

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİYOMEDİKAL UYGULAMALAR İÇİN ASTM F75 KOBALT-KROM
ALAŞIMININ YÜZEY MODİFİKASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Doğukan ÇETİNER

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

OCAK 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİYOMEDİKAL UYGULAMALAR İÇİN ASTM F75 KOBALT-KROM
ALAŞIMININ YÜZEY MODİFİKASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Doğukan ÇETİNER
(521121006)**

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENOĞLU

Tez Eş Danışmanı: Doç. Dr. Erdem ATAR

OCAK 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 521121006 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Doğukan ÇETİNER** ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**BİYOMEDİKAL UYGULAMALAR İÇİN ASTM F75 KOBALT-KROM ALAŞIMININ YÜZEY MODİFİKASYONU**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENÖĞLU**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Eş Danışman : **Doç. Dr. Erdem ATAR**
Gebze Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Eyüp Sabri KAYALI**
Haliç Üniversitesi

Prof. Dr. Mustafa Lütfi ÖVEÇÖĞLU
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Murat BAYDOĞAN
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **15 Aralık 2014**
Savunma Tarihi : **22 Ocak 2015**

Aileme,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca hemen her konuda bana destek olan, tecrübesini benimle paylaşan değerli danışman hocalarım Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENOĞLU ve Doç. Dr. Erdem ATAR'a teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışmalarımda laboratuvar fırsatlarını bana sunan Prof. Dr. Lütfi ÖVEÇOĞLU ve Doç. Dr. Nevin Gül KARAGÜLER hocalarımıza teşekkür ederim.

Tüm bu süreçte hep yanımda olan ve yardımlarını esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Yük. Müh. Onur TAZEGÜL, Yük. Müh. Faiz MUHAFFEL, Müh. Emre TEKOĞLU ve Yük. Müh. Yakup YÜREKTÜRK'e, biyoaktivite deneylerinde yol gösteren ve yardımcı olan Yük. Müh. Dilek TEKER AYDOĞAN'a, antibakteriyel testlerde yardımcı olan Yük. Müh. Meryem MENEKŞE'ye, haritalama analizleri konusunda yardımcı olan Uzman Ahmet NAZIM'a teşekkürü bir borç bilirim.

Eğitim hayatım boyunca ilgisini ve desteğini benden esirgemeyen, her zaman yanımda olan ve bugünlere gelmemi sağlayan aileme çok teşekkür ederim.

Ocak 2015

Doğukan ÇETİNER
Malzeme Bilimi Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
KISALTMALAR.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. BİYOMALZEMELER.....	5
2.1 Biyomalzemelerin Temel Özellikleri.....	5
2.2 Biyomalzemelerin Sınıflandırılması.....	7
2.2.1 Metalik biyomalzemeler.....	7
2.2.1.1 Kobalt-krom alaşımları.....	11
2.2.1.2 Paslanmaz çelikler.....	14
2.2.1.3 Titanyum ve alaşımları.....	18
2.2.2 Seramik biyomalzemeler.....	20
2.2.3 Polimerik biyomalzemeler.....	20
2.2.4 Kompozit biyomalzemeler.....	20
3. SOĞUK DİNAMİK GAZ PÜSKÜRTME TEKNİĞİ.....	23
3.1 Soğuk Dinamik Gaz Püskürtme Prosesinde Kullanılan Parametrelerin Püskürtülen Tozun Hızlanması Üzerindeki Etkileri.....	25
3.2 Soğuk Dinamik Gaz Püskürtme Tekniğinin Avantaj Ve Dezavantajları.....	26
4. TERMAL OKSİDASYON.....	29
4.1 Titanyumun Termal Oksidasyonu.....	29
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	33
5.1 Kullanılan Malzemeler.....	33
5.2 Kaplama Üretim Aşamaları.....	34
5.2.1 Altlık malzemelerin hazırlanması.....	34
5.2.2 Soğuk dinamik gaz püskürtme.....	34
5.2.3 Termal oksidasyon.....	35
5.3 Kaplamaların Karakterizasyonu.....	36
5.3.1 Kesit mikroyapı incelemeleri.....	36
5.2.2 Yüzey haritalama analizleri.....	36
5.3.3 X-Işımları analizleri.....	36
5.3.4 Yüzey pürüzlülüğü ölçümleri.....	36
5.3.5 Mikro sertlik ölçümleri.....	37
5.4 Aşınma Testleri.....	37
5.5 İn-Vitro Biyoaktivite Testleri.....	37
5.6 Anti Bakteriyellik Testleri.....	38
6. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME.....	39
6.1 Kesit Mikroyapı İncelemeleri.....	39
6.2 Yüzey Haritalama Analizleri.....	45

6.3 X-Işınları Analizleri	49
6.4 Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümleri	52
6.5 Sertlik Ölçümleri.....	54
6.6 Aşınma Testleri.....	56
6.7 İn-vitro Biyoaktivite Testleri	63
6.8 Antibakteriyellik Testleri	69
7. GENEL SONUÇLAR.....	71
KAYNAKLAR.....	73
EKLER	79
ÖZGEÇMİŞ.....	85

KISALTMALAR

ASTM	: American Society for Testing and Materials
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	: X Işınları Difraksiyonu
DC	: Doğru Akım
VE	: Vakum Ergitme
VAE	: Vakum Ark Ergitme
EDS	: Enerji Dispersif Spektrometresi

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 : Biyomalzeme türleri ve temel uygulama alanları.....	8
Çizelge 2.2 : Metalik implant malzemelerin bileşiminde bulunan ana elementlerin biyolojik etkileri.....	10
Çizelge 2.3 : Biyomedikal alanda kullanılan metalik malzemelerin mekanik özellikleri.....	12
Çizelge 2.4 : Biyomedikal alanda kullanılan Co-Cr alaşımlarının kimyasal kompozisyonları	15
Çizelge 3.1 : Taşıyıcı gazların özellikleri.....	26
Çizelge 5.1 : Kullanın ASTM 75 kobalt-krom alaşımının elementel analizi	33
Çizelge 5.2 : Soğuk gaz dinamik püskürtme tekniği sırasında kullanılan tozların saflık değerleri ve boyutları.....	34
Çizelge 5.3 : Çalışmada kullanılan kaplama toz bileşimleri.....	35
Çizelge 5.4 : Taş yapay vücut sıvısı bileşimi.....	38
Çizelge 6.1 : Bütün kaplama türleri için oksidasyondan önce ve sonra elde edilen yüzey pürüzlülüğü değerleri.....	52
Çizelge 6.2 : Kaplama yüzeylerinden alınan sertlik değerleri.....	54

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : İmplant malzemedeki beklenen özellikler	6
Şekil 2.2 : a)Co-Cr kalça implantı, b)Titanum diş implantı, c)Co-Cr eklem implantı, d)Paslanmaz çelik kemik sabitleme çivisi.....	9
Şekil 2.3 : Bazı metal ve alaşımlarının biyoyumluluk ve polarizasyon dirençlerinin karşılaştırılması.....	19
Şekil 3.1 : Soğuk dinamik gaz püskürtme tekniği ekipmanlarının şematik gösterimi	23
Şekil 3.2 : Laval tipi nozülün şematik gösterimi.....	24
Şekil 3.3 : Toz boyutu ile çarpma hızının kaplama malzemesinin altlık üzerinde çarpması sırasında gerçekleşecek olan mekanizmaya etkisi.....	24
Şekil 4.1 : Oksijen difüzyon alanının sertliğinin oksijen konsantrasyonu ile değişimi.....	30
Şekil 4.2 : Titanyum-Oksijen Faz Diyagramı.....	31
Şekil 5.1 : Soğuk gaz dinamik püskürtme cihazı.....	34
Şekil 5.2 : İn-Vitro yapay vücut sıvısı testi şematik görünümü.....	37
Şekil 6.1 : Kaplamaların kesit mikroyapı SEM fotoğrafları a)Ti+%5Al b)Ti+%5Al+%5Zn, c) Ti+%5Al+%5ZnO, d) Ti+%5Al+%5ZrO ₂ , e)Ti+%5Al+%5Ag	39
Şekil 6.2 : Kaplamaların SEM fotoğrafları a)Ti+%5Al 600 °C 60 Saat, b)Ti+ %5Al +%5Zn 600°C 60 Saat c)Ti+%5Al+%5ZnO 600°C 60 Saat d)Ti+%5Al+%5ZrO ₂ 600°C 60 Saat,e)Ti+%5Al+%5Ag 600°C 60 Saat.	42
Şekil 6.3 : Termal oksidasyon öncesi kaplama yüzeylerinden elde edilen haritalama analizi sonuçları.....	45
Şekil 6.4 : Termal oksidasyon sonrası kaplama yüzeylerinden elde edilen haritalama analizi sonuçları.....	47
Şekil 6.5 : Ti+%5Al bileşimli kaplamanın termal oksidasyon öncesi ve sonrası X-Işınları Paternleri.....	49
Şekil 6.6 : Ti+%5Al+%5Zn bileşimli kaplamanın termal oksidasyon öncesi ve sonrası X-Işınları Paternleri.....	50
Şekil 6.7 : Ti+%5Al+%5ZnO bileşimli kaplamanın termal oksidasyon öncesi ve sonrası X-Işınları Paternleri.....	50
Şekil 6.8 : Ti+%5Al+%5ZrO ₂ bileşimli kaplamanın termal oksidasyon öncesi ve sonrası X-Işınları Paternleri.....	51
Şekil 6.9 : Ti+%5Al+%5Ag bileşimli kaplamanın termal oksidasyon öncesi ve sonrası X-Işınları Paternleri.....	51
Şekil 6.10 : Kaplamaların termal oksidasyondan önce ve sonra yüzey pürüzlülükleri a)Ti+%5Al 600 °C 60 Saat,b)Ti+%5Al+ %5 Zn 600°C 60Saat, c)Ti+%5Al+%5ZnO 600°C 60 Saat, d) Ti+%5Al+%5ZrO ₂ 600°C 60,Saat e) Ti+%5Al+%5Ag 600°C 60 Saat.....	53

Şekil 6.11 : Kaplama yüzeylerinden derinlik hassasiyetli sertlik ölçüm sırasında alınan batma derinlik grafikleri a) Ti+%5Al 600 °C 60 Saat, b) Ti+%5Al+ %5 Zn 600°C 60 Saat c) Ti+%5Al+%5ZnO 600°C 60 Saat, d) Ti+%5Al+%5ZrO ₂ 600°C 60 Saat, e) Ti+%5Al+%5Ag 600°C 60 Saat.....	55
Şekil 6.12 : Aşınma izleri optik fotoğrafları a)işlemsiz co-cr, b) Ti+%5Al 600 °C 60 Saat, c) Ti+%5Al+ %5 Zn 600°C 60 Saat d) Ti+%5Al+%5ZnO 600°C 60 Saat, e)Ti+%5Al+%5ZrO ₂ 600°C 60 Saat, f)Ti+%5Al+%5Ag 600°C 60 Saat.....	56
Şekil 6.13 : 4N 25 m mesafede gerçekleştirilen aşınma testleri sonucunda aşındırıcı bilya üzerinde meydana gelen deformasyonun optik mikroskop fotoğrafları a)işlemsiz co-cr, b) Ti+%5Al 600 °C 60 Saat, c) Ti+%5Al+%5 Zn 600°C 60 Saat d) Ti+%5Al+%5ZnO 600°C 60 Saat, e)Ti+%5Al+%5ZrO ₂ 600°C 60 Saat, f) Ti+%5Al+%5Ag 600°C 60 Saat.....	58
Şekil 6.14 : 2-3-4 N da 25 m mesafede yapılan aşınma testlerinde elde edilen sürtünme katsayısı grafikleri.....	59
Şekil 6.15 : 4N 25 m mesafede gerçekleştirilen aşınma testleri sonucunda elde edilen aşınma izlerinin SEM fotoğrafları a)işlemsiz co-cr, b) Ti+%5Al 600°C 60 Saat, c) Ti+%5Al+ %5 Zn 600°C 60 Saat, d)Ti+%5Al+%5ZnO600°C 60 Saat, e) Ti+%5Al+%5ZrO ₂ 600°C 60 Saat, f) Ti+%5Al+%5Ag 600°C 60 Saat.....	61
Şekil 6.16 : İşlemsiz kobalt-krom alaşımı üzerinde üç hafta sonunda biriken yapıların SEM görüntüleri ve EDS analizleri.....	63
Şekil 6.17 : Ti+%5Al 600 °C 60 Saat kaplama üzerinde üç hafta sonunda biriken yapıların SEM görüntüleri ve EDS analizleri.....	64
Şekil 6.18 : Ti+%5Al+%5Zn 600 °C 60 Saat kaplama üzerinde üç hafta sonunda biriken yapıların SEM görüntüleri ve EDS analizleri.....	65
Şekil 6.19 : Ti+%5Al+%5ZnO 600 °C 60 Saat kaplama üzerinde üç hafta sonunda biriken yapıların SEM görüntüleri ve EDS analizleri.....	66
Şekil 6.20 : Ti+%5Al+%5ZrO ₂ 600 °C 60 Saat kaplama üzerinde üç hafta sonunda biriken yapıların SEM görüntüleri ve EDS analizleri.....	67
Şekil 6.21 : Ti+%5Al+%5Ag 600 °C 60 Saat kaplama üzerinde üç hafta sonunda biriken yapıların SEM görüntüleri ve EDS analizleri.....	68
Şekil 6.22 : Tüm kaplamaların işlemsiz kobalt-krom alaşımına oranla gösterdikleri% antibakteriyel etki.....	69
Şekil A.1 : 2N 25 m mesafede gerçekleştirilen aşınma testleri sonucunda elde edilen şınma izlerinin SEM fotoğrafları a)işlemsiz co-cr, b)Ti+%5Al 600 °C 60 Saat, c)Ti+%5Al+ %5 Zn 600°C 60 Saat, d)Ti+%5Al+%5ZnO 600°C 60 Saat, e)Ti+%5Al+%5ZrO ₂ 600°C 60 Saat, f)Ti+%5Al+%5Ag 600°C 60.....	80
Şekil A.2 : 3N 25 m mesafede gerçekleştirilen aşınma testleri sonucunda elde edilen şınma izlerinin SEM fotoğrafları a)işlemsiz co-cr, b)Ti+%5Al 600 °C 60 Saat, c)Ti+%5Al+ %5 Zn 600°C 60 Saat, d)Ti+%5Al+%5ZnO 600°C 60 Saat, e)Ti+%5Al+%5ZrO ₂ 600°C 60 Saat, f)Ti+%5Al+%5Ag 600°C 60 Saat.....	82

BİYOMEDİKAL UYGULAMALAR İÇİN ASTM F75 KOBALT-KROM ALAŞIMININ YÜZEY MODİFİKASYONU

ÖZET

Kobalt-krom alaşımları yük taşıma kabiliyetleri ile beraber sahip oldukları yüksek aşınma ve korozyon dirençleri sayesinde biyomedikal alanda oldukça tercih edilen malzemelerdir. Özellikle kalça ve eklem implantlarında kullanılan bu malzemeler mekanik açıdan üstün özelliklere sahip olmasına rağmen biyolojik olarak implante edildiği bölge ile yüksek bir uyumluluk göstermez. Bu noktada karşımıza çıkan ve biyoaktivite adı verilen özellik implant malzemenin vücut içerisinde bulunduğu bölge etkileşime geçerek dokunun kendi üzerinde herhangi bir toksit etki yaratmadan büyümesine olanak sağlaması olarak tanımlanır. Günümüzde kobalt-krom alaşımlarının yüzeylerinin kendisini çevreleyen doku ile biyolojik yönden daha uyumlu yani biyoaktif hale getirmek için birçok çalışma yapılmaktadır. Kobalt-krom malzemelerin yüzeyleri biyoaktif camlar ya da biyokaktivite yönünden daha üstün özelliklere sahip metaller ile kaplanarak modifiye edilmeye çalışılmaktadır.

