

**SOL-GEL YÖNTEMİ İLE 316 LSS VE Tİ İMPLANT
MALZEMELERİN ÜZERİNE HİDROKSİAPATİT(HAP)
KAPLAMALARIN ÜRETİLMESİ VE KOROZYON DAVRANIŞLARININ
ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nihal ÇİFTÇİ

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Aysel BÜYÜKSAGİŞ

KİMYA ANABİLİM DALI

Haziran 2009

Bu tez çalışması 107M563 numaralı proje ile TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SOL-JEL YÖNTEMİ İLE 316 LSS VE Ti İMPLANT
MALZEMELERİN ÜZERİNE HİDROKSİAPATİT (HAP)
KAPLAMALARIN ÜRETİLMESİ ve KOROZYON DAVRANIŞLARININ
ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE İNCELENMESİ**

Nihal ÇİFTÇİ

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Aysel BÜYÜKSAĞIŞ

KİMYA ANABİLİM DALI

HAZİRAN 2009

ONAY SAYFASI

Yrd. Doç. Dr. Aysel BÜYÜKSAĞIŞ danışmanlığında

Nihal ÇİFTÇİ tarafından hazırlanan

**SOL-JEL YÖNTEMİ İLE 316 LSS VE Ti İMPLANT
MALZEMELERİN ÜZERİNE HİDROKSİAPATİT(HAP)
KAPLAMALARIN ÜRETİLMESİ ve KOROZYON DAVRANIŞLARININ
ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE İNCELENMESİ**

başlıklı bu çalışma, lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri

uyarınca

..../..../2009

tarihinde aşağıdaki jüri tarafından

Kimya Anabilim Dalında

Yüksek Lisans tezi olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

	Ünvanı, Adı, SOYADI	İmza
Başkan	Doç. Dr. Hüseyin ENGİNAR	
Üye	Doç. Dr. Şükrü TAKTAK	
Üye	Yar. Doç. Dr. Aysel BÜYÜKSAĞIŞ	

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve

..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Doç. Dr. Rıdvan ÜNAL

Enstitü Müdürü

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1.GİRİŞ	1
2.GENEL BİLGİLER	4
2.1 Biyomalzemeler	4
2.1.1 Biyofonksiyonellik ve biyoyumluluk	5
2.2 Biyomalzemelerin Sınıflandırılması	6
2.2.1 Metalik biyomalzemeler	7
2.2.1.1 Çelikler	8
2.2.1.2 Titanyum ve titanyum alaşımları	8
2.2.2 Seramik biyomalzemeler	11
2.2.2.1 Biyoinert seramikler	11
2.2.2.2 Bakterilerle ayrışabilen veya emilebilen seramikler	12
2.2.2.3 Biyoaktif veya yüzey-reaktif seramikler	13
2.2.2.4 Biyoseramiklerin dokular ile etkileşimi	14
2.2.3 Polimerik biyomalzemeler	16
2.2.4 Kompozit biyomalzemeler	17
2.3 Korozyon	17
2.3.1 Korozyonun tanımı	17
2.3.2 Korozyon hızı	19
2.3.3 Korozyon hızını belirleme yöntemleri	20
2.3.4 Biyomalzemelerde görülen korozyon türleri	26
2.3.5 Metal implantların korozyonu	31
2.3.6 Korozyonun önlenmesi	34
2.4 Literatür Özetleri	36

3. MATERYAL ve METOT	48
3.1 Kullanılan Elektrotlar	48
3.2 Elektrotların Ön Yüzey İşlemleri	50
3.3 Kullanılan Elektrolitlerin Hazırlanması	51
3.4 HAP Tozu Hazırlama	51
3.4.1 Ca Kaynağı olarak Ca(OH)_2 ve P Kaynağı H_3PO_4 Kullanılarak Sol Hazırlama	51
3.4.2 Foofat Kaynağı Olarak $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ve Kalsiyum Kaynağı Olarak da Ca(NO_3) $_2$.4 H_2O alınarak Sol Hazırlama	53
3.5 Deneyleerde kullanılan cihazlar	54
3.6 Elektrokimyasal deneyler	55
3.7 Yüzey yapı analizleri	56
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	58
4.1 SEM Analizleri	58
4.2 EDX Analizleri	63
4.3 XRD Analizleri	69
4.4 FTIR Analizleri	72
4.5 Elektrokimyasal Çalışmalar	77
5. SONUÇLAR	96
6. KAYNAKLAR	98
EKLER	
Özgeçmiş Sayfası	xi

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SOL-JEL YÖNTEMİ İLE 316 LSS VE Ti İMPLANT MALZEMELERİN ÜZERİNE HYDROXYAPATİTE (HAP) KAPLAMALARIN ÜRETİLMESİ ve KOROZYON DAVRANIŞLARININ ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE İNCELENMESİ

Nihal ÇİFTÇİ

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Aysel BÜYÜKSAĞIŞ

Bu çalışmada Ti, Ti6Al4V alaşımı ve 316L paslanmaz çelik altlıklar üzerine hidroksiapatit (HAP) kaplamalar sol jel yöntemi ile yapılmıştır. HAP tozları iki farklı kaynaktan hazırlanmıştır. % 2,5 ve % 5 HAP kaplamalar için Ca kaynağı olarak $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve P kaynağı olarak H_3PO_4 ve normal HAP kaplama için fosfat kaynağı olarak $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ kalsiyum kaynağı olarak $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ alınmıştır. Ayrıca Ti, Ti6Al4V alaşımı ve 316L paslanmaz çelik altlıklar üzerine üç farklı ön yüzey işlemi (HNO_3 , anodik polarizasyon, 5 N NaOH-1 N HCl (BA)) uygulanmıştır. Kaplamasız ve HAP kaplı örneklerin korozyon davranışları Ringer ve % 0,9 NaCl çözeltilerinde incelenmiştir. Sonuç olarak HAP kaplamalar saf Ti'da % 82,9 ve üzerinde , Ti6Al4V alaşımında ise % 89,49 ve üzerinde inhibisyon sağlamıştır. 316 L paslanmaz çelik için Ringer çözeltisinde HAP kaplı anodik ön yüzey işlemlili örnekte % 96,5 inhibisyon sağlanmıştır, NaCl ortamında HAP kaplı HNO_3 ön yüzey işlemlide % 67,74 ve % 5 HAP kaplı BA ön yüzey işlemi de % 78,13 inhibisyon sağlanmıştır. Bütün ön yüzey işlemleri korozyonu önlemede ve HAP kaplamanın yüzeye tutunmasında etkili olmuştur. 316 L çelikte ise Ringer ortamında anodik ön yüzey işlemi, NaCl ortamında ise HNO_3 ve BA ön yüzey işlemi etkili olmuştur. HAP kaplamalarda (Ti ve Ti6Al4V) impedans değerlerinin arttığı görülmektedir. HAP kaplamalar metallerin direncini artırmıştır. 316L çelik için % 0,9 NaCl ve Ringer çözeltilerinde HAP kaplı örneklerde polarizasyon direnci değerleri artmıştır. SEM görüntülerinde kaplamada açık porlar, porlar arası bağlantılar görülmektedir. Bu da osteointegrasyonu arttırmaktadır. HAP kaplı örneklerin yüzeylerinin EDX analizlerinde yüzeyde sadece Ca, O ve P olduğu gözlenmiştir. Ca/P oranı 1,36 ile 2,00 arasında değişmektedir. Ca/P oranı arttıkça inhibisyon da artmıştır. HAP tozunun XRD görüntüsünde rutil, HA ve β kalsiyum fosfat yapılarının olduğu görülmektedir. %5 HAP isoprapanol çözeltisinden elde edilen tozun XRD pikinde HAP kristali ve kalsiyum fosfat olduğu görülmektedir. FTIR analizinde karakteristik HA absorpsiyon bantları tüm sinterlenmiş tozlarda gözlenmektedir.

Anahtar kelimeler: Titanyum, 316L paslanmaz çelik, implant, HAP kaplama, sol-jel metod

ABSTRACT

Msc. Thesis

THE PRODUCING OF HYDROXYAPATITE (HAP) COATINGS ON 316L SS AND Ti IMPLANT MATERIALS USE BY SOL-GEL METHOD AND THE EXAMINATION OF CORROSION BEHAVIOURS BY ELECTROCHEMICAL METHOD

Nihal ÇİFTÇİ

Afyon Kocatepe University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Ass. Prof. Dr. Aysel BÜYÜKSAĞIŞ

In this research, hydroxyapatite (HAP) coatings have been produced on Ti and Ti6Al4V alloy and 316 L stainless steel substrates by sol-gel method. HAP powders have been obtained from two different sources. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is taken as Ca precursor and H_3PO_4 is taken as P precursor in order to obtain 2,5% and 5% HAP coatings. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ is taken as P precursor and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ is taken as Ca precursor to obtain normal HAP coating. Additionally three different pre-surface processes (HNO_3 , anodic polarization, 5 N NaOH – 1N HCl (BA)) have been applied to Ti and Ti6Al4V alloy and 316L stainless steel substrates. The corrosion behaviours of bare and HAP plated samples are examined in Ringer and 0.9% NaCl. Consequently, HAP coatings have obtained pure Ti over 82.9% inhibition and the corrosion of Ti6Al4V alloy has obtained over 89,49% and over inhibition. In Ringer solution, 96,5% inhibition has been obtained in HAP plated anodic pre-surface proceeded sample for 316 L stainless steel, 67,74% inhibition has been achieved in HAP plated HNO_3 pre-surface proceeded sample in NaCl medium and 78,13% inhibition has been obtained in 5% HAP plated BA pre-surface proceeded one. All pre-surface processes are effective on monitoring corrosion and clinging of HAP coating to the surface. In 316 L steel however, anodic pre-surface process is effective in Ringer medium. On the other hand, HNO_3 and BA pre-surface process is effective NaCl medium. It is seen that impedance values have increased in HAP coatings (Ti and Ti6Al4V). HAP coatings have raised the resistance of the metals. The values of polarization resistance in HAP plated samples have increased for 316L stainless steel in 0,9% NaCl and Ringer solutions. It is seen in SEM images that open pores and attachments among pores have been observed in the coating, which increases osteointegration. It is noted in EDX analyses of the surfaces of the HAP plated samples that there is only Ca, O and P on the surface. Ca/P ratio varies in 1,36-2,00 ranges. As Ca/P ratio increases, the inhibition increases too. It is seen in XRD images of HAP powder that there are rutil, HA and β calcium phosphate structures. And it is observed in XRD peak of the powder obtained from 5% HAP isopropanol solution that there are HAP crystal and calcium phosphate. Additionally, it is seen in FTIR analysis, characteristic HA absorption bands have occurred in all the sintered powders.

Key words: Titanium, 316LSS(Stainless Steel), implant, HAP coating, sol-gel method.

TEŞEKKÜR

Bu alıŐma Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakóltesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Aysel BÜYÜKSAĞIŞ yönetiminde hazırlanarak Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne yüksek lisans tezi olarak sunulmuŐtur.

Tezin seçiminde, hazırlanmasında ve çalıŐmamın her aŐamasında yardım ve ilgisini esirgemeyen ve her konuda bilgi ve tecrübesinden istifade ettiğim değerli danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Aysel BÜYÜKSAĞIŞ' a teşekkür ederim.

Tez çalıŐmalarım boyunca laboratuvar imkânı sağlayan tüm Kimya bölümü öğretim elemanlarına teŐekkürü bir borç bilirim.

Bu alıŐma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (MAG-107M563 nolu proje) tarafından desteklenmiştir. TeŐekkürlerimi sunarım.

Her Őeyden önemlisi tez çalıŐmam ve hayatım boyunca maddi manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen ve her zaman yanımda olan anneme sonsuz teşekkür ederim.

Nihal ÇİFTÇİ

Haziran 2009

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

1. Simgeler

a_3	Sabit bir değer
β_a	Anodik tafel eğimi
β_c	Katodik tafel eğimi
C_{dl}	Çift Tabaka Kapasitesi
E_{cor}	Korozyon potansiyeli
i_{cor}	Korozyon hızı
pH	pH değeri
R_{ct}	Yük değişim direnci
R_{sol}	Çözelti direnci
R_p	Polarizasyon direnci
θ	Kaplanma kesri
T	Sıcaklık
ΔE	Potansiyel farkı
ΔI	Akım farkı
Δt	Zaman aralığı
Δm	Kütle kaybı
W	Warburg değeri

2. Kısaltmalar

DKE	Doygun kalomel elektrot
EDX	Enerji dağılımlı X ışınları
EIS	Elektrokimyasal impedans spektrumu
FTIR	Fourier transform infrared spektroskopisi
MAG	Mühendislik araştırma grubu
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TS	Türk standartları
XRD	X-ışını kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1	Tafel ekstrapolasyonu ile korozyon hızının bulunması	22
Şekil 2.2	Lineer polarizasyon yöntemi ile R_p bulunması	23
Şekil 2.3.	Metal/çözelti arayüzeyindeki potansiyel dağılımı ve ara yüzeyin elektronik eşdeğeri olan devre şemaları	24
Şekil 2.4.	Şematik kompleks diyagram	26
Şekil 2.5	Aralık Korozyonu	28
Şekil 3.1.	Deney elektrodu	42
Şekil 3.2.	HAP tozu üretimi akım şeması	44
Şekil 3.3.	İkinci sol hazırlama akım şeması	46
Şekil 3.4	Deney düzeneği	47
Şekil 3.5	Deney hücresi	48
Şekil 4.1	316 L çelik için farklı ön yüzey işlemleri ve HAP kaplı görüntüleri	49
Şekil 4.2	Saf Ti için farklı ön yüzey işlemleri ve HAP kaplı görüntüleri	49
Şekil 4.3	Ti6Al4V alaşımı için farklı ön yüzey işlemleri ve HAP kaplı görüntüleri	50
Şekil 4.4.	% 5 HAP kaplı saf Ti için EDX analizleri	50
Şekil 4.5.	% 2,5 HAP kaplı saf Ti için EDX görüntüleri	54
Şekil 4.6	% 5 HAP kaplı Ti6Al4V alaşımı için EDX görüntüleri	55
Şekil 4.7.	% 5 HAP kaplı 316 L paslanmaz çelik için EDX görüntüleri	55
Şekil 4.8	HAP kaplı ve BA yüzey işlemleri örneklerinin EDX kantitatif element analizleri	56
Şekil 4.9	850°C de 1 saat sinterlenmiş kaplama yüzeyindeki XRD pikleri	56
Şekil 4.10.	850°C de 1 saat sinterlenmiş HA tozlarının XRD pikleri	57
Şekil 4.11.	Standart HA piki ve projede elde edilen % 5 HA tozunun piki	57
Şekil 4.12.	Ticari HA'nın spektrumu	58
Şekil 4.13.	Elde edilen % 5 HAP tozunun FT-IR analizi	58
Şekil 4.14	800°C'de sinterlenmiş HA tozunun FT-IR piki	62
Şekil 4.15.	Ti6Al4V alaşımının Ringer çözeltisinde elde edilen Tafel eğrileri	63
Şekil 4.16.	Saf Ti'un NaCl çözeltisinde elde edilen Tafel eğrileri	64
Şekil 4.17	316 LSS çeliğinin Ringer çözeltisinde elde edilen Tafel eğrileri	65
Şekil 4.18	Ti6Al4V alaşımı Ringer çözeltisi içinde Nyquist eğrileri	66
Şekil 4.19	Ti6Al4V alaşımı NaCl çözeltisi içinde Nyquist eğrileri	67
Şekil 4.20	Ti6Al4V alaşımı NaCl çözeltisi içinde Bode	68

Şekil 4.21	Saf Ti Ringer çözeltisi içinde Nyquist eğrileri	68
Şekil 4.22	Saf Ti Ringer çözeltisi içinde Bode diyagramları	69
Şekil 4.23	Saf Ti NaCl çözeltisi içinde Nyquist eğrileri	70
Şekil 4.24	Saf Ti NaCl çözeltisi içinde Bode diyagramları	71
Şekil 4.25	Saf Ti Ve Ti6Al4V alaşımı devre modeli	72
Şekil 4.26	316 L çelik için elde edilen devre modeli	73

ÇİZELGELER DİZİNİ

- Çizelge 2.1 İmpant-doku arayüzey ilişkisini etkileyen faktörler
- Çizelge 2.2 İmplant cihazlarda kullanılan doğal ve sentetik malzemeler
- Çizelge 3.1 Ti6Al4V alaşımının kompozisyonu
- Çizelge 3.2 Ti6Al4V alaşımının mekanik özellikleri
- Çizelge 3.3 Ti6Al4V alaşımının fiziksel özellikleri
- Çizelge 3.4 316L paslanmaz çeliğin kompozisyonu
- Çizelge 3.5 316L paslanmaz çeliğin fiziksel özellikleri
- Çizelge 3.6 316L paslanmaz çeliğin mekanik özellikleri
- Çizelge 4.1 EDX kantitatif element analizleri (% Atom)
- Çizelge 4.2 Saf Ti için Ringer çözeltisindeki korozyon karakteristikleri
- Çizelge 4.3 Saf Ti için % 0,9 NaCl çözeltisindeki korozyon karakteristikleri
- Çizelge 4.4 Ti6Al4V alaşımı için Ringer çözeltisindeki korozyon karakteristikleri
- Çizelge 4.5 Ti6Al4V alaşımı için % 0,9 NaCl çözeltisindeki korozyon karakteristikleri
- Çizelge 4.6 316L paslanmaz çelik için Ringer çözeltisindeki korozyon karakteristikleri
- Çizelge 4.7 316L paslanmaz çelik için % 0,9 NaCl çözeltisindeki korozyon karakteristikleri
- Çizelge 4.8 Ti6Al4V alaşımı için impedans değerleri
- Çizelge 4.9 Saf Ti için impedans değerleri
- Çizelge 4.10 316L paslanmaz çelik için impedans değerleri

1.GİRİŞ

İmplant malzemeler tıp, dişçilik, veterinerlik ve eczacılık uygulamalarında kullanılır. Vücut dokusuyla mükemmel bir şekilde temasa geçer ve dokuya içerden aşılır. Malzemelerin insan vücudunda kullanılabilmesi için sağlıklı, etkili ve güvenilir olmaları gerekir. İmplant malzemeler, insan vücuduna yerleştirip kullanılırken yüksek derecedeki gerilimlerin etkisinde kalmaktadır. Bu yüzden çoğu metalik yapıdadır. En yaygın olarak kullanılan metalik malzemeler; paslanmaz çelikler ile titanyum ve alaşımlarıdır.

İnsan vücudundaki akışkan (kan), yaklaşık % 1' i sodyum klorür ve az miktardaki diğer tuz ve organik bileşenlerden meydana gelmiştir. Bu yüzden insan vücudundaki akışkanın korozif yapısı metalik implant malzemelerde bölgesel korozyona yol açar.

İmplant gibi vücuda takılan suni mekanik sistemlerin, görevleri tamamlanmadan vücuttan çıkarılması bu sistemin hasara uğradığını gösterir. Hasarlar genellikle kusurlu tasarım, hatalı implant ile malzeme seçimi ve cerrahi tekniklerdeki sebeplere bağlı olabilir. Bu sebeplerden bir veya bir kaçına birden bağlı olarak meydana gelebilecek implant hasarlarının korozyon, yorulma ve aşınmaya bağlı olduğunu, vücuttan çıkarılan implantlar üzerinde yapılan çalışmalar göstermiştir.

Herhangi bir metalin ya da cihazın korozyonu iki sebepten dolayı istenmemektedir. Birincisi metalin korozyonudur, korozyon metalin yapısal olarak zayıflamasına, faaliyetinin azalmasına neden olur. İkincisi korozyondan kaynaklanan ürünlerdir. Bu ürünlerde istenmeyen bir şekilde metal implantın temas ettiği dokuyla ve hatta implanttan uzak bölgelerde bile reaksiyona sebebiyet verir Çünkü çevredeki dokuya bırakılan iyonlar implant gevşemesini içeren kemik hücrelerinin potansiyellerinin değişmesine, dokuda renk kaybına ve dokunun iltihaplanması gibi çok ciddi problemlere neden olmaktadır (İnt. Kay.1)

Metal ve alaşımlar içinde bulunduğu ortam nedeniyle kimyasal veya elektrokimyasal tesirlerle dıştan içe doğru aşınarak korozyona uğrar. Korozyonla metalik malzemeler kısmen veya tamamen devre dışı kalabilir. Bu da insan hayatını tehlikeye atabilir. İnsan vucuduna takılan metalik implant malzemelerinde elektrokimyasal korozyon söz konusudur.

Metalik implantlardaki korozyon klasik daldırma testleriyle ayırt edilememekte ve seçilememektedir. Örneğin; implant malzemesi olarak kullanılacak alaşım, uygun bir çözelti (kan, tuzlu su ya da zayıf asit) içerisinde 10 yıl süreyle bekletilecek olursa bu zaman zarfında alaşımda % 0,1'den daha az bir ağırlık değişimi olduğu yapılan araştırmalarda belirtilmiştir. Bu sebeple metalik implantı, kullanılacağı sürede uygun bir şekilde korumak için korozyon prosesleri geliştirilmeli veya hızlandırılmalıdır. Korozyon prosesi olarak hızlı elektrokimyasal yöntemler kullanılmaktadır.

Bir çok korozyon olayı bugün elektrokimyasal yöntemlerle açıklanabilmektedir. Kontrol edilen şartlar altında yapılan akım-potansiyel ölçümlerinden; korozyon hızı, kaplamalar, filmler, pasiflik ve oyuklanma eğilimleri hakkında bir çok bilgi alınabilmektedir. Anodik polarizasyon ile bir metal karakterize edilebilir. 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 kullanılır. 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 belirlenebilir. Değişik metal ve alaşımlarının korozyon özellikleri bu yöntemle karşılaştırmalı olarak öğrenilebilir.

60 yıldan fazla bir geçmişi olan östenitik paslanmaz çeliklerinin vucut sıvısı içindeki korozyon dayanımları yetersizdir. Korozyon dayanımlarının uzatılmasına dair çalışmalar halen devam etmektedir. Ti ve Ti alaşımları ise uzun yıllardır insan vucudunda implant olarak kullanılmaktadır. Diğer implantlarla karşılaştırıldığında (örneğin paslanmaz elik) daha iyi korozyon direnci ve biyouyumluluk

göstermesine rağmen Ti ve alaşım elementlerinin (örneğin V, Zr, Al gibi) çözünmesi nedeniyle onların korozyonu hala sorun olmaktadır (İnt. Kay.2).

İmplant malzemeler tıpta ilk olarak yüzeyi kaplanmadan doğrudan kullanılırlardı. Buda vücudun implanta uyum süresini uzatmakta ve iltihap, implant bölgesinde renk değişikliği v.b. sorunlar oluşturmakta idi. Zamanla implantın vücut içinde kalma süresini uzatmak, implantın vücut dokuları ile bağ yapabilme ve uyumluluğunu artırmak için çalışmalar yapılmıştır. Bunun sonucunda kemik ile benzer yapı göstermesinden dolayı implant malzemeler hidroksiapatit(HAP) kullanılarak kaplanmaya başlanmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda HAP kaplı implantların, kaplamasız örneklere göre vücutla daha iyi uyum sağladığı ve korozyon direncinin arttığı gözlenmiştir. Bir biyomalzeme olarak HAP in en önemli özelliği sahip olduğu mükemmel biyouyumluluktur. HAP sert dokularla direkt kimyasal bağ kurar. Hap taneciklerinin implantasyonunda yeni gözenekli kemik 4 ile 8 haftada meydana gelir (İnt. Kay.2, Gümüşderelioğlu 2002).

Bu çalışmada Ti, Ti6Al4V alaşımı ve 316L paslanmaz çelik altlıklar üzerine HAP kaplamalar sol gel yöntemi ile yapılmıştır. HAP tozları iki farklı kaynaktan hazırlanmıştır. % 2,5 ve % 5 HAP kaplamalar için Ca kaynağı olarak $Ca(OH)_2$ ve P kaynağı olarak H_3PO_4 ve normal HAP kaplama için fosfat kaynağı olarak $NH_4H_2PO_4$ kalsiyum kaynağı olarak $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ alınmıştır. Ayrıca Ti, Ti6Al4V alaşımı ve 316L paslanmaz çelik altlıklar üzerine üç farklı ön yüzey işlemi (HNO_3 , anodik polarizasyon, 5 N NaOH-1 N HCl (BA)) uygulanmıştır. Kaplamasız ve HAP kaplı örneklerin korozyon davranışları Ringer ve % 0,9 NaCl'de incelenmiştir. Çıplak, ön yüzey işlemi sonrası ve HAP kaplı örneklerin yüzey analizleri taramalı elektron mikroskobu(SEM), enerji dağılımları X-ışınları (EDX) , HAP tozunun analizleri X-ışını kırınımı (XRD) ve Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) yöntemleriyle incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Biyomalzemeler

Biyomalzemeler, insan vücudundaki canlı dokuların işlevlerini yerine getirmek amacıyla kullanılan doğal ya da sentetik malzemeler olup, sürekli olarak veya belli aralıklarla vücut akışkanlarıyla (örneğin kan, tükürük salgısı) temas etmektedirler.

Bilimsel anlamda yeni bir alan olmasına karşın, uygulama açısından biyomalzeme kullanımı tarihin çok eski zamanlarına kadar uzanmaktadır. Mısır mumyalarında bulunan yapay göz, burun ve dişler bunun en güzel kanıtlarıdır. Altının diş hekimliğinde kullanımı, 2000 yıl öncesine kadar uzanmaktadır. Bronz ve bakır kemik implantlarının kullanımı, milattan öncesine uzanmaktadır. Bakır iyonunun vücudu zehirleyici etkisine karşın 19. yüzyıl ortalarına kadar daha uygun malzeme bulunamadığından bu implantların kullanımı devam etmiştir. 19. yüzyıl ortasından itibaren yabancı malzemelerin vücut içerisinde kullanımına yönelik ciddi ilerlemeler kaydedilmiştir. Örneğin 1880'de fildişi protezler vücuda yerleştirilmiştir. İlk metal protez, vityum alaşımından 1938'de üretilmiştir. 1960'lara kadar kullanılan bu protezler, metal korozyona uğradığında ciddi tehlikeler yaratmıştır. 1972'de alümina ve zirkonya isimli iki seramik yapı herhangi bir biyolojik olumsuzluk yaratmaksızın kullanılmaya başlanmış, ancak inert yapıdaki bu seramikler dokuya bağlanamadıklarından çok çabuk zayıflamışlardır. Aynı yıllarda Hench tarafından geliştirilen biyoaktif seramikler (örneğin biyocam ve hidroksiapatit) ile bu problem çözülmüş bulunmaktadır (İnt. Kay.1).

Biyomalzemeler temel olarak tıbbi uygulamalarda kullanılmalarına karşın, biyoteknolojik alandaki kullanımları da göz ardı edilmemelidir. Bunlar arasında hücre teknolojisinde hücre ve hücresel ürün üretiminde destek malzeme olarak, atık su arıtımında adsorban (yakalayıcı, tutucu) malzeme olarak, biyosensörlerde, biyoayırma işlemlerinde, enzim, doku, hücre gibi biyoaktif maddelerin

immobilizasyonunda (tutuklanmasında) ve biyoçiplerdeki kullanımları sayılabilir (Pasinli 2004).

2.1.1 Biyofonksiyonellik ve biyoyumluluk

a) Biyofonksiyonellik

Biyomalzemelerden beklenen fonksiyonlar, biyofonksiyonelliğin parametreleri olarak tanımlanır. Biyomalzemelerin kullanımının ihtiyaç haline geldiği durumlar aşağıdaki gibi sıralanabilir .

- ❖ Doğumdan gelen büyük eksiklikler (gross congenital defectler), fonksiyonel eksikliklere sebebiyet verir.
- ❖ Fonksiyonel sonuçlarla gelişimsel arazlar
- ❖ Dokulardaki geri dönüşümsüz değişikliklere öncülük eden hastalıklar
- ❖ Dokunun derece derece kaybı
- ❖ İyileşene kadar geçici desteğe ihtiyaç duyan doku zedelenmesi
- ❖ İlaçları kontrollü verme arzusu
- ❖ Psikolojik problemler ve estetik sebepler

b) Biyoyumluluk

Biyomalzemeler, insan vücudunun çok değişken koşullara sahip olan ortamında kullanılırlar. Örneğin vücut sıvılarının pH değeri farklı dokulara göre 1 ila 9 arasında değişir. Günlük aktivitelerimiz sırasında kemiklerimiz yaklaşık 4MPa, tendonlar ise 40-80 MPa değerinde gerilime maruz kalır. Bir kalça eklemindeki ortalama yük, vücut ağırlığının 3 katına kadar çıkabilir, sıçrama gibi faaliyetler sırasında ise bu değer vücut ağırlığının 10 katı kadar olabilir. Vücudumuzdaki bu gerilimler ayakta durma, oturma ve koşma gibi faaliyetler sırasında sürekli tekrarlanır. Biyomalzemelerin tüm bu zor koşullara dayanıklı olması gerekiyor. Geçmişte gerek tahta, kauçuk gibi doğal malzemelerin, gerekse altın, cam gibi yapay malzemelerin biyomalzeme olarak kullanımı deneme yanılma yoluyla

yapılmaktaydı. Vücutun bu malzemelere verdiği cevaplar son derece farklıydı. Belirli koşullar altında, bazı malzemeler vücut tarafından kabul görürken, aynı malzemeler, koşullar değiştiğinde vücut tarafından reddedilebilmekteydi. Son 30 yıl içinde biyomalzeme/doku etkileşimlerinin anlaşılması konusunda önemli bilgiler elde edilmiş bulunmaktadır. Özellikle canlı ve cansız malzemeler arasında çok büyük farklılıklar olduğu saptanmış durumdadır. Araştırmacılar, “biyomalzeme” ve “biyouyumluluk” terimlerini, malzemelerin biyolojik performanslarını belirtmek için kullanmışlardır. Biyouyumluluk; uygulama sırasında malzemenin vücut sistemine uygun cevap verebilme yeteneği olarak tanımlanmıştır. Biyouyumluluk, bir biyomalzemenin en önemli özelliğidir. Biyouyumlu, yani ‘vücutla uyuşabilir’ bir biyomalzeme, kendisini çevreleyen dokuların normal değişimlerine engel olmayan ve dokuda istenmeyen tepkiler (iltihaplanma, pıhtı oluşumu, vb) meydana getirmeyen malzemedir. Wintermantel ve Mayer bu terimi biraz genişleterek biyomalzemenin yapısal ve yüzey uyumluluğunu ayrı ayrı tanımlamışlardır. Yüzey uyumluluğu, bir biyomalzemenin vücut dokularına fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak uygun olmasıdır. Yapısal uyumluluk ise, malzemenin vücut dokularının mekanik davranışına sağladığı optimum uyumdur (Wintermantel ve Mayer 1993, İnt. Kay.3).

2.2. Biyomalzemelerin Sınıflandırılması

Biyomalzemeler; metaller, seramikler, polimerler ve kompozitler olmak üzere dört gruba ayrılırlar. Tıbbi uygulamalarda kullanılan biyomalzemeleri; sert doku yerine kullanılacak biyomalzemeler ve yumuşak doku yerine kullanılacak biyomalzemeler olarak iki grupta da toplamak da mümkündür.

Ortopedik ve diş implantları, genelde birinci grup kapsamına giren metal ve seramiklerden hazırlanırken, kalp-damar sistemi ve genel plastik cerrahi malzemeleri polimerlerden üretilir. Ancak, böyle bir gruplandırma her zaman geçerli değildir. Örneğin, bir kalp kapakçığı polimer, metal ve karbondan hazırlanabilir; bir kalça protezi de metal ve polimerlerin kompozitlerinden oluşabilir.

2.2.1.Metalik biyomalzemeler

Kristal yapıları ve sahip oldukları güçlü metalik bağlar nedeniyle üstün mekanik özellikler taşıyan metal ve metal alaşımlarının biyomalzeme alanındaki payı büyüktür. Bir yandan ortopedik uygulamalarda eklem protezi ve kemik yenileme malzemesi olarak kullanılırken, diğer yandan yüz ve çene cerrahisinde, örneğin diş implantı gibi, ya da kalp-damar cerrahisinde yapay kalp parçaları, kateter, vana, kalp kapakçığı olarak da kullanılır. Metallerin biyomalzeme pazarındaki en büyük payını ise teşhis ve tedavi amaçlı aygıtların metalik aksamaları oluşturur.

İnsan vücudunda kullanılmak üzere geliştirilen ilk metal, “Sherman-Vanadyum Çeliği”dir. Biyomalzeme üretiminde kullanılan, demir, bakır, krom, kobalt, nikel, titanyum, tantal, molibden ve vanadyum gibi çok sayıda metal, az miktarda kullanılmak koşuluyla canlı vücuduna uygunluk gösterirler. Vücut içerisinde fazla miktarda bulunması zararlı olan bu metaller, metabolizmik faaliyetler sırasında da oluşabilirler. Örneğin, kobaltın B12 vitamininden sentezlenmesi ya da demirin hücre fonksiyonu olarak meydana gelmesi gibi. Metallerin biyolojik ortama uygunluğu vücut içerisinde korozyona uğramalarıyla ilgilidir. Korozyon, metallerin çevreleriyle istenmeyen bir kimyasal reaksiyona girerek oksijen, hidroksit ve diğer başka bileşikler oluşturarak bozunmasıdır. İnsan vücudundaki akışkan; su, çözülmüş oksijen, klorür ve hidroksit gibi çeşitli iyonlar içerir. Bu nedenle, insan vücudu biyomalzeme olarak kullanılan metaller için oldukça koroziv bir ortamdır. Malzeme, korozyon sonucunda zayıflar, daha da önemlisi korozyon ürünleri doku içerisine girerek hücrelere zarar verirler. Soy metallerin korozyona karşı direnciyse mükemmeldir. Biyomalzeme olarak kullanılan metallerin önemli olanları aşağıda sıralanmaktadır ((İnt. Kay.3).

