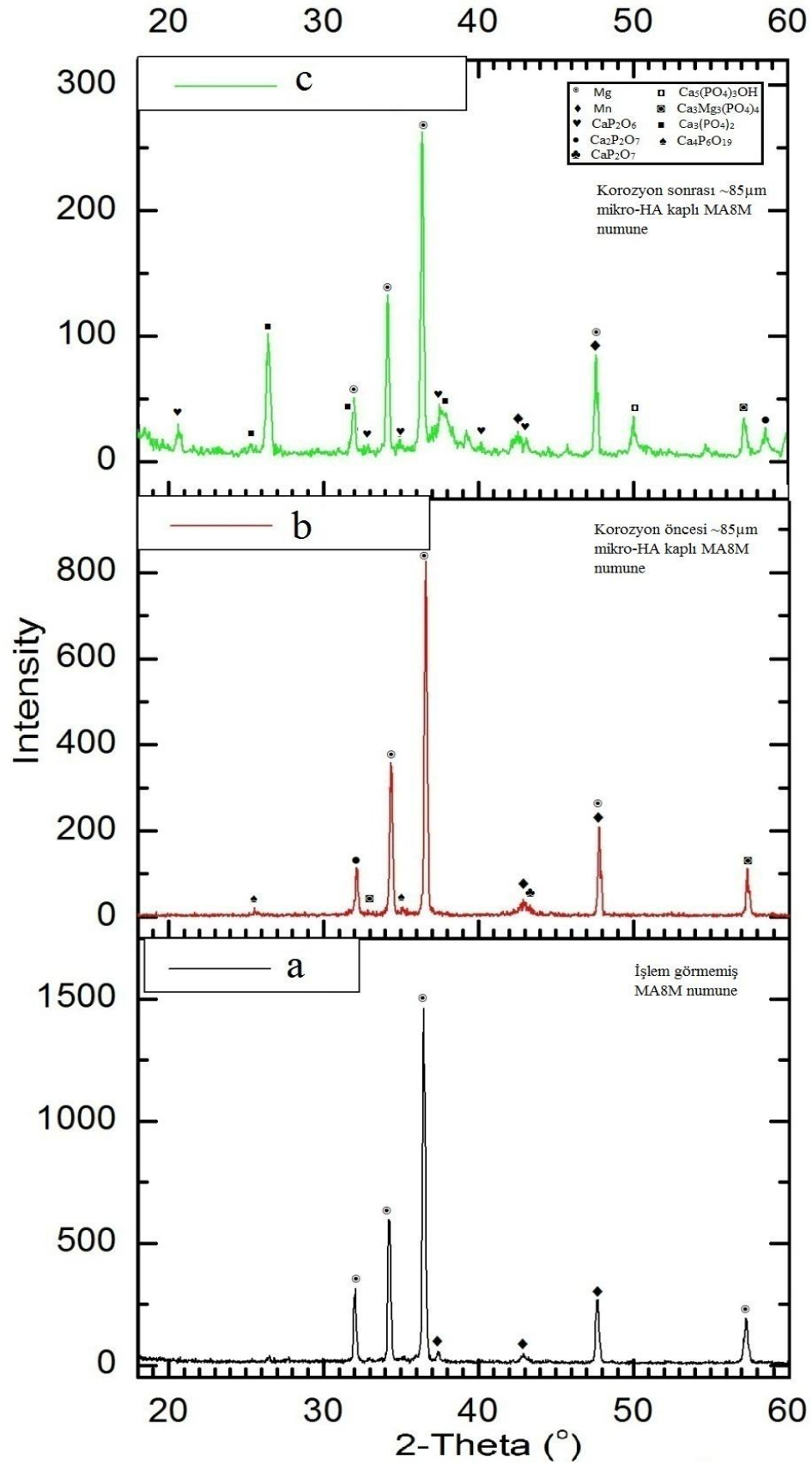
Şekil 3.52. Korozyon öncesi nano-HA kaplı MA8M numunelerin XRD görüntüleri



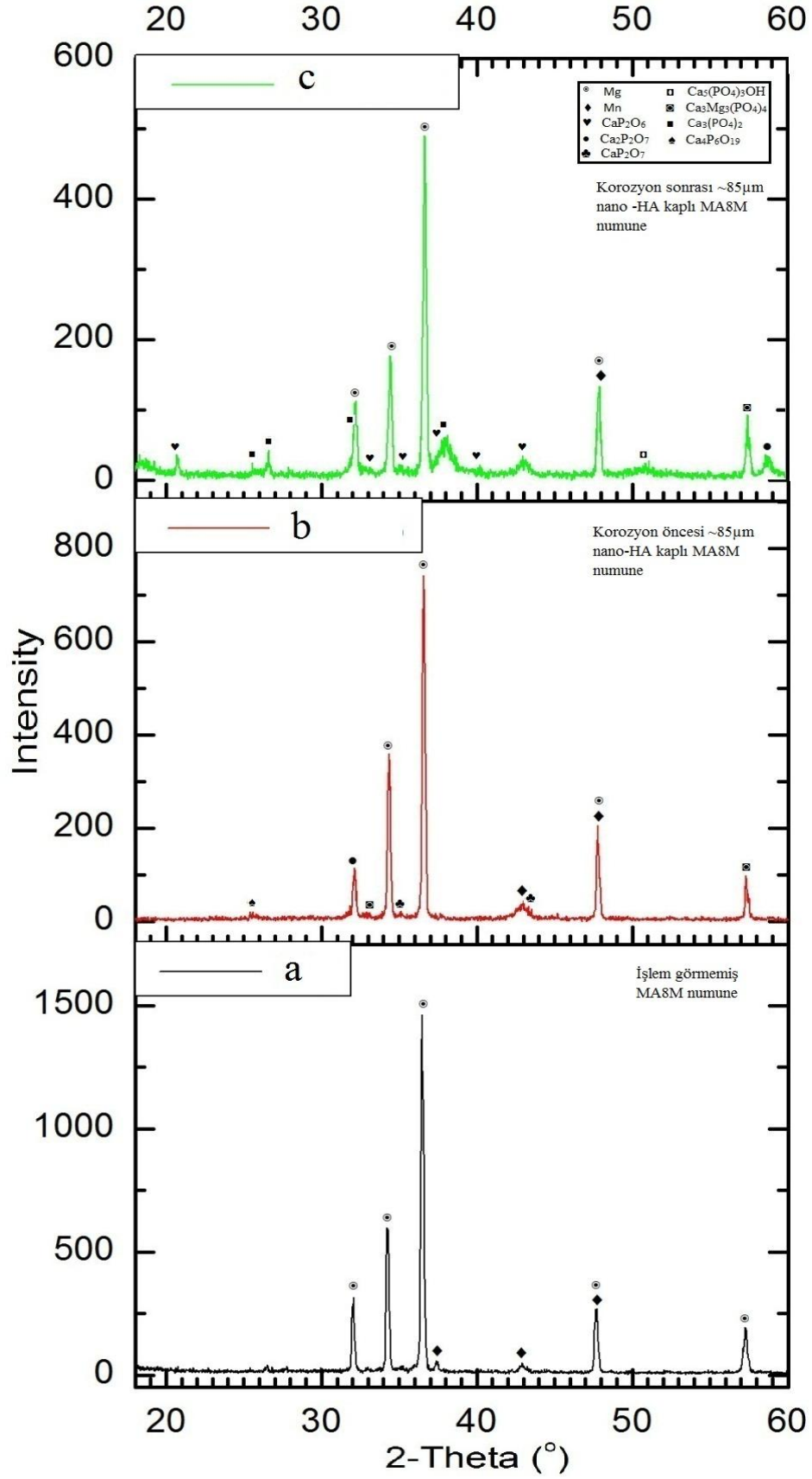
Şekil 3.53. Korozyon sonrası mikro-HA kaplı MA8M numunelerin XRD görüntüleri



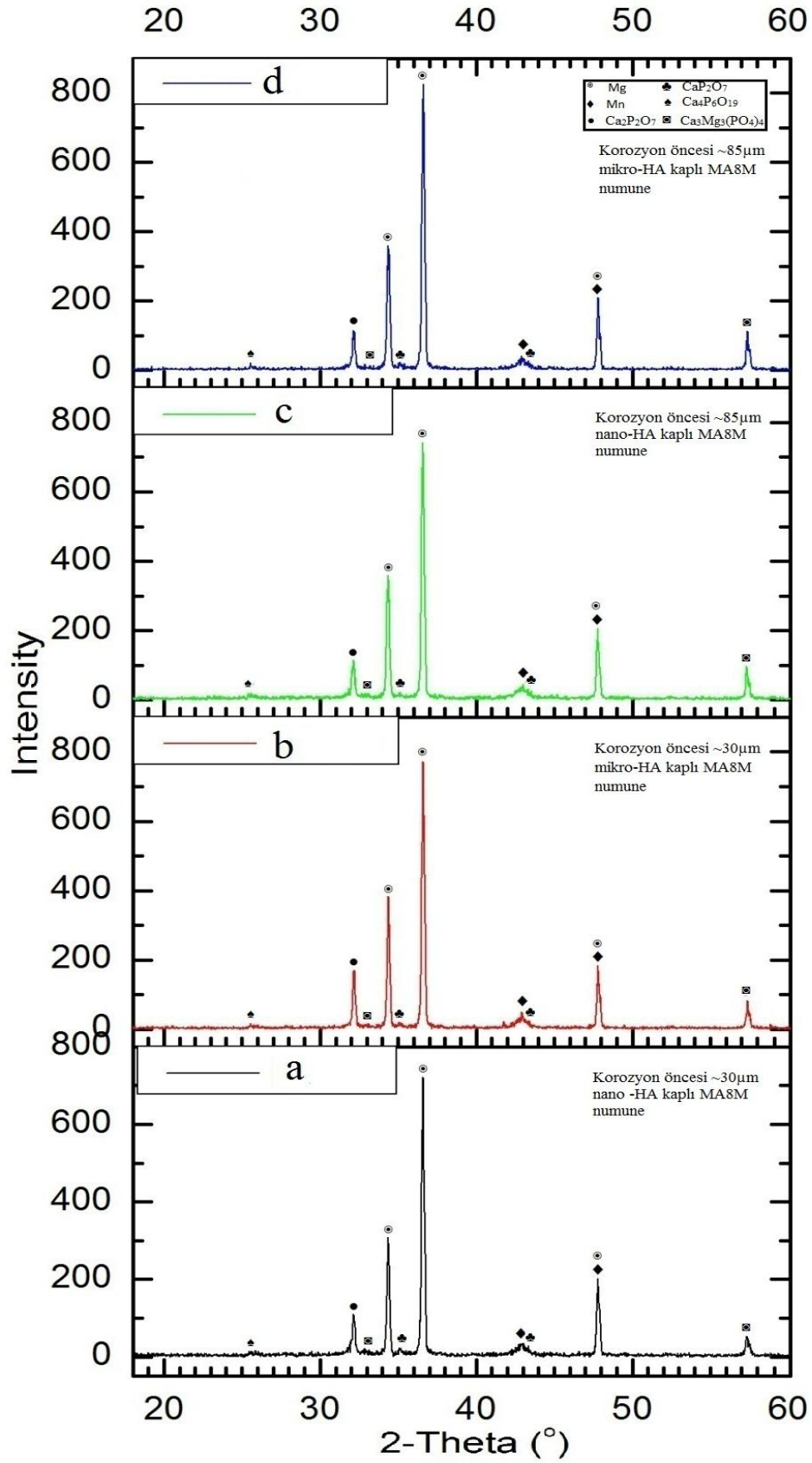
Şekil 3.54. Korozyon sonrası nano-HA kaplı MA8M numunelerin XRD görüntüleri