Titanyum ve alaşımları metalik malzemeler içerisinde biyoaktivite konusunda en iyi özelliklere sahip olanlardır. Titanyum ve alaşımlarının yüzeylerinde oluşabilen TiO_2 filmi biyoaktif bir yapı olmakla beraber korozyona karşı dirençlidir. Bununla beraber titanyum içerisine farklı metaller eklenerek mekanik yönden daha avantajlı alaşımlar oluşturulmak istense de titanyum ve alaşımları henüz kendi başına yük taşıyan implantlarda tercih edilmemektedir. Özellikle yorulma ve aşınma konusunda yetersiz kalmaları titanyum ve alaşımlarının en büyük dezavantajlarıdır. Titanyum alaşımları yüzeyinde oluşan oksit filmi düşük yüklerde bile olsa aşınmaya maruz kaldığında yüzeyden kolayca kalkabilmekte ve tüm özelliğini kaybedebilmektedir. Titanyumun bu dezavantajını geliştirmek amacıyla yüzeyinde mekanik ve kimyasal açıdan daha kararlı bir oksit tabakası oluşturmak için çalışmalar yapılmaktadır. Termal oksidasyon, mikroark oksidasyon ve anodik oksidasyon bu amaçla titanyum ve alaşımlarına uygulanan oksit oluşturma yöntemleridir. Termal oksidasyon ile yüzeyde oluşturulan oksit tabakası oksijenin titanyum içine difüzyonu ile oluşan difüzyon alanı ile desteklenir. Yüzeydeki oksit tabakasının görece sert oksijen difüzyon alanı ile desteklenmesi aşınma konusunda yapıya ekstra bir direnç sağlar ve termal oksidasyonu diğer oksidasyon yöntemlerinden bir adım öne taşır.

Çalışmada ASTM F-75 biyomedikal kobalt-krom alaşımı yüzeyi soğuk dinamik gaz püskürtme yöntemi ile titanyum ve titanyum matrisli kompozit kaplamalar ile kaplanmış, kaplanan numuneler $600^{\circ}C$ de 60 saat boyunca termal oksidasyona maruz bırakılarak yüzeydeki titanyumun oksidasyonu gerçekleştirilmiştir. Böylece iki adımlı proses sonucunda kobalt-krom alaşımı yüzeylerinde TiO_2 (rutil) ağırlıklı bir yapı oluşturulmuştur.

Çalışmada kullanılan soğuk dinamik gaz püskürtme tekniği toz halindeki kaplama bileşiminin altlık malzeme yüzeyine ses üstü hızlar ile çarptırılarak tozların plastik deformasyonu sonucu kaplama oluşması temeline dayanır. Çalışmada ASTM F75

biyomedikal kobalt-krom alaşımı yüzeyi soğuk dinamik gaz püskürtme tekniği ile beş farklı toz bileşimi ile kaplanmıştır. Bu kaplamaların bileşimleri kütlece %95Ti-%5Al, %90Ti-%5Al-%5Zn, %90Ti-%5Al-%5ZnO, %90Ti-%5Al-%5ZrO₂ ve %90Ti-%5Al-%5Ag'dir. Kaplamada bulunan yüksek titanyum oranı kobalt-krom alaşımı yüzeylerini biyokativite yönünden geliştirilmesi amaçlı iken Zn, ZnO, ZrO₂ ve Ag gibi diğer katkıları kaplamaya antibakteriyel etki kazandırmak için yapıya eklenmiştir. Hazırlanan kaplamalar 600 °C' de 60 saat termal oksidasyona maruz bırakıldıktan sonra kaplama karakterizasyonu kesit incelemeleri, EDS yüzey haritalama analizleri, X-ışınları analizleri, yüzey pürüzlülüğü ölçümleri ve sertlik ölçümleri ile yapılmıştır. Bununla beraber aşınma testleri ile kaplamaların tribolojik karakterleri incelenmiş, in-vitro biyoaktivite testleri ile kaplamanın kobalt-krom alaşımı yüzeyine kıyasla biyoaktivitesi araştırılmış ve antibakteriyellik testleri ile eklenen diğer ekletilerin (Zn, ZnO, ZrO₂ ve Ag) yapıya kattığı antibakteriyel etki gözlemlenmeye çalışılmıştır.

Kesit incelemelerinde üretilen tüm kaplamaların bir miktar porozite içerdiği fakat yüzeye sıkı bir tutunma karakteri gösterdiği dikkat çekmektedir. Termal oksidasyon sonrası yüzeyde yaklaşık 3 µm' lik bir oksit tabakası oluştuğu bu oksit tabakasının bazı yerlerde kırılmaya ve çatlamaya uğradığı kesti incelemelerinde diğer göze çarpan noktalardır. Yüzey haritalama analizlerinde yapıya eklenen üçüncül bileşenlerin (Zn, ZnO, ZrO₂ ve Ag) gümüş hariç titanyum matris içerisinde homojen bir dağılım sergilediği görülmüştür. Yüzey pürüzlülüğü ölçümlerinde termal oksidasyon sonrası yüzey pürüzlülüğünde 5-6 kat bir artış olduğu görülmüştür. Literatür incelendiğinde meydana gelen bu artışın titanyumun termal oksidasyonu üzerine olan diğer çalışmalar ile paralellik gösterdiği tespit edilmiştir. X-ışınları analizlerinde yüzeyde oluşan oksit yapının yüksek miktarda Rutil (TiO₂) içerdiği, bununla beraber yapıda bir miktar alümina da (Al₂O₃) oluştuğu görülmüştür. Kaplama sertliği ölçümleri 10 gr yük ile yüzeyden derinlik hassasiyetli cihaz ile alınmış, tüm kaplamaların sertliğinin ortalama 950 HV olduğu görülmüştür. Bu durum kaplama bileşimine eklenen Zn, ZnO, ZrO₂ ve Ag gibi eklentilerin sertlikte herhangi bir değişime yol açmadığı şeklinde yorumlanmıştır. Aşınma testleri kobalt-krom altlık malzemeye ve tüm kaplamalara üç farklı yükte (2-3-4N) 25m mesafede yapılmıştır. Kaplamalara yapılan aşınma testlerinde oluşan aşınma izlerinin derinlik-genişlik profilleri yüzeyin çok az aşınması ve kaplama pürüzlülüğü sebebi ile profilometre yardımı ile alınamamıştır. Oluşan izlerin optik mikroskop ve SEM fotoğrafları yüzeydeki aşınma miktarının düşüklüğü konusunda fikir verirken sürtünme katsayısı grafikleri oksit yüzeler ile alümina aşınma bilyası arasında aşınmadan daha çok oksit-oksit karakterli kayma meydana geldiğini göstermektedir. Kaplamalar aşınma performansı olarak kendi içlerinde karşılaştırıldığında çinko katkılı kaplama sahip olduğu düşük sürtünme katsayısı sayesinde en iyi sonuçları vermiştir. Üretilen kaplamalara biyolojik testler in-vitro biyoaktivite testi ve antibakteriyellik testi ile yapılmıştır. İn-vitro biyoaktivite testinde işlemsiz kobalt-krom ve kaplamalı numuneler üç hafta boyunca 36.5 °C' de yapay vücut sıvısında bekletilmiştir. Üç hafta sonunda numune yüzeylerinde biriken yapıların görüntüleri SEM ile alınmış elementel analizleri EDS modu ile yapılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde tüm kaplamaların farklı seviyelerde de olsa biyoaktif bir karakter sergilediği görülmüştür. Antibakteriyellik testlerinde sayısı bilinen miktarda E.coli bakterisi bulunduran ortama işlemsiz kobalt-krom ve beş farklı kaplamaya sahip numuneler bırakılmış bir süre beklenildikten sonra bakteri sayısındaki değişim incelenmiştir. Bu çalışmada en iyi sonucu işlemsiz kobalt-krom alaşımına göre gösterdiği %98 antibakteriyel etki ile gümüş katkılı kaplama göstermiştir.

SURFACE MODIFICATION OF ASTM F75 COBALT-CHROMIUM ALLOY FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS

SUMMARY

Among the metallic biomaterials, cobalt-chromium alloys are widely used in production of load bearing orthopedic implants especially in our country due to good combination of their high strength and improved corrosion resistance as well as their machinability. Despite their superior properties, service life of the implants made of these materials is limited to 10-15 years. Development of localized corrosion, micro-wear and dissolution of their surfaces in the human body adversely affect their performance and may lead to early failure of the implants. In addition, surface of this alloys is not classified as bioactive. Bioactivity is interaction of implant material with body tissue at good conditions. Material, which helps growing body tissue on itself with no toxic effect, can be called as bioactive. A biomaterial must be bioactive, because any toxic reactions on body tissue near the implant causes re-implantation. Re-implantation operations are very painful and costly. So this reasons make people life more difficult and uncomfortable. For this reasons improving cobalt- chromium alloys direction of surface bioactivity is one of the actual topics of the world. They use surface modification techniques like PVD or flame spraying to coating cobalt-chrome alloys surface more bioactive systems. In our study, we prefer using cold gas dynamic spraying and thermal oxidation processes combination to improve bioactivity of cobalt-chromium surfaces.

Titanium is one of the most biocompatible material in metallic biomaterials. The oxide film, which occurs titanium and its alloys surface, has good bioactivity and good corrosion resistance. But this oxide film, which is, occurs at titanium and its alloys surface natively, have poor mechanical properties and they are easily fractured under fretting and sliding wear conditions. For this reason lots of study about developing mechanically and chemically more stable oxide film on the surface of titanium and its alloys are working. Micro arc oxidation, anodic oxidation and thermal oxidation are very favorite topics for developing titanium oxide films on titanium and its alloys. In thermal oxidation, oxidation occurs at temperatures above 200°C, promotes the development of a crystalline oxide film. Increasing temperature induces the formation of a thicker oxide layer, which is accompaniment with oxygen diffusion zone. At this zone titanium dissolves oxygen amounts of maximum 30 at. %. Hardness of this zone increases with oxygen percent dissolving in titanium. So this oxygen diffusion zone also acts like transition zone between soft titanium and hard titanium oxide layer.

Cold gas dynamic spraying process is a relatively new technique used for the surface modification of materials like metals, composites and polymers. This technique discovered by Professor Papyrin et al. in the mid 1980's to be alternative way to thermal spraying process. During thermal spraying process, powders were melted to form the coating but during cold spray process, coating formation depends on the plastic deformation of particles. Plastically deformation of particles occurred by the

factor of kinetic energy obtained from high particle velocity. Particle and process gas temperature during cold spray process does not reach to the melting point of coating particles. So that is why this system called cold gas dynamic spraying. Due to low process temperature, oxide free coating can be obtained by this technique especially for easily oxidize materials such as copper and titanium. All of the particle strikes to the substrate surface are not result in deposition as a result of plastic deformation. During the impact of particles on substrate, lots of different characteristic can be seen. These characteristics can be categorized as sticking or erosion at low velocities, ballistic effect at high velocities and cold spray deposition at medium velocities

In this study, cobalt-chromium alloy (ASTM F75) coated with commercially pure titanium and titanium matrix composite reinforced by Zn, ZnO, ZrO₂ and Ag by cold gas dynamic spray process. Subsequently, coated alloys thermally oxidized at 600 °C for 60 hours in order to obtain a thick, stable, well adhered, bioactive and antibacterial titanium based oxide layer. In the frame of this project, multilayered coatings comprising an inner titanium (titanium matrix composite) layer and an outer titanium oxide layer produced. Main purpose of the study is to improve bioactive and antibacterial properties of cobalt chromium materials without sacrificing their wear resistance. Characterizations of the titanium and particle reinforced titanium matrix composite coatings on cobalt-chromium alloys made by microstructural surveys, surface mapping analyses, hardness measurements, roughness analyses and X-Ray diffractions. Tribological behaviors of the coatings investigated by ball on disc wear tests technique with different forces. Additionally, antibacterial and bioactivity tests done to determine bioactivity and antibacterial behaviors of the thermally oxidized coatings.

As a starting ASTM F75 cobalt-chromium alloy coated with cold gas dynamic spray process with five different coating composition. This coatings consist of (%w) %95 Ti-%5Al, %90Ti-%5Al-%5Zn, %90Ti-%5Al-%5ZnO, %90Ti-%5Al- %5ZrO₂, %90 Ti-%5Al -%5Ag. High titanium percent in coatings used for provide bioactivity and other components (Zn, ZnO, ZrO₂, Ag) used to give antibacterial effect to coatings. After producing coatings with cold gas dynamic spray process, thermal oxidation treatments were conducted at 600 °C for 60 hour at normal atmospheric condition. Characterization of coatings started with cross-section microstructure analyses. Cross-sections of samples examined with optical and scanning electron microscope. This analyses show that all the coatings have some porosity at their structure and there is an oxide layer on the surface of the coatings. This oxide layer has nearly 3 μm thickness. Oxide is cracked at some places; it might be reason of stress occurring during thermal oxidation process. Surface mapping analyses show that there is a homogeneous distribution of third components (Zn, ZnO, ZrO₂, Ag) in titanium matrix except silver. Silver particles accumulated at some places like a line in titanium matrix. This might be the reason of particle sizes of silver powders. XRD analyses pointed out that after thermal oxidation treatment all of the coatings have alfa titanium, rutile phase of titanium dioxide (TiO₂) and aluminum oxide (Al₂O₃) at their structure. Roughness measurements carried out for all the coatings with contact profilometer. Roughness measurements carried out for investigation effect of thermal oxidation on titanium based coatings roughness. Surface roughness measurements shows that roughness increased 5-6 times after thermal oxidation process. Average surface roughness of the coatings after thermal oxidation are approximately 0,5-0,6 micrometer. Having a rough surface like these values is one of the most important feature a biomaterial must have. Hardness measurements done with deep sense

Vickers hardness technique with 10 mN force. All the coatings shows 920-970 average HV values. These results can be commented as there is no change in hardness with adding other components like Zn, ZnO, ZrO₂ and Ag to coating composition. Indentation depth graphs shows Vickers indenter gone nearly 600 nanometers depth on the surface. We had 3 micrometers oxidation layer, so indenter did not pass this layer when measuring harness values.