- kobalt ve alaşımları
- dental amalgam
- altın
- nikel-titanyum alaşımları
- çelikler
- titanyum ve titanyum alaşımı

Tez çalışmamızda 316L paslanmaz çelik, saf titanyum ve titanyum alaşımı kullandığımız için bunlar hakkında bilgi verilecektir.

2.2.1.1 Çelikler

İki türü bulunur. Demir, karbon ve eser miktarda fosfor, silisyum ve mangandan oluşan çelik, karbon çeliği olarak adlandırılır. %1'den daha düşük karbon içeriğine sahip ve diğer metaller ve ametalleri de içerecek şekilde hazırlanan çelikse alaşım çeliğidir. Bu gruptaki çelikler, karbon çeliğine göre daha pahalıdır ve işlenmeleri de daha zordur. Ancak, korozyon ve ısıl dirençleri çok daha yüksektir. Alaşım çelikleri, alüminyum, krom, kobalt, bakır, kurşun, mangan, molibden, nikel, fosfor, silisyum, kükürt, titanyum, tungsten ve vanadyum içerebilirler. Alüminyum, aşınmaya karşı direnci artırırken, yüksek miktarlarda eklenen krom, korozyon direncini ve ısıl direnci artırır. Bu tür çelikler, "paslanmaz çelik" olarak adlandırılır. Burada Fe ağırlıkça % 60-65, Cr % 17-19 ve Ni ise ağırlıkça % 12-14'ünü oluşturur. 316L çelikler in vivo korozyonuna karşı daha iyi dayanım sağlaması için karbon içeriği ağırlıkça % 0,03'e kadar düşürülmüştür. Paslanmaz çeliklerde korozyon dayanımını arttırdığı bilinen minimum etkili krom % 11'dir. Bu çelikler soğuk şekillendirmeye sertleştirilirler. Paslanmaz çeliklerin bu grubu manyetik değildir. Molibden eklenmesi tuzlu suda çukurcuk korozyonunu azaltmaktadır. 316L ve 316 paslanmaz çelikleri arasındaki en önemli fark, karbon içerikleridir (İnt.Kay.5).

2.2.1.2 Titanyum ve titanyum alaşımları

En çok kullanılan titanyum alaşımı Ti6Al4V'dir. Bu alaşımın ana elementleri alüminyum (%5,5~6,5) ve vanadyum (%3,5~4,5)'dir. Titanyumun bu alaşımı kemiğe en yakın yoğunluğa ve elastik özelliğine sahiptir. Titanyumun biyomalzeme üretiminde kullanımı 1930'lu yılların sonlarına dayanır.

Fiziksel ve kimyasal açıdan üstün özellikler gösteren titanyum, 316L paslanmaz çelik ve kobalt alaşımlarına göre daha hafif bir malzemedir. Titanyum yüksek

sıcaklıklarda çok reaktif bir elementtir ve oksijen varlığı oldukça tehlikelidir. Bundan dolayı yüksek sıcaklık uygulamalarında inert bir atmosfer oluşturulur ya da vakum ortamında çalışılır.

Saf titanyum özgül ağırlığı $4,5 \text{ gr.cm}^{-3}$, erime sıcaklığı $1680 \text{ }^{\circ}\text{C}$ olan ve oda sıcaklığında sıkı dizilmiş hekzagonal kafes yapısına sahip bir metaldir. Adını Yunan mitolojisinin güçlü tanrıları Titanlardan alır. Saf metalde oksitlenmenin ilerlemesini ve korozyon kimyasal maddelerle tepkimeyi engelleyici katı bir oksit tabakası oluşturması sonucu, titanyum korozyona karşı direnç kazanmıştır. Titanyum implant yüzeyinde oluşan oksit tabakasının, titanyum oksit (TiO_2)'ye benzediği ve metal-oksit ara yüzeyindeki oksitlerin karışımını değiştirdiği rapor edilmiştir. Titanyumun elde edilmesi ve işlenmesi çok zor olduğundan metal olarak kullanılması çok özel alanlarla sınırlandırılmıştır. Buna karşılık gerek titanyum mineralleri; rutil, anatase ve ilmenit'tir. TiO_2 (rutil ve anatase), tetragonal sistemde kristallenir. FeTiO_3 (ilmenit) ise trigonal sistemde kristallenir. Titanyumun avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- ❖ Uzun süreli implantasyonda (deri içine yerleştirmede) en iyi biyouyumluluğa sahiptir.
- ❖ Enjekte edilen maddelerle birlikte, kimyasal reaksiyona girme olasılığı en azdır.
- ❖ Manyetik olmadığından, MR (magnetik rezonans) için uyumludur.
- ❖ Yoğunluğu düşük olduğundan dolayı, hafif ağırlıktadır.
- ❖ Hipoalerjiktir (alerjik özelliği az).

Son yıllarda titanyum ve titanyum alaşımlarının, medikal ve dental uygulamasında ciddi bir artış görülmektedir. Geleneksel olarak titanyum kullanımı uzay, uçak ve deniz sanayi alanlarında yoğunlaşmıştır. Metalin, dayanıklılık ve rijit yapısı, düşük özgül ağırlığı ve göreceli hafif oluşu, yüksek ısılara dayanıklılığı ve korozyona karşı direnci, kullanımın bu özel alanlarda yaygınlaşmasına neden olmuştur. Son otuz yılda metalin yeni işleme yöntemlerinin gelişimine paralel olarak biyomedikal ürünlerdeki kullanımı artmaktadır. Bugün titanyum ve alaşımları protez eklem,

cerrahi splint, damar stentler ve bağlayıcıları, dental implant, kuron köprü ve parsiyel protez yapımında kullanılmaktadır. Metalin mekanik özelliklerini geliştirmek için; örneğin, alüminyum, vanadyum ve demir gibi metallerle alaşımı yapılır. Uluslar arası ASTM, dört çeşit ticari saf titanyumu ve Ti6Al4V, "Ti6AL4V ekstra az boşluklu" ve TiAlNb olmak üzere, üç titanyum alaşımını standart olarak tanımlamaktadır. Titanyum çok reaktif bir metal olup korozyona karşı yüksek direncini, hızla oluşan bu koruyucu oksit tabakasına borçludur.

Yüksek reaksiyona meyilli olma özelliği aynı zamanda titanyumun arzu edilen birçok özelliğinin oluşumuna neden olmaktadır. Nerdeyse anında oksit olarak, metal yüzeyinde yaklaşık 10 nm kalınlığında dirençli ve kararlı oksit katmanı oluşur. Bu oksit katmanı kıymetli metallerde olduğu gibi yüksek biyoyumlu bir yüzey ve korozyona karşı direnç özelliği sağlar. Ayrıca bu oksit katmanı porselene kaynaşma, polimere yapışma ve implantlarda plazma püskürtme veya çekirdek apatit ile kaplama yöntemlerine katkıda bulunmaktadır. Titanyum uzun süreden beri kemik içi implantı olarak kullanılmaktadır. Kemik içi implantlar; çubuk, post(direk) ve blade (çakmaktaşı ve obsidyen gibi sert taşlardan çıkartılan ve genelde eni boyunun en az iki katı olarak kabul edilen paralel kenarlı uzun parçalar) şeklinde saf veya alaşımlı titanyumdan yapılmaktadır. İmplant yüzeyindeki oksit tabakasının inert etkisi, fizyolojik sıvı, protein, sert ve yumuşak dokunun metal yüzeyini kavramasını sağlar.

Canlı doku ve implantın statik ve fonksiyonel olarak bu birleşme işlemine "(osteointegration) osteointegrasyon" denilmektedir.

"Biyointegrasyon(bio-integration)"; biyoaktif bir yüzeyde kemik gelişiminin desteklenerek kemik ile implant arasındaki bağ oluşumunun güçlendirilmesidir. Biyoaktivite lifli doku arasına girmeksizin bir malzemenin canlı dokuya bağlanma özelliğidir. Kemikle bağlanması iyi olan ve doku tarafından kabul edilirliliği yüksek olan titanyum, yerleştirildikten sonra vücudun bir parçası haline gelir. Bu da implanta maksimum dayanım sağlamaktadır (int. kay.1).

2.2.2. Seramik biyomalzemeler

Milyonlarca yıl öncesinde ateşin keşfiyle, kilin seramik çanak çömleğe dönüştürülmesi, insan topluluklarının göçebe avcılıktan yerleşik tarımsal yaşama geçişinde en büyük faktör olmuştur. Seramiklerin insan yaşamında yarattığı bir diğer büyük devrimse, geçtiğimiz 40 yılda vücudun zarar gören veya işlevini yitiren parçalarının tamiri, yeniden yapılandırılması ya da yerini alması için özel tasarımı seramiklerin geliştirilmesi ve kullanımıyla gerçekleşmiştir. Bu amaçla kullanılan seramikler, “biyoseramikler” olarak adlandırılır.

2.2.2.1 Biyo inert seramikler

Biyo inert biyoseramikler vücutta fiziksel ve mekanik özelliklerin tümünü korurlar. Korozyona ve aşınmaya fazlasıyla dirençlidirler ve biyoseramikler için istenen tüm özelliklere sahiptirler. Gözenekli ve yoğun alüminyum oksitler, zirkonyum oksit seramikler ve tek fazlı kalsiyum alüminatlar bunlara örnek olarak verilebilir. Bu biyoseramikler yapısal destek implantları olarak kullanılırlar. Bunlardan bazıları kemik plakaları, kemik vidaları ve femoral başlardır. Yapısal olmayan destek elemanlarına da ventilasyon tüpleri ve sterilizasyon aygıtları verilebilir.

Yüksek saflıktaki alüminyum oksidin (alümina, Al_2O_3) ana kaynağı boksittir. Genelde piyasada kullanılan alümina (alfa, α) alümina trihidratın kalsine edilmesiyle hazırlanır. ASTM implant olarak kullanılacak alüminanın, % 99,5 saf alümina ve % 0,1'den az SiO_2 ve alkali oksitten (daha çok Na_2O) oluşması gerektiğini belirtmiştir. Tüm bu biyo inert biyoseramiklerin kullanım yerleri aşağıda verilmiştir.

1. Kemik plakaları ve vidalar
2. Seramik-seramik kompozitler
3. Seramik-polimer kompozitler
4. Femur başları
5. Orta kulak kemikçikleri

6. Orbital ritim rekonstrüksiyonu
7. Total veya kısmi kalça bileşenleri
8. Ventilasyon tüpleri
9. Kardiyovasküler bölgenin tamiri

Saf zirkonyum oksit (zirkonya), büyük bir mineral deposu olan zirkonun ($ZrSiO_4$) kimyasal değişiminden elde edilebilir. Zirkonya (zirkonia), yüksek ergime sıcaklığına ve kimyasal stabiliteye (kararlılık) sahiptir.

2.2.2.2 Bakterilerle ayrışabilen veya emilebilen seramikler

Alçının 1892’de kemik yerine kullanılmasına rağmen, sentetik emilebilir seramiklerin kemik yerine kullanımlarının açıklanması 1969’lara dayanır. (Hentrich vd., 1969; Graves vd., 1972). Alüminyum kalsiyum fosfat, mercan, Paris alçısı, hydroxyapatite ve trikalsiyum fosfat emilebilir seramiklere örnek olarak verilebilir. Aşağıda bu seramiklerin en çok kullanılanları gösterilmektedir (Billotte 2000).

1. Alüminyum- kalsiyum-fosfor oksitler
2. Cam ciberler ve kompozitleri
3. Mercanlar
4. Paris alçısını da içeren kalsiyum sülfatlar
5. Demir içeren kalsiyum fosfor oksitler
6. Hydroxyapatite
7. Trikalsiyum fosfat
8. Çinko-kalsiyum-fosfor oksitler
9. Çinko-sülfat-kalsiyum-fosfor oksitler

Bakterilerle ayrışabilen veya emilebilen seramiklerin en yaygın kullanılanı ve en çok çalışılanı **hidroksiapatit**dir. Kemik iyileşmesindeki osteokondüktif etkilerinden dolayı HAP hem kütle biyomalzeme halinde hem de biyomalzemelere yüzey kaplaması olarak kullanılmaktadır. Bu bölümdeki hydroxyapatite yapay kemik olarak kullanılmaktadır. Bu malzeme çeşitli implant formlarının

sentezlenmesinde ve üretiminde kullanılır. (Billotte 2000). Kalsiyum fosfatın tüm formları dokularla çok uyumludur ve granüler formda veya katı blok halinde kemik yerine kullanılırlar. Kalsiyum fosfatın apatite formu kemik ve dişin mineral fazıyla neredeyse aynı olduğu düşünülmektedir.

2.2.2.3 Biyoaktif veya yüzey-reaktif seramikler

Vücuda yapılan implantasyonda, yüzey reaktif seramikler bitişik dokuyla güçlü bağlar oluştururlar. Yoğun ve gözeneksiz camlar, biyocamlar ve ceravital ,hydroxyapatiteler bunlara örnek olarak verilebilir.

Bu bölümdeki **hidroksiapatit** ise, metal protezlerin kaplanmasında kullanılır. Hidroksiapatit kaplamalar (HAP; $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) doğal kemik dokusuna kimyasal kompozisyonunun benzerliği ve yüksek biyouyumluluğu nedeniyle implant yüzeylerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu kaplama, protezler için çok önemli olan bitişik dokuya daha kuvvetli bağlanmayı sağlarlar. Çoğu zaman düşük mukavemet ve tokluğu nedeniyle HAP yük taşıyıcı sistemlerde tek başına implant olarak kullanılamamaktadır. Metalik altlıklar üzerine HAP 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 sağlarken altlık da yüklemeye karşı dayanımı sağlamaktadır. Sonuçta, operasyondan kısa bir süre sonra HAP kaplanmış implant sistemi ile tam yük yüklemeye dayanım sağlanmış ve metal yüzeyinden de iyonların salınması engellenmiş olmaktadır.

Hidroksiapatit kaplamanın gözenekli yapısı;

- gözenekli(poröz) yapının büyük yüzey alanına sahip olması nedeniyle kemik yenilenmesi eğiliminin artması ile neticelenmesi ve biyo-aktivitenin artması,
- birbirine bağlı gözeneklerin implantın matrisinde kemik büyümesi için iskelet oluşturması,

- birbirine bağlanmış gözeneklerin kemiğe besin ve kan desteği için vasküler kanalların oluşumunda rol oynaması avantajlarını sağlar.

2.2.2.4 Biyoseramiklerin dokular ile etkileşimi

Canlı dokuya yerleştirilen tüm malzemeler, bu dokudan tepki alırlar. Bu tepki doku-implant ara yüzeyinde oluşur ve Çizelge 2.3’ de sıralanan çeşitli faktörlere bağlıdır.

Çizelge 2.1 İmplant-doku arayüzey ilişkisini etkileyen faktörler

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

Bu faktörlere bağlı olarak implant malzemeye olan doku cevabının dört türünden bahsedilebilir:

- Malzeme toksikse, çevresindeki doku ölür.
- Malzeme toksik değil ve biyo inertse, değişik kalınlıklarda fibroz doku oluşumu gerçekleşir.
- Malzeme toksik değil ve biyoaktifse, doku doku-implant arayüzeyinde bağlanma gerçekleşir.
- Malzeme toksik değil, fakat çözünür yapıdaysa, çevresindeki doku, implantın yerini alır.

Biyoseramiklerin türüne bağlı olarak gözlenen doku cevapları farklı olur. Ayrıca çizelge 2.1’de yer alan diğer faktörlerin de bu cevaplardaki etkisi unutulmamalıdır. Seramik implantların en ilgi çekici özelliklerinden biri, doku için zehir etkisi oluşturmamalarıdır.

Dokuların çok karşılaşılan bir tepkisi de, dokunun implant çevresinde ipliksi bir kapsül üretmesidir. Bu ipliksi doku, organizma tarafından implanta karşı bir duvar örmek için veya implantı izole etmek için üretilir. Kısacası, bir çeşit korunma mekanizmasıdır ve implant, zamanla ipliksi doku ile tamamen kaplanarak doku yüzeyinden uzaklaştırılır. Metaller ve çok sayıda polimer, bu çeşit bir tepkiye neden olurlar. Alümina ve zirkonya gibi hemen hemen inert sayılabilecek seramikler de, ara yüzeyde ipliksi doku oluşumuna neden olurlar. Ancak, optimum koşullarda bu doku son derece incedir. Kimyasal reaktifliği çok yüksek olan metal implantlarda ise daha kalın ara yüzey tabakaları oluşur. Ara yüzeydeki uyumluluk ve hareketlilik de tabakanın kalınlığını büyük ölçüde etkiler. Üçüncü bir doku tepkisiyse, implantla doku arasındaki ara yüzeyde bağlanmanın gerçekleşmesidir. Bu yüzey, “biyoaktif yüzey” olarak adlandırılır. Bağlanma, implantla doku arasındaki hareketliliği engeller, ayrıca implantın vücut tarafından dışlanması da engellenmiş olur. Dördüncü tür etkileşimdeyse, implant malzeme, onarım işlemi tamamlandığında çözünür ve kendisini çevreleyen doku tarafından emilerek yok edilir. Bu nedenle emilebilir (rezorbe edilebilir) cinsteki biyomalzeme kullanıldığında, bu malzemenin vücut sıvılarınca kimyasal açıdan parçalanabilir yapıda olmasına dikkat edilmelidir.

İmplant cihazlarda kullanılan çeşitli doğal ve sentetik malzemelere örnekler çizelge 2.2’de verilmiştir. (İnt.Kay.2)

Çizelge 2.2 İmplant cihazlarda kullanılan doğal ve sentetik malzemeler

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

2.2.3. Polimerik biyomalzemeler

Polimer, küçük, tekrarlanabilir birimlerin oluşturduğu uzun-zincirli moleküllere denir. Tekrarlanan birimler, “mer” olarak adlandırılır. Senteze başlarken kullanılan küçük molekül ağırlıklı birimlere ise “monomer” adı verilir. Polimerizasyon sırasında, monomerler doymuş hale gelerek (zincir polimerizasyonu) veya küçük moleküllerin yapıdan ayrılmasıyla (H_2O veya HCl) değişir ve “mer” halinde

zincire katılırlar. Polimerlerin özellikleri, yapı taşları olan monomerlerden büyük farklılık gösterir.

Hidrojeller ise , suda şişebilen, çapraz-bağlı polimerik yapılara denir. Bir ya da daha çok sayıda monomerin polimerizasyon reaksiyonu ile hazırlanırlar. Ana zincirler arasında hidrojen bağları veya Van der Waals etkileşimleri gibi bağlanmalar mevcuttur. Bu nedenle çözünmezdirler.

2.2.4. Kompozit biyomalzemeler

“Kompozit”, farklı kimyasal yapıdaki iki ya da daha fazla sayıda malzemenin, sınırlarını ve özelliklerini koruyarak oluşturduğu çok fazlı malzeme olarak tanımlanabilir. Dolayısıyla kompozit malzeme, kendisini oluşturan bileşenlerden birinin tek başına sahip olamadığı özelliklere sahip olur. Kompozit malzeme, “matris” olarak adlandırılan bir malzeme içerisine çeşitli güçlendirici malzemelerin katılmasıyla hazırlanır. Matris olarak çeşitli polimerler, güçlendirici olaraksa çoğunlukla cam, karbon ya da polimer lifler, bazen de mika ve çeşitli toz seramikler kullanılır (İnt. Kay.2).

2.3. Korozyon

2.3.1. Korozyonun Tanımı

Korozyon, metal ve bunlara ait alaşımların çevreleriyle kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonları sonucu bozunmaya uğrayarak aşınmaları olarak tanımlanabilir.

Korozyonun genel anlamının açıklanmasında kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlar olmak üzere iki tür korozyon şekillenmesinden bahsedilmektedir. Bu iki tür korozyon şekillenmesi ve işlevi ayrı ayrı değildir. Temelinde kimyasal veya elektrokimyasal korozyon olarak ortamın farklılığı (gaz veya ıslak ortam) belirtmek istenmiş olup mekanizmaları aynıdır.

Teknikte kullanılan metallerin çoğu oksijen, su, sülfürlü bileşikler gibi birçok maddelere karşı büyük ilgi gösterirler. Bu gibi maddelerle tepkime vererek metalik doğalarını değiştirirler. Söz konusu değişim termodinamik olarak en kararlı bileşiklerine dönüşme eğilimlerinden kaynaklanır. Bilindiği gibi metaller doğada oksitleri, sülfürleri vb. gibi değişik bileşikleri halinde bulunurlar. Doğadaki bileşikleri en kararlı olanlarıdır. Metal haline getirilirken uygulanan metalurjik işlemlerle doğaları değiştirilmiştir. Enerji kapasiteleri arttırılmış entropileri küçültülmüş ve bu şekilde metalik yapıyı sağlamak üzere enerji harcanmıştır. (Erbil 1984, int.kay.6)

Korozyon tepkimesinin elektrokimyasal yoldan yürüyebilmesi için; potansiyel farkı, elektronik ve elektrolitik iletkenler arasında yük transfer reaksiyonu ve sürekli bir akım iletimi yolu koşullarının bir araya gelmesi gerekir. Korozyon tepkimeleri, çoğu metallerin termodinamik kararsızlığı sonucu (Au, Pt, Ir ve Pd gibi soy metaller dışında) veya küçük dış akımların etkisiyle yürüdüğünden bir potansiyel farkı oluşmaktadır. Metal korozyonu ister anodik ister katodik tepkime ile denetlensin, çoğu hallerde hız, yük aktarım basamağı ile sınırlanır. Metal iyonları olduğu zaman elektrik devresi tamamlanarak sürekli bir akım yolu sağlanmış olur (Aksüt 1982).

Korozyonda anodik reaksiyon, metalin kendi iyonlarına yükseltgenmesi olup genel olarak aşağıdaki şekilde gösterilir:



Korozyonda yürüyen değişik katodik reaksiyonlar vardır. Asitli ortamlarda;



Nötr ve alkali ortamlarda ise, suyun indirgenmesi,



oksijen indirgenmesi,



Metal iyonu indirgenmesi,



ve metal çökmesi reaksiyonundan oluşur



2.3.2. Korozyon Hızı

Korozyon hızı metalin birim zamanda çözünme miktarıdır. Metal yüzeyinin her yanında aynı hızla çözünmenin olduğu koşullarda korozyon hızı kütle azalması olarak verilebilir. Kütle azalması da yüzey alanı ile ilgilidir. Korozyon hızı, aşağıdaki formülle verilebilir;

$$\text{Korozyon hızı} = \frac{\text{kütle azalması(mg)}}{\text{metalın yüzey alanı(dm}^2\text{)}} \times \frac{1}{\text{zaman(gün)}} \quad (2.8)$$

Derinlemesine korozyonlarda kütle azalması çok az önemsiz olmasına hatta bazı durumlarda ölçülemeyecek kadar az olmasına karşın metalin belirli bir yerden delinmesi sistemi kullanılamaz hale getirir. Bu nedenle korozyon hızını derinliğe ilerleme biçiminde vermek fazla anlamlıdır.

$$\text{Korozyon hızı} = \frac{8760 \times 10 \times \Delta P}{A \times d \times t} \quad (2.9)$$

bağıntısıyla verilir.

8760 = Bir yılın saat olarak karşılığı

ΔP = Kütle kaybı (gr)

t = Metalin korozyon ortamında bulunduğu zaman (saat)

A = Metalin korozyon ortam etkisinde bulunan toplam yüzey alanı (cm²)

d = Metalin yoğunluğu (gr.cm⁻³)

değerlerini ifade etmektedir.

2.3.3. Korozyon hızını belirleme yöntemleri

Metal ve alaşımların korozyona karşı dirençlerini birbirleriyle karşılaştırabilmek için her birinin korozyon hızı nicel olarak verilebilmelidir. Korozyon hızı bir metalin birim zamandaki çözünme miktarıdır. Bölgesel korozyonun söz konusu olduğu sistemlerde korozyon hızı, korozyonun derinlemesine ilerleme biçiminde verilebilir. Korozyon hızının en kısa sürede ölçülmesi elektrokimyasal yöntemlerle mümkün olmakta olup bu yöntemlerde hız, akım yoğunluğu olarak verilmektedir (Erbil 1984). Korozyon hızını belirleme yöntemleri kütle kaybı yöntemi, Tafel ekstrapolasyonu yöntemi, lineer polarizasyon yöntemi, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, gaz ölçüm yöntemi, harmonik analiz (HA), elektrokimyasal gürültü (EN) ve sıfır direnç ammetry (ZRA) v.s. şeklinde sıralanabilir (Heitz vd. 1983, Erbil 1984, Aksüt 1989, Üneri 1998, Erol 2008).

a) Kütle kaybı yöntemi

Kütle kaybından korozyon hızı belirlenirken çözünmenin homojen olması ve korozyon ürünlerinin ya tamamen çözünür veya uygun bir çözeltilerde çözünerek

metal yüzeyinden uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu yöntemde korozyon akımı Faraday yasası ile aşağıdaki gibi bulunabilir:

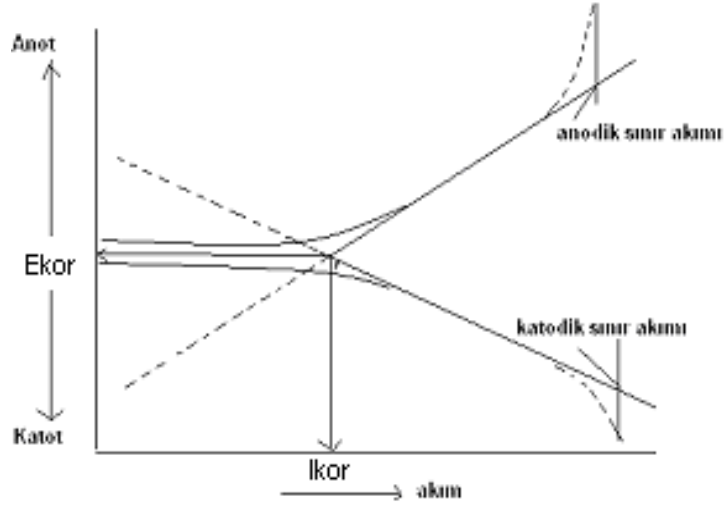
$$i_{kor} = \frac{\Delta m.F.n}{\Delta t.M} \quad (2.10)$$

Burada Δm kütle kaybı, F Faraday sabiti, n söz konusu metalin çözeltiliye geçme değeri, M metalin mol kütlesi, Δt ise zaman aralığını gösterir. Kütle kaybı yöntemiyle korozyon hızının bulunması elektrokimyasal yöntemlere göre daha uzun zaman gerektirir (Büyüksağış 2003).

b) Tafel ekstrapolasyonu yöntemi

Potansiyostatik ve galvanostatik yöntemle, korozyon potansiyelinden başlayarak anodik ve katodik yönde çizilen, yarı logaritmik akım-potansiyel eğrilerinin çizgisel bölgelerinin korozyon potansiyeline ekstrapole edilmesiyle korozyon hızı yani korozyon akımı belirlenir. Kısa sürede gerçekleştirilen bu yöntem, tek bir indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonu içeren sistemlere uygulanabilir.

Anodik ve katodik Tafel bölgeleri bir arada elde edilemediği zaman ise sadece birinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu ile de korozyon hızı bulunabilir.



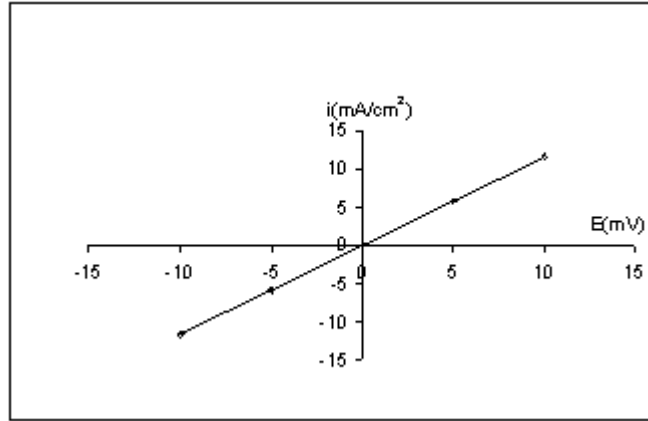
Şekil 2.1 Tafel ekstrapolasyonu ile korozyon hızının bulunması (Büyüksağış 2003)

c) Lineer polarizasyon yöntemi

Korozyon potansiyeli dolayındaki doğrusal akım-potansiyel eğrisinin eğiminden polarizasyon direnci bulunup, Stern- Geary eşitliğinde yerine konarak korozyon hızı belirlenebilir.

$$i_{kor} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)} \left(\frac{\Delta I}{\Delta E} \right) = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)} \left(\frac{1}{R_p} \right) = \frac{B}{R_p} \quad (2.11)$$

Burada i_{kor} korozyon akımı, β_a ve β_c ise anodik ve katodik Tafel doğrularının eğimleridir. Korozyon potansiyeli dolayındaki akım-potansiyel eğrisinin eğiminin $(\Delta I / \Delta E)$ tersi ise R_p polarizasyon direncidir.



Şekil 2.2 Lineer polarizasyon yöntemi ile R_p bulunması (Büyüksağış 2003)

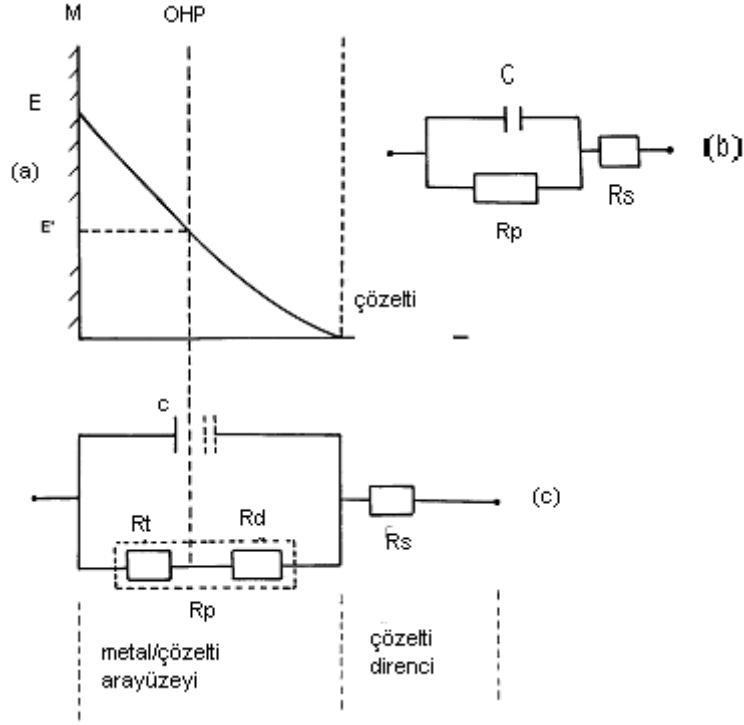
d) Alternatif akım empedans ölçme tekniği

Son yıllarda geniş kullanım alanı bulan alternatif akım empedans ölçme tekniği ile korozyon hızı belirlenebildiği gibi, kaplamaların korozyon direnci, dielektrik ölçümleri, elektroorganik sentezde adsorpsiyon ve desorpsiyon mekanizmaları saptanabilir. AC yöntemi ile metal yüzeyine uygulanan küçük genlikli alternatif akım yüzey yapısını fazla değiştirmeyeceğinden daha doğru sonuç vermesi beklenmektedir. Ayrıca yüksek dirençli ortamlarda da ölçme yapılabilmesi, diğer yöntemlere göre bir üstünlük sağlamaktadır. Yöntemin özü, metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan çift tabakanın uygulanan alternatif akım ile, impedansının ölçülmesine dayanmaktadır. Yöntemin uygulanmasında, çift tabaka kapasitesi ve metal yüzeyi ile çözeltinin iç kısmı arasındaki dirençlerden oluşan bir “elektronik eşdeğer devre” tasarlanarak polarizasyon direnci belirlenmeye çalışılmakta olup yöntemin esası aşağıda kısaca açıklanmıştır.

Basit bir korozyon sisteminde metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan elektrokimyasal çift tabakanın (şekil 2.4.a) C kapasiteli bir kondansatöre eşdeğer olduğu varsayılarak şekil 2.4.b’deki elektronik eşdeğer devre verilmektedir. Şekil 2.4.b’deki devreye göre toplam impedans (Z) aşağıdaki şekilde hesaplanabilir.

$$Z = R_s + \frac{R_p}{1 + j\omega C R_p} \quad (2.12)$$

(2.10) bağıntısında R_s çözelti direncini, W alternatif akım frekansını ($W=2\pi f$) göstermektedir ve $j=(-1)^{1/2}$ dir. (2.13) bağıntısının düzenlenmesi ile,



Şekil 2.3. Metal/çözelti arayüzündeki potansiyel dağılımı (a. Şematik) ve arayüzün elektronik eşdeğeri olan devre şemaları, (b kabul edilen şema, c önerilen yeni şema).

M: Metal

E: Metalin elektrolit içindeki potansiyeli

E' : Zeta potansiyeli

OHP: Dış Hemholtz tabakası

C: Çift tabakanın kapasite eşdeğeri

R_t : Yük transfer direnci

R_p : Polarizasyon direnci

R_s : Çözelti direnci

$$Z = R_s + \frac{R_p}{1 + (WCR_p)^2} - j \frac{WCR_p^2}{1 + (WCR_p)^2} \quad (2.13)$$

bağıntısı elde edilir. Son bağıntının sağ tarafındaki ilk iki terim gerçek impedans (Z'), son terim ise kompleks impedans (Z'') olarak tanımlanmaktadır.

(2.11) bağıntısının sağ tarafındaki terimlerini,

$$Z' = R_s + \frac{R_p}{1 + (WCR_p)^2} \quad (2.14)$$

$$Z'' = -\frac{WCR_p^2}{1 + (WCR_p)^2} \quad (2.15)$$

olarak yazıp (2.12) ve (2.13) bağıntıları arasında W yok edilirse aşağıdaki yarım daire denklemi elde edilir.

