

**T.C.
CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KONSTRÜKSİYON VE İMALAT BİLİM DALI**

**TİTAN BAZLI ALAŞIMLARIN AMİNOASETİK ASİT-SODYUM
AMİNOASETAT TAMPON ORTAMINDA HİDROKSİPATİT İLE
KAPLANMASI VE KAPLAMANIN ÖZELLİKLERİNİN
BELİRLENMESİ**

Mustafa KIRMAN

**Danışman
Yrd. Doç. Dr. İbrahim Aydın**



MANİSA-2016

TEZ ONAYI

Mustafa KIRMAN tarafından hazırlanan "**Titan Bazlı Alaşımların Aminoasetik Asit-Sodyum Aminoasetat Tampon Ortamında Hidroksiapatit İle Kaplanması Ve Kaplamanın Özelliklerinin Belirlenmesi**"adlı tez çalışması 24/10/2016 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri önünde Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Makine Mühendisliği Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS** olarak başarı ile savunulmuştur.

Danışman **Yrd. Doç. Dr. İbrahim AYDIN**

Celal Bayar Üniversitesi

Jüri Üyesi **Doç. Dr. Ahmet Murat PINAR**
Celal Bayar Üniversitesi

Jüri Üyesi **Yrd. Doç. Dr. Recep HALICIOĞLU**
Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi

TAAHHÜTNAME

Bu tezin Celal Bayar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü'nde, akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Mustafa KIRMAN



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER	II
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	III
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VI
TABLO DİZİNİ	VII
TEŞEKKÜR.....	VIII
ÖZET.....	IX
ABSTRACT.....	X
1. GİRİŞ	4
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. Kalsiyum Fosfatlar	6
2.2. Hidroksiapatitin Yapısı	9
2.3. Hidroksiapatitin Biyouyumluluğu ve Kullanım Alanları.....	11
2.4. Hidroksiapatitin Sınıflandırılması	11
2.4.1. Saf Hidroksiapatit Seramikler.....	12
2.4.2. Kompozit Halindeki Hidroksiapatitler.....	13
2.5. Biyomalzemelerin Tarihçesi.....	14
2.6. Biyomalzemelerin Sınıflandırılması.....	15
2.6.1. Metalik Biyomalzemeler.....	16
2.6.1.1. Paslanmaz Çelik.....	17
2.6.1.2. Kobalt ve Alaşımları	17
2.6.1.3. Titanyum ve Titanyum Alaşımları	19
2.6.1.4. Ti-Ni Alaşımları	19
2.6.2. Seramik Biyomalzemeler.....	20
2.6.2.1. Seramik Biyomalzemelerin Sınıflandırılması.....	20
2.6.2.1.1. Biyo inert Seramikler.....	21
2.6.2.1.2. Biyoaktif Seramikler.....	22
2.6.2.1.3. Biyoemilebilir Seramikler.....	23
2.6.3. Polimer Biyomalzemeler	24
2.6.4. Kompozit Biyomalzemeler	25
2.7. Biyouyumluluk.....	26
2.8. Hidroksiapatit Kaplama Yöntemleri	26
2.8.1. Biyomimetik Yöntem	27
2.8.2. Sol Jel Yöntemi.....	30
2.8.3. Plazma Sprey Yöntemi	32
2.8.3.1. Plazma Gazları	33
2.8.3.2. Plazma Sprey Kaplama Sistemi.....	34
2.8.3.3. Plazma Sprey Kaplamanın Kullanım Alanları	35
2.9. Kemğin Özellikleri.....	37
3. DENEYSEL KISIM.....	38
3.1. İmplant Malzeme Seçimi.....	38
3.2. Kaplamanın Hazırlanışı	51
3.3. Mekanik Testler.....	51
3.3.1. Kaplama Kalınlığı Ölçümleri	52
3.3.2. Yüzey Pürüzlülük Ölçümleri	52
3.3.3. Vickers İndentasyon Testleri	53

3.3.4. Scratch (Kazıma) Testleri	53
3.3.5. Kırılma Tokluğu Hesaplanması	54
3.4. Metalografik İnceleme	54
3.4.1. SEM (Scanning Electron Microscope)	55
3.4.2. EDS	55
3.4.3. XRD	56
4. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA	57
4.1. Mekanik Test Sonuçları	57
4.1.1. Yüzey Pürüzlülüğü Ölçüm Sonuçları	58
4.1.2. Kaplama Kalınlığı Ölçüm Sonuçları	60
4.1.3. Scratch (Kazıma) Test Sonuçları	64
4.1.4. Ultra Mikrosertlik (Indentation) Ölçüm Sonuçları	68
4.1.5. Kırılma Tokluğu Sonuçları	69
4.1.6. Ca/P Oranının Belirlenmesi	70
4.1. Metalografik İnceleme Sonuçları	70
4.2.1. SEM (Scanning Electron Microscope)	81
4.2.2. EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)	84
4.2.3. XRD Analizi	86
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	88
KAYNAKLAR	94
ÖZGEÇMİŞ	95

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

c	Çatlak Uzunluğu
L	Litre
E	Elastite Modülü
ht	Batma Derinliği
H	Vickers Sertlik
K_{1c}	Kırılma Tokluğu
L_c	Kritik Yük
P	Yük
R_a	Yüzey Pürüzlülüğü

Kısaltmalar

EDS	Elementel Analiz
Ca-P	Kalsiyum Fosfat
HA	Hidroksiapatit
XRD	X Işınları Kırınım Cihazı
YBS	Yapay Beden Sıvısı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
ASTM	American Society for Testing and Materials (Amerikan Test ve Malzeme Kurumu)

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Biyomalzemelerin sahip olması beklenen özellikler	1
Şekil 2.1. Hidroksiapatitin atomsal düzenlemesi	8
Şekil 2.2. Hidroksiapatitin oküler implant uygulaması.....	11
Şekil 2.3. Vücudun farklı kısımlarında kullanılan metalik biyomalzemeler	16
Şekil 2.4. Co-Cr kalça implantı.....	17
Şekil 2.5. Sol jel yönteminin şematik gösterimi	29
Şekil 2.6. Plazma sprej yöntemi	31
Şekil 2.7. Robot teknolojisiyle plazma sprej işlemi	31
Şekil 2.8. Plazma sprej sistemi şematik gösterimi	34
Şekil 2.9. Kortikal ve trabeküler kemiğin şematik gösterimi	37
Şekil 3.1. Zımparalama ve parlatma cihazı (Buehler-Metaserv R-31301)	39
Şekil 3.2. Zımparası yapılmış malzemeler	39
Şekil 3.3. Aseton içerisindeki malzemeler	40
Şekil 3.4. Ultrasonik banyo (Bandalin-Sonorex)	41
Şekil 3.5. Etüv (Nüve-Sterilizer).....	41
Şekil 3.6. Kostik banyosundaki altlıkların görüntüsü	42
Şekil 3.7. Isıl işlem için alüminyum folyoya sarılmış altlıklar	43
Şekil 3.8. Isıl işlem fırını (Naberherm N50)	44
Şekil 3.9. Ph-metre (Sartorius Documeter)	46
Şekil 3.10. HA kaplama işlemi aşamaları ve apatit oluşumu (a) kimyasal İşlem, (b) ısı İşlem (c) YBS içinde bekletme	47
Şekil 3.11. Biyomimetik yöntem ile kalsiyum fosfat kaplamanın iş akış şeması	48
Şekil 3.12. Ca-P kaplamada kullanılan kimyasallar.....	49
Şekil 3.13. Çalkalamalı ve ısıtmalı su banyosu (Nüve St-402).....	49
Şekil 3.14. Hassas terazi (Sartorius GC803S).....	50
Şekil 3.15. Isıtmalı karıştırıcı (Labart SH-5)	50
Şekil 3.16. Malzemelerin kaplama sonrası görüntüleri a) 24 saat b) 48 saat c) 72 saat d) 96 saat.....	51
Şekil 3.17. Dijital Kaplama Kalınlığı Ölçüm Cihazı (ElektroPhysik Minitest 730/Sensor FN 1,5 HD)	52
Şekil 3.18. Yüzey pürüzlülük ölçüm cihazı (Mitutoyo SurfTest SJ-301).....	52
Şekil 3.19. IBIS Nanoindentation System DME-DS 95 Series AFM Test cihazı	53
Şekil 3.20. Vickers indentasyon işlemi uygulaması a)kaplama üzerine uygulanan yük (P) b) kaplamada oluşan çatlak mesafesi	54
Şekil 3.21. Philips XL 30S FEG model taramalı elektron mikroskobu.....	55
Şekil 3.22. PANalytical Empyrean model XRD ölçüm cihazı	56
Şekil 3.23. YBS’de farklı saatlerde bekletilen numunelerin üzerinde oluşan HA tozları.....	56
Şekil 4.1. Kaplama pürüzlülüklerinin sürelerle bağlı olarak grafiksel değişimi..	57
Şekil 4.2. Yüzeylerin kaplama kalınlığı değerlerinin YBS’de bekletme sürelerine bağlı olarak değişiminin grafiksel dağılımı.....	59
Şekil 4.3. YBS’de 24 saat bekletilen kaplamaların kritik yük değerleri.....	61
Şekil 4.4. YBS’de 48 saat bekletilen kaplamaların kritik yük değerleri.....	61
Şekil 4.5. YBS’de 72 saat bekletilen kaplamaların kritik yük değerleri.....	62
Şekil 4.6. YBS’de 96 saat bekletilen kaplamaların kritik yük değerleri.....	62
Şekil 4.7. YBS’de bekletme süresine bağlı olarak HA kaplamanın ortalama kritik yük değerlerinin grafiksel dağılımı	63

Şekil 4.8. Maksimum yükteki ortalama batma derinikleri (ht)	65
Şekil 4.9. YBS bekletme sürelerine bağlı olarak Vickers (GPa) sertliklerinin grafiksel gösterimi)	66
Şekil 4.10. YBS bekletme sürelerine bağlı olarak Elastite Modülü (GPa) değerlerinin grafiksel gösterimi	67
Şekil 4.11. YBS’de 24 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (100X)	71
Şekil 4.12. YBS’de 24 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (1000X)	72
Şekil 4.13. YBS’de 24 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (2500X)	72
Şekil 4.14. YBS’de 24 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (5000X)	73
Şekil 4.15. YBS’de 48 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (100X)	73
Şekil 4.16. YBS’de 48 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (1000X)	74
Şekil 4.17. YBS’de 48 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (2500X)	74
Şekil 4.18. YBS’de 48 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (5000X)	75
Şekil 4.19. YBS’de 72 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (100X)	75
Şekil 4.20. YBS’de 72 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (1000X)	76
Şekil 4.21. YBS’de 72 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (2500X)	76
Şekil 4.22. YBS’de 72 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (5000X)	77
Şekil 4.23. YBS’de 96 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (100X)	77
Şekil 4.24. YBS’de 96 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (1000X)	78
Şekil 4.25. YBS’de 96 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (2500X)	78
Şekil 4.26. YBS’de 96 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (5000X)	79
Şekil 4.27. YBS’de a) 24 saat b) 48 saat c) 72 saat d) 96 saat bekletme sürelerinde oluşturulmuş kaplamaların SEM görüntüleri (100X).....	79
Şekil 4.28. YBS’de a) 24 saat b) 48 saat c) 72 saat d) 96 saat bekletme sürelerinde oluşturulmuş kaplamaların SEM görüntüleri (1000X).....	80
Şekil 4.29. YBS’de a) 24 saat b) 48 saat c) 72 saat d) 96 saat bekletme sürelerinde oluşturulmuş kaplamaların SEM görüntüleri (2500X).....	80
Şekil 4.30. YBS’de a) 24 saat b) 48 saat c) 72 saat d) 96 saat bekletme sürelerinde oluşturulmuş kaplamaların SEM görüntüleri (5000X)	81
Şekil 4.31. YBS’de 24 saat bekleme sonunda kaplama yüzeylerinin EDS analiz sonuçları	82
Şekil 4.32. YBS’de 48 saat bekleme sonunda kaplama yüzeylerinin EDS analiz sonuçları	83

Şekil 4.33. YBS’de 72 saat bekleme sonunda kaplama yüzeylerinin EDS analiz sonuçları	83
Şekil 4.34. YBS’de 96 saat bekleme sonunda kaplama yüzeylerinin EDS analiz sonuçları	84
Şekil 4.35. XRD analiz sonuçları	84



TABLO DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 1.1. İmplant-doku etkileşimlerinin sonuçları.....	2
Tablo 2.1. Kalsiyum fosfatın farklı fazlarının kimyasal isimleri, mineral adları ve bileşenleri	6
Tablo 2.2. Hidroksiapatitin fizikokimyasal, mekanik ve biyolojik özellikleri ...	9
Tablo 2.3. İmplantın tarihsel gelişimi	14
Tablo 2.4. Paslanmaz çelik implantın mekanik özellikleri	17
Tablo 2.5. Polimerik malzemelerin mekanik özellikleri.....	24
Tablo 2.6. Plazma gazlarının temel kimyasal ve fiziksel özellikleri.....	33
Tablo 2.7. Kemiğin bileşimi.....	36
Tablo 2.8. Kortikal ve trabeküler kemiklerin mekanik özellikleri.....	36
Tablo 3.1. Ti6Al4V malzemesinin kimyasal kompozisyonu (ASTM F 1044-99)	38
Tablo 3.2. Ti6Al4V malzemesinin mekanik özellikleri (ASTM F 1658-95)	38
Tablo 3.3. YBS'deki inorganik tuzlar ve miktarları (toplam hacim=2L)	44
Tablo 3.4. İnsan kan plazması ve YBS'nin iyon konsantrasyonu	45
Tablo 4.1. CaP kaplanmış malzemelerin kaplama sürelerine bağlı olarak kaplama yüzeylerindeki pürüzlülük değerleri değişimi.....	57
Tablo 4.2. YBS'de bekletme sürelerine göre Ca-P kaplamalarının ortalama kalınlıklarının değişimi	59
Tablo 4.3. YBS bekletme sürelerine bağlı olarak HA kaplamanın kritik yük ortalama değerleri.....	63
Tablo 4.4. Maksimum yükteki ortalama batma derinlikleri (ht).....	65
Tablo 4.5. YBS bekletme sürelerine bağlı olarak Vickers (GPa) sertlikleri.....	66
Tablo 4.6. YBS bekletme sürelerine bağlı olarak Elastite Modülü (GPa).....	67
Tablo 4.7. YBS'de farklı sürelerde bekletilerek oluşturulan HA kaplamaların kırılma tokluk değerleri.....	68
Tablo 4.8. Farklı bekletme sürelerine göre (YBS'de) Ca/P oranı.....	69
Tablo 4.9. Elementlerin YBS'de farklı bekletme sürelerinde kütleli yüzde dağılımları	82

TEŞEKKÜR

Çalışmamın her aşamasında bana destek olan, bilgi ve deneyimleri ile yol gösteren danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. İbrahim AYDIN' a, bilgi ve tecrübesi ile lisansüstü öğrenim hayatımın tüm zorlu aşamalarında maddi manevi her yönden yardımcı olan, tecrübeleri ile beni aydınlatan ve desteğini hiç eksik etmeyen, Ege Üniversitesi öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Mithat YÜKSEL' e, çalışmam sırasında her türlü desteği veren Ege Üniversitesi öğretim üyesi Sayın Doç. Dr. Ahmet PASİNLİ' ye, öğrenim hayatım boyunca beni maddi ve manevi olarak destekleyen ve hep yanımda olan ablam Aslı KIRMAN ve tüm aileme, nişanlım Ayşe AKÇAY'a yürekten teşekkür ederim.

Mustafa KIRMAN
Manisa, 2016



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Titan Bazlı Alaşımların Aminoasetik Asit-Sodyum Aminoasetat Tampon Ortamında Hidroksiapatit ile Kaplanması ve Kaplamanın Özelliklerinin Belirlenmesi

Mustafa KIRMAN

**Celal Bayar Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman: Yrd. Doç. Dr. İbrahim Aydın

Hidroksiapatit (HA), biyoaktif seramiklerin apatit grubunda yer alan ve yapısında kalsiyum ile fosfat gruplarını bulduran bir biyomalzemedir. Bu özelliği sayesinde kimyasal açıdan kemiğin apatit yapısına ve diğer sert dokulara yakındır. Bununla beraber hidroksiapatit mekanik özellikleri açısından kemiğin değerlerini tek başına karşılayamaması sebebiyle genel olarak altlık malzeme üzerine kaplanarak kullanılır. Altlık malzeme olarak vücutta toksik ve alerjik reaksiyonlara sebep olmayan metalik biyomalzemeler tercih edilir. Yapmış olduğumuz çalışmada altlık malzeme olarak titanyum alaşımları arasında en sık tercih edilen Ti6Al4V alaşımı kullanılmıştır. Kaplama işlemi için biyomimetik yöntem tercih edilerek insan kan plazmasındaki iyon değerleri ile aynı değerlerde bir yapay beden sıvısı (YBS) kullanılmıştır.

Literatürde ilk defa bu çalışmada, biyomimetik teknikle Aminoasetik Asit-Sodyum Aminoasetat tampon sistemi ortamı kullanılarak Ti6Al4V alaşımı üzerine hidroksiapatit kaplaması yapıp incelenmesi amaçlanmıştır. Altlık malzeme olarak seçilen Ti6Al4V alaşımının yüzeyi çeşitli kimyasallarla aktifleştirilmiştir. Yüzeyi aktifleştirildikten sonra yapay beden sıvısı içerisinde 24, 48, 72 ve 96 saatlik sürelerle bekletilen altlık malzemelerin kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Biyomimetik yöntem kullanılarak elde edilen kaplamaların yüzey pürüzlülük ve kaplama kalınlığı ölçümleri yapılmış, taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak mikro yapıları incelenmiş, kaplamaların yüzeyindeki elementlerin ağırlıksal yüzde dağılımlarının tespiti için EDS analizleri yapılmış, kaplamanın içerdiği fazların konsantrasyonunun belirlenmesi için XRD analizi yapılmıştır. Mekanik testler ve metalografik incelemeler neticesinde elde edilen bulgular incelenerek tartışılmıştır. Çalışma sonucunda literatürde ilk defa uygulanan bu yöntem ile başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Aminoasetik Asit-Sodyum Aminoasetat, Biyomimetik Kaplama, Hidroksiapatit (HA), Ti6Al4V, Yapay Beden Sıvısı (YBS).

2016, 95 sayfa

ABSTRACT

M.Sc.

Coating Ti6Al4V Alloy by Hydroxyapatite through Biomimetic Method Using Aminoacetic Acid-Sodium Aminoacetate Buffer System and Examination of Features of the Coating

Mustafa KIRMAN

**Celal Bayar University
Graduate School of Applied and Natural Sciences
Department of Mechanical Engineer**

Supervisor: Asst. Prof. İbrahim Aydın

Hydroxyapatite (HA), is a biomaterial within the apatite group of bioactive ceramics containing calcium and phosphate groups within the structure thereof. It is chemically close to apatite structure of the bone and other hard tissues thanks to this feature thereof. However, Hydroxyapatite is generally utilized only as coating on the base material inasmuch as it cannot meet the values of bone by itself alone due to its mechanical features. Non-toxic and non-metallic biomaterials which do not cause allergic reactions in the body are preferred as base materials. In this study, Ti6Al4V alloy, which is the most preferred alloy among titanium alloys, was used as the base material. Biomimetic method was preferred for the coating process and prepared of a simulated body fluid (SBF) environment with the ion same value of the blood plasma was applied.

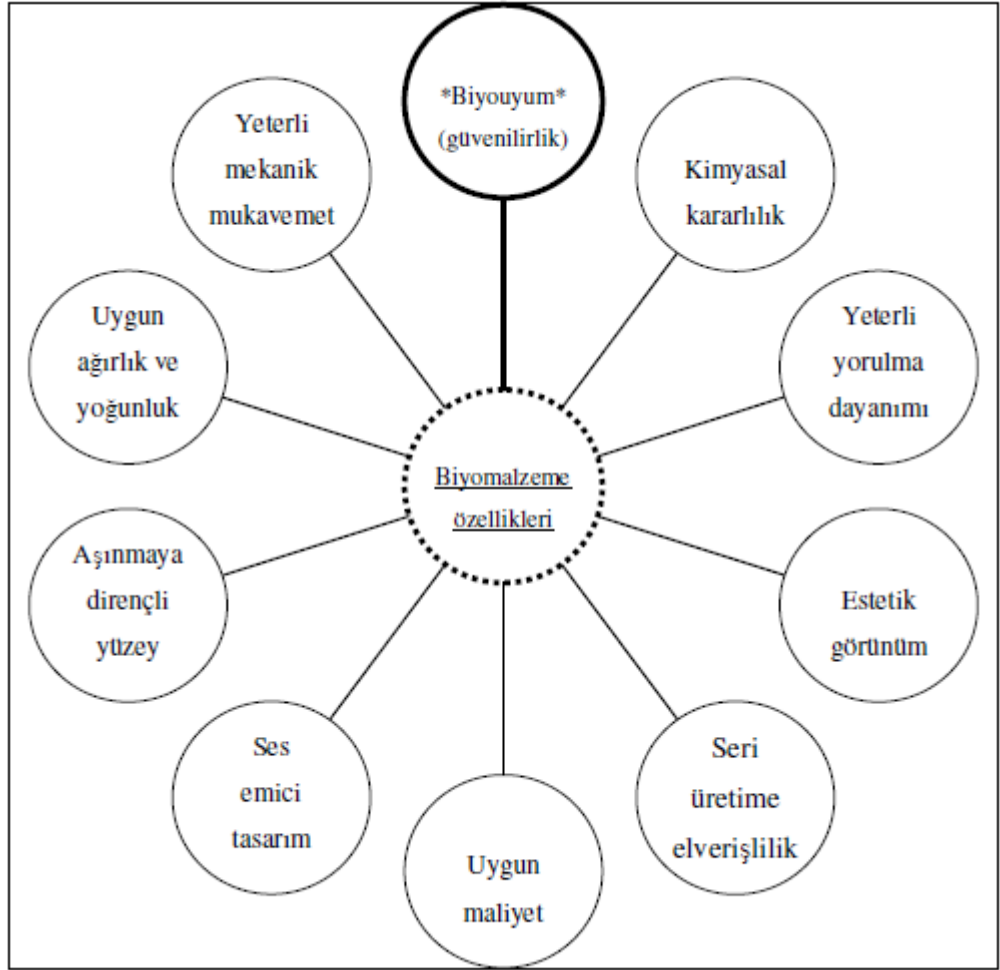
Our study aimed to apply hydroxyapatite coating on Ti6Al4V alloy through biomimetic technique by using aminoacetic acid-sodium aminoacetate buffer system environment for the first time in literature and carry out examinations related thereto. The surface of the Ti6Al4V alloy, selected as base material, was activated with various chemicals. Subsequent to activating the surface, coating process of the base material kept in simulated body fluid for 24, 48, 72 and 96 hours was carried out. Surface roughness and coating thickness measurements of coatings obtained by using biomimetic method were performed through employment of scanning electron microscopy (SEM) and their microstructures were examined and EDS analyses were made for determination of weighted percent distribution of the elements on the surface of the coatings while XRD analysis was conducted to determine the concentrations of the phases of the coating. Findings, obtained as a result of mechanical tests and metallographic analyses, were examined and discussed. Successful results were obtained by virtue of this method which was used in the literature for the first time.

Keywords: Aminoacetic acid-sodium Aminoacetate, Biomimetic Coating Hydroxyapatite (HA), Ti6Al4V, Simulated Body Fluid (SBF).

2016, 95 pages

1. GİRİŞ

Biyomalzemeler, insan vücut yapısındaki canlı dokuların fonksiyonlarını yerine getirmek veya desteklemek amacıyla kullanılan sentetik ya da doğal malzemeler olup sürekli olarak ya da belirli aralıklarla vücut akışkanları ile (örneğin kan) temas ederler [1]. Biyomalzemelerin sahip olması beklenen özellikler Şekil 1.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Biyomalzemelerin sahip olması beklenen özellikler [2]

İmplantasyonda kullanılan biyomalzemeler; seramikler, polimerler, metaller ve kompozitler olarak 4 ana başlıkta toplanır [3]. Biyomalzemeleri incelerken sıkça karşılaştığımız terimler vardır. Bunlar kısaca aşağıda açıklanmıştır.

- Biyotoksik; Biyouyumlu olmayan malzemelerin vermiş olduğu tepki olarak tanımlanabilir.
- Biyoinert; Temelde dokuyla sıkı bağlar kurmayan malzemelerin verdiği tepki şeklinde tanımlanmaktadır.
- Biyoaktif; Temelde dokuyla aktif bağlar kurabilen malzemelerin verdiği tepki olarak tanımlanmaktadır [2]. Tablo 1.1.'de yukarıda anlatılan implant doku etkileşimiyle ilgili doğacak sonuçlar verilmiştir.

Tablo 1.1. İmplant-doku etkileşiminin sonuçları [4]

İmplant-doku reaksiyonu	Sonucu
Toksik	Doku ölür.
Biyolojik olarak neredeyse inert	Doku, implant etrafında yapışkan olmayan ipliksi kapsül oluşturur.
Biyoaktif	Doku, implant arayüzey bağı oluşturur.
İmplantın çözünmesi	Doku implantla yer değiştirir.

Biyomalzemelerin biyoseramikler sınıfında olan hidroksiapatit (HA), kalsiyum fosfatlar içerisinde en öne çıkan malzemedir. Hidroksiapatit; kemik ve diş gibi sert dokuların ana inorganik bileşenidir. Kemikte bulunan nano boyutlu hidroksiapatitin tane boyutu 5-50 nm değer aralığındadır. Yaşa ve kemiğin bulunduğu bölgeye bağlı olarak Ca/P oranı 1,5-1,67 arasında değişmektedir. Sentetik hidroksiapatit yüksek biyouyumlu olma özelliği, yavaş bozunması, kimyasal yapısının kemiğe çok fazla benzemesinden dolayı önemli bir biyomalzemedir [5].

Bu önemli malzemenin özellikleri aşağıda maddeler halinde verilmiştir [5].

- Biyouyumluluğu yüksektir.
- Hidroksiapatit, sert dokular ile direkt olarak kimyasal bağ kurmaktadır. Hidroksiapatitin partiküllerinin veya gözenekli bloklarının kemiğe yerleştirilmesi sonucunda 4-8 hafta içinde şekillenme meydana gelmektedir.
- Gözenekli yapısı; hücrelerin, gözeneklerin içine doğru büyümesinden dolayı, dokuların implanta nüfuz etmesini sağlamaktadır. Bunun yanı sıra

hidroksiapatitin yapısındaki gözenekler, bir kanallar sistemi gibi davranıp kemik yapısına kanın ve diğer önemli vücut sıvılarının ulaşmasına olanak sağlar.

- Gerçekleştirilen deneylerle, hidroksiapatit implantların, ilk önce fibrovasküler dokuyla kaplandığı ve zaman içerisinde bu doku içerisindeki olgun lamellerin kemiğe dönüştüğü tespiti yapılmıştır. Hidroksiapatitin osteokondüktif özellikleri de implant malzemelerin kemiğe iyi yapışmasına imkân sağlar.
- Bunun yanı sıra hidroksiapatitin lokal büyüme faktörlerine, özellikle kemik proteinlerine karşı kuvvetli kimyasal bağlanma eğilimi olduğu tespit edilmiştir.
- Hidroksiapatitin toksik olmayan özellikleri sayesinde vücut reaksiyonları da minimum seviyede olmaktadır.
- Hidroksiapatit oksijenle tepkimeye girmediği için yanmaz.
- Esnekliği azdır ve kırılabilir bir yapısı vardır.
- Kimyasal açıdan kararlıdır. Organik çözücülerde ve asit haricindeki inorganik çözücülerde çözünmemektedir.
- Mekanik dayanımı azdır ve plastisitesi yoktur.

Hidroksiapatit kaplama için birçok yöntem mevcuttur. Bir sonraki bölümde en çok kullanılan yöntemlere de değinilecektir. Çalışmamızda kullandığımız yöntem biyomimetik yöntem olup bu metotla ilgili çeşitli araştırmacıların görüşleri şöyledir; Yan ve arkadaşları metal implantların yüzey kısmında ince bir apatit tabakası meydana getirmek için Tris-HCl tampon sisteminde biyomimetik yönteminin kullanımının iyi adhezyon, üniform kalınlık ve düşük üretim maliyetleri bakımından klinik uygulamalar için iyi bir alternatif olduğunu söylemektedir [6]. Kokubo ve arkadaşları ilk kez yapay beden sıvısı (YBS) içinde çeşitli biyomalzemeler üstüne Tris-HCl tampon sisteminde hidroksiapatit kaplama çalışmaları gerçekleştirmişlerdir [7]. Sepahvandi ve arkadaşları gerçekleştirdikleri çalışmada insan kan plazmasındaki 103,0 mM olan Cl^- miktarını 147,8 mM olacak şekilde hazırlayabilmiştir [8]. Li ve arkadaşları yaptıkları çalışmada uygulamış oldukları reçetede Cl^- değerini yakalamışlar ancak kan plazmasında varolan Ca^{+2} ve HPO_4^{-2} değerlerine ulaşamamışlardır [9]. Xiaobo ve arkadaşlarıysa HCO_3^- haricinde kan plazmasında bulunan iyon değerlerinin hepsini yakalamıştır [10]. Pasinli ve arkadaşları yeni bir

reçeteye Cl^- iyonunu 103 mM ve literatürde ilk kez diğer tüm iyonları da tam olarak yakalamayı başarmıştır [11]. Aydın ve arkadaşları da yine literatürde ilk kez sitrik asit - sodyum sitrat tampon sistemi kullanılarak kan plazmasındaki iyon değerleriyle aynı YBS çözeltisi hazırlamış ve başarılı sonuçlar elde etmiştir [3].

Bu çalışmada ise literatürde ilk kez biyomimetik teknikle aminoasetik asit-sodyum aminoasetat tampon ortamında insan kan plazmasıyla bire bir uyumlu HA kaplama titanyum (Ti6Al4V) altlık malzeme üzerine gerçekleştirilmiş olup sonuçlar değerlendirilmiştir.



2. GENEL BİLGİLER

2.1. Kalsiyum Fosfatlar

Kalsiyum fosfatların varlığı çok eski tarihlerden itibaren bilinmesine rağmen kemik yapısında bulunduğu 1920'li yıllardan sonra araştırmalar sonucu ortaya çıkmıştır. Vücutta kullanılacak biyomalzemelerin biyouygunluğunun önemi ortaya çıktıkça kalsiyum fosfat malzemelere olan ilgi artmıştır [12].

Kalsiyum fosfatlar günümüzde ticari açıdan oldukça geniş bir yelpazeye sahip olup, protez ve implant endüstrisinde oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak dayanımlarının nispeten düşüklüğü yük taşıyan implant ve protez tasarımında kullanımını kısıtlamaktadır. Bununla birlikte fazla dayanıma gerek olmayan kemik dolgu malzemesi uygulamalarında oldukça yaygın olarak kullanılır [12].

Kalsiyum ortofosfat tuzları kalsiyum fosfat molar oranları (Ca/P) 0,5 - 2 arası değişkenliğine göre sınıflandırılır. $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Ca}(\text{HPO}_4)$ haricindekiler suda çözünmezler. HA bu tuzlar içerisinde alkali ve nötral ortamlarda çözünürlüğü en az olanıdır. Bu nedenle pH=5'in üstünde tüm ortofosfatlar hidroksiapatite dönüşür. Kalsiyum fosfatın farklı fazlarının mineral adları, kimyasal isimleri ve bileşenleri Tablo 2.1.'de verilmiştir [13].