Wear tests were conducted untreated cobalt-chromium alloy and coatings with 2-3-4N force at distance of 25m. Depth-width profiles of wear tracks could not take by contact profilometer. Because wear tracks created on coating surface did not depth enough to measure on profilometer. Optical microscope and electron microscope pictures of the wear tracks shows that there is only sliding between abrasive ball and surface of the coatings. It might be the reason of oxide-oxide interaction alumina abrasive ball and oxide layer. Comparative friction coefficient graphs also showing coatings decreases the friction coefficients of cobalt-chromium alloys. If we compare coatings with each other, the coating with including Zinc additive shows best performance. Zinc particles in the coating acts like a lubricant so this coating have very low friction coefficient. Decreasing friction coefficient of the surface results with decreasing abrasion of the surface.

Biological performance of the coatings against untreated cobalt-chromium alloy conducted with in-vitro bioactivity tests and antibacterial tests. In-vitro bioactivity tests were carried out by soaking the untreated cobalt-chromium alloy and coated samples in the SBF solution for three weeks at 36,5 °C. At the end of three weeks surfaces of the samples examined by SEM. SEM photographs showed that there is a flat-like precipitations both untreated cobalt-chromium and coated samples surface. These precipitates on the samples surface were composed of fine flakes with some amount of Ca and P as revealed by EDS analysis. Morphology and EDS analyses of this precipitates can be commented as they are apatite structre. If we compare untreated cobalt-chromium alloy and coatings bioactivity, they both have some apatite precipitates on the surface. But after three weeks, apatite forming on the surface of untreated cobalt-chromium alloy cracked and rised from the surface. So it can be commanted as there is not enough holding between surface and apatite layer. If we examine coated samples, apatite layer has good holdig on the coatings surface after three weeks. This results shows we have improved surface bioactivity of cobalt-chromium alloy with this coatings.

Antibacterial tests examined by E.Coli bacterias. Antibacterial affects of the coatings calculated as a referance of untreated cobalt-chromium alloy. Best antibacterial performance showed by the coating, which is reinforced with silver particles. This coating showed %98 antibacterial effect against untreated cobalt-chromium alloy.

1. GİRİŞ

Kobalt-krom alaşımları yüksek mukavemetleri, üstün korozyon dirençleri ve kolay işlenebilirlikleri nedeniyle yük taşıyan ortopedik implantların imalatında yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar [1,2]. Tüm bu üstün özelliklerine rağmen kobalt-krom alaşımları osteointegrasyon bakımından düşük seviyededir ve biyo inert olarak lanse edilir [3]. Literatürde kobalt-krom alaşımı üzerine biyoaktif ve osteointegrasyon bakımından daha avantajlı kaplamalar üretmek için yapılan çalışmalar bulunmaktadır.

Metalik malzemelerden imal edilen implantların vücut içerisinde kalma süresi genel olarak 10-15 yıl ile sınırlıdır. Vücut sıvısı içerisinde oluşabilecek bölgesel korozyon, aşınma ve/veya implant çevresinde gelişecek enfeksiyon implantların performansını olumsuz yönde etkilerken erken dönem hasarlarına da sebep olabilmektedir. Örneğin diğer bir metalik biyomalzeme olan paslanmaz çelik implantların erken dönem hasarında korozyonunun rolü %25, implant/doku etkileşiminin rolü %10 ve aşınmanın rolü % 8 mertebelerinde rapor edilmiştir[4].

Çalışma kapsamında ortopedik implant malzemesi olarak kullanılmakta olan kobalt-krom alaşımı (ASTM F75) yüzeylerinin soğuk dinamik gaz püskürtme tekniği ile saf titanyum ve ZnO, ZrO₂, Zn ve Ag gibi eklentiler takviye edilmiş titanyum matrisli kompozit malzeme ile kaplaması ve daha sonra bu kaplamaların 600 °C' de 60 saat boyunca termal oksidasyon yöntemi ile yüzeylerinde kararlı, kalın, iyi tutunmuş, biyoaktif ve anti bakteriyel bir oksit tabakasının oluşturulması hedeflenmiştir. Özetlemek gerekirse çalışmanın genel amacı altık malzemenin (ASTM F75) aşınma özelliklerinden taviz vermeden yüzeyini gerek biyoaktivite gerekse de antibakteriyellik yönünden modifiye etmektir. Kobalt-krom altıkların kaplanması titanyum ve/veya titanyum matrisli kompozit kullanılması nedeni titanyumun biyoyumluluğu en yüksek metal olmasından kaynaklanmaktadır.

Titanyum ve alaşımları yüzeylerinde oluşturdukları oksit film ve sahip oldukları düşük elastik modülleri sayesinde biyoyumlulukları yüksek olan malzemelerdir.

Korozyona karşı dirençli ve biyolojik olarak vücut ile uyumlu olarak tanımlanan bu oksit filmin en büyük dezavantajı oda şartlarında oluştuğunda (yaklaşık 10 nm) herhangi bir mekanik etkiye maruz kalınca yüzeyden kolayca ayrılabilmesidir [5]. Günümüzde titanyum ve alaşımları yüzeyinde oluşan bu oksit filmin daha kalın ve mekanik açıdan daha dayanıklı üretilmesi amaçlı yapılan çalışmalar elektrokimyasal yöntemler (anodik ve ya mikroark oksidasyon) ve termal oksidasyon odaklı ilerlemektedir. Tüm bu yöntemlerle yüzeyde kimyasal ve fiziksel açıdan daha kararlı bir oksit tabakası oluşturulabilmektedir. Bu yöntemler ile oluşturulan oksit tabakaları yapının aşınma direncini arttırmasının yanı sıra metalden vücuda iyon geçişini de engelleyebilmektedir. Ayrıca yüzeyde görece pürüzlü bir oksit tabakasının bulunması implant malzemenin kemik doku osteointegrasyonuna olumlu etki yaparak biyoaktiviteyi geliştirmektedir.

Titanyum yüzeyinde kimyasal ve fiziksel açıdan daha kararlı bir oksit tabakası oluşturmak için tercih edilen yöntemler arasında gösterilen termal oksidasyonda yüzeyde bir titanyum-oksit tabakası oluşur. Bu oksit tabakasının altında oksijenin titanyum içerisine difüzyonu ile oluşan oksijen difüzyon alanı yapıya mekanik açıdan ekstra bir direnç sağlar. Özellikle tribolojik yönden yapının daha üstün özellikler sergilemesini sağlayan bu durum termal oksidasyon yöntemini diğer oksidasyon yöntemlerinden bir adım öne çıkarır [6,7]. Termal oksidasyon sisteminin diğer oksit oluşturma amaçlı kullanılan sistemlere göre daha basit ve daha az maliyetli olması diğer avantajlarıdır.

İmplant malzemelerinin mekanik özellikleri, biyo-uyumlulukları, korozyon dirençleri geliştirilirken üzerinde durulması gereken bir diğer önemli bir konu da yüzeyin anti-bakteriyel özellik göstermesidir. Yapılan çalışmalarda implant yüzeyine gümüş, bakır, çinko gibi anti-bakteriyel özellik gösteren metaller biriktirmeye çalışılmış ve bu metallerin anti-bakteriyel özellikleri yapıya kazandırılmaya çalışılmıştır. Bunlar içinde gümüş yüzyıllardır bilinen en önemli anti-bakteriyel metallere biridir. Günümüz çalışmaları ortaya çıkarmıştır ki gümüş iyonları bakterilerin yüzey proteinleri ile reaksiyona girip onları inaktif hale getirmektedir. Ayrıca bakteri hücresi içine giren gümüş iyonları proteinlerin thiol gruplarıyla etkileşime girerek DNA bölünmesini durdurmaktadır [8]. Bununla beraber günümüze kadar çok yaygın olarak kullanılan gümüşün maliyetinin fazla olması sebebi alternatif iyonlar üzerine çalışmalar artmıştır. Çinko ve çinko oksit bu bağlamda en çok tercih edilen

eklentilerdendir ve gösterdikleri antibakteriyel etki çalışmalar ile kanıtlanmıştır.
[9,10,11]

Tez kapsamında kobalt-krom alaşımlarının yüzeylerinde soğuk gaz dinamik püskürtme yöntemi ile oluşturulan titanyum ve titanyum matrisli kompozit kaplamaların termal oksidasyonu sonucu elde edilen yapıların karakterizasyonu mikroyapı incelemeleri, yüzey haritalama analizleri, X-ışınları analizleri, yüzey pürüzlülüğü analizleri ve sertlik ölçümleri ile yapılacaktır. Aşınma testleri ile kaplamaların tribolojik davranışları incelemek, biyoaktivite ve antibakteriyellik özelliklerini incelemek üzere in-vitro biyo-uyumluluk ve anti-bakteriyellik testleri gerçekleştirilecektir.

2. BİYOMALZEMELER

2.1 Biyomalzemelerin Temel Özellikleri

Biyomalzemeler, insan vücudundaki hasta organ, doku veya fonksiyonel kısmın tedavi edilmesi ya da tamamen değiştirilmesi amacı ile kullanılan doğal karakterli olabildiği gibi yapay olarak da üretilen malzemelerdir [12,13]. Biyomalzemelerin temel kullanım amacı, kırılma, enfeksiyon, dokunun veya organın şeklinin bozulması veya fonksiyonunu kaybetmesi gibi bazı patolojik işlemler sonucu hastalıklı veya hasar görmüş hale gelen dokunun çıkarılması ve yerine sentetik ve ya doğal karakterli malzemenin yerleştirilmesidir [14]. Bu amaçla kullanılan malzemelere örnek olarak kemik çivileri, kalça ve diz implantları, diş implantları ve yapay kalp cihazları verilebilir.

Vücut içerisine yerleştirilen ve insan yaşam standartlarını arttırmasının yanında hayati rollerde üslenen biyomalzemelerin sahip olması gereken özellikler birçok başlık altında incelenir.(Şekil 2.1) Bu özelliklerin arasında en kritik olanı biyoyumluluktur. Biyoyumluluk kullanılan biyomalzemenin kendisini çevreleyen doku ile biyolojik yönden uyumlu bir davranış sergilemesi daha kısa tabirle dokuda herhangi bir olumsuz etki yaratmaması durumudur. İmplant edilen biyomalzemelerde özellikle kalça ve diz implantlarında, sonradan meydana gelen dokudaki olumsuz reaksiyonlar implantasyon işleminin tekrarlanmasına yol açmaktadır. Acı seviyesi yüksek olan bu tıbbi işlemler hastanın tüm bu süreçten son derece yıpranmış ve mutsuz olarak ayrılmasına sebep olmaktadır. Bu olumsuz etkiler göz önünde bulundurulduğunda son yıllarda biyomalzemeler alanında yapılan çalışmaların daha biyoyumlu malzemeler üretmek ve ya mevcut biyomalzemelerin yüzey özelliklerini geliştirmek üzerine olduğunu söyleyebiliriz.

Biyomalzemelerde biyoyumluluğun yanısıra korozyon direnci ve mekanik özelliklerde göz önünde bulundurulması gereken ana başlıklardır. Vücut içerisinde kullanılacak implantların vücut sıvısının koroziv etkilerinden etkilenmeyecek yapıda olması, implant üzerinde meydana gelecek malzeme kaybı ve iyon salınımının önüne

geçmek için kritik bir noktadır. Mekanik özellikler göz önünde bulundurulduğunda özellikle yük taşıyan implantlarda kullanılan malzemelerin gerekli çekme ve ya basma dayanımına sahip olmasının yanı sıra yerleştirildiği doku ile (genellikle kemik doku) benzer elastisiteye sahip olması gerekmektedir.



Şekil 2.1: İmplant malzemeden beklenen özellikler[14]

İmplant malzemelerinin mekanik özellikleri, biyouyumlulukları, korozyon dirençleri geliştirilirken üzerinde durulması gereken bir diğer önemli bir konu da yüzeyin anti-bakteriyel özellik göstermesidir. Daha önce de belirtildiği gibi implantasyon sonrası meydana gelen enfeksiyonlar, hastanın iyileşme süresini uzatmakta hatta implantasyonun başarısız olmasına sebep olmaktadır. Amerika Birleşik Devletlerinde (ABD) implantasyon sonrası meydana gelen enfeksiyonların gerçekleşme oranı % 4.3 seviyesindedir [15, 16].

Yapılan çalışmalarda implant yüzeyine gümüş, bakır, çinko gibi anti-bakteriyel özellik gösteren metaller biriktirmeye çalışılmış ve bu metallerin anti-bakteriyel özellikleri yapıya kazandırılmaya çalışılmıştır. Bunlar içinde gümüş yüzyıllardır bilinen en önemli anti-bakteriyel metallerden biridir. Günümüz ortaya çıkarmıştır ki gümüş iyonları bakterilerin yüzey proteinleri ile reaksiyona girip onları inaktif hale getirmektedir. Ayrıca bakteri hücresi içine giren gümüş iyonları proteinlerin thiol gruplarıyla etkileşime girerek DNA bölünmesini durdurmaktadır [8]. Bununla beraber günümüze kadar çok yaygın olarak kullanılan gümüşün maliyetinin fazla olması sebebi alternatif eklentiler üzerine çalışmalar artmıştır. Çinko ve çinko oksit bu bağlamda en çok tercih edilen eklentilerdendir ve gösterdikleri antibakteriyel etki çalışmaları ile kanıtlanmıştır. [8, 9, 10]

2.2 Biyomalzemelerin Sınıflandırılması

Biyomalzemeler kullanım yerleri ve amaçlarına göre;

- Metalik
- Seramik
- Polimer
- Kompozit

esaslı olabilmektedir. Kullanılan malzeme türleri ve temel uygulama alanları Çizelge 2.1' de görülmektedir

2.2.1 Metalik biyomalzemeler

Metalik biyomalzemeler implantasyon işlemlerinde en çok tercih edilen malzemelerdir. Yüksek statik ve dinamik mukavemetleri ile beraber aşınma ve korozyon yönünden yeterli seviyede olmaları metalik biyomalzemeleri özellikle yük taşıyan implant uygulamalarında alternatifsiz kılmaktadır. Bazı metalik malzemelerin vücut içi uygulamaları Şekil 2.2' de verilmiştir. Vücut içi implantasyonlarda kullanılan ilk metalik malzeme kırılan kemikleri sabitlemekte kullanılan vanadyum çeliğidir. Biyomalzemelerin geliştirilmesi süresince demir, krom, kobalt, nikel, titanyum, tantalyum, niyobyum, molibden ve tungsten gibi metallerin çeşitli alaşımları üretilerek yeni implant malzemeleri kullanılmaya başlanmıştır [17]. Biyomedikal alanda kullanılan metalik malzemelerin mekanik özellikleri Çizelge 2.3' de verilmiştir.