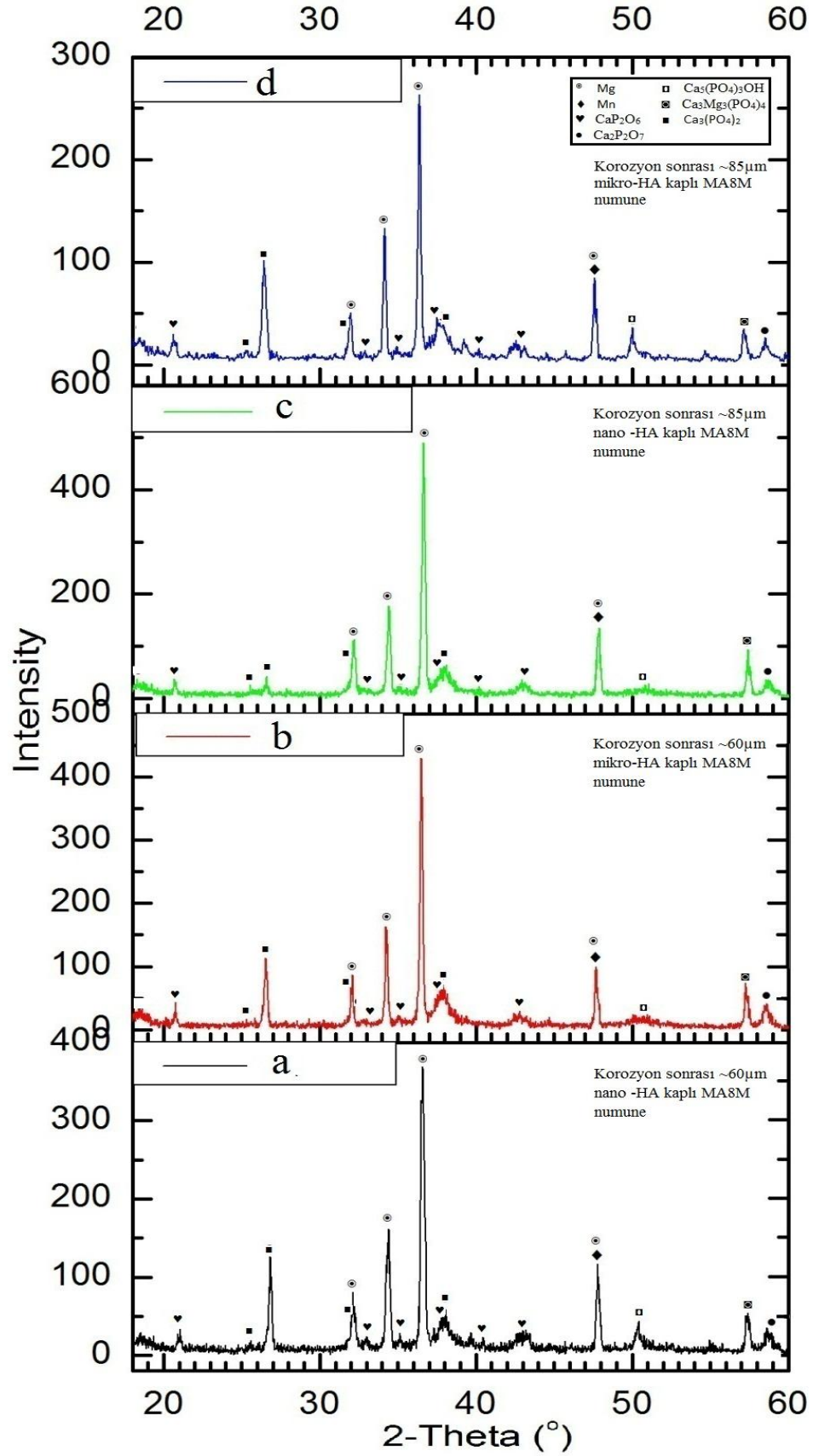
Şekil 3.55. Korozyon öncesi ve korozyon sonrası aynı kaplama kalınlığına sahip mikro-HA kaplı MA8M numunelerin XRD görüntüleri



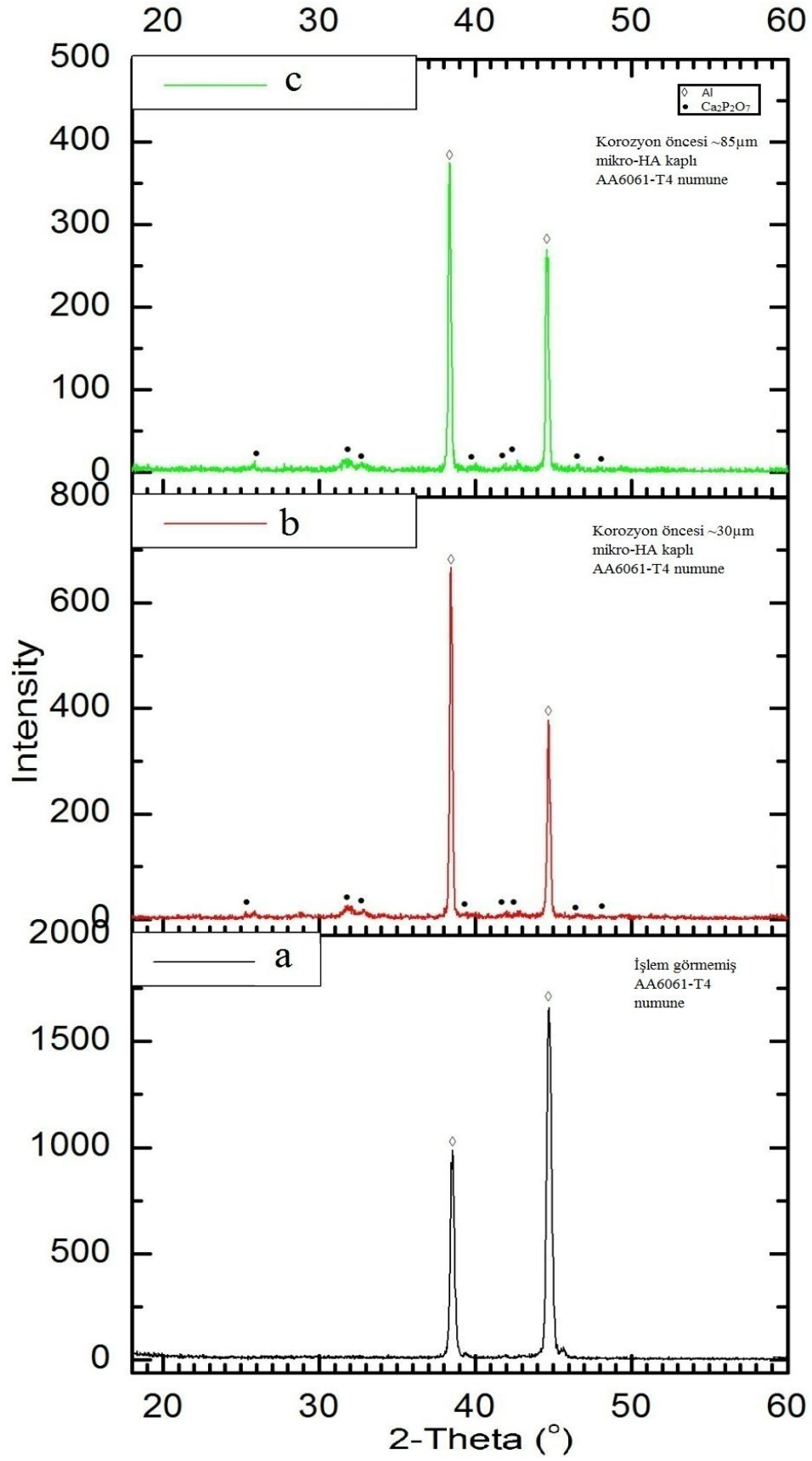
Şekil 3.56. Korozyon öncesi ve korozyon sonrası aynı kaplama kalınlığına sahip nano-HA kaplı MA8M numunelerin XRD görüntüleri



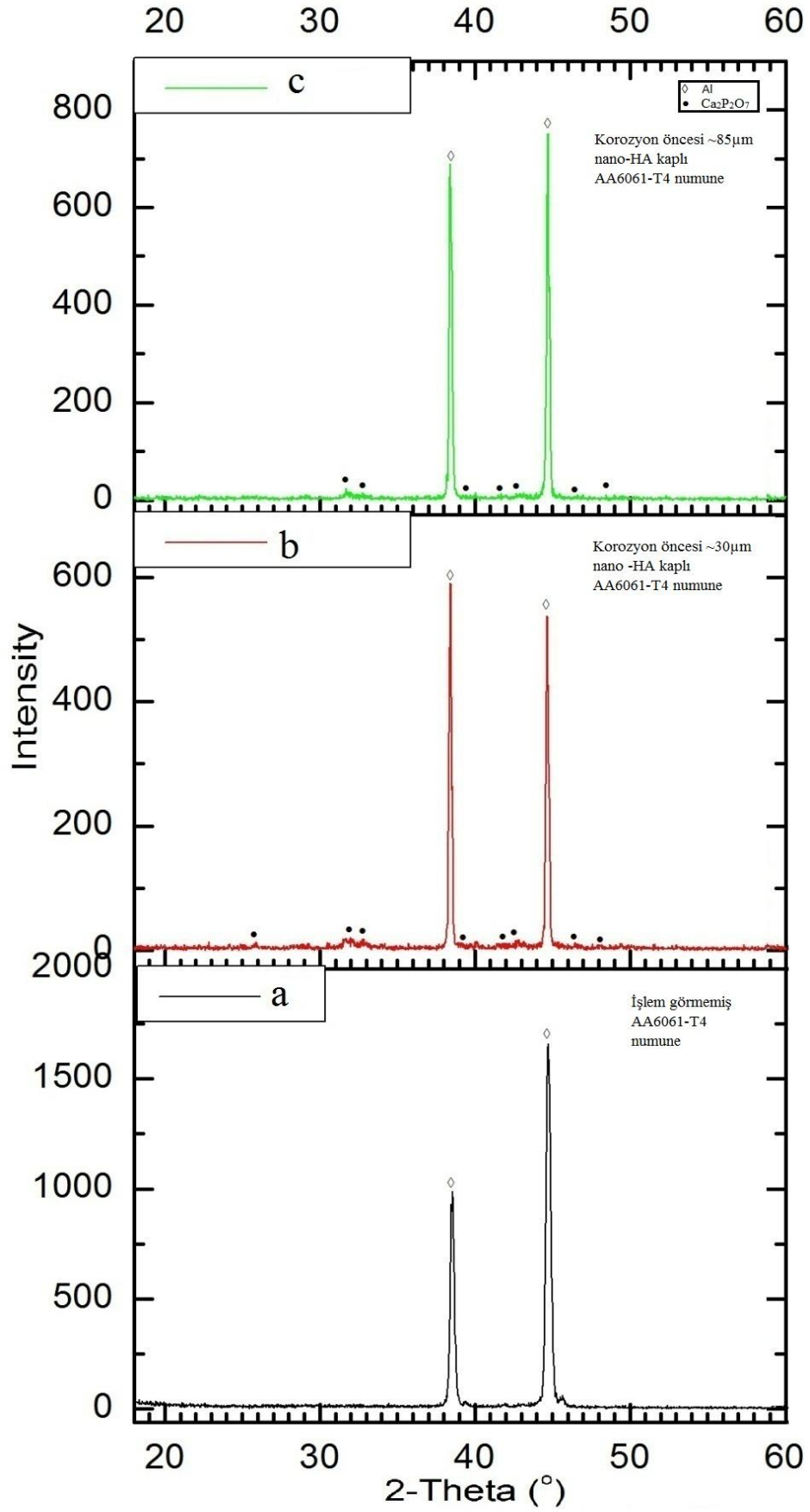
Şekil 3.57. Korozyon öncesi farklı kaplama kalınlıklarına sahip nano veya mikro-HA kaplı MA8M numunelerin XRD görüntüleri