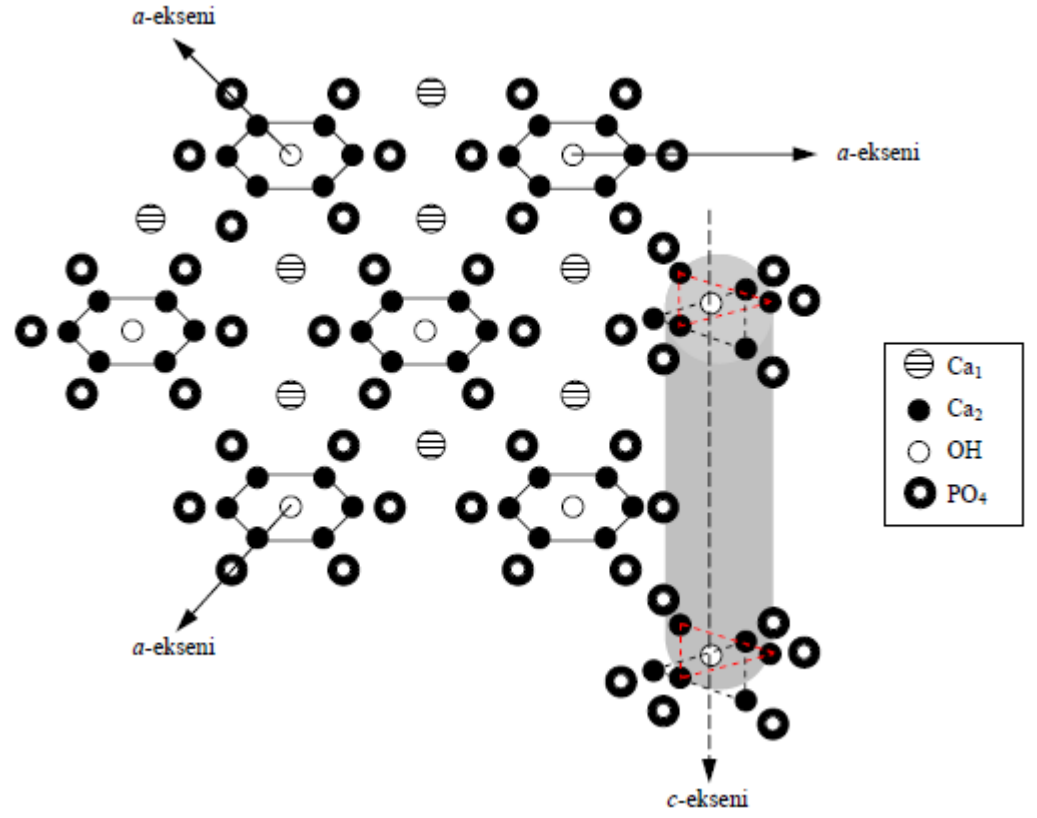
Tablo 2.1. Kalsiyum fosfatın farklı fazlarının kimyasal isimleri, mineral adları ve bileşenleri [13].

Bileşiğin adı	Formül	Ca/P	log K _{sp} (25°C)
MCPM: Monokalsiyum fosfat monohidrat	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ .H ₂ O	0,5	Yüksek
MCPA: Monokalsiyum fosfat anhidrat	Ca(H ₂ PO ₄) ₂	0,5	Yüksek
DCPD: Dikalsiyum fosfat di hidrat (Brusit)	Ca(HPO ₄).2H ₂ O	1	6,59
DCPA: Dikalsiyum fosfat anhidrat (Monetit)	CaHPO ₄	1	6,90
OCP: Okta kalsiyum fosfat	Ca ₈ (HPO ₄) ₂ (PO ₄) ₄ .5H ₂ O	1,33	96,6
α-TCP: α-tri kalsiyum fosfat	Ca ₃ (PO ₄) ₂	1,50	25,5
β-TCP: β-tri kalsiyum fosfat	Ca ₃ (PO ₄) ₂		
Vitlokit	Ca ₁₈ (Mg,Fe) ₂ H ₂ (PO ₄) ₁₄ Ca ₁₈ (Mg,Fe) ₂ (Ca)(PO ₄) ₁₄	1,29 1,36	
HA: Hidroksiapatit	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	1,67	58,4
FA: Florapatit	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F)	1,67	60,5
CIA: Klorapatit	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (Cl)	1,67	
TTCP: Tetra kalsiyum fosfat	Ca ₄ (PO ₄) ₂ O	2	38

2.2. Hidroksiapatitin Yapısı

Apatit terimi Yunanca'dan apatê kelimesinden türemiştir ve aldatici, yanıtıcı anlamına gelmektedir. Bu adlandırma apatitlerin renk ve biçim farklılıklarından kaynaklanmaktadır. Kalsiyum fosfat apatitleri $Ca_5(PO_4)_3 X$ formülü ile ifade edilen bileşiklerdir. Formüldeki X; Cl^- iyonu ise kloroapatit, F^- iyonu ise fluoroapatit ve OH^- iyonu ise hidroksiapatit olarak adlandırılır. Hidroksiapatitin yapılan literatür taramalarında çeşitli kısa gösterimleri olduğu görülmüştür. Bunlar HA, OHAp, HAP, HAp şeklindedir. Ayrıca kimyasal formülü de $Ca_5(PO_4)_3OH$ veya daha yaygın kullanımıyla $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ gösterildiği görülmüştür [14].

Hidroksiapatitin birim hücre boyutları; $a=b=9,432^{\circ}A$ ve $c=6,881^{\circ}A$ olup hekzagonal rombik kafes yapısına sahiptir [15]. Hidroksiapatitin atomik düzenlemesine bakılacak olunursa; aralarında birbirleriyle 120° bulunan 3 tane a eksen ve bu eksenlere dik olan bir adet c eksen ile karakterize edildiği görülür. Hidroksiapatit kristali önceden belirtildiği gibi altıgen dizilime sahip birbirine yakın paketlenmiş OH^- , Ca^{+2} ve PO_4^{-3} gruplarından oluşmaktadır. Birim hücre içerisindeki yerine göre 10 kalsiyum (Ca) atomu Ca_1 , Ca_2 olarak iki türde kategorize edilirler. Dört kalsiyum atomu altıgen düzenlemenin içerisinde oktahedral konumda Ca_1 konumunu işgal eder. Hekzagonal sütunun köşelerine konumlanan ve hidroksil iyonlarını çevreleyen altı kalsiyum atomu ise Ca_2 konumunda bulunur. Fakat Ca_2 atomları aynı düzlemde değildir. Bir üçlü $z=0,75$ ve bir diğer üçlü ise $z=0,25$ konumlarında yerleşir. Altı Ca_2 atomuna benzer şekilde altı fosfat PO_4^{-3} ise $z=0,25$ 'den $z=0,75$ 'e sarmal ve tetrahedral olarak düzenlenir. Fosfat grupları, hidroksiapatitin yapısal kararlılığını sağlayan bir iskelet çatı yapısal ağı oluştururlar [16]. Yukarıda anlatılan hidroksiapatitin atomsal düzenlemesi Şekil 2.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Hidroksiapatitin atomsal düzenlemesi [16]

Hidroksiapatitin fizikokimyasal, mekanik ve biyolojik özellikleri Tablo 2.2.'de verilmiştir.

Tablo 2.2. Hidroksiapatitin fizikokimyasal, mekanik ve biyolojik özellikleri [17]

Özellikler	DeneySEL Veri
Molekül formülü	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
Kristal Yapı	Hegzagonal
Ca/P oranı	1,67
Space grup	$\text{P6}_3/\text{m}$
Hücre boyutları (Å)	a=b=9,42, c=6.88
Elastiklik modülü (GPa)	114
Young modülü (GPa)	80-110
Gerilme dayanımı (MPa)	115-200
Baskı dayanımı (MPa)	400-900
Yoğunluk (g.cm^{-3})	3,16
Bağıl yoğunluk (%)	95-99,5
Kırılma dayanımı ($\text{MPa.m}^{1/2}$)	0.7-1,2
Sertlik (HV)	600
Erime noktası (°C)	1614
Bozunma sıcaklığı (°C)	>1000
Dielektrik sabiti	7,40-10,47
Isıl iletkenlik ($\text{W.cm}^{-1}\text{.K}^{-1}$)	0,013
Biyouygunluk	Yüksek
Biyoaktiflik	Yüksek
Biyobozunma	Düşük
HücreSEL uygunluk	Yüksek
Osteokondüktif	Yüksek

2.3. Hidroksiapatitin Biyoyumluluğu ve Kullanım Alanları

Biyoaktif seramiklerin apatit grubunda bulunan HA ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) yapısında fosfat ve kalsiyum elementlerini ihtiva etmesi nedeniyle kemiğin apatit yapısına ve diğer sert dokulara kimyasal bakımdan yakındır [18,19]. Hidroksiapatitin biyoygunluğu, Piattelli ve arkadaşları ve Bajpai ve arkadaşları tarafınca deneyler ile kanıtlanmıştır [20, 21].

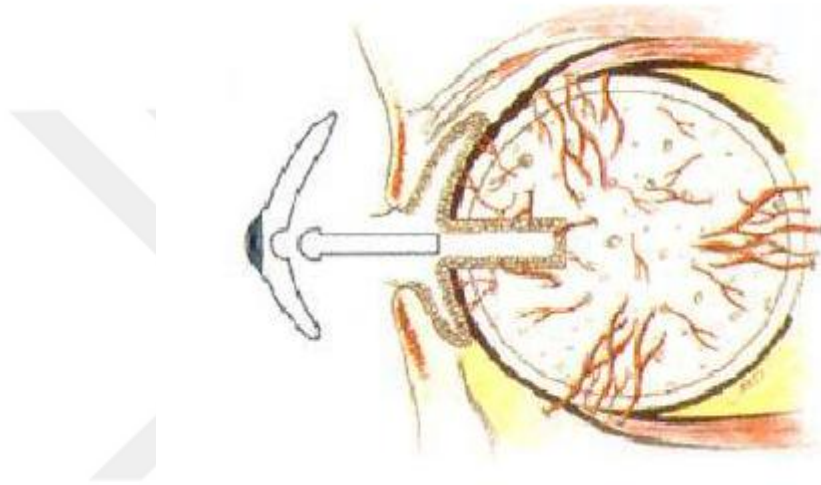
İskelet yapısını meydana getiren kemikler, kolojen ana faz içerisinde hidroksiapatit kristalleriyle desteklenmiş doğal kompozit bir yapıdır. Canlının cinsiyetine, türüne ve yaşına göre değişkenlik göstermekle beraber kemikte ağırlıkça yaklaşık % 20 oranında organik matris [bunun %90'ı kolojen ve %10'u diğer organik maddeler (proteinler, yağlar, polisakkaritler)], %10'u su ve %70'i mineralden oluşur [22].

Hidroksiapatitin elastite modülüne bakıldığında, kemiğe yakın bir değer aralığında olmasından dolayı diş hekimliği ve ortopedide uzunca bir zamandır kullanılmaktadır [23].

Hidroksiapatitin granül formu yaygın olmakla birlikte blok formları da vardır. Hidroksiapatit, subperiosteal olarak yerleştirildiğinde kemiğe kimyasal ve fiziksel olarak bağlanmaktadır. Avantajları arasında, çevresinde meydana gelen vasküler yatak sayesinde ilerideki ihtimal olan bir vestibüloplasti operasyonuna izin vermesi ve uygulama açısından kolay uygulanabilir sayılmasıdır. Hidroksiapatit granüllerinin en büyük dezavantajıysa yüksek migrasyon olasılığıdır. HA granüllerinin planlanan sınırlar dışına migrasyonu ile kret formu, mental parestezi ve yüksekliğinin kaybı gibi komplikasyonlar oluşabilir. Bu oluşabilecek komplikasyonlar da dezavantajlar arasında gösterilebilir. Ayrıca kalsiyum hidroksiapatitler ortopedi alanında implantların biyolojik yüzey tespitinde yüzey kaplaması, kontrollü ilaç salınımı sistemi, tümer cerrahisinde suni kemik ve kemik çimentosunun yapısında biyolojik tespit aracı gibi kullanımlara da sahiptir [24].

Nanoboyutlu hidroksiapatit, kimyasal ve faz benzerliklerinden dolayı genellikle dental diş minesini bileşenleri için bir model olarak düşünülmektedir. Böylece, nanoboyutlu apatit ve kalsiyum ortofosfatlar kullanılarak, mine minerallerinin remineralizasyonu ele alınmaya başlanmıştır. Örnek verecek olursak; nanoboyutlu apatit-diş macunu minerallerinin, beyazlatma etkisinin yanı sıra, demineralize olan minenin bir miktar remineralizasyonunu da kolaylaştırır. Florür ihtiva eden ağız çalkalama suyuna da nanoboyutlu hidroksiapatit ilave edilebilir [24].

Hidroksiapatit oküler implant uygulamasında da kullanılmaktadır. Şekil 2.2.'de uygulamanın örneği gösterilmiştir. Oküler implant için ideal bir malzeme olarak karşımıza çıkmasının nedeni; toksisite göstermeme ve biyouyumluluk özelliğidir. Bu uygulamanın implantlarında kullanılan hidroksiapatit 500 µm çapında birbirleriyle bağlantılı gözeneklere sahiptir. Bu fiziksel boyut ve özelliğinden dolayı dokuların implanta doğru iç büyüme gerçekleştirmesini ve böylece implantın göz boşluğuna tutunmasını sağlar [24].



Şekil 2.2. Hidroksiapatitin oküler implant uygulaması [24]

HA protein saflaştırılmasında, DNA izolasyonunda, nükleik asitlerin ve enzimlerin alt sınıflarının ayrılmasında ve saflaştırılmasında kullanılmaktadır [25].

2.4. Hidroksiapatitin Sınıflandırılması

2.4.1. Saf Hidroksiapatit Seramikler

Hidroksiapatitin saf hali; implant olarak ve ilaç salınımında kullanılmaya yapı bakımından müsait değildir. Kullanılabilmesi için farklı üretim metodlarıyla gözenekli ya da yoğun hidroksiapatit haline getirilmesi gerekir [26].

Mekanik yüklere karşı dayanımı yüksek implant üretiminde yoğun hidroksiapatit kullanılmaktadır. Yoğunluğu teorik olarak $3,16 \text{ g/cm}^3$ 'e yakın olmalıdır. Gözeneklilik arttıkça çekme direnci ve kırılma direnci azalır [27].

Yoğun hidroksiapatit üretmek için kullanılan tozlarının kalsiyum fosfat oranının 1,67 olması gerekir. Eğer 1,67 den küçükse P ve α -trikalsiyum fosfat bileşikleri meydana gelir. Kalsiyum fosfat oranı 1,67'den büyükse sinterleme işlemi sırasında CaO bileşiği oluşur ve bu da mukavemetin düşmesine sebep olur. Bu tür oluşan bozunmalar, hidroksiapatit seramiklerinin yoğunlaşması üzerinde olumsuz etki yapar [26].

Yoğun HA kullanılan uygulamalarda, kemik ile implant arasındaki bağlantı iyi olmasına karşın, diş implantlarının birçok implantasyonunda zayıf mekanik özellikler sebebiyle en çok bir yıl içerisinde kırılmalar gerçekleşmiştir. Bu sebepten dolayı yüke maruz kalmayan kemik kusurlarının iyileştirilmesinde, diş boşluklarını doldurucu malzeme olarak kullanılırlar. Ayrıca kan şekerinin ve basıncının ayarlanmasında, diyaliz makinalarında, vücut içinin optik olarak görüntülenmesinde de kullanılırlar [26].

2.4.2. Kompozit Halindeki Hidroksiapatitler

Hidroksiapatiti farklı malzemelerle karıştırılarak kompozit malzemeler elde edilmiştir. Böylelikle HA'nın mekanik özellikleri geliştirilmiş ve farklı alanlarda kullanılması sağlanmıştır. Bu kompozitler; hidroksiapatit-biyoaktif cam kompozitleri, hidroksiapatit-seramik kompozitleri ve hidroksiapatit-polimer kompozitleridir [27].

Hidroksiapatit-seramik kompozitler, mukavemetini arttırmak amacı ile oluşturulmuş kompozitlerdir. HA içine SiC nanopartikülleri, SiC levhaları, metal fiberleri katılmasıyla oluşturulmaktadır. Hidroksiapatit-biyoaktif cam kompozitlerse hidroksiapatitin biyolojik bir bozunmaya uğramadan mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla üretilmiştir [27].

Hidroksiapatitin mekanik özelliklerini iyileştirmek için bir başka yol ise Hidroksiapatit-polimer kompozitlerin üretimidir. Bu konudaki ilk çalışmalar sonunda

HA-polietilen kompozitler geliştirilmiştir. Elastisite modülü kemiğin elastiklik modülüne yakındır ancak yapısındaki inert polietilenin varlığı implantın kemiğe bağlanması özelliğini olumsuz yönde etkilemektedir [28].

2.5. Biyomalzemelerin Tarihçesi

Yüzyıllarca tıpta kullanılan malzemeler bir kırık veya yaralanmanın ya da insan vücudundaki bir hastalığın tedavi sürecindeki önemli bir role sahip olmuştur [29]. Günümüzde modern tıpta çok yaygın bir şekilde kullanılan biyomalzemelerin tarihi eskilere dayanmaktadır. Azteklerin, Romalıların ve Çinlilerin dişte gerçekleştirilen tıp uygulamalarında günümüzden 2000 yıl evvel altını kullandıkları bilinmektedir [30]. Tablo 2.3.'de implantların tarihsel gelişimi görülmektedir.

Tablo 2.3. İmplantların tarihsel gelişimi [31]

Yıl	Bulan	Gelişim
18.yy sonu 19.yy		Kemik kırıklarının sabitlemeye yarayan çeşitli metal cihazlar Ag, Fe, Au, Pt'den kablo ve iğneler
1860-1870	J. Lister	Aseptik cerrahi teknikleri
1886	H. Hansmann	Kırık kemik için Ni kaplı çelik plaka
1893	W. A. Lane	Çelik vidalar ve plakalar (Lane kırık plakası)
1912	W.D. Sherman	İlk olarak medikal kullanım için geliştirilmiş, daha az gerilme konsantrasyonuna ve korozyona sahip vanadyum çelik plakalar (Sherman Plakası)
1924	A.A. Zierold	Stellites'in (CoCrMo alaşımı) tanıtılması
1926	M.Z. Lange	18-8sMo paslanmaz çeliğin tanıtılması
1926	E.V. Hey-Groves	Femur boyun kırıklarında marangoz vidalarının kullanılması
1931	M.N. Smith-Petersen	Paslanmaz çelikten ilk femur boyun kırık sabitleme aparatının kullanılması
1936	C.S. Venable, W.G. Stuck	Vitalyum'u tanıtmışlardır.
1938	P. Miles	İlk total kalça protezinin nakli
1939	J.C. Burc, H.M. Carney	Tanal'in tanıtılması
1946	J. ve R. Jütte	İlk biyomekanik olarak dizayn edilmiş femur başı protezini yapmışlardır. Eklem protezlerinde ilk kez plastikler polimetilmekatriolat (PMMA) kullanılması
1940'lar	M.J. Dozere, A. Franceschetti	Kornea naklinde ilk kez akrilikleri kullanılması
1947	J. Cotton	Ti ve alaşımlarının tanıtılması
1952	A.B. Voorhees, A. Jaretza, A.B. Blackmore	Doku içe doğru büyümesi için bezden yapılmış ilk başarılı kan damarı nakli
1958	S. Furman, G. Robinson	İlk başarılı direkt kalp uyarımı
1958	J. Charnley	Dr. D. Smith'in tavsiyesi üzerine total kalça naklinde ilk kez akrilik kemik çimentosunun kullanımı
1960	A. Star, M.L. Edwards	İlk ticari kalp kapakçıkları
1970'ler	W.J. Kolff	Total kalp nakli

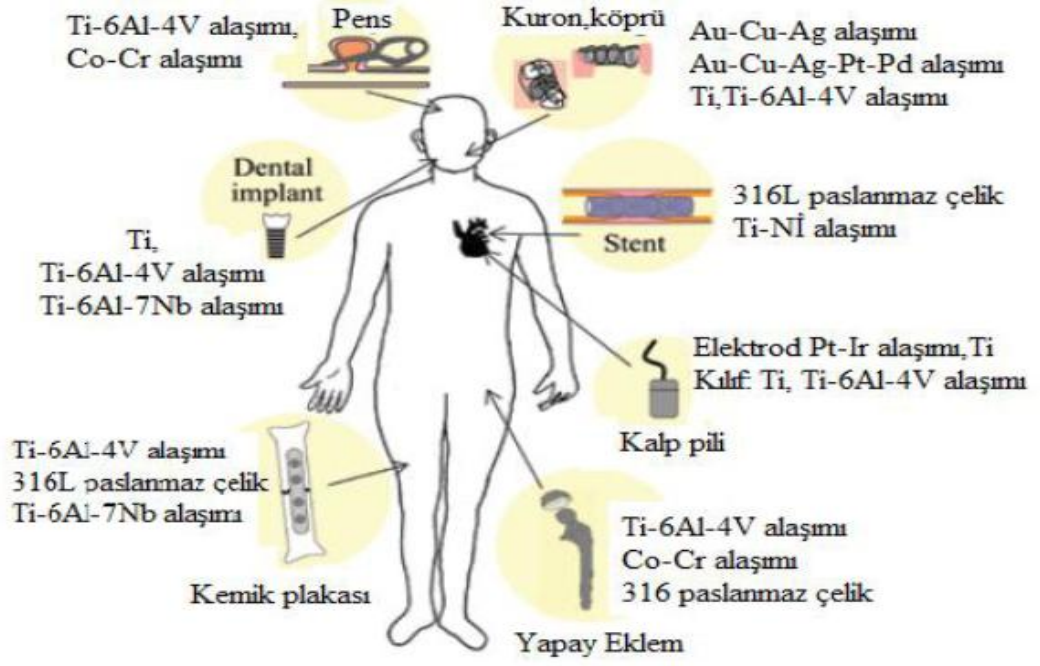
2.6. Biyomalzemelerin Sınıflandırılması

Biyomedikalde kullanılan çeşitli malzemeler; metal, seramik, polimer ve bu malzemelerin çeşitli kombinasyonlarından meydana gelen kompozit esaslı biyomalzemeler olarak sınıflandırılabilir [32].

2.6.1. Metalik Biyomalzemeler

Endüstrinin gelişimiyle 19. yüzyılda kırık tedavi sürecinde kullanılan vida ve plakaların imalatında hammadde olarak çelik kullanımı olmuştur. Kırıkların vida ile tespiti daha öncelerinde kullanılan metalik kablolarla nazaran daha iyi bir sabitleme olanağı sağlamıştır. Vanadyum ve nikel kaplı çelikler insan bedeni içinde korozyona uğradıkları için yerlerini zaman içerisinde karbonlu çeliklere bırakma durumu gerçekleştirmiştir. Fakat bu malzemelerin de korozyona uğrayıp insan bedeni içinde zaman içerisinde zehirli bir etkisinin olduğu ortaya çıktı. Metalik implantların biyoygunluğunun iyi olmayışı malzemeye olan talebi azaltmıştır. İlginin azalmasının nedeni in vivo ortamda bu implantların ayrışabilmesidir [33].

Dental ve ortopedik implant olarak günümüzde en çok kullanılan malzemeler F138 ve F55 düşük karbonlu çelikler (316L), F67 saf titanyum ve F136 titanyum-alüminyum-vanadyum alaşımları (Ti6Al4V), F90 ve F75 kobalt-krom alaşımlarıdır [34]. Şekil 2.3.'de vücudun farklı kısımlarında kullanılan metalik biyomalzemeler gösterilmektedir.



Şekil 2.3. Vücutun farklı kısımlarında kullanılan metalik biyomalzemeler [35]

2.6.1.1. Paslanmaz Çelik

Biyomalzeme olarak yaygın şekilde kullanımı olan paslanmaz çelik, 316L olarak bilinir. Buradaki “L” karbon miktarının az olduğunu göstermektedir. 316L paslanmaz çeliği, 1950’li yıllarda 316 paslanmaz çeliğinin karbon oranı ağırlıkça %0,08’den %0,03’e düşürülerek geliştirilmiştir. 316L’nin %60-65’i demir, %17-19 krom ve %12-14 nikelden meydana gelir. Bünyesinde az miktarda mangan, kükürt, azot, silisyum, molibden ve fosfor da bulunur [36].

Mekanik özelliklerinin büyük bir kısmı ısıtılma ve soğuk işleme bağlıdır. Isıl işlem yumuşak malzeme elde etmek için yapılırken, soğuk işlem yüksek sertlik ve dayanım elde etmek için yapılır. Vücutta yüksek oksijen ve stres tüketilmiş bölgelerde 316 paslanmaz çeliği aşınmaya maruz kalabilir. Bu nedenle paslanmaz çelikler kalça çivisi, kırık plaka ve vidaları gibi uygulamalarda geçici süreli tercih edilir. Aşınma dayanımı, korozyon dayanımı ve yorulma dayanımını geliştirmek için; pasivasyon, anodizasyon ve ısıtılı deşarj nitrojen implantasyonu gibi yüzey modifikasyonları kullanılabilir [37]. Paslanmaz çelik implantın mekanik özellikleri Tablo 2.4.’de verilmiştir.

Tablo 2.4. Paslanmaz çelik implantın mekanik özellikleri [38]

Form	Çekme Muk. Min. (Mpa)	Akma Muk. (%0,2 şekil değişimi) Min. (Mpa)	Uzama 50,8 mm Min. %	Rockwell Sertlik
Tavlanmış	485	172	40	95 HRB
Soğuk işlenmiş	860	690	12	-

2.6.1.2. Kobalt ve Alaşımları

Temelde kobalt-nikel-krom-molibden (Co-Ni-Cr-Mo) ve kobalt-krom-molibden (Co-Cr-Mo) olmak üzere 2 tür alaşım mevcuttur. Kobalt-krom-molibden uzun süreden bu yana diş hekimliği ve son zamanlarda yapay eklem üretiminde kullanım alanı bulmaktadır.

Kobalt-nikel-krom-molibden alaşımıysa daha yeni bir alaşım malzemesidir. Kobalt-krom alaşımlarının mekanik özellikleri ince taneli mikroyapı oluşturarak daha iyi tanecik eldesiyle geliştirilmektedir. Krom alaşımı kobalt alaşımının katı haldeki dayanıklılığını geliştirmesine ek olarak korozyon direncini pozitif yönde etkiler. Nikel eklenmesi, yorulma dayanımını arttırdığı için implantın ömrünü uzatır. Paslanmaz çeliklerle kıyaslayacak olursak, daha fazla sertlik ve mukavemet, daha fazla elastisite modül, düşük süneklik ve talaşlı şekillendirilebilirlik gösterir [34]. Şekil 2.4.'de Co-Cr kalça implantı görülmektedir.



Şekil 2.4. Co-Cr kalça implantı [34]

2.6.1.3. Titanyum ve Titanyum Alaşımları

En çok kullanılan titanyum alaşımı Ti6Al4V'dir. Bu alaşımın element yüzdeleri vanadyum (%3,5~4,5) ve alüminyum (%5,5~6,5)'dur. Bu alaşım kemiğe en yakın elastisite modülü ve yoğunluğa sahiptir. Titanyum biyomalzeme imalatında kullanılması 1930'lu yılların sonlarına doğrudur [39].

Titanyum fiziksel ve kimyasal bakımdan üstün özelliklere sahip olmakla birlikte, 316L paslanmaz çelik ve kobalt alaşımlarına kıyasla daha hafif bir malzemedir. Titanyum yüksek sıcaklıklarda reaktif bir element olduğundan dolayı oksijenin varlığı sakıncalıdır. Bu yüzden yüksek sıcaklıktaki uygulamalarda inert bir atmosfer meydana getirilir veya vakumlu bir ortamda çalışma yapılır [39].

Saf titanyumun ergime sıcaklığı 1680 °C, yoğunluğu 4,5 g/cm³'tür. Oda sıcaklığında sıkı dizilmiş hekzagonal kafes yapısına sahiptir. Titanyumun katı bir oksit tabakası meydana getirmesi korozyona karşı dirençli olmasını sağlamıştır. Titanyum implant yüzeyinde meydana gelen oksit tabakasının, titanyum oksit elementine (TiO₂) benzerlik gösterdiği ve metal-oksit ara yüzeyinde bulunan oksitlerin karışımını değiştirdiği tespit edilmiştir. Titanyumu elde etmesi ve işleme zor olduğu için metal şekliyle kullanılması belirli alanlarla sınırlı kalmıştır. Titanyum mineralleri; ilmenit; rutil ve anatastır. TiO₂ (anatas ve rutil), tetragonal sistemde kristallenir. FeTiO₃ (ilmenit) trigonal sistemde kristallenir [39].

Titanyumun avantajlarının başında; uzun süreli implantasyonda (deri içine yerleştirmede) en iyi biyouyumluluğa sahiptir. Enjekte edildiği maddelerle kimyasal reaksiyona girme ihtimali en azdır. Manyetik olmadığı için manyetik rezonans durumu bakımından uyumlu bir durum söz konusudur. Yoğunluğu düşük olduğu için hafiftir. Alerjiklik özelliği azdır yani hipoalerjiktir [39].

Son zamanlarda titanyum ve titanyum alaşımlarının dental ve medikal uygulamalarında kayda değer bir artış görölmektedir. Titanyum kullanılması deniz, uçak ve uzay sanayi alanlarında artmıştır. Titanyumun katı yapısı ve dayanıklı olması, düşük özgül ağırlığından dolayı hafif oluşu, korozyona karşı direnci ve yüksek ısılara karşı dayanıklı oluşu bu özel alanlarda da yaygınlaşmasına sebep olmuştur. Son otuz yılda metalin yeni işleme yöntemleri gelişiminin sayesinde

biyomedikal ürünlerde kullanımında artış söz konusudur. Titanyum ve alaşımları günümüzde cerrahi splint, dental implant, protez eklem, damar stentler ve bağlayıcıları, parsiyel protez ve kuron köprü yapımında kullanılmaktadır. Metalin mekanik özelliklerini daha iyi hale getirmek için vanadyum, demir ve alüminyum gibi metaller ile alaşım gerçekleştirilir. American Society for Testing and Materials (ASTM) 4 tür ticari saf titanyum ve 3 titanyum alaşımını (TiA1Nb, Ti6Al4V ve “Ti6Al4V ekstra az boşluklu”) standart olarak tanımlamaktadır [39].

Titanyumun yüzeyindeki oksit tabakası porselen ile kaynaşma, polimere yapışma ve implantlarda plazma püskürtme veya çekirdek apatitle kaplama yöntemlerine yarar sağlamaktadır. Ayrıca titanyum uzun zamandır kemik içi implantı şeklinde kullanılmaktadır. Kemik içi implantları; blade (çakmaktaşı ve obsidyen gibi sert taşlardan çıkarılan, genel olarak eni boyunun minimum 2 katı olarak kabul edilen paralel kenarlı uzun parçalar), çubuk ve post şeklinde alaşımlı ya da saf titanyumdan imal edilmektedir. İmplant yüzeyinde bulunan oksit tabakasının inert etkisi, fizyolojik sıvı, sert ve yumuşak dokunun metal yüzeyini kavramasını sağlar [39].

2.6.1.4. Ti-Ni Alaşımları

Titanyum-nikel alaşımları sıcaklıkla beraber deformasyona uğrama özelliğine sahiptirler. Böyle alaşımlara şekil hafızalı alaşımlar denir. Oda sıcaklık değerinde şekil verilme işlemi gerçekleştirildikten sonra, yükselen sıcaklıkla birlikte deforme olayı gerçekleşmektedir. Ti-Ni alaşımlarının yüksek elastiklik özelliği de bulunmaktadır. Bu özelliğinden dolayı ortodontik tedavi uygulamalarında kullanılan teller gibi yüke maruz kalan yerlerde elastik kabiliyetleri sayesinde şeklini korumaktadır [34].