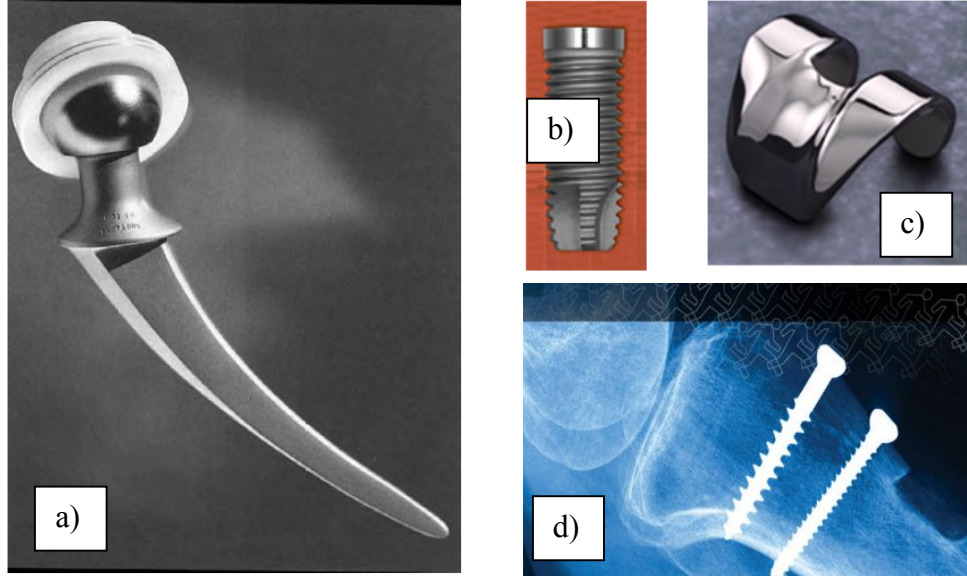
Dünya nüfusunun yaş ortalaması gün geçtikçe artmaktadır. Artan yaşlı nüfus ile beraber meydana gelebilecek sert doku yaralanmalarının sayısının artacağı öngörülebilir bir durumdur. Bu durum sert doku uygulamalarında kullanılan metalik biyomalzemelere olan ihtiyacın artacağı anlamına gelmektedir. Metalik biyomalzemelerin diğer kullanım alanları ağız-yüz cerrahisi (diş telleri, çene kemiğini sabitleyici vida ve telleri) ve kalp cerrahisidir [12,13].(yapay kalp parçaları, mekanik olarak kalp atışlarını düzenleyen cihazlar ve yapay kalp kapakçıkları)

Metalik implantlar mekanik özelliklerinin yanı sıra şekillendirilebilme yönünden iyi seviyededir. Basit ve ya kompleks yapılar çeşitli fabrikasyon yöntemleri ile (döküm, dövme, işleme) üretilebilmektedir [18]. Bu durum implant malzemenin yerleştirileceği bölge konusunda implantasyon işlemine kolaylık sağlamaktadır.

Çizelge 2.1: Biyomalzeme türleri ve temel uygulama alanları [13,14]

Malzeme	Temel uygulama alanları
Metal ve alaşımları	
316L paslanmaz çelik	Kırık sabitlemesi, stentler, cerrahi aletler
CP-Ti, Ti-Al-V, Ti-Al-Nb, Ti-13Nb-13Zr, Ti-Mo-Zr-Fe	Kemik ve bağlantı elemanları, kırık sabitlemesi, diş implantları, kalp cihazı
Co-Cr-Mo, Cr-Ni-Cr-Mo	Kemik ve bağlantı elemanları, diş implantları, diş onarımı, kalp kapakçığı
Ni-Ti	Stentler, diş telleri
Altın alaşımları	Diş onarımları
Gümüş ürünleri	Antibakteriyel ajanlar
Platin ve Pt-Ir	Elektrotlar
Hg-Ag-Sn amalgamı	Diş onarımları
Seramik ve Camlar	
Alümina	Bağlantı parçaları, diş implantları
Zirkonya	Bağlantı parçaları
Kalsiyum fosfat	Kemik onarımı ve büyümesi, metallerde yüzey kaplamaları
Biyoaktif camlar	Kemik uygulamalarında
Porselen	Diş onarımları
Karbon	Kalp kapakçıkları, deri içine yerleştirilen cihazlar, diş implantları
Polimerler	
Polietilen	Bağlantı parçaları
Polipropilen	Dikişler
PET	Dikişler, damar protezleri
Poliamid	Dikişler
PTFE	Yumuşak doku büyümesi, damar protezleri
Poliester	Damar protezleri, ilaç salınım sistemleri
Poliüretan	Kanla temas eden cihazlar
PVC	Tüplerde
PMMA	Diş onarımları, lensler, bağlantı parçaları (kemik çimentosu)
Silikon	Yumuşak doku, göz hekimliği
Hidrojeller	Göz hekimliği, ilaç salınım sistemleri
Kompozitler	
BIS-GMA-kuartz/silika dolgu	Diş onarımları
PMMA/cam dolgu	Diş onarımları (diş çimentoları)

Kısaltmalar: CP-Ti, ticari saflıkta titanyum; PET, polietilen terephthalates (Dacron, E.I. DuPont de Nemours Co.); PTFE, politetra fluoroetilen (Teflon, E.I. DuPont de Nemours Co.); PVC, polivinil klorür; PMMA, polimetil metakrilat; BIS-GMA, bisphenol A-glycidyl



Şekil 2.2: a)Co-Cr kalça implantı, b)Titanium diş implantı, c)Co-Cr eklem iplantı, d)Paslanamaz çelik kemik sabitleme çivisi

Tüm bu olumlu özelliklerine rağmen metalik implant yüzeylerinde vücutta kullanım esnasındaki mikro-hareketler sonucu meydana gelen aşınma ve/veya aşınma olayı sonrasında mikro ve/veya makro seviyede oluşan ve vücut sıvısı içerisinde çözünabilir ve/veya çözünemez karakterli aşınma ürünleri bu implant malzemelerin erken safhada fonksiyonlarını yitirmelerine ve aynı zamanda vücutta çeşitli olumsuz reaksiyonların veya komplikasyonların oluşmasına yol açmaktadır. Metalik implant malzemelerde meydana gelen aşınma sadece aşınma ürünlerinin ortaya çıkmasına neden olmamakta bununla birlikte özellikle metalik biyomalzemelerin genellikle yüzeylerinde oluşan ince koruyucu oksit tabakasının bütünlüğünü bozarak veya tamamen bu oksit tabakayı kaldırarak vücut içerisindeki vücut sıvıları ile etkileşimini artırmakta ve bunun sonucunda implant malzemenin hızlı bir şekilde korozyona uğramasına neden olmaktadır. Literatürde ortopedik implant malzemeler üzerinde klinik düzeyde ve/veya laboratuvar düzeyinde yapılan çalışmalarda, aşınma olayı sonrasında makro veya mikro çözünabilir veya çözünemez karakterde oluşan aşınma ürünlerinin biyolojik olarak aktif olduğu rapor edilmektedir. İmplant malzemenin aşınması esnasında makro düzeyde oluşan ve çözünemez karakterli aşınma ürünleri kemik/implant arayüzeyinde birikerek implant çevresinde ki kemik hücrelerinin kendilerini yenileyememeleri nedeniyle kemik hücresi kayıplarına ve buna bağlı olarak implant çevresinde enfeksiyona yol açmaktadır. İmplant çevresindeki kemik hücre kaybı kemik/implant arayüzeyinin genişlemesine ve bu bölgede biriken aşınma ürünlerinin vücut sıvılarının kolay hareketi sayesinde vücudun diğer organ veya

dokularına taşınmasına neden olmaktadır. Bu prosesin ilerlemesi daha öncede belirtildiği gibi vücuda takılan implantın yenisi ile değiştirilmesi yani yeni bir cerrahi operasyonun uygulanması ile sonuçlanmaktadır. Bu durum ise implantasyon yapılan hasta için yeni bir ağrı verici periyot yola açmasının yanısıra yeni implant ve cerrahi operasyon için ekstra maliyet durumu yaratmaktadır. Diğer yandan implant malzeme yüzeyinde oluşan aşınma sonucu meydana gelen ve vücut sıvısı içerisinde çözünebilir karakterli (iyon halinde vücut sıvısına geçme veya iyon salınımı) aşınma ürünlerinin vücut sıvısı içerisinde çözünmesi vücut sıvılarındaki çözünen malzeme tipine bağlı olarak iyon konsantrasyonunun artmasına ve/veya değişmesine ve bunun sonucu olarak ta hastada farklı semptomların ve/veya hastalıkların ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Metalik implant malzemelerden aşınma sonucunda oluşan çözünebilir karakterli aşınma ürünleri aşırı duyarlılık, sinir sistemi bozuklukları, alerjik reaksiyonlar (şişme, kızarma vs.) gibi vücutta olumsuz semptomlara yol açarken yine bazı çözünebilir karakterli aşınma iyonlarının vücut sıvısına geçmesi ve belirli organlarda birikmesi sonucunda zehirleyici ve hatta bir ileri safha olarak kanser gibi hastalıklara yol açtığı kliniksel çalışmalarda rapor edilmiştir. Yapılan bu çalışmalara göre implant malzemelerin aşınması sonucu oluşan aşınma ürünlerinin vücut sıvısında çözünmesi sonucunda vücut sıvısına aşırı miktarda salınan veya geçen metal iyonlarının insan vücudunda potansiyel olarak oluşturabileceği biyolojik etkileri Çizelge 2.2 'de verilmiştir.

Çizelge 2.2: Metalik implant malzemelerin bileşiminde bulunan ana elementlerin biyolojik etkileri.

Nikel	Allerji, aşırı hassasiyet ve kötü ur gelişimi gibi etkiler [19, 20, 21, 22, 23, 24]
Kobalt	Alyuvar üretim artışı, kötü ur üretimi gibi etkiler [19, 20, 21, 22, 24]
Krom	Ülser, merkezi sinir sistem bozuklukları, aşırı duyarlılık ve kötü ur gelişimi [19, 20, 21, 22, 23, 24]

Çizelge 2.2 (devam): Metalik implant malzemelerin bileşiminde bulunan ana elementlerin biyolojik etkileri.

Aluminyum	Epilepsi etkileri, anomali, alzheimer [19, 20, 21, 22, 24]
Vanadyum	Kalp ve böbrek yetmezlikleri, depresyon [19, 20, 21, 22, 24]
Molibden	Düşük düzeyde hücre aktivitesi [22]
Demir	Allerjik ve kötü tümör oluşumu [22, 23]
Titanyum	Genel olarak inert kabul edilmekle birlikte aşırı derecede insan ve/veya hayvan bünyesine geçme halinde akciğer hastalıklarına yol açtığı belirtilmekte [20, 22, 24]

Kobalt-krom alaşımları, paslanmaz çelikler ve titanyum bazlı alaşımlar en çok tercih edilen metalik biyomalzemelerdir. Kobalt-krom alaşımları ve paslanmaz çelikler statik ve dinamik yüklemeye uygunlukları ve korozyon dirençleri ile ön plana çıkarken titanyum ve alaşımları ise düşük elastik modülleri ve biyouyumlulukları ile ön plana çıkmaktadır.

2.2.1.1 Kobalt-krom alaşımları

Kobalt-Krom alaşımlarının biyomedikal alanda kullanılması 1940'lı yıllara dayanmaktadır. Kullanılan malzemeler genelde kobalt-krom-molibden esaslı olmakla beraber yüksek statik ve dinamik mukavemetleri sayesinde yük taşıyan kalça ve eklem implantların tercih edilmektedir. Kobalt ve krom %65 kobalta kadar katı ergiydik oluştururken, eklenen krom yapıyı daha mukavim kılar ve korozyon direncini artırır. Molibden ise tane küçültücü etki göstererek yapının mukavemetine ekstra katkı sağlar [25].

Biyomedikal alanda kullanılan kobalt-krom alaşımları bileşim ve üretim teknikleri göz önünde bulundurularak dört ana başlık altında incelenir. Bu alaşımların ayrıntıları bileşimleri Çizelge 2,4' te görülmektedir.

- ASTM F75, Co-28Cr-6Mo döküm alaşımı
- ASTM F90, Co-20Cr-15W-10Ni dövme alaşımı
- ASTM F799, Co-28Cr-6Mo F75 ile benzer bileşime sahip olan termomekanik yöntem ile üretilen döküm alaşımı
- ASTM F562, Co-35Ni-20Cr-10Mo dövme alaşımı

Çizelge 2.3: Biyomedikal alanda kullanılan metalik malzemelerin mekanik özellikleri [14]

Malzeme	ASTM gösterimi	Koşul	Elastisite Modülü (GPa)	Akma dayanımı (MPa)	Çekme dayanımı (MPa)	Yorulma dayanım sınırı (10^7 çevrimde) (MPa)
Paslanmaz çelik	F745	Tavlanmış	190	221	483	221-280
	F55, F56, F138, F139	Tavlanmış	190	331	586	241-276
		%30 Soğuk işlenmiş	190	792	930	310-448
		Soğuk dövülmüş	190	1213	1351	820
Co-Cr alaşımları	F75	Döküm/tavlanmış	210	448-517	655-889	207-310
		Sıcak izostatik preslenmiş toz metalurjisi ürünü	253	841	1277	725-950
	F799	Sıcak dövülmüş	210	896-1200	1399-1586	600-896
	F90	Tavlanmış	210	448-648	951-1220	Kullanılabilir değil
		%44 Soğuk işlenmiş	210	1606	1896	586
	F562	Sıcak dövülmüş	232	965-1000	1206	500
		Soğuk işlenmiş, yaşlandırılmış	232	1500	1795	689-793 (eksenel gerilme R= 0.05, 30 Hz)
Ti alaşımları	F67	%30 Soğuk işlenmiş	110	485	760	300
	F136	Dövülmüş, tavlanmış	116	896	965	620
		Dövülmüş, ısıtılmış	116	1034	1103	620-689

ASTM F75 döküm Co-Cr-Mo alaşımı genel olarak Vitallium ve Haynes 21 olarak bilinmektedir ve biyomedikal alanda uzun süredir kullanılmaktadır. Bu alaşımın en temel özelliği yapısındaki yüksek krom oranı sayesinde sahip olduğu klor ortamındaki yüksek korozyon direncidir. Yüzeyde oluşan krom oksit tabakası (genelde Cr_2O_3) bu korozyon direncini sağlamaktadır. Yapı olarak kobaltça zengin martix içerisinde dentritler arası ve tane sınırlarında $M_{23}C_6$ (buradaki M kobalt, krom ve ya molibden olabilmektedir) yapısında metal karbürler bulundurmaktadır. ASTM F75 alaşımı 1350-1450 derecelerde seramik kalıplara dökülerek femur başı üretiminde kullanılmaktadır [26].