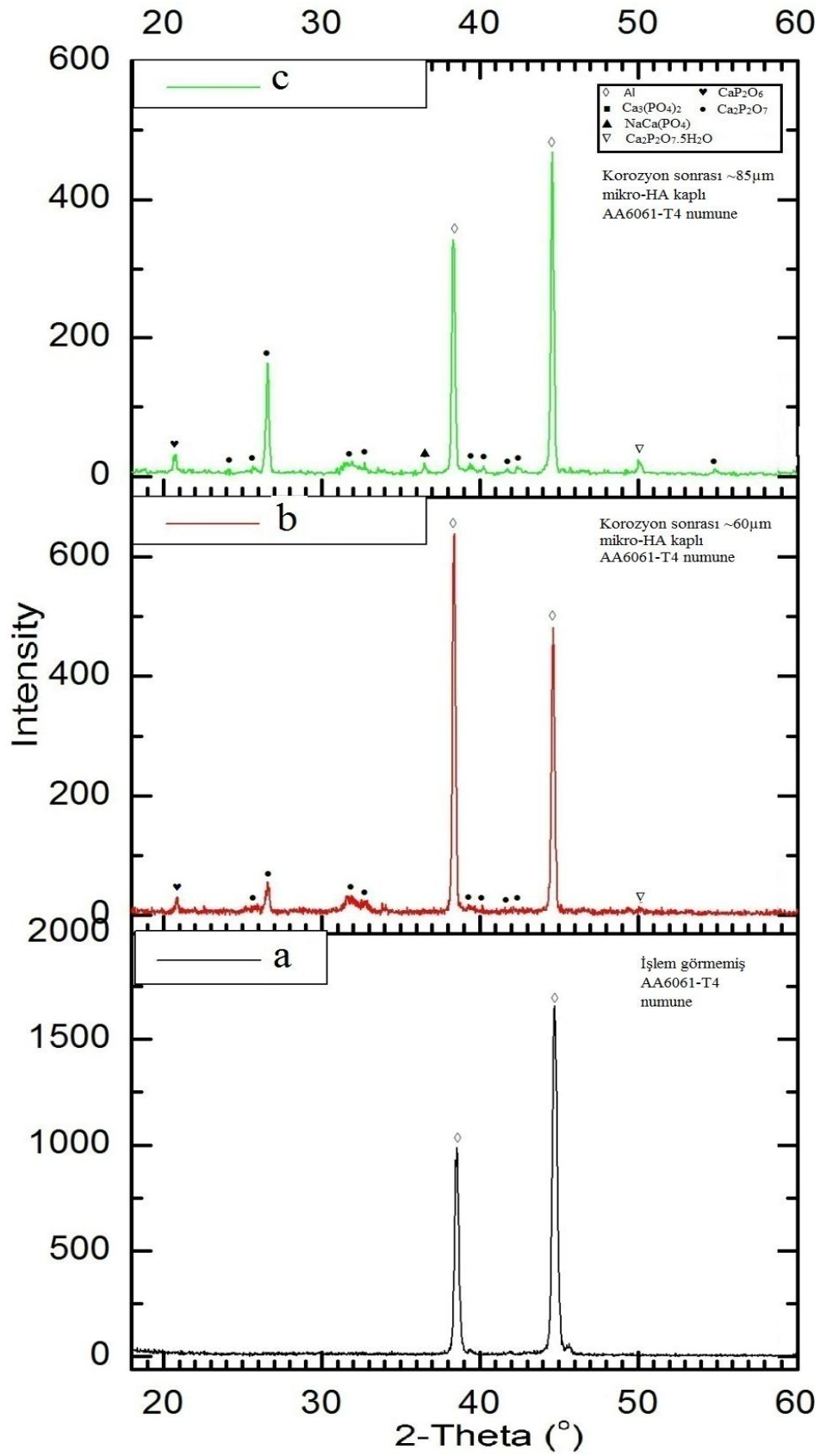
Şekil 3.58. Korozyon sonrası farklı kaplama kalınlıklarına sahip nano veya mikro-HA kaplı MA8M numunelerin XRD görüntüleri



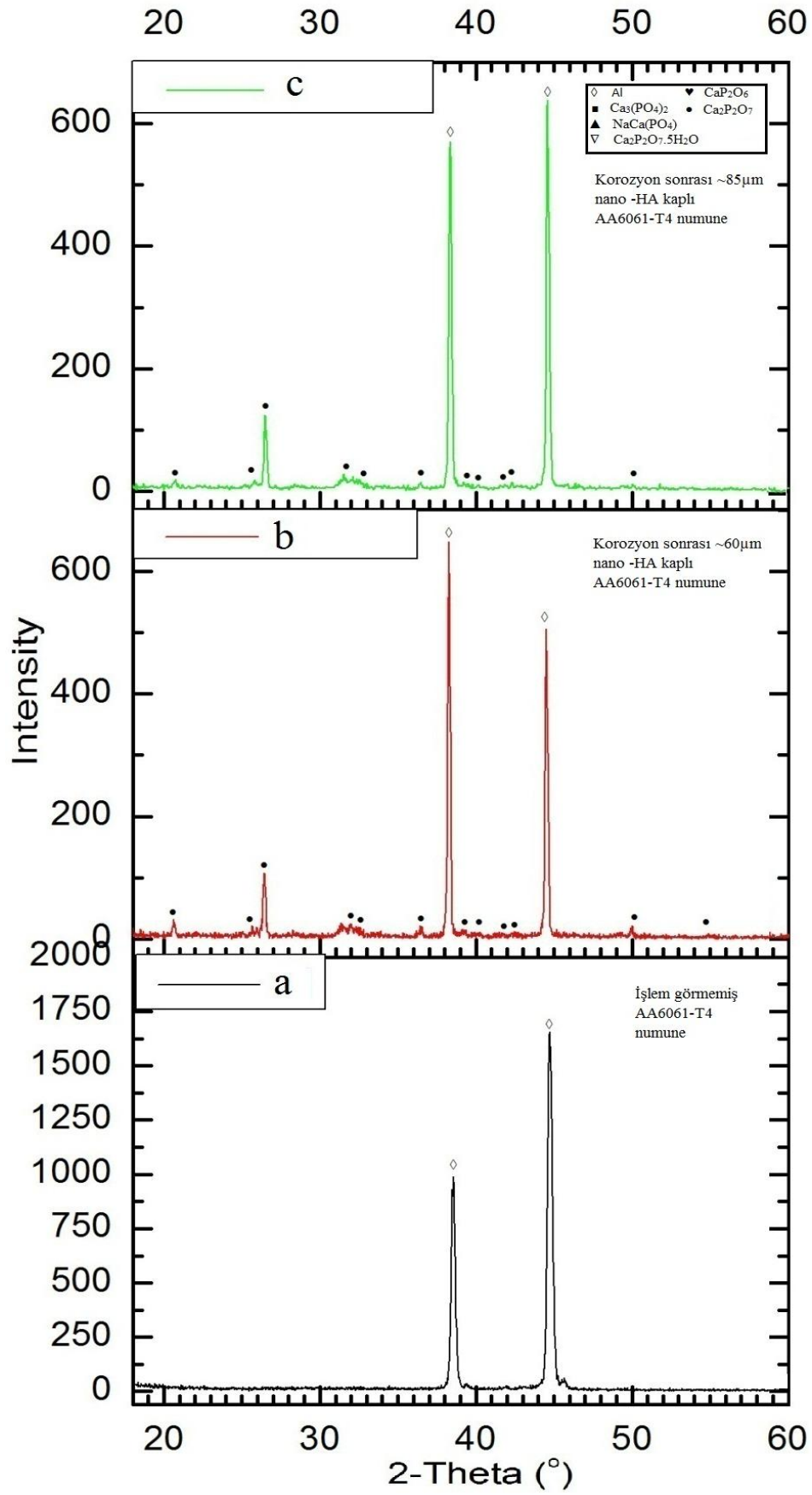
Şekil 3.59. Korozyon öncesi mikro-HA kaplı AA6061-T4 numunelerin XRD görüntüleri



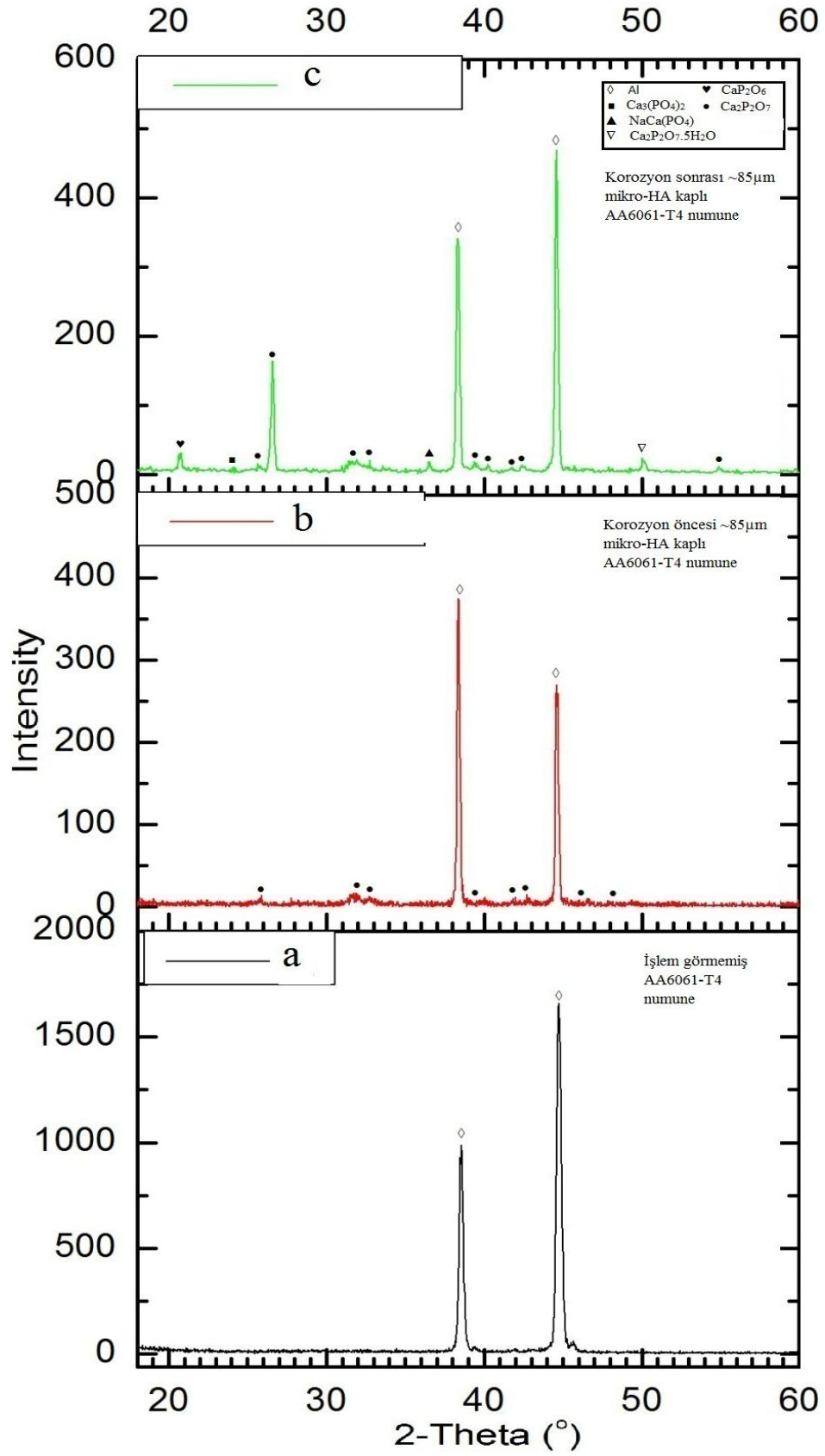
Şekil 3.60. Korozyon öncesi nano-HA kaplı AA6061-T4 numunelerin XRD görüntüleri