2.6.2. Seramik Biyomalzemeler

Biyoseramikleri cazip kılan en önemli nedenlerden biri, vücut dokularıyla çok iyi uyum sağlamasıdır. En çok bilinen biyoseramiklerden olan HA, insan ve hayvan kemikleriyle dişlerinde doğal bir bileşen şeklinde bulunmaktadır. Buna bağlı olarak da bu tip malzemelerin biyomedikal amaçlı kullanımı hem güvenli hem de vücut dokularıyla kaynaşma bakımından etkili olmaktadır. Midye kabukları, sığır kemikleri, balık kılçıkları, yumurta kabukları, mercan kayalıkları, denizkestaneleri gibi doğal kaynaklardan da elde edilebilmesi, bu malzemelere ayrı bir değer katmaktadır. Sertlik, mukavemet, aşınma direnci gibi mekanik özelliklerine

bakılacak olunursa bu açıdan da tatmin edici özelliklere sahiptir. Biyoseramik malzemelerin düşük kırılma tokluğu, gevreklik gibi olumsuz özellikleri dikkate alınarak polimer ve metallerle birer kompozit yapı oluşturularak tolere edilebilmektedir [40].

Seramik malzemeler, metalik ve inorganik olmayan bileşime sahip, atomları arasında kovalent, iyonik ya da her ikisini aynı anda bulundurabilen kompleks kristal yapılar olarak tanımlanabilmektedir. Seramikler ısı ve elektrik iletiminde iyi olmadıkları için ısı ve elektrik yalıtım uygulamalarında kullanılabilir. Seramikler sürtünme gibi mekanik, korozyon gibi kimyasal aşınma durumlarına karşı dayanıklılık gösterebilmektedir. Seramik malzemeler kırılma için darbeye dayanım gerektiren yerlerde fonksiyonellikleri kısıtlanmaktadır. Bu açıdan seramikler, basma mukavemetleri iyi olmasına karşın plastik deformasyon davranışı göstermeksizin kırılırlar [40].

Seramiklerin yüzey pürüzsüzlüğü ve ıslatılabilirlik özelliklerinin iyi olması, malzemeyle doku arasında biyolojik tepki gelişmelerinin pozitif yönde ilerleme kaydetmesine neden olmaktadır [40].

Seramiklerin vücut tarafından biyomalzeme olarak kabul edilebilirliği iyi olmakla birlikte hücre ve doku büyümesine elverişli bölgeler halinde görev yapmaktadır. Polimerlere nazaran aşınma dirençlerinin ve metallerle göreyse kimyasal kararlılıklarının fazla olması, biyomedikal uygulama sahasındaki kullanım olanaklarını arttırmaktadır. Üretim şekilleri zorluklar içerse de uygun üretim parametreleri tespit edilerek gözenekli formda seramik malzemeler elde edilmekte ve söz konusu poröz yapılar, biyomedikal uygulama sahasında talep görmektedir [40].

2.6.2.1. Seramik Biyomalzemelerin Sınıflandırılması

Biyoseramikler vücut dokularıyla 3 şekilde reaksiyon verebilmektedir. Bunlar biyo inert, biyoaktif ve biyoemilebilirdir. Biyoseramik malzemenin cinsi ne olursa olsun hepsinin amacı, hasarlı dokuyu onararak ya da yerini alarak acıyı azaltma, iyileştirmeyi optimum seviyede tutma ve böylece kişinin sağlığına tekrar kavuşması sağlanmış olur [40].

2.6.2.1.1. Biyoinert Seramikler

Biyoinert seramikler yaklaşık olarak 40 yıllık bir araştırma-uygulama geçmişine sahip olmakla beraber ilk kullanımı Japonya'da kemik sabitleştirme çivileri ve kemik dolgu malzemesi olarak görülmüştür. Ortopedi alanına bakacak olursak seramik implant malzemeler ilk olarak Boutin tarafından uygulanmıştır. Biyoinert seramiklerin temelinde, vücut dokularıyla mekanik birleşme yeteneği yatmaktadır. Biyoinert seramiklerin çevresinde vücut dokularıyla temasa geçtikleri andan itibaren ipliksi bir kapsül meydana gelmeye başlar ve bu kapsül, malzemenin etrafını tamamen sarar. Bu ipliksi kapsülün toksik etkisi olmamakta ve malzeme ile dokular arasında morfolojik anlamda bir sabitlenme gerçekleşmektedir [40].

Önemli olan biyoinert seramik malzemeler aşağıda açıklanmıştır.

Alümina: Alüminyum oksit (Al_2O_3) daha sık kullanılan ismiyle alümina biyoinert seramiklerin en önemlisidir diyebiliriz. Alüminanın tek taraflı fazı olan $\alpha-Al_2O_3$, 'korundum' şeklinde isimlendirilmekte ve biyomalzeme olarak sık kullanılmaktadır. Korundum doğal kristal yapısında krom iyonu empüriteleri barındırırsa 'yakut', titanyum iyonu barındırırsa 'safir' ve klor iyonu barındırırsa 'zümrüt' ismini alır. Bu empürite çeşidine göre de malzemenin rengi değişmektedir. Zümrüt yeşil, yakut kırmızı, safir mavidir [40].

Zirkonya: Zirkonya oksit (ZrO_2) sık kullanılan ismiyle 'zirkonya', altın renkli alüminaya alternatif olarak gösterilen başka bir biyoinert seramiktir. Alüminaya göre daha az basma dayanımına, elastite modülüne, kararlılığa ve daha fazla kırılma tokluğuyla çekme dayanımına sahiptir. Bu özellikleri sayesinde iyi bir kompozit yapı oluştururlar. Zirkonyumun en önemli uygulama alanı kalça ve diş protezleridir. Yapısında radyoaktif element bulundurma tehlikesi zirkonyumun biyomalzeme olarak kullanım alanını daraltmaktadır. Radyoaktif elementlere uzun süreli maruz kalma durumunun ortaya çıkaracağı negatif halin ortadan kalkması için biyomalzeme üretiminde kullanılacak malzemenin bu bileşenlerden arındırılmış olması gerekir [40].

2.6.2.1.2. Biyoaktif Seramikler

Biyoaktif seramikler 1970'li yılların başlarında kendini göstermeye başlamıştır. Biyoaktif seramiklerin ilk kez fark edilmesi ve diğer çalışmalara temel oluşturması; Lary Hench'in, 1967 senesinde cam ve seramik malzemelerin bileşimlerini biyomedikal amaçlar için yaptığı araştırmalara dayanmaktadır. Biyoaktif seramik malzemelerin keşfi, biyo inert seramiklerin yetersiz olduğu dokuyla sıkı bağ kurabilme konusunda artık olumlu neticeler elde edilebileceğini göstermiştir [40].

Biyoaktif seramik malzemelerin fonksiyon prensibi, çevresini saran vücut dokularıyla direkt şekilde sıkı biyokimyasal bağ kurmaktır; böylelikle biyo inert seramiklerde görülen ipliksi kapsül meydana gelmesi gerçekleşmez. Biyoaktif seramiklerin biyolojik aktiviteleri yüksek olduğu için doku hücrelerinin içine doğru büyüme yetenek ve eğilimleri iyidir. Biyoaktif seramiklerin en önemli avantajlarından birisi de 'osteointegrasyon' yani kemik ile bütünleşme özelliğidir. Biyoaktif malzemeyle doku arasında ipliksi kapsül olmadığı için malzeme gevşek olmamakta, böylelikle gerilimleri çok daha iyi bir şekilde karşılamaktadır. Kemiği onarma, yenileme ya da destekleme gibi uygulamalarda malzemenin kemik dokusuyla aktif bağlar kurarak bir bütünlük oluşturabilmesi; vücudun tedaviye daha çabuk cevap vermesinde ve acının azalmasında, çabuk verim alınabildiği için gündelik yaşamın eskisi gibi sürdürülebilmesinde ve çok iyi biyouyumluluk sayesinde hastaya uzun süreli rahatlık kazandırmasında etkili olmaktadır. Biyoaktif seramiklerin en tanınmış olanı HA'dır. [40].

2.6.2.1.3. Biyoemilebilir Seramikler

Biyoemilebilir seramikler, vücuda yerleştirildiği zaman çevresinde ipliksi bir kapsül veya malzemeyle doku arasında bir arayüzey varlığı yoktur. Biyoemilebilir malzeme zaman içerisinde yerini etrafını çevreleyen vücut dokularına bırakır. Böylelikle dokudan ayıt edilemeyecek hal almaktadır. Biyoemilebilir seramik malzemelerin parçalandıklarında vücuda zarar verecek bileşenler bırakmayan malzemeler olduğunu; fakat bu parçalanma sürecinin aynı anda malzemenin mekanik bakımdan zayıflaması anlamına geldiğini belirtmek gerekir [40].

Biyomilebilir malzemelerin bozunma sürecini hızlandırıcı faktörleri aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.

- Malzemenin tane kristal boyutu ufalıp buna bağlı olarak yüzey alanının artması bozunma hızını artırır.
- Malzemenin kristalliği arttıkça ve kristal hataları arttıkça bozunma hızı artar.
- Malzemenin porozitesinin artması vücut sıvılarının malzeme derinliklerine daha hızlı ilerlemesini sağlayacağı için bozunma hızı artar.

Biyomilebilir malzemelerin bozunma sürecini yavaşlatıcı faktörleri aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.

- HA yapısında F^- iyonlarının yer alması yapıya kararlılık kazandıracığı için çözünme kinetiğini yavaşlatmaktadır.
- ‘Çift fazlı bileşikler’ olarak isimlendirilen β -TCP/HA (ya da α -TCP/HA) kombinasyonlarında β -TCP bileşeninden daha az olması, emilebilirliği azaltmaktadır [40].

2.6.3. Polimer Biyomalzemeler

Biyouyumlu olmaları, esneklikleri, fonksiyonel grupların elde edilebilmesi, yüzey değişkenliği, düşük ağırlıklı olmaları ve doğal yumuşak olmaları özelliklerinden dolayı kullanılmaktadır [41]. Farklı biyomedikal uygulamalarda polimer biyomalzemelerin vücut pH'ında belli polimer malzemelerin çözülebilir derecesi azaltılabilir. Bunun yanı sıra polimer malzemenin tasarlanılabilir esnek yapısından dolayı tatmin edici bir özelliği de vardır. Polimer malzemeler suyla temas ettiğinde hidroliz altında kimyasal bağlanma içerebilir ve enzimatik yolla ya da hücresel yolla derecesi azalabilir. İlk sentetik polimer olan PMMA (Polimetilmetakrilat) 1937 senesinde klinik olarak uygulanmıştır. Polimer malzemeler 2 tip kategoriye ayrılmış olabilir. Nonbiodegradable polimerler ve çevresine zararı olmayan polimerler. Biodegradable polimerler yani biyolojik olarak parçalanan polimerlere örnek olarak jelatin, kollajen, poliaktikolikolikasit (PLGA) ve poliaktikolikasit (PLA) verilebilir. Polietilen (PE) ve PMMA non-biodegradablere

(biyolojik olarak parçalanamayan) örnektir. Polimerik malzemelerin mekanik özellikleri Tablo 2.5.'de verilmiştir [42].

Tablo 2.5. Polimerik malzemelerin mekanik özellikleri [42]

Malzeme	Elastik Modül (GPa)	Çekme Mukavemeti (MPa)
Poliyeten	0,88	35
Poliüretan	0,02	35
Polietrafloretilen	0,5	27,5
Poliasetal	2,1	67
Polimetilmetha akrilat	2,55	59
Poliyeten terephtalat	2,85	61
Poliether etherketon	8,3	139
Silikon rubber	0,008	7,6
Polisülfan	2,65	75

2.6.4. Kompozit Biyomalzemeler

Farklı kimyasal yapıda olan 2 veya daha fazla malzemenin, sınır ve özelliklerini muhafaza ederek meydana getirdiği çok fazlı malzeme kompozit olarak tanımlanabilir. Böylelikle kompozit malzeme, kendisini meydana getiren bileşenlerden birisinin tek başına sahip olmadığı özelliklere sahip olur. Kompozit, “matris” adı verilen bir malzeme içine çeşitli güçlendirici malzemelerin katılmasıyla hazırlanır. Matris olarak çeşitli polimerler, güçlendirici olarak ise çoğunlukla cam, karbon veya polimer lifler, bazen de mika ve çeşitli seramikler kullanılır. Kompozit malzemeler düşük elastite modülü ve yüksek dayanıma sahip oldukları için, ortopedik uygulamalarda özellikle kullanılmaktadırlar. Bunun yanı sıra, kompozitin bileşiminde değişiklik yapılarak, implat malzemenin vücut içerisindeki kullanım yerlerine göre fizyolojik ve mekanik şartlara uyum sağlaması kolay hale getirilebilir. Kompozitlerin, homojen malzemelere oranla, yapısal uyumluluğun sağlanması bakımından daha avantajlı olduğu söylenebilmektedir. Polimer kompozit malzemelerin sağlayabileceği diğer üstünlükler, korozyona direnç, metal yorgunluk durumunun ve metal iyonlarının salınımının görülmemesi ve kırılma dayanımının azalması

şeklinde sıralanabilir. Metal iyonlarının salınımı, implant malzemeyi zayıflatmanın yanı sıra, alerjik reaksiyon durumlarına da sebep olmaktadır. Kompozit malzemeler, diş hekimliği ve ortopedi dışında, yumuşak doku implantı olarak da kullanım alanına sahiptir. Polimer kompozit malzemeler, manyetik özellik taşımadıkları için, manyetik rezonans (MR) ve tomografi (CT) gibi modern tanı sistemleri ile uyum içerisinde. Metal alaşımları ve seramikler radyo-opak olduklarından dolayı X ışınları radyografisinde sorun oluştururlar. Aslında kompozitlerde radyo-şeffaflık ayarlanabilir. Hafiflikleri ve üstün mekanik özellikleri göz önüne alınacak olunursa, kompozit malzemeler bu tür görüntüleme cihazlarının yapısal bileşenleri olarak son derece uygundur [32].

2.7. Biyouyumluluk

Biyouyumluluk ve biyomalzeme kavramları bir malzemenin biyolojik anlamda performans durumunu tanımlamak amacıyla kullanılmaktadır. Bir malzemenin biyouyumluluğu en önemli özelliğidir [43].

Biyomalzemenin vücutta başarılı bir şekilde uygulanabilmesi, malzeme özellikleri, biyouyumluluk durumu, tasarım, hastanın sağlık durumu, cerrahın uyguladığı teknikler, hastanın aktiviteleri gibi mühendis kontrolünde olmayan durumlara da bağlıdır. Eğer bir implantın başarısız olma ihtimaline (f) denilirse, güvenilirlik (r) şu şekilde ifade edilebilir [43].

$$r=1-f \quad (2.1.)$$

Eğer, birden fazla hata ihtimali (mod) varsa, toplam güvenilirlik (rt) münferit güvenilirlik cevaplarının çarpımına eşittir [43].

$$rt=r_1r_2x\dots r_n \quad (2.2.)$$

Hata kodlarından biri (ör. implant kırılması) çok iyi kontrol altında tutulabilse bile (münferit güvenilirlik değeri bire eşit), enfeksiyon gibi bir çok hata faktörü malzemenin toplam güvenilirlik durumunu önemli bir derecede etkileyebilir [43].

Biyouyumlu malzemeler, etrafındaki yapılara zarar getirmez, normal olmayan iltihap oluşturan tepkilere sebep olmaz, alerjik ya da bağışıklık sistemini etkileyecek reaksiyonlara neden olmaz ve kansere neden olmazlar [43].

Biyomalzeme kullanılarak imal edilmiş bir implantın işlevselliğinde önemli olan diğer biyouyumluluk parametreleriye tokluk, yorulma ve mukavemet özellikleri gibi mekanik özellikler; eğer malzeme cilt, göz ya da dişlerde kullanılacak ise uygun yoğunluk ve uygun optik özelliklerdir. Söz konusu olan implantın üretilebilirliği, sterilize edilebilir olması, uygun mühendislik tasarımı ve uzun zaman muhafaza edilebilme koşulları da göz önüne alınmalıdır [43].

2.8. Hidroksiapatit Kaplama Yöntemleri

İmplant malzemelerin seramik malzemeler ile kaplanmasında çeşitli yöntemler mevcuttur. Bunlara; sol jel, biyomimetik, elektroforez, PVD (physical vapour deposition-fiziksel buhar biriktirme), CVD (chemical vapour deposition-kimyasal buhar biriktirme) lazer, iyon ışını, plazma spreyleme, vakum plazma, HVOF (high velocity oxygen fuel thermal spray process-yüksek hızlı oksijen yakıt termal sprey prosesi), daldırma yöntemleri verilebilir. Aşağıda bunlardan en sık kullanılan biyomimetik, sol jel ve plazma sprey yöntemleri anlatılacaktır [39].

2.8.1. Biyomimetik Yöntem

Biyomimetik, apatit polimer ve apatit metal kompozit malzemelerin hazırlanması için geliştirilmiş olan bir prosestir. Bir dizi organik polimerler ve metaller biyolojik olarak, aktif kemiğe benzeyen apatit oluşumunu başlatabilmek amacıyla, TiOH, SiOH ya da TaOH gibi yüzey fonksiyonel gruplarıyla fiziksel işlem ya da kimyasal işlem adsorpsiyon yoluyla birleşirler [39].

İmplant malzemelerin insan mekanizmasına uygunluğunu ve uyumunu görebilmek amacıyla geliştirilen suni malzemeler, in-vivo yöntemler (yaşayan hayvan organizmasında) ve in-vitro testler (YBS) ile teste tabi tutulmaktadır [39].

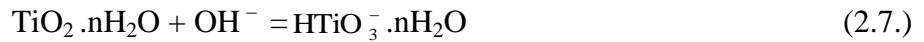
Biyomimetik metotla hidroksiapatit üretim yöntemi; biyouyumlu ortamda (pH=7,4 ve insan vücut sıcaklığı 37 °C koşullarında) kimyasal çöktürme metodu kullanılarak yapay beden sıvısı içinde kalsiyum fosfat kaplama işlemi; yapay beden

sıvısının hazırlanması, kimyasal işlem, ısıtma işlemi ve yapay beden sıvısı içerisinde bekletme basamaklarından meydana gelmektedir. Yarı kararlı tampon çözelti olarak bilinen ve iyon konsantrasyonu bakımından, insan kan plazmasına eşdeğer kimyasal yapıda olan YBS; KCl, NaCl, HCl, CaCl₂ • H₂O, NaHCO₃, Na₂HPO₄ • 2H₂O, MgCl₂•6H₂O, (CH₂OH)₃CNH₂, Na₂SO₄ kimyasalları kullanılarak hazırlanmaktadır [3].

Metal yüzeyinde apatit oluşum mekanizması şu şekildedir: Titanyum metali, çoğunlukla pasif bir titanyum oksit tabakasıyla kaplı olduğu için kimyasal bakımdan dayanıklıdır. Alkali çözelti içinde şu şekilde tepkimeye girer: ilk olarak pasif titanyum tabakası olan TiO₂,



tepkimesini verir. Daha sonra alt tabakadaki Ti,



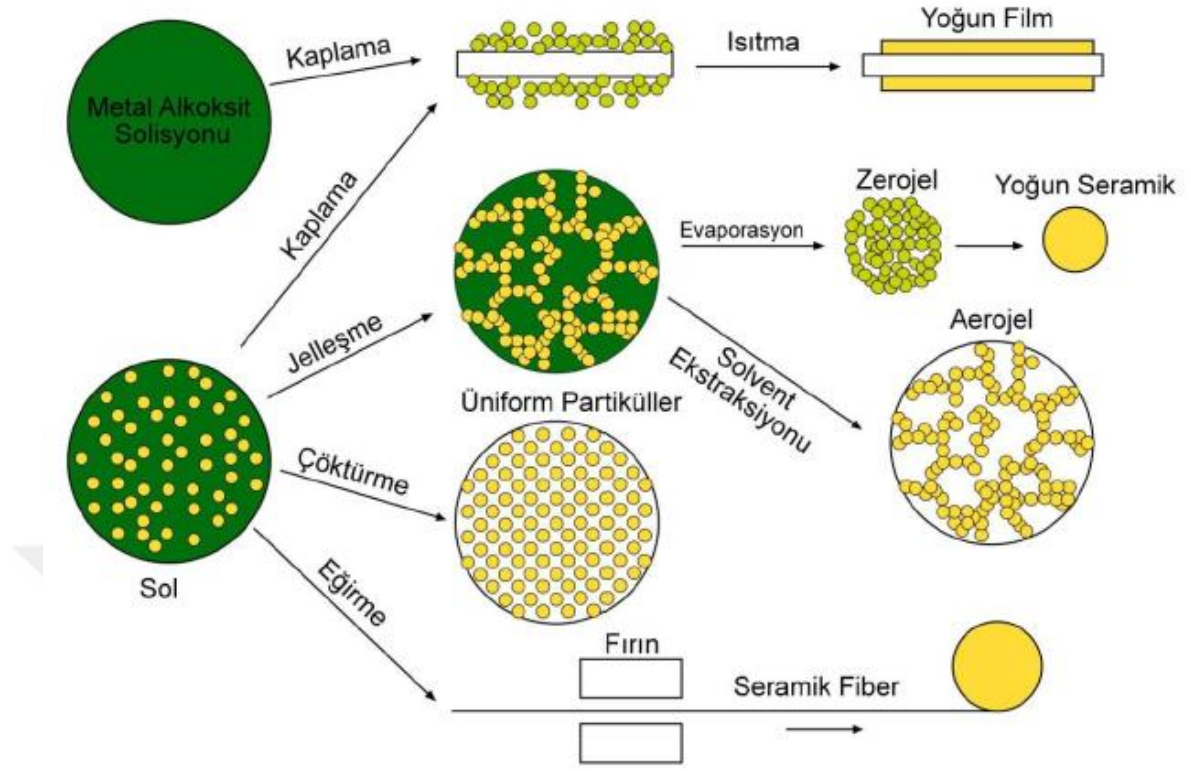
tepkimesini verir [3].

2.8.2. Sol Jel Yöntemi

Sol jel yöntemi; kompozit, seramik, cam malzemelerin üretim tekniğine dayanan farklı uygulama alanlarına yönelik üretim yöntemidir. Ebelman tarafından 1946 senesinde tesadüf eseri hazırlanmış olan bu karışım diğer bilim adamları tarafından o dönemde ciddiye alınmamıştır. 1939 senesinde Geffcken tarafından sol jel yöntemi ile ince film oluşturulabileceği fikri ortaya atılmıştır. Bu yöntem 1950'li senelerden sonra sık kullanılan bir yöntem olarak bilinir [44].

Sol jel yapının kolloid durumu yalnız kimyasal ve fiziksel özellikleri dışında malzeme üretmede ve geliştirmede geniş bir olasılık sunar. Sol jel yöntemi polimerizasyon üstüne kurulmuştur. Bir çözücüde yer alan metal okso polimer yapıların büyüyüp gelişmesiyle makro molekül elde edilen bir yöntemdir. Önce bir molekülden başlanarak kimyasal dizaynla kontrol edilen hidrosilasyon-kondenzasyon reaksiyonlarından makro moleküller bir oksit ağı meydana getirir. Bunun sonucunda, metaloksitle sol ve jelleri sentezlenmektedir. Sol jel yönteminin ilerlemesi günümüzde nano yapı ilerlemesine doğrudur. Metal tozları ya da metal alkoksit çözeltileri, hidroksitler, nitratlar ve oksitler gibi inorganik bileşiklerin belirli oranlarda asit ve suyla birleştirilmesiyle bir solüsyon oluşturulmasıdır. *Sol*; sıvının içinde kolloidal katı tanecik yapıların kararlı bir süspansiyonudur. Bu katı tanecikleri, yerçekiminden daha büyük dispersiyon kuvvetlerinden sorumlu olduğu için yeterince küçük olması gerekir. *Kolloid*; olarak tanımlanan tanecikler gözle görülemeyecek kadar küçük 500 nm ve daha küçük boyutlara sahip taneciklerdir. Normal optik mikroskop ile dahi tanecikler görülmezler. Bunun nedeni maksimum boyutlarının ışığın dalga boyuna eşit olmasıdır. Solüsyonun belirli sıcaklıklarda karıştırılması neticesinde birbirini takip eden kimyasal reaksiyonlar meydana gelir. Solüsyondaki taneciklerin sahip olduğu yüzey yüklerinin elektrokimyasal etkileşimleriyle gittikçe büyüyen ve sistemdeki bütün noktalara ulaşarak komple jel yapıdaki bir ağ oluşmasına *jelleşme* denir. *Jel*; koloidal parçacıkların çöktürülmesi ile elde edilen ve bol miktarda su içeren çökeleklerdir. Jel sıvı ve katı fazın arasında bir ara fazdır. Bütün sol jel proseslerinde diferansiyel viskozite proses sırasında aniden artar ve viskozitedeki bu artış jelleşme başlangıcı olarak adlandırılır [44].

Bu prosesin çalışma prensibi birkaç aşamadan meydana gelmektedir. Öncelikle çok saf olan çıkış maddelerinin homojen şekilde çözeltileri hazırlanır. Gerekli maddelerin ilavesi yapılarak bu çözelti sol haline getirilir. Daha sonra sol üzerinde kondenzasyon reaksiyonları meydana getirilerek jel durumuna geçmesi sağlanır. Bu jel malzemenin uygun işlemlerden geçirilmesiyle tasarlanan malzemeye ulaşılır [44]. Şekil 2.5.'de Sol Jel yönteminin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.5. Sol jel yönteminin şematik gösterimi [44]

Sol jel için avantaj ve dezavantaj oluşturan özellikler vardır ve aşağıdaki gibidir. Saf olarak kullanılan maddelerin sıvı çözeltilerin çözeltileri kullanılır. Bu nedenden dolayı homojenlik moleküler düzeyde sağlanır. Ürün başlangıç maddelerinin saflaştırılması neticesinde büyük saflıkta elde edilir. Yüksek sıcaklık yerine düşük sıcaklık değerlerinde çalışılması oluşabilecek faz değişimlerini ortadan kaldırır. Proses için atmosferik basınç ve normal kaplar yeterli olur. Organik çözücüler kullanılır. Organik çözücülerin kullanılmasının sebebi düşük sıcaklıklarda çalışması olup organik moleküllerin veya boyar maddelerin oksit jel ağına kolayca sokulmasını sağlar. Organik grup jelleşme neticesinde değişmeden kaldığından eşsiz yeni polimerler verebilir. Viskozitelerinin düşüklüğünden dolayı ince kaplama filmlerden hazırlanmasını kolaylaştırır. Bu sayılanlar avantajları arasında gösterebilir. Oksit ağının yapısında çok sayıda gözenek bulunması ve bunların kontrol edilmemesi durumunda problemler ortaya çıkmaktadır. Ortamda oluşabilecek organik ve hidroksil kalıntıların uzaklaştırılması zorluğu doğmaktadır. Jelleşme ya da

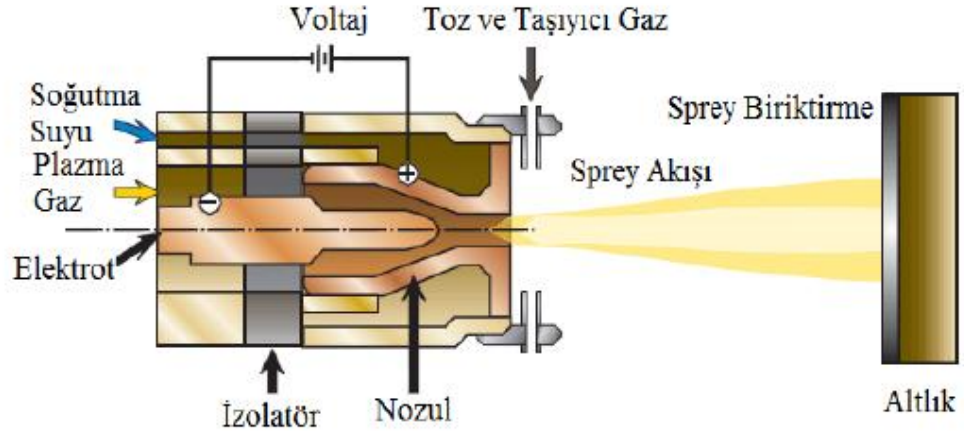
jellerin kurutulması esnasında büzülmenin meydana gelmektedir. Bu sayılanlar da sol jel yönteminin dezavantajları arasında gösterilebilir [44].

2.8.3. Plazma Sprey Yöntemi

Plazma spre yöntemi, termal spre y ailesinin alt grubudur. 1930 senesinde Reineke tarafından DC plazma spre y teknolo jisi tasarlanmış ve Amerikan Őirketleri tarafından 1950'lerin sonlarında geliştirilmiş bir yöntemdir. 1960'lı yıllarda ilk endüstriyel uygulamalar görülmüştür [45, 46]. HA kaplamalarsa 1980'lerin ortasında ilk olarak ortopedide ve diş hekimli ğinde metalik implantlar üstüne uygulanmıştır [47].

Yapay eklemlerin performansını arttırmada plazma kaplama teknolojilerinin etkili oldu ğu kanıtlanmıştır. Plazma kaplamanın, korozyon, aşınma direnci ve yorulma dayanımı gibi yük taŐıma kapasitesi önemli olan yapay eklemlerin performansını arttırabildi ği Hong Liang ve arkadaşları tarafından belirtilmektedir [34].

Plazma spre y tekni ği, pŐkrterek biriktirme amacıyla hazırlanan altlık malzeme üzerine erimiŐ, yarı erimiŐ durumda farklı metalik olmayan ya da metalik kaplama uygulamaları grubu için genel bir tanımdır. Yarı ergimiŐ ya da ergimiŐ hale gelen partiküller, kullanılan gazlar ve atomize jetlerle önceden hazırlanmış yzeyeye do ğru hızla yönlendirirler. Bu partiküllerin yzeyeye çarpması sonucu ara yüzeyde mekanik bir ba ğlanma meydana gelir. Yönlendirilmiş olan partiküllerin üst üste çarpması ve birbirine ba ğlanmasıyla kaplama yapısı oluşur. İnce yapılmış bu partiküller çok hızlı so ğuyarak ani bir Şekilde altlık yüzeyinde katılaŐırlar. Bunun sonucunda pŐkrtme işlemi tamamlanmıŐ olur. Şekil 2.6.'da plazma spre y yöntemi grlmektedir [34].



Şekil 2.6. Plazma sprej yöntemi [48]

Plazma sprej yönteminde son senelerde robot teknolojisinin gelişmesiyle kayda değer gelişmeler görülmektedir. Bu tür sistemlerde, püskürtme hızı, mesafesi ve açısı gibi parametreler kaplama işlemi süresince sabit kalabilmektedir. Bu teknoloji kullanılarak daha yoğun ve verimli kaplamalar üretilebilmektedir [48]. Şekil 2.7.'de robot teknolojisiyle plazma sprej işlemi gösterilmiştir [34].



Şekil 2.7. Robot teknolojisiyle plazma sprej işlemi [34].

Plazmanın 2 tane önemli avantajı vardır: İlki yüksek sıcaklık, ikinci olarak da maddelere daha iyi ısı transferi sağlanmasıdır [34].

Plazma için gerekli olan enerjiyi gaz kütlesine ısı, ışın, mekanik, elektrik ve manyetik enerjisi şeklinde vermek mümkün olmaktadır. En önemli yöntem olan ve yaygın olarak kullanılan yöntem elektrik enerjisiyle plazma elde edilmesidir. Gaz kütlesine enerji bu yöntemle elektrik boşalması şeklinde verilmektedir. Plazma oluşumunu anlayabilmek için elektrik boşalma mekanizmasını iyi bilmek gerekir [34].