ASTM F90 dövme Co-Cr-W-Ni alaşımı genel olarak Haynes 25 ve L-605 olarak bilinmektedir. Yapıya tungsten ve nikel katılarak fabrikasyon sürecinde daha iyi işlenebilirlik kazandırılmıştır [26]. ASTM F90'ın mekanik özellikleri tavlama sonrası ASTM F75 ile benzer olmasına rağmen %44 oranında soğuk işlem gördükten sonra mekanik özellikleri ASTM F75'in iki katına çıkmaktadır. Tavllanmış ve soğuk işlem görmüş ASTM F90 alaşımı arasındaki mekanik özellikler açısından bu farklılık deformasyon işleminin yapılması sırasında büyük bir hassasiyet gerektirmektedir [27]. Aksi durumda mekanik özelliklerdeki kontrol dışı değişim beklenmeyen olumsuz etkilere yol açmaktadır.

ASTM F799 döküm Co-Cr-Mo alaşımı ASTM F75 ile benzer bileşime sahip olmasına rağmen döküm işlemi ardından yaklaşık 800 °C' de sıcak dövme uygulanması ASTM F75' den farklı yanıdır. Bu alaşım genel olarak termomekanik işlem görmüş Co-Cr-Mo olarak bilinmektedir. Yorulma dayanımı, akma ve çekme mukavemeti ASTM F75'in iki katı kadardır [12].

ASTM F562 dövme Co-Ni-Cr-Mo alaşımı MP35N olarak bilinmekle beraber ilk olarak havacılık sektöründe kullanılmak üzere geliştirilmiştir. Yüksek mukavemet, yüksek süneklik ve yüksek korozyon direnci gösteren bu malzemede mukavemetlendirme mekanizması soğuk işlem ile yüksek oranlı kobalt matrixin kristal yapısının bazı bölgelerde değiştirilmesidir. Sistemin iki farklı kristal yapı içermesi dislokasyon hareketini engellemekte ve mukavemet artışını getirmektedir.

Bu dört Co-Cr temelli alaşımdan döküm CoCrMo alaşımı ve dövme CoNiCrMo alaşımı günümüzde implant malzemesi olarak en yaygın kullanılanlarıdır.

Co-Cr alaşımları paslanmaz çelikler ile karşılaştırıldıklarında daha yüksek mukavemet, sertlik ve yorulma direnci; daha düşük süneklik, tokluk ve talaşlı Őekillendirebilirlik gösterirler. Maliyet açısından karşılaştırıldıklarında ise kobalt-krom alaşımları paslanmaz çeliklere nazaran oldukça pahalıdır [25,28]. Kobalt-krom alaşımlarının elastisite modülü 220-253 GPa aralığında olmakla beraber paslanmaz çeliğinkinden yüksektir. Özellikle kalça eklemlerinde görülen metal-metal temasında sertlik ve toklukları nedeniyle aşınma konusunda gösterdikleri direç bu alaşımların önemli avantajlarıdır [12].

Yük taşıma kabiliyeti, yüksek aşınma direnci ve görece düşük üretim maliyetine sahip olmasına rağmen kobalt-krom alaşımları steointegrasyon bakımından düşük bir seviyededir ve biyo inert olarak lanse edilir. [3, 29] Biyomalzeme olarak kullanılacak bir ürünün steointegrasyon bakımından düşük seviyede olması kısıtlayıcı bir etkidir. Bu sebepten literatürde basta yüzey modifikasyonları olmak üzere kobalt kromun alaşımı yüzeyini biyoaktif hale getirmek amacı ile yapılan çalışmalar bulunmaktadır.

- R. Martinez ve arkadaşları ASTM F75 standartlı Co-Cr alaşımının yüzeyini biyoaktif hale getirmek için farklı bileşenlere sahip cam-seramikler ile ısı ilşlem yolu ile etkileşime sokmuş ve biyoaktivite yönünden en uygun olan zelti bileşimini tespit etmişlerdir. [1]
- Vuong-Hung Pham ve arkadaşları Co-Cr alaşımın yüzeyini DC sputtering methodu ile tantalum kaplayarak biyoaktivitesini arttırırken mekanik zelliklerinede katkı yapacağı öngörüsünden yola çıkarak bir çalışma yapmış ve tantalum kaplamanın Co-Cr alaşımının biyoaktivitesini arttırdığını görmüşlerdir. [30]

2.2.1.2 Paslanmaz elikler

Paslanmaz elikler yapılarında %10.5 den fazla krom barındıran çeliklerdir. Kullanılan paslanmaz çelikler arasında %30 oranından fazla krom içerenler olduğu gibi %50 oranından az demir içerenlerde bulunmaktadır. Yapıda bulunan krom sayesinde yüzeyde oluşan krom-oksit tabakası korozyona karşı direnci arttırmaktadır. Bu tabaka yaklaşık 2 nm olmakla beraber ortamda oksijen bulunduğu sürece kendini yenileme eğilimindedir. Ayrıca yapıya kazandırılan paslanmazlık özelliği bu oksit tabaka sayesinde [12].

Çizelge 2.4: Biyomedikal alanda kullanılan Co-Cr alaşımlarının kimyasal kompozisyonları

ASTM NO	Kompozisyon (kütlece %)											
	Cr	Mo	Ni	Fe	C	Si	Mn	W	P	S	Diğer	Co
F75	27-30	5-7	1	0,75	0,35	1	1	0,2	0,02	0,01	0,25N, 0,30Al,	Kalan
F90	19-21	-	9-11	3	0,05- 0,15	0,4	1-2	14-16	0,04	0,03	-	Kalan
F562	19-21	9-10,5	33-37	1	0,025	0,15	0,15	-	0,015	0,01	1 Ti	Kalan
F563	18-22	3-4	15-25	4-6	0,05	0,5	1	3-4	-	0,01	0,5-3,5 Ti	Kalan
F799	26-30	5-7	1	0,75	0,35	1	1	-	-	-	0,25N	Kalan

Paslanmaz çeliklerde yapıya katılan farklı elementler ile değişik korozyon mekanizmalarına karşı direnç sağlanırken mekanik özelliklerde geliştirilebilmektedir. Örneğin yapıya eklenen molibden çukurcuk korozyonuna karşı direnci artırırken, azot eklenmesi mekanik özellikleri geliştirmesinin yanında çukurcuk oluşumuna karşı direnç sağlamaktadır [12].

Dünyada üretilen paslanmaz çelik miktarının yaklaşık olarak sadece %1' i biyomedikal amaçlı kullanılmaktadır. Cerrahi ve dental uygulamalarda implantasyon işlemleri dışında kullanılan malzemelerde (neşterler vs.) vücutla teması çok kısa süreli olduğu için standart kalitede paslanmaz çelikler kullanılmaktadır. İmplantasyon işlemlerinde kullanılan paslanmaz çeliklerde ise vücut içerisindeki korozif ortama daha dirençli ve daha mukavemetli bir yapı istenir. Bu amaçla implantasyon işlemine uygun paslanmaz çelik üretimi için vakum ergitme (VE), Vakum ark ergitme (VAE) ya da elektro cüruf saflaştırması (ESR) gibi özel yöntemler kullanılmaktadır.

Paslanmaz çelikleri kristal yapısına ve sertleştirme mekanizmasına bağlı olarak ferritik, martensitik, ostenitik, dubleks (ferritik-ostenitik) ve çökeltme ile sertleşen paslanmaz çelikler olmak üzere beş ana grupta sınıflandırabiliriz. Bunlar arasında ostenitik paslanmaz çelikler statik ve dinamik mukavemetleri, korozyon dirençleri ve yüksek işlenebilirlikleri sayesinde vücut içerisinde kırık tedavisinde ve bazı yük taşıyan bölgelere implantasyonda kullanılmaktadır. Östenitik paslanmaz çeliklerin diğer bir avantajı ise manyetik özellik taşımamalarıdır. Bu sayede vücut içerisine yerleştirilen ostenitik paslanmaz çelikten bir implant manyetik yöntemler yardımı ile görülebilmektedir.

Östenitik paslanmaz çeliklerin hepsinde bulunan ana iki bileşen krom ve nikelidir. Krom oluşturduğu krom oksit ile yapıya paslanmaz özelliği kazandırır iken nikel oda sıcaklığında ostenitik fazı kararlı hale getirir. Günümüzde biyomedikal alanda ostenitik paslanmaz çelikler arasında en çok tercih edileni 316L standartında olanlardır. 316L paslanmaz çelikler 316 paslanmaz çeliklerinin karbon oranları %0,08 den %0,03'e indirilmesi ile geliştirilmiştir [31]. Karbon oranının düşürülmesindeki amaç tane sınırlarında oluşması mümkün krom karbür bileşiklerini engellemektir. Bu bileşiklerin tane sınırlarında çökelediği durumlarda çevresindeki yapının krom miktarını absorbe ederek yüzeyin pasifliğinin ortadan kalkmasına

sebepl oluğu görülmüstür. Bu bölgelerde pasif filmin ortadan kalkması sonucu başlayan korozyon yapının dayanımını düşürmektedir.

Biyomedikal alanda kullanılan ztenitik paslanmaz çeliklerin en büyük avantajlarından biride maliyetleridir. Kobalt-krom alaşımları ve titanyuma göre çok daha ucuz olan ztenitik paslanmaz çelikler işlenilebilirlik konusunda makul seviyededir. Yüksek yük taşıma kabiliyeti ve korozyon direncine rağmen ztenitik paslanmaz çelikler yüzey mukavemeti konusunda zayıftırlar [32,33]. Bazı uygulamalarda yüzeyde meydana gelen aşınma implanta zarar vermekte ve vcoda iyon salınımına sebep olmaktadır.

İmplant olarak kullanılan ztenitik paslanmaz çeliklerde (zellikle 316L) yüzey özellikleri steointegrasyon bakımından kobalt-krom alaşımı ile benzer seviyededir ve biyo inert olarak kabul edilir. 316L paslanmaz çeliğinin yüzeyinin biyoaktivite yönünden geliştirilmesi amaçlı çalışmalar literatürde mevcuttur.

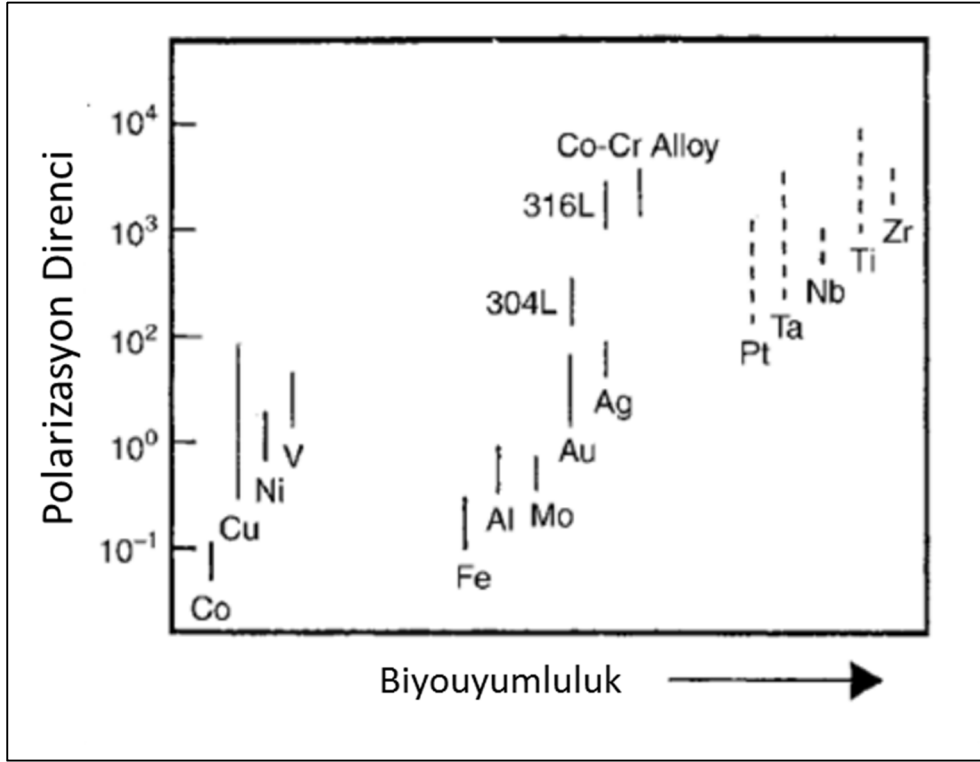
- D. Gopi ve arkadaşları ön işlem uyguladıkları 316L paslanmaz çeliğine electrodeposition yöntemi ile hidroksil apatit kaplamış, kaplanmanın metalden iyon salınımının önüne geçtiğini gözlemlemiş ve yüzeydeki hidroksil apatit fazının kemiğin ana bileşenlerinden biri olduğu için biyoaktivite yönünden katkı sağlayacağını öngörmüşlerdir. [29]
- S. Anne Pauline ve arkadaşları 316L paslanmaz çeliği üzerine sol gel metodu ile stronsium katkılı nanoporoz titanyum dioksit kaplamış, elde edilen kaplamanın biyoaktivite ve korozyon direncine yaptığı katkıyı incelemiştir. [34]
- S. Sutha ve arkadaşları ise 316L paslanmaz çeliği üzerinde spin coating methodu ile çinko-hidroksilapatit-chitosan bileşimli kaplama üretmiş, üretilen kaplamanın biyoaktiviteye olan katkısının yanı sıra kaplamadaki çinko miktarının korozyon direncine ve antibakteriyel etkiye yaptığı katkıyı incelemiştir. [35].
- Chenglong Liu ve arkadaşları arc ion planting ile 316L paslanmaz çeliğini çoklu tabakalı Ti/TiN kaplamış, üretilen kaplamanın in vitro korozyon testlerinden sonra 316L paslanmaz çeliğinin korozyon direncini arttırdığını gözlemlemişlerdir. [36]

2.2.1.3 Titanyum ve alaşımları

Titanyum ve alaşımları hafif olmaları, korozyon dirençleri ve biyouyumlulukları sebebi ile biyomedikal alanda oldukça tercih edilen metalik malzemelerdendir. Titanyum ve alaşımlarının yüzeylelerinde oluşan pasif titanyum oksit tabakası korozyona karşı direnci arttırırken yüzeye biyoaktif bir karakter kazandırır. Yüzeyin biyoaktif bir yapıda olması implantasyon işleminde implant malzeme ile çevreleyen doku arasındaki biyolojik yönden uyumu arttırmaktadır. Yüzey karakteristiğinin yanı sıra sahip oldukları elastik modül değerleri (100-120 GPa) sayesinde titanyum ve alaşımları kemiğın elastik modülüne (10-30 GPa) en yakın metalik malzemelerdir. Hem biyolojik açıdan hem de mekanik açıdan bu özelliklere sahip olması titanyum ve alaşımlarını biyouyumluluk yönünden kobalt-krom alaşımları ve paslanmaz çeliklerin önüne taşımaktadır [13], (Şekil 2.3)

Ticari kalitedeki titanyum (ASTM F67) ve Ti-6Al-4V (ASTM F136) titanyum alaşımı implant malzeme üretiminde en çok tercih edilen titanyum esaslı malzemelerdir. Ticari kalitedeki titanyum (ASTM F67) %98,9-99,6 oranında titanyum içermektedir. Ticari kalitedeki titanyum içerdiği oksijen miktarı ve minimal seviyede diğer alaşım elementleri miktarına göre kalite 1 ile 4 arasında tanımlanmaktadır. Yapıda bulunan oksijen miktarı ticari kalitedeki titanyumun akma ve yorulma mukavemetini etkilemektedir. Örnek vermek gerekirse yapıda %0.18 (kalite 1) lik oksijen bulunduğu durumda akma mukavemeti yaklaşık 170 MPa iken %0.4 (kalite 4) oksijen bulunduğu durumlarda akma mukavemeti 475 MPa olmaktadır [12].