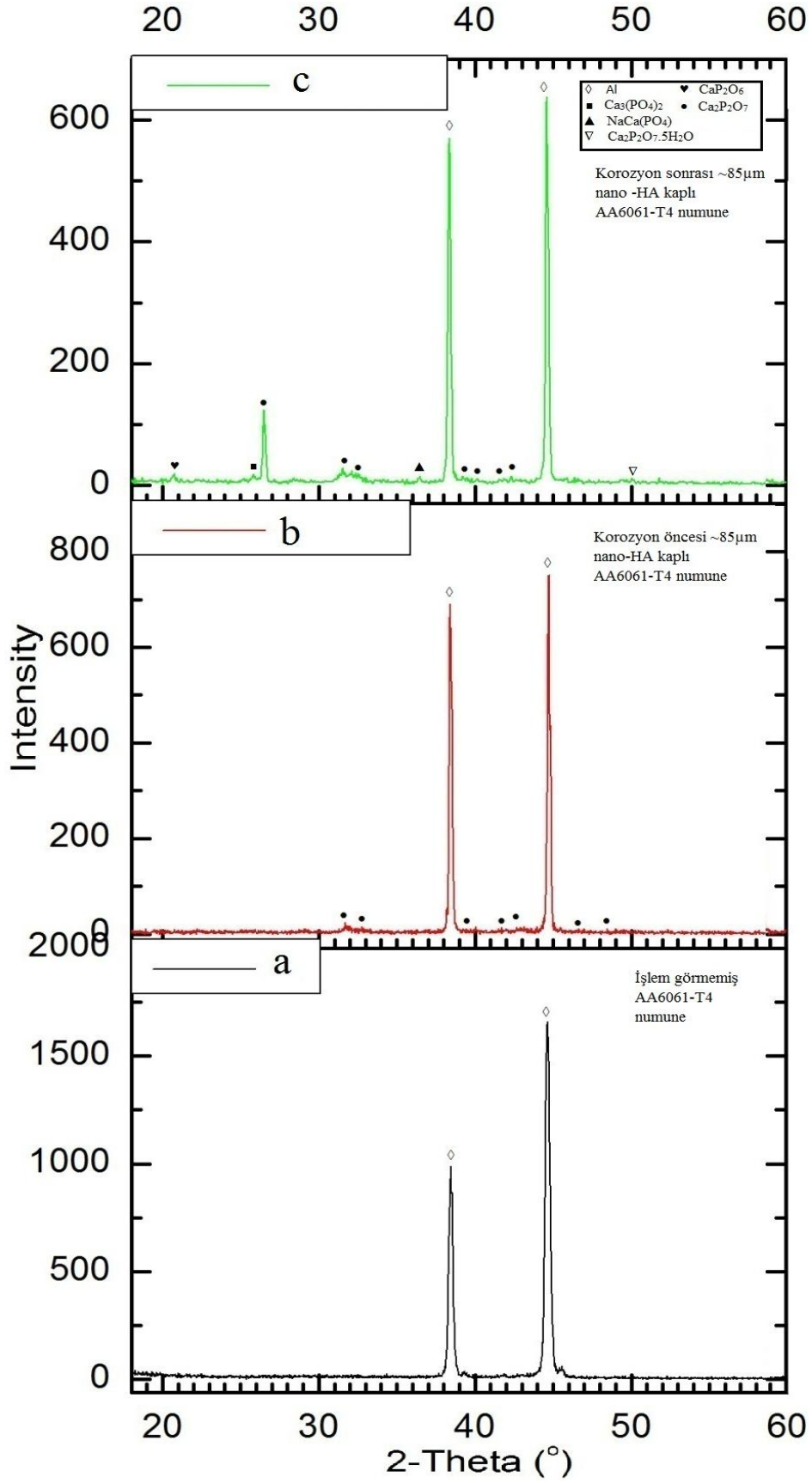
Şekil 3.61. Korozyon sonrası mikro-HA kaplı MA8M numunelerin XRD görüntüleri



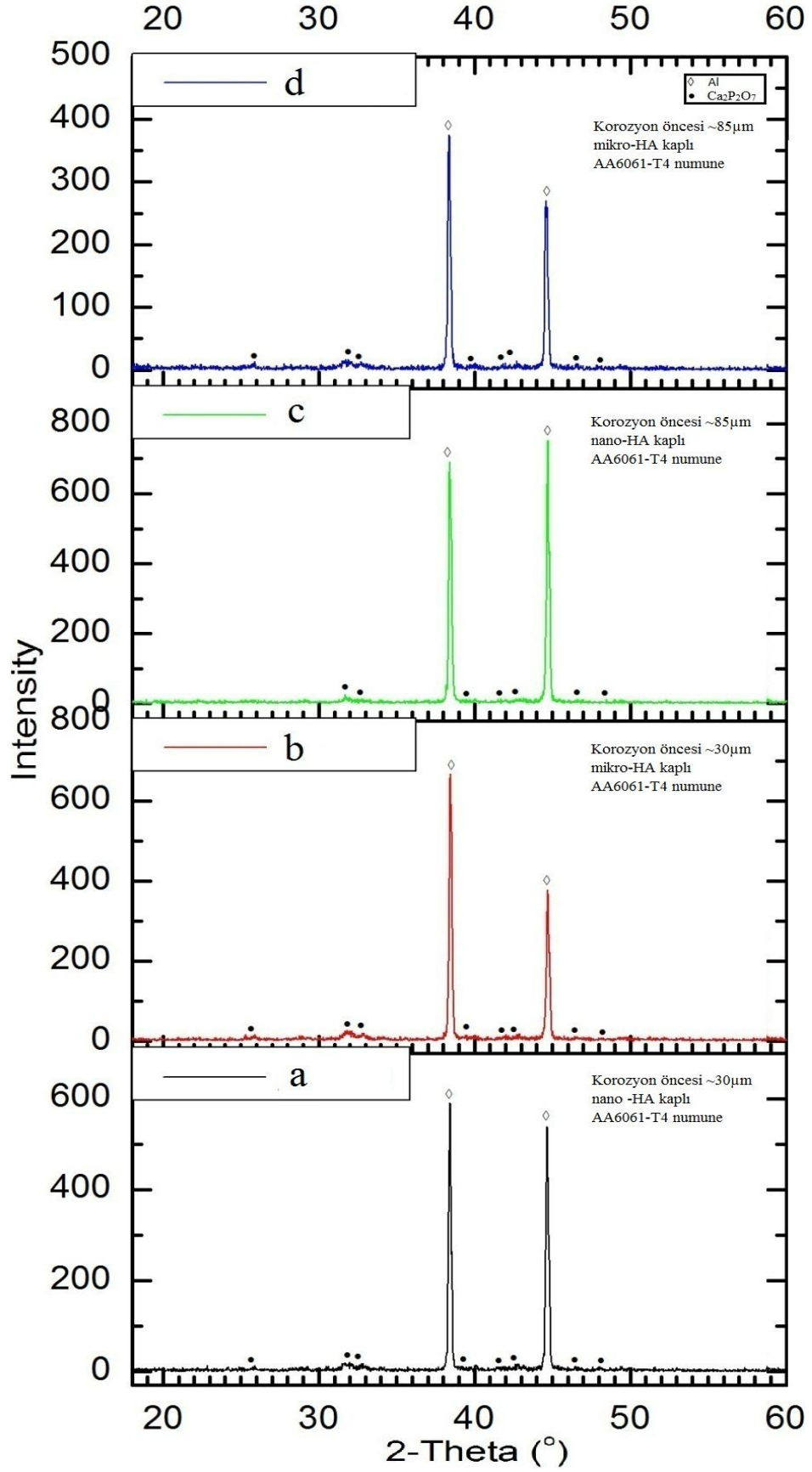
Şekil 3.62. Korozyon sonrası nano-HA kaplı MA8M numunelerin XRD görüntüleri



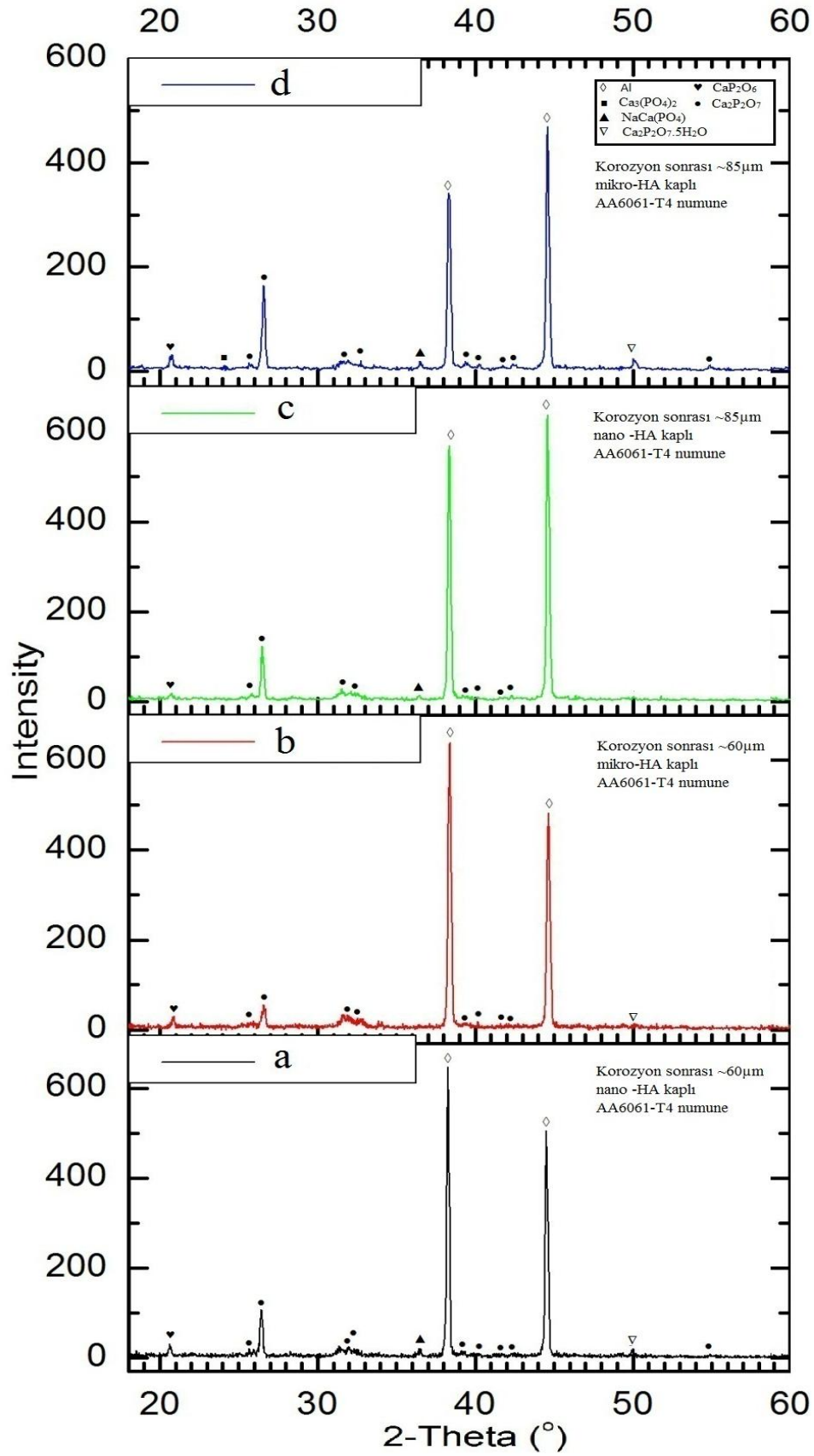
Şekil 3.63. Korozyon öncesi ve korozyon sonrası aynı kaplama kalınlığına sahip mikro-HA kaplı AA6061-T4 numunelerin XRD görüntüleri



Şekil 3.64. Korozyon öncesi ve korozyon sonrası aynı kaplama kalınlığına sahip nano-HA kaplı AA6061-T4 numunelerin XRD görüntüleri



Şekil 3.65. Korozyon öncesi farklı kaplama kalınlıklarına sahip nano veya mikro-HA kaplı AA6061-T4 numunelerin XRD görüntüleri



Şekil 3.66. Korozyon sonrası farklı kaplama kalınlıklarına sahip nano veya mikro-HA kaplı AA6061-T4 numunelerin XRD görüntüleri

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmanın tartışmaları yapılırken sonuçlar iki farklı yönden değerlendirilmiştir. Birincisi taban malzeme üzerinde oluşturulan kaplama kalınlığının (~30µm, ~60µm, ~85µm) kaplama türü (nano/mikro) ile etkileşimi göz önüne alınarak kaplamaların korozyon huyu ve adezyon dayanımı belirlenmeye çalışılmış, ikinci olarak da kaplamalar taban malzeme (MA8M ve AA6061-T4) açısından irdelenmiştir.

Bu çalışmayı mevcut literatür çalışmalarından ayıran belki de en önemli parametre kullanılan taban malzemelerdir. Çünkü şimdiye kadar araştırmacılar çalışmalarını Ti6Al4V alaşımı ve 300 serisi paslanmaz çelik üzerine yapılan HA kaplamalar üzerine yoğunlaştırmışlardır [28-30, 32-36, 39-41, 50, 65-67]. Kalsiyum fosfat bazlı seramik malzeme gurubundan olan Hidroksiapatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) seramikleri uzun bir süredir yaygın olarak kemik yerine kullanılmaktadır. Kemik yapısının inorganik bileşenine benzerliği nedeniyle sentetik HA 'ın kemik dokusu ile kimyasal bağ oluşturması klinik uygulamalarda özellikle metalik implantlar için önemli bir avantaj olmaktadır. Ancak, düşük mukavemet ve tokluğu nedeniyle HA yük taşıyıcı sistemlerde tek başına implant olarak kullanılamamaktadır. Metal ve alaşımları yüksek mukavemete sahip olmalarına rağmen kimyasal ve elektrokimyasal bozunmaya karşı oldukça duyarlıdır. İnsan vücudunda kullanılan birçok metalin bozunması klinik olarak kullanılan metal ve alaşımlarını; paslanmaz çelikler, kobalt alaşımları ve titanyum alaşımları ile sınırlandırmıştır.