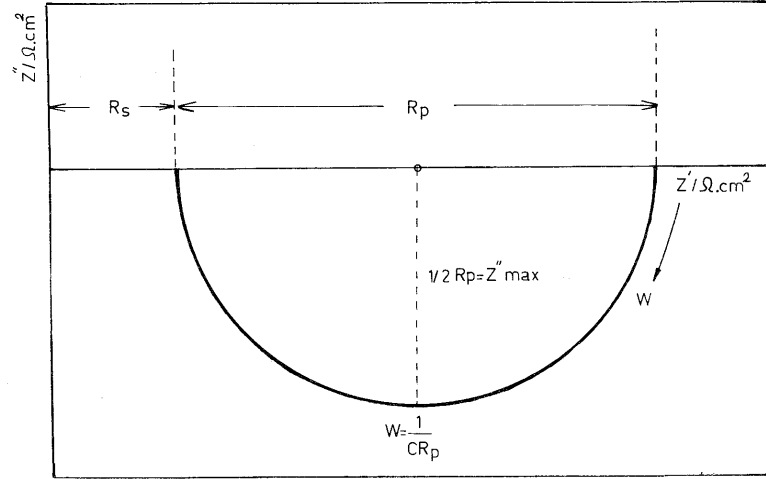
$$\left[Z' - \left(R_s + \frac{R_p}{2} \right) \right]^2 + (Z'')^2 = \left(\frac{R_p}{2} \right)^2 \quad (2.16)$$

(2.14) bağıntısının ifade ettiği geometrik şekil, Şekil 2.5'de gösterilmiştir. Şekil 2.5'den kolayca görülebileceği gibi (2.13) eşitliği yardımıyla,

$$R_s + R_p = \lim_{W \rightarrow 0} (Z') \quad (2.17)$$

$$R_s = \lim_{W \rightarrow \infty} (Z') \quad (2.18)$$

bağıntıları yazılarak kompleks diyagramdan çözelti direnci (R_s) ile polarizasyon direncini (R_p) belirlemek olanaklı olmaktadır. Ancak, teorik olarak elde edilen (2.14) bağıntısına göre yarım daire olması gereken deney sonuçları gerçekte sağlanamamaktadır. Literatürde bu sapmalar bazı düzeltme faktörleri ile giderilmeye çalışılmış ancak mantıklı bir düzeltme faktörü henüz önerilmemiştir (Erbil 1987)



Şekil 2.4. Şematik kompleks diyagram

2.3.4. Biyomalzemelerde görülen korozyon türleri

Sürekli olarak veya belirli aralıklarla vücut akışkanlarıyla (örneğin kan, tükürük salgısı) temas eden biyomalzemeler zamanla korozyona uğramaktadır. Değişik ortamlarda oluşan korozyon olayları birbirlerinden oldukça farklılık arz etmektedir. Bu sistemlerde çoğunlukla oluşan korozyon türleri aşağıda verilmiştir.

a) Uniform korozyon

Metal yüzeyinin her noktasında aynı hızla ilerleyen korozyon çeşididir. Normal olarak korozyon olayının bu şekilde yürümesi beklenir. Uniform korozyon sonucu metal kalınlığı her noktada aynı derecede incelir. En yaygın korozyon türü olarak, homojen dağılımlı korozyonun yol açtığı metal kaybı diğer korozyon türlerine oranla yüksektir. Buna karşın en az korkulan korozyon türü olduğunu da belirtmek gerekir. Çünkü homojen dağılımlı korozyonun hızı basit laboratuvar deneyleri ile saptanabilir. Böylece saldırgan ortamlara terk edilen parça ve yapıların ömrüne ilişkin tutarlı tahminlere ulaşmak mümkün olur. Uniform korozyon için, korozif ortam yüzeyin tümüne aynı şekilde temas etmeli ve metalin kendisi metalürjik olarak uniform olmalıdır.

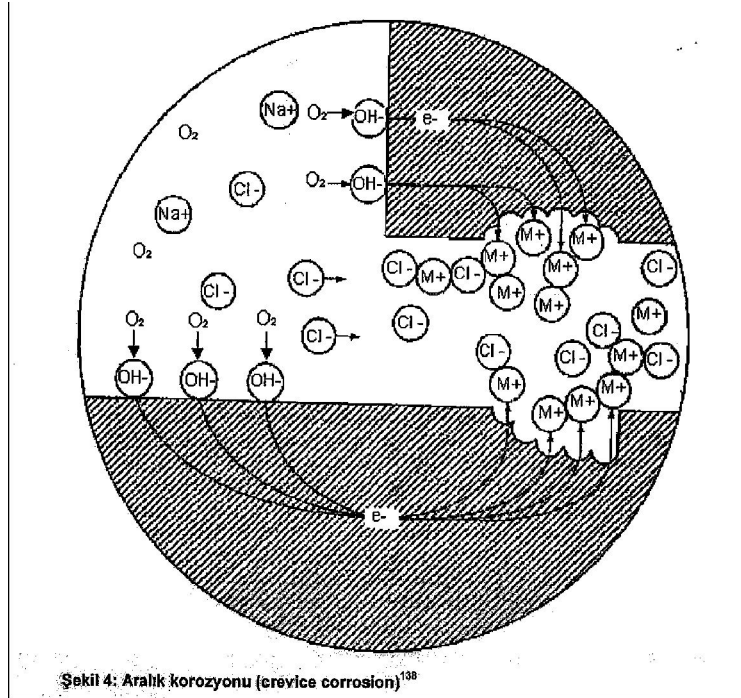
b) ukurcuk korozyonu

Metal yüzeyinin bazı noktalarında çukur oluşturarak meydana gelen korozyon türüdür. Bu tip korozyon olayında anot ve katot bölgeleri birbirinden kesin şekilde ayrılmıştır. Anot, yüzeyin herhangi bir noktasında açılan çukurun içindeki dar bir bölge, katot ise çukurun çevresindeki çok geniş bir alandır . Korozyon sonucu çukur gittikçe büyüyerek metalin o noktadan kısa sürede delinmesine neden olur. Bu nedenle çukur tipi korozyon çok tehlikeli bir korozyon türü olarak kabul edilir. Toplam metal kaybı homojen dağılımlı korozyonun aksine çok küçüktür. Ancak parçalar kısa zamanda delinerek kullanılmaz hale gelirler. Ayrıca, çukurcuk diplerinde oluşan mekanik gerilim yoğunlaşması, dayanıklılık kaybı yanında korozyonlu yorulma ve gerilimli korozyon olarak bilinen çatlama olaylarını başlatabilir. Bozucu etkisi, yaygınlığı ve kontrolündeki güçlükler nedeni ile çukurcuk korozyonu en korkulan korozyon trlerinin başında gelir.

Çukurcuk korozyonu genellikle klor ve brom iyonları içeren nötr ortamlarda oluşur. Çukurcuk korozyonu, demir, nikel ya da krom gibi ince bir oksit tabakası ile korunan metallerde, özellikle ortamda klorür varlığında film tabakasının yerel olarak bozunduğu ve altındaki metalde çukurcuklar şeklinde hızlı bir çözünmenin olması ile karakterizedir. Metalin korozyon direnci, içinde bulunduğu ortamda metalin yüzeyinde oluşabilen oksit tabakasının devamlılığına ve koruyuculuğuna bağlıdır. Oksitleyici, yani indirgenebilen metal iyonlarının klorrlerini içeren ortamlar çukurcuk korozyonu yönünden en tehlikeli olanlardır. Bu ortamlarda katodik olay, klorrlerden kaynaklanan metal iyonlarının indirgenmesidir. Oksijene gerek olmadığı gibi, oksijen miktarının çukurcuk korozyonuna etkisi ihmal edilebilir düzeydedir. Genellikle bu tip korozyon, üzerinde doğal biçimde ince oksit film tabakası oluşan baz metallere üzerinde gelişir. Klorür iyonlarının ortamda var olduğu durumlarda film lokal olarak bozunur ve alttaki metal tabakasında çukurcuklar meydana getiren hızlı bir çözünme oluşur.

c) Aralık korozyonu

Aralık korozyonu, dar aralıklarda oluşan bir korozyon türüdür. Bu tür dar aralıklar, içerisinde durgun çözelti bulunduran yerlerdir. Bu bölgelere oksijen difüzyonu zordur. Aralık korozyonunun oluşabilmesi için aralığın, sıvının içerisine girebileceği kadar geniş, ancak durgun bir bölge oluşturabilmesi için de yeterince dar olması gerekir. Bu mesafe milimetrenin onda biri veya daha küçük boşluklar kadardır. Aralık genişledikçe korozyon etkinliğini kaybeder ve genişliğin birkaç milimetre olduğu durumlarda korozyon nadiren görülür. Aralığı oluşturan malzemelerin ikisinin de metal olması gerekmez. Oksijenin az bulunduğu bölge anot, çok bulunduğu bölge ise katot olarak davranarak korozyon meydana getirir (Şekil 2.5). Metalin bulunduğu ortamda pH düşmesi ve klorür iyon konsantrasyonunun artması aralık korozyonunun başlangıcı ve ilerlemesi açısından en önemli iki faktördür. Ortamın asitliği zamanla arttıkça metalin pasif tabakası çözünür ve lokal korozyon süreci hızlanır.



Şekil 2.5 Aralık Korozyonu

d) Sürtünme ve erozyon korozyonu

Sürtünme korozyonunda özellikle mekanik aşınma ile kopan yüzey parçacıkları korozyona uğrayarak uyum pası diye adlandırılan korozyonun yarattığı maddeleri oluştururlar. Erozyon ve kavitasyonda ise metal yüzeyindeki koruyucu tabaka bozularak korozyon hasarı ortaya çıkar. Korozif sıvının hareketleri fiziksel olarak koruyucu film tabakasını metal yüzeyinden aşındırarak, alttaki metal yüzeyinin açığa çıkmasını sağlar bu şekilde korozyon ivme kazanır.

e) Taneler arası korozyon

Korozyon olayının malzemenin tane sınırları yakınında yoğunlaşması sonucu ortaya çıkan bozunma türüdür. Tane sınırları korozyonu özellikle ostenitik dokulu krom-nikel çeliklerinde ve alüminyum-bakır alaşımlarında görülür. Taneler bütünlük ve şekillerini korurlarken, taneler arası bağ bozunmaya uğrar. Burada tane sınırlarının yüksek enerjisi veya farklı içerikleri nedeniyle tane sınırı çökeltilerinin veya tane sınırlarının çözünmesi söz konusudur. Bunun sonucu olarak metallere özgü bazı tutumlarda önemli değişiklikler beklemek gerekir. Bunlardan en önemlisi korozyonun etken olduğu bölgelerde mekanik dayanımın sifira indirgenmesidir.

f) Gerilme korozyonu

Gerilme korozyonu elektrolit içinde bulunan ve bir çatlak başlangıcı taşıyan parça üzerine çekme gerilmelerinin etkimesi ile ortaya çıkar. Bozunma parça yüzeyinde mevcut çatlaklar veya gerilim yoğunlaşmasına olanak sağlayan diğer geometrik düzensizliklerle başlar. Çatlaklar mekanik gerilmelerin büyüklüğü ve çevresel koşulların etkenliğine bağlı olarak belirli hızlarla malzeme içine doğru yürürler. Parça kesitinin mevcut yükleri taşıyamayacak ölçüde daralması sonucu ani kopmalar meydana gelir. Gerilimli korozyonun en önemli özelliği kimyasal ve mekanik etkilerin birbirlerini destekler nitelikte gelişmeleridir. Gerilme nedeniyle oluşan mekanik kuvvet korozyon yavaşlatıcı oksit vb. tabakanın sürekliliğini

bozar. Bu gibi hallerde koruyucu tabakanın yenilenmesi olaya özgü elektrolit tarafından engellenir. Sonuçta meydana gelen anodik çözünme ve çatlak büyümesi hızlanarak, parçanın kısa zamanda kırılmasına yol açar. Gerilme korozyonu her türlü malzemede görülebilir, ancak paslanmaz çelik gibi korozyona dayanıklı malzemeler koruyucu tabakanın hasar görmesi ile özellikle duyarlı hale geçebilirler.

g) Mikrobiyal korozyon

Bakteriler, şekerlerin glikolizi sırasında organik asitlerin açığa çıkmasına sebep olarak ortamın pH'sını düşürürler. Düşük pH korozyon için aerobik bakteriler tarafından arzu edilen bir ortam yaratır. Biyofilm oluşumuna bağlı olarak, biyofilmin altındaki metal yüzeyi farklı oranda oksijen miktarına maruz kalabilir. Bu durumda daha az havalandırılan bölge anot karakterli davranış sergileyerek korozyona uğrar ve tükürük içerisinde metal iyonlarının salınımı meydana gelmiş olur. Bu metal iyonları bakterilerin son ürünleri ve klorür iyonu ile birleşerek $MnCl_2$, $FeCl_2$, benzeri daha korozif ürünlerin açığa çıkmasına sebep olarak korozyonun ilerlemesine etkide bulunur.

Mikrobiyal korozyon, bakterilerin asidik atık ürünlerinin metal yüzeylerini korozyona uğratması ile gerçekleşir. Mikrobiyal korozyonun görünme oranı ve yoğunluğu yüzeyin mümkün olduğunca temiz tutulması ve antibiyotik ajanların kullanımı ile düşürülebilir.

Chang vd. 1998 yılında, diş hekimliğinde kullanılan metalik malzemelerin *Streptococcus mutans* bakterilerinin varlığında korozyon davranışlarında artış olduğunu rapor etmiştir.

h) Galvanik korozyon

Birbiriyle temas halinde olan farklı türden metal ve alaşımların aynı ortama terk edilmesi halinde karşılaştığımız korozyon olayıdır. Bu tür galvanik eşlemeler

çoğunlukla arzumuz dışında ve bir tasarım veya imalat gereksinimi olarak karşımıza çıkarlar. Galvanik korozyona meydan vermemek ve iki farklı metal arasında elektron transferini önlemek için ipek bant, amyant, macun veya diğer benzeri ayıraçlar gibi izolasyon malzemeleri kullanılabilir. Metallerden daha soy olanı katot, daha aktif olanı ise anot olur. Böylece bir korozyon hücresi meydana gelir. Bu hücrede yalnız anot olan metal korozyona uğrar.

İki veya daha çok sayıda uyumsuz metal hatta farklı muamelelere maruz bırakılan aynı metalin farklı kısımları ağız içi sıvılara maruz halde iken temas ettiklerinde, korozyon potansiyelleri arasındaki fark metaller arasında bir elektrik akımının oluşmasına neden olur. Bu metallerin, yüzey alanları arasındaki fark da galvanik korozyon üzerinde ciddi etkilere sahip olduğundan oldukça önemlidir. İstenmeyen yüzey alan oranı yani büyük katoda karşın küçük anot bulunması anodik metalin daha fazla korozyona uğramasına neden olur.

Farklı açık devre potansiyellerine sahip metaller elektriksel olarak temasa getirildiklerinde bu metaller arasında bir akımın meydana gelmesi muhtemeldir . Her metal korozif bir elektrolite batırıldığında kendine has bir korozyon potansiyeline (E_{kor}) sahiptir. Böylece birbirine benzemeyen metaller, sıvı bir ortamda temas ettiklerinde, korozyon potansiyelleri arasındaki fark, daha aktif yani anodik E_{kor} değerine sahip metalin oksidasyona maruz kaldığı ve katodik karakterli diğer metalin redüksiyona maruz kaldığı agresif karakterli bir korozyon olayına sebep olur. Ağız içerisinde fonksiyonel veya antagonist temasta bulunan farklı metalik restorasyonlar veya lehimlenmiş metal yapıları da galvanik korozyona maruz kalabilirler. Metallerden biri korozyona uğrarken, daha katodik karakterli olan metal hasarsız olarak kalır (İnt.Kay.6).

2.3.5. Metal implantların korozyonu

Bir metal korozif ortama konulduğunda üç şekilde davranabilir; korozyona uğrayabilir, çözüldüğüden hiç etkilenmez (bağışıklık) veya pasifleşebilir. Eğer korozyon meydana geliyorsa metalin çözüldüğüge geçme olayı gerçekleşecektir.

Bağışıklık koşulu durumunda metal potansiyeli, metalin çözeltiliye geçmesini önleyecek kadar düşüktür. Pasifleşmede metalin potansiyeli, metalin üzerini koruyucu bir film tabakası oluşturacak kadar artar. Bu koruyucu film çevre ile direkt teması önlemektedir (Bayramoğlu 2000).

a) 316L paslanmaz çeliğin korozyonu

Paslanmaz çelikler pasifleşebilen alaşımlardır ve bu çeliklerde pasifleşmeyi sağlayan asıl metal kromdur. Bilindiği gibi bütün paslanmaz çelikler esas olarak demir alaşımıdır. Eğer yüzeyde pasif film oluşmaz ise paslanmaz çeliklerde aynen diğer demir alaşımları gibi korozyona uğrayabilirler.

Paslanmaz çeliklerde görülen krom karbürü çökmesi, bu çeliklerin taneler arası korozyon dayanımı bakımından hassaslaşmalarına yol açmaktadır. Bunun yanı sıra özellikle hızlı soğuma şartlarında tane içlerine ince dağılmış şekilde çökelen katı eriyiklerin, mekanik dayanım yanı sıra korozyon dayanımını da olumsuz yönde etkilediği bilinmektedir.

Tanelerarası korozyonun önlenmesi krom karbür oluşumunun azaltılması yada engellenmesinden geçer. Alaşımın karbon içeriğinin düşürülmesi seçeneklerden biridir. Karbon miktarının % 0,08'den % 0,02'ye düşürülmesiyle, krom karbürün çökme kinetiğinde 0,1'den 100 saate kadar bir artış görülmektedir. Bir diğer seçenek, çeliğe molibden eklenmesidir. Molibden eklemesi, çeliğin tanelerarası korozyona duyarlı hale getirecek ısı işlem sürecinin uzamasına neden olur . Diğer bir yöntem de, oluşmuş olan karbürleri yüksek sıcaklıkta çözüdürerek, hızlı soğutma ile tekrar oluşmalarını önlemektir. Ayrıca kromdan daha iyi karbür yapıcıları (titanyum veya niobyum gibi) sisteme ilave etmek de oldukça yaygındır. Titanyum veya niobyum karbon ile reaksiyona girerek kendi karbürlerini oluştururlar ve krom karbür oluşumu için gerekli olan serbest karbon miktarını düşürürler.

Ayrıca paslanmaz çeliklerde sıcak çatlak oluşumu gerçekleşir. Sıcak çatlamanın temel nedeni; S ve P gibi elementlerin oluşturduğu ve tane sınırlarında toplanma eğilimi yüksek olan düşük erime sıcaklığına sahip metalik bileşimlerdir. Bu bileşimler, eğer kaynak dikişinde bulunuyorsa, tane sınırlarına doğru yayılırlar ve kaynak dikişi soğurken, çekme gerilmeleri oluştuğunda çatlamaya neden olurlar.

b) Titanyum ve alaşımlarının korozyonu

Titanyum, oda sıcaklığında hegzagonal α (alfa) evresi olarak isimlendirilen kristal bir yapıya sahiptir. 882.5°C'da bu evre başka bir kristal yapıya dönüşür ve merkezde toplanmış kübik yapı β (beta) evresi oluşur. Alfa ve beta evreleri artan ve azalan ısı değerleri ile yer değiştirebilir. Farklı metaller veya elementler eklenerek yüksek ısı evresi oda sıcaklığında sabitleştirilebilir.

Titanyum alaşımları α , β ve $(\alpha+\beta)$ alaşımları olarak ayrılabilir. Alfa evresini sabitleştiren elementler; alüminyum, zirkonyum, kalay, indiyum, galyum, bakır ve hafniyumdur. Beta evresini sabitleştirenler ise; vanadyum, molibden, niyobyum, tantalum, demir ve kromdur. Bununla birlikte, saf titanyum kristal yapısı içerdiği elementlerle çözülebilir. Bu elementler titanyumun mekanik özellikleri üzerinde önemli rol oynar. Ayrıca oksijen, azot ve hidrojen de iyonik kristal yapıyı etkiler.

Titanyum yaklaşık 1700 °C gibi bir erime noktasına sahiptir. Yüksek erime ısı ve kimyasal tepkimesi, titanyum ve titanyum alaşımların dökümünü ancak özel şartların yerine getirilmesi ile mümkün kılar. Titanyumun dökülebilirliğini kısıtlayan bir problemde, silika bağlı ve fosfat bağlı revetmanların içerisindeki elementler ile kimyasal reaksiyona girerek döküm yüzeyinde “ α evresi” adı verilen oldukça sert ve kırılğan bir reaksiyon tabakası meydana getirmesidir.

Yüksek sıcaklıklarda titanyum; hidrojen, oksijen ve nitrojen ile reaksiyona girer. Eğer iyi kontrol edilmemiş vakum ortamında döküm yapılır ise titanyumun yüzeyi oksijenden zengin, sert, 100 μm kalınlığına kadar çıkabilen alfa tabakası ile bulaşır. Bu tabaka, dayanıklılığı ve çekilebilirliği olumsuz etkilerken çatlakların

oluşmasına neden olur. Bu nedenle, santrifüj ve vakum basıncının birlikte kullanıldığı geliştirilmiş döküm teknikleri ile birlikte titanyum oksitten daha kararlı oksit içeren özel revetman kullanılması gerekir. Bu amaçla içerisine magnezyum oksit, alüminyum oksit yada kalsiyum oksit eklenmiş fosfat bağlı revetmanlar kullanılır.

Titanyumun korozyon direncinin düştüğü durumlar da vardır. Örneğin düşük pH ve florür iyonlarının korozyon hızını artırdığı bulunmuştur. Titanyum alaşımları geometrik yapılarında dar aralıklar bulunduğu durumlarda klorür, bromür, florür veya sülfat içeren çözeltiler içinde bölgesel saldırıya maruz kalabilirler. Bu aralıklarda oluşan titanyum klorür dengesizdir ve hidrolize olup korozyon ürünleri olarak hidroklorik asit ve titanyum oksit/hidroksit oluşturmaya eğilimlidir. Bu aralıklardaki kısıtlı miktardaki çözelti nedeniyle, çok düşük pH değerleri ortaya çıkabilmektedir. Bu koşullar, alaşım direnci ve sıcaklığa bağlı olarak, çok hızlı ve aktif lokalize bir korozyon oluşması için uygun bir ortam hazırlar. Oksijen, klorür, demir ve bakır gibi çözünmüş ve oksidasyona yol açan iyonlar, açık titanyum yüzeylerinde genel korozyonu etkili biçimde inhibe etme eğiliminde olmalarına rağmen, aralık korozyonunu hızlandırırlar.

2.3.6. Korozyonun önlenmesi

Korozyonu önlemek veya korozyondan korunmak için bir çok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden bazıları;

- a) Saf metal kullanımı
 - b) Alaşım elementi katma
 - c) Isıl işlem
 - d) Uygun tasarım
 - e) Katodik koruma
 - f) Korozyon önleyicisi (inhibitör) kullanımı
 - g) Yüzey kaplama
- şeklinde sıralanabilir.

Tez çalışmamızda yüzey kaplama ile korozyon önleildiği için bu konu hakkında bilgi verilecektir:

Yüzey Kaplama

Yüzey kaplamaları; metal kaplamalar ve metal olmayan kaplamalar olmak üzere iki gruba ayrılabilir.

a) Metal kaplamalar

Metal kaplamalar sıcak daldırma, elektrokaplama, difüzyon ve mekanik kaplama gibi yöntemlerle yapılır. Pratikte korozyona karşı en çok çinko ya da alüminyum kaplama kullanılır. Sıvı metale daldırma yöntemi, esas olarak çeliğin çinko, kalay, kadmiyum, alüminyum veya kurşun ile kaplanması için uygulanır ve bu yöntemin çok geniş uygulama alanı vardır.

Galvanizasyon olarak bilinen çinko kaplama, daha çok çelik malzemelere uygulanır. Atmosfere açık ortamda kullanılan çatı malzemeleri, levhalar, tel ve tel ürünleri, çelik saçtan üretilen malzemeler, borular, buhar kazanları ve yapı çelikleri genelde çinko kaplanır. Çeliğin ısıya ve korozyona karşı dayanımını artırmak için de alüminyum kaplama kullanılır. Çinko kaplama yerine bazen kadmiyum kaplama kullanılır, ancak bu kaplama atmosfere açık ortamlarda çinko kaplama kadar iyi sonuç vermez. Bazı makine parçalarının veya çeşitli aletlerin korozyon ve aşınma dirençlerini artırmak ve görünümünü iyileştirmek için de krom kaplama yapılır. Krom kaplama daha çok otomobil parçalarına, su tesisatlarına, metal eşyalara ve çeşitli aletlere uygulanır. Nikel kaplamalar esas olarak krom, gümüş, altın ve rodyum kaplamaların altında bir tabaka olarak kullanılır. Nikel korozyona karşı dayanıklıdır, ancak atmosferden etkilenerek matlaşır. Bakır kaplama, özellikle çinko esaslı dökümlerde, nikel ve krom kaplamaların altında kullanılır.

b) Metal olmayan kaplamalar

Boya ve organik maddeler içeren metal olmayan diğer kaplamalar, esas olarak parça yüzeylerinin korunması ve görünümlerinin iyileştirilmesi için kullanılır. Boya, malzeme yüzeyinde koruyucu bir film oluşturur ve bu film çatlamadığı veya soyulmadığı sürece metal malzemeyi korozyondan korur.

Metal malzemelerin içerisinde buldukları ortamla reaksiyona girmeleri sonucunda da yüzeylerinde toz veya oksit filmi oluşur. Bu tür filmler de koruyucu kaplama görevi yaparlar.

2.4 Literatür Özetleri

Lia vd. (2001); HA seramikler fosfor kaynağı olarak trietilfosfit ve kalsiyum kaynağı olarak kalsiyum nitrat ile sol-gel oluşturularak sentezlenmiştir. İki çözücü su ve anhidr alkol HA solüsyonu hazırlamak için seyreltici ortam olarak kullanılmıştır. Soler 5 gün oda sıcaklığında kararlı ve jel oluşana kadar bekletilmiştir. Çözücüler 60°C’de uzaklaştırıldıktan sonra sol beyaz jel şekline gelmiştir. XRD 350°C gibi düşük sıcaklıklarda ilk apatit yapı oluşumunu göstermiştir. Kristal büyüklüğü ve HA içeriği artan kalsinasyon sıcaklığı ile artmıştır. Başlangıçtaki seyreltici ortam tipi (su ve alkol gibi) mikroyapı oluşumunu ve kristalliği etkilememiştir. Ti üzerine etanol bazlı sol dip-coated olarak 450°C kalsinasyonu takiben yapılmış gözenek boyutunun 0,3’den 0,1µm aralığında gözenekli olduğu bulunmuştur. Bu morfoloji biyomedikal uygulamalar için kullanılan kaplamalarda fizyolojik akışkanın döngüsünde yararlıdır. Kaplama ve substrat arasında güvenli yapışma için load-bearing kullanılmaları uygundur.

Silvan vd. (2002); aerosol-jel prosesi, kalsiyum fosfat (CaP) kaplamaların biriktirilmesi (deposition) için denenmiştir. Bu deposition şartları çok kristalli hidroksiapatit (HAP) kaplamalar elde etmek için incelenmiştir. Bileşimin gelişmesi, yapısı ve morfolojisi FTIR, XRD ve SEM teknikleri ile sinterleme sıcaklığının bir fonksiyonu olarak izlenmiştir. Ti6Al4V substratlar üzerine

yatırılan HAP kaplamalar AES (Auger Elektron Spektroskopisi) ile onların kantitatif kompozisyonunu ve yapışkan gücünü ölçmek için karakterize edilmiştir.

Hukovic vd. (2003); Ti, Ti6Al4V ve Ti6Al6Nb implantları kalsiyum fosfat (CaP) ile kaplanarak, Hank' in fizyolojik tuz çözeltisine (HBSS) benzer bir çözeltiliye daldırılarak, açık devre potansiyelinde EIS yöntemi ile elektrokimyasal-korozyon özelliklerini incelemiştir. Sol-jel metoduyla elde edilen kalsiyum fosfat kaplamalarının kompozisyonu ve yapının karakterizasyonu X-ışını kırınımı analizi yapılarak belirlenmiştir. EIS sonuçları, birincisi iç bariyer olan TiO₂, ikincisi yüzey filmi ve üçüncüsü dış gözenekli hidroksiapatit β-trikalsiyum fosfat tabakalı olmak üzere bu üç alt tabaka referans olarak kullanılmıştır. İn vitro koşullarda implant malzemelerin elektrokimyasal-korozyon özelliklerine kalsiyum fosfat (CaP) kaplamaların kristalle oluşunun ve kompozisyonunun yanısıra alt tabakanın kimyasal kompozisyonunun da doğrudan etkisi olduğu ortaya çıkmıştır. Yapısında büyük miktarda karbonat olan hap kaplamaların kristalle olması durumunda ise, uzun süre fizyolojik sıvı içerisinde kalıp, kaplamanın bozunmasından dolayı sistemin toplam empedansı belirgin şekilde değişmiştir.

Krupa vd. (2003); fosfor ve kalsiyum iyonları içeren bir çözeltilde titanyumun oksidasyonunu incelemiştir ve bunun titanyumun biyoaktivitesini ve korozyon direncini nasıl etkilediğini araştırmışlardır. İnceleme yapılırken önce, örnekler SBF çözeltisinde 13 ve 1000 saat için bekletilmiştir. Sonra 37°C' de SBF çözeltisinde, elektrokimyasal metoduyla korozyon direnci incelenmiştir. Yüzeyin kimyasal kompozisyonu XPS (X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi) ile tespit edilmiştir. Yapılan inceleme, oksidasyon sonrası korozyon direncinin arttığını göstermiştir. Uzun süre bekledikten sonra, kalsiyum fosfatlar örneğin yüzeyinde bulunmuştur ve oksitlenmiş yüzeylerde miktarlarının daha fazla olduğu gözlenmiştir.

Gan ve Pilliar (2004a); sol-jelden oluşan kalsiyum fosfat (CaP) filmleri kemik gelişim hızının artışına bir yaklaşım olarak, sinterlenmiş gözenekli yüzey implantları üzerine oluşturulmuştur. Filmler ya inorganik bir çözeltili (amonyum

dihidrojen fosfat ve kalsiyum nitrat tetrahidrat ile) ya da organik bir çözelti (trietilfosfit ve kalsiyum nitrat tetrahidrat ile) kullanılarak hazırlanmıştır. Bu oluşan filmlerin karakterizasyonu ve oluşumu üzerine çeşitli raporlar elde edilmiştir. Filmin özellikleri, X-ışını kırınımı(XRD), elektron tarama mikroskobu, diffuse-reflectance infrared fourier transform spectroscopy (DRIFT), X-ışını fotoelektron spektroskopisi(XPS) ile incelenmiştir. Ayrıca, ince kesitler ya çapında ya da Ca-P\Ti6Al4V arayüzüne paralel hazırlanmıştır ve transmisyon elektron mikroskobu ile dikkatle gözden geçirilmiştir. Her iki yaklaşım da, nanokristalli karbonatlı hidroksiapatit filmlerin oluşumu ile sonuçlanmıştır. Ancak farklı olan Ca\ P oranları ve yapıları, bu yönde oluşan inorganik filmler daha düşük bir Ca\ P oranına sahiptir ve daha düzensiz topografyaya sahiptir. Bir fazlararası (interphases) reaksiyon ürünü ($CaTi_2O_5$), yalnızca inorganik filmi ile seçilen alan elektron kırınımı tarafından belirlenmiştir.

Gan ve Pilliar (2004b); ince sol-jel oluşturulmuş kalsiyum fosfat filmler (Ca-P) kemik büyüme hızını arttırmak için gözenekli implant yüzeyinde sinterlenerek oluşturulmuştur. Filmler hem organik ön kaynak (precursor) çözeltisi ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ve $(NH_4)_2 H_2PO_4$ ile) hem de organik ön kaynak (precursor) çözeltisi ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ve trietil fosfit) kullanılarak hazırlanmıştır. Oluşturulan filmlerin oluşumu ve karakteristikleri incelenmiştir. Film karakteristikleri XRD, FTIR, XPS ve SEM kullanılarak analiz edilmiştir. Ek olarak kesitler TEM mikroskobunda incelenmiştir. Hem inorganik hem de organik yaklaşımlar nanokristalli karbonatlı hidroksiapatit filmler oluştuğunu ama yapıda farklı Ca\ P oranları olduğunu göstermiştir.

Garcia vd. (2004); bu çalışma sol-jel tekniğiyle elde edilen kaplamaların karakterizasyonu ve gelişimini incelemektedir. Bu kaplamalar, ortopedi cerrahisinde kullanılan paslanmaz çelik üzerine uygulanmıştır. Vücut içine yerleştirildiği zaman olumsuz etkileri ve metal korozyonunu azaltmak için kaplamalar yapılmıştır. Biyoaktif cam, cam-seramik ve hidroksiapatit içeren silisin (silisyum oksit) hibrit kaplamaları hazırlanmış ve metal substratlar üzerine uygulanmıştır. Bu kaplamalı örnekler, biyoaktif tepkilerinin ve elektrokimyasal

özelliklerinin incelenmesi için in vitro olarak test edilmiştir.. Elektrokimyasal özellikleri elektrolit olarak kullanılan SBF çözeltisinde potansiyodinamik polarizasyon vasıtasıyla ölçülmüştür. Biyoaktivite testleri, 0,35 cm.ml⁻¹ lik bir oranla alınan sıvı hacmi ile SBF çözeltisinde 37 °C' de , çok ıslak kaplamalı örnekler ile farklı periyotlarda gerçekleştirilmiştir. Çelik substratın korozyon direncini artıran kaplamalar ve in vitro testler, bu filmlerin biyoaktivitesinin belirtilerini göstermiştir.