Ti-6Al-4V alaşımının ise ana bileşenleri alüminyum (%5.5-6.5) ve vanadyum (%3.5-4.5) 'dur [12]. Üretilen titanyum ve alaşımları göz önünde alındığında Ti-6Al-4V alaşımının toplam üretimin %45' i gibi bir orana sahip olduğu görülmektedir. Yüksek mukavemetleri ve kemikle uyumlu yapıları sebebi ile bu alaşım özellikle diş implantı, kalça implantı ve kalça implantı baş kısmı uygulamaları için oldukça cazip bir malzemedir. Ti-6Al-4V alaşımı 1970'li yıllarda kalça implantı uygulamalarında kısa bir süre oldukça popüler olmasına rağmen kalça implantı baş kısmı olarak vücut içerisinde uzun süre dayanıklılığı konusunda bazı kaygılar ortaya çıkmasından dolayı 1980'lerin sonunda popülaritesini yitirmiştir[28]. Titanyum ve alaşımları biyouyumluluk yönünden sahip olduğu tüm olumlu özelliklerin yanında mekanik açıdan (özellikle aşınma direnci) yetersizdirler.



Şekil 2.3: Bazı metal ve alaşımlarının biyoyumluluk ve polarizasyon dirençlerinin karşılaştırılması

Yüzeyde oluşan pasif film çok düşük yüklerde kolayca yüzeyden sıyrılabilmekte ve pasif filmden gelen korozif direnç ve biyoaktivite ortadan kalkmaktadır. Aşınmanın metal yüzeyinde kemik çimentosu-protez ve kemik çimentosu-kemik arasındaki mikro hareketler sonucu meydana geldiği durumlarda titanyum oksit ve titanyum alaşım partikülleri salınmaktadır [25]. Oluşan bu hasarlar kobalt-krom veya ostenitik paslanmaz çelik yük taşıyıcı bağlantı implantına göre oldukça fazladır. Bu nedenle daha öncede belirtildiği üzere Ti-6Al-4V alaşımı uzun yıllar yaygın olarak kullanılsa da bugün için yük taşıyıcı olarak uzun süreler kullanılması önerilmemektedir.

Günümüzde titanyum ve alaşımları üzerinde bulunan oksit filmin daha kalın ve mekanik açıdan daha dayanıklı üretilmesi amaçlı yapılan çalışmalar elektrokimyasal yöntemler (anodik ve ya mikroark oksidasyon) ve termal oksidasyon odaklı ilerlemektedir. Bu iki yöntemlede yüzeyde kimyasal ve fiziksel açıdan daha karalı bir oksit tabakası oluşturulabilmektedir. Bu yöntemler ile yüzeyde üretilen oksit tabakaları yapının aşınma direncini arttırmasının yanı sıra metalden vücuda iyon geçişini de engellemektedir. Ayrıca bu tabakaların görece pürüzlü yapıda olması implant malzemenin kemikle osteointegrasyonuna olumlu etki yaparak biyoaktiviteyi geliştirmektedir.

2.2.2 Seramik biyomalzemeler

Seramik malzemeler düşük çekme ve darbe dayanımları, kırılğan ve gözenekli yapılarından dolayı biyomedikal alanda uzun yıllar tercih edilen malzemelerden olmadı. Fakat son yıllarla yapılan çalışmalar ile bazı seramik malzemelerin (hidroksilapatit, zirkonya vb.) vücutta biyoaktif ve ya biyo inert bir etki gösterdiği ve yük taşıyan uygulamalar dışında tercih edilebileceği görüldü. Bu bağlamda kullanılan biyoseramikler kimyasal ve morfolojik yapılarına göre biyo inert (zirkonya, alumina), biyoaktif (hidroksiapatit, biyo-aktif cam, cam seramikler) ve çözünebilir (kalsiyum fosfat) olarak olarak sınıflandırılabilir.

Biyoseramikler içerisinde içerisinde hidroksiapatit (HA) kemik yapısıyla benzer kimyasal ve fiziksel özellikler gösterdiğinden diğer seramik biyomalzemelerden bir adım öne çıkmaktadır. Hidroksiapatit özellikle ağır yüklere maruz kalan ve yüzeyleri biyoaktivite yönünde zayıf olan metalik implantların kaplanmasında kullanılmaktadır. Hidroksiapatit ile kaplanan implantların mekanik özelliklerini koruduğu gibi yüzeylerinin biyoaktivite yönünde geliştiği görülmüştür [37].

2.2.3 Polimerik biyomalzemeler

Polimer biyomalzemeler medikal, dental ve ortopedik uygulamalarda sıklıkla tercih edilen malzemelerdir. Metalik ve seramik biyomalzemelere karşı en önemli avantajları kolay ve ucuz üretimleri, şekil alabilme kabiliyetleri, geri dönüşümlerinin kolay olması, çok geniş farklılıkta kimyasal ve fiziksel yapılarda üretilebilmeleri, yüzey işlemlerinin kolaylıklarıdır. Tüm bu olumlu özelliklerine rağmen polimerik biyomalzemelerin kısıtlayıcı yönleri ise; mekanik dayanımlarının zayıf olması, sterilizasyonlarının zor olması ve vücut içinde kullanımları sırasında bazı zararlı kimyasalları açığa çıkarmalarıdır [37].

Biyomedikal alanda en çok kullanılan polimer malzemeler; Polivinilklor (PVC), polietilen (PE), polipropilen (PP), polidimetilsiloksan (PDMS), polistiren (PS) ve polyamide'dir [25]. Bu malzemeler, lensler, yapay damarlar, diz ve çene iplantları ve göğüs implantları gibi vücut içerisindeki birçok uygulamada kullanılmaktadır.

2.2.4 Kompozit biyomalzemeler

Kompozit malzemeler, birden fazla malzemenin bir araya getirilerek olumlu yönlerinin sisteme dahil edilmesi amacı ile üretilen malzemelerdir. Biyomedikal alanda kullanılan kompozit malzemelerde en yaygın sistem mekanik özellikler ile

biyouyumluluğun bir araya getirilmeye çalışıldığı durumlardır. Mekanik özellikleri yeterli seviyede olan ve daha biyouyumlu hale getirilmeye çalışılan metalik malzemelere seramik takviyeler yapılarak oluşturulan kompozitler en yaygın olarak üretilenlerdir. Kompozit biyomalzemeleri matris çeşitlerine göre sınıflandırmak gerekirse:

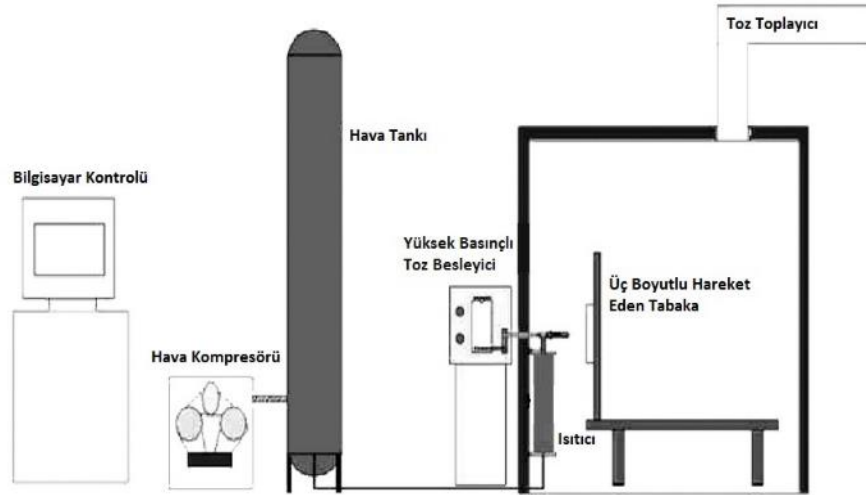
- Metal matrisli kompozitler (HA/Ti, HA/Ti-6Al-4V vb.)
- Polimer matrisli kompozitler (karbon/PEEK, HA/HDPE vb.)
- Seramik matrisli kompozitler (paslanmaz çelik/HA vb.)

Kompozit malzemeleri biyo-aktifliklerini göre sınıflandırmak gerekirse:

- Biyo-inert kompozitler (karbon/PEEK vb.)
- Biyo-aktif kompozitler (paslanmaz çelik/biyocam, HA/Ti-6Al-4V vb.)
- Çözünebilir kompozitler (kalsiyum fosfat/laktik asit vb.) [37]

3. SOĞUK DİNAMİK GAZ PÜSKÜRTME TEKNİĞİ

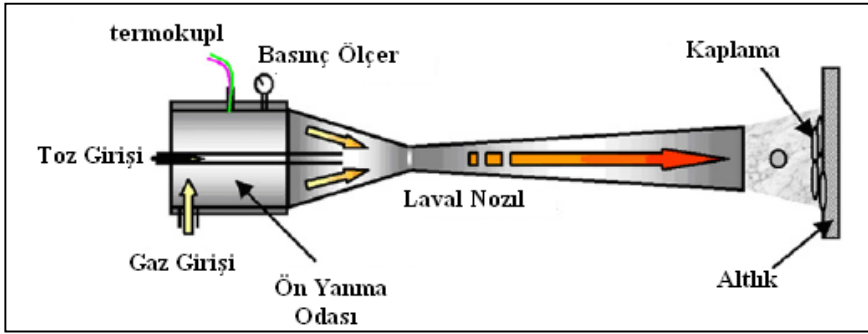
1980'lerin ortalarında Rusya'da Profesör Anatolii Papyrin ve meslektaşları tarafından geliştirilmiş olan soğuk dinamik gaz püskürtme (SDGP) tekniği ile çok sayıda saf metalin, metal alaşımların, polimerlerin ve kompozitlerin farklı altlık malzemeleri üzerine kaplanmasını başarı ile gerçekleştirilmiştir. [38]. Soğuk dinamik gaz püskürtme tekniğinin şematik görünümü Şekil 3.1' deki gibidir.



Şekil 3.1: Soğuk dinamik gaz püskürtme tekniği ekipmanlarının şematik gösterimi [39]

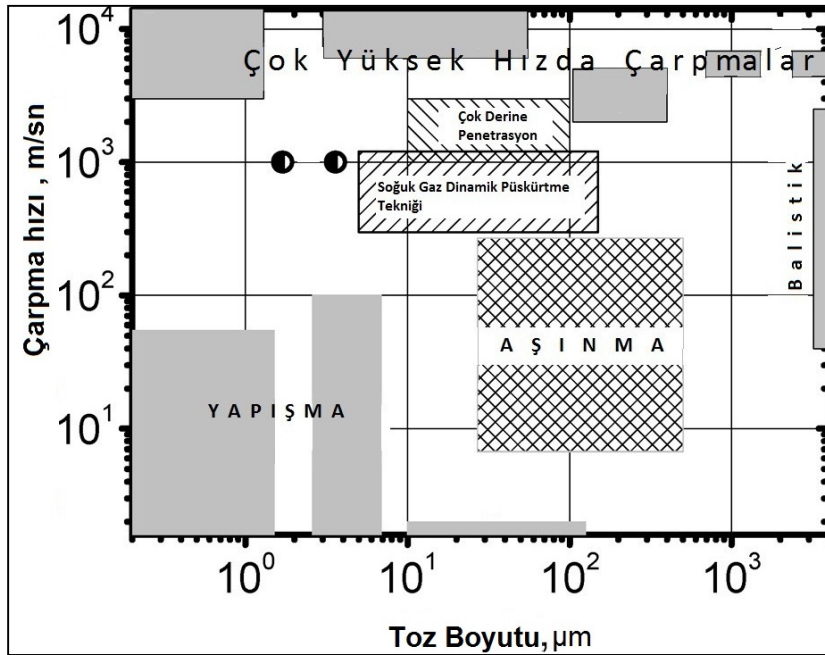
Katı haldeki tozları ergime gerçekleşmeden malzeme yüzeyinde biriktirme işlemi olan soğuk dinamik gaz püskürtme tekniğinde Şekil 3.2'de görüldüğü gibi küçük partikül boyutundaki (genellikle $<50\mu\text{m}$) tozlar sıkıştırılmış gaz ile sağlanan yüksek hıza sahip gaz akımına beslenir ve ses üstü hızlara ulaştırılır. [39]. Soğuk dinamik gaz püskürtme tekniğinde gazın akış hızı (300-1200 m/s) Şekil 3.2' de gösterilen Laval (daralan-genişleyen) tipi nozül içerisinde basınçlı bir şekilde geçirilmesi ile sağlanır. Başlangıçta ayrı bir gaz akımı ile taşınan tozlar nozüle beslenir. Nozüle beslenen tozlar nozüldeki ana gaz akımı ile hızlanır ve nozülü terk ettikten sonra altlık yüzeyine çarpar. Ses üstü hıza (300-1200 m/s) ulaştırılan toz partiküllerin altlık üzerine çarpması sonucu plastik deformasyona uğrayarak altlık yüzeyine yapışması sağlanır [40, 41, 42]. (Şekil 3.2) Kaplama süresince tozlar altlık yerine yüzeye yapışan malzeme (kaplama) ile bağ oluşturarak kendi üzerinde büyümeye devam

eder. Bu mekanizmanın sonunda altlık malzemesine iyi yapışan, homojen ve düşük poroziteli istenen kalınlıkta kaplama elde edilir.