Bu çalışmada ise, taban malzeme olarak, Mg ve Al alaşımı malzemeler tercih edilmiştir. Bu malzemelerin seçimindeki en büyük etkenler ise, bu metallerin düşük yoğunlukları ve fiyatlarıdır. Bu malzemeler üzerine yapılacak HA kaplamalar şayet korozyon ve adezyon açısından da olumlu sonuçlar ortaya koyarsa, bu konuda yapılan implant malzemelere alternatif teşkil edebilecektir. Günümüzde HA kaplamalar plazma sprej, PVD, CVD ve sol-jel gibi pek çok üretim yöntemiyle üretebilmektedirler [35-37, 39-42, 49-55]. Eğer taban malzeme olarak metal karakterli bir taban malzeme kullanılacaksa, genellikle plazma sprej yöntemi diğer yöntemlere göre ticari bazda tercih edilmektedir. Ancak sprej yöntemler çok yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyduğundan

beraberinde mikro yapısal faz değişimi, yorulma dayanımında düşüş ve korozyon direncinde azalma gibi oldukça önemli problemleri de birlikte getirmektedir. Bunlar; özellikle,

- i) Kaplama/tabana malzeme ara yüzeyinde zayıf adezyon,
- ii) Kaplama tabakasında heterojenlik ve
- iii) Çatlak oluşumudur.

Bu yöntemlerin oldukça karmaşık proses parametreleri olması ve kaplama maliyetlerinin yüksek oluşları da diğer önemli faktörlerdir.

Bu çalışmada kaplama yöntemi olarak sol-gel tekniği tercih edilmiştir, bunun sebebi; söz konusu yöntemin değişik boyutlardaki taban malzemelere uygulanabilir olması, maliyetinin düşük oluşu, kompleks şekillerin rahatça kaplanılabilme potansiyeli, kimyasal reaksiyon kontrollerinin tam olarak yapılabilmesi ve son zamanlarda HA kaplamaların üretilmesinde dikkat çekici bir potansiyele sahip olmasıdır.

İki farklı kaplama malzemesinin (nano/mikro-HA) üç farklı kaplama kalınlığında ($\sim 30\mu\text{m}$, $\sim 60\mu\text{m}$, $\sim 85\mu\text{m}$) Al ve Mg alaşımı taban malzemelere sol-jel oluşturularak daldırma çıkartma yöntemi ile kaplanması, kurutulması ve sinterlenmesi sonucu HA kaplı numuneler elde edilmiştir. Numune yüzeylerinde oluşan yapılar; EDX, XRD analizleri ve SEM mikro yapı görüntüleri ile kanıtlanmıştır. Numunelere uygulanan adezyon ve korozyon testleri sonucunda optimum parametreleri veren numuneler bulunmuştur.

Nano ve mikro-HA kaplı Mg alaşımı için EDX analizleri Şekil 3.23 ve 3.30'da gösterilmiştir. Söz konusu analizlerde yapılan biyoseramik kaplamalar sonrasında yüzeyde oluşan "Ca, P ve O" pikleri görülmektedir. Yine Mg alaşımı taban malzemelere yapılan nano ve mikro-HA kaplamaların korozyon öncesi yüzeylerinin incelendiği Şekil 3.51 ve 3.52'de ki XRD analizlerinde yüzeylerde " $\text{Ca}_4\text{P}_6\text{O}_{19}$, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, CaP_2O_7 , $\text{Ca}_3\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_4$ " yapılarının oluşması EDX analizlerini destekler niteliktedir. Korozyon öncesi EDX ve XRD analizleri yapılan nano ve mikro-HA kaplı, $\sim 30\mu\text{m}$ ve $\sim 85\mu\text{m}$ kaplama kalınlığına sahip Mg alaşımı numunelerin SEM mikro yapı görüntüleri Şekil 3.19, 3.20, 3.23, 3.26, 3.27 ve 3.30'da gösterilmiştir. Söz konusu SEM görüntüleri Şekil 3.15 ve 3.16'da ki HA kaplanmamış Mg alaşımı numuneler ile karşılaştırıldığında; Mg alaşımı numunelerin

yüzeylerinde, yukarıda bahsedilen yapıların oluşturduğu homojen kaplama kalınlığında olmayan, poroz yapılı HA kaplamaların oluştuğu görülmektedir.

Nano ve mikro-HA kaplı Al alaşımları için EDX analizleri ise Şekil 3.41 ve 3.48’de gösterilmiştir. Söz konusu analizlerde yapılan biyoseramik kaplamalar sonrasında yüzeyde oluşan “Ca, P ve O” pikleri görülmektedir. Yine Al alaşımı taban malzemelere yapılan nano ve mikro-HA kaplamaların korozyon öncesi yüzeylerinin incelendiği Şekil 3.59 ve 3.60’da ki XRD analizlerinde yüzeylerde “ $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ” yapısının oluşması EDX analizlerini destekler niteliktedir. Korozyon öncesi EDX ve XRD analizleri yapılan nano ve mikro-HA kaplı, $\sim 30\mu\text{m}$ ve $\sim 85\mu\text{m}$ kaplama kalınlığına sahip Al alaşımı numunelerin SEM mikro yapı görüntüleri Şekil 3.37, 3.38, 3.41 3.44, 3.45 ve 3.48’de gösterilmiştir. Söz konusu SEM görüntüleri Şekil 3.33 ve 3.34’te ki HA kaplanmamış Al alaşımı numuneler ile karşılaştırıldığında; Al alaşımı numunelerin yüzeylerinde, yukarıda bahsedilen yapının ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) oluşturduğu homojen kaplama kalınlığında olmayan, nano-HA kaplamalarda poroz yapılı, mikro-HA kaplamalarda porozitenin yanında kaplama kalınlığı arttıkça mikro-çatlakların daha belirgin olduğu HA kaplamaların oluştuğu görülmektedir.

Şekil 3.1’de ortalama adezyon dayanımları grafik haline dönüştürülen nano ve mikro-HA kaplı Mg alaşımı numuneler gösterilmiştir. Burada mikro-HA kaplı Mg alaşımı numunelerde kaplama kalınlığı arttıkça adezyon dayanımının düştüğü görülmektedir. Bu durum mikro-HA kaplı Mg alaşımı numunelerde en iyi adezyon dayanımını (9,28MPa) $\sim 30\mu\text{m}$ HA kaplı Mg alaşımı numunelerin verdiğini göstermektedir. Nano-HA kaplamalarda ise kaplama kalınlıklarının adezyon dayanımı açısından birbirine yakın değerler verdiği fakat en iyi adezyon dayanımını 9,37MPa ile $\sim 85\mu\text{m}$ nano-HA kaplı Mg alaşımı numunenin verdiği görülmektedir. Şekil 3.2’de ortalama adezyon dayanımları grafik haline dönüştürülen nano ve mikro-HA kaplı Al alaşımı numuneler gösterilmiştir. Burada mikro-HA kaplı Al alaşımı numunelerin 16-20,91 MPa arasında adezyon dayanımı gösterdiği görülmektedir. Burada mikro-HA kaplı Al alaşımı numunelerde en iyi adezyon dayanımını (20,91MPa) $\sim 30\mu\text{m}$ HA kaplı Al alaşımı numunelerin verdiğini göstermektedir. Nano-HA kaplamalarda ise kaplama kalınlıklarının adezyon dayanımı açısından birbirine yakın değerler verdiği fakat en iyi adezyon dayanımını 18,33 MPa ile $\sim 60\mu\text{m}$ nano-HA kaplı Al alaşımı numunenin verdiği görülmektedir.

Tüm korozyon testleri Ringer çözeltisi (yapay vücut sıvısı) içerisinde 37°C 'de ve pH=7,2' de yapılmıştır. Burada amaç, implantın çalışma koşullarını simüle edecek bir *in-vitro* ortam oluşturmaktır. Çünkü metalik implantlar insan vücudunda dinamik, aynı zamanda saldırgan bir ortam olan yaşayan hücrelere, dokulara ve vücut sıvısına maruz kalmaktadırlar.

Korozyon deneyleri öncesi, numunelerin açık devre potansiyel değişimleri (OCP) HA kaplı Al alaşımı numuneler için 60 dakika, Mg alaşımı numuneler için ise yaklaşık olarak 16 dakika boyunca zamana karşı olarak ölçülmüştür. Bu değerler numunelerin ön deneyleri esnasında elde edilen bulgular dikkate alınarak belirlenmiştir. Nano ve mikro-HA kaplı Mg alaşımı numunelerin kaplama kalınlığına bağlı olarak açık devre potansiyel değişimleri (OCP) (Şekil 3.3-3.4) bir arada değerlendirildiğinde; Tablo 3.2'de de görüldüğü gibi birbirine yakın değerler (-1471 ile -1485mV) verdiği görülmüştür. Burada en iyi OCP değerini (-1471) ~30µm kaplama kalınlığında mikro-HA kaplı Mg alaşımı numunenin verdiği görülmektedir. Nano ve mikro-HA kaplı Al alaşımı numunelerin kaplama kalınlığına bağlı olarak OCP grafikleri (Şekil 3.7-3.8) bir arada incelendiğinde Tablo 3.3'de de görüldüğü gibi nano-HA kaplı Al alaşımı numunelerde OCP değeri -1204 ile -1211mV arasında değişirken, mikro-HA kaplı Al alaşımı numunelerde -1223 ile -1253mV arasında değişmektedir. Şekil 3.11 ve Şekil 3.12'de nano ve mikro-HA kaplı Al ve Mg alaşımlarının OCP grafikleri incelendiğinde; taban malzemesi Mg alaşımı olan HA kaplı numunelerin hem nano hemde mikro-HA kaplamalarda, taban malzemesi Al alaşımı olan kaplamalara göre Ringer Solüsyonu içerisinde daha erken kararlı hale geldiği görülmektedir.

Numunelerin polarizasyon taramaları (PDS) ise HA kaplı Mg alaşımı numuneler için -0,7V, Al alaşımı numuneler için -0,3V katodik potansiyelden başlayarak polarizasyon eğrileri elde edilinceye kadar devam edilmiştir. 1mV/s'lik tarama hızlarında gerçekleştirilen bu testler sonucunda şu sonuçlar elde edilmiştir. Şekil 3.5 ve 3.6'da kaplama kalınlıklarına göre nano ve mikro-HA kaplı Mg alaşımı numunelerin polarizasyon-akım (PDS) eğrileri verilmiştir. Bu eğrilerden elde edilen parametreler Tablo 3.2'de toplanmıştır ve numunelerin korozyon eğilimlerini belirlemek için β_A , β_C büyüklükleri karşılaştırılmıştır. Buna göre Mg alaşımı için; nano kaplamalarda kaplama kalınlığı artarken anodik aktivitelerin azaldığı, katodik aktivitelerin arttığı, mikro

kaplamalar için ise kaplama kalınlığı arttıkça anodik ve katodik aktivitelerin daha yoğun olduğu söylenebilir. Yine Tablo 3.2’de mikro-HA kaplamalarda kaplama kalınlığı arttıkça korozyon akım yoğunluğu değerlerinin artması, nano-HA kaplamalarda ise kaplama kalınlığı arttıkça korozyon akım yoğunluğu değeri düşmektedir. Mg alaşımı üzerine kaplanan nano ve mikro-HA kaplamalar Şekil 3.5 ve 3.6’da gösterilen PDS eğrilerinden elde edilen verilerin toplandığı Tablo 3.2’de ki akım yoğunluğu değeri açısından değerlendirildiğinde en iyi sonucu ($2,46\mu\text{A}/\text{cm}^2$) $\sim 30\mu\text{m}$ kaplama kalınlığında mikro-HA kaplı Mg alaşımı numunede verdiği görülmektedir ve mikro-HA kaplı Mg alaşımı numunelerin nano-HA kaplı Mg alaşımı numunelere göre daha iyi akım yoğunluğu değeri verdikleri görülmektedir. Yine adezyon deneyleri sonucunda (Şekil 3.1) Mg alaşımı taban malzeme yüzeyinin mikro-HA kaplamalarda en iyi sonucu $\sim 30\mu\text{m}$ kaplama kalınlığında vermesi yüzeydeki tutunmanın korozyona uğrama bakımından doğru orantılı bir şekilde meydana geldiğini göstermektedir.

Şekil 3.9 ve 3.10’da kaplama kalınlıklarına göre nano ve mikro-HA kaplı Al alaşımı numunelerin polarizasyon-akım (PDS) eğrileri verilmiştir. Bu eğrilerden elde edilen parametreler Tablo 3.3’de toplanmıştır. Numunelerin β_A , β_C büyüklükleri karşılaştırıldığında nano-HA kaplı Al alaşımı numunelerde kaplama kalınlığı arttıkça anodik ve katodik eğimlerin arttığı görülmektedir. Numuneler, korozyon akım yoğunluğu açısından değerlendirildiğinde; nano ve mikro-HA kaplamalarda en düşük akım yoğunluğunu ($4,52\mu\text{A}/\text{cm}^2$) ile $\sim 30\mu\text{m}$ nano-HA kaplı Al alaşımı numunenin, en yüksek akım yoğunluğunu ($9,44\mu\text{A}/\text{cm}^2$) ise $\sim 30\mu\text{m}$ mikro-HA kaplı Al alaşımı numunenin verdiği tespit edilmiştir. Yine Al alaşımı üzerine nano ve mikro-HA kaplamalar korozyon potansiyeli açısından değerlendirildiğinde; nano-HA kaplı numunelerin mikro-HA kaplı numunelere göre daha soy korozyon potansiyeline sahip olduğu görülmüştür. Nano ve mikro-HA kaplı Al alaşımı numuneler çukurcuk korozyonu potansiyeli açısından incelendiğinde $\sim 30\mu\text{m}$ nano-HA kaplı numune ile, $\sim 60\mu\text{m}$ mikro-HA kaplı Al alaşımı numunelerin en düşük çukurcuk korozyonu potansiyelini (-623mV) gösterdikleri tespit edilmiştir. Söz konusu sonuçlar bir arada değerlendirildiğinde nano ve mikro-HA kaplı Al alaşımı numuneler arasında optimum korozyon direnci gösteren numunenin $\sim 30\mu\text{m}$ nano-HA kaplı Al alaşımı numune olduğu söylenebilir. Nano-HA kaplı Al alaşımı numuneler içerisinde -1204mV ile en iyi açık devre potansiyeline sahip numune olan ve SEM görüntüleri ile EDX analizi Şekil 3.46-3.50 arasında verilen $\sim 85\mu\text{m}$ kaplama kalınlığına

sahip Al alaşımı numune olmasına rağmen nano ve mikro-HA kaplı Al alaşımı numuneler içerisinde en aktif çukurcuk korozyonu potansiyeli (-646mV) de söz konusu numunede görülmüştür.

Her iki alaşımında OCP eğrilerinin zamana bağlı olarak benzer davranış sergiledikleri diğer bir ifade ile daldırma süresi arttıa potansiyellerinin daha soy değerlere kaydığı söylenebilir (şekil 3.3, 3.4, 3.7 ve 3.8). Ancak, başlangıç potansiyel değerlerine göre taban malzemesi Al alaşımı olan HA kaplı numunelerin, taban malzemesi Mg alaşımı olan HA kaplı numunelere oranla çok daha belirgin bir artış göstermektedirler. Tablo 3.2 ve 3.3'e göre, en soy serbest potansiyel -1204mV ile 85m nano-HA kaplı Al alaşımı numunelerde elde edilirken, en aktif potansiyel ise -1485mV ile ~85m mikro-HA kaplı Mg alaşımı numunelerde ölçülmüştür. Burada dikkati çeken diğer bir husus ise, tüm numunelerde OCP değerlerinin zaman ilerledikçe birbirlerine oldukça yaklaştıklarıdır (şekil 3.11 ve 3.12).

Polarizasyon eğrileri dikkatli incelendiğinde katodik bölge eğrilerinin aynı akım potansiyel değerlerinde olmasına karşın, korozyon potansiyeli üzerinde, anodik akımlarda korozyon öncesi ve korozyon sonrası SEM mikro yapı görüntüleri şekil 3.19-3.32 arasında verilen nano ve mikro-HA kaplı Mg tabanlı malzemelerde ani artışlar olduğu, ancak korozyon öncesi ve korozyon sonrası SEM mikro yapı görüntüleri şekil 3.37-3.50 arasında verilen nano ve mikro-HA kaplı Al tabanlı kaplamaların pasifleştiği görülmektedir (şekil 3.13 ve 3.14). Mg tüm metaller içerisinde bilinen en aktif metaldir ve çoğu uygulamalarda kurbanlık anot olarak kullanılmaktadır. Kaplama sonrası yapılan SEM incelemelerinde (şekil 3.19, 3.20, 3.23, 3.26, 3.27 ve 3.30) yüzeydeki kaplamaların karnabahar yapısında oldukça poroz oldukları anlaşılmıştı. Mg numenlerin polarizasyon eğrilerinde anodik alanda hiçbir pasifleşme göstermeksizin hızlı bir şekilde korozyona uğraması akla kaplama içerisindeki bu poroz yapının aktifleşmesinden ve elektrolitin taban malzeme ile etkileşiminden kaynaklanmış olabileceğini getirmektedir. Yinede elde edilen kaplamalar koruyuculuk bakımından saf Mg'a göre oldukça iyi sayılabilirler. Çünkü; saf Mg, NaCl karakterli çözelti içerisinde korozyon potansiyeli yaklaşık -1730mV civarındadır. Bu çalışmada elde edilen korozyon potansiyel değerleri ise bu değere nazaran yaklaşık 300mV daha soy değerlerdedir. İyi bilinmektedir ki, oksit filminin ve/veya HA kaplamanın elektriksel direnci, taban malzemenin elektriksel direnci ile kıyaslanmayacak kadar

yüksektir, her iki bileşen arasındaki bu farklılık polarizasyon sırasında aktifleşme ve korozyonun poroz gözenekler içerisindeki bu zayıf noktalarda devam etmesine yol açmış olabilir. Ayrıca, literatüre göre, HA kaplamaların korozyon direnci kaplama porozitesi azaldıkça artmaktadır.

Şekil 3.13'te nano ve Şekil 3.14'te mikro-HA kaplı Mg ve Al alaşımı numunelerin polarizasyon-akım eğrilerinin bir arada verildiği grafikler incelendiğinde her iki kaplama türünde de Mg alaşımı numunelerin Al alaşımı numunelere göre daha aktif korozyon potansiyeline sahip oldukları görülmektedir. Bu durumun kaplanmamış Al ve Mg alaşımları için de geçerli olduğu; işlemsiz Mg alaşımlarının korozyon öncesi ve korozyon sonrası SEM mikro yapı görüntülerinin verildiği Şekil 3.15, 3.16, 3.17 ve 3.18 ile işlemsiz Al alaşımı numunelerin korozyon öncesi ve korozyon sonrası SEM mikro yapı görüntülerinin verildiği Şekil 3.33, 3.34, 3.35 ve 3.36'nın karşılaştırılması ile de anlaşılabilmektedir.

Taban malzemenin elektriksel iletkenliği kaplama tabakasının elektriksel iletkenliği ile kıyaslanmayacak kadar yüksektir. Diğer bir ifade ile HA kaplama hemen hemen yalıtkandır. Ancak, kaplama içerisindeki poroz yapı ve kaplama tabakasındaki çatlaklar ve bu çatlaklar içerisindeki kanallar elektrolitin taban malzemeye sızmasını ve bu noktalarda yerel anot/katot alanının artmasına sebep olacaktır. Sonuçta adına büyük katot/küçük anot etkisi adı verilen ve korozyonun derinlemesine ilerlediği oldukça tehlikeli bir durum oluşacaktır. Bu durumda korozyon yüzeysel bir gelişim yerine bu çatlaklar boyunca ilerlemesini sağlayacaktır. Bu tür korozyona çatlak korozyonu adı verilmektedir ve lokalize (çukurcuk) korozyonunun bir türüdür. Al ve Mg alaşımı taban malzemelerin kullanıldığı HA kaplamaların nano ve mikro kaplı numuneler açısından benzer korozyon morfolojisi sergilediği SEM mikro yapı incelemelerinden anlaşılmaktadır (Şekil 3.15-3.50).

Şekil 3.37-3.50 arasında 1000 ve 20000 büyütmede SEM mikro yapı görüntüleri verilen mikro ve nano-HA kaplı Al alaşımı numunelerin polarizasyon eğrileri incelendiğinde (Şekil 3.9 ve 3.10) polarizasyonun katodik bölgesinde potansiyel artıyorken akımında aynı oranda hızlı bir şekilde azaldığı görülmektedir. Bu durum hem nano hem de mikro-HA kaplamalar için geçerlidir. Bu durum Al alaşımı taban malzeme kullanılan HA

kaplamaların aktivasyon kontrollü bir korozyon mekanizması ile korozyona uğradıklarını göstermektedir. Polarizasyon eğrileri incelendiğinde, yüzeyinde daha ince bir kaplama kalınlığı elde edilen $\sim 30\mu\text{m}$ kaplama kalınlığına sahip nano-HA kaplı Al alaşımı numunenin daha soy korozyon potansiyeline sahip olduğu görülmektedir. Tablo 3.3'e göre mikro HA kaplı Al alaşımı numunelerin korozyon akım yoğunlukları nano kaplamalara göre daha büyüktür. Bu durum Şekil 3.44-3.50 arasında korozyon öncesi ve korozyon sonrası SEM görüntüleri verilen nano-HA kaplamalarda yüzeyde olan indirgenme reaksiyonları sonucu kaplama içerisindeki poroz yapının, oksit filminin kendini mikro-HA kaplı Al alaşımı numunelerdeki mikro çatlakların bulunduğu yapıya göre (Şekil 3.37-3.43) daha kolay tamir edebildiğini göstermektedir. Bu durumu nano ve mikro HA kaplı Al alaşımı numunelerin XRD analizlerinde (Şekil 3.59-66) korozyon öncesi yüzey yapılarına ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) ek olarak korozyon sonrasında yüzeyde yeni "Ca, P" yapılarının (CaP_2O_6 , $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{NaCa}(\text{PO}_4)$, NaCaPO_2) oluşması da desteklemektedir.

Yine Mg alaşımı numunelerin XRD analizleri incelendiğinde (Şekil 3.51-3.58) kaplama sonrası yüzeyde oluşan "Ca-P" yapılarına ($\text{Ca}_4\text{P}_6\text{O}_{19}$, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, CaP_2O_7 , $\text{Ca}_3\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_4$) ek olarak korozyon deneyleri sonrasında yeni "Ca, P" yapılarının (CaP_2O_6 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, $\text{Ca}_3\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_4$, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) da oluştuğu bunun da "Ca, P" yoğunluğunu artırdığı görülmüştür. İlerleyen aşamada Mg alaşımı taban malzemesi üzerinde oluşan biyoseramik kaplamanın poroz yapısından dolayı elektrolitin taban malzemeye sızması ve bu noktalarda yerel anot/katot alanının artmasına neden olmaktadır. Sonuç olarak hem filiform korozyon hem de büyük katod/küçük anot etkisi adı verilen ve korozyonun derinlemesine ilerlediği bir durum oluşmaktadır. Bu durumda korozyon yüzeysel bir gelişim yerine bu çatlaklar boyunca ilerleyecektir. Mg taban malzeme üzerine kaplanan tüm HA kaplamaların benzer korozyon morfolojisi sergilediği Şekil 3.21, 3.24, 3.28 ve 3.31' de görülmektedir. Mg alaşımı numunelerin ön deneylerinin yapıldığı aşamada korozyon testinin polarizasyon eğrisinin oluşumundan sonra devamında kaplama filminin de kopmasıyla yüzeyin sürekli olarak aktiflik-pasiflik göstererek aşındığı tespit edilmiştir.

HA kaplı Mg alaşımı numunelerin XRD analizleri kaplama kalınlıkları açısından incelendiğinde; Şekil 3.57'de korozyon öncesi farklı kaplama kalınlıklarındaki nano ve mikro-HA kaplamalarda aynı yapıların oluştuğu görülmüştür. Yine Şekil 3.58'de korozyon

sonrasında da farklı kaplama kalınlıklarında aynı yapıların oluştuğu görülmektedir. Mg alaşımı taban malzemelerin kullanıldığı mikro-HA kaplı numunelerde kaplama kalınlığı arttıkça korozyon direncinin düşmesi bu grupta $\sim 30\mu\text{m}$ kaplama kalınlığına sahip mikro-HA kaplı numuneyi öne çıkarmıştır. Yine $\sim 30\mu\text{m}$ kaplama kalınlığına sahip mikro-HA kaplı Mg alaşımı numunenin açık devre potansiyeli, akım yoğunluğu, anodik ve katodik eğimler açısından nano-HA kaplı Mg alaşımı numunelerden daha üstün korozyon performansı gösterdiği tespit edilmiştir. Şekil 3.1’de verilen adezyon dayanımları da dikkate alındığında bu numunenin 9,28MPa adezyon dayanımına sahip olduğu görülmektedir. Bu durum bize nano ve mikro-HA kaplı Mg alaşımı numuneler arasında optimum şartları taşıyan numunenin korozyon öncesi ve korozyon sonrası SEM mikro yapı görüntüleri Şekil 3.19 ile 3.22 arasında verilen $\sim 30\mu\text{m}$ kaplama kalınlığına sahip mikro-HA kaplı Mg alaşımı numune olduğunu göstermektedir.

HA kaplı Al alaşımı numunelerin XRD analizleri kaplama kalınlığı açısından incelendiğinde; Şekil 3.65’de korozyon öncesi farklı kaplama kalınlıklarındaki nano ve mikro-HA kaplamalarda aynı yapıların oluştuğu görülmüştür. Yine Şekil 3.66’da korozyon sonrasında da farklı kaplama kalınlıklarında da aynı yapıların oluştuğu görülmektedir. Al alaşımı taban malzemelerin kullanıldığı HA kaplı numunelerde optimum parametreleri sağlayan numuneyi seçecek olursak; Nano ve mikro-HA kaplı Al alaşımı numunelerin açık devre potansiyelleri dikkate alındığında; -1204 ile -1211mV arasında değişen değerlerle nano-HA kaplı numuneler öne çıkmaktadır. Nano-HA kaplı Al alaşımı numuneler arasında ise; gerek korozyon ve çukurcuk korozyonu potansiyeli gerekse anodik ve katodik eğimler dikkate alındığında $\sim 30\mu\text{m}$ kaplama kalınlığında nano-HA kaplı Al alaşımı numunenin korozyon dayanımı açısından optimum şartları taşıdığına karar verilmiştir. Adezyon dayanımları açısından nano ve mikro-HA kaplı Al alaşımı numuneler incelendiğinde (Şekil 3.2) nano-HA kaplı numunelerin kaplama kalınlığı ($\sim 30\mu\text{m}$, $\sim 60\mu\text{m}$, $\sim 85\mu\text{m}$) sırasına göre birbirine yakın (17,66- 18,33-16,48 MPa) adezyon dayanımı gösterdikleri nano ve mikro-HA kaplamalar içerisinde en iyi adezyon dayanımını 20,91MPa ile $\sim 30\mu\text{m}$ mikro-HA kaplı Al alaşımı numunenin gösterdiği görülmüştür. Yalnız $\sim 30\mu\text{m}$ mikro-HA kaplı Al alaşımı numunenin korozyon akım yoğunluğu, diğer numunelere göre en üst seviyede ($9,44\mu\text{A}/\text{cm}^2$) olduğu için; hem korozyon hem de adezyon dayanımı açısından optimum şartları sağlayan numunenin $\sim 30\mu\text{m}$ kaplama kalınlığında nano-HA kaplı Al alaşımı numune olduğuna karar verilmiştir.

İki taban malzeme arasında bir seçim yapacak olursak $\sim 30\mu\text{m}$ kaplama kalınlığında nano-HA kaplı Al alaşımı numunenin hem korozyon dayanımı hemde adezyon dayanımı açısından $\sim 30\mu\text{m}$ kaplama kalınlığına sahip mikro-HA kaplı Mg alaşımı numuneden daha iyi sonuçlar verdiği görülmektedir.

Biyomalzemeler, biyolojik sistemle etkileşim halinde olan ve minimum hasar ile uzun süre hizmet vermesi beklenen aygıtlar olarak imal edilirler. Burada biyomalzemedan beklenen en önemli özellik, malzeme ile vücut dokusunun birbirleri üzerinde uygunsuz ve istenmeyen bir etki oluşturmada bir arada bulunmalarıdır. Biyouyumluluk, bir malzemenin ‘vücutla uyuşabilir’ bir malzeme olması yani kendisini çevreleyen dokuların normal değişimlerine engel olmayan ve dokuda istenmeyen tepkiler (iltihaplanma, pıhtı oluşumu, vb) meydana getirmeyen bir malzeme özelliği olarak tanımlanmaktadır. Şekil 3.22, 3.25, 3.29, 3.32’de mikro-HA kaplı Mg alaşımı numunelerin korozyon sonrası yüksek büyütmelelerdeki SEM görüntüleri sunulmuştur. Görüntüler incelendiğinde, ortaya çıkan iğnemsî yapı magnezyum alaşımının tipik korozyon morfolojisini göstermektedir. Bu durum, HA kaplamanın Mg taban malzeme üzerinde korozyon esnasında bütünlüğünü koruyamadığının göstergesidir. Yapılan çalışmalarda, paslanmaz çelik bazlı malzeme üzerine yapılan HA kaplamalarda da implant malzemelerin uzun vadeli kullanımında yüzeyindeki koruyucu oksit tabakanın yetersiz kaldığı ve vücut ortamına taban malzeme bileşenlerinden Fe, Cr ve Ni iyon salınımına olanak verdiği tespit edilmiştir [41, 44]. Bu nedenle normal kemik oluşumunda korozyon ürünlerinin olumsuz etkisinden kaçınmak için metal iyonu salınımının engellenmesi gerekmektedir. Mg alaşımı taban malzemelerin kullanıldığı kaplamalarda bunun tam olarak başılamadığı görülmektedir.

Çoğu mühendislik uygulamalarında magnezyumun birçok avantajına rağmen en büyük dezavantajı; onun elektrolitik ve sulu ortamlardaki düşük korozyon direncidir. İdrar ile zararsız bir şekilde dışarı atılan non-toksik (toksik olmayan) bir çözünün oluşumu olan magnezyum bazlı implantların *in-vivo* korozyonu biyomalzeme uygulamaları için ilgi çekici bir özellik durumundadır. Dahası fonksiyonel rolleri ve kemik dokusunda bulunuşlarından dolayı; aslında magnezyum, yeni kemik dokunun büyümesi üzerine uyarıcı bir etkiye sahip olabilir [19, 20]. Böylece Mg ve Mg alaşımları hafif, bozunabilir, yük taşıyıcı olarak kemik doku iyileşip nihayetinde doğal doku ile yer değiştiriyorken 12-18 haftadan daha fazla bir süre mekanik güvenilirliğini koruyan ve vücutta kalabilen

ortopedik implantlar olarak uygulanabilirler [21, 22]. İmplantta ev sahipliği yapan doku ile hızlı bir şekilde etkileşim içerisine girilen korozyon sürecinde hidrojen gazı çıkışı, doku yeterince iyileşmeden önce saf Mg' un mekanik bütünlüğünün düşmesi, fizyolojik çevrenin yüksek klorit çevresi ve fizyolojik pH'ı (7,4-7,6), oldukça çabuk oksitlenebilmesi en büyük dezavantajıdır [22].

5. ÖNERİLER

Mevcut metalik biyomalzemeler (titanyum alaşımları vb.) vücutta kalma süresi bakımından Mg' a göre daha uygunken, muhtemelen Mg bazlı implantlar ile başlangıçta biraz başarılı olunmasına rağmen *in-vivo* korozyon süreci boyunca gaz üretiminden dolayı kullanılamaz hale gelir. Alaşım elementi kullanılarak ve koruyucu kaplamalar yapmak suretiyle toksik olmayan ve biyouyumlu olan malzemelerle magnezyumun korozyona uğrama oranının uygun hale getirilmesi olasılığı vardır [9, 22]. Bu amaca yönelik olarak yaptığımız ~30µm kaplama kalınlığındaki mikro tane boyutunda (~35µm) HA kaplı Mg alaşımı numunenin kullanılabilir olduğunu düşünmekteyiz. Yapılan biyoseramik kaplamalar sayesinde metalik implantlar (Biyoseramik kaplı MA8M ve AA6061-T4) vücut sıvısı ve hücreler tarafından daha iyi kabul edilecektir. Bu malzemenin canlı hayvan dokusu üzerinde denenmesi bize daha belirleyici sonuçlar verecektir.

Deneyler sonucunda; Al alaşımı taban malzeme kullanılarak optimum değerleri sağlayan ~30µm kaplama kalınlığındaki nano (~20nm) HA kaplı numuneler, düşük yoğunluğu ve yapılan biyoseramik kaplama sayesinde vücut sıvısı ve hücreler tarafından işlemsiz kullanıma göre daha iyi kabul edileceğinden, aşırı yükler altında ve sürtünmeye maruz kalmayan ortopedik bölgelerde, diş implantları, operasyonel (ameliyat) enstrümanları, ortopedik kemik kırık plakaları ve diğer bazı uygulamalarda kullanılabilir. Bu amaçla hem “Ti” alaşımı gibi pahalı hem de 316L gibi ağır malzemeler yerine daha ekonomik ve hafif, HA kaplı kemik dokuyla entegrasyonu ve biyouyumluluğu geliştirilen Al alaşımı kullanılabilir. Bu malzemelerin canlı hayvan dokusu üzerinde denenmesi bize biyouyumluluk, kemik entegrasyonu ve biyomekaniği açısından daha belirleyici sonuçlar verecektir.

KAYNAKLAR

- [1] **Gümüşderelioğlu, M.**, 2002. Biyomalzemeler, TÜBİTAK Bilim ve Teknik Dergisi Temmuz Sayısı Eki, Ankara, 1-3.
- [2] **Agraval, C. M.**, 1998. Reconstructing The Human Body Using Biomaterials, JOM., **50**, 31-35.
- [3] **Wintermantel, E., Mayer, J., vd.**, 1996. Tissue engineering scaffolds using superstructures, Biomaterials, 83-91.
- [4] **Özkan, E.**, 2006. Wear and corrosion behaviors of electrochemically deposited bioactive hydroxyapatite coatings on implant materials, Yüksek Lisans Tezi, İzmir.
- [5] **Gökçek, E.**, 2006. Ortopedik implant ve protez tasarımı için biyomalzemelerin mekanik özelliklerinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, ZKÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak.
- [6] **Staiger, M.P., vd.**, 2006. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review, Biomaterials, **27**, 1728-1734.
- [7] **Ayhan, H.**, 2002. Metalik biyomalzemeler, TÜBİTAK Bilim Teknik Dergisi, Ankara, 4.
- [8] **Jacobs ve Gilbert**, 1998. Urban RM. Corrosion of metal orthopaedic implants, Journal of Bone Joint Surgery, **80**, 268–282.
- [9] **Lhotka, C., Szekeres, T., vd.**, 2003. Four-year study of cobalt and chromium blood levels in patients managed with two different metal-on-metal total hip replacements, Journal of Orthopaedic Research, **21**, 189–195.
- [10] **Jacobs, J.J., Skipor, A.K., vd.**, 1998. Metal release in patients who have had a primary total hip arthroplasty, The Journal of Bone and Joint Surgery, **80**, 1447–1458.
- [11] **Granchi, D., Ciapetti, G., vd.**, 1999. Cytokine release in mononuclear cells of patients with Co–Cr hip prosthesis, Biomaterials, **20**, 1079–1086.
- [12] **Niki, Y., Matsumoto H, vd.**, 2003. Metal ions induce bone-resorption cytokine production through the redox pathway in synoviocytes and bone marrow macrophages, Biomaterials, **24**, 1447–1457.
- [13] **Wang, M.L., Nesti LJ, vd.**, 2002. Titanium particles suppress expression of osteoblastic phenotype in human mesenchymal stem cells, Journal of Orthopaedic Research, **20**, 1175–1184.
- [14] **Yılmaz, N.**, 2006. Çeşitli paslanmaz çeliklerin biyokorozyonunun incelenmesi ve direncinin artırılması, Bilim Uzmanlık Tezi, ZKÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak.

- [15] **Korkusuz ve Şenköylü.,** 2003. Sert doku biyomateryal etkileşimleri-1: Genel kavramlar ve kemik metal etkileşimleri, Artroplasti Artroskopik Cerrahi, **14**, 51-57.
- [16] **Aksakal, B., vd.,** 2004. Metallurgical failure analysis of various implant materials used in orthopedic applications, Journal of Failure Analysis and Prevention, **4**, 17-23.
- [17] **Saris, NEL.,** 2000. Magnesium: an update on physiological, clinical and analytical aspects, Clinica Chimica Acta, **294**, 1–26.
- [18] **Vormann, J.,** 2003. Magnesium: nutrition and metabolism. Molecular Aspects of Medicine, **24**, 27–37.
- [19] **Zreiqat, H., Howlett, C.R., vd.,** 2002. Mechanisms of magnesium-stimulated adhesion of osteoblastic cells to commonly used orthopaedic implants, Journal of Biomedical Material Research, **62**, 175–184.
- [20] **Yamasaki, Y., Yoshida, Y., vd.,** 2002. Synthesis of functionally graded MgCO₃apatite accelerating osteoblast adhesion, Journal of Biomedical Material Research, **62**, 99–105.
- [21] **Wen, C.E., Mabuchi, M., vd.,** 2001. Processing of biocompatible porous Ti and Mg, Scripta Materialia, **45**, 1147–1153.
- [22] **Witte, F., Kaese, V., vd.,** 2005. In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response, Biomaterials, **26**, 3557–3563.
- [23] **Askeland, D.R.,** 1998. Malzeme Bilimi ve Mühendislik Malzemeleri, Nobel Yayınları, Ankara.
- [24] **URL-1,** <http://www.biltek.tubitak.gov.tr/bilgipaket/periodydik/kullanim1.html#Al>, 15 Mart 2011.
- [25] **Rice, R.C.,** 2003. Metallic Materials Properties Development and Standardization, Scientific Report, U.S. Department of Transportation, Virginia.
- [26] **Khor, K.A., vd.,** 2000. Microstructure investigation of plasma sprayed HA/Ti6Al4V composites by TEM, Material Science and Engineering A, **281**, 221-228.
- [27] **Zhao, Y.T., vd.,** 2006. Microstructure and bond strength of HA(+ ZrO₂ + Y₂O₃)/Ti6Al4V composite coatings fabricated by RF magnetron sputtering, Surface & Coatings Technology, **200**, 5354– 5363
- [28] **Xiang L., vd.,** 2009. Fabrication and characterization of porous Ti6Al4V parts for biomedical applications, Materials Letters, **63**, 403–405.
- [29] **Saitova, L.R.,** 2009. Fatigue behavior of ultrafine-grained Ti–6Al–4V ‘ELI’ alloy for medical applications, Materials Science and Engineering A, **503**, 145–147.

- [30] **Daneu ve Aleksander.**, 2009. Hydrothermal synthesis of a nanocrystalline anatase layer on Ti6Al4V implants, *Surface & Coatings Technology*, **203**, 1462–1468.
- [31] **Ayhan, H.**, 2002. Biyoseramikler, TÜBİTAK Bilim Teknik Dergisi Temmuz Sayısı Eki, Ankara, 6-7.
- [32] **Xu, J.L., Liu, F., vd.**, 2009. Formation of Al₂O₃ coating on NiTi alloy By micro-arc oxidation method, *Current Applied Physics*, **9**, 663-666.
- [33] **Yılmaz, Ş.**, 2009. An evaluation of plasma-sprayed coatings based on Al₂O₃ and Al₂O₃–13 wt.% TiO₂ with bond coat on pure titanium substrate, *Ceramics International*, **35**, 2017-2022.
- [34] **Wu, Zen-jun., vd.**, 2006. Fabrication and characterization of hydroxyapatite/Al₂O₃ biocomposite coating on titanium, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **16**, 259-266.
- [35] **Wen, C. E., vd.**, 2007. Hydroxyapatite/titana sol-gel coatings on titanium-zirconium alloy for biomedical applications, *Acta Biomaterialia*, **3**, 403-410.
- [36] **Yen, S. K., vd.**, 2006. Characterization of electrolytic HA/ZrO₂ double layers coating on Ti-6Al-4V implant alloys, *Materials Science & Engineering C*, **26**, 65-77.
- [37] **Li Quing., Zhong, X., vd.**, 2008. Preparation and corrosion resistance studies of zirconia coating on fluorinated AZ91D magnesium alloys, *Progress in Organic Coating*, **63**, 222-227.
- [38] **Ma, N., Fan, X., vd.**, 2009. Ag-TiO₂/HAP/Al₂O₃ bioceramic composite membrane: Fabrication, characterization and bactericidal activity, *Journal of Membrane Science*, **336**, 109-117.
- [39] **Büyüksağış, A.**, 2010. 316L Paslanmaz çelik ve Ti6Al4V alaşımı üzerine Sol Jel yöntemi ile Hidroksiapatit (HAP) kaplanması, *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, **7**, 1-11.
- [40] **Ak Azem ve Çakır.**, 2009. Sol-Jel yöntemi ile implant kalite 316L paslanmaz çelik üzerine üretilen hidroksiapatit kaplamanın morfolojisi üzerine ısıtılmanın etkisi, *Anadolu University Journal of Science and Technology*, **10**, 291-298.
- [41] **Balamurugan, A., vd.**, 2007. In vitro biological, chemical and electrochemical evaluation of titania reinforced hydroxyapatite sol-gel coatings on surgical grade 316L SS, *Materials Science and Engineering C*, **27**, 162-171.
- [42] **Cannillo, V., vd.**, 2009. In vitro characterisation of plasma-sprayed apatite/wollastonite glass-ceramic biocoatings on titanium alloys, *Journal of The European Ceramic Society*, **29**, 1665-1667.

- [43] **Denkena ve Witte.,** 2005. Degradable implants made of magnesium alloys, Proc. Of 5th euspen international conference, Montpellier, May 2005 (Fransa)
- [44] **Doğdu, N., vd.,** 2005. Femurda kullanılan 316L Malzemesinin analizi ve Korozyon Tespiti, National Symposium on Biomedical Engineering, İstanbul.
- [45] **Gao Jia-cheng vd.,** 2008. Corrosion behavior of Mg and Mg-Zn alloys in simulated body fluid, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, **18**, 588-592.
- [46] **Takemoto, S., vd.,** 2009. Corrosion mechanism of Ti-Cr alloys in solution containing fluoride, Dental Materials, **25**, 467-472.
- [47] **Thamaraiselvi ve Rajeswari.,** 2004. Biological evaluation of bioceramic materials—A review, Trends Biomater Artif Organs, **18**, 9–17.
- [48] **Stanishevsky ve Holliday.,** 2007. Mechanical properties of sol-gel calcium titane bioceramic coating on titanium, Surface & Coating Technology, **202**, 1236-1241.
- [49] **Evcin, A., vd.,** 2009. Coating of hydroxyapatite powder by plasma spray method on stainless steel, 5. Uluslar Arası İleri Teknolojiler Sempozyumu, Karabük, 13-15 Mayıs 2009.
- [50] **Aksakal ve Hanyaloğlu.,** 2008. Bioceramic dip-coating on Ti-6Al-4V and 316L SS implant materials, J. Mater. Sci: Mater. Med., **19**, 2097-214.
- [51] **Kwok , C.T., vd.,** 2009. Characterization and corrosion behavior of hydroxyapatite coating on Ti6AlV4 fabricated by electrophoretic deposition, Applied Surface Science, **255**, 6736-6744.
- [52] **Zheng, Y. F., vd.,** 2008. Enhanced corrosion resistance of Zr coating on biomedical TiNi alloy prepared by plasma immersion ion implantation and deposition, Applied Surface Science, **255**, 512-514.
- [53] **Wu, G., Zeng, X., vd.,** 2006. Preparation and characterization of ceramic/metal duplex coatings deposited on AZ31 magnesium alloy by multi-magnetron sputtering, Materials Letters, **60**, 674-678.
- [54] **Yang, J.X., vd.,** 2008. Ion-beam assisted deposited C-N coating on magnesium alloys, Surface & Coatings Technology, **202**, 5737-5741.
- [55] **Hu, J., Shaokang, G., vd.,** 2009. Corrosion protection of AZ31 magnesium alloy by a TiO₂ coating prepared by LPD method, Surface & Coatings Technology, **203**, 2017-2020.
- [56] **Evcin, A.,** 2006. Kaplama teknikleri ders notları (coating-2, coating-8, coating-9), Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi, Afyon

- [57] **Wang ve Bierwagen.,** 2009. Sol–gel coatings on metals for corrosion protection, Progress in Organic Coatings, **64**, 327–338
- [58] **Üneri, S.,**1998. Korozyon ve Önlenmesi, Korozyon Derneği Yayınları, Ankara, 261.
- [59] **Saklakoğlu, N.,** 2010, Korozyon ders notu, Celal Bayar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü, Manisa.
- [60] **URL-2,** <http://erdenerkimya.com/KorozyonNormlari.aspx>, Korozyon Normları, 15 Ocak 2011.
- [61] **Doruk, M.,** 1982. Korozyon ve Önlenmesi, ODTÜ Mühendislik Fakültesi Yayınları, Ankara.
- [62] **Sarıtaş, S.,** 1995. Engineering Metallurgy and Metarials, Gazi Üniversitesi Yayınları, Ankara.
- [63] **Yalçın ve Koç.,** 1998.Mühendisler için korozyon, Kimya Mühendisleri Odası,Ankara.
- [64] **Yalçın ve Koç.,** 1999. Katodik Koruma, Palme Yayınları, Ankara.
- [65] **Aydoğdu ve Aydınol.,** AISI 316L Tipi Östenitik Paslanmaz Çeliklerin Tanelerarası Korozyona Duyarlılığının Elektrokimyasal Polarizasyon Yöntemiyle Belirlenmesi, Metalurji Dergisi, 50.
- [66] **Shi, P., vd.,** 2009. Improvement of corrosion resistance of pure magnesium in Hank's solution by microarc oxidation with sol-gel TiO₂ sealing, Journal of Alloys and Compounds, **469**, 286-292.
- [67] **Aksakal, B., Gavgalı, M., vd.,** 2010. The Effect of Coating Thickness on Corrosion Resistance of Hydroxyapatite Coated Ti6Al4V and 316L SS Implants, Journal of Materials Engineering and Performance, **19**, 894–899.
- [68] **Cheng ve Roscoe Sharon.,** 2005. Corrosion behavior of titanium in the presence of calcium phosphate and serum proteins, Biomaterials, **26**, 7350-7356.
- [69] **Lamaka, S.V., vd.,** 2008. Novel hybrid sol–gel coatings for corrosion protection of AZ31B magnesium alloy, Electrochimica Acta, **53**, 4773–4783.
- [70] **Kirkland N.T., vd.,** 2010. A survey of bio-corrosion rates of magnesium alloys, Corrosion Sciences, **52**, 287-291.
- [71] **Zhang, S., vd.,** 2008. Evaluation of adhesion strength and toughness of fluorinated hydroxyapatite coatings, Thin Solid Films, **516**, 5162-5167.
- [72] **Yang, S., vd.,** 2009. Adhesion strength of plasma-sprayed hydroxyapatite on laser gas-nitrited pure titanium, Surface&Coating Technology, **203**, 3116–3122.

- [73] **J.R. Galvele**,. 2005. Tafel's law in pitting corrosion and crevice corrosion susceptibility, *Corros. Sci.*, **47**, 3053–3067.

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında Trabzon'un Of ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimimi burada tamamladı. 2004 yılında Of H.M.B. Ulusoy Anadolu Teknik Lisesi CNC Bölümü'nden mezun oldu. Aynı yıl Fırat Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Makine Eğitimi Bölümü'nde lisans eğitimine başladı. 2008 yılında Makine Eğitimi Bölümü Talaşlı Üretim Programını birinci olarak bitirdi. Aynı yıl Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyomühendislik Bölümü Biyomekanik Anabilim Dalı'nda yüksek lisansa başladı. Şu anda 3 aylık yüksek lisans tez uzatma döneminde ve Hakkâri Üniversitesi'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

Arş.Gör.Sultan SÖNMEZ