2.8.3.1. Plazma Gazları

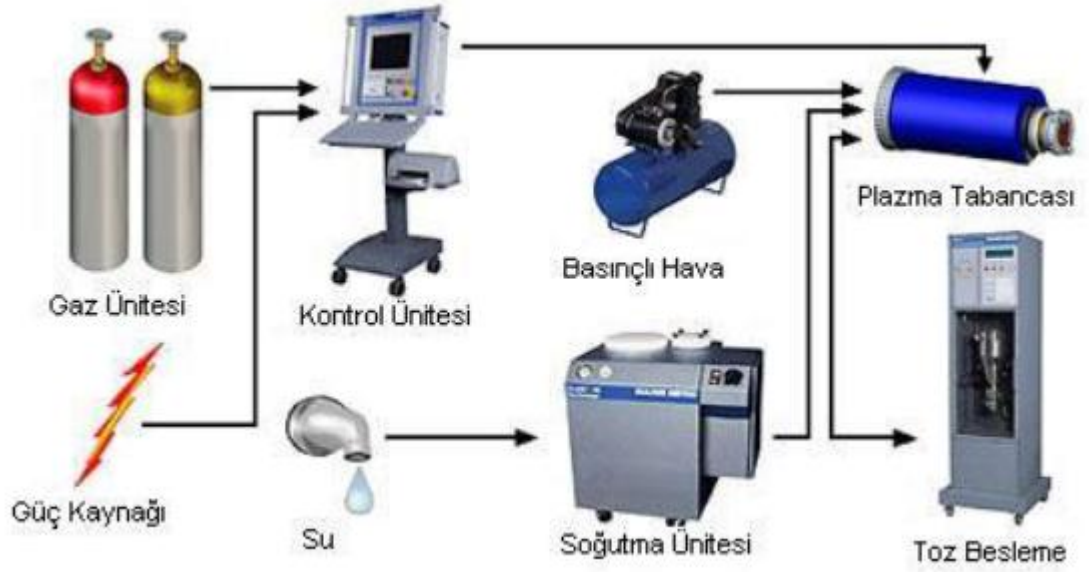
Plazma gazının işlevi, malzemeyi ısıtmak, parçacıkların hareketini hızlandırmak ve kaplamanın yüzeyine taşımaktır. Bununla birlikte parçacıkların etrafını sararak atmosferin kimyasal etkisinden sıcak yüzeyi koruma fonksiyonu da vardır. %5-25 oranında azotla karıştırılan hidrojen atmosferik oksijenle yanarak iyi bir koruyucu olur. Plazma torcundaki gaz ortamı; elektrotları oksitlenmekten koruma, plazma oluşturma ve soğutma işlevlerini sağlar. Bu yöntemde kullanılan gazlar, farklı iyonlaşma özelliği gösterdikleri ve farklı ısı kapasitelerine sahip oldukları için önemlidir. Hidrojen, helyum, argon ve azot gazları plazma gazı olarak kullanılmaktadır. Plazma gazlarının karışım durumunda kullanılmasının amacı, plazma alevinin hızını ve entalpisini arttırmaktır [34]. Plazma gazlarının temel, kimyasal ve fiziksel özellikleri Tablo 2.6.'da verilmiştir.

Tablo 2.6. Plazma gazlarının temel, kimyasal ve fiziksel özellikleri [34].

Özellikler	Plazma Gazları			
	Argon	Helyum	Azot	Hidrojen
Relatif Mol Ağırlığı	39,944	4,0002	28,016	2,0156
Spesifik Ağırlık; 0 °C, 100 Pa (kg/m ³)	1,783	0,1785	1,2505	0,0898
Termal İletkenlik Katsayısı, 0 °C (W/m.K)	0,01633	0,14363	0,0238	0,1754
Spesifik Isı Kapasitesi, 20 °C (kJ/kg.K)	0,511	5,233	1,046	14,268
Sıcaklık (° K)	14000	20000	7300	5100
Ark Voltajı (V)	40	47	60	62
Ark Girişi (kW)	-	50	65	120
İyonizasyon Potansiyeli (V)	15,7	24,05	14,5	13,5
İlk Kademe	27,5	54,1	29,4	-
Son Kademe				

2.8.3.2. Plazma Sprey Kaplama Sistemi

Plazma sprej yöntemiyle kaplamanın gerçekleştirildiği sistem; toz besleme ünitesi, güç ünitesi, gaz besleme ünitesi ve püskürtme tabancasından oluşmaktadır. Bu yöntemde DC elektrik arkı, nozulla elektrot arasında meydana gelir. Soy gaz (genelde argon) ya da soy gaz karışımlarıyla güç arttırmak için az miktarda ilave edilen hidrojen gazı, plazma jeneratörünün ark bölgesine gönderilir ve elektrik arkıyla ısıtılır. Gaz karışımı, yaklaşık olarak 8000 °C'ye kadar ısıtılarak iyonize edilir. Böylelikle, yüksek sıcaklık plazma hüzmesi tabancasının nozulundan çıkar. Bu düzenekte, seramik tozları plazma alevine, taşıyıcı gaz aracılığıyla süspansiyon şeklinde beslenir. Yüksek sıcaklıkla eriyen tozlar, kaplama olacak yüzeye hızlı bir şekilde çarparak katılaşmaktadır. Bu yöntem sonunda ortaya çıkan kaplamanın yapısı, ince ve tabakalıdır. Bazı kaplamalarda hızlı katılaşma neticesinde amorf yapı oluşmaktadır [34]. Şekil 2.8.'de plazma sprej sisteminin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.8. Plazma sprey sistemi şematik gösterimi [34].

2.8.3.3. Plazma Sprey Kaplamanın Kullanım Alanları

Plazma sprey yöntemi, uzay ve uçak endüstrisinde kullanılan yüksek sıcaklıkla oksidasyonundan korunması gereken materyallerin seramikle kaplanmasında ilk çözüm olmuştur. Uçak ve gaz türbin motorlarında türbin yanma odaları ve kanatlarında verimliliği arttırmasına ek olarak türbinin ömrünü de arttırmıştır [34].

Kullanıldığı endüstri alanlarında plazma püskürtme sistemiyle alaşım, metalik, intermetalik, oksitli, plastik, karbürlü, nitrürlü seramik ya da sermet gibi kompozit esaslı kaplamalar çok katmanlı ya da tek katmanlı olarak uygulaması gerçekleştirilebilmektedir [34].

Başlıca kullanım alanları:

- Otomotivde, dizel motorların piston başlıklarında, subop yüzeyleri ve silindir kapaklarının seramik kaplamalarında,
- Kimya endüstrisinde, petrol arama ve sondaj çalışmalarında kullanılan takımların Cr_2O_3 (krom oksit) kaplamalarında,

- Uzay ve havacılıkta, gaz türbin motorları, türbin kanat ve yanma odaları kaplama uygulamalarında,
- Demir-çelik endüstrisinde, sürekli tavlama prosesde kullanılan soğutma silindirlerinde,
- Tıp ve biyomedikal uygulamalarda, vidalar, implantlar, kalça protezleri, diz eklemleri gibi biyomalzemeler ve ortopedik amaçlı kullanılan implantların HA ile kaplamalarında,
- Ambalaj baskı işlemlerinde kullanılan Anilox merdanelerin ve korona silindirlerin kaplanması ve kâğıt sanayisinde kullanılan Yankee kurutucularının kaplamalarında,
- Tekstilde sarma ve çekme makinelerinde kullanılan iplik yönlendirme kılavuzları, galetler gibi akşamların kaplanmasında,
- Nükleer endüstrisinde tokamak füzyon cihaz parçalarında,
- Günlük hayatımızda kaygan ütüler, yapışmayan tavalar ve elektrikli ocak üstleri olarak sıralanabilir [34].

2.9. Kemiğin Özellikleri

Kemiğin dokusunun onarımının yapılabilmesi için; iskelet sisteminin fizyolojisinin, anatomisinin ve histolojisinin ayrıntılarıyla iyi bilinmesi gerekir. Kemik dokusu organizmadaki diğer bağ dokuları gibi hücrelerden meydana gelmiştir. Yapısında bulunan kalsiyum nedeniyle sertleşmiş bir destek dokudur. Kemik dokusu beslenme, endokrin, metabolik ve mekanik şartlara çok duyarlı bir doku olduğu için aktif doku olma özelliğindedir. Kemik dokusu, inorganik ve organik komponentlerden meydana gelmiştir [49, 50].

Kemiğin organik kısmı kollajen liflerden, protein ve glikozaminoglikanlardan meydana gelen temel maddelerden oluşmuştur. Gelişmiş olan bir kemiğin dokusunda lifler paralel ve belirli aralıklarla, aralarında porlar olacak şekliyle yerleşmiştir ve aralarında hidroksiapatit kristalleri vardır. Kemiğin organizma içerisindeki fonksiyonunu tam anlamıyla yerine getirebilmesi doku yapısındaki inorganik, organik materyalin ve matriksin uyumlu birlikteliğiyle alakalıdır [51].

Kemiğin inorganik yapısı sitrat, kalsiyum, magnezyum, fosfat gibi grup veya elementleri içermektedir. Kalsiyum ve fosfat HA kristalleri şeklinde ve kollajenlerin yanında amorf maddeyle birlikte iç içe organize olmuşlardır. Hidroksiapatitin kemikteki önemi, kollajenler ile birlikte kemiğin dayanıklılığını ve sertliğini sağlamaktır [51]. Tablo 2.7.'de kemiğin bileşimi verilmiştir.

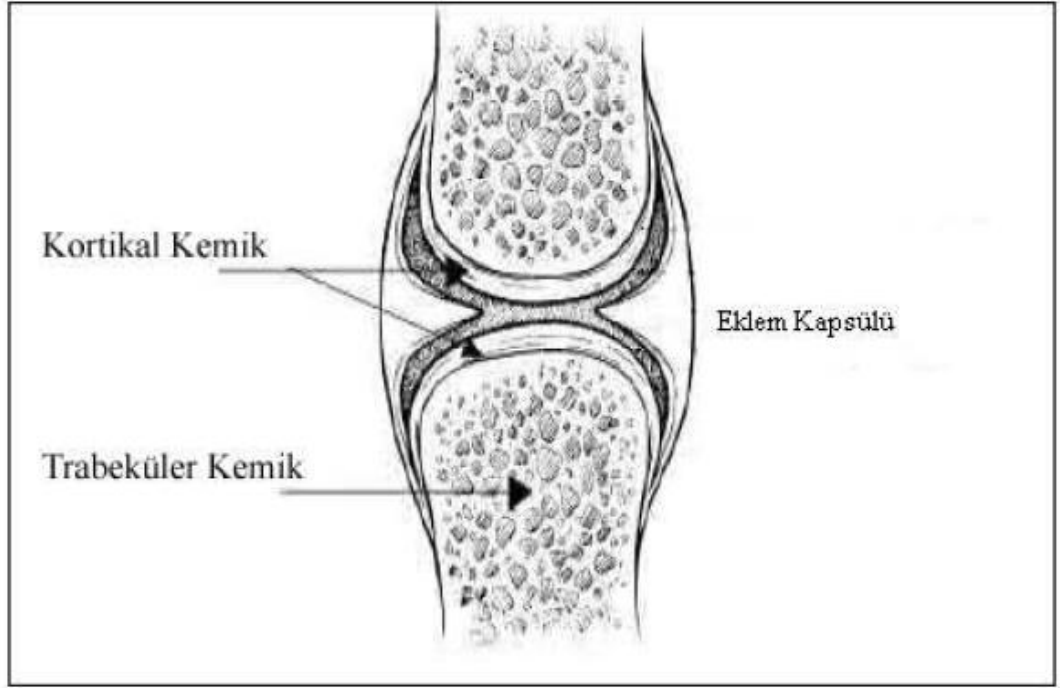
Tablo 2.7. Kemiğin bileşimi [52]

İnorganik faz	%w	Organik faz	%w
HA	~60	Kolajen	~20
Karbonat	~4	Su	~9
Sitrat	~0.9	Diğer proteinler	~3
Sodyum	~0.7	Diğer: Polisakkartiler, lipitler, sitokinler	
Magnezyum	~0.5		
Diğer: Cl ⁻ , Fl ⁻ , K ⁺ , Sr ⁺² , Pb ⁺² , Zn ⁺² , Cu ⁺² , Fe ⁺²		Kemik hücreleri: Osteoblast, osteosit, osteoklast	

İskelet sistemindeki kemikler iki grupta ele alınabilir. Bunlar trabeküler ve kortikal kemiklerdir. Kortikal kemiğin yoğunluğu trabeküler kemikten çok daha fazladır [53]. Şekil 2.9.'da kortikal kemik ve trabeküler kemiğin şematik gösterimi mevcuttur. Tablo 2.8.'de ise bu kemiklerin mekanik özellikleri verilmiştir.

Tablo 2.8. Kortikal ve trabeküler kemiklerin mekanik özellikleri [53]

Kemik Tipi	Yoğunluk (g/cm³)	Basınç Dayanımı (MPa)	Elastik Modül (GPa)
Kortikal Kemik	1,8-2,2	160-170	7-30
Trabeküler Kemik	0,3-1,9	40-60	0,05-0,5



Şekil 2.9. Kortikal ve trabeküler kemiğin şematik gösterimi [53]

Kemiğin yapısında farklı görevleri olan kemik hücreleri vardır. “Osteoblastlar”, yeni kemik matrisinin sentezinde görevli kemik hücreleridir. Mineral ve kalsiyum depolanmasını kontrol ederler. Osteoblastlar yeni kemik dokusunun yüzey kısmında bulunurlar. “Osteositler”, gelişimini tam olarak tamamlamış osteblast hücreleridir. Kemiğin iç bölümünde bulunurlar. “Osteoklastlar”, kemik yıkım işlemini sağlayan hücrelerdir. Rezorplanan kemiklerin etrafındaki kemik minerallerinin yüzey kısmında bulunurlar. “Osteoprogenitörler”, olgunluğa ulaşmamış hücrelerdir. Bu hücreler değişime uğrayarak osteoblastları oluşturur. Bu kemik hücreleri birlikte işlev görerek, kemik gelişimi, kemik oluşumu ve hasarlı kısımların onarılarak iyileştirilmesi gibi görevleri üstlenirler [53].

3. DENEYSEL KISIM

3.1. İmplant Malzeme Seçimi

Deneyde implant malzeme olarak kaplama işleminde sıkça kullanılan Ti6Al4V altlık malzemesi kullanılmıştır. Altlık malzemelerin boyutları 10x10x1,2 mm ebatlarında ve ASTM F 1044-99 ve F 1658-95 standartlarına uygun Ø19x25,4 ve Ø28x25,4 mm boyutlarındadır. Tablo 3.1.'de malzemenin kimyasal kompozisyonu, Tablo 3.2.'de mekanik özellikleri verilmiştir.

Tablo 3.1. Ti6Al4V malzemesinin kimyasal kompozisyonu (ASTM F 1044-99) [54]

Element	%
Ti	Kalanı
C	0,005
N	0,003
Fe	0,1
O	0,09
V	3,87
Al	6,21
H	<,0005
Y	<,001
Diğer	<,3

Tablo 3.2. Ti6Al4V malzemesinin mekanik özellikleri (ASTM F 1658-95) [55]

Malzeme	Ti6Al4V
Çekme Gerilmesi (MPa)	960
Akma Gerilmesi (MPa)	883
Büzülme Oranı %	50
Uzama Oranı %	13

3.2. Kaplamanın Hazırlanışı

Kaplamaya hazırlık safhasında ilk olarak Ti6Al4V alaşımlı altlık malzemeler 240 incelikte zımpara ile zımparalanmıştır. Bu zımpara işlemi için kullanılan cihaz Şekil 3.1.'de zımpara sonucu malzeme yüzeyleri Şekil 3.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Zımparalama ve parlatma cihazı (Buehler-Metaserv R-31301)



Şekil 3.2. Zımparası yapılmış malzemeler

Zımpara işlemi yapılan malzemelerin yüzeyleri saf su ile yıkandı. Daha sonra mevcut olabilecek yağ, leke gibi kalıntıları iyice temizlemek için asetona sokuldu ve tekrar saf su ile yıkandı. Şekil 3.3.'de malzemelerin aseton içerisindeki bir görüntüsü verilmiştir.



Şekil 3.3. Aseton içerisindeki malzemeler

En son olarak saf su ile yıkadığımız malzemeler son temizlik işlemi için ultrasonik banyoya koyuldu. Ultrasonik banyo için kullanılan cihaz Şekil 3.4.'de verilmiştir.



Şekil 3.4. Ultrasonik banyo (Bandalin-Sonorex)

Ultrasonik banyoda temizlenen altlıklar 100 mL 5M NaOH+ 0,5 mL %35'lik H₂O₂ çözeltisi içine yüzey aktifliğinin sağlanması, sodyum titanat hidrojelli yapının oluşması için 40 °C sıcaklıkta 24 saat tutulmuştur. Şekil 3.5.'de kullanılan etüv verilmiştir.



Şekil 3.5. Etüv (Nüve-Sterilizer)

Literatürde yüzey aktifleştirmek için hazırlanan reçetelerde sadece NaOH kullanılarak başarı sağlanmıştır. Aydın'ın yaptığı çalışmada NaOH'e ek olarak H₂O₂ katılınca yüzey aktifleştirmenin daha iyi ve kısa sürede gerçekleştiği tespitine dayanarak aktifleştirme için NaOH + H₂O₂ kullanıldı [3]. Malzemelerin kostik banyosundaki görüntüleri Şekil 3.6.'de verilmiştir.



Şekil 3.6. Kostik banyosundaki altlıkların görüntüsü

Yüzey aktifleştirilmesinden sonra altlıklar saf su ile yıkandı. Yıkanan altlıklar kuruması için 60 °C'de etüvde kurumaya bırakıldı.

Malzemeler kuruduktan sonra hava temasının kesilmesi amacıyla alüminyum folyoya sarılıp ısıtılma hazır hale getirildi. Şekil 3.7.'de alüminyum folyoya sarılmış şekliyle verilmiştir. Daha sonra malzemeler fırına koyularak sıcaklık 600 °C'ye getirilmiştir. Bu sıcaklıkta malzemeler 1 saat tutularak tekrar oda sıcaklığında soğutulmuştur. Şekil 3.8.'de kullanılan fırının resmi verilmiştir.



Şekil 3.7. Isıl işlem için alüminyum folyoya sarılmış altlıklar

Isıl işlem sonucunda, yüzeyde bulunan sodyum titanat hidrojeni, suyu alınmış ve stabil sodyum titanata ($\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$) ve rutile anatase TiO_2 ' ye dönüşmüştür. Oluşan bu yapı, yüzeyde apatit çekirdeklenmesini tetiklemektedir [3].



Şekil 3.8. Isıl işlem fırını (Nabertherm N50)

YBS için Tablo 3.3.'de verilen miktarlardaki tuzlardan 2L çözeltilde ilk 6 sıradaki tuzlar 1,5 L saf su içinde 2L'lik beherde magnetik karıştırıcıda karıştırılarak çözülmüştür. Çözeltide kullanılan kimyasallar merck firmasının ürünleridir. Çözeltideki iyon konsantrasyonu insan kan plazmasındaki iyon konsantrasyonlarıyla aynı olup literatürde yapılan diğer çalışmalarla birlikte Tablo 3.4.'de verilmiştir.

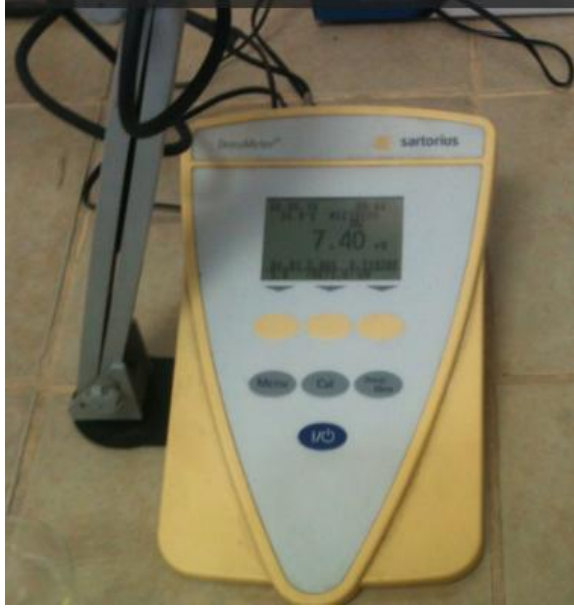
Tablo 3.3. YBS'deki inorganik tuzlar ve miktarları (toplam hacim=2L)

Kimyasal Madde	mg / mmol	Kandaki	Miktar	mmol / L
		mmol / L	(mg / 2L)	
<i>KCl</i>	74,55	5,0	746,0	K ⁺ : 5; Cl ⁻ : 5
<i>NaCl</i>	58,44	90,0	10519,2	Na ⁺ :90; Cl ⁻ :90
<i>Na₂HPO₄·2H₂O</i>	177,99	1,0	356,0	HPO ₄ ²⁻ :1; Na ⁺ : 2
<i>Na₂SO₄</i>	142,04	0,5	142,0	SO ₄ ²⁻ :0,5; Na ⁺ : 1
<i>NaHCO₃</i>	84,01	27,0	4536,6	HCO ₃ ⁻ :27;Na ⁺ :27
<i>Na – glisinat</i> (Na-aminoasetat)	97,05	22,0	4313,4	Na ⁺ :22
<i>CaCl₂·2H₂O</i>	147,02	2,5	735,2	Ca ²⁺ : 2,5; Cl ⁻ : 5
<i>MgCl₂·6H₂O</i>	203,31	1,5	610,0	Mg ²⁺ : 1,5; Cl ⁻ : 3
<i>Glisin (>99 %)1M</i> (Aminoasetik asit)	75,06	1M için 75,818 g/L (75,06*1/0,99)		

Tablo 3.4. İnsan kan plazması ve YBS'nin iyon konsantrasyonu

İyon	Kokubo ve ark. (mM)	Taş (mM)	Sepahvandi ve ark. (mM)	Faure ve ark. (mM)	Li ve ark. (mM)	Xiaobo ve ark. (mM)	Pasinli ve ark. (mM)	Aydın (mM)	Bu Tezde (mM)	İnsan Kan Plazması (mM)
Na	142,0	142,0	142,0	154,56	142,0	142	142,0	142,0	142,0	142,0
Cl ⁻	147,8	125,0	147,8	120,5	103,0	103,0	103,0	103,0	103,0	103,0
HCO ⁻³	4,2	27,0	4,2	44,0	27,0	10	27,0	27,0	27,0	27,0
K ⁺	5,0	5,0	5,0	5,37	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Mg ²⁺	1,5	1,5	1,5	0,8	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Ca ²⁺	2,5	2,5	2,5	1,82	6	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
HPO ₄ ²⁻	1,0	1,0	1,0	1,0	2,4	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
SO ₄ ²⁻	0,5	0,5	0,5	0,8	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Çözeltilimiz 37 °C'ye ısıtılarak 1 M glisin çözeltisinden eklenmiş ve Şekil 3.9.'daki pH metre ile ölçülerek pH 8'e düşürülmüştür. Daha sonra $MgCl_2.6H_2O$ ile $CaCl_2.2H_2O$ tuzları katılarak ve tekrar glisin çözeltisi eklenerek çözelti pH'ı 7,4'e düşürülmüş olup, saf su ilavesiyle hacmi 2L'ye tamamlanmıştır.



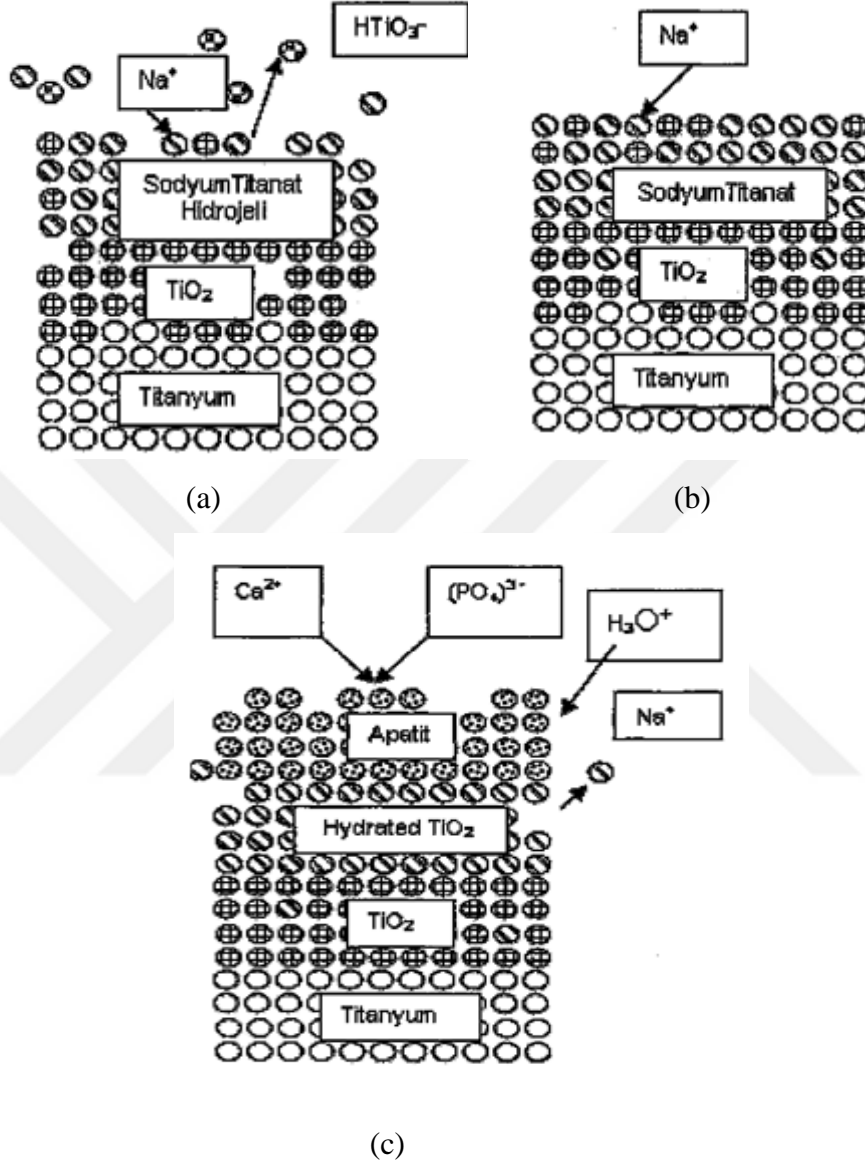
Şekil 3.9. Ph-metre (Sartorius Documeter)

YBS içinde bekletme aşamasında; kimyasal ve ısıtılardan geçmiş numuneler, YBS içine daldırılıp çalkalanarak YBS içinde bulunan H_3O^+ iyonları ile metal yüzeyindeki Na-titanatlı yapıda bulunan sodyum (Na^+) iyonlarının yer değiştirmesi sonucunda apatit oluşumu için gerekli olan Ti-OH zemini oluşturmuş olur. Böylelikle YBS içindeki PO_4^{-3} iyonları ile Ca^{+2} iyonlarının yüzeye bağlanabileceği aktif merkezler ortaya çıkmıştır. Kalsiyum titanatın oluşma mekanizması; pozitif yüklü Ca iyonları ile negatif yüklü Ti-OH gruplarının elektrostatik etkileşimi ile açıklanmaktadır. Ti-OH gruplarından dolayı titanyum üzerinde kalsiyum fosfat oluşması varsayılmaktadır. Böylece implantın kemik ile bağlanması gerçekleşmektedir.

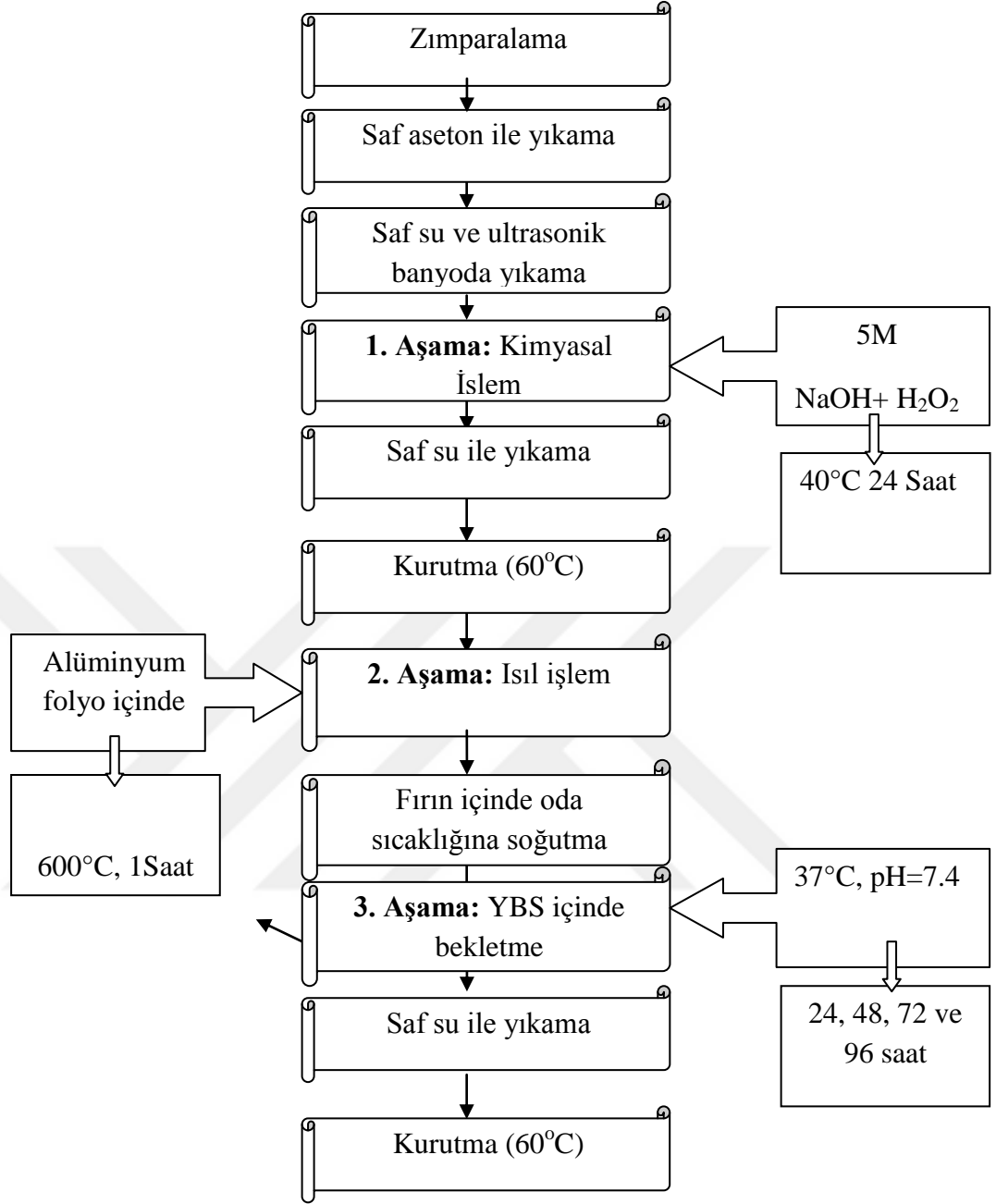
Literatürde bu güne kadar pH ayarlanmasında Tris – Tris HCl, laktik asit – sodyum laktat asit-baz sistemleri ve sitrik asit – sodyum sitrat tampon sistemleri kullanılmıştır. Bu çalışmada aminoasetik asit – sodyum aminoasetat tampon sistemi kullanılmıştır.

Deneyisel kısmımızda genel olarak 3 aşamada deneyimizi gerçekleştirdik. İlk aşama kimyasal işlem aşaması, ikinci aşama ısıtılardan geçirme aşaması ve üçüncü olarak da YBS içinde bekletme aşamasının şematik gösterimi Şekil 3.10.'daki gibidir. Şekil

3.11.'de de biyomimetik yöntemle kalsiyum fosfat kaplamanın iş akış şeması verilmiştir.