Kannan vd. (2004); mükemmel mekanik özelliği, imalat kolaylığı ve düşük maliyeti nedeniyle 316 L paslanmaz çeliğin kemik değiştirme ameliyatlarında önemli bir yeri vardır. Ancak in vivo (canlı ortamda ya da yaşayan koşullarda) korozyonuna karşı başarısız olmuştur. Dolayısıyla metal yüzeyindeki seramiğin biyoyumluluğunu ve korozyon direncini artırmak için, HAP kaplamaların gelişiminin alternatif bir metod olduğunu önermişlerdir. İmplant ile saldırgan çevrenin sürekli etkileşimi ve seramik ile metalin her ikisinin de dağılmasından dolayı eşleşmiyor olabileceği düşünülmüştür. Kaplamadan önce metal yüzeyindeki yapay indüklenen pasif tabakanın korozyon direncini arttırdığı sonucuna varmışlardır. Bu çalışmada; 316 L paslanmaz çelik üzerine HNO₃ ile muamele edilmesinin kaplamaya etkisi keşfedilmiştir. Ringer çözeltisinde yapılan anodik polarizasyon deneylerini ve empedans analizlerini de içeren elektrokimyasal çalışmalar kaplamaların korozyon direncini belirlemek için yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar, yüzeyin HNO₃ ile muamelesinin HAP kaplamalardaki verimliliği artırdığını göstermiştir.

Kannan vd. (2005); 316 L paslanmaz çelik metalik implantının H₂SO₄ ile muamelesinin etkilerini araştırmışlardır. H₂SO₄ ile muamele edildikten sonra implantın korozyon direnci, periyodik polarizasyon deneyleri ve empedans çalışmalarını içeren elektrokimyasal çalışmalar aracılığıyla araştırılmıştır. 316 L paslanmaz çelik üzerine H₂SO₄ muamelesinin HAP kaplamalarına olan verimliliği kaplamaların dağılma özellikleriyle de ele alınmıştır. Bu çalışma, % 15' lik H₂SO₄ muamelesinin 316L paslanmaz çeliğin korozyon direncini artırdığını ortaya

koymuştur. Ayrıca % 15' lik H₂SO₄ ile muamele edilmesi üzerine HAP kaplamalar içinde alaşımın dağılımı azalmıştır.

Jallot vd. (2005); HA biyouyumluluk ve biyoaktivitesinin iyi özellikleri ile kemik yer değiştirmelerinde (substitutes) ve metalik protezler üzerine kaplama olarak kullanılmaktadır. HA'nın biyoaktif özelliklerini geliştirmek için HA seçilmiş Zn²⁺ iyonlar ile dop edilmiştir (doped). HA yapısında bulunan Ca²⁺ katyonları ile Zn²⁺ iyonları yer değiştirmiştir ve belli Zn derişimli (Zn \ Zn+Ca, 0,5;1; 2 ve 5 %) çözeltiler hazırlanmıştır. Materyalin dış kenarında fizikokimyasal reaksiyonları incelemek için biyoseramikler 1 günden 20 güne kadar biyolojik akışkanlar içine daldırılmıştır. Yüzey değişimleri nano ölçekli olarak SEM-EDX ile incelenmiştir. 20 günlük daldırmadan sonra % 5 çinko ile doplanmış HA'nın dış kenarında kalsiyum fosfat tabakası oluşumu gözlenmiştir. Bu tabaka Mg içermektedir ve onun kalınlığı yaklaşık 200 nm civarındadır. Bu Ca-P-Mg tabaka oluşumu % 5 Zn yerdeğıştiren HA'nın biyoaktif özelliklerini geliştirir ve seramik ile kemik arasında kimyasal bağ oluşumuna izin verir.

Moritz vd. (2005) ; yüzey aktif (biyoaktif) kaplamalar CO₂ laser prosesi ile medikal implantlara uygulandığında implantın yüzeyinin biyoaktivitesi implantın sağlam yerleşmesini sağlamak için çevre dokuların özelliklerine eşdeğer bölgesel olarak modifiye edilebilir. Bu çalışmanın amacı ısı ile işlemlenmiş TiO₂ kaplamalar ile laser işlemlenmiş TiO₂ kaplamaların karşılaştırılarak incelemektir. Kaplamalar, amorf kristal faz gelişmesini şartları altında TF-XRD(thin film-XRD), AFM, SEM yöntemleri ile incelenmiştir. 500°C'de işlem görmüş TiO₂ kaplamalar, biraz rutil faz ile birlikte başlıca anafaz içeren SBF'de biyoaktif olarak bilinir. 500°C'de ön ısı ile işlem görmüş kaplamalar başlıca rutil içermekle birlikte biyoaktivitenin arttığını göstermiştir. Bu sonuçlar kaplamaların reaktivitesi için hem rutil hem de anafazın anahtar bir rol oynadığını göstermiştir. Ön işlem yapılmaksızın sadece lazer işlemi sonucu amorf titanyum kaplamalar karışık anafaz \ rutil kaplamalar geliştirilmiştir. Bu yapısal düzenleme ve kristal ölçüsünde artış onların biyoaktivitesinin bir sonucu olarak değerlendirilebilir. SBF sonuçları anafaz \ rutil

kristallerini zenginleştirmek için alternatif lazer gücünün biyoaktiviteyi kontrol etmenin olası olduğunu göstermiştir.

Narayanan vd. (2006); sulu elektrolitler kullanılarak elektrokimyasal bir şekilde Ti alaşımı alt tabakası üzerine HAP kaplamaları üretmişlerdir. Çeşitli zamanlarda kalsiyum kaynağından farklı kaplamalar denenmiştir. Kalsiyum kaynağı olarak ticari olarak uygun olan deniz kabuğundan üretilen kalsiyum nitrat kullanılmıştır. Kaplamaların çeşitli aşamaları XRD, TEM ve FTIR ile karakterize edilmiştir. Kaplamalar 1 ay SBF çözeltisine maruz bırakılarak elektrokimyasal polarizasyonun yanısıra AC (alternatif akım) empedans teknikleriyle korozyon testleri gerçekleştirilmiştir. Bu testler deniz kabuğundan üretilen HA kaplamaların üst kısımda pürüzlü yüzeye sahip olduğu ve SBF içinde uzun vadeli sağlamlık sağladığını göstermiştir.

Stoch vd. (2005); titanyum birçok medikal ve diş uygulamalarında kullanılmaktadır. Bununla birlikte onun yaşayan bir kemiğe bağlanması yeterince güçlü değildir veya implant integrasyonu kemik dokusu ile birkaç ayı kalmaktadır. Bu çalışmanın amacı Ti üzerine HAP kaplamalar üretmektir ve onun alaşımının osteointegrasyona doğru prosesini kısaltmak ve kolaylaştırmaktır. HAP kaplamalar kalsiyum kaynağı olarak $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve fosfor kaynağı olarak triamonyum fosfat trihidratdan hazırlanan sol çözeltileri ile sol-jel metodu ile elde edilmiştir. İki tür jelatin sole eklenmiştir. Bunlar agar agar ve hayvan jelatinidir. Her ikisi de fosfat ve kalsiyum kaynakları olan çözünebilir tuzlar kullanılarak kararlı ve amorf HAP oluşumunu desteklemiştir. HAP kaplamalar daldırıp çekme tekniği kullanılarak HAP-GEL' den biriktirilmiştir (deposited). Sonra levhalar kurutulmuş ve 460-750°C sıcaklıklarda sinterlenmiştir. FTIR ve XRD analizleri fosfat kaplamaların faz bileşimini çalışmak için kullanılmıştır. HAP tabakalarının morfoloji ve kimyasal analizi SEM+EDX kullanılarak incelenmiştir. Sol-jel fosfat kaplamaların biyolojisi ile aktivitesi SBF'de tutularak termostatik koşullarda gözlenmiştir. HAP kaplamaların kimyasal bileşimi ve yapısı pH ve tabakanın son termal işlemine bağlıdır.

Balamurugan vd. (2006); ince film hidroksiapatit birikintiler (deposits) düşük karbonlu 316L çelik üzerine dip-coating prosesi ile alkoksit bazlı sol-jel tekniği kullanılarak hazırlanmıştır. Bu teknik kaplamaların mikroyapı ve kalınlığını kontrolde birkaç avantaj sağlar. Kaplamalar sıcaklık 900°C 'ye ulaşana kadar filmlerin kristallliğini ve saflığını arttırmak için vakum altında yaşlandırıldı. Elde edilen kaplamalar FTIR, XRD, EDXA, SEM, ICP-AES, kabuk kuvvet dayanıklılığı ve potansiyodinamik polarizasyon kullanılarak karakterize edilmiştir. Deneysel sonuçlar kristallik, mikroyapı, korozyon direnci ve kaplamanın morfolojisi biyomedikal uygulamalar için uygun hidroksiapatit kaplama oluşumunu desteklemektedir.

Bogdanoviciene vd. (2006); sulu sol-jel kimya prosesi temelde fosfor kaynağı olarak amonyum hidrojen fosfat ve kalsiyum iyonlarının kaynağı olarak kalsiyum asetat monohidrat alınarak farklı morfolojik özellikler ile kalsiyum hidroksi asetat örnekleri hazırlamak için geliştirilmiştir. Sol-jel prosesinde EDTA ve tartarik asit reaksiyon karışımına kompleksleştirici iyon olarak eklenmiştir. Tek fazlı $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ örnekler 1000°C' de 5 saat kalsinasyon ile elde edilmiştir. Polikristalin örneklerde faz dönüşümleri, bileşik ve mikroyapısal özellikler TGA\DTA , IR, XRD ve SEM ile incelenmiştir. Sulu sol-jel prosesinde kompleksleştirici kimyasalın doğasının seramik örneğin morfolojisinde kontrol etmek için kullanıldığını göstermiştir.

Zhang vd. (2006); yoğun ve homojen florlanmış hidroksiapatit kaplamalar (FHA), Ti6Al4V substrat üzerine sol-jel dip-coating metoduyla oluşturulmuştur. XPS ve XRD sonuçları Ca\ P oranının 1,63 ile 1,70 arasında olan homojen FHA kaplamalar oluştuğunu göstermiştir. Taramalı scratch testi kaplama içinde artan F derişimi ile substrata % 35 daha iyi yapıştığını göstermektedir.

Xu vd. (2006); basit sol-jel metodu saf titanyum substrat üzerine hidroksiapatit HA/TiO_2 çift tabaka depositionu için başarıyla geliştirilmiştir. Faz oluşumu, yüzey morfolojisi ve arayüzey yapısı DSC, XRD ve SEM kullanılarak incelenmiştir. TiO_2 katmanı 20 dakika 560 °C ısıtıl işlemi takiben 15 saniye 1500 rpm karıştırma

hızında spin(dönme) kaplama metoduyla kaplanmıştır. Sonuçlar HA'nın 580°C'de ısıtılmasından sonra kristallenmeye başladığını ve 780°C'den sonra kristalliğinin açıkça arttığı gözlenmiştir. HA film 780°C ısıtılmasından sonra 5-7µm kalınlığında gözenekli bir yapı göstermiştir. SEM gözlemleri HA \ TiO₂ ve TiO₂ \ Ti arayüzeylerde delamination ve çatlak olmadığını göstermiştir. Poröz yapılı HA filmler yaşayan vücuda implant edildiğinde doğal yeniden modelleme prosesine daha hassas olması beklenmektedir.

Lopez vd. (2007); biyouyumlu bir alaşım olan 316 L paslanmaz çelik, protezik (protez ya da yapay organla ilgili) cihazların yapımında uzun yıllardır kullanılmaktadır. Ancak bu alaşım lokalize (belirli bir bölgede sınırlanmış) korozyona eğilimlidir ve sert dokularla dış bağlanma yapması gerekir. Bu çalışma tamamlayıcı özellikleri ile iki katmanlı bir kaplama sisteminin gelişimini anlatmaktadır. İç katman, TEOS (tetraetoksisilan) ve MTES (metiltrietoksisilan) kullanılarak hazırlanmıştır. Zaten TEOS ve MTES iyi antikorozyon özelliklere sahiptir. Üst tabaka ise, TEOS, MPS (3-methacryhoxypropyl trimethoxysilane), HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate) ile hazırlanan hibrid organik-inorganik bir kaplamadır. Bu solüsyonun özelliğinin organik ve inorganik yapıların birbiri içine tam olarak nüfuz ederek, kalın ve gözenekli bir kaplama oluşturmaya son derece uygun olduğunu savunmuşlardır. Bu kaplamanın, biyoaktif taneciklerin bir araya gelmesinden sonra hidroksiapatitin yüksek kalınlık, esneklik ve açık yapısına bağlı olarak oluşması için mükemmel bir taşıyıcı olabileceğini dikkat çekmişlerdir. Kaplama 37 °C'de SBF çözeltisinde 1, 10, 30 gün daldırıldıktan sonra polarizasyon eğrileri ve EIS gibi deneyleri ile elektrokimyasal olarak karakterize edilmiştir.

Mirhosseini vd. (2007); yeni çalışmalar trikalsiyum silikat tozunun kemik implant integrasyonunu arttırdığını ve biyomateryal olarak kullanılabilirliğini göstermiştir. Bu çalışmada daldırma şartları altında laser ışınlamayla Ti6Al4V örnekler üzerine Ca₂SiO₄ kaplama sentezlenmiştir. Yüksek güçlü diod laser kullanılarak Ti6Al4V ile karşılaştırıldığında yüzey kabalığı artmıştır. Yüzey ve proses SBF'nin 1 damlası arasındaki kontakt açığı azaltmıştır ve yüzeyin

ıslanabilirliği artmıştır. Hücre bağlantısı uniform(tekdüze) ve hatta tüm kaplı örnekler üzerinde homojen dağılmıştır.

Hosseini vd. (2007); hidroksiapatit tozlar alkoksit bazlı sol-jel tekniği kullanılarak üretilmiştir. HA'nın nanokristal tozları sırayla kalsiyum ve fosfor kaynağı olarak kullanılan $(Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O)$ ve $PO(OC_2H_5)_3$ kimyasallardan hazırlanmıştır. Örneklerin bir grubu için fosforlu sol distile su ile 24 saat için hidroliz edilmiştir. Sol sıcaklığı yaşlandırma süresi ve ısı işlem sıcaklığı apatit oluşumunda sistematik olarak incelenmiştir. Artan yaşlandırma zamanı CaO indirgenmesini etkilemektedir. Karışmış sol çözeltisinin sıcaklığı $80^\circ C$ 'ye arttığında safsızlık fazlarının kaybolmasına pozitif bir etki yapmaya sahiptir. $>600^\circ C$ 'nin üstünde kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla kalsiyum fosfat safsızlık fazları kaybolmaktadır. Hidroksiapatitlerin sentezlenmesi esnasında yapısal oluşum FTIR, XRD, DTA, EDX, SEM kullanılarak incelenmiştir.

Balamurugan vd. (2007); cerrahi 316L paslanmaz çelik üzerine Yttria-stabilized zirconia (YSZ) \ hidroksiapatit (HA) kompozit kaplamalar sol-jel dip-coating ve kalsinasyon prosesi kullanılarak incelenmiştir. Değişik molar oranlarda YSZ \ HAP jel kaplama ortalama 30 nm partikül ölçüsü göstermiştir ve kaplamalar kristalizasyon için kurutulmuş ve kalsine edilmiştir. Kaplamaların fonksiyonel grup ve kristalizasyon karakteristikleri FTIR, XRD ve EDXA kullanılarak analiz edilmiştir. β -trikalsiyum fosfat oluşumu (β -TCP) HAP fazında ve kompozit kaplamadaki YSZ içeriğindeki Ca\ P oranı değiştirilerek kontrol edilmiştir. 1,67' den daha düşük Ca\ P oranı ile β -TCP içeriğinin arttığını göstermektedir. Yapısal, morfolojik, elektrokimyasal ve viability (kullanım ömrü, yaşama kabiliyeti) sonuçları 316L paslanmaz çelik üzerinde zirkonya destekli hidroksiapatit sol-jel kaplamalar potansiyel olarak gelecek vaat etmektedir.

Fathi ve Hanifi (2007); birçok çalışma sentetik hidroksiapatit (HA) hazırlamaya odaklanmıştır. Kemik apatiti ile çok benzer olması ve mükemmel osteoconductivity göstermesi nedeniyle düşük sıcaklık oluşumu ve apatit kristallerinin birleşmesi HA tozu sentezi için geleneksel metodlar ile

karşılaştırıldığında sol-jel prosesinin ana avantajıdır. Bu çalışma sol-jel metodu aracılığı ile nano-HA parçacıklarının sentezini tanımlar. HA'nın nanokristal tozu basit sol-gel yaklaşımı ile $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve P_2O_5 kullanılarak hazırlanmıştır. XRD, SEM ve TEM faz bileşimi, morfoloji ve tanecik boyutunu incelemek ve karakterize etmek için kullanılmıştır. 600°C 'de ısıl işlem sonrası elde edilen tozların agglomerated (kümelenmiş, topaklanmış) ve nanokristallerden (25-28 nm) oluştuğunu göstermiştir. Artan sinterleme sıcaklığı ve zamanı β -trikalsiyum fosfat ve CaO içinde HA'nın bozunmasına (parçalanmasına-decomposition) neden olmaktadır. Hazırlanan nanokristal HA temas reaksiyonunu ve medikal uygulamalar için yapay \ doğal kemik arayüzeyinin kararlılığını geliştirebilmiştir.

Trommer vd. (2007); Alev Destekli Kimyasal Buhar Depozistonu (FACVD), yeni bir tekniktir. Büyük bir potansiyel gösteren bu teknik ilk olarak, 316 L paslanmaz çelik metalik substratlar üzerine HA kaplamalar elde etmek amacıyla kullanılmıştır. Etanol içinde seyreltilmiş kalsiyum asetat ve amonyum fosfat, solüsyonu oluşturan öncü maddelerdir. Ca/ P stokiometrik molar oranı 1,66 olan eşit oranda solüsyon kullanılmıştır. Birbiriyle açık örgü halinde şekillenmiş gözenekli kaplamalar SEM ile homojen tepkimelerle ilişkilendirilerek incelenmiştir. Hidroksiapatitin kaplama kalınlığı $412 \pm 3 \mu\text{m}$ ' dir. XRD analizi, kristal kaplamanın varlığını göstermiştir ve bu kaplamalar tamamen hidroksiapatit fazını ve trikalsiyum fosfat izlerini (β -TCP) taşımaktadır.

Wang vd. (2007); bioaktif HA filmler trietilfosfat ve kalsiyum nitrat kullanılarak sol-jel yöntemiyle üretilmiştir. Isıl işlem sıcaklığının etkileri, pH seviyesi ve fazlar üzerinde substrat materyaller ve HA filmlerinin mikro yapıları XRD, SEM ve EPMA kullanılarak incelenmiştir. Bütün sol-jel filmler HA, CaO, TiO_2 ve CaTiO_3 fazlarının bileşiminden oluştuğunu göstermiştir. Artan kalsinasyon sıcaklığı ile filmlerin kristallığı artmaktadır. Yapı daha compact olmaktadır. Granular ve lamellar yapıdan cellular yapıya değişmektedir. Ca\ P oranı filmler içinde P'lerin kaybı nedeniyle hafifçe artar. Amonyak eklenmesi (pH'ı yaklaşık 7,5'a ayarlamak için) film içinde HA içeriğini artırır.

Pang ve Zhitomirsky (2008); hidroksiapatit (HA)-Ag-chitosan nanokompact kaplamalar çeşitli iletken substratlar üzerine elektrokimyasal olarak biriktirilmiştir. XRD, TGA-DTA, EDX, SEM ve TEM kullanılarak incelenmiştir. Kaplama bileşimi elektrodeposited için kullanılan çözeltilerdeki AgNO₃ veya HA derişiminin değişimiyle değişebilir. Nanokompozit kaplamalar HA-Ag-chitosan tek tabakalar olarak oluşturulmuştur veya bireysel HA-chitosan ve Ag-chitosan katmanlarını içeren çoklu katmanlar olarak oluşturulmuştur. Kaplama kalınlığı bireysel katmanlar ve farklı kaplamaların değişen sayısı için deposition süresinin değişimiyle 0-20 µm aralığında değişmiştir. Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy çalışmaları Ag-chitosan katmanından Ag⁺ bırakılma hızı HA-chitosan katmanı kullanılarak katmanlanmış tabakada indirgenmiştir. EIS ve potansiyodinamik polarizasyon çalışmaları çoklu katmanların daha iyi korozyon koruması sağladığını göstermiştir (Ringer çözeltisinde).

Qi vd. (2008); Ti6Al4V substrat üzerine magnezyum apatit kaplamalar sol-jel dip-coating metoduyla sentezlenmiştir. Magnezyum (Ca_{10-x}Mg_x)(PO₄)₆(OH)₂ formülüne göre kaplama ile işbirliği yapmıştır. Yaklaşık 2µm kalınlıkta apatit kaplamalar 5 defa daldırma-çıkarma-kurutma-fırın prosesinden sonra elde edilmiştir. Yapıştırma testleri, substrat ve apatit arasındaki yapışma kuvvetinin kaplama içinde magnezyumun birleşmesiyle arttığını göstermiştir. Birleşmiş magnezyumun miktarı kaplamaların yapışma kuvveti ile katkılanmış geçiş bölgelerinde oluşan Mg-Ti-O kimyasal bağına karşılık geldiği ortaya çıkmıştır.

Chai vd. (2009); Mg, doğal kemikte bir iz elementtir ve varlığı hücre yapışmasında ve kemik oluşumunda önemli bir rol oynar. Biyolojik özellikleri geliştirmek için Mg ve F sol-jel prosesi aracılığıyla Ti alaşım üzerine Mg_xFHA kaplamalar oluşturarak hidroksiapatit (HA) kaplama ile birleşmeleri sağlanmıştır. Kaplamanın in vitro biyoaktivitesi SBF içine daldırma esnasında kaplamaların yüzeyi üzerine apatit çökmesinin incelenmesiyle değerlendirilmiştir. Kaplama içinde Mg ve F'un kimyasal durumu XPS ile incelenmiştir. Sıyırma oranı XRD ve SEM faz tanımlaması ve yüzey morfolojisi 7 gün ve 28 günlük SBF çözeltisine daldırmadan sonra incelenmiştir. Sonuçlar Mg ve F iyonlarının HA kristal yapı

içinde gerçekten birleştiğini göstermiştir. F varlığı Mg'un HA kristal yapısı ile işbirliğini arttırmaktadır. Mg'un varlığı kemik oluşumunu destekleyen daha çok biyoaktif kaplamalar yapmaktadır. Ancak, yüksek Mg derişimlerinde β -TCMP oluşur.

Yang vd. (2009); biyoseramik HA laser gaz-nitrülenmiş saf titanyum ve grit blasted saf titanyum substratlar üzeri plasma sprej tekniğı kullanılarak kaplanmıştır. XRD analizleri kaplamanın başlıca HA amorf kalsiyum fosfat (ACP) ve birkaç çok küçük trikalsiyum fosfat (TCP, α -TCP, β -TCP) fazları , tetrakalsiyum fosfat (TTCP) ve kalsiyum oksitden (CaO) oluşan mikroyapılar şeklinde olduğunu göstermiştir. Deneysel sonuçlar laser gaz nitriding tekniğıyle kullanılarak saf titanyum üzerinde üretilen 3-D TiN dendritik iskelet yapısının olduğunu göstermiştir. Grit blasted yüzeyler ile karşılaştırıldığında HA ile arayüzey arasında yapışkanlık geliştiğini göstermiştir.

Zhang vd. (2009); iyi biyouyumluluğı ile TiO₂, SiO₂, hidroksiapatit (HA), TiO₂-HA ve SiO₂-HA ince filmler Ti6Al4V üzerinde oluşturulmuştur. Özel formüle edilmiş solden dip daldırma ve sol-jel prosesi ile bu kaplamalar yapılmıştır. Substratlar daldırma ve sol kaplamadan sonra 500°C'de tavlantmıştır. Hedef filmlerde bazı tipik elementlerin kimyasal hali XPS kullanılarak belirlenmiştir. Yüksek çözünürlü SEM, elde edilen filmlerin yüzey ve yan kesit morfolojilerini karakterize etmek için uygulanmıştır. Filmlerin değişik fazları XRD ile karakterize edilmiştir. Kayan AISIS2100 çelik topa karşı ince filmlerin tribolojik özellikleri vargel (reciprotng) kesri ve aşınma testi ile incelenmiştir. Ti6Al4V ile karşılaştırıldığında tüm sol-jel seramik filmler aşınmaya karşı oldukça dirençlidir. Bütün kaplamalar içinde HA filmi en iyi direnci göstermiştir. TiO₂ düşük yük altında iyi bir aşınma direnci göstermektedir.

3. MATERYAL ve METOT

3.1 Kullanılan Elektrotlar

Bu çalışmada, çalışma elektrotu olarak 316L paslanmaz çelik, saf titanyum ve Ti6Al4V alaşımı, karşılaştırma elektrotu olarak doygun kalomel elektrot (DKE) ve karşıt elektrot olarak da platin tel kullanılmıştır. Deneylerde elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel eğrilerindeki tüm potansiyeller DKE'a karşı ölçülmüş ve sonuçlarda bu elektroda göre verilmiştir. Ti6Al4V alaşımının kompozisyonu Çizelge 3.1'de, fiziksel özellikleri Çizelge 3.2' de, mekanik özellikleri Çizelge 3.3' te verilmiştir. 316L paslanmaz çeliğin kompozisyonu, fiziksel ve mekanik özellikleri ise sırasıyla Çizelge 3.4, 3.5 ve 3.6' da verilmiştir (ASTM,F-67-89, ASTM,F-136-184)

Çizelge 3.1 Ti6Al4V alaşımının kompozisyonu

%C	%Fe	%N ₂	%O ₂	%Al	%V	%H ₂	%Ti
< 0,08	< 0,25	< 0,05	< 0,2	5,5-6,76	3,5-4	< 0,015	DENGE

Çizelge 3.2 Ti6Al4V alaşımının mekanik özellikleri

Özellik	Minimum	Maksimum
Çekme Dayanımı MPa	897	1000
%0,2 Gerilimi MPa	828	910
Uzama	10	18
Elastik Modül GPa	----	114
Rockwell C Sertliği	----	36
% Alanda Azalma	20	----

Çizelge 3.3 Ti6Al4V alaşımının fiziksel özellikleri

Yoğunluk (g.cm ⁻³)	Özgül Isı(J.kg ⁻¹ .°K ⁻¹)	Termal İletkenlik (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	Erime Aralığı (0°C±15 °C)	Termal Genleşmenin Ortalama Katsayısı (0-100 °C)
4,42	560	7,2	1649	8,6 x 10 ⁻⁶

Çizelge 3.4 316L paslanmaz çeliğin kompozisyonu

% C	% Mn	% Si	% P	% S	% Cr	% Mo	% Ni	% N
0,03	2	0,75	0,045	0,03	16-18	2-3	10-14	0,10

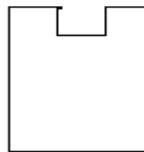
Çizelge 3.5 316L paslanmaz çeliğin fiziksel özellikleri

Yoğunluk(g.cm ⁻³)	Özgül Isı (J.kg ⁻¹ .°K ⁻¹)	Termal İletkenlik (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
7,87	500	16,3

Çizelge 3.6 316L paslanmaz çeliğin mekanik özellikleri

Özellik	Minimum
Çekme Dayanımı MPa(min)	485
%0,2 Gerilimi MPa (%0,2)	170
%Uzama (min)	40
Sertlik	
Rockwell B (max)	95
Brinell (max)	217
Elastik Modül GPa	193

Bu içi dolu silindirik çubuk şeklindeki implant metaller boyu 150 mm olacak şekilde kesilmiştir ve her birinden 20 adet çalışma elektrotu hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çalışma elektrotlarına aşağıda şekilde verildiği gibi çapı 5 mm olacak şekilde vida açılmıştır.



Şekil 3.1. Deney elektrodu

Çalışma elektrotları 120, 400, 600, 800, 1000, 1200'lük zımpara kağıtları ile zımparalandıktan sonra deterjanlı su ile yıkanmış, sıra ile aseton, alkol ve çift distile suda 30°C 15 dakika ultrasonik banyoda yüzeyleri temizlenmiştir. Daha sonra 40°C'de etüvde 1 saat kurutulmuştur.

3.2. Elektrotların ön yüzey işlemleri

Elektrotlara üç farklı yüzey işlemi uygulanmıştır. Bunlar aşağıda özetlenmiştir:

a) Yüzeyi kurutulan çalışma elektrotları 5 N NaOH çözeltisinde 60 °C'de 12 saat ve sonra 25 °C'de a 12 saat bekletilmiştir. Daha sonra iki defa çift distile su ile 15 dakika ultrasonik banyoda yıkanmıştır. Yüzeyi temizlenen elektrotlar etüvde 40 °C'de 1 saat kurutulduktan sonra 1 N HCl'de 12 saat 60 °C'de 12 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir. Daha sonra iki defa çift distile su ile 15 dakika ultrasonik banyoda yıkanmıştır. Elektrotların yüzeyi HAP kaplama için gözenekli hale getirilmiştir. Yüzeyi temizlenen elektrotlar etüvde 40 °C'de 1 saat kurutulmuştur. Elektrotların yüzeyi HAP kaplama için gözenekli hale getirilmiştir. Yüzeyi hazırlanan elektrotlar kilitli torbalara konup desikatörde saklanmıştır.

b) İmplant malzemeler üzerine 1 N HCl ortamında anodik polarizasyon yapılarak malzemenin HAP kaplama öncesi gözenekli bir yapıda olması sağlanmıştır

Anodik polarizasyon 1 N HCl içinde değişik şartlar uygulanarak optimum yüzey gözenekliliği elde edilmiştir. Bunlar;

1 V'da	1 dak, 3 dak, 5 dak
5 V'da	1 dak, 3 dak, 5 dak
3 V'da	1 dak, 3 dak, 5 dak

olarak denenmiş optimum süre 300 sn ve gerilim değeri 5 V olarak tespit edilmiştir.

c) Diğer bir ön yüzey işlemi metaller 180, 240, 400, 600 numaralı zımpara ile parlatıldıktan sonra 30°C'de 15'er dk. karıştırılmak sureti ile sıra ile teknik nitrik asit,

aseton, etanol ve son olarak distile edilmiş su ile yıkanıp 90-110°C de 1 saat kurutulmuştur. Böylece kaplama için hazır hale getirilmiştir.

3.3. Kullanılan Elektrolitlerin Hazırlanması

Elektrolit olarak kullanılan çözeltilerin tümü $KMnO_4$ üzerinden ikinci kez distillenen su ile hazırlanmıştır. 316L paslanmaz çelik, saf titanyum ve $Ti6Al4V$ alaşımının elektrokimyasal davranışları Ringer çözeltisinde ve % 0,9 NaCl ortamlarında incelenmiştir. Ringer çözeltisi; $8,6 \text{ gr.L}^{-1}$ NaCl, $0,66 \text{ gr.L}^{-1}$ $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, $0,6 \text{ gr.L}^{-1}$ KCl içeren fizyolojik bir sıvıdır.

3.4. HAP Tozu Hazırlama

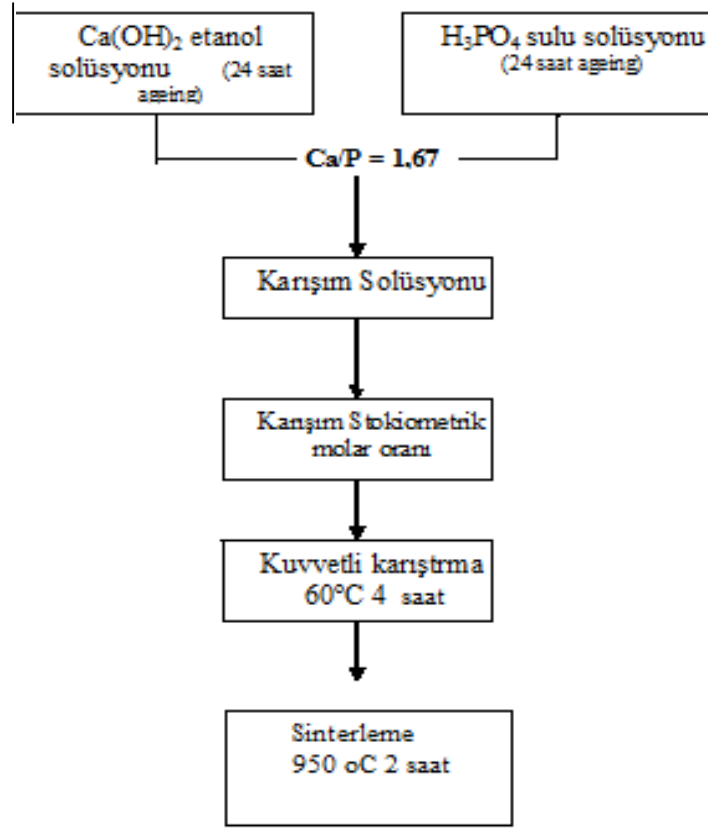
HAP tozları da farklı iki yöntemle hazırlanmıştır.

3.4.1 Ca kaynağı olarak $Ca(OH)_2$ ve P kaynağı olarak H_3PO_4 kullanılarak sol hazırlama

Ca kaynağı olarak $Ca(OH)_2$ ve P kaynağı olarak H_3PO_4 kullanılarak HAP tozu hazırlama aşağıda maddeler halinde verilmiştir;

a) HAP tozu hazırlamak için Ca kaynağı olarak $Ca(OH)_2$ ve P kaynağı olarak H_3PO_4 alınmıştır.