Şekil 3.2: Laval tipi nozülün şematik gösterimi [45].

Küçük toz parçacıklarının tüm çarpışmaları plastik deformasyon sonucu yüzeyde birikme ve dolayısıyla kaplama oluşması şeklinde gerçekleşmez. Küçük toz parçacığın katı bir yüzeye çarpması sırasında pek çok olay gözlemlenebilir. Bu olaylar düşük hızlarda yapışma veya erozyon, yüksek hızlarda balistik ve orta hızlarda soğuk püskürtme birikmesi olarak sınıflandırılabilir. Şekil 3.3 toz boyutu ile çarpma hızındaki değişimin altlık malzeme üzerinde ne tür bir etki yapacağı görülmektedir. Bu tablodan açıkça görüldüğü üzere yaklaşık 300-1200 m/s hıza ve 10-100 μm aralığında partikül boyutuna sahip tozlar altlık yüzeyine biriktirilebilir.



Şekil 3.3: Toz boyutu ile çarpma hızının kaplama malzemesinin altlık üzerinde çarpması sırasında gerçekleşecek olan mekanizmaya etkisi [43].

3.1 Soğuk Dinamik Gaz Püskürtme Prosesinde Kullanılan Parametrelerin Püskürtülen Tozun Hızlanması Üzerindeki Etkileri

Soğuk dinamik gaz püskürtme tekniğinde elde edilebilecek toz hızı kullanılan gazın türüne, sıcaklığına, basıncına ve püskürtülen tozun yoğunluğu, boyutu ile morfolojisi gibi karakteristik özelliklerine bağlıdır.

Nozül geometrisinde en önemli nokta genişleme oranıdır. Genişleme oranı nozülün çıkış alanının (A) nozülün minimum kesit alanına (boğaz, A^*) oranı olarak tanımlanmakta ve nozülün Mach sayısını belirlemektedir. Mach sayısı gazın akış hızının (V) o gazdaki ses hızına (c) oranıdır (Denklem 3.1) [44].

$$\frac{A}{A^*} = M = \frac{V}{c} = \frac{V}{\sqrt{\gamma RT}} \quad (3.1)$$

Bu denklemde γ gazın öz ısılarının oranını (C_p/C_v), R öz gaz sabitini (universal gaz sabitinin gazın molekül ağırlığına oranı) ve T gazın sıcaklığını göstermektedir.

Genel olarak diğer proses parametreleri (kullanılan gazın sıcaklığı, basıncı, türü ve püskürten tozun boyutu) sabit tutulduğunda teorik olarak ana gaz akım hızının sürekli artmasına rağmen belli bir genişleme oranına kadar genişleme oranı arttıkça püskürtülen tozun hızının arttığı ve maksimum değere ulaştığı görülmüştür. Bu genişleme oranından daha çok arttırıldığında ise püskürtülen tozun yavaşlamaya başladığı belirlenmiştir [45].

Soğuk dinamik gaz püskürtme tekniğinde kullanılan gazlar proses içerisinde ses üstü hıza ulaştırılarak momentum transferi ile toz partiküllerin hızlandırılmasını sağlarlar. Gaz dinamik kanunlarından (Denklem 3.1) kullanılan gazın molekül ağırlığı düşürüldüğünde ve/veya öz ısı oranı (γ) arttırıldığında daha yüksek gaz akış hızları elde edildiği bilinmektedir. Diğer taraftan kullanılan gazın reaktif olmaması tozların oksitlenmesi gibi problemlerin yaşanmaması açısından önemlidir. Ayrıca kullanılan gazın ucuz olması da diğer bir önemli husustur bunun nedeni ise işlem sırasında büyük miktarda gazın tüketilmesidir [38]. Bu teknikte genel olarak kullanılan beş farklı gaz türünün özellikleri Çizelge 3.1' de verilmiştir.

Soğuk dinamik gaz püskürtme tekniğinde en çok tercih edilen iki gaz helyum ve azottur. Reaktif olmamaları bu gazların en büyük avantajlarıdır. Hava, taşıyıcı gaz amaçlı kullanılan diğer gaz türüdür. Havanın maliyeti düşük olmakla beraber içerdiği oksijen sebebi ile püskürtülen tozların oksitleme riski vardır [38].

Çizelge 3.1: Taşıyıcı gazların özellikleri [38]

Gaz	Ses Hızı (m/sn)	Yoğunluk (kg/m ³)	Soy ya da reaktif	Fiyat
Hava(80% N ₂ +20%O ₂)	343	1.225	Reaktif	Ucuz
Azot (N ₂)	349	1.185	Yarı reaktif	Ucuz
Hidrojen (H ₂)	1303	0.085	Reaktif	Pahalı
Argon (Ar)	319	1.69	Soy	Pahalı
Helyum (He)	989	0.168	Soy	Çok pahalı

Denklem 3.1' den proses gaz sıcaklığı artırıldığında gazın akış hızının artacağı görülmektedir. Smith ve arkadaşları [39] büyük toz boyutundaki tozlarının farklı gaz giriş sıcaklıklarındaki hızlanma davranışlarını incelemiş ve proses gazının nozül giriş sıcaklığı arttıkça püskürtülen tozların nozül çıkışında daha yüksek hız değerlerine ulaştıklarını tespit etmişlerdir.

Yüksek nozül giriş basıncı nozül boyunca yüksek basınç değerlerinin elde edilmesine ve dolayısıyla nozül içi ile dışı arasında yüksek basınç farkının oluşmasını sağlar. Bu yüksek basınç farkı daha yüksek gaz akış hızının ve dolayısıyla yüksek püskürtme hızlarının elde edilmesine olanak tanır.

Püskürtülen tozların boyutu ve yoğunluğu toz ağırlığını belirlediği için hızlanma davranışı üzerinde önemli etkileri vardır. Sabit çekim gücü altında ağır partiküller düşük hızlanma ivmesine ve düşük püskürtme hızına sahiptir. Toz ivmelenmesi tozun yoğunluğu ve çapının karekökü ile ters orantılıdır [46,47]. Küçük ve hafif partiküllerin yüksek çarpma hızına sahip olması beklenmektedir [43,48].

3.2 Soğuk Dinamik Gaz Püskürtme Tekniğinin Avantaj Ve Dezavantajları

Soğuk gaz dinamik püskürtme tekniği ile çoğu metal, alaşım ve kompozit türleri için çok yüksek birikme verimlilik değerleri elde edilmiştir. Yapılan çalışmalarda görülmüştür ki besleme stoğundaki oksijen miktarının en aza indirilmesi, tozlardaki gerilmelerin azaltılması, toz boyut dağılımının en uygun duruma getirilmesi ve püskürtme koşullarının en iyi şekilde ayarlanması durumunda çok yüksek oranda birikme verimliliğinin elde edilmesi mümkündür [38].

Kaplama sırasında herhangi bir ergime oluşmadan tozlar kazanılan kinetik enerji sayesinde altlık üzerine yapıştırılmaktadır. Bu nedenle soğuk dinamik gaz püskürtme tekniği ısıya duyarlı ve Ti gibi oksijen afinitesi yüksek metalleri kaplamak için çok uygun bir tekniktir.

Kaplama sırasında tozların altlık yüzeyine yapışması sırasında meydana gelen yüksek orandaki plastik deformasyon nedeni ile ana malzemedan daha sert kaplamalar elde edilmektedir [38].

Soğuk dinamik gaz püskürtme tekniği ile kompozit partiküller püskürtülebilirken, saf seramikler ve bazı metal alaşımları püskürtülemezler. İyi bir yapışma mukavemeti elde edebilmek için altlık malzemesinin sünekliği belirli bir değerin üstünde olmamalıdır. Soğuk gaz dinamik püskürtme tekniğinde toz püskürtme tabancasının sadece gördüğü yerleri kaplaması nedeniyle karmaşık şekilli parçaların ve iç yüzeylerin kaplanması zordur [38].

4. TERMAL OKSİDASYON

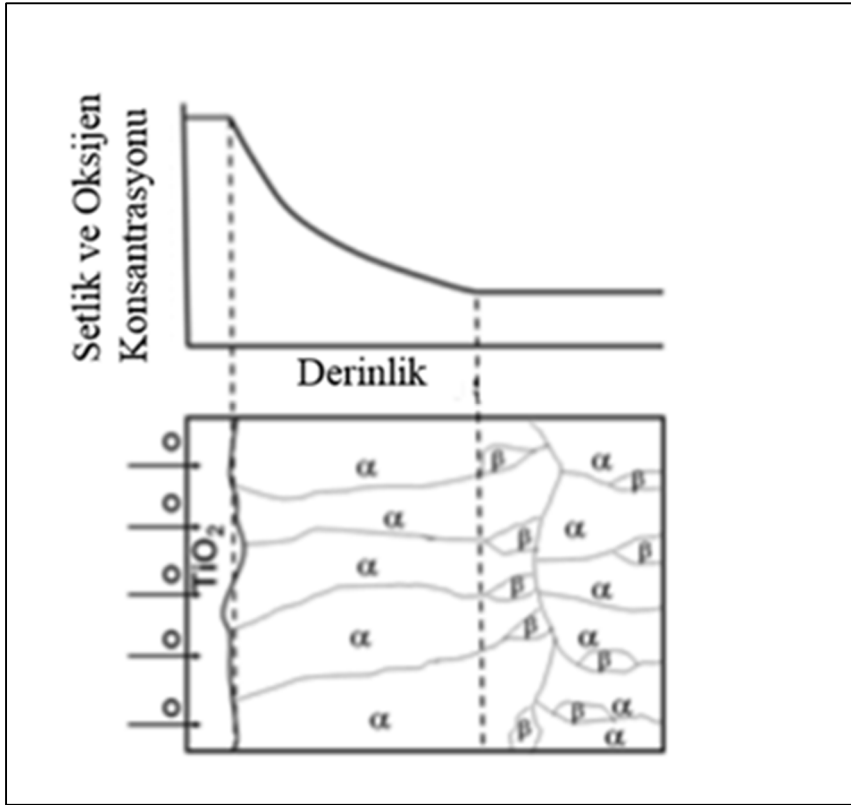
Metallerde oksidasyon metal ile oksijen arasında meydana gelen kimyasal reaksiyon sonucunda bir metal oksit yapısı oluşması olarak tanımlanır. Metallerde oksidasyon genelde kendiliğinden başlar. Bununla beraber reaksiyon termal enerji ya da elektrik alan yardımı ile başlatılıp devam ettirilebilmektedir. Termal oksidasyon işleminde verilen ısı ile difüzyon hızlandırılarak yüzeyde oksit tabakası oluşurken, elektrolitik oksidasyon yönteminde belirli bir potansiyel yardımı ile anottaki yükseltgenme ve katottaki indirgenme reaksiyonları sonucu oksit tabakası oluşur. İki yöntemle oluşturulan oksit tabakası incelendiğinde ise farklı karakteristik gösterdikleri görülmektedir [50].

4.1 Titanyumun Termal Oksidasyonu

Titanyum oksijene karşı afinitesi yüksek olan bir metaldir. Oda şartlarında yüzeyinde yaklaşık 10 nm kalınlığında pasif bir oksit tabakası oluşturur.[14] Fakat oda şartlarında oluşan bu tabaka herhangi bir mekanik etkiye maruz kaldığında kolayca yüzeyden ayrılabilen ve metal yüzeyinin ortamla temas etmesine yol açmaktadır. Ortamla etkileşen metal yüzey oksit filminden gelen biyoaktivite ve korozyon direnci gibi özelliklerini kaybedip titanyum ve alaşımlarının sıradanlaşmasına yol açmaktadır. Bu sebeplerden titanyum yüzeyinde daha kalın ve mekanik yönden daha kuvvetli bir oksit tabakası oluşturmak için çeşitli teknikler kullanılmaktadır. Bunlar; termal oksidasyon [5], anodik oksidasyon [51] ve mikroark oksidasyondur.[52]

Titanyum ve alaşımlarının termal oksidasyonu yüzeylerini titanyum oksit tabakası ile modifiye etmek için kullanılan termokimyasal bir işlemdir. Oksidasyon işlemi 200 °C ve üzeri sıcaklıklarda gerçekleştirildiğinde yüzeyde oluşan oksit tabakası kalınlığı belirgin şekilde artmaya başlar. Yüzeyde oluşan oksit tabakası Ti_3O , Ti_2O , Ti_3O_2 , TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 ve TiO_2 gibi farklı stokiometriyedeki titanyum oksit bileşiklerini içerebilmektedir. Bu titanyum oksit yapılarından en stabil olanı TiO_2 'dir. TiO_2 bileşiği üç farklı kristalografik yapıda olabilmektedir. Bunlar, tetragonal yapıdaki rutil ve anataz ile ortorombik yapıdaki brokitedir [53]. Oksidasyon sıcaklığı