Şekil 3.10. HA kaplama işlemi aşamaları ve apatit oluşumu (a) kimyasal işlem, (b) ısı işlem (c) YBS içinde bekletme [56]



Şekil 3.11. Biomimetik yöntem ile kalsiyum fosfat kaplamanın iş akış şeması

Kaplama esnasında kullanılan diğer cihazların, malzemelerin ve kimyasalların görüntüleri Şekil 3.12. - Şekil 3.16. ' da gösterilmiştir.



Şekil 3.12. Ca-P kaplamada kullanılan kimyasallar



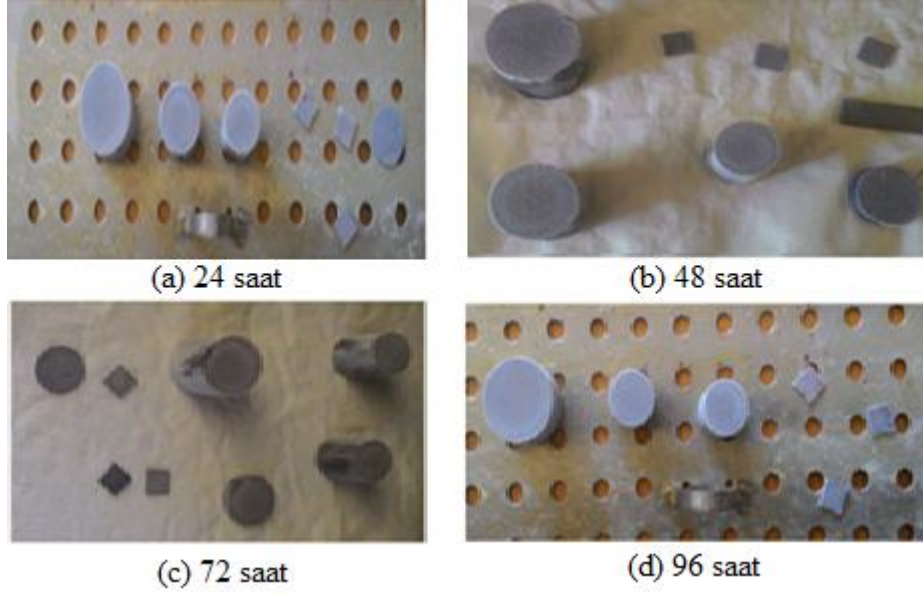
Şekil 3.13. Çalkalamalı ve ısıtmalı su banyosu (Nüve St-402)



Şekil 3.14. Hassas terazi (Sartorius GC803S)



Şekil 3.15. Isıtmalı karıştırıcı (Labart SH-5)



Şekil 3.16. Malzemelerin kaplama sonrası görüntüleri a) 24 saat b) 48 saat c) 72 saat d) 96 saat

3.3 Mekanik Testler

3.3.1. Kaplama Kalınlığı Ölçümleri

Cap kaplamaların kalınlığı Ege Üniversitesi Ege Meslek Yüksek Okulu Laboratuvarında bulunan ElektroPhysik Minitest 730/Sensor FN 1,5 HD marka cihazla her bir kaplama yüzeyine beş kere uygulama yapılmış ve uygulamaların ortalaması alınmıştır. Ölçüm için kullanılan cihaz Şekil 3.17. 'de gösterilmiştir.



Şekil 3.17. Dijital kaplama kalınlığı ölçüm cihazı (ElektroPhysik Minitest 730/Sensor FN 1,5 HD)

3.3.2. Yüzey Pürüzlülük Ölçümleri

Celal Bayar Üniversitesi Makine Mühendisliği bölümünde bulunan Mitutoyo Surflest SJ-301 cihazı (Ra) ile kaplamamın yüzey pürüzlülük değerleri μm cinsinden ölçülmüştür. Ölçüm hızı 0,5 mm/s ve ölçüm aralığı 12,5 mm olarak belirlenmiştir. YBS’de 24, 48, 72 ve 96 saat bekletilerek elde edilen numunelerin ölçümü beşer kere tekrarlanarak ortalamaları alınmıştır. Şekil 3.18.’ de cihaz görülmektedir.



Şekil 3.18. Yüzey pürüzlülük ölçüm cihazı (Mitutoyo Surflest SJ-301)

3.3.3. Vickers İndentasyon Testleri

Dokuz Eylül Üniversitesi Elektronik Malzemeler Üretimi ve Uygulama Merkezi'nde (EMUM) bulunan IBIS Nanoindentation System DME-DS 95 Series AFM test cihazında kaplamaların elastite modülü ve mikrosertlik belirleme işlemleri yapılmıştır. Berkovich marka tip uçla 2 mN yük altında 2 µm batma derinliğinde indentasyon işlemi her numune için 9 defa uygulanmış ve sonuçların ortalaması alınarak malzemelerin elastite modülü ve mikrosertlik değerleri belirlenmiştir. Cihaz Şekil 3.19.'de gösterilmiştir.



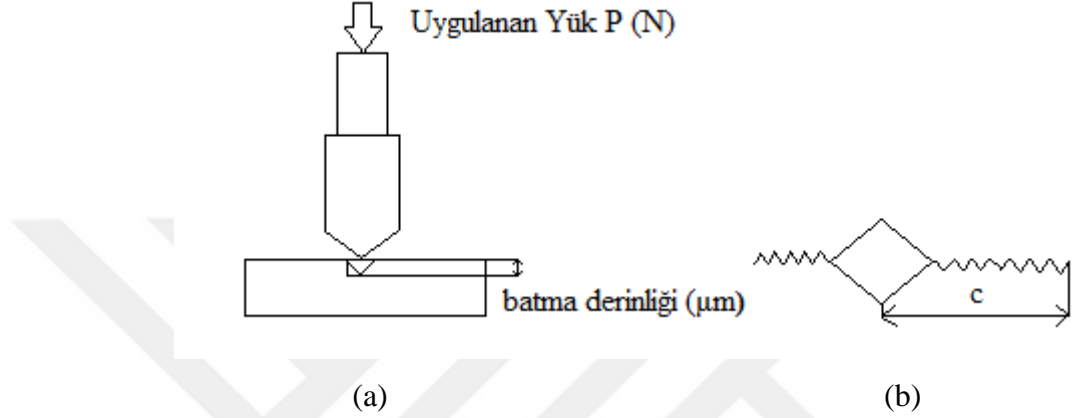
Şekil 3.19. IBIS Nanoindentation System DME-DS 95 Series AFM Test cihazı

3.3.4. Scratch (Kazıma) Testleri

Bu testteki amaç kaplama tabakalarının yüzeye bağlanma mukavemetlerini ölçmektir. Dokuz Eylül Üniversitesi Elektronik Malzemeler Üretimi ve Uygulama Merkezi'nde (EMUM) bulunan IBIS Nanoindentation System DME-DS 95 Series AFM Test cihazında ölçümler gerçekleştirilmiştir. Cihazın asıl kullanım amacı Ultra Mikrosertlik (indentation) ölçümleridir. Fakat aparat değişikliğiyle scratch (kazıma) testleri de gerçekleştirilebilmektedir. 100,00 µm/s hız ile 1-30 mN arası yük uygulanmaktadır.

3.3.5. Kırılma Tokluğu Hesaplanması

Kaplamaların üzerine Ege Üniversitesi Ege Meslek Yüksek Okulu'nda bulunan HVS-1000 Digital Display Microhardness Tester cihazı ile 0,245 N yük uygulanmıştır. Yük uygulanan malzemenin yüzeyinde Şekil 3.20.' de görüldüğü gibi iz ve bu izin köşelerindeki çatlaklar meydana gelmiş olup şekilde “c” ile gösterilen çatlakların boyları ölçülerek “3.1.” nolu eşitlikle kırılma tokluğu hesaplanmıştır [57].



Şekil 3.20. Vickers indantasyon işlemi uygulaması a) kaplama üzerine uygulanan yük (P) b) kaplamada oluşan çatlak mesafesi

$$K_{1c} = \alpha \left[\frac{E}{H} \right]^{1/2} \left[\frac{P}{c^{3/2}} \right] \quad (3.1.)$$

Kırılma tokluğu denklemine göre; K_{1c} kırılma tokluğunu, E (GPa) elastite modülü, c (m) çatlak boyu, H (GPa) Vickers sertliği ve P (N) uygulanan yükü ifade etmektedir. Denklemden α değeri literatürden 0,016 olarak alınmıştır [58, 59, 60].

3.4. Metalografik İnceleme

3.4.1. SEM (Scanning Electron Microscope)

İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkezi'nde (MAM) bulunan Philips XL 30S FEG model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak farklı sürelerde HA kaplaması yapılan numune yüzeylerinin mikroskopik incelemeleri yapılmıştır.

Kaplama süreleri 24, 48, 72 ve 96 saat olan yüzeylerin her biri için 100X, 1000X, 2500X ve 5000X büyüklüğündeki genişletilmiş yüksek çözünürlüklü (2576 x 1936 piksel) fotoğrafları alınmıştır. Şekil 3.21.'de Philips XL 30S FEG model taramalı elektron mikroskobu görülmektedir.



Şekil 3.21. Philips XL 30S FEG model taramalı elektron mikroskobu

3.4.2. EDS

SEM taraması yapan Philips XL 30S FEG model taramalı elektron mikroskobu atomsal yapı analizlerini EDX detektörü sayesinde gerçekleştirebilmektedir. 24, 48, 72 ve 96 saat kaplamaları yapılan yüzeylerin her biri için 100X değerinden elementlerin ağırlıksal yüzde değerleri tespit edilmiştir.

3.4.3. XRD

XRD testi için Celal Bayar Üniversitesi Deneysel Fen Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (DEFAM) bulunan PANalytical Empyrean model cihaz kullanılmış olup cihazın fotoğrafı Şekil 3.22.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.22. PANalytical Empyrean model XRD ölçüm cihazı

Bu testin amacı kaplamaların içerdiği fazlar ve bu fazların konsantrasyonu hakkında bilgi almaktır. Bunun için numunelere X ışını kırınım yöntemi yani XRD uygulanmıştır. Bu yöntemden daha verimli sonuçlar elde edebilmek amacıyla altlık malzeme üzerindeki apatit kaplamalar sökülerek numune kaplarına doldurulmuştur. Kullanılan numune kapları Şekil 3.23.'da verilmiştir.



Şekil 3.23. YBS'de farklı saatlerde bekletilen numunelerin üzerinde oluşan HA tozları

4. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

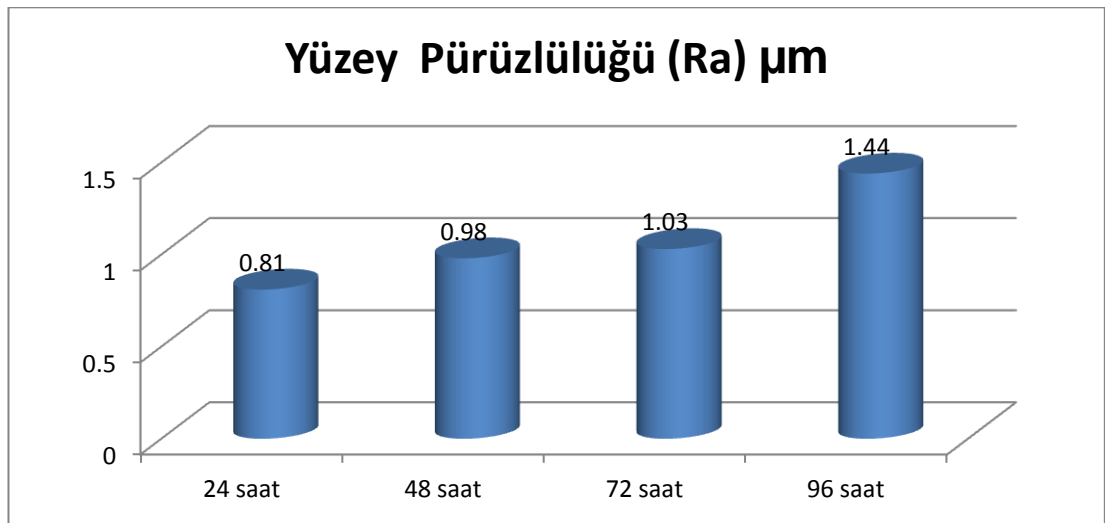
4.1. Mekanik Test Sonuçları

4.1.1. Yüzey Pürüzlülüğü Ölçüm Sonuçları

Kaplamaların yüzey pürüzlülükleri Celal Bayar Üniversitesi Makine Mühendisliğinde bulunan Mitutoyo Surfest (Ra) SJ-301 cihazıyla μm cinsinden ölçülmüştür. Ölçüm hızı 0,5 mm/s ölçüm aralığı ise 12,5 mm olarak belirlenmiştir. YBS’de bekletilen her numunenin ölçümü beşer kez tekrarlanmış olup ortalama değerler Tablo 4.1.’de verilmiştir. Şekil 4.1.’de kaplama kalınlıklarının sürelerle bağlı olarak grafiksel dağılımı verilmiştir.

Tablo 4.1. Ca-P kaplanmış malzemelerin kaplama sürelerine bağlı olarak kaplama yüzeylerindeki pürüzlülük değerleri değişimi

Yüzey Pürüzlülüğü (Ra) (μm)	
24 saat	0,81 \pm 0,121
48 saat	0,98 \pm 0,113
72 saat	1,03 \pm 0,195
96 saat	1,44 \pm 0,280



Şekil 4.1. Kaplama pürüzlülüklerinin sürelerle bağlı olarak grafiksel değişimi

Literatürde ilk kez yeni bir tampon sistemi kullanarak kaplamaların yüzey pürüzlülük değerlerini YBS'de 24, 48, 72 ve 96 saat bekletme sürelerinde Aydın sırasıyla $\sim 1,20$, $\sim 1,90$, $\sim 2,60$ ve $\sim 3,85$ μm olarak ölçmüştür [3]. Pasinli, yüzey pürüzlülüklerinin konsantrasyona bağlı olarak, 1YBS, 1,5YBS, 3YBS için yaklaşık, 1,8-2,0 μm , 2,0-2,4 μm ve 2,0-2,8 μm arasında ölçüm gerçekleştirdiğini çalışmasında belirtmiştir [56]. Xiaobo ve arkadaşları hazırladıkları Ca-P kaplamaların yüzey pürüzlülük değerlerini 0,23 – 1,21 μm aralığında ölçtüklerini çalışmalarında rapor etmişlerdir [10]. Hayakawa ve arkadaşları titanyum malzeme yüzeyine yapmış oldukları Ca-P kaplamanın ortalama yüzey pürüzlülüğünü yaptıkları ölçüm sonucunda $R_a=1,3\mu\text{m}$, olarak bulmuşlardır [61]. Citeau ve arkadaşları titanyum malzeme üzerine yaptıkları kalsiyum fosfat kaplamanın ortalama yüzey pürüzlülük değerini $R_a=1,57\mu\text{m}$ olarak ölçmüşlerdir [62]. Yoshinari ve arkadaşları titanyum malzeme üzerine uygulamış oldukları Ca-P kaplamanın ortalama yüzey pürüzlülüğünü $R_a=1,1\mu\text{m}$ olarak ölçmüşlerdir [63].

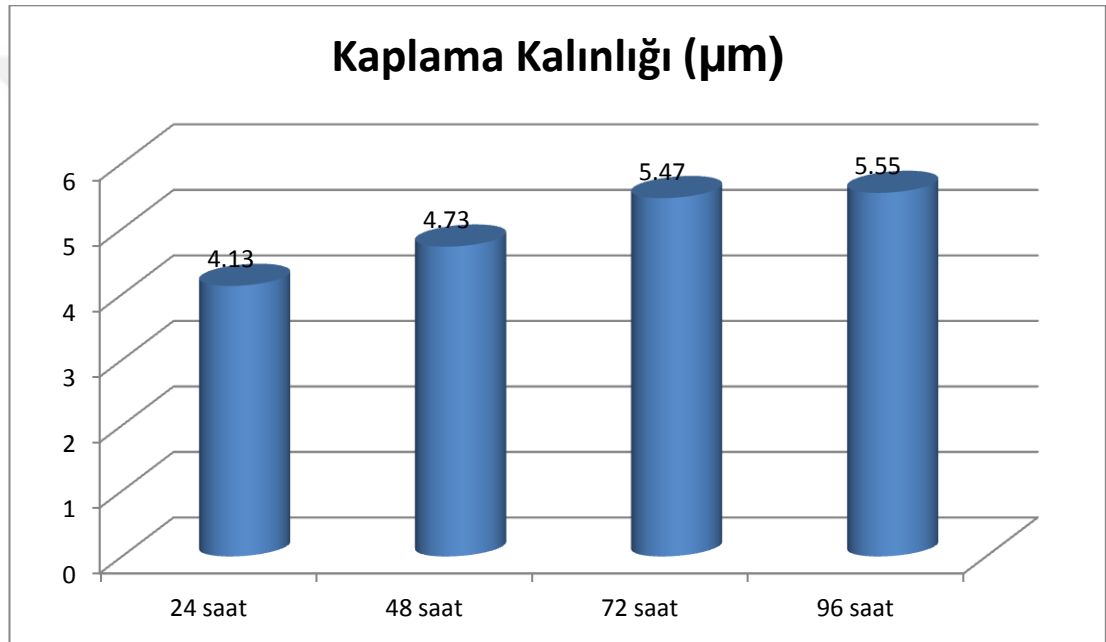
Yapılan bu çalışma sonucunda yüzey pürüzlülük değerinin zamanla doğru orantılı olarak arttığı tespit edilmiştir. Yüzey pürüzlülük değeri 96 saat sonunda max değeri olan 1,44 μm değerine ulaşmıştır.

4.1.2. Kaplama Kalınlığı Ölçüm Sonuçları

Dokuz Eylül Üniversitesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Laboratuvarında bulunan Ege Üniversitesi Ege Meslek Yüksek Okulu Laboratuvarında bulunan ElektroPhysik Minitest 730/Sensor FN 1,5 HD marka cihazla HA kaplamaların kalınlığı ölçülmüştür. Her numunenin ölçümü beşer kez tekrarlanmış olup sonuçların ortalaması Tablo 4.2.'de verilmiştir. YBS'de bekletme sürelerine bağlı olarak kaplama kalınlığı değişimin grafiksel gösterimi de Şekil 4.2.'de verilmiştir.

Tablo 4.2. YBS’de bekletme sürelerine göre Ca-P kaplamalarının ortalama kalınlıklarının değişimi

Kaplama Kalınlıkları (μm)	
24 saat	4,13 \pm 0,255
48 saat	4,73 \pm 0,157
72 saat	5,47 \pm 0,098
96 saat	5,55 \pm 0,102



Şekil 4.2. Yüzeylerin kaplama kalınlığı değerlerinin YBS’de bekletme sürelerine bağlı olarak değişiminin grafiksel dağılımı

Aydın kaplamaların kalınlıklarını 24 saatte 7-8 μm , 48 saatte 9-11 μm , 72 saatte 13-14 μm ve 96 saatte 18-20 μm olarak ölçmüştür [64]. Yan ve arkadaşları biyomimetik metodla 15–20 μm kalınlığında Ca-P kaplama elde ettiğini rapor etmişlerdir [6]. Şimşek ve arkadaşları YBS içinde kalınlığı 10 ile 100 μm aralığında değişen HA tabaka oluşturduklarını çalışmalarında belirtmişlerdir [65]. Pasinli ve arkadaşları biyomimetik metot kullanarak 3YBS, 1,5YBS ve 1YBS için yaklaşık, 19,13, 8,93 ve 6,78 μm kalınlığında hidroksiapatit kaplamalar oluştuğunu çalışmalarında rapor etmiştir [56]. Li ve arkadaşları biyomimetik yöntem ile

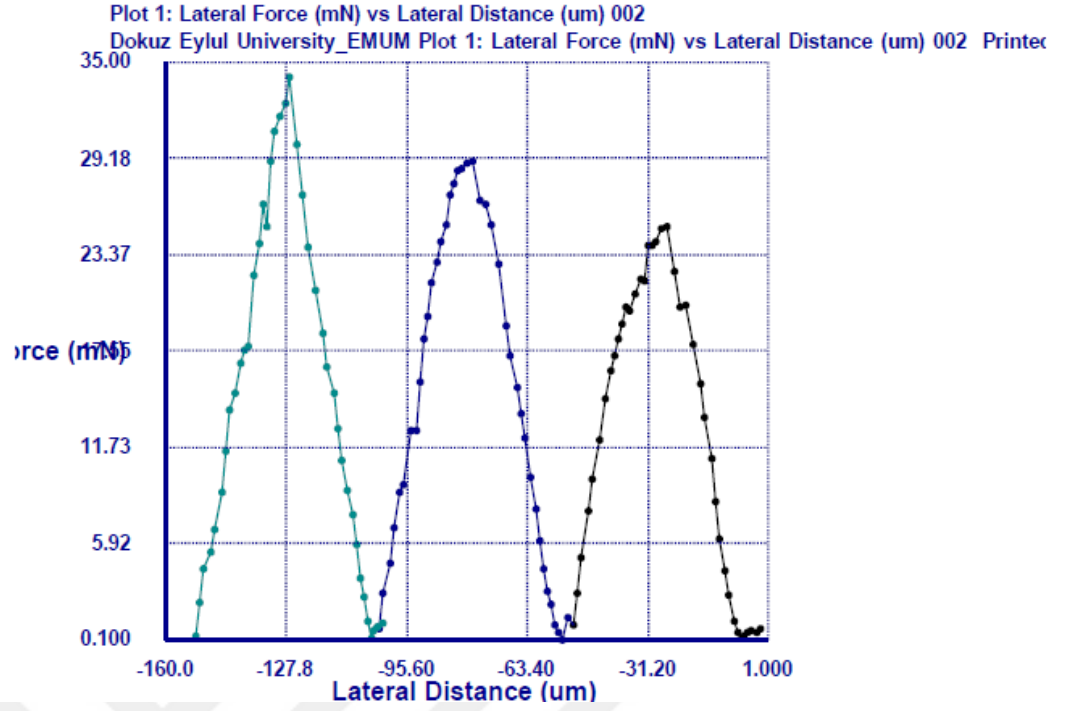
NaH_2PO_4 kullanarak, yüksek kalsiyum ve fosfat iyon konsantrasyonlu çözeltiyeye NaHCO_3 ilave ederek çözeltiyi doymuş hale getirmiş ve 24 saat sonunda yaklaşık 40 μm kalınlığında numune yüzeyinde kaplama oluştuğunu çalışmalarında rapor etmişlerdir [66]. Nagano ve arkadaşları biyomimetik yöntemle 20 μm kalınlığında apatit tabakası oluşturduklarını çalışmalarında belirtmişlerdir [67].

Kaplama sonuçlarına bakıldığında tablo ve grafikte de görüldüğü üzere numunelerin yüzeyinde oluşan HA kaplama kalınlıklarının YBS’de bekleme süresiyle doğru orantılı olarak artış gösterdiği ve 96 saatte maksimum değeri olan 5,55 μm kalınlığa ulaştığı görülmektedir. Diğer saatlere bakacak olursak; 24 saatte 4,13 μm , 48 saatte 4,73 μm ve 72 saatte 5,47 μm kaplama kalınlıkları elde edilmiştir.

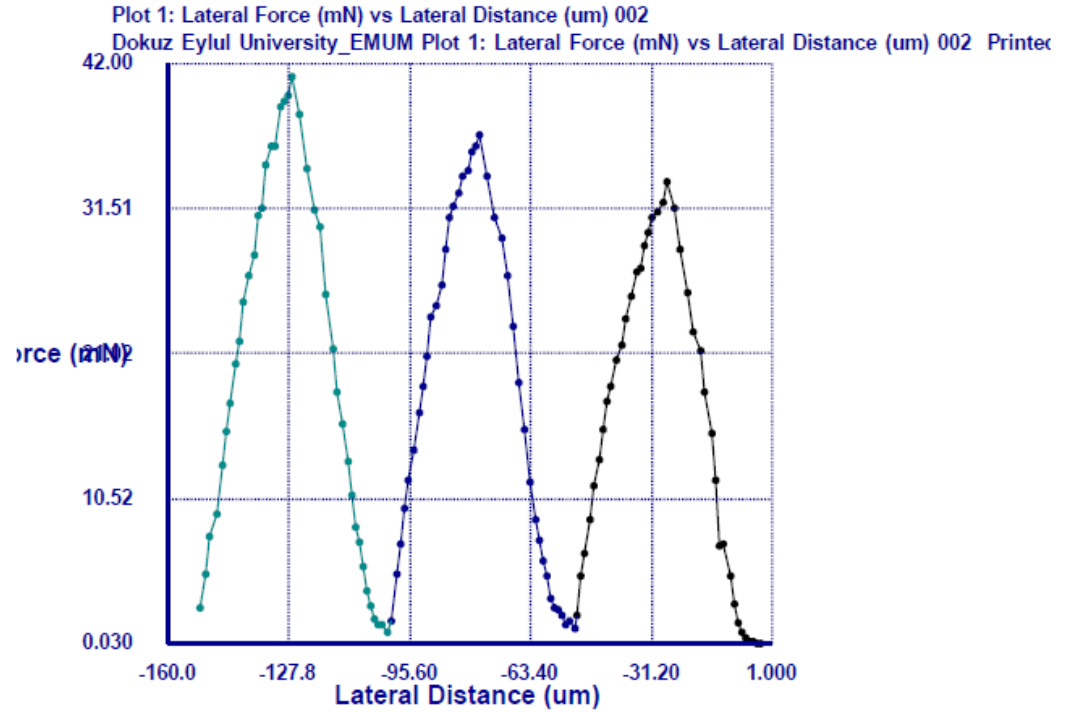
4.1.3. Scratch (Kazıma) Test Sonuçları

Kaplama tabakalarının yüzeye bağlanma mukavemetlerini ölçmek için Dokuz Eylül Üniversitesi Elektronik Malzemeler Üretimi ve Uygulama Merkezi’nde (EMUM) bulunan IBIS Nanoindentation System DME-DS 95 Series AFM Test cihazında ölçümler gerçekleştirilmiştir.

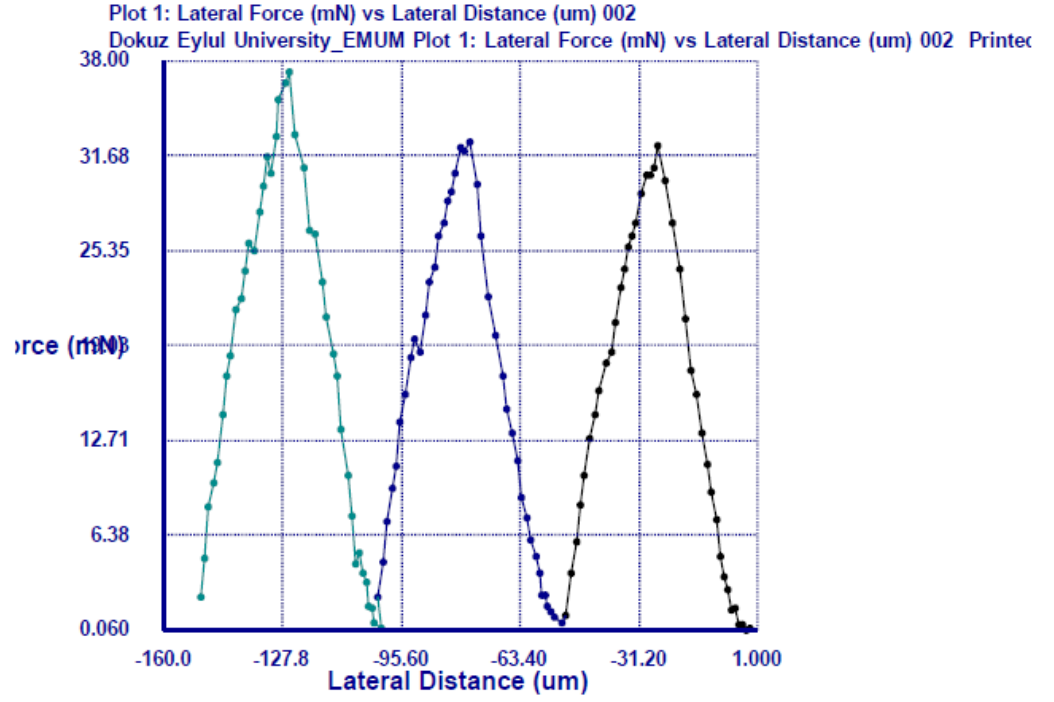
YBS’de 24, 48, 72 ve 96 saat bekletilerek elde edilen kaplamaların ve 100,00 $\mu\text{m/s}$ hızında ve 1-30 mN yük altında gerçekleştirilen çizme işlemi ile kritik yük hesaplamaları yapılmıştır. Çapraz geçiş değeri 1000 μm ’dir. Ölçüm her numune için üçer kez yapılmış olup elde edilen ölçüm sonuçlarının ortalamaları alınmıştır. Ölçüm sonucu bekletme sürelerine bağlı olarak elde edilen test sonuçları Şekil 4.3. – Şekil 4.6. ‘da verilmiştir. Kritik yük ortalama değer verileri Tablo 4.3.’de ve grafiksel gösterimi Şekil 4.7.’de gösterilmiştir.



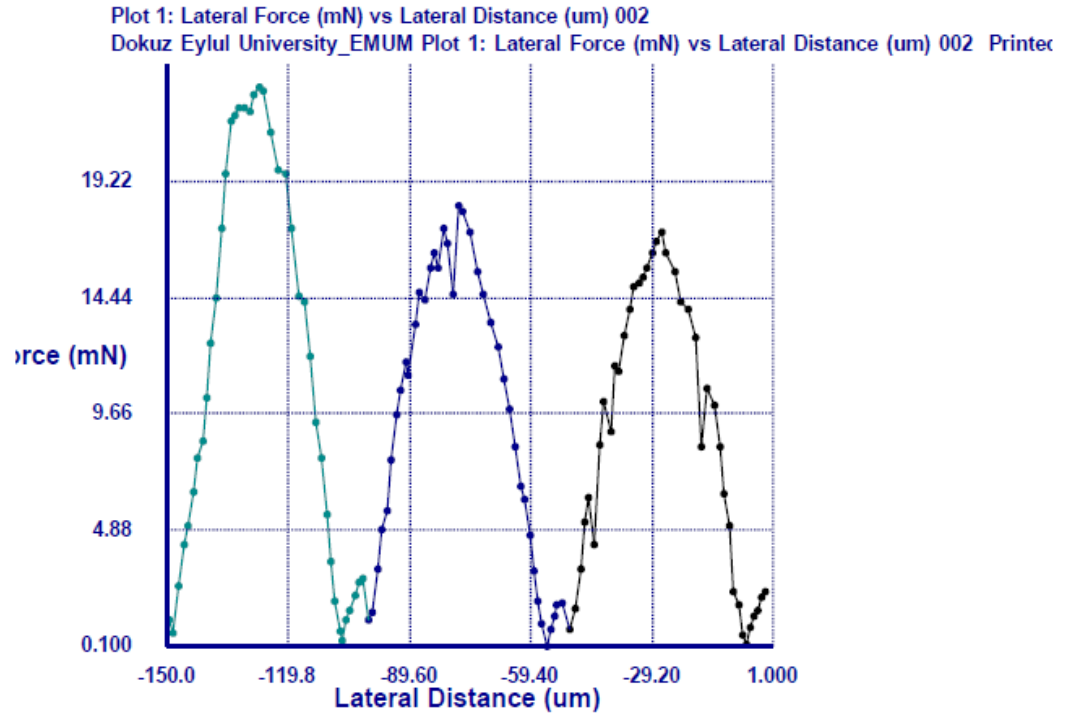
Şekil 4.3. YBS’de 24 saat bekletilen kaplamaların kritik yük değerleri



Şekil 4.4. YBS’de 48 saat bekletilen kaplamaların kritik yük değerleri



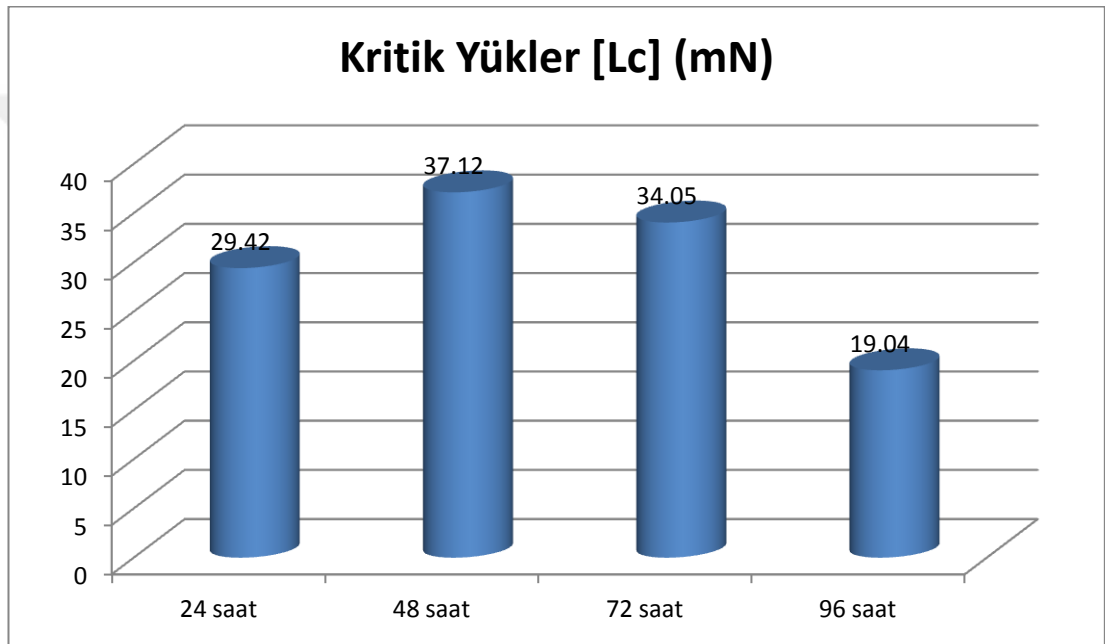
Şekil 4.5. YBS’de 72 saat bekletilen kaplamaların kritik yük değerleri



Şekil 4.6. YBS’de 96 saat bekletilen kaplamaların kritik yük değerleri

Tablo 4.3. YBS’de bekletme süresine bağlı olarak HA kaplamanın kritik yük ortalama değerleri

Kritik Yük [Lc] (mN)	
24 saat	29,42
48 saat	37,12
72 saat	34,05
96 saat	19,04



Şekil 4.7. YBS’de bekletme süresine bağlı olarak HA kaplamanın ortalama kritik yük değerlerinin grafiksel dağılımı

Aydın tarafından literatürde ilk defa sitrik asit-sodyum sitrat tampon sisteminde hazırlanan kaplamalara ait kritik yük değerleri 24 saatte 39,2 N, 48 saatte 54,79N, 72 saatte 8,85N ve 96 saatte 8,69 N olarak rapor edilmiştir [3]. Pasinli hazırladığı hidroksiapatit kaplamanın kritik yük değerini 8 mN olarak bulmuştur [56]. Xiang ve arkadaşları HA kaplamalarının kritik yük değerlerini 68,74 mN ve 27,85 mN olarak çalışmalarında rapor etmişlerdir [68]. Kui ve arkadaşları çalışmalarında HA kaplamaların yüzeye yapışmada kritik yük değerlerinin 478 – 390

mN aralığında değiştiğini tespit etmişlerdir [69]. Dunstan ve arkadaşları hazırladıkları CaP kaplamada kritik yük değerini 2,4 N olarak rapor etmişlerdir [70].

Yapılan bu çalışmada literatürde ilk defa aminoasetik asit-sodyum aminoasetat tampon ortamında Ca-P kaplamaların yüzey yapışma mukavemetleri scratch testi ile incelenmiştir. YBS’de bekletme sürelerine göre 24 saat sonunda oluşan kaplamanın 29,42 mN kuvvete, 48 saatte oluşan kaplamanın 37,12 mN kuvvete, 72 saatte oluşan kaplamanın 34,05 mN kuvvete ve 96 saatte oluşan kaplamanın 19,04 mN kuvvete mukavemet gösterdiği tespit edilmiştir. Değerlere bakıldığında en yüksek kritik yük değeri ve dolayısıyla en iyi yapışma mukavemet değerinin 37,12 mN ile 48 saat sonunda yakalandığı görölmektedir. Literatürdeki diğer çalışmalara bakılacak olunursa her saat diliminde ortalama olarak iyi sonuçlar alındığı görölmektedir.

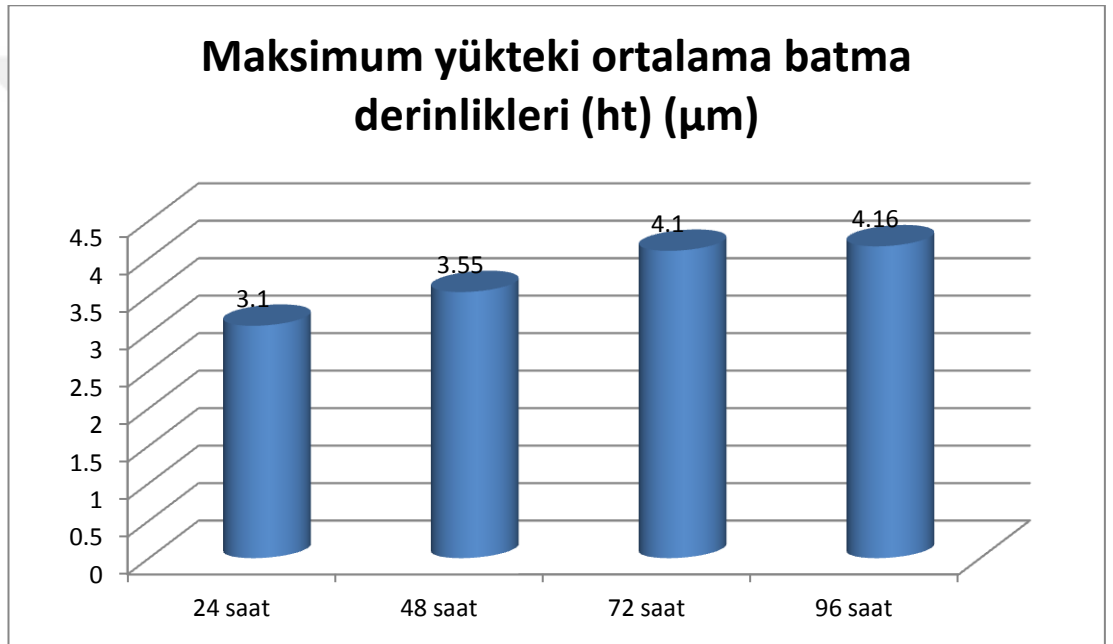
4.1.4. Ultra Mikrosertlik (Indentation) Ölçüm Sonuçları

Kaplamaların elastise modölu ve mikrosertlik belirleme işlemleri Dokuz Eylül Üniversitesi Elektronik Malzemeler Üretimi ve Uygulama Merkezi (EMUM)’da bulunan IBIS Nanoindentation System DME-DS 95 Series AFM Test cihazında yapılmıştır.

Berkovich marka tip uç ile 2mN yük altında 2µm batma derinliğinde indentasyon işlemi yapılmıştır. YBS’de 24, 48, 72 ve 96 saat bekletme sürelerine bağlı olarak elde edilen her numunenin ölçümü dokuzar kez tekrarlanarak sonuçların ortalaması alınmıştır. Tekrar eden her ölçüm için vickers sertliği (GPa), elastite modölu (GPa), batma derinliği (ht), değerleri için bu yük değerlerinin maksimumu alınmıştır. şekil 3.19.’da ölçümün yapıldığı cihaz gösterilmiştir. Tablo 4.4.’de ve şekil 4.8.’de maksimum yükteki ortalama batma derinlikleri (ht) verilmiştir. Vickers sertliği (GPa) Tablo 4.5.’te ve şekil 4.9.’da verilmiştir. Son olarak da Elastite modölu (GPa) Tablo 4.6.’da ve şekil 4.10.’da verilmiştir.

Tablo 4.4. Maksimum yükteki ortalama batma derinlikleri (ht)

Maksimum yükteki ortalama batma derinlikleri (ht) (μm)	
24 saat	3,10
48 saat	3,55
72 saat	4,10
96 saat	4,16

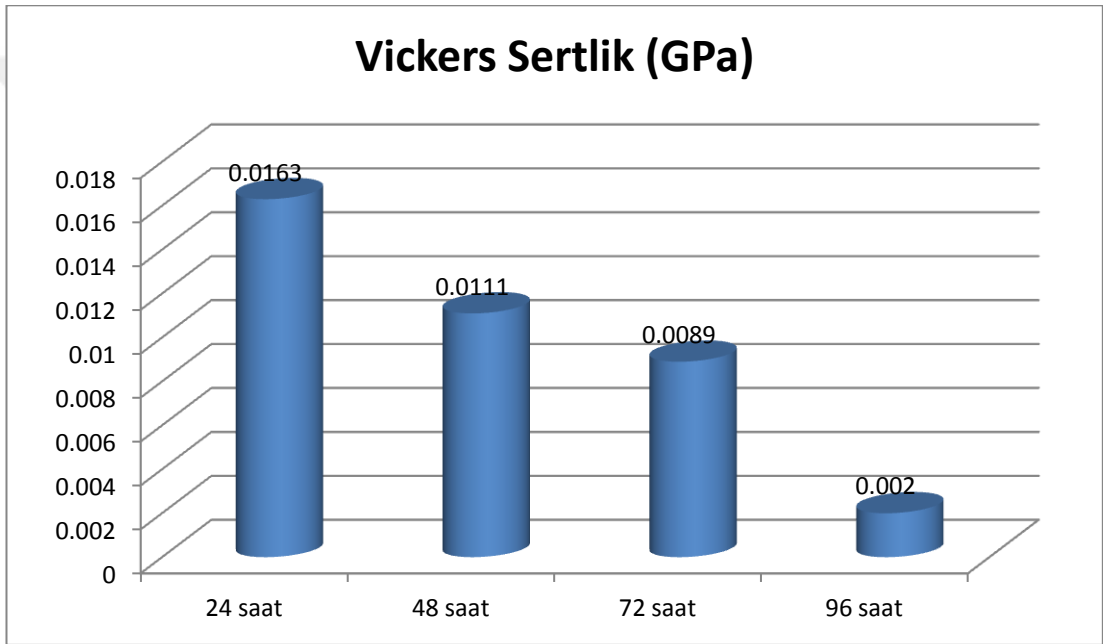


Şekil 4.8. Maksimum yükteki ortalama batma derinlikleri (ht)

YBS’de bekletme sürelerindeki batma derinliği 96 saatte 4,16 μm batma derinliği ile maksimuma ulaşmış olup diğer saatte dilimlerinde doğru orantılı olarak artış göstermiştir.

Tablo 4.5. YBS bekletme sürelerine bağı olarak Vickers (GPa) sertlikleri

HA kaplama süresi (saat)	Vickers Sertliği (GPa)
24 saat	0,0163
48 saat	0,0111
72 saat	0,0089
96 saat	0,002

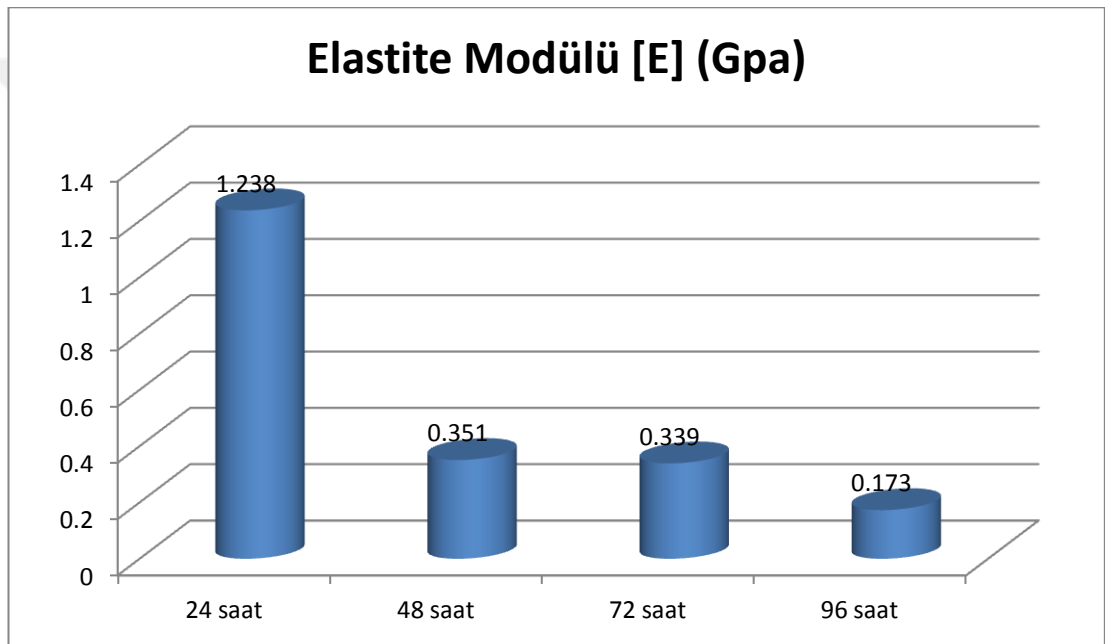


Şekil 4.9. YBS bekletme sürelerine bağı olarak Vickers (GPa) sertliklerinin grafiksel gösterimi

Bekletme sürelerine bağı olarak süre arttıkça sertlik değerinin düştüğü grafikte verilmiştir.

Tablo 4.6. YBS bekletme sürelerine bağı olarak Elastite Modülü (GPa)

HA kaplama süresi (saat)	Elastite Modülü [E] (GPa)
24 saat	1,238
48 saat	0,351
72 saat	0,339
96 saat	0,173



Şekil 4.10. YBS bekletme sürelerine bağı olarak Elastite Modülü (GPa) değerlerinin grafiksel gösterimi

Elastite modül değeri 1,238 - 0,173 GPa aralığında tespit edilmiştir. İnsan kemiği her bölgede farklı özellikler göstermektedir. Kabuk kemiğin elastite modülü 7-30 GPa değer aralığındadır [71]. Süngerimsi kemiğin elastite modülü değerleri 0,05-0,5 GPa değer aralığındadır [72]. Eklem yeri kırırdağında elastite modülü değerleri 0,001-0,01 GPa değer aralığındadır [73]. Tendom kemiğinde elastite modülü değeri 1GPa seviyelerindedir [74]. Bu sonuçlar göz önüne alındığında yapılan kaplamanın kemiğin bazı bölgelerinin elastisite modül değerlerine yakın değerlerde olduğu görülmektedir.

YBS’de farklı bekleme sürelerinde elde edilen elastite modül değerleri implant uygulaması için süngerimsi kemik ve tendom kemiği için uygun değerler olduğu görülmektedir.

4.1.5. Kırılma Tokluğu Sonuçları

Sertlik ölçme cihazının elmas piramit ucuyla 0,245 N yük altında kaplama yüzeylerine indentasyon işlemi uygulanmıştır. Bu işlem sonrası çatlak mesafesi (c) ölçülmüş ve 3.1. numaralı formülde yerine konularak kırılma tokluğu hesabı yapılarak sonuçlar Tablo 4.7.’de gösterilmiştir.

Tablo 4.7. YBS’de farklı sürelerde bekletilerek oluşturulan HA kaplamaların kırılma tokluk değerleri

HA kaplama süresi (saat)	Kırılma Tokluğu [K _c] (MPa m ^{1/2})
24 saat	1,02
48 saat	1,25
72 saat	1,35
96 saat	2,51

Literatürde, hidroksiapatit kaplamanın yüzey kırılma tokluk değerlerine bakılacak olunursa, Aydın ve arkadaşları Ti6Al4V altlık malzemeye NaOH aktivasyonu ile meydana getirdikleri kaplamanın kırılma tokluk değerini 0,39 MPa m^{1/2}, NaOH + H₂O₂ aktivasyonu ile meydana getirdikleri kaplamanın kırılma tokluk değerini 0,43 MPa m^{1/2}, olarak bulmuştur [75]. Aydın ve arkadaşları bir diğer çalışmasında 24, 48, 72 saat süreler sonunda kırılma tokluğu değerlerini sırasıyla 2,075 MPa m^{1/2}, 1,97 MPa m^{1/2}, 1,98 MPa m^{1/2} olarak hesaplamışlardır [76]. Zhang ve arkadaşları Ti6Al4V altlık malzemeye oluşturdukları hidroksiapatit kaplamanın kırılma tokluğunu ~ 0,12 – 0,31 MPa m^{1/2} olarak hesaplamışlardır. [77]. Tsui ve arkadaşları hazırladıkları kaplamanın kırılma tokluğunu 0,23-1,20 MPa m^{1/2} aralığında [78], Marcelo ve arkadaşları 1,18 MPa m^{1/2} [79], Mohammadi ve arkadaşları 0,99-1,27 MPa m^{1/2} değer aralığında [80], Li ve arkadaşları 0,49-0,67

MPa $m^{1/2}$ arasında [65], Bharati ve arkadaşları 0,74 MPa $m^{1/2}$ olarak çalışmalarında hesaplamışlardır [81].

Bonfield, kırılma tokluk değerlerini kabuk kemiğin üstünde farklı bölgelerde 2-12 MPa $m^{1/2}$ değer aralığında olduğunu belirtmiştir [71]. Çalışmamızdaki kırılma tokluğu sonuçlarına göre bu değer aralığı 96 saatte yakalanmıştır.

4.1.6. Ca/P Oranının Belirlenmesi

Yapılan EDS analizleri sonuçlarına göre yapay beden sıvısında farklı sürelerdeki kaplama yüzeyindeki kalsiyum ve fosfatın atomik yapılarının ağırlık yüzdeleri ve birbirlerine oranları Tablo 4.8.'de verilmiştir.

Tablo 4.8. Farklı bekleme sürelerine göre (YBS'de) Ca/P oranı

YBS'de bekleme süreleri	EDS Sonuçlarına Göre		
	Ca Oranı	P Oranı	Ca/P Oranı
	%	%	%
24 Saat	16,77	8,3	2,02
48 Saat	17,75	7,87	2,25
72 Saat	18,85	6,61	2,85
96 Saat	15,93	6,33	2,51

Ca/P oranıyla kalsiyum fosfat seramikler hidroksiapatit[$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 - HA$] ve diğer kalsiyum fosfat tuzları $Ca_3(PO_4)_2 - \beta$ -tri kalsiyum fosfatlar ve $Ca_4(PO_4)_2O$ -tetra kalsiyum fosfatlar ihtiva eden farklı kararlı fazlar meydana getiriler. Hidroksiapatitin biyoaktifliği ve biyouyumluluğu iyi olması nedeniyle biyotıbbi uygulamalarda polimerin yapışmasına ve kemiğin meydana gelmesine katkıda bulunmaktadır [82].

Urist ve arkadaşları kalsiyum fosfat biyomateryallerin, kemik morfogenetik proteinler (BMP) taşıyıcısı şeklinde kullanılabilineceğini çalışmalarında rapor etmişlerdir. Kemik morfogenetik proteinler doku tamirinde yararlanabilen proteinlerin başlarında olduğu bilinmektedir. Ayrıca direkt bir şekilde dokulara implante edildiklerinde kemik morfogenetik proteinler doku sıvıları tarafından kolayca çözülmektedir [83]. Urist'in çalışmasına göre tabiatta kemik morfogenetik proteinler için taşıyıcı sistemi 1,66 Ca/P oranında apatitik kalsiyum fosfat iskelette gömülü olan ekstrasellüler matrise sahip kemik hücrelerdir [84].

Aydın ve arkadaşları YBS çözeltisinde 24, 48, 72 ve 96 saat bekleme sürelerinde sırasıyla 1,58, 1,66, 1,69, 2,19 Ca/P oranlarını elde etmişlerdir [3]. Despina ve arkadaşları hazırladıkları hidroksiapatit kaplamanın Ca/P oranını 1,65 şeklinde rapor etmişlerdir [85]. Pasinli ve arkadaşları Ti6Al4V üstüne gerçekleştirdikleri kalsiyum fosfat kaplamanın Ca/P oranını 1,26 olarak rapor etmişlerdir [11]. Xiaobo ve arkadaşları Ti120, Ti240, Ti600 ve Ti1200 malzemelerin üstüne yapay beden sıvısı çözeltisinde kalsiyum fosfat kaplama tatbik etmişler ve Ca/P oranlarını Ti120 malzemenin 1,73, Ti240 malzemenin 1,72, Ti600 malzemenin 1,69 ve Ti1200 malzemenin 1,70 sonuçlarını elde etmişlerdir. 10 x YBS çözeltisinde kalsiyum fosfat kaplamalarında Ca/P oranları sırasıyla 1,67, 1,62, 1,65 ve 1,63 şeklinde hesaplanmıştır [10]. Büyüksağış paslanmaz çelik (316L) üstüne gerçekleştirdiği hidroksiapatit kaplamanın Ca/P oranını 1,58, Ti6Al4V altlık üstüne gerçekleştirdiği hidroksiapatit kaplamanın Ca/P oranını 1,42 şeklinde hesap etmiştir [86]. Literatürde ilk olarak yeni bir tampon ortamında hazırladığımız çözeltimizde 24, 48, 72 ve 96 saat bekleme sürelerinde ideal Ca/P oranına en yakın değer 24 saatte yakalandığı diğer zaman dilimlerinde bu orandan uzaklaşıldığı tespit edilmiştir.

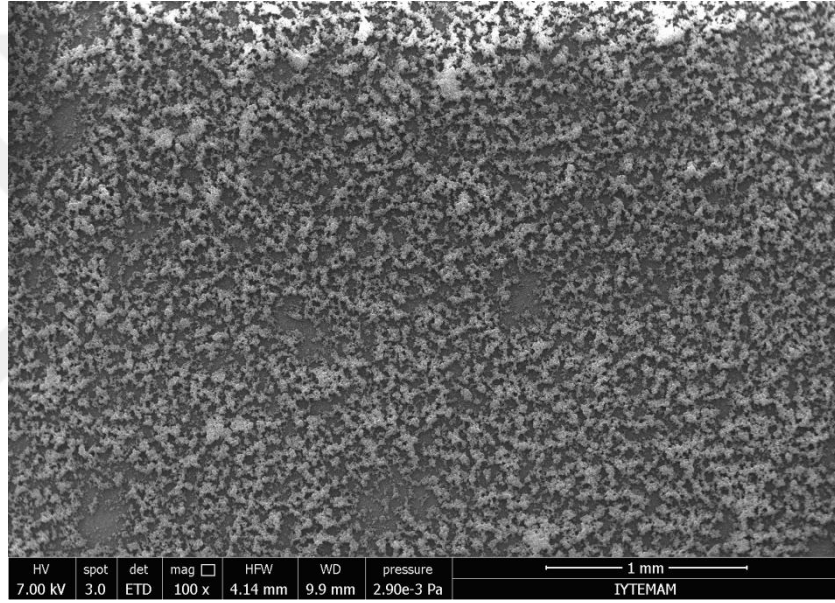
4.2. Metalografik İnceleme Sonuçları

4.2.1. SEM (Scanning Electron Microscope)

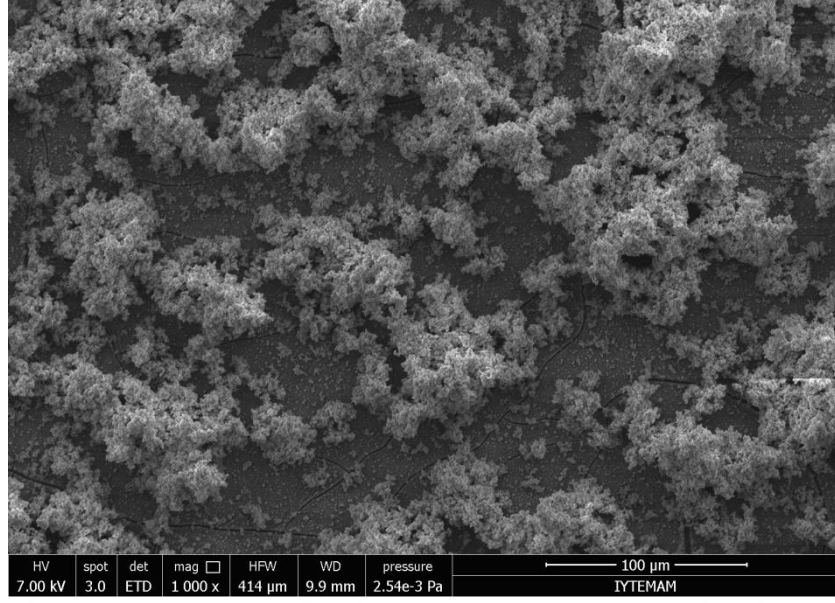
İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkezi'nde (MAM) bulunan Philips XL 30S FEG model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak farklı sürelerde hidroksiapatit kaplamalarının numune yüzeylerinin mikroskopik incelemeleri yapılmıştır. 24, 48, 72 ve 96 saat HA kaplamaları yapılan

numune yüzeylerinin her biri için 100X, 1000X, 2500X ve 5000X büyüklüğündeki fotoğrafları alınmıştır. Bu fotoğraflar Şekil 4.11 - 4.26'da verilmiştir. Ayrıca her saat diliminin bütün yakınlaştırma değerleri de karşılaştırılmalı olarak Şekil 4.27 - 4.30'da verilmiştir.

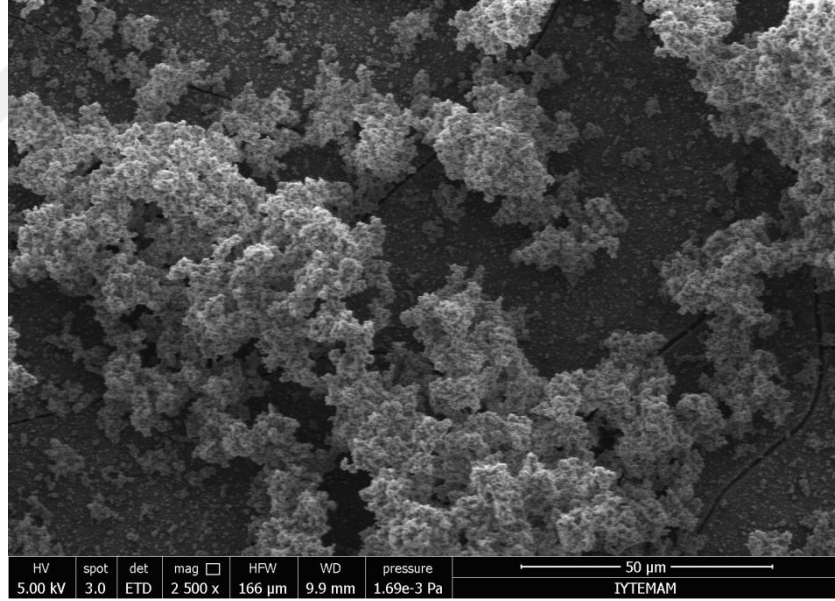
SEM görüntülerine göre kaplama yüzeyindeki apatit tanelerinin 1-2 μm ebatlarında olduğu ve YBS çözeltisi içinde bekletme zamanına bağlı olarak kaplamanın homojenliğinin arttığı görülmektedir.



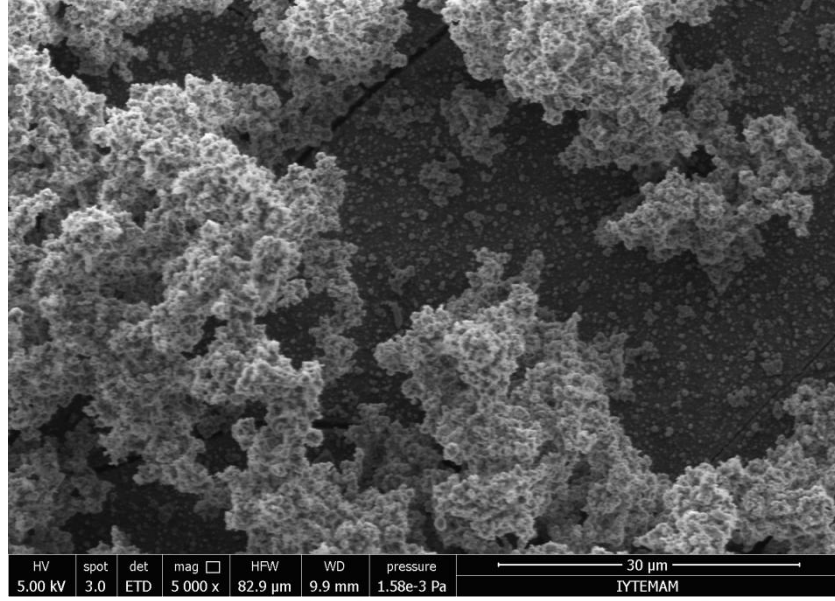
Şekil 4.11. YBS'de 24 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (100X)



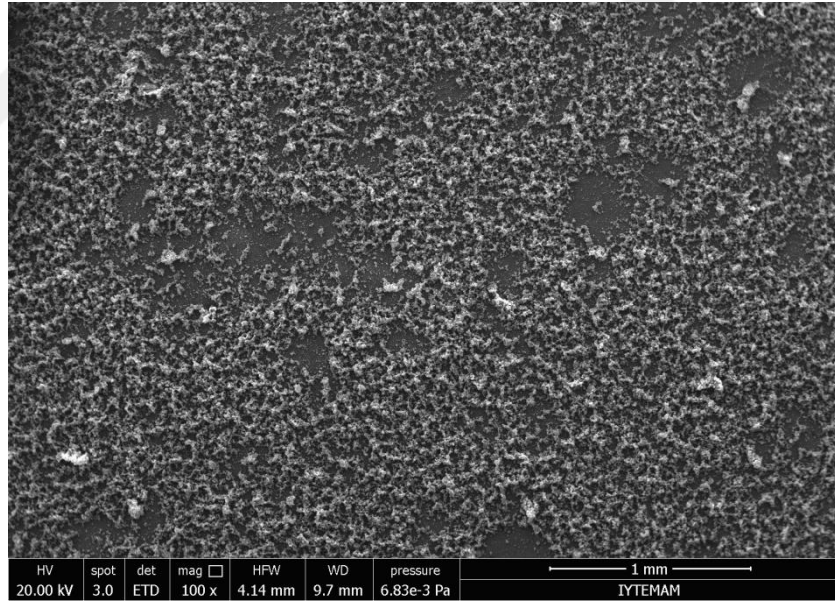
Şekil 4.12. YBS’de 24 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (1000X)



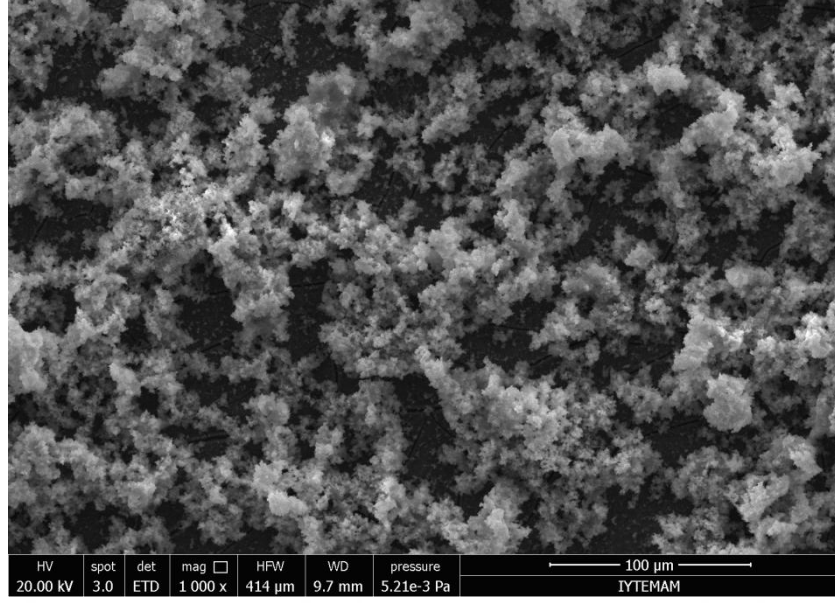
Şekil 4.13. YBS’de 24 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (2500X)



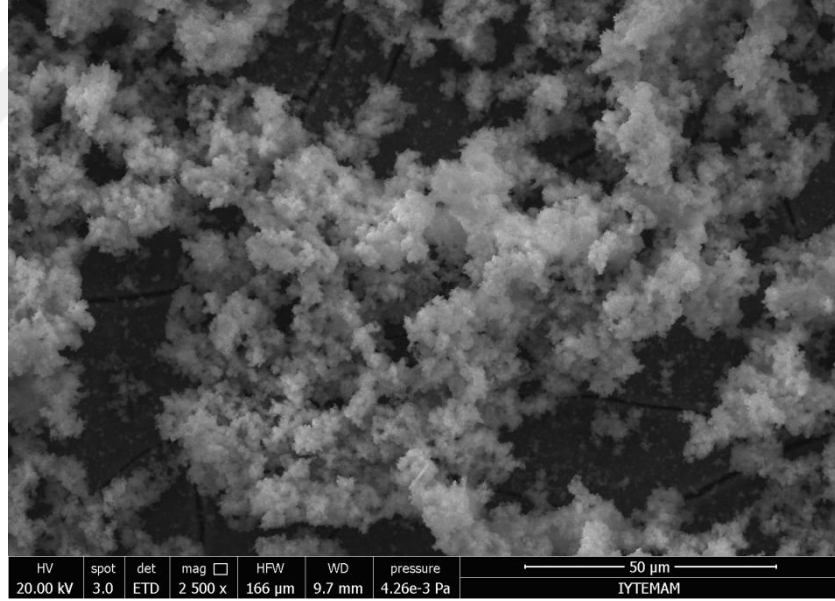
Şekil 4.14. YBS’de 24 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (5000X)



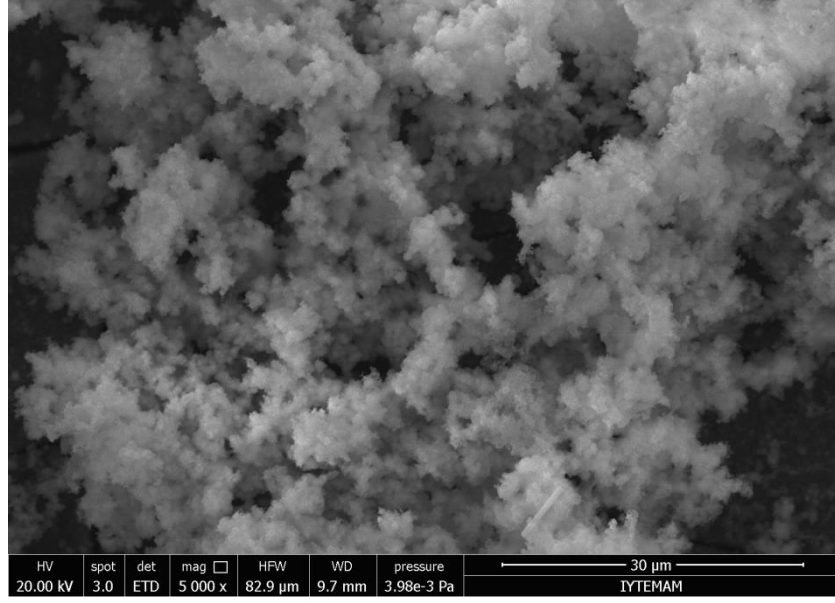
Şekil 4.15. YBS’de 48 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (100X)



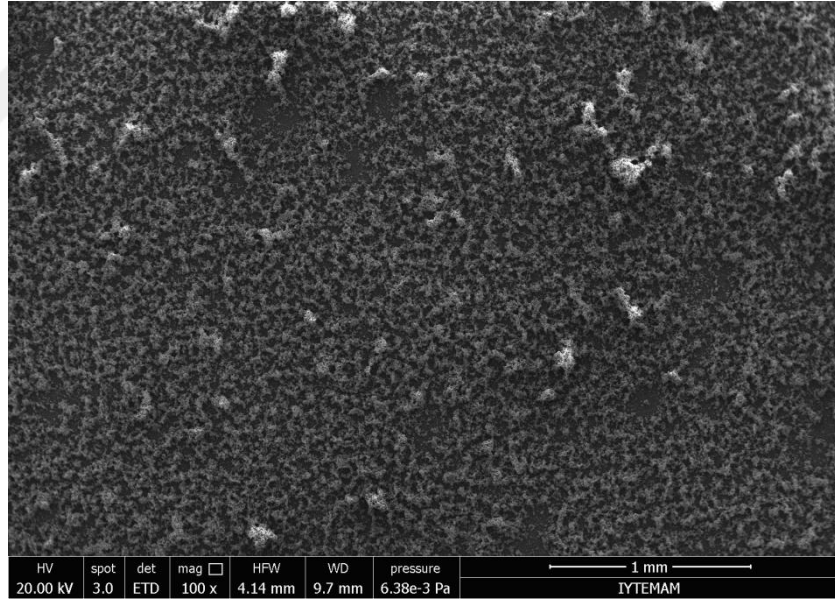
Şekil 4.16. YBS’de 48 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (1000X)



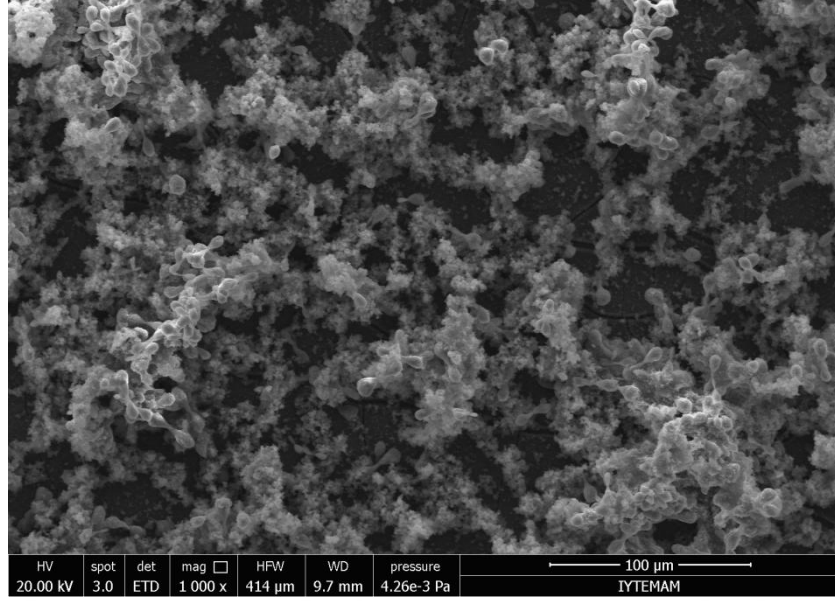
Şekil 4.17. YBS’de 48 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (2500X)



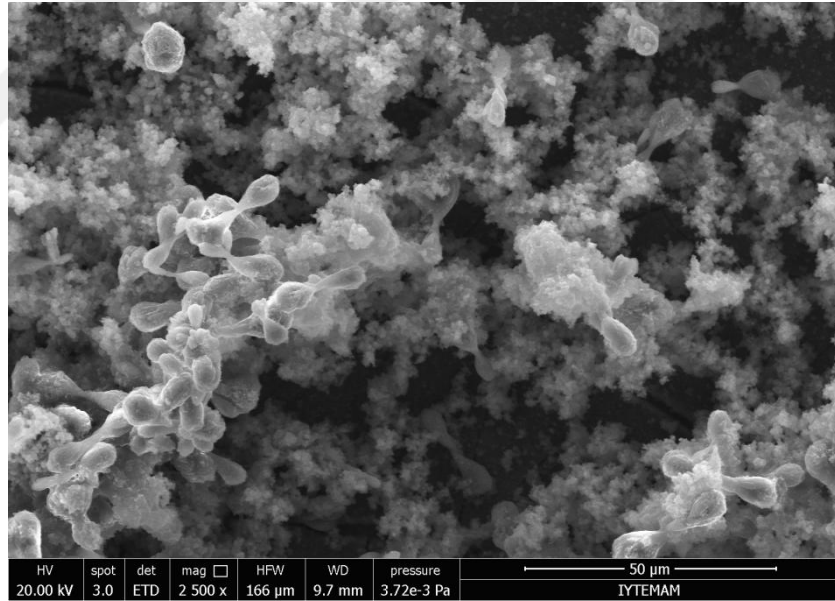
Şekil 4.18. YBS’de 48 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (5000X)



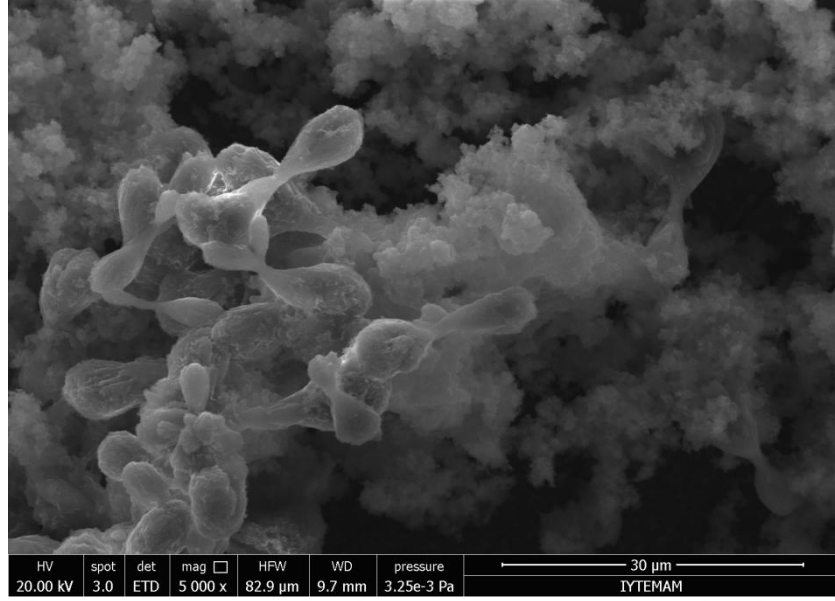
Şekil 4.19. YBS’de 72 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (100X)



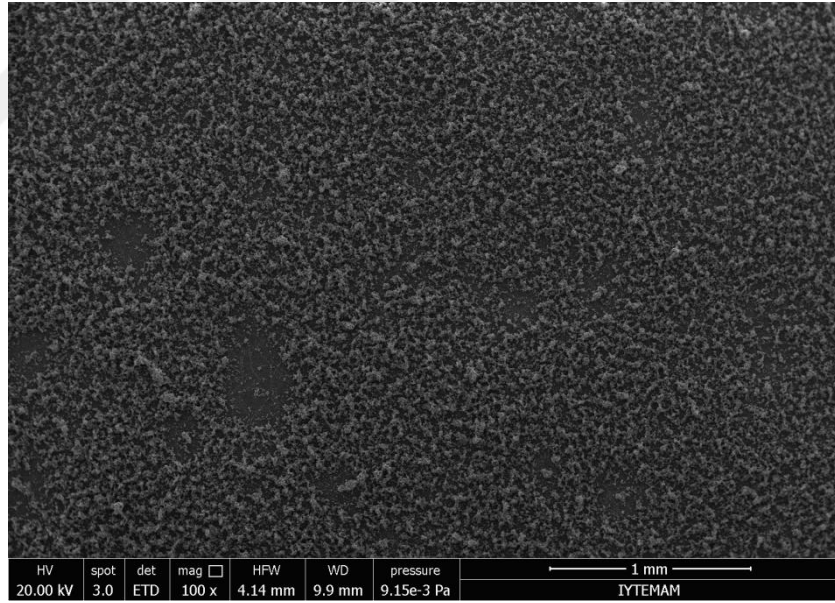
Şekil 4.20. YBS'de 72 saat bekleme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (1000X)



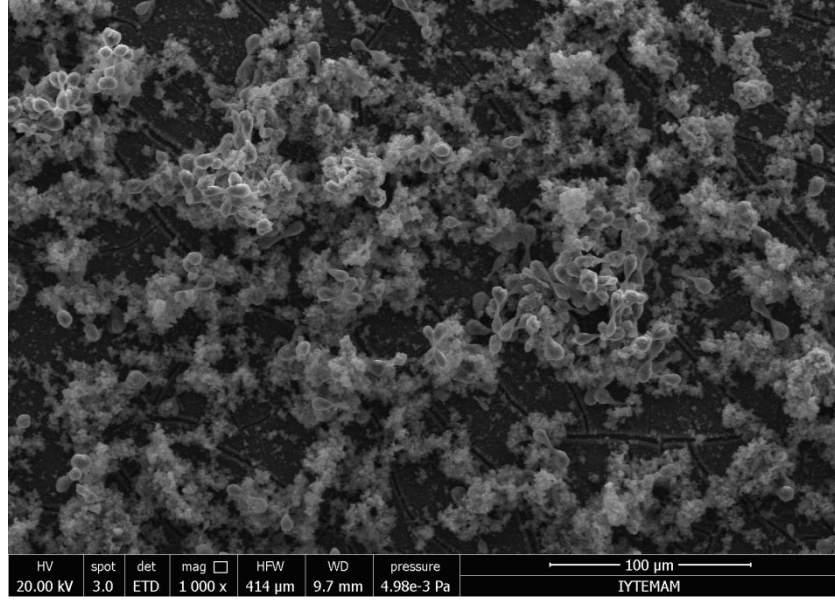
Şekil 4.21. YBS'de 72 saat bekleme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (2500X)



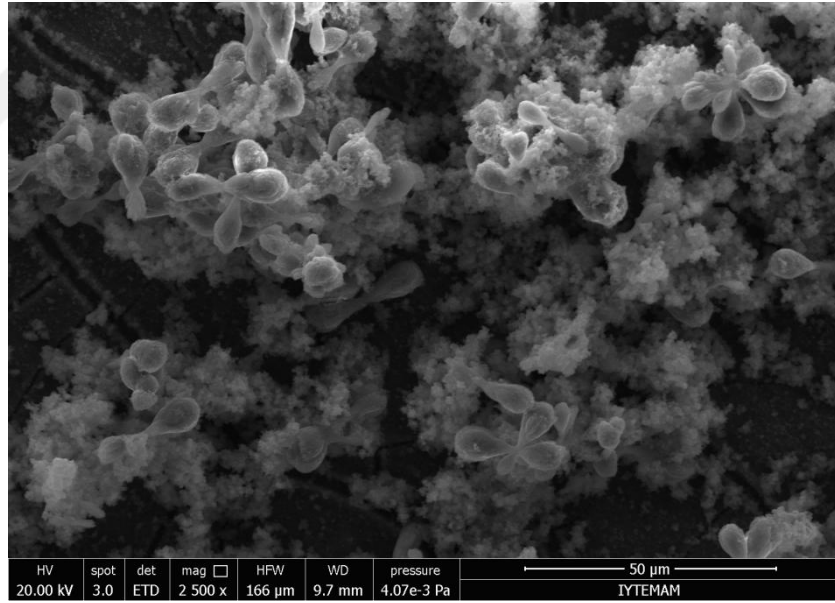
Şekil 4.22. YBS’de 72 saat bekleme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (5000X)



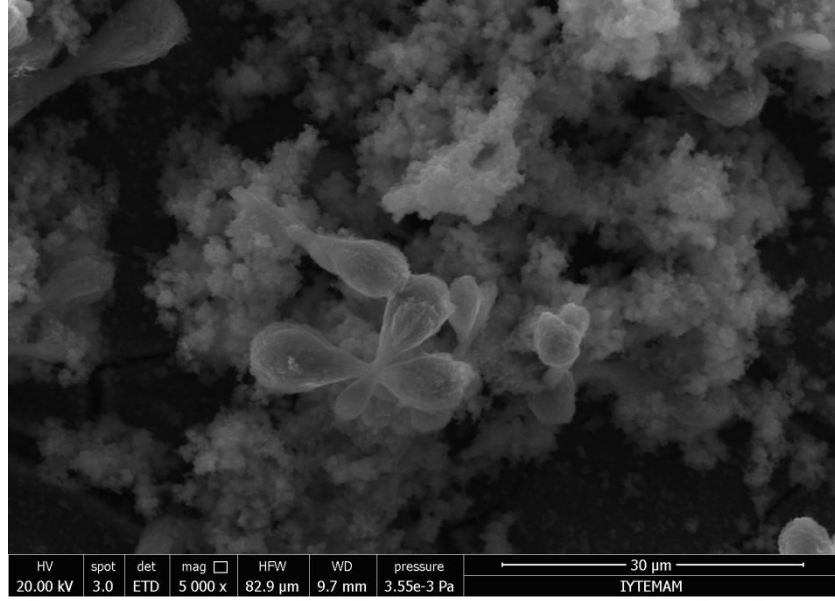
Şekil 4.23. YBS’de 96 saat bekleme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (100X)



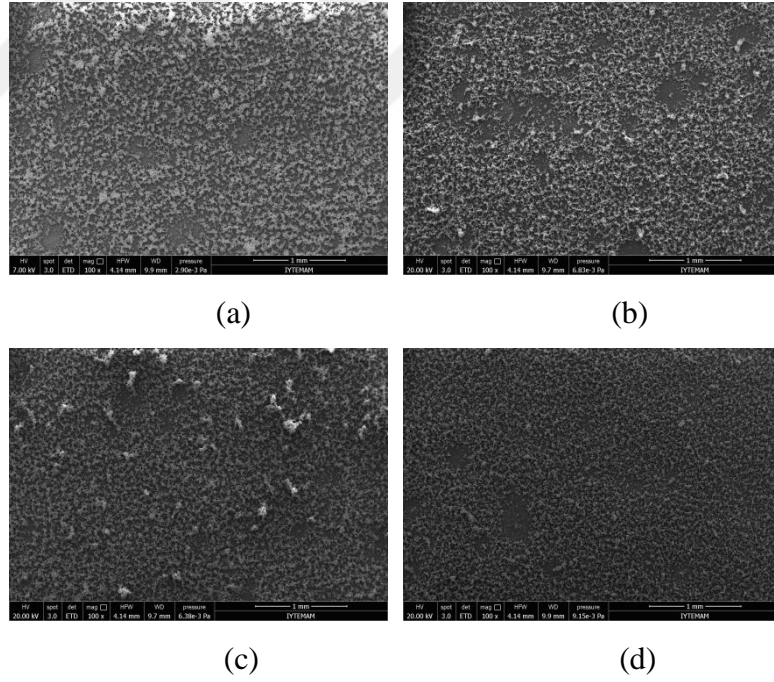
Şekil 4.24. YBS'de 96 saat bekleme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (1000X)



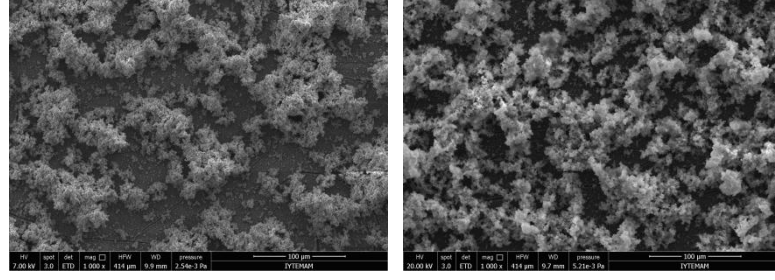
Şekil 4.25. YBS'de 96 saat bekleme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (2500X)



Şekil 4.26. YBS’de 96 saat bekleme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (5000X)

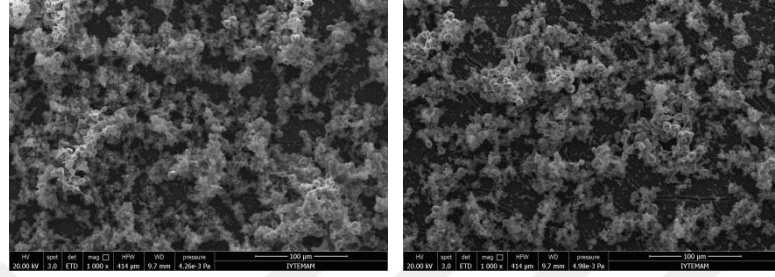


Şekil 4.27. YBS’de a) 24 saat b) 48 saat c) 72 saat d) 96 saat bekleme sürelerinde oluşturulmuş kaplamaların SEM görüntüleri (100X)



(a)

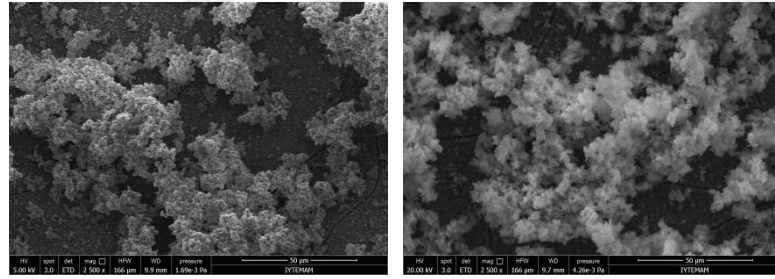
(b)



(c)

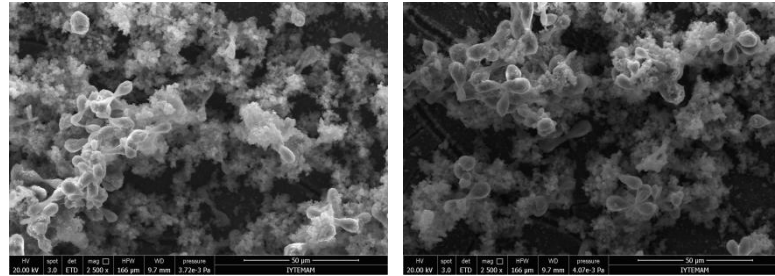
(d)

Şekil 4.28. YBS’de a) 24 saat b) 48 saat c) 72 saat d) 96 saat bekleme sürelerinde oluşturulmuş kaplamaların SEM görüntüleri (1000X)



(a)

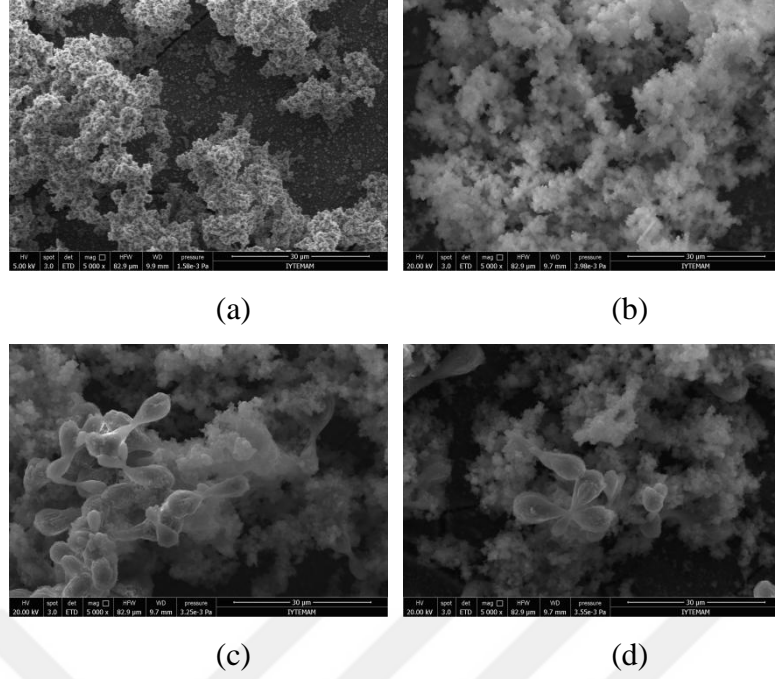
(b)



(c)

(d)

Şekil 4.29. YBS’de a) 24 saat b) 48 saat c) 72 saat d) 96 saat bekleme sürelerinde oluşturulmuş kaplamaların SEM görüntüleri (2500X)



Şekil 4.30. YBS’de a) 24 saat b) 48 saat c) 72 saat d) 96 saat bekleme sürelerinde oluşturulmuş kaplamaların SEM görüntüleri (5000X)

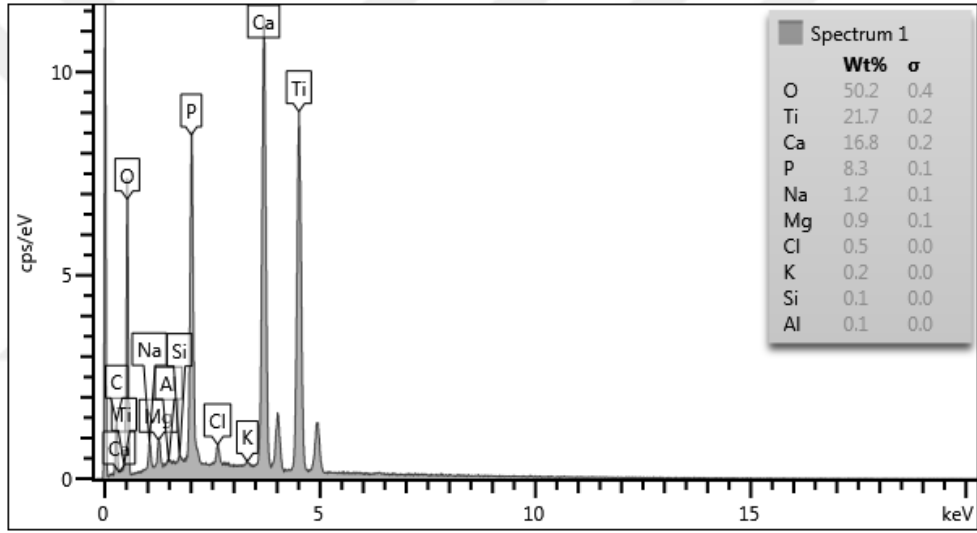
4.2.2. EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)

Philips XL 30S FEG model taramalı elektron mikroskobu SEM taraması haricinde EDX detektörüne sahip olduğu için yapıların elementel içeriğinin tespiti için de kullanılmaktadır. 24, 48, 72 ve 96 saat zaman dilimlerinde HA kaplamaları yapılan yüzeyler için ağırlıksal yüzde değerleri tespiti yapılmıştır.

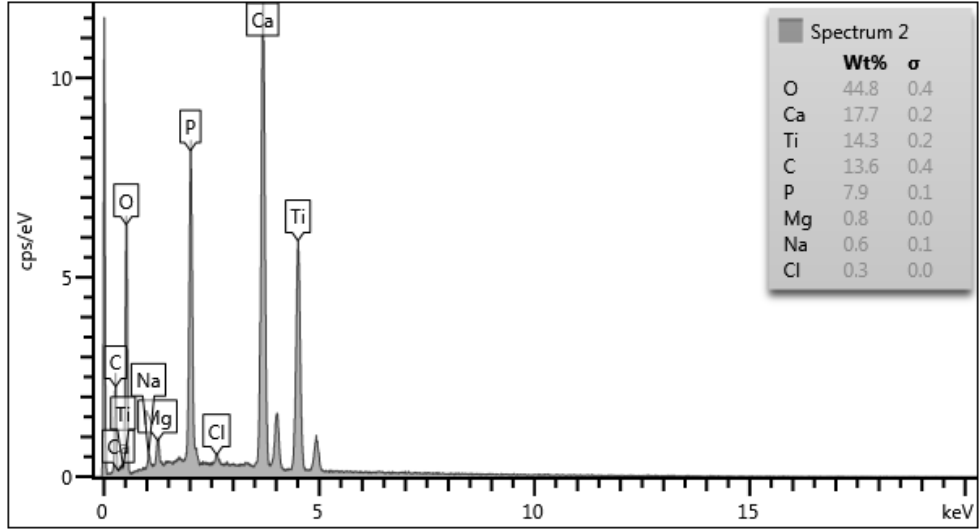
HA kaplamanın kalitesi için P ve Ca yüzdesel dağılımları önemlidir. Tablo 4.9.’da yüzeyde oluşan O, Na, Mg, P, Ca ve Ti elementlerinin kütleli yüzdesel dağılımları gösterilmiştir. Test sonuçlarına bakıldığında Ca elementinin yüzdesel oranı 72 saate kadar düzenli olarak artış gösterdiği 72 saat sonunda ise maksimum değerine ulaştığı görülmektedir. 96 saat sonunda ise en düşük değerini almaktadır. P elementi ise 24 saatte maksimum değerine ulaşmakta olup ileriki zaman dilimlerinde düzenli olarak düşüşe geçmiştir. Bekletme sürelerine bağlı olarak elementlerin yüzdesel dağılımları Şekil 4.31. – Şekil 4.34.’da verilmiştir.

Tablo 4.9. Elementlerin YBS’de farklı bekleme sürelerinde kütleisel yüzde dağılımları

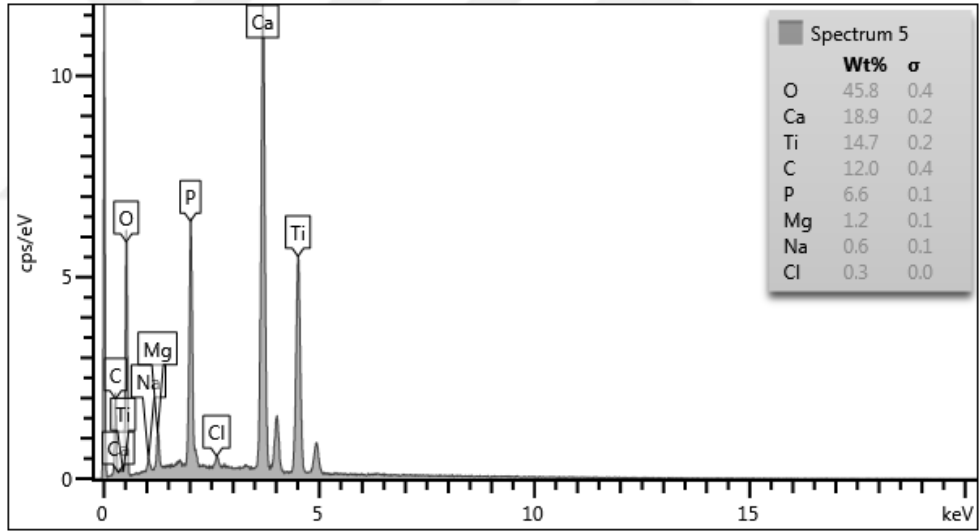
%	24 Saat	48 Saat	72 Saat	96 Saat
Ca	16,77	17,75	18,85	15,93
P	8,30	7,87	6,61	6,33
Ti	21,73	14,27	14,73	19,94
O	50,24	44,84	45,76	46,77
Na	1,22	0,59	0,55	1,11
Mg	0,86	0,78	1,16	1,31



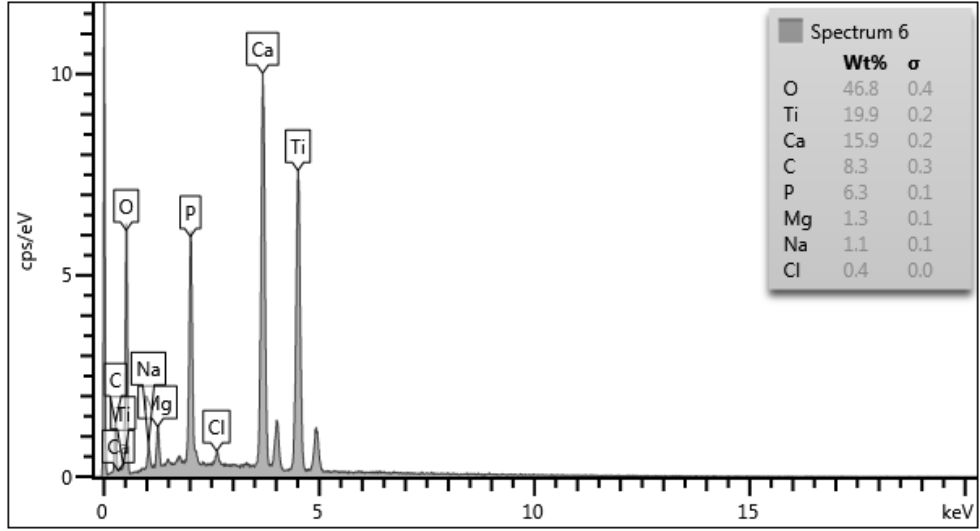
Şekil 4.31. YBS’de 24 saat bekleme sonunda kaplama yüzeylerinin EDS analiz sonuçları



Şekil 4.32. YBS'de 48 saat bekleme sonunda kaplama yüzeylerinin EDS analiz sonuçları



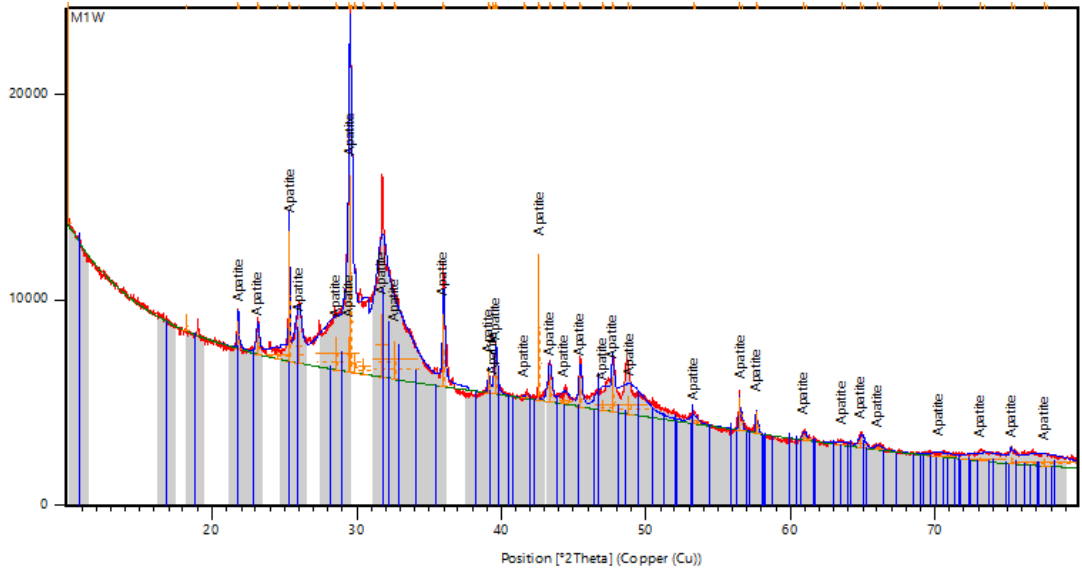
Şekil 4.33. YBS'de 72 saat bekleme sonunda kaplama yüzeylerinin EDS analiz sonuçları



Şekil 4.34. YBS'de 96 saat bekleme sonunda kaplama yüzeylerinin EDS analiz sonuçları

4.2.3. XRD Analizi

XRD testi için Celal Bayar Üniversitesi Deneysel Fen Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (DEFAM) bulunan PANalytical Empyrean model cihaz kullanılmıştır.



Şekil 4.35. XRD analiz sonuçları

Aydın YBS çözeltisinde 24 saat bekletme sonunda oluşan kaplamanın XRD analiz sonuçlarında, titanyum oksit kristalleri (100) $2\theta = 35,04^\circ$, (201) $77,31^\circ$ pik

noktalarında titanyum kristalleri (002) $38,3^\circ$ piki, (101) $40,09^\circ$ pik noktalarında, HA kristalleri ise sırasıyla (102) $53,90^\circ$ piki, (110) $62,88^\circ$ (103) $70,53^\circ$ piki, (112) $76,12^\circ$ pik noktalarında oluştuğunu rapor etmiştir [3].

Aydın YBS çözeltisinde 48 saat sonunda hidroksiapatit kristalleri sırasıyla (102) $52,79^\circ$ piki, (110) $62,80^\circ$ piki, (103) $70,43^\circ$ piki ve (201) $76,01^\circ$ pik noktalarında oluştuğunu rapor etmiştir. [3].

Aydın YBS çözeltisinde 72 saat sonunda oluşturulan kaplamaların XRD analiz sonuçlarında, titanyum oksit kristalleri (112) $2\theta=76,05^\circ$ pik noktalarında, titanyum kristalleri (002) $2\theta=38,24^\circ$ piki, (101) $40,02^\circ$ pik noktalarında, HA kristalleri ise sırasıyla (102) $52,89^\circ$ piki, (110) $62,84^\circ$ piki ve (103) $70,49^\circ$ pik noktalarında oluştuğunu rapor etmiştir [3].

Aydın YBS çözeltisinde 96 saat sonunda oluşturulan kaplamaların XRD analiz sonuçlarında, titanyum oksit kristalleri $2\theta=(006) 34,93^\circ$ ve (110) $35,96^\circ$ pik noktalarında, titanyum kristalleri, (104) $29,46^\circ$ piki, (113) $38,99^\circ$, (101) $40,49^\circ$ ve (101) $43,38^\circ$ pik noktalarında, HA kristalleri ise sırasıyla (211) $52,80^\circ$ piki, (119) $62,83^\circ$ piki, (0210) $70,46^\circ$ piki ve (128) $76,67^\circ$ pik noktalarında oluştuğunu rapor etmiştir [3].

Takadama ve arkadaşları XRD analizlerinde; Ti piklerine ek olarak sırasıyla $2\theta=23,31^\circ$ ve 48° 'deki pikleri, sodyum titanata ($\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$) ve rutile (TiO_2) kristallerine yorumlamışlardır [87]. Pasinli ve arkadaşları farklı derişiklerdeki yapay beden sıvısı çözeltisi içinde bekleterek yüzeyi hidroksiapatit kaplanmış Ti6Al4V alaşımlarının XRD sonuçlarında titanyum kristallerinin hidroksiapatit kristalleri sırasıyla (002) $25,70^\circ$, (210) $29,32^\circ$, (211) $32,14^\circ$, (310) $40,34^\circ$ ve (113) $43,30^\circ$ pik noktalarında oluştuğunu çalışmalarında belirtmişlerdir [11]. Barrere ve arkadaşları konstrasyonu yüksek (5YBS) solüsyonlarında 24 saatlik beklemeden sonra kaplamanın $2\theta=32,06^\circ$ 'deki pik noktasında (211), (112), (300) ve (202) HA kristallerinin meydana geldiğini çalışmalarında belirtmişlerdir [88]. Kim ve arkadaşları piklerin başlangıcını amorf sodyum titanat olarak, 48 saat yapay beden sıvısında bekletme sonrasında oluşan yeni pikleri apatit olarak yorumlamış ve 72

saatin sonunda apatit pikinin yoğunluğunun fazlaştığını çalışmalarında belirtmişlerdir [89, 90].

Test sonuçlarına göre HA kristalleri ise sırasıyla; (201) 25,336° piki, (201) 25,40° piki, (121) 29,55° piki, (121) 29,625° piki, (301) 35,9765° piki, (302) 42,636° piki, (113) 42,747° piki oluşmuştur.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Sonuç olarak bu tez çalışması kapsamında Ti6Al4V altlıklar üzerine HA kaplanmasında, literatürde ilk defa insan kan plazmasındaki iyon konsantrasyonu ile tam uyumlu yeni bir YBS reçetesi ortamında çalışılmıştır. Bu alanda tez içerisinde belirtildiği gibi Pasinli ve arkadaşları insan vücudu için toksik olmayan laktik asit / Na – laktat tampon sistemi ortamında literatürde ilk defa bu altlıklar üzerine insan kan plazmasıyla tam uyumlu ortamda 37 ° C ve pH=7,4'de HA kaplamasını gerçekleştirmişlerdir. Çalışmanın devamında Aydın'ın Doktora tezi kapsamında sitrik asit / Na – sitrat tampon sistemi ortamında yine insan vücudu için toksik olmayan insan kan plazmasıyla tam uyumlu ortamda 37 ° C ve pH=7,4'de çalışarak başarılı sonuçlar almış ve literatüre katkı yapmıştır. Literatürde insan kan plazması ile tam uyumlu bu tez kapsamındaki çalışmada ise, tampon sistemi olarak yine insan vücudu için toksik olmayan aminoasetik asit / Na – aminoasetat (glisin / Na – glisinat) ortamında çalışılmıştır. Ortamdaki iyon konsantrasyonları ise insan kan plazması ile tam uyumlu olmuştur. Tüm bu çalışmalarda ülkemiz üniversitelerindeki araştırmacılar tarafından dünya literatüründe ilk defa insan kan plazması ile tam uyumlu çalışmalar olarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda HA kaplanması 24, 48, 72 ve 96 saatlik sürelerde 37 ° C ve pH=7,4'de gerçekleştirilmiştir.

Ayrıca altlıkların kimyasal aktifleştirilmesi için NaOH yerine NaOH + H₂O₂ karışımı kullanılmıştır. Bu sayede daha iyi ve hızlı bir aktifleştirme gerçekleştirilmiştir. Yapılan HA kaplamaların özelliklerinin belirlenmesi için mekanik ve metalografik testlere tabi tutulmuştur. Bunlar; yüzey pürüzlülüğü, kaplama kalınlığı, kazıma testi sonuçları - kritik yük değerleri, kaplamaların elastite modülü ve mikrosertliklerinin belirlenmesi, ortalama batma derinliği, kırılma tokluğunun bulunması, Ca/P oranının belirlenmesi, SEM (Scanning Electron Microscope) yüzey incelemeleri, kaplamaların EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) ile yüzeylerin ağırlıksal yüzde değerlerinin belirlenmesidir. Tüm ölçümlerin kaplama zamanına (24, 48, 72, 96 saat) göre değişimleri yorumlanmıştır.

Bu çalışma kapsamında Ti6Al4V altlıkları yüzeylerine NaOH + H₂O₂ aktivasyonundan sonra glisin / Na – glisinat tampon ortamında 37 ° C ve pH=7,4'de insan kan plazmasıyla tam uyumlu ve dünyada ilk kez uygulanan 24, 48, 72, 96

saatlik kaplama sürelerinde HA kaplanması başarıyla gerçekleştirilmiştir. Saptanan bu sonuçlara göre çalışma endüstrisinde uygulanabilecek nitelikte gözükmektedir.



6. KAYNAKLAR

- [1] Küçük, A. Elektroçirime Yöntemiyle Bor Katkılı Hidroksiapatit Nanoliflerin Üretimi ve Karakterizasyonu. Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon, 2012, 32s. (Yüksek Lisans Tezi).
- [2] Yelten, A. Sol-Jel Yöntemi ile Üretilmiş Alümina-Bovine Hidroksiapatit (BHA) Kompozitlerinin Özellikleri ve Karakterizasyonu. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 2010, 8-10s. (Yüksek Lisans Tezi).
- [3] Aydın, İ. Yeni Bir Tampon Ortamında Ti6Al4V Alaşımlarının Üzerine Biriktirilen Hidroksiapatit Kaplamaların Kırılma ve Aşınma Davranışlarının İncelenmesi. Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Manisa, 2013 (Doktora Tezi)
- [4] Hench, L. L. ve Wilson, J., 1993. Introduction, in An Introduction to bioceramics, pp. 1-15 Eds. Larry L. Hench & June Wilson, World Scientific, Singapore.
- [5] Yıldız, T. Kimyasal ve Biyomimetik Yöntemle Sentezlenmiş Hidroksiapatit Tozlarının Karakterizasyonu ve Sinterlenebilirlik Özelliklerinin İncelenmesi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, İstanbul, 2011, 17-20s. (Yüksek Lisans Tezi).
- [6] Yan, W.Q., Nakamura, T., Kawanabe, K., Nishiguchi, S., Oka, M., Kokubo, T., 1997. Apatite layer-coated Ti for use as bone bonding implants. *Biomaterials*, 18, 1185-1190, 1997.
- [7] Kokubo, T., Kim, H. M., Miyaji, F., Takadama, H., Miyazaki, T., 1999. Ceramic-metal and 484 ceramic-polymer composites prepared by a biomimetic process. *Compos Appl Sci Manufact*, 30:405-9, 1999.
- [8] Sepahvandi, A., Moztarzadeh, F., Mozafari, M., Ghaffari, M., Raei, N., 2011. Photoluminescence in the characterization and early detection of biomimetic bone-like apatite formation on the surface of alkaline-treated titanium implant: State of the art. *Biointerfaces* 86, 390-396, 2011.
- [9] Li, P.J., 2003. Biomimetic nano-apatite coating capable of promoting bone ingrowth. *J Biomed Mater Res A* 2003;66A(1):79-85, 2003.
- [10] Xiaobo, C., Yuncang, L., Peter, D.Hodgson., Cui'e, Wen., 2009. Microstructures and bond strengths of the calcium phosphate coating formed on titanium from different simulated body fluids. *Materials Science and Engineering C*. C29, 165-171, 2009.
- [11] Pasinli, A., Yuksel, M., Celik, E., Sener, S., Tas, C.A., 2010. A new approach in biomimetic synthesis of calcium phosphate coatings using lactic acid-Na lactate buffered body fluid solution. *Acta Biomaterialia* 6, 2282-2288, 2010.
- [12] Gökçekaya, Ö. Elektrostatik Sprey Yöntemi ile Hidroksiapatit Esaslı Saf ve Gümüş Katkılı Antibakteriyal Biyoseramik Gözenekli Kaplamaların Geliştirilmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 2011, 30s. (Yüksek Lisans Tezi)
- [13] Amjad, Z., 1998. Calcium phosphates in biological and industrial systems, Kluwer Academic Publishers, 2-3.
- [14] Kaygılı, Ö. Sol Jel Metodu İle Üretilen Hidroksiapatit Esaslı Biyoseramik Malzemelerin Mikroyapı ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Ana Bilim Dalı, Elazığ, 2011, 9-10s. (Doktora Tezi).
- [15] Tirrell, M., Kokkoli, E., 2001. The role of surface science in bioengineer materials, California, 2001.

- [16] Shi, D. (Editor), 2006. Introduction to Biomaterials, Tsinghua University Press and World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, Beijing.
- [17] Murugan, R. and Ramakrishna, S. 2005. Development of nanocomposites for bone 115 grafting. *Composites Science and Technology* 65, 2385-2406
- [18] Hench, L.L. and Wilson, J., 1993. An introduction to bioceramics, 1. World Scientific Pub Co Inc.
- [19] Hench, L.L., 1998. Bioceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* , 81;1705-1728.
- [20] Piattelli, A., Trisi, P., Passi, P., Piattelli, M., and Cordioli G.P., 1994. Histochemical and confocal laser scanning microscopy study of the bone-titanium interface: an experimental study in rabbits. *Biomaterials*, 15, 3, 194-200, 1994.
- [21] Hasret, E. Hidroksiapatit Sentezi, Karakterizasyonu ve Adsorban Özelliğinin İncelenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, İstanbul, 2010, 9s. (Yüksek Lisans Tezi).
- [22] Bajpai, P.K., Fuchs, C.M., 1985. Development of a hydroxyapatite bone grout. In: proceedings of the first annual scientific session of the academy of surgical research. San Antonio, Texas, Hall, C.W. Ed. p. 50-54, Pergamon Pres, New York, NY, 1985.
- [23] Hacısalihoğlu İ. Aşırı Plastik Deformasyon Uygulanmış Saf Titanyum Üzerinde Hidroksiapatit Oluşturulması ve Elektrokimyasal Davranışı. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Erzurum, 2011, 15s. (Yüksek Lisans Tezi).
- [24] Benlioğlu, S. Biyomimetik Yöntemle Sentezlenmiş Hidroksiapatit ile Granül Graft Malzemesinin Üretimi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 2011, 51-59s. (Yüksek Lisans Tezi)
- [25] Luo, P. ve Nieh, T.G., (1995), "Synthesis of Ultrafine Hydroxyapatite Particles by a Spray Dry Method", *Mater. Sci. Eng.*, C3:75-78s.
- [26] Ekmen, M. Hidroksiapatit Kristallerinin Kontrollü İlaç Salımında Kullanım. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 2009, 35-36s. (Yüksek Lisans Tezi).
- [27] Ay, E. Katkı Maddeleri Yardımıyla Gözenekli Hidroksiapatit Üretimi Ve İlaç Salım Özelliğinin İncelenmesi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 2010, 19s. (Yüksek Lisans Tezi)
- [28] Orlovskii, V. P., Komlev, V. S., ve Barinov S. M., (2002), Hydroxyapatite and Hydroxyapatite-Based Ceramics, *Inorganic Materials*, 38(10): 973–984.
- [29] Wong J.Y., Bronzino J.P., 2007. Biomaterials. CRC Press, Boca Raton, USA
- [30] Ratner, B.D., Hoffman, A.S., Schoen, F.J., and Lemons, J.E., 2004. Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine, 2nd edition. San Francisco: Elsevier Academic Press, USA.
- [31] Vangölü, S.Y. Mikroark Oksidasyon Ve Hidrotermal İşleme Ti6al4v Alaşımı Üzerinde Hidroksiapatit Oluşumu; İn Vitro Ve İn Vivo Şartlarda Kullanımının Araştırılması. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Erzurum, 2011, 33s. (Doktora Tezi).
- [32] Karakaş, A. Sentetik Vücut Sıvısında Hidroksiapatit Hazırlanması. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul, 2011, 72-80s. (Yüksek Lisans Tezi).
- [33] Williams, D.F., 1982. Orthopedic implants: Fundamental principles and the significance of biocompatibility. In Williams DF (ed.), *Biocompatibility of Orthopedic Implants*, vol. 1., CRC Press, Boca Raton, USA, 1–50s.

- [34] Kıyıcı, İ.A. Plazma Püskürtme Yöntemiyle Üretilen Hidroksiapatit-Cam Kompozit Kaplamaların Karakterizasyonu. Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metal Eğitimi Anabilim Dalı, İstanbul, 2011, 12-57s. (Yüksek Lisans Tezi).
- [35] www.electrochem.org/dl/interface/sum/sum08/su08_p41-44.pdf (31.07.2016).
- [36] Pasinli, A., Biyomedikal Uygulamalarda Kullanılan Biyomalzemeler, Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi, 25-34, 2004.
- [37] Bordiji, K., Jouzeau, J., Mainard, D., Payan, E., Delagoutte, J., and Netter, P., Evaluation of the effect of three surface treatments on the biocompatibility of 316L stainless steel using human differentiated cells. *Biomaterials*. 17, 491–500, 1996.
- [38] Luckey, and F. E. KUBLI, Eds., PA: ASTM special technical publication 796, Philadelphia, pp. 105–119.
- [39] Akan, F.A. Biomimetik Yöntemle Hidroksiapatit Kaplama. Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Afyon, 2011, 9-20s. (Yüksek Lisans Tezi).
- [40] Özmen, M. Hidroksiapatit Zirkonya Kompozitlerinin Üretim Ve Karakterizasyonu. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 2012, 29-41s. (Yüksek Lisans Tezi).
- [41] Hollinger, J. O., Brekke, J., Gruskin, E., Lee, D., 1996,— The role of bone substitutes. *Clin Orthop Relat Res*. Vol. 324, pp. 55-65.
- [42] Ergün, Y. Titanyum Yüzeyine Sol-Jel ve Biyomimetik Yöntemleriyle İnce Film Şeklinde Hidroksiapatitin Kaplanması ve Karakterizasyonu. Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metal Eğitimi Anabilim Dalı, Afyon, 2010, 26-27s. (Doktora Tezi).
- [43] Demir, N. Magnezyum Florür Katkılı Sığır Hidroksiapatit Esaslı Kompozit Biyomalzeme Üretim ve Karakterizasyonu. İstanbul teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, İstanbul, 2014, 21-22s. (Yüksek Lisans Tezi)
- [44] Soyak, S. Nano-Hidroksiapatit Üzerine Malahit Yeşili Adsorpsiyonun İncelenmesi. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Erzurum, 2012, 19-26s. (Yüksek Lisans Tezi).
- [45] Fauchais P., Vardelle M.: “Plasma spraying: present and future” *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 66, No. 6, pp. 1247-1258 (1994).
- [46] Davis J.R.: “Handbook of Thermal Spray Technology”, ASM International, Materials Park OH, USA (2004).
- [47] Sun L.: “ Microstructural Studies of Thermal Spray Coatings for Biomedical Applications” Doctor of Philosophy, State University of New York, Stony Brook, USA (2002).
- [48] Fauchais P.: “Understanding Plasma Spraying” *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37 (2004) R86–R108.
- [49] Murphy WL, Simmons CA, Kaigler D, Money DJ. Bone regeneration via a mineral substrate and induced angiogenesis. *J Dent Res* 2004; 83: 204- 210
- [50] Himes JH. Bone growth and development in protein-calorie malnutrition. *World Rev Nutr Diet*. 1978;28:143-87.
- [51] Sever, C. Hiperbarik Oksijen Tedavisinin Osteoblast Ve Hidroksiapatit Seramik ile Hazırlanan Kemik Prefabrikasyonu Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi. Gülhane Askeri Tıp Akademisi, Askeri Tıp Fakültesi, Plastik ve Rekonstrüktif Cerrahi Uzmanlığı, İstanbul, 2009, 3s. (Tıpta Uzmanlık Tezi).

- [52] Bakan, F. Biyomedikal Uygulamalar için Nano Boyutlu Hidroksiapatit Üretimi ve Karakterizasyonu. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği, Anabilim Dalı, Erzurum, 2011, 15s. (Doktora Tezi).
- [53] Şahan, G.B. Hidroksiapatit Katkılı Yapay Kemik Kompozitlerin Mekanik Özelliklerine Bağlayıcı Ajanların Etkileri. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 2010, 4-6s. (Yüksek Lisans Tezi).
- [54] ASTM F1044-99, 1992. Standart test method for shear testing of Ca-P and metaliv coating.
- [55] ASTM F1658-95, 1992. Standart test method for shear testing of Ca-P and metaliv coating.
- [56] Pasinli, A. Hidroksiapatit Biyoseramiklerin Biyomedikal Uygulamaları. Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Manisa, 2004 (Doktora Tezi)
- [57] Ponton, C.B., Rawlings, R.D., 1989, "Vickers indentation fracture test. Part 1 Review of literature and formulation of standardized indentation toughness ewuations" Mater SCI Tech Ser 5, 865-872
- [58] Dukino, D. R. and Swain, M. V., 1992. Comparative measurement of fracture toughness with berkovich and vickers indenters. Journal of American Ceramic Society 75, 3299–3304, 1992.
- [59] Chen, J. and Bull, S. J., 2006. Assessment of the toughness of thin coatings using nanoindentation under displacement control. Thin Solid Films 494, 1–7, 2006.
- [60] Shikimaka, O. and Grabco, D., 2008. Deformation created by berkovich and vickers indenters and its influence on surface morphology of indentations for LiF and CaF₂ single crystals. Journal of Physics D: Applied Physics 41, 1–6, 2008.
- [61] Hayakawa, T., Yoshinari, M., Kiba, H., Yamamoto, H., Nemoto, K., Jansen, J. A., 2002. Trabecular bone response to surface roughened and calcium phosphate (Ca-P) coated titanium implants. Biomaterials (23), 1025–1031, 2002.
- [62] Citeau, A., Guicheux, J., Vinatier, C., Layrolle, P., Nguyen, T. P., Pilet, P., Daculsi, G., 2005. In vitro biological effects of titanium rough surface obtained by calcium phosphate grid blasting. Biomaterials 26 (2005) 157–165, 2005.
- [63] Yoshinari, M., Oda, Y., Inoue, T., Matsuzaka, K., Shimono, M., 2002. Bone response to calcium phosphate-coated and bisphosphonate immobilized titanium implants. Biomaterials (23) 2879–2885, 2002.
- [64] Aydin İ., Cetinel H., Pasinli A., Yuksel M., "Preparation of Hydroxyapatite Coating by Using Citric Acid Sodium Citrate Buffer System in the Biomimetic Procedure", Materials Testing, 2013, 2013-10, pp 782-788. DOI:10.3139/120.110501.
- [65] Simsek, F.A., 1997. Chemical preparation of calcium hydroxyapatite in synthetic body fluids at 37 °C and Its use for coating some metal surfaces. M.Sc. Thesis, METU, Ankara, 1- 107, 1997.
- [66] Li, F., Q. L. Feng, F. Z. Cui, H.D. Li, and H. Schubert, 2002. A simple biomimetic method for calcium phosphate coating. Surface & Coating Techology, 154 (2002) 88–93, 2002.
- [67] Nagano, M., Kitsugi, T., Nakamura, T., Kokuba, T., Tanahashi, M., 1996. Bone bonding ability of an apatite coated polymer produced using a biomimetic method : A mechanical and histological study in vivo, Jour. Of Biomedical Materials Res., Vol.32, 487-494, 1996.
- [68] Xiang, G., Yang, L., Fuzeng, R., Xiong, L., 2011. Integrity and zeta potential of

fluoridated hydroxyapatite nanothick coatings for biomedical applications. *Journal of The Mechanical Behavior of Biomedical Materials* (4)1046-1056, 2011.

[69] Kui Cheng, Changbao Ren, Wenjian Weng, Piyi Du, Ge Shen, Gaorong Han, Sam Zhang., 2009. Bonding strength of fluoridated hydroxyapatite coatings: A comparative study on pull-out and scratch analysis, *Thin Solid Films* (517), 5361–5364, 2009.

[70] Dunstan Barnes, Scott Johnson, Robert Snell, Serena Best., 2012. Using scratch testing to measure the adhesion strength of calcium phosphate coatings applied to poly(carbonate urethane) substrates. *Journal of The Mechanical Behavior of Biomedical Materials* (6) 128- 138, 2012.

[71] Bonfield, W., 1984. Elasticity and viscoelasticity of cortical bone. in *Natural and Living Biomaterials*, eds. G.W. Hasting and P.Ducheyne(CRC Press, Boca Raton,FI), 43-60, 1984.

[72]Audekereke, V. R., Martens, M., 1984. Mechanical Properties of Cancellous Bone in *Natural and Living Biomaterials*, eds. G. W. Hasting and P.Ducheyne. (CRC Press, Boca Raton,FI), 89-98, 1984.

[73] Kempson, G. E., 1982. Relationship between the tensile properties of articular cartilage from the human knee and age. *Annals of the Rheumatic Diseases* 41, 508-511, 1982.

[74] Butler, D. L., Grood, E. S., Noyes, F. R., Zernicke, R. F., Bracket, K., 1984. Effects of structure and strain measurement techniques on the material properties of young human tendons and fascia. *J. Biomech.* 17,579-596, 1984.

[75] Aydın, İ., Çetinel, H., Pasinli, A., 2012. Determination of fracture toughness of calciumphosphate coatings deposited onto Ti6Al4V substrate by using indentation technique. 2ndInternational Advances in Applied Physics & Materials Science Congress, 26-29 April, Antalya, 2012.

[76] Aydın i., Cetinel H., Pasinli A., Yuksel M., “Fracturing and adhesion behavior of hydroxyapatite formed by a citric acid and sodium citrate buffer system”, *Materials Testing*, 2016, 58(2016)2, pp 1-6. DOI:10.3139/120.110826.

[77] Zhang, S., Wang, Y.S., Zeng, X.T., Khor, K.A., Weng, W., Sun, D.E., 2008. Evaluation of adhesion strength and toughness of fluoridated hydroxyapatite coatings. *Thin Solid Films* 516, 5162–5167, 2008.

[78] Tsui, Y.C., Doyle, C., Clyne, T.W., 1998. Plasma sprayed hydroxyapatite coatings on titanium substrates Part 2: optimisation of coating properties, *Biomaterials* 19, pp. 2031- 2043, 1998.

[79] Marcelo, Henrique. Prado da. Silva., Alexandra, Fernandes. Lemos., José, Maria da. Fonte. Ferreira., José, Domingos. Santos., 2003. Mechanical characterisation of porous glass reinforced hydroxyapatite ceramics – bonelike. *Materials Research*, Vol. 6, No.3, 321-325, 2003.

[80] Mohammadi, Z., Ziaei-Moayyed, A.A., Mesgar, S.M., 2007. Adhesive and cohesive properties by indentation method of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings. *Applied Surface Science* 253, 4960–4965, 2003.

[81] Bharati, S., Soundrapandian, C., Basu, D., Data, S., 2009. Studies on a novel bioactive glass and composite coating with hydroxyapatite on titanium based alloys: Effect of γ -sterilization on coating” *Journal of the European Ceramic Society* 29, 2527–2535, 2009.

[82] Bogdanoviciene, I., Beganskiene, A., Tonsuaadu, K., Glaser, J., Meyer, H.J., Kareiva, A., 2006. Calcium hydroxyapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ceramics prepared by aqueous sol-jel processing. *Materials Research Bulletin*, 41, 1754-1762, 2006.

- [83] Urist, M. R., Lietze, A., Dawson, E., 1984. β Tricalcium Delivery System for Bone Morphogenetic Protein. *Clin Ortop.*, 187:227-280, 1984.
- [84] Yıldırım, S., 2007. Vital pulpa tedavilerinde kalsiyum fosfat biyomateryallerin yeri, *SÜ Dişhek Fak Dergisi*, 16:63-72, 2007.
- [85] Despina D. Deligianni, Nikoleta D. Katsala, Petros G. Koutsoukos, Yiannis F. Missirlis., 2001. Effect of surface roughness of hydroxyapatite on human bone marrow cell adhesion, proliferation, differentiation and detachment strength. *Biomaterials* (22) 87-96, 2001.
- [86] Büyüksağış, A., 2010. 316L paslanmaz çelik ve Ti6Al4V alaşımı üzerine sol jel yöntemi ile hidroksiapatit(HAP) kaplanması. *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, Cilt.7(1), sf.1-11. ISSN-1304-4141, 2010.
- [87] Takadama, H., Kim, H.M., Kokuba, T., and Nakamura, T., 2001. TEM-EDX study of mechanism of bonelike apatite formation on bioactive titanium metal in simulated body fluid. *Jour. Of Biomed. Mater. Res.*,57: 441-448, 2001.
- [88] Barrere, F., Van Blitterswijk, C.A., Groot, K., Layrolle, P., 2002. Influence of ionic strength and carbonate on the Ca-P coating formation from SBFx5 solution. *Biomaterials*, 23, 1921-1930, 2002.
- [89] Kim, H.M., Miyaji, F., Kokuba, T. And Nakamura, T., 1996. Preparation of bioactive Ti and its alloys via simple chem. surface treat. *Jour. Biomed. Mater.Res.*, Vol.32, 409-417, 1996.
- [90] Kim, H.M., Miyaji, F., Kokuba, T. And Nakamura, T., 1997. Bonding strength of bonelike apatite layer on Ti metal substrate, *Jour. Biomed. Mater.Res.*, Vol.38,121-127, 1997.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Mustafa KIRMAN

Doğum Yeri ve Yılı : İzmir, 1987

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : mustafa-kirman@hotmail.com

Eğitim Durumu

Lise : Teğmen Ali Rıza Akıncı Anadolu Lisesi, 2005

Lisans : Balıkesir Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 2011

Yüksek Lisans : Celal Bayar Üniversitesi, Makine Mühendisliği

Mesleki Deneyim

Uluişik Makine Tic. Ltd. Şti. 2012-2013

Modern Oluklu Mukavva Ambalaj San. ve Tic. A.Ş. 2013-2015

Hatsan Silah Makine Kalıp San.ve Tic.Ltd.Şti 2015-(halen)