50 ml 0,6 M H_3PO_4 sulu çözeltisi ve 50 ml 1 M $Ca(OH)_2$ etanol çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltiler 4 saat 60 °C'de magnetik karıştırıcı ve ısıtıcı kullanılarak kuvvetli bir şekilde karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra 1 gün bekletilmiş fosfor çözeltisi Ca/P oranı 1,67 olacak şekilde $Ca(OH)_2$ çözeltisine eklenerek 60 °C'de 4 saat daha karıştırılmıştır. Daha sonra oluşan bu sol 950 °C'de 2 saat sinterlenerek HAP tozu elde edilmiştir. HAP tozu üretimi akım şeması Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2. HAP tozu üretimi akım şeması

- c) FTIR kullanılarak bu hap tozunun kimyasal yapısı belirlenmiştir.
- d) Elde edilen bu hap tozu porselen havanda öğütülmüştür.
- e) Hap tozu % 2,5 olacak şekilde isopropanol içinde çözülerek sol hazırlanmıştır. Bu sol 8 saat kuvvetli bir şekilde karıştırılarak solun olgunlaşması sağlanmıştır. Hazırlanan sol-jel 4 gün boyunca günde 8 saat sürekli karıştırılmıştır.
- f) Hazırlanan bu solüsyona ön yüzey işlemi görmüş saf Ti, 316L paslanmaz çelik ve Ti6Al4V alaşımı örnekleri dikey daldırılarak 1 dakika sol içinde tutulmuştur. HAP kaplı yüzeyler etüvde 130 °C’de kurutulmuştur. Düzgün bir HAP elde edilene kadar bu işlem üç kere tekrarlanmıştır.
- g) HAP kaplı örnekler 4 saat, 130°C’de kül fırınında bekletilmiştir. Bu işlemden sonra 400°C’den 900°C’ye kadar her 100°C’de 10 dakika bekletilerek sinterleme işlemi yapılmıştır.

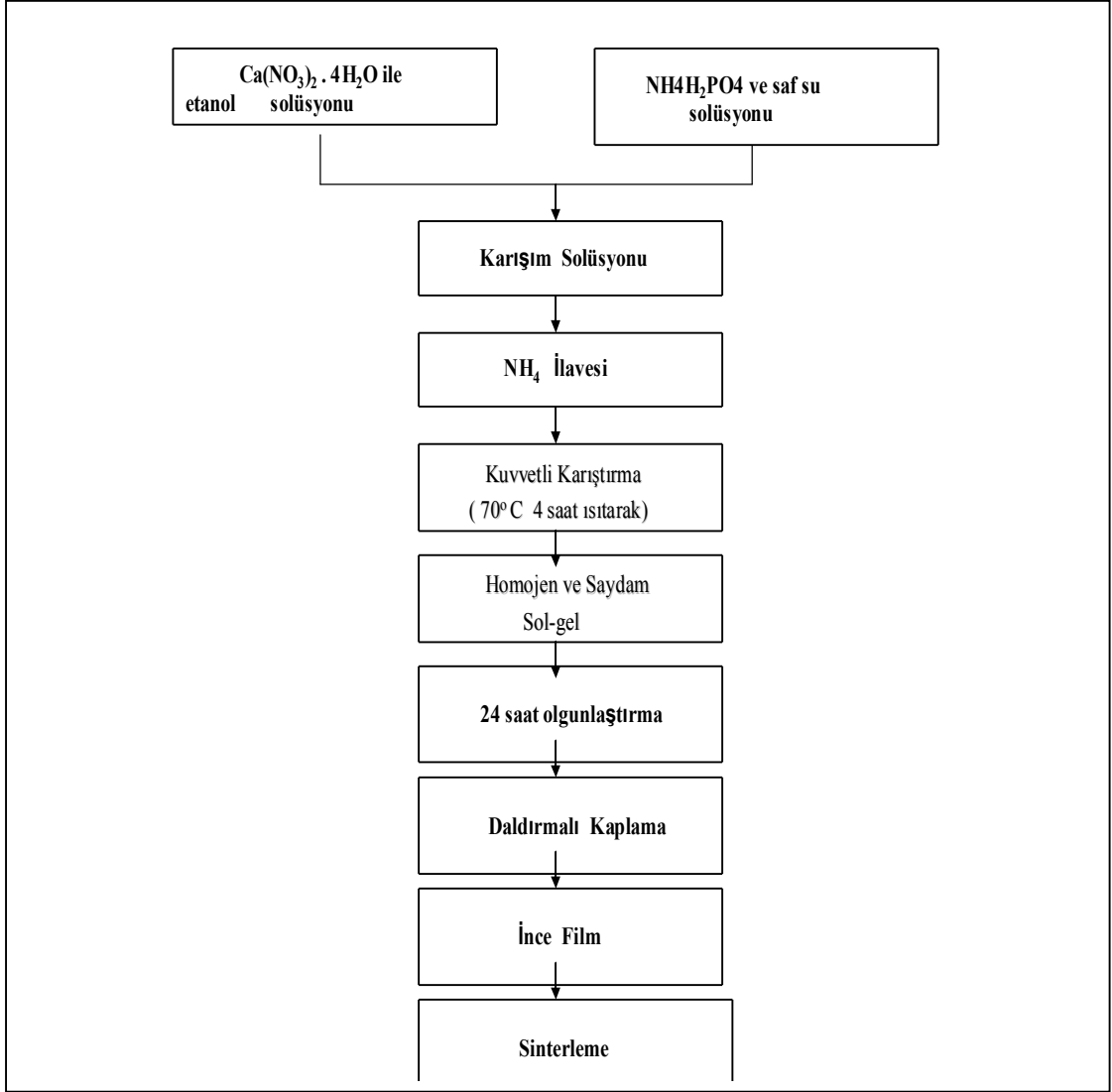
h) Sinterlenmiş ve yüzeyi HAP kaplı elektrotlarda % 0,9 NaCl ve Ringer çözeltilerinde elektrokimyasal deneyler (Tafel ekstrapolasyonu, lineer polarizasyon ve EIS ölçümleri) yapılmıştır.

i) Elektrokimyasal deneyler sonucu % inhibisyon ve eşdeğer devre modeli üzerinde çalışılmıştır.

j) % 2,5'lik sol-gel ile elde edilen HAP kaplamalar çok ince olmuştur. Bu nedenle %5 'lik hap isopraponal çözeltisi 50 ml 1,2 M H₃PO₄ sulu çözeltisi ve 50 ml 2 M Ca(OH)₂ etanol çözeltisi hazırlanmış e ve i şıkları arasındaki basamaklar yeniden tekrarlanmıştır.

3.4.2 Fosfat kaynağı olarak NH₄H₂PO₄ ve kalsiyum kaynağı olarak da Ca(NO₃)₂.4H₂O alınarak sol hazırlama

% 2,5 ve % 5 olarak hazırlanan sol-gel yöntemleri ile elde edilen HAP kaplamalar ince ve HAP kristallerinin yeterince oluşmamıştır. Bu nedenle HAP kaynakları değiştirilip farklı bir sol-jel prosesi denenmiştir. Oluşturulan bu solde kalsiyum kaynağı olarak Ca(NO₃)₂.4H₂O ve fosfor kaynağı olarak NH₄H₂PO₄ alınmıştır. Ca(NO₃)₂.4H₂O etanol çözeltisi ve NH₄H₂PO₄ sulu çözeltisi 70°C de 4 saat magnetik karıştırıcı da karıştırılmıştır. Aynı ayrı elde edilen bu solüsyonlar 24 saat ageing yapılarak hidrolize olması sağlanmış, daha sonra NH₄H₂PO₄ sulu çözeltisi 5ml.dk⁻¹ hızla Ca(NO₃)₂.4H₂O etanol çözeltisine ilave edilerek karışım çözeltisi ile jel oluşturulmaya çalışılmıştır. Karışım çözeltisi 3,5 saat 70°C de sürekli karıştırılarak hazırlanmıştır. Karışım çözeltisine redüksiyon ve pH ayarını sağlamak amacıyla 4 ml. % 25'lik amonyum hidroksit çözeltisinden eklenmiştir. Karışım solüsyonu 24 saat kaplama öncesi bekletilmiştir. Ti, Ti6Al4V alaşımı ve 316 L paslanmaz çelik altlıklar daldırma (dip-coating ile) 1 dk. sol gel'e daldırılmış ve HAP kaplama yapılmıştır. İkinci solun hazırlanış akım şeması Şekil 3.3'de verilmiştir.



Şekil 3.3. İkinci sol hazırlama akım şeması

3.5. Deneylerde Kullanılan Cihazlar

Gamry referance 600 potansiyostat / galvanostat, ve echem analyst soft program deneysel çalışmalarda kullanılmıştır. Şekil 3.4 akım-potansiyel eğrileri ve elektrokimyasal impedans eğrilerinin elde edilmesinde kullanılan deney düzeneğini göstermektedir.



Şekil 3.4 Deney düzeneği

3.6. Elektrokimyasal Deneyler

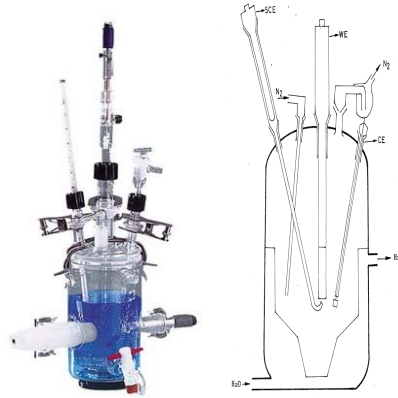
Potansiyodinamik yöntem kullanılarak söz konusu alaşımların sulu ortamdaki akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Bu çalışmada belirlenen korozyon karakteristikleri korozyon hızı (i_{kor}), polarizasyon direnci (R_p) korozyon potansiyeli (E_{cor}), anodik ve katodik Tafel eğimleri (β_a ve β_c) ve % inhibisyon değerleridir. Korozyon hızları, akım-potansiyel eğrilerinin anodik ve katodik Tafel bölgelerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu, % inhibisyon değerleri ise i_{cor} ve R_p değerleri kullanılarak aşağıdaki formüllerden hesaplanmıştır.

$$\% \text{ inhibisyon} = \left[1 - \frac{i_{kor}(\text{kaplamalı})}{i_{kor}(\text{kaplamasız})} \right] \times 100 \quad (3.1)$$

$$\% \text{ inhibisyon} = \left[1 - \frac{R_p(\text{çıplak})}{R_p(\text{kaplamalı})} \right] \times 100 \quad (3.2)$$

Doygun kalomel elektrot ve çalışma elektrotu arasındaki potansiyel düşüşünü önlemek için, DKE bir Lugin-Haber kapileri yardımıyla çalışma elektrotuna yaklaştırılmıştır. Kaplamasız ve HAP kaplı elektrotlar deney çözeltisine daldırılmış (Şekil 4.4) ve yaklaşık 60 dakika bekletildikten sonra akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Potansiyodinamik yöntemle akım-potansiyel eğrileri 1 mV.sn^{-1} lik tarama hızında elde edilmiştir.

Kaplamasız ve HAP kaplı örneklerin EIS ölçümleri Ringer ve % 0,9 NaCl'de gerçekleştirilmiş ve bu ölçüm sonuçları Nyquist ve Bode diyagramları şeklinde verilmiştir. Ölçümler 1×10^4 ile 2×10^{-1} Hz aralığında 10 mV genlik kullanılarak, ölçülen açık devre potansiyelinde gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan deney hücresi Şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 3.5 Deney hücresi

3.7. Yüzey ve Yapı Analizleri

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafları Afyon Kocatepe Üniversitesi Elektron Laboratuvarında bulunan LEO 1430 VP marka SEM mikroskobunda çekilmiştir (Şekil 2.5). EDX analizleri incelemeleri (SEM mikroskobuna bağlı Röntec EDX cihazı ve Quantax soft program) de bu örnekler üzerinde gerçekleştirilmiştir. SEM yüzey analizinde kullanılan cihaz Şekil 3.6' da verilmiştir.



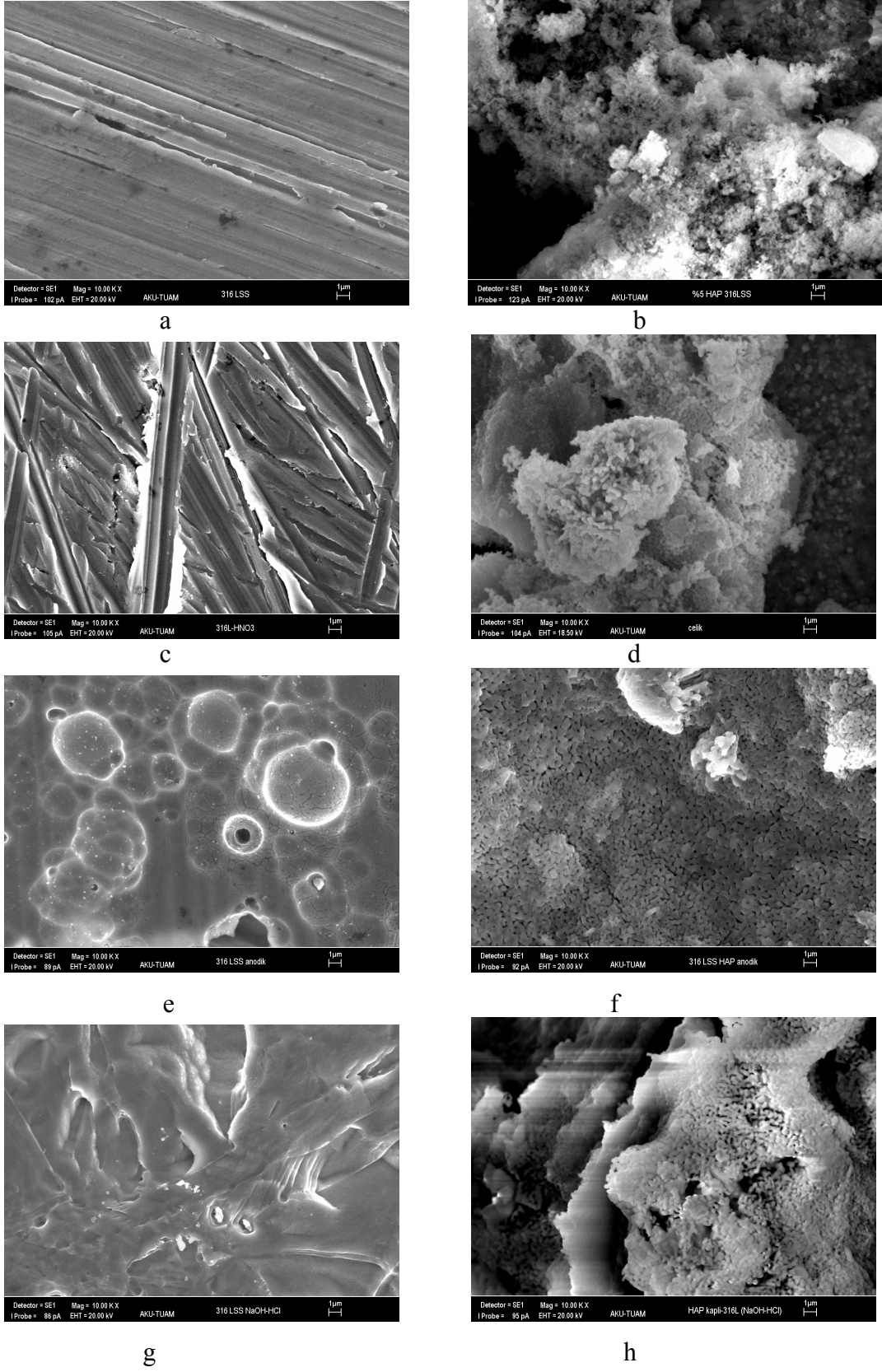
Şekil 3.6 SEM cihazı

Elde edilen HAP tozlarının yapısal özellikleri Shimadzu marka XRD-6000 model cihaz ve Perkin Elmer BX-II FTIR cihazı kullanılarak analiz edilmiştir.

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. SEM Analizleri

Oluşturulan ikinci solde kalsiyum kaynağı olarak $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ etanol çözeltisi ve fosfor kaynağı olarak $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ sulu çözeltisi alınmıştır. Titanyum ve alaşımlarında 880-960°C sıcaklık aralığında α - β dönüşüm sırasında önemli hacim değişikliğinden dolayı sinterleme sıcaklıkları 900°C ve altında yapılmalıdır (Sridhar .2003). Isıl işlem sonrası SEM görüntülerinden (Şekil 4.1-4.3) de belli olduğu gibi kaplamada açık gözenekler, gözenekler arası bağlantılar görülmektedir. HAP'ın yapısının morfolojik olarak çok pürüzlü ve gözenekli olması kemik üreten hücrelerin tercihli olarak buraları kullanması açısından oldukça önemlidir. Sinterleme yüzeyinin bu şekilde morfoloji sunması kemik üreten hücrelerin oluşmasında nükleasyonların birikmesini olumlu yönde sağlayacaktır. 316 L çelik için farklı ön yüzey işlemleri ve HAP kaplı görüntüleri Şekil 4.1'de verilmiştir.



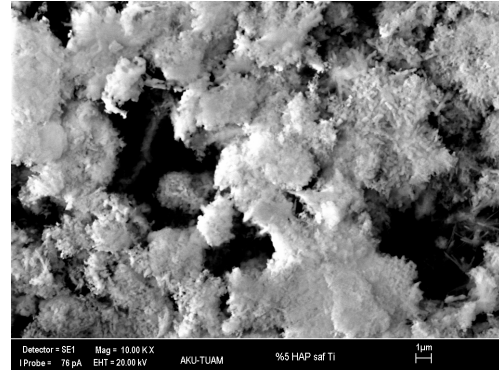
Şekil 4.1 316 L çelik için farklı ön yüzey işlemleri ve HAP kaplı görüntüleri x10000 (a) çıplak, b) %5 HAP(BA) , c) HNO₃ ön yüzey işlemleri d) HAP (HNO₃) e) anodik ön yüzey işlemleri f) HAP(anodik), g) BA ön yüzey işlemleri, h) HAP(BA)

Şekil 4.1 incelendiğinde % 5 HAP kaplı çelikte haplar kümelenmiş ve altlık daha belirgin görünmektedir.

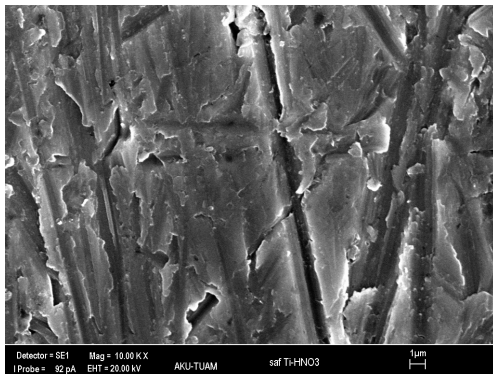
Anodik polarizasyon ile ön yüzey işlemine tabii tutulan çelikte anodik ön yüzey işleminde oldukça homojen bir HAP elde edilmiş. Topaklanmalar fazla olmamakla birlikte çelik altlık neredeyse hiç görünmemektedir. 316 LSS Ringer çözeltisi incelendiğinde HAP kaplı anodik ön yüzey işlemlide % 99,24'lük bir inhibisyon gözleendiği Tafel yorumlarında belirtilmiştir. Burada 1N HCl'de anodik polarizasyon ile çelik yüzeyinde Fe_2O_3 , FeO ve Cr_2O_3 oksitler oluşturarak bir bariyer tabaka oluşturmaktadır. HAP kaplamalar ise dış gözenekli bariyer bir tabaka oluşturmaktadır. Saldırgan ortamda HAP hidratize olarak iyonlarla birleşerek oksit filminde bozulan veya kırılan yerleri tamir etmektedir. Saf Ti için farklı ön yüzey işlemleri ve HAP kaplı görüntüleri Şekil 4.2'de verilmiştir.



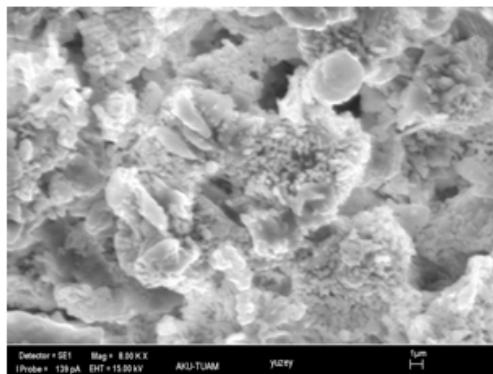
ax100



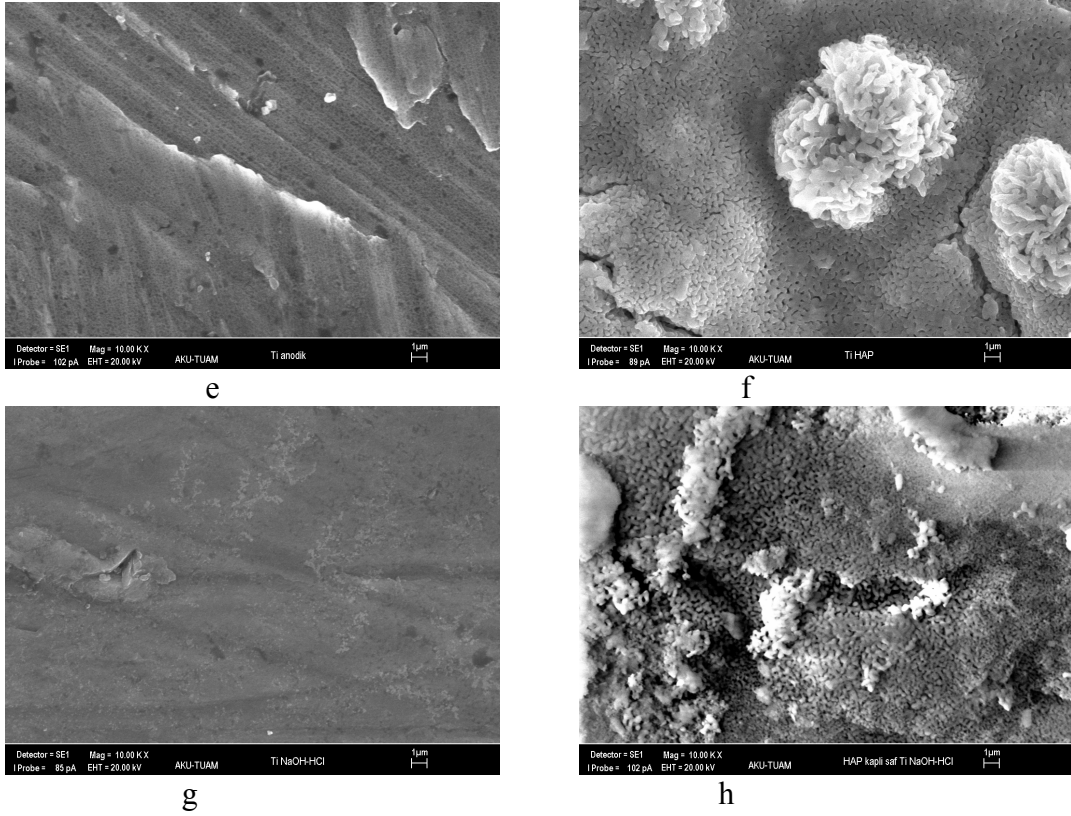
b



c



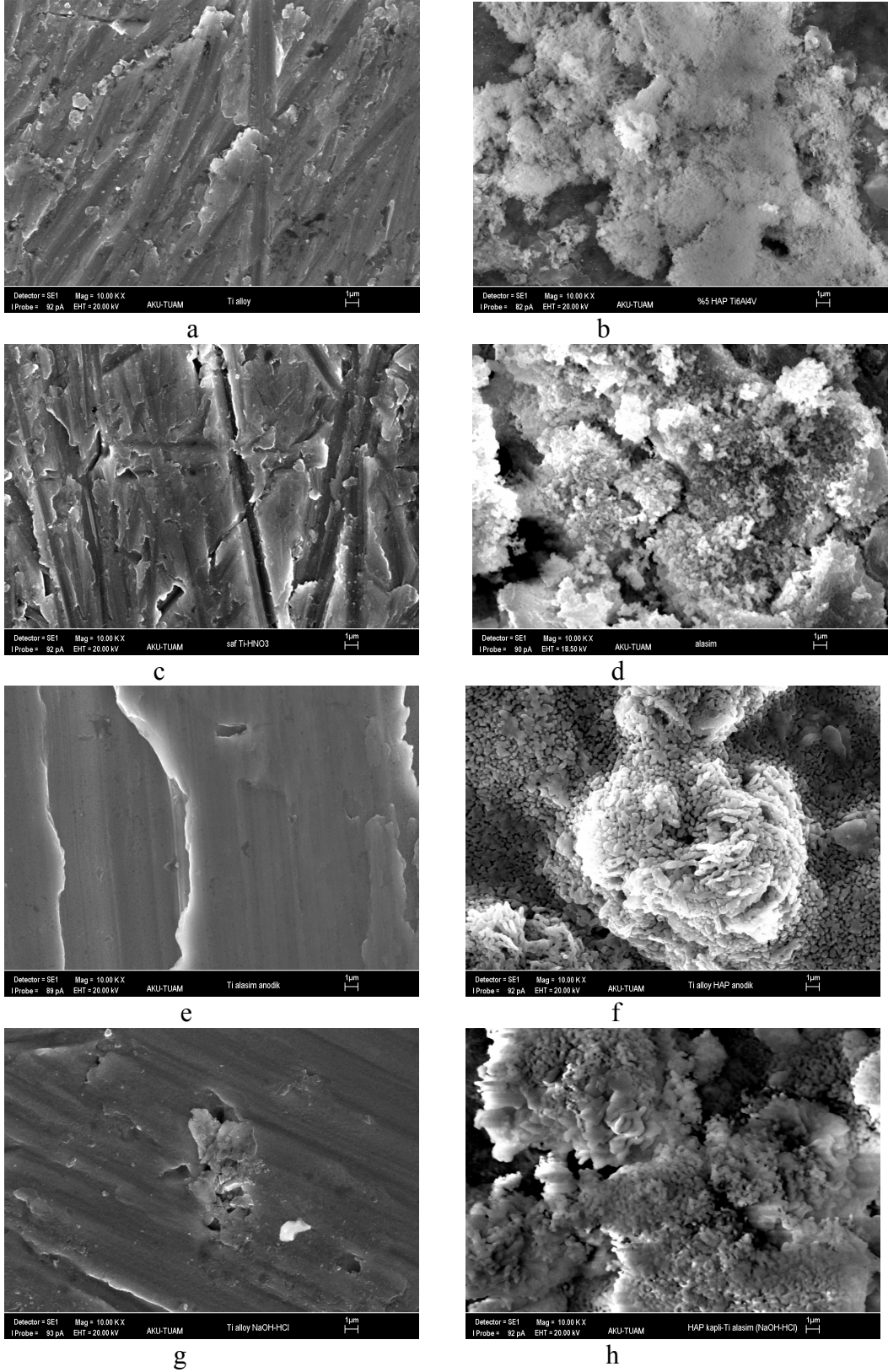
d



Şekil 4.2 Saf Ti için farklı ön yüzey işlemleri ve HAP kaplı görüntüleri x10000 (a) çıplak, b) %5 HAP(BA) , c) HNO₃ ön yüzey işlemleri d) HAP (HNO₃) e) anodik ön yüzey işlemleri f) HAP(anodik), g) BA ön yüzey işlemleri, h) HAP(BA)

Şekil 4.2b görüntüsü incelendiğinde % 5 HAP (BA) kaplamalarda HAP'ların kümeler oluşturduğu görülmektedir. Tam homojen değildir. Bölgesel farklılıklar gözlenmektedir. Yüzeyin homojen olmaması kemik ile osteointegrasyonu kolaylaştırmaktadır. Gözenekler içinde Ti altlık görülmektedir. Bu da saldırgan iyonların gözeneklerden geçerek oksit katmanının bozmasına neden olmaktadır. % inhibisyon değerleri oldukça yüksektir. Bu da HA'nın hidratize olarak iyonlarla kolay reaksiyona girmesi ve kırılan film bölgelerini onarabilmesi ile açıklanabilir. HA'nın çubuklar şeklinde ve homojen olmaması osteointegrasyonu kolaylaştırmaktadır.

HAP kaplı üç ön yüzey işlemleri saf Ti örneklerde yüzey homojen oldukça iyi kapanmış altlık görünmemektedir. Ti6Al4V alaşımı için farklı ön yüzey işlemleri ve HAP kaplı görüntüleri Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3 Ti6Al4V alaşımı için farklı ön yüzey işlemleri ve HAP kaplı görüntüleri x10000

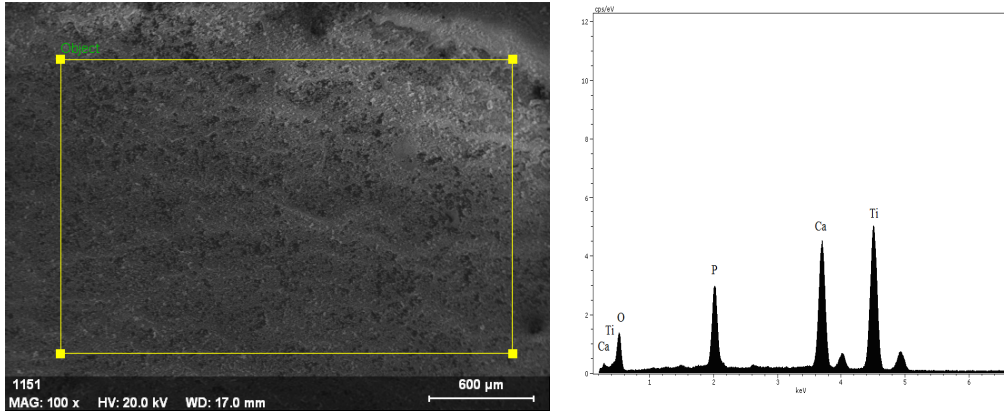
(a) çıplak, b) %5 HAP(BA) , c) HNO₃ ön yüzey işlemleri d) HAP (HNO₃) e) anodik ön yüzey işlemleri f) HAP(anodik), g) BA ön yüzey işlemleri, h) HAP(BA)

% 5 HAP saf Ti için belirtilenler Ti6Al4V alaşımı için de geçerlidir. Burada Ti6Al4V alaşım altlık daha net görünmektedir.

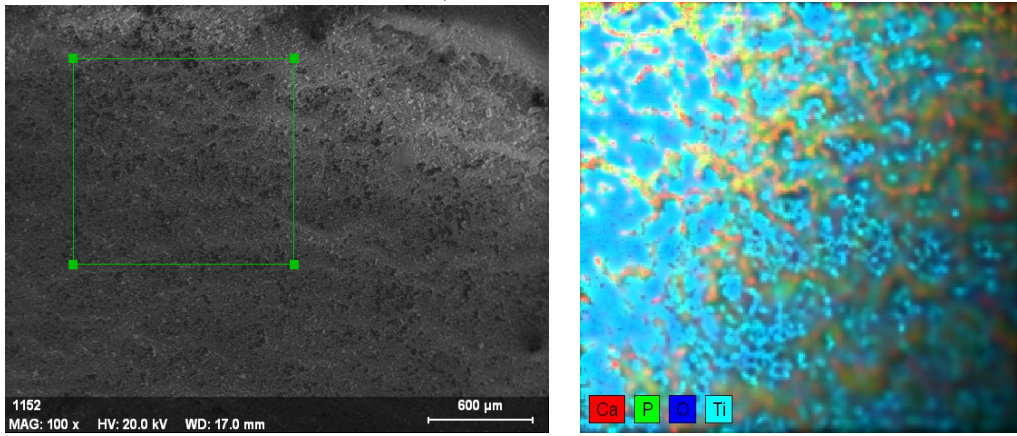
HNO₃ ön yüzey işlemleri örneklerde yüzeyin belirgin şekilde tahrip olduğu görülmektedir. Bunun sonucu olarak HAP kaplamalar yüzeye daha iyi tutunur ve homojen bir yapı söz konusu olur. HNO₃ ön yüzey işlemleri HAP kaplı örnekler incelendiğinde yüzeyin tamamen HAP ile kaplandığı neredeyse gözenek olmadığı ve HAP'ların yığın şeklinde kaplandığı söylenebilir. BA ön yüzey işlemleri örneklerde yüzeyin oldukça pürüzlü bir yapıda olduğu gözlenmektedir. Bu da HAP'ın kaplanmasını kolaylaştırmaktadır. Kaplama sadece korozyon direncini arttırmamakta ayrıca metal yüzeyindeki elektriksel taşınmayı da azaltmaktadır.

4.2. EDX Analizleri

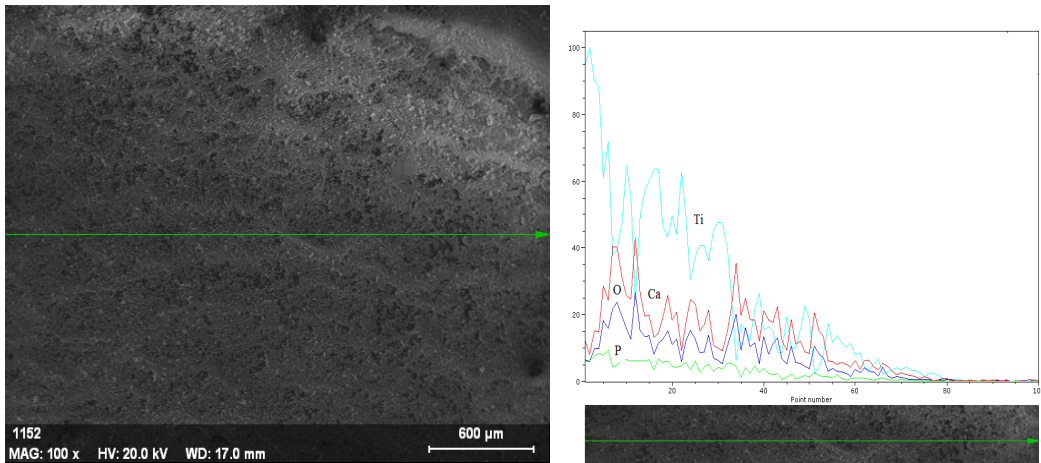
% 5 HAP kaplı ve % 2,5 HAP kaplı saf Ti, %5 HAP kaplı Ti6Al4V alaşımı ve % 5 HAP kaplı 316L çelik için EDX alan, EDX haritalama ve EDX çizgi analizleri Şekil 4.4-4.5' te verilmiştir.



a) EDX alan analizi

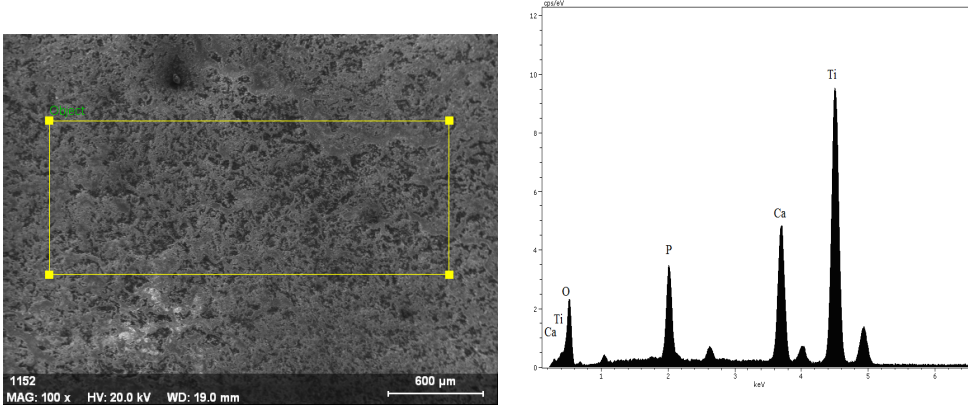


b) EDX haritalama

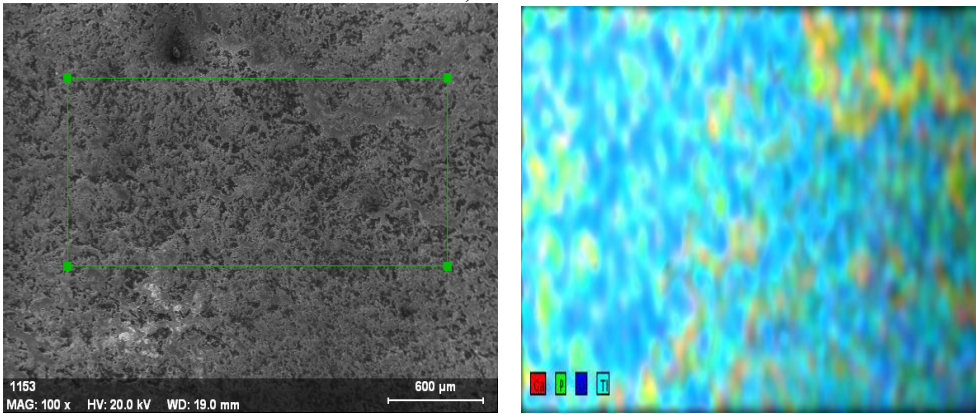


c) EDX çizgi analizi

Şekil 4.4. % 5 HAP kaplı saf Ti için EDX analizleri

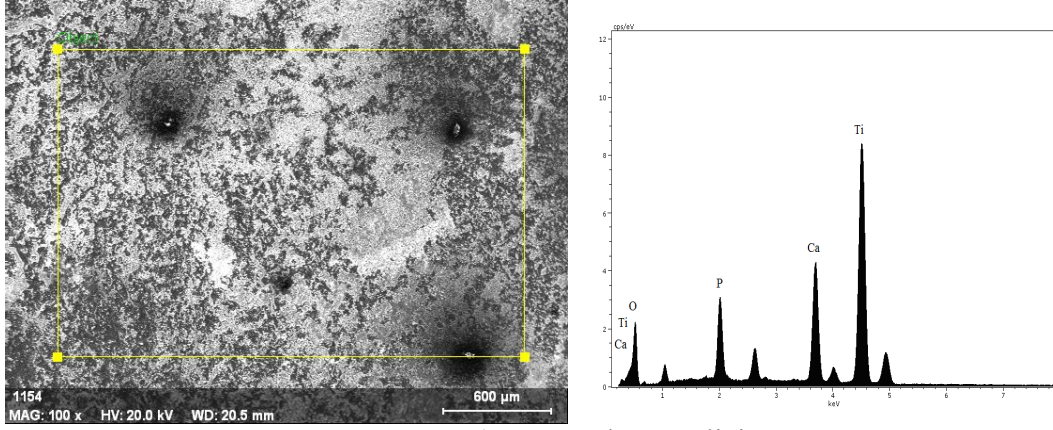


a) EDX alan analizi

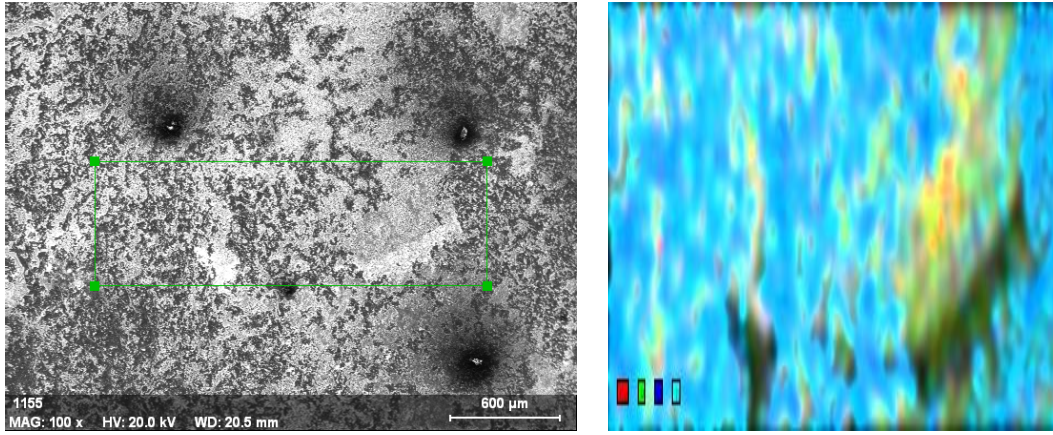


b) EDX haritalama

Şekil 4.5. % 2,5 HAP kaplı saf Ti için EDX görüntüleri

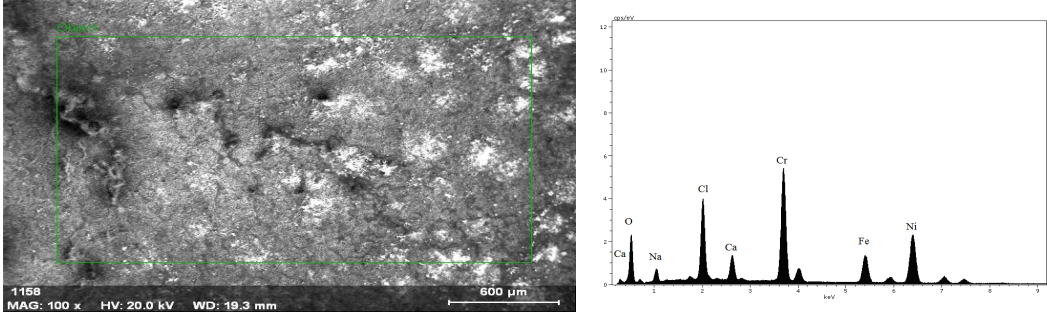


a) EDX alan analizi

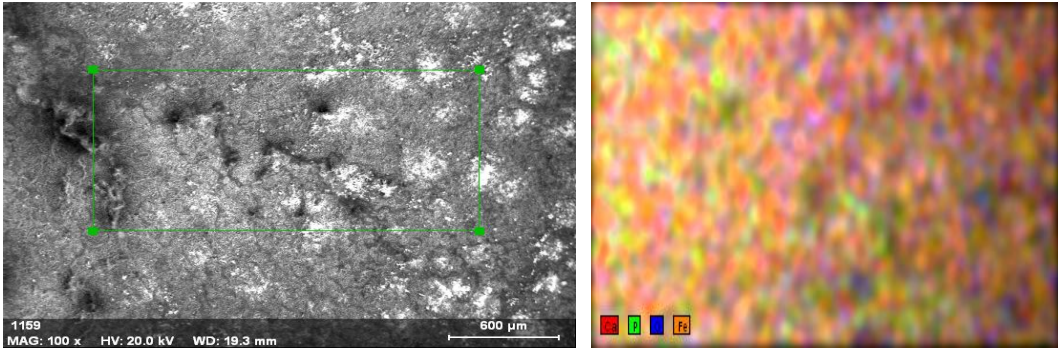


b) EDX haritalama

Şekil 4.6 % 5 HAP kaplı Ti6Al4V alaşımı için EDX görüntüleri



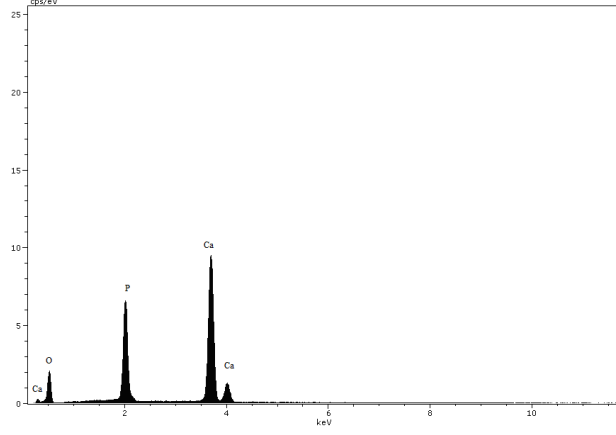
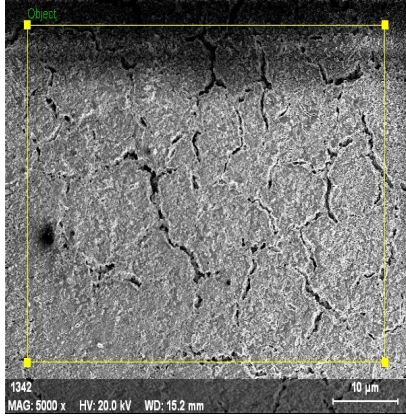
a) EDX alan analizi



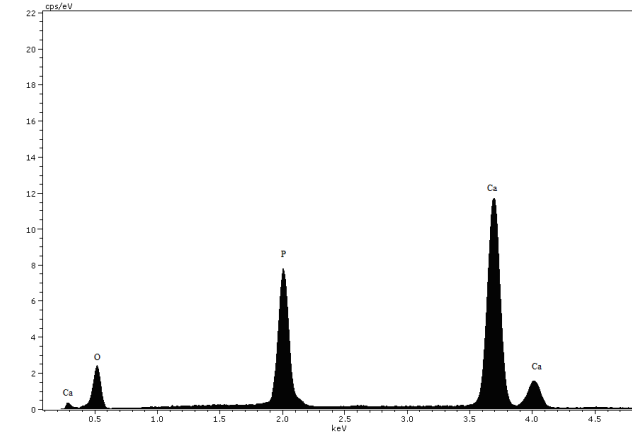
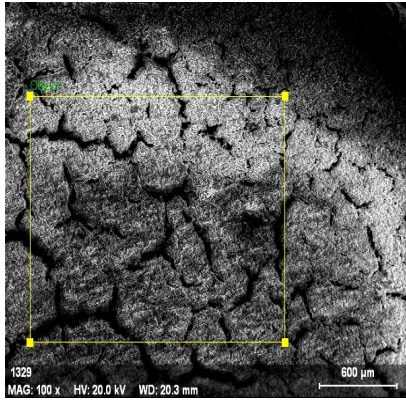
b) EDX haritalama

Şekil 4.7. % 5 HAP kaplı 316 L paslanmaz çelik için EDX görüntüleri

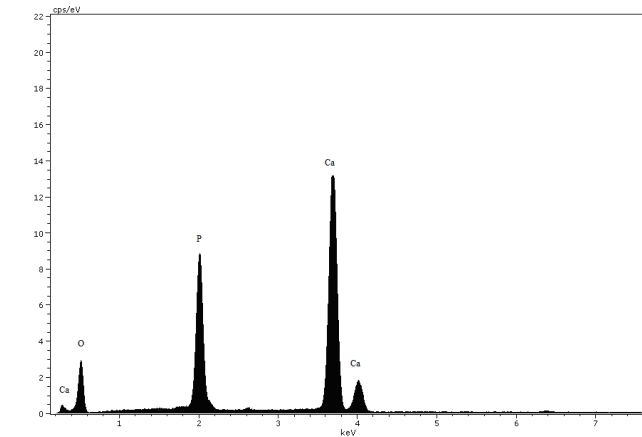
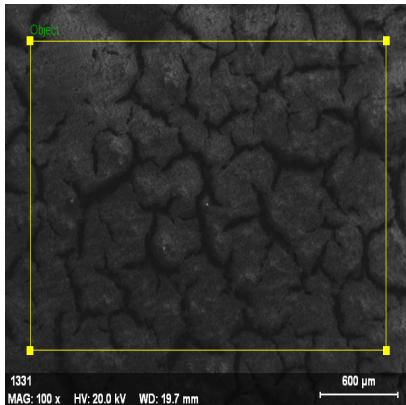
Şekil 4.7 incelendiğinde Yüzeyde oluşan HAP kaplamanın yeni sol kadar iyi olmadığı görülmektedir. EDX analizlerinde HAP'ın kimyasal içeriğinden dolayı yüzeyde Ca, O, Ti ve P olduğu görülmektedir. HAP kaplı ve BA yüzey işlemleri örneklerin (Saf Ti, Ti6Al4V alaşımı ve 316 L) EDX kantitatif element analizleri Şekil 4.8' de verilmiştir.



a



b



c

Şekil 4.8 HAP kaplı ve BA yüzey işlemlili örneklerin EDX kantitatif element analizleri
a)Saf Ti b)Ti6Al4V alaşımı c)316 L SS

EDX kantitatif element analizleri (% Atom) olarak çizelge 4.1’de verilmiştir.

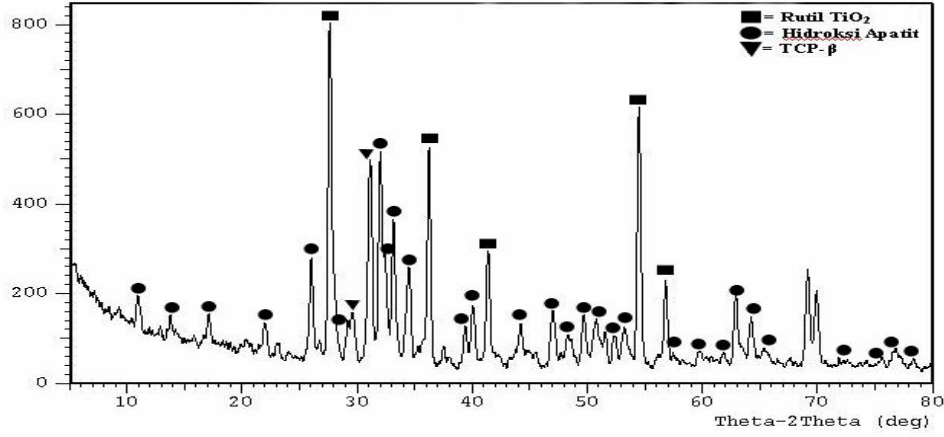
Çizelge 4.1 EDX kantitatif element analizleri (% Atom)

ATOM	O	P	Ca	Ti	Na	Cl	Cr	Fe	Ni	Ca/P
%2,5HAP(BA) Saf Ti	65.93	5.27	7.17	21.63	----	----	----	---	----	1,36
%5HAP (BA) Saf Ti	69.50	6.07	9.23	15.20	----	----	----	----	----	1,52
%5 HAP (BA) Ti6Al4V alaşımı	65,98	4.94	7.46	21.62	----	----	----	---	----	1,51
%5 HAP (BA) 316 LSS	47.83	10.31	14.29	----	4.48	2.87	5.70	13.14	1.36	1,39
HAP (BA) Ti6Al4V alaşımı	66,25	11,66	22,9	-----	-----	-----	-----	-----	-----	1,96
HAP (BA) 316LSS	66,33	11,87	21,80	-----	-----	-----	-----	-----	-----	1,84
HAP (BA) Saf Ti	45,99	17,90	36,15	-----	-----	-----	-----	-----	-----	2,00

Çizelge 4.1 incelendiğinde Ca kaynağı olarak $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve P kaynağı olarak H_3PO_4 kullanılarak elde edilen % 2,5 HAP ve % 5 HAP kaplı örneklerin EDX analizlerinde Ca/P oranı Fosfat kaynağı olarak $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ve kalsiyum kaynağı olarak da $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ alınarak elde edilen HAP kaplamalardan daha düşük olduğu görülmektedir. Buda oluşan HAP içeriğinin daha düşük olduğunu göstermektedir. Normalde Ca/P oranı 1,67 civarında olmalıdır.(Zhang 2006 , Gan ve Pilliar 2003). Bu nedenle HAP kaplamalarda daha iyi yüzeyler elde edilmiş ve korozyon dirençleri yüksek bulunmuştur.

4.3. XRD Analizleri

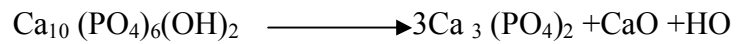
Fosfat kaynağı olarak $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ve kalsiyum kaynağı olarak da $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ alınarak elde edilen HAP kaplı saf Ti örnekleri 100°C de kurutularak 750°C - 850°C de hava atmosferinde sinterlenmesi sağlanmıştır. Oluşan numunelerin XRD görüntüsü Şekil 4.9’da verilmiştir.



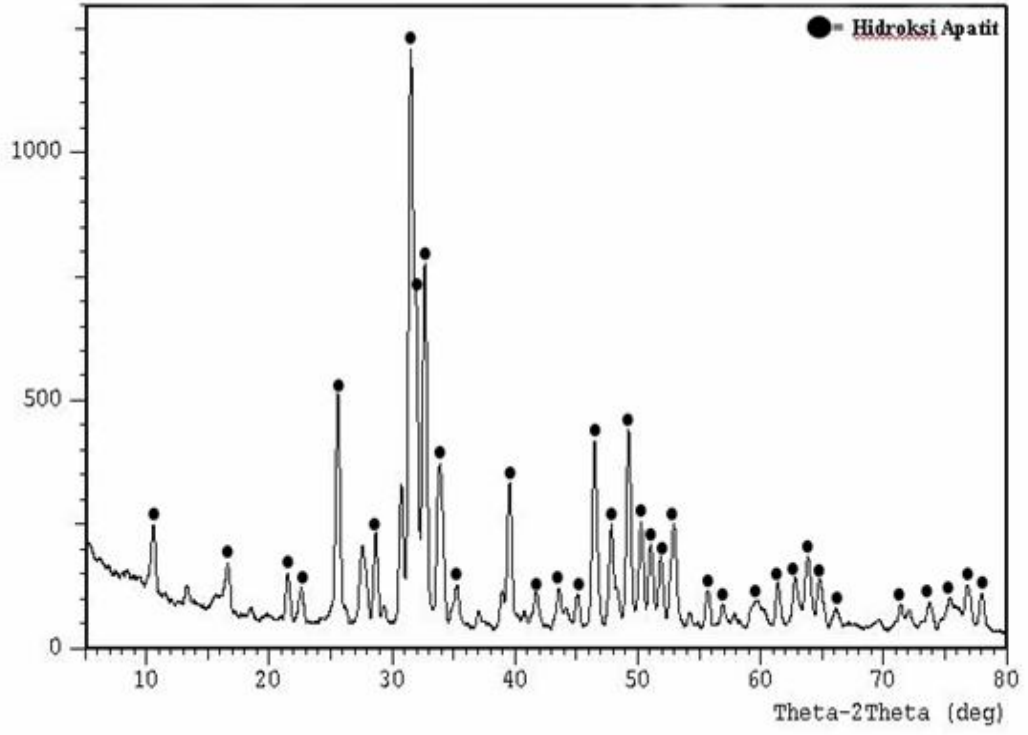
Şekil 4.9 850°C de 1 saat sinterlenmiş kaplama yüzeyindeki XRD pikleri

Şekil 4.9’ da Ti yüzeyinde oluşturulan HAP kaplamanın rutil, HA ve β kalsiyum fosfattan oluştuğu görülmektedir. Rutil saf Ti’un yüzeyinin oksitlenmesiyle oluşmaktadır. β kalsiyum fosfat ise sinterleme işlemiyle ilgilidir.

HA oluşumunda sinterleme sıcaklığının etkisi HA kristallerinin oluşumunda önemli bir rol oynar. HA tozlarının pik genişliğinin daha dar olması HA toz kristalize derecesinin arttığını göstermektedir. HA kristalize faza ilave kristalize faz (β-TCP-CaO) görülmektedir. HA’ nın sinterleme sıcaklığının artmasıyla dekompoze olarak β-TCP CaO dönüşmüş olduğu ortaya çıkmıştır.

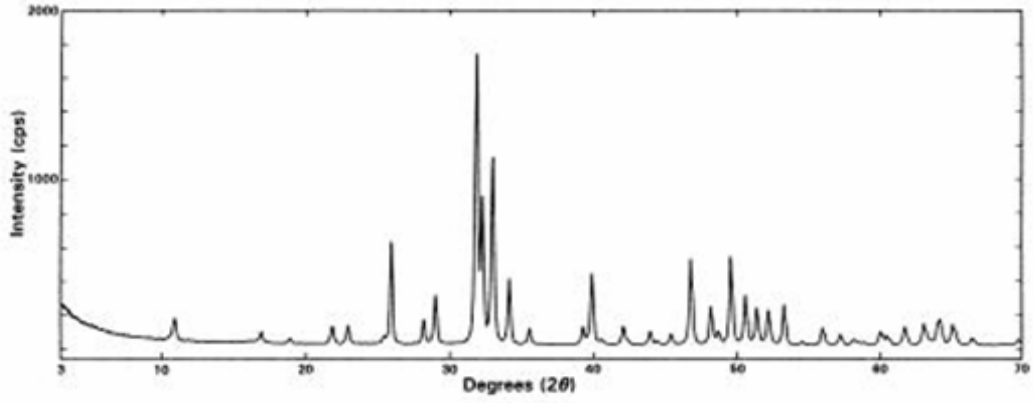


Amonyum hidrojen orto fosfat ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) ve kalsiyum nitrat [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] solüsyonundan elde edilen 850°C de HA tozlarının pik görüntüleri Şekil 4.10’da da verilmiştir.

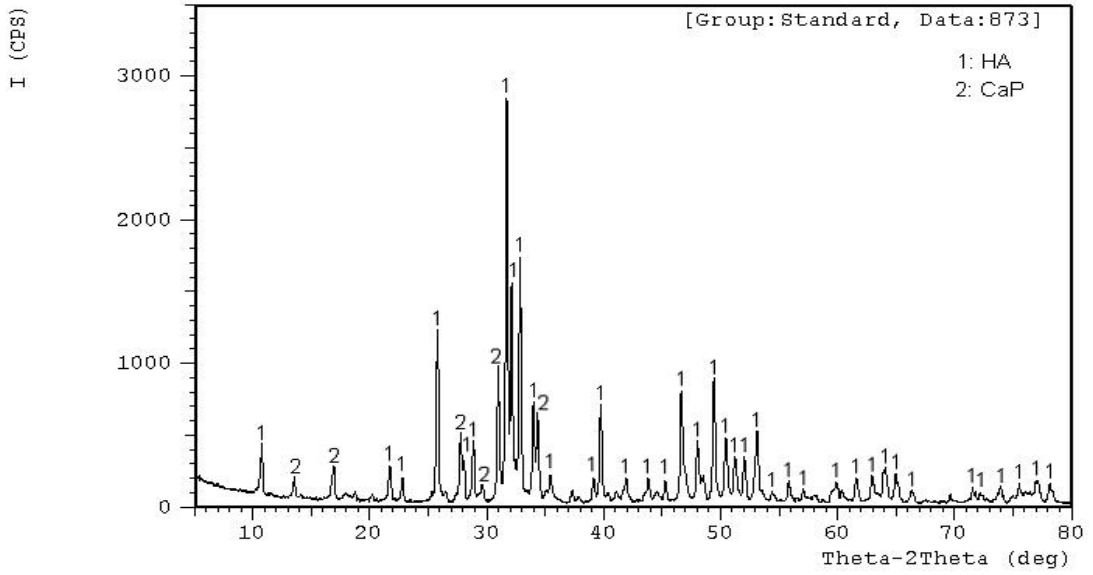


Şekil 4.10. 850°C de 1 saat sinterlenmiş HA tozlarının XRD pikleri

Şekil 4.10'da HA tozunun sadece hidroksiapatitden oluştuğu görülmektedir.



a) standart HA piki



b) % 5 HA tozunun piki

Şekil 4.11. Standart HA piki ve projede elde edilen % 5 HA tozunun piki

Şekil 4.11, %5 HAP tozunun XRD pik analizleri incelendiğinde yapının çoğunlukla HA tozundan oluştuğu ve çok az bir kısmının CaP olduğu görülmektedir (Gan ve Pilliar 2002).

4.4. FTIR Analizleri

Biyomedikal uygulamalar için kalsiyum fosfat üretimi çeşitli amaçlar içeren kaplamanın sinterlenmesini de içerir. HAP'ın termal davranışı hakkında bilgi yüksek sıcaklıklarda modifiye edilebilen HAP yapısında dolayı önemlidir. Havada HAP'ın

sinterlenmesi seçilen sıcaklıklarda başlıca iki proses HAP'ın dehidrosilasyon (dehydroxylation) ve decomposition oldukça karışıktır.

Hidroksil iyonu eksik olarak elde edilen ürün oxyhydroxyapatite (OHA) olarak bilinir. Havada OHA 900°C'de oluşur ve serbest su 850°C'de civarında oluşur.

Tersinir dehydroxylation yaklaşık 800°C'de civarında % 75-80 hidroksil grubunun tersinmez kaybıyla oluşur.

Sinterlenmiş HAP kaplamalar bağıl olarak daha yoğun ve yüzeyi daha iyi yapışmıştır. Sinterlenmemiş HAP'lar yüzeyden kolaylıkla kalkar (Sridhar 2003).

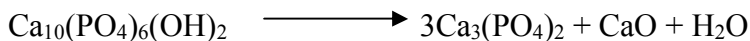
Sinterleme esnasında yoğunlaşma, shrinkage (büzülme ya da çekme) ve kaplamaların craking (çatlama ya da mükelleşmesi) oluşur. Termal gerilim metal ve seramik film arasındaki sinterleme ve soğutmanın neden olduğu çatlakları arasındaki farklar azalır. Bu 20µm'den daha kalın filmlerde oldukça keskin olarak gözlenmiştir.

Düşük sinterleme sıcaklıkları düşük yoğunluklu zayıf bağıl kaplamalara neden olur. Yüksek sinterleme sıcaklıkları anhidr kalsiyum fosfatlar için metal substratın katalizörlüğü ile HAP'ın decompositionu ile sonuçlanmaktadır.

Ti, 1050°C üzerinde HAP'ın decompositionuna 316L SS ise 950°C üzerinde HAP'ın decompositionuna sebep olur. Bunun için sinterleme sıcaklığı mevcut çalışmada 300 ile 900°C arasında değişmeli ve 100°C'de 1 saat beklenerek değiştirilmelidir.

HAP kaplı 316L çeliğin üzerine sinterleme sıcaklığının etkisi 300°C'den 900°C'ye her 100°C'de 1 saat bekleyerek hava atmosferinde incelenmiştir. 600°C'den düşük sıcaklıklardan kaplamanın yapışkanlığı oldukça zayıftır ve sinterleme zamanı ile artmaktadır

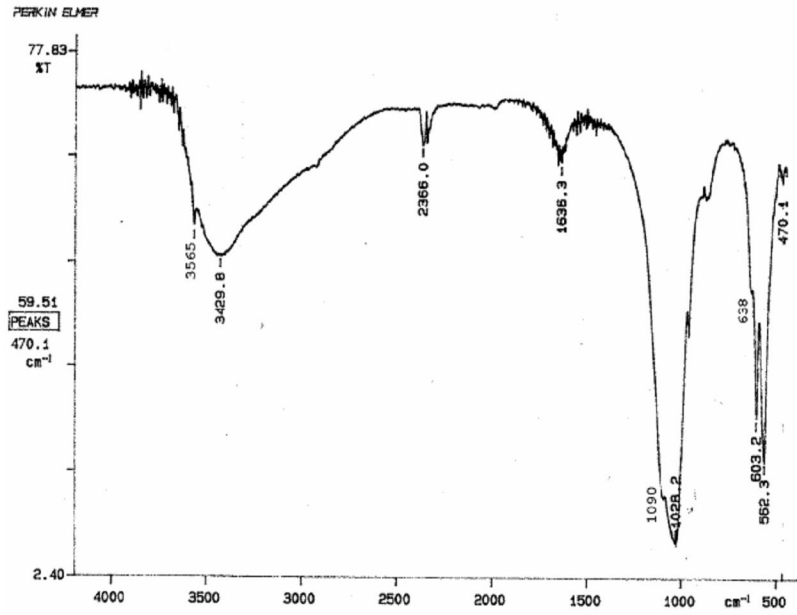
Sinterleme esnasında aşağıdaki reaksiyon gerçekleşir:



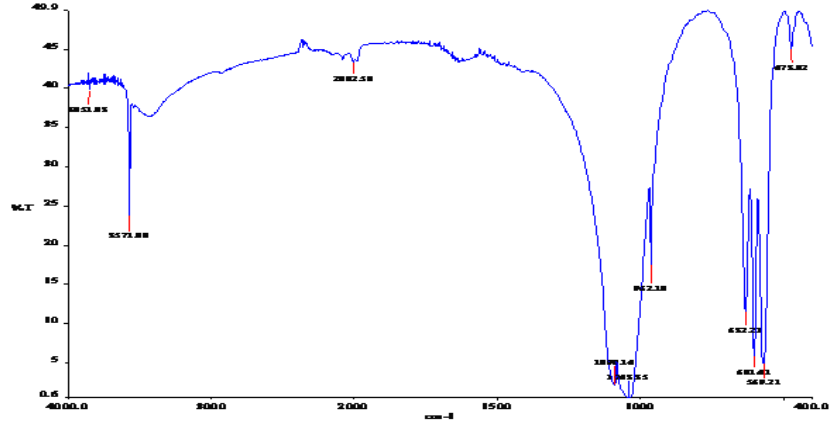
Bozulma sonrası CaO zirkonya matrix içinde çözülmüştür. CaO ek miktarı (additional) tetragonalden kübik yapıya bir faz değişimi olur. HAP bozunumunun ciddi olduğu durumlarda trikalsiyum fosfat bozunma ürünü olarak bulunmuştur. CaO kaybetmesinin sonucu olarak trikalsiyum fosfat oluşur.

Artan sıcaklık ile HAP'tan su kaybı 600°C'de bazlar ve oxyhydroxyapatite oluşur. 1000°C sıcaklık aralığında oxyhydroxyapatitten yeterince OH- kesri ayrılır. Rxn apatit fazın bozunmasıyla devam eder (Balamurugan 2007b).

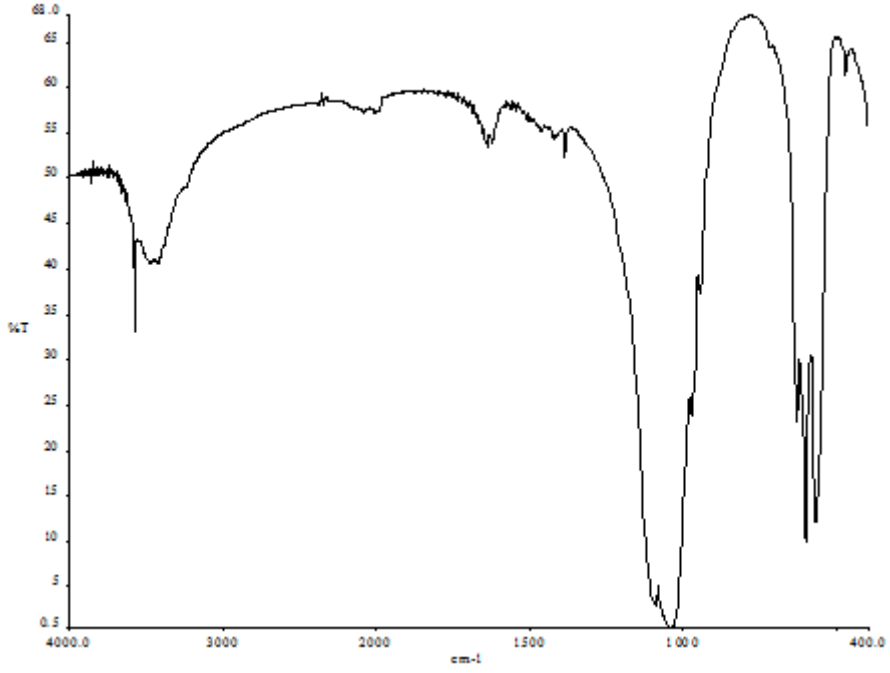
Standart HA, %5 HA isopropanol ve HA tozlarının FT-IR pikleri Şekil 4.14'de verilmiştir.



Şekil 4.12. Ticari HA'nın spektrumu



Şekil 4.13. Elde edilen % 5 HAP tozunun FT-IR analizi



Şekil 4.14 800⁰C'de sinterlenmiş HA tozunun FT-IR piki

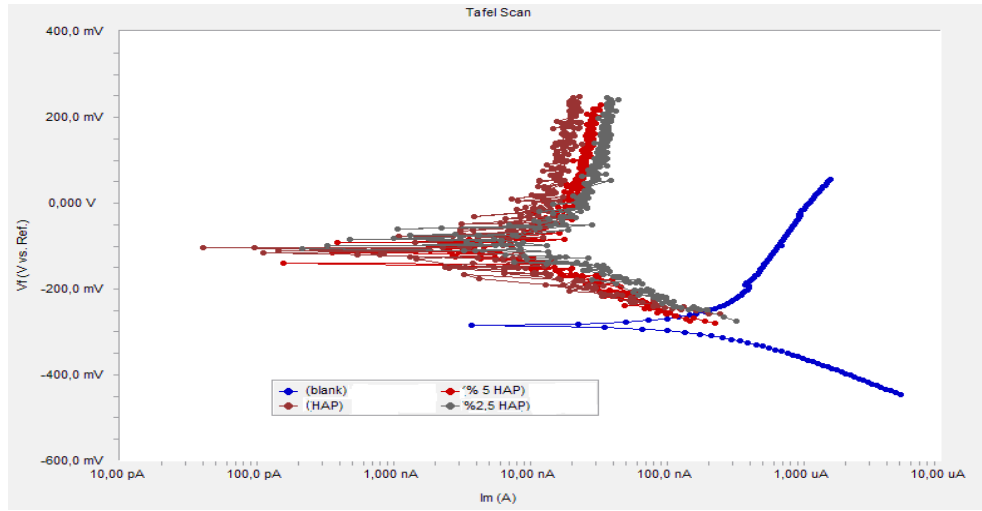
Karakteristik HA absorpsiyon bantları tüm sinterlenmiş tozlarda gözlenmektedir. Şekil 5.24'te HA yapısında hidroksil yapı grup bantları 3750, 630, 335 cm^{-1} görülmektedir. Fosfat bileşiklerinin karakteristik bantları 900-1200, 563-601 cm^{-1} bölgesinde oluşmaktadır.

Ca-PO₄ 275, 295 cm^{-1} ve Ca-OH 335 cm^{-1} bantlarda karakterize edilmektedir. Bazı karbonat grupların varlığı 1420-1455 cm^{-1} belirlenmiş olabilir. 3571,8-632,212'de görülen pikler OH⁻ iyonunu işaret etmektedir. 1090, 14-962, 18-601, 41-473, 82-569, 21'de görülen uçların PO₄³⁻ iyonuna karşı geldiği anlaşılmaktadır.

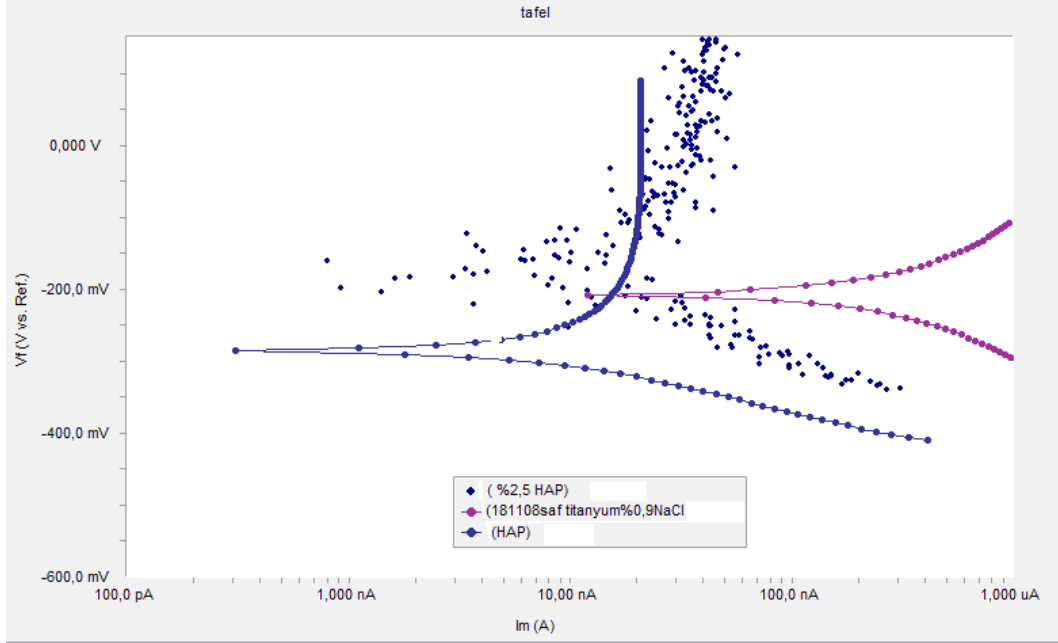
4.5. Elektrokimyasal Çalışmalar

Projede çalışma elektrotları olarak saf Ti, Ti6Al4V alaşımı ve 316L paslanmaz çelik kullanılmıştır. Referans elektrot olarak doygun kalomel elektrot, karşıt elektrot olarak da platin elektrot kullanılmıştır. Elektrotlara üç farklı ön yüzey işlemi uygulanmıştır. Bunlar 5 N NaOH ve 1 N HCl ön yüzey işlemi(BA), teknik nitrik asit ile ön yüzey işlemi(HNO₃) ve anodik polarizasyon (anodik) ön yüzey işlemidir. Deneyler 37°C olan vücut sıcaklığında ve her biri üç defa tekrarlanmıştır. Deney sonuçları her üç deneyin ortalaması alınarak hesaplanmıştır ve çizelgelerde bu şekilde verilmiştir.

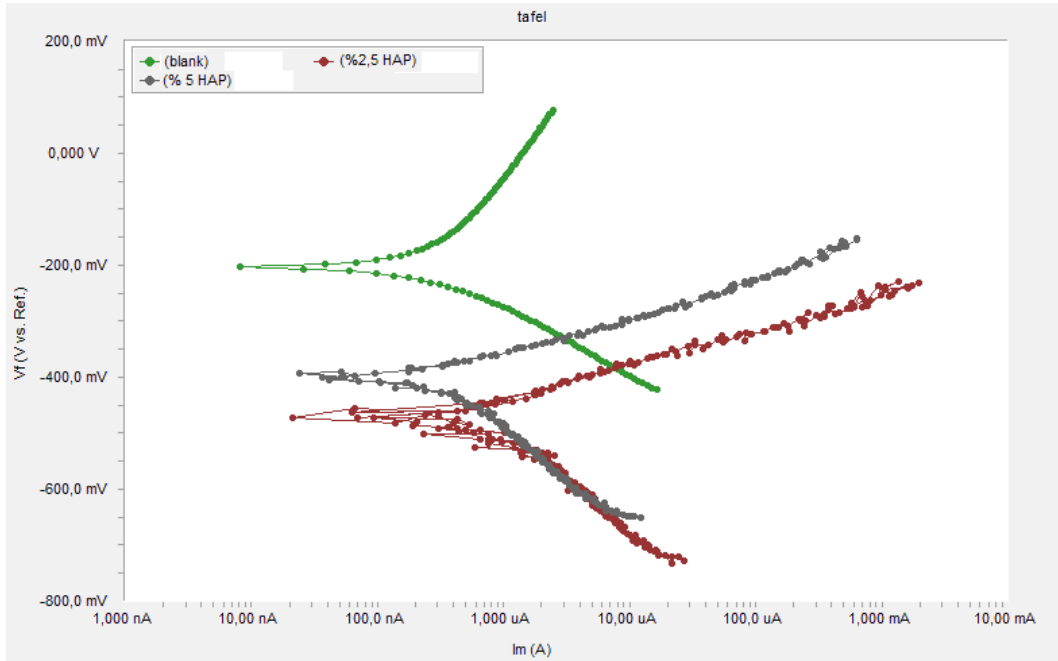
İsopraponal çözeltisinde hazırlanmış % 2,5 ve % 5 HAP kaplı elektrotların ve HNO₃ ile ön yüzey işlemi görmüş HAP kaplı elektrotların Tafel Eğrileri Şekil 4.15-4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.15. Ti6Al4V alaşımının Ringer çözeltisinde elde edilen Tafel eğrileri



Şekil 4.16. Saf Ti'un NaCl çözeltisinde elde edilen Tafel eğrileri



Şekil 4.17. 316 LSS çeliğin Ringer çözeltisinde elde edilen Tafel eğrileri

Elde edilen korozyon karakteristikleri E_{kor} , i_{kor} , β_a ve β_c , polarizasyon direnci ve % inhibisyon değerleridir. Bütün deney sonuçları her üç deneyin ortalaması alınarak basit aritmetik ortalama alınarak verilmiştir. Saf Ti için Ringer çözeltisindeki korozyon karakteristikleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Saf Ti için Ringer çözeltisindeki korozyon karakteristikleri

Saf Titanyum	$-E_{ocp}$ (mV)	$-E_{kor}$ (mV)	$\beta_a \times 10^3$ (V/decade)	$\beta_c \times 10^3$ (V/decade)	\dot{I}_{kor} nA.cm ²	$\dot{I}_{kor} \times 10^3$ (mpy)	R_p (k Ω)	% inhibisyon (ikor kullanarak)	% inhibisyon (Rp kullanarak)
Çıplak	473,3	120,2	258	0,2164	143	41,66	114,25	-----	-----
HAP (HNO ₃)	672,5	161,6	1045,2	148,5	9,25	2,893	3260	93,53	96,49
HAP (anodik)	32,52	43,76	1554,9	207,35	17,38	5,901	2232	87,85	94,88
HAP (BA)	64,840	129	1016	150,8	12,206	4,145	2015	91,46	94,33
% 2,5 HAP(BA)	19,79	118	224	106	4,543	1,543	1969	96,82	94,20
% 5 HAP(BA)	354	91,90	210,53	115,4	4,494	1,568	2551,5	96,86	95,52

Saf Ti için Ringer çözeltisindeki korozyon karakteristikleri incelendiğinde HAP (Rp kullanarak) kaplı örneklerde % 94 ve üzerinde inhibisyon sağlandığı gözlenmektedir. Bu da kaplamaların yüzeyi hemen hemen tamamını kapatarak Ti'un korozyonunu önlediğini göstermektedir. i_{kor} ve R_p değerlerinden hesaplanan inhibisyonlar birbiri ile uyumlu aralarında çok az fark vardır. Lineer polarizasyon yöntemiyle bulunan polarizasyon direnci (R_p) değerlerinden hesaplanan % inhibisyonlar incelendiğinde en yüksek inhibisyon HNO₃ ile ön yüzey işlem görmüş örnekte ve % 96,49' dur.

5N NaOH ve 1N HCl (BA) ile ön yüzey işlem görmüş örnekler kıyaslandığında en yüksek inhibisyon (R_p kullanarak) % 5 HAP-isopropanol kaplamasında gözlenmektedir. HAP'lar kendi içinde ön yüzey işlemleri olarak karşılaştırıldığında (% 2,5 HAP ve % 5 HAP hariç) en yüksek inhibisyon (R_p kullanarak) HNO₃ ile yapılan ön yüzey işlemleri örnekte olduğu görülmüştür. Bunu anodik polarizasyon ve BA işlemi takip etmektedir. BA ile anodik polarizasyon ön yüzey işlemleri arasında çok az fark vardır.

Saf Ti için Ringer çözeltisinde en iyi ön yüzey işlemi, HNO₃ ile yapılan işlemdir. E_{kor} değerlerine bakıldığında daha pozitif potansiyellere gittiği gözlenmektedir. Bu da kaplamaların anodik inhibitör gibi davrandığını göstermektedir.

Anodik Tafel eğimi (β_a) değerleri HAP kaplı 3 ön yüzey işleminde de artmıştır. Bu değerlerin artması eğimin arttığını ve i_{kor} değerinin azaldığını göstermektedir. Katodik Tafel eğimi (β_c) değerleri azalmış, bu da katodik Tafel eğiminin daha dik olduğunu göstermektedir. Korozyon hızı (i_{kor} : mpy) değerleri de i_{kor} ve R_p ile uyumludur. Saf Ti için % 0,9 NaCl çözeltisindeki korozyon karakteristikleri Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Saf Ti için % 0,9 NaCl çözeltisindeki korozyon karakteristikleri

Saf Titanium	-E _{ocp} (mV)	-E _{kor} (mV)	$\beta_a \times 10^3$ (V/decade)	$\beta_c \times 10^3$ (V/decade)	i_{kor} nAcm ⁻²	$i_{kor} \times 10^3$ (mpy)	R_p (k Ω)	% inhibisyon (i _{kor} kullanılarak)	% inhibisyon (R _p kullanılarak)
Çıplak	1059,5	190,8	295,7	160,2	211	65,68	295,0	-----	-----
HAP (HNO ₃)	346	160	1021	206,9	11,8	3,689	2698,6	94,40	89,06
HAP (Anodik)	38,97	90,36	1123,7	1243,3	6,717	3,833	1726,1	96,81	82,90
HAP (BA)	185,286	234	261	335	4,767	1,619	6453	97,54	95,43
% 2,5 HAP (BA)	102,5	188	135	40,7	2,015	2,433	3058	99,04	90,35
% 5 HAP(BA)	570,5	176	233,75	84,75	3,221	1,149	3504	98,47	91,58

Saf Ti % 0,9 NaCl’ de incelendiğinde HAP kaplı örneklerde % inhibisyon değerleri oldukça yüksektir. % inhibisyon (R_p kullanılarak bulunan) HNO₃ ve anodik polarizasyonlu ön yüzey işlemlerinde BA’ya göre daha düşüktür. Anodik ön yüzey işlemi HCl ortamında yapılmaktadır. Yüzeyde temizleme işlemleri sonucu Cl⁻ artıkları kaldıysa bu da inhibisyonun azalmasına neden olur. Üç BA ön işlemi (HAP, % 2,5 ve % 5) karşılaştırıldığında en yüksek inhibisyon HAP kaplı

da görülmektedir (R_p kullanılarak bulunan). Bunu % 5 HAP ve % 2,5 HAP takip etmektedir. SEM görüntülerinde de görüleceği gibi HAP kaplama % 2,5, % 5 HAP-isopropanol çözeltilerinden daha homojen bir yapı göstermektedir. E_{kor} değerleri karşılaştırıldığında HAP(BA) hariç daha pozitif potansiyellere gitmektedir. Burada da HAP kaplamalar anodik inhibitör gibi davranmaktadır.

Saf Ti için NaCl ve Ringer çözeltileri karşılaştırıldığında NaCl ortamında çıplak ve HAP kaplı HNO_3 'te akım yoğunluğu değerleri Ringer çözeltisindekinden daha yüksek diğer kaplama ve ön yüzey işlemlerinde akım yoğunluğu değerleri daha düşüktür. Bu da Ti'un NaCl ortamında daha iyi korunduğunu göstermektedir. Ti6Al4V alaşımı için Ringer çözeltisindeki korozyon karakteristikleri Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Ti6Al4V alaşımı için Ringer çözeltisindeki korozyon karakteristikleri

Titanyum Alaşımı	$-E_{ocp}$ (mV)	$-E_{kor}$ (mV)	$\beta_a \times 10^3$ (V/decade)	$\beta_c \times 10^3$ (V/decade)	\dot{I}_{kor} $nAcm^{-2}$	$\dot{I}_{kor} \times 10^3$ (mpy)	R_p (k Ω)	% inhibisyon (ikor kullanılarak)	% inhibisyon (R_p kullanılarak)
Çıplak	160,78	299	890,7	105,3	117	82,58	121,08	-----	-----
HAP (HNO_3)	113,19	134	774,8	164,2	11,5	3,590	2239	90,17	94,59
HAP (Anodik)	37,3915	33	1685,5	196,5	14,82	5,171	2561,5	87,33	95,27
HAP (BA)	47,531	115	1114,75	144,5	14,33	4,997	1652	93,95	92,67
%2,5 HAP(BA)	353,6	112,95	236,83	86,56	2,821	1,388	3544	97,59	96,58
%5 HAP(BA)	384	128	508,725	164,25	9,9495	1,7095	4527,25	91,49	97,32

Ringer çözeltisinde Ti6Al4V alaşımının korozyon karakteristikleri incelendiğinde % inhibisyon değerleri yine oldukça yüksek % inhibisyon (R_p kullanılarak hesaplanan) incelenirse en yüksek inhibisyon % 5 HAP isopropanol gözlenmektedir. En düşük inhibisyon HAP(BA)' da görülmektedir. Bütün

inhibisyon değerleri % 90'ın üzerindedir. Bu da alaşım yüzeyinin iyi kapandığını ve korozyona karşı korunduğunu gösterir. E_{kor} değerleri tüm kaplamalarla pozitif potansiyellere gitmiştir. Kaplamalar burada da anodik inhibitör gibi davranmaktadır.

Aynı durum Ringer çözeltilinde de geçerlidir. Ringer çözeltilinde HAP kaplılarda ön yüzey işlemleri kıyaslandığında en yüksek inhibisyon anodik ön yüzey işleminde bunu HNO_3 ve BA takip etmektedir. Ti6Al4V alaşımı için % 0,9 NaCl çözeltilindeki korozyon karakteristikleri Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5. Ti6Al4V alaşımı için % 0,9 NaCl çözeltilindeki korozyon karakteristikleri

Titanyum Alaşımı	$-E_{ocp}$ (mV)	$-E_{kor}$ (mV)	$\beta_a \times 10^3$ (V/decade)	$\beta_c \times 10^3$ (V/decade)	I_{kor} $nAcm^{-2}$	$I_{kor} \times 10^3$ (mpy)	R_p ($k\Omega$)	% inhibisyon (ikor kullanarak)	% inhibisyon (R_p kullanarak)
Çıplak	207,21	231,3	393,3	164,86	280,4	189,7	98,064	-----	-----
HAP (HNO_3)	55,22	235	1327	261,2	28,86	9,001	1795,5	89,70	94,54
HAP (Anodik)	83,766	164	1.10^{12}	150,2	12,98	4,533	2200	90,69	95,54
HAP (BA)	67,693 5	121,5	1093,95	273,15	33,24	11,602	1,319	93,89	92,57
%2,5 HAP(BA)	153,9	179	73,3	80,3	4,637	1,617	933,5	98,35	89,49
%5 HAP(BA)	655,5	168,3	306,06	208,66	3,61	1,254	4764	98,71	97,94

NaCl ortamında ise HAP kaplılarda ön yüzey işlemleri kıyaslandığında anodik ön yüzey işlemleri daha yüksek inhibisyon göstermektedir. 316L paslanmaz çelik için Ringer çözeltilindeki korozyon karakteristikleri Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. 316L paslanmaz çelik için Ringer çözeltisindeki korozyon karakteristikleri

316L SS	$-E_{ocp}$ (mV)	$-E_{kor}$ (mV)	$\beta_a \times 10^3$ (V/decade)	$\beta_c \times 10^3$ (V/decade)	\dot{I}_{kor} nA.cm ⁻²	$\dot{I}_{kor} \times 10^3$ (mpy)	R_p (k Ω)	% inhibisyon (i_{kor} kullanılarak)	% inhibisyon (R_p kullanılarak)
Çıplak	152,94	188,5	376,65	138,75	325,54	146,65	133,24	-----	-----
HAP (HNO ₃)	294,56	306	134,7	151	607,64	165,7	56,87	-86,66	-134
HAP (Anodik)	454,701	438,5	95,55	293,75	2,443	2,815	4,682	99,24	96,50
HAP (BA)	387,607	393,3	81,70	162,5	1715,92	772,9	12,47	-427,1	-96,84
%2,5 HAP(BA)	292	296	105,3	185,1	4382,16	412,97	50,915	-1246	-162
%5 HAP(BA)	447	435,3	49,13	73,53	199,34	85,83	39,94	38,77	-25,25

316 LSS Ringer çözeltisi incelendiğinde HAP kaplı anodik ön yüzey işlemlide % 99,24 ve % 5 HAP-isopropanolda % inhibisyon (i_{kor} kullanılan) % 38,77'dir. HAP kaplı anodik ön yüzey işleminin SEM görüntüleride bu sonucu doğrulamaktadır (Şekil 4.1(f)). Diğer inhibisyonların hepsi negatiftir. Bu da çelik yüzeyinde oksitler oluştuğunu göstermektedir. Sinterleme işleminin vakum ortamında yapılmaması da bunu desteklemektedir. 316L paslanmaz çelik için % 0,9 NaCl çözeltisindeki korozyon karakteristikleri Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.7. 316L paslanmaz çelik için % 0,9 NaCl çözeltisindeki korozyon karakteristikleri

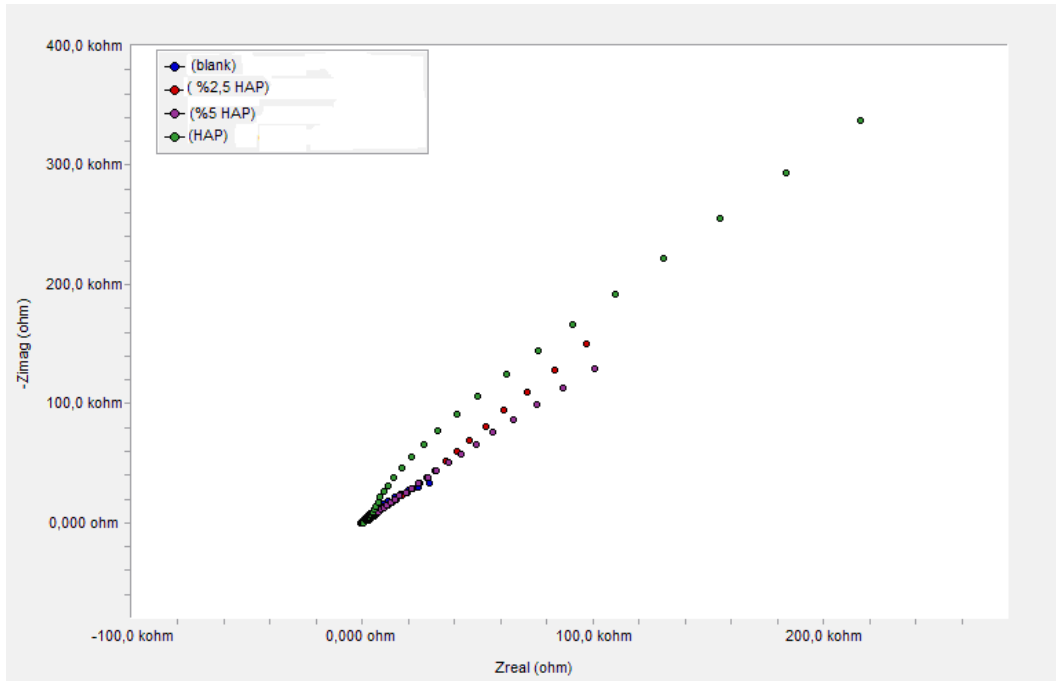
316L SS	$-E_{ocp}$ (mV)	$-E_{kor}$ (mV)	$\beta_a \times 10^3$ (V/decade)	$\beta_c \times 10^3$ (V/decade)	\dot{I}_{kor} $nAcm^{-2}$	$\dot{I}_{kor} \times 10^3$ (mpy)	R_p ($k\Omega$)	% inhibisyon (i_{kor} kullanılarak)	% inhibisyon (R_p kullanılarak)
Çıplak	133,30	165	250,5	140,5	343,51	170,7	18,14	-----	-----
HAP (HNO ₃)	294,56	387	139,5	158,3	1229,29	335	56,24	-258	67,74
HAP (Anodik)	455,321	456	96	176,25	1059,9	1,220	10,19	-208,5	-78
HAP (BA)	342,86	371,3	152,73	169,8	2959,2	1,330	13,69	-762,2	-32,51
%2,5 HAP(BA)	462,8	461	66,4	73,5	472,61	212,6	18,33	-37,58	1,04
%5 HAP(BA)	442,66	437,3	45,10	59,13	67,34	30,297	82,93	80,40	78,13

NaCl ortamında yine % 5 HAP –isopropanolde inhibisyon var. Bu da çelik için BA ön yüzey işleminin kaplamanın yüzeye tutunmasını kolaylaştırdığı şeklinde yorumlanabilir. Çelik üzerinde koruyuculuğu arttırmak için bir başka ön yüzey işlemi de yapılabilir. Yani iki ön yüzey işlemi birlikte yapılırsa HAP daha iyi yüzeyde tutunabilir.

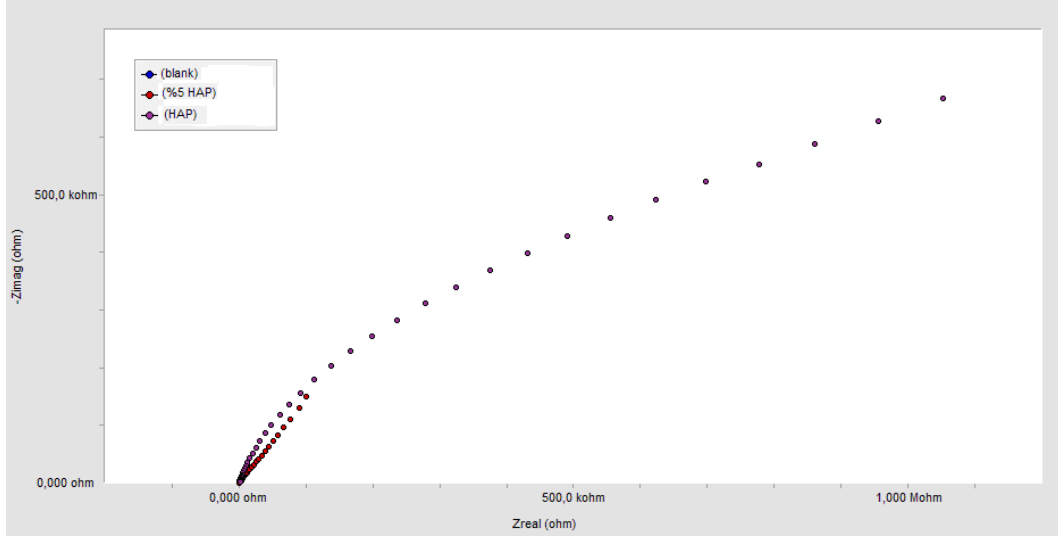
Tafel eğrileri incelendiğinde % 2,5, % 5 ve HAP kaplı örneklerin korozyon davranışlarının % 90 ve üzerinde inhibisyon gösterdiği görülmektedir. Çizelge 4.2 ve 4.3'te saf Ti için E_{kor} değerleri pozitif yöne kaymıştır. Buda kaplamaların saf Ti için anodik inhibitör olarak etki ettiğini göstermektedir. i_{kor} kaplamalarda azalmaktadır ve polarizasyon direnci (R_p) değerleri artmaktadır. Buda % inhibisyon değerleriyle uyumludur. R_p ve i_{kor} kullanılarak bulunan % inhibisyon değerleri de birbiriyle uyumludur. Aynı ifadeler çizelge 4.3 ve 4.4'te Ti6Al4V alaşımı içinde söylenebilir. NaOH-HCl ve HNO₃ kullanılarak yapılan ön yüzey

işlemleri HAP kaplamaların yüzeyde tutunmasında etkili olmuştur. Çizelge 4.3 ve 5.4'te 316L paslanmaz çelikte HAP kaplamalarda % inhibisyon olmamaktadır. Sadece HAP kaplı ve %5 HAP kaplı NaCl çözeltilerinde inhibisyon olmuştur.

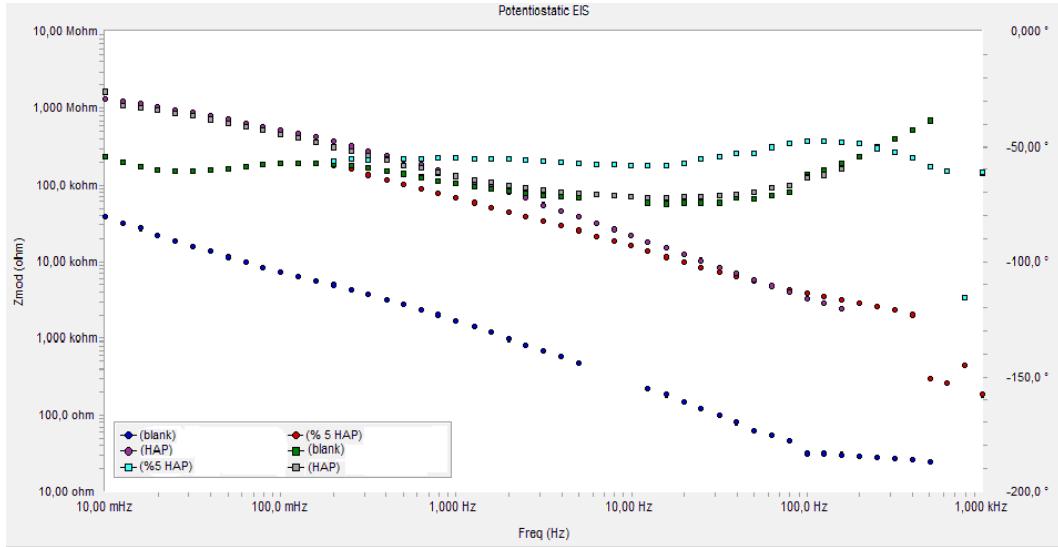
5 N NaOH ve 1 N HCl ön yüzey işlemi sonrası % 2,5 ve % 5 HAP ile kaplı elektrotların ve HNO₃ ile ön yüzey işlemi görmüş HAP kaplı elektrotların elektrokimyasal impedans ölçümleri yapılmış olup Nyquistik ve Bode diyagramları elde edilmiştir. Elde edilen eğrilerden bazıları Şekil 4.18 - 4.24'te verilmiştir.



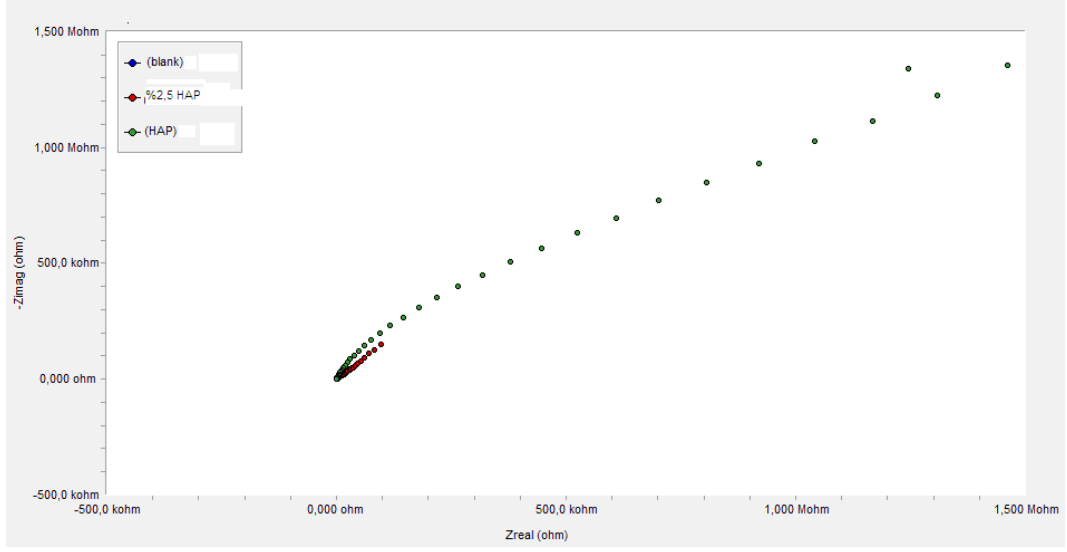
Şekil 4.18 Ti6Al4V alaşımı Ringer çözeltisi içinde Nyquist eğrileri



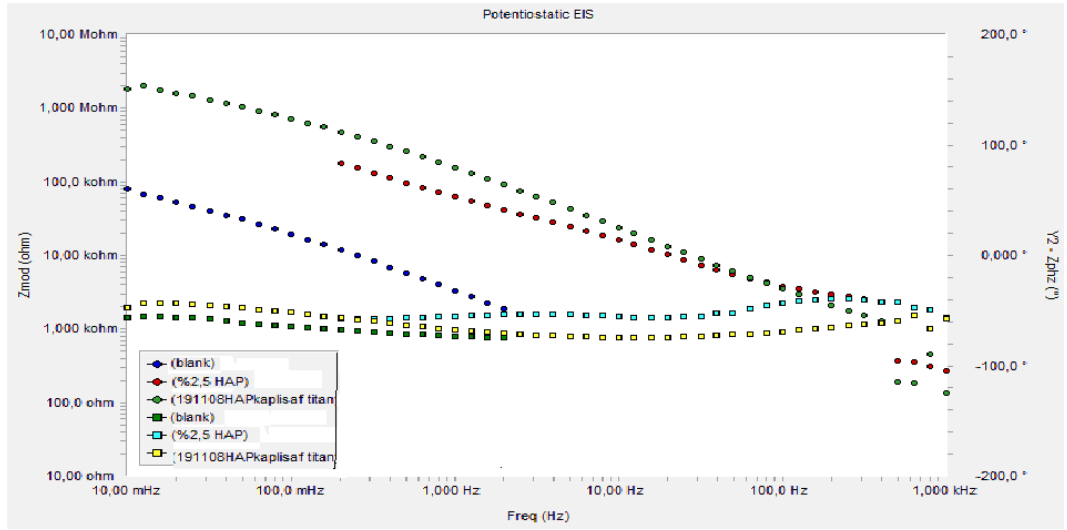
Şekil 4.19 Ti6Al4V alaşımı NaCl çözeltisi içinde Nyquist eğrileri



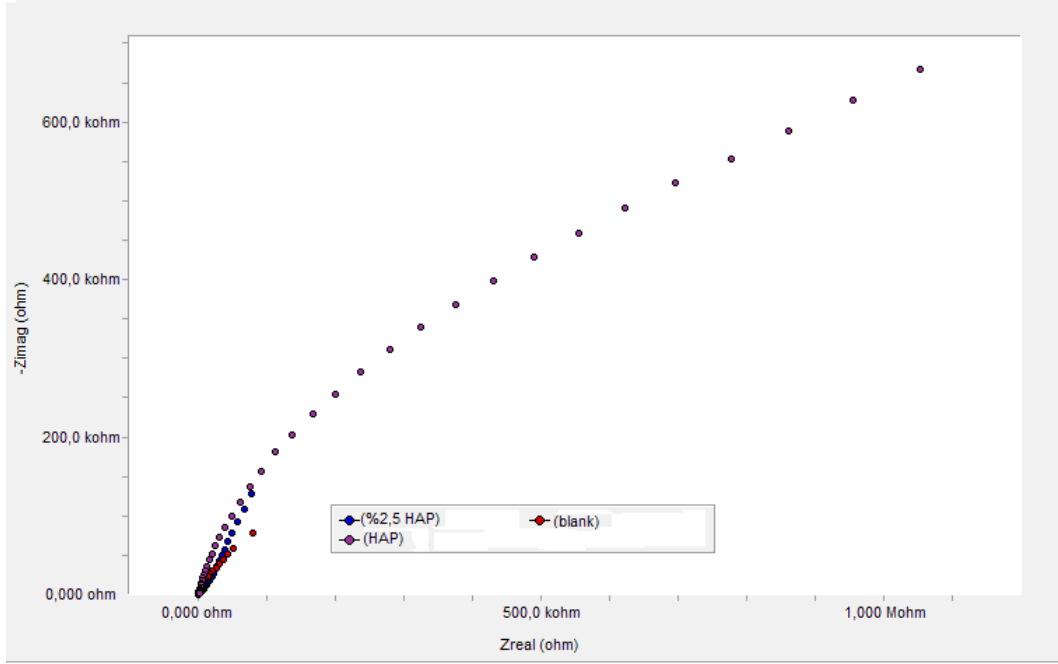
Şekil 4.20 Ti6Al4V alaşımı NaCl çözeltisi içinde Bode



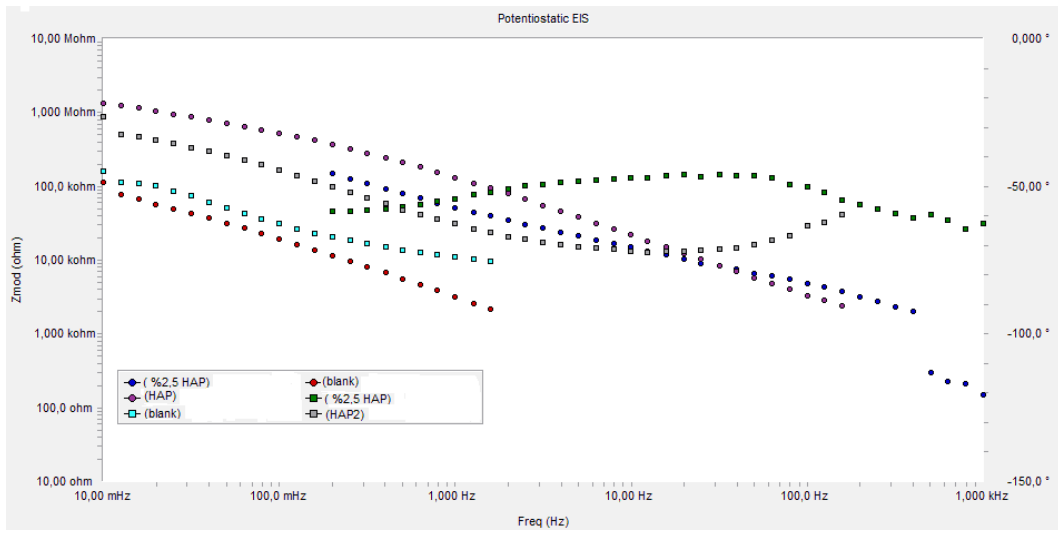
Şekil 4.21 Saf Ti Ringer çözeltisi içinde Nyquist eğrileri



Şekil 4.22 Saf Ti Ringer çözeltisi içinde Bode diyagramları

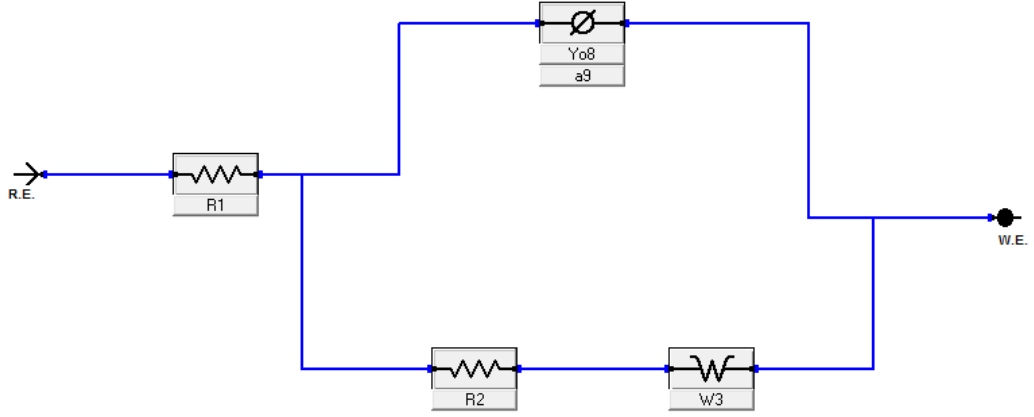


Şekil 4.23 Saf Ti NaCl çözeltisi içinde Nyquist eğrileri



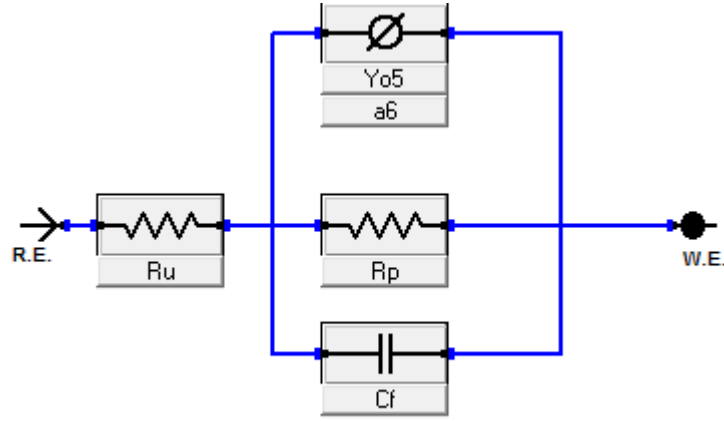
Şekil 4.24 Saf Ti NaCl çözeltisi içinde Bode diyagramları

Şekil 4.18-4.24 incelendiğinde HAP kaplamalarda impedans değerlerinin arttığı görülmektedir. HAP kaplamalar metallerin direncini artmıştır. Literatür taraması yapılarak saf Ti Ve Ti6Al4V alaşımı önerilen devre modeli Şekil 4.25'te verilmiştir.



Şekil 4.25 Saf Ti Ve Ti6Al4V alaşımı devre modeli

Echem analyst programı üzerinde 316 L paslanmaz çelik içinde devre modelleri incelenmiş Randless devre modeline benzer bir devre modeli çizilmiştir. Bu devre modeli de Şekil 4.26'da verilmiştir.



Şekil 4.26 316 L çelik için elde edilen devre modeli

Ti6Al4V alaşımı için elde edilen impedans değerleri Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.8 Ti6Al4V alaşımı için impedans değerleri

		R1 (Ω)	R2 (Ω)	W3 ($Sxs^{1/2}$)	Yo8 (Sxs^a)	a9
% 0,9 NaCl Çözeltisi	Çıplak	20,19	$5,568.10^3$	$3,963.10^6$	$13,60.10^{-9}$	41,39
	% 2,5 HAP	19,65	$107,4.10^3$	$-3,198.10^{15}$	$-15,02.10^{-15}$	43,43
	% 5 HAP	71,42	$568,8.10^3$	$-30,91.10^{12}$	$-272,1.10^{-12}$	42,78
	HAP(HNO_3)	$1,75.10^3$	540.10^3	$447,4.10^6$	$-1,893.10^{-6}$	43,10
	HAP (anodik)	70,54	$-2,418.10^6$	$-62,91.10^{-6}$	$268,8.10^{-9}$	8,579
	HAP (BA)	39,74	$1,0006.10^{12}$	$-4,635.10^3$	$19,685.10^{-9}$	24,51
Ringer Çözeltisi	Çıplak	20,86	$6,2.10^3$	$2,0735.10^3$	$12,72.10^{-9}$	41,37
	% 2,5 HAP	612,4	$128,2.10^3$	$-2,392.10^{15}$	$-12,99.10^{-15}$	43,55
	% 5 HAP	11,63	$119,8.10^3$	$-3,630.10^{12}$	$-308,13.10^{-12}$	43,75
	HAP(HNO_3)	$5,37.10^3$	$545,15.10^3$	$345,35.10^6$	$-1,84.10^{-6}$	43,20
	HAP (anodik)	16,64	$-4,746.10^{-3}$	$2,143.10^{-6}$	$633,6.10^{-9}$	1,010
	HAP (BA)	45,505	$-1,9545.10^9$	1,633	$208,85.10^{-9}$	12,54

NaCl ortamında Ti alaşımı yüzeyinde hem gözenekli hem de bariyer tabaka vardır (Warburg impedansdan dolayı). Oksidasyon esnasında gözenekli tabaka direnç gösterir. En düşük R1 değerleri %2,5 HAP(BA)'da görülmüştür. En yüksek HNO_3 ön yüzey işleminde gözlenmektedir. Saf Ti ile benzer sonuç göstermesi ön yüzey işlemlerinde HNO_3 'ün daha etkili koruyucu bir oksit tabakası oluştuğunu göstermektedir. HAP kaplı örnek çözeltiyle temas ettiğinde, gözenekler oluşan bu oksit ürünleriyle kapatılarak korozyona karşı direnç artmaktadır.

Ringer çözeltilisinde de en yüksek R1 değeri HNO₃ ön yüzey işleminde gözlenmektedir. NaCl'de en yüksek R2 değeri HAP kaplı BA ön yüzey işlemlide gözlenirken, Ringerde BA ön yüzey işlemlili HAP kaplamada gözlenmektedir. Bu durumda NaCl ortamında HNO₃ ön yüzey işleminin etkili olduğu, Ringer çözeltilisinde ise BA ön yüzey işleminin etkili olduğu söylenebilir.

Warburg impedansın en yüksek değerleri de NaCl ve Ringer çözeltilerinde HAP kaplı HNO₃ ön yüzey işlemlili örneklerde görülmektedir. Bu da gözenekli tabakanın direncinin arttığını göstermektedir. NaCl ortamında sabit faz elementi değerleri(Yo8) anodik ön yüzey işlemlili hariç azalmıştır. Bu da yüzeyde çift tabaka kapasitesinin direncinin arttığını göstermektedir (Krupa vd. 2003).

HNO₃ ile ön yüzey işlemlili görmüş saf Ti ve Ti6Al4V alaşımı yüksek direnç ve toplam impedans değerine sahiptir. HNO₃ işlemlili esnasında oluşan oksit film pasifliğin sağlanması ve yüksek direnç için yeterlidir. Oluşan pasif tabaka metalin çözünmesini azaltır ve metali korur (Cheng vd. 2005).Saf Ti için impedans değerleri Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9 Saf Ti için impedans değerleri

Saf Ti		R1 (Ω)	R2 (Ω)	W3 ($Sxs^{1/2}$)	Yo8 (Sxs^a)	a9
% 0,9 NaCl Çözeltisi	Çıplak	590,75	$8,951.10^3$	$770,2.10^6$	$7,834.10^{-9}$	41,57
	% 2,5 HAP	14,91	$78,02.10^3$	-377.10^{12}	$-21,87.10^{-15}$	43,61
	% 5 HAP	8,076	$-1,62.10^{15}$	$-289,9.10^3$	$368,3.10^{-12}$	40,625
	HAP (HNO_3)	1222,4	$598,95.10^3$	$873,85.10^6$	-1,846	43,17
	HAP (anodik)	-126,2	-3,648	$107,8.10^{-6}$	$-102,15.10^{-6}$	$513,45.10^{-3}$
	HAP (BA)	42,57	$-945,8.10^9$	875,3	$43,32.10^{-9}$	20,46
Ringer Çözeltisi	Çıplak	6,347	$9,762.10^3$	$-288,3.10^9$	$-61,99.10^{-9}$	42,76
	% 2,5 HAP	15,25	$37,56.10^3$	$199,3.10^{12}$	$-41,66.10^{-15}$	43,85
	% 5 HAP	12,99	$151,7.10^3$	$-15,65.10^{15}$	$-11,59.10^{-15}$	43,49
	HAP (HNO_3)	52,16	$615,8.10^3$	$-32,69.10^9$	$-37,5.10^{-9}$	42,57
	HAP (anodik)	-246,26	-20,28	$52,30.10^{-6}$	$-49,70.10^{-6}$	$510,6.10^{-3}$
	HAP (BA)	58,9	$276,1.10^6$	$626,6.10^{-3}$	$307,1.10^{-9}$	12,66

Saf Ti için impedans değerleri incelendiğinde R1 değeri NaCl ortamında kaplamalarla birlikte azalmıştır. Anodik ön yüzey işleminde eksi değer almıştır. (HAP kaplı HNO_3 ön yüzey işlemleri hariç). İyonların taşınımı engellenmiştir. Warburg impedans (W) Yo faz elementi ile birlikte korozyon prosesi nedeniyle artan iyonik iletkenliği modellemek için kullanılır. Örneğin arasınır yüzey filmi

elektrolit çözeltisi için metal iyonlarının transferi ve gözenekler içinde artan difüzyon R1 arttıkça Yo da değişkenlik göstermektedir. Yüzey işlem şartlarına bağlı olarak a(üstel katsayı) 0,2 ile 0,5 arasında değerler almaktadır. Saf Ti için en yüksek R1 değeri, HNO₃ ön yüzey işlemi HAP kaplamada görünmüştür. Bu da NaCl ortamında yüksek korozyona karşı kararlı ve koruyucu özellikler göstermesiyle açıklanabilir. SEM görüntülerinde yüzeyde oluşan HAP'ın gözenekli yapıda olduğu görülmektedir (şekil 4.2). Warburg impedans dış gözenekli tabaka içinde difüzyon prosesi ile ilgilidir. Ti üzerinde impedans modeli incelendiğinde iki tabaka modeline uyduğu gözlenmektedir. (Hukovic 2003) İç bariyer tabaka yüksek frekans bölgesi, dış gözenekli tabaka düşük frekans bölgesidir. NaCl ortamında en yüksek R2 değeri de HNO₃ ön yüzey işlemlili HAP kaplamada gözlenmiştir. Devre modeli yüzeyde kaplanan HAP'ın hem gözenekli hem de bariyer tabaka olduğunu göstermektedir (Krupa vd. 2003)

Ringer fizyolojik sıvısında ise en yüksek R1 ve R2 değerleri BA ön yüzey işleminde gözlenmektedir. Ringer çözeltisinde BA ön yüzey işlemi diğerlerine göre daha etkin ve koruyucudur.

Saf Ti yüzeyi parlatıldıktan sonra havada çok kalırsa yüzeyinde üç oksit katmanı oluşur. İlk tabaka metale yapışık olan TiO, bunun üstünde Ti₂O₃ ve en dışta TiO₂ vardır. Çözelti ile TiO₂ oksit katmanı temas etmektedir. Ti çözeltiye daldırıldığında film hemen büyümeye başlar. Korozyon direncinin artması Ti'un anodik çözünmesini azaltır (Cheng vd. 2005). 316L paslanmaz çelik için impedans değerleri Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.10 316L paslanmaz çelik için impedans değerleri

		R p Ohms	Ru ohms	Cf F	Yo_s S* s[^]a	a₆
% 0,9 NaCl çözeltisi	Çıplak	6,774x10 ³	21,185	138,3x10 ⁻⁶	-134,35x10 ⁻⁶	5,2115x10 ⁻³
	% 2,5 HAP	85,51x10 ⁶	26,69	474,2x10 ⁻⁶	663,9x10 ⁻⁶	-52,09x10 ⁻³
	% 5 HAP	234,535x10 ⁶	24,955	41,04x10 ⁻¹²	136,65x10 ⁻⁶	774,3x10 ⁻³
	HAP (HNO ₃)	230,535x10 ⁶	23,955	43,04x10 ⁻¹²	130,65x10 ⁻⁶	764,3x10 ⁻³
	HAP (anodik)	1218,3	30,26	7,73x10 ⁻⁴	-1,430x10 ⁻³	-3,667
	HAP (BA)	8,957x10 ³	24,27	325,9x10 ⁻¹²	224,7x10 ⁻⁶	627x10 ⁻³
Ringer çözeltisi	Çıplak	5,9083x10 ³	22,806	62,323x10 ⁻⁶	-156,03x10 ⁻⁶	-13,823x10 ⁻³
	% 2,5 HAP	46,63x10 ⁶	27,73	88,38x10 ⁻⁶	269,4x10 ⁻⁶	388,4x10 ⁻³
	% 5 HAP	234,535x10 ⁶	24,955	41,04x10 ⁻¹²	136,65x10 ⁻⁶	774,3x10 ⁻³
	HAP (HNO ₃)	28,328x10 ⁶	25,546	153,8x10 ⁻⁶	178,22x10 ⁻⁶	-212,9x10 ⁻³
	HAP (anodik)	1,081x10 ³	25,23	506,9x10 ⁻⁶	-62,5x10 ⁻³	-2,940
	HAP (BA)	878,6	33,82	113,15x10 ⁻⁶	1,545x10 ⁻³	-2,226

316 L incelendiğinde 316 L çelik içinde bulunan soy metaller yüzeyin pasifleşmesini kolaylaştırır. NaCl ve Ringer çözeltisindeki mevcut Cl⁻ iyonları HAP kaplamanın gözenekli yapısı nedeniyle yüzeye saldırırlar ve oluşan pasif filmi bozarlar.(Kannan 2004). Sonuç olarak film daha az koruyucu ve düşük korozyon direnci gösterir (Balamurugan 2007(b)). HAP ile kaplandığında korozyon direnci artmaktadır. HAP kaplama hidratize olmaktadır ve iyonlarla kolaylıkla birleşerek gözenekleri kapatmaktadır. Kaplama optimum parametreleri çift tabaka kapasitesinin (Cf) azalması ve direncin artmasıyla gözlenmiştir.

R1 değerleri NaCl ortamında çıplak yzeeye göre artmıştır. Ringer zeltisinde ise % 5 HAP kaplı hariç artmıştır. Hatta HAP kaplı anodik polarizasyon n yüzey işlemlili de en yüksek değeri almıştır.

Kaplama sadece korozyon direncini arttırmamakta ayrıca metal yüzeyindeki elektriksel taşınmayı da azaltmaktadır. HAP kaplama elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal reaksiyonları inhibe etmektedir. Elektrot yüzeyinde reaksiyon ürünleri oksijenin kütle taşınımını engeller ve elektrot yüzeyini kapatarak R_p 'yi arttırır. Sabit faz elementi (Yo) elik yüzeyindeki oksit filminin de çift tabaka kapasitansına(C_f) katkıda bulunur. Yo, pasif ve gözenekli tabakaların kaba ve homojen olmamasını sağlar. Ayrıca oksit faz ve oksit elektrolit arayüzeyi altında mikroskobik düzeyde mevcut homojen olmayan safsızlıkların bir sonucu olarak gevşeme zamanlarının dağılımını nedeniyle gereklidir.

6. SONUÇLAR

1-) Sonuç olarak HAP kaplamalar korozyonu saf Ti'da %82,9 ve üzerinde, Ti6Al4V alaşımında ise % 89,49 ve üzerinde inhibisyon sağlamıştır. 316 L paslanmaz çelik için Ringer çözeltisinde HAP kaplı anodik ön yüzey işlemleri örnekte %96,5 inhibisyon sağlanmıştırsa, NaCl ortamında HAP kaplı HNO₃ ön yüzey işlemlerde % 67,74 ve %5 HAP kaplı BA ön yüzey işlemlerde %78,13 inhibisyon sağlanmıştır.

2) Bütün ön yüzey işlemleri korozyonu önlemede ve HAP kaplamasının yüzeye tutunmasında etkili olmuştur. 316 L çelikte ise Ringer ortamında anodik ön yüzey işlemleri, NaCl ortamında ise HNO₃ ve BA ön yüzey işlemleri etkili olmuştur.

3) HAP kaplamalarda (Ti ve Ti6Al4V) impedans değerlerinin arttığı görülmektedir. HAP kaplamalar Ti ve Ti6Al4V'nin direncini artırmıştır.

4) Ti ve Ti6Al4V alaşımı için Narayanan 2006 devre modeline benzer model uygun bulunmuştur. 316 L için ise randless devre modeline benzer model uygun olmuştur.

5) Ti ve Ti6Al4V alaşımı için devre modelinde Warburg impedans dış gözenekli tabaka içinde difüzyon prosesi ile ilgilidir. Buda HAP kaplı Ti ve Ti6Al4V yüzeylerinde iç barrier tabaka ve dış gözenekli tabaka olmak üzere iki kısımdan oluştuğunu göstermektedir.

6) 316L çelik için %0,9 NaCl ve Ringer çözeltilerinde HAP kaplı örneklerde polarizasyon direnci değerleri artmıştır.

7) SEM görüntülerinden de belli olduğu gibi kaplamada açık porlar, porlar arası bağlantılar görülmektedir. HAP'ın yapısının morfolojik olarak çok pürüzlü ve porlu olması kemik üreten hücrelerin tercihli olarak buraları kullanması açısından oldukça önemlidir.

8) Ön yüzey işlemleri metallerin yüzeyini aşındırarak HAP kaplamaların yüzeye daha iyi tutunmasını sağlamıştır.

9) HAP kaplı örneklerin yüzeylerinin EDX analizlerinde yüzeyde sadece Ca, O ve P olduğu gözlenmiştir. Ca/P oranı 1,36 ile 2,00 arasında değişmektedir. Ca/P oranı arttıkça inhibisyonda artmıştır.

10) HAP tozunun XRD görüntüsünde rutil, HA ve β kalsiyum fosfat yapılarının olduğu görülmektedir. %5 HAP isopranoöl çözeltisinden elde edilen tozun XRD pikinde HAP kristali ve kalsiyum fosfat olduğu görülmektedir.

11) FTIR analizinde karakteristik HA absorpsiyon bantları tüm sinterlenmiş tozlarda gözlenmektedir.

12) Korozyon potansiyelleri, saf Ti ve Ti6Al4V da ise hem katodik hem de anodik potansiyellere gittiği için HAP kaplamalar karma inhibitör etkisi göstermiştir.

13) HAP kaplamalar % 2,5 ve % 5 HAP kaplamalara göre daha iyi sonuç vermiştir. Yüzeyler tamamen kapanmıştır. Bölgesel farklılıklar olmamıştır.

6. KAYNAKLAR

- Aksüt, A.A., 1982. ‘İnhibitörler ve bunların korozyonu önleme mekanizması’, Standart Ekonomik ve Teknik Dergi, Vol.249, pp.18.
- Aksüt, A.A.1989. Elektrokimyasal Test yöntemleri, SEGEM Yayınları, 66s., Ankara.
- ASTM,F-67-89,p.39, 1992. Chemical composition of Ti and its alloys
- ASTM,F-136-84,p.55, 1992. Chemical composition of Ti and its alloys
- Billotte, W.G., " Ceramic biomaterials" , The Biomedical Engineering Handbook, Vol.1, pp.38-31-38-33.
- Büyüksağış, A., 2003. “Alümiyum-Bakır Alaşımlarının Korozyonuna İkili ve Üçlü Bağ İçeren Alkollerin Etkisi”, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Gümüşderelioğlu,M..2002, “Biyomalzemeler Bilim ve Teknik Dergisi”, TÜBİTAK ,Temmuz Özel Sayısı
- Erbil,M., 1984, ‘ Korozyon I ’, Segem Yayınları 270 s., Ankara
- 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, pp. 2288-2293.
- 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 , Vol. 33, pp. 605-614.
- Bayramoğlu, G. 2000, ‘Aluminyum ve Alümiyum Alaşımlarının Çeşitli Ortamlardaki Korozyonuna Fenolik Maddelerin Etkisi’, Doktora Tezi, Ankara.
- Bogdanoviciene, I., Beganskiene, A., Tonsuaadu, K., Glaser, J., Meyer, H.J., Kareiva, A., 2006 "Calcium hydroxyapatite, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ceramics prepared By aqueous sol-gel processing" , Materials Research Bulletin , Vol.41, pp.

1754-1762.

- Chai, S., Guo, B., 2009 "Analyticity of a thermoelastic plate with variable coefficients", Journal of Mathematical Analysis and Applications, Vol 354, pp 330-338.
- Chang, Y.C., Tai, K.W., Cheng, M.H., Chou L.S., Chou M.Y., 1998 "Cytotoxic and non-genotoxic effects of arecoline on human buccal fibroblasts in vitro", ACS Symposium, Vol 27(2), pp 68-71.
- Cheng, H.N., Gross, R.A., 2005 "Polymer Biocatalysis and Biomaterials", ACS Symposium, Vol.900, pp 560.
- Erbil.M., 1987 "Alternatif akım (A.C.) impedansı yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesi" Doğa, 11(3); 100-111.
- Erol, S., 2008 "Afyonkarahisar jeotermal ısıtma sisteminde oluşan kabuklaşma ve korozyon problemlerinin tespiti ve çözüm örnekleri" Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.
- Eshtiagh-Hosseini, H., Housaindokht, M.R., Chahkandi, M., 2007 "Effects of Parameters sol-gel process on the phase evolution" Materials Chemistry and Physics, Vol.106, pp. 310-316
- Fathi, M.H., Hanifi, A., 2007 "Evolution and characterization of nanostructure Hydroxyapatite powder prepared by simple sol-gel method" Materials Letters, Vol.61, pp. 3978-3983.
- Gan, L., Pilliar, R., 2004 "Calcium phosphate sol-gel-derived thin films on porous-Surfaced implants for enhanced osteoconductivity. Part I: Synthesis and characterization" Biomaterials, Vol.25, pp.5303-5312.
- Gan.L., Pilliar, R., 2002 "Calcium phosphate sol-gel derived thin films on porous-surfaced implants for enhanced osteoconductivity. Part II: Short-term in vivo studies", Biomaterials, Vol. 25, pp. 5313-5312.
- Garcia, C., Cere, S., Duran, A., 2004 "Bioactive coatings prepared by sol-gel on Stainless steel 316L", Journal of Non-Crystalline Solids, Vol.348, pp. 218-22.
- Heitz, F., Gavach, C., 1983 "Ca²⁺ gramicidin a interactions and blocking effects on the ionic channel", Biophys Chem, Vol. 18, pp 153-63.
- Hentrich, R.L., Graves, G.A., Stein, H.G., Bajpai, P.K. 1969 "Resorbable ceramic implants", Journal of Biomedical Materials Research, Vol. 5, pp. 91-115.

- Jallot, E., Nedelec, J.M., Grimault A.S., Chassot, E., Grandjean-Laquerrierre, A., 2005 "STEM and EDXS characterisation of physico-chemical reactions At the periphery of sol-gel derived Zn-substituted hydroxyapatites during Interactions with biological fluids", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* , Vol. 42, pp. 205-210.
- 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* , Vol.49, pp. 2395-2403.
- Kannan, S., Balamurugan, A., Rajeswari, S. 2005 "Electrochemical characterization of hydroxyapatite coatings on HNO₃ passivated 316L SS for implant application" , *Electrochimica Acta*, Vol. 50, pp. 2065-2072.
- Koç, T., ve Yalçın, H., 1998, "Mühendisler İçin Korozyon" , TMMOB Kimya Mühendisleri Odası Yayını, Ankara
- 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*, Vol. 144, pp. 158-163.
- Lin, F., Hsu, Y., Lin, S., Chen, T., 2004 "The growth of hydroxyapatite on alkaline Treated Ti-6Al-4V soaking in higher temperature with concentrated Ca⁺² \ HPO₄⁻² simulated body fluid" , *Materials Chemistry and Physics* , Vol.87, pp 24-30.
- Liu, D., Troczynski, T., Tseng, W.J., 2001 "Water-based sol-gel synthesis of hydroxyapatite: process development" , *Biomaterials* , Vol . 22, pp. 1721-1730.
- Lopez, A., Rosero-Navarro, N.C., Ballarre, J., Duran, A., Aparicio, M., Cere, S. 2008 "Multilayer silica-methacrylate hybrid coatings prepared by sol-gel on stainless steel 316L: Electrochemical evaluation" , *Surface-Coatings Technology*, Vol. 202, pp. 2194-2201.
- Mayer, J., Giorgetta, S., Koch, B., Wintermantel, E., Padscheider, J., Spescha, G., Karger-Kocsis, J., and Chuang, Y. 1993 "Characterization of thermal oxidized carbon fiber surfaces by ESCA, wetting techniques and scanning

- probe microscopy and the interaction with polyethylenmethacrylate:
Development of a biocompatible composite material, presented at Interfacial Phenomena in Composite Materials" , Biocompatible Materials Science and Engineering, Vol.17, pp. 83-91.
- Metikos-Hukovic, M., Tkalcec, E., Kwokal, A., Piljac, J. 2003 " An in vitro study of Ti and Ti-alloys coated w.th sol-gel derived hydroxyapatite coatings" , Surface and Coatings Technology , Vol. 165, pp. 40–50.
- Mirhosseini, N., Crouse, P.L., Garrod, D., 2007 "Combined laser \ sol-gel synthesis Of calcium silicate coating on Ti-6Al-4V subsrats for improved cell integration " Applied Surface Science , Vol. 253, pp. 7998-8002.
- Moritz, N., Areva, S., Wolked, J., Peltola, T., 2005 "TF-XRD examination of Surface-reactive TiO₂ cotings produced by heat treatment and CO₂ laser teratment" Biomaterials , Vol.26, pp. 4460-4467.
- Narayanan, R., Dutta, S., Seshadri, S.K. 2006 "Hydroxy apatite coatings on Ti6Al4V From seashell" , Surface- Coatings Technology, Vol. 200, pp. 4720-4730.
- Nie, X., Leyland, A., Matthews, A., 2000 "Deposition of layered bioceramic hhydroxyapatite\ TiO₂ coatings on titanium allys using a hybrid technique of micro-arc oxidation electrophoresis" , Vol. 125, pp. 407-414.
- Okido, M., Kuroda, K., Ishikawa, M., Ichino, R., Takai, O., 2002 "Hydroxyapatite Coating on titanium by means of thermal substrate method in aqueous solutions" Solid State Ionics , Vol. 151, pp. 47-52.
- Pang, X., Zhitomirsky, I., 2008 "Electrodeposition of hydroxyapatite- silver-chitosan Nanocomposite coatings" Surface-Coatings Technology , Vol. 202, pp. 3815-3821.
- Pasinli,A.,2004, ‘‘Biyomedikal Uygulamalarda Kullanılan Biyomalzemeler’’, Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi 4,25-34.
- Qi, G., Zhang, S., Khor, K.A., Weng, W., Zeng, X., Liu, C., 2008 "An interfacial Study of sol-gel-derived magnesiumapatita coatings on Ti6Al4V subsrats" , Thin Solid Films , Vol.516, pp. 5172-5175.
- Silva, C., Valente, M.A., Graça, M.P.F., Sorma, A.S.B., 2004 "Preparation and Optical characterization of hydroxyapatite and ceramic systems with titanium and zircunium formed by dry high-energy mechanical alloying"

- Solid State Sciences Vol.6, pp. 1365-1374.
- Stoch, A., Brozck, A., Blazewicz, S., Jastrzebski, W., Stoch, J., Adamezyk, A., Roj, Roj, I., 2003 "FTIR study of electrochemically deposited hydroxyapatite coatings on carbon materials" , Journal of Molecular Structure , Vol. 651-653. pp. 389-396.
- Stoch, A., Jastrze, W., Dlugon, E., Lejda, W., Trybalska, B., Stoch, G.J., Adamczyk, A., 2005 "Sol-gel derived hydroxyapatite coatings on titanium and its alloy Ti6Al4V", Journal of Molecular Structure , Vol. 744-747, pp. 633-640.
- Tas, Cüneyt., 2000 "Combustion synthesis of calcium phosphate bioceramic powders" , Journal of the European Ceramic Society , Vol . 20, pp. 2389-2394.
- Trommer, R.M., Santos, L.A., Bergmann, C.P. 2007 "Alternative technique for hydroxyapatite coatings" , Surface-Coatings Technology, Vol. 201, pp. 9587-9593.
- Üneri, S., 1998. Korozyon ve Önlenmesi, Korozyon Derneği Yayınları, 413 s.,
- Wang, D., Chena, C., Liu, X., Lei, T., 2007 "Effects of sol-gel processing parameters On the phases and microstructures of HA films" Colloids and Surfaces B: Biointerfaces , Vol. 57, pp. 237-242.
- Xu, W., Hu, W., Li, M., Wen, C., 2006 "Sol-gel derived hydroxyapatite/titania on titanium substrate" , Materials Letters , Vol. 60, pp. 1575-1578.
- Yalçın, H. ve Koç, T. 1998. Mühendisler İçin Korozyon. TMMOB Kimya Mühendisleri Odası Yayını, 350 s., Ankara.
- 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.
- Zhang, S., Xianting, Z., Yongsheng, W., Kui, C., Wenjian, W., 2006 "Adhesion Strength of sol-gel derived fluoridated hydroxyapatite coatings" Surface-Coatings Technology , Vol.200, pp. 6350-6354.

6.1 İnternet Kaynakları

Erişim Tarihi

1. <http://www.library.cu.edu.tr> 15.04.2009
2. <http://www.tubitak.gov.tr> 10.05.2009
3. <http://www.metalurji.org.tr> 11.04.2009
4. <http://www.yildiz.edu.tr> 15.05.2009
5. <http://www.metaldünyası.com.tr> 21.05.2009
6. <http://www.corrosion.org.tr> 01.05.2009

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	Nihal ÇİFTÇİ
Doğum Yeri	Isparta
Doğum Tarihi	01.09.1982
Yabancı Dili	İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise	İzmir Konak Karataş Süper Lisesi(1997-2001)
Lisans	Selçuk Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü / Konya (2003-2007)
Yüksek Lisans	Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü / Afyonkarahisar (2007-2009)

Yayınlar

Posterler

- Büyüksağış,A.,Çiftçi,N., "The investigation of corrosion behaviours of HAP coatings produced by sol-gel method by electrochemical method", 8. Uluslararası Elektrokimya Kongresi 8-11 Ekim 2009, Antalya, TÜRKİYE
- Büyüksağış,A.,Çiftçi,N.,Ergun,Y.,Kayalı,Y.,, " The producing of hydroxyapatite (HAP) coatings on 316 LSS and Ti implant materials by sol-gel method and the examination of corrosion behaviours by electrochemical method", 8. Uluslararası Elektrokimya Kongresi, 8-11 Ekim 2009, Antalya, TÜRKİYE