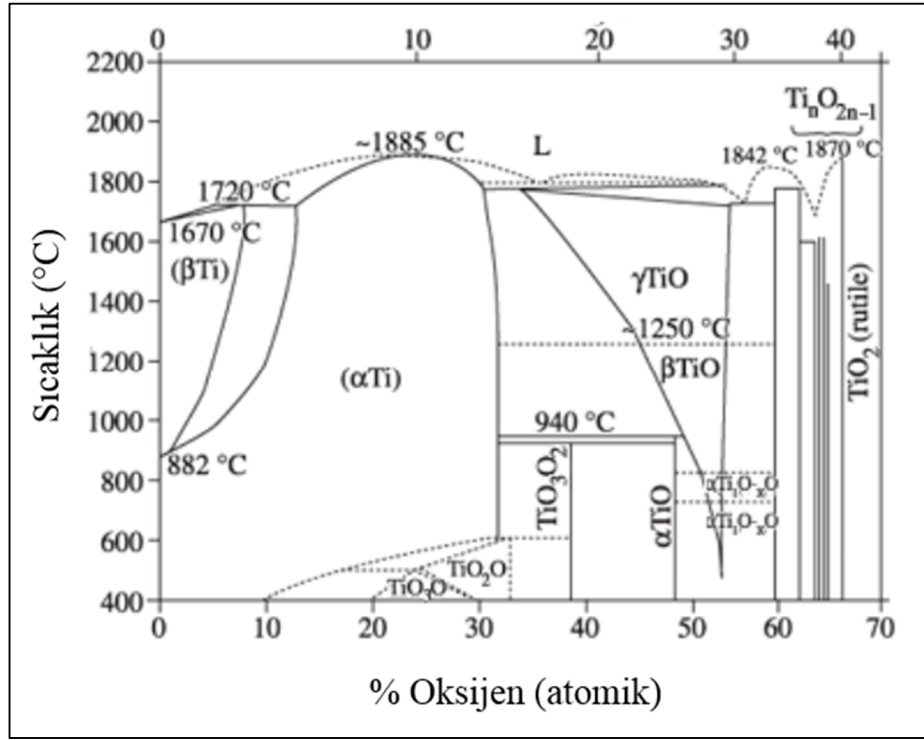
arttırıldığında yüzeyde oluşan oksit tabakasının altında oksijen atomlarının titanyum içerisine difüzyonu sonucu katı ergiyik bölgesi oluşur. Bu bölgeye oksijen difüzyon alanı adı verilir ve bu bölgede titanyumun %30' a kadar oksijen çözebildiği görülmektedir. [54, 55] (Şekil 4.2). Oksijen difüzyon alanında oksijen atomlarının sıkı paket titanyum yapıları içerisine alınması ile beraber oluşan gerilmelerin sertlik artışını sağladığı görülmüştür [56]. Oksit tabakasından aşağı doğru inildiğinde titanyum yapıları içerisine alınan oksijen miktarındaki azalış sertlikte kademeli bir düşüşü sağlar. (Şekil 4.1) Oksijen difüzyon alanında sertlikteki bu kademeli düşüş yumuşak titanyum altlık malzeme ile sert oksit tabakası arasında bir geçiş alanı oluşturur ve yapıdaki uyumsuzluğu düşürür. Ayrıca oksit tabakası altında görece sert bir oksijen difüzyon alanının bulunması yapının aşınma direncini artırır ve termal oksidasyonu diğer oksidasyon tekniklerinden bir adım öne çıkarır. [57,58,59,60] Termal oksidasyon uygulanan titanyum ve alaşımları üzerine biyolojik çalışmalar literatürde geniş bir yer almamakla beraber [61,62,63,64]



Şekil 4.1: Oksijen difüzyon alanının sertliğinin oksijen konsantrasyonu ile değişimi

Çimenoglu ve arkadaşları Ti6Al7Nb alaşımının termal oksidasyon işleminden sonra biyoaktivitesindeki değişimi yapay vücut sıvısı testleri ile incelemiş ve termal

oksidasyon sonrası elde edilen numunelerin işlemsiz numunelere nazaran daha iyi bir biyoaktiviteye sahip olduğunu görmüştür.[64]



Şekil 4.2: Titanyum-Oksijen Faz Diyagramı

Titanyum ve alaşımlarına uygulanan termal oksidasyon işleminin amaçlarını kısaca sıralayacak olursak;

- Yüzejde sert bir oksit tabakası ve hemen altında oksijen difüzyon alanı ile aşınma direncini arttırmak,
- Yüzezy topografyasını optimize ederek implant olarak kullanılan durumlarda kemik yapı ile daha iyi integrasyon sağlamak
- Daha kalın bir oksit film ile yapının korozif etkilere karşı direncini arttırmak.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada ASTM F75 biyomedikal kobalt-krom alaşımının yüzeyi soğuk dinamik gaz püskürtme tekniği ile titanyum esaslı beş farklı toz bileşimi ile kaplanmış, daha sonra numuneler termal oksidasyon işlemine tabi tutularak yüzeydeki titanyumun oksidasyonu gerçekleştirilmiştir. Kaplama bileşimlerinde kullanılan titanyum yapıya biyoaktif bir yapı kazandırması amaçlı iken diğer bileşenler (Zn, ZnO, ZrO₂ ve Ag) antibakteriyel etki göstermesi amacıyla kaplama bileşimine eklenmiştir. Elde edilen numunelere kesit mikroyapı incelemeleri, yüzey haritalama analizleri, X-ışınları analizleri, yüzey pürüzlülüğü analizleri, yüzey sertliği ölçümleri, aşınma testleri, in-vitro biyoaktivite testleri ve anti-bakteriyellik testleri yapılmıştır.

5.1 Kullanılan Malzemeler

Çalışmada kullanılan ASTM F75 kobalt-krom alaşımının bileşimi Çizelge 5.1’ de verilmiştir. Kullanılan bu alaşım özellikle kalça implantlarında çokça tercih edilen metalik malzemelerdendir. ASTM F75 kobalt-krom alaşımı altlık malzemeler 12 mm çubuktan 4 mm kalınlıkta olacak biçimde kesilerek çıkartılmıştır. Numunelerin bir yüzeyi soğuk gaz dinamik püskürtme tekniği ile titanyum esaslı beş farklı toz bileşimi ile kaplanmıştır. Kaplama esnasında kullanılan tozlar ve saflık dereceleri Çizelge 5.2’ de verilmiştir.

Çizelge 5.1: Kullanım ASTM 75 kobalt-krom alaşımının elementel analizi

Element	Cr	Co	Mo	Mn	Si	Diğer
%	27	65	6	0,8	0,8	kalan

Çizelge 5.2 : Soğuk dinamik gaz püskürtme tekniği sırasında kullanılan tozların saflık değerleri ve boyutları

Titanyum	%99,5 saflıkta, -325 mesh, Alfa Aesar
Alüminyum	%99,5 saflıkta, -325 mesh, Alfa Aesar
Çinko	%97,5 saflıkta, ortalama 6-9 mikron, Alfa Aesar
Çinko oksit	%99 saflıkta, -325 mesh, Alfa Aesar
Zirkonyum(IV) oksit	%99 saflıkta, -325 mesh, Alfa Aesar
Gümüş	%99,9 saflıkta, ortalama 0,5-1 mikron, Alfa Aesar

5.2 Kaplama Üretim Aşamaları

5.2.1 Altlık malzemelerin hazırlanması

ASTM F75 kobalt-krom alaşımı 12 mm çubuktan 4 mm kalınlıkta olacak şekilde kesildikten sonra 240-320-400-600-800-1200 grit zımparalanarak yüzeyleri soğuk dinamik gaz püskürtme tekniğine uygun hale getirilmiştir. Soğuk dinamik gaz püskürtme tekniğinde yüzeyde bir miktar pürüz bulunması kapla tutunma davranışı yönünden avantaj sağlıyor olması numune hazırlanırken yüzeye ayrıca bir parlatma işlemi uygulanmasına gerek bırakmamaktadır.

5.2.2 Soğuk dinamik gaz püskürtme

Hazırlanan altlık malzemeler soğuk dinamik gaz püskürtme tekniği kullanılarak Çizelge 5.3' deki toz bileşimleri ile kaplanmıştır. Kaplama yapılan cihaz Şekil 5.1'de görülmektedir. Kullanılan parametreler ise şöyledir:

- Kaplama hızı: 2,5 mm/sn.
- Pasolar arası mesafe: 2 mm
- Kullanılan gaz: Hava
- Gaz basıncı: 6 bar



Şekil 5.1: Soğuk gaz dinamik püskürtme cihazı

Soğuk dinamik gaz püskürtme tekniğinde kaplama teorisi tozların yüksek hızla püskürtülüp belirli bir plastik deformasyon sonucu yüzeye yapışmasıdır. Kullanılan altlık malzeme olan ASTM F75 kobalt-krom alaşımı üzerine saf titanyum kaplama mevcut şartlar ile yapılamamakla beraber yapıya eklenen %5 alüminyum sünek bir faz olması sebebi ile kaplanmanın yüzeye tutunmasını sağlamaktadır. Tüm kaplama bileşimlerinde alüminyumun kullanılmasının temel sebebi bu durumdur. Kaplamalarda kullanılan toz bileşimleri kütlece yüzdeleri Çizelge 5.3’ de olacak biçimde hasas terazi ile tartılmış, sisteme verilemeden önce karıştırılarak mevcut tozların mümkün olduğunca homojen dağılması sağlanmaya çalışılmıştır.

Çizelge 5.3: Çalışmada kullanılan kaplama toz bileşimleri

Kaplama No	Kaplama bileşimi (kütlece %)
1	%95 Ti- %5 Al
2	%90 Ti- %5 Al-%5Zn
3	%90 Ti- %5 Al- %5 ZnO
4	%90 Ti- %5 Al- %5 ZrO ₂
5	%90 Ti- %5 Al -%5 Ag

5.2.3 Termal oksidasyon

Soğuk dinamik gaz püskürtme tekniği ile kaplanan numuneler standart metalografik numune hazırlama yöntemleri kullanılarak hazırlanmış ve nihai olarak 0.25 mikron kolloidal silika yardımı ile parlatılmıştır. Burada amaç yüzeydeki titanyum tabakasını her noktada aynı seviyeye indirip oksidasyon öncesi ve sonrası yüzey pürüzlülüğündeki değişimi daha rahat incelemektir. Ayrıca parlatılan yüzeyde oksit tabakasının daha homojen oluşacak olması görüntülenmesini kolaylaştıracaktır. Tüm bu öz hazırlık işlemlerinden sonra numuneler hava ortamlı elektrik dirençli NABERTHERM fırına yerleştirilmiştir. Fırın sıcaklığı 600 °C sıcaklığa dakikada 5 °C sıcaklık artışı ile çıkarılmış, numuneler bu sıcaklıkta 60 saat bekletilmiştir. 60 saat sonunda fırın sıcaklığı çok yavaş bir şekilde kademeli olarak düşürülerek kobalt-krom alaşımı ve titanyum arasındaki termal genleşme katsayısı farkından oluşacak termal gerilmeler minimuma indirilmeye çalışılmıştır. Fırından çıkarılan numuneler alkol yardımı ile temizlenmiş karakterzasyon işlemlerine hazır hale getirilmiştir.

5.3 Kaplamaların Karakterizasyonu

5.3.1 Kesit mikroyapı incelemeleri

Beş farklı toz bileşimi ile kaplanıp termal oksidasyon uygulanan numunelere ilk olarak altlık malzeme-kaplama kesit incelemeleri yapılmıştır. Numuneler dik bir şekilde soğuk kalıba alınmış 240 mesh zımpara ile altlık malzeme-kaplama arayüzüne ve yüzeyde oluşan oksit tabakasına zarar vermemek için bu şekilde zımparalanmıştır. Kaba zımpara ile dik bir şekilde zımparalanıp yeterli kesit alanı elde edildiğinde numuneler standart metalografik numune hazırlama yöntemleri ile hazırlanıp koloidal silika yardımı ile parlatılmıştır. Hazırlanan numuneler, altlık malzeme ile kaplama arasında herhangi bir bölgesel atmanın olup olmadığını incelemek ve kaplamanın morfolojik yapısı (boşluklar vs.) hakkında bilgi edinmek amacı ile Leica optik mikroskop ve HITACHI TM-1000 marka elektron mikroskobu altında incelenmiştir. Bununla beraber kesit incelemelerinde yüzeyde oluşan oksit tabakasının kalınlığı ve yüzeye tutunması konusunda fikir sahibi olmaya çalışılmıştır.

5.2.2 Yüzey haritalama analizleri

Termal oksidasyondan önce ve sonra kaplamaların haritalama analizleri Philips XL 30 SFEG marka taramalı elektron mikroskobunun EDAX marka elemental analiz dedektörü ile herbir numune için 64 tarama sonucu çıkarılmıştır.

5.3.3 X-Işınları analizleri

Termal oksidasyondan önce ve sonra kaplamaların X-ışınları analizi (GBC, MMA 027) 28.5 mA, 35 kW güç değerlerinde $\text{CuK}\alpha$ tüp kullanılarak 20° - 90° arasında $2^\circ/\text{dak.}$ 'lık artışlar ile numune yüzeyinde tarama yapacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

5.3.4 Yüzey pürüzlülüğü ölçümleri

Kaplamaların oksidasyondan önce ve sonra yüzey pürüzlülüğü ölçümleri, Veeco Dectac 6000M marka profilometrede 3 mg yük altında numune yüzeylerinde 2000 μm mesafe tarama yapılarak gerçekleştirilmiştir. Bu tarama işlemleri sırasında cihazın 12.5 mikronluk ucu kullanılmıştır. Pürüzlülük ölçümlerinde amaç titanyumun oksidasyonu ile meydana gelen titanyum oksit filmin karakteristik pürüzlü yapısının oluşup oluşmadığı konusunda fikir edinmektir.

5.3.5 Mikro sertlik ölçümleri

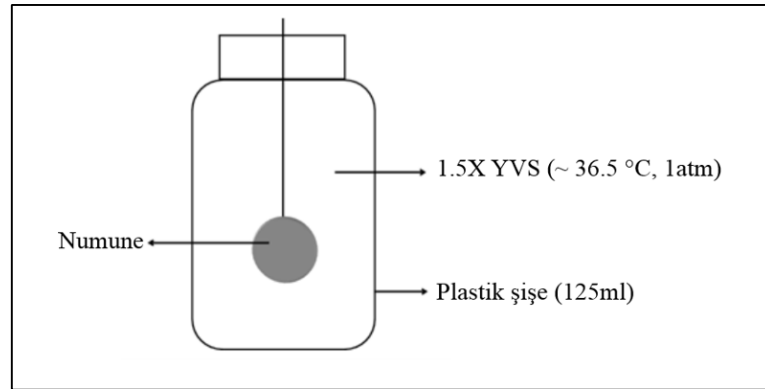
Kaplamaların mikro sertlik ölçümleri CSM marka “nano-hardness tester” sertlik cihazında numunelerin yüzeylerine 10 gr yükü Vickers uç batırılarak yapılmıştır. Oksit tabakası üzerinde 5 farklı yerden alınan ölçümlerin ortalaması standart sapmaları ile hesaplanmıştır. Sertlik ölçümlerinde ucun batırılacağı noktaların porozitenin minimum olduğu bölgeler olmasına dikkat edilmiştir.

5.4 Aşınma testleri

Aşınma testleri, karşıt hareketli (reciprocating) Tribotech aşınma cihazı ile kuru ortamda gerçekleştirilmiştir. Aşındırıcı malzeme olarak 6 mm çapında alümina bilya kullanılmıştır. Aşınma testleri sırasıyla 2-3-4 N yük altında, 10 mm/s kayma hızıyla toplam kayma mesafesi 25 m olacak şekilde 5 mm’ lik çizik oluşturularak yapılmıştır. Aşınma testlerinin ardından, aşındırıcı bilyaların yüzeyleri Leica marka optik mikroskopta incelenirken, numune yüzeyleri hem optik mikroskopta hem de taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir.

5.5 İn-Vitro Biyoaktivite Testleri

Hazırlanan kaplamaların in-vitro biyoaktivite testleri numunelerin yapay vücut sıvısı içerisinde (1.5X) 36.5 °C sıcaklıkta üç hafta süresince bekletilmesi ile yapılmıştır. Kullanılan sistemin şematik görüntüsü şekildeki gibidir. Çalışmada kullanılan yapay vücut sıvısının bileşimi Çizelge 5.4’ deki gibidir. