

**REX-734 VE Ni-Ti ALAŞIMLARINA
FARKLI BİYOSERAMİK KAPLAMALAR UYGULANARAK
YÜZEY KARAKTERİZASYONU, KOROZYON VE
MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Yük. Müh. Yakup SAY

**Doktora Tezi
Makine Eğitimi Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Bünyamin AKSAKAL
Eylül-2014**

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

**REX-734 VE Ni-Ti ALAŞIMLARINA
FARKLI BİYOSERAMİK KAPLAMALAR UYGULANARAK
YÜZEY KARAKTERİZASYONU, KOROZYON VE
MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

Yük. Müh. Yakup SAY

(07219202)

Anabilim Dalı: Makine Eğitimi

Programı: Mekanik Makine Elemanları

Danışman: Prof. Dr. Bünyamin AKSAKAL

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 22 Eylül 2014

EYLÜL-2014

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

REX-734 VE Ni-Ti ALAŞIMLARINA
FARKLI BİYOSERAMİK KAPLAMALAR UYGULANARAK
YÜZEY KARAKTERİZASYONU, KOROZYON VE
MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

DOKTORA TEZİ

Yük. Müh. Yakup SAY

(07219202)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 22 Eylül 2014
Tezin Savunulduğu Tarih : 13 Ekim 2014

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Bünyamin AKSAKAL (Y.T.Ü.)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Hüseyin TURHAN (F.Ü.)

Prof. Dr. Halis ÇELİK (F.Ü.)

Doç. Dr. Vedat SAVAŞ (F.Ü.)

Doç. Dr. Burak DİKİCİ (Y.Y.Ü.)

EYLÜL-2014

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden Prof. Dr. Bünyamin AKSAKAL yönetiminde hazırlanarak Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Doktora Tezi olarak sunulmuştur.

Tez konusunun seçiminde, hazırlanmasında ve çalışmaların her aşamasında yardım ve ilgisini esirgemeyen, her konuda bilgi ve tecrübesinden istifade ettiğim değerli danışman hocam Prof. Dr. Bünyamin AKSAKAL' a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım boyunca, laboratuvar imkânlarını ve yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Hakan BULUT' a ve Doç. Dr. Burak DİKİCİ' ye, çalışmalarımın her aşamasında destek olan değerli arkadaşlarım Yrd. Doç. Dr. Ömer GÜLER ve Uzman Selçuk KARATAŞ' a teşekkür ederim.

Yakup SAY

ELAZIĞ – 2014

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET.....	IV
SUMMARY.....	V
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VI
TABLolar LİSTESİ.....	XIV
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Biyomalzemeler.....	4
1.1.1. Metalik Biyomalzemeler.....	8
1.1.2. Seramik Biyomalzemeler.....	15
1.1.3. Polimerik Biyomalzemeler.....	30
1.1.4. Kompozit Biyomalzemeler.....	32
1.2. Biyomalzemelerde Korozyon.....	34
1.3. Biyouyumluluk.....	39
1.4. Sol-Gel Yöntemi.....	42
1.5. Literatür Özeti.....	47
2. MATERYAL ve METOT.....	57
2.1. Mekanik Testler.....	58
2.2. Kaplama Öncesi Numune Hazırlama ve Ön Yüzey İşlemleri.....	59
2.3. Yüzey Kaplama İşlemleri.....	62
2.3.1. REX-734 Altlık Üzerine HA Kaplama (R ₁).....	63
2.3.2. REX-734 Altlık Üzerine HA/SiO ₂ Kaplama (R ₂).....	64
2.3.3. REX-734 Altlık Üzerine HA/Ag Kaplama (R ₃).....	65
2.3.4. REX-734 Altlık Üzerine HA/Zr Kaplama (R ₄).....	67
2.3.5. REX-734 Altlık Üzerine HA/Selenyum-Kitosan Kaplama (R ₅).....	68
2.3.6. REX-734 Altlık Üzerine BG/Zr Kaplama (R ₆).....	70
2.3.7. Ni-Ti Altlık Üzerine HA Kaplama (N ₁).....	71
2.3.8. Ni-Ti Altlık Üzerine HA-Ag Kaplama (N ₂).....	71
2.3.9. Ni-Ti Altlık Üzerine HA-Selenyum/Kitosan Kaplama (N ₃).....	72
2.3.10. Ni-Ti Altlık Üzerine BG-Ag Kaplama.....	73
2.4. Karakterizasyon Analizleri.....	74
2.4.1. Adezyon Testleri.....	74

2.4.2.	SEM-EDX ve XRD Analizleri.....	77
2.4.3.	Kaplama Kalınlık Ölçümleri.....	77
2.4.4.	Sertlik Ölçümleri.....	78
2.4.5.	Korozyon Testleri.....	80
2.4.5.1.	OCP ve PDS Testleri.....	82
2.4.6.	Vitalite (Yaşayabilirlik) Testleri.....	84
3.	BULGULAR ve TARTIŞMA.....	85
3.1.	Mekanik Testler.....	85
3.2.	Adezyon Testleri.....	88
3.2.1.	REX-734 Grubu Numunelerin Adezyon Testleri.....	91
3.2.2.	Ni-Ti Grubu Numunelerin Adezyon Testleri.....	94
3.3.	Sertlik Ölçümleri.....	97
3.4.	SEM-EDX-XRD Analizleri.....	106
3.4.1.	Kaplamasız REX-734 Numunelerin SEM-EDX-XRD Analizleri.....	107
3.4.2.	HA Kaplanmış REX-734 Numunelerin SEM-EDX-XRD Analizleri.....	109
3.4.3.	HA/SiO ₂ Kaplanmış REX-734 Numunelerin SEM-EDX-XRD Analizleri.....	114
3.4.4.	HA-Ag Kaplanmış REX-734 Numunelerin SEM-EDX-XRD Analizleri.....	117
3.4.5.	HA/Zr Kaplanmış REX-734 Numunelerin SEM-EDX-XRD Analizleri.....	121
3.4.6.	HA-Se/Kitosan Kaplanmış REX-734 Numunelerin SEM-EDX-XRD Analizleri	125
3.4.7.	BG/Zr Kaplanmış REX-734 Numunelerin SEM-EDX-XRD Analizleri.....	128
3.4.8.	Kaplamasız Ni-Ti Numunelerin SEM-EDX-XRD Analizleri.....	132
3.4.9.	HA Kaplanmış Ni-Ti Numunelerin SEM-EDX-XRD Analizleri.....	135
3.4.10.	HA-Ag Kaplanmış Ni-Ti Numunelerin SEM-EDX-XRD Analizleri.....	139
3.4.11.	HA-Se/Kitosan Kaplanmış Ni-Ti Numunelerin SEM-EDX-XRD Analizleri.....	142
3.4.12.	BG-Ag Kaplanmış Ni-Ti Numunelerin SEM-EDX-XRD Analizleri.....	145
3.5.	Kaplama Kalınlık Analizleri.....	148
3.5.1.	REX-734 Grubu Numunelere Ait Kaplama Kalınlık Analizleri.....	149
3.5.2.	Ni-Ti Grubu Numunelere Ait Kaplama Kalınlık Analizleri.....	153
3.6.	Korozyon Testleri.....	156
3.6.1.	REX-734 Grubu Numunelerin Korozyon Testleri.....	157
3.6.2.	Ni-Ti Grubu Numunelerin Korozyon Testleri.....	165
3.7.	Biyoseramik Kaplamalarda Vitalite (Yaşayabilirlik) Analizleri.....	171
4.	SONUÇLAR.....	178
5.	ÖNERİLER.....	181
6.	KAYNAKLAR.....	183

REX-734 VE Ni-Ti ALAŞIMLARINA FARKLI BİYOSERAMİK KAPLAMALAR UYGULANARAK YÜZEY KARAKTERİZASYONU, KOROZYON VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Biyomedikal uygulamalarda metalik implant olarak kullanılan REX-734 ve Ni-Ti alaşımlarını daha fonksiyonel hale getirmek amacıyla, sol-gel yöntemi kullanılarak bu alaşımlar üzerine hidroksiapatit (HA) ve BioGlass (BG) esaslı farklı biyoseramik kaplamalar yapılmıştır. REX-734 grubu numunelerde HA, HA-SiO₂, HA-Ag, HA-Zr, HA-Se/Kitosan, BG-Zr, Ni-Ti grubu numunelerde ise HA, HA-Ag, HA-Se/Kitosan ve BG-Ag yüzey kaplamaları yapılmıştır. REX-734 ve Ni-Ti altlıklar üzerinde yapılan farklı biyoseramik kaplamaların karakterizasyon, adezyon, sertlik, korozyon ve kemik hücreleri için vitalite (yaşayabilirlik) analizleri yapılmıştır. Yapılan yüzey kaplamaları SEM, EDX ve XRD analizleri ile karakterize edilmiştir. Tüm kaplamalarda, doku implant etkileşiminde önemli olan düşük çatlak yoğunluğuna sahip gözenekli yapı sağlanmıştır. Sinterleme sıcaklığının ve sinterleme hızının, kaplamanın yüzeye yapışma (adezyon) dayanımında önemli bir etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir. HA' nın hem REX-734 hem de Ni-Ti altlıklarda BG' a göre daha yüksek adezyon dayanımlarına sahip olduğu belirlenmiştir. Zr ve Ag katkısının, HA' nın adezyon dayanımını arttırdığı ve Se/Kitosan katkısının ise adezyon dayanımında küçük bir düşüşe neden olduğu belirlenmiştir. Korozyonun tüm kaplamalarda küresel yapının bozulmasına ve çukurcuk oluşumuna neden olduğu gözlenmiştir. REX-734 numune grubunda HA' ya SiO₂ ve Zr ilavesinin HA kaplamaların korozyon dayanımını arttırdığı tespit edilmiştir. Ni-Ti numune grubunda en yüksek korozyon dayanımına HA-Ag kaplamalarda ulaşılmış olup HA kaplamaların her iki altlık malzemedede de kemik hücrelerinin vitalitesini (yaşayabilirliğini) arttırdığı belirlenmiştir. HA üzerine Se/Kitosan dubleks kaplama uygulamasının, kemik hücrelerinin vitalitesinde sadece HA kaplamalara göre çok daha iyi sonuçlar verdiği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyoseramikler, HA kaplama, Sol-gel, REX-734, Ni-Ti, Korozyon, Adezyon, Vitalite (Hücre yaşayabilirliği)

THE INVESTIGATION OF THE SURFACE CHARACTERIZATION, CORROSION AND MECHANICAL PROPERTIES, OF REX-734 AND Ni-Ti ALLOYS BY USING DIFFERENT BIO-CERAMIC COATINGS

SUMMARY

REX-734 and NiTi alloy substrates which are used as metallic implant in biomedical applications were coated by Hidroksiapatit (HA) and BioGlass (BG) based bio-ceramics by using sol-gel method. In REX-734 substrates; HA, HA-SiO₂, HA-Ag, HA-Zr, HA-Se/Chitosan, BG-Zr, also NiTi substrates; HA, HA-Ag, HA-Se/Chitosan and BG-Ag surface coatings were carried out. Different bioceramic coatings on REX-734 and NiTi substrates were obtained and analyzed via adhesion, corrosion, hardness and cell viability. The surface coatings were characterized by SEM, EDX and XRD analysis. Porous structure and low crack density was achieved which are important in the interaction between tissue and implant. The sintering temperature and sintering rate was found to have a significant effect on strength and adhesion of the coatings. Adhesion strength of HA based coatings was found to be higher than BG based ones on both REX734 and NiTi substrates. It was determined that adhesion strength of HA increased due to Zr and Ag additives, although Se/Chitosan addition, only small decrease in adhesion strength is achieved. It was observed that the corrosion caused to degradation of spherical structure and led to pitting formation on all coatings. It was also determined that the addition of SiO₂ and Zr increased the corrosion resistance of REX-734 coated samples. The highest corrosion resistance was achieved on HA-Ag coated NiTi substrates and such coating materials improved the bone cell vitality of both, REX-734 and NiTi substrates. Cell viability structures of HA-Se/Chitosan duplex coatings were observed to exhibit better vitality than the single layer HA coatings.

Keywords: Bioceramics, HA Coating, Sol-gel, REX-734, Ni-Ti, Corrosion, Adhesion, Cell Viability

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Kalça eklemi yenileme uygulaması (a) ve uygulanan HA kaplanmış implant (b)....	7
Şekil 1.2. Bağlantı vidalarında HA kaplama.....	8
Şekil 1.3. Yük taşıyan sistemlerde kullanılan ortopedik implant örnekleri; Kalça protezi, Diz implantı, Omuz implantı ve Dirsek implantı.....	9
Şekil 1.4. Ni-Ti diş teli örnekleri ve 316L diş implantı.....	11
Şekil 1.5. Ni-Ti alaşımlarının fiksator olarak kullanımı.....	11
Şekil 1.6. Ni-Ti alaşımından yapılmış Stent ile açılan damar ve Ni-Ti Stent örnekleri.....	12
Şekil 1.7. Östenit kübik yapı ve Martenzit monoklinik yapı.....	13
Şekil 1.8. Şekil hafıza etkisinin şematik gösterimi.....	13
Şekil 1.9. Ti6Al4V diş implantında HA kaplama.....	14
Şekil 1.10. Biyoseramiklerin kullanım alanları.....	17
Şekil 1.11. Kemik ve HA yapılarına ait SEM görüntüleri.....	22
Şekil 1.12. Hidroksiapatitin kafes yapısı.....	22
Şekil 1.13. Hidroksiapatit kristal yapısı.....	24
Şekil 1.14. HA oküler implant uygulaması.....	24
Şekil 1.15. 316L çeliğinde farklı SBF sıvıları içerisinde meydana gelen çukurcuk korozyonu oluşumu; NaCl (a), NaCl + Albumin (b), PBS Fosfat tamponu (c) ve PBS + Albumin.....	35
Şekil 1.16. İmplant – doku etkileşiminde doku entegrasyonu.....	41
Şekil 1.17. Kalça protezinde bağlantı yüzeyinde kemik dokunun ilerlemesi.....	41
Şekil 1.18. Jelleşme mekanizmalarının şematik gösterimi.....	42
Şekil 1.19. Sol-gel (dip-coating) yüzey kaplama aşamaları.....	45
Şekil 1.20. Ti6Al4V’ da HNO ₃ ön yüzey işlemi ve HA kaplamalara ait SEM görüntüleri (a) Ti6Al4V kaplamasız yüzey, (b) Ti6Al4V HNO ₃ ön yüzey işlemi, (c) 316L kaplamasız yüzey, (d) 316L HNO ₃ ön yüzey işlemi, (e) Ti6Al4V - HA kaplama ve (f) 316L – HA kaplama.....	49
Şekil 1.21. Bioglass kaplı 316L altlıklara ait görüntüler.....	51

Şekil 1.22. SiO ₂ /Al ₂ O ₃ kaplanan (a) 500 °C ve (b) 700 °C’ de sinterlenen, (c) 500 °C sinterlenen - Ringer solüsyonunda 100 saat bekletilen 316L numunelere ait SEM görüntüleri.....	51
Şekil 1.23. TiO ₂ (a) ve ardından HA (b) kaplanarak 600 °C’de sinterlenen TiZr numunelere ait SEM görüntüleri.....	52
Şekil 1.24. 316L yüzeyinde HA (a), HA – 3 YSZ (b), HA – 5 YSZ (c) ve HA – 8 YSZ (d) kaplamalara ait SEM görüntüleri.....	54
Şekil 2.1 Silindirik REX-734 (a) ve Ni-Ti plaka (b) için hazırlanan çekme numune ölçüleri..	59
Şekil 2.2 (a) Kumlama Kabini ve (b) Ultrasonic Cleaner.....	61
Şekil 2.3 Yüzey kaplama işlemlerinde kullanılan cihazlar; (a) hassas terazi (Denver Instrument SI-203), (b) manyetik karıştırıcı (WiseStir MSH-20D), (c) ultrasonik homogenizer (SonicsVC505), (d) ısıtma işlem fırını (1200 °C) ve (e) atmosfer kontrollü tüp fırını (1700°C).....	62
Şekil 2.4. HA-Ag kaplama yapılmış REX-734 metalik altlıkta, kaplama tabakalarının şematik gösterimi.....	66
Şekil 2.5. HA-Se/Kitosan kaplama yapılmış REX-734 metalik altlıkta, kaplama tabakalarının şematik gösterimi.....	69
Şekil 2.6. HA-Ag kaplama yapılmış Ni-Ti metalik altlıkta, kaplama tabakalarının şematik gösterimi.....	72
Şekil 2.7. HA-Se/Kitosan kaplama yapılmış Ni-Ti metalik altlıkta, kaplama tabakalarının şematik gösterimi.....	72
Şekil 2.8. BG-Ag kaplama yapılmış Ni-Ti metalik altlıkta, kaplama tabakalarının şematik gösterimi.....	73
Şekil 2.9. Adezyon testlerinde kullanılan adezyon numune çiftleri; REX-734 (a) ve Ni-Ti (b).....	76
Şekil 2.10. Kaplama kalınlık ölçümlerinde kullanılan Optik Mikroskop (NIKON Ecupse MA200).....	78
Şekil 2.11. Vickers sertlik ölçümü.....	79
Şekil 2.12. Sertlik ölçüm cihazı (EMCO TEST DURASCAN 0,098 – 98 N / 0,01 – 10 kgf).....	79
Şekil 2.13 Korozyon test ünitesi.....	80
Şekil 2.14 Korozyon test ünitesi bileşenlerinin şematik gösterimi.....	81
Şekil 2.15 Referans elektrot (a) ve Karşıt elektrot (b).....	81

Şekil 2.16 Sembolik bir polarizasyon eğrisi ve Tafel hesaplamaları.....	82
Şekil 3.1. REX-734 çekme testi numunelerine ait ortalama Gerilme - % Uzama eğrisi.....	86
Şekil 3.2. Ni-Ti çekme testi numunelerine ait ortalama Gerilme - % Uzama eğrisi.....	87
Şekil 3.3 REX-734 (a) ve Ni-Ti (b) grubu numuneler için adezyon testi görüntüleri.....	89
Şekil 3.4. Kaplamalarda sinterleme hızının çatlak oluşumuna etkisi; a) 15 °C/dk - HA kaplı Ni-Ti, b) 15 °C/dk - HA kaplı REX-734, c) 3 °C/dk - HA kaplı Ni-Ti ve d) 3 °C/dk - HA kaplı REX-734.....	90
Şekil 3.5. REX-734 grubu numunelere ait adezyon dayanım değerleri.....	91
Şekil 3.6. REX-734 grubu numunelere ait Kopma Uzaması (%) değerleri.....	92
Şekil 3.7. REX-734 grubu numunelerde Adezyon dayanımı – % Uzama Eğrileri.....	92
Şekil 3.8. Ni-Ti grubu numunelere ait adezyon dayanım değerleri.....	94
Şekil 3.9. Ni-Ti grubu numunelere ait Kopma Uzaması (%) değerleri.....	95
Şekil 3.10. Ni-Ti grubu numunelerde Adezyon Dayanımı – % Uzama Eğrileri.....	95
Şekil 3.11. REX-734 grubu numuneler ait Sertlik (HV) değerleri.....	98
Şekil 3.12. NiTi grubu numuneler ait Sertlik (HV) değerleri.....	99
Şekil 3.13. Kaplamasız REX-734 numunesinin, sertlik ölçümü, optik mikroskop görüntüleri (x500).....	100
Şekil 3.14. HA kaplı REX-734 numunesinin, sertlik ölçümü optik mikroskop görüntüleri (x500).....	100
Şekil 3.15. HA-SiO ₂ kaplı REX-734 numunesinin, sertlik ölçümü optik mikroskop görüntüleri (x500).....	101
Şekil 3.16. HA-Ag kaplı REX-734 numunesinin, sertlik ölçümü optik mikroskop görüntüleri (x500).....	101
Şekil 3.17. HA-Zr kaplı REX-734 numunesinin, sertlik ölçümü optik mikroskop görüntüleri (x500).....	102
Şekil 3.18. HA-Se/Kitosan kaplı REX-734 numunesinin, sertlik ölçümü optik mikroskop görüntüleri (x500).....	102
Şekil 3.19. BG/Zr kaplı REX-734 numunesinin, sertlik ölçümü optik mikroskop görüntüleri (x500).....	103
Şekil 3.20. Kaplamasız NiTi numunesinin, sertlik ölçümü optik mikroskop görüntüleri (x500).....	103

Şekil 3.21. HA kaplı NiTi numunesinin, sertlik ölçümü optik mikroskop görüntüleri (x500).....	104
Şekil 3.22. HA-Ag kaplı NiTi numunesinin, sertlik ölçümü optik mikroskop görüntüleri (x500).....	104
Şekil 3.23. HA-Se/Kitosan kaplı NiTi numunesinin, sertlik ölçümü optik mikroskop görüntüleri (x500).....	105
Şekil 3.24. BG-Ag kaplı NiTi numunesinin, sertlik ölçümü optik mikroskop görüntüleri (x500).....	105
Şekil 3.25. Kaplamasız REX-734 numunesi (R_0), korozyon öncesi (a,b) ve korozyon sonrası (c,d) SEM görüntüleri.....	107
Şekil 3.26. Kaplamasız REX-734 numunesi (R_0), korozyon öncesi (a) ve korozyon sonrası (b) EDX spektrumları.....	108
Şekil 3.27. Kaplamasız REX-734 numunesi (R_0), korozyon öncesi (1) ve korozyon sonrası (2) XRD spektrumları.....	108
Şekil 3.28. HA Kaplı REX-734 numunesi (R_1) korozyon öncesi (a) ve korozyon sonrası (b) SEM görüntüleri.....	110
Şekil 3.29. HA Kaplı REX-734 numunesi (R_1), korozyon öncesi (a,b) ve korozyon sonrası (c,d) SEM görüntüleri.....	111
Şekil 3.30. HA Kaplı REX-734 numunesi (R_1), korozyon öncesi (a) ve korozyon sonrası (b) EDX spektrumları.....	112
Şekil 3.31. HA Kaplı REX-734 numunesi (R_1), korozyon öncesi (1) ve korozyon sonrası (2) XRD spektrumları.....	112
Şekil 3.32. HA Kaplı REX-734 numunesi (R_1), korozyon sonrası focus EDX spektrumu.....	113
Şekil 3.33. HA/SiO ₂ kaplı REX-734 numunesi (R_2), korozyon öncesi (a,b) ve korozyon sonrası (c,d) SEM görüntüleri.....	115
Şekil 3.34. HA/SiO ₂ kaplı REX-734 numunesi (R_2), korozyon öncesi (a) ve korozyon sonrası (b) EDX spektrumları.....	116
Şekil 3.35. HA/SiO ₂ kaplı REX-734 numunesi (R_2), korozyon öncesi (1) ve korozyon sonrası (2) XRD spektrumları.....	116
Şekil 3.36. HA-Ag Kaplı REX-734 numunesi (R_3), korozyon öncesi (a,b) ve korozyon sonrası (c,d) SEM görüntüleri.....	118
Şekil 3.37. HA-Ag Kaplı REX-734 numunesi (R_3), korozyon öncesi (a) ve korozyon sonrası (b) EDX spektrumları.....	119

Şekil 3.38. HA-Ag Kaplı REX-734 numunesi (R_3), korozyon öncesi (1) ve korozyon sonrası (2) XRD spektrumları.....	119
Şekil 3.39. HA-Ag Kaplı REX-734 numunesi (R_3), korozyon sonrası SEM görüntüsü.....	120
Şekil 3.40. HA/Zr Kaplı REX-734 numunesi (R_4), korozyon öncesi (a,b) ve korozyon sonrası (c,d) SEM görüntüleri.....	122
Şekil 3.41. HA/Zr Kaplı REX-734 numunesinde (R_4), korozyon sonrası çukurcuk oluşumu..	123
Şekil 3.42. HA/Zr Kaplı REX-734 numunesi (R_4), korozyon öncesi (a) ve korozyon sonrası (b) EDX spektrumları.....	124
Şekil 3.43. HA/Zr Kaplı REX-734 numunesi (R_4), korozyon öncesi (1) ve korozyon sonrası (2) XRD spektrumları.....	124
Şekil 3.44. HA – Se/Kitosan Kaplı REX-734 numunesi (R_5), korozyon öncesi (a,b) ve korozyon sonrası (c,d) SEM görüntüleri.....	126
Şekil 3.45. HA – Se/Kitosan Kaplı REX-734 numunesi (R_5), korozyon öncesi (a) ve korozyon sonrası (b) EDX spektrumları.....	127
Şekil 3.46. HA – Se/Kitosan Kaplı REX-734 numunesi (R_5), korozyon öncesi (1) ve korozyon sonrası (2) XRD spektrumları.....	127
Şekil 3.47. BG/Zr Kaplı REX-734 numunesi (R_6), korozyon öncesi (a,b) ve korozyon sonrası (c,d) SEM görüntüleri.....	129
Şekil 3.48. BG/Zr Kaplı REX-734 numunesi (R_6), korozyon öncesi (a) ve korozyon sonrası (b) EDX spektrumları.....	130
Şekil 3.49. BG/Zr Kaplı REX-734 numunesi (R_6), korozyon öncesi (1) ve korozyon sonrası (2) XRD spektrumları.....	130
Şekil 3.50. BG/Zr Kaplı REX-734 numunesi (R_6), korozyon sonrası SEM görüntüsü.....	131
Şekil 3.51. Kaplamasız Ni-Ti numunesi (N_0), korozyon öncesi (a,b) ve korozyon sonrası (c,d) SEM görüntüleri.....	133
Şekil 3.52. Kaplamasız Ni-Ti numunesi (N_0), korozyon öncesi (a) ve korozyon sonrası (b) EDX spektrumları.....	134
Şekil 3.53. Kaplamasız Ni-Ti numunesi (N_0), korozyon öncesi (1) ve korozyon sonrası (2) XRD spektrumları.....	134
Şekil 3.54. HA Kaplı Ni-Ti numunesi (N_1), korozyon öncesi (a,b) ve korozyon sonrası (c,d) SEM görüntüleri.....	136
Şekil 3.55. HA Kaplı Ni-Ti numunesi (N_1), korozyon sonrası SEM görüntüsü (Çatlak ve çukurcuk oluşumu).....	137

Şekil 3.56. HA Kaplı Ni-Ti numunesi (N_1), korozyon öncesi (a) ve korozyon sonrası (b) EDX spektrumları.....	138
Şekil 3.57. HA Kaplı Ni-Ti numunesi (N_1), korozyon öncesi (1) ve korozyon sonrası (2) XRD spektrumları.....	138
Şekil 3.58. HA-Ag Kaplı Ni-Ti numunesi (N_2), korozyon öncesi (a,b) ve korozyon sonrası (c,d) SEM görüntüleri.....	139
Şekil 3.59. HA-Ag Kaplı Ni-Ti numunesi (N_2), korozyon öncesi (a) ve korozyon sonrası (b) EDX spektrumları.....	140
Şekil 3.60. HA-Ag Kaplı Ni-Ti numunesi (N_2), korozyon öncesi (1) ve korozyon sonrası (2) XRD spektrumları.....	140
Şekil 3.61. HA-Ag Kaplı Ni-Ti numunesi (N_2), korozyon sonrası EDX spektrumu.....	141
Şekil 3.62. HA-Se/Kitosan Kaplı Ni-Ti numunesi (N_3), korozyon öncesi (a,b) ve korozyon sonrası (c,d) SEM görüntüleri.....	142
Şekil 3.63. HA-Se/Kitosan Kaplı Ni-Ti numunesi (N_3), korozyon öncesi (a) ve korozyon sonrası (b) EDX spektrumları.....	143
Şekil 3.64. HA-Se/Kitosan Kaplı Ni-Ti numunesi (N_3), korozyon öncesi (1) ve korozyon sonrası (2) XRD spektrumları.....	144
Şekil 3.65. BG-Ag Kaplı Ni-Ti numunesi (N_4), korozyon öncesi (a,b) ve korozyon sonrası (c,d) SEM görüntüleri.....	145
Şekil 3.66. BG-Ag Kaplı Ni-Ti numunesi (N_4), korozyon sonrası SEM görüntüsü (çukurcuk oluşumu).....	146
Şekil 3.67. BG-Ag Kaplı Ni-Ti numunesi (N_4), korozyon öncesi (a) ve korozyon sonrası (b) EDX spektrumları.....	147
Şekil 3.68. BG-Ag Kaplı Ni-Ti numunesi (N_4), korozyon öncesi (1) ve korozyon sonrası (2) XRD spektrumları.....	147
Şekil 3.69. REX-734 grubu numunelerin kaplama kalınlık ölçüm sonuçları.....	150
Şekil 3.70. REX-734 kaplamasız numune (R_0), kalınlık kesit görüntüsü (X500).....	150
Şekil 3.71. REX-734 / HA kaplama (R_1), kalınlık kesit görüntüsü (X500).....	151
Şekil 3.72. REX-734 / HA-SiO ₂ kaplama (R_2), kalınlık kesit görüntüsü (X500).....	151
Şekil 3.73. REX-734 / HA-Ag kaplama (R_3), kalınlık kesit görüntüsü (X500).....	151
Şekil 3.74. REX-734 / HA-Zr kaplama (R_4), kalınlık kesit görüntüsü (X500).....	152
Şekil 3.75. REX-734 / HA-Se-Kitosan kaplama (R_5), kalınlık kesit görüntüsü (X500).....	152
Şekil 3.76. REX-734 / BG - Zr kaplama (R_6), kalınlık kesit görüntüsü (X500).....	152

Şekil 3.77. Ni-Ti grubu numunelerin kaplama kalınlık ölçüm sonuçları.....	154
Şekil 3.78. Ni-Ti kaplamasız numune (N_0), kalınlık kesit görüntüsü (X500).....	154
Şekil 3.79. Ni-Ti / HA kaplama (N_1), kalınlık kesit görüntüsü (X500).....	155
Şekil 3.80. Ni-Ti / HA – Ag kaplama (N_2), kalınlık kesit görüntüsü (X500).....	155
Şekil 3.81. Ni-Ti / HA – Se Kitosan kaplama (N_3), kalınlık kesit görüntüsü (X500).....	155
Şekil 3.82. Ni-Ti / BG – Ag kaplama (N_4), kalınlık kesit görüntüsü (X500).....	156
Şekil 3.83. REX-734 grubu numunelere ait OCP test sonuçları.....	157
Şekil 3.84. REX-734 grubu numunelere ait PDS test sonuçları.....	159
Şekil 3.85. HA kaplı REX-734 numunesinin (R_1), korozyon öncesi SEM görüntüsü.....	162
Şekil 3.86. HA kaplı REX-734 numunesi (R_1), (a) korozyon öncesi ve (b) sonrası yüzey morfolojileri.....	163
Şekil 3.87. HA-SiO ₂ kaplamalı numunenin (R_2), (a) korozyon öncesi ve (b) sonrası karşılaştırmalı yüzey morfolojileri.....	164
Şekil 3.88. HA-Ag kaplamalı numunenin (R_3), (a) korozyon öncesi ve (b) sonrası karşılaştırmalı yüzey morfolojileri.....	164
Şekil 3.89. HA-Zr kaplamalı numunenin (R_4), (a) korozyon öncesi ve (b) sonrası karşılaştırmalı yüzey morfolojileri.....	165
Şekil 3.90. HA-Se/Kitosan kaplamalı numunenin (R_5), (a) korozyon öncesi ve (b) sonrası karşılaştırmalı yüzey morfolojileri.....	165
Şekil 3.91. Ni-Ti grubu numunelere ait OCP test sonuçları.....	166
Şekil 3.92. Ni-Ti grubu numunelere ait PDS test sonuçları.....	167
Şekil 3.93. HA – Ag kaplı Ni-Ti numunesi (N_3), (a) korozyon öncesi ve (b) sonrası SEM görüntüleri.....	170
Şekil 3.94. BG-Ag Kaplı Ni-Ti numunesi (N_4), (a) korozyon öncesi ve (b) sonrası SEM görüntüleri.....	170
Şekil 3.95. Ni-Ti grubu kaplamalarda Kaplama Kalınlığı - Adezyon Dayanımı ilişkisi.....	171
Şekil 3.96. İşlemsiz REX-734 numunesinin (R_0), vitalite testi öncesi (a) ve sonrası (b) görüntüleri.....	172
Şekil 3.97. HA kaplı REX-734 numunesi (R_1), vitalite testi öncesi (a) ve sonrası (b) görüntüleri.....	172
Şekil 3.98. HA / Se - Kitosan kaplı REX-734 numunesi (R_5), vitalite testi öncesi (a) ve sonrası (b) görüntüleri.....	173

Şekil 3.99. İşlemsiz Ni-Ti numunesi (N_0), vitalite testi öncesi (a) ve sonrası (b) görüntüleri.....	173
Şekil 3.100. HA kaplı Ni-Ti numunesi (N_1), vitalite testi öncesi (a) ve sonrası (b) görüntüleri.....	174
Şekil 3.101. HA / Se-Kitosan kaplı Ni-Ti numunesi (N_3), vitalite testi öncesi (a) ve sonrası (b) görüntüleri.....	174
Şekil 3.102. Kaplamasız numunelerin vitalite testi sonrası optik görüntüleri; (a) REX-734 ve (b) Ni-Ti.....	175
Şekil 3.103. HA kaplanmış numunelerin vitalite testi sonrası optik görüntüleri; (a) REX-734 ve (b) Ni-Ti.....	176
Şekil 3.104. HA/Se-Kitosan kaplanmış numunelerin vitalite testi sonrası optik görüntüleri; (a) REX-734 ve (b) Ni-Ti.....	177

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 1.1 İmplant sistemlerde kullanılan doğal ve sentetik malzemeler.....	3
Tablo 1.2. Biyomalzemelerin özelliklerinin karşılaştırılması ve kullanım alanlarına örnekler	6
Tablo 1.3. Metalik biyomalzemelerin mekanik özellikleri.....	10
Tablo 1.4. Biyoseramiklerin özellikleri.....	18
Tablo 1.5. Doku-İmplant arayüzeyini etkileyen faktörler.....	19
Tablo 1.6. Biyoseramiklerde doku-implant etkileşimleri.....	21
Tablo 1.7. HA'nın fizikokimyasal, mekanik ve biyolojik özellikleri.....	23
Tablo 1.8. 45S5 – Biyoaktif Cam bileşimi.....	27
Tablo 1.9. Biyoseramik malzemelerin kimyasal bileşimleri.....	28
Tablo 1.10. Biyoseramik malzemelerin mekanik özellikleri.....	29
Tablo 1.11. Polimerik biyomalzemelerin mekanik özellikleri.....	31
Tablo 2.1 REX-734 ve Ni-Ti alaşımlarının kimyasal kompozisyonu.....	57
Tablo 2.2. Numune grupları ve yapılan yüzey kaplamaları.....	58
Tablo 2.3 REX-734 mekanik özellikler.....	60
Tablo 2.4 REX-734 üzerine HA kaplama, molar konsantrasyon ve ağırlık yüzdeleri.....	63
Tablo 2.5 REX-734 altlık üzerine HA kaplama için sol ve jel hazırlama işlem basamakları...	63
Tablo 2.6 REX-734 üzerine HA/SiO ₂ kaplama, molar konsantrasyon ve ağırlık yüzdeleri.....	65
Tablo 2.7. REX-734 altlık üzerine HA/SiO ₂ kaplama için sol ve jel hazırlama işlem basamakları.....	65
Tablo 2.8 REX-734 üzerine Ag kaplama, molar konsantrasyon ve ağırlık yüzdeleri.....	66
Tablo 2.9 HA kaplı REX-734 üzerine Ag kaplama sol ve jel hazırlama için işlem basamakları.....	67
Tablo 2.10 REX-734 üzerine HA/Zr kaplama, molar konsantrasyon ve ağırlık yüzdeleri.....	67
Tablo 2.11 REX-734 altlık üzerine HA/Zr kaplama için sol ve jel hazırlama işlem basamakları.....	68
Tablo 2.12 REX-734 üzerine Se/Kitosan kaplama, molar konsantrasyon ve ağırlık yüzdeleri.....	69
Tablo 2.13 HA kaplı REX-734 üzerine Se/Kitosan kaplama için sol ve jel hazırlama işlem basamakları.....	69
Tablo 2.14 REX-734 üzerine BG/Zr kaplama, molar konsantrasyon ve ağırlık yüzdeleri.....	70
Tablo 2.15 REX-734 altlık üzerine BG/Zr kaplama için sol ve jel hazırlama işlem basamakları.....	71

Tablo 2.16 Ni-Ti üzerine BioGlass kaplama, molar konsantrasyon ve ağırlık yüzdeleri.....	73
Tablo 2.17 Ni-Ti altlık üzerine BG/Zr kaplama için sol ve jel hazırlama işlem basamakları...	74
Tablo 3.1. REX-734 Numunelerin Çekme Testi sonuçları.....	85
Tablo 3.2. Ni-Ti Numunelerin Çekme Testi sonuçları.....	86
Tablo 3.3. REX-734 grubu numunelere ait adezyon dayanımı (kesme gerilmesi) değerleri....	93
Tablo 3.4. Ni-Ti grubu numunelere ait adezyon dayanım (kesme gerilmesi) değerleri.....	96
Tablo 3.5. REX-734 grubu numuneler ait Sertlik (HV) değerleri.....	97
Tablo 3.6. NiTi grubu numuneler ait Sertlik (HV) değerleri.....	98
Tablo 3.7. Kaplamasız REX-734 numunesi (R_0), korozyon öncesi ve korozyon sonrası EDX kantitatif elemental analiz sonuçları.....	109
Tablo 3.8. HA Kaplı REX-734 numunesi (R_1), korozyon öncesi ve korozyon sonrası EDX kantitatif elemental analiz sonuçları.....	113
Tablo 3.9. HA/SiO ₂ kaplı REX-734 numunesi (R_2), korozyon öncesi ve korozyon sonrası EDX kantitatif elemental analiz sonuçları.....	117
Tablo 3.10. HA-Ag Kaplı REX-734 numunesi (R_3), korozyon öncesi ve korozyon sonrası EDX kantitatif elemental analiz sonuçları.....	120
Tablo 3.11. HA-Ag Kaplı REX-734 numunesi (R_3), korozyon sonrası focus EDX kantitatif elemental analiz sonuçları.....	120
Tablo 3.12. HA/Zr Kaplı REX-734 numunesi (R_4), korozyon öncesi ve korozyon sonrası EDX kantitatif elemental analiz sonuçları.....	125
Tablo 3.13. HA – Se/Kitosan Kaplı REX-734 numunesi (R_5), korozyon öncesi ve korozyon sonrası EDX kantitatif elemental analiz sonuçları.....	128
Tablo 3.14. BG/Zr Kaplı REX-734 numunesi (R_6), korozyon öncesi ve korozyon sonrası EDX kantitatif elemental analiz sonuçları.....	131
Tablo 3.15. BG/Zr Kaplı REX-734 numunesi (R_6), korozyon sonrası focus EDX kantitatif elemental analiz sonuçları.....	132
Tablo 3.16. Kaplamasız Ni-Ti numunesi (N_0), korozyon öncesi ve korozyon sonrası EDX kantitatif elemental analiz sonuçları.....	135
Tablo 3.17. HA Kaplı Ni-Ti numunesi (N_1), korozyon öncesi ve korozyon sonrası EDX kantitatif elemental analiz sonuçları.....	139
Tablo 3.18. HA-Ag Kaplı Ni-Ti numunesi (N_2), korozyon öncesi ve korozyon sonrası EDX kantitatif elemental analiz sonuçları.....	141
Tablo 3.19. HA-Ag Kaplı Ni-Ti numunesi (N_2), korozyon sonrası focus EDX kantitatif elemental analiz sonuçları.....	142
Tablo 3.20. HA-Se/Kitosan Kaplı Ni-Ti numunesi (N_3), korozyon öncesi ve korozyon sonrası EDX kantitatif elemental analiz sonuçları.....	144

Tablo 3.21. BG-Ag Kaplı Ni-Ti numunesi (N ₄), korozyon öncesi ve korozyon sonrası EDX kantitatif elemental analiz sonuçları.....	148
Tablo 3.22. REX-734 Grubu numunelere ait kaplama kalınlık değerleri.....	149
Tablo 3.23. Ni-Ti Grubu numunelere ait kaplama kalınlık değerleri.....	153
Tablo 3.24. REX-734 grubu numuneler için OCP ve PDS testlerinden elde edilen bazı korozyon parametreleri.....	159
Tablo 3.25. REX-734 grubu numunelere ait Korozyon Hızı ve Polarizasyon Direnci değerleri.....	161
Tablo 3.26. Ni-Ti grubu numuneler için OCP ve PDS testlerinden elde edilen bazı korozyon parametreleri.....	167
Tablo 3.27. Ni-Ti grubu numunelere ait Korozyon Hızı ve Polarizasyon Direnci değerleri....	168

1. GİRİŞ

Canlı vücut içinde, hasar görmüş ve deforme olmuş dokuların işlevlerini yerine getirmek veya desteklemek amacıyla tıp ve mühendislik ortak çalışmaları sonucu dizayn ve imal edilen malzemeler, biyomalzemeler olarak tanımlanabilir. Biyomalzemeler, mühendislik alanında son yıllarda üzerinde yoğun bir şekilde çalışmaların devam ettiği, sürekli olarak gelişmekte olan ve yatırımlar yapılan bir alandır. Tıp, dişçilik, veterinerlik ve eczacılık uygulamalarında kullanılan bu malzemelere fonksiyonellik kazandırma amacıyla yapılan çalışmalar, mevcut malzemelerin istenilen özelliklerinin geliştirilmesi ve alternatif yeni malzemelerin bulunması şeklinde devam etmektedir.

Bu malzemelerin uygulama alanı canlı ortamlar olduğu için sürekli olarak vücut akışkanlarıyla temas halindedir. Vücut sıvılarıyla temas halinde olan biyomalzemelerde seçim yapılırken, hem kullanılacak biyomalzeme açısından hem de uygulanacak hasta açısından bazı faktörler dikkate alınmalıdır. Seçilecek malzeme, uygulama alanına göre yeterli özelliklere sahip olmalı ve hasta açısından değerlendirilecek olursa toksik özellikler göstermemelidir. Bu doğrultuda, biyomalzemelerden beklenen temel özellikler; yeterli dayanım, biyouyum, korozyon dayanımı ve düşük maliyet olarak sıralanabilir. Özellikle ortopedik alanda kullanılan biyomalzemeler dayanım özellikleri açısından değerlendirildiği zaman, alternatiflerine göre üstün mekanik özelliklere sahip olan metalik biyomalzemeler öne çıkmaktadır. En çok kullanılan metalik biyomalzemeler ise paslanmaz çelikler ve Ti alaşımları olup bu malzemelerin ortopedik alanda tercih edilmelerinin en önemli nedeni üstün mekanik özellikleridir. Alternatiflerine göre maliyetinin düşük oluşu paslanmaz çelikler üzerine yapılan çalışmaların daha yoğun olmasına neden olmuştur. Ancak paslanmaz çeliklerin en önemli dezavantajı in-vivo (canlı ortam) uygulamalardaki korozyon dayanımlarının yetersiz oluşudur. Özellikle paslanmaz çeliklerde, biyouyum özellikleri ve korozyon dayanımlarını iyileştirilebilecek yüzey kaplama çalışmaları literatürde yoğun bir şekilde yer almıştır.

Bilimsel anlamda yeni sayılabilecek bir alan olmasına karşı, biyomalzemeler çok eski zamanlara kadar uzanan bir tarihe sahiptir. Mısır mumyalarında bulunan yapay göz, burun ve dişler bunun en önemli kanıtlarıdır. Altının dental uygulamalardaki kullanımı, 2000 yıl öncesine kadar uzanmaktadır. Bronz ve bakır kemik implantlarının kullanımı ise milattan öncesine kadar uzanmaktadır. Bakır iyonlarının toksik etkilerine rağmen alternatif bir malzeme geliştirilemediği için, 19. yüzyıl ortalarına kadar bu implantların kullanımı devam etmiştir. 19. yüzyılın ortalarından itibaren biyomalzemelerin vücut içerisindeki kullanımına yönelik ciddi ilerlemeler kaydedilmiştir. 1880’de fildişi protezlerin vücutta kullanımı başlamıştır. İlk metalik protez 1938’de vitalyum alaşımından üretilmiştir. 1960’lara kadar kullanılan bu protezler korozyon nedeniyle ciddi tehlikeler yaratmıştır. 1972’de biyoseramik olarak alümina ve zirkonya herhangi bir biyolojik olumsuzluk yaratmaksızın kullanılmaya başlanmış ancak inert yapıdaki bu seramiklerin yetersiz doku etkileşimleri nedeniyle çabuk zayıfladıkları tespit edilmiştir. Aynı yıllarda Hench tarafından geliştirilen biyoaktif seramikler (bioglass ve hidroksiapatit gibi) ile bu problem çözülmüştür. İlk başarılı implant uygulamaları kırık kemik tedavisinde kullanılan plakalardır. Bunu 1950’lerde damarların değişimi ve yapay kalp vanalarının geliştirilmesi, 1960’larda da kalça protezlerinin gelişimi izlemiştir. Kalp uygulamalarında poliüretan kullanılırken, kalça protezlerinde paslanmaz çelikler öne çıkmıştır. Bunun yanı sıra, ilk olarak 1937’de polimetilmetakrilat diş hekimliğinde ve yüksek molekül ağırlıklı polietilen de kalça protezlerinde kullanılmıştır. II. Dünya Savaşından sonra, Vinyon N adıyla bilinen poliamid, damar protezlerinde kullanılmaya başlanmış ve 1970’lerde ise poliglikolikasit’ den ilk sentetik, vücut içinde çözünen ameliyat ipliği üretilmiştir [1].

Üretildiği malzeme tipine ve uygulama alanlarına göre ayrı ayrı sınıflandırılan biyomalzemeler, üretildiği malzeme tipine göre 4 ana başlıkta incelenmektedir, bunlar;

- Metalik biyomalzemeler
- Seramik biyomalzemeler
- Polimerik biyomalzemeler
- Kompozit biyomalzemeler

Biyomalzemeleri uygulama alanına göre sınıflandırdığımızda ise; sert doku ve yumuşak doku uygulamalarında kullanılan biyomalzemeler olarak iki gruba ayırabiliriz. Ortopedi ve dental uygulamalar sert doku uygulamaları kapsamında değerlendirilmekte olup bu alanda genellikle metalik ve seramik esaslı malzemeler tercih edilmektedir. Yumuşak doku uygulamaları olan plastik cerrahi ve kalp-damar sistemlerinde ise genellikle polimer esaslı malzemeler tercih edilmektedir. Metalik biyomalzemelerin en önemli örnekleri altın, tantal, paslanmaz çelik ve Ti alaşımlarıdır. Alüminyum oksit, biyoaktif cam, karbon ve hidroksiapatit ise biyouyumlu seramik malzemelere örnek olarak verilebilir. Polietilen (PE), Poliüretan (PU), Politetrafloroetilen (PTFE), Poliasetal (PA), Polimetilmetakrilat (PMMA), Polietilenteraftalat (PET), Silikon kauçuk (SR), Polisülfon (PS), Polilaktik asit (PLA) ve Poliglikolik asit (PGA), polimer esaslı biyomalzeme örnekleridir. Tablo 1.1’ de implant sistemlerde kullanılan doğal ve sentetik biyomalzemeler ve uygulama alanlarına örnekler verilmiştir [1].

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

	Uygulama Alanı	Kullanılan Malzeme
İskelet Sistemi	Eklemler	Ti ve Ti-Al-V alaşımları
	Kırık kemik tespiti	Paslanmaz Çelikler, Kobalt-Krom Alaşımları
	Kemik dolgu malzemesi	Polimetil Metakrilat (PMMA)
	Kemik şekil bozuklukları tedavisi	Hidroksiapatit
	Yapay tendon ve bağlar	Teflon, Polietilen teraftalat
Kalp-Damar Sistemi	Diş implantları	Ti, Alümina, Kalsiyum Fosfat
	Damar protezleri	Polietilen teraftalat, teflon, poliüretan
	Kalp kapakçıkları	Paslanmaz Çelik, Teflon
	Kataterler	Silikon kauçuk, Teflon, poliüretan
Duyu Organları	Yapay kalp	Poliüretan
	İç kulak kanalı	Platin Elektrotlar
	Göz içi lensler	PMMA, Silikon kauçuk, Hidrojeller
	Kontakt lensler	Silikon-Akrilat, Hidrojeller
	Kornea bandajı	Kolajen, Hidrojeller

1.1. Biyomalzemeler

Biyomalzemeler mühendislik bilimi için yeni ve önemli bir alan olup bu konuda yapılan modern anlamdaki bilimsel çalışmalar çok da uzun bir geçmişe sahip değildir. Tıp, dişçilik, veterinerlik ve eczacılık uygulamalarında kullanılan bu malzemelerden dayanım özelliklerinin ve malzemenin biyouyum özelliklerinin istenen düzeyde olması istenir ki bu özellikler genellikle metalik biyomalzemelerle sağlanmaktadır. İmplant üretiminde kullanılan en yaygın metalik biyomalzemeler ise paslanmaz çelikler ve Ti6Al4V alaşımlarıdır.

Biyomalzemelerden beklenen temel özelliklerden birisi yeterli dayanımı sağlayacak mekanik özelliklerdir. Günlük aktivitelerimiz esnasında kemiklerimiz yaklaşık 4 MPa, tendonlar ise 40-80 MPa'lık gerilmelere maruz kalmaktadır. Bir kalça eklemineki ortalama yük, vücut ağırlığının 3 katına kadar çıkabilmekte, sıçrama gibi faaliyetlerde ise bu değer vücut ağırlığının 10 katını bulmaktadır. Vücuttaki bu gerilmeler ayakta durma, oturma ve koşma gibi faaliyetler sırasında sürekli olarak tekrarlanmaktadır. Biyomalzemelerde dayanım özellikleriyle birlikte korozyona karşı dayanım da oldukça önemlidir. Vücut sıvıları çözünmüş oksijen, klorür ve hidroksit gibi çeşitli iyonlar içerdiğinden ve farklı dokulara göre 1 ila 9 arasında değişen pH değerlerine sahip olduğundan, biyomalzeme olarak kullanılan metaller için oldukça korozif bir ortamdır. Biyomalzemelerin korozyona uğraması malzemenin zayıflamasına ve korozyon kalıntılarının doku içerisine girerek hücrelere zarar vermesine neden olmaktadır. Biyomalzemelerin tüm bu zor koşullara dayanabilecek özelliklere sahip olması gerekmektedir [1]. Bu nedenle biyomalzemelerin geliştirilebilmesi için yapılan çalışmalarda en önemli amaç, bu malzemelerin canlı vücut içerisinde yerleştirildiği (implante edildiği) yerde uzun süreli kullanımını mümkün kılacak gelişim ve fonksiyonelliği sağlayabilmektir. Ortopedik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan metalik implantlar yeterli dayanım özelliklerine (yüksek akma, yorulma, aşınma dayanımı) sahip olmasına rağmen korozyon ve canlı doku ile integrasyon özellikleri zayıftır. Biyomalzeme yüzeyi vücut içerisinde canlı dokularla doğrudan temas halindedir ve dokunun implanta cevabı yüzey özelliklerine bağlıdır. İyi kütsel özelliklere sahip bir biyomalzemenin aynı zamanda klinik uygulamalar için uygun yüzey karakteristiklerine de sahip olması daima arzu edilen bir durumdur. Kan ve doku uyumunun düşük seviyede

olması, karşılıklı etkileşim sonucu sadece hücresel hasara sebep olmakla kalmayıp aynı zamanda implantın hasara uğramasına da yol açmaktadır. Bu nedenle bu malzemelerin aşınma ve korozyon dirençleri ile biyouyumluluklarının yüksek olması gerekmektedir [2-3]. İnsan vücudundaki akışkanın (kan), yaklaşık % 1' i sodyum klorür ve az miktarda diğer tuz ve organik bileşenlerden meydana geldiği için bu akışkanın implant üzerinde yarattığı korozyon etkisi, metalik implant malzemelerde bölgesel hasarlara ve gevşemelere yol açmaktadır [4]. Bu nedenle metalik implantlarda biyouyum ve korozyon özelliklerinin iyileştirilebilmesi için yüzey kaplama uygulamaları şu an için yegâne alternatif olarak kullanılmaktadır. Daha iyi biyouyum özelliklerine sahip ve canlı vücutla entegrasyonu optimum malzemelerin üretilmesi üzerine yoğun çalışmalar devam etmektedir.

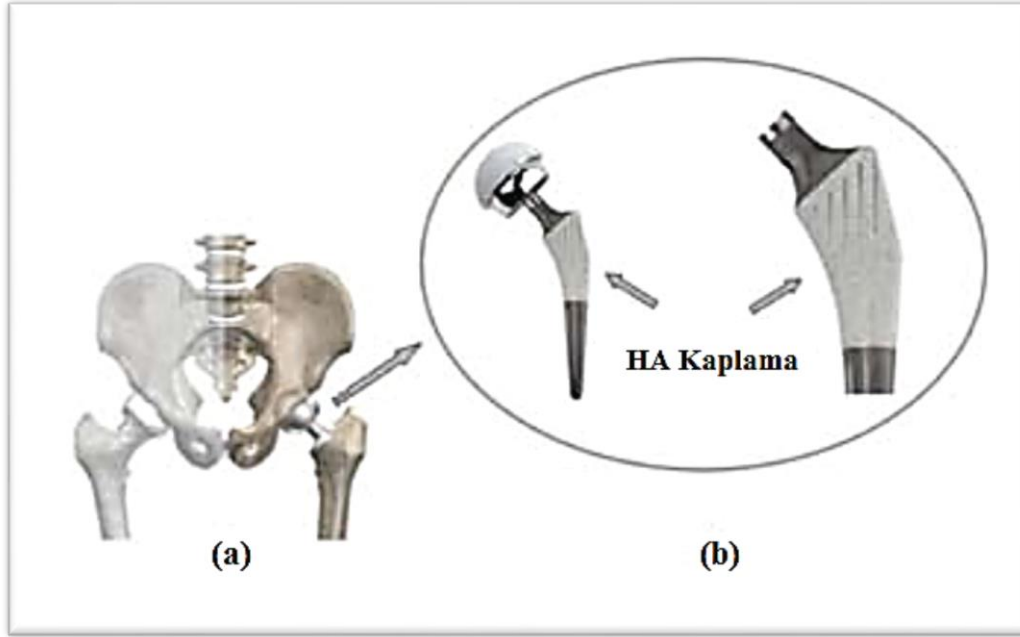
Yeterli korozyon dayanımına sahip olmayan bir implantta meydana gelecek olası korozyon, iki temel probleme neden olmaktadır. Bu problemlerden birincisi korozyona uğrayan implantın dayanım özelliklerinin zayıflaması, diğeri ise korozyon sonucu oluşan korozyon ürünleridir. Bu korozyon ürünleri implantla temas halindeki dokuyla reaksiyonlara sebep olmaktadır. Çevredeki dokuya bırakılan iyonlar implant gevşemesi, dokuda renk kaybı ve dokunun iltihaplanması gibi çok ciddi problemlere sebep olduğu için korozyon sonucu oluşan bu hasar, implantın vücutta görevini yerine getirmeden çıkarılmasına neden olmaktadır. Görevini tamamlayamadan vücuttan çıkarılan malzemeler üzerinde yapılan çalışmalar, hasarın genellikle hatalı tasarım, yanlış malzeme seçimi veya cerrahi tekniklerdeki hatalardan kaynaklandığını göstermektedir [URL-1]. Biyomalzeme seçimi yapılırken mekanik özellikler ve korozyonla birlikte dikkate alınması gereken en önemli özelliklerden birisi de biyouyumluluktur. Biyouyum; implantasyon sonrası biyomalzemenin vücutla etkileşimini ifade eden bir kavramdır. Uygulamada, seçilen biyomalzemenin kendisini çevreleyen dokuların gelişimine engel olmayacak özelliklere sahip olması istenir. Özellikle implantın, dokularla etkileşimi sonrası iltihap ve pıhtı gibi istenmeyen sonuçlar doğurmasından kaçınılmalıdır. Tüm bunlar malzemenin biyouyum özelliği olarak ifade edilebilir.

Metal, seramik, polimer ve kompozit esaslı biyomalzemelerin birbirlerine göre üstün ve zayıf olan yanları vardır. Biyomalzeme seçimi yapılırken, alternatiflerine göre üstün mekanik özelliklere sahip olmaları ve şekillendirilebilme kabiliyetlerinin iyi olması nedeniyle, metalik biyomalzemeler öne çıkmaktadır. Ancak metalik biyomalzemelerin biyouyumluluklarının düşük olması, korozyon dayanımlarının yetersizliği, dokulara göre çok sert olmaları, yüksek yoğunlukları ve alerjik doku reaksiyonlarına neden olabilecek metal iyonu salınımları bu malzemelerin kullanımını sınırlamaktadır. Biyoseramiklerde ise öne çıkan en önemli özellikler, yüksek biyouyum ve korozyon dayanımı olurken mekanik özelliklerin yetersizliği, düşük kırılma toklukları ve işlenebilirliklerinin kötü oluşu biyoseramiklerin başlıca dezavantajları ve uygulamalardaki sınırlayıcı faktörleri olmaktadır [1]. Tablo 1.2’ de biyomalzemeler, sahip oldukları üstün ve zayıf özelliklere göre değerlendirilmiş ve uygulama alanlarına örnekler verilerek sınıflandırılmıştır.

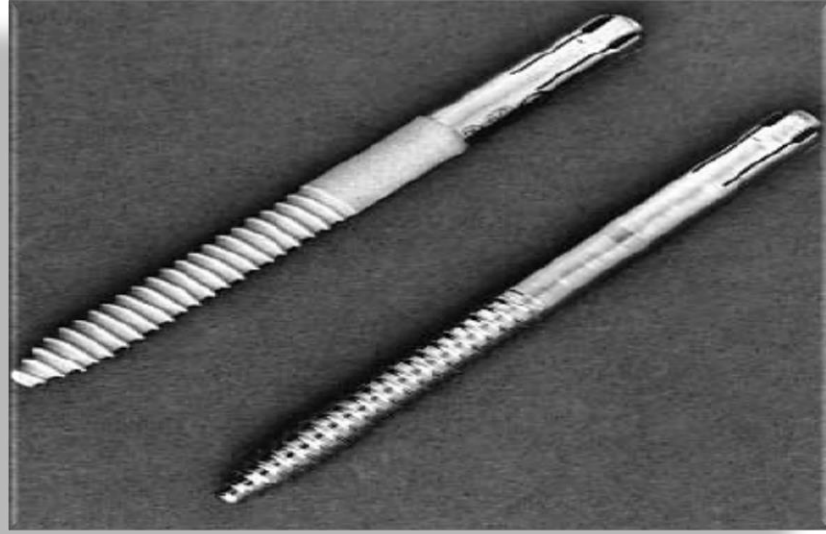
Tablo 1.2. Biyomalzemelerin özelliklerinin karşılaştırılması ve kullanım alanlarına örnekler [5-6].

	Malzeme	Avantajlar	Dezavantajlar	Kullanım Alanları
Metaller	Ti ve Ti alaşımları, Paslanmaz çelikler, Co-Cr Alaşımları, Altın	Yüksek çekme dayanımı, Yüksek aşınma dayanımı, Yüksek darbe dayanımı	Düşük biyouyumluluk, Düşük korozyon dayanımı, Dokularla uyumsuz mekanik özellikler, Yüksek yoğunluk	Ortopedik fiksasyon sistemleri; vidalar, pinler, plakalar ve teller, İntramedular çiviler, Dental İmplantlar, Yapay eklemler
Seramikler	Alüminyum oksit, Hidroksiapatit, Trikalsiyumfosfat	Yüksek biyouyumluluk, Yüksek korozyon direnci, Yüksek basma dayanımı	Düşük kırılma tokluğu, Üretim zorluğu, Düşük mekanik özellikler, Düşük elastik özellikler, Yüksek yoğunluk	Kalça protezleri, Seramik dişler
Polimerler	Silicones, Teflon, Dacron, Nylon	Esneklik, Kolay üretilebilirlik, Düşük yoğunluk	Düşük mekanik özellikler, Zamana bağlı deformasyon ve degregasyon	Amliyat iplikleri, Yapay damarlar, Burun, çene ve diş implantları, Yapay tendon ve eklemler
Kompozitler		Yüksek biyouyumluluk, Yüksek korozyon direnci, Yüksek mekanik özellikler	Üretim zorluğu ve maliyet	Yapay kalp vanaları, Diz eklemler implantları

İmplant malzemeler tıpta ilk olarak yüzeyleri kaplanmadan doğrudan kullanılmıştır. Bu da vücudun implanta uyum süresini uzatmış, iltihap ve implant bölgesinde renk değişikliği gibi sorunlar oluşturmuştur. İmplantın vücut içinde kalma süresini uzatmak, vücut dokuları ile bağ yapabilme özelliğini geliştirmek ve biyouyumluluğunu artırmak için çalışmalar yapılmıştır. Bunun sonucunda kemik ile benzer yapı göstermesinden dolayı implant malzemeler hidroksiapatit (HA; $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) kullanılarak kaplanmaya başlanmış (Şekil 1.1 – 1.2) ve yapılan deneysel çalışmalar sonucunda HA kaplı implantların, kaplamasız örneklere göre vücutla daha iyi uyum sağladığı ve HA kaplamanın korozyon direncini arttırdığı gözlenmiştir. Bir biyomalzeme olarak HA' nın en önemli özelliği sahip olduğu mükemmel biyouyumluluk ve sert dokularla direkt kimyasal bağ kurabilmesidir [7].



Şekil 1.1. Kalça eklemi yenileme uygulaması (a) ve uygulanan HA kaplanmış implant (b) [URL–2,3].

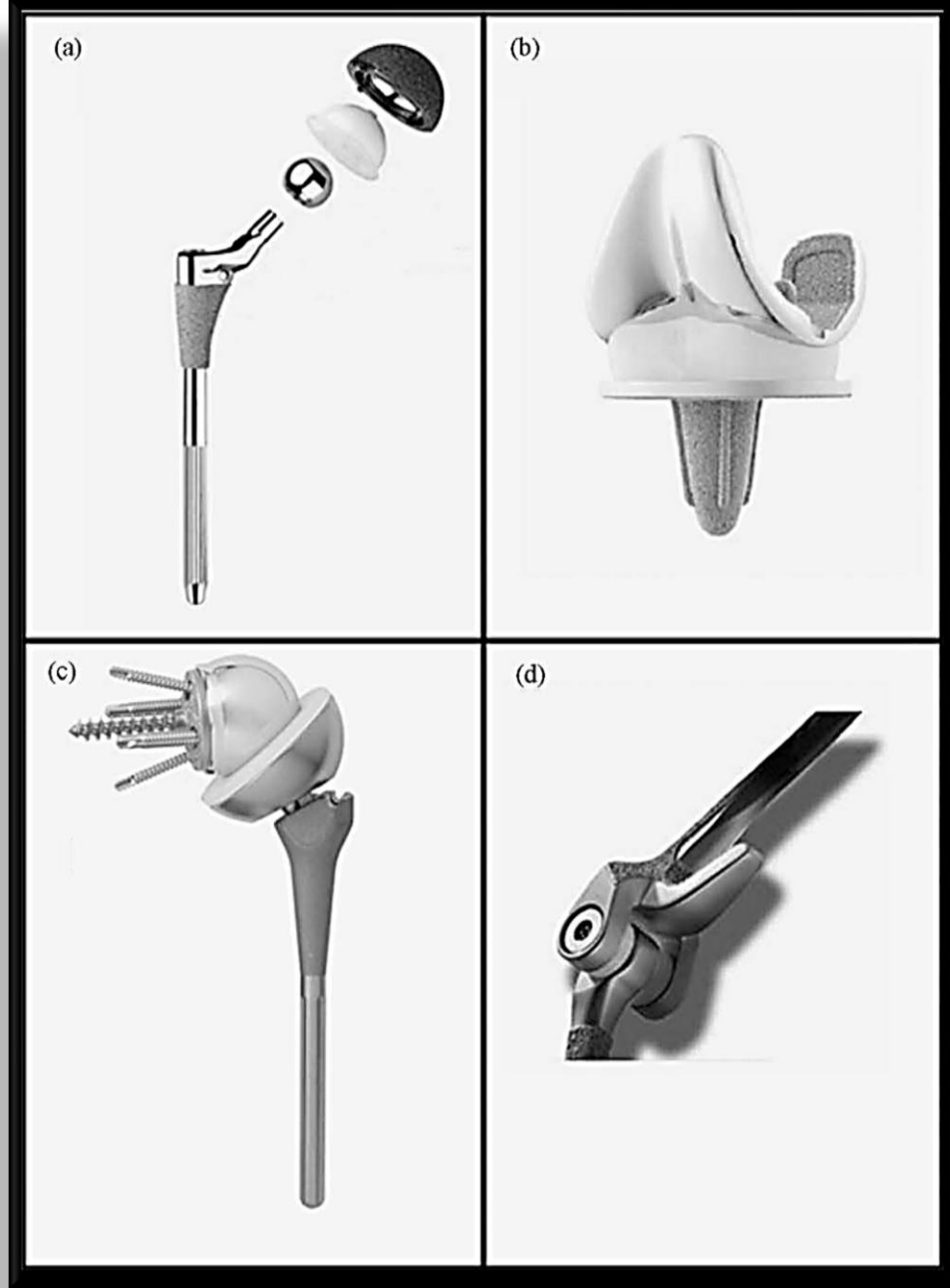


Şekil 1.2. Bağlantı vidalarında HA kaplama [8].

1.1.1. Metalik Biyomalzemeler

Yapılan istatistiklere göre bir yıl içerisinde yapılan ameliyatların yaklaşık % 40'ında metal esaslı malzemeler kullanılmakta olup maliyeti milyarlarca doları bulmaktadır [9]. İmplant olarak kullanılan ilk paslanmaz çelik 18-8 (302) tipi paslanmaz çeliklerdir. Bu malzemeler Vanadyum çeliğine kıyasla daha yüksek mukavemet ve korozyon direncine sahiptir. Daha sonraki yıllarda korozyon direncini artırmak için 302 paslanmaz çeliğe az miktarda molibden ilave edilerek 316 paslanmaz çeliği üretilmiş ve implant malzeme olarak kullanılmıştır. 1950'lerde 316 paslanmaz çeliğinin karbon içeriği korozyon direncini artırmak için 0.08'den 0.03'e düşürülerek 316L tipi paslanmaz çelik elde edilmiştir. Günümüzde paslanmaz çelikler, düşük maliyeti, korozyon direnci ve üstün mekanik özellikleri nedeniyle özellikle ortopedik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadırlar [10]. Bununla birlikte östenitik paslanmaz çeliklerin vücut sıvısı içindeki korozyon dayanımları yetersizdir. Korozyon dayanımlarının artırılmasına dair çalışmalar halen devam etmektedir. Ti alaşımları ise uzun yıllardır insan vücudunda implant olarak kullanılmaktadır. Diğer implantlarla karşılaştırıldığında (örneğin paslanmaz çelik) daha iyi korozyon direnci ve biyouyumluluk göstermesine rağmen Ti ve alaşım elementlerinin (örneğin V, Zr, Al gibi) çözünmesi nedeniyle meydana gelen

korozyon, ciddi sorunlara neden olmaktadır. Ni-Ti alaşımları da yüksek dayanım, korozyon direnci ve biyouyumluluk gibi birçok istenen özelliğinden dolayı biyomalzeme olarak kullanılmaktadır. Şekil 1.3’ de paslanmaz çelik ve Ti6Al4V implantlar için uygulama örnekleri verilmiştir.



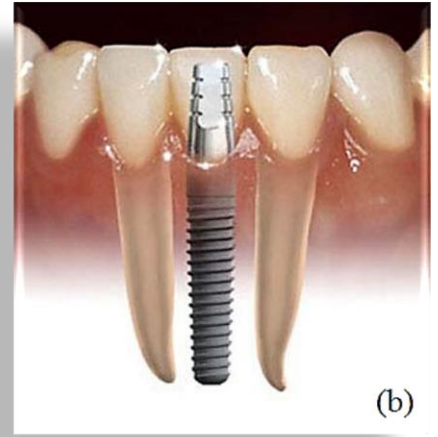
Şekil 1.3. Yük taşıyan sistemlerde kullanılan ortopedik implant örnekleri; Kalça protezi (a), Diz implantı (b), Omuz implantı (c) ve Dirsek implantı (c) [URL-4,5,6]

Paslanmaz çelikler, Ti ve Ti alaşımları gibi metalik malzemeler, metalik olmayan polimerik ve seramik malzemelerle kıyaslandığında özellikle üstün çekme dayanımları, yorulma dayanımları ve kırılma tokluklarından dolayı biyomalzeme olarak tercih edilmektedirler [11]. Yaygın olarak kullanılan metalik biyomalzemelere ve kortikal kemiğe ait mekanik özellikler Tablo 1.3’ de verilmiştir. Özellikle kalça protezi ve fiksatorler gibi implantlarda düşük maliyetleri ve kabul edilebilir biyouyumları nedeniyle 316L paslanmaz çelikler tercih edilmektedir [12-13]. Ancak vücut sıvısının yüksek klorür içermesi bu malzemelerde galvanik korozyon problemlerine neden olmaktadır [14]. Metalik implantın korozyonu ise protez gevşemelerine ve Fe, Ni ve Cr gibi serbest metal iyonlarına neden olmaktadır [15].

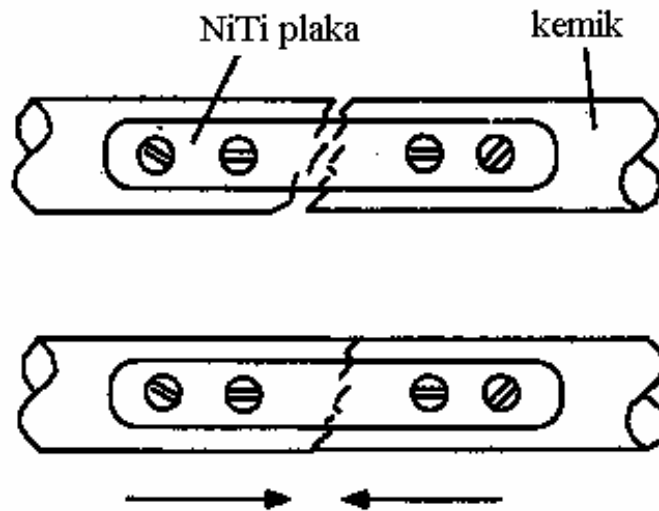
Tablo 1.3. Metalik biyomalzemelerin mekanik özellikleri [16].

Malzeme	Elastik Modülü E, (Gpa)	Akma Dayanımı (MPa)	Kopma Dayanımı (MPa)	Yorulma Dayanımı (MPa)
Paslanmaz Çelikler	190	221-1213	586-1351	241-820
Co-Cr Alaşımları	210-253	448-1606	655-1896	207-950
Titanyum	110	485	760	300
Ti6Al4V	116	896-1034	965-1103	620
Kortikal Kemik	15-30	30-70	70-150	

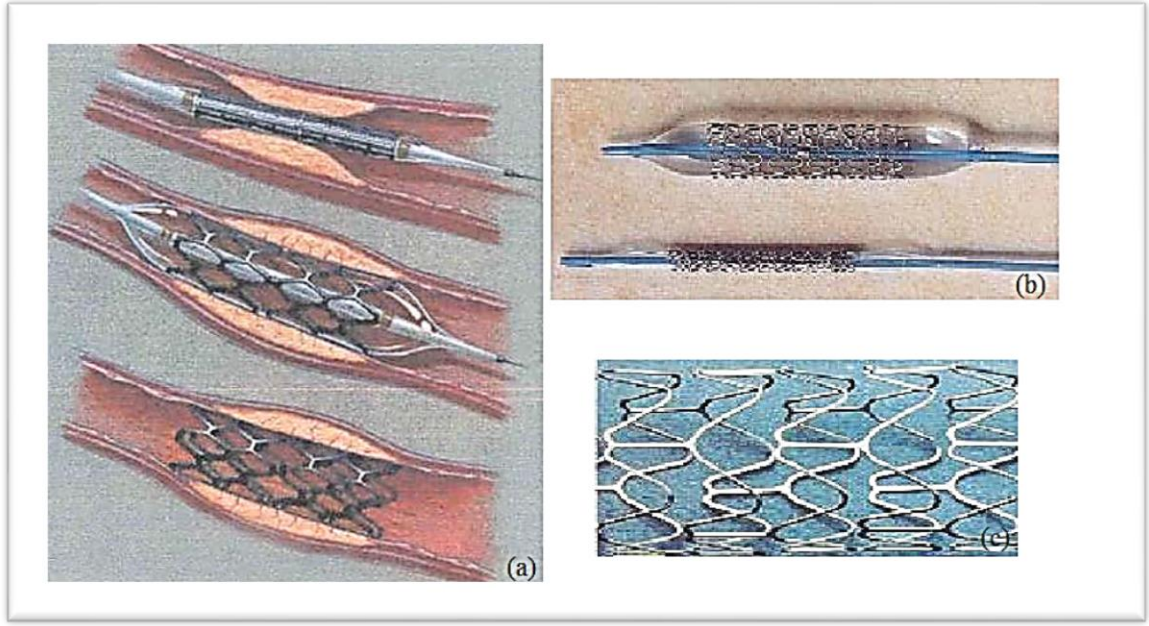
Biyouyum ve şekil hafıza özellikleri olan Ni-Ti alaşımları, diş hekimliğinde ortodontik diş tellerinde, endodontik döner kök kanalı aletlerinde, kalp-damar sistemlerinde stent uygulamalarında ve ortopedik uygulamalarda implant olarak kullanılmaktadır (Şekil 1.4, 1.5 ve 1.6). Diş tellerinin temel kullanım amacı çarpık dişlerin uygulanacak dış kuvvetler sayesinde düzeltilmesidir. Diş teli olarak paslanmaz çelik kullanıldığında, kuvvetin etkisiyle dişlerin hareket etmesi sonucu telin uyguladığı kuvvette azalmalar meydana gelmekte ve tellerin belirli periyotlarda değiştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Ancak bu uygulamalarda Ni-Ti alaşımlarının kullanılması tellerdeki kuvvet azalmasını minimize etmekte ve tellerin değiştirilme sıklığını azaltmaktadır [URL-7].



Şekil 1.4. Ni-Ti diş teli örnekleri (a) ve 316L diş implantı (b) [URL-7].



Şekil 1.5. Ni-Ti alaşımlarının fiksator olarak kullanımı [17].

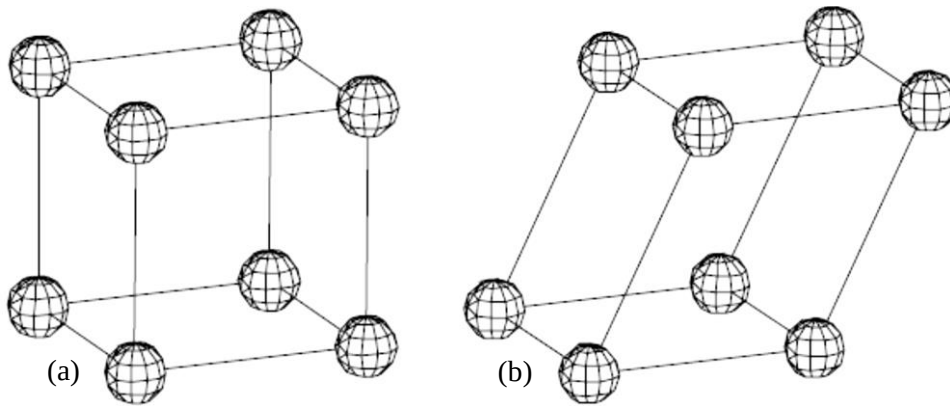


Şekil 1.6. Ni-Ti alaşımından yapılmış Stent ile açılan damar (a) ve Ni-Ti Stent örnekleri (b ve c) [18].

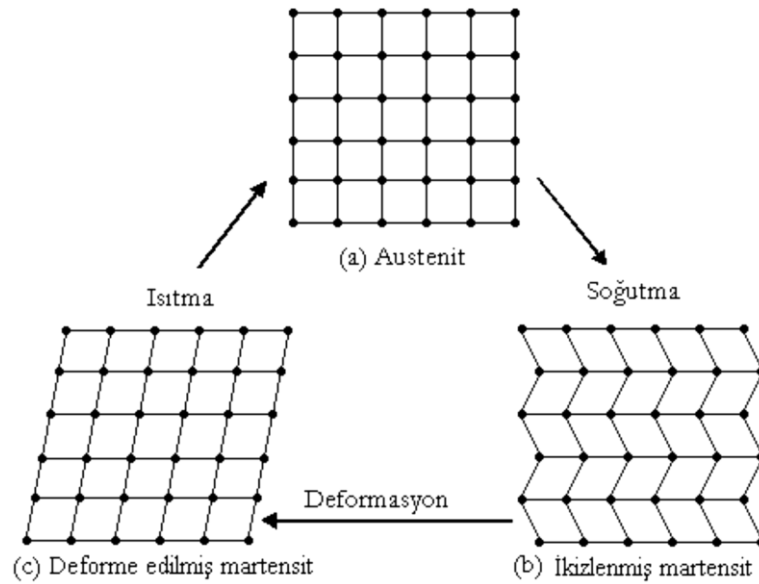
Belirli bir ısı işlem uygulandığı zaman eski şekil ve ölçülerine dönebilme yeteneğine sahip olan malzemeler, şekil hafızalı malzemeler olarak adlandırılmaktadır. Şekil hafızalı malzemelere bu özelliği kazandıran, belirli bir dönüşüm sıcaklığının üzerinde ve altında, farklı iki şekil ve kristal yapıya sahip olabilmeleridir. Bu dönüşüm sıcaklığının üzerinde mikroyapı östenitik, altında ise martenzitiktir. Martenzitik yapıdaki malzeme deformasyona uğratılır ve dönüşüm sıcaklığının üzerine ısıtılırsa yapı östenite dönüşürken ilk şekline geri döner. Şekil hafızalı malzemelerdeki bu özelliğe şekil hafıza özelliği denir. Şekil hafıza etkisi sınırlı sayıda alaşım sisteminde görülen bir davranıştır ve ilk olarak Au-Cd alaşımlarında incelenmiştir [19]. 1965 yılında ilk şekil hafızalı Nikel – Titanyum alaşımı keşfedildiğinde Nitinol ismi ile patentlenmiştir [20]. Şekil hafızalı alaşımlar, 1971 yılında Grumman F-14 savaş uçaklarında, Titanyum hidrolik tüpleri birbirine bağlayan bağlantı elemanları (coupling) olarak kullanılmıştır [17]. Bir diğer kullanım alanı ise uyarıcılar olup şekil hafızalı malzemelerle üretilen bu uyarıcıların, mikro pensler ve medikal aygıtlarda kullanımı oldukça yaygındır [21]. Ayrıca helisel yaydan yapılmış frenleme sistemleri [22], yapılarda sismik güvenlik barları [23], mikro elektromekanik esaslı ısı üreteçleri [24], indüktif ısıtma devre uyarıcıları [25], kimyasal buhar çöktürme metodu ile şekil bellek etkisi kazandırılmış uyarıcı parçalar [26] ile ortodontik teller ve köprüler [27] uygulama örnekleridir.

Martenzitik faz dönüşümü, termoelastik ve termoelastik olmayan martenzitik dönüşüm olmak üzere iki gruba ayrılabilir [28]. Termoelastik martenzitik dönüşüm hareketli ikiz ara yüzeylerinden oluşan ve kristalografik olarak geri dönüşüm gösterebilen bir mekanizmadır. Bu mekanizmada deformasyon, dislokasyon kayması ile değil ikizlenme benzeri bir mekanizma ile meydana gelmektedir.

Nikel-titanyum şekil hafızalı malzemelerde kristal yapı östenit fazda kübik kafes yapısında, martenzit fazda ise monoklinik kafes yapısındadır (Şekil 1.7) [29]. Şekil 1.8’ de şekil hafıza etkisinin şematik gösterimi verilmiştir.

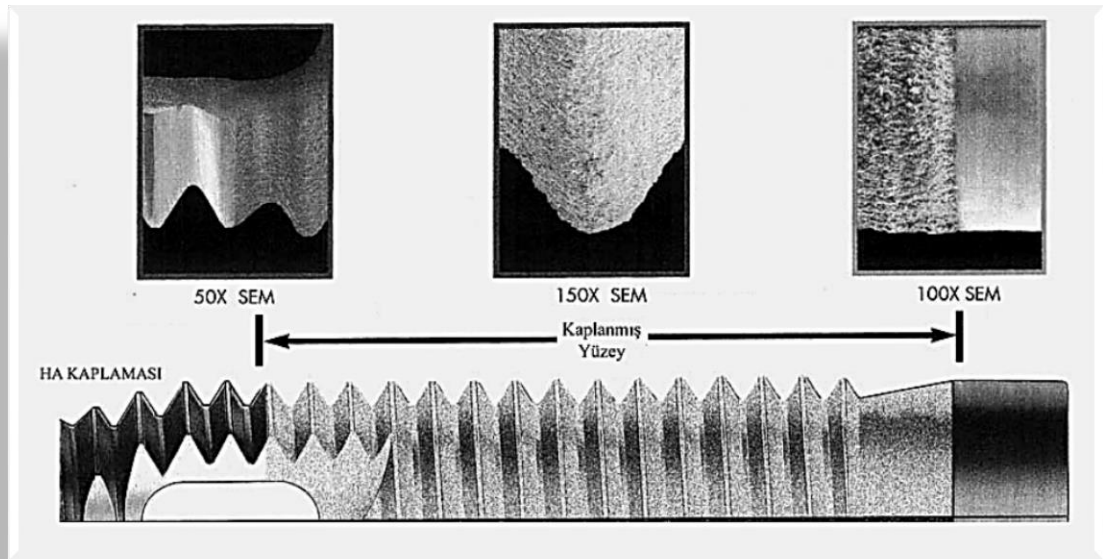


Şekil 1.7. (a) Östenit kübik yapı ve (b) Martenzit monoklinik yapı [30].



Şekil 1.8. Şekil hafıza etkisinin şematik gösterimi [31].

Biyomedikal uygulamalarda kullanılan implant malzemelerden beklenen en önemli özelliklerin başında malzemelerin mekanik dayanımları, vücut içerisindeki korozyon dirençleri ve dokularla etkileşimi yani biyouyumluluğu gelmektedir. Paslanmaz çelikler ve Ti alaşımları, vücut içi uygulamalarda gerek yüzey ve dayanım özellikleri açısından gerekse korozyon dirençleri ve biyouyumlulukları açısından geliştirilmesi ve daha fonksiyonel hale getirilmesi gereken malzemelerdir. Son yıllarda yapılan çalışmaların önemli bir kısmı metalik implantların korozyon dirençleri ve biyouyumluluklarının güçlendirilmesi için, yüzeylerinin farklı malzemelerle kaplanması üzerine odaklanmaktadır. Yapılan kaplamanın korozyon direnci ve biyouyum üzerindeki etkisinde, kaplamanın içeriği, kaplama kalınlığı ve uygulanan kaplama yöntemi önemli değişkenler arasındadır. Şekil 1.9’ da Ti6Al4V alaşımı diş implantında HA kaplamaya dair bir örnek verilmiştir [32].



Şekil 1.9. Ti6Al4V diş implantında HA kaplama [32].

Özellikle mükemmel mekanik özelliği, imalat kolaylığı ve düşük maliyeti nedeniyle 316 L paslanmaz çeliğin ortopedik ameliyatlarda önemli bir yeri vardır. Ancak in vivo (canlı ortamda ya da yaşayan koşullarda) ortamda korozyon dayanımı yetersizdir. Bu önemli eksikliğin giderilebilmesi için, biyouyum özellikleri daha iyi olan alternatif

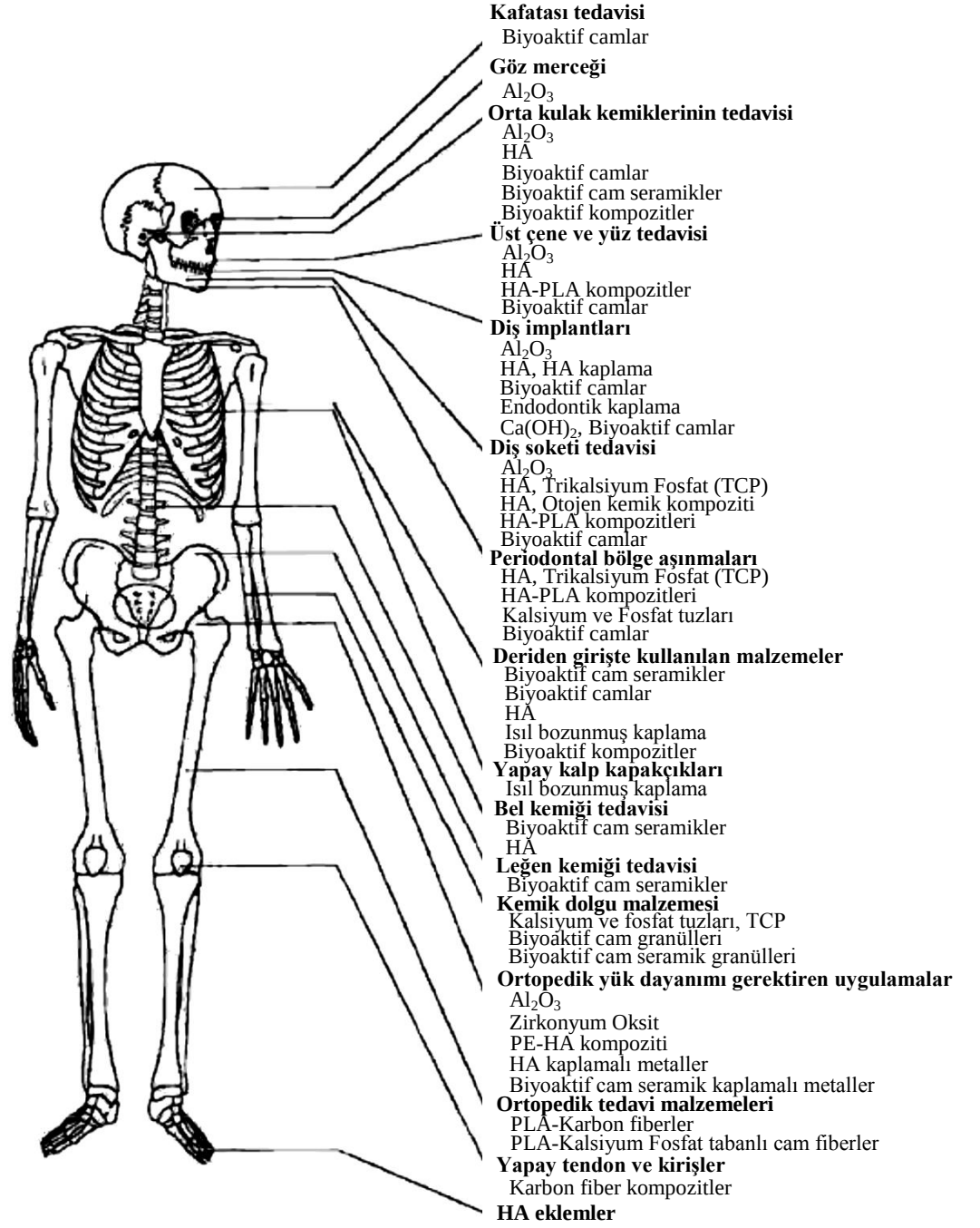
malzemelerle kaplanarak kullanılması üzerine çalışmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalar, kemiğe benzer yapısı ve sahip olduğu üstün biyoyum özellikleri nedeniyle hidroksiapatitin, metalik implantların biyoyum özelliklerini iyileştirdiği ve korozyon dayanımını arttırdığı tespit edilmiştir. Dolayısıyla metal yüzeyindeki biyoyumluluğu ve korozyon direncini artırmak için metalik implantların HA ile kaplanması önerilmektedir [33]. Bununla birlikte, vücutta hasar görmüş dokuların değiştirilmesi veya desteklenmesi amacıyla kullanılan biyomalzemelerin vücuda implantasyonundan sonra oluşabilecek enfeksiyonlara karşı antibiyotikler kullanılmaktadır. Ameliyat sonrası karşılaşılan sorunlardan biri de bu enfeksiyonlardır ve özellikle metalik implant uygulamalarında karşılaşılmaktadır. Güçlü antibakteriyal özellikleri ve toksik olmaması dolayısıyla gümüş iyonları, mikroorganizmaların yoğun olarak bulunduğu birçok malzeme yüzeyinin (seramik, cam, fayans, kâğıt, boya vb.) üretimi esnasında veya üretim sonrası kaplama katkı malzemesi olarak kullanılmaktadır. Gümüş DNA moleküllerine etki ederek mikroorganizmaların çoğalma yeteneklerini kaybetmelerini, bakteriyel proteinlerle etkileşimi sonucu bakterilerin inaktive olmasını sağlamaktadır [34].

1.1.2. Seramik Biyomalzemeler

Seramik malzemeler, mühendislik uygulamalarında oldukça önemli bir yere sahiptir. Özellikle yüksek aşınma dirençleri ve metallere göre daha iyi korozyon dayanımları ile pek çok uygulamada, yalın halde veya kaplama malzemesi olarak kullanımı söz konusudur. Seramik malzemeler, biyomalzeme olarak düşünüldüğünde öne çıkan en önemli özellikler biyoyum ve korozyon dayanımıdır. Metalik biyomalzemelere göre hem korozyon dayanımlarının hem de biyoyum özelliklerinin daha iyi olması, bu malzemelerin tercih edilmelerinin en önemli nedenleri olduğunu söyleyebiliriz. Bununla birlikte seramiklerin düşük kırılma toklukları, mukavemet gerektiren pek çok uygulamada bu malzemelerin direk kullanımına engel olmaktadır. Bu nedenle özellikle sert doku uygulamalarında, biyoseramiklerin direk kullanımı yerine metalik implantların yüzeyleri biyoseramiklerle kaplanmakta ve böylece biyoseramiklerin yüksek biyoyum ve korozyon dayanımı özelliklerinden istifade edilmektedir.

Biyoseramikler, fizyolojik çevreye uyum gösterebilen malzemelerdir ve bu özellikleri sayesinde biyomalzeme olarak kullanılabilirler. Biyoseramiklerin sahip oldukları biyouyumluluk özelliği, içerdikleri Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} gibi iyonlar ve/veya biyomalzemeleri çevreleyen fizyolojik ortamda sıkça bulunan Al, Zr, Ti gibi iyonlara bağlıdır [35]. Biyoseramikler, polikristalin seramikler (alümina ve hidroksiapatit), biyoaktif cam, biyoaktif cam seramikler veya biyoaktif kompozitler (polietilen-hidroksiapatit) şeklinde kullanılmaktadır. Bununla birlikte, yapısal işlevlerine göre sınıflandıracak olursak, üç tip seramik grubundan söz edebiliriz. Bunlar; oksit seramikler, kalsiyum fosfat seramikler, cam ve cam seramiklerdir. Oksit seramiklerin en önemli örnekleri, alümina (Al_2O_3) ve zirkonyadır (ZrO_2). Biyoinert olan alümina, yüksek korozyon direnci, yüksek dayanım ve iyi biyouyum özellikleri nedeniyle kalça protezlerinde ve diş implantlarında kullanılmaktadır. Bu uygulamalarda kullanılan alüminalar genellikle α -alüminanın 1600-1700 °C’de preslenmesi ve sinterlenmesi ile elde edilmektedir. Alüminyum oksit, biyouyumluluğu ve mekanik özelliklerinin iyi olması nedeniyle, kemik dolgu malzemesi olarak da kullanılmaktadır. Zirkonya da alümina gibi biyoinert özelliktedir. Uyluk kemiği uygulamalarında kullanılan zirkonyanın kaplama özelliklerinin zayıf oluşu en önemli dezavantajdır [1, 36].

Biyoseramikler, mekanik özelliklerine ve bileşimlerine göre çok farklı amaçlarla kullanılmaktadır. Biyoaktif camlar ve özellikle biyoaktif hidroksiapatit seramikler, genel olarak aşırı yük binen bölgelerde kullanılabilecek kadar dayanıklı olmadıkları için, daha çok diş tedavisi amacıyla (üst çene ve yüz tedavisi, diş soketi tedavisi, periodontal bölge aşınmaları) ve orta kulak kemiklerinin tedavisinde kullanılmaktadır. Dayanım gerektiren ortopedik uygulamalarda ise metalik implantlarda, yüzey kaplama malzemesi olarak bu malzemelerden yararlanılmaktadır. Biyoaktif cam seramikler ise daha çok, leğen kemiği ve bel kemiği gibi dayanım gerektiren uygulamalarda tercih edilmektedir. Bununla birlikte, dayanım özellikleri gerektirmeyen, kulak (çekiç, örs, üzengi) kemiklerinin tedavisinde ve toz halinde kemik dolgu malzemesi olarak da kullanılabilir [37]. Şekil 1.10’ da biyoseramik malzemelerin kullanım alanları, iskelet sistemi üzerinde özetlenmiştir.



Şekil 1.10. Biyoseramiklerin kullanım alanları [38].

Biyoseramikler canlı doku ile etkileşimleri düşünüldüğünde, biyoinert, biyoaktif ve biyobozunur seramikler olarak sınıflandırılabilir. Biyoinert seramikler dokuyla etkileşimi olmayan seramikler olup bu grubun en önemli örnekleri alümina ve zirkonyadır. Biyoaktif seramikler ise kendilerini çevreleyen dokuyla bağ yapma özelliğine sahip malzemelerdir. Biyoaktif seramiklerin en önemli örnekleri kalsiyum fosfat bileşikleridir. Kalsiyum fosfat seramikler; hidroksiapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), trikalsiyumfosfat ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) ve oktakalsiyumfosfatdır ($\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_6\text{OH}$). Bu malzemeler ortopedik kaplamalar ve diş implantlarında, yüz kemiklerinde, kulak kemiklerinde, kalça ve diz protezlerinde kemik tozu olarak kullanılmaktadır. Kalsiyum fosfat seramiklerin sinterleme sıcaklıkları 1000 – 1500 °C mertebesinde. Biyolojik olarak parçalanabilen malzemeler, biyobozunur malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Tüm kalsiyum fosfat seramikler değişken hızlarda biyobozunurdur. Biyobozunur seramiklerin en önemli örneği, trikalsiyumfosfattır (TCP) ve TCP seramikleri, ortopedik kaplamalarda, diş implantlarında, yüz kemiklerinde, kulak kemiklerinde, kalça ve diz protezlerinde, kemik destek malzemesi olarak kullanılmaktadır [1, 39]. Tablo 1.4’ de bazı biyoseramiklere ait özellikler verilmiştir.

Tablo 1.4. Biyoseramiklerin özellikleri [40,41].

Seramikler	Kimyasal Formülü	Elastik Modül E (GPa)	Basma Dayanımı (MPa)	Doku Etkileşimi
HA (Yüksek sint. sıcaklığı)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	80-110	500-1000	Biyoaktif
HA (Düşük sint. sıcaklığı)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$			Biyobozunur
TCP	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	33-90	460-680	Biyobozunur
Alümina	Al_2O_3	380	4000	Biyoinert
Kemik (Cortical)		15-30	100-230	
Kemik (Spongy)		0,05-0,5	2-12	

Canlı doku ile etkileşim halinde olan biyoseramiklerde, doku-implant etkileşimi dokuya ve implanta bağlı olarak farklı sonuçlar doğurabilir. Doku-İmplant ara yüzeyini etkileyen faktörler Tablo 1.5’ de verilmiştir.

Tablo 1.5. Doku-İmplant arayüzeyini etkileyen faktörler [1].

Doku-İmplant Arayüzeyinde;	
Dokuya bağlı faktörler	İmplantla bağlı faktörler
Doku tipi	İmplant bileşimi
Doku yaşı	İmplanttaki faz sayısı
Doku sağlığı	Faz sınırları
Doku içi kan sirkülasyonu	Yüzey morfolojisi
Arayüzey hareketliliği	Yüzey gözenekliliği
Arayüzey kan sirkülasyonu	Kimyasal reaksiyon
Boyutlar arası uygunluk	Boyutlar arası uygunluk
Mekanik yükleme	Mekanik yükleme

Tablo 1.5’ deki faktörlere bağlı olarak, doku implant arayüzey etkileşimlerinin sonuçları şu şekilde özetlenebilir;

- İmplant toksik etki gösterirse çevresindeki dokunun ölümüne neden olur,
- İmplant biyoinert özellikte ise, farklı kalınlıklarda fibröz doku oluşumu gerçekleşir,
- İmplant biyoaktif özellikte ise, doku-implant arayüzeyinde bağlanma gerçekleşir,
- İmplant biyobozunur özellikte ise, ortam içerisinde çözünür ve çevresindeki doku implantın yerini alır.

Biyoinert özelliğe sahip biyomalzemelerde doku ile implant arasındaki etkileşim sonucunda çoğu kez fibröz doku oluşumu söz konusudur. Doku biyoinert özellikteki implantın yüzeyinde fibröz doku oluşturarak implanta karşı bir duvar örerek ve implantı izole eder. Bu durum bir çeşit korunma mekanizmasıdır ve implant zamanla tamamen fibröz dokuyla örülerek doku implant etkileşimi engellenmiş olur. Metaller ve polimerlerin büyük bir kısmı biyoinert özellikleriyle fibröz doku oluşumuna neden

olurlar. Alümina ve zirkonya gibi inert sayılabilecek seramiklerde de aynı etkileşim söz konusu olup bu tip implantların implantasyonunda uygun koşullar sağlandığında (morfolojik sabitleme) sabit arayüzey sağlanmış olacak ve implantta gevşeme engellenmiş olacaktır. Ancak uygun koşullar sağlanamazsa oluşacak fibröz dokunun kalınlığı birkaç yüz mikrometreye ulaşacak ve implantta gevşemeye neden olacaktır [1].

Biyoaktif implant yüzeylerinde ise doku implant arayüzeyinde bağlanma gerçekleşir. Bağlanma arayüzeyde hareketliliği engellemiş olur. Biyobozunur yüzeylerde doku tarafından emilim söz konusudur ve dolayısıyla yüzey malzemesi vücut sıvıları tarafından kimyasal olarak parçalanabilir yapıda olmalıdır. Biyobozunur implantlar, belirli kullanım periyotlarında bozunacak şekilde tasarlanırlar. Bozunma ürünleri toksik etki göstermemeli ve hücrelere zarar vermeden dokudan uzaklaştırılmalıdır. Biyobozunur seramiklerin en önemli örneği trikalsiyum fosfattır (TCP). Özellikle çene veya kafatası ile ilgili düşük dayanım gerektiren durumlarda kullanılmaktadır. Biyobozunur implantların kullanımında dikkat edilmesi gereken hususlar şu şekilde sıralanabilir [1];

- Bozunma süresince, arayüzey kararlılığı ve dayanım korunmalıdır,
- Doku türüne, yaşına ve sağlık durumuna bağlı olarak doku yenilenme hızı, bozunma hızına uygun olmalıdır,
- Seçilecek malzeme metabolik olarak kabul edilebilecek bileşimde olmalıdır. Aksi takdirde iltihaplanmalara ve ağrılara neden olacaktır.

Biyoseramiklerde doku-implant etkileşiminin sonuçları ve örnekleri Tablo 1.6’ da verilmiştir.

Tablo 1.6. Biyoseramiklerde doku-implant etkileşimleri [1].

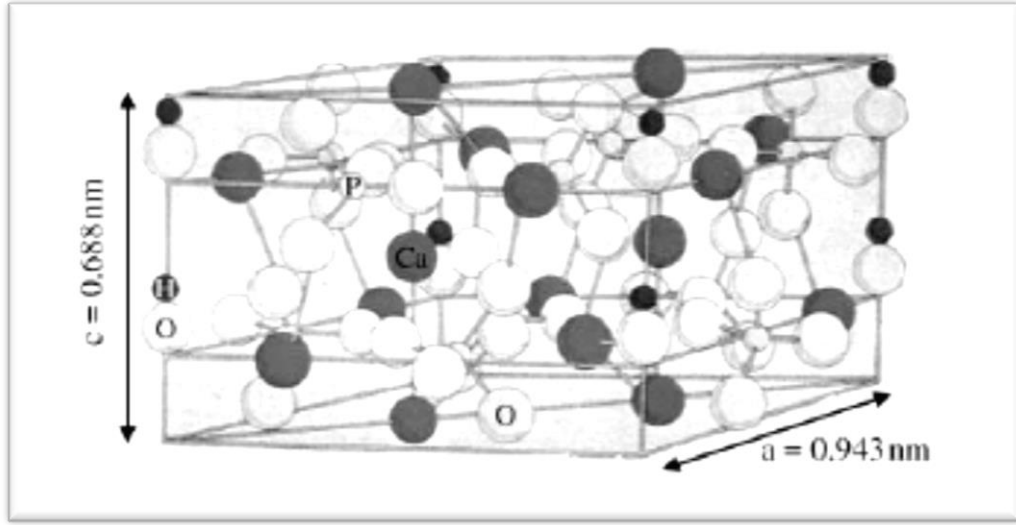
İmplant türü	Doku Cevabı	Örnek
Gözeneksiz, yoğun ve inert seramikler	Çok ince fibröz doku oluşumu (Morfolojik sabitleme)	Alümina, Zirkonya
Gözenekli İntert seramikler	Dokunun gözeneklerin içine doğru gelişimi (Biyolojik sabitleme)	HA
HA kapı metaller, Gözeneksiz, biyoaktif seramikler	Doku-İmplant arayüzey bağlanması (Biyolojik sabitleme)	Biyoaktif camlar, Cam seramikler, HA
Rezorbe olan seramikler	Emilme	TCP, Biyoaktif camlar

Biyouyumlarına (oluşturdukları kimyasal ve doku reaksiyonlarına) göre biyoaktif, biyotoleran ve biyoinert olarak sınıflandırılan biyoseramiklerden HA (hidroksiapatit) biyoaktif bir malzemedir. Hidroksiapatit ile kaplanmış olan implantlar doğrudan kimyasal yolla kemiğin mineralize olmuş matrisine yapışarak tutunur. Büyüme faktörleriyle desteklenmiş biyomateryallerde de bu özellik vardır. Paslanmaz çelik ve kemik çimentosu biyotoleran materyallerdir ve kemik-implant ara yüzünde fibröz doku gelişir. Gelişen bu fibröz doku korunduğu sürece implant – doku arasında gevşeme olmaz. Ancak korozyon-aşınma veya iltihabi granülasyon dokusu gelişecek olursa kemikte oluşan osteoliz (kemik erimesi) nedeniyle implant gevşer.

Seramikler içerisinde en yaygın kullanılan ve bakterilerle ayrışabilen veya emilebilen biyoyumlu malzeme olan hidroksiapatit, doğal kemik dokusuyla güçlü kimyasal bağlar oluşturabilmektedir [42]. Kemik iyileşmesindeki osteokondüktif etkilerinden dolayı HA hem kütle biyomalzeme halinde hem de biyomalzemelere yüzey kaplaması olarak kullanılmaktadır. Kalsiyum fosfatın tüm bileşikleri dokularla çok uyumludur ve granüler formda veya katı blok halinde kemik yerine kullanılmaktadır. Kalsiyum fosfatın apatite bileşiği kemik ve dişin mineral fazıyla neredeyse aynıdır [43]. HA doğal kemiğe yapısal ve kimyasal benzerliği nedeniyle kemik aşı malzemesi olarak da kullanılmaktadır. HA ve kemik yapısının karşılaştırmalı SEM görüntüleri Şekil 1.11’ de verilmiştir. Şekil 1.12’ de ise Ca/P oranı 1,67 olan ve hegzagonal kristal düzene sahip HA’ nın yapısı şematik olarak gösterilmiş ve fizikokimyasal, mekanik ve biyolojik özellikleri Tablo 1.7’ de verilmiştir [44,45].



Şekil 1.11. Kemik ve HA yapılarına ait SEM görüntüleri [46].

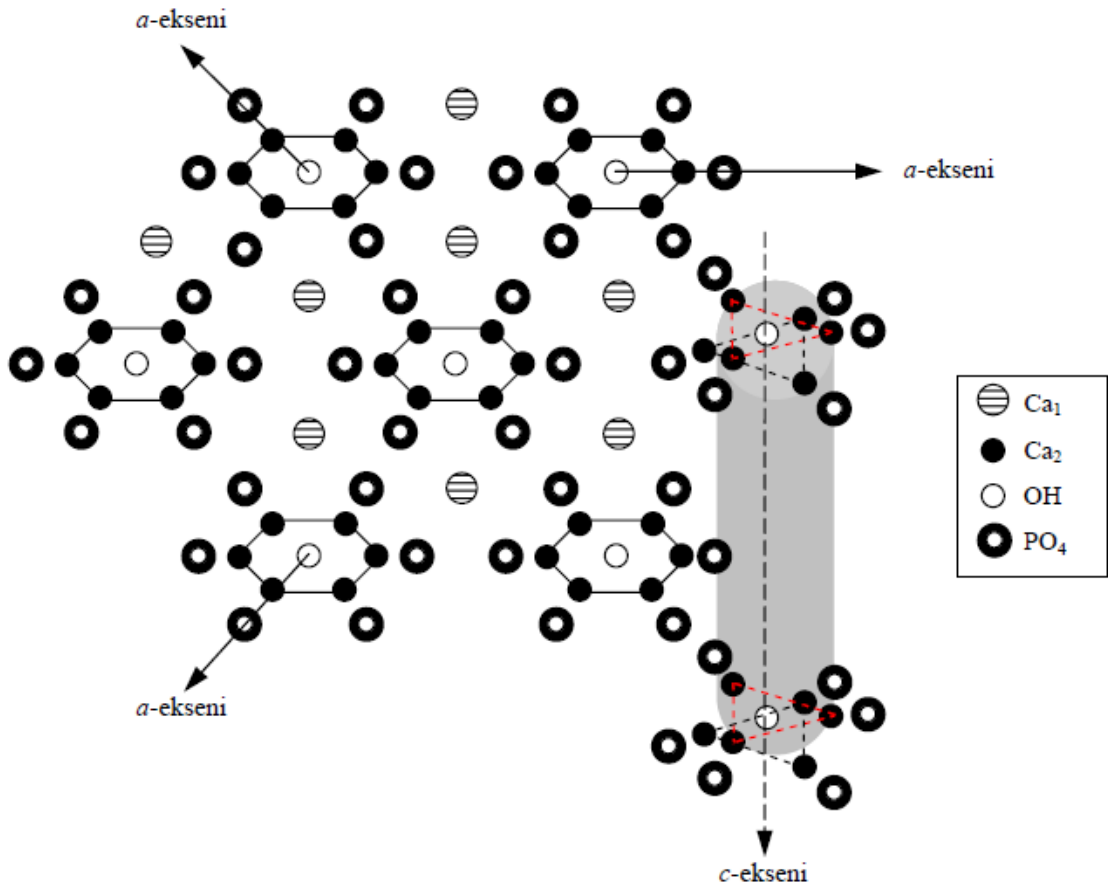


Şekil 1.12. Hidroksiapatitin kafes yapısı [45].

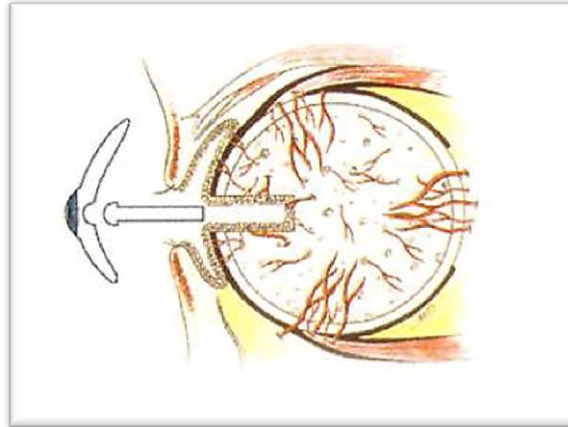
Tablo 1.7. HA'nın fizikokimyasal, mekanik ve biyolojik özellikleri [44].

Fizikokimyasal Özellikler		Mekanik Özellikler		Biyolojik Özellikler	
Ca/P oranı	1,67	Young Modülü (GPa)	80 – 110	Biyoaktiflik	Yüksek
Kristal Yapı	Hegzagonal	Elastik Modül (GPa)	114	Biyoyum	Yüksek
Yoğunluk (g/m ³)	3,16	Basma Dayanımı (MPa)	400 – 900	Biyobozunma	Düşük
Bozunma Sıcaklığı (°C)	> 1000	Çekme Dayanımı (MPa)	115 – 200	Hücreyel Uyum	Yüksek
Erime Noktası (°C)	1614	Kırılma Dayanımı (MPa m ^{1/2})	0,7 – 1,2	Kemik İletkenliği	Yüksek
Dielektrik Sabiti	7,4	Sertlik (HV)	600		
Isıl İletkenlik (W/cmK)	0,013				

Hidroksiapatit, birbirleriyle aralarında 120 ° açılı bulunan 3 adet α -ekseni ve bu eksenlere dik olan 1 adet c-eksenine sahip, hegzagonal kristal yapıya sahiptir. HA'nın birim hücresi Şekil 1.13' de gösterildiği gibi, hegzagonal dizilime sahip Ca^{+2} , PO_4^{-3} ve OH^- gruplarından meydana gelmektedir. Birim hücre içerisindeki konumuna göre 10 Ca atomu Ca_1 ve Ca_2 olmak üzere iki türde sınıflandırılmaktadır. Ca atomlarının 4 tanesi (Ca_1) hegzagonal yapı içerisinde oktahedral konumda, diğer 6 Ca atomu (Ca_2) ise hidroksil (OH^-) iyonlarını kuşatan, hegzagonal yapının köşelerinde yer almaktadır. Ca_2 atomları üçlü gruplar halinde $z = 0,25$ ve $z = 0,75$ ' de üçgen konumlarında ve fosfat (PO_4^{-3}) grupları da benzer şekilde $z = 0,25$ ' den $z = 0,75$ ' e sarmal ve tetrahedral olarak yerleşmektedir [47]. Hidroksiapatit, mükemmel biyoyumluluğu ve biyoaktifliği nedeniyle, metalik yüzeyler üzerinde kaplama uygulamalarında kullanılmaktadır. Biyoyumuyla birlikte hidroksiapatitin kemiğe benzer yapısının uygulamada kemik oluşumunu arttırdığı tespit edilmiştir [44, 48]. Ancak HA'nın mekanik özellikleri mukavemet gerektiren sert doku uygulamaları için yeterli değildir. Bu nedenle HA yüksek mukavemete sahip biyoaktif biyomalzemeler elde etmek için genellikle metalik implantların yüzeylerinde kaplama olarak tercih edilmektedir [49]. HA'nın uygulama alanlarından birisi de yapay göz uygulamalarında implant olarak kullanımıdır (Şekil 1.14). Bu tür uygulamalarda oküler implantlar bağlantı olarak kullanılmakta ve implantın göz boşluğuna tutunmasını sağlamaktadır [50].



Şekil 1.13. Hidroksiapatit kristal yapısı [47].



Şekil 1.14. HA oküler implant uygulaması [50].

Kimyasal kompozisyonunun doğal kemik dokusuna benzerliği ve yüksek biyouyumluluğu nedeniyle implant yüzeylerinde kaplama olarak yaygın bir şekilde kullanılan HA, implant yüzeylerinde kaplama olarak kullanıldığı zaman, implantların kendilerini çevreleyen dokuya daha güçlü bağlanmasını sağlamaktadır. Çoğu zaman düşük mukavemet ve düşük tokluğu nedeniyle, dayanım gerektiren sert doku uygulamalarında tek başına implant olarak kullanılamamaktadır. Metalik altlıklar üzerine HA kaplama uygulama sayesinde seramik malzemenin biyo-aktifliği ve metalin mekanik özellikleri avantajlarını bir arada sağlayan kaplama-metal implant sistemi elde edilmektedir. Böylece implant malzeme üzerindeki seramik kaplama kemik gelişimi için gerekli gözenekliliği, biyouyum ve entegrasyonu sağlarken altlık da yüklemeye karşı dayanımı sağlamaktadır. HA kaplanmış implant uygulamaları ile tam yük yüklemeye karşı yeterli dayanım sağlanmakta ve aynı zamanda metal iyonlarının salınımı engellenmiş olmaktadır [4].

Biyoseramik malzemelerden bir başka grup olan cam ve cam seramikler, silika (SiO_2) esaslı seramiklerdir. Organik ve inorganik esaslı, olmak üzere iki gruba ayrılan camlarda, polietilen ve polistren gibi polimerik organik bileşikler organik camı oluşturmaktadır. İnorganik camlar ise; SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_3 , SnO_2 oksitleri, As_2S_3 , Sb_2S_3 sülfürleri, BeF_2 , AlF_3 , ZnCl_2 tuzları, KNO_3 , $\text{Ca(NO}_3)_2$ nitratları, K_2CO_3 , MgCO_3 karbonatları ve Au_4Si , Pb_4Si metalik bileşikler gibi camlaşma veya cam yapma özelliği gösteren maddelerden meydana gelmektedir [51]. Biyocamlar ise silika gruplarının bazılarının, Ca, P veya Na ile yer değiştirmesi sonucu meydana gelmektedir (SiO_2 , Na_2O , CaO , P_2O_5). Bu sayede biyocamlar, biyoaktif özellik kazanmakta ve doku ile bağlanma sağlanmaktadır [1]. Biyoaktif camlar yüksek biyoaktiviteye sahiptirler. Hem canlı organizma içinde, hem de yapay dış ortamda biyoaktiviteleri ölçülen biyoaktif camların, kemik dokularıyla güçlü bağlar oluşturdukları gözlemlenmiştir [52]. Biyoaktif camların kullanıldığı in-vivo çalışmalarda bu malzemelerin herhangi bir toksik etki göstermediği de rapor edilmiştir [53]. Ancak, yüksek yoğunluklu kemik (kortikal kemik) ile karşılaştırıldığında, daha düşük kırılma tokluğuna sahip olmaları, biyoaktif camların tıbbi uygulamalarda kullanım alanlarını sınırlamaktadır [52]. Biyoaktif camları, diğer ticari camlardan ayıran en önemli farklar; SiO_2 içeriğinin düşük olması (< % 60), Na_2O - CaO içeriğinin yüksek olması ve $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$ oranının yüksek olmasıdır. Bu özellikler,

biyoaktif camların sıvı ortam içerisinde, oldukça reaktif yüzeylere sahip olmalarını sağlamaktadır [54].

Birçok biyoaktif camda temel bileşenler, SiO_2 , Na_2O , CaO ve P_2O_5 ’ tir. En iyi sonuç veren biyoaktif cam bileşimlerinden biri 45S5’ tir. 45S5’ ten sonra oluşturulan birçok biyoaktif silikat camı, ağırlıkça % 45 SiO_2 içeren ve $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ oranının 5/1 olduğu, 45S5 formülüne dayanmaktadır. $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ oranının düşmesi, biyocamın, kemiğe bağlanmasını zorlaştırmaktadır [54]. Biyoaktif cam, içeriğindeki fosfat sayesinde biyoaktif özelliğe sahip olmaktadır. Biyoaktif camdaki fosfatın görevi, yüzeydeki kalsiyum fosfat fazının çekirdeklenmesine yardım etmektir. Camın kemiğe bağlanmasının gerçekleşebilmesi için, P_2O_5 içermesi gerekmektedir. Silikat içeriği ise, camın erimesini ve homojenleşmesini sağlamaktadır [55, 56]. 45S5 biyoaktif camlarda, % 3 Al_2O_3 ilavesi, kemiğe bağlanmayı engellemektedir. Ancak bazı biyoaktif cam seramiklerde (kalsiyum fosfat biyoaktif cam seramikler gibi), belirli miktarlarda Al_2O_3 ve ZrO_2 ilavesi, mekanik özellikleri artırmaktadır. Özellikle ZrO_2 ilavesi, biyoaktif cam seramiklerin tokluğunu artırmaktadır [57, 58]. Biyoaktif ve biyouyum özelliklerine sahip biyocamların en önemli dezavantajı, HA gibi, yük taşıyan sistemler için yeterli dayanım değerlerine sahip olmamalarıdır [59]. Bununla birlikte, amorf yapıya sahip olmaları, iki yönlü cam ağından kaynaklanan mekanik zayıflıkları ve düşük kırılma toklukları, biyocamların diğer dezavantajlarıdır. Yoğunlukları yaklaşık $2,45 \text{ g/cm}^3$, sertlikleri 458 kg/mm^2 ve kırılma toklukları $1,2 - 2,6 \text{ MPa.m}^{1/2}$ arasındadır. Biyoaktif camlar, hidroksiapatit seramiklere göre, vücut içerisine implante edildikten sonra mekanik özelliklerini daha uzun süre sürdürebilmektedir. Biyoaktif camların biyoaktiviteleri de hidroksiapatite göre daha fazladır [URL-8].

Hench, “biyoaktif cam” terimini, doku ile implant arayüzey bağlanmasını tarif etmek için kullanmıştır [60]. Bu malzemelerin en belirgin özelliği, ilk olarak Hench [61] ve daha sonra Davies [62] tarafından açıklanan, yüzeylerinde hidroksikarbonapatit (HCA) tabakası oluşturmalarıdır. Biyoaktif implant üzerinde oluşan HCA katmanı, fiziksel ve kimyasal olarak, kemiğin yapısına eşdeğerdir ve bu yapı implant-doku arayüzeyinde bağlanmanın esas sebebidir [63]. Hench tarafından oluşturulan ve test edilen ilk biyoaktif camın bileşimi Tablo 1.8’ de verilmiştir [61].

Tablo 1.8. 45S5 – Biyoaktif Cam bileşimi [61].

Bileşen	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	P ₂ O ₅
% (ağırlık)	45,0	24,5	24,5	6,0

Mekanik özelliklerinin zayıflığı nedeniyle, dayanım gerektiren uygulamalarda kullanım alanı kısıtlı olan biyocamlar, metalik malzemelerin biyoaktifliğini, biyouyumluluklarını ve korozyon dirençlerini geliştirmek için yüzey kaplama malzemesi olarak kullanılırlar [64, 65]. SiC seramiklerin yüzeylerinin biyoaktif cam ile kaplanması buna örnek gösterilebilir. SiC seramiklerin üstün mekanik özellikleri ve düşük yoğunluğu, biyoaktif camların biyouyum ve yüzeye bağlanma yetenekleri ile birleştirilmesiyle, diş tedavisinde ve ortopedide kullanılabilen malzemeler üretilmiştir [66]. Kemik oluşumunu sağlayan hücreleri harekete geçirerek yeni kemik oluşumu meydana getirebilen biyoaktif cam granülleri, çene kemiği tedavilerinde kullanıldığında, bir ay içerisinde yeni kemik oluşumuna olanak sağladığı belirlenmiştir [56, 67]. Biyocamlar metalik biyomalzemelerin yüzey kaplama uygulamalarında da kullanılmaktadır. Metalik biyomalzemelerin biyoaktifliğini, biyouyumluluklarının ve korozyon dirençlerini geliştirmek için yapılan yüzey kaplama uygulamalarında, yüzeyin biyocamla kaplanması, implant uygulamaları için yeterli mekanik özellik, korozyon dayanımı ve biyoaktifliği birlikte sağlamaktadır [59, 64, 65]. Bu alanda yapılan çalışmalar biyocam kaplamaların korozyon dayanımını ve malzemenin biyoaktifliğini arttırdığını göstermektedir [64, 68]. 45S5 biyoaktif camda, yapıda bulunan SiO₂'nin, ağırlıkça % 5-15 B₂O₃ ile yer değişmesi ve CaO yerine % 12,5 CaF₂ ilavesi ile biyoaktif cam seramik oluşturulabilmektedir. Aynı zamanda, kristalizasyon şartları değiştirilerek kristal faz miktarının artırılmasıyla da, biyoaktif camın, kemikle bağlanma özelliğini çok fazla etkilemeden, biyoaktif cam seramik elde edilebilmektedir [58, 69]. Ancak, yapıya düşük miktarlarda Ti, Ta, Zr ve Sb eklenmesi, malzemenin kemikle bağ oluşturabilme yeteneğini azaltmaktadır [55, 56]. Tablo 1.9' da 45S5 biyoakti cam ile birlikte bazı cam seramiklerin bileşimleri verilmiştir [41].

Tablo 1.9. Biyoseramik malzemelerin kimyasal bileşimleri [41].

Bileşim (Ağ. %)	45S5 Biyocam	Ceravital ¹ Cam seramik	Cerabone ² Cam seramik	Ilmaplant ³ Cam seramik	Bioverit ⁴ Cam seramik
Na ₂ O	24,5	5 – 10	-	4,6	3 – 8
K ₂ O	-	0,5 – 3,0	-	0,2	3 – 8
MgO	-	2,5 – 5,0	4,6	2,8	2 – 21
CaO	24,5	30 – 35	44,7	31,9	10 – 34
Al ₂ O ₃	-	-	-	-	8 – 15
SiO ₂	45,0	40 – 50	34,0	44,3	19 – 54
P ₂ O ₅	6,0	10 – 50	16,2	11,2	2 – 10
CaF ₂	-	-	0,5	5,0	3 – 23
B ₂ O ₃	-	-	-	-	-
Faz	Cam	Apatit	Apatit, β - Volastonit	Apatit, β - Volastonit	Apatit, Flogopit

¹ Düşük alkali oranına sahip cam seramik,

² Tamamen organik malzemelerden yapılan cam seramik,

³ Aynı kristalin fazlardan oluşan cam seramik,

⁴ % 23' e kadar CaF₂ içeren cam seramik.

İmplant malzeme, yük taşıyan sistemlerde yeterli dayanım özelliklerine sahip olmalıdır. Ortopedik uygulamalarda implant malzemelerin mekanik özelliklerinin, kemiğin mekanik özellikleriyle benzerlik göstermesi istenir. Biyoaktif seramiklerin mukavemetleri, biyo inert malzemelere oranla daha düşüktür. En yüksek basma dayanımını, HA biyoaktif seramik ve A/W (Apatit/Volastonit) biyoaktif cam seramik malzemeler sergilemektedir. Ancak, eğme mukavemeti ve kırılma tokluğu açısından, biyoaktif ZrO₂ seramikler, bu malzemelere kıyasla çok daha üstün özelliklere sahiptir. Yüksek çekme dayanımı ve nispeten düşük young modülü gerektiren uygulamalarda ise biyoaktif seramik – biyopolimer kompozitlerden yararlanılmaktadır. Bu malzemelerin elastik modülleri kemiğe yakındır. Tablo 1.10' da, 45S5 biyocamın, bu kompozit malzemelerle birlikte kemiğe en yakın mekanik özelliklere sahip olduğu görülmektedir [70, 71].

Tablo 1.10. Biyoseramik malzemelerin mekanik özellikleri [41].

Özellik	Biyocam 45S5	HA	Ceravital Cam Seramik	A/W Cam Seramik	İlmaplant Cam Seramik	Bioverit Cam Seramik	Kemik*
Yoğunluk (g/cm ³)	2,66	3,16	-	3,07	-	2,08	1,7 – 2,0
Vickers Sertliği (H _v)	460	600	-	680	500	460	-
Basma Mukavemeti (MPa)	-	500 - 10 ³	500	1080	-	500	130 – 180
Eğme Mukavemeti (MPa)	110 - 140	115 - 200	-	215	160	100 – 160	-
Elastik modül (GPa)	35	80 - 110	100 – 150	218	-	70 – 88	3 – 30
Kırılma Tokluğu (MPa.m ^{1/2})	-	1,0	-	2,0	2,5	0,5 – 1,0	2 – 12

* Düşük değerler süngerimsi kemik için, yüksek değerler ise yoğun kemik için verilmiştir.

Cam seramik malzemeler, üstün mekanik, ısı ve elektriksel özelliklere sahiptirler. Cam seramiklerin özellikleri, kimyasal bileşimleri, kristalografik konumları ve mikroyapılarıyla doğrudan ilişkilidir. Bu faktörler üzerinde değişiklikler yapılarak, cam seramik malzemelere istenilen özellikler kazandırılabilir. İmplantasyonda ve diş hekimliğinde kullanılan biyoaktif cam seramiklerin, kullanım alanları birbirinden farklıdır. Ceravital olarak bilinen düşük alkali oranına sahip (ağırlıkça % 0 – 5) silika cam seramikler, kronik iltihaba bağlı olarak zedelenen orta kulak kemiklerinin yerine kullanılmaktadır. Ceravitalin mekanik özellikleri, dayanım gerektiren uygulamalar için yetersiz kalmaktadır. A/W olarak bilinen apatit-volastonit cam seramik malzemeler, pelvis kemiğinin parçalarının değiştirilmesinde ve omurga cerrahisinde uygulama alanı bulmaktadır [69, 72]. Dental uygulamalarda, yüzeyleri biyoaktif olmayan malzemeler tercih edilmektedir. Bu alanda kullanılacak cam seramiklerden, yüzeylerinin diş gibi görünmesi, doğru renk tonu, dayanım ve yeterli aşınma özelliklerine sahip olması beklenmektedir. Dental uygulamalar, biyoaktif cam seramiklerin en etkin kullanıldıkları alandır. Bu alanda üretilen cam seramiklerde, dayanım, doğru renk tonu, şeffaflık, kimyasal kararlılık ve aşınma dayanımı özelliklerinin geliştirilmesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır [73].

1.1.3. Polimerik Biyomalzemeler

Polimer esaslı biyomalzemeler uygulamada önemli bir yere sahiptir. Polimerlerin farklı bileşimlerde ve şekillerde (lif, film, jel, boncuk, nanopartikül gibi) hazırlanabilmeleri, polimerik biyomalzemelerin uygulamada geniş bir kullanım alanı bulmasını sağlamaktadır. Ancak seramiklerde olduğu gibi dayanım özelliklerinin yetersizliği bu grubun sert doku uygulamalarında kullanılmasına engel olmaktadır. Vücut sıvısı içerisinde sıvı emilimi nedeniyle şişme ihtimalleri ve toksik etkiler gösterme olasılıkları da bu malzemelerin kullanımını kısıtlayan faktörlerdir. Ayrıca sterilizasyon işlemleri esnasında, polimerin yapısal özellikleri tahrip olabilir ve kullanımı mümkün olmayabilir. Polimer esaslı biyomalzemelere örnek olarak; Polietilen (PE), Poliüretan (PU), Politetrafloroetilen (PTFE), Poliasetal (PA), Polimetilmetakrilat (PMMA), Polietilenteraftalat (PET), Silikon kauçuk (SR), Polisülfon (PS), Polilaktik asit (PLA) ve Poliglikolik asit (PGA)' i verebiliriz. PMMA oda sıcaklığında camsı bir yapıya sahiptir. Optik özellikleri, sertliği ve kararlılığı nedeniyle göz içi lensler ve sert kontakt lenslerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Yumuşak kontakt lensler ise metil metakrilat'a, metilol ($-CH_2OH$) eklenmesiyle oluşan 2-hidroksietilmetakrilat (HEMA) monomerinden sentezlenmektedir. Yumuşak kontakt lensler, poli(HEMA)'nın etilenglikol dimetakrilat (EGDMA) ile çapraz bağlanmasıyla elde edilmektedir [1]. Tablo 1.11' de bazı polimerik biyomalzemelere ait mekanik özellikler verilmiştir.

Polimer esaslı biyomalzemeler, seramik ve metalik biyomalzemelerle karşılaştırıldıklarında çok daha düşük mekanik özelliklere sahiptirler. Ancak deformasyon kabiliyetleri metal ve seramik malzemelere göre oldukça yüksektir. Mekanik özelliklerinin zayıf oluşu bu malzemelerin yük taşıyıcı biyomedikal uygulamalarda kullanımını sınırlamaktadır. İstisna olarak, ultra yüksek molekül ağırlıklı polietilen (UHMWPE), kalça ve diz protezlerinde kullanılmaktadır [40].

Tablo 1.11. Polimerik biyomalzemelerin mekanik özellikleri [1].

Polimer	Çekme Dayanımı (MPa)	Elastik Modül (GPa)	% Uzama
PMMA	30	2,2	1,4
Naylon	76	2,8	90
Etilen tereftalat	53	2,14	300
Laktik asit	28 - 50	1,2 - 3	2 – 6
Polipropilen	28 - 36	1,1 – 1,55	400 – 900
Politetrafloretilen	17 - 28	0,5	120 – 350
Silikon kauçuk	2,8	> 10	160
UHMWPE	> 35	4 - 12	> 300

Düşük yoğunluklu polietilenler (PE), sterilizasyon sıcaklıklarına dayanamadıkları için uygulamada yüksek yoğunluklu PE kullanılmaktadır. PE' nin en önemli uygulama alanı kataterlerdir. Çok yüksek yoğunlukta olanları ise kalça protezlerinde kullanılmaktadır. Polipropilen (PP), PE'ye benzer özelliklere sahiptir. Sertliği, kimyasal kararlılığı ve çekme dayanımı yüksek bir polimerdir. PE gibi kataterlerde ve kalça protezlerinde kullanılmaktadır. Ticari ismi teflon olan politetrafluoroetilen (PTFE) de yapısal olarak PE'ye benzerdir. PE'deki hidrojenlerin flor atomlarıyla yer değiştirmesi sonucu sentezlenir. PTFE'nin en belirgin özelliği, kimyasal ve ısısal kararlılığının yüksek oluşudur. Gore-Tex olarak bilinen hidrofobik formu, damar protezlerinde kullanılmaktadır. Polivinilklorür (PVC), uygulamada tüp formunda kullanılmaktadır. Kan nakli ve diyalizde kullanım alanı bulur. Polidimetilsiloksan (PDMS) karbon ana zincirleri yerine silisyum-oksijen zincirlerine sahiptir. PDMS, drenaj borularında ve kateterlerde, bazı damar protezlerinde ve yüksek oksijen geçirgenliği sayesinde solunum cihazlarında kullanılmaktadır. Elastik özellikleri nedeniyle parmak eklemleri, kan damarları, kalp kapakçıkları, göğüs implantları, dış kulak, çene ve burun implantları gibi çok sayıda protezde kullanılmaktadır. Bisfenol A ve fosgenin polimerizasyonu sonucu sert bir malzeme olan polikarbonat sentezlenir. Yüksek darbe dayanımı nedeniyle gözlük

camlarında ve emniyet camlarında, oksijenatörler ve kalp-akciğer makinelerinde kullanılmaktadır. Naylon (nylon), ameliyat ipliği olarak kullanılmaktadır. Poliüretanlar, kanla uyuşabilirliğinin iyi oluşu nedeniyle kalp-damar uygulamalarında tercih edilmektedir [1].

Doğada en fazla bulunan doğal biyopolimerden olan Kitosan, bir çeşit polisakkarit olup kitinin deasetillenmesinden veya kabuklu canlıların kabuklarından, ekstraksiyon yöntemiyle elde edilebilir. Kitin polimerik malzemesi, doğada selülozdan sonra en fazla bulunan ikinci biyopolimerdir. Yapı olarak selülozunkine oldukça benzer bir yapıya sahiptir. Böceklerin ve kabuklu deniz canlılarının kabuklarında bulunduğu için yenilenebilir bir kaynaktır [74-76]. Kozmetik, ilaç salımı, yara iyileştirme, implantasyon, atık su arıtımı, tarım, gıda, kağıt ve gen terapi uygulamalarında yaygın şekilde kullanılmakta olup nano parçacıkları antibakteriyel, antimikrobiyal ve antifungal etkilere sahiptir. Midede ilaç tahrişini önleyen ya da azaltan asit giderici ve antiülser etkileri, sentetik malzemelere kıyasla biyobuzunabilirlik özellikleri vardır ve toksik değildirler [77,78]. Aynı zamanda anyonik karakterinden dolayı bakteriyel DNA'ya bağlandığı ve antibakteriyel etkide bulunduğu tespit edilmiştir [79].

1.1.4. Kompozit Biyomalzemeler

Kompozit biyomalzemelerin gelişimi, özellikle sert doku uygulamaları için önemlidir. Biyomalzemelerde kompozit malzeme gelişimi, metallerin üstün mekanik özelliklerinden, seramiklerin aşınma dayanımları, korozyon dayanımları, biyouyum özelliklerinden ve polimerlerin de düşük yoğunluk ve biyouyum özelliklerinden aynı anda istifade etmeyi hedeflemektedir. Sert doku uygulamalarında, üstün mekanik özelliklerinden dolayı metaller tercih edilmektedir. Ancak hem yetersiz biyouyum ve korozyon dayanımları, hem de yüksek yoğunlukları sorun olmaktadır. Metalik implantların yoğunluk/dayanım özelliklerini geliştirmek ve kemiğe yakın değerlere çekebilmek için poroz metal üretimi üzerine çalışmalar devam etmektedir. Bu alanda kompozit malzemelerin, poroz metallere alternatif olabileceği düşünülmektedir.

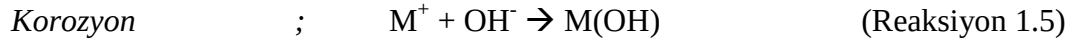
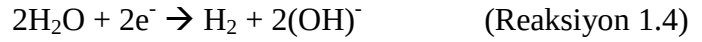
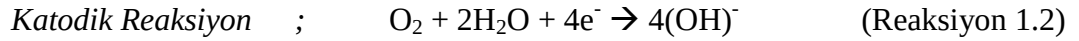
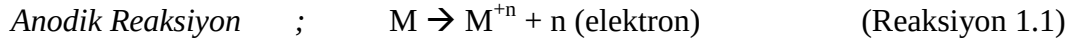
Metallerin biyouyum ve korozyon konusundaki yetersizliklerinin iyileştirilebilmesi için dokuyla etkileşimde olacak yüzeylerinin, biyouyum ve korozyon dayanımı daha yüksek malzemelerle kaplanmasını kompozit biyomalzeme gelişimine dâhil edebiliriz. Biyoinert özelliklere sahip metalik biyomalzemelerin, biyoaktif seramiklerle kaplanmasıyla, hem metalik implantın mekanik özelliklerini, hem de yüzeye kaplanan biyoaktif seramiklerin uygun doku-implant arayüzeyi, yüksek korozyon dayanımı ve biyouyum özelliklerini aynı anda sağlamış oluruz.

Ortopedi cerrahisinde karşılaşılan en önemli problemlerden biri, kemikle implant malzemenin mekanik özellikleri arasındaki farklılıklardır. Uygulamada bu problemin giderilmesi amacıyla, liflerle güçlendirilmiş polimerik kompozit malzemeler alternatif olarak sunulmaktadır [35]. Organik kollojen matris içerisinde hidroksiapatit nanokristallerle oluşmuş olan kemik, biyokompozitler için en önemli örnektir. Dolayısıyla kemiğe bileşim ve yapısal olarak benzerliği nedeniyle HA/kollojen nanokompozitlerinin kemik aşı materyali olarak seçilmesi avantaj sağlayacaktır [44, 80]. Polimer-metal biyomalzeme çifti olan kalp kapakçığı veya metal-polimer çiftinden üretilebilen bir kalça protezi, kompozit biyomalzemelerin uygulamadaki örnekleri olarak sıralanabilir [7].

Kompozit biyomalzemelerden beklenen en önemli özellik, tüm bileşenlerinin biyouyumlu olması ve bileşenler arasındaki arayüzeyin, vücut içerisinde bozulmamasıdır. Kompozit malzemeler, yapısal uyumluluğun sağlanması açısından, daha avantajlıdır. Bununla birlikte, kompozit malzemeler; korozyon direnci, metal yorgunluğunun olmaması, metal iyon salınımının olmaması ve kırılma direnci gibi avantajlara sahiptir. Kompozit malzemeler, ortopedi ve diş hekimliği uygulamaları dışında, yumuşak doku implantı olarak da kullanılmaktadır [81].

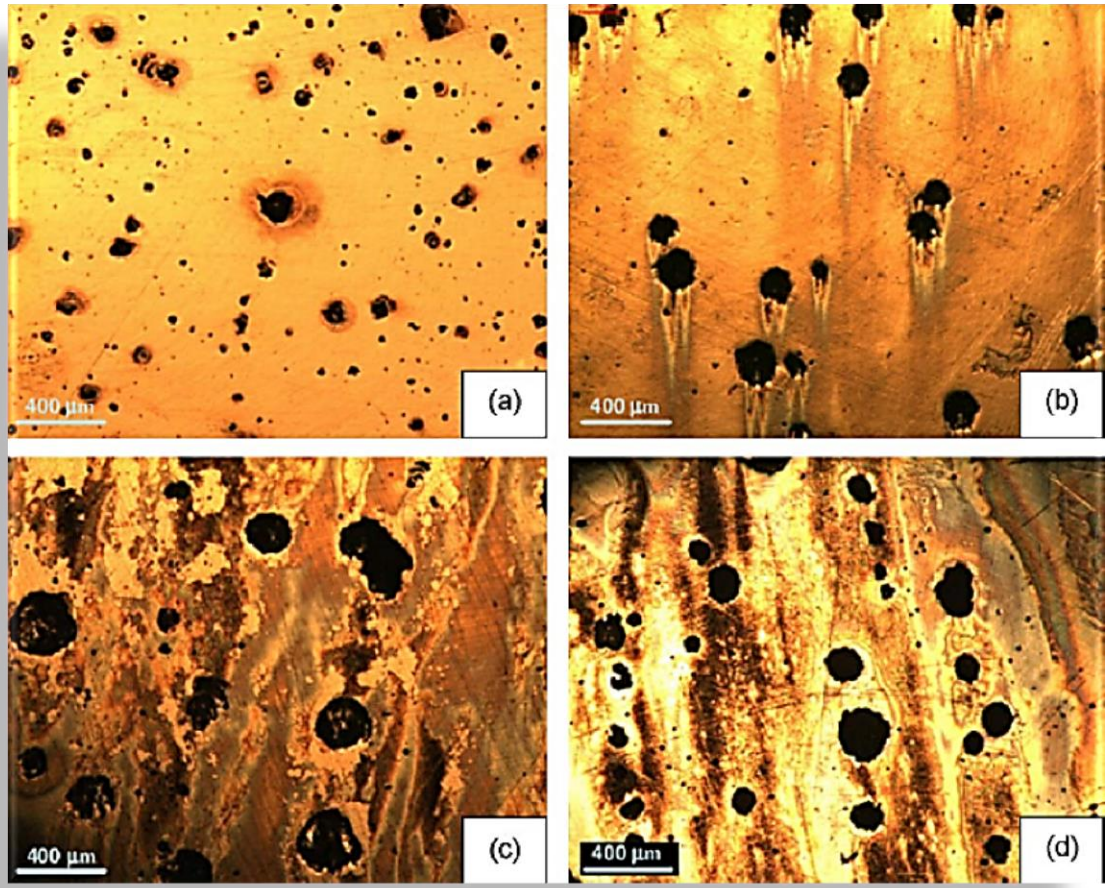
1.2. Biyomalzemelerde Korozyon

Vücut içerisine implante edilen biyomalzemeler, çeşitli anyonlar (Cl^- , HCO_3^- , HPO_4^{2-}), katyonlar (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2}) ve çözünmüş oksijen içeren vücut sıvılarına maruz kalmaktadır [81-83]. Vücut içerisindeki bu korozyf ortamda, metalik implanttaki korozyon, temel olarak şu şekilde meydana gelir [81];



Alaşımelerde başlangıçta metalik bileşenlerin oksidasyonu ile metal iyonları ve serbest elektronlar açığa çıkar (Reaksiyon 1.1). Ardından sulu ortamda çözünmüş oksijenin, su ve serbest elektronlarla etkileşimi neticesinde hidroksil iyonları oluşur (Reaksiyon 1.2). Hidroksil anyonları ve metal katyonlarının tepkimesi sonucunda korozyon gerçekleşir (Reaksiyon 1.5). Oksijenin olmadığı durumlarda ise genellikle katodik reaksiyonlarla hidrojen iyonlarının veya suyun indirgenmesi gerçekleşir (Reaksiyon 1.3 – 1.4). Metalik malzemelerde çukurcuk, crevice, galvanik, tanelerarası, fretting, gerilmeli korozyon ve korozyon yorulması gibi farklı korozyon tipleri meydana gelebilir. Şekil 1.15’ de 316L paslanmaz çeliğinde, dört farklı SBF içerisinde meydana gelen çukurcuk korozyonuna ait optik görüntüleri verilmiştir [84].

Bir metal korozyf ortama konulduğunda üç şekilde davranabilir; korozyona uğrayabilir, çözeltiden hiç etkilenmeyebilir (bağımsızlık) veya pasifleşebilir. Eğer korozyon meydana geliyorsa metalin çözeltiye geçme olayı gerçekleşecektir. Bağımsızlık durumunda metal potansiyeli, metalin çözeltiye geçmesini önleyecek kadar düşüktür. Pasifleşmede ise metalin potansiyeli, metalin üzerini koruyucu bir film tabakası oluşturacak kadar artar, ki bu koruyucu film çevre ile direkt teması önlemektedir.



Şekil 1.15. 316L çeliğinde farklı SBF sıvıları içerisinde meydana gelen çukurcuk korozyonu oluşumu; NaCl (a), NaCl + Albumin (b), PBS Fosfat tamponu (c) ve PBS + Albumin [84].

Biyomalzeme olarak metalik malzemelerin tercih edilmesinin en önemli nedenleri olarak; mekanik özellikleri, kolay şekil verilebilir olmaları ve yüksek aşınmaya dayanımları sıralanabilir. Ancak biyouyumluluklarının düşük olması, vücut içerisinde korozyona uğramaları, dokulara göre çok sert olmaları, yoğunluklarının yüksek olması ve alerjik doku reaksiyonlarına sebep olmaları en önemli dezavantajlarıdır. Teknikte kullanılan metallerin çoğu oksijen, su, sülfürlü bileşikler gibi maddelere karşı büyük ilgi gösterirler. Bu gibi maddelerle tepkime vererek metalik yapılarını değiştirirler. Söz konusu değişim termodinamik olarak en kararlı bileşiklerine dönüşme eğilimlerinden kaynaklanmaktadır. Bilindiği gibi metaller doğada en kararlı oldukları oksitleri, sülfürleri vb. gibi değişik bileşikleri halinde bulunurlar. Metal haline getirilirken uygulanan metalurjik işlemlerle doğaları değiştirilmiştir. Enerji kapasiteleri artırılmış, entropileri

küçültülmüş ve bu şekilde metalik yapıyı sağlamak üzere enerji harcanmıştır [URL-9]. Metallerin korozyona uğramasının birçok nedeni vardır ve biyometallerde de farklı türden korozyonlar (üniform, galvanik, çukurcuk, gerilmeli, filiform, aralık, seçici, kazımalı, tanelerarası korozyon) görülebilmektedir [85].

Mekanik güç, yapısal bütünlük ve biyouyumluluk biyomalzemelerin vücutta istenen işlevleri yerine getirebilmesi için gerekli olan üç temel özelliktir. Ancak doku ve vücut sıvılarıyla karşılaşan biyomalzemeler, oluşan akut ya da kronik yangısal reaksiyonlar, korozyon ve çözülme gibi kimyasal değişimlerle bütünlüklerini ve işlevlerini yitirebilirler. Bu reaksiyonlar bir taraftan biyomalzemeden beklenen işlevin yitimine neden olurken diğer taraftan da doku yıkımına neden olan reaksiyonlar, dokularda ciddi yapısal kayıplara neden olur. Günümüzde daha dayanıklı ve daha az doku reaksiyonu oluşturacak biyomalzemeler için çalışmalar sürdürülmektedir.

Korozyon, metallerin çevreleri ile istenmeyen bir kimyasal reaksiyona girerek oksijen, hidroksit veya benzeri diğer bileşikler oluşturarak bozunması ve hasara uğraması olarak tanımlanabilir. İnsan vücudundaki akışkanlar; su, çözünmüş oksijen, protein, klorür ve hidroksit gibi çeşitli iyonlar içermektedir. Bu nedenle; insan vücudu, biyomalzeme olarak kullanılan metaller için oldukça koroziv bir ortamdır. Bu koroziv ortam, metallerin dayanımını düşürmekte ve metallerle oluşturdukları bileşikler, hücrelere zarar vermektedir. Metalik biyomalzemeler için önemli noktalardan bir tanesi de, metalik biyomalzemelerin korozyona karşı dayanımlı olmaları gereğidir. Metalik implantların yüzeylerinde oluşan pasif filmler, yüzeydeki oksitlenme reaksiyonlarını yavaşlatmakta, vücut sıvısı içinde metalin minimum düzeyde çözünmesini sağlamakta ve vücut içinde kullanım süresini de uzatmış olmaktadır. İmplant malzemeler korozyona uğradıkları zaman zayıflamakta ve bunun sonucu olarak korozyon kalıntıları doku içerisine girerek hücrelere zarar vermektedir. Metalik biyomalzemelerin kimyasal ve biyolojik özelliklerine bağlı olarak, insan vücudundaki organ ve dokular arasında korozyon sonucu oluşabilecek reaksiyonlar, insan sağlığı açısından büyük önem taşımaktadır. Vücuttaki metalik bir implantta korozyon, temasta oldukları doku ve hücrelerde hasara sebep olmaktadır. Metalik biyomalzemeler için düşük çözünürlük ve yüksek termodinamik denge arzu edilmektedir. İnorganik korozyon reaksiyonları ile açığa çıkan metal iyonları, böbrek ve karaciğer gibi organlara taşınmakta ve orada toplanmaktadır. Bu da çeşitli hastalıklara sebep olmakta ve zehirlilik limitinde artışa yol

açmaktadır. Organik reaksiyon proteinleri ile bir metalin teması, metali çevreleyen dokuda alerjik iltihaplı reaksiyonlara sebep olmaktadır. İltihaplı hücreler, hidrojen peroksit üretmekte ve hidroksil radikaller, metalik biyomalzemeyi çevreleyen dokuda ağır hasarlara sebep olmaktadır. Ortopedik kalıcı implantlar genel olarak vücut tarafından iyi tolere edilmekle birlikte, uzun dönemde bazı kişilerde bölgesel ve uzak dokularda istenmeyen sonuçlara yol açtığı bilinmektedir. Bu istenmeyen yan etkiler, implant malzemelerinden ortama yayılan mikroparçacıklar ve serbest metal iyonları gibi bozunma (degradasyon) ürünlerine bağlı olarak gelişmektedir. Özellikle metal implantlarda görülen elektrokimyasal korozyon parçacıkları, ortama kimyasal olarak aktif bozunma ürünleri salgılamaktadır. Modüler implantlarda da mekanik nedenlerle benzer ürünler ortama salınmakta ve bu mikro parçacıklar, sahip olduğu çok geniş yüzeylerde çevre doku ve sıvılarla elektrokimyasal etkileşime girmektedir [7].

Bütün mühendislik uygulamalarında olduğu gibi biyomedikal uygulamalarda kullanılan metalik malzemelerde de korozyon iki sebepten dolayı istenmemektedir. Metalik implantların korozyona uğraması implantın yapısal olarak zayıflamasına neden olmakta ve korozyon sonucu açığa çıkan korozyon ürünleri metal implantın temas ettiği dokuyla istenmeyen reaksiyonlara sebebiyet vermektedir. Çünkü çevredeki dokuya bırakılan iyonlar implant gevşemesine, dokuda renk kaybına ve dokunun iltihaplanması gibi çok ciddi problemlere yol açmaktadır [URL-1]. Korozyon ürünü olan metal partikülleri ve yan etkileri sadece implant çevresiyle sınırlı değildir. Periferik kan, karaciğer, dalak ve lenf nodu gibi başka doku ve organlarda da bazı direkt etkileri ve yan etkileri görülmektedir [86]. Bu önemli komplikasyonları en aza indirmek için artroplasti ile uğraşan cerrahlara şu hususlara dikkat etmeleri önerilmektedir [87];

- Korozyon olasılığı en az olan protezleri seçmeleri,
- Korozyon ve mekanik gevşeme belirtisi olan protezleri hızla değiştirmeleri,
- Değişik tipte metal implant kullanılan hastalarda sarkom gelişimini ortaya koyacak epidemiyolojik çalışmalar yapmaları,
- Kemik dokuda kullanılan alaşımların karsinogenik potansiyeline yönelik in vitro inceleme yöntemlerinin gelişimini desteklemeleri.

Metalik implantların vücuda direkt implantasyonları sonucunda metal-doku etkileşimleri, istenmeyen sonuçlar doğurmaktadır. Bu nedenle metalik biyomalzemelere uygulanan kaplamalarda iki temel amaç üzerinde durulmaktadır. Bunlar biyouyum özelliklerini iyileştirmek ve korozyon dayanımını artırarak, korozyon ürünlerinin neden olabileceği olumsuzlukların önüne geçmektir. İlk biyomedikal uygulamalarda implant malzemeler yüzeyi kaplanmadan, doğrudan kullanılmaktaydı. İmplant malzemelerin direkt kullanımı vücudun implanta uyum süresini uzatmakta ve iltihap, implant bölgesinde renk değişikliği gibi sorunlar oluşturmaktaydı. Zamanla implantın vücut içinde kalma süresini uzatmak, implantın vücut dokuları ile bağ yapabilme özelliğini geliştirmek ve biyouyumluluğunu artırmak için çalışmalar yapılmıştır. Bunun sonucunda kemik ile benzer yapı göstermesinden dolayı implant malzemeler hidroksiapatit (HA) kullanılarak kaplanmaya başlanmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda HA kaplı implantların, kaplamasız örneklerle göre vücutla daha iyi uyum sağladığı ve korozyon direncinin arttığı gözlenmiştir [7].

Korozyonu önlemenin en önemli yollarından birisi; su, oksijen, asit gibi korozif ortamların yüzeye difüzyonunu engellemek için yüzeyin bu korozif ortamlara karşı kararlı malzemelerle kaplanmasıdır. Bu kaplamalar çeşitli yüzey modifikasyon teknikleriyle (Plazma İyon İmplantasyonu, Lazer Melting, Lazer Yüzey Alaşımlama, Fiziksel ve Kimyasal Buhar Biriktirme PVD-CVD, Termal Oksidasyon ve Elektrokimyasal Yüzey Modifikasyonu gibi) yapılabilmektedir. Ancak bu yüzey modifikasyon tekniklerinin uygulanması karmaşık işlem prosedürleri ve kaplama-yüzey adaptasyonu konusunda sınırlanmaktadır. Sol-gel metodu ise arzu edilen kaplama özelliklerinin elde edilebilmesi için alternatif bir yöntemdir [68]. Sol-gel yönteminin en önemli üstünlüklerinden birisi, sol içine eklenecek partiküllerin ve ısıl işlem parametrelerinin değiştirilmesiyle, yapılacak kaplamanın özelliklerinin fonksiyonel hale getirilebilmesidir. Yöntemin bir diğer temel avantajı ise istenilen kalınlıklarda homojen kaplama yapılabilmesi ve göreceli olarak düşük ısıl işlem sıcaklıklarında istenilen kaplamaların elde edilebilmesidir [88].

Metalik implantlardaki korozyonun, daldırma testleriyle tespit edilmesi oldukça zordur. Yapılan çalışmalar implantın, uygun bir çözelti (kan, tuzlu su ya da zayıf asit) içerisinde 10 yıl süreyle bekletilmesi ile implantta % 0,1'den daha az bir ağırlık değişimi olduğunu göstermektedir. Bu nedenle korozyon özelliklerinin daha hızlı tespit

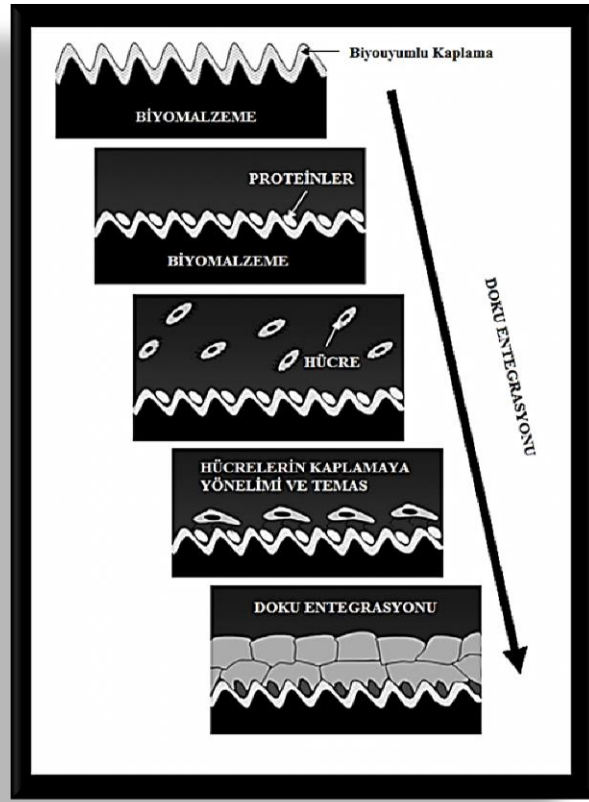
edilebilmesi için korozyon prosesi olarak elektrokimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Birçok korozyon olayı bugün elektrokimyasal yöntemlerle açıklanabilmektedir. Kontrol edilen şartlar altında yapılan akım-potansiyel ölçümlerinden; korozyon hızı, kaplamalar, filmler, pasiflik ve oyuklanma eğilimleri hakkında birçok bilgi alınabilmektedir. Anodik polarizasyon ile bir metal karakterize edilebilmektedir. Pozitif yönde yapılan potansiyel taramasıyla bir anot gibi davranan metal, ya korozyona uğrayacaktır ya da yüzeyinde bir oksit kaplaması oluşturacaktır. Bu ölçümler metalin sıvı ortamdaki korozyon özelliklerini saptamak için kullanılmaktadır. Akım potansiyel eğrileri bazen birkaç saat sürerken bazı durumlarda birkaç dakikada bitebilmektedir. Metalin pasiflik eğilimi ve inhibitör veya oksitleyicilerin metal üzerindeki etkileri kolaylıkla bu teknikle belirlenebilmektedir. Değişik metal ve alaşımlarının korozyon özellikleri bu yöntemle karşılaştırmalı olarak öğrenilebilmektedir [4].

1.3. Biyouyumluluk

Biyomalzemelerde en önemli özelliklerin başında gelen biyouyumluluk, vücut içerisine impante edilen bir biyomalzemenin, vücuda uygun cevap verebilme yeteneği olarak tanımlanmaktadır. Biyouyumlu malzemeler; kendilerini çevreleyen dokuların değişim ve gelişimine engel olmayan, dokularda istenmeyen tepkiler (iltihaplanma, pıhtı oluşumu gibi) meydana getirmeyen malzemelerdir. Biyouyumluluk yapısal biyouyum ve yüzeysel biyouyum olmak üzere iki ayrı başlıkta değerlendirilebilir. Yapısal biyouyumluluk; biyomalzemenin, canlı dokuların mekanik özellikleri ile sağladığı uyum, yüzeysel biyouyum ise biyomalzemenin kendisini çevreleyen dokularla fiziksel, kimyasal ve biyolojik uyumu olarak tanımlanmaktadır. Biyouyumluluk; implant malzeme ve doku arasındaki kimyasal etkileşiminin fizyolojik sonuçlarının, vücuda zarar verip vermemesiyle ilgilidir. Bir malzemenin biyouyumlu olabilmesi için, bulunduğu canlıdaki fizyolojik ortam tarafından kabul edilmesi gerekmektedir. Bu yaklaşımlara rağmen, biyouyumluluğun keskin ve net bir tanımı yoktur. Çünkü biyouyumluluğu, kullanılan malzemenin vücudun hangi bölgesinde ne amaçla kullanılacağı belirlemektedir. Doğrudan kanla temas edecek malzeme ile doğrudan kemikle temas edecek malzeme için biyouyumluluk tanımı birbirinden farklıdır [89].

Bir biyomalzemenin vücuda implantasyonundan sonra meydana gelebilecek oluşumlar Şekil 1.16' da gösterilmiştir. İmplantasyon sonrası ilk olarak proteinler implant yüzeyine tepki göstererek yüzeyde ince bir protein film tabakası meydana getirir. Ardından hücre-protein etkileşimi başlar ve hücreler çoğalarak doku oluşumunu başlatır. Oluşan doku-implant arayüzeyinde proteinlerin emilimi çok önemlidir. Yüzeydeki protein emilimi, implant yüzey özelliklerine ve protein tipine bağlıdır [90]. Şekil 1.17' de, yüzeyi pürüzlendirilerek vücuda implante edilmiş bir kalça protezinde, kemiğin pürüzlü yüzeyde gelişimi verilmiştir [91].

Ortopedik uygulamalarda, implant-kemik etkileşimini iyileştirebilmek için alternatif yöntemlerden birisi, implant malzemelerin yüzeylerinin pürüzlendirilerek kullanılması veya poroz implant kullanımıdır. Poroz implant veya poroz yüzey uygulamalarında, implanttaki kılcal boşlukların içerisinde büyüyecek dokulara kan akışının sağlanabilmesi için, optimum gözenek çapı 100-150 µm mertebesindedir. İmplant olarak poroz metaller kullanıldığında arayüzey alanının artması, metal iyonlarının dokuya transferine ve implantın korozyonuna neden olmaktadır. Yapılan çalışmalarda, arayüzey kararlılığını sağlamak için, metal alaşımlarının gözenekli seramiklerle kaplanması ve dokudaki boşlukların dolgularla doldurulması önerilmektedir [1].



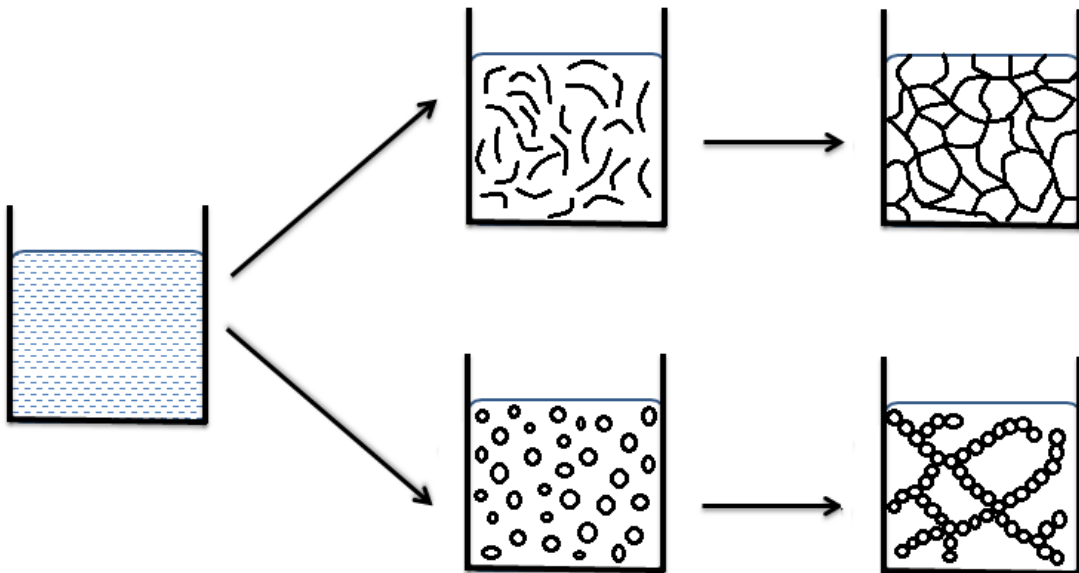
Şekil 1.16. İmplant – doku etkileşiminde doku entegrasyonu [90].



Şekil 1.17. Kalça protezinde bağlantı yüzeyinde kemik dokunun ilerlemesi [91].

1.4. Sol-Gel Yöntemi

Camlar ve seramikler gibi metal olmayan inorganik maddeler, yüksek sıcaklık gerektiren işlemlerle üretilirler. Bu malzemelerin üretimlerinde birçok yöntem geliştirilmiştir ve bu yöntemlerden bir tanesi de sol-gel yöntemidir [92]. Sol-gel yöntemi sol ve gel olmak üzere iki aşamadan oluşmaktadır. “Sol”, koloidal parçacıkların veya moleküllerin bir sıvı veya çözelti içerisinde askıda kalması sonucu oluşur. “Sol” içerisinde moleküller arası Van Der Waals ve elektriksel itme kuvvetlerinin etkisi yerçekimi kuvvetinden daha fazla olduğu zaman, sol’ü oluşturan maddeler dibe çökmeden askıda kalır. “Sol” içerisindeki moleküllerin genişleyerek, üç boyutlu sürekli bir ağ oluşturmaları ile gel elde edilir [92,93]. “Sol”, metal oksit çözeltileri, nitratlar, hidroksitler ve oksitler gibi inorganik bileşiklerin çözücü bir ortam içerisinde, belirli sıcaklıklarda karıştırılması ile elde edilir. “Sol” içerisindeki taneciklerin sahip olduğu yüzey yüklerinin elektrokimyasal etkileşimleri sonucunda bir ağ meydana gelir ve bu aglomere yapı jel oluşumunu sağlar. Bu ağ, büyüyerek tüm noktalara ulaşır ve jelleşme tamamlanmış olur [94]. Şekil 1.18’ de aglomerasyon veya polimerizasyon sonucu jelleşmenin nasıl sağlandığı şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.18. Jelleşme mekanizmalarının şematik gösterimi

Sol-gel yöntemi, 4 temel adımla açıklanabilir. Bunlar;

- Alkoksit hidrolizi
- Peptidleşme veya polimerizasyon
- Jel eldesi
- Kalsinasyon/Sinterleme

Alkoksitler sol oluşturmak için başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadır ve $M(OR)_x$ formülü ile ifade edilir. M, kaplanacak metal malzemeyi, R, CH_3 (Metil) - C_2H_5 (Etil) gibi alkil grubunu ve x ise metalin değerine göre değişen valans durumunu simgeler [94]. Metal alkoksitler su ile kolaylıkla tepkimeye girebildikleri için sol-gel bileşimleri hazırlamada en yaygın kullanılan başlangıç malzemeleri olarak bilinirler. Her metal alkoksit oluşturabilir ve alkoksitlerin kullanımının üç temel nedeni vardır;

- Destilasyon ile safsızlıklarından kolayca ayrılabilen uçucu bileşiklerdir
- Alkol gibi organik çözücülerde çözünebilirler
- Isıtma veya hidroliz ile oksitlenirler

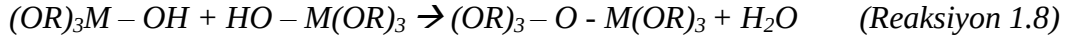
İçerdikleri yüksek elektronegatif OR grubu sebebiyle, metal alkoksitlerin reaksiyona katılımları yüksektir. Alkoksitlerin hidroliz hızını etkileyen faktörler; su miktarı, katalizör tipi, çözücü derişimi ve sıcaklıktır. Su ile hidrolize olan alkoksitler, alkol ortamında çözünebilirler [94]. Alkoller ise alkil veya başka moleküllere OH grubunun eklenmesiyle meydana gelen moleküllerdir. Alkollerin genel yapıları $C_nH_{(2n+1)}OH$ şeklindedir ve n sayısının değişmesiyle farklı türleri meydana gelir. n=1 olduğu durumda CH_3OH (metil alkol), n=2 olduğunda C_2H_5OH (etil alkol) ve n=3 olduğunda ise C_3H_7OH (propil alkol) oluşmaktadır [95]. Hidroliz reaksiyonları aşağıdaki şekilde gerçekleşir;



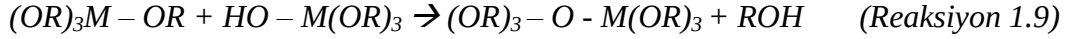
Burada, ROH, bir alkol grubudur. Hidroliz tepkimeleri su ve katalizör (alkol) miktarına bağlı olarak OR gruplarının tamamı OH olana kadar devam edebilir. Yeterli alkol ve su olursa aşağıdaki reaksiyon gerçekleşir;



Hidrolize uğrayan iki malzemenin oksijen köprüsü ile bağlanması ile yoğunlaştırma reaksiyonu gerçekleşir;



Eğer bileşenlerden biri hidrolize uğramamışsa, reaksiyon aşağıdaki şekilde gerçekleşir;

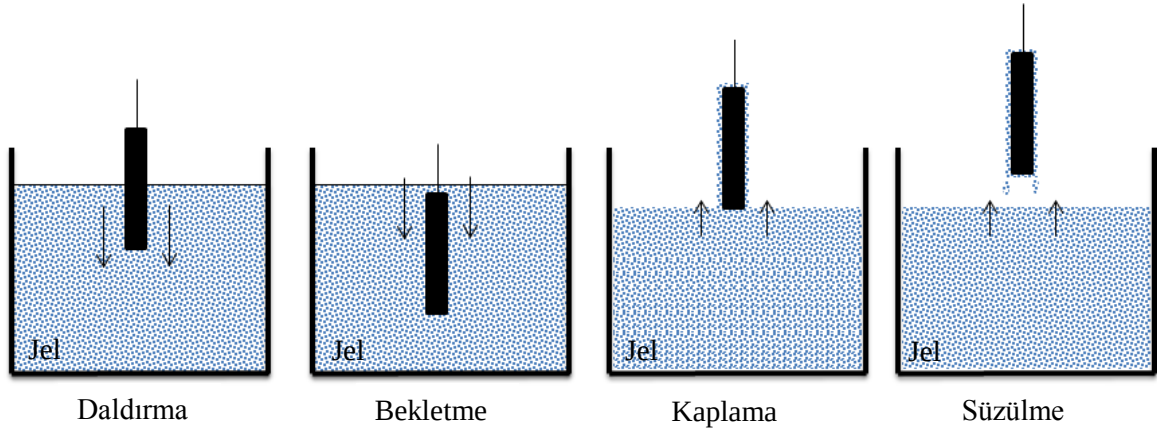


Reaksiyon sonucu çıkan ürünler hidrolize uğramış olurlar ve bu ürünler tekrar birleşerek yoğunlaştırma reaksiyonunu meydana getirirler. Yoğunlaştırma reaksiyonları ile büyük silikon bazlı moleküller elde edilebilir. Bu olay, polimerizasyon olarak ifade edilir ve monomerlerden oluşan büyük çaplı polimer molekülleri elde edilir [92,95]. Sol-gel yönteminde polimerizasyon üç adımda gerçekleşmektedir, bunlar [94];

- Monomerlerin polimerizasyonu ile taneciklerin oluşması,
- Taneciklerin büyümesi,
- Taneciklerin ağ şeklinde birbirleriyle bağlanarak jelleşmenin sağlanması.

Jelleşme, kolloidal sistemlerde taneciklerin birbirleriyle etkileşimleri sonucu, metal-organik sistemlerde ise ardışık kimyasal tepkimelerle polimerik yapının oluşması sonucu meydana gelir. Hidroliz ve yoğunlaştırma tepkimeleri ile meydana gelen jelleşme esnasında tepkime hızı ve şekli kontrol edilerek, jellerin ve dolayısıyla nihai ürünün mikroyapısı kontrol edilebilir. Sol-jel yönteminde katalizör olarak, asitler veya bazlar kullanılır. Reaksiyona katılmayan fakat reaksiyonun hızını artıran bu tür kimyasallar, asidik ve bazik katalizör olarak adlandırılır. Asidik katalizör olarak, organik (Asetik asit (CH_3COOH)) ve inorganik (Nitrik asit - HNO_3 , Hidroklorik asit - HCl , Hidroflorik asit - HF), bazik katalizör olarak ise genellikle Amonyum hidroksit - NH_4OH kullanılır [96].

Cam, seramik, metal ve polimer gibi malzemeler, sol-jel yöntemi ile daldırma, döndürme, püskürtme, elektroforez, termoforez, karışık ve yerleştirme yöntemleri kullanılarak kaplanabilir. Şekil 1.19' da sol-jel (dip-coating) yüzey kaplama aşamaları şematik olarak verilmiştir.



Şekil 1.19. Sol-gel (dip-coating) yüzey kaplama aşamaları

Daldırarak kaplama metodu (dip-coating) genellikle optik filmlerin kaplanmasında ve saydam tabakaların üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır [97]. Bu yöntem, kaplanacak numunenin, jel çözeltisi içerisinde belirli bir hız ile daldırılması ve aynı hızla çıkarılması esasına dayanmaktadır [96]. Daldırma yönteminin en önemli avantajları; düzgün bir kaplama elde edilmesi, kaplama kalınlığının kontrol edilebilmesi, çok katlı kaplama yapılabilmesi ve kaplanacak cismin geometrisi ne olursa olsun aynı özellikte kaplama elde edilebilmesidir [98].

Döndürerek kaplama (Spin Coating) işleminde, kaplanacak numune yüzeyinin merkezine belirli miktarda jel damlatılır ve numune, kaplama alanına dik bir eksen etrafında dönerken, çözelti, altlığın merkezinden kenarlara doğru yayılır. Döndürerek kaplama yöntemi, mikroelektronik endüstrisinde yaygın olarak kullanılır. Bu yöntem, bazı sınırlamalarla birlikte, sol-jel kaplamaların hazırlanmasında, hızlı ve kullanışlı bir yöntemdir. Bu kaplama yöntemi ile nanometre mertebelerinden mikron mertebelerine kadar değişen geniş bir aralıkta film kalınlıkları elde etmek mümkündür. Bu yöntemin başlıca avantajları; geniş altlıklar için bile çok az çözelti kullanılması, hızlı bir yöntem olması ve çok katlı uygulamalar için uygun bir proses olmasıdır. Metodun başlıca dezavantajları ise; sadece silindirik altlıklar için uygun olması, geniş altlıkların (>8) homojen olarak kaplanmasının zor olması, çözücünün hızlı buharlaşması durumunda homojen kaplamaların elde edilememesi, yüksek kaynama noktalı çözücülerin kullanılması durumunda ise istenilen film kalınlığının elde edilmesinin zorlaşmasıdır [99].

Püskürterek kaplama metodunda çözelti, atomizasyona benzer şekilde, nozuldan yüksek basınçla altlık numune yüzeyine püskürtülür. Sıcak ya da soğuk olan altlık numune yüzeyine ulaşan sıvı damlacıkların yüksek reaktiviteleri nedeniyle sürekli bir film oluşur. Çözücünün buharlaşmasıyla oluşan film, kurumaya başlar ve kaplama elde edilir. Bu yöntemin en önemli avantajları; yüksek üretim hızı, karmaşık şekil kaplama kolaylığı, düşük maliyet ve sürekli prosese uygun olmasıdır. Fakat kaplama kalınlığının her zaman homojen olamaması ve tekrarlanabilir kalınlık problemleri, bu yöntem için dezavantaj olmaktadır.

Önemli bir kaplama yöntemi olarak, endüstri ve teknolojideki uygulamalarda ön plana çıkan sol-jel yönteminin avantajları ve dezavantajları aşağıda sıralanmıştır [URL-10].

Sol-gel yönteminin avantajları:

- Kaplanan filmin, mikro yapısının (boşluk hacmi, boşluklu yapının boyutu, yüzey alanı) kolaylıkla kontrol edilmesine olanak tanır,
- Saf ve homojen filmler düşük ısılarda hazırlanabilir,
- Gerekli alet ve ekipman kolay temin edilebilir,
- Kaplanan malzemenin her yerinde aynı kalınlık elde edilebilir,
- Saf kaplama elde edilebilir,
- Farklı başlangıç maddeleri kullanılabilir,
- Hava kirliliğine sebep olmaz,
- Enerji tasarrufu sağlar,
- Hazırlanan ortamla etkileşimde bulunmaz,
- Sinterleme sıcaklığı kontrol edilebilir,
- Her türlü geometriye sahip malzemelere uygulanabilir.

Sol-gel yönteminin dezavantajları:

- Malzeme maliyeti fazladır,
- Kaplama işlemi uzun sürmektedir,
- Filmlerde karbon çökeltisi kalır,
- Kaplama sonucunda küçük gözenekler kalmaktadır,
- Kullanılan malzeme sağlığa zararlı olabilmektedir,
- İşlem sırasında malzeme kaybı fazladır.

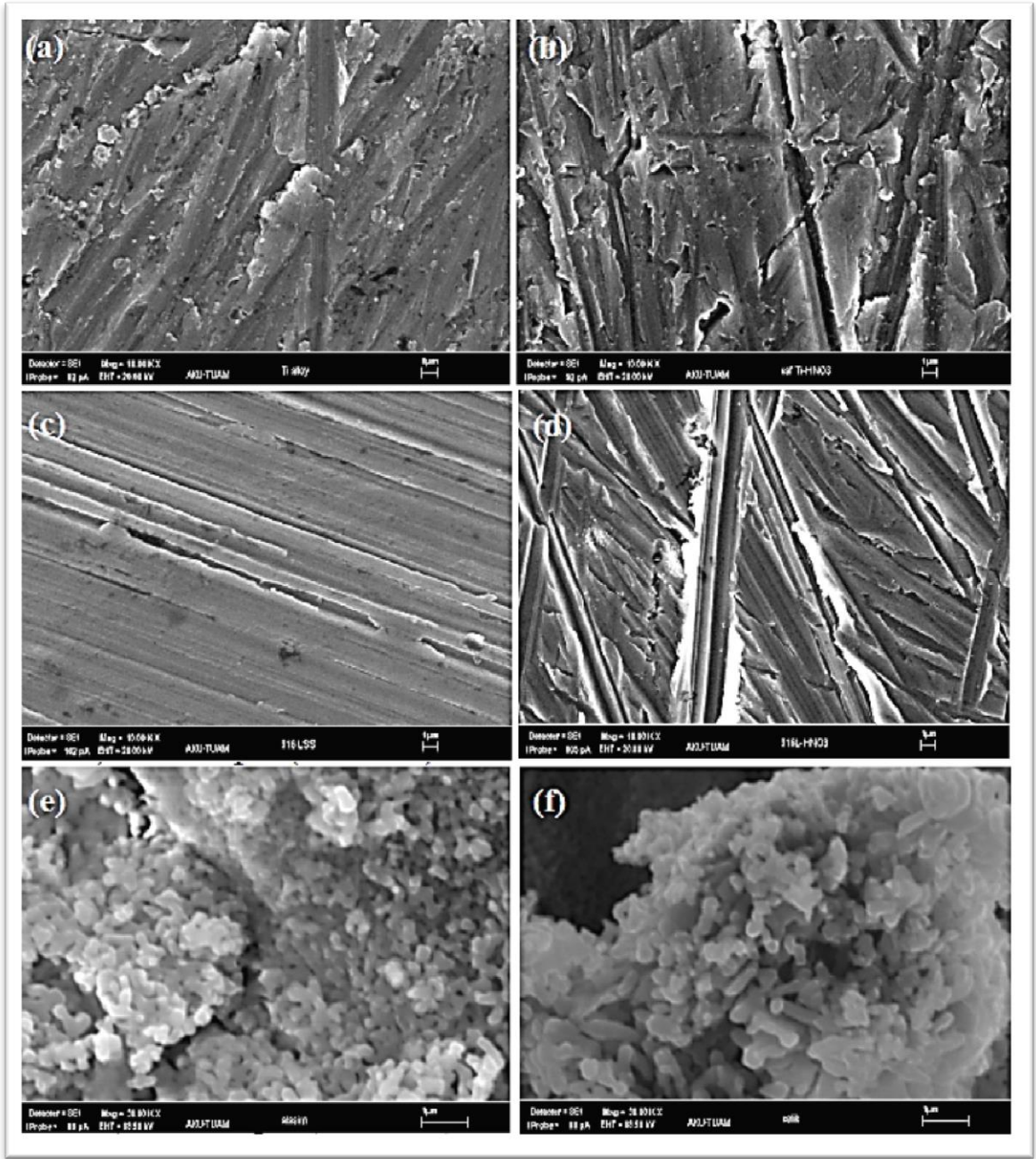
1.5. Literatür Özeti

Düşük oranlarda Nb ve yüksek oranlarda N içeren Cr-Ni-Mo östenitik paslanmaz çeliklerin (REX-734) çeşitli klorür çözeltilerindeki çukurcuk ve aralık korozyonuna karşı direnci incelenmiş ve REX-734' ün standart östenitik paslanmaz çeliklerden daha yüksek korozyon direncine sahip olduğu sonucuna varılmıştır [100]. Bununla birlikte 316L ve REX-734 paslanmaz çelikleri korozyon, aşınma direnci ve korozif ortamdaki aşınma direnci açısından P558 alaşımları ile karşılaştırılmış, üstün mekanik özellikleri ve yüksek korozyon direnci ile P558 alaşımının tüm testlerde daha iyi sonuç verdiği saptanmıştır [101]. P558 ve REX-734 alaşımının 25°C' de deoksijenize 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde korozyon özellikleri karşılaştırılmış, korozyon potansiyelleri ve polarizasyon dirençlerinin her iki alaşımda da benzer olduğu sonucuna varılmıştır [102]. Bir diğer çalışmada REX-734 ve P558 alaşımlarının vücut sıcaklığında (37 °C) Tyrode çözeltisi ve 0,5 M NaCl çözeltisindeki uzun süreli korozyon davranışı incelenmiştir. Alaşımlar 84 gün boyunca korozif çözeltilerde bekletilmiş, son 40 günde tüm numunelerin korozyon oranlarının, polarizasyon dirençlerinin ve korozyon potansiyellerinin dengelendiği saptanmıştır. 84 günden sonra korozyon çözeltilerinin atomik absorpsiyonu ölçümleri de numunelerdeki korozyon kayıplarının eşit olduğunu göstermiştir [103]. Co-Cr alaşımıyla REX-734 alaşımının metal çifti olarak düşünüldüğü bir diğer çalışmada Co-Cr / REX-734 çiftinin galvanik korozyonu, çeşitli elektrokimyasal tekniklerle belirlenmiştir. Kemik içinde kalan kısmı REX-734 ve eklem kısmı Co-Cr alaşımından yapılan bir kalça protezi için, bu metal çiftinin galvanik korozyon davranışı incelenmiştir. Birbirleri ile temas halinde olacak bu malzemelerin arayüzeyine vücut sıvısının sızması malzemeler arasında oluşacak potansiyel fark nedeniyle galvanik bir hücreye neden olacaktır. Yapılan testler neticesinde, teoride beklenen sonuçlara yakın nanoamper mertebesinde düşük galvanik akımlar elde edilmiştir [104].

Metalik biyomalzemelerde yüzey kaplama işlemlerinde kaplama öncesi metalik altlığa uygulanacak ön yüzey işlemleri oldukça önemlidir. Yapılan literatür taramasında genellikle yüzeylerin kaplama öncesi parlatılması veya kumlanmasına müteakip saf su, alkol ve aseton ile ultrasonik temizleme işlemine tabi tutulduğu gözlenmiştir. Bazı araştırmacılar ultrasonik işlemler dışında yüzeyin asidik ortama maruz bırakılmasının metal yüzeyindeki kaplama verimini nasıl etkilediği üzerine çalışmalar yapmıştır.

Kannan, S., ve ark. [105], 316L çeliğinin HA ile kaplanması öncesinde yüzeye HNO_3 uygulamış ve kaplamalardaki verimliliği artırdığı sonucu elde edilmiştir. Aynı araştırmacılar, yapmış oldukları bir diğer çalışmada [33] yine 316L çeliğinin HA kaplama öncesinde H_2SO_4 ile ön işleme tabi tutulmasının, korozyon direncini arttığını belirtmişler ve % 15'lik H_2SO_4 ile korozyon direncinde artış elde etmişlerdir. HNO_3 ön yüzey işleminin kaplamaya etkisinin incelendiği bir diğer çalışmada [106], Ti6Al4V ve 316L paslanmaz çelik altlıklar üzerine sol gel yöntemiyle HA kaplanmış ve ön yüzey işleminin etkisi incelenmiştir. Çalışmada HNO_3 ön yüzey işleminin, kaplama verimliliğini arttırdığı belirtilmiştir. HNO_3 ön yüzey işleminin yüzeye etkisi ve kaplamaların SEM görüntüleri Şekil 1.20' de verilmiştir.

Balamurugan ve ark. tarafından yapılan çalışmada 316L çeliği üzerine ince film hidroksiapatit birikintiler sol-gel tekniği kullanılarak dip-coating prosesi ile kaplanmıştır. Sol-gel prosesinin, kaplamanın mikroyapı ve kalınlığının kontrolünde önemli avantajlar sağladığı vurgulanmış ve deneysel sonuçlarda (kristallik, mikroyapı, korozyon direnci ve kaplamanın morfolojisi) biyomedikal uygulamalar için uygun hidroksiapatit kaplamaların elde edildiği belirtilmiştir [107].

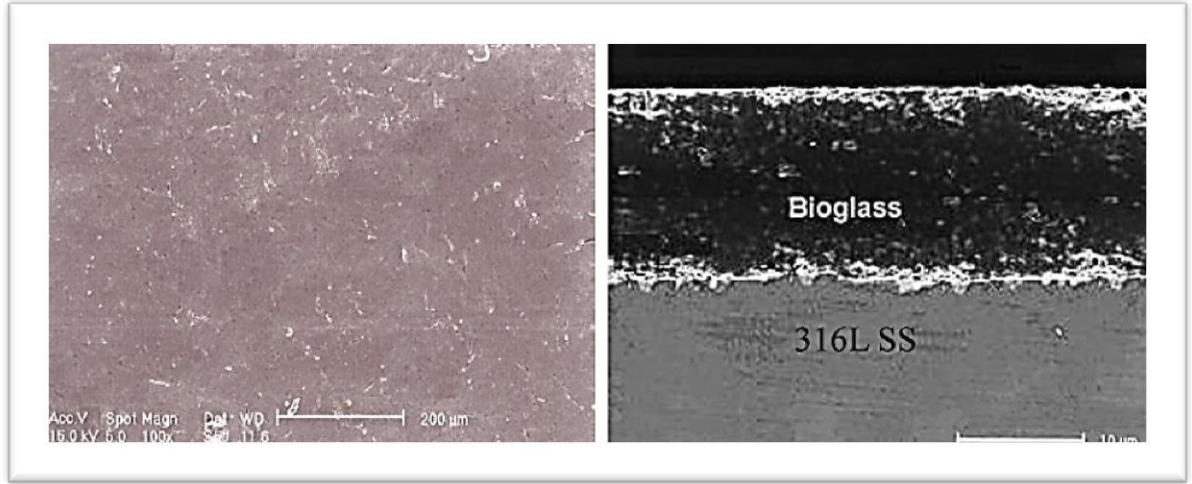


Şekil 1.20. Ti6Al4V'a HNO₃ ön yüzey işleme ve HA kaplamalara ait SEM görüntüleri (a) Ti6Al4V kaplamasız yüzey, (b) Ti6Al4V'a HNO₃ ön yüzey işleme, (c) 316L kaplamasız yüzey, (d) 316L' ye HNO₃ ön yüzey işleme, (e) Ti6Al4V'a HA kaplama ve (f) 316L'ye HA kaplama [106].

Hidroksiapatit kaplamalarda kırılma tokluğu ve aşınma dayanımlarının geliştirilebilmesi için 316L yüzeyinde HA kaplamalara ZrO_2 ilavesi yapılmıştır. İn-vitro testler sonucunda HA-Zr kaplamaların çözünme oranının HA kaplamalara göre daha az olduğu tespit edilmiştir. Yine HA-Zr kaplamaların bağ dayanımı ve korozyon dirençlerinin HA kaplamalara oranla daha üstün olduğu gözlenmiştir [108]. 316L yüzeyinde yapılan HA kaplamalara TiO_2 'nin etkisinin incelendiği diğer bir çalışmada [109] TiO_2 takviyelendirilmiş kaplamaların iyi korozyon dayanımı sergiledikleri ve SBF içerisinde minimum seviyede metal iyon salınımına izin verdiği sonucuna ulaşılmıştır. Çeşitli oranlarda HA- TiO_2 karışımının, HA' nın bozunma ürünlerinden biri olan TCP oluşumuna neden olduğu ve TiO_2 takviye oranının artması ile TCP içerik miktarının arttığı tespit edilmiştir.

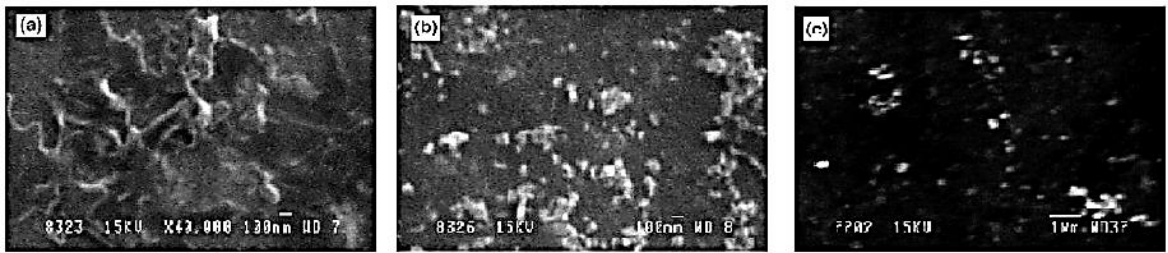
Garcia, C. ve ark. [64], sol-gel tekniği ile elde edilen kaplamaların paslanmaz çelik üzerine uygulanması sonucu kaplamaların karakterizasyonunu ve gelişimini incelemişlerdir. Paslanmaz çeliğin yüzeyine biyoaktif cam, cam-seramik ve hidroksiapatit içeren silisin (silisyum oksit) hibrit kaplamaları yapılmış ve elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi için in vitro olarak test edilmiştir. Elektrokimyasal özellikler elektrolit olarak kullanılan SBF çözeltisinde ölçülmüş ve kaplamaların paslanmaz çeliğin korozyon direncinde artış sağladığı sonucu elde edilmiştir. SBF içerisinde 1 ve 10 gün bekletilen numuneler karşılaştırıldığında 10 gün bekletilen numunelerin daha iyi korozyon dayanımı sergilediği tespit edilmiştir. SBF içerisinde daha uzun bekleme sürelerinin korozyon dayanımını artırması; SBF içerisinde kaplamada çözünen ürünlerin kaplama üzerinde korozyona ve iyon geçişine engel olarak elektrokimyasal prosesi engelleyecek koruyucu bir tabaka oluşturmaya bağlanmıştır.

Bioglass'ın paslanmaz çeliklerde korozyon dayanımına etkisi üzerine yapılan bir çalışmada [110] 316L altlıklar sol gel yöntemiyle Bioglass kaplanmış ve korozyon dayanımı incelenmiştir. Çalışmada, çatlaksız ve homojen bir kaplama yapısı elde edilerek bioglass kaplamanın paslanmaz çeliğin korozyon dayanımını arttırdığı tespit edilmiş olup ilgili SEM görüntüleri Şekil 1.21' de verilmiştir [110].



Şekil 1.21. Bioglass kaplı 316L altlıklara ait görüntüler [110].

316L altlık malzeme yüzeylerinin sol gel yöntemiyle (dip coating) alümina – silika ile kaplandığı çalışmada, kaplamaların korozyon dayanımına etkileri incelenmiş ve yapılan kaplamaların 316L çeliğinin çukurcuk potansiyelini artırarak pasifleşme akımı değerini düşürdüğü tespit edilmiştir. Kaplamanın korozyon direncini artırmasının nedeni ise kararlı silika-alümina arayüzey tabakasının oluşumuna bağlanmıştır. Bu çalışmada pH değişiminin kaplamanın korozyon direncine etkisi de incelenmiş ve pH' ın korozyon direnci üzerinde etkisi olmadığı tespit edilmiştir. 500 °C ve 700 °C' de sinterlenen numunelerin ve 500 °C' de sinterlenerek 100 saat ringer solüsyonunda bekletilen numunelerin SEM görüntüleri Şekil 1.22' de verilmiştir [15].

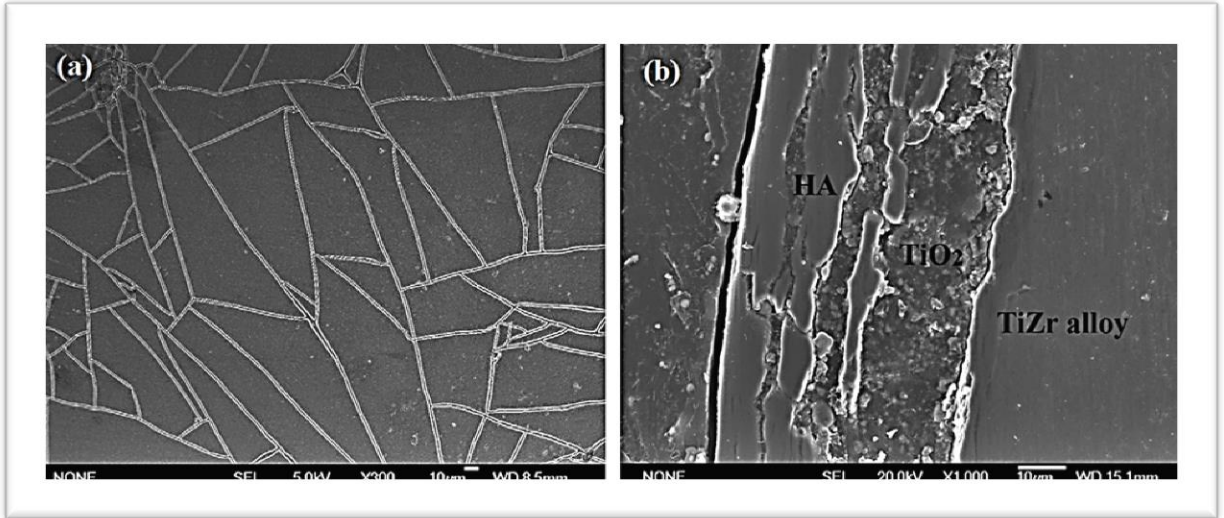


Şekil 1.22. SiO₂/Al₂O₃ kaplanan (a) 500 °C, (b) 700 °C' de sinterlenen ve (c) 500 °C sinterlenip - Ringer solüsyonunda 100 saat bekletilen 316L numunelere ait SEM görüntüleri [15].

Metalik implantlar üzerinde yapılan yüzey kaplama çalışmaları, paslanmaz çelikler ve Ti alaşımları üzerinde yoğunlaşmıştır. Saf titanyum altlıklar üzerinde hidroksiapatit ve HApTiO₂ çiftinin sol-gel tekniğiyle kaplandığı bir çalışmanın sonuçlarında, HA'nın 580 °C' de ısıtılma işleminden sonra kristalleşmeye başladığı ve 780

°C'den sonra kristalliğinin açıkça arttığı gözlenmiştir [111]. Ti, Ti6Al4V ve Ti6Al6Nb implantlar kalsiyum fosfat (CaP) ile kaplanmış ve Hank' in fizyolojik tuz çözeltisi (HBSS) içinde korozyon davranışları incelenmiştir. Birincisi iç bariyer olan TiO₂, ikincisi yüzey filmi, üçüncüsü dış gözenekli hidroksiapatit olmak üzere, yüzeyde üç tabaka olduğu gözlenmiştir [112]. Ti6Al4V yüzeyine TiO₂, SiO₂, HA, TiO₂ – HA ve SiO₂ – HA film tabakalarının tribolojik özellikleri kaplamasız numunelerle karşılaştırılmış ve tüm kaplamaların Ti6Al4V numuneden daha yüksek aşınma direnci sağladığı belirtilmiştir. Sonuçlarda en yüksek aşınma direnci HA film tabakası ile elde edilmiştir [113].

Ti-Zr alaşımı HA-TiO₂ ile kaplandıktan sonra vücut sıvısı içerisinde bekletilmiş ve çok iyi biyoaktivite gösterdiği tespit edilmiştir. Çalışmada ilk tabaka kaplama olarak TiO₂ ve ikincil kaplama olarak da HA kaplanmıştır. TiO₂ ile çatlaklı bir yapı elde edilmiş ve ikincil kaplama olan HA ile bu çatlaklar kapatılmıştır. TiO₂ kaplanmış numune (a) ve HA-TiO₂ kaplanmış numuneye (b) ait SEM görüntüleri Şekil 1.23' de verilmiştir [114].



Şekil 1.23. TiO₂ (a) ve ardından HA (b) kaplanarak 600 °C'de sinterlenen TiZr numunelere ait SEM görüntüleri [114].

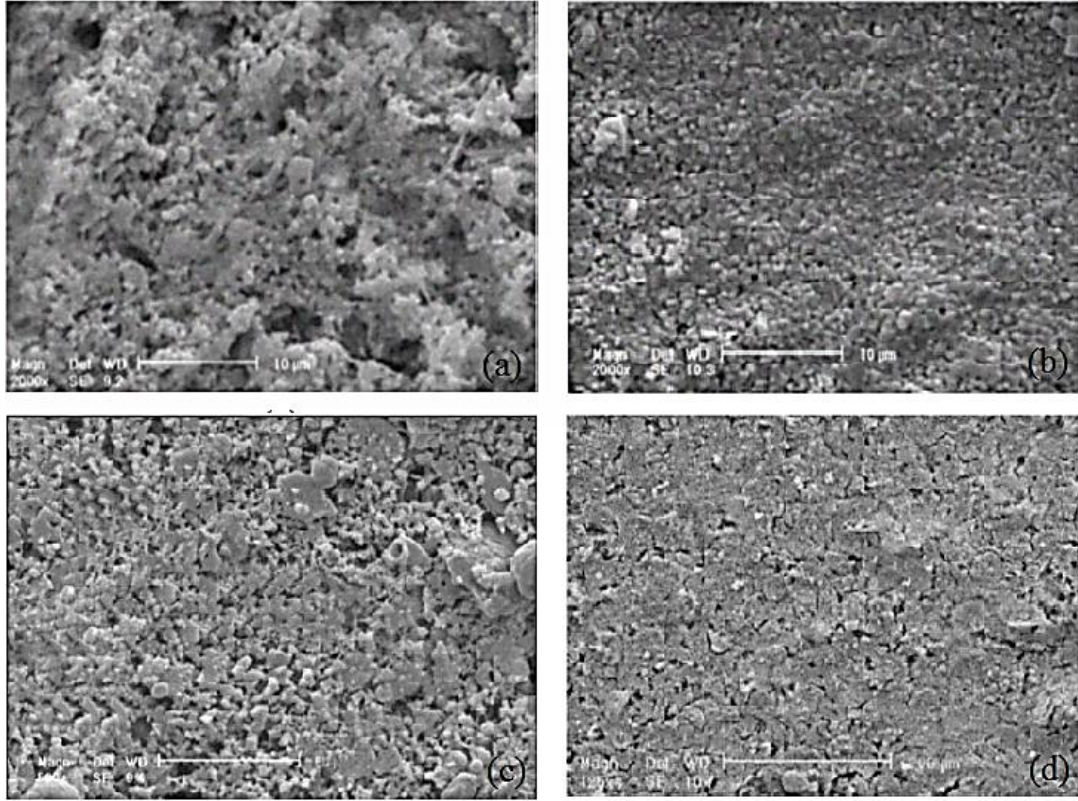
Fosfor ve kalsiyum iyonları içeren bir çözeltide, çözeltinin titanyumun biyoaktivitesini ve korozyon direncini nasıl etkilediği araştırılmıştır. Numuneler SBF içerisinde 13 ve 1000 saat bekletilip ardından 37 C' de SBF içerisinde elektrokimyasal metotla korozyon direnci incelenmiştir. Sonuç olarak oksidasyon sonrası korozyon direncinin arttığı tespit edilmiştir. Yüzeyde kalsiyum fosfat örnekleri bulunmuş ve oksitlenmiş bölgelerde kalsiyum fosfat yoğunluğunun daha fazla olduğu gözlenmiştir

[115]. HA dışında korozyon direncinin artırılabilmesi için yapılan Zr_2O [116,117], Silica [59, 118] ve Alümina [119, 120] gibi pek çok kararlı kaplama arasında özellikle alüminanın yüksek termal, aşınma ve korozyon dayanımı öne çıkmaktadır [121].

Metalik biyomalzeme yüzeylerinin biyoseramiklerle kaplanarak korozyon özelliklerinin incelendiği çalışmaların çoğunda kaplamaların, korozyon dayanımını artırdığı sonucuna varılmıştır. Bununla birlikte, 316L altlıkların molar olarak % 0, 3, 5 ve 8 $Y_2O_3 - Zr$ (YSZ – Stabilize edilmiş Zr) içeren HA ile kaplandığı ve korozyon özelliklerinin değerlendirildiği bir çalışmada ise tam tersi bir sonuç elde edilmiştir. Yapılan kaplamalarda çatlaksız ve homojen bir yapı elde edilmiş ve HA-YSZ kompozit kaplamaların ve saf HA kaplamaların korozyon dirençleri 37 °C’ de % 0,9 NaCl çözeltisinde karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak yapılan kaplamaların kaplamasız numunelere göre daha düşük korozyon dayanımı sergilediği tespit edilmiştir. Korozyon performanslarındaki düşüş klorür iyonlarına ve suyun kaplamaya penetrasyonuna bağlanmıştır. Yine kaplamaların mikro-poroz yapısının korozyon özelliklerini olumsuz etkilediği sonucuna varılmıştır. Yapılan kaplamalara ait SEM görüntüleri Şekil 1.24’ de verilmiştir [122]. Plazma spre y yöntemiyle yapılan HA-Niyobyum kompozit kaplamalarda da buna benzer bir sonuç bulmuştur [123]. 316L yüzeyine HA ve HA-YSZ kompozit kaplamaların yapıldığı farklı bir çalışmada HA kaplamalarla HA-YSZ kaplamaların bağ dayanımları ve korozyon özellikleri kıyaslanmıştır. HA kaplamaların hem bağ dayanımlarının hem de korozyon dayanımlarının YSZ takviyesiyle arttığı tespit edilmiştir [108].

Biyomalzemeler üzerinde yapılan kaplama çalışmalarında korozyon ve biyoyoumla birlikte değerlendirilen en önemli hususlardan birisi de yapılan kaplamanın yüzeydeki adezyon dayanımıdır. Yüzey kaplaması yapılan implantlarda, vücut sıvısıyla temas halindeki kaplamanın mümkün olduğunca yüzeyde kalması istenir. Kaplamanın yüzeydeki dayanımı ise kaplama tabakası ve altlık arasındaki adezyona bağlıdır. HA ve BG gibi seramik esaslı kaplamalarla metalik altlıklar arasındaki ısı genleşme farkları çatlak oluşumuna ve dolayısıyla adezyon dayanımının azalmasına sebep olmaktadır [124]. Kaplamaların adezyon dayanımlarının incelendiği bir çalışmada 316L yüzeyinde sol-gel tekniğiyle oluşturulan HA kaplamalarda 15 µm kaplama kalınlığı ile 17 MPa adezyon dayanımı elde edilmiştir [107]. Aynı araştırmacıların yapmış olduğu bir diğer çalışmada yine sol-gel yöntemiyle 316L yüzeyi HA kaplanmıştır. Farklı olarak HA’ ya

hacimsel olarak % 10 – 30 – 50 Yttria/ZrO₂ ilavesi yapılmıştır. HA' ya ZrO₂ takviyesinin adezyon dayanımını ciddi derecede arttırdığı ve % 10 – 30 – 50 ilavelerde sırasıyla 22,47 MPa, 27,32 MPa ve 32,15 MPa'lık adezyon dayanım değerlerine ulaşıldığı tespit edilmiştir [108]. HA' ya TiO₂ takviyesi ile elde ettikleri kompozit kaplamayla ise 35 MPa adezyon dayanımına ulaşılmıştır [109].



Şekil 1.24. 316L yüzeyinde HA (a), HA – 3 YSZ (b), HA – 5 YSZ (c) ve HA – 8 YSZ (d) kaplamalara ait SEM görüntüleri [122].

Altlık olarak Ti numunelerin HA ile kaplandığı ve adezyon dayanımına Ag₂O ve SrO katkılarının etkisinin incelendiği bir çalışmada, SrO katkısının HA' nın adezyon dayanımını artırdığı sonucuna varılmıştır. Yapılan HA, Sr-HA, Sr/Ag-HA ve Ag/HA kaplamalarda sırasıyla 17,4 – 18,21 – 16,3 ve 16,94 MPa adezyon dayanım değerleri elde edilmiştir [125]. HA kaplamalarda Ti6Al4V yüzeylerde 14 MPa [126], alümina yüzeylerde ise 10,5 MPa [127] adezyon dayanımına ulaşılmıştır.

Y.W. Gu ve ark. [128], yaptıkları Ti6Al4V/HA kompozit kaplamalarla sadece HA ile yapılan kaplamalardan daha yüksek adezyon dayanımı elde etmişlerdir. Plazma spreyl yöntemiyle yapılan HA kaplamalarla 18,46 MPa'lık adezyon dayanımına ulaşılırken, Ti6Al4V/HA kompozit kaplamalar ile 27,38 MPa adezyon dayanımı elde etmişlerdir. Yine Ti6Al4V yüzeyinde Electroforetic biriktirme yöntemini kullanarak farklı voltajlarda HA ve HA-TiO₂ kaplamalar yapmış ve 10 V' da TiO₂ takviyesinin HA' nın adezyon dayanımını artırdığı tespit edilmiştir. Çalışmada takviyesiz HA kaplama için 13,8 MPa adezyon dayanımı ve TiO₂ takviyesiyle 10 – 20 – 50 V için sırasıyla 21 – 13,1 – 11,9 MPa adezyon dayanımı elde edilmiştir. Voltajın artmasıyla kaplamada çatlak oluşum eğilimi artmış ve adezyon dayanımının düşmesine neden olmuştur [129]. Jae-Man Choi ve ark. [130] ise IBAD (Ion-Beam-Assisted Deposition) yöntemiyle Ti6Al4V yüzeyinde yaptıkları HA kaplama ile 60 MPa' ın üzerinde adezyon dayanım değerlerine ulaştıklarını ve D.M. Liu ve ark. [131], 316L yüzeyinde sol-gel yöntemiyle yapmış oldukları HA kaplamalarda, 450 °C sinterleme sıcaklığıyla yaklaşık 45 MPa adezyon dayanımına ulaştıklarını iddia etmektedirler.

Plazma spreyl yöntemiyle Ti6Al4V metalik yüzeylere HA/ Ti6Al4V kompozit kaplamaların yapıldığı çalışmada, kaplamaların sertlikleri Shimadzu HVM-2000 Vickers sertlik cihazında ölçülmüş ve 15 sn, 300 g yük uygulanmıştır. Sonuçlar SBF içerisinde bekleme süresine göre değerlendirilmiş ve ilk ölçümlerde yaklaşık 400 HV ölçülen sertlik 8 haftanın sonunda 300 HV değerlerine düşmüştür. Kaplamanın sertliğindeki düşüşün nedeni ise kaplamanın SBF içerisinde çözünmesinden kaynaklandığı şeklinde yorumlanmıştır [128]. Metal iyonlarının, HA' nın morfolojik ve sinterleme özellikleri üzerindeki etkilerinin incelendiği bir çalışmada, nano yapıdaki HA' ya Mg²⁺ ve Zn²⁺ iyonları eklenmiştir. Ağırlıkça % 1 oranında magnezyum eklenmesi, HA' nın tane boyutunu düşürürken, aynı oranda çinko eklenmesi HA' nın tane boyutunu artırmıştır. 1300 °C' de sinterlenmiş ve % 1 oranında metal iyonları eklenmiş HA, sertlik ve basma dayanımı açısından saf HA' ya göre daha iyi sonuçlar vermiştir. Saf HA' nın Vickers sertliği 325 HV iken, % 1 oranında Mg²⁺ eklenmesi ile sertlik 380 HV' e, aynı oranda Zn²⁺ eklenmesi ile ise 350 HV' e yükselmiştir [132]. Saf Ti implantlara, plazma spreyl yöntemiyle, HA/Al₂O₃-TiO₂ dubleks kaplama yapıldığı bir başka çalışmada ise, birinci tabaka olarak 75 µm kalınlığında HA/Al₂O₃-TiO₂, ikinci tabaka olarak ise 150 µm Al₂O₃-TiO₂ kaplama yapılmış ve yapılan kaplamaların kaplamasız yüzeylerle

karşılaştırıldığında, korozyon direncinin ve sertliğin arttığı gözlenmiştir. Sertlik ölçümleri 15 saniye süreyle 250 gr yük uygulanarak belirlenmiş ve kaplamasız Ti yüzeyinde 196 ± 10 HV, sadece HA kaplı Ti yüzeylerinde 236 ± 16 HV, HA/Al₂O₃-TiO₂ dubleks kaplamalarda ise 738 ± 12 HV sertlik değerleri elde edilmiştir. HA Kaplamaya ilave edilen Al₂O₃-TiO₂ seramik takviyelerin, korozyon esnasında implant yüzeyinden ayrılan metal iyonları için bir bariyer görevi gördüğü vurgulanmıştır [134].

REX-734 östenitik paslanmaz çeliği ve Ni-Ti alaşımlarının implant olarak kullanıldığında korozyon, osteointegrasyon ve biyouyum özelliklerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Son yıllarda bu konuda yapılan çalışmalar literatür özetinde verilmiş olup bu çalışmaların çoğu alternatif kaplama malzemeleri üzerine odaklanmıştır. Ancak bilimsel arenada hala optimum alaşım-kaplama, mekanik özellik ve fonksiyonellik üzerinde bir mutabakat olmadığı düşünülmektedir. Paslanmaz çelik grubundan REX-734 ve şekil hafızalı malzeme grubundan Ni-Ti malzemeleri kaplama yapılmaksızın vücutta implant olarak kullanıldıklarında, yukarıda da bahsedildiği üzere dayanım, korozyon direnci ve biyouyum konusunda tatminkâr sonuçlar vermemektedir. Düşük miktarlardaki Ni iyon salınımı vücut için önemlidir ancak aşırı Ni iyonu salınımı alerjik sorunlara neden olduğu için Ni iyon salınımını minimize edecek işlemler yapılması gerekmektedir. İyon salınımını minimize edecek yöntemlerden biri de yüzeylerin biyoseramik malzemelerle kaplanmasıdır. Bu tez çalışmasının amaçlarından birisi de Ni-Ti implantlarda Ni iyon salınımını minimize etmek için yüzeylerin HA ile kaplanabilirliğinin test edilmesidir. Çalışmada Ni iyon salınımı testleri daha çok biyomühendislik alanında biyouyumluluk çalışmaları gerektirdiği için yapılmamış ve daha sonra devam edecek çalışmalar kapsamına alınmıştır. Bu tez çalışmasında temel amaç; farklı kaplama içerikleri ile kaplanan REX-734 ve Ni-Ti numunelere in-vitro testler uygulayarak mekanik, yüzey, korozyon ve implantasyon özelliklerinin araştırılması ve ortopedik uygulamalar için optimum sonuçların elde edilmesidir.

2. MATERYAL ve METOT

Bu çalışmada yapılan kaplamalarda altlık malzeme olarak, biyouyum özelliği olan REX-734 ve Ni-Ti kullanılmıştır. Bu malzemelerin kimyasal kompozisyonları Tablo 2.1’ de verilmiştir. Biyouyumlu metalik implant kategorisinde olan bu iki grup malzemeye farklı kompozisyonlarda kaplamalar (HA, HA-SiO₂, HA-Ag, HA-Se/Kitosan, HA-Zr, BG-Zr ve BG-Ag) yapılmıştır. Kaplanan yüzeylerin karakterizasyon analizleri XRD, SEM, EDX ile yapılmış ve kaplama kalınlık ölçümleri, kaplamaların adezyon dayanımları, sertlik ölçümleri, korozyon davranışları ve son olarak da kemik hücrelerinin kaplamasız ve kaplamalı yüzeylerdeki vitalitesini (yaşayabilirliğinin) belirlemek için vitalite testleri yapılmıştır. Standart çekme numuneleri hazırlanarak yapılan çekme testleriyle, REX-734 ve Ni-Ti alaşımının mekanik özellikleri belirlenmiş ve mevcut standartlarla karşılaştırılmıştır. Deneysel çalışmalar kapsamında yapılan yüzey kaplamaları ve numune grupları Tablo 2.2’ de verilmiştir.

Tablo 2.1 REX-734 ve Ni-Ti alaşımlarının kimyasal kompozisyonu

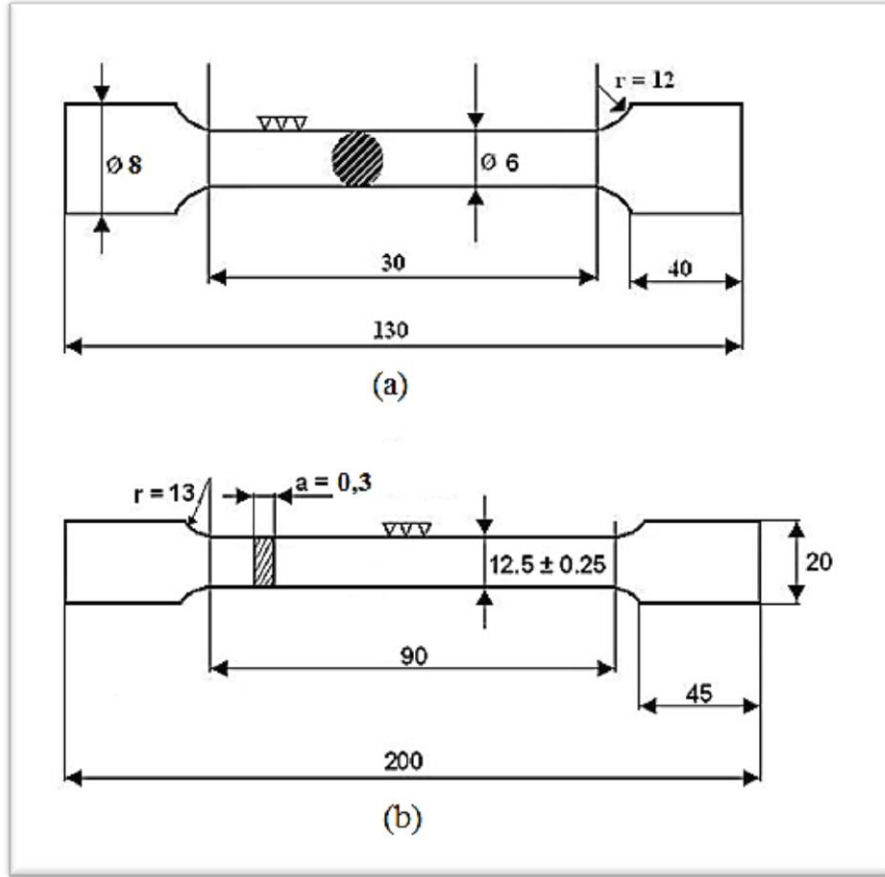
REX-734 Kimyasal Kompozisyonu (%)										
C	Cr	Cu	Mn	Mo	N	Nb	Ni	P	S	Si
0,031	20,68	0,13	4,12	2,27	0,38	0,28	9,59	0,01	0,001	0,47
Ni-Ti Kimyasal Kompozisyonu (%)										
Ni					Ti					
55					45					

Tablo 2.2. Numune grupları ve yapılan yüzey kaplamaları

Grup	Numune	Altlık	Kaplama
Grup 1	R ₀	REX-734	Kontrol (Kaplamasız)
Grup 2	R ₁		HA
Grup 3	R ₂		HA/SiO ₂
Grup 4	R ₃		HA/Ag
Grup 5	R ₄		HA/Zr
Grup 6	R ₅		HA/Se/Kitosan
Grup 7	R ₆		BioGlass/Zr
Grup 8	N ₀	Ni-Ti	Kontrol (Kaplamasız)
Grup 9	N ₁		HA
Grup 10	N ₂		HA/Ag
Grup 11	N ₃		HA/Se/Kitosan
Grup 12	N ₄		BioGlass/Ag

2.1. Mekanik Testler

Çalışmada kullanılan implant malzemelerin (REX-734 ve Ni-Ti) kaplama öncesi mekanik özelliklerinin tespiti için çekme testleri yapılmıştır. Hazırlanan test numunelerine ait numune boyutları Şekil 2.1’ de verilmiştir. Çekme Testleri SHIMADZU AGX-50kN çekme test cihazında yapılarak, elde edilen Kuvvet – Uzama ve Gerilme - Uzama verileri cihaz üzerinde yüklü TRAPEZIUM yazılımı ile grafiksel olarak elde edilmiştir. Çekme hızı 2 mm/dk olarak ayarlanmış ve her grup için üçer test yapılarak Gerilme - Uzama eğrileri, grafiksel olarak çizilmiştir.



Şekil 2.1 Silindirik REX-734 (a) ve Ni-Ti plaka (b) için hazırlanan çekme testi numune ölçüleri.

2.2. Kaplama Öncesi Numune Hazırlama ve Ön Yüzey İşlemleri

Tez çalışmalarında kullanılan REX-734 numuneler ASTM F1586 2008 UNS S31675 (Hard – HI) standartlarında olup 8 mm çapındaki rodlardan hazırlanmıştır. REX-734 için numune sertifikasında verilen mekanik özellikler Tablo 2.3’ de özetlenmiştir. 45 % (min) Ti – 55 % Ni kimyasal kompozisyonuna sahip olan Ni-Ti grubu numuneler ise ASTM F2063-05 standartlarında olup, 0,3 mm x 250 mm x 250 mm boyutlarında plakalar halinde temin edilmiştir.

Tablo 2.3 REX-734 mekanik özellikler

REX-734 Mekanik Özellikler	
Yoğunluk (g/cm³)	7,89
Çekme Dayanımı (MPa)	1 210
Akma Dayanımı (MPa)	1 040
% Uzama, (%)	27

REX-734 grubu numuneler, kaplama sonrası silindirik yanal yüzeylerin, karakterizasyon çalışmalarında (SEM, EDX ve XRD) ve diğer testlerde (adezyon, korozyon, hücre yaşayabilirlik testleri) sorun yaratabileceği düşünülerek, düzlemsel bir yüzey elde edebilmek için ekstenel olarak kesilmiştir. Bu grupta adezyon testi numuneleri haricindeki tüm numuneler 10 x 20 mm boyutlarında düzlemsel yüzeylere sahip olacak şekilde kesilmiş, adezyon testi numuneleri ise 10 x 60 mm boyutlarında düzlemsel yüzeylere sahip olacak şekilde hazırlanmıştır. Numuneler sıvı soğutmalı numune kesme kabiniinde (Metkon Servocut Outomatic Cut-Off Machine), 1 mm’ lik SiC kesme diskleriyle mikroyapı dönüşümlerine imkân vermeyecek şekilde hassas bir şekilde kesilmiştir.

Ni-Ti grubu numuneler ise yine adezyon numuneleri haricindeki tüm numuneler 10 x 20 mm’ lik yüzeylere ve adezyon numuneleri de 10 x 60 mm’ lik yüzeylere sahip olacak şekilde, giyotinde (Durmazlar, KGM – 1215) kesilmiştir. Her iki gruba ait numuneler de kesme işlemlerinden sonra taşlama (Kilmak, 750W – 3000 D/dk) işlemi yapılarak çapaklarından arındırılmıştır. Numuneler kaplama işlemine geçilmeden önce, kompresör yardımıyla yüzeye yüksek basınçta SiO₂ partiküller püskürtülerek kumlama işlemine tabi tutulmuştur (Şekil 2.2 - a). Kumlama işleminde temel amaç hem yüzey pürüzlülüğünü hem de yüzey alanını artırmaktır.

Uygulanan kumlama işleminden etkilenen yüzey, kaplama için yeterli yüzey temizliğinin sağlanabilmesi için ultrasonik temizleme işlemine tabi tutulmuştur. Yapılan ultrasonik işleme ilave olarak, numunelere HNO₃ çözeltisi içerisinde ön yüzey işlemi uygulanmıştır. HNO₃ ile yapılan ön yüzey işleminin kaplama verimliliğini arttırdığı literatür özetinde vurgulanmıştır [33]. Kumlama ve temizleme işlemlerinin ardından kaplanmaya hazır hale getirilen numuneler kaplama işlemlerine geçilinceye kadar, yüzey

özelliklerinin muhafaza edilebilmesi için, 240 mm çapında bir desikatörde bekletilmiştir. Yüzey temizliği için kullanılan Ultrasonic Cleaner Şekil 2.2 - b' de verilmiştir. Yapılan ön yüzey temizleme işlemleri sırasıyla şu şekildedir;

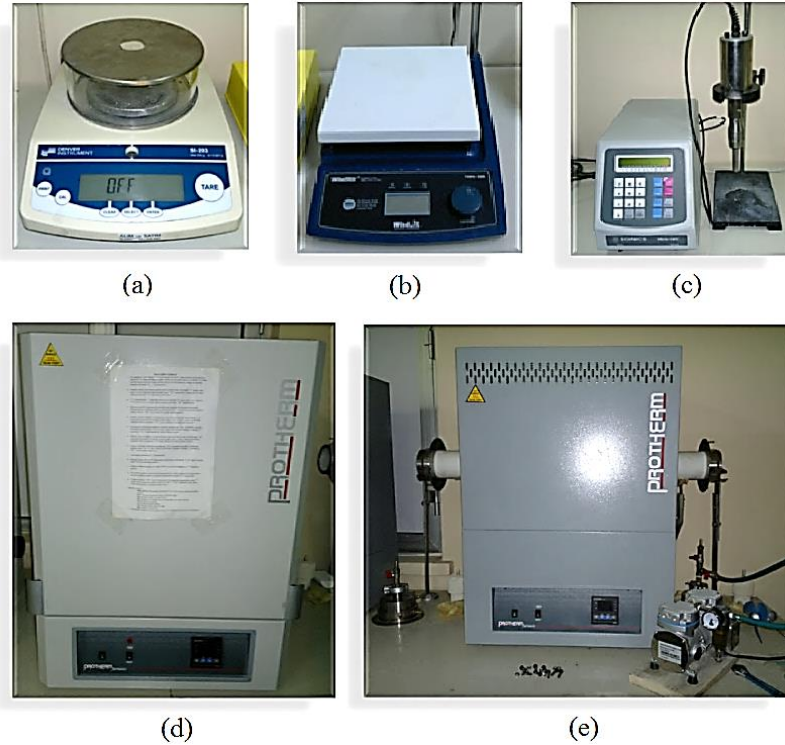
- Distile su içerisinde ultrasonik işlem
- Aseton içerisinde ultrasonik işlem
- Etanol içerisinde ultrasonik işlem
- HNO_3 (% 25) içerisinde bekletme
- Distile su içerisinde ultrasonik işlem
- Oda şartlarında kurutma



Şekil 2.2 (a) Kumlama Kabini ve (b) Ultrasonic Cleaner

2.3. Yüzey Kaplama İşlemleri

Tablo 2.2’ de özetlenen numune grupları için yapılan kaplama çalışmaları REX-734 ve Ni-Ti olmak üzere iki grupta incelenmiştir. Tüm yüzey kaplama işlemlerinde sol-gel dip coating yöntemi uygulanmıştır. Her bir kaplama kompozisyonu için optimizasyon çalışmaları yapılarak, optimum içerik, viskozite ve sinterleme şartları (ön kurutma şartları, sinterleme sıcaklığı, ısıtma ve soğutma hızları ve sinterleme ortamı) belirlenmeye çalışılmıştır. Bu bölümde tüm numune grupları için kaplamada kullanılan kimyasal kompozisyonlar, kaplama parametreleri, ön kurutma şartları ve sinterleme şartları ayrı ayrı verilmiştir. Yüzey kaplama çalışmalarında 200 g kapasiteli ve 0,02 gr hassasiyete sahip hassas terazi (Denver Instrument SI-203), 80 – 1500 rpm manyetik karıştırıcı (WiseStir MSH-20D), ultrasonik homogenizer (Sonics VC 505 - 750W), kamara tipi fırın (Protherm – 1200 °C) ve atmosfer kontrollü/vakumlu yatay tüp fırını (Protherm – 1700 °C) kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan laboratuvar cihazlarına ait resimler Şekil 2.3’ de verilmiştir.



Şekil 2.3 Yüzey kaplama işlemlerinde kullanılan cihazlar; (a) hassas terazi (Denver Instrument SI-203), (b) manyetik karıştırıcı (WiseStir MSH-20D), (c) ultrasonik homogenizer (Sonics VC 505), (d) ısıtma işlem fırını (Protherm-1200 °C) ve (e) atmosfer kontrollü tüp fırını (Protherm-1700 °C).

2.3.1. REX-734 Altlık Üzerine HA Kaplama (R₁)

Bu gruptaki REX-734 altlık (R₀) numuneler kaplanırken, kaplama malzemesi olarak sadece HA kullanılmıştır. Distile su (DW) kullanılarak su bazlı bir sol hazırlanmış ve sol içerisine HA haricinde P₂O₅, KH₂PO₄ ve NaCO₃ ilavesi yapılmıştır. Sol içeriğinin optimizasyonu için farklı molar yüzdelere denenmiştir ve bir dizi deneme/yanılma deneyler sonunda elde edilen optimum değerler olan molar yüzdelere ve bu molar yüzdelere karşılık gelen ağırlık yüzdeleri Tablo 2.4’ de verilmiştir.

Tablo 2.4 REX-734 üzerine HA kaplama, molar konsantrasyon ve ağırlık yüzdeleri.

	HA	P ₂ O ₅	KH ₂ PO ₄	NaCO ₃
Mol Yüzdeleri (% mol)	40	30	10	20
Ağırlık Yüzdeleri (% Ağırlık)	84,7	9	2,9	3,4

Belirlenen içerik ile solün hazırlanması ve jel eldesi için izlenen işlem basamakları Tablo 2.5’ de verilmiştir.

Tablo 2.5 REX-734 altlık üzerine HA kaplama için Sol ve Jel hazırlama işlem basamakları.

REX-734 Altlık Üzerine HA Kaplama	
SOL	HA tozlarının kurutulması
	HA’ nın DW içerisine ilavesi ve manyetik karıştırma
	P ₂ O ₅ ’ in ayrı bir beherde DW içerisinde çözündürülmesi
	DW içerisinde çözündürülen P ₂ O ₅ ’ in HA+DW içerisine ilave edilmesi ve manyetik karıştırıcıda karıştırma işlemi
	Sol’e KH ₂ PO ₄ ilavesi ile tekrar manyetik karıştırma işlemi
JEL	Jelleşmenin sağlanabilmesi için sol’ün ultrasonic karıştırıcıda homogenize edilmesi
	Homegenizasyon işlemi esnasında sol’e NaCO ₃ ilavesi

Jel hazırlanmadan önce, jel içeriğinde kullanılacak olan HA ve NaCO₃ tozları ön kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Tozların ön kurutma işlemine tabi tutulmasındaki temel amaç; tozların jel içerisinde homojen dağılımını sağlamak ve topaklanmaları minimuma indirmektir. Kurutulan HA tozları DW içerisine ilave edilerek manyetik karıştırma işlemi uygulanmıştır. Aynı bir beherde, DW içerisinde P₂O₅ çözündürülmüş ve HA solü içerisine ilave edilmiştir. Manyetik karıştırma işlemi devam ederken sol içerisine KH₂PO₄ ilavesi yapılmıştır. Manyetik karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra hazırlanan sol, ultrasonic homogenizerde jel eldesi sağlanana kadar homogenize edilmiştir. Jel içerisine NaCO₃ ilavesi homegenizasyon esnasında yapılmıştır. Jel oluşumu sağlandıktan sonra numuneler, kaplama işlemi için desikatörden alınmış ve 2' şer saniyelik daldırma süreleri ile jel içerisine daldırılarak kaplanmıştır. Farklı sürelerde yapılan daldırma (dipping) işlemleri sonucunda farklı film kalınlıkları elde edilmiştir. Yapılan ön deneyler sonucunda 10-15 µm kaplama kalınlığının elde edilebilmesi için gerekli daldırma süresi (dipping time), 2 sn olarak tespit edilmiştir. Kaplama işlemi tamamlandıktan sonra numuneler 24 saat oda şartlarında kurutulup, sinterleme işlemine geçilmeden önce 130 °C' de ön kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Sinterleme işlemi 750 °C' de vakum ortamında yapılmıştır. Sinterleme işleminde sinterleme sıcaklığına çıkma ve sonrasında oda sıcaklığına soğuma hızları 3 °C/dk olarak ayarlanmıştır. Yapılan kaplama işlemi sonucunda 12 µm ortalama film kalınlıkları elde edilmiştir. Sinterleme sonrası numuneler, daha sonraki analiz ve testler için bir desikatörde muhafaza edilmiştir.

2.3.2. REX-734 Altlık Üzerine HA/SiO₂ Kaplama (R₂)

REX-734 altlıklar üzerine HA/SiO₂ kaplama yapılan numuneler (R₂) hazırlanırken R₁ grubundan farklı olarak HA içerisine SiO₂ ilavesi yapılmıştır. HA/SiO₂ kaplama kompozisyonuna sahip R₂ numunelerinde sol eldesi için kullanılan molar yüzdelere ve ağırlık yüzdelere Tablo 2.6' da, belirlenen molar yüzdelere göre takip edilen jel hazırlama işleminin işlem basamakları ise Tablo 2.7' de özetlenmiştir. Jel hazırlama işlemi, REX-734 altlıkların HA ile kaplandığı R₁ numuneleriyle aynı işlem sırasında yapılmıştır. Jel hazırlama işleminin ardından HA/SiO₂ kaplanacak numuneler desikatörden alınarak 2' şer saniyelik daldırma süreleriyle kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Kaplama işlemi

tamamlandıktan sonra sırasıyla, 24 saat oda şartlarında kurutma, 130 °C’ de ön kurutma ve 750 °C’ de sinterleme işlemleri yapılmıştır. Sinterleme işlemi vakum ortamında 3 °C/dk’ lık ısıtma ve soğutma hızlarında gerçekleştirilmiştir. Yapılan kaplama işlemi sonucunda 11 µm ortalama film kalınlıkları elde edilmiştir. Sinterleme sonrası numuneler daha sonra yapılacak analiz ve testler için tekrar desikatöre alınmıştır.

Tablo 2.6 REX-734 üzerine HA/SiO₂ kaplama, molar konsantrasyon ve ağırlık yüzdeleri.

	HA	P ₂ O ₅	KH ₂ PO ₄	SiO ₂	NaCO ₃
Mol Yüzdeleri (% mol)	40	20	10	10	20
Ağırlık Yüzdeleri (% Ağırlık)	86,2	6	2,9	1,3	3,6

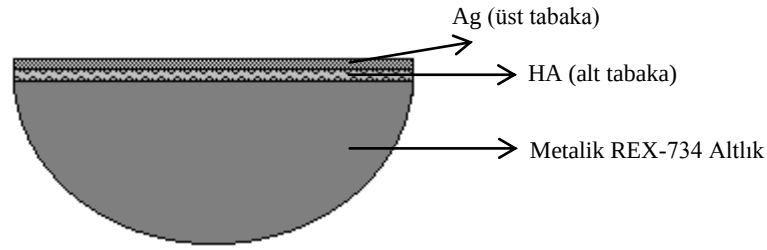
Tablo 2.7 REX-734 altlık üzerine HA/SiO₂ kaplama için Sol ve Jel hazırlama işlem basamakları.

REX-734 Altlık Üzerine HA/SiO ₂ Kaplama	
SOL	HA tozlarının kurutulması
	HA’ nın DW içerisine ilavesi ve manyetik karıştırma
	P ₂ O ₅ ’ in ayrı bir beherde DW içerisinde çözündürülmesi
	DW içerisinde çözündürülen P ₂ O ₅ ’ in HA+DW içerisine ilave edilmesi ve manyetik karıştırıcıda karıştırma işlemi
	Sol’e KH ₂ PO ₄ ilavesi ile tekrar manyetik karıştırma işlemi
JEL	Jelleşmenin sağlanabilmesi için sol’ün ultrasonic karıştırıcıda homogenize edilmesi
	Homegenizasyon işlemi esnasında sol’e NaCO ₃ ve SiO ₂ ilavesi

2.3.3. REX-734 Altlık Üzerine HA/Ag Kaplama (R₃)

REX-734 numune altlıklarının HA/Ag dubleks kaplama işlemleri iki adımda gerçekleştirilmiştir. İlk adımda HA ile kaplanıp sinterlenen yüzeyler, ikinci adımda ikincil bir tabaka olarak Ag ile kaplanmıştır. Birinci adım olan HA kaplama için, R₁ numunesi için uygulanan işlem basamakları tekrarlanmıştır. HA ile kaplanan numunelerin, Ag ile kaplanması için hazırlanan jel içeriği ve izlenen işlem basamakları sırasıyla Tablo 2.8 ve 2.9’ da verilmiştir. Dubleks kaplama için Ag içerikli jel

hazırlanırken DW, gelatin, P_2O_5 ve $AgNO_3$ çözeltisi kullanılmıştır. DW içerisine, belirlenen molar yüzdede gelatin ilave edilmiş ve manyetik karıştırıcıda çözündürülmüştür. Aynı bir beherde DW içerisinde P_2O_5 çözündürülmüş ve manyetik karıştırma işlemi devam ederken sol içerisine ilave edilmiştir. Son olarak sol içerisine 0,5 M $AgNO_3$ sulu çözeltisi ilave edilmiş ve manyetik karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra sol ultrasonic homogenizerde jelleşme elde edilinceye kadar homogenize edilmiştir. HA kaplama işlemi tamamlanmış numuneler, ikincil bir Ag tabakası kaplama işlemi için hazırlanan jel içerisine 2'şer saniyelik süreler ile daldırılarak kaplanmıştır. Numuneler 24 saat oda şartlarında kurutmaya bırakılmış ve ardından kamara fırında $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de ($3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ hızla) nihai kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Yapılan kaplama işlemi sonucunda $11\text{ }\mu\text{m}$ ortalama film kalınlıkları elde edilmiştir. REX-734 altlıklar için yapılan HA/Ag dubleks kaplamanın kesit görünümü, şematik olarak Şekil 2.4' de verilmiştir. Sinterleme sonrası numuneler, daha sonraki analiz ve testler için desikatörde muhafaza edilmiştir.



Şekil 2.4. HA-Ag kaplama yapılmış REX-734 metalik altlıkta, kaplama tabakalarının şematik gösterimi.

Tablo 2.8 REX-734 üzerine Ag kaplama, molar konsantrasyon ve ağırlık yüzdeleri.

	Gelatin	P_2O_5	$AgNO_3^*$
Mol Yüzdeleri (% mol)	80	10	10
Ağırlık Yüzdeleri (% Ağırlık)	45,8	24,7	29,5

* HA-Ag dubleks kaplama için 0,5 M $AgNO_3$ sulu çözelti kullanılmıştır.

Tablo 2.9 HA kaplı REX-734 üzerine Ag kaplama için Sol ve Jel hazırlama işlem basamakları.

HA Kaplı REX-734 Altlık Üzerine Ag Kaplama	
SOL	Gelatinin DW içerisinde manyetik karıştırıcı ile çözündürülmesi
	P ₂ O ₅ ' in ayrı bir beherde DW içerisinde çözündürülmesi
	DW içerisinde çözündürülen P ₂ O ₅ ' in HA+DW içerisine ilave edilmesi ve manyetik karıştırıcıda karıştırma işlemi
	Sol'e AgNO ₃ ilavesi ile tekrar manyetik karıştırma işlemi
JEL	Jelleşmenin sağlanabilmesi için sol'ün ultrasonic karıştırıcıda homogenize edilmesi

2.3.4. REX-734 Altlık Üzerine HA/Zr Kaplama (R₄)

Zirkonyum takviyeli HA kaplamalar hazırlanırken kullanılan kaplama içeriği ve işlem basamakları Tablo 2.10 ve 2.11' de verilmiştir. REX-734 altlıklar üzerine HA/Zr kaplama yapılan numunelerde (R₄), R₁ grubundan farklı olarak HA içerisine Zr ilavesi yapılmıştır. Jel hazırlama işlemi, REX-734 altlıkların HA ile kaplandığı R₁ numuneleriyle aynı işlem sırasıyla yapılmıştır. Sol içerisine ilave edilen Zr için çözücü olarak HF + DW kullanılmıştır. Hazırlanan jele 2 sn' lik sürelerle daldırılan numuneler sırasıyla oda şartların kurutma, 130 °C' de 180 dk ön kurutma ve 750 °C' de sinterleme işlemlerine tabi tutulmuştur. Sinterleme vakum ortamında 3 °C/dk hızla yapılmıştır. Yapılan kaplama işlemi sonucunda 10 µm ortalama film kalınlıkları elde edilmiştir. Sinterleme sonrası numuneler, daha sonraki analiz ve testler için desikatörde muhafaza edilmiştir.

Tablo 2.10 REX-734 üzerine HA/Zr kaplama, molar konsantrasyon ve ağırlık yüzdeleri.

	HA	P ₂ O ₅	KH ₂ PO ₄	Zr	NaCO ₃
Mol Yüzdeleri (% mol)	40	20	10	10	20
Ağırlık Yüzdeleri (% Ağırlık)	85,6	6	2,9	2	3,5

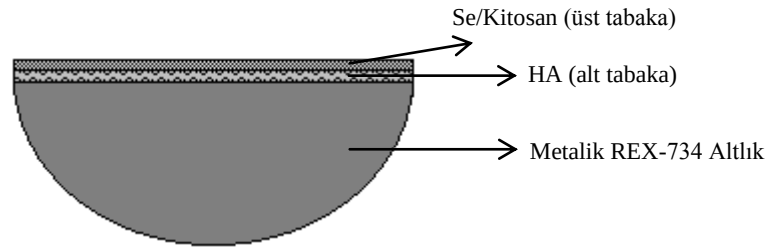
Tablo 2.11 REX-734 altlık üzerine HA/Zr kaplama için Sol ve Jel hazırlama işlem basamakları.

REX-734 Altlık Üzerine HA/Zr Kaplama	
SOL	HA tozlarının kurutulması
	HA' nın DW içerisine ilavesi ve manyetik karıştırma
	P ₂ O ₅ ' in ayrı bir beherde DW içerisinde çözündürülmesi
	DW içerisinde çözündürülen P ₂ O ₅ ' in HA+DW içerisine ilave edilmesi ve manyetik karıştırıcıda karıştırma işlemi
	Sol'e KH ₂ PO ₄ ilavesi ile tekrar manyetik karıştırma işlemi
	Sol'e, HF+DW içerisinde çözündürülmüş Zr ilavesi ile tekrar manyetik karıştırma işlemi
JEL	Jelleşmenin sağlanabilmesi için sol'ün ultrasonic karıştırıcıda homogenize edilmesi
	Homegenizasyon işlemi esnasında sol'e NaCO ₃ ilavesi

2.3.5. REX-734 Altlık Üzerine HA/Selenyum-Kitosan Kaplama (R₅)

REX-734 altlık numunelere HA/Se-Kitosan kaplama yapılan R₅ grubu numunelerde, R₃ grubu numunelerde olduğu gibi dubleks kaplama yapılmıştır. Numune yüzeyleri ilk olarak HA ile kaplanmış ve sinterlenmiştir. HA kaplanan numunelerin işlem parametreleri R₁ numunesiyle aynıdır. Daha sonra HA kaplı numuneler ikinci kat olarak Selenyum/Kitosan karışımı jel' e daldırılarak kaplanmıştır. İkinci tabaka kaplama için jel içeriği ve işlem basamakları Tablo 2.12 ve 2.13' de verilmiştir. Se-Kitosan jel' i hazırlanırken DW, 40 mg/ml Se çözeltisi, Kitosan ve P₂O₅ kullanılmıştır. DW içerisine belirlenen molar yüzdede Kitosan ilavesi yapılarak 60 °C' de manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Ayrı bir beherde DW içerisinde P₂O₅ çözündürülmüş ve sol içerisine ilave edilmiştir. Sol içerisine ilave edilen Se sulu çözeltisi; toz halindeki Selenyumun derişik HNO₃ içerisinde çözündürülmesi, ardından HNO₃' ün ısıt işlem uygulanarak ortamdan uzaklaştırılması ve 40 mg/ml konsantrasyona sahip olacak şekilde DW ilavesi ile elde edilmiştir. Ardından 40 mg/ml konsantrasyona sahip sulu Se çözeltisi hazırlanmıştır. Sol içerisine Se ilavesi de yapıldıktan sonra manyetik karıştırma işlemi tamamlanan sol,

ultrasonic homogenizerde jelleşme sağlanana kadar homogenize edilmiştir. HA kaplama işlemi tamamlanmış numuneler, ikincil Se/Kitosan kaplama işlemi için hazırlanan jel içerisine 2 saniyelik süreler ile daldırılarak kaplanmıştır. Numuneler 24 saat oda şartlarında kurutmaya bırakılmış ve ardından 160 °C’ de (3 °C/dk hızla) son kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Yapılan kaplama işlemi sonucunda 15 µm ortalama film kalınlıkları elde edilmiştir. REX-734 altlıklar için yapılan HA/Se-Kitosan dubleks kaplamanın kesit görünümü, şematik olarak Şekil 2.5’ de verilmiştir. Sinterleme sonrası numuneler, daha sonraki karakterizasyon ve testler için desikatörde muhafaza edilmiştir.



Şekil 2.5. HA-Se/Kitosan kaplama yapılmış REX-734 metalik altlıkta, kaplama tabakalarının şematik gösterimi.

Tablo 2.12 REX-734 üzerine Se/Kitosan kaplama, molar konsantrasyon ve ağırlık yüzdeleri.

	Se*	P ₂ O ₅	Kitosan
Mol Yüzdeleri (% mol)	40	20	40
Ağırlık Yüzdeleri (% Ağırlık)	16,1	14,5	69,4

* Jel için 40 mg/ml’lik Se çözeltisi kullanılmıştır.

Tablo 2.13 HA kaplı REX-734 üzerine Se/Kitosan kaplama için Sol ve Jel hazırlama işlem basamakları.

HA Kaplı REX-734 Altlık Üzerine Se/Kitosan Kaplama	
SOL	DW içerisine Kitosan ilavesi ve manyetik karıştırma (60 °C)
	P ₂ O ₅ ’ in ayrı bir beherde DW içerisinde çözündürülmesi
	DW içerisinde çözündürülen P ₂ O ₅ ’ in sol içerisine ilave edilmesi ve manyetik karıştırıcıda karıştırma işlemi (60 °C)
	Sol’e Selenyum ilavesi ile tekrar manyetik karıştırma işlemi (60 °C)
JEL	Jelleşmenin sağlanabilmesi için sol’ün ultrasonic karıştırıcıda homogenize edilmesi

2.3.6. REX-734 Altlık Üzerine BG/Zr Kaplama (R₆)

REX-734 grubu numunelerde, R₆ grubu numunelere diğer numunelerden farklı olarak BioGlass (BG) esaslı kaplama yapılmıştır. BioGlass olarak 45S5 BioGlass (45 % SiO₂, 24.5 % NaO₂, 24.5 % CaO ve 6 % P₂O₅) kullanılmıştır. BioGlass' a Zr takviyesi yapılmış ve Zr için çözücü olarak HF + DW kullanılmıştır. R₆ numunelerine ait kaplama içerikleri ve işlem basamakları Tablo 2.14 ve 2.15' de özetlenmiştir. Jel hazırlama işlemine geçilmeden önce BG ve NaCO₃ tozlarına ön kurutma işlemi uygulanmıştır. Ön kurutma işlemindeki amaç HA tozlarında olduğu gibi jel içerisinde homojen dağılımı sağlamak için tozlardaki topaklanmaları minimum seviyede tutmaktır. Ön kurutma işlemi tamamlanan BG tozları DW içerisine ilave edilerek manyetik karıştırma işlemi uygulanmıştır. Aynı bir beher içerisinde DW içerisinde P₂O₅ çözündürülmüş ve BG solü içerisinde ilave edilmiştir. Manyetik karıştırma işlemi devam ederken sol içerisinde KH₂PO₄ ilavesi yapılmıştır. Sol içerisine ilave edilecek Zr, DW+HF içerisinde çözündürülmüş ve sol içerisine belirlenen molar konsantrasyonda ilave edilerek manyetik karıştırma işlemi tamamlanmıştır. Manyetik karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra hazırlanan sol, ultrasonic homogenizerde jel eldesi sağlanana kadar homogenize edilmiştir. Jel içerisine NaCO₃ ilavesi homegenizasyon esnasında yapılmıştır. Hazırlanan jel içerisine 2 saniyelik sürelerle daldırılan numuneler, oda şartlarında 24 saat kurumaya bırakılmıştır. 130 °C' de 180 dk ön kurutma işlemi uygulanan numuneler ardından vakum ortamında 700 °C' de (3 °C/dk hızla) sinterlenmiştir. Yapılan kaplama işlemi sonucunda 11 µm ortalama film kalınlıkları elde edilmiştir. Sinterleme sonrası numuneler, daha sonraki analiz ve testler için desikatörde muhafaza edilmiştir.

Tablo 2.14 REX-734 üzerine BG/Zr kaplama, molar konsantrasyon ve ağırlık yüzdeleri.

	BG	P ₂ O ₅	KH ₂ PO ₄	Zr	NaCO ₃
Mol Yüzdeleri (% mol)	40	20	10	10	20
Ağırlık Yüzdeleri (% Ağırlık)	26,4	30,7	14,7	18,2	10

Tablo 2.15 REX-734 altlık üzerine BG/Zr kaplama için Sol ve Jel hazırlama işlem basamakları.

REX-734 Altlık Üzerine BG/Zr Kaplama	
SOL	BG tozlarının kurutulması
	BG' nin DW içerisine ilavesi ve manyetik karıştırma
	P ₂ O ₅ ' in ayrı bir beherde DW içerisinde çözündürülmesi
	DW içerisinde çözündürülen P ₂ O ₅ ' in BG+DW içerisine ilavesi
	Sol'e KH ₂ PO ₄ ilavesi ile tekrar manyetik karıştırma işlemi
	Sol'e, HF+DW içerisinde çözündürülmüş Zr ilavesi ile tekrar manyetik karıştırma işlemi
JEL	Jelleşmenin sağlanabilmesi için sol'ün ultrasonic karıştırıcıda homogenize edilmesi
	Homegenizasyon işlemi esnasında sol'e NaCO ₃ ilavesi

2.3.7. Ni-Ti Altlık Üzerine HA Kaplama (N₁)

Ni-Ti altlık numunelerin HA ile kaplandığı N₁ grubu numunelerde, R₁ numuneleri ile aynı jel içeriği kullanılmış ve jel hazırlanırken aynı işlem basamakları izlenmiştir (Tablo 2.4, 2.5). Kaplama işleminde daldırma süreleri 2 saniye olacak şekilde ayarlanmıştır. N₁ grubu numunelerde R₁ grubunda olduğu gibi oda şartlarında 24 saat kurutma ve 130 °C' de 180 dk sinterleme öncesi ön kurutma yapılmıştır. Numuneler 750 °C' de (3 °C/dk hızla) vakum ortamında sinterlenmiştir. Yapılan kaplama işlemi sonucunda 12 µm ortalama film kalınlıkları elde edilmiştir. Sinterleme sonrası numuneler, daha sonraki analiz ve testler için desikatörde muhafaza edilmiştir.

2.3.8. Ni-Ti Altlık Üzerine HA-Ag Kaplama (N₂)

Ni-Ti altlık numunelerin HA/Ag ile kaplandığı N₂ grubu numunelerde, R₃ ve R₅ grubunda olduğu gibi dubleks kaplama yapılmıştır. İlk olarak HA ile kaplanan Ni-Ti altlıklar için yapılan HA kaplamada kaplama içeriği ve işlem basamakları N₁ numunesi ile aynıdır (Tablo 2.4, 2.5). HA kaplanarak sinterlenen numuneler ikinci tabaka olan Ag ile kaplanmıştır. Ag kaplamalar için kullanılan jel içeriği ve işlem basamakları ise R₃

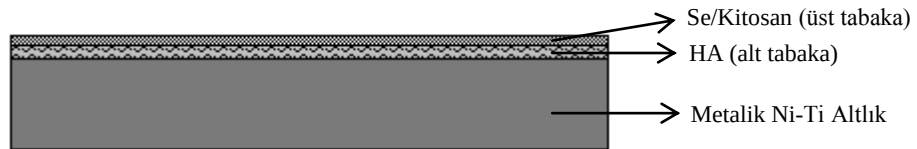
numunesiyle aynıdır (Tablo 2.8, 2.9). Yapılan kaplama işlemi sonucunda 13 µm ortalama film kalınlıkları elde edilmiştir. Ni-Ti altlıklar için yapılan HA/Ag dubleks kaplamanın kesit görünümü, şematik olarak Şekil 2.6’ da verilmiştir. Sinterleme sonrası numuneler, daha sonraki analiz ve testler için desikatörde muhafaza edilmiştir.



Şekil 2.6. HA-Ag kaplama yapılmış Ni-Ti metalik altlıkta, kaplama tabakalarının şematik gösterimi.

2.3.9. Ni-Ti Altlık Üzerine HA-Selenyum/Kitosan Kaplama (N₃)

Ni-Ti altlık numunelerin HA-Se/Kitosan ile kaplandığı N₃ grubu numunelerde, N₂ grubunda olduğu gibi dubleks kaplama yapılmıştır. N₁ grubundaki jel içeriği ve işlem basamakları izlenerek HA kaplanıp sinterlenen numunelere (Tablo 2.4, 2.5), R₅ grubu numunelere uygulanan ikincil Se/Kitosan kaplama işlem sırası (Tablo 2.12, 2.13) uygulanmıştır. Yapılan kaplama işlemi sonucunda 16 µm ortalama film kalınlıkları elde edilmiştir. Ni-Ti altlıklar için yapılan HA-Se/Kitosan dubleks kaplamanın kesit görünümü, şematik olarak Şekil 2.7’ de verilmiştir. Sinterleme sonrası numuneler, daha sonraki analiz ve testler için desikatörde muhafaza edilmiştir.



Şekil 2.7. HA-Se/Kitosan kaplama yapılmış Ni-Ti metalik altlıkta, kaplama tabakalarının şematik gösterimi.

2.3.10. Ni-Ti Altlık Üzerine BG-Ag Kaplama

Ni-Ti altlıklar üzerine BG-Ag kaplama yapılan N₄ grubu numunelerde, N₂ ve N₃ grubunda olduğu gibi dubleks kaplama yapılmıştır. Numune yüzeyleri öncelikle BioGlass esaslı jel hazırlanarak kaplanmış ve sinterlenmiştir. Bunu takiben BG kaplı numuneler üzerine ikinci tabaka olan Ag kaplanmıştır. N₄ numunelerinde ilk kaplama tabakası olan BG kaplama için hazırlanan jel içeriği ve izlenen işlem basamakları Tablo 2.16 ve 2.17’ de verilmiştir. Numuneler hazırlanan BG jeline 2 saniyelik sürelerle daldırılarak 24 saat oda şartlarında kurumaya bırakılmıştır. Sinterleme öncesi 130 °C’ de 180 dk ön kurutma yapılan numuneler 700 °C’ de (3 °C/dk hızla), vakum ortamında sinterlenmiştir. BG kaplama işlemi tamamlanan numunelere Ag kaplama için R₃ numunesi ile aynı içerik ve işlem basamakları uygulanmıştır (Tablo 2.8, 2.9). Yapılan kaplama işlemi sonucunda 10 µm ortalama film kalınlıkları elde edilmiştir. Sinterleme sonrası numuneler, daha sonraki analiz ve testler için desikatörde muhafaza edilmiştir.



Şekil 2.8. BG-Ag kaplama yapılmış Ni-Ti metalik altlıkta, kaplama tabakalarının şematik gösterimi.

Tablo 2.16 Ni-Ti üzerine BioGlass kaplama, molar konsantrasyon ve ağırlık yüzdeleri.

	BG	P ₂ O ₅	KH ₂ PO ₄	NaCO ₃
Mol Yüzdeleri (% mol)	40	30	10	20
Ağırlık Yüzdeleri (% Ağırlık)	25	44	14	17

Tablo 2.17 Ni-Ti altlık üzerine BG kaplama için Sol ve Jel hazırlama işlem basamakları.

Ni-Ti Altlık Üzerine BG Kaplama	
SOL	BG tozlarının kurutulması
	BG' nin DW içerisine ilavesi ve manyetik karıştırma
	P ₂ O ₅ ' in ayrı bir beherde DW içerisinde çözündürülmesi
	DW içerisinde çözündürülen P ₂ O ₅ ' in BG+DW içerisine ilavesi
	Sol'e KH ₂ PO ₄ ilavesi ile tekrar manyetik karıştırma işlemi
JEL	Jelleşmenin sağlanabilmesi için sol'ün ultrasonic karıştırıcıda homogenize edilmesi
	Homejenizasyon işlemi esnasında sol'e NaCO ₃ ilavesi

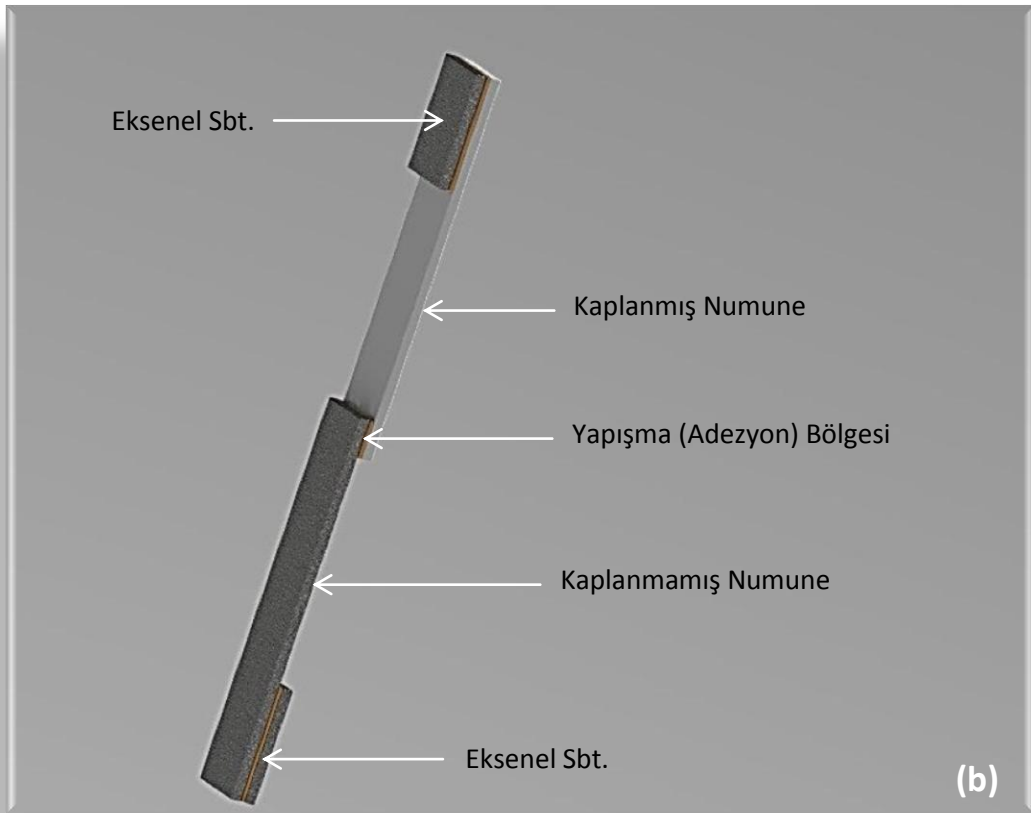
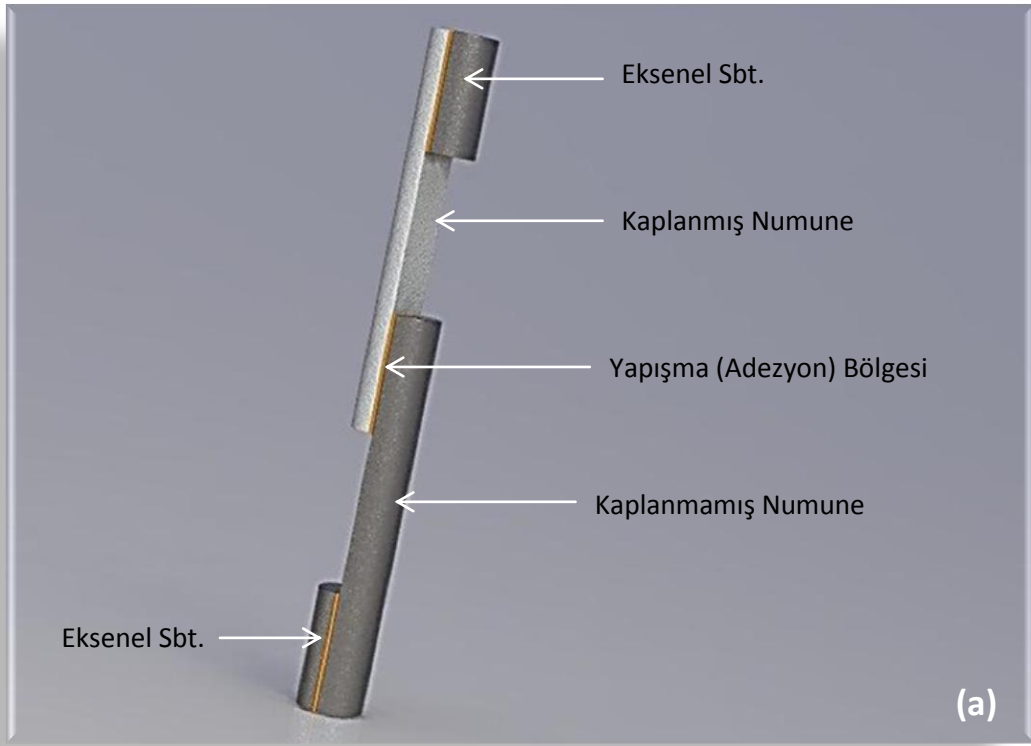
2.4. Karakterizasyon Analizleri

2.4.1. Adezyon Testleri

Metalik numune yüzeylerindeki biyoseramik kaplamaların metalik altlık yüzeyine yapışma dayanımlarının (adezyon dayanımı) ölçülebilmesi için, hazırlanan numunelere kesme (shearing) testleri uygulanmıştır. Adezyon numunelerinin numune boyutları ve kaplama alanları diğer analiz numunelerinden farklı hazırlanmıştır. Shearing test yöntemiyle kaplamanın yapışma (adezyon) dayanımını ölçmek için, DP460 epoksi (3M) yapıştırıcı ile birleştirilen yüzeylere çekme testi uygulanmış ve kopma kuvveti değerleri ile birleştirme yüzey alanları dikkate alınarak yapışma dayanımları hesaplanmıştır. Kullanılan DP460 adeziv yapıştırıcının paslanmaz çelik yüzeylerdeki dayanımı 4000 PSİ (27,58 MPa) olarak verilmiştir [URL-11]. Test numuneleri hazırlanırken yapıştırılarak birleştirilen numune çiftlerinden biri kaplamalı, diğeri ise altlık malzemesi ile aynı kompozisyona sahip kaplamasız numune şeklinde ayarlanmıştır (Şekil 2.9 – a ve b). Karşıt numune olan kaplamasız numuneler yapıştırılmadan önce sırasıyla; kumlama, ultrasonik temizlik (DW, aseton ve etanol içerisinde) ve son olarak HNO₃ içinde ön yüzey işlemlerine tabi tutulmuştur. Kaplamasız karşıt numunelere uygulanan ön yüzey işlemlerindeki temel amaç, kaplı yüzeylerle maksimum yapışma sağlayabilmektir.

Adezyon numune çiftleri (kaplanmış numune - kaplamasız karşıt numune) REX-734 grubu numuneler için 15x8 mm ve Ni-Ti grubu numuneler için ise 10x5 mm olacak şekilde yapıştırılmış ve eksenel sapmaları ve kaymaları engelleyecek şekilde kenarlarından sabitlenip, üzerlerine 500 gr ağırlık koyularak oda şartlarında 12 saat kurumaya bırakılmıştır.

Adezyon testleri 2 mm/dk'lık çekme hızlarıyla Shimadzu AG-X marka 50kN kapasiteli çekme test cihazında yapılmıştır. Test cihazından elde edilen veriler Trapezium yazılımı yardımı ile Adezyon Dayanımı - % Uzama grafiklerine dönüştürülerek karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Her numune grubu için en az 3 test yapılarak, kıyaslamalarda ortalama değerler dikkate alınmıştır. Adezyon testleri ASTM C 633 Standartlarına uygun olarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.9 Adezyon testlerinde kullanılan adezyon numune çiftleri; REX-734 (a) ve Ni-Ti (b).

2.4.2. SEM-EDX ve XRD Analizleri

Kaplanan numunelerin, yüzey morfolojileri JEOL JSM 7001F taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir. Farklı büyütme oranlarında görüntüleme yapılarak yüzey morfolojileri kapsamlı bir şekilde incelenmiş, görüntü alınan bölgelere ait analiz spektrumları (EDX), mikroskoba bağlı enerji dağılımlı Oxford INCA System X-ray spektrometresi yardımı ile tespit edilmiştir. SEM ve EDX incelemeleri için 10x20 mm'lik yüzeylere sahip numuneler hazırlanmıştır. XRD analizlerinde ise $K\alpha$ tüp kullanılan Bruker D8 Advance marka XRD cihazı kullanılmıştır. XRD analizleri, 1,5406 (λ) dalga boyunda 10 - 90° arasında 0,02° adım hızıyla yapılmıştır. Tüm numune grupları için aşağıda sıralanan dört aşamanın hepsinde de, karakterizasyon analizleri (SEM, EDX ve XRD) yapılmıştır.

- a) Kaplama öncesi,
- b) Kaplama sonrası,
- c) Korozyon öncesi
- d) Korozyon sonrası.

2.4.3. Kaplama Kalınlık Ölçümleri

Yapılan kaplamalarda kaplama film kalınlık ölçümleri yapılırken 1000x büyütme kapasiteli, bilgisayar destekli Nikon Ecupse MA200 marka optik mikroskop kullanılmıştır (Şekil 2.10). Optik görüntüleme esnasında yüzeydeki kaplama kalınlığının tespiti için ilk olarak numunelerin yanal yüzeyleri 1000 meshlik zımparayla aşındırılarak hassas bir şekilde kaplamadan arındırılmıştır. Optik mikroskoba, zımparalanan et kalınlığı yüzeyleri görüntülenebilecek şekilde dikey yerleştirilen numunelerden alınan görüntüler üzerinde yapılan ölçümlerle numune gruplarına ait kaplama kalınlık değerleri tespit edilmiştir. Elde edilen optik mikroskop görüntüleri üzerinde farklı noktalardan kalınlık ölçümü yapılmış ve tespit edilen kalınlık değerlerinin ortalamaları alınıp ölçüm sonucu olarak verilmiştir. Kaplama kalınlık ölçümleri optik görüntülemenin yanı sıra mikrometre ölçümleriyle de doğrulanmıştır. Mikrometre ile kaplama film kalınlık

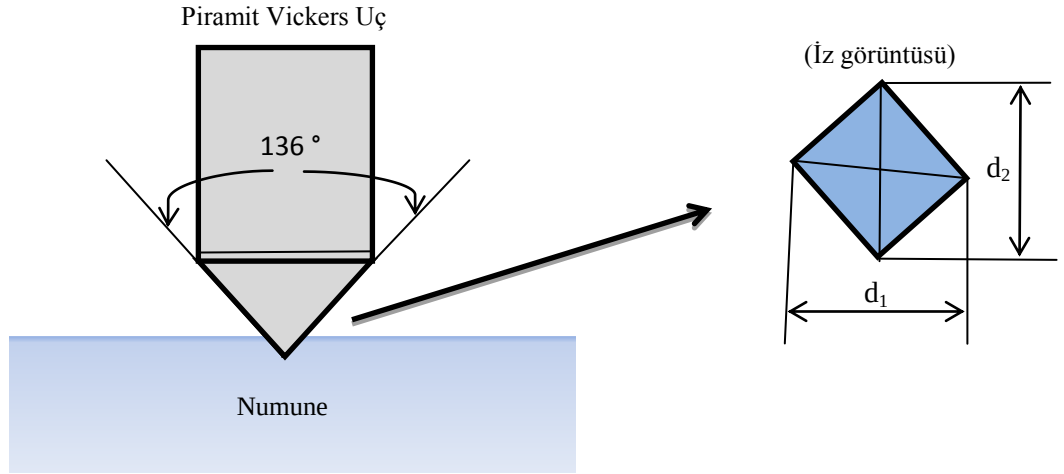
ölçümleri için 0,001 mm hassasiyete sahip elektronik mikrometre kullanılmış ve kaplamasız çıplak numuneler ve kaplamalı numuneler ayrı ayrı ölçülerek aradaki fark kaplama kalınlığı olarak alınmıştır.



Şekil 2.10 Kaplama kalınlık ölçümlerinde kullanılan Optik Mikroskop (NIKON Ecupse MA200).

2.4.4. Sertlik Ölçümleri

Biyoseramik kaplamaların sertlik ölçümleri tabanı kare olan, piramit Vickers uç (136°) (Şekil 2.11) ile EMCO TEST DURASCAN (0,098 – 98 N / 0,01 – 10 kgf) sertlik ölçüm cihazında yapılmıştır (Şekil 2.12). Kaplamasız kontrol numuneleri (R_0 , N_0) ve HA esaslı biyoseramik kaplamalara (R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , N_1 , N_2 ve N_3), 10 saniye süreyle 2,94 N (300 gr) yük uygulanmış ve oluşan iz, bilgisayar destekli Nikon Ecupse MA200 marka optik mikroskop ile görüntülenerek köşegen uzunlukları belirlenip, aşağıda verilen formül (1.1) ile Vickers sertlik değerleri elde edilmiştir. BG esaslı kaplamalarda (R_6 , N_4) ise kaplamanın saydam yapısı nedeniyle, optik mikroskopta iz görüntüsü alınamadığı için kaplama yapılan yüzeyler ince yapışkan beyaz kâğıt ile kapatılarak 10 saniye süreyle 9,8 N (1 kgf) yük uygulanmış ve oluşan izin köşegen uzunlukları optik mikroskop yardımıyla görüntülenerek belirlenmiştir. Numunelere en az 6 sertlik ölçümü yapılmış ve ortalama değerler hesaplanmıştır.



Şekil 2.11. Vickers sertlik ölçümü

$$Vickers\ Sertlik\ Değeri\ (HVN) = 1,8544 \times \frac{P}{(d_1 \times d_2)} \quad (1.1)$$

Bu denklemde; P uygulanan yük (kg), d_1 ve d_2 ise oluşan izin köşegen uzunluklarını (mm) ifade etmektedir.

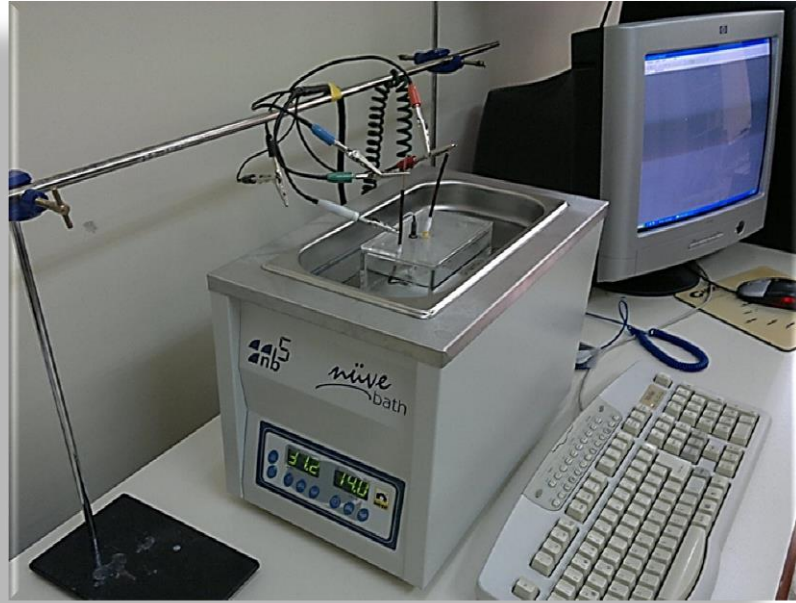


Şekil 2.12. Sertlik ölçüm cihazı EMCO TEST DURASCAN 0,098 – 98 N / 0,01 – 10 kgf)

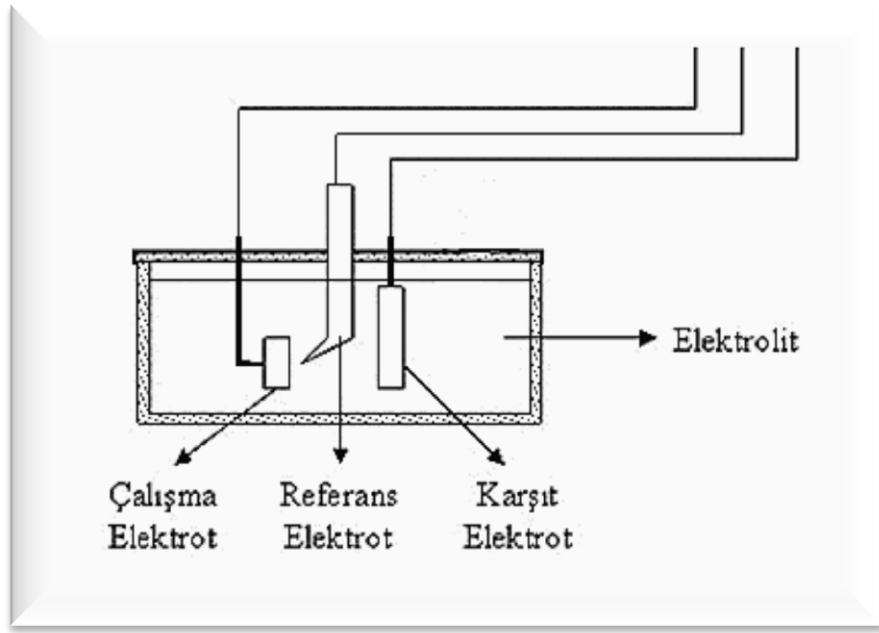
2.4.5. Korozyon Testleri

Korozyon numuneleri hazırlanırken sadece kaplama yapılan yüzey (REX-734 grubu için 15x8 mm - 120mm² ve Ni-Ti Grubu için 15x10 mm - 150 mm²) açıkta kalacak şekilde soğuk bakalite alınmıştır. Bakaltılme işlemi öncesinde numuneler 1,7 mm çapında bakır tellerle korozyon ünitesinde iletkenliği sağlamak amacıyla birleştirilmiş ve bakaltılme sonrası iletkenlik kontrolleri yapılmıştır.

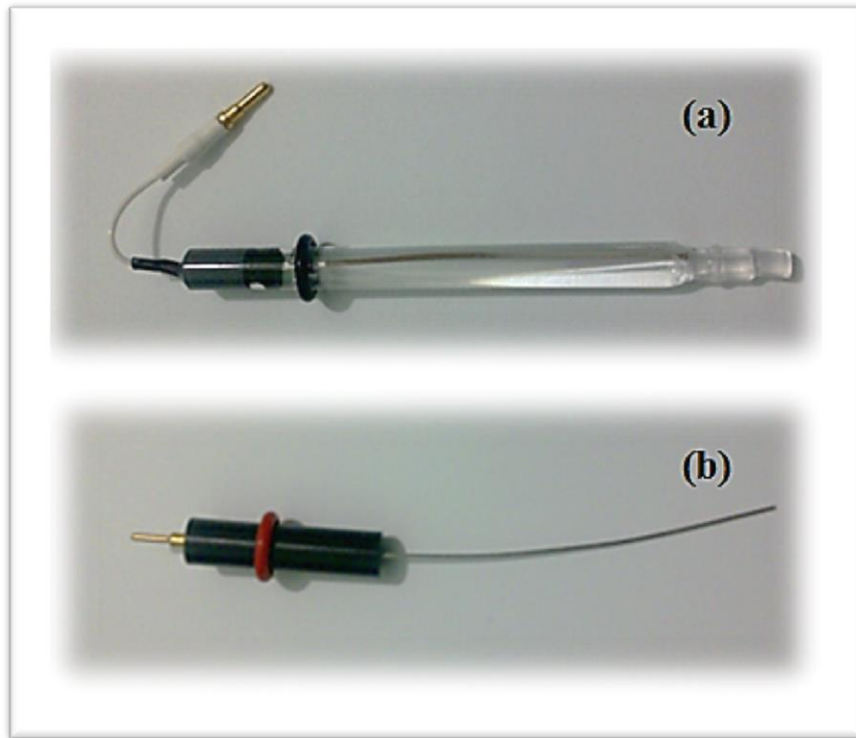
Korozyon testleri Van Yüzüncüyıl Üniversitesinde GAMRY PCI14/750 (USA) Korozyon test ünitesinde yapılmıştır (Şekil 2.13). Yapılan tüm analizler üç elektrot tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Korozyon testlerinde elektrolit olarak Ringer Solüsyonu kullanılmış ve korozyon hücresinin sıcaklığı vücut sıcaklığına sabitlenerek (37 °C) korozyon testleri başlatılmıştır. Testlerde referans elektrot olarak (RE) doygun gümüş/gümüşklorür elektrot (Ag/AgCl), karşıt elektrot (CE) olarak Platin tel (Pt) ve çalışma elektrotu (WE) olarak da hazırlanan korozyon numuneleri kullanılmıştır. Her numune grubu için en az 2 test yapılarak tekrarlanabilirlik tespit edilmiştir. Testlerde kullanılan korozyon hücresi ve bağlantı elemanlarının şematik gösterimi Şekil 2.14' de, referans elektrotun (Ag/AgCl) ve karşıt elektrot olarak kullanılan platin (Pt) tel'in fotoğrafları Şekil 2.15' de verilmiştir.



Şekil 2.13 Korozyon test ünitesi.



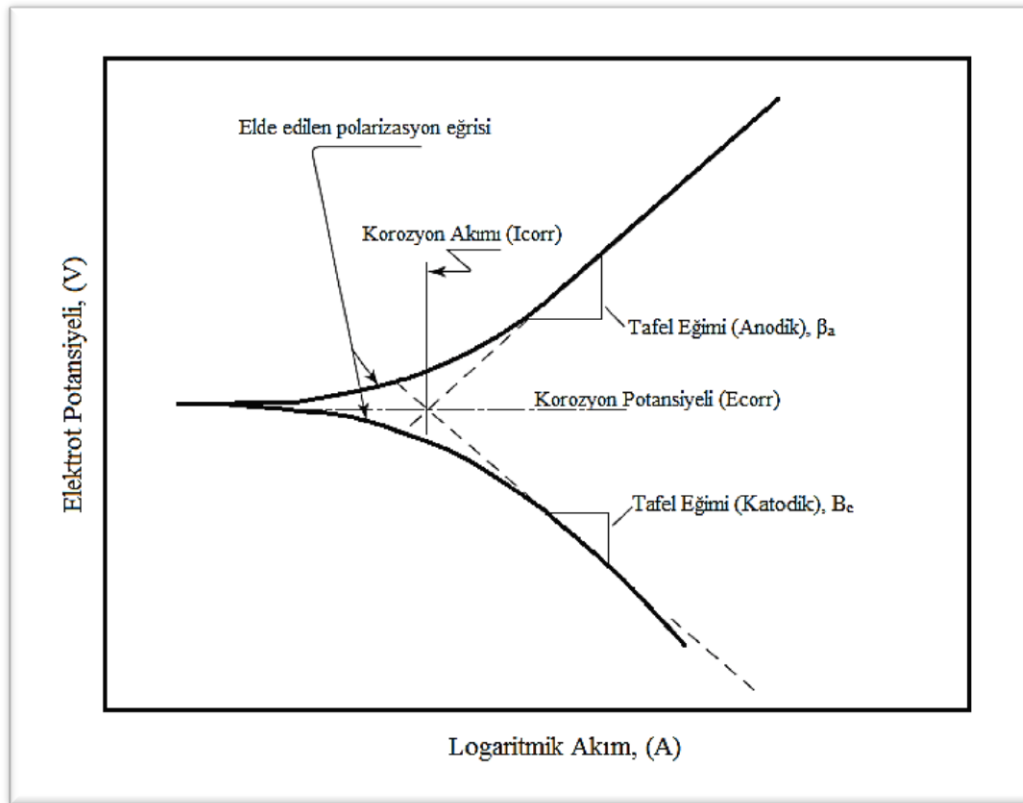
Şekil 2.14 Korozyon test ünitesi bileşenlerinin şematik gösterimi.



Şekil 2.15 Referans elektrot (a) ve Karşıt elektrot (b).

2.4.5.1. OCP ve PDS Testleri

Hazırlanan korozyon numunelerine açık devre potansiyel ölçümleri (OCP) ve PDS analizleri yapılmıştır. OCP testlerinde, karma potansiyelin zamana bağlı değişimi ($dE - t$) belirlenmiş ve numunelerin lokalize etkileşimlerinin değerlendirilebilmesi için açık devre potansiyel değişimleri ölçülmüştür. PDS testlerinde ise numunelerin polarizasyon eğrileri çizdirilerek korozyon karakteristikleri tespit edilmiştir. Numuneler ilk olarak, açık devre potansiyeline (OCP) ulaşılan kadar bekletilmiş ve daha sonra tüm deney numuneleri 1 mV/s' lik tarama hızlarında potansiyodinamik olarak polarizasyon ölçümlerine (PDS) tabi tutulmuştur. Numunelerden elde edilen polarizasyon eğrileri ile korozyon özellikleri belirlenmeye çalışılmıştır. Şekil 2.16' da PDS analizleriyle elde edilen polarizasyon eğrilerinden, Tafel Extrapolasyon yöntemi ile korozyon özelliklerinin nasıl tespit edildiği görülmektedir.



Şekil 2.16 Sembolik bir polarizasyon eğrisi ve Tafel hesaplamaları [135].

Tafel hesaplamalarında kullanılan matematiksel denklem şu şekildedir;

$$I = I_{corr} \left[\exp \left\{ \frac{2,303 (E - E_{corr})}{\beta_a} \right\} - \exp \left\{ \frac{2,303 (E - E_{corr})}{\beta_c} \right\} \right] \quad (\text{Denklem 2.1})$$

Bu denklemde; I akımı, I_{corr} korozyon akımını, E uygulanan potansiyeli, E_{corr} korozyon potansiyelini, β_a anodik tafel eğimini ve β_c katodik tafel eğimini simgelemektedir [135]. Korozyon testlerinde, tafel hesaplamalarıyla birlikte, korozyon testi yapılan numunelerin korozyon hızları ve polarizasyon dirençleri de ölçülmüştür. Korozyon hızları ve polarizasyon dirençlerinin ölçümü için, korozyon test ünitesinin bağlı olduğu, Gamry Echem Analyst V 5.50 yazılımı kullanılmıştır. Korozyon hızı ve polarizasyon direnci ölçümleri için, REX-734 ve NiTi numunelerin, eşdeğer ağırlık (Equivalent Weight) hesaplamaları şu şekilde yapılmıştır;

$$Equivalent\ Weight = \frac{(\% X)x(MA_x)}{n_x} + \frac{(\% Y)x(MA_y)}{n_y} \quad (\text{Denklem 2.2})$$

Burada % X, alaşım içerisindeki X elementi yüzdesi, MA_x , X' in molekül ağırlığı ve n_x ise X elementinin değerliğini ifade etmektedir. Bu formül kullanılarak Ni-Ti ve REX-734 alaşımları için yapılan eşdeğer ağırlık hesaplamaları şu şekildedir;

% 62 Fe + % 20 Cr + % 10 Ni + % 4 Mn kimyasal kompozisyona sahip REX-734 numuneler için;

$$n_{Fe} = +2 \quad MA_{Fe} = 55,9 \text{ g/mol} \quad n_{Ni} = +2 \quad MA_{Ni} = 58,7 \text{ g/mol}$$

$$n_{Cr} = +3 \quad MA_{Cr} = 51,9 \text{ g/mol} \quad n_{Mn} = +2 \quad MA_{Mn} = 54,9 \text{ g/mol}$$

$$Eq.Wt_{REX-734} = \frac{(\% Fe)x(MA_{Fe})}{n_{Fe}} + \frac{(\% Cr)x(MA_{Cr})}{n_{Cr}} + \frac{(\% Ni)x(MA_{Ni})}{n_{Ni}} + \frac{(\% Mn)x(MA_{Mn})}{n_{Mn}} \quad (\text{Denklem 2.3})$$

$$Eq.Wt_{REX-734} = \frac{(0,62)x(55,9)}{2} + \frac{(0,2)x(51,9)}{3} + \frac{(0,1)x(58,7)}{2} + \frac{(0,04)x(54,9)}{2} \quad (\text{Denklem 2.4})$$

% 55 Ni + % 45 Ti kimyasal kompozisyonuna sahip Ni-Ti numuneler için;

$$n_{Ni} = +2 \quad MA_{Ni} = 58,7 \text{ g/mol} \quad n_{Ti} = +3 \quad MA_{Ti} = 47,9 \text{ g/mol}$$

$$Eq. Wt._{Ni-Ti} = \frac{(\% Ni)x(MA_{Ni})}{n_{Ni}} + \frac{(\% Ti)x(MA_{Ti})}{n_{Ti}} \quad (\text{Denklem 2.5})$$

$$Eq. Wt._{Ni-Ti} = \frac{(0,55)x(58,7)}{2} + \frac{(0,45)x(47,9)}{3} \quad (\text{Denklem 2.6})$$

Denklem 2.4 ve 2.6 ile yapılan hesaplamalar sonucunda eşdeğer ağırlıklar, REX-734 için 24,82 g/mol ve Ni-Ti için ise 23,33 g/mol olarak hesaplanmıştır.

2.4.6. Vitalite (Yaşayabilirlik) Testleri

Yapılan kaplamaların biyoyum özellikleri hakkında yorum yapabilmek için kaplama yapılan numunelere vitalite analizleri yapılmıştır. Vitalite (yaşayabilirlik) testleri yapılırken, REX-734 ve Ni-Ti numune yüzeylerinde HA ve HA/Se-Kitosan kaplamaların, kemik hücrelerinin yaşayabilirliğine etkisi incelenmiştir. Söz konusu analizlerde kullanılan kemik hücre hattı Fırat Üniversitesi Tıp Fakültesi Mikrobiyoloji Anabilimdalı hücre kültür koleksiyonundan temin edilmiştir. Kemik hücreleri 75 cm², lik hücre kültür kaplarında % 5 FCS (Fetal Calf Serum) DMEM vasatı içerisinde tek tabaka oluşturuluncaya kadar çoğaltılmıştır. Bu hücreler 300 000/ml olacak şekilde DMEM vasatında sulandırıldıktan sonra kaplanmış yüzeylerin üzerine 0,1 ml olacak şekilde eklenmiştir. 1 saat hücre bağlanma süresi sonunda bu plakalar, içerisinde 2 ml DMEM + FCS olan hücre kültür kaplarına yerleştirilerek, 37 °C' de % 5 CO₂ içeren etüve bırakılmıştır. Her gün mikroskopik kontroller yapılmıştır. 3 günün sonunda sonuçlar gözle, mikroskopik olarak ve vital boyama ile değerlendirilmiştir. Sonuçlar incelenirken, canlı hücre (boyalı hücre) yoğunluğu fazla olan numunenin biyoyumluluğunun daha iyi olduğu değerlendirilmesi yapılmıştır.

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

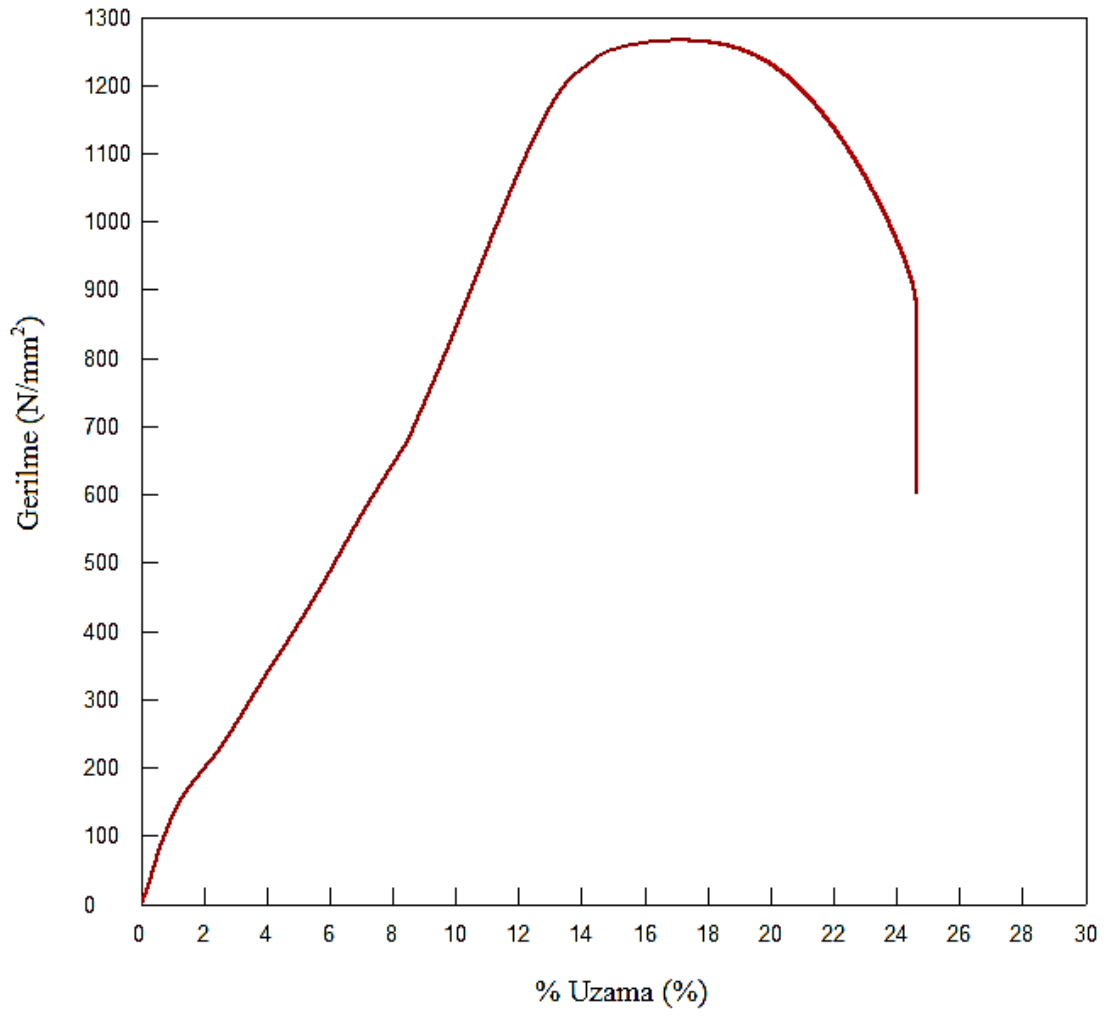
REX-734 ve Ni-Ti altlıkların sol-gel yöntemiyle HA ve BG esaslı biyoseramiklerle kaplandığı bu çalışmada yapılan kaplamaların karakterizasyon analizleri SEM, EDS ve XRD ile yapılmıştır. Kaplamalarda kullanılan altlık numunelerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla numunelere çekme testi uygulanmıştır. Kaplamalar yapıldıktan sonra kaplama kalınlık ölçümleri, sertlik testleri yapılmış ve kaplamaların metalik yüzeye yapışma (adezyon) dayanımlarının belirlenebilmesi amacıyla adezyon testleri yapılmıştır. Farklı biyoseramik kaplamaların Ringer Solüsyonu içerisindeki korozyon davranışları korozyon testleri yapılarak karşılaştırılmış ve son olarak kemik hücrelerinin kaplamasız ve kaplamalı yüzeylerdeki (HA ve HA-Se/Kitosan grubu numunelere) vitalitesini (yaşayabilirliğini) belirlemek için vitalite testleri yapılmıştır. Bu bölümde, elde edilen bulgular ayrı başlıklar halinde değerlendirilmiştir.

3.1. Mekanik Testler

Şekil 2.1' de verilen ölçülerde hazırlanan REX-734 ve Ni-Ti numunelere uygulanan çekme testleri sonucunda elde edilen Akma Gerilmesi, Çekme Gerilmesi, Kopma Gerilmesi ve % Uzama değerleri Tablo 3.1 – 3.2' de ve Gerilme – Uzama eğrileri Şekil 3.1 – 3.2' de verilmiştir. İki grup için de üçer test yapılmış ve ortalama değerler dikkate alınmıştır.

Tablo 3.1. REX-734 Numunelerin Çekme Testi sonuçları.

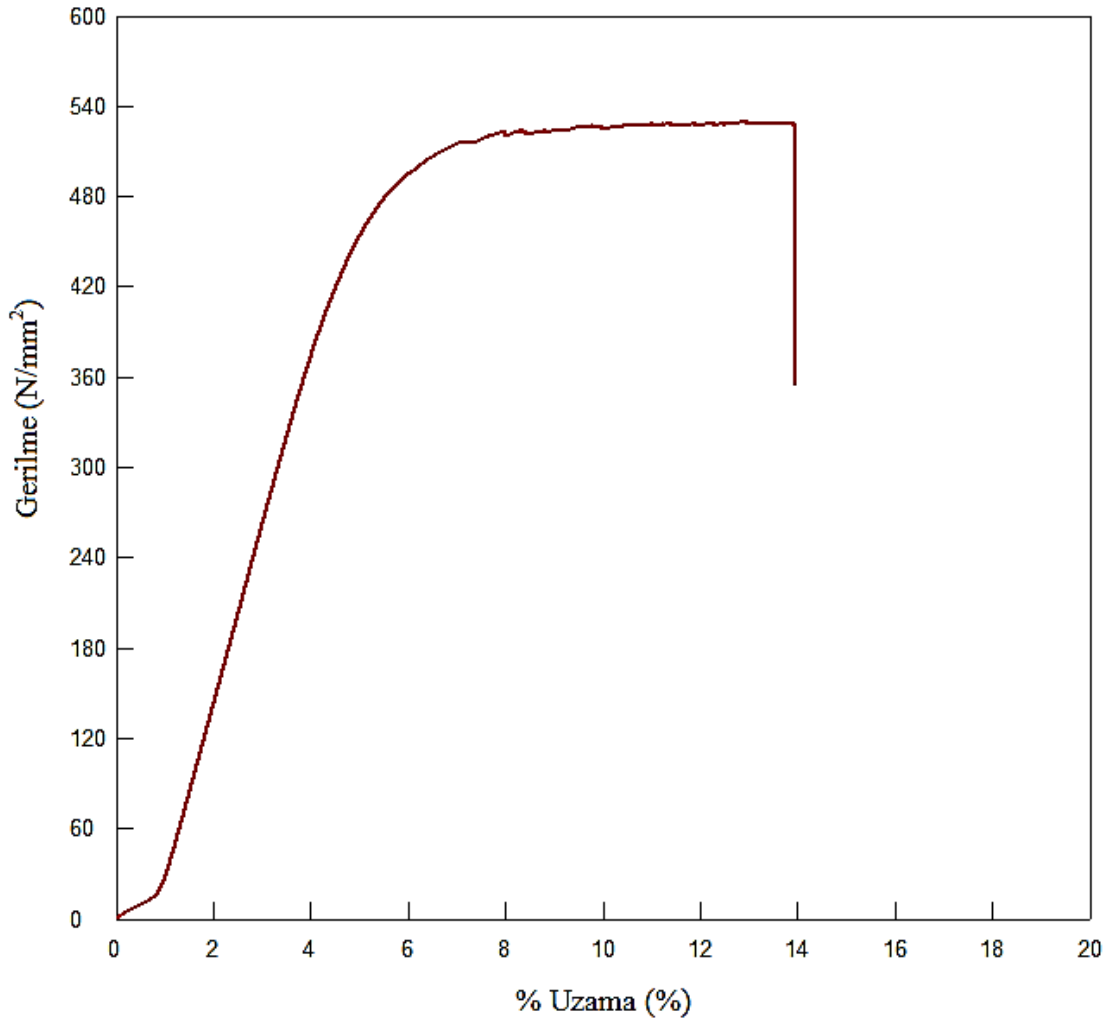
REX-734	Akma Gerilmesi (N/mm ²)	Çekme Gerilmesi (N/mm ²)	Kopma Gerilmesi (N/mm ²)	% Uzama (%)
	1 071	1 267	874	24,4



Şekil 3.1. REX-734 çekme testi numunelerine ait ortalama Gerilme - % Uzama eğrisi.

Tablo 3.2. Ni-Ti Numunelerin Çekme Testi sonuçları.

Ni-Ti	Akma Gerilmesi (N/mm ²)	Çekme Gerilmesi (N/mm ²)	Kopma Gerilmesi (N/mm ²)	% Uzama (%)
	521	530	527	13,9



Şekil 3.2. Ni-Ti çekme testi numunelerine ait ortalama Gerilme - % Uzama eğrisi.

REX-734 altlık numunelerin temin edildiği SANDVIK firmasının test sertifika verilerine göre ASTM F1586 2008 UNS S31675 (Hard – HI) standartlarındaki REX-734 paslanmaz çeliğine ait mekanik özellikler Tablo 2.1’ de verilmişti. Bu verilere göre malzeme 1210 MPa çekme dayanımı ve % 27 kopma uzaması değerlerine sahiptir. REX-734 numunelere yapılan çekme testi sonuçları da sertifika verilerine benzer sonuçlar vermiştir. Yapılan çekme testlerinde ortalama çekme dayanımı 1267 MPa ve kopma uzaması ise % 24,4 olarak bulunmuştur. Ni-Ti numuneler ise ASTM F2063-05 standartlarında olup standartlara göre 551 MPa çekme dayanımı ve % 10-15 kopma uzaması değerine sahiptir. Ni-Ti numunelerin çekme testleri ile çekme dayanımı 530 MPa ve kopma uzaması % 13,9 olarak bulunmuştur. Bulunan çekme dayanımı ve kopma uzaması verileri standartlardaki değerlere yakın sonuçlar vermiştir.

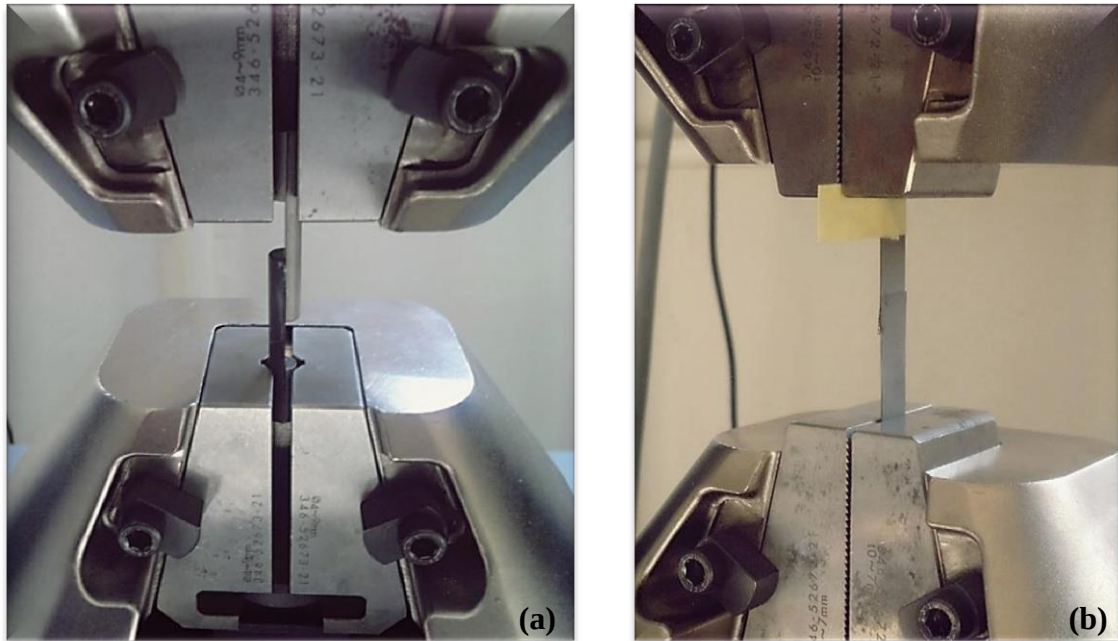
REX-734 ve Ni-Ti numuneler mekanik özellikleri açısından kıyaslandığında REX-734'ün akma ve çekme dayanımı açısından oldukça üstün olduğu görülmektedir. Bu nedenle REX-734, Ti6Al4V ve 316L gibi metalik biyomalzemeler yük taşıyan veya ileten sert doku (ortopedik) uygulamalarında kullanılması daha uygundur. Daha düşük mekanik özellikler sergileyen şekil hafızalı Ni-Ti alaşımları ise daha çok yumuşak doku uygulamalarında tercih edilmektedir.

3.2. Adezyon Testleri

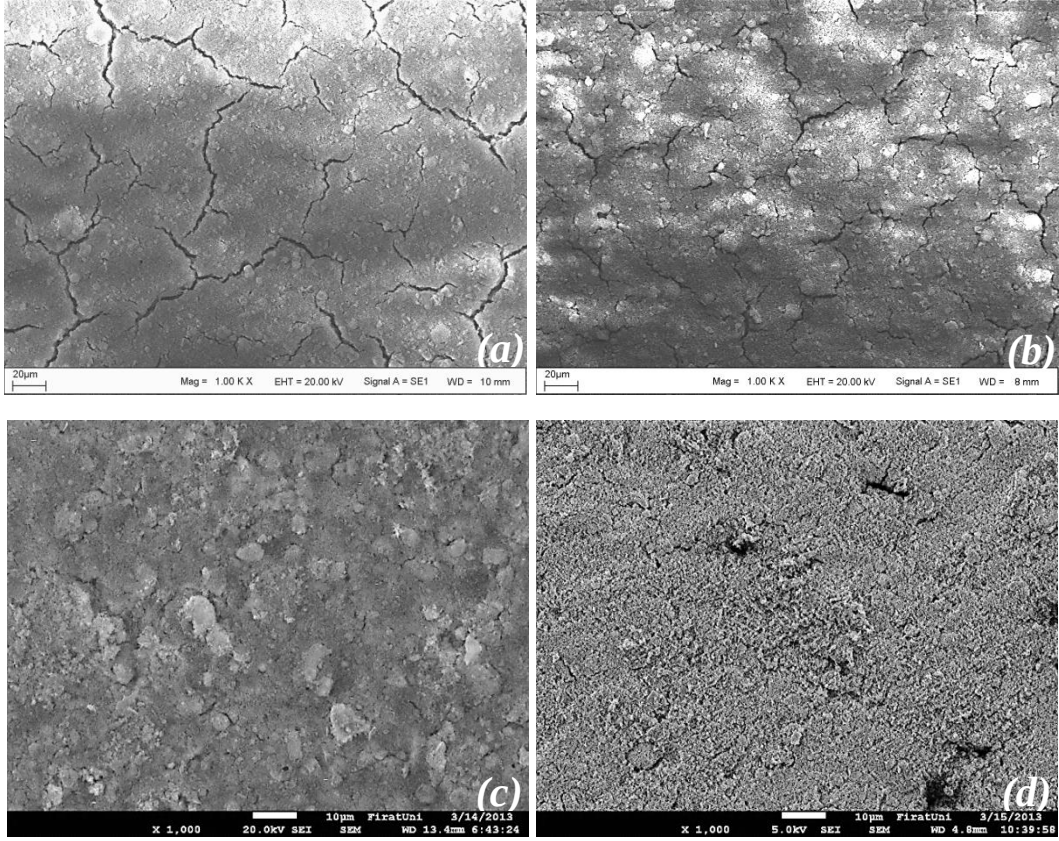
Adezyon testlerindeki temel amaç, yapılan farklı biyoseramik kaplamanın REX-734 ve Ni-Ti numune yüzeylerindeki yapışma dayanımlarını (adezyon dayanımı) tespit edebilmek ve birbirleriyle kıyaslamaktır. Bu amaçla hazırlanan numunelere kesme testi (shearing test) uygulanmıştır (Şekil 3.3.). Biyoseramik kaplamaların adezyon dayanımlarını etkileyen en önemli faktör, kaplama-numune (altlık) arayüzeyidir. Arayüzey tabakasının dayanımını etkileyen başlıca faktörler; kaplama-yüzey kimyasal kompozisyonu, kaplanacak yüzeyin morfolojisi, yüzey temizliği, sinterleme şartları ve sinterleme sıcaklığıdır. Bu çalışma kapsamında yapılan ön deneylerde bu faktörlerin kaplamanın adezyon dayanımı üzerinde gözle görülür etkileri olduğu tespit edilmiştir. Ön yüzey işlemlerinde, kaplanacak yüzeylere uygulanan kumlama işleminin hem yüzey alanını artırması hem de yüzeyde oluşturduğu pürüzlü yapı sayesinde adezyon dayanımını artırdığı ve ön yüzey işlemlerinde uygulanan rutin ultrasonik işlemlere (DW, Aseton ve Etanol) ilave olarak yüzeyin HNO₃ içerisinde bekletilmesinin kaplamada adezyon dayanımını yükselttiği literatürde vurgulanmıştır [105, 106]. Tüm gruplar için farklı sinterleme sıcaklıkları denenmiş ve kaplamanın yüzeye yeterli derecede yapışmasının (adezyon) sağlandığı minimum sıcaklık değeri optimum sinterleme sıcaklığı olarak kullanılmıştır.

HA ve BG gibi biyoseramik malzemelerle metalik altlıklar arasındaki ısıl genleşme farklılıklarının, çatlak oluşumuna ve dolayısıyla adezyon dayanımının düşmesine neden olduğu literatürde belirtilmiştir [124]. HA için düşük sinterleme sıcaklıklarında (600 °C gibi) yetersiz arayüzey dayanımları nedeniyle kaplamanın yüzeyden kolayca sıyrılabilirdiği gözlenmiştir. Çok yüksek sinterleme sıcaklıklarında ise

(1000 °C gibi) altlık numune yüzeyinde oluşan oskit tabakalarının, sinterleme esnasında meydana gelen ısıl genleşmelerin etkisiyle kaplamaların yüzeyden kalkmasına neden olduğu tespit edilmiştir. Adezyon dayanımını, sinterleme sıcaklığıyla birlikte sinterleme hızı da önemli derecede etkilemektedir. Aynı sinterleme sıcaklığında farklı sinterleme hızları adezyon özellikleri açısından farklı sonuçlar vermiştir. Yüksek sinterleme hızlarının (10-15 °C/dk gibi) yüzeylerde yoğun çatlak içeren bir yapıya neden olduğu ve dolayısıyla kaplamanın adezyon özelliklerini olumsuz etkilediği gözlenmiştir (Şekil 3.4 - a, b). Yüksek sinterleme hızlarında gözlenen bu yoğun çatlaklara, kaplama malzemeleri ile kaplanacak ana malzemelerin ısıl genleşme katsayıları arasındaki farkın neden olduğu düşünülmektedir. Isıl genleşme katsayıları arasındaki farkın etkisini azaltabilmek amacıyla sinterleme hızı 3 °C/dk' ya düşürülmüş ve beklendiği üzere çatlak miktarında azalma sağlanmıştır (Şekil 3.4 - c, d). Kaplamaların adezyon dayanımlarını etkileyen bir diğer faktör ise altlık malzemesinin özellikleridir. Kaplamaların farklı altlıklardaki adezyon dayanımları da farklı olmaktadır. Bu kapsamda, hem REX-734 ve Ni-Ti altlıklarda yapılan kaplamanın adezyon dayanımları kıyaslanmış, hem de kaplamalara yapılan katkıların (Zr, SiO₂ gibi) ve dubleks kaplamaların (Ag, Se-Kitosan gibi) adezyon dayanımına olan etkileri incelenmiştir.



Şekil 3.3 REX-734 (a) ve Ni-Ti (b) grubu numuneler için adezyon testi görüntüleri.

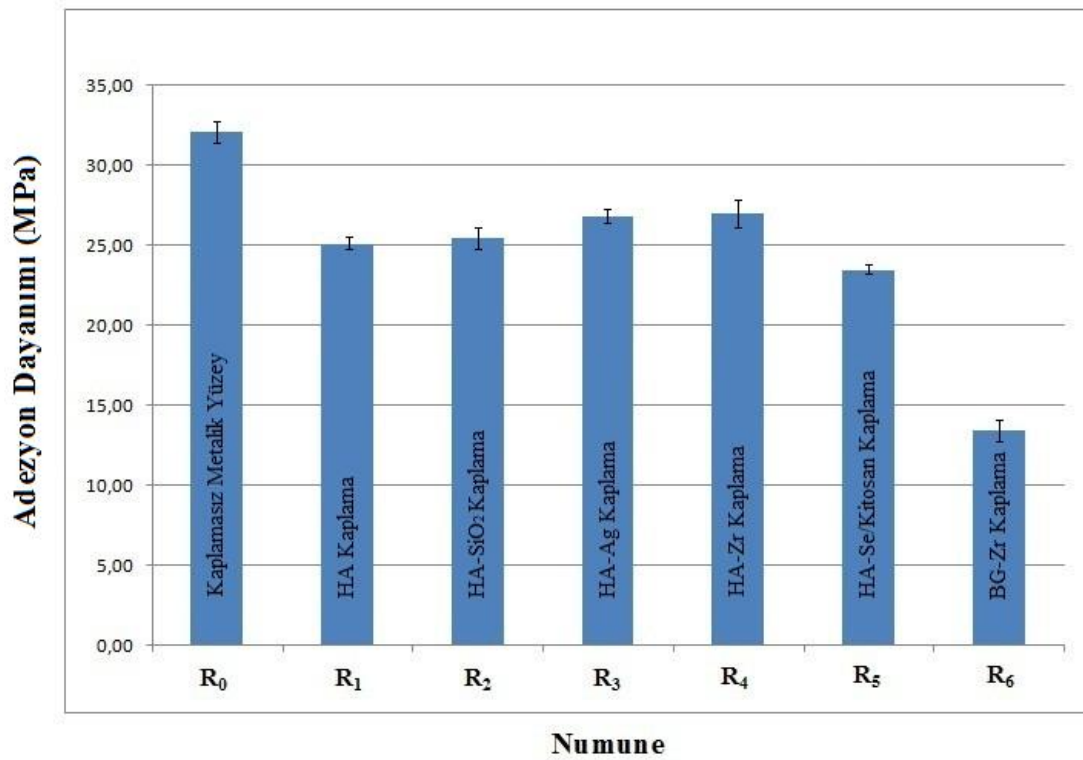


Şekil 3.4. Kaplamalarda sinterleme hızının çatlak oluşumuna etkisi; a) 15 °C/dk - HA kaplı Ni-Ti, b) 15 °C/dk - HA kaplı REX-734, c) 3 °C/dk - HA kaplı Ni-Ti ve d) 3 °C/dk - HA kaplı REX-734.

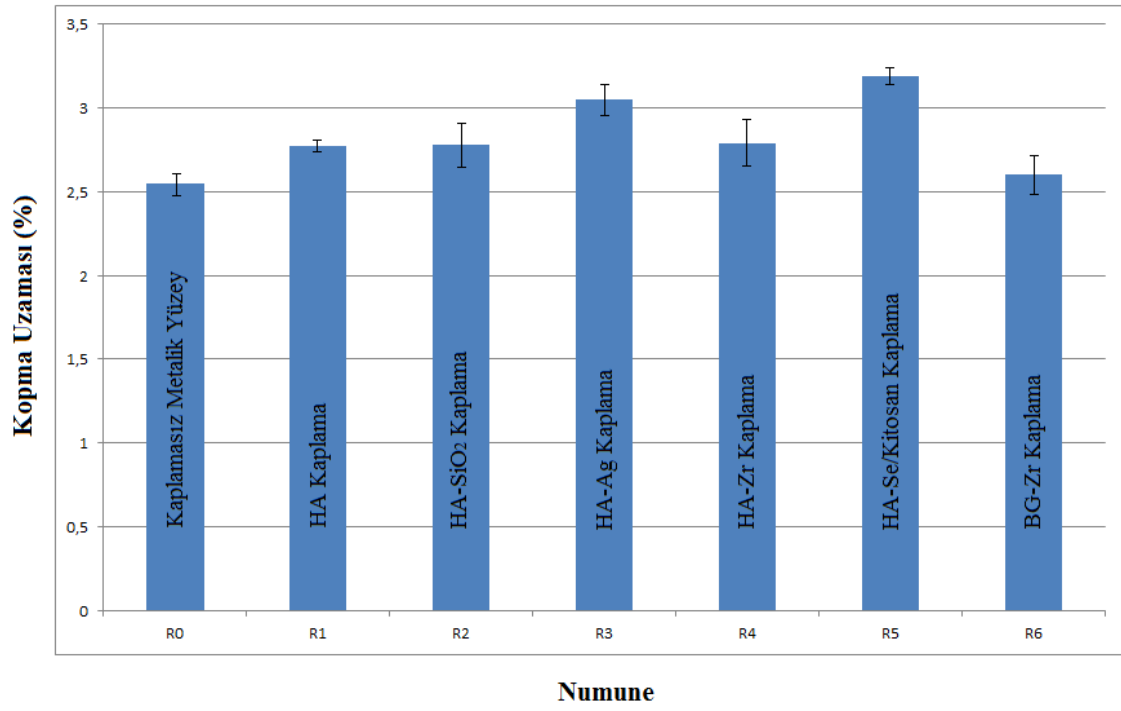
Adezyon test sonuçları REX-734 ve Ni-Ti grubu numuneler için ayrı başlıklar altında değerlendirilmiştir. Her iki grupta da kullanılan epoksi içerikli yapıştırıcının (3M-DP460), REX-734 ve Ni-Ti için dayanım özelliklerini belirleyebilmek amacıyla kaplamasız çıplak numunelerde referans değerler elde edilmiştir. Biyoseramik kaplamaların adezyon testlerinde sağlıklı sonuçlar alabilmek için kullanılan DP460 epoksi yapıştırıcının (3M) dayanımının, kaplamaların yüzeyden sıyrılabilmesi için gerekli olan dayanımdan daha yüksek değerlere sahip olması gerekmektedir. Yapılan testler sonucunda, her iki grupta da yapıştırıcının adezyon dayanımının tespit edildiği numunelerde (R_0 ve N_0) en yüksek adezyon dayanımı elde edilmiştir. REX-734 grubu numunelerde HA' ya, SiO_2 ve Zr katkısının etkisi ve yine HA kaplı numunelere uygulanan Ag ve Se-Kitosan dubleks kaplamaların etkisi değerlendirilmiştir. Son olarak BioGlass'ın (BG) adezyon dayanım özellikleri ve HA ile karşılaştırılması yapılmıştır. Ni-Ti grubu numunelerde de HA' nın adezyon dayanımı, dubleks kaplamanın adezyon dayanımına etkisi, BG' nin adezyon dayanımı ve REX-734 grubu numunelerle kıyaslanması yapılmıştır.

3.2.1. REX-734 Grubu Numunelerin Adezyon Testleri

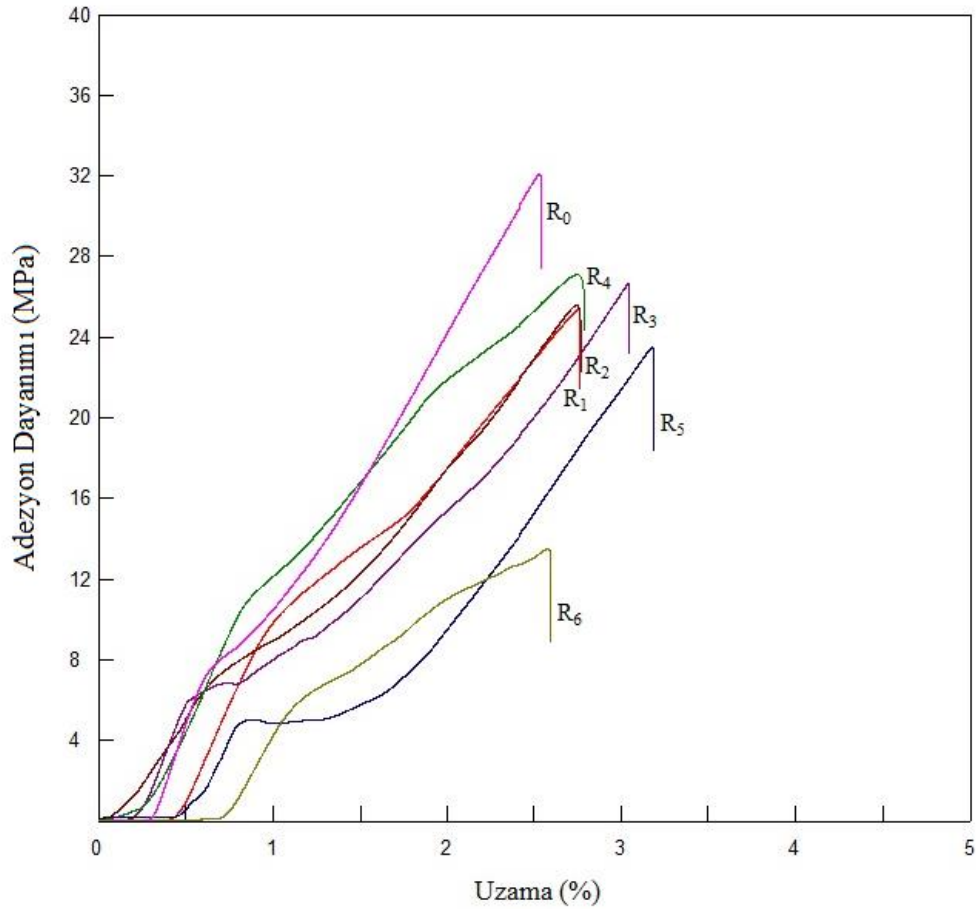
REX-734 grubu numunelere uygulanan adezyon testlerinden elde edilen maksimum adezyon dayanımı değerleri Tablo 3.3' de, testler sonucunda elde edilen adezyon dayanımları (MPa), kopma uzaması değerleri (%) ve Gerilme-Uzama eğrileri ise Şekil 3.5, 3.6 ve 3.7' de verilmiştir.



Şekil 3.5. REX-734 grubu numunelere ait adezyon dayanım değerleri.



Şekil 3.6. REX-734 grubu numunelere ait Kopma Uzaması (%) değerleri.



Şekil 3.7. REX-734 grubu numunelerde Adezyon Dayanımı – % Uzama Eğrileri.

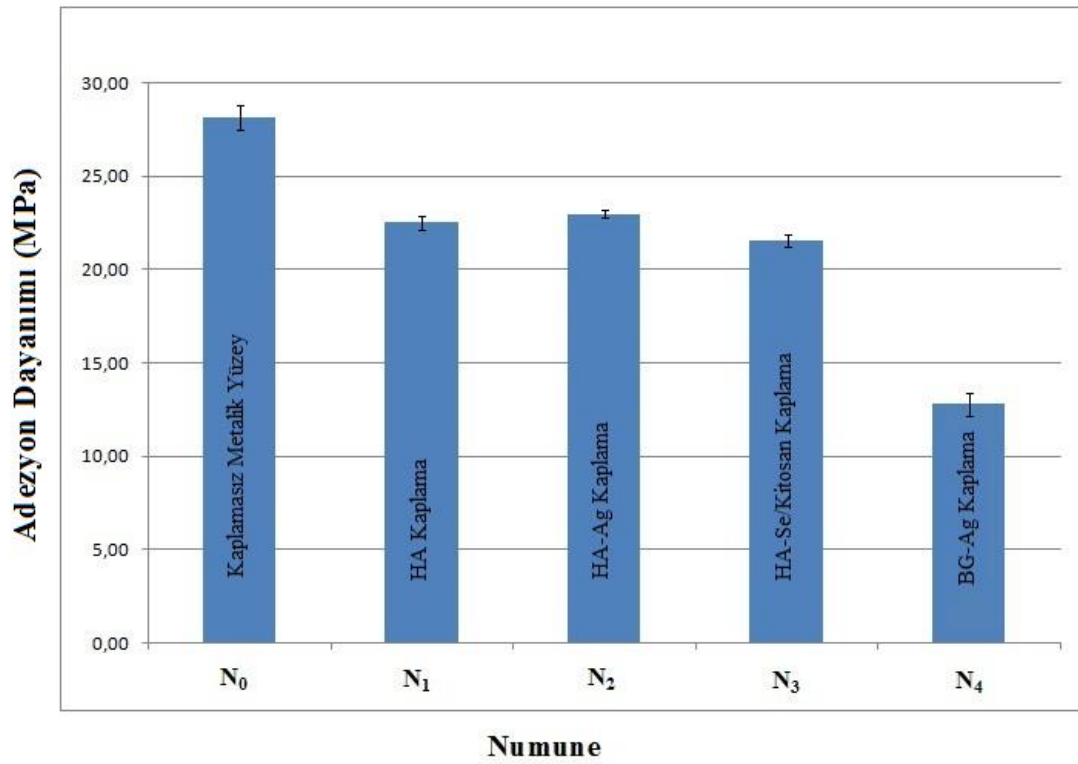
Tablo 3.3. REX-734 grubu numunelere ait adezyon dayanımı (kesme gerilmesi) değerleri.

Numune	Kaplama	Adezyon Dayanımı (MPa)
		Ortalama Değer
R ₀	Kaplamasız	32,08
R ₁	HA	25,14
R ₂	HA-SiO ₂	25,47
R ₃	HA/Ag	26,81
R ₄	HA-Zr	27,04
R ₅	HA/Se-Kitosan	23,48
R ₆	BG-Zr	13,45

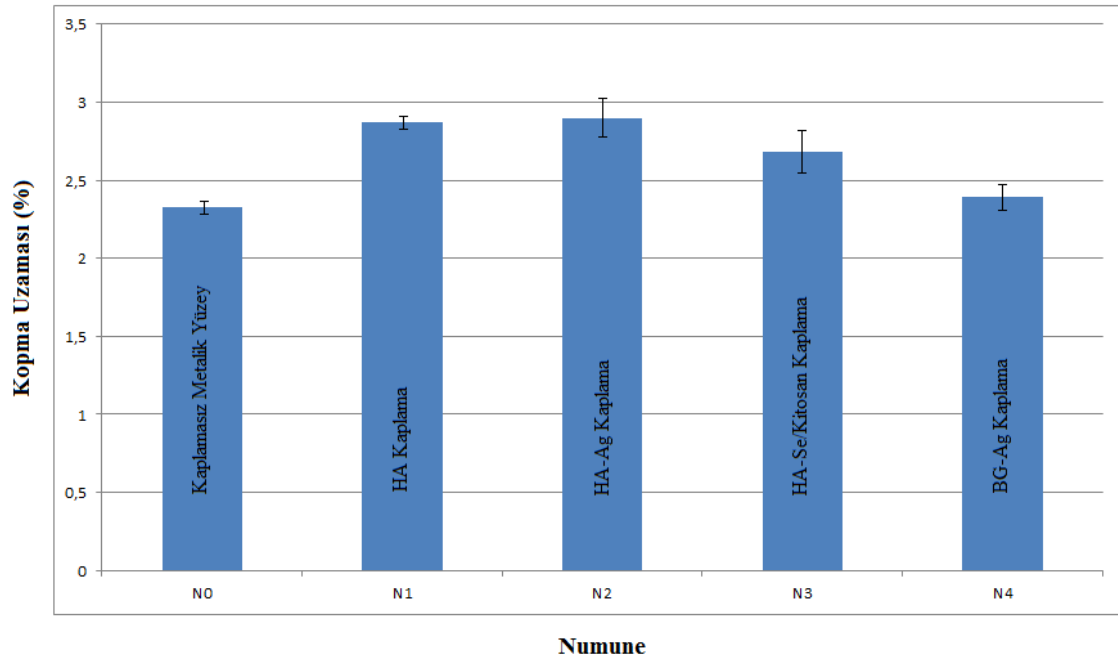
Kaplamasız yüzeyde yapılan adezyon testi ile, REX-734 grubu için yapıştırıcının yaklaşık 32 MPa'lık bir adezyon dayanımına sahip olduğu belirlenmiştir. HA kaplamanın (R₁) adezyon dayanımı 25,14 MPa iken HA' ya SiO₂ ilavesi (R₂) adezyon dayanımını az da olsa (0,33 MPa) artırmıştır. HA kaplı numunenin ikincil bir kaplama olan Ag ile kaplanması (R₃) ise adezyon dayanımında daha belirgin bir artış (1,67 MPa) göstermiştir. REX-734 altlıklar için tüm gruplar kıyaslandığında, HA' ya Zirkonya ilavesinin (R₄), 27,04 MPa'lık adezyon dayanımı ile en iyi adezyon değerini verdiği görülmektedir. HA' ya yapılan Zr ilavesinin temel amacı, yüzeydeki kaplamanın kırılma tokluğunu artırarak çatlaksız bir kaplama yüzeyi elde etmek ve kaplamanın adezyon dayanımını artırmaktır [108]. Bu amaç doğrultusunda HA' ya yapılan Zr ilavesi (R₄), adezyon testlerinde en yüksek adezyon dayanımına ulaşmıştır. Balamurgan ve ark. [108], HA' ya Yttria/ZrO₂ ilavesi ile adezyon dayanımının arttığını tespit etmiştir. Bununla birlikte HA kaplamaya antibakteriyal özellik kazandırmak için yapılan Ag ilavesinde de, adezyon dayanımındaki artışta Zirkonyum ilavesine yakın bir etki tespit edilmiştir. HA kaplı numunelerin Selenyum-Kitosan ile kaplanmasıyla elde edilen R₅ grubu numunelerde ise adezyon dayanımında düşüş gözlenmiştir. Bu düşüşün temel nedeninin Selenyum için kullanılan asidik çözücü ortam (HNO₃) olduğu düşünülmektedir. Bir diğer biyoseramik grubu olarak yapılan BioGlass - Zr kaplamalarda (R₆) ise adezyon dayanımı HA kaplamaların oldukça gerisinde kalmıştır.

3.2.2. Ni-Ti Grubu Numunelerin Adezyon Testleri

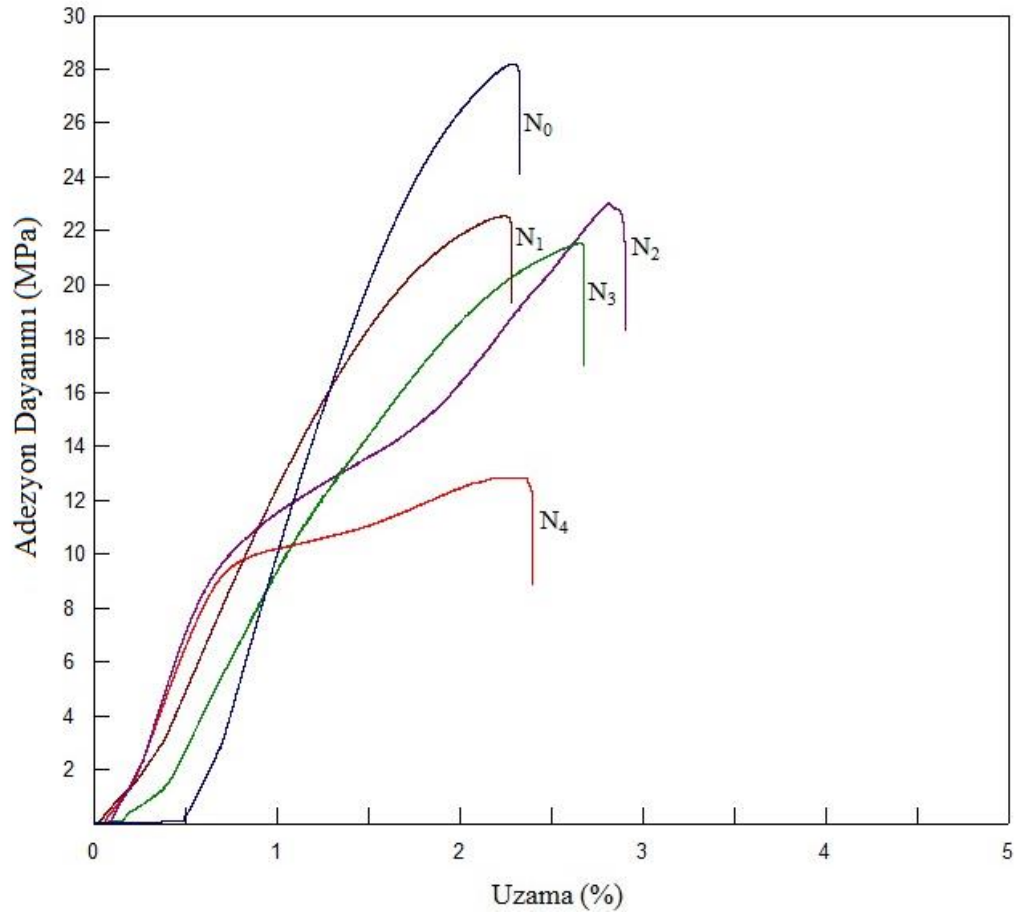
Ni-Ti grubu numunelere uygulanan adezyon testlerinden elde edilen maksimum adezyon dayanımı değerleri Tablo 3.4' de, testler sonucunda elde edilen adezyon dayanımları (MPa), kopma uzaması değerleri (%) ve Gerilme-Uzama eğrileri ise Şekil 3.8, 3.9 ve 3.10' da verilmiştir.



Şekil 3.8. Ni-Ti grubu numunelere ait adezyon dayanım değerleri.



Şekil 3.9. Ni-Ti grubu numunelere ait Kopma Uzaması (%) değerleri.



Şekil 3.10. Ni-Ti grubu numunelerde Adezyon Dayanımı – % Uzama Eğrileri.

Tablo 3.4. Ni-Ti grubu numunelere ait adezyon dayanım (kesme gerilmesi) değerleri.

Numune	Kaplama	Adezyon Dayanımı (MPa)
		Ortalama Değer
N ₀	Kaplamasız	28,18
N ₁	HA	22,60
N ₂	HA/Ag	23,03
N ₃	HA/Se-Kitosan	21,57
N ₄	BG-Ag	12,87

Ni-Ti grubu numunelerin adezyon testleri sonucunda elde edilen sonuçlar REX-734 grubu numunelerden elde edilen sonuçlarla benzerlik göstermektedir. Adezyon testleri için kullanılan DP460 epoksinin (3M), Ni-Ti grubundaki adezyon dayanımının tespiti için hazırlanan N₀ grubu numunelerde, yapıştırıcı adezyon dayanımı olarak 28,18 MPa lık bir gerilme değerine ulaşılmıştır. Bu değer bu gruptaki en yüksek adezyon dayanım değeri olması, kullanılan DP460 epoksi yapıştırıcı (3M) dayanımının adezyon testleri esnasında kaplamaları yüzeyden sıyrabilecek bir yapışma sağladığını göstermektedir. HA' nın farklı yüzeylerde adezyon dayanımları da farklı olacaktır. Ni-Ti grubunda yapılan tüm kaplamalarda (N₁, N₂, N₃ ve N₄), REX-734 grubundaki benzer esaslı kaplamalara göre daha düşük adezyon dayanım değerleri elde edilmiştir. Yine REX-734 grubu numunelerde gözlendiği gibi HA - Ag dubleks kaplama HA' nın adezyon dayanımını artırırken, HA – Selenyum-Kitosan dubleks kaplama HA' nın adezyon dayanımında düşüşe neden olmuştur. Bu grup numunelerde, daha sonra yapılacak çalışmalarda REX-734' de olduğu gibi HA' ya Zr ilavesi ve HA-Zr kaplamalara dubleks kaplama olarak Ag kaplanması adezyon dayanımında nasıl bir artış sağlayacağı incelenecektir.

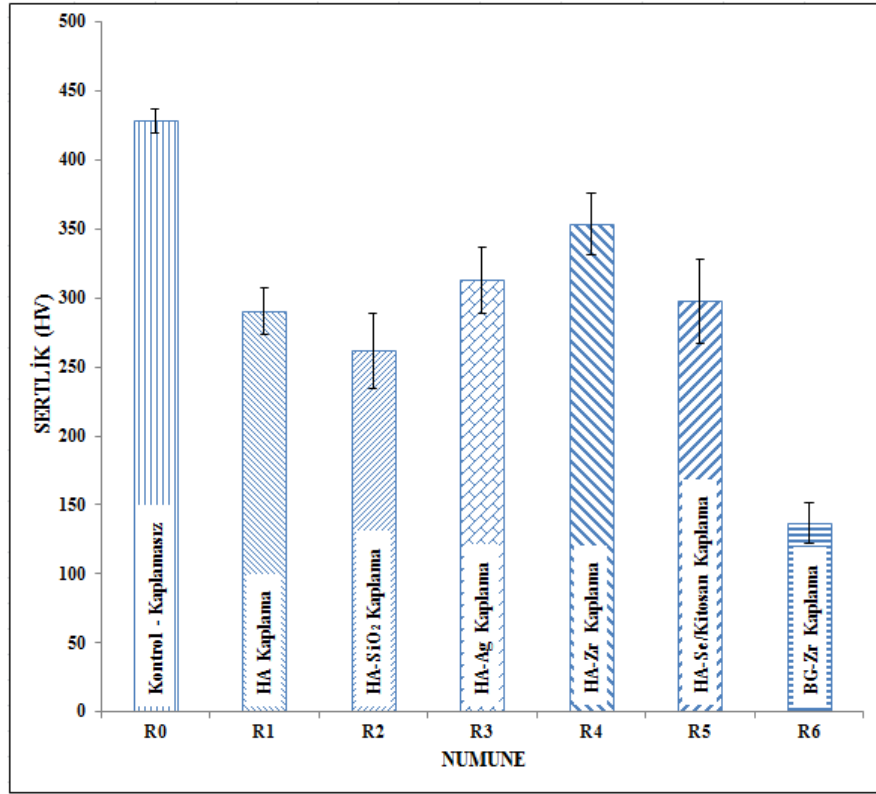
3.3. Sertlik Ölçümleri

REX-734 ve NiTi alaşımlarının yüzeylerine yapılan biyoseramik kaplamaların sertlik ölçümlerinin sonuçları Şekil 3.11, 3.12 ve Tablo 3.5 – 3.6’ da verilmiştir.

Tablo 3.5. REX-734 grubu numuneler ait sertlik (HV) değerleri.

Numune	Kaplama	Sertlik Değeri (HV)
		Ortalama Değer
R ₀	Kontrol - Kaplamasız	427,8
R ₁	HA	290,2
R ₂	HA-SiO ₂	261,4
R ₃	HA/Ag	312,7
R ₄	HA-Zr	353,2
R ₅	HA/Se-Kitosan	297,7
R ₆	BG-Zr	137,1

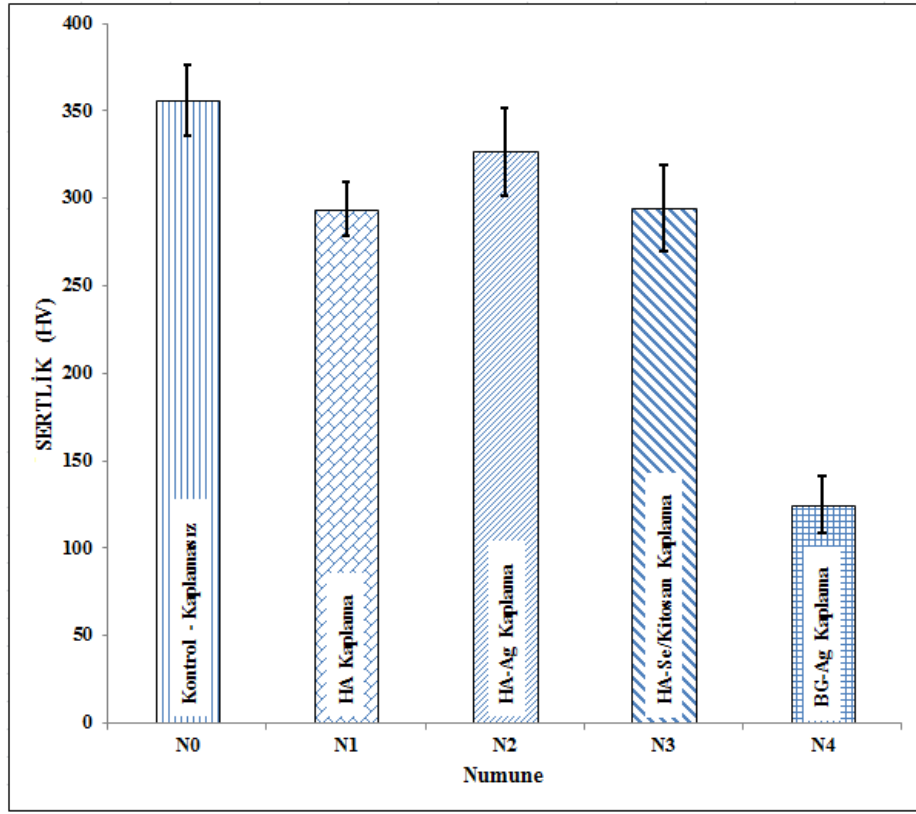
REX-734 grubu numunelerde kaplamasız R₀ numunesinin sertlik değeri 427,8 HV olarak ölçülmüştür. REX-734 altlıkların sadece HA ile kaplandığı R₁ grubu numunelerde kaplamanın sertlik değeri 261,4 HV iken kaplamaya yapılan SiO₂ ilavesinin sertlik değerinde düşüşe neden olduğu gözlenmiştir. HA/Ag ve HA/Se-Kitosan dubleks kaplamaların her ikisi de yapılan dubleks kaplamanın sertliğini arttırmıştır. HA/Se-Kitosan dubleks kaplamada düşük bir artış gözlenirken (297,7 HV), HA-Ag dubleks kaplamalarda daha belirgin bir artış (312 HV) olduğu belirlenmiştir. HA’ ya yapılan Zr ilavesi ile (R₄), tüm kaplama grupları içerisinde en yüksek sertlik değerine (353 HV) ulaşılmıştır. BG kaplamaların sertlik sonuçları ise, Ni-Ti ve REX-734 altlıkların her ikisinde de, HA esaslı kaplamalara göre daha düşük sonuçlar vermiştir.



Şekil 3.11. REX-734 grubu numuneler ait sertlik (HV) değerleri.

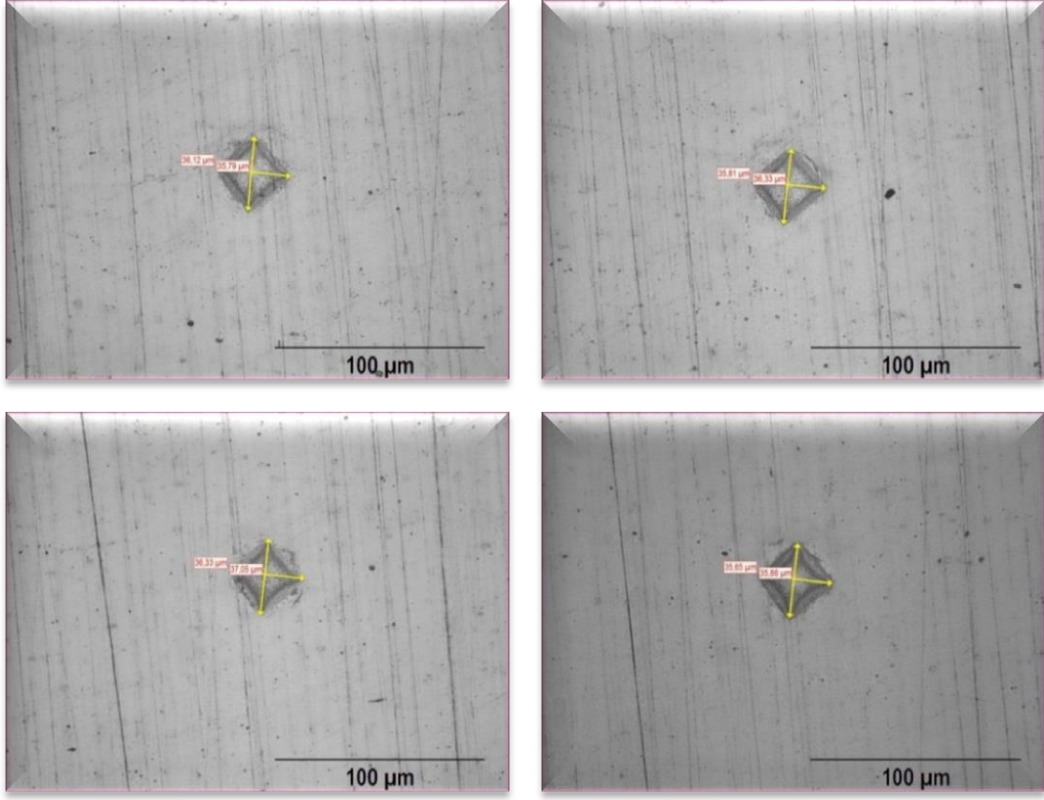
Tablo 3.6. NiTi grubu numuneler ait sertlik (HV) değerleri.

Numune	Kaplama	Sertlik Değeri (HV)
		Ortalama Değer
N ₀	Kontrol - Kaplamsız	356,1
N ₁	HA	294
N ₂	HA/Ag	326,8
N ₃	HA/Se-Kitosan	294,7
N ₄	BG/Ag	124,8

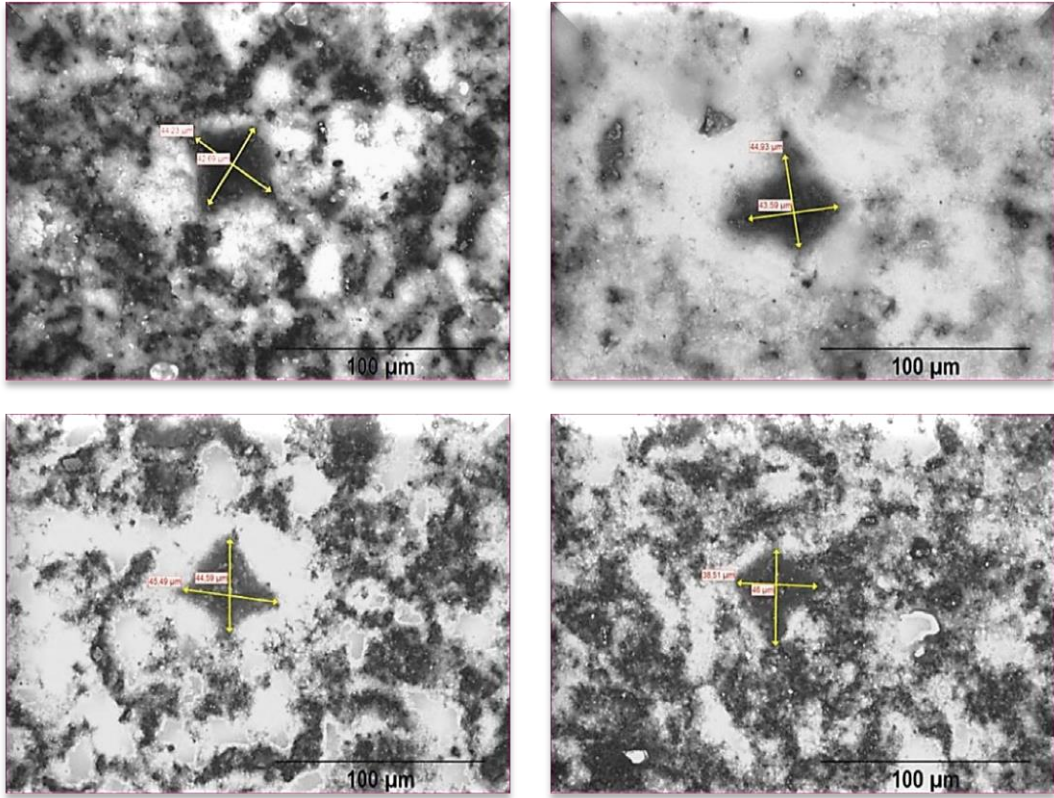


Şekil 3.12. NiTi grubu numuneler ait sertlik (HV) değerleri.

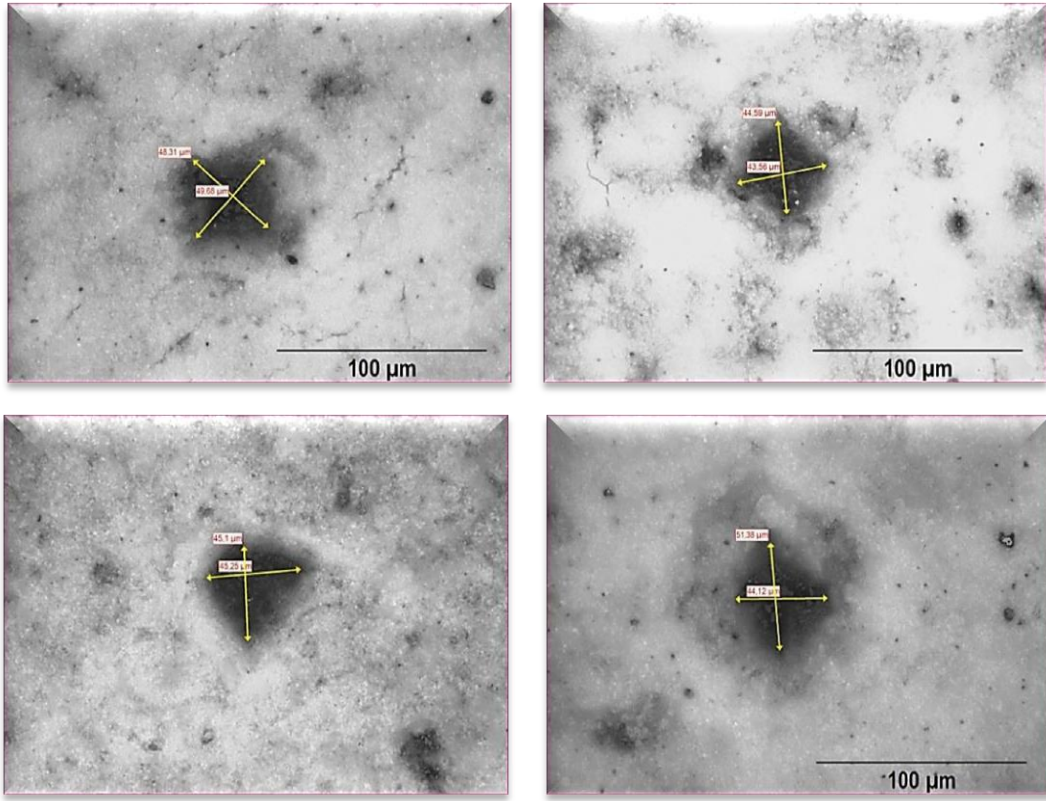
Ni-Ti grubu numunelerden elde edilen sertlik ölçüm sonuçları, REX-734 grubu numunelerden alınan sonuçlarla benzerlik göstermektedir. Ni-Ti altlıklara yapılan HA kaplamalarda 294 HV olarak ölçülen sertlik değeri, HA-Ag dubleks kaplamalarda 326,8 HV değerine yükselmiştir. REX-734 grubu numunelere benzer olarak Ni-Ti grubu numunelerde de HA/Se-Kitosan dubleks kaplamalar, HA' nın sertliğinde küçük bir artışa sebep olmuştur. BG kaplamaların sertlik ölçüm sonuçları, Ni-Ti altlıklarda da HA kaplamalardan daha düşük çıkmıştır. Şekil 3.13 – 3.24' de tüm numune grupları için yapılan sertlik ölçümlerinin, optik mikroskop görüntüleri verilmiştir.



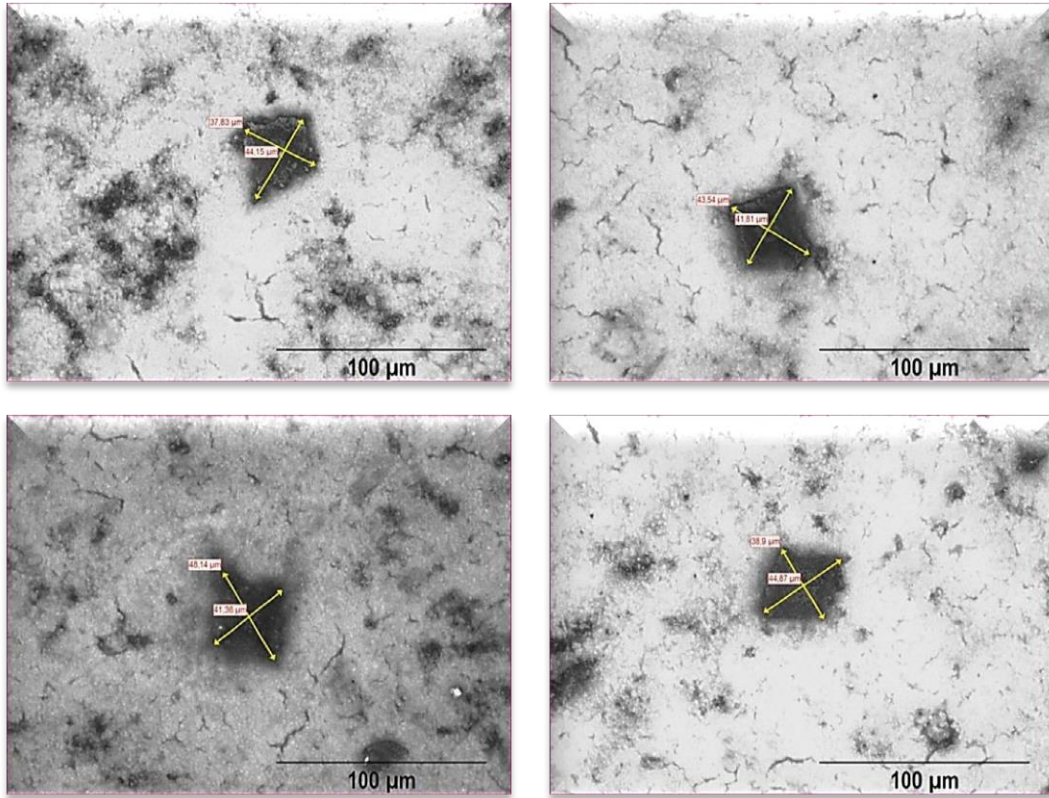
Şekil 3.13. Kaplamasız REX-734 numunesinin, sertlik ölçümü, optik mikroskop görüntüleri (x500)



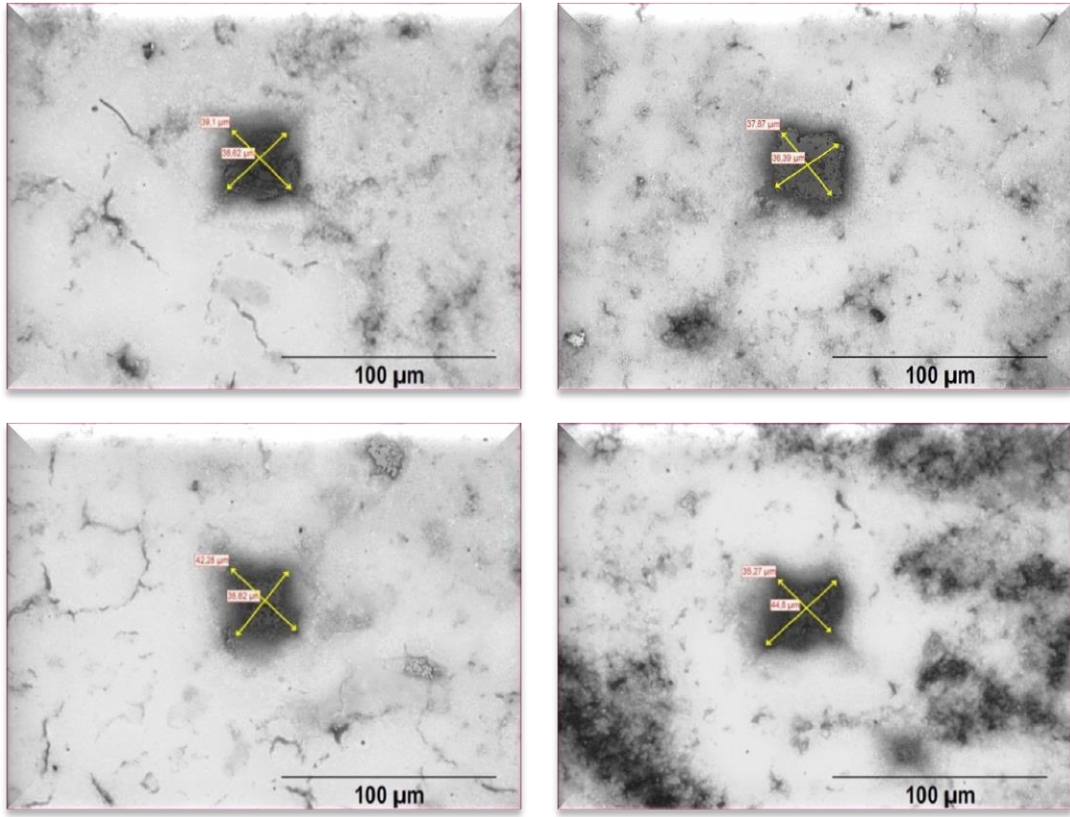
Şekil 3.14. HA kaplı REX-734 numunesinin, sertlik ölçümü optik mikroskop görüntüleri (x500)



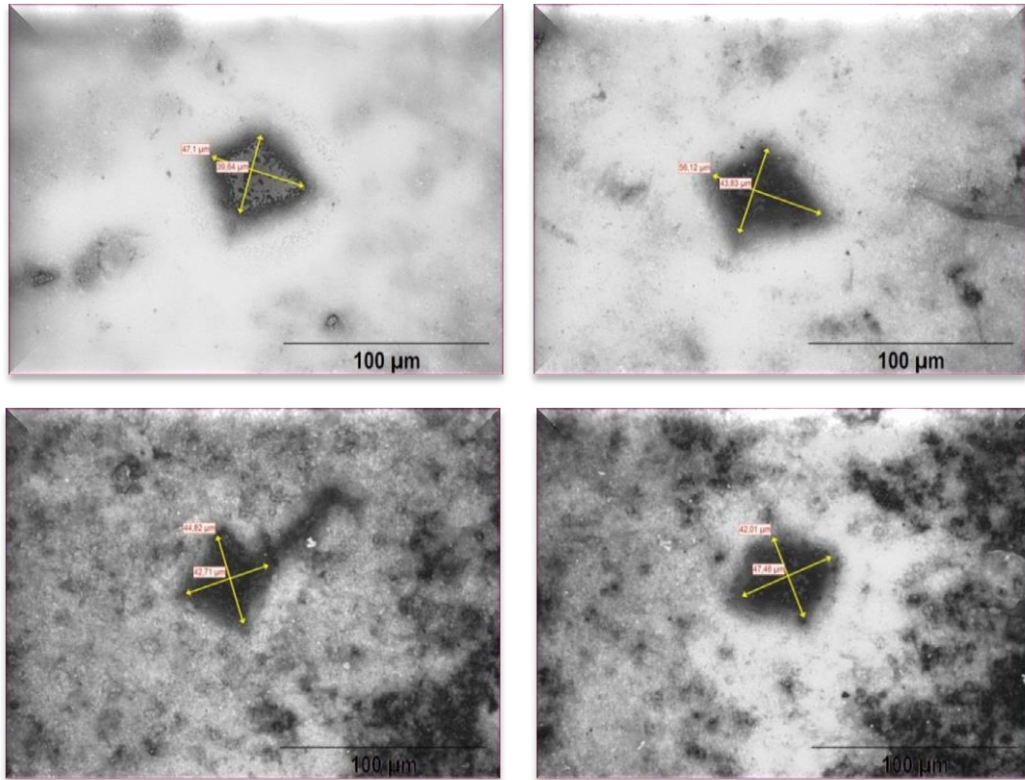
Şekil 3.15. HA-SiO₂ kaplı REX-734 numunesinin, sertlik ölçümü optik mikroskop görüntüleri (x500)



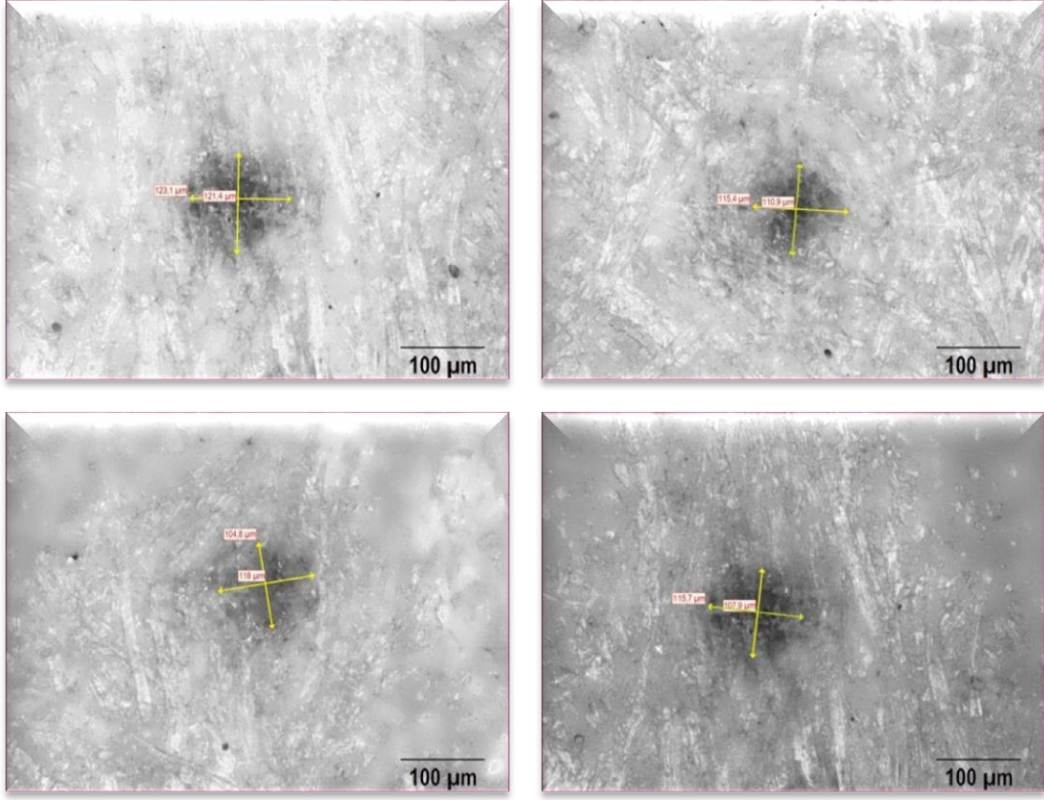
Şekil 3.16. HA-Ag kaplı REX-734 numunesinin, sertlik ölçümü optik mikroskop görüntüleri (x500)



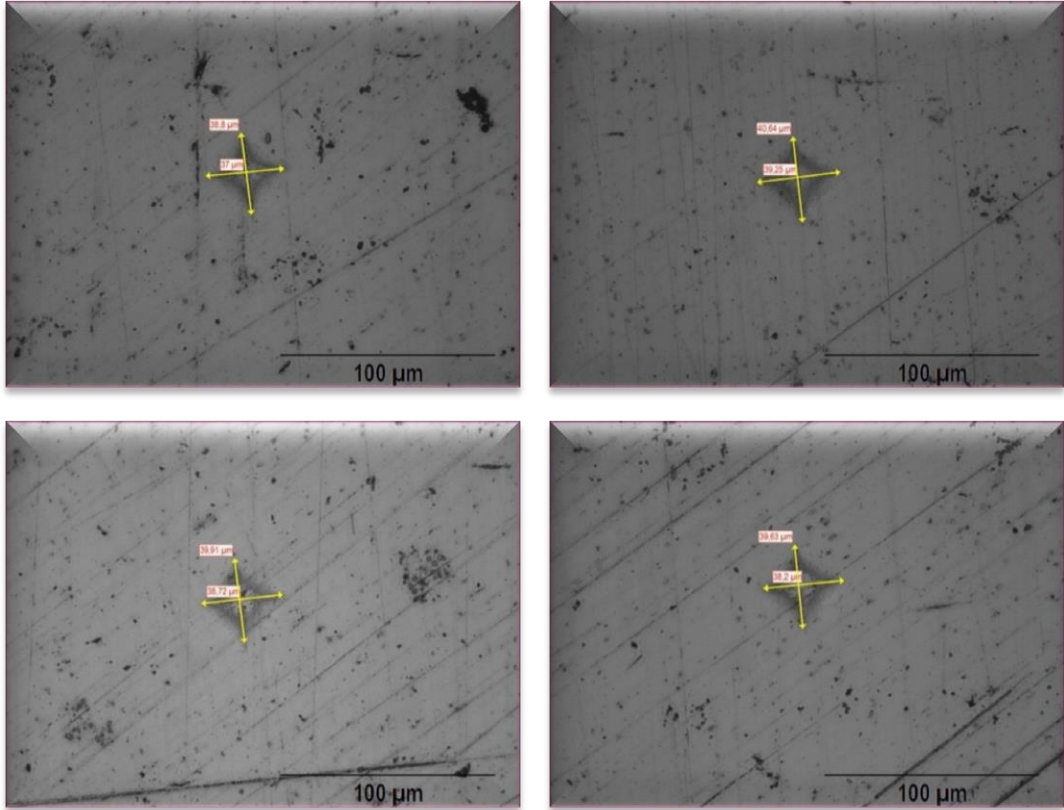
Şekil 3.17. HA-Zr kaplı REX-734 numunesinin, sertlik ölçümü optik mikroskop görüntüleri (x500)



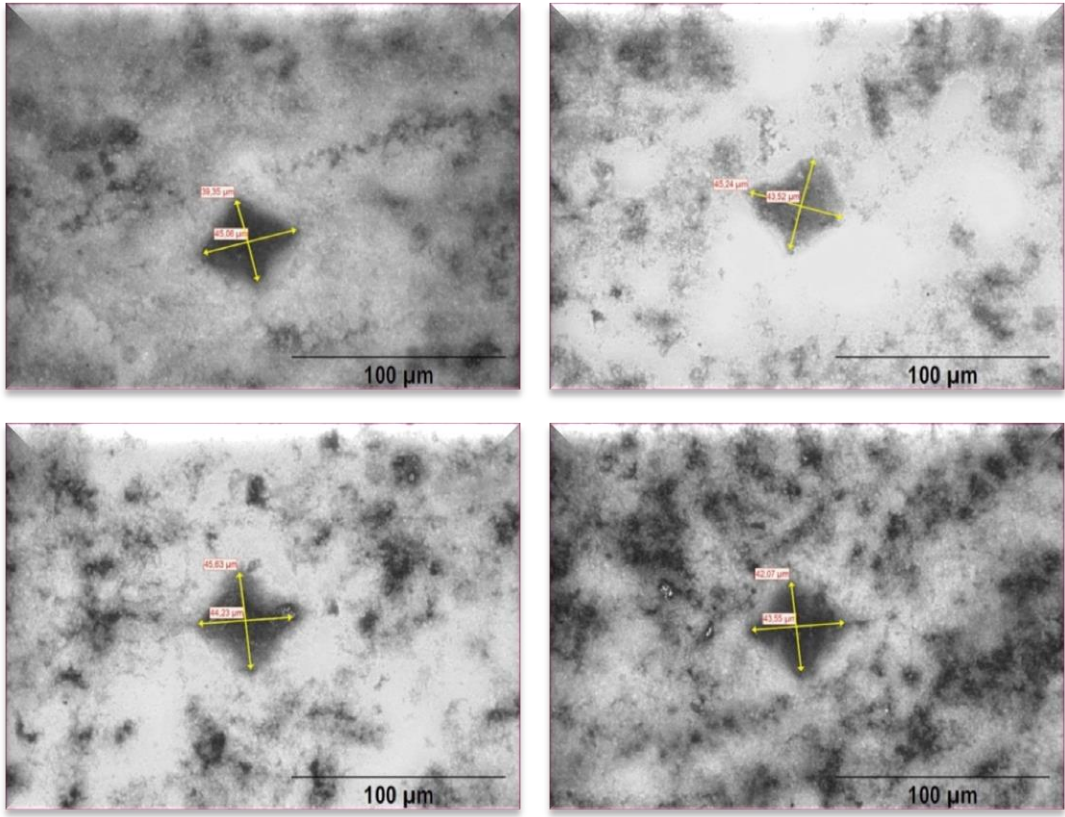
Şekil 3.18. HA-Se/Kitosan kaplı REX-734 numunesinin, sertlik ölçümü optik mikroskop görüntüleri (x500)



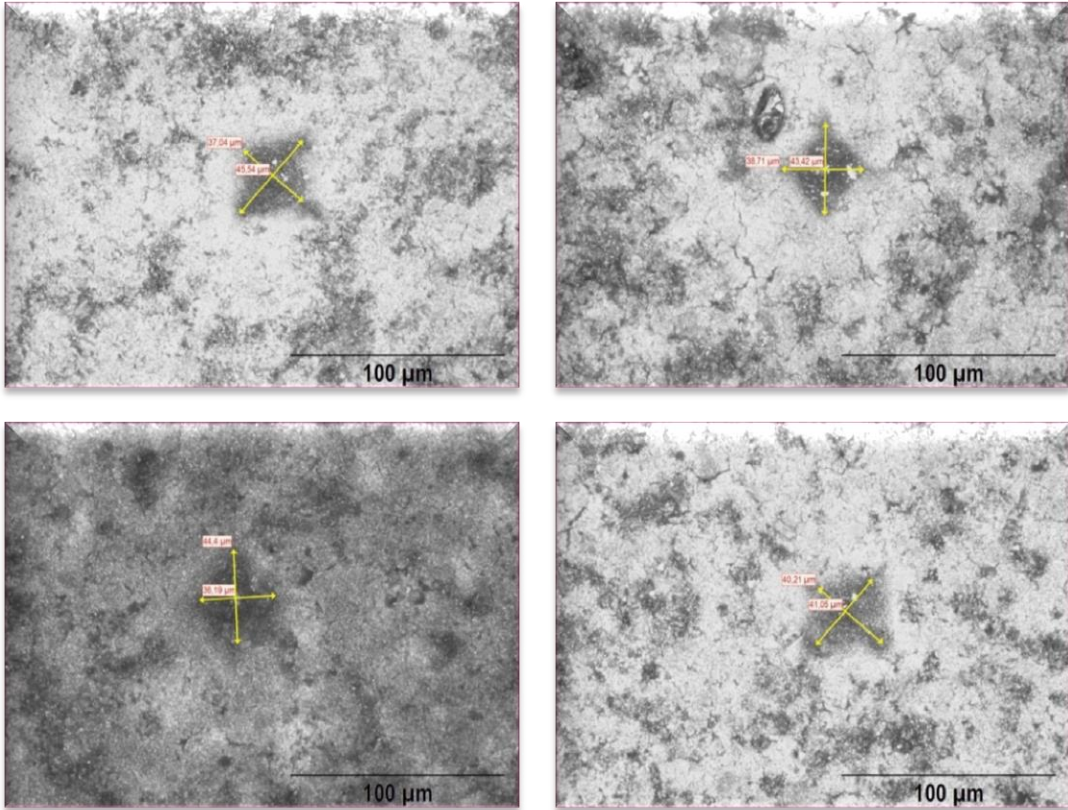
Şekil 3.19. BG/Zr kaplı REX-734 numunesinin, sertlik ölçümü optik mikroskop görüntüleri (x500)



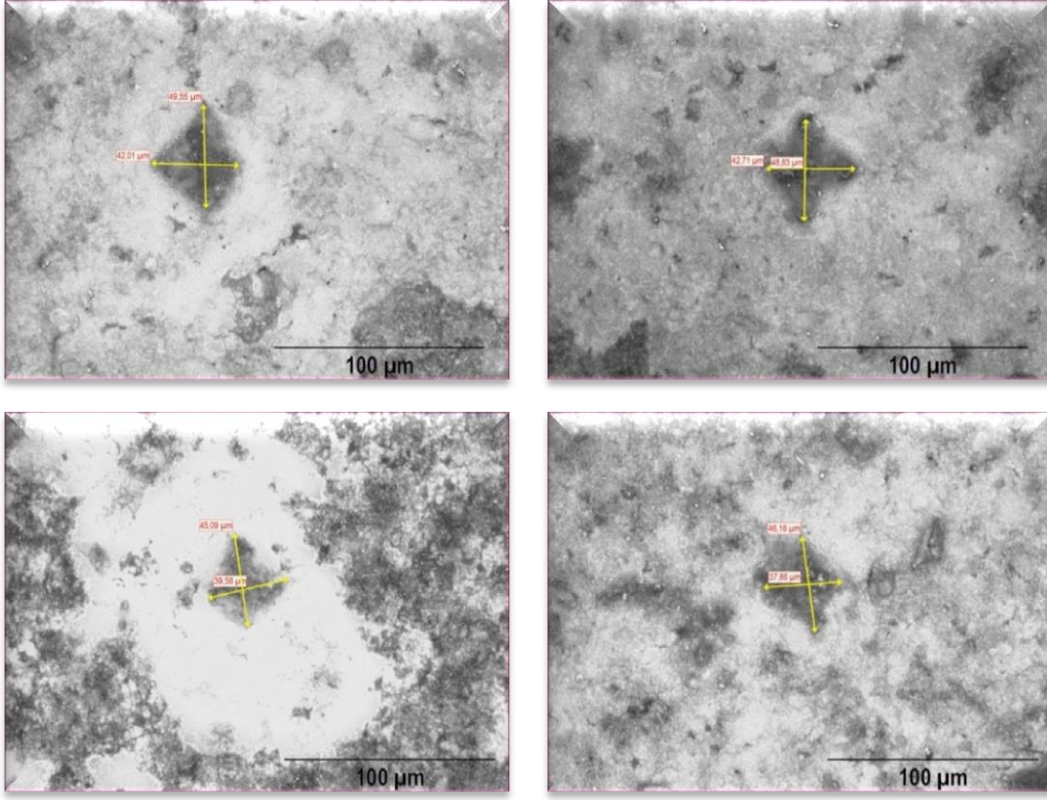
Şekil 3.20. Kaplamasız NiTi numunesinin, sertlik ölçümü optik mikroskop görüntüleri (x500)



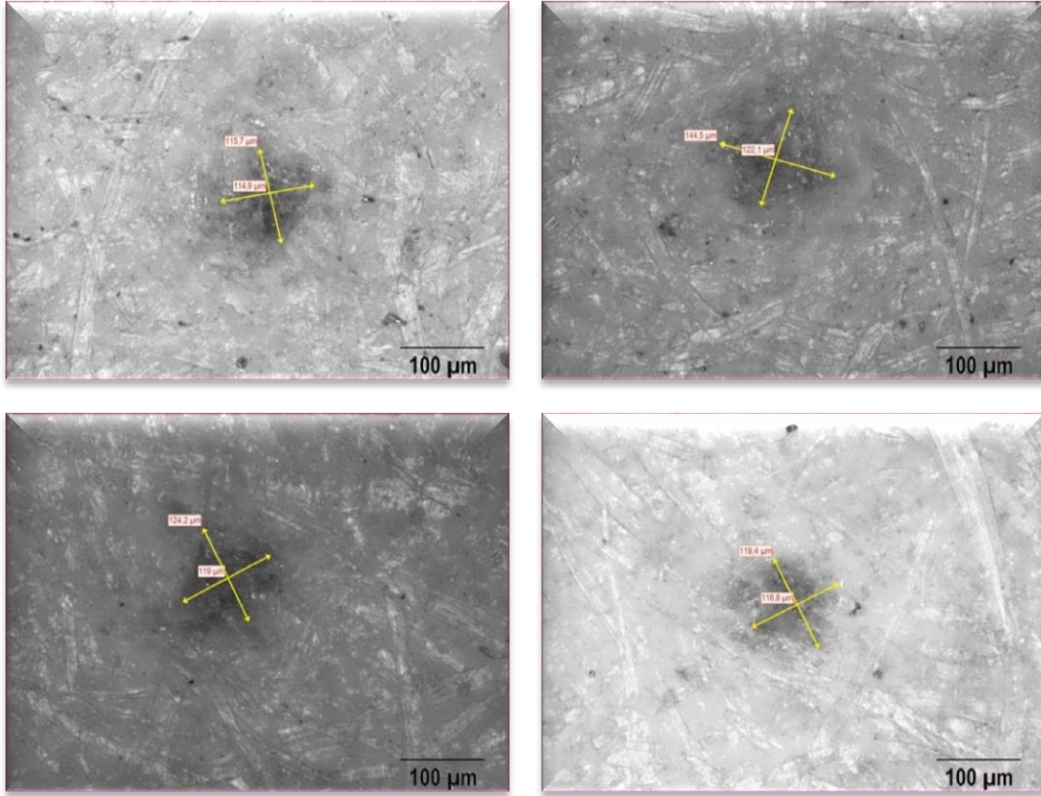
Şekil 3.21. HA kaplı NiTi numunesinin, sertlik ölçümü optik mikroskop görüntüleri (x500)



Şekil 3.22. HA-Ag kaplı NiTi numunesinin, sertlik ölçümü optik mikroskop görüntüleri (x500)



Şekil 3.23. HA-Se/Kitosan kaplı NiTi numunesinin, sertlik ölçümü optik mikroskop görüntüleri (x500)



Şekil 3.24. BG-Ag kaplı NiTi numunesinin, sertlik ölçümü optik mikroskop görüntüleri (x500)

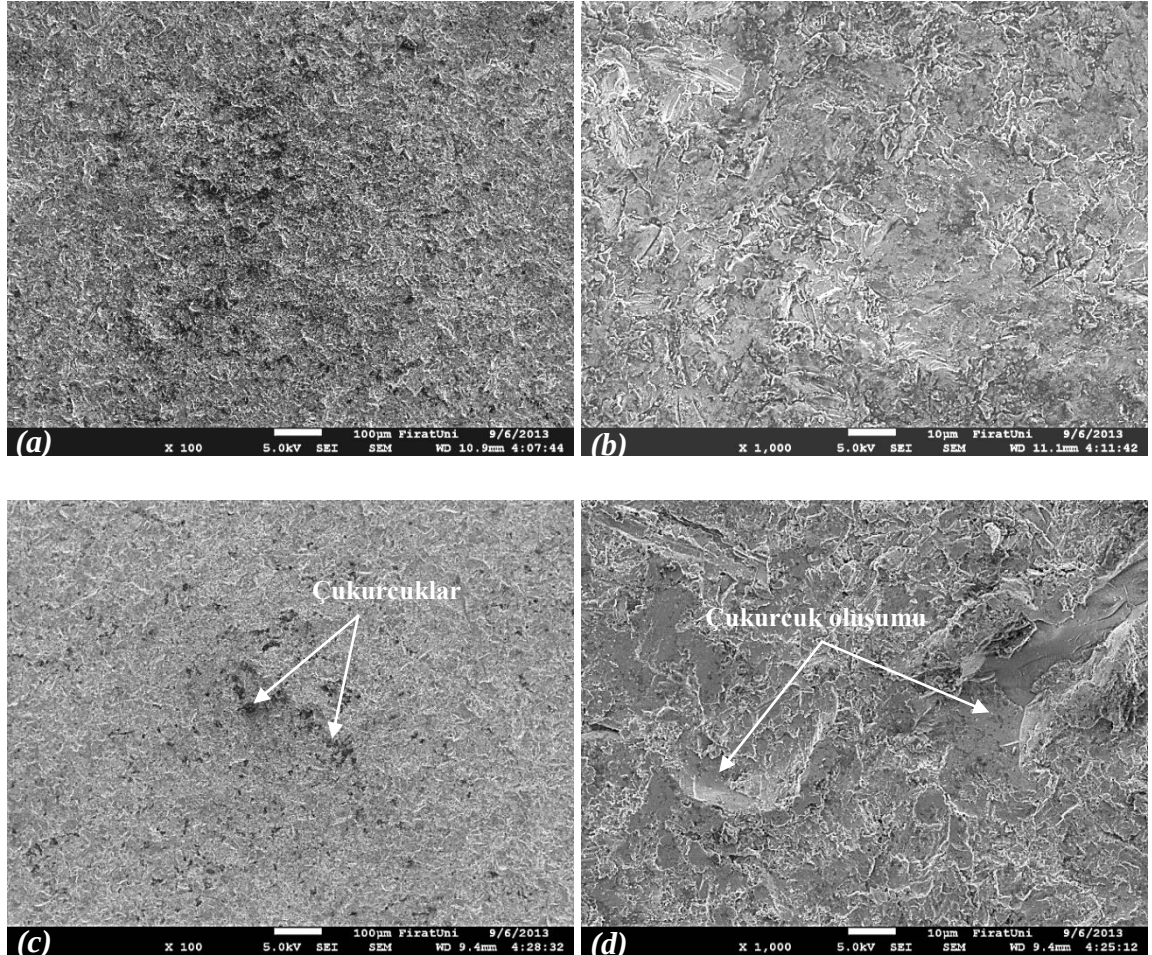
Sertlik ölçümlerinin sonuçları incelendiğinde, adezyon dayanım değerleri ile paralellik gösterdiği görülmektedir. Yapılan biyoseramik kaplamalarda, sertliğin artması, adezyon dayanımının da artmasına sebep olmaktadır. Adezyon testlerinde, en yüksek adezyon dayanımına sahip olan, REX-734 altlıkların HA-Zr kaplandığı R₄ numunesi, sertlik ölçümlerinde de en yüksek sertlik değerini vermiştir. Literatürde, blok malzeme olarak HA' nın sertliği 600 HV olarak verilmektedir [44]. Yapılan HA kaplamalarda bu değer 300 HV seviyelerine düşmesinin, kaplamanın sahip olduğu gözenekli yapıdan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bununla birlikte, metalik altlıklarla, biyoseramik kaplamalar arasındaki ısı genleşme farkı, sinterleme işlemi esnasında çatlak oluşumuna neden olmaktadır [124]. Sertlik değerlerindeki düşüşün diğer sebebinin de bu çatlaklar olduğu düşünülmektedir.

3.4. SEM-EDX-XRD Analizleri

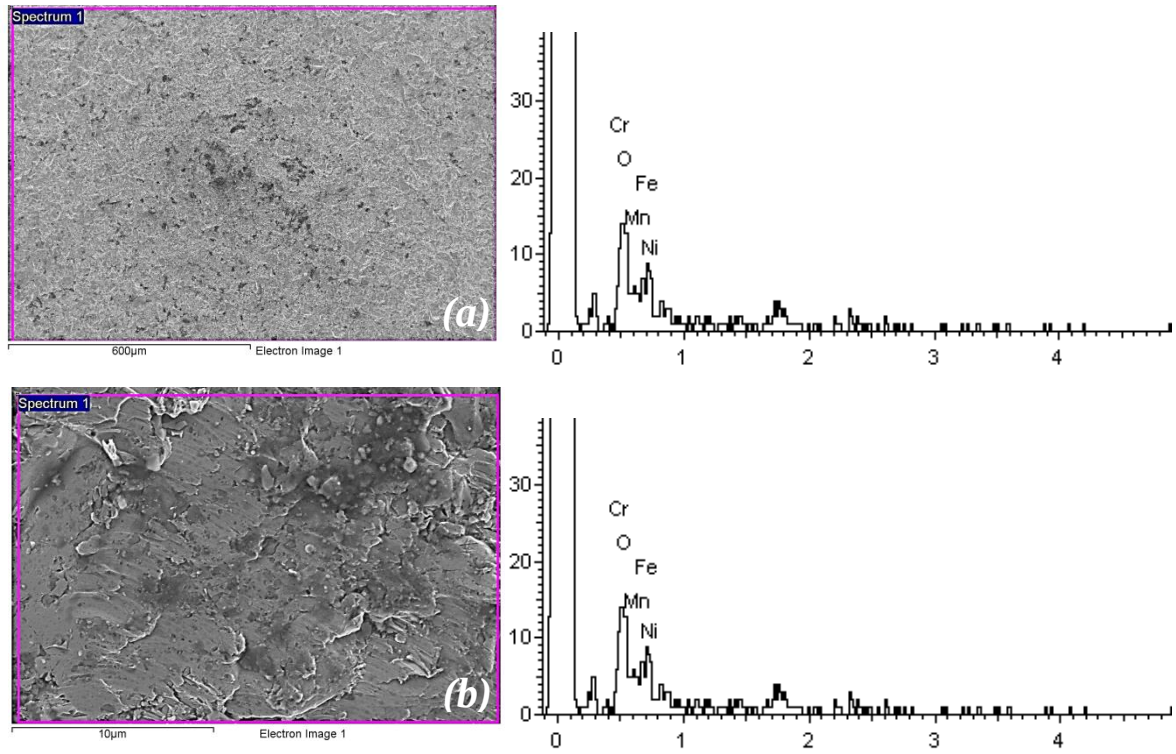
Metalik implantların implantasyon öncesi biyoseramik malzemelerle kaplanmasıdaki temel amaç doku-implant etkileşimlerini iyileştirebilmektir. İmplant malzemelerde vücut uygulamaları sırasında görülen en büyük sorunlardan biri kemik – implant arayüzündeki gevşemelerdir. İmplant malzemedeki meydana gelecek gevşemeler implantın görevini yerine getirmeden vücuttan çıkarılmasına neden olmakta ve büyük maddi ve manevi hasarlara yol açmaktadır. Yapılan kaplamalarda kaplama – implant arasında yeterli adezyon elde edilir ve kaplama – doku etkileşiminde bağlanma sağlanırsa implantın fiksasyonu sağlanmış ve olası gevşemeler minimize edilmiş veya önlenmiş olacaktır. Bu nedenle kaplama-doku etkileşiminde kaplamalarda dokunun gelişimi esnasında yönlenebileceği gözenekli bir morfoloji doku-kaplama bağlantısı için avantaj sağlayacaktır. Yapılan SEM analizlerinde kaplamalarda porlar (gözenekler) ve porlar arası bağlantılar görülmektedir (Şekil 3.28 – a). Kaplama yüzeyinde gözlenen çatlaklar kaplamaların adezyon dayanımını olumsuz yönde etkilemektedir. SEM analizlerinde kaplamalarda düşük çatlak yoğunluğuna sahip bir yapının elde edildiği görülmektedir (Şekil 3.29 a - b).

3.4.1. Kaplamasız REX-734 Numunelerin SEM-EDX-XRD Analizleri (R_0)

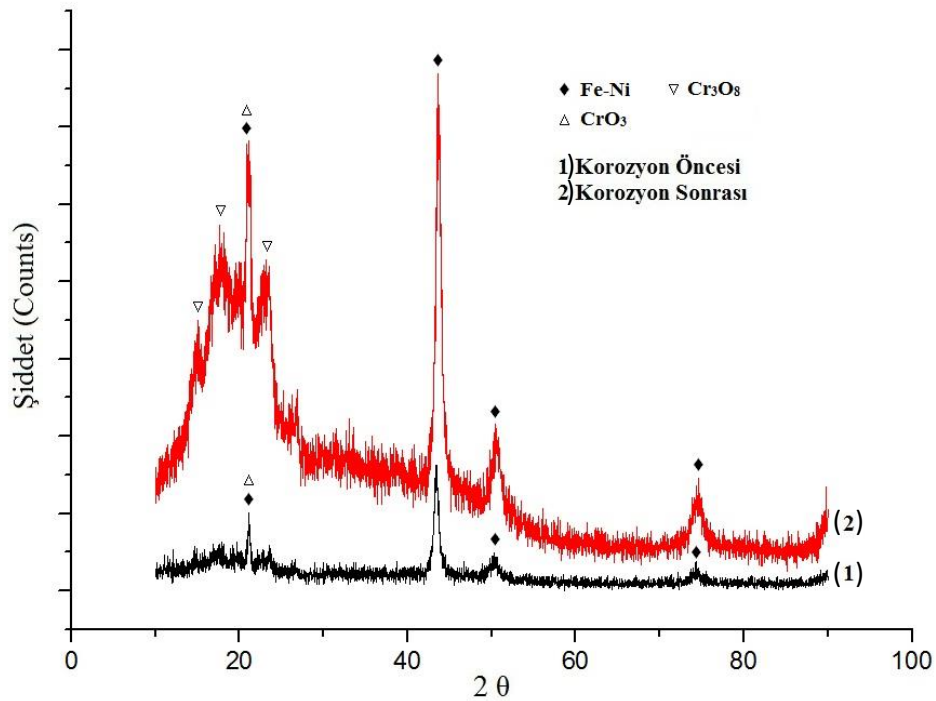
Şekil 3.25’ de REX-734 için kaplamasız referans numunesinin korozyon öncesi (a, b) ve korozyon sonrası (c, d) farklı büyütmelerde SEM görüntüleri verilmiştir. Korozyonun kaplamasız numune yüzeyindeki etkisi Şekil 3.25 (c - d)’ de yüzeyde oluşan çukurcuklar şeklinde gözlenmektedir. Korozyonun yüzeyde oluşturduğu etki EDX analizlerinde net bir şekilde ortaya çıkmaktadır (Şekil 3.26). Korozyon öncesi ve korozyon sonrası EDX analizleri değerlendirildiğinde korozyonla birlikte Fe, Cr, Mn ve Ni oranlarında düşüş ve O oranında artış meydana geldiği görülmektedir.



Şekil 3.25. Kaplamasız REX-734 numunesinin (R_0), korozyon öncesi (a,b) ve korozyon sonrası (c,d) SEM görüntüleri.



Şekil 3.26. Kaplamasız REX-734 numunesinin (R_0), korozyon öncesi (a) ve korozyon sonrası (b) EDX spektrumları.



Şekil 3.27. Kaplamasız REX-734 numunesinin (R_0), korozyon öncesi (1) ve korozyon sonrası (2) XRD spektrumları.

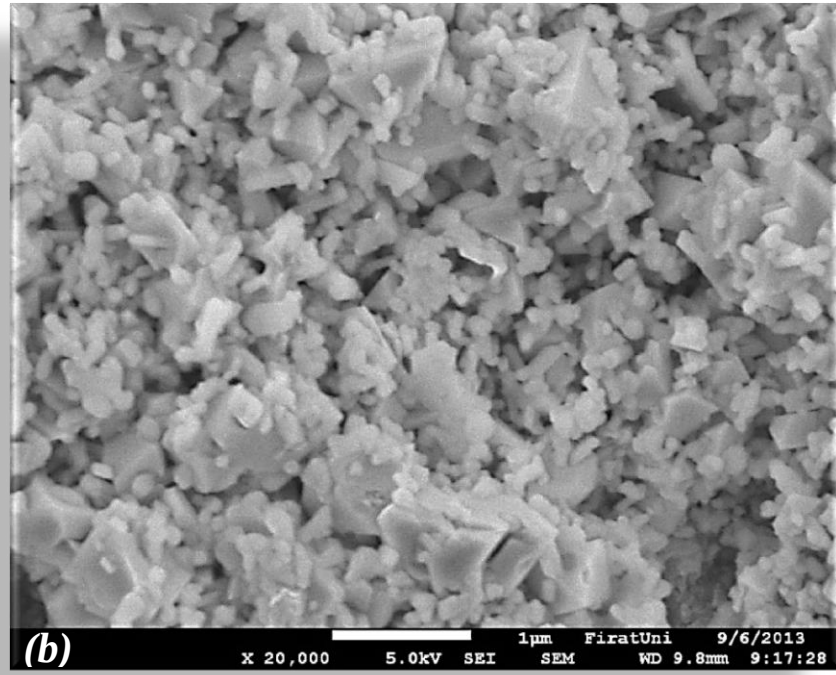
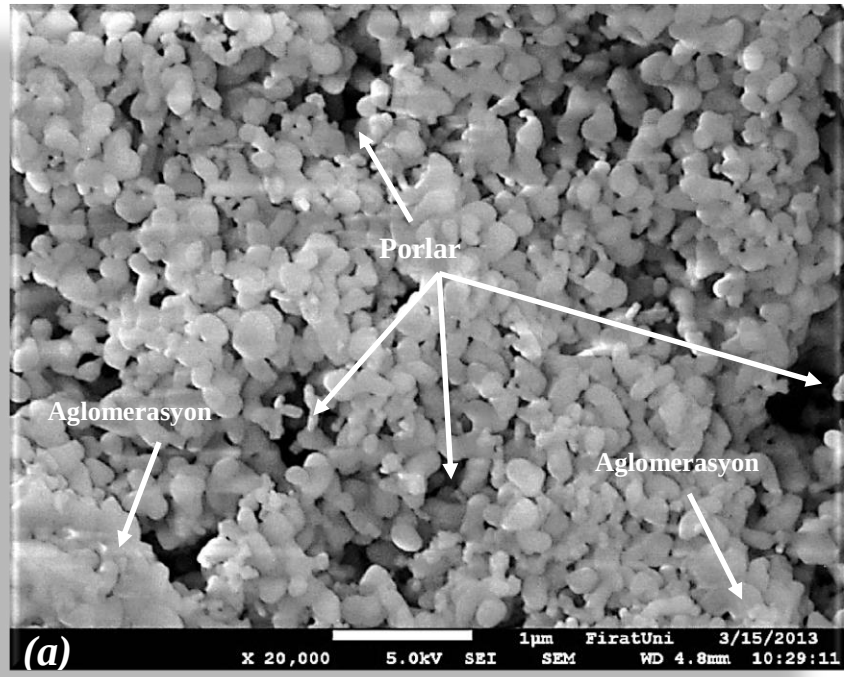
Tablo 3.7. Kaplamasız REX-734 numunesinin (R_0), korozyon öncesi ve korozyon sonrası EDX kantitatif elemental analiz sonuçları.

R_0	Element (% Atom)				
	O	Fe	Cr	Ni	Mn
Korozyon Öncesi	37,59	33,97	12,30	4,70	11,44
Korozyon Sonrası	42,38	32,84	10,03	4,49	10,26

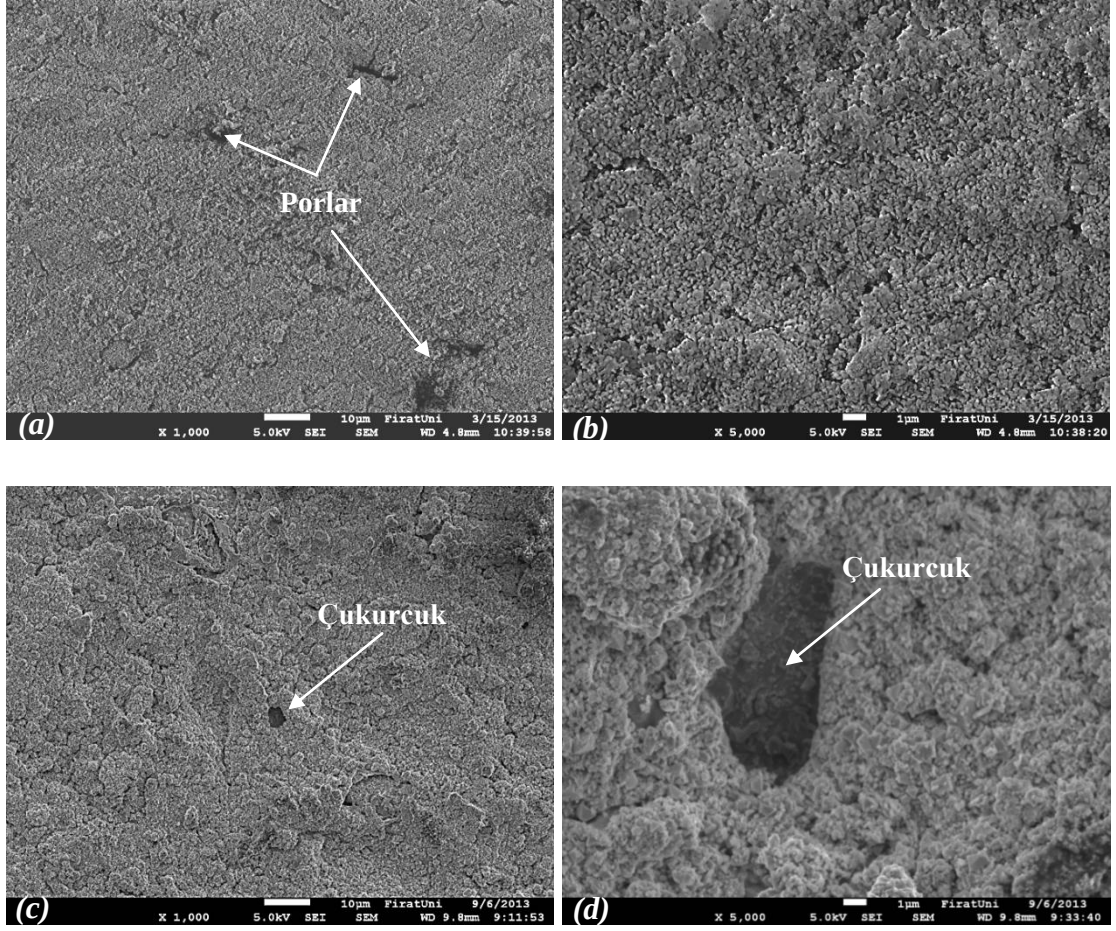
Şekil 3.25 – a ve b’ de kumlama ve ön yüzey işlemleri uygulanmış REX-734 numunesinin korozyon öncesi SEM görüntüleri verilmiştir. Kumlamanın yüzeyde pürüzlü bir yapı oluşturduğu görülmektedir. Korozyon sonrası görüntüler, korozyonun yüzeyde çukurcuk oluşumuna neden olduğunu göstermektedir (Şekil 3.25 – d). XRD difraksiyon paretnlerinde Fe-Cr-Ni-Mn alaşımı olan REX-734 numune yüzeyinde CrO_3 ve Cr_3O_8 oksiterinin olduğu görülmektedir (Şekil 3.27). Korozyon öncesi XRD analizlerinde numune Fe-Ni ve CrO_3 pikleri verirken korozyonun etkisiyle CrO_3 ile birlikte Cr_3O_8 pikleri açığa çıkmış olup EDX analiz sonuçlarında korozyon sonrası spektrumlardaki (O) oranındaki artış da yüzeydeki bu oksit oluşumlarını desteklemektedir.

3.4.2. HA Kaplanmış REX-734 Numunelerin SEM-EDX-XRD Analizleri (R_1)

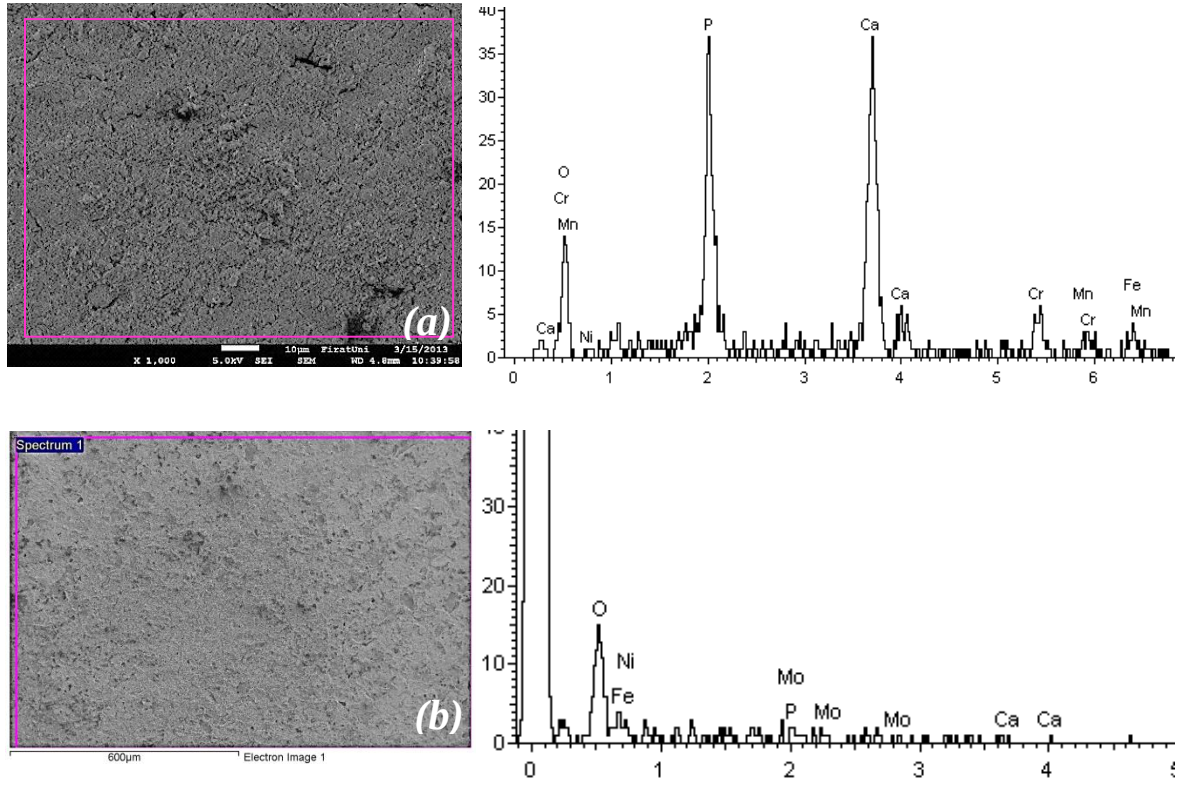
Şekil 3.28 – a’ da REX-734 altlık numune yüzeyine kaplanmış HA morfolojisi verilmiştir. Yüzeyde kaplı olan HA tanelerinin küresel formu ve sinterleme ile sağlanmış olan taneler arası bağlantılar (Aglomerasyon) gözlenmektedir. Şekil 3.29 – a’ da kaplama-metal arasındaki yapışma (adezyon) için önemli olan çatlaksız yapının elde edildiği görülmektedir. Bununla birlikte kaplamada gözenekler ve bölgesel farklılıklar gözlenmektedir. Bu gözenekli yapı biyoseramik kaplı implantlarda osteointegrasyonu kolaylaştırmaktadır [106]. Bu yapı, kaplama – doku etkileşiminde dokunun kaplamayla entegre olmasını kolaylaştıracak ve dokunun gelişiminin tercihli olarak gözeneklerin içine doğru yönlenmesini sağlayarak, kaplama sayesinde dokuyla implant arasında istenen osteointegrasyon özelliklerini sağlayacaktır. HA kaplamanın korozyona maruz bırakılması sonucunda küre-benzeri formdaki tane yapısının bozulduğunu ve yüzeyde çukurcukların olduğu Şekil 3.29 c-d’ de görülmektedir.



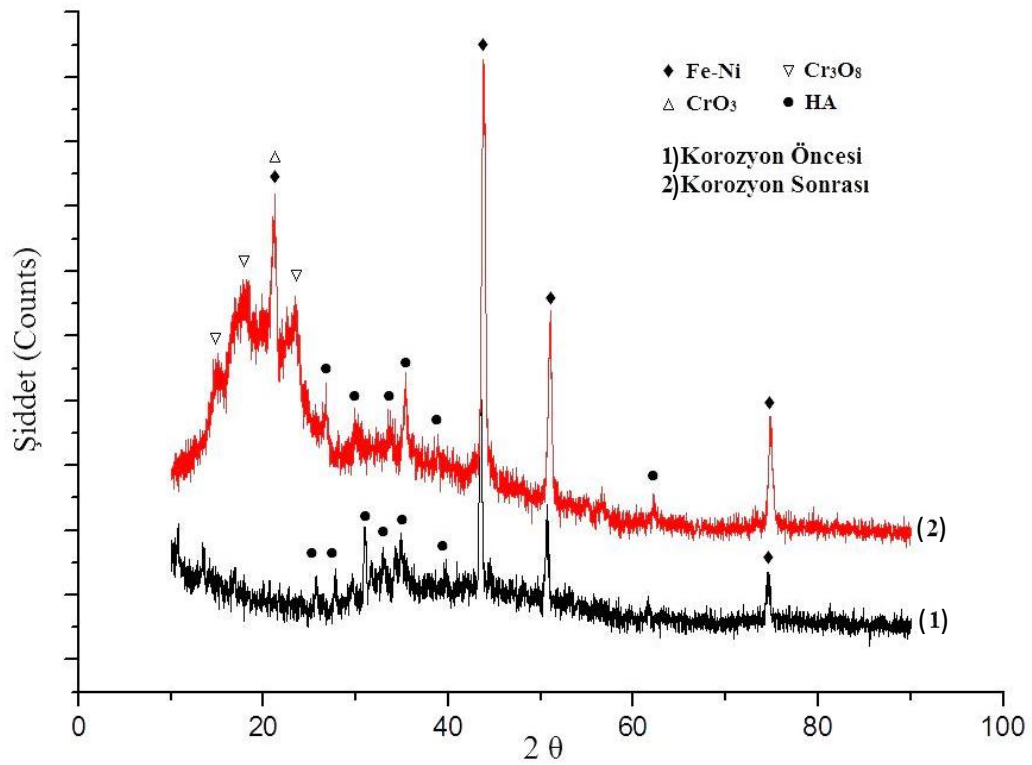
Şekil 3.28. HA kaplı REX-734 numunesinin (R_1) korozyon öncesi (a) ve korozyon sonrası (b) SEM görüntüleri.



Şekil 3.29. HA kaplı REX-734 numunesinin (R_1), korozyon öncesi (a,b) ve korozyon sonrası (c,d) SEM görüntüleri.



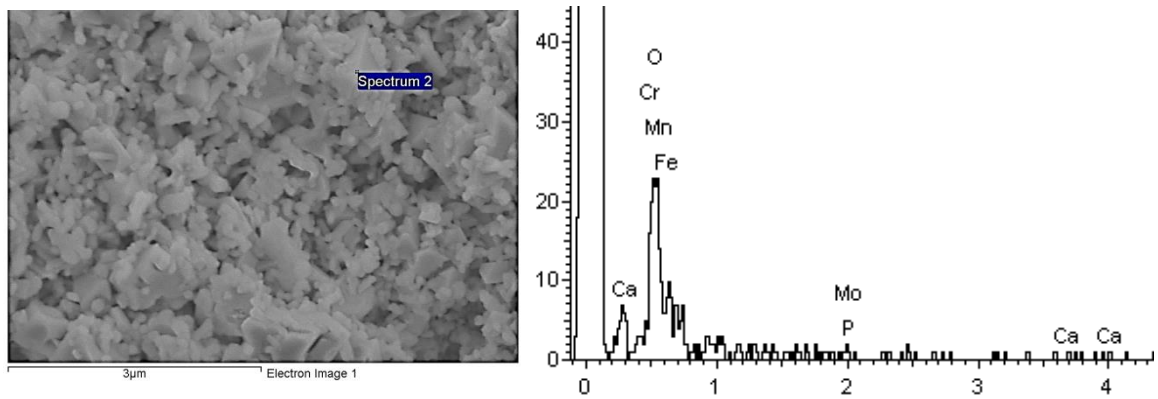
Şekil 3.30. HA kaplı REX-734 numunesinin (R_1), korozyon öncesi (a) ve korozyon sonrası (b) EDX spektrumları.



Şekil 3.31. HA kaplı REX-734 numunesinin (R_1), korozyon öncesi (1) ve korozyon sonrası (2) XRD spektrumları.

Tablo 3.8. HA kaplı REX-734 numunesinin (R_1), korozyon öncesi ve korozyon sonrası EDX kantitatif elemental analiz sonuçları.

R_1	Element (% Atom)							
	O	P	Ca	Fe	Cr	Ni	Mn	Mo
Korozyon Öncesi	65,97	13,03	15,12	1,80	3,16	0,09	0,83	-
Korozyon Sonrası Spec. – 1	73,74	4,36	2,92	13,16	-	3,59	-	2,23
Korozyon Sonrası Spec. – 2	44,02	2,05	4,08	14,97	11,44	-	22,55	1,90



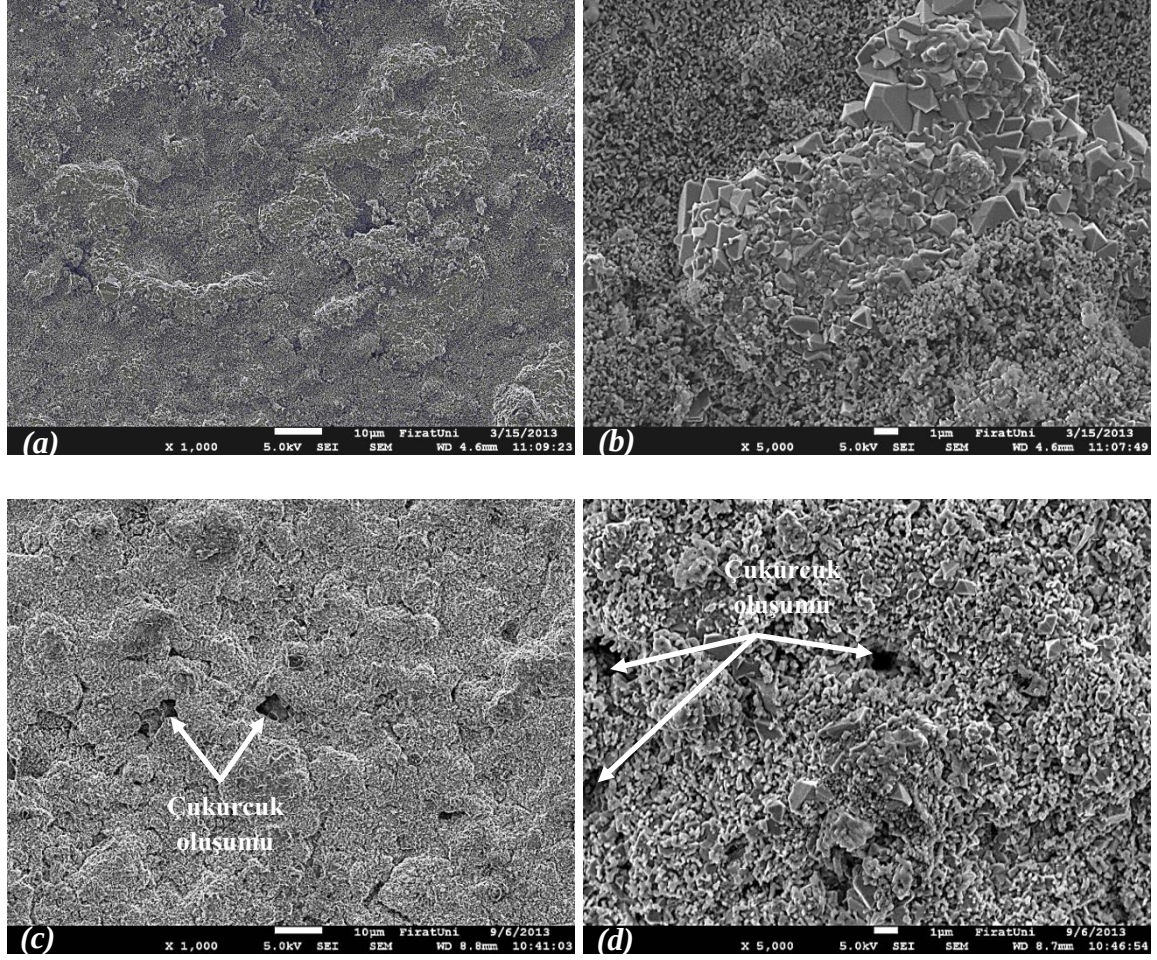
Şekil 3.32. HA kaplı REX-734 numunesinin (R_1), korozyon sonrası focus EDX spektrumu.

Tablo 3.8’ de verilen EDX analiz sonuçları değerlendirildiğinde, korozyon öncesi ve sonrası korozyon ortamının etkisi ile birlikte O oranında artış ve Ca – P oranında düşüş gözlenmiştir. Korozyonun kaplamada meydana getirdiği tahribatla birlikte, korozyon altlık malzemeye ulaşmış (Şekil 3.29 – c ve d) ve Ca – P oranındaki düşüşle birlikte Fe, Cr ve Mn esaslı metal oksitler oluşumu başlamıştır (Tablo 3.8). Şekil 3.28 - b’ deki SEM görüntüsünde, korozyonla birlikte HA’ nın küre-benzeri yapısının bozulduğu ve piramite yakın formda yapılar oluştuğu belirlenmiştir. Bu piramit benzeri yapılardan alınan focus EDX analizi (Şekil 3.32) yapının Fe, Cr, Mn esaslı metal oksit bir yapı olduğunu göstermektedir (Tablo 3.8 – Korozyon Sonrası Spektrum 2). Bu durum

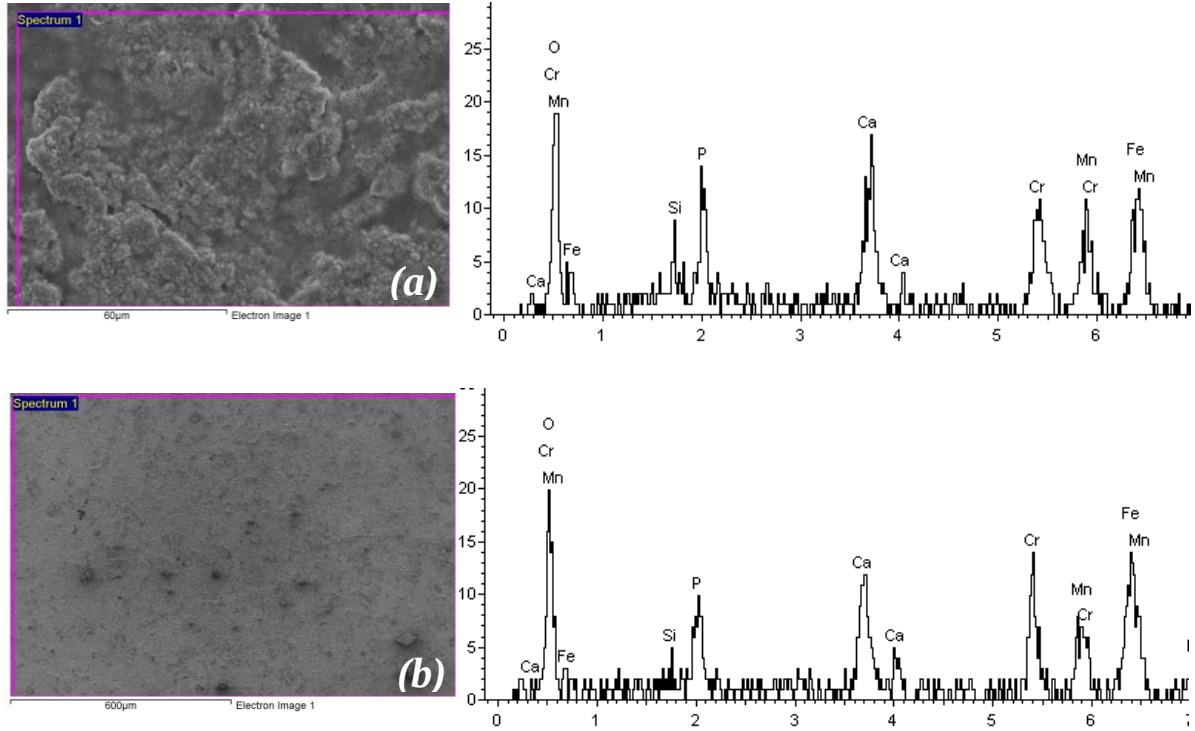
korozyonun kaplamayı aşındırarak altlık malzemeye ulaştığını göstermektedir. XRD analizleri de korozyon sonrası yapıda CrO_3 ve Cr_3O_8 oluşumunu göstermektedir (Şekil 3.31). Korozyon öncesi ve korozyon sonrası XRD difraksiyon paternlerinin her ikisinde de HA pikleri mevcuttur. Bununla birlikte EDX analiz sonuçlarına bakıldığında korozyon sonrası Ca-P oranında ciddi bir düşüş meydana geldiği gözlenmiştir. Gerek EDX gerekse XRD sonuçlarında korozyon sonrası ortaya çıkan oksitler, korozyon sonucu HA kaplama tabakasının tahrip olduğunu ve korozyonun altlık malzemeye ulaştığını ve sonuç olarak metalik malzemenin korozyona uğradığını göstermektedir.

3.4.3. HA/SiO₂ Kaplanmış REX-734 Numunelerin SEM-EDX-XRD Analizleri (R₂)

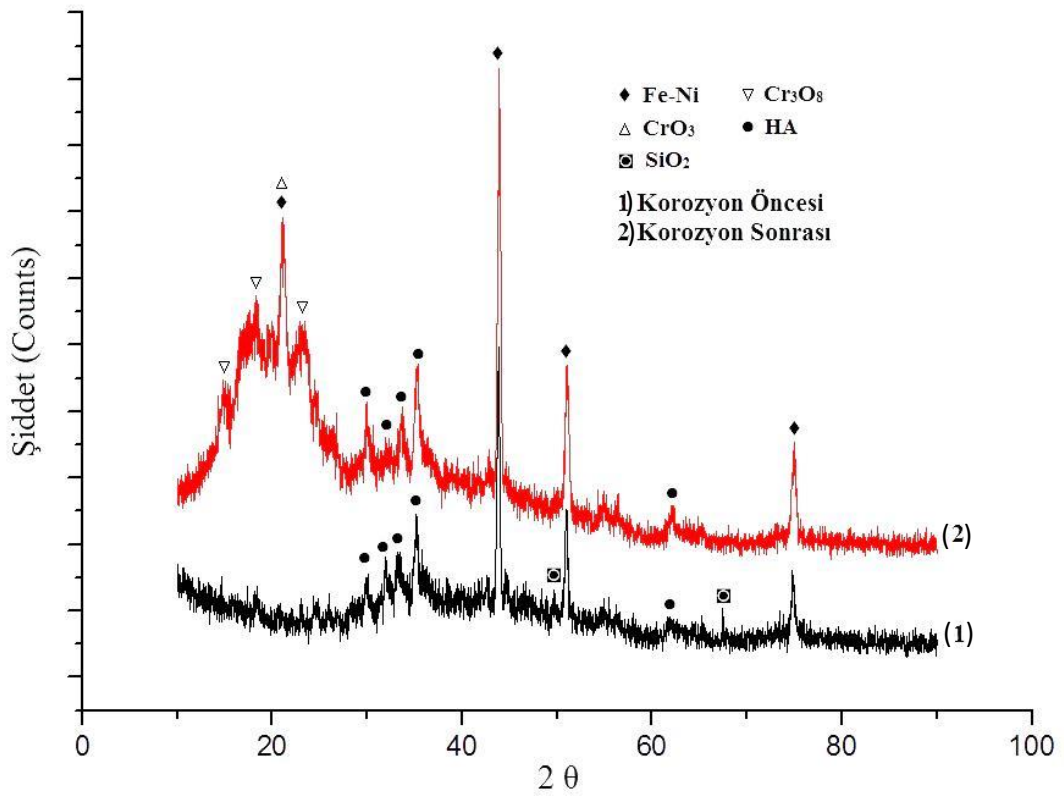
Şekil 3.33' de SiO₂ ilave edilmiş HA ile kaplı REX-734 numunesine ait korozyon öncesi ve korozyon sonrası SEM görüntüleri verilmiştir. Bu görüntülerde ilk göze çarpan durum, bir önceki sadece HA kaplı numunelerden farklı olarak daha az gözenekli bir yapının oluşmasıdır. Şekil 3.33 a-b' de kaplamada çatlaksız bir formun elde edildiği ve Şekil 3.33 c-d' de ise korozyonun kaplamada tahribata neden olarak çatlaklara ve çukurcuklara neden olduğu görülmektedir. Bununla birlikte HA' ya yapılan SiO₂ ilavesinin gözenek yoğunluğunu azaltması, korozyonun kaplama yüzeyindeki etkisini azalttığı söylenebilir. Şekil 3.34 ve Tablo 3.9' da verilen, korozyon öncesi ve korozyon sonrası EDX analiz sonuçları incelendiğinde SiO₂ katkısının sadece HA kaplamaya göre, korozyon sonrası meydana gelen Ca-P oranındaki düşüşü azalttığı görülmektedir. Korozyon öncesi ve korozyon sonrası XRD difraksiyon paternleri de korozyondan sonra HA' nın varlığının devam ettiğini göstermektedir (Şekil 3.35). Korozyon öncesi EDX analiz sonuçları, yapıda Ca-P-O bileşimi olan HA' nın ve Silika'nın varlığını göstermektedir. HA kaplamalarda (R₁) olduğu gibi korozyonun altlık malzemeye ulaşmasıyla birlikte korozyon sonrası CrO_3 ve Cr_3O_8 oksitleri ortaya çıkmıştır.



Şekil 3.33. HA/SiO₂ kaplı REX-734 numunesinin (R₂), korozyon öncesi (a,b) ve korozyon sonrası (c,d) SEM görüntüleri.



Şekil 3.34. HA/SiO₂ kaplı REX-734 numunesinin (R₂), korozyon öncesi (a) ve korozyon sonrası (b) EDX spektrumları.



Şekil 3.35. HA/SiO₂ kaplı REX-734 numunesinin (R₂), korozyon öncesi (1) ve korozyon sonrası (2) XRD spektrumları.

Tablo 3.9. HA/SiO₂ kaplı REX-734 numunesinin (R₂), korozyon öncesi ve korozyon sonrası EDX kantitatif elemental analiz sonuçları.

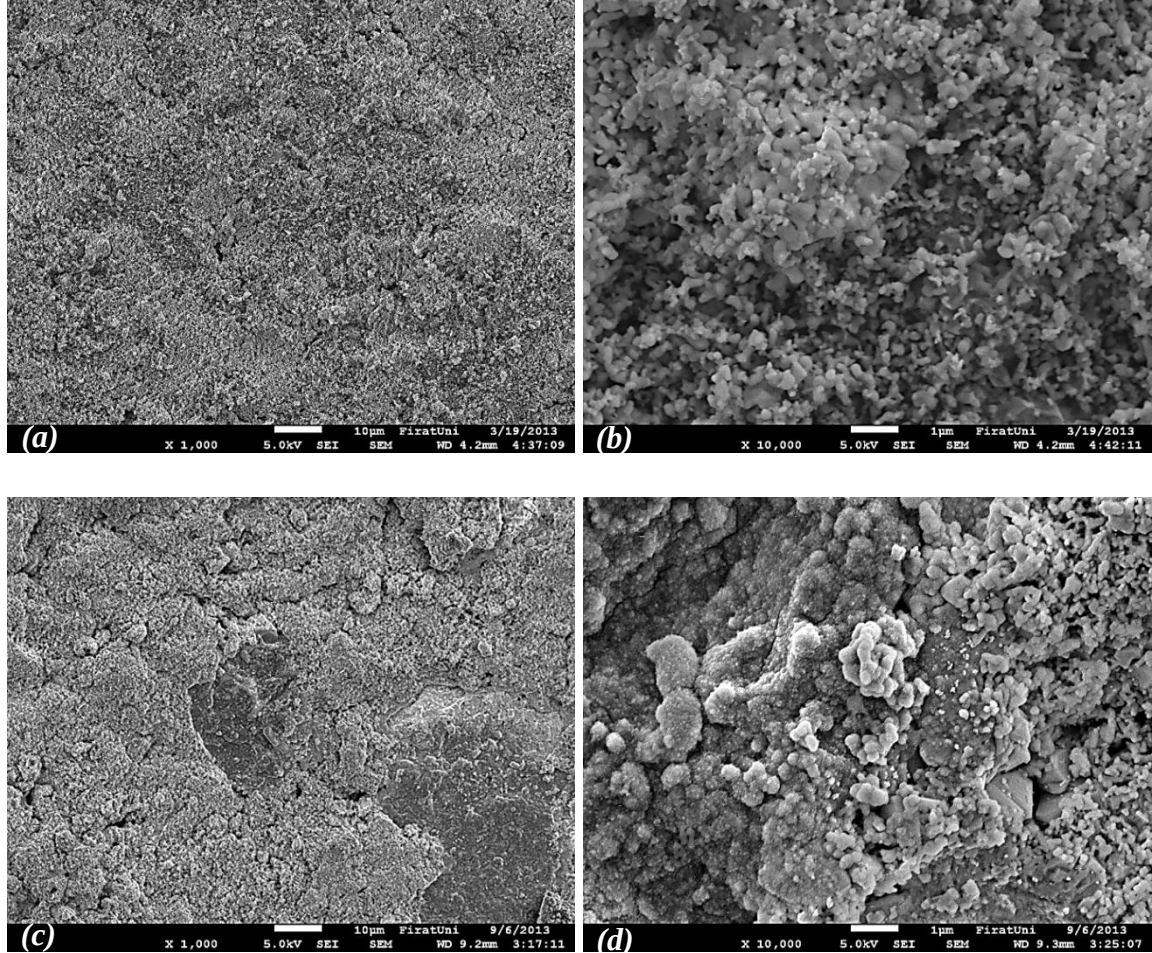
R ₂	Element (% Atom)						
	O	P	Ca	Si	Fe	Cr	Mn
Korozyon Öncesi (a)	61,82	6,68	5,81	1,80	11,76	6,34	5,80
Korozyon Sonrası (b)	57,63	5,72	5,98	1,36	12,71	6,95	9,65

3.4.4. HA-Ag Kaplanmış REX-734 Numunelerin SEM-EDX-XRD Analizleri (R₃)

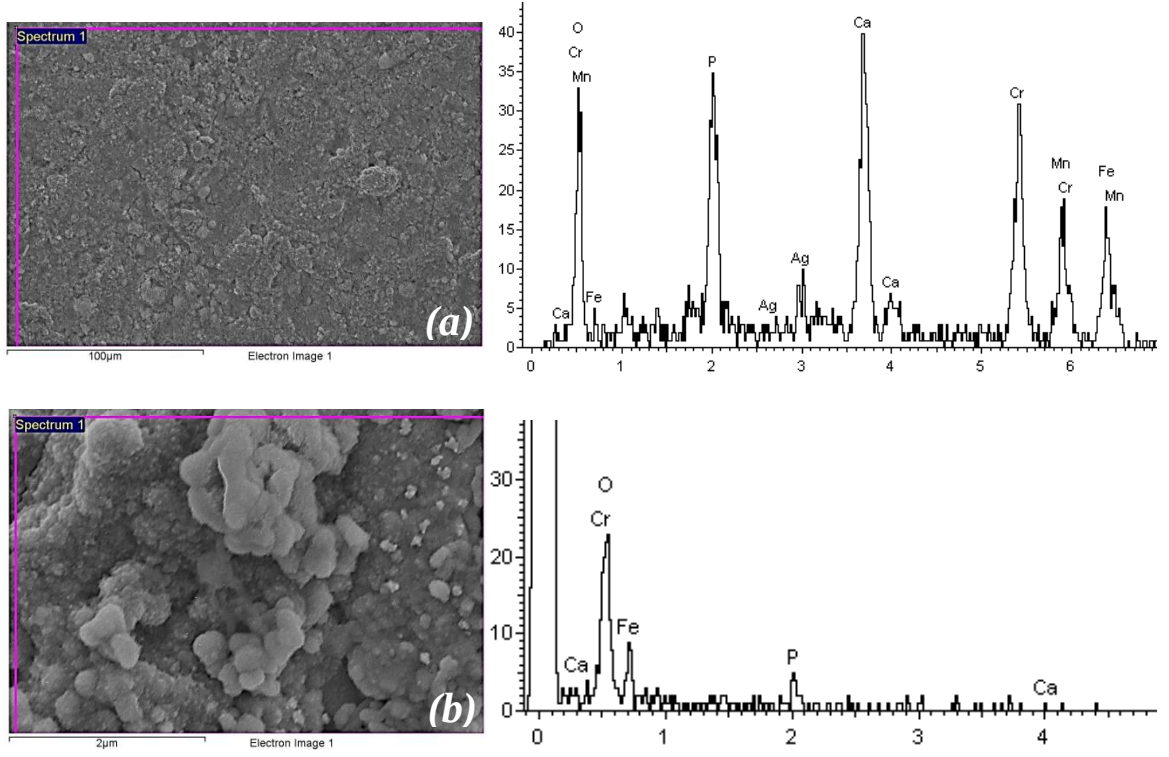
R₃ grubu numunelerde HA ve Ag ile dubleks kaplama yapılmıştır. Şekil 3.36' da numunelerin korozyon öncesi ve korozyon sonrası SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 3.36 – b incelendiğinde yapılan Ag dubleks kaplamanın etkisiyle, HA taneleri arasındaki aglomerasyonun arttığı görülmektedir. Aglomerasyondaki artış kaplama adezyon dayanımına da yansımış ve kaplamanın adezyon dayanımını artırdığı adezyon test sonuçlarında vurgulanmıştır. Korozyon diğer gruplara benzer olarak kaplamada tahribata neden olmuştur (Şekil 3.36 – c). Korozyon sonrası topaklanmış küresel tanelerdeki bozulma Şekil 3.36 - d' de açık şekilde görülmektedir.

Korozyon öncesi ve korozyon sonrası EDX analiz sonuçları Şekil 3.37 – Tablo 3.10' da ve XRD analiz sonuçları Şekil 3.38' de verilmiştir. Korozyon öncesi EDX kantitatif elemental analiz sonuçları, yapının Ca-P-O ve dubleks kaplama malzemesi olan Ag' den oluştuğunu ve korozyon sonrası Ag oranında ciddi bir düşüş meydana geldiğini göstermektedir. Korozyon Ca ve P oranlarında da düşüşe neden olmuştur. EDX analizleri, korozyonun etkisiyle birlikte yapıda Fe, Cr oranında ciddi bir artış olduğunu göstermektedir. Bu durum, korozyonun kaplamayı aşarak altlık malzemeye ulaştığını ve altlık malzemesi olan REX-734' ün korozyona uğradığını göstermektedir. Korozyon sonrası SEM görüntülerinde piramit benzeri yapılar gözlenmiştir (Şekil 3.39). Bu piramit benzeri yapılardan alınan EDX analiz sonuçları Tablo 3.11' de verilmiştir. XRD analiz sonuçları korozyon sonrası HA kaplamanın varlığının devam ettiğini ancak korozyonun

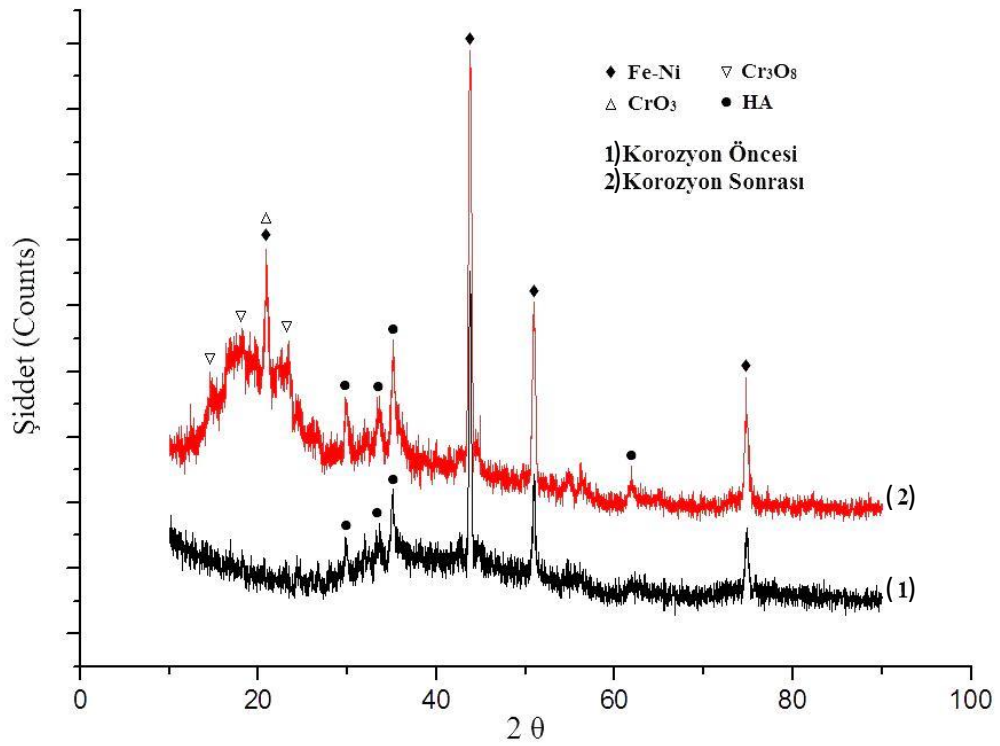
kaplamayı aşarak altlık malzeme yüzeyine ulaştığını ve diğer REX-734 numune gruplarında olduğu gibi CrO_3 ve Cr_3O_8 oksitlerinin oluşumuna neden olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.36. HA-Ag kaplı REX-734 numunesinin (R_3), korozyon öncesi (a,b) ve korozyon sonrası (c,d) SEM görüntüleri.



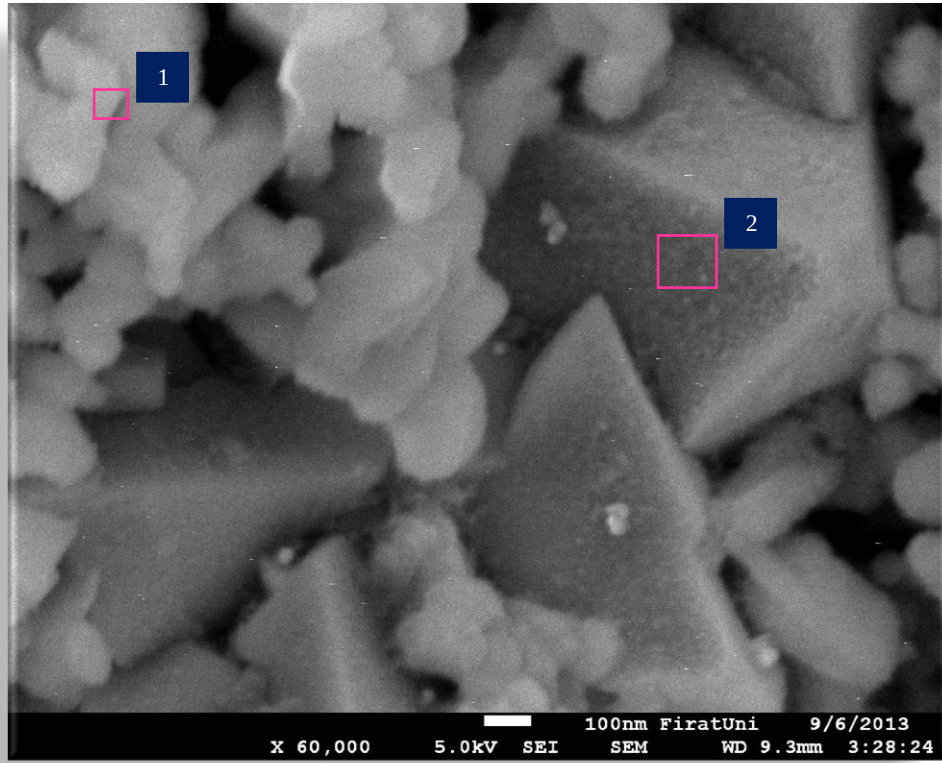
Şekil 3.37. HA-Ag kaplı REX-734 numunesinin (R_3), korozyon öncesi (a) ve korozyon sonrası (b) EDX spektrumları.



Şekil 3.38. HA-Ag kaplı REX-734 numunesinin (R_3), korozyon öncesi (1) ve korozyon sonrası (2) XRD spektrumları.

Tablo 3.10. HA-Ag kaplı REX-734 numunesinin (R_3), korozyon öncesi ve korozyon sonrası EDX kantitatif elemental analiz sonuçları.

R_3	Element (% Atom)						
	O	P	Ca	Ag	Fe	Cr	Mn
Korozyon Öncesi (a)	59,25	8,12	9,44	1,26	6,22	10,6	5,12
Korozyon Sonrası (b)	35,56	7,38	5,19	0,09	20,38	31,4	-



Şekil 3.39. HA-Ag kaplı REX-734 numunesinin (R_3), korozyon sonrası SEM görüntüsü.

Tablo 3.11. HA-Ag kaplı REX-734 numunesinin (R_3), korozyon sonrası focus EDX kantitatif elemental analiz sonuçları.

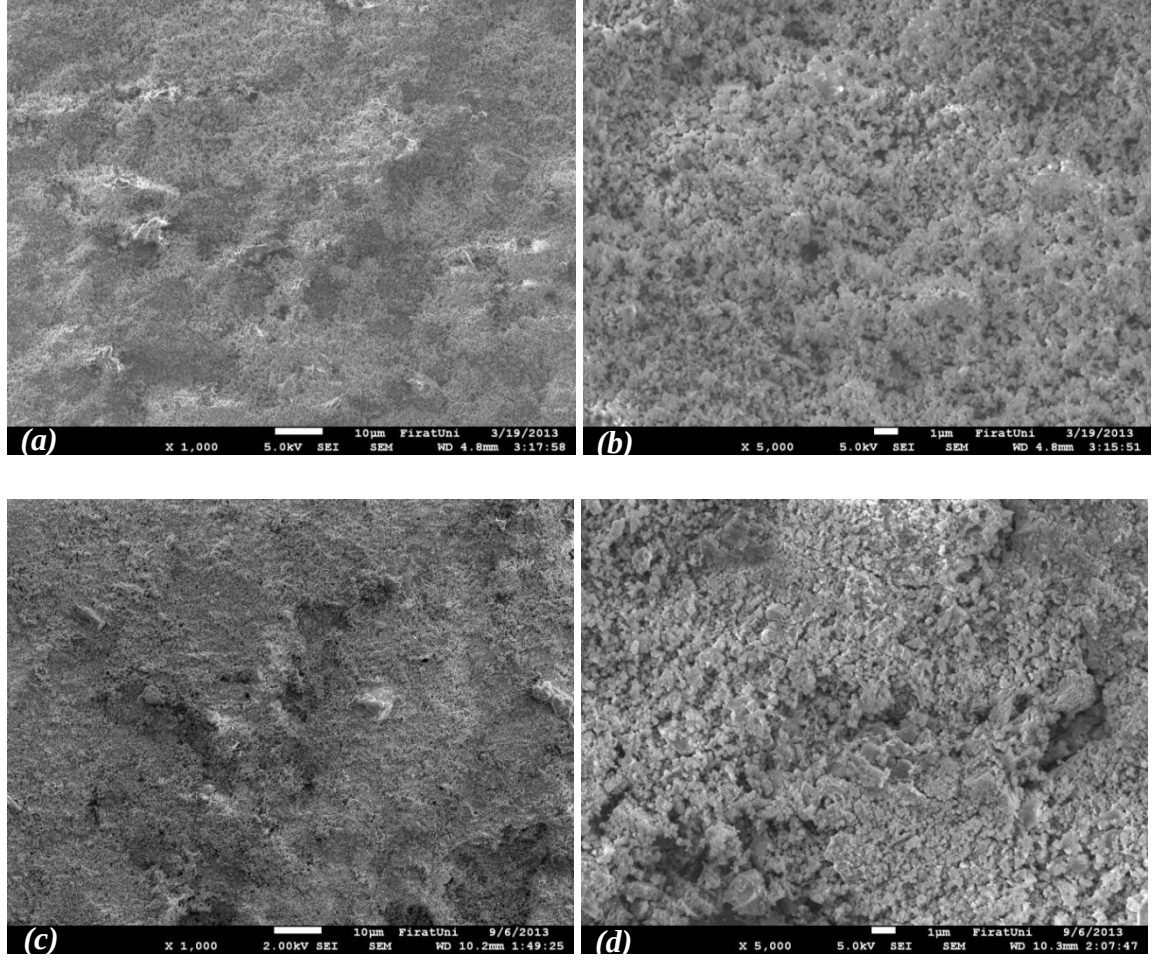
R_3	Element (% Atom)								
	O	P	Ca	Ag	Fe	Cr	Mn	Ni	Mo
Spec. 1	50,65	7,58	28,41	2,33	-	9,56	-	-	1,46
Spec. 2	38,88	0,35	-	5,50	7,37	30,30	15,71	0,54	1,35

Şekil 3.39’ de verilen SEM görüntüsündeki 1 numaralı focus analiz, yapının Ca-P-Ag-O ve Cr içerdiğini, 2 numaralı focus analiz ise yapının Fe-Cr-Mn-Ag ve O içerdiğini göstermektedir. Şekil 3.39 ve Tablo 3.11 incelendiğinde korozyon sonrası SEM görüntülerinde gözlenen piramit formundaki yapıların Fe-Cr-Mn-Ag oksitleri olduğunu söyleyebiliriz.

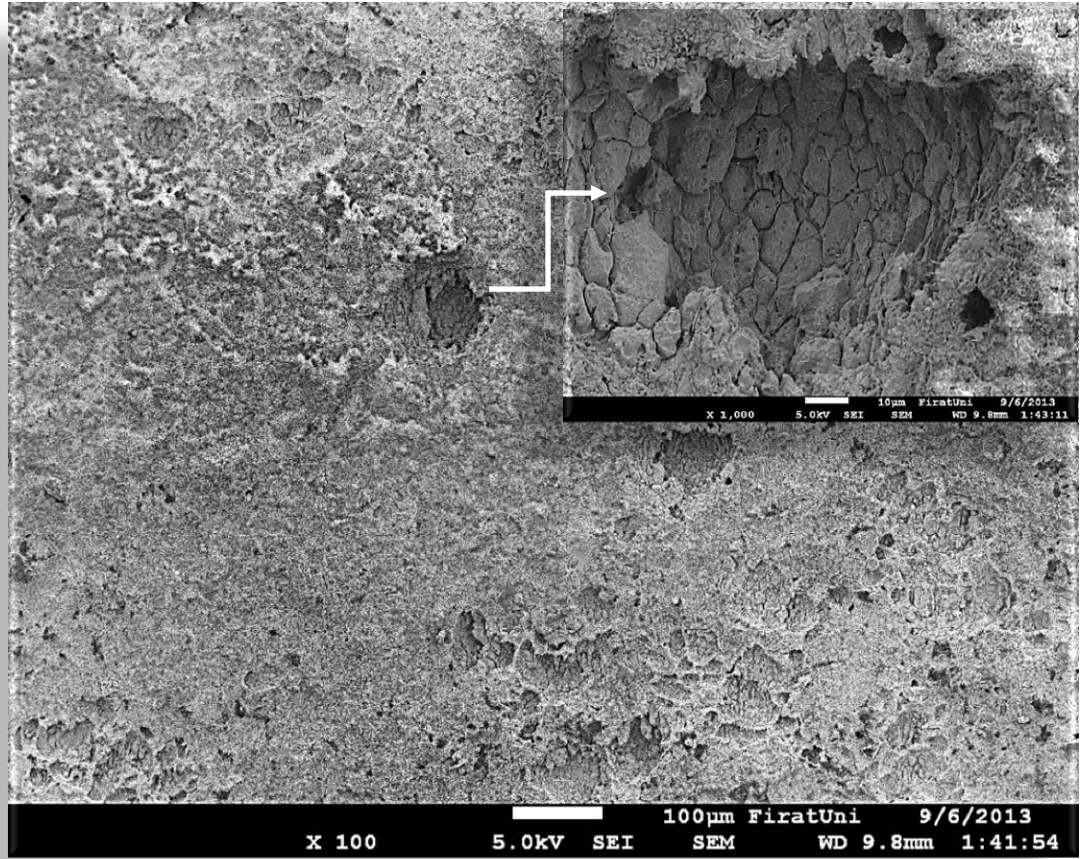
3.4.5. HA/Zr Kaplanmış REX-734 Numunelerin SEM-EDX-XRD Analizleri (R₄)

Zr ilavesi yapılmış HA kaplamalara ait korozyon öncesi (a,b) ve korozyon sonrası (c,d) SEM görüntülerinde, kaplamalarda çatlaksız bir yapının sağlandığı görülmektedir (Şekil 3.40). Şekil 3.29 a-b’ de verilmiş olan R₁ (REX-734 - HA kaplama) numunesinin korozyon öncesi SEM görüntüleri ile karşılaştırıldığında Zr ilavesi ile gözenek yoğunluğu azalmış ve tanecikler arasındaki aglomerasyon artmıştır. Şekil 3.40 – d’ de, korozyonun etkisi ile birlikte aglomera olmuş tanelerin tahrip olduğu görülmektedir.

Şekil 3.41’ de Zr ilavesi yapılmış HA ile kaplanan REX-734 numunesinde, korozyonun etkisiyle kaplama yüzeyinde oluşan çukurcuk görüntüsü verilmiştir. Korozyon sonrası de-aglomerasyonla birlikte HA’ nın küresel formu bozulmuştur. Bununla birlikte korozyon sonucu oluşan çukurcuğun iç bölgesinin yoğun çatlak içerdiği görülmektedir. Bu yoğun çatlaklı bölgenin, hem kaplamanın adezyon dayanımının düşmesine hem de korozyonun altlık numune yüzeyine ulaşmasına neden olacağı söylenebilir.

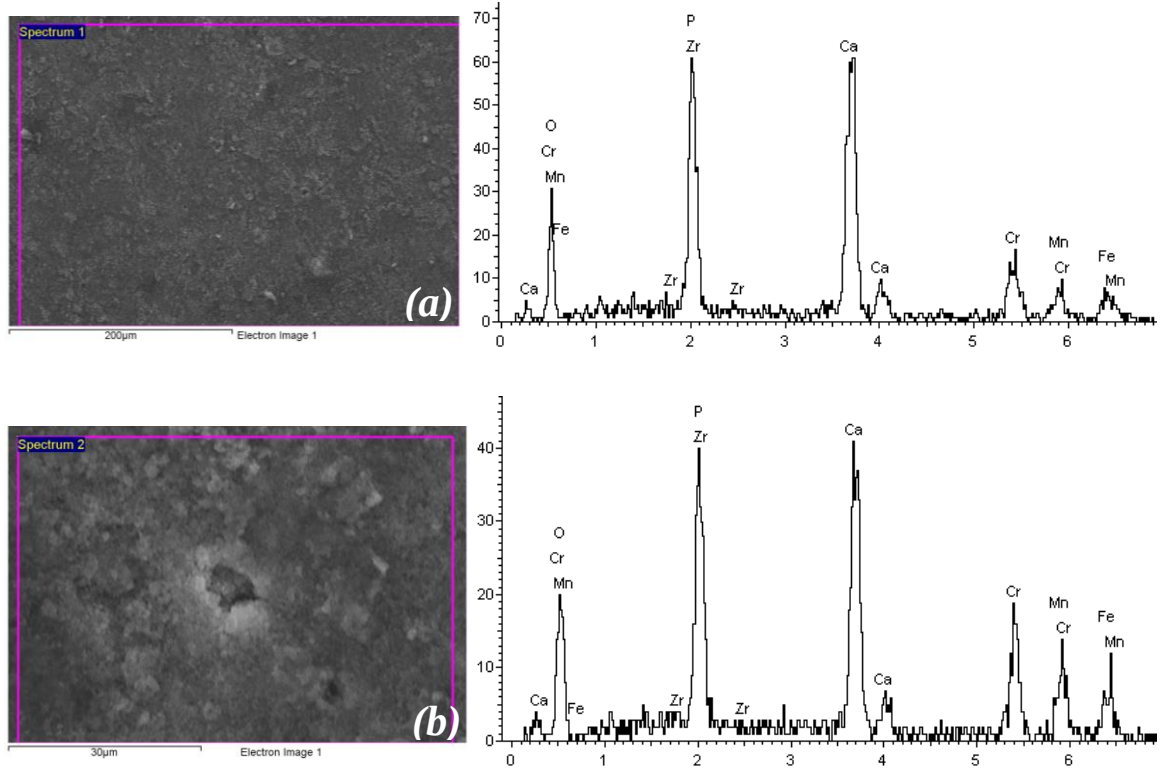


Şekil 3.40. HA/Zr kaplı REX-734 numunesinin (R_4), korozyon öncesi (a,b) ve korozyon sonrası (c,d) SEM görüntüleri.

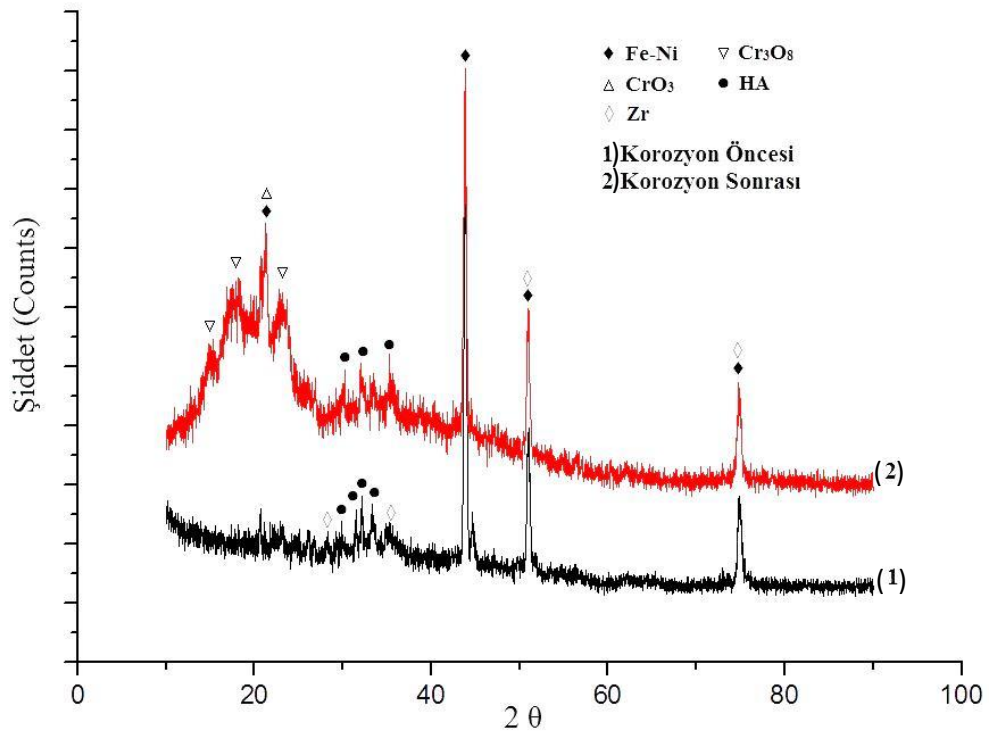


Şekil 3.41. HA/Zr kaplı REX-734 numunesinde (R_4), korozyon sonrası çukurcuk oluşumu.

Bu çalışmada, Zr ilavesinin temel amacı HA kaplamanın kırılma tokluğunu arttırarak adezyon dayanımını iyileştirmektir. Literatürde, Zr ilavesinin HA kaplamaların mekanik özelliklerini iyileştirdiği belirtilmiştir [36]. Bu çalışmada da yapılan adezyon test sonuçları Zr ilavesinin HA kaplamaların adezyon dayanımını arttırdığı tespit edilmiştir. Şekil 3.42’ de R_4 numunesine ait EDX analiz sonuçları verilmiştir. EDX analizlerinde HA’ nın kimyasal içeriğinden dolayı yapıda Ca-P-O olduğu görülmektedir. Bununla birlikte düşük oranda Zr pikleri ve altlık malzeme olan REX-734’ den gelen Fe-Cr-Mn pikleri mevcuttur. Korozyon sonrası Ca-P değerlerinde negatif yönde bir değişim olmadığı ancak Fe-Cr-Mn oranlarında artış olduğu görülmektedir (Tablo 3.12). XRD analiz sonuçlarında korozyon sonrası yapıda oluşan CrO_3 ve Cr_3O_8 oksit bileşenleri EDX analiz sonuçlarındaki bu artışı desteklemektedir (Şekil 3.43). Bu durum korozyonun kaplamayı aşarak altlık malzemeye ulaştığını göstermektedir.



Şekil 3.42. HA/Zr kaplı REX-734 numunesinin (R_4), korozyon öncesi (a) ve korozyon sonrası (b) EDX spektrumları.



Şekil 3.43. HA/Zr kaplı REX-734 numunesinin (R_4), korozyon öncesi (1) ve korozyon sonrası (2) XRD spektrumları.

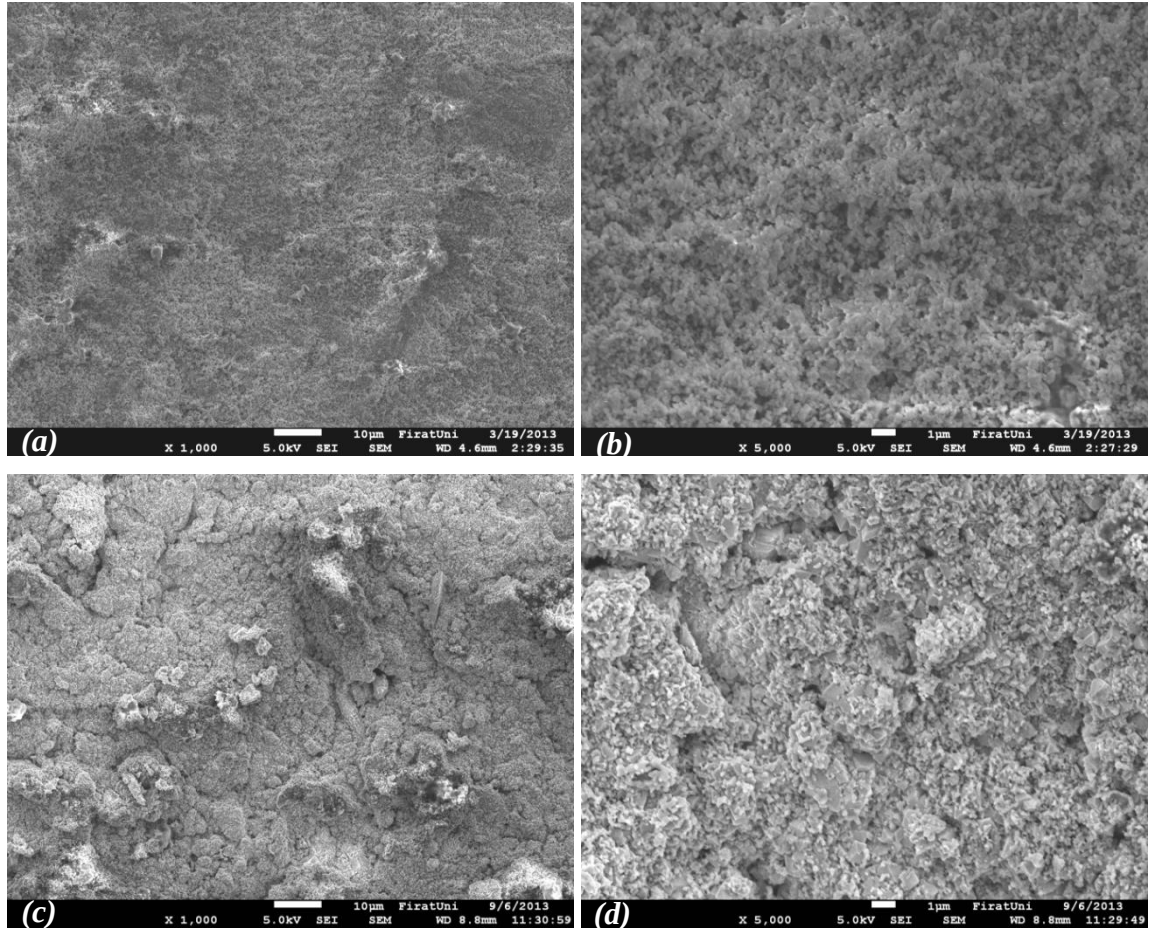
Tablo 3.12. HA/Zr kaplı REX-734 numunesinin (R_4), korozyon öncesi ve korozyon sonrası EDX kantitatif elemental analiz sonuçları.

R_4	Element (% Atom)						
	O	P	Ca	Zr	Fe	Cr	Mn
Korozyon Öncesi (a)	64,43	11,99	14,02	1,09	2,48	3,99	2,00
Korozyon Sonrası (b)	50,92	13,61	15,01	0,96	4,90	8,87	5,73

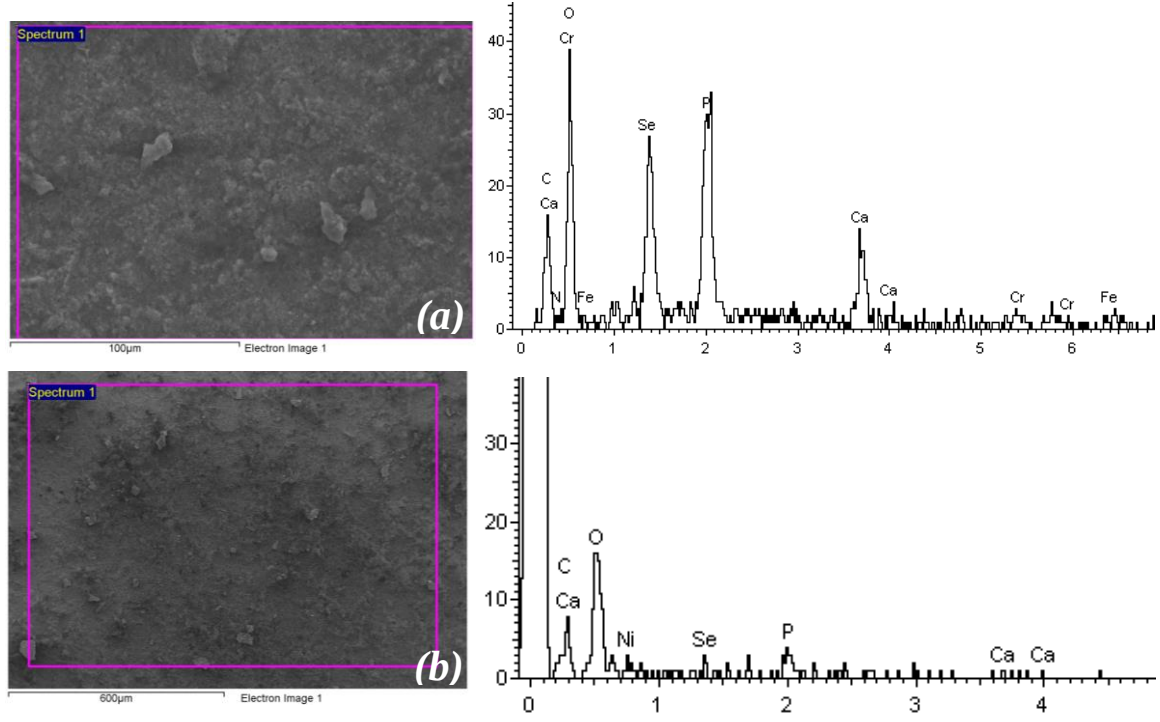
3.4.6. HA–Se/Kitosan Kaplanmış REX-734 Numunelerin SEM-EDX-XRD Analizleri (R_5)

Şekil 3.44’ de HA-Se/Kitosan dubleks kaplama yapılmış REX-734 numunesine ait korozyon öncesi ve korozyon sonrası SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 3.44 – a ve Şekil 3.29 – a karşılaştırıldığında sadece HA kaplı numuneye göre HA-Se/Kitosan dubleks kaplı numunede gözeneklerin yoğunluğunun azaldığı gözlenmektedir. Şekil 3.44 – c ve d görüntülerinde korozyon sonrası kaplamanın tahrip olduğunu ve kaplamada çatlaklar meydana getirdiğini göstermektedir. Çalışmada Se/Kitosan kaplamalardaki asıl amaç, korozyon direncine pozitif bir katkı yapmaktan ziyade, daha çok Se ve Kitosan’ ın antibakteriyel etkilerinden faydalanmak olduğu için sonuçlar sürpriz olmamıştır.

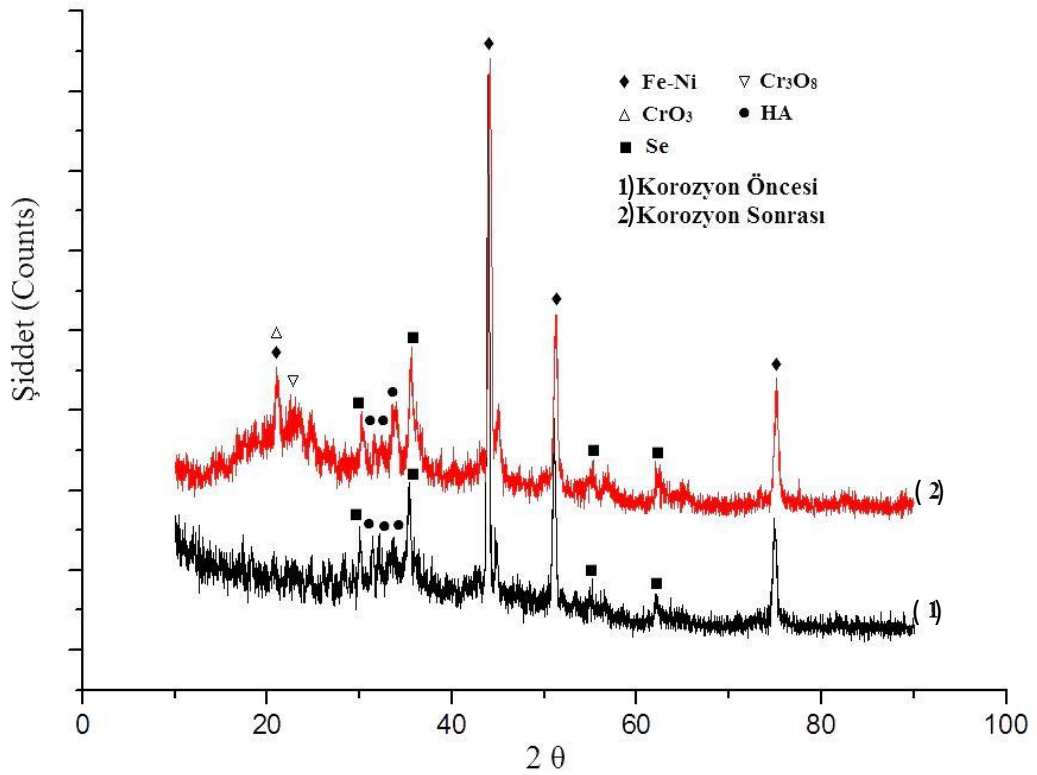
Şekil 3.45 ve Tablo 3.13’ de korozyon öncesi ve korozyon sonrası EDX analiz sonuçları verilmiştir. EDX analizleri Ca-P-O bileşimi olan HA, Se ve C-N-O bileşimi olan kitosanın varlığını göstermektedir. Korozyon öncesi EDX analizlerinde altlık malzemeye ait Fe-Cr-Ni değerlerinin düşük olmasının çatlaksız bir yüzey morfolojisine sahip dubleks kaplamadan kaynaklandığı düşünülmektedir. Korozyon sonrası EDX analiz sonuçları incelendiğinde Se oranının düştüğü ve Ca-P oranının arttığı görülmektedir. Bu durum korozyon ortamındaki dubleks kaplamada korozyonun etkisiyle en üstteki tabaka olan Se/Kitosan tabakasının tahrip olduğunu ve korozyonun bir alt tabaka olan HA kaplama tabakasına ulaştığını göstermektedir.



Şekil 3.44. HA – Se/Kitosan kaplı REX-734 numunesinin (R_5), korozyon öncesi (a,b) ve korozyon sonrası (c,d) SEM görüntüleri.



Şekil 3.45. HA – Se/Kitosan kaplı REX-734 numunesinin (R_5), korozyon öncesi (a) ve korozyon sonrası (b) EDX spektrumları.



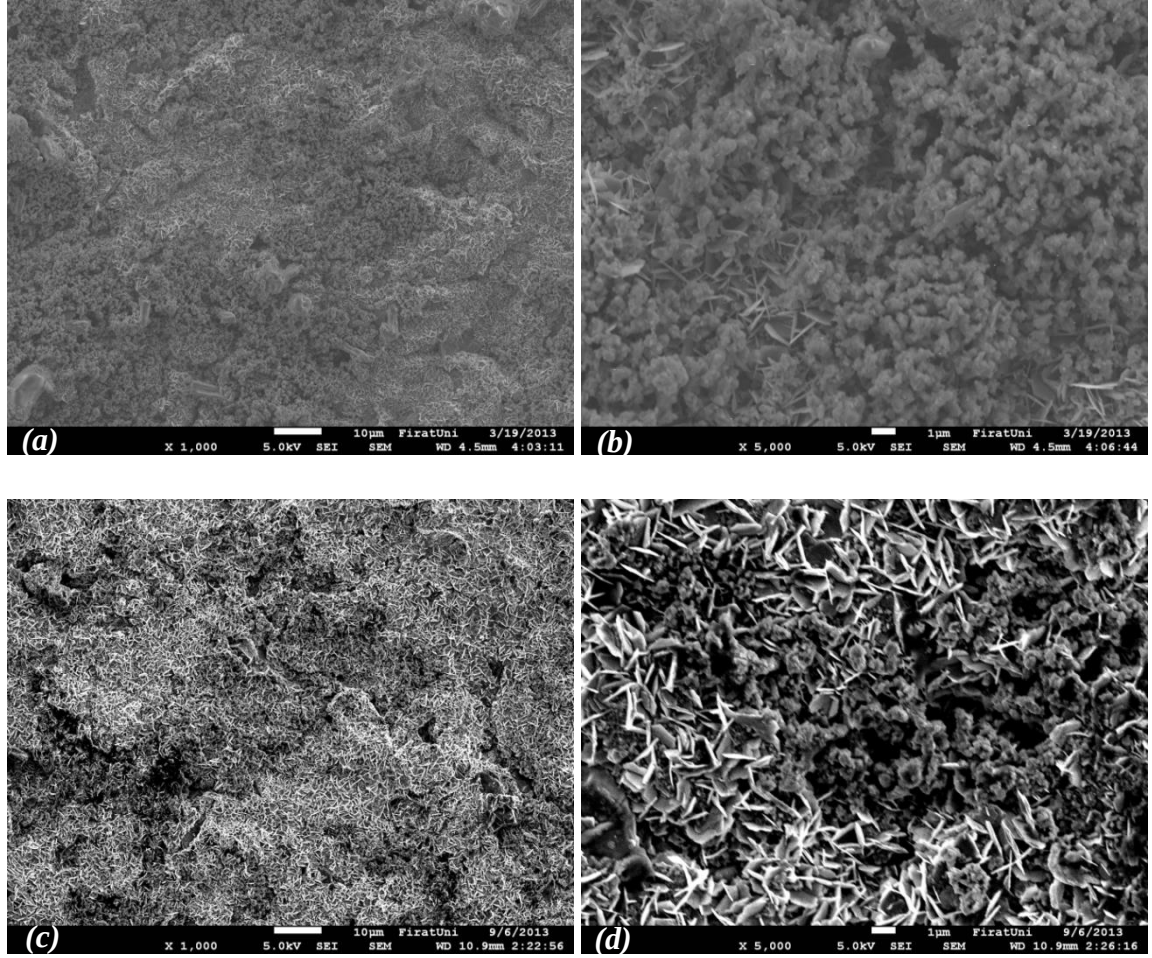
Şekil 3.46. HA – Se/Kitosan kaplı REX-734 numunesinin (R_5), korozyon öncesi (1) ve korozyon sonrası (2) XRD spektrumları.

Tablo 3.13. HA – Se/Kitosan kaplı REX-734 numunesinin (R₅), korozyon öncesi ve korozyon sonrası EDX kantitatif elemental analiz sonuçları.

R ₅	Element (% Atom)								
	C	N	O	P	Ca	Se	Fe	Cr	Ni
Korozyon Öncesi (a)	39,66	20,93	34,50	2,47	0,92	1,18	0,17	0,17	-
Korozyon Sonrası (b)	42,65	19,39	29,55	5,75	2,06	0,22	-	-	0,37

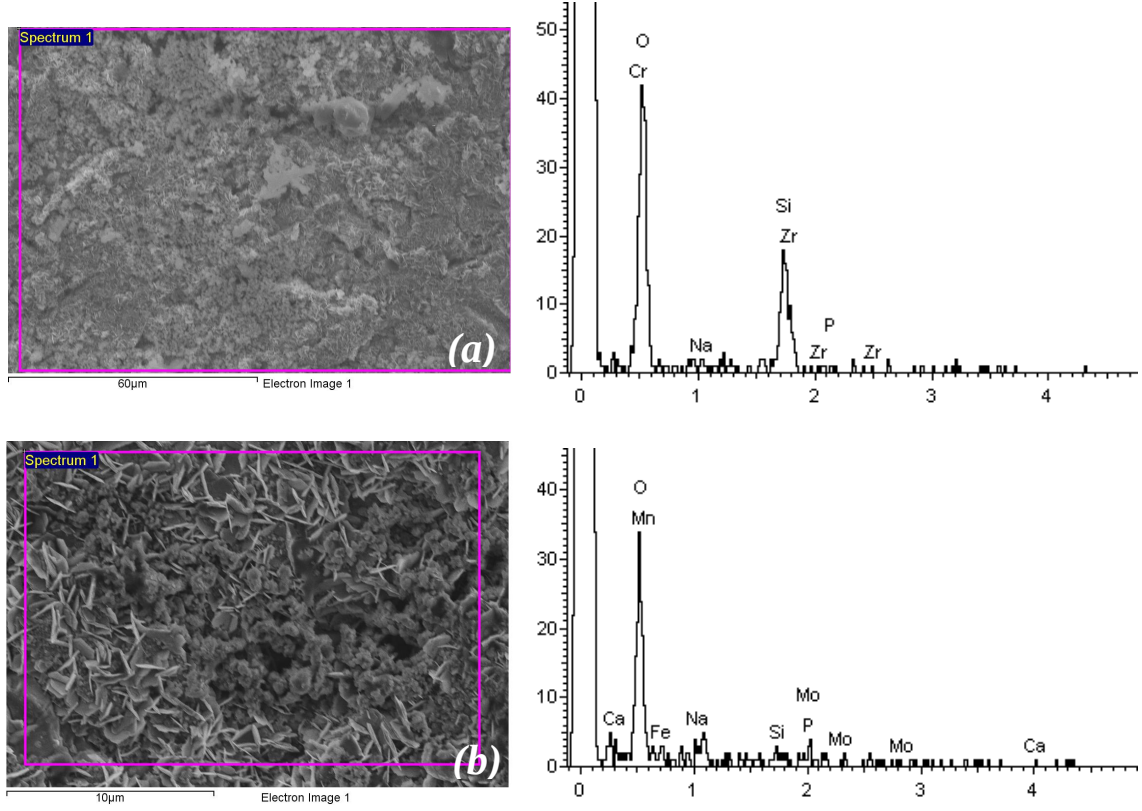
3.4.7. BG/Zr Kaplanmış REX-734 Numunelerin SEM-EDX-XRD Analizleri (R₆)

BG/Zr kaplama yapılmış R₆ grubu numunelerde, HA/Zr kaplama yapılmış R₄ grubu numunelerde olduğu gibi yapılan biyoseramik kaplamanın kırılma tokluğunu arttırmak amacıyla Zr ilavesi yapılmıştır. Şekil 3.47’ de BG-Zr kaplanmış REX-734 numunelerine ait korozyon öncesi ve korozyon sonrası SEM görüntüleri verilmiştir. Korozyon öncesi görüntüler incelendiğinde HA’ da olduğu gibi çatlaksız bir yapı elde edilmiştir (Şekil 3.47 a-b). Şekil 3.47 b’ de biyoseramik kaplamalar için önemli olan porlar ve porlar arası bağlantılar görülmektedir. Şekil 3.47 b-d incelendiğinde korozyon sonrası yapının ciddi bir şekilde tahribata uğradığı ve küresel formda aglomera olmuş tanelerin bozunduğu ve plakamsı (flake) yapıların oluştuğu görülmektedir. Korozyon sonrası gözlenen bu “flake” yapılar Şekil 3.50’ de EDS analizleriyle birlikte incelenmiştir.

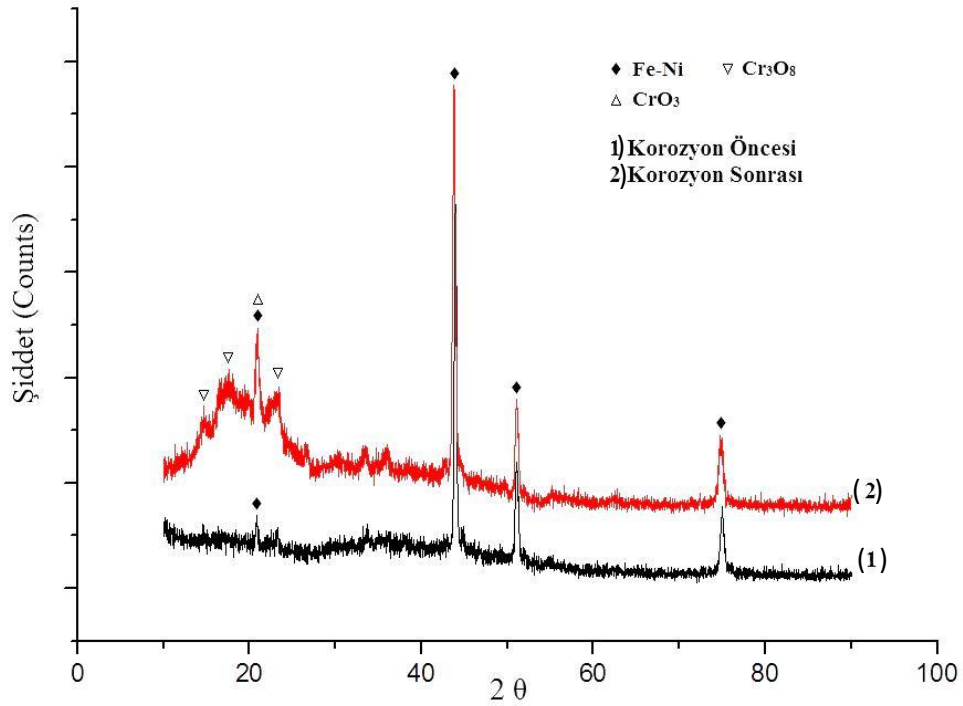


Şekil 3.47. BG/Zr kaplı REX-734 numunesinin (R_6), korozyon öncesi (a,b) ve korozyon sonrası (c,d) SEM görüntüleri.

Şekil 3.50’ de korozyon sonrası oluşan “flake” yapıların detaylı SEM görüntüsü verilmiştir. Tablo 3.15’ de ise bu görüntü üzerinden alınan iki farklı spektrumun sonucu verilmiştir. Tablo 3.14 korozyon öncesi ve korozyon sonrası spektrumlar, korozyon sonrası kaplama içeriğinde önemli bir düşüş olduğunu ve korozyonun altlık numune yüzeyine ulaştığını göstermektedir. Tablo 3.15’ de fokus analizde (Spektrum 2) korozyon sonrası gözlenen bu “flake” yapıların Fe-Cr-O içerikli oksit yapılar olduğu söylenebilir. Aynı SEM görüntüsünde, korozyonun etkisiyle küresel-benzeri formun tahrip olduğu bölgeden alınan spektrum 1 ise bu yapıların Ca-P-Si-Na-O içeren BG olduğunu göstermektedir.



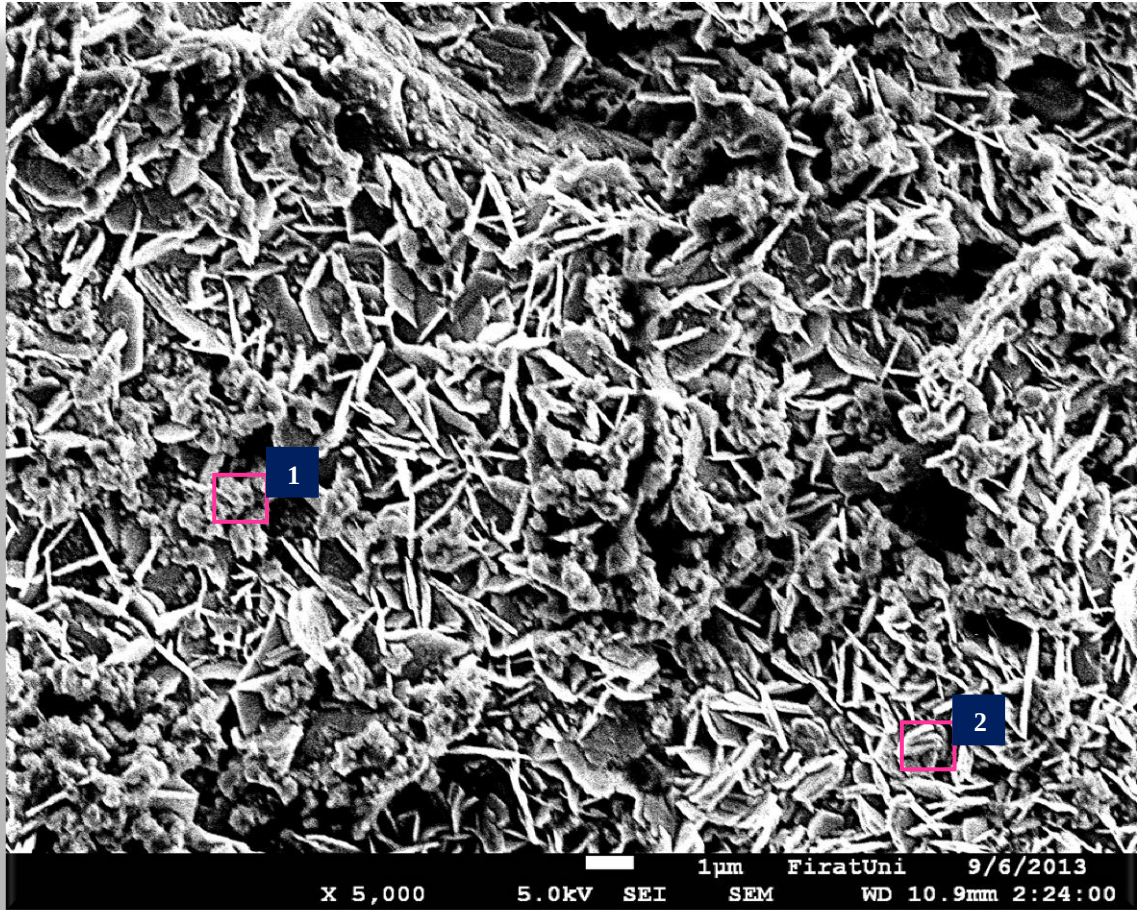
Şekil 3.48. BG/Zr kaplı REX-734 numunesinin (R_6), korozyon öncesi (a) ve korozyon sonrası (b) EDX spektrumları.



Şekil 3.49. BG/Zr kaplı REX-734 numunesinin (R_6), korozyon öncesi (1) ve korozyon sonrası (2) XRD spektrumları.

Tablo 3.14. BG/Zr kaplı REX-734 numunesinin (R_6), korozyon öncesi ve korozyon sonrası EDX kantitatif elemental analiz sonuçları.

R_6	Element (% Atom)									
	O	P	Ca	Si	Na	Zr	Fe	Cr	Mn	Mo
Korozyon Öncesi (a)	67,81	0,08	-	23,80	0,43	0,24	-	7,64	-	-
Korozyon Sonrası (b)	63,17	5,01	2,29	3,23	3,93	-	9,51	-	11,56	1,22



Şekil 3.50. BG/Zr kaplı REX-734 numunesinin (R_6), korozyon sonrası SEM görüntüsü.

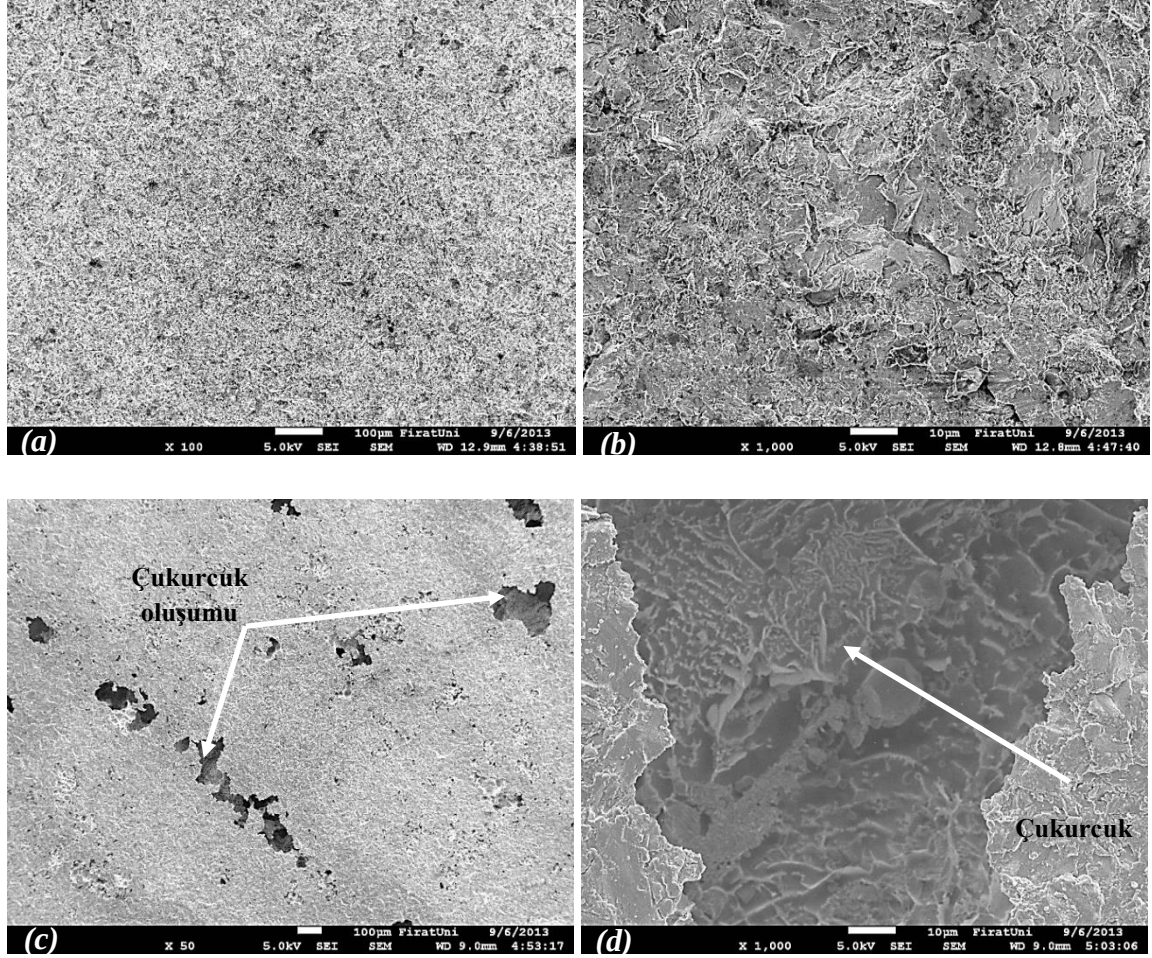
Tablo 3.15. BG/Zr kaplı REX-734 numunesinin (R₆), korozyon sonrası focus EDX kantitatif elemental analiz sonuçları.

R ₆	Element (% Atom)						
	O	P	Ca	Si	Na	Fe	Cr
Spec. 1	71,13	16,47	1,99	1,38	9,03	-	-
Spec. 2	47,92	0,64	-	2,1	1,85	24,35	23,14

Şekil 3.50 ve Tablo 3.14’ de korozyon öncesi ve korozyon sonrası EDX analiz sonuçları verilmiştir. Korozyon öncesi EDX analizi Si-Ca-Na-P-O bileşiği olan BG ve kaplamada katkı olarak kullanılan Zr varlığını gösterirken altlık malzemeye ait Fe-Cr-Ni içeriğinden sadece Cr’ un varlığı göze çarpmaktadır. Bununla birlikte korozyon sonrası EDX analizlerinde, kaplama içeriğinde (Si-Ca-Na-P) önemli bir düşüş olduğu ve altlık numune içeriği olan Fe-Mn-Mo piklerinin ortaya çıktığı görülmektedir. Bu durum korozyonun kaplamada önemli bir tahribata neden olduğunu ve kaplamayı aşarak altlık malzemeye ulaştığını göstermektedir.

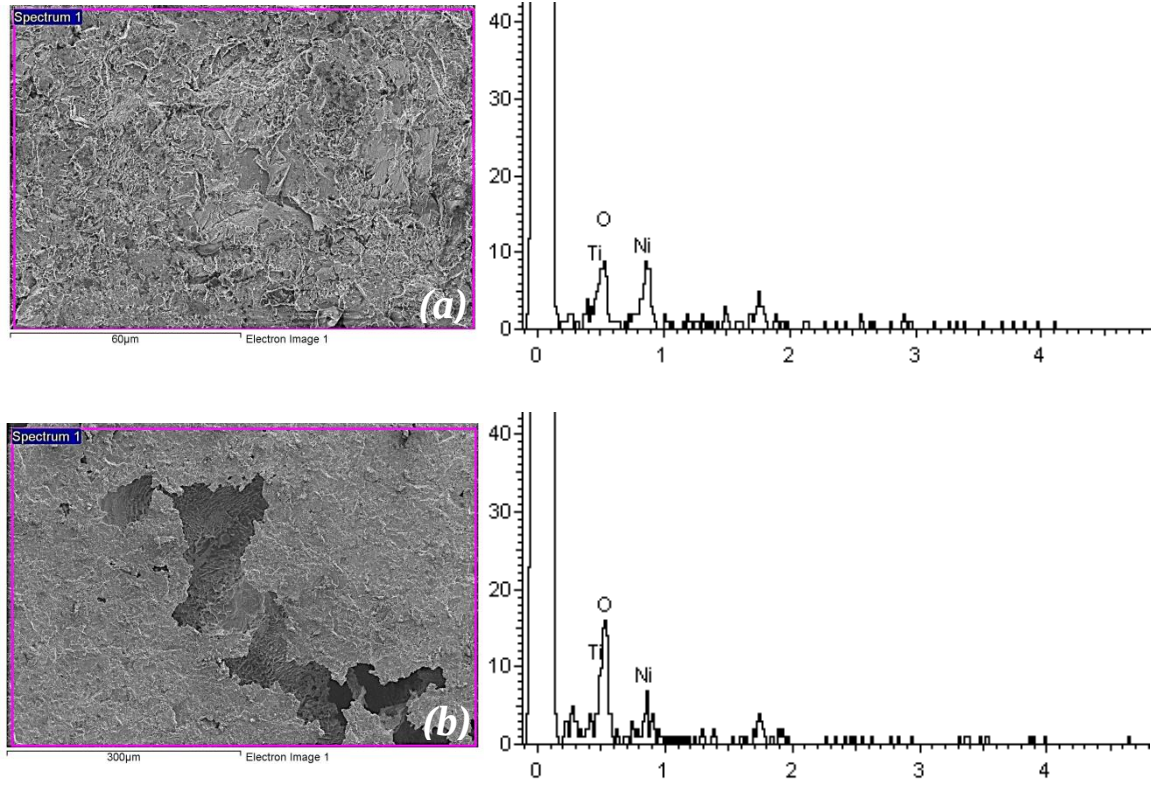
3.4.8. Kaplamasız Ni-Ti Numunelerin SEM-EDX-XRD Analizleri (N₀)

Şekil 3.51’ de kaplamasız Ni-Ti numunesine ait korozyon öncesi ve korozyon sonrası SEM görüntüleri verilmiştir. Biyoseramik kaplamalarda ön yüzey işlemlerine (kumlama ve ultrasonik temizleme) ilave olarak yüzeye HNO₃ uygulanmasının kaplamanın yüzeye yapışma dayanımını arttırdığı literatür kısmında belirtilmişti [105, 106]. Şekil 3.51 – a ve b’ de ön yüzey işlemleri ve HNO₃ ile sağlanan pürüzlü yüzey morfolojisi görülmektedir. Şekil 3.51 – c ve d’ de korozyonun yüzeyde ağır tahribata neden olduğu ve derin çukurcuklar oluşturduğu açıkça görülmektedir.

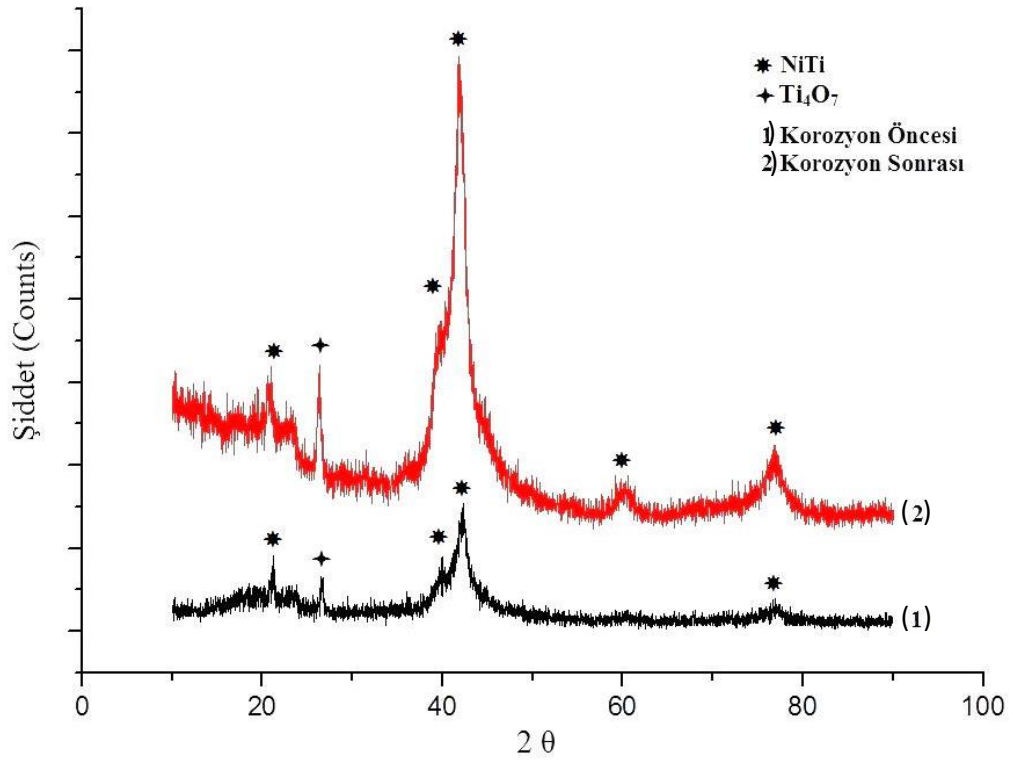


Şekil 3.51. Kaplamasız Ni-Ti numunesinin (N_0), korozyon öncesi (a,b) ve korozyon sonrası (c,d) SEM görüntüleri.

Şekil 3.52’ de N_0 numunesinin korozyon öncesi ve korozyon sonrası EDX analizleri ve Tablo 3.16’ da kantitatif elemental analiz sonuçları verilmiştir. Kaplamasız N_0 numunesinin EDX analiz sonuçları korozyonun etkisiyle Ti ve Ni oranlarındaki önemli bir düşüş olduğunu göstermektedir. Korozyon sonrası O oranının artması korozyonun etkisiyle yapıda meydana gelen oksitlerle açıklanabilir. Şekil 3.53’ de korozyon öncesi ve korozyon sonrası çizilen XRD difraksiyon paternlerinde yapıda Ni-Ti ile birlikte Ti_4O_7 olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.52. Kaplamasız Ni-Ti numunesinin (N_0), korozyon öncesi (a) ve korozyon sonrası (b) EDX spektrumları.



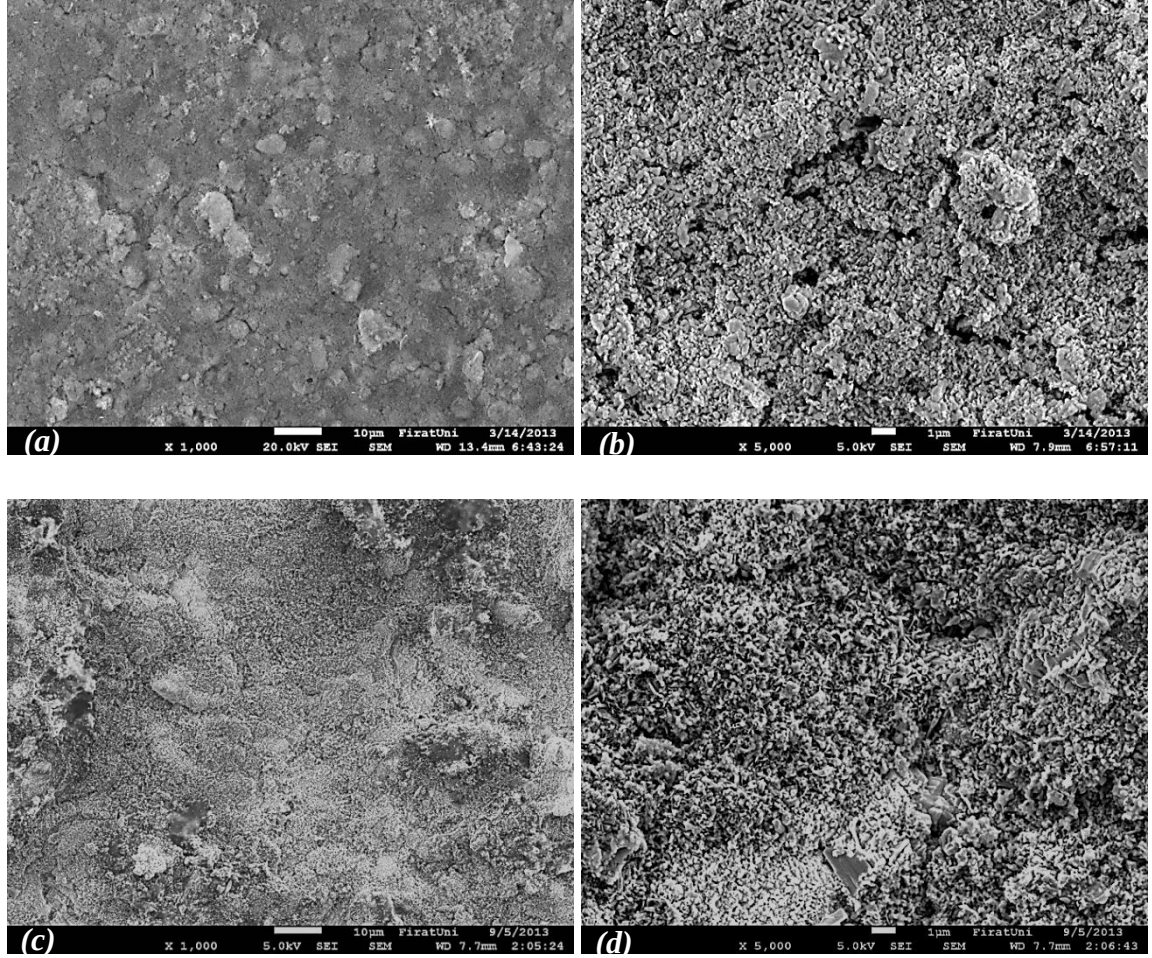
Şekil 3.53. Kaplamasız Ni-Ti numunesinin (N_0), korozyon öncesi (1) ve korozyon sonrası (2) XRD spektrumları.

Tablo 3.16. Kaplamasız Ni-Ti numunesinin (N_0), korozyon öncesi ve korozyon sonrası EDX kantitatif elemental analiz sonuçları.

N_0	Element (% Atom)		
	O	Ti	Ni
Korozyon Öncesi	35,31	46,25	18,43
Korozyon Sonrası	58,44	33,48	8,08

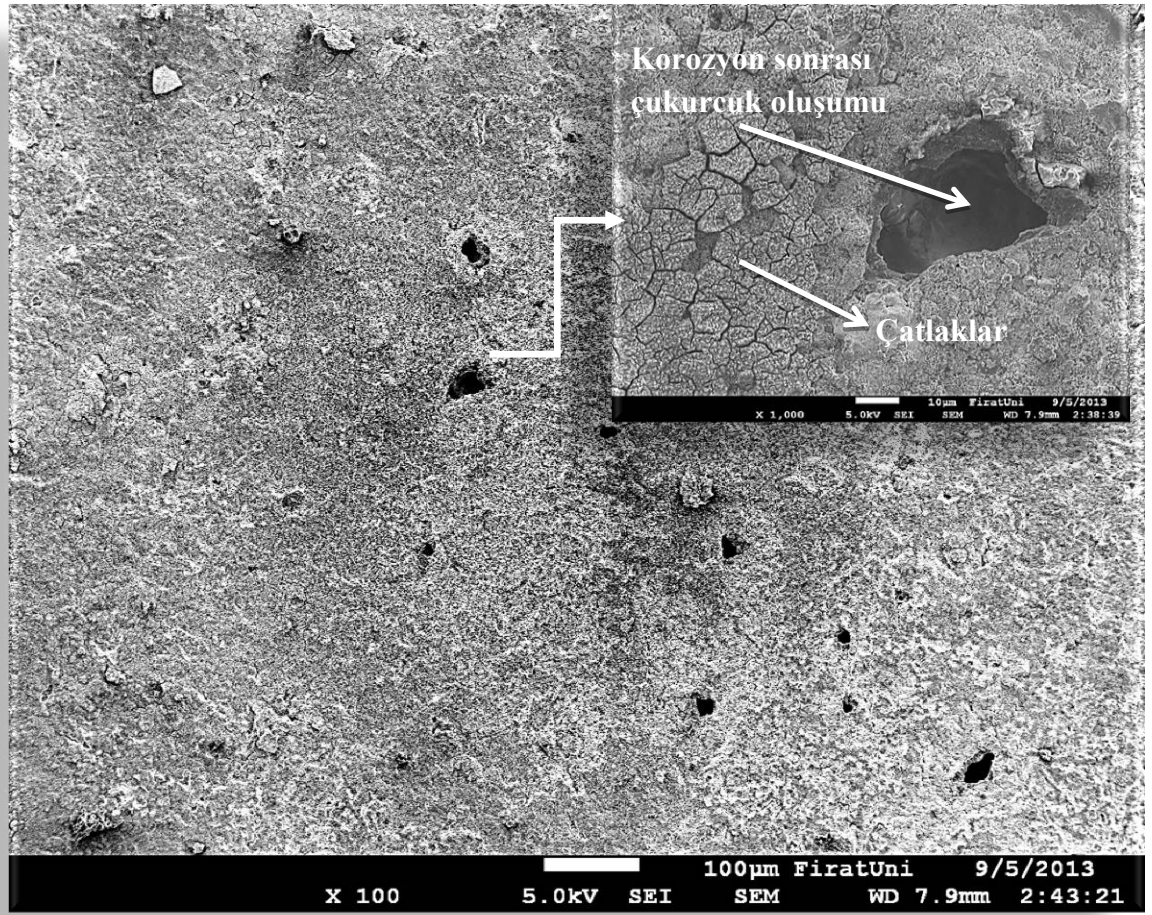
3.4.9. HA Kaplanmış Ni-Ti Numunelerin SEM-EDX-XRD Analizleri (N_1)

Şekil 3.54’ de HA kaplanmış Ni-Ti numunelerine ait korozyon öncesi ve korozyon sonrası SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 3.54 – a ve b’ de küre-benzeri forma sahip HA taneleri ve aglomera olmuş bölgeler görülmektedir. Çatlak oluşumunun en önemli nedenlerinden biri metalik altlıklarla biyoseramik kaplamalar arasındaki ısıl genleşme farklılıklarıdır. Diğer bölümlerde de vurgulamış olduğumuz gibi, kaplamalarda yeterli adezyonun sağlanabilmesi için kaplamalardaki çatlak oluşumu mümkün olduğunca engellenmelidir. Titanyum ve alaşımlarında 880 – 960 °C aralığında α – β dönüşümü gerçekleşmekte ve bu dönüşüm önemli hacim değişimlerine neden olmaktadır [82]. Ni-Ti alaşımında meydana gelecek α – β dönüşümünün ve beraberinde getireceği hacim değişikliğinin, sinterleme esnasında kaplamalarda ciddi çatlaklara ve dolayısıyla yetersiz adezyona neden olacağı düşünüldüğünden, bu gruptaki numuneler 880 °C’ nin altındaki sıcaklıklarda sinterlenmiştir.



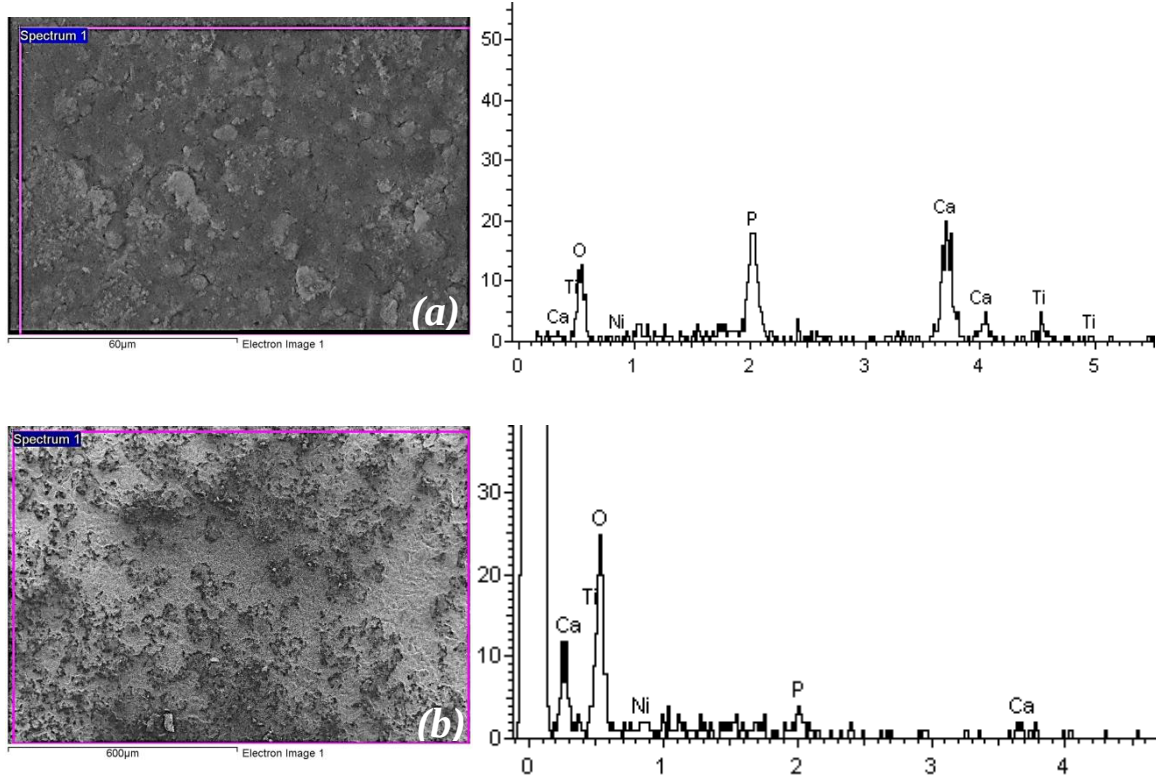
Şekil 3.54 HA kaplı Ni-Ti numunesinin (N_1), korozyon öncesi (a,b) ve korozyon sonrası (c,d) SEM görüntüleri.

Şekil 3.54 – b ve d’ de HA kaplı Ni-Ti numunenin korozyon sonrası görüntüleri verilmiştir. Korozyon küre-benzeri formda aglomera olmuş tane yapısını bozmuş ve bununla birlikte yüzeyde çukurcuk oluşumuna neden olmuştur. Yüzeyde oluşan çukurcuklara ait detaylı SEM görüntüleri Şekil 3.55’ de verilmiştir. Korozyon çukurcuk oluşumu ile birlikte özellikle çukurcuklara yakın bölgelerde çatlaklara neden olmuştur. Hem çukurcuk hem de çatlaklar korozyon dayanımını olumsuz etkileyecek ve korozyonun altlık yüzeyine ulaşmasını hızlandıracak oluşumlardır. EDX analiz sonuçları korozyonun kaplamayı aşarak altlık yüzeyine ulaştığını göstermektedir.

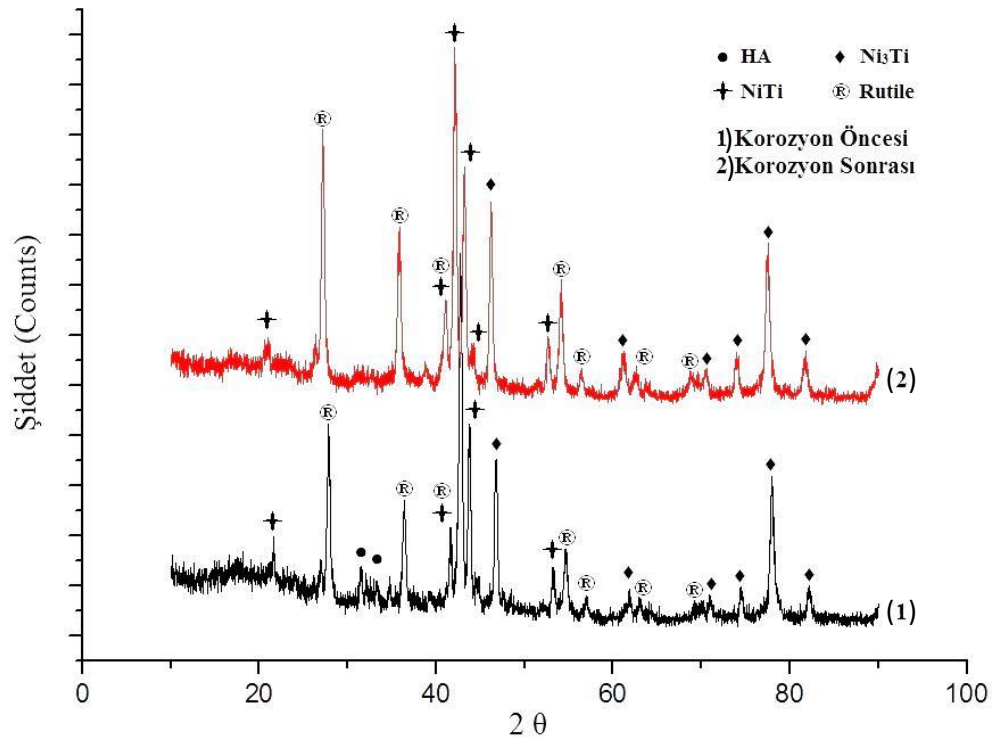


Şekil 3.55. HA kaplı Ni-Ti numunesinin (N_1), korozyon sonrası SEM görüntüsü (Çatlak ve çukurcuk oluşumu).

Şekil 3.56 ve Tablo 3.17’ de korozyon öncesi ve korozyon sonrası EDX analiz sonuçları verilmiştir. Korozyon öncesi yüzeyde HA bileşimi olan Ca-P-O gözlenirken korozyonla birlikte Ca-P-O oranlarında düşüş ve Ti-Ni oranlarında artış olmuştur. XRD analizleri korozyon öncesi yapıda HA, Ni-Ti, Ni_3Ti ve TiO_2 (rutile) olduğunu göstermektedir (Şekil 3.57). Korozyon sonrası HA piklerinin kaybolduğu görülmektedir. XRD spektrumları EDX analiz sonuçlarıyla birlikte değerlendirildiğinde, korozyonun kaplamada derin çukurcuklara ve çatlaklara neden olduğunu ve korozyonun altlık yüzeyine ulaşarak Ni-Ti’ nin korozyonuna sebep olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 3.56. HA kaplı Ni-Ti numunesinin (N_1), korozyon öncesi (a) ve korozyon sonrası (b) EDX spektrumları.

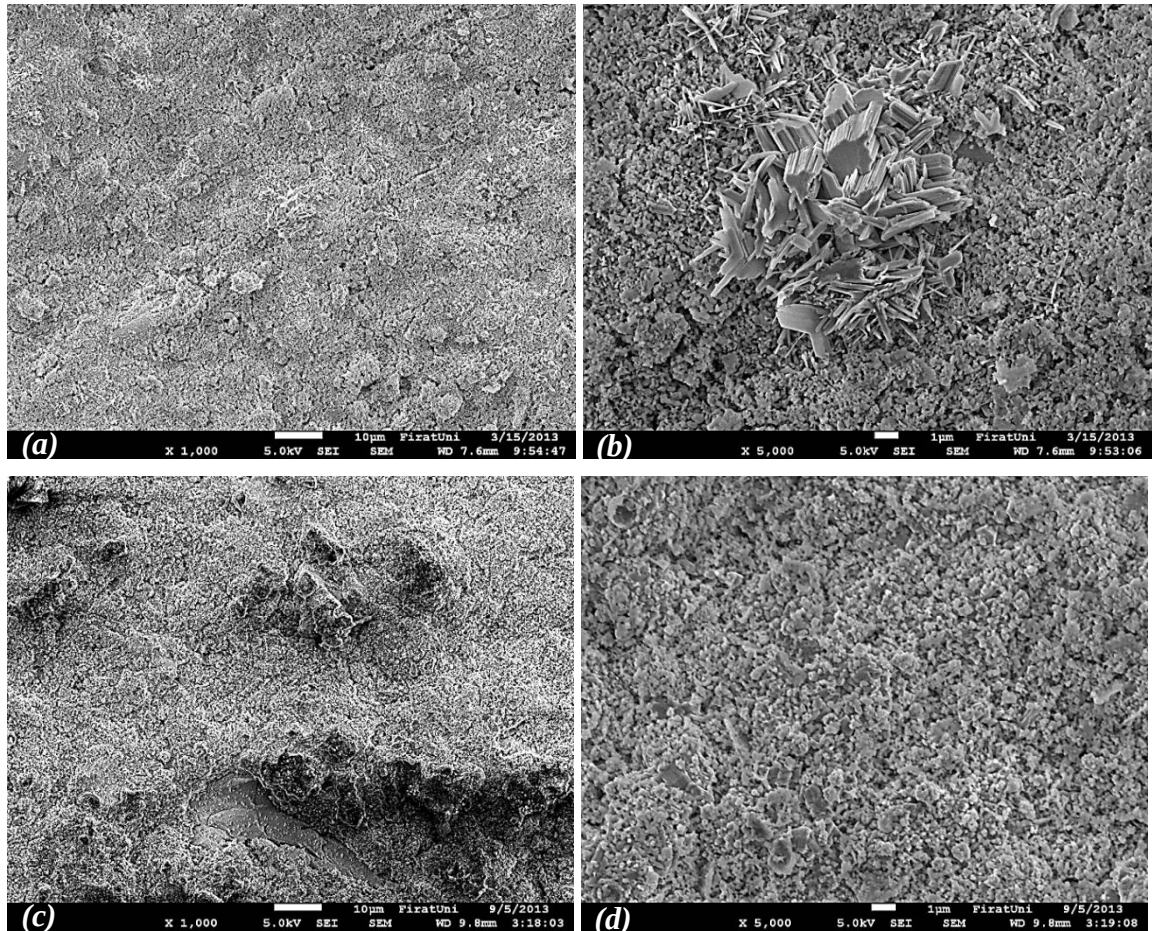


Şekil 3.57. HA kaplı Ni-Ti numunesinin (N_1), korozyon öncesi (1) ve korozyon sonrası (2) XRD spektrumları.

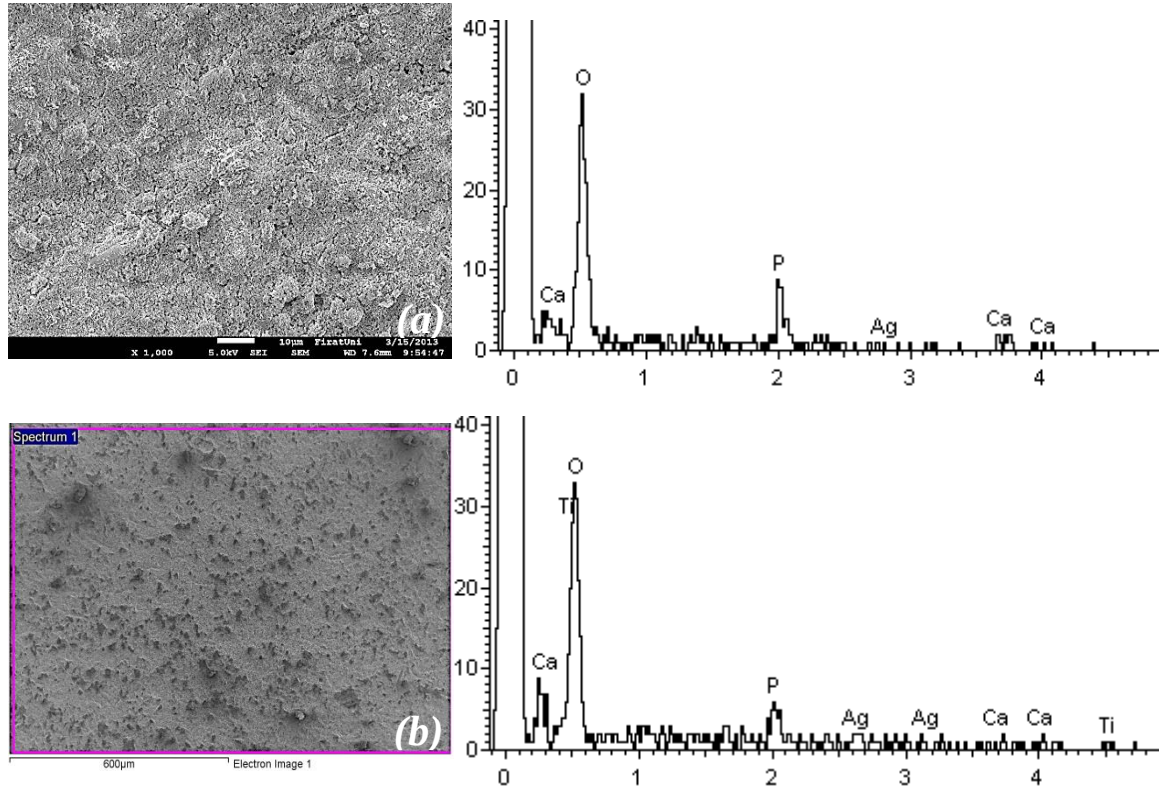
Tablo 3.17. HA kaplı Ni-Ti numunesinin (N_1), korozyon öncesi ve korozyon sonrası EDX kantitatif elemental analiz sonuçları.

N_1	Element (% Atom)				
	O	P	Ca	Ni	Ti
Korozyon Öncesi (a)	76,22	10,33	10,88	0,62	1,95
Korozyon Sonrası (b)	47,57	4,18	7,11	1,67	39,46

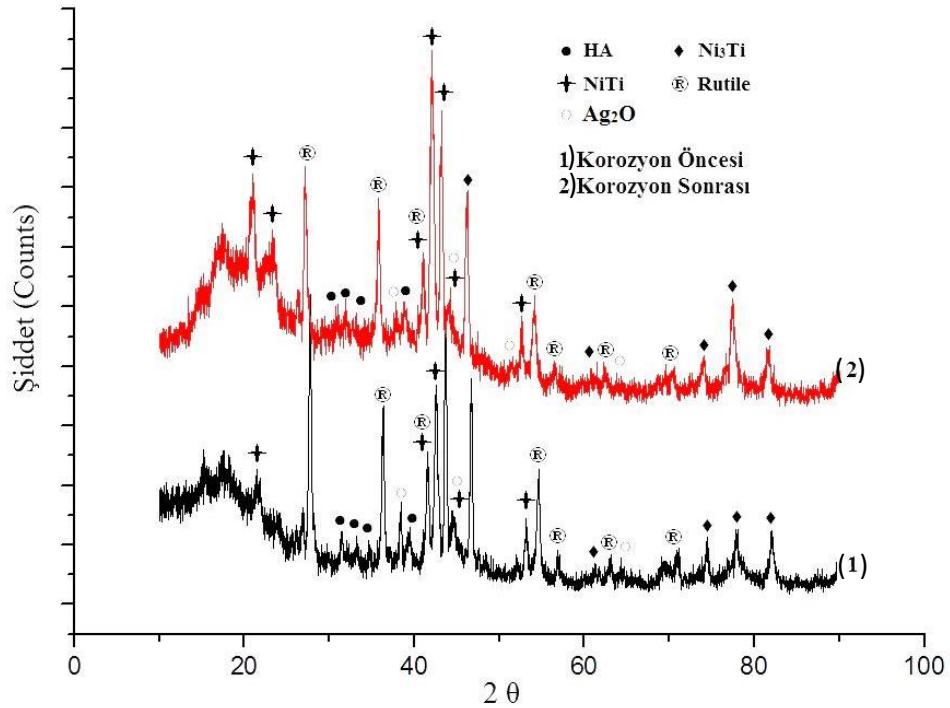
3.4.10. HA-Ag Kaplanmış Ni-Ti Numunelerin SEM-EDX-XRD Analizleri (N_2)



Şekil 3.58. HA-Ag kaplı Ni-Ti numunesinin (N_2), korozyon öncesi (a,b) ve korozyon sonrası (c,d) SEM görüntüleri.



Şekil 3.59. HA-Ag kaplı Ni-Ti numunesinin (N_2), korozyon öncesi (a) ve korozyon sonrası (b) EDX spektrumları.



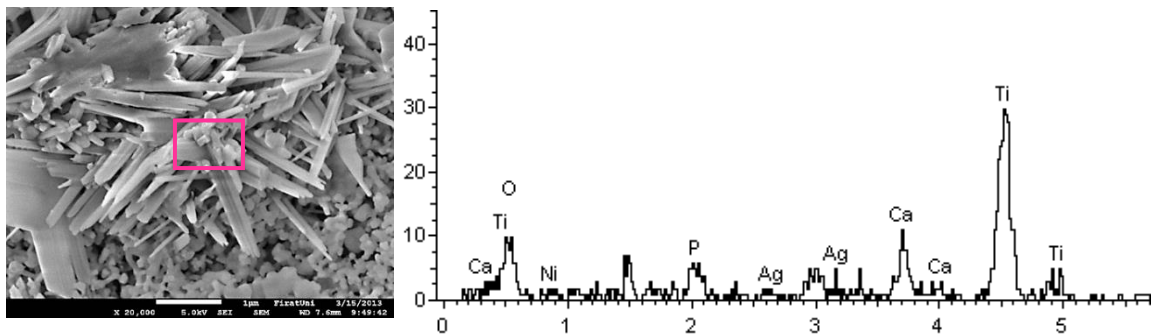
Şekil 3.60. HA-Ag kaplı Ni-Ti numunesinin (N_2), korozyon öncesi (1) ve korozyon sonrası (2) XRD spektrumları.

Tablo 3.18. HA-Ag kaplı Ni-Ti numunesinin (N₂), korozyon öncesi ve korozyon sonrası EDX kantitatif elemental analiz sonuçları.

N ₂	Element (% Atom)					
	O	P	Ca	Ti	Ni	Ag
Korozyon Öncesi (a)	56,75	14,81	27,37	-	-	1,07
Korozyon Sonrası (b)	50,95	7,01	3,13	38,04	-	0,87

Şekil 3.60' da HA - Ag dubleks kaplama yapılmış Ni-Ti numunelerine ait korozyon öncesi ve korozyon sonrası SEM görüntüleri verilmiştir. Ag ilavesi ile taneler arasında aglomerasyon artmıştır. Şekil 3.60 – c ve d' de korozyon sonrası yüzeydeki tahribat görülmektedir.

Şekil 3.59 ve Tablo 3.18' de HA-Ag kaplama yapılmış N₂ numunesi için korozyon öncesi ve korozyon sonrası EDX analiz sonuçları verilmiştir. Korozyon öncesi yapıda sadece kaplama içeriği olan Ca-P-O ve Ag pikleri alınırken korozyon sonrası Ca-P oranlarında önemli bir düşüş ve Ti oranında artış olmuştur. XRD analiz sonuçları yüzeyde HA, Ni-Ti, Ni₃Ti, Rutile ve Ag olduğunu göstermektedir. N₂ numunesinde, sadece HA kaplı N₁ numunesinden farklı olarak korozyondan sonra da yüzeyde HA pikleri gözlenmektedir. Şekil 3. 61 ve Tablo 3.19' de yüzeyde görülen çubuk benzeri forma sahip yapılardan alınan fokus EDX analizi verilmiştir. Analiz sonuçları bu yapının ağırlıklı olarak Ti ve O içerdiğini göstermektedir.

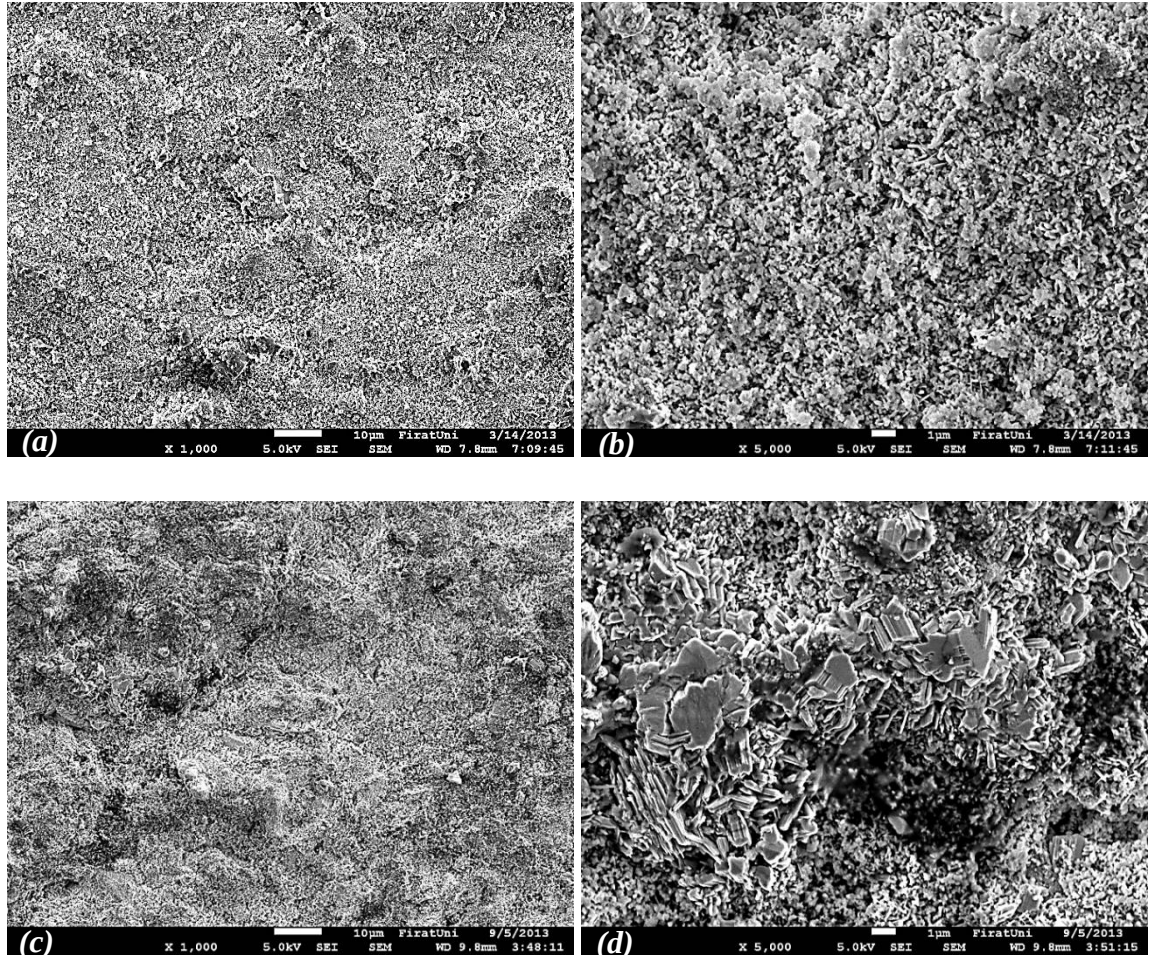


Şekil 3.61. HA-Ag kaplı Ni-Ti numunesinin (N₂), korozyon sonrası EDX spektrumu.

Tablo 3.19. HA-Ag kaplı Ni-Ti numunesinin (N_2), korozyon sonrası focus EDX kantitatif elemental analiz sonuçları.

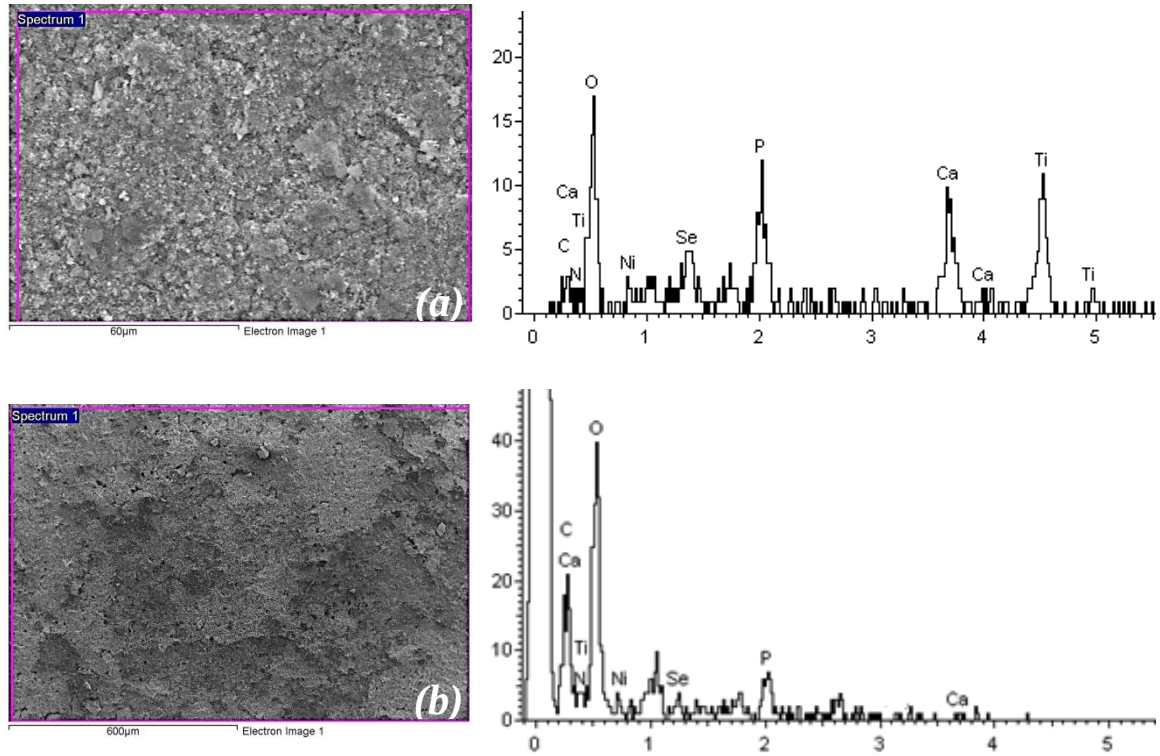
N_1	Element (% Atom)					
	O	P	Ca	Ti	Ni	Ag
Korozyon Sonrası	79,26	2,49	2,91	13,22	1,13	1,01

3.4.11. HA-Se/Kitosan Kaplanmış Ni-Ti Numunelerin SEM-EDX-XRD Analizleri (N_3)

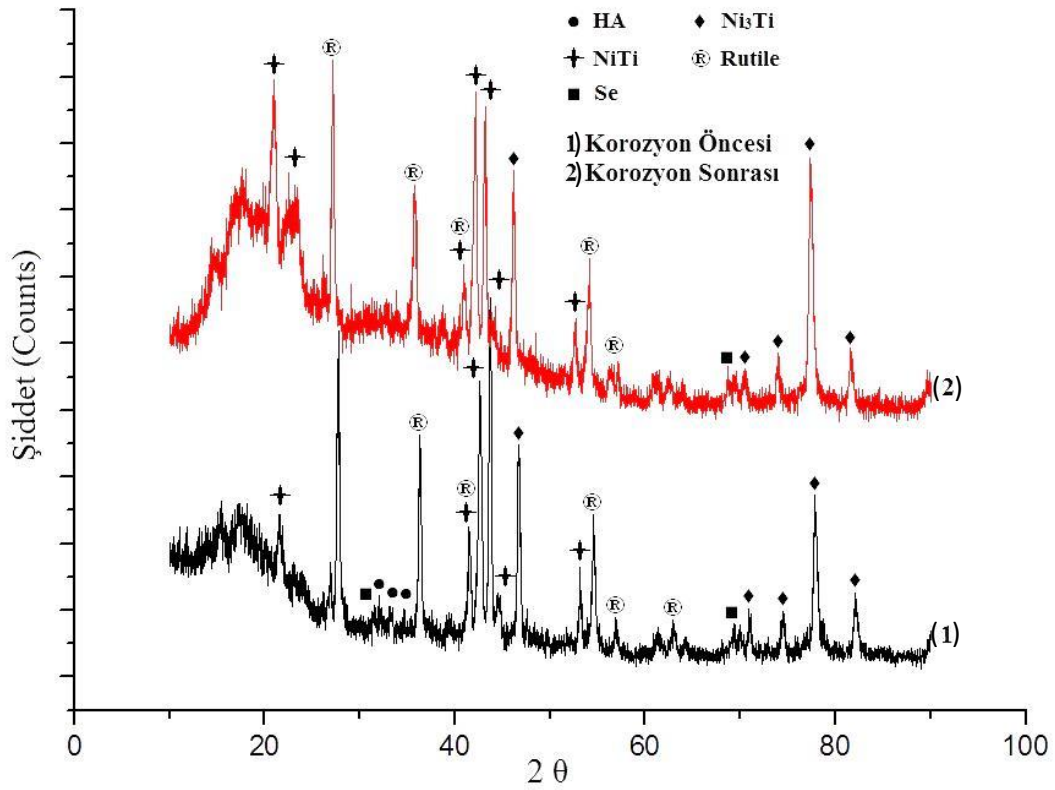


Şekil 3.62. HA-Se/Kitosan kaplı Ni-Ti numunesinin (N_3), korozyon öncesi (a,b) ve korozyon sonrası (c,d) SEM görüntüleri.

HA-Se/Kitosan kaplı Ni-Ti (N_3) grubu numunelerde HA-Se/Kitosan kaplı REX-734 (R_5) grubu numunelerde olduğu gibi HA – Se/Kitosan dubleks kaplama yapılmıştır. Kaplamaların korozyon öncesi ve korozyon sonrası SEM görüntüleri Şekil 3.62’ de verilmiştir. Korozyon öncesi SEM görüntülerinden (Şekil 3.62 – a ve b) çatlaksız bir kaplama yapısının sağlandığı anlaşılmaktadır. Bu çatlaksız yüzey morfolojisiyle birlikte biyoseramik kaplamalar için önemli olan gözenekli yapının da elde edildiği görülmektedir. Korozyon öncesi görüntülerde kaplamanın belirli bölgelerinde aglomerasyon gözlenmiştir. Korozyon, aglomera olmuş bu tanelerde de-aglomerasyona neden olmuştur.



Şekil 3.63. HA-Se/Kitosan kaplı Ni-Ti numunesinin (N_3), korozyon öncesi (a) ve korozyon sonrası (b) EDX spektrumları.



Şekil 3.64. HA-Se/Kitosan kaplı Ni-Ti numunesinin (N_3), korozyon öncesi (1) ve korozyon sonrası (2) XRD spektrumları.

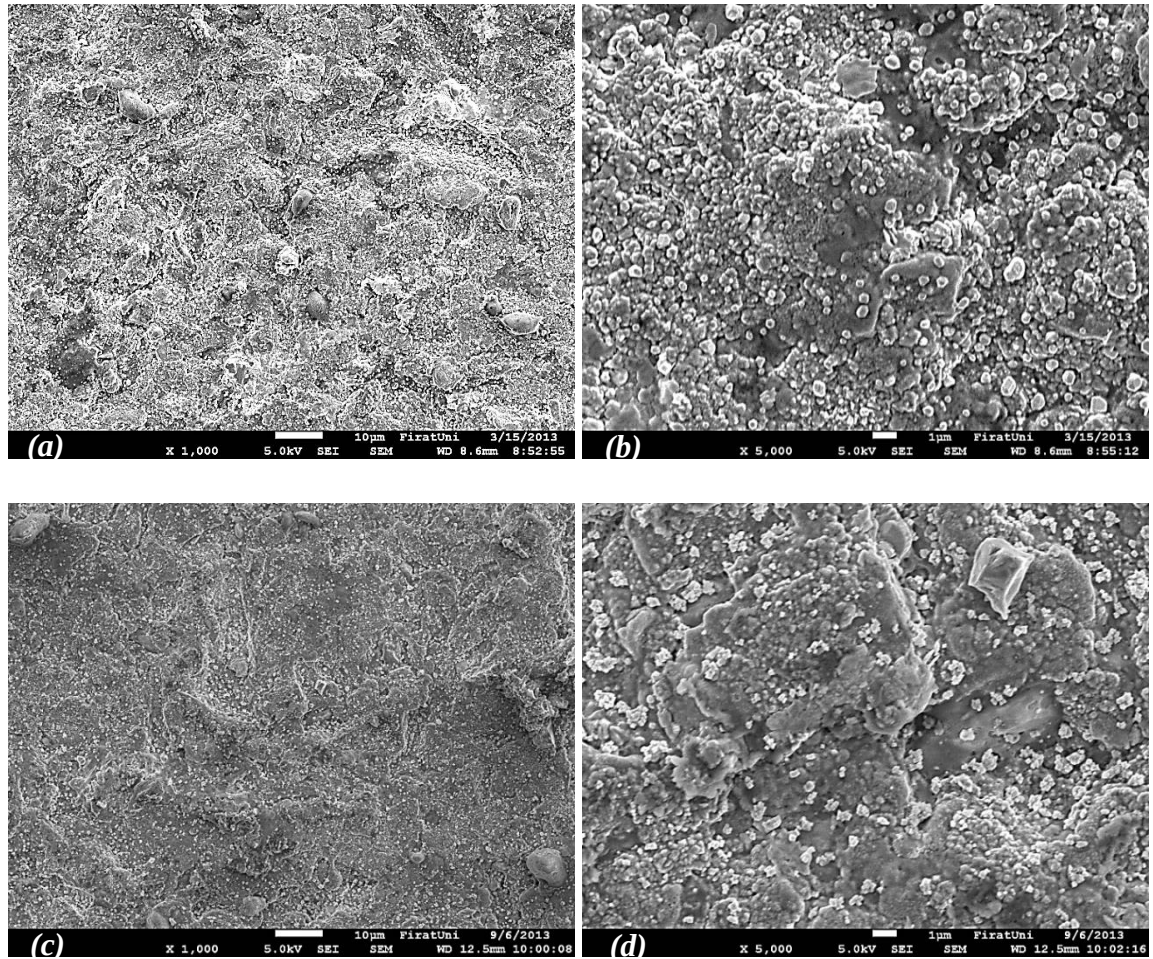
Tablo 3.20. HA-Se/Kitosan kaplı Ni-Ti numunesinin (N_3), korozyon öncesi ve korozyon sonrası EDX kantitatif elemental analiz sonuçları.

N_3	Element (% Atom)							
	C	N	O	P	Ca	Se	Ti	Ni
Korozyon Öncesi (a)	36,96	24,10	33,74	1,28	1,29	0,42	2,09	0,12
Korozyon Sonrası (b)	28,41	3,92	40,79	5,24	3,74	0,31	17,40	0,19

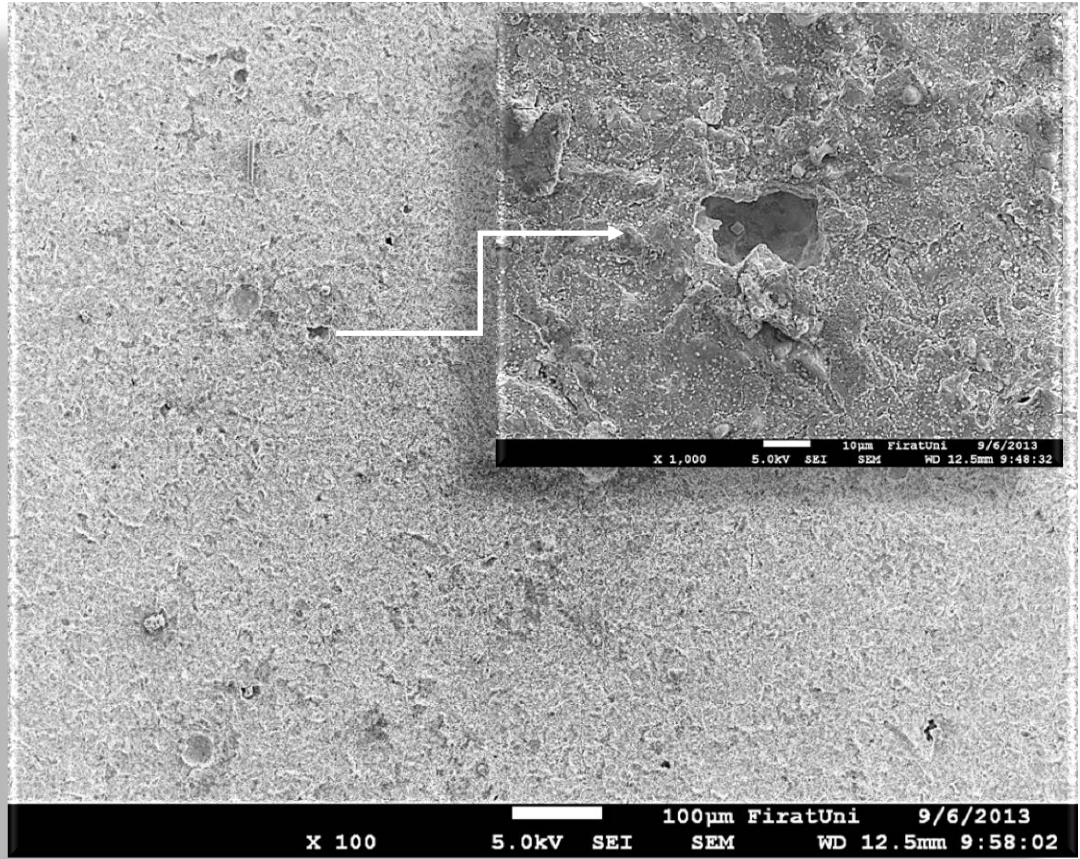
Şekil 3.63 ve Tablo 3.20’ de N_3 numunesine ait korozyon öncesi ve korozyon sonrası EDX analiz sonuçlarına göre korozyon sonrası Ca-P oranının arttığı görülmektedir. HA – Se/Kitosan dubleks kaplama yapılan N_3 grubu numunelerde en üstteki tabakayı Se/Kitosan oluşturmaktadır. EDX analiz sonuçları Se ve kitosanın

kimyasal yapısından gelen C-N değerlerinin korozyon sonrası düştüğünü ve korozyon sonucunda Se/Kitosan tabakasının da tahrip olduğunu ve korozyonun HA kaplama tabakasında devam ettiğini göstermektedir. Bununla birlikte piklerde görülen korozyon sonrası Ti oranındaki belirgin artış, korozyonun HA tabakasını da aşarak altlık yüzeyine ulaştığını ve metalik altlığı korozyona uğrattığını göstermektedir. XRD analizlerinden de (Şekil 3.64) korozyon sonrası HA piklerinin neredeyse kaybolduğunu görebiliriz.

3.4.12. BG-Ag Kaplanmış Ni-Ti Numunelerin SEM-EDX-XRD Analizleri (N₄)

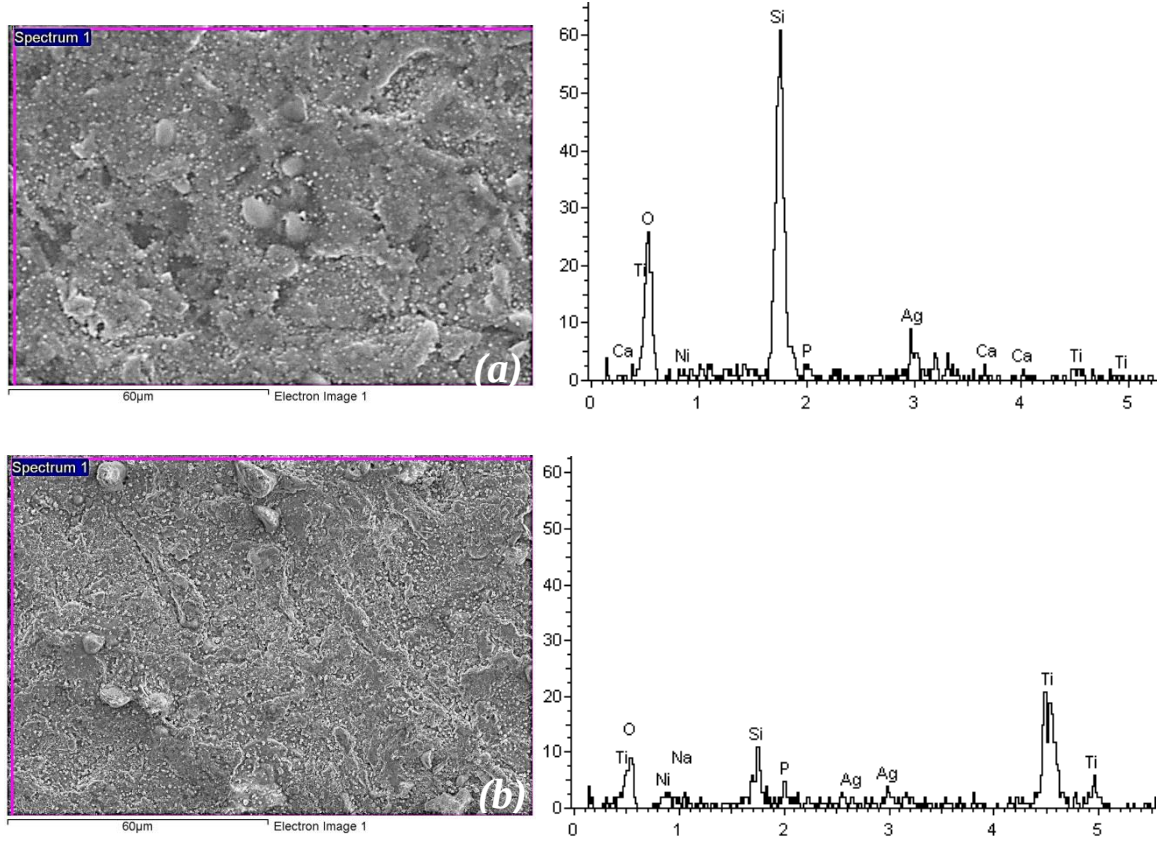


Şekil 3.65. BG-Ag kaplı Ni-Ti numunesinin (N₄), korozyon öncesi (a,b) ve korozyon sonrası (c,d) SEM görüntüleri.

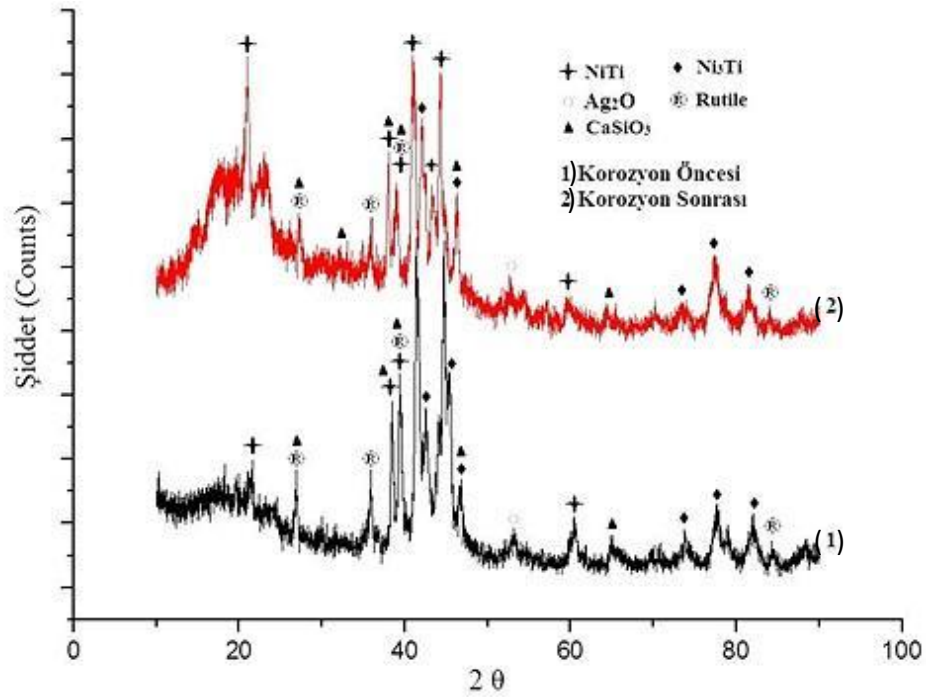


Şekil 3.66. BG-Ag kaplı Ni-Ti numunesinin (N₄), korozyon sonrası SEM görüntüsü (çukurcuk oluşumu).

Şekil 3.65’ de Ni-Ti altlıklar üzerine BG-Ag kaplama yapılan N₄ numunelerine ait korozyon öncesi ve korozyon sonrası SEM görüntüleri verilmiştir. Numunelere ait korozyon öncesi SEM görüntüleri bize kaplamada çatlaksız bir yüzey morfolojisinin sağlandığını göstermektedir. Korozyon öncesi SEM görüntülerinde, kaplamada gözlenen küre-benzeri formlu yapının (Şekil 3.65 - b) korozyon sonrası bozulduğu görülmektedir (Şekil 3.65 - d).



Şekil 3.67. BG-Ag kaplı Ni-Ti numunesinin (N_4), korozyon öncesi (a) ve korozyon sonrası (b) EDX spektrumları.



Şekil 3.68. BG-Ag kaplı Ni-Ti numunesinin (N_4), korozyon öncesi (1) ve korozyon sonrası (2) XRD spektrumları.

Tablo 3.21. BG-Ag kaplı Ni-Ti numunesinin (N₄), korozyon öncesi ve korozyon sonrası EDX kantitatif elemental analiz sonuçları.

N ₄	Element (% Atom)							
	O	P	Ca	Si	Na	Ag	Ti	Ni
Korozyon Öncesi (a)	76,82	0,90	0,25	19,28	-	1,77	0,63	0,36
Korozyon Sonrası (b)	59,53	0,27	-	11,50	3,45	-	23,67	1,57

Korozyon BG-Ag dubleks kaplamada çukurcuk oluşumuna neden olmuştur. Şekil 3.66’ da kaplamada korozyonun etkisiyle oluşan çukurcukların SEM görüntüleri ve Şekil 3.67 ve Tablo 3.21’ de N₄ grubuna ait korozyon öncesi ve korozyon sonrası EDX analiz sonuçları verilmiştir. EDX analizlerinde dubleks kaplama olan Ag’ nin korozyon sonrası tamamen kaybolduğu görülmektedir. Korozyon sonrası Si-P-Ca oranlarındaki düşüş, korozyonun yüzey kaplaması üzerinde yol açtığı tahribatı göstermektedir. Ti-Ni oranlarının korozyon sonrası artış göstermesi korozyonun Ni-Ti altlık yüzeyine ulaştığını göstermektedir.

3.5. Kaplama Kalınlık Analizleri

Çalışmalar kapsamında yapılan farklı altlıklar ve farklı içeriklerdeki kaplamalara ait kalınlık ölçümlerinden elde edilen değerler Tablo 3.22 - 3.23, Şekil 3.69’ da ve kaplama ölçümlerine ait optik mikroskop görüntüleri ise Şekil 3.70 – 3.81’ de verilmiştir. Optik görüntüler, kaplama-altlık ayrımı daha rahat görüntülenebildiği için, Pseudo-Color modunda alınmıştır. REX-734 ve Ni-Ti numune gruplarında yapılan kaplama ölçümleri sonuçları ayrı başlıklar halinde verilmiştir.

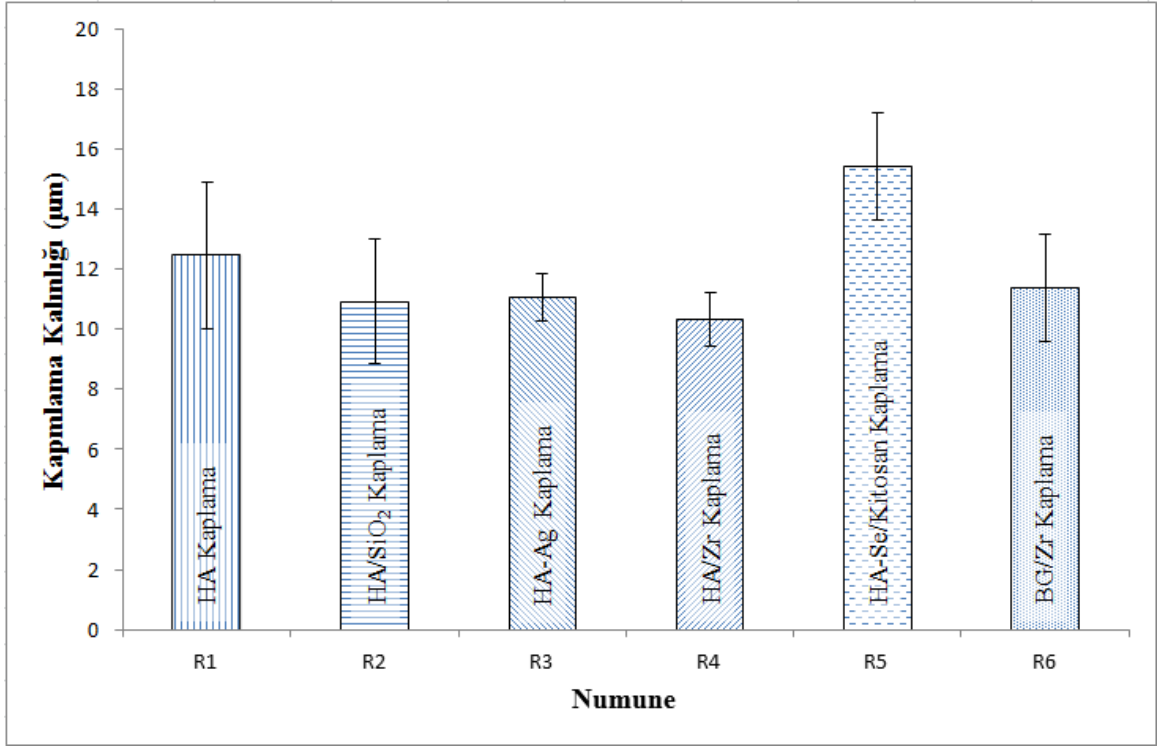
3.5.1. REX-734 Grubu Numunelere Ait Kaplama Kalınlık Analizleri

1-7 grupları arasında yapılan kaplamalardan elde edilen dikey kesit yönünde görüntüler üzerinde yapılan ölçümler sonucunda, REX-734 altlıklar üzerine yapılan kaplamaların kalınlıklarının yaklaşık 10-15 μm mertebesinde olduğu belirlenmiştir. Elde edilen ortalama kalınlık değerleri Tablo 3.22’ de verilmiştir. Kaplama ölçümleri yapılırken optik mikroskop görüntüleri kullanılmış ve görüntüler üzerinden yapılan ölçümlerin ortalamaları alınmıştır. Yapılan ölçümler esnasında elde edilen görüntüler Şekil 3.70 – 76’ da verilmiştir. REX-734 grubu tüm numunelerde mikrometre cihazı ile yapılan ölçümler de optik görüntüleri doğrulamaktadır.

Şekil 3.70’ de REX-734 kaplamasız numuneye ait kesit görüntüsü verilmiştir. Kaplamalı numune görüntüleriyle karşılaştırıldıklarında yüzeyin düzgün bir şekilde devam ettiği görülmektedir.

Tablo 3.22. REX-734 Grubu numunelere ait kaplama kalınlık değerleri.

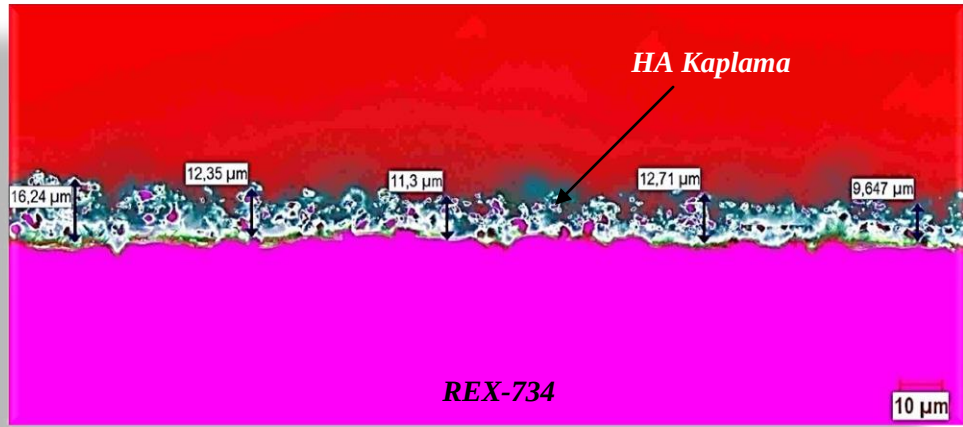
Grup	Numune	Altlık	Kaplama	Ortalama Kalınlık (μm)
Grup 1	R ₀	REX-734	Kontrol (Kaplamasız)	-
Grup 2	R ₁	REX-734	HA	12,4
Grup 3	R ₂	REX-734	HA/SiO ₂	10,9
Grup 4	R ₃	REX-734	HA/Ag	11,1
Grup 5	R ₄	REX-734	HA/Zr	10,3
Grup 6	R ₅	REX-734	HA/Se/Kitosan	15,4
Grup 7	R ₆	REX-734	BG/Zr	11,4



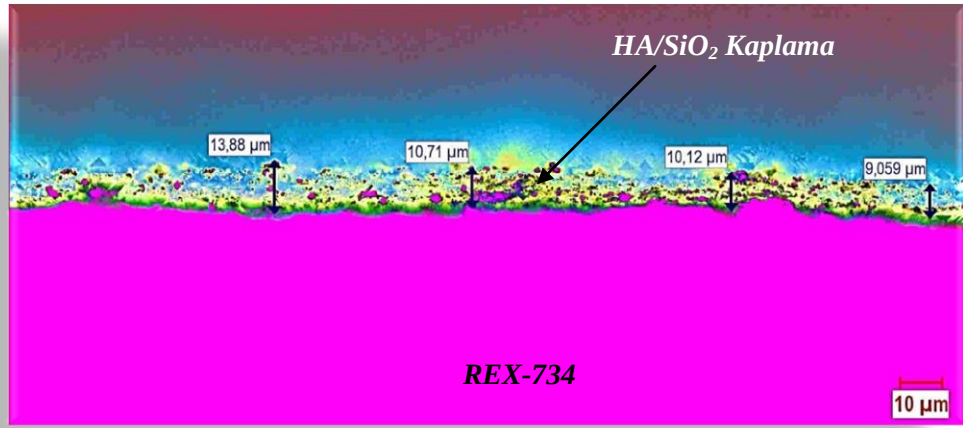
Şekil 3.69. REX-734 grubu numunelerin kaplama kalınlık ölçüm sonuçları.



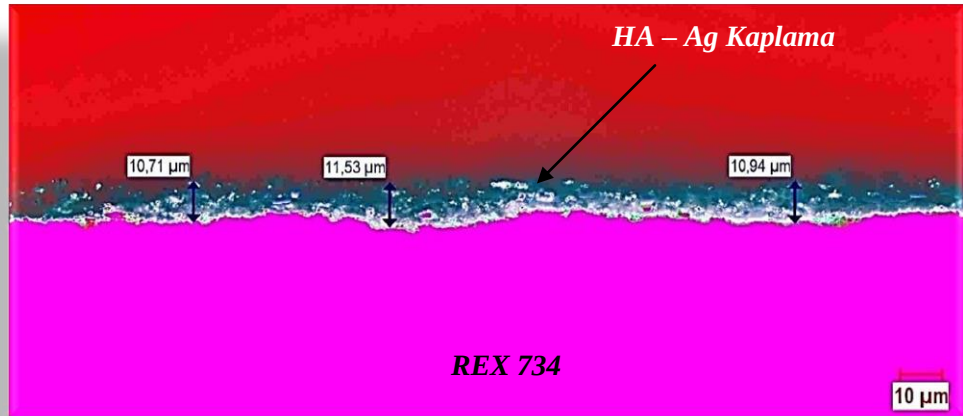
Şekil 3.70. REX-734 kaplamasız numune (R_0), kalınlık kesit görüntüsü (X500).



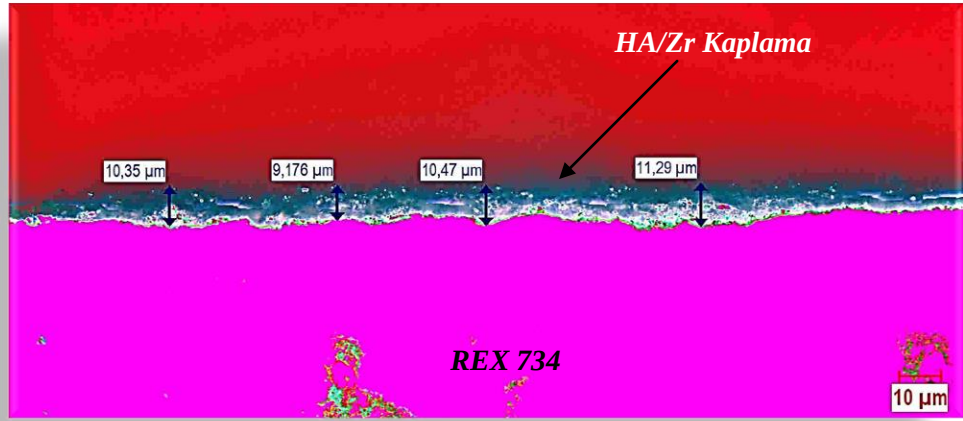
Şekil 3.71. REX-734 / HA kaplama (R_1), kalınlık kesit görüntüsü (X500).



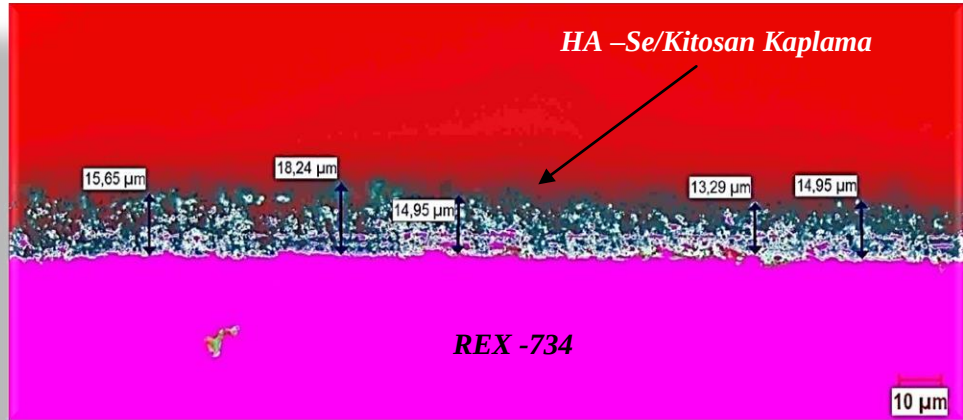
Şekil 3.72. REX-734 / HA-SiO₂ kaplama (R_2), kalınlık kesit görüntüsü (X500).



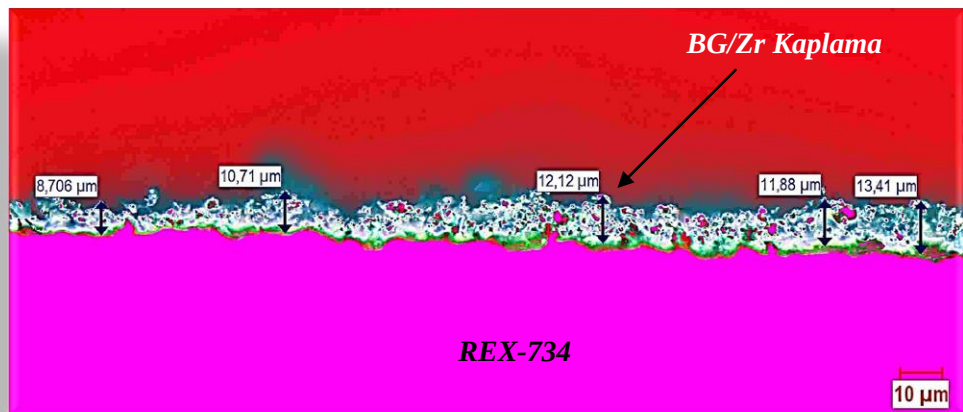
Şekil 3.73. REX-734 / HA-Ag kaplama (R_3), kalınlık kesit görüntüsü (X500).



Şekil 3.74. REX-734 / HA-Zr kaplama (R_4), kalınlık kesit görüntüsü (X500).



Şekil 3.75. REX-734 / HA-Se-Kitosan kaplama (R_5), kalınlık kesit görüntüsü (X500).



Şekil 3.76. REX-734 / BG - Zr kaplama (R_6), kalınlık kesit görüntüsü (X500).

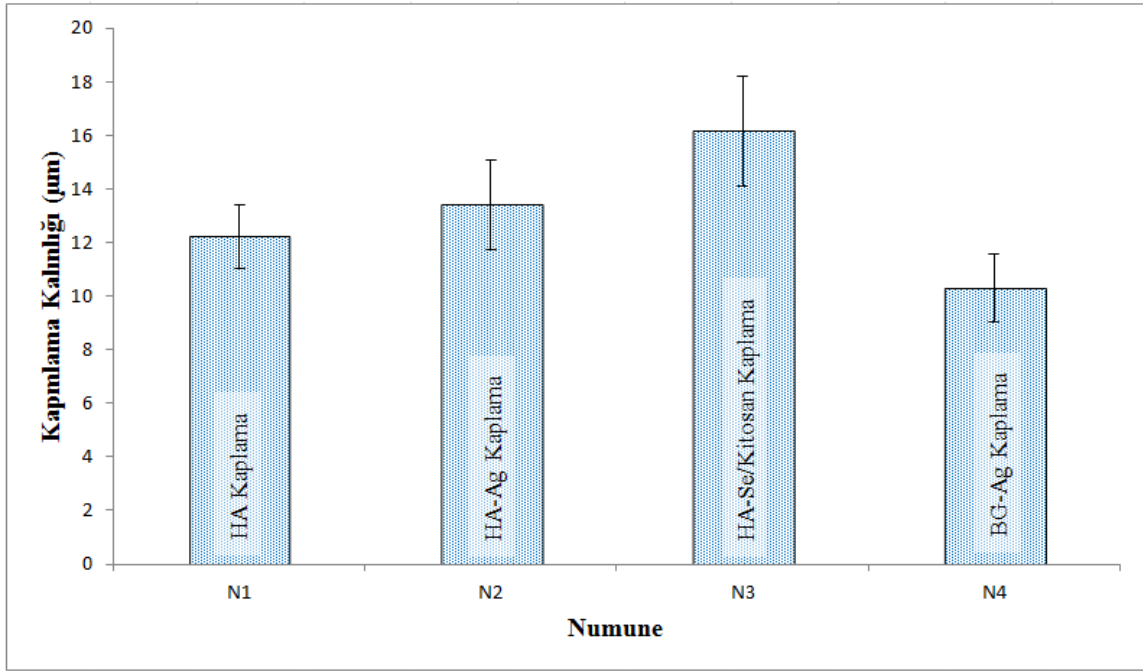
REX-734 grubu numunelerde görüntüler incelendiğinde, gözenekli yapıdaki kaplamaların numune yüzeyinden fark edilir bir şekilde ayırt edilebildiği görülmektedir. Kalınlık ölçümleri yapılırken yüzey hattı ile kaplamaların tepe noktaları dikkate alınmıştır. Mikrometre ve optik görüntülerde yapılan ölçümler birlikte değerlendirilerek bu gruptaki numunelerin kaplama kalınlıkları yaklaşık olarak 10 - 15 μm olduğu tespit edilmiştir.

3.5.2. Ni-Ti Grubu Numunelere Ait Kaplama Kalınlık Analizleri

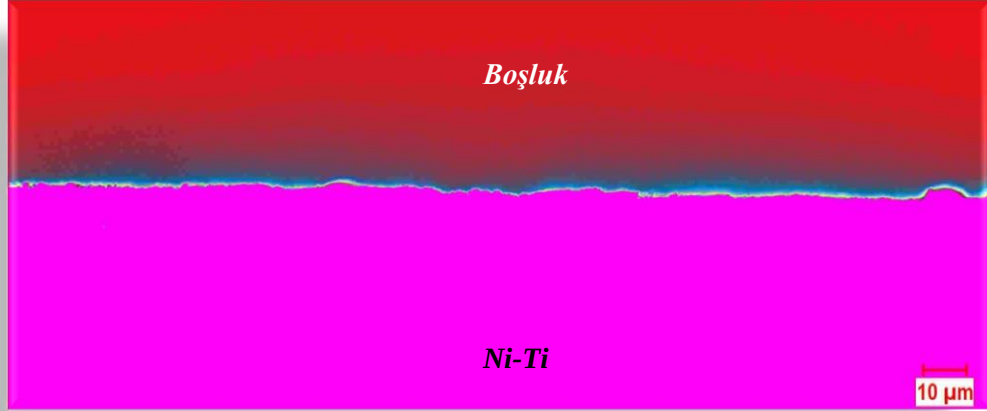
7-10 grupları arasında Ni-Ti altlıklar üzerine yapılan kaplamalar üzerinde yapılan ölçümler sonucunda elde edilen kaplama filmi kalınlık değerleri, REX-734 grubuna benzer sonuçlar vermiştir. Elde edilen ortalama film kalınlık değerleri Şekil 3.77 ve Tablo 3.23’ de, kalınlık ölçümlerinin yapıldığı optik görüntüler ise Şekil 3.78 – 82’ de verilmiştir. Ni-Ti numuneye ait çıplak yüzey görüntüsü de Şekil 3.78’ de verilmiştir. Kaplamasız yüzeyde REX-734 grubuna benzer olarak yüzeyin düzgün bir şekilde devam ettiği görünmekte ve yüzey hattı belirgin bir şekilde gözlenmektedir. Bununla birlikte yüzey hattındaki dalgalı yapıya kaplama öncesi uygulanan yüzey işlemlerinden kumlama işleminin neden olduğu düşünülmektedir. Kumlama işlemi esnasında yüzeye yüksek basınçla çarpan SiO_2 taneleri, yüzeyde bölgesel deformasyonlara neden olmuş ve Şekil 3.78’ de görülen dalgalı yüzey morfolojisi oluşmuştur.

Tablo 3.23. Ni-Ti Grubu numunelere ait kaplama kalınlık değerleri.

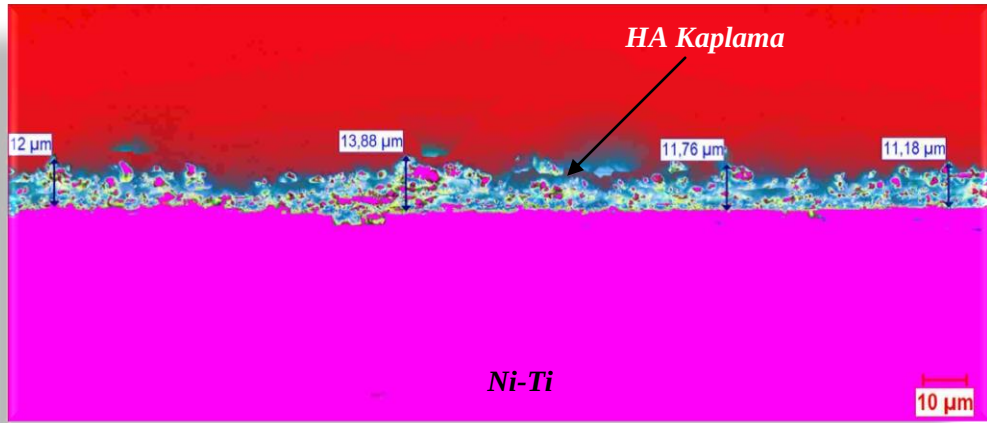
Grup	Numune	Altlık	Kaplama	Ortalama Kalınlık (μm)
Grup 7	N ₁	Ni-Ti	HA	12,2
Grup 8	N ₂	Ni-Ti	HA/Ag	13,4
Grup 9	N ₃	Ni-Ti	HA/Se/Kitosan	16,1
Grup 10	N ₄	Ni-Ti	BG/Ag	10,3



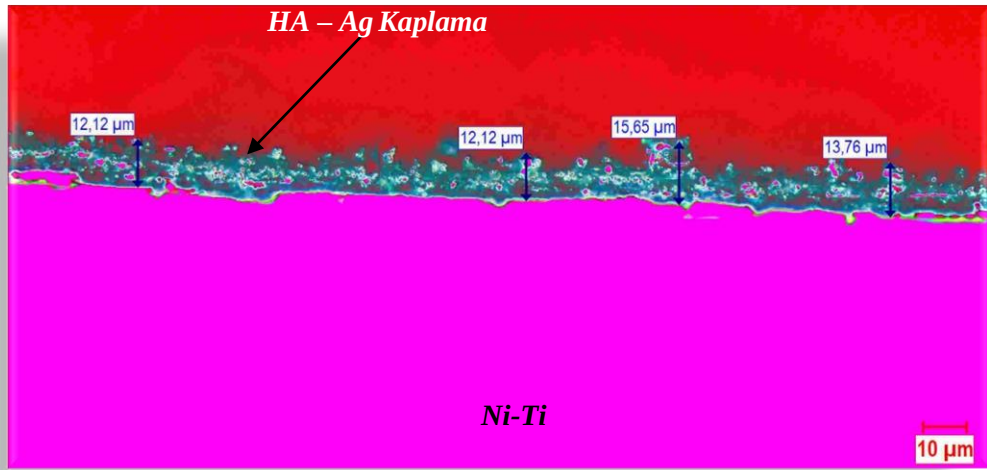
Şekil 3.77. Ni-Ti grubu numunelerin kaplama kalınlık ölçüm sonuçları.



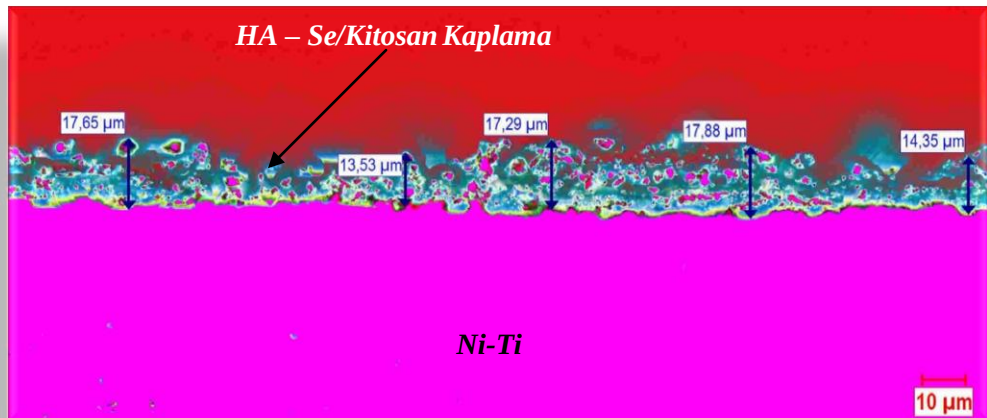
Şekil 3.78. Ni-Ti kaplamasız numune (N_0), kalınlık kesit görüntüsü (X500).



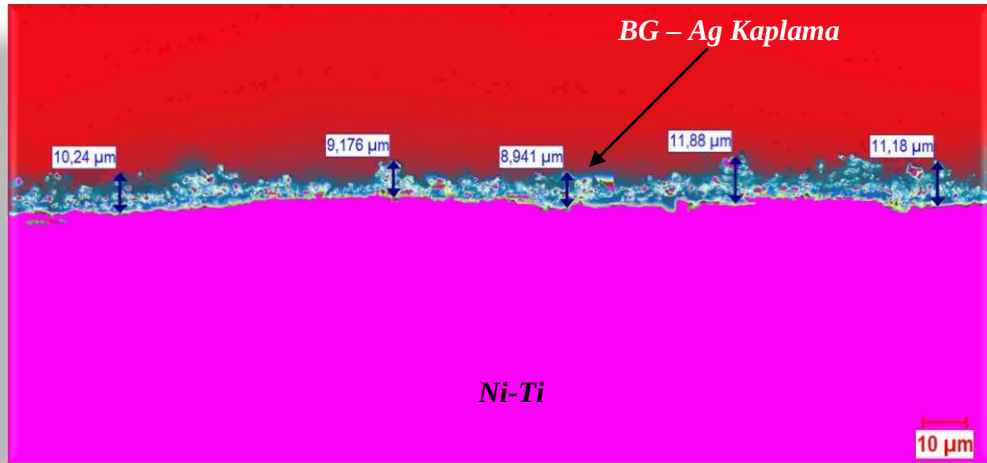
Şekil 3.79. Ni-Ti / HA kaplama (N₁), kalınlık kesit görüntüsü (X500).



Şekil 3.80. Ni-Ti / HA – Ag kaplama (N₂), kalınlık kesit görüntüsü (X500).



Şekil 3.81. Ni-Ti / HA – Se Kitosan kaplama (N₃), kalınlık kesit görüntüsü (X500).



Şekil 3.82. Ni-Ti / BG – Ag kaplama (N₄), kalınlık kesit görüntüsü (X500).

Kaplama kalınlık ölçüm sonuçları incelendiğinde REX-734 ve Ni-Ti grubu numunelerin benzer kalınlık değerleri verdiği ve her iki grupta da kaplama kalınlıklarının yaklaşık 10 - 15 µm olduğu görülmektedir. Her iki grupta da dubleks kaplama olan HA / Se - Kitosan (R₅ ve N₃) numunelerinde, kaplama kalınlığının diğer kaplamalara göre biraz daha yüksek değerlere sahip olduğu görülmektedir. Bunun nedeninin iki tabakalı kaplama yapısı olduğu düşünülmektedir. Bölüm 2’ de de belirtildiği gibi R₅ ve N₃ numunelerine önce HA kaplanmış ve sinterlenmiş ardından HA kaplı yüzeye ikincil tabaka olarak Se-Kitosan kaplanmıştır. Ni-Ti altlıkların kullanıldığı N grubu numunelerde bir diğer dubleks kaplama olan HA-Ag kaplamalarda da sadece HA kaplanmış numunelere göre daha yüksek ortalama kalınlık değeri elde edilmiştir.

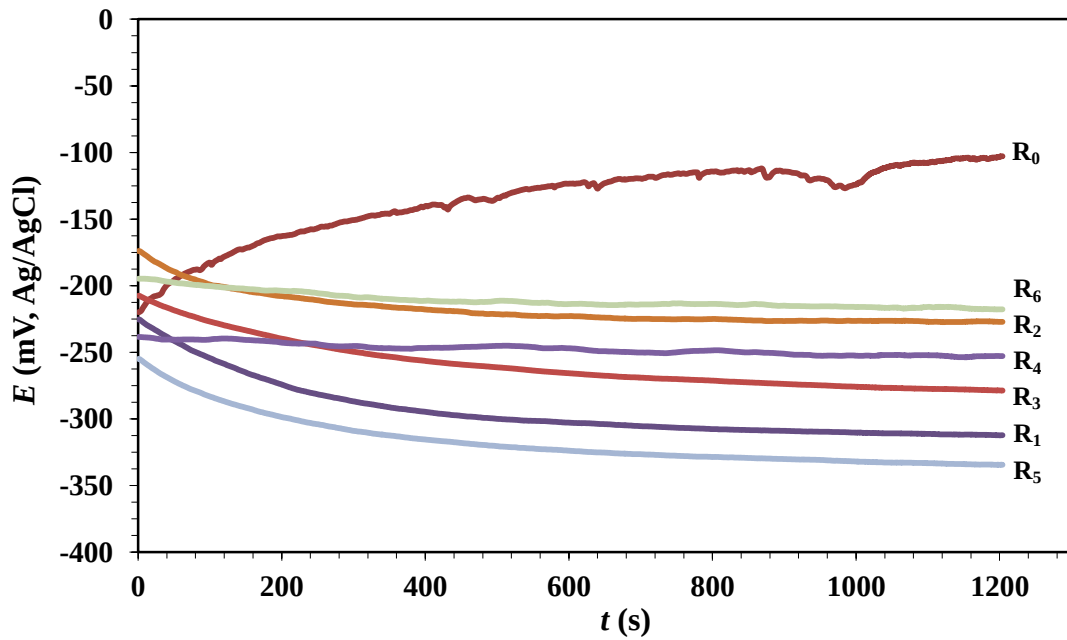
3.6. Korozyon Testleri

Yapılan biyoseramik kaplamaların temel hedeflerinden birisi de, kaplama yapılan metalik implantların korozyon dayanımlarını iyileştirebilmektir. İmplantların direkt kullanımında implant-doku etkileşimi neticesinde meydana gelen iyon salınımlarının dokularda oluşturabileceği risklerden literatür kısmında bahsedilmiştir. İmplantların biyoaktif olan biyoseramiklerle kaplanması ile doku-implant etkileşimi yerine, risksiz olan doku-kaplama etkileşimi ve korozyon açısından implantı koruyacak bir kaplama tabakası sağlanmış olacaktır. Aynı zamanda fiksasyon sonrası implant malzemelerde

meydana gelen korozyon, implant gevşemesine yol açabilir. Korozyon özelliklerinin iyileştirilmesi, bu problemin önüne geçilebilmesi için de oldukça önemlidir. Korozyon özellikleri incelenirken REX-734 ve Ni-Ti numune grupları ayrı başlıklar altında değerlendirilmiştir.

3.6.1. REX-734 Grubu Numunelerin Korozyon Testleri

Şekil 3.83’ de REX-734 taban malzeme üzerine uygulanmış biyoaktif kompozit kaplamaların in-vitro şartlar altında Ringer çözeltisi içerisindeki karşılaştırmalı açık devre potansiyel (OCP) değişimleri görülmektedir.

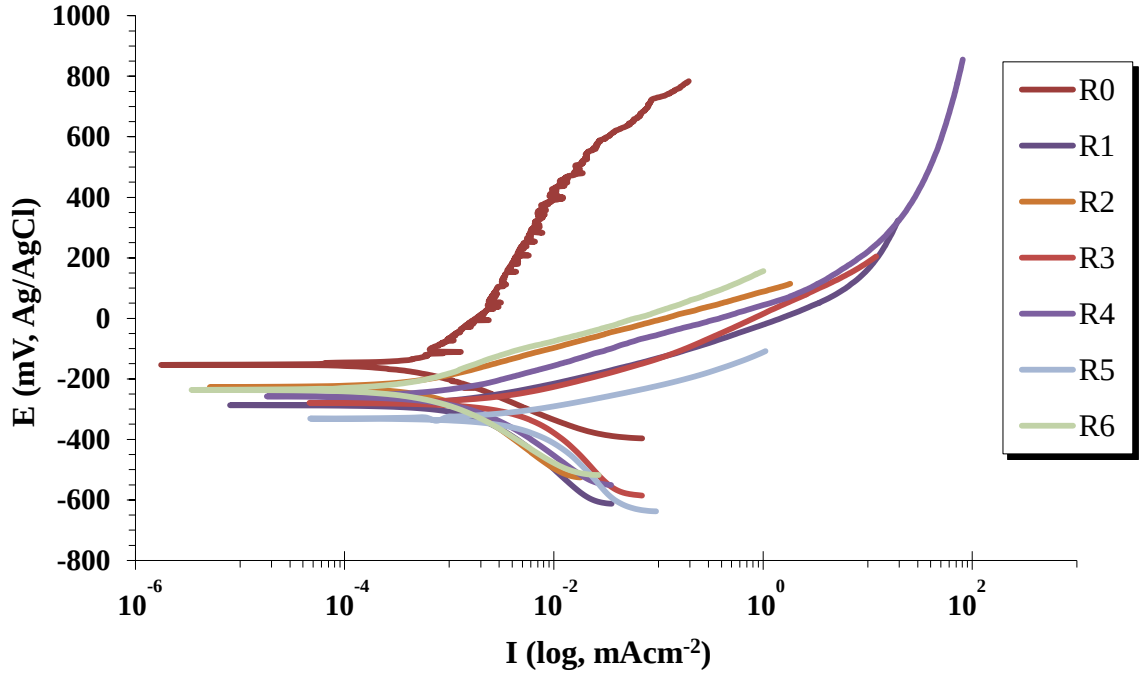


Şekil 3.83. REX-734 grubu numunelere ait OCP test sonuçları

Şekil 3.83’ de verilen OCP eğrileri incelendiğinde ilk dikkati çeken durum tüm kaplama türleri için E_{ocp} değerlerinin zamana bağlı olarak azaldığı ve kaplanmamış taban malzemede ise E_{ocp} değerinin zamana bağlı olarak arttığıdır. Ancak, tüm eğrilerde yaklaşık 20 dakikalık bir daldırma süresi sonunda E_{ocp} değerlerinde önemli bir değişimin olmadığı görülmektedir. Kaplama türüne bağlı olarak, kaplamaların içinde bulundukları

Ringer solüsyonu ile kararlı hale ulaşma sürelerinin, kaplanmamış duruma oranla çok daha kısa sürede gerçekleştiği ve elde edilen potansiyel titreşim genliklerinin yine kaplanmamış duruma göre tüm kaplamalarda daha düşük olduğu anlaşılmaktadır. Kaplamaların E_{ocp} değerlerinin Ringer çözeltisi içerisinde zamana bağlı olarak başlangıç potansiyellerine oranla daha anodik potansiyellere doğru değişmesi, yüzeyde lokalize korozyonun varlığını göstermektedir. OCP eğrilerinde dikkati çeken diğer önemli nokta ise, tüm kaplama tipleri içerisinde HA/Zr kaplanmış REX-734 numunesinde (R_4) ve BG/Zr kaplanmış REX-734 numunesinde (R_6), kararlı duruma ulaşma süresinin diğerlerine oranla daha kısa oluşudur. Ancak, bu eğriler tek başına numunelerin korozyon özelliklerini kıyaslamakta yeterli değildir. Bu nedenle korozyon özellikleri, potansiyodinamik analizlerle elde edilen PDS eğrileriyle birlikte değerlendirilmiştir.

Şekil 3.84’ de farklı biyoaktif kompozit kaplamalar ile kaplanmamış REX-734 alaşımlarının Ringer çözeltisi içerisinde ve vücut sıcaklığındaki potansiyodinamik (PDS) polarizasyon eğrileri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Kaplamalar PDS yöntemi ile anodik yönde aşırı polarize edilmiştir. Bu işlemi yapmaktaki amaç, bir süre serbest korozyona uğrayan numuneler üzerindeki potansiyeli artırarak, korozyon farklılaşmalarını ortaya çıkarabilmektir. Potansiyodinamik polarizasyon yöntemi, metal yüzeyindeki kaplama ve zayıflayan bölgelerinden başlayarak meydana gelen korozyonunun elektrokimyasal tekniklerle incelenmesi, kaplamanın kalitesinin ve stabilitesinin belirlenmesinde oldukça faydalı bir yöntemdir. Farklı kaplama grupları için bu eğrilerden hesaplanan bazı korozyon parametreleri (E_{ocp} , E_{corr} , I_{corr} , β_A ve β_C) Tablo 3.24’ de verilmiştir.



Şekil 3.84. REX-734 grubu numunelere ait PDS test sonuçları.

Tablo 3.24. REX-734 grubu numuneler için OCP ve PDS testlerinden elde edilen bazı korozyon parametreleri

Numune	E _{ocp} (mV)	E _{corr} (mV)	I _{corr} (x 10 ⁻⁹ A/cm ²)	β_A (x10 ⁻³ V/dec.)	β_C (x10 ⁻³ V/dec.)
R ₀ Kaplanmamış	-97	-153	1030	562,2	187,5
R ₁ HA	-313	-287	1650	88	263
R ₂ Ha/SiO ₂	-226	-227	795	142	232
R ₃ Ha/Ag	-284	-279	4210	115	262
R ₄ Ha/Zr	-251	-258	1220	116	205
R ₅ Ha/Se-Kitosan	-338	-331	3540	79	188
R ₆ BG/Zr	-217	-236	655	185	181

PDS eğrileri incelendiğinde, tüm kaplamalarda katodik bölgede potansiyelin arttığı ve akımın düzenli bir şekilde azaldığını gözlenmektedir. Bu durum tüm kaplamalarda aktivasyon kontrollü bir korozyon mekanizmasının olduğunu göstermektedir. Bu nedenle korozyon eğilimini belirlemede I_{corr} büyüklüklerini karşılaştırmak daha belirleyici olabilir. Kaplamasız numunede $1,03 \mu A$ olan I_{corr} değeri, HA kaplama ile birlikte $1,65 \mu A$ ’ e yükselmiştir. I_{corr} değerindeki bu artış yapılan HA kaplamanın, REX-734 altlığın korozyon hızını arttırdığını göstermektedir. Ancak değerlerin nA seviyesinde olması arada belirgin bir fark olmadığını göstermektedir. Bunun yanı sıra, yapılan HA kaplama ile birlikte anodik eğimin (β_A) $562,2 \times 10^{-3} V/dec.$ ’ den $88 \times 10^{-3} V/dec.$ ’ e düşmesi HA kaplı numunede kaplamasız numuneye kıyasla anodik eğimin ve dolayısıyla yüzeydeki anodik aktivitelerin azaldığını göstermektedir. Sonuç olarak yapılan HA kaplamanın korozyon dayanımında beklenen artışı sağlamadığı görülmüştür. 316L altlıklara yapılan $Y_2O_3 - Zr$ içeren HA kaplamalarda [122] ve plazma spreyle yapılan HA-Nb kaplamalarda da [123] buna benzer sonuçlar rapor edilmiştir.

Korozyon dayanımında beklenen artışın görülmemesinin kaplamanın gözenekli yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. Gözenekli yapıdaki kaplama morfolojisinin HA kaplamanın korozyon koruyuculuğunu olumsuz yönde etkilediği ve kaplamalı numune yüzeyinde lokalize korozyona neden olduğu düşünülmektedir. Bu gözenekler, elektrolitin (Ringer Çözeltisi) durgun kaldığı bölgelerdir ve zaman içerisinde bu porozitelerin iç kısımları oksit yapılı korozyon ürünleri ile kapanabilmektedir. Bu bölgedeki Cl^- iyonları yüzeyin diğer bölgelerine göre artarsa, bu bölgeler oksit filminin çözünürlüğünün ve yüzey iletkenliğinin arttığı lokalize bölgeler haline gelebilmektedir. Diğer bir ifade ile bu poroziteler, tercihli korozyon bölgeleri olarak ta hareket edebilmektedir. HA kaplı numunede, E_{ocp} değerlerinin zamana bağlı olarak daha anodik potansiyellere doğru değişmesi, lokalize korozyonun varlığını desteklemektedir. Tablo 3.24’ e göre, yalnız HA kaplı numune ile karşılaştırıldığında, HA içerisine Se-Kitosan (R_5) ve Ag (R_3) katılması ile elde edilen kompozit kaplamalar, REX-734 taban malzemenin korozyon hızını artırmıştır. Buna mukabil, SiO_2 (R_2) ve Zr (R_4) katkısı ile hazırlanan HA katkılı biyoaktif kaplamalar ise taban malzemenin korozyon hızını azaltmaktadırlar. Bu durum kompozit kaplamalar üretilirken HA’ya katılacak olan bileşenlerin, HA’nın korozyonu açısından iki zıt etki gösterdiği şeklinde açıklanabilir.

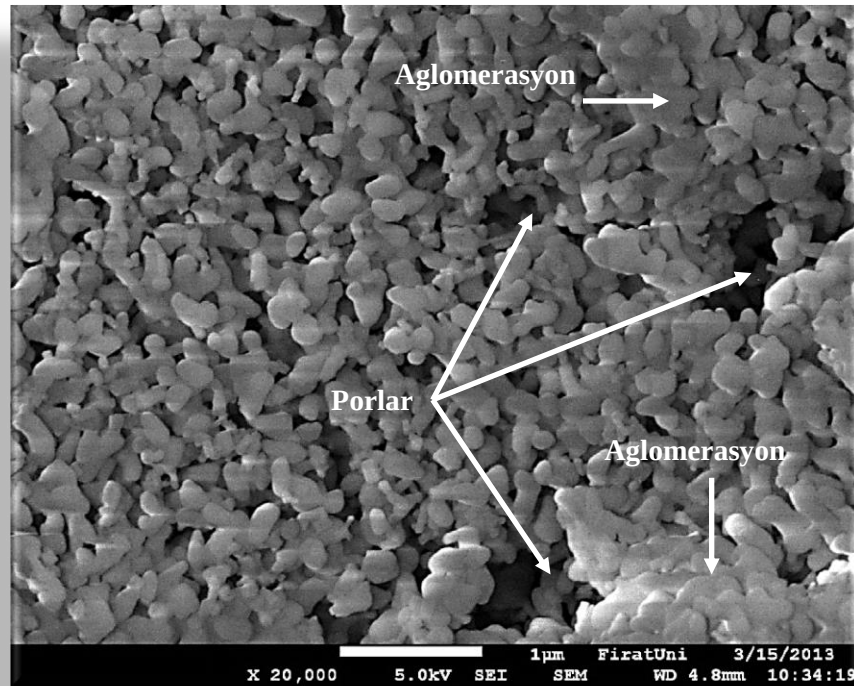
Diğer bir ifade ile; R₂ ve R₄ kaplamalar ile HA içerisine katılan SiO₂ ve Zr bileşenleri HA'nın bilinen poroz yapısındaki gözenekleri kapatarak korozif ürünlerin taban malzemeye ulaşmasını ve bu ürünlerin yüzeyden ayrılmasını yavaşlatmaktadır. Ayrıca, Tablo 3.24' de, R₂ ve R₄ kaplamaların birbirine çok yakın açık devre potansiyel değerlerine sahip olduğu görülmektedir. HA katkılı kaplamalar ile Bioglass bazlı kaplama karşılaştırıldığında, Bioglass esaslı kaplamaların HA katkılı olanlara oranla çok daha stabil bir yüzey koruyuculuğuna sahip olduğu söylenebilir.

Tüm bu durumlar birlikte değerlendirildiğinde, bu üç kaplama türünün (R₂, R₄ ve R₆) diğerlerine göre yüzeylerde daha kararlı, ayrıca daha düşük oranda poroz bir koruyucu oksit filmi ile kaplandığı söylenebilir. Bu üç kaplama tipi birbiri ile kararlılık açısından karşılaştırıldığında, E_{ocp} (-226 mV) ve E_{corr} (-227 mV) değerleri birbirine oldukça yakın olan R₂ numunesinin yüzey oksit filminin diğerlerine oranla daha kararlı olduğu söylenebilir. Bununla beraber, taban malzeme tüm numunelerde aynı olmasına rağmen, bütün numunelerde I_{corr} değerlerinin geniş bir dağılım aralığında farklılıklar göstermesi, korozyon hızının her numune için değişken olduğunu göstermektedir. Bu durum lokalize korozyonun karakteristik özelliğidir. Farklı yüzey modifikasyon işlemi uygulanmış aynı tür numunelerin aynı elektrolit içerisinde beklemesi sonucunda, elektrokimyasal ölçümlerdeki (E_{corr} ve I_{corr}) verilerin artması, yüzey kompozisyonuna bağlı olarak tehlikeli lokalize korozyon eğilimlerinin artışı ve hızlanmasını işaret eder. Tüm kaplamalar içinde en yüksek negatif korozyon potansiyeline ve korozyon akım yoğunluğuna sahip R₃ ve R₅ kaplamaların korozyon açısından en duyarlı, diğer bir ifade ile direnci en zayıf numuneler olduğu söylenebilir. Özellikle kaplanmamış R₀ numunesi ile karşılaştırıldıklarında, HA kaplamalara Se/Kitosan ve Ag bileşenlerinin katılması, lokalize korozyonun artış göstermesine etki ettiğini göstermektedir.

Tablo 3.25. REX-734 grubu numunelere ait Korozyon Hızı ve Polarizasyon Direnci değerleri.

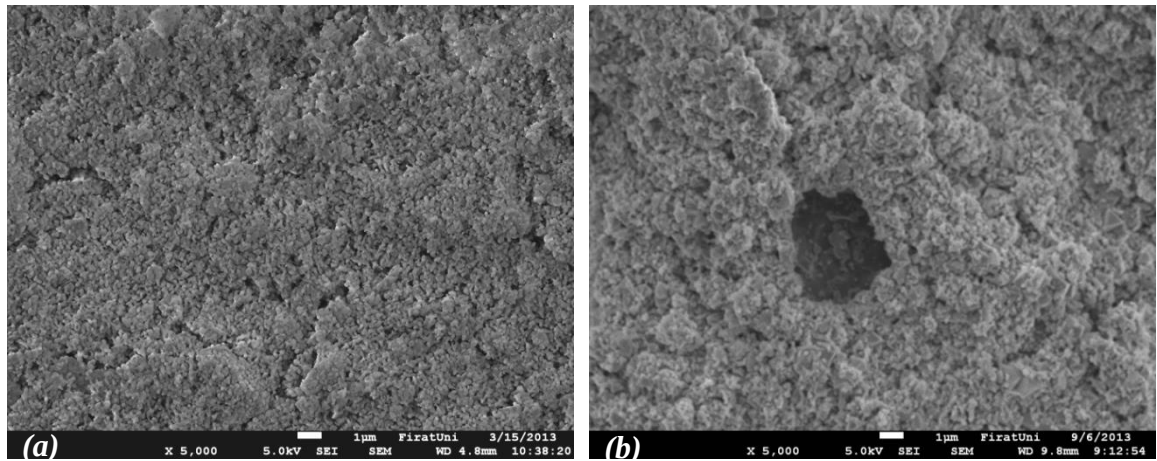
Numune		Korozyon Hızı (mpy)	R _p (x10 ³ ohms.cm2)
R ₀	Kaplanmamış	4640	53,93
R ₁	HA	5940	18,94
R ₂	Ha/SiO2	3439	45,73
R ₃	Ha/Ag	17740	8,02
R ₄	Ha/Zr	1477	21
R ₅	Ha/Se-Kitosan	4254	6,35
R ₆	BG/Zr	3054	53,4

Tablo 3.25’ de yapılan biyoseramik kaplamalara ait korozyon hızı ve polarizasyon direnci değerleri verilmiştir. HA kaplamaya yapılan SiO_2 katkısı korozyon direncini artırmış ve dolayısıyla korozyon hızını azaltmıştır. Bunun nedeninin HA kaplamalara yapılan SiO_2 katkısının yüzey morfolojisindeki gözenek yoğunluğunu azaltması olduğu düşünülmektedir. HA kaplamadaki SiO_2 katkısının gözenek yoğunluğunu azalttığı SEM incelemelerinde belirtilmişti. Benzer şekilde HA içerisine Zr ilavesinin yapıldığı R_4 numunesinde de polarizasyon direnci artmış ve korozyon hızı azalmıştır. HA’ ya yapılan dubleks kaplamalarda ise tersi sonuçlar elde edilmiştir. Dubleks kaplamalarda (HA/Ag ve HA/Se-Kitosan) asıl amaç, korozyon dayanımını iyileştirmekten ziyade kaplamanın antibakteriyal etkilerini arttırmaktır. Bu nedenle dubleks kaplamaların korozyon direncinde negatif yönde etkisinden daha çok antibakteriyal etkileri dikkate alınmıştır. Bir diğer biyoseramik kaplama olan BG/Zr kaplamalarda ise kaplamasız numuneye benzer polarizasyon direnci değerleri elde edilmiştir.



Şekil 3.85. HA kaplı REX-734 numunesinin (R_1), korozyon öncesi SEM görüntüsü

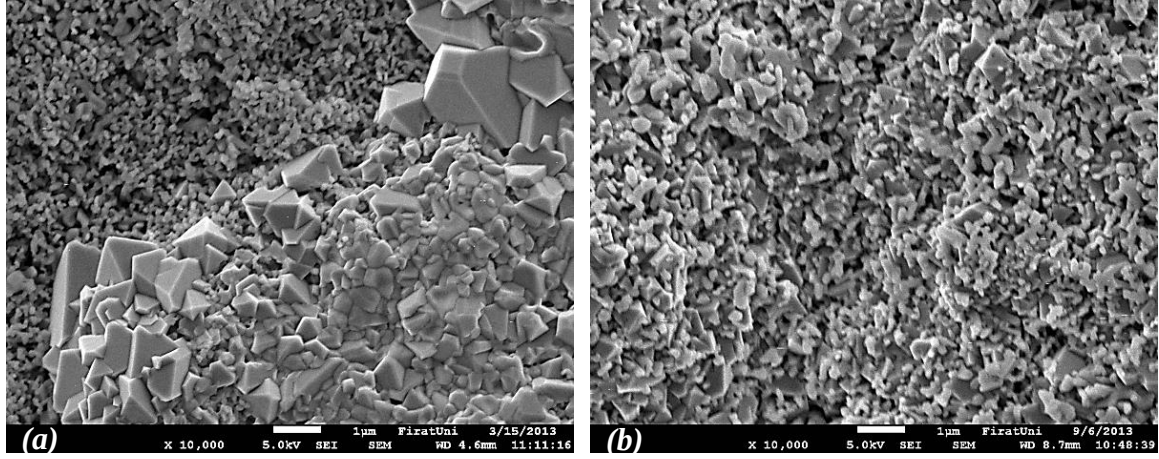
Şekil 3.85 incelendiğinde, numune yüzeyinde HA tanelerinin küre-benzeri formu ve sinterleme ile sağlanmış olan taneler arası bağlantılar (aglomerasyon) gözlenmektedir. Bununla birlikte, HA kaplamada gözenekler ve bölgesel farklılıklar dikkat çekmektedir. Her ne kadar, homojen olmayan bu yapı biyoseramik kaplı implantlarda osteointegrasyonu kolaylaştırıp, kaplama/doku etkileşiminde dokunun kaplamaya bağlanmasını kolaylaştırırsa da bu poroziteler, genellikle elektrolitin (Ringer çözeltisinin) durgun kaldığı bölgelerdir ve zaman içerisinde bu porozitelerin iç kısımları oksit yapılı korozyon ürünleri tarafından kapatılabilmektedir. Şayet, oksit ürünlerinin ihtiva ettiği Cl^- iyonları miktarı implantın diğer bölgelerine göre artarsa, bu bölgeler oksit filminin çözünürlüğünün ve yüzey iletkenliğinin arttığı lokalize yerler haline gelebilmektedir. Diğer bir ifade ile, bu poroziteler tercihi korozyon bölgeleri olarak da hareket edebilmektedirler (Şekil 3.86).



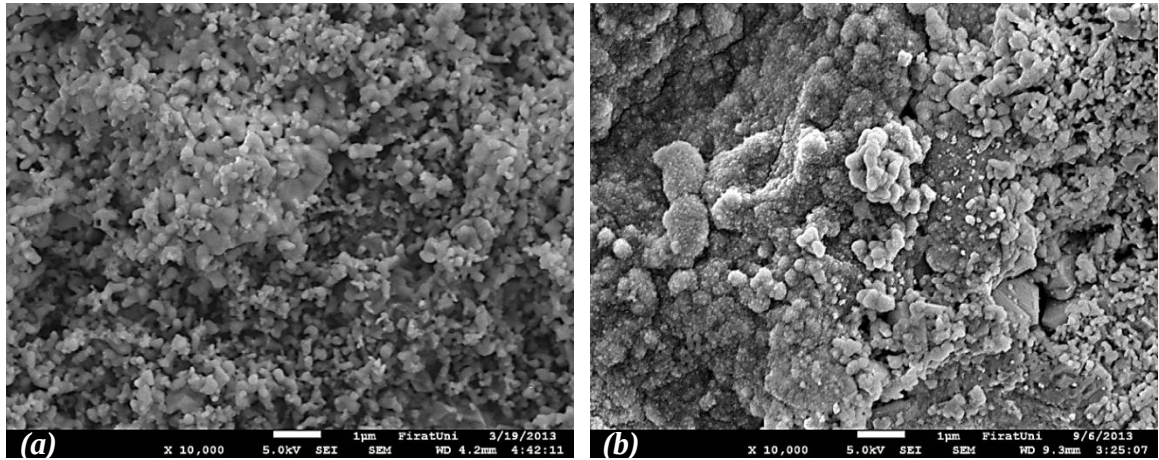
Şekil 3.86. HA kaplı REX-734 numunesi (R_1), (a) korozyon öncesi ve (b) sonrası yüzey morfolojileri.

HA bazlı kompozit kaplamalarda (R_2 , R_3 , R_4 ve R_5) korozyon sonrası yapılan mikroyapısal incelemelerde, kaplamalarda lokalize korozyon dağılımının yüzey boyunca homojen olmadığı görülmektedir (Şekil 3.87 – 3.90). Bu durum yüzeyde sürekli değişen mikro lokal piller oluşumunu göstermektedir, buna bağlı olarak da korozyon izleri yüzeyin farklı yerlerinde farklı hızlarda ve büyüklüklerde seyretmektedir (Şekil 3.87 - b, 3.88 – b, 3.89 – b, 3.90 - b). Bütün bu dinamik değişimler, elektrokimyasal verilerdeki değişim hızının büyümesi ve veri saçılmaları ile kendini gösterir (Tablo 3.24). Bu durum en açık olarak R_3 numunesinde görülmektedir (Şekil 3.88 - b). Kaplama içerisindeki boşluk oranının azalması ile bu saçılma oranı da gittikçe azalmıştır. R_2 , R_4 ve R_6

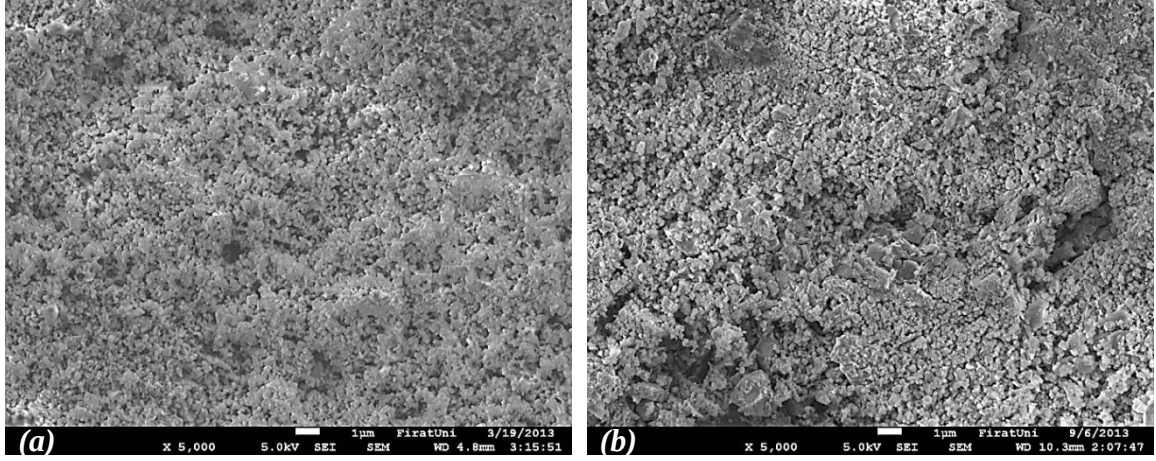
numunelerinde elde edilen korozyon akım yoğunluklarında gözlenen azalış da bu bulguyu desteklemektedir. Bu durum en belirgin olarak kendini R₂ numunesinde göstermektedir (Şekil 3.87 - a).



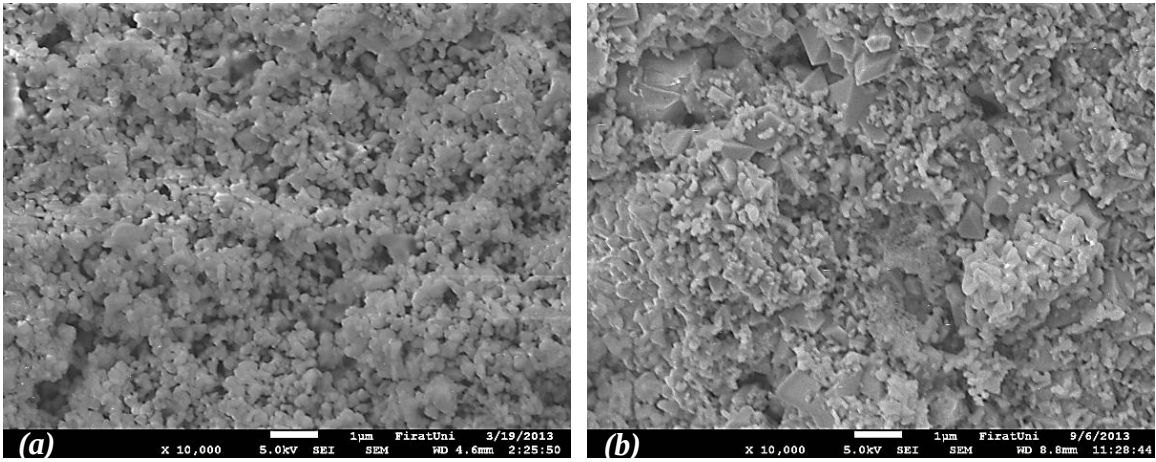
Şekil 3.87. HA-SiO₂ kaplamalı numunenin (R₂), (a) korozyon öncesi ve (b) sonrası karşılaştırmalı yüzey morfolojileri.



Şekil 3.88. HA-Ag kaplamalı numunenin (R₃), (a) korozyon öncesi ve (b) sonrası karşılaştırmalı yüzey morfolojileri.



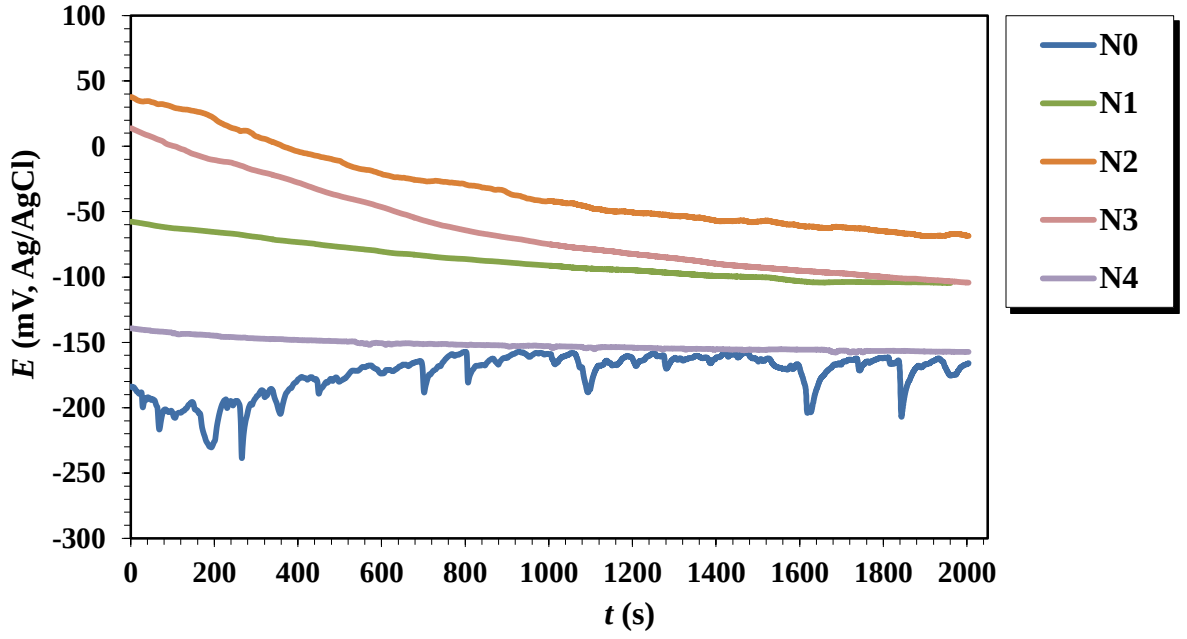
Şekil 3.89. HA-Zr kaplamalı numunenin (R₄), (a) korozyon öncesi ve (b) sonrası karşılaştırmalı yüzey morfolojileri.



Şekil 3.90. HA-Se/Kitosan kaplamalı numunenin (R₅), (a) korozyon öncesi ve (b) sonrası karşılaştırmalı yüzey morfolojileri.

3.6.2. Ni-Ti Grubu Numunelerin Korozyon Testleri

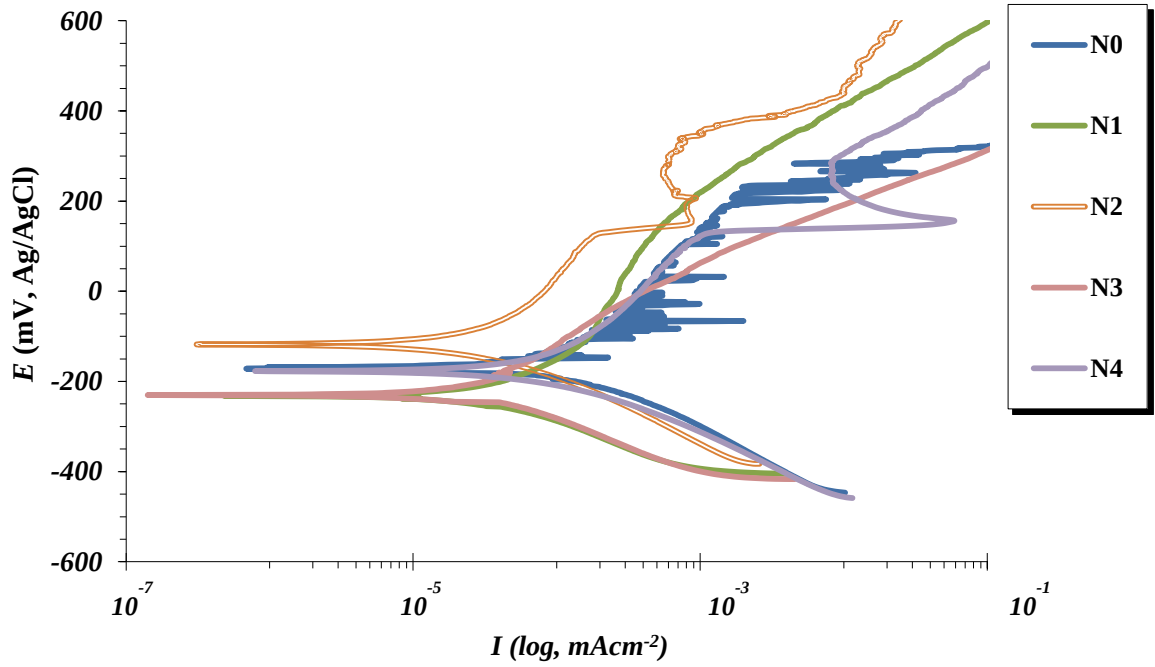
Şekil 3.91’ de Ni-Ti taban malzeme üzerine uygulanmış biyoaktif kompozit kaplamaların 37°C’ de Ringer çözeltisi içerisindeki karşılaştırmalı *E-t* (Potansiyel-Zaman) (OCP) değişimleri görülmektedir.



Şekil 3.91. Ni-Ti grubu numunelere ait OCP test sonuçları.

Şekil 3.91’ de verilen OCP eğrilerinde, kaplanmamış numune (N_0) hariç diğer tüm numunelerin zamana bağlı olarak daha negatif potansiyellere (daha aktif değerlere) kaydığı görülmekte olup, bu etki en çok N_2 ve N_3 numunelerinde belirginleşmektedir. Kaplama türüne bağlı olarak, N_1 ve N_4 kaplamaların içinde bulundukları korozyon ortamı ile kararlı hale ulaşma sürelerinin daha kısa olduğu ve yine bu numunelerde başlangıç OCP değerlerine oranla önemli bir fark oluşmadığı anlaşılmaktadır. Yaklaşık 33 dakikalık bir OCP ölçümü sonunda, Ringer çözeltisi içerisinde N_1 (HA) kaplı numunenin OCP değeri yaklaşık -104mV iken bu değer N_4 (Biyocam) kaplı numunede -157mV olarak ölçülmüştür. Kaplanmamış numune ile kıyaslandığında ise tüm kaplamaların OCP değerinin, kaplanmamış numuneye göre daha soy değerlerde olduğunu göstermiştir. Dolayısıyla, yapılan kaplamalar ile Ni-Ti taban malzemenin yüzey reaktivitesini önemli ölçüde kaybettiği anlaşılmaktadır. Kaplamasız numunenin, zamana bağlı olarak OCP değişimlerinin gürültü genlikleri de oldukça değişken olmasına karşın, kaplamalarda bu değişimlerin çok düşük olduğu görülmektedir. Bu durum, kaplanmamış numunelerde lokalize korozyon durumunda pasif filmin kalınlaşmasının bölgesel olduğu ve bu bölgeselliğin sebebinin de her iki bileşenin (Ni ve Ti) oldukça yüksek konsantrasyonlarda aynı bölgede toplanmış olması şeklinde yorumlanabilir.

Şekil 3.92’ de farklı biyoaktif kompozit kaplamalar ile kaplanmış Ni-Ti alaşımlarının in-vitro şartlar altındaki potansiyodinamik (PDS) polarizasyon eğrileri karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Bu eğrilerden hesaplanan bazı korozyon parametreleri ise Tablo 3.26 ve 3.27’de verilmiştir.



Şekil 3.92. Ni-Ti grubu numunelere ait PDS test sonuçları.

Tablo 3.26. Ni-Ti grubu numuneler için OCP ve PDS testlerinden elde edilen bazı korozyon parametreleri

Numune		E_{ocp} (mV)	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\times 10^{-9}$ A/cm ²)	β_A ($\times 10^{-3}$ V/dec.)	β_C ($\times 10^{-3}$ V/dec.)
N ₀	Kaplanmamış	-169	-173	119	327	129
N ₁	HA	-104	-231	61	280	155
N ₂	Ha/Ag	-67	-119	45	298	163
N ₃	Ha/Se-Kitosan	-105	-230	44	303	112
N ₄	BG/Ag	-157	-175	100	289	126

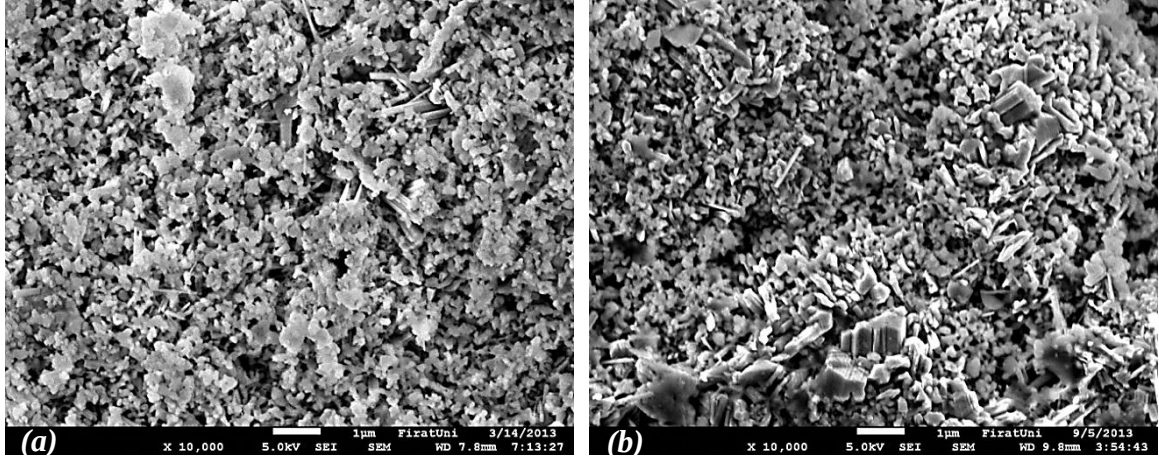
Tablo 3.27. Ni-Ti grubu numunelere ait Korozyon Hızı ve Polarizasyon Direnci değerleri

		Korozyon Hızı	R _p
Numune		(mpy)	(x10 ³ ohms.cm2)
N ₀	Kaplanmamış	635	286
N ₁	HA	287	684
N ₂	Ha/Ag	187	1214
N ₃	Ha/Se-Kitosan	198	814
N ₄	BG/Ag	428	403

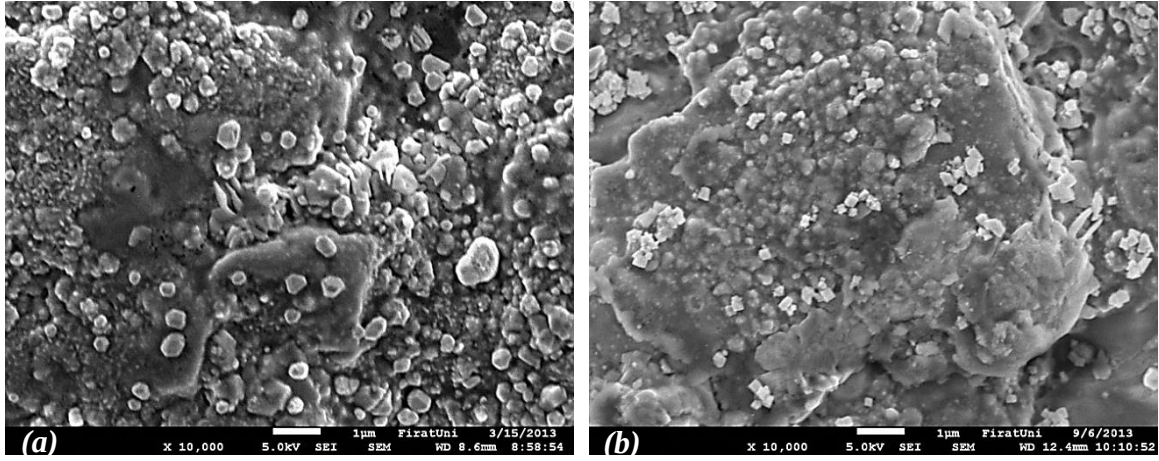
Şekil 3.92’ de verilen PDS eğrileri incelendiğinde, tüm kaplamaların REX-734 grubu numunelerde olduğu gibi aktivasyon kontrollü bir korozyon mekanizmasına sahip olduğu görülmektedir. Numunelerin hemen hepsinin pasifleşme eğilimleri PDS eğrilerinde dikkati çeken ilk noktadır. Bir kaplamada korozyon korunması için mümkün olduğu kadar soy potansiyel ve yine olabildiğince düşük akım yoğunlukları arzu edilir. Tablo 3.26’ de bu çalışmada Ni-Ti alaşımları üzerine uygulanan biyoaktif kaplamaların kritik potansiyel ve akım yoğunlukları değerleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Tüm eğriler incelendiğinde anodik bölge üzerinde herhangi bir potansiyel değeri için Ag katkılı HA kaplamadan (N₂) geçen akım yoğunluğu değerinin tüm numuneler içinde en düşük değere sahip olduğu, ayrıca bu numunenin yine tüm kaplamalar içerisinde en soy korozyon potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir. Yine PDS eğrilerinden, tüm kaplama türleri ve kaplamasız numuneye oranla N₂ kaplaması çok daha yüksek çukurcuk potansiyeli (E_{pit}) değerleri göstermektedir. Tüm bu bulgular, N₂ numunesinin diğerlerine oranla en yüksek korozyon direncine sahip olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, kaplamasız numunenin PDS eğrisi üzerinde pasif bölgede bazı dalgalanmalar olduğu, fakat bu dalgalanmanın hiçbir kaplamanın anodik bölgesi üzerinde oluşmadığı gözlemlenmiştir. Kaplamasız numunede akım yoğunluğu değerlerindeki bu dalgalanma muhtemelen potansiyelin pasifleşme potansiyeli üzerine çıkarması ile oluşan oksit filminin daha sonra bozulması, tekrar kendini tamir ederek bütünlüğünü korumaya çalışması ve bu işlemin birbiri ardına tekrarı nedeniyledir.

Şekil 3.91’ de kaplamasız numunenin OCP eğrisi üzerinde zamana bağlı olarak tekrarlayan gürültü genliklerinin değişimi bu görüşü doğrular niteliktedir. Kaplamasız numuneye oldukça yakın Eocp, Ecorr ve Icorr değerleri sergileyen biyocam bazlı biyoaktif kaplama, koruyuculuk açısından taban malzemede büyük bir iyileşme yaratmamış olsa da yüzeydeki bu tip oluşumları engelleyebildiği ve yüzeyde stabil bir koruyucu oksit filminin oluşumuna katkıda bulunduğu açık bir şekilde görülmektedir. Sadece HA (N₁) ve HA – Se/Kitosan (N₃) ile kaplı numunelerin korozyon parametrelerinin birbirine oldukça yakın olduğu dikkat çekicidir. Ancak, N₃ numuneleri için yapılan tekrar deneylerin hiçbirisinde pasifleşme aralığının net bir şekilde oluşmaması, bu numunelerin koruyuculuk açısından yalnız HA kaplı numuneye oranla daha zayıf olduğunu, diğer bir ifade ile N₃ numunesinin korozyon duyarlılığının diğer kaplamalara oranla oldukça yüksek olduğunu göstermektedir. Bu durum aynı zamanda korozyon öncesi ve sonrası yüzey morfolojilerinden açıkça görülmektedir. Morfolojik incelemelerde, biyocam bazlı kompozit kaplamalarda korozyon öncesi ve sonrasında yüzeydeki lokalize etkileşimlerin daha az olduğu dikkat çekmektedir (Şekil 3.92 ve 3.94).

Metalik yüzeylere Silika-HA kaynaklı yapılan biyoaktif cam ve cam seramiklerinin hibrit kaplamalarının uygulandığı çalışmalarda da, biyocamların metalik yüzeyde biyoaktiviteyi sağladığı ve korozyon direncini arttırdığı gözlenmiştir. Aynı zamanda bazı araştırmacılar, silika jellerin taban malzemeler üzerinde kemik benzeri apatitlerin oluşumundaki rolünü incelemiş, sert dokuların oluşumunda ve mineralizasyonunda silikat bağlanmasının önemli bir rol oynadığını vurgulamışlardır [136]. HA gibi gözenekli bir yapıya sahip kaplamada, Se ve Kitosan arasındaki düşük bağ kuvvetleri de bu davranışta etkili olmuş olabilir. HA katkılı kaplamalar (N₁, N₂ ve N₃) içerisinde Se/Kitosan katkılı kaplamanın (N₃) en düşük adezyon dayanımına sahip olması, bu görüşü doğrular niteliktedir (Şekil 3.80).

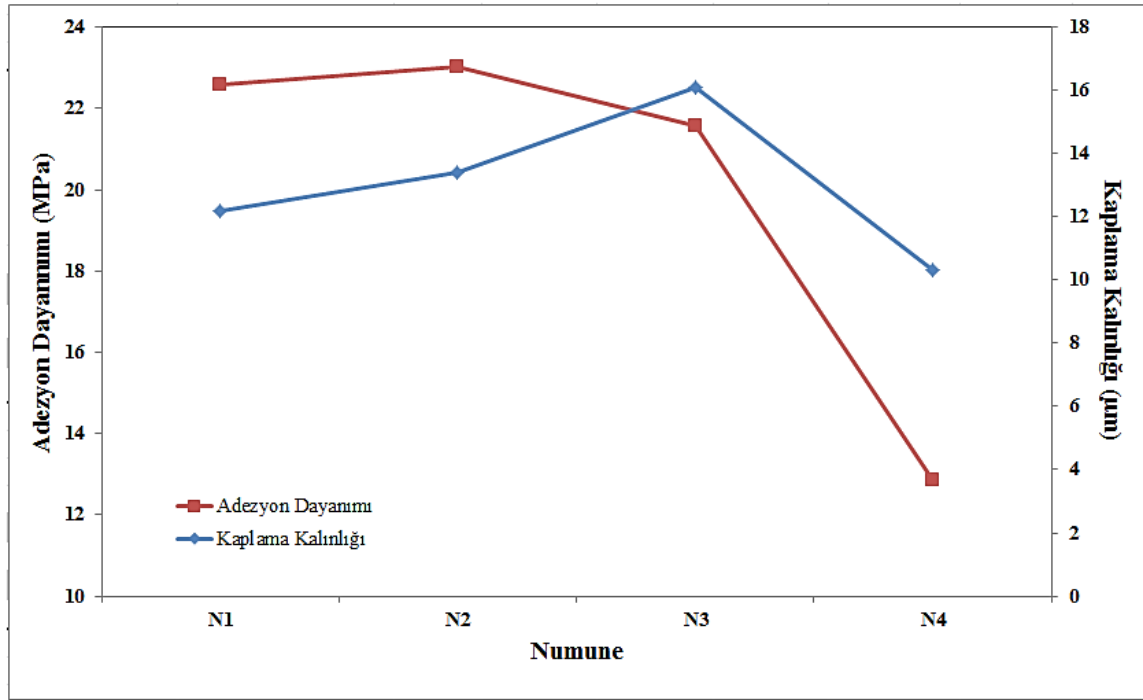


Şekil 3.93. HA–Ag kaplı Ni-Ti numunesi (N₃), (a) korozyon öncesi ve (b) sonrası SEM görüntüleri.



Şekil 3.94. BG-Ag Kaplı Ni-Ti numunesi (N₄), (a) korozyon öncesi ve (b) sonrası SEM görüntüleri.

Bu davranışları etkileyen bir diğer parametre de kaplama film kalınlığı olabilir. Yapılan bazı çalışmalarda sol-jel yöntemi ile yapılan kaplamalarda, kaplama kalınlığının artmasıyla altlık-kaplama bağ dayanımının azaldığı ve porozitenin artmasına bağlı olarak korozyon dayanımının düştüğü ifade edilmektedir [85]. Şekil 3.95’ de kaplama kalınlığı ve adezyon dayanımına bağlı olarak sunulan grafikte, Şekil 3.92’ de dikkate alındığında bu etki en belirgin olarak N₃ numunesinde görülmektedir.



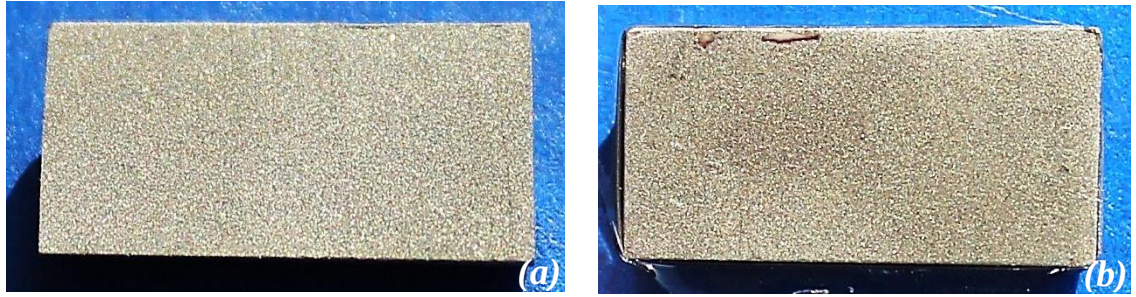
Şekil 3.95. Ni-Ti grubu kaplamalarda Kaplama Kalınlığı – Adezyon Dayanımı ilişkisi.

HA gibi düşük mekanik özelliklere sahip biyoaktif seramik kaplamaların Ag, Kitosan, Se gibi bileşenler ile güçlendirilmesi, kaplamanın mekanik özellikleri açısından oldukça önemlidir. Ancak yapılan in-vitro testler, kaplamaların, Ringer çözeltisi içerisinde çok farklı davranışlar sergilediğini ortaya koymaktadır. Bu çalışma, özellikle Ag içeren HA kompozit kaplamaların kemik yerine geçen materyal veya implant kaplamalarda, korozyon açısından kullanılabilir adaylar arasında olduğunu göstermektedir. Ayrıca, yapılan in-vitro bakteri deneyleri sonucunda gümüş içeren HA' larda antibakteriyel özelliğin önemli bir şekilde arttığı da rapor edilmiştir [137].

3.7. Biyoseramik Kaplamalarda Vitalite (Yaşayabilirlik) Analizleri

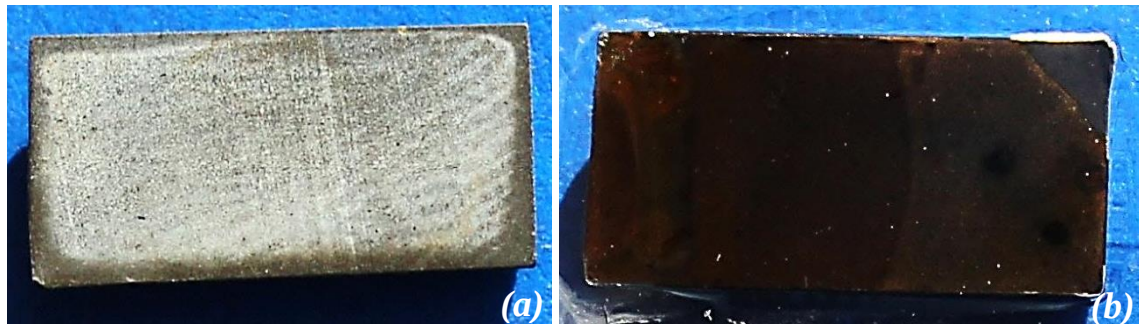
Vücut içerisinde dokularla etkileşim halinde olan implantların, implantasyon sonrası canlı dokularla etkileşimleri ve özellikle sert doku uygulamalarında, kemik hücrelerinin implant yüzeyindeki vitalitesi, implant malzemenin görevini yerine getirmesi açısından oldukça önemlidir. Metalik implant olarak REX-734 ve Ni-Ti örneklerin

incelendiği bu çalışmada, kemik hücrelerinin yüzeyde tutunma davranışlarının incelenmesi amacıyla, kaplamasız numuneler ve kaplamalı numuneler karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Gerek REX-734, gerekse Ni-Ti numunelerde, HA kaplamaların ve HA-Se/Kitosan dubleks kaplamaların kemik hücrelerinin vitalitesine etkisi değerlendirilmiştir.



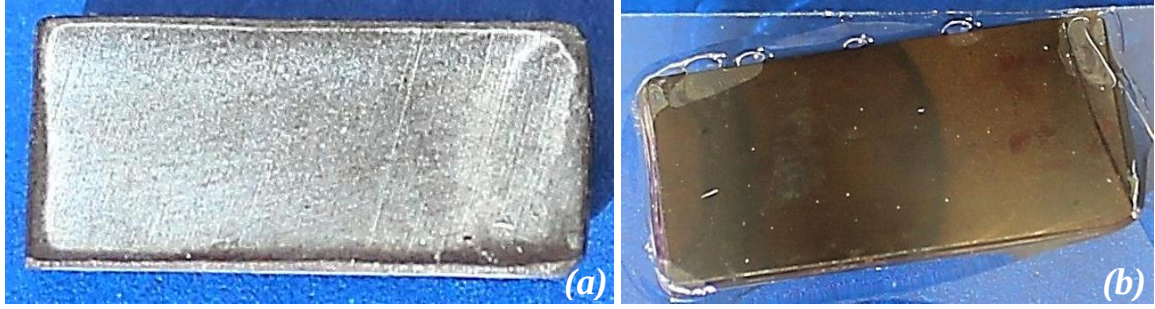
Şekil 3.96. İşlemsiz REX-734 numunesinin (R_0), vitalite testi öncesi (a) ve sonrası (b) görüntüleri.

Şekil 3.96’ da kaplamasız REX-734 yüzeyinde vitalite testi öncesi ve sonrası görüntüler incelendiğinde boyalı hücreler varlığına rastlanmamıştır ve iki yüzey arasında belirgin bir fark olmadığı görülmektedir. Bu durum, kaplamasız REX-734 yüzeyinde hücrelerin vitalitesinin zayıf olduğu anlamına gelmektedir.



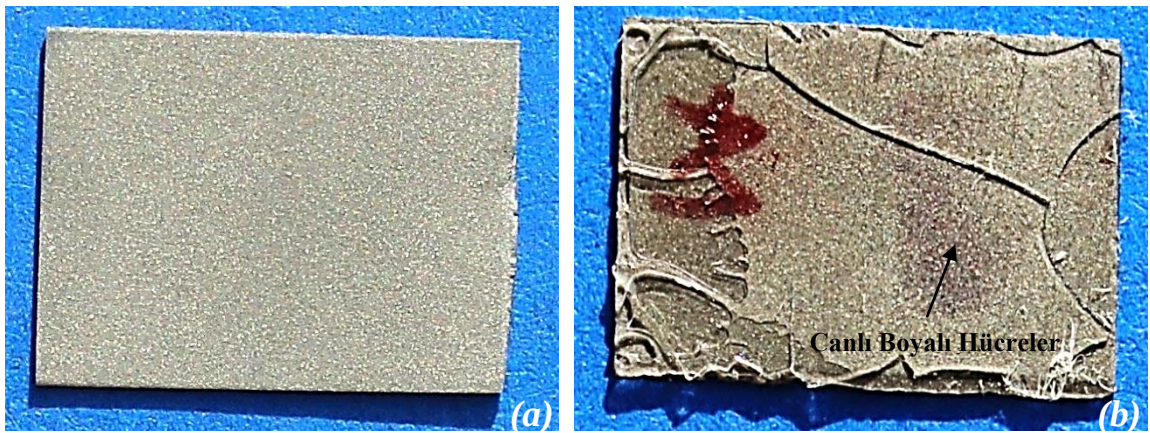
Şekil 3.97. HA kaplı REX-734 numunesi (R_1), vitalite testi öncesi (a) ve sonrası (b) görüntüleri.

HA kaplı REX-734 numunelerde kaplamasız yüzeylerden farklı olarak boyalı hücreler gözle görülebilmektedir. Çıplak gözle yapılan incelemelerle çok yüksek yoğunlukta boyalı hücreye rastlanmamış olsa da, optik mikroskopla yapılan incelemeler sonucunda HA kaplı yüzeylerde kaplamasız yüzeylere nazaran kemik hücrelerinin vitalitesinin daha iyi olduğunu söyleyebiliriz (Şekil 3.97).



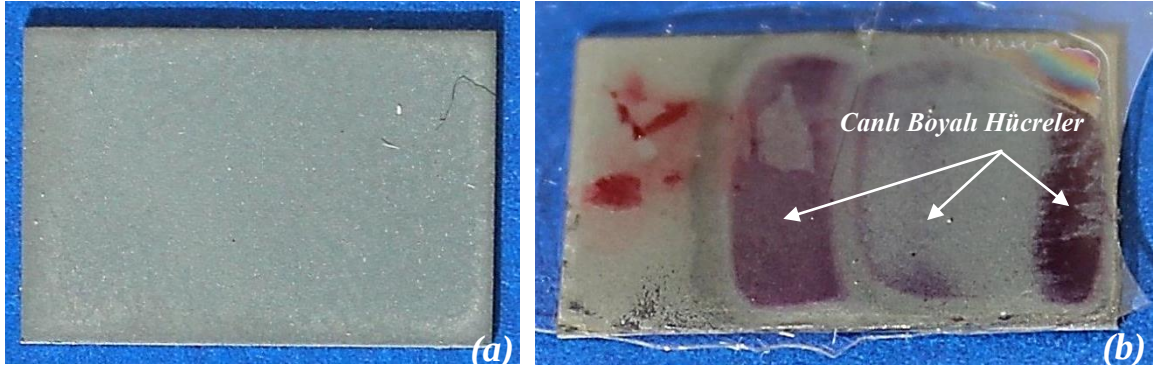
Şekil 3.98. HA / Se - Kitosan kaplı REX-734 numunesi (R_5), vitalite testi öncesi (a) ve sonrası (b) görüntüleri.

HA kaplamaların antibakteriyal özelliklerini iyileştirebilmek ve kemik hücreleri için vitaliteyi geliştirebilmek amacıyla yapılan Se-Kitosan ikincil film kaplamalarda, boyalı hücre yoğunluğunun, sadece HA kaplı numunelerden daha yüksek olduğu gözlenmektedir. REX-734 altlık malzemeler için yapılan vitalite testlerinde en yüksek boyalı hücre yoğunluğuna HA / Se – Kitosan kaplamalarda ulaşılmıştır. Gözle yapılan incelemeler, hücre tutunma özelliklerinin HA kaplama ile iyileştiğini ve HA kaplamalara yapılan ikincil Se-Kitosan dubleks kaplamalarla hücre yoğunluğunu daha da arttığını göstermektedir.



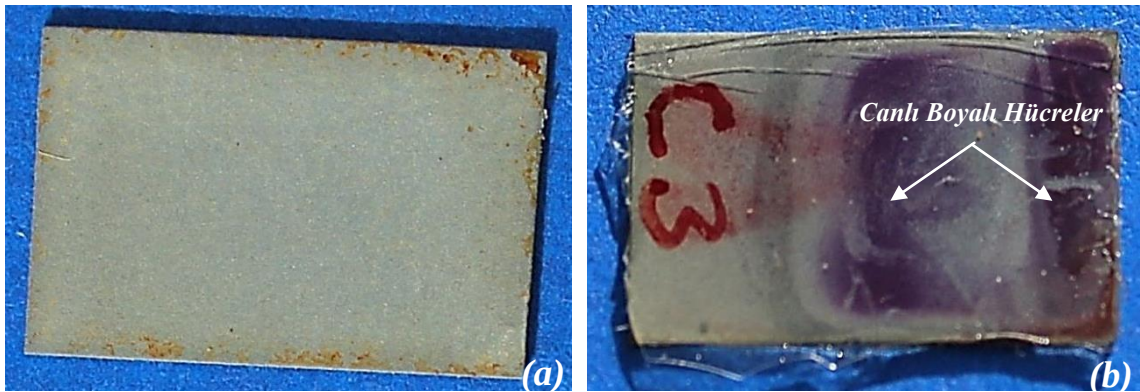
Şekil 3.99. İşlemsiz Ni-Ti numunesi (N_0), vitalite testi öncesi (a) ve sonrası (b) görüntüleri.

Şekil 3.99’ da kaplamasız Ni-Ti numune yüzeyinde kemik hücrelerinin metalik yüzeye bağlanma özelliklerinin tespit edilebilmesi için yapılan vitalite testleri sonucunda elde edilen test öncesi (a) ve test sonrası (b) yüzey görüntüleri verilmiştir. Kaplamasız Ni-Ti numune yüzeylerinde, kaplamasız REX-734 numune yüzeylerinden farklı olarak yüzeyde düşük yoğunlukta boyalı hücre tespit edilmiştir. Bu durum, kemik hücrelerinin vitalite özellikleri açısından, Ni-Ti yüzeylerinin REX-734 yüzeylerden daha iyi sonuç verdiğini göstermektedir.



Şekil 3.100. HA kaplı Ni-Ti numunesi (N_1), vitalite testi öncesi (a) ve sonrası (b) görüntüleri.

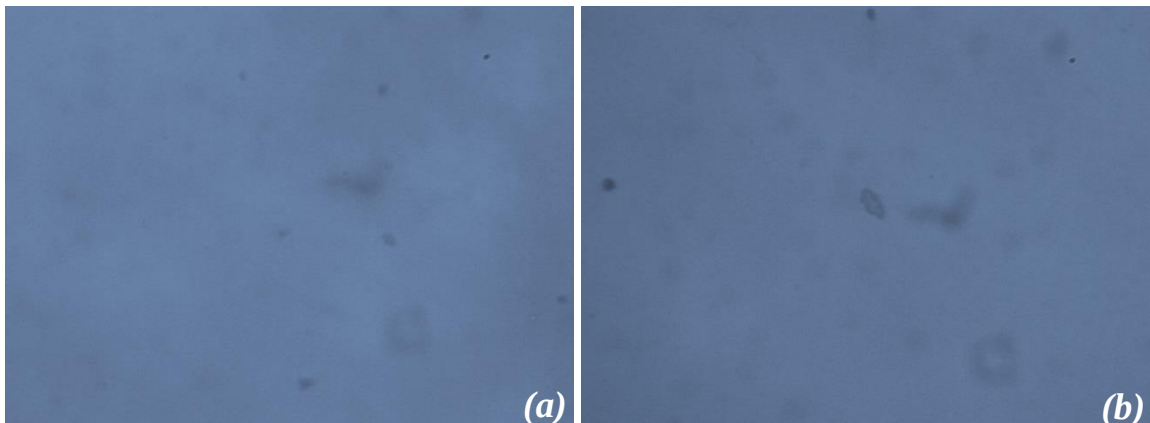
Ni-Ti yüzeye yapılan HA kaplamanın, kemik hücrelerinin vitalitesini iyileştirme bakımından REX-734’ den daha iyi sonuç vermiştir. Şekil 3.100 incelendiğinde HA kaplı Ni-Ti yüzeyinde boyalı kemik hücreleri belirgin bir şekilde görülmektedir.



Şekil 3.101. HA / Se-Kitosan kaplı Ni-Ti numunesi (N_3), vitalite testi öncesi (a) ve sonrası (b) görüntüleri.

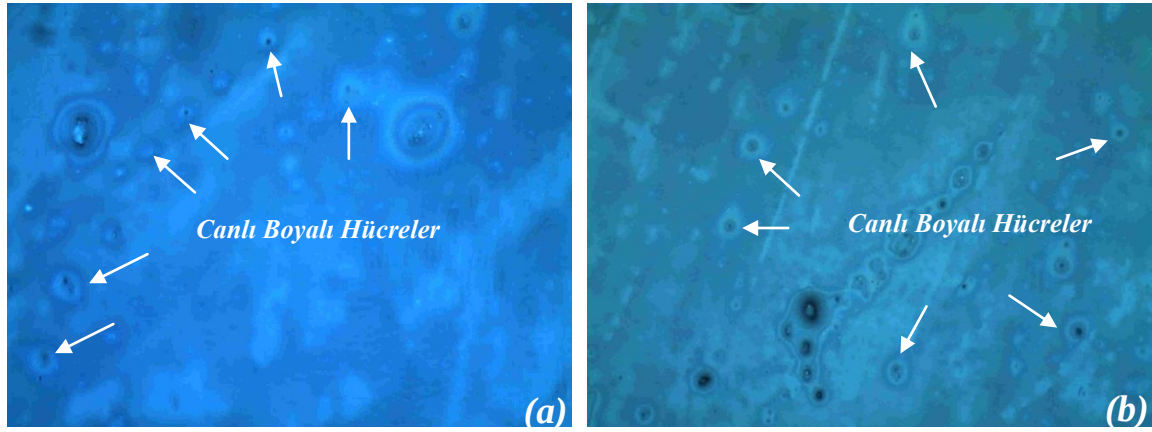
Selenyum ve Kitosan, kemik hücrelerinin vitalite özelliklerinin gelişimi açısından en belirgin etkiyi Ni-Ti numunelerde göstermiştir. Sadece HA kaplı Ni-Ti numunelerle karşılaştırıldığında, HA / Se-Kitosan numune yüzeylerinde tutunan boyalı hücre yoğunluğunun belirgin bir şekilde arttığı gözlenmiştir. Boyalı hücre yoğunluğunun artmasının ve hücre tutunma özelliklerinin gelişiminin, ikincil kaplama olan Se-Kitosan kaplamadan kaynaklandığı düşünülmektedir. Dolayısı ile bu tür kaplamaların, metalik numune yüzeylerinde gerek ortopedik gerekse kardiyovasküler v.b. amaçlı klinik uygulamalarda kullanılması vücudun implantı kabul etmesini kolaylaştıracaktır.

Kaplamasız numunelerde kemik hücreleri doğrudan altlık yüzeyiyle temas etmektedir. Kaplamasız Ni-Ti ve kaplamasız REX-734 metalik numuneler birbiriyle karşılaştırıldığında REX-734 grubu numunelerin yüzeylerinde kemik hücreleri gözlenmemişken Ni-Ti grubu numunelerin yüzeylerinde düşük yoğunlukta boyanmış kemik hücresi gözlenmiştir. Dolayısıyla kemik hücrelerinin Ni-Ti yüzeylerdeki vitalitesinin daha iyi olduğunu söyleyebiliriz. Yüzeylerin HA ile kaplanması boyalı kemik hücrelerinin yoğunluğunu hem REX-734’de hem de Ni-Ti numunelerde artırmış olup HA kaplı Ni-Ti numunelerde bu etki daha belirgindir. HA kaplı yüzeylerde kemik hücreleri her ne kadar doğrudan kaplamayla temas ediyor olsa da, hücre tutunma yoğunluğunun Ni-Ti numunelerde daha fazla olması, yüzeydeki hücre yoğunluğunu sadece kaplamanın değil aynı zamanda altlığın da etkilediğini göstermektedir.



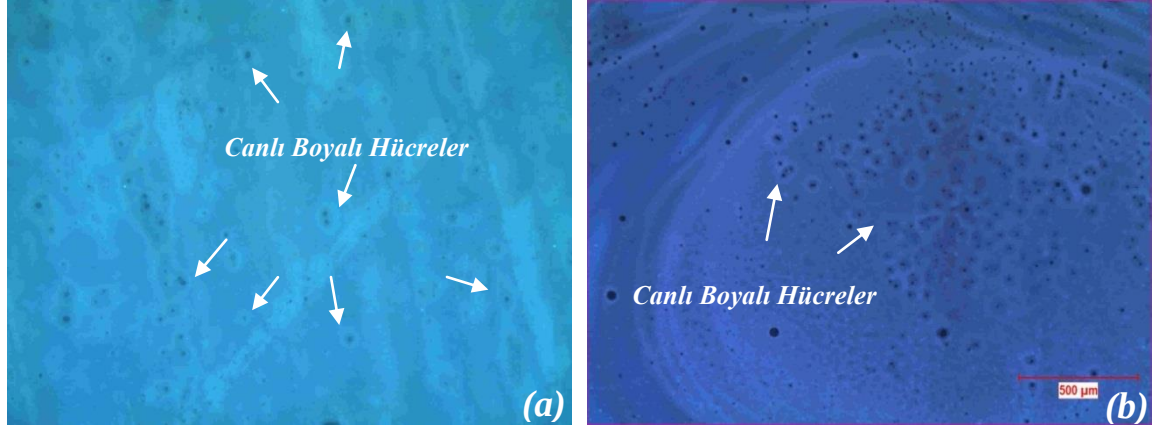
Şekil 3.102. Kaplamasız numunelerin vitalite testi sonrası optik görüntüleri; (a) REX-734 ve (b) Ni-Ti.

Şekil 3.102’ de kaplamasız REX-734 ve Ni-Ti numuneler için yapılan hücre yaşayabilirlik testleri sonrası optik görüntüler verilmiştir. Çıplak gözle yapılan incelemelerde de gözleendiği gibi kaplamasız numunelerde REX-734 ve Ni-Ti arasında belirgin bir fark yoktur. Hem gözle hem de mikroskopla yapılan incelemeler, biyoseramik kaplama olmadan metalik yüzeylerde kemik hücrelerinin vitalitesinin çok düşük olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla REX-734 ve NiTi implantlar, kemik hücrelerinin vitalitesinin geliştirilebilmesi için HA veya HA/Se-Kitosan ile kaplanabilir.



Şekil 3.103. HA kaplanmış numunelerin vitalite testi sonrası optik görüntüleri; (a) REX-734 ve (b) Ni-Ti.

Şekil 3.103’ de HA ile kaplanmış numunelerin vitalite analizi sonrası optik görüntüleri verilmiştir. Kaplamasız yüzeylerde gözle ve mikroskopla incelemelerde boyalı hücre varlığına rastlanmamıştır. Yapılan HA kaplamaların çıplak gözle incelemelerinde ise özellikle Ni-Ti altlıklarda belirgin bir şekilde boyalı hücre gözlenmişti. HA ile kaplanmış REX-734 ve Ni-Ti alaşımlarının optik görüntüleri de gözle incelemeleri desteklemektedir. Yine gözle incelemelerde olduğu gibi optik incelemelerde de HA ile kaplanmış Ni-Ti numunelerde (Şekil 3.103 - b), HA ile kaplanmış REX-734 numunelere göre (Şekil 3.103 - a) yüzeydeki boyalı hücre yoğunluğunun daha fazla olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3.104. HA/Se-Kitosan kaplanmış numunelerin vitalite testi sonrası optik görüntüleri; (a) REX-734 ve (b) Ni-Ti.

Şekil 3.104’ de HA- Se/Kitosan kaplanmış REX 734 ve Ni-Ti numunelerinin hücre yaşayabilirlik testi sonrası optik görüntüleri verilmiştir. İki görüntü karşılaştırıldığında, Ni-Ti altlıklara yapılan HA-Se/Kitosan kaplamaların hücre yaşayabilirliği için daha uygun şartlara sahip olduğu görülmektedir (Şekil 3.104 - b). Gözle ve mikroskopla yapılan tüm incelemeler kemik hücrelerinin vitalitesinde kaplamayla birlikte altlık malzemesinin de etkili olduğunu göstermektedir. Bu durum bize altlık numunelerin HA ile kaplanmasının kemik hücrelerinin vitalitesini olumlu yönde etkilediğini ve bu etkinin Ni-Ti altlıklarda daha belirgin olduğunu göstermektedir. HA kaplamalara yapılan Se-Kitosan dubleks kaplama ise hem REX-734’ de hem de Ni-Ti altlıklarda boyalı hücre yoğunluğunu artırmıştır. HA kaplamalarda olduğu gibi dubleks kaplamalarda da Ni-Ti altlıklarda daha yoğun hücre görüntüsü elde edilmiştir. Sonuç olarak hücre yaşayabilirlik şartları açısından, altlık malzeme olarak Ni-Ti numuneler REX-734’e göre daha iyi sonuç vermiştir. Buna bağlı olarak hücre yaşayabilirlik şartları açısından HA-Se/Kitosan kaplamalarda boyalı hücre yoğunluğunun arttığı tespit edilmiştir.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmanın temel amacı biyomalzeme olarak kullanılan REX-734 ve Ni-Ti metalik implantlarının farklı biyoseramiklerle kaplanarak, karakterizasyon, adezyon, korozyon ve hücre yaşayabilirliği (kaplamalı ve kaplamasız yüzeylerde) açısından optimum şartların ortaya çıkarılması ve medikal alanda uygulanabilirliğinin araştırılmasıdır. Bu kapsamda HA ve BG esaslı kaplamalar yapılmış metalik (REX-734 ve Ni-Ti) numunelere yapılan testler neticesinde elde edilen bulgular maddeler halinde özetlenmiştir.

- Altlık malzeme olarak kullanılan REX-734 ve Ni-Ti numuneler, mekanik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla çekme testine tabi tutulmuştur. Yapılan testler sonucunda REX-734 numunelerde 1267 MPa çekme dayanımı ve % 24,4 kopma uzaması değeri elde edilmiştir. Ni-Ti numunelere uygulanan çekme testleri sonucunda ise 530 MPa çekme dayanımı ve % 13,9 kopma uzaması değerleri elde edilmiştir.
- Kumlama işlemi, kaplanacak yüzeyde yüzey alanının artmasını ve ultrasonic ön yüzey işlemleri ise yüzeylerde, yapılacak kaplamanın yapışma dayanımı için önemli olan yüzey temizliğini sağlamaktadır. Kaplamalarda, ön yüzey işlemlerinin (Kumlama ve ultrasonic temizlik) kaplamanın yüzeye yapışma dayanımını arttırdığı ve yapılan ultrasonic işlemlere ilave olarak yüzeylerin HNO₃ içerisinde bekletilmesinin, yapışma (adezyon) dayanımına olumlu katkı sağladığı belirlenmiştir.
- Tüm kaplama grupları için farklı sinterleme sıcaklıkları denenmiştir. Düşük sinterleme sıcaklıklarında (600°C), yetersiz arayüzey dayanımı nedeniyle kaplamaların kolaylıkla yüzeyden sıyrılabilirdiği belirlenmiştir. Yüksek sinterleme sıcaklıklarında ise (1000°C) altlık metalin oksitlenmesi ve sinterleme esnasında meydana gelen ısıl genleşmeler ile kaplamanın yüzeyden oksit tabakalarıyla döküldüğü gözlenmiştir. Sonuç olarak optimum sinterleme sıcaklığı HA esaslı kaplamalar için 750°C, BG esaslı kaplama için ise 700°C olarak belirlenmiştir.
- Kaplama yapılacak metalik altlıkla kaplanacak biyoseramik malzeme arasındaki ısıl genleşme katsayıları arasındaki farklılıkların, sinterleme esnasında biyoseramik kaplamalarda çatlak oluşumuna sebep olduğu belirlenmiştir. Isıl genleşme

farklılıklarının sebep olduğu bu çatlakları minimize edebilmek amacıyla farklı sinterleme hızları denenmiş ve sinterleme hızının 10 – 15°C/dk’ dan 3°C/dk’ ya düşürülmesinin kaplamadaki çatlak oluşumunu azalttığı tespit edilmiştir.

- REX-734 numune grubunda farklı biyoseramik kaplamalara yapılan adezyon testlerinde HA kaplamalarda 25,14 MPa adezyon dayanım değeri elde edilmiştir. HA’ ya yapılan Zr ilavesi ile kaplamanın adezyonu dayanımının 27,04 MPa’ a yükseldiği görülmüştür. HA kaplamaya yapılan Ag dubleks kaplamanın da adezyon dayanımını arttırdığı tespit edilmiştir. HA-Ag dubleks kaplamalarda 26,81 MPa adezyon dayanımı değerine ulaşılmıştır. Se-Kitosan dubleks kaplamanın ise HA’ nın adezyon dayanımında negatif yönde bir etki yaptığı tespit edilmiştir. HA – Se/Kitosan dubleks kaplamalarda adezyon dayanımı 23,48 MPa olarak ölçülmüştür. REX-734 grubunun son numunesi olan BG-Zr kaplamalarda ise adezyon dayanımının 13,45 MPa olduğu tespit edilmiştir.
- Ni-Ti numune grubunda HA kaplamalarda adezyon dayanımı 22,60 MPa olarak ölçülmüştür. HA’ ya yapılan Ag dubleks kaplama ile adezyon dayanımı 23,03 MPa’ a yükselirken, Se-Kitosan dubleks kaplamada 21,57 MPa’ a düşmüştür. Bu grupta da BG esaslı kaplamanın adezyon dayanımının (12,87 MPa), HA esaslı kaplamalara göre oldukça düşük olduğu belirlenmiştir.
- HA ve BG esaslı tüm kaplamalarda çatlaksız ve gözenekli bir kaplama yapısı sağlanmıştır.
- Korozyon, kaplamasız REX-734 numune yüzeyinde CrO_3 ve Cr_3O_8 oluşumuna neden olmuştur.
- REX-734 altlık malzemelerde yapılan HA esaslı tüm kaplamalarda (HA, HA-SiO₂, HA-Ag, HA-Zr ve HA-Se/Kitosan) korozyon sonrasında, kaplamanın küresel yapısının bozunduğu ve korozyonun çukurcuk oluşumuna neden olduğu gözlenmiştir. BG esaslı BG-Zr kaplamada da benzer durum belirlenmiştir.
- REX-734 altlıklarla yapılan HA, HA-SiO₂ ve HA-Ag kaplamalarda korozyon sonrası Ca-P oranları düşmüş ve Fe-Cr-Mn oranları artmıştır. HA-Zr kaplamalarda kaplamanın bileşiminden gelen Ca-P oranlarında negatif yönde belirgin bir düşüş olmamış ancak altlık malzemenin bileşiminden gelen Fe-Cr-Mn oranlarında artış belirlenmiştir. Bu durum bu kaplamalarda korozyonun kaplamayı tahrip ederek altlık malzemeye ulaştığını göstermektedir. HA-Se/Kitosan kaplamalarda ise korozyon sonrası Ca-P oranlarında artış ve Fe-Cr-Mn oranlarında ise düşüş belirlenmiştir.

- Ni-Ti altlıklara yapılan HA ve HA-Ag kaplamalarda korozyon sonrası Ca-P oranları düşmüş ve Ti oranı artmıştır. Ancak yapılan HA-Se/Kitosan kaplamada korozyon sonrası Ca-P oranının R₅ (REX-734 – HA – Se/Kitosan) numunesinde olduğu gibi arttığı belirlenmiştir.
- Yapılan tüm biyoseramik kaplamalarda kaplama kalınlıklarının 10-15 µm aralığında olduğu ölçülmüştür.
- REX-734 numune grubunda HA esaslı kaplamalarda HA' ya yapılan Ag ve Se/Kitosan dubleks kaplamaların, taban malzemenin korozyon hızını arttırdığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte HA' ya Zr ve SiO₂ katkısının, taban malzemenin korozyon hızını azalttığı belirlenmiştir. BG esaslı kaplamaların HA esaslı kaplamalara oranla daha stabil bir yüzey koruyuculuğuna sahip olduğu tespit edilmiştir.
- Ni-Ti numune grubunda yapılan tüm biyoseramik kaplamaların altlık numunenin korozyon direncini arttırdığı tespit edilmiştir. Ni-Ti grubu numunelerde en yüksek korozyon direncine sahip numune grubu HA-Ag dubleks kaplamalar olmuştur.
- Yapılan biyoseramik kaplamalarda kaplama kalınlığının artmasıyla adezyon dayanımında düşüş olduğu belirlenmiştir.
- Hücre yaşayabilirlik testleri, boyalı hücre yoğunluğunun sadece kaplama türüne değil aynı zamanda altlık malzeme tipine de bağlı olduğunu göstermektedir. Kaplamasız REX-734 ve Ni-Ti yüzeylerinde hücrelerin yaşayabilirliği yok denebilecek kadar az olduğu görülmüştür. Gözle ve mikroskopla yapılan incelemelerde, HA kaplamalarda boyalı hücrelerin belirginleştiği ve HA-Se/Kitosan kaplamalarda ise boyalı hücre yoğunluğunun arttığı tespit edilmiştir. Aynı kaplama yapılan REX-734 ve Ni-Ti altlıklar karşılaştırıldığında ise Ni-Ti altlıklara yapılan HA-Se/Kitosan kaplamaların en iyi sonucu verdiği belirlenmiştir.

5. ÖNERİLER

Çalışmada REX-734 ve NiTi metalik implant yüzeylerinde sol-gel yöntemiyle farklı biyoseramik kaplamalar yapılmış ve kaplamaların karakterizasyon analizleri, korozyon testleri, adezyon testleri ve kemik hücreleri için vitalite analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda bu çalışmanın devamı olarak yapılması planlananlar şunlardır;

- Biyoseramik kaplamalarda HNO_3 ve H_2SO_4 ön yüzey işlemlerinin kaplamaların verimliliğini arttırdığı literatür kısmında vurgulanmıştı [33, 105]. Bu literatür bilgileri doğrultusunda çalışmada REX-734 ve NiTi altlıklara HNO_3 ön yüzey işlemi uygulanmıştır. Devam edecek çalışmalarda farklı molar konsantrasyonlarda HNO_3 ve H_2SO_4 ön yüzey işlemlerinin biyoseramik kaplamaların adezyon dayanımını nasıl etkilediği araştırılacaktır.
- NiTi alaşımları vücutta implant olarak, kaplama yapılmaksızın kullanıldıklarında Ni iyon salınımına ve aşırı Ni iyon salınımı ise alerjik problemlere neden olmaktadır. Ni iyon salınımını minimize etmek için implant yüzeyleri biyoseramik malzemelerle kaplanabilir. Çalışmada, Ni iyon salınım testleri daha çok biyomühendislik alanında biyoyumluluk çalışmaları gerektirdiğinden yapılmamıştır. Devam edecek çalışmalarda NiTi altlıklara yapılan biyoseramik kaplamaların, Ni iyon salınımına etkileri incelenecektir.
- Bu çalışmada REX-734 metalik yüzeyde HA kaplamaların adezyon dayanımı 25,14 MPa olarak ölçülmüştür. HA' ya molar olarak % 10 Zr ilavesinin, adezyon dayanımını 27,04 MPa' a yükselttiği ve benzer olarak HA kaplamalara yapılan Ag dubleks kaplamaların adezyon dayanımını 26,81 MPa' a yükselttiği belirlenmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda devam edecek çalışmalarda HA' ya farklı molar yüzdelerde Zr katkısının HA' nın adezyon dayanımına etkisi incelenecek ve HA/Zr-Ag dubleks kaplamaların adezyon dayanımları sadece HA kaplamalarla kıyaslanacaktır.
- Gerek REX-734 gerekse NiTi numune yüzeylerinde BioGlass' ın adezyon dayanım değerleri HA kaplamalardan daha düşük sonuçlar vermiştir. BioGlass biyoseramik kaplamaların adezyon dayanımlarının iyileştirilebilmesi için daha

sonraki çalışmalarda, farklı molar yüzdelerde Zr katkısı veya Ag dubleks kaplamanın adezyon dayanımına etkisi incelenecektir.

- Sol-gel yöntemiyle yapılan biyoseramik kaplamalarda 10-15 µm kalınlık değerleri elde edilmiştir. Korozyon testleri sonucunda, sabit film kalınlıklarında yapılan biyoseramik kaplamaların, metalik numune yüzeylerinin korozyon dayanımlarında belirgin bir artış sağlamadığı belirlenmiştir. Bu sonuç doğrultusunda biyoseramik kaplamalarda farklı kaplama kalınlıklarının korozyon dayanımına etkileri incelenecektir.
- Çalışmada yapılan biyoseramik kaplamalar için in-vitro testler yapılmıştır. Devam edecek çalışmalarda, yapılan biyoseramik kaplamaların in-vivo canlı ortam deneyleri (sert doku ve yumuşak doku) ve biodegragasyon analizleri yapılacaktır.

6. KAYNAKLAR

- [1] **Ayhan, H.**, 2002. Biyomalzemeler, *Bilim Teknik Dergisi*, Hacettepe Üniversitesi
- [2] **Rodriguez, R. J.**, 1994. The sprint database of ion implantation centers, 2nd edition European Community Programme for Innovation and Technology Transfer.
- [3] **Kirkpatrick, C.J., Wagner, M., Koehler, H., Bittenger, F., Otto, M. L., Klein, C.L.**, 1997. The cell and molecular biological approach to biomaterial research: a perspective. *Mater. Sci. Mater. Med.*, 8(3), 131-141
- [4] **Çiftçi, N.**, 2009. Sol-Jel Yöntemi İle 316 LSS ve Ti İmplant Malzemelerin Üzerine Hidroksiapatit (HAP) Kaplamaların Üretilmesi ve Korozyon Davranışlarının Elektrokimyasal Yöntemle İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Afyon Kocatepe Üniversitesi , Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon
- [5] **Park, J. B. and Lakes, R. S.**, 1992. Biomaterials an Introduction, *John Wiley & Sons*, New York
- [6] **Katz, J. L., Latta, L. L., Singh, S. and Yoon, H. S.**, 1988. Biomechanics of Orthopedics and Rehabilitation of the Musculoskeletal System, in J. Kline (ed.), *Handbook of Biomedical Engineering*, 459-524, Academic Press, California
- [7] **Gümüşderelioğlu, M.**, 2002. Biyomalzemeler, *Bilim ve Teknik Dergisi*, TÜBİTAK, Temmuz Özel Sayısı
- [8] **Sanden, B., Olerud, C., Petren-Mallmin, M., Larsson, S.**, 2002. Hydroxapatite coating improves fixation of pedicle screws, *The jour. of bone & joint surgery (Br)*, 84-B: 387-391
- [9] **Kohn, D.H.**, 1998., “Metals in medical applications”, *Current opinion in solid state & materials science*, 3(3), 309-316
- [10] **Singh, V., Marchev, K., Cooper, C.V., Meletis, E.I.**, 2002., “Intensified plasma-assisted nitriding of AISI 316L stainless steel”, *Surface and Coating Technology*, 160, 249-258
- [11] **Sumita, M., Hanawa, T., Teoh, S.H.**, 2004. Development of nitrogen-containing nickel-free austenitic stainless steels for metallic biomaterials – review. *Materials science & engineering C-biomimetic and supramolecular systems*, 24(6-8), 753-760.
- [12] **Brunski, J., in: Ratner, B., Hoffman, A., Schoen, F., Lemons, J.** 1996. (Eds.), *Biomaterial Science: An Introduction to Material in Medicine*, Academic Press, San Diego, , pp. 37.

- [13] Sumita, M., 1997. Orthop. Surg. 48, 927
- [14] Placko, H., Brown, S., Payer, J., 1983. Release of cobalt and nickel from a new total finger joint prosthesis made of vitallium. *J. Biomed. Mater. Res.* 17, 655
- [15] Tiwari, S.K., Mishra, T., Gunjan, M.K., Bhattacharyya, A.S., Singh, T.B., Singh, R., 2007. Development and characterization of sol-gel silica-alumina composite coatings on AISI 316L for implant applications, *Surface & Coatings Technology*, 207, 7582
- [16] Aba, A., 2007, Hızlandırılmış Kemik iyileşmesi Uygulamaları için Hidroksilapatit/Baryum Titanat ve TCP / Baryum Titanat Kompozit Piezo Seramiklerin Geliştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [17] Otsuka, K., Wayman, C.M., 1998, Shape Memory Materials, Cambridge University Press, UK
- [18] Dilibal, S., 2005, “Nikel-Titanyum Şekil Bellekli Alaşım Üretimi ve Şekil Bellek Eğitimi”, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İSTANBUL
- [19] Higgins, R.A., 1993, Engineering Metallurgy Part 1, Applied Physical Metallurgy, Cornwall
- [20] Ball, P., 1999, Made to measure new materials for 21st century, Prenceton University Press, New Jersey
- [21] Jun C-J, Pei-sun M., Qin Y, 2004, A prototype micro-wheeled-robot using SMA actuator, Elsevier, *Sensors and actuators A*. 113, 94–99
- [22] Szilagy, 2005, US 2005/0023086 A1, Shape memory Alloy Actuated and Bender Actuated Helical Spring Brakes, US Patent Application Publication
- [23] Dolce M., Cardone D., 2001, Mechanical behaviour of shape memory alloys for seismic applications 1-Martensite and austenite NiTi bars subjected to torsion, Pergamon, *International Journal of Mechanical Science*, 43, 2631-2656
- [24] Kirkpatrick, S., Haute, T., Siahmakoun, A., Adams, T. Mc. D., Wang, Z., 2006, US 2006/0162331 A1, A Shape Memory Alloy Mem Heat Engine, US Patent Application Publication
- [25] Webster John, R., 2006, US 2006/0000211 A1, Shape Memory Material Actuation, US Patent Application Publication

- [26] Villhard, R. L., Atmur, R. J., 2004, US 2004/0252005 A1, Shape Memory Alloy Membranes Component Deposited by chemical Vapor deposition, US Patent Application Publication
- [27] Chen, S-W., Yang, C-L., 2005, US 2005/0214709 A1, Metallic Archwires and Dental Crowns of Various Colors and Their Preparation Methods, US Patent Application Publication
- [28] Otsuka, K., Kakeshita, T., 2002, Science and technology of shape-memory alloys: New developments, *MRS Bulletin*, 27(2), 91-100.
- [29] Otsuka, K., Sawamura, T., Shimizu, K., 1971, Crystal structure and internal defects of equiatomic TiNi martensite. *Physica status solidi a-applied research* . 5(2), 457.
- [30] Schiller, E.H., 2002, Heat Engine Driven by Shape Memory Alloys: Prototyping and Design, Thesis submitted to the Faculty of Virginia Polytechnic Institute and State University in partial fulfillment of the requirements for a degree of Master of Science in Mechanical Engineering, 72.
- [31] Yang, C.C., Nakae, H., 2000, Foaming characteristics control during production of aluminum alloy foam, *Journal of Alloys and Compounds*, 313, 188-191.
- [32] Straumann Dental, 2000. The Concept of the ITI Dental Implant System, 2-20
- [33] Kannan, S., Balamurugan, A., Rajeswari, S., 2004, H₂SO₄ as a passivating medium on the localised corrosion resistance of surgical 316L SS metallic implant and its effect on hydroxyapatite coatings, *Electrochimica Acta*, 49 (15), 2395-2403
- [34] Kawashita, M., Tsuneyama, S., Miyaji, F., Kokubo, T., Kozuka, H. and Yamamoto, K., 2000. Antibacterial silver-containing silica glass prepared by sol-gel method, *Biomaterials*, 21, 393-398
- [35] Shackelford, J.F., 1999, Bioceramics: Applications of Ceramic and Glass Materials in Medicine, Trans Tech Publications Ltd., Uetikon-Zuerich, Switzerland.
- [36] Nakamura, T., 1996, Bioceramics in Orthopedic Surgery, Elsevier Science, *Bioceramics* 9, 31-34
- [37] Hench, L.L., 1999., Bioactive Glasses and Glass-Ceramics, *Materials Science Forum*, 293, 37-64
- [38] Nicolodi, L., Sjölander, E. and Olsson, K., 2004. Biocompatible Ceramics-An Overview of Applications and Novel Materials.
- [39] Parhi, P., Ramanan, A., Ray, A.R., 2004. A convenient route for the synthesis of hydroxyapatite through a novel microwave-mediated metathesis reaction, *Materials Letters*, 58, 3610-3612

- [40] **Dee, K. C., Puleo, D. A., Bizios, R.,** 2002. An Introduction to Tissue-Biomaterial Interactions, *John Wiley & Sons, New Jersey*
- [41] **Dubok, V. A.,** 2000. Bioceramics - Yesterday, Today, Tomorrow, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Vol. 39, No. 7-8, 381-394
- [42] **Ducheyne, P., Radin, S., Heughebaert, M. and Heughebaert, J. C.,** 1990, Calcium phosphate ceramic coatings on porous titanium: effect of structure and composition on electrophoretic deposition, vacuum sintering and in vitro dissolution, *Biomaterials*, 11 (4), 244-254.
- [43] **Billotte, W.G.,** 2000. Ceramic biomaterials, *The Biomedical Engineering Handbook*, Vol.1, 31-38
- [44] **Murugan, R., Ramakrishna, S.,** 2005. Development of nanocomposites for bone grafting, *Composite Science and Technology*, 65, 2385-2406
- [45] **Park, J.B., Lakes, R.S.,** 2007. Biomaterials: An introduction (3rd ed.). Springer, New York.
- [46] **Tirrell, M., Kokkoli, E.,** 2001. The role of surface science in bioengineer materials, California, 2001
- [47] **Shi, D. (Editor),** 2006, Introduction to Biomaterials, Tsinghua University Press and World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, Beijing.
- [48] **Bogdanoviciene, I., Beganskiene, A., Tonsuaadu, K., Glaser, J., Meyer, H.J., Kareiva, A.,** 2006, Calcium hydroxyapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ceramics prepared by aqueous sol-jel processing, *Materials Research Bulletin*, 41, 1754-1762
- [49] **Hoepfner, T.P. and Case, E.D.,** 2000, Physical Characteristics of Sintered Hydroxyapatite. Bioceramics: Materials and Applications III, *Ceramic Transactions*, 110, 53-54
- [50] **Jordan, D.R., Mawn, L.A., Brownstein, S., McEachren, T.M., Gilberg, S.M., Hill, V., Grahovac, S.Z., Adenis, J.P.,** 2000. The bioceramic orbital implant: a new generation of porous implants, *Ophthal. Plast. Reconstr. Surg.*, 16(5), 347-355
- [51] **McColm, I.J.,** 1983, Ceramic Science for Materials Technologist, Leonard Hill, London.
- [52] **Genç Y.,** 2003, Use of Factorial Design Experiments in the Development of Zirconia Toughened Hydroxyapatite Composites, *PhD Thesis*, Marmara University.
- [53] **Sepulveda, P., Jones, J.R., Hench, L.L.,** 2002, Bioactive sol-gel foams for tissue repair *J. Biomed. Mater. Res.* 59, 340–348

- [54] **Hench, L.L.**, 1998, Bioceramics, *J. Am. Cer. Soc.*, 81, 1705-1728
- [55] **Gross, U. and Strunz, V.**, 1985. The Interface of Various Glasses and Glass-Ceramics with a Bony Implantation Bed, *J. Biomed. Mater. Res.*, 19, 251
- [56] **Qiu, Q.Q., Ducheyne, P. and Ayyaswamy, P.S.**, 2000, New Bioactive, Degradable Composite Microspheres as Tissue Engineering Substrates, *J. Biomed. Mater. Res.*, 52-1, 66-76.
- [57] **De Mestral, F. and Drew, R.A.L.**, 1989. Calcium Phosphate Glasses and Glass-Ceramics for Medical Applications, *J. European Ceramic Society*, 5, 47-53.
- [58] **Rincon, J.M. and Callejas, P.**, 1992, Microstructure and Microanalysis of Bioglasses and Glass-Ceramics From the $\text{MgO-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ System With ZrO_2 , Bioceramics and the Human Body, Ravaglioli, A., Krajevski, A., (eds.), 244-49.
- [59] **Galliano, P., De Damborenea, J.J., Pascual, M.J., Duran, A.**, 1998. Sol-Gel Coatings on 316L Steel for Clinical Application. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 13, 723-727
- [60] **Hench L.L. and Andersson O.H.**, 1993, An Introduction to Bioceramics. In: Advanced Series in Ceramics. Hench L., L., Wilson J, editors. Singapore: Scientific Publishing Co Ltd, 1: 41-62.
- [61] **Hench L.L. and Ethridge E.C.**, 1982, Biomaterials – An Interfacial Approach, New York: Academic Press.
- [62] **Davies J.E.**, 1993, The Bone-Biomaterial Interface. Toronto: University of Toronto Press.
- [63] **Black, J. and Hastings, G.**, 1998. Handbook of Biomaterials Properties, Chapman and Hall Publication, New York.
- [64] **Garcia, C., Cere, S., Duran, A.**, 2004. Bioactive coatings prepared by sol-gel on stainless steel 316L, *Journal of Non-Crystalline Solids* 348, 218-224
- [65] **Gallardo, J., Galliano, P., Duran, A.**, 2001. Bioactive and Protective Sol-Gel Coatings on Metals for Orthopaedic Prostheses. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 21, 65-74
- [66] **Gonzalez, P., Serra, J., Liste, S., Chiussi, S., Leon, B., Perez-Amor, M., Martinez-Fernandez, J., De Arellano Lopez, A.R. and Varela-Feria, F.M.**, 2003, New Biomimetic SiC Ceramics Coated with Bioactive Glass for Biomedical Applications, *Biomaterials*, 24, 4827-32.

- [67] Yao, J., Radin, S., Leboy, P.S. and Ducheyne, P., 2005, The Effect of Bioactive Glass Content on Synthesis and Bioactivity of Composite Poly(lactic-co-glycolic acid) / Bioactive Glass Substrate for Tissue Engineering, *Biomaterials*, 26, 1935-43.
- [68] Guglielmi, M., 1997, Sol-gel coatings on metals. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 8(1-3), 443-449
- [69] Hench, L.L. and Wilson, J., 1993. An Introduction to Bioceramics, World Scientific Publications, Singapore.
- [70] Yamamoto, T., Hench, L.L. and Wilson, J., 1990, Bioactive Glasses and Glass-Ceramics: Handbook on Bioactive Ceramics, CRC Pres, Boca Raton, Florida.
- [71] Huang, J. and DiSilvo, L., 1997, In Vivo Mechanical and Biological Assessment of Hydroxyapatite Reinforced Polyethylene Composite, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 8, 775-779
- [72] McMillan, P.W., 1979, Glass-Ceramics, Second Edition, Academic Pres, London.
- [73] Partridge, G., 1992. Glass-Ceramics in Biomedical Applications, *Adv. Mater.*, 4-5, 364-367.
- [74] Xiao, F., Ye, J., Wang, Y., Rao, P., 2005. Deagglomeration of HA during the precipitation synthesis, *Journal of Materials Science*, 40, 5439-5442
- [75] Rao, M.S., Kanat, S.R., Chander, R., Sharma, A., 2006. What Makes Radiation Processed Chitosan a Novel Food Preservative, *Times Food Processing Journal*, (Dec 2005-Jan 2006)
- [76] Chen, F., Wang, Z., Lin, C., 2002. Preparation and characterization of nano-sized hydroxyapatite particles and hydroxyapatite/chitosan nano-composite for use in biomedical materials, *Materials Letters*, 57, 858-861.
- [77] Qi, L., Xu, Z., Jiang, X., Hu, C., Zou, X., 2004, Preparation and Antibacterial Activity of Chitosan Nanoparticles, *Carbohydrate Research*, 339, 2693-2700
- [78] Majeti, N. V., Kumar, R., 2000. A review of chitin and chitosan applications, *Reactive & Functional Polymers*, 46, 1-27
- [79] Yang T. C., Chou C. C., Li C. F., 2005, Antibacterial activity of N-alkylated disaccharide chitosan derivatives, *International Journal of Food Microbiology*, 97, 237-245
- [80] Martin, R.B., 1999. Bone as a Ceramic Composite Material, *Materials Science Forum*, 293, 5-16

- [81] Ratner, B. D., Hoffman, A. S., Schoen, F. J., Lemons, J.E., 2004. Biomaterials Science, 2nd ed., Elsevier Academic Press, California
- [82] Mudali, U. K., Sridhar, T.M., Raj, B., 2003. Corrosion of bio implants. *Sadhana-academy proceedings in engineering sciences* 28, 601–637
- [83] Pourbaix, M., 1984, Electrochemical corrosion of metallic biomaterials *Biomaterials* 5 (3), 122–134
- [84] Vidal, C. V., Munoz, A. I., 2008, Electrochemical characterisation of biomedical alloys for surgical implants in simulated body fluids. *Corrosion Science*. 50(7), 1954–1961
- [85] Aksakal, B., Dikici, B., Sonmez, S., 2012, “Corrosion protection of AA6061-T4 alloy by sol–gel derived micro and nano-scale hydroxyapatite (HA) Coating”, *J of Sol-Gel Sci and Technol*, 12, 2813-8
- [86] Urban, R.M., Jacobs, J.J., Tomlinson, M.J., Gavrilovic, J., Black, J., Peoch, M., 2000. Dissemination of wear particles to the liver, spleen and the abdominal lymph nodes of patients with hip or knee replacement. *J Bone Joint Surg* 82-A, 457-477
- [87] Sunderman, F.W., 1989, Carcinogenicity of metal alloys in orthopedic prostheses, *Fundam. Appl Toxicol* 13, 205-216
- [88] Izumi, K., Murakami, M., Deguchi, T., Morita, A., Tohge, N., Minami, T., 1989, Zirconia coating on stainless-steel sheets from organozirconium compounds. *J. Am. Ceram. Soc.* 72(89), 1465-1468
- [89] Mayer, J., Giorgetta, S., Koch, B., Wintermantel, E., Padscheider, J., Spescha, G., 1994, "Characterization of thermal oxidized carbon fiber surfaces by ESCA, wetting techniques and scanning probe microscopy and the interaction with polyethylenmethacrylate”, *Composites*, 25 : 763 - 769
- [90] Dee, K. C., Puleo, D., A., Bizios, R., 2003. Tissue Biomaterial Interactions, *John Wiley & Sons Inc.*, Hoboken, NJ.
- [91] Navarro, M., Michiardi, A., Castaño, O., Planell, J.A., 2008, Biomaterials in orthopaedics. *J R Soc Interface*; 5 : 1137 – 58
- [92] Brinker, C., J. and Sherer, G.W., 1990, Sol-Gel Science – the physics and chemistry of sol-gel processing, Academic Press, San Diego.
- [93] Jones, R.W., 1989, Fundamental Principles of Sol-Gel Technology, Institute of Metals, London.
- [94] Klein, C. L., 1996, HandBook Of Nanophase Materials, Published By Marcel Dekker, pp.1-8.

- [95] Klein, L.C., 1988, Sol-Gel Technology For Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes, Park Ridge: Noyes Publications.
- [96] Şam, D.E., 2007, “Saf ve Katkılı TiO₂ Filmlerin Optik, Yapısal ve Fotoaktivite Özellikleri”, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [97] Dislich, H., 1984, Coatings on glass, in Glass Science and Technology 2, 52-282, Uhlmann, D.R. & Kreidl, N.J., Academic Press, New York.
- [98] Mennig, M. and Schmidt, H., 2000, Wet coating technology for glass, Short Course, 3rd International Conference on Coatings on Glass, Maastricht, October 29-November 2.
- [99] Thomas, I.M., 1994, Optical Coating Fabrication, in Sol-Gel Optics Processing and Applications, 141-158, Klein, L.C., Kluwer Academic Publishers, London
- [100] Truman, J. E., 1978. An austenitic stainless steel of improved strength and corrosion resistance, *Stainless Steel Industry*, 6 (33), 21-23
- [101] Thomann, I., Uggowitzer, P.J., 2000. Wear-corrosion behavior of biocompatible austenitic stainless steels, *Wear*, 239, 48-58
- [102] Blaszczyk, T., Burnat, B., Leniart, A., Scholl, H., 2007. Elektrochemical and corrosion properties of Rex 734 in H₂SO₄ solution, *Ochrona przed Korozją*, Vol. 7, pp. 274-280
- [103] Burnat, B., Blaszczyk, T., Leniart, A., School, H., Klimek, L., 2007. Long-time corrosion of Rex 734 and Panacea P558 alloys in 0,5 M NaCl and Turode's solutions, *Engineering of Biomaterials*, Vol. 10, pp. 28-31
- [104] Reclaru, L., Lerf, R., Eschler, P.Y., Blatter, A., Meyer, J.M., 2002. Pitting, crevice and galvanic corrosion of REX stainless steel/CoCr orthopedic implant material, *Biomaterials*, 23, 3479-3485
- [105] Kannan, S., Balamurugan, A., Rajeswari, S., 2005. Electrochemical characterization of hydroxyapatite coatings on HNO₃ passivated 316L SS for implant application, *Electrochimica Acta*, 50 (10), 2065-2072
- [106] Büyüksağış, A., 2010, 316L Paslanmaz Çelik ve Ti6Al4V Alaşımı Üzerine Sol Jel Yöntemi ile Hidroksiapatit (HAP) Kaplanması, *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, Cilt: 7, No: 1, 1-11
- [107] Balamurugan, A., Balossier, G., Kannan, S., Rajeswari, S., 2006, Elaboration of Sol Gel derived apatite films on surgical grade stainless steel for biomedical applications, *Materials Letters*, Vol. 60, 2288-2293

- [108] Balamurugan, A., Balossier, G., Kannan, S., Michel, J., Faure, J., Rajeswari, S., 2007, Electrochemical and structural characterisation of zirconia reinforced hydroxyapatite bioceramic sol–gel coatings on surgical grade 316L SS for biomedical applications, *Ceramics International* 33, 605–614
- [109] Balamurugan, A., Balossier, G., Kannan, S., Michel, J., Rajeswari S., 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
- [110] Fathi, M.H., Mohammadi, A. D., 2008, Preparation and characterization of sol–gel bioactive glass coating for improvement of biocompatibility of human body implant, *Materials Science and Engineering A* 474, 128–133
- [111] Xu, W., Hu, W., Li, M., Wen, C., 2006. Sol-jel derived hydroxyapatite/titania on titanium substrate, *Materials Letters*, 60, 1575-1578
- [112] Metikos-Hukovic, M., Tkalcec, E., Kwokal, A., Piljac, J., 2003, An in vitro study of Ti and Ti-alloys coated with sol-jel derived hydroxyapatite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 165, 40–50
- [113] Zhang, W., Liu, W., Liu, Y., Wang, C., 2009, Tribological behaviors of single and dual sol-gel ceramic films on Ti-6Al-4V, *Ceramics International*, Vol.35, pp. 1513-1520
- [114] Wen, C.E., Xu, W., Hu, W.Y., Hodgson, P.D., 2007. Hydroxyapatite/titania sol–gel coatings on titanium–zirconium alloy for biomedical applications, *Acta Biomaterialia* 3, 403–410
- [115] Krupa, D., Baszkiewicz, J., Sobczak, J.W., Bilinski, A., Barcz, A., 2003. Modifying the properties of titanium surface with the aim of improving its bioactivity and corrosion resistance , *Journal of Materials Processing Technology*, 144, 158-163
- [116] Liu, W., Chen, Y., Ye, C., Zhang, P., 2002. Preparation and characterization of doped sol–gel zirconia films. *Ceram. Int.* 28, 349-354.
- [117] Balamurugan, A., Kannan, S., Rajeswari, S., 2003, Structural and electrochemical behaviour of sol-gel zirconia films on 316L stainless-steel in simulated body fluid environment, *Mater. Lett.* 57(26-27), 4202-4205.
- [118] Gallardo, J., Durán, A., de Damborenea, J.J., 2004, Electrochemical and in vitro behaviour of sol–gel coated 316L stainless steel. *Corros. Sci.* 46, 795-806
- [119] Atik, M., Neto, P.D., Avaca, L.A., Aegerter, M.A., 1995, Sol-gel thin-films for corrosion protection *Ceram.. Int.* 21(6), 403-406.

- [120] Hawthorne, H.M., Neville, A., Troczynski, T., Hu, X., Thammachart, M., Xie, Y., Fu, J., Yang, Q., 2004, Characterization of chemically bonded composite sol-gel based alumina coatings on steel substrates. *Surf. Coat. Technol.* 176 (2), 243-252
- [121] Natali, M., Carta, G., Rigato, V., Rossello, G., Salmaso, G., Zanella, P., 2005. Chemical, morphological and nano-mechanical characterizations of Al_2O_3 thin films deposited by metal organic chemical vapour deposition on AISI 304 stainless steel. *Electrochim. Acta* 50(23), 4615-4620
- [122] Salehi, S., Fathi, M. H., 2010, Preparation of sol-gel derived Hydroxyapatite/Yttria stabilized zirconia nanocomposite coatings on 316 L stainless steel, *Proceedings of the 17th Iranian Conference of Biomedical Engineering (ICBME2010)*
- [123] Fathi, M.H., Salehi, M., Mortazavi, V., Mousavi, S.B., Parsapour, A., 2006. Novel hydroxyapatite/ niobium surface coating for endodontic dental implant, *Surf. Eng.* vol. 22, No. 5, pp. 353-358
- [124] Gross, K.A., Gross, V., Berndt, C.C., 1998. Thermal analysis of amorphous phases in hydroxyapatite coatings. *J Amer Ceram Soc*, 81(1):106–21
- [125] Fielding, G.A., Roy, M., Bandyopadhyay, A., Bose, S., 2012, Antibacterial and biological characteristics of silver containing and strontium doped plasma sprayed hydroxyapatite coatings, *Acta Biomaterialia*. 8(8), 3144-3152
- [126] Weng, W., Baptista, J.L., 1999, Preparation and characterization of hydroxyapatite coating on Ti6Al4V alloy by a sol–gel method, *J Amer Ceram Soc*, 82(1), 27–32
- [127] Weng, W., Baptista, J.L., 1998, Sol–gel derived porous hydroxyapatite coatings. *J Mater Sci Mater Med*, 9, 159–63
- [128] Gu, Y.W., Khora, K.A., Cheangb, P., 2003, In vitro studies of plasma-sprayed hydroxyapatite/Ti-6Al-4V composite coatings in simulated body fluid (SBF), *Biomaterials* 24, 1603–1611
- [129] Albayrak, Ö., El-Atwani, O., Altintas, S., 2008. “Hydroxyapatite coating on titanium substrate by electrophoretic deposition method: Effects of titanium dioxide inner layer on adhesion strength and hydroxyapatite decomposition”, *Surface & Coatings Technology*, 202 (11) 2482–2487
- [130] Choi, J. M., Kim, H. E., Lee, I. S., 2000, Ion-beam-assisted deposition (IBAD) of hydroxyapatite coating layer on Ti-based metal substrate, *Biomaterials* 21, 469-473
- [131] Liu, D. M., Yang, Q., Troczynski, T., 2002, Sol–gel hydroxyapatite coatings on stainless steel substrates, *Biomaterials* 23, 691–698

- [132] Kalita, S.J., Bhatt, H.A., 2007, Nanocrystalline hydroxyapatite doped with magnesium and zinc: synthesis and characterization, *Materials Science and Engineering C* 27, 837-848.
- [134] Palanivelu, R., Kalainathan, S., Kumar, A.R., 2014, Characterization studies on plasma sprayed (AT/HA) bi-layered nano ceramics coating on biomedical commercially pure titanium dental implant, *Ceramics International*, 40, 7745-7751.
- [135] Papavinasam, S., 2008, Electrochemical polarization techniques for corrosion monitoring. In L. Yang, (Ed.). *Techniques for corrosion monitoring* (49-83). England and USA: Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC
- [136] Yosida, K., Tanagawa, M., Kamada, K., Hatada, R., Baba, K., Inoi, T., Atsuta, M., 1999, Silica coating formed on noble dental casting alloy by the sol-gel dipping process, *Journal of Biomedical Materials Research*, 46, 221-227
- [137] Xiangmei, L., Yanan, M., Shuilin, W., Man, H.C., 2013. Synthesis of silver-incorporated hydroxyapatite nanocomposites for antimicrobial implant coatings, *Applied Surface Science*, 273, 748–757
- (URL – 1) <http://www.library.cu.edu.tr>
- (URL – 2) <http://www.eorthopod.com>
- (URL – 3) <http://www.corin.co.uk/>
- (URL – 4) www.zimmer.com
- (URL – 5) <http://www.thehipkneesurgeon.com/jointKnee.php>
- (URL – 6) <http://www.djosurgical.com/products/shoulder/rsp/index.htm>
- (URL – 7) <http://www.memagazine.org/oct06/features/hipnew/28.jpg>
- (URL – 8) <http://www.biltek.tubitak.gov.tr/bdergi/yeniufuk/icerik/biyomalzemeler.pdf>
- (URL – 9) <http://www.corrosion.org.tr>
- (URL – 10) <http://www.kimmuh.com/evcin/coating/coating8.pdf>
- (URL – 11) www.3m.com

7. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	: Yakup SAY
Doğum Yeri	: Elazığ
Doğum Tarihi	: 21.06.1982
Yabancı Dili	: İngilizce
Lisans	: Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 1999 – 2003
Yüksek Lisans	: Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme A.B.D., 2004 – 2007
Doktora	: Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Eğitimi A.B.D., 2007 – 20014

Çalıştığı Kurum/Kurumlar

2006 – 2007	Gaziantep Çelik Döküm	(Üretim Mühendisi)
2007 – 2008	Fırat Döküm	(Kurulum Mühendisi)
2009 – 2011	Hitit Üniversitesi	(Öğretim Görevlisi)
2011 – Devam Ediyor	Fırat Üniversitesi	(Araştırma Görevlisi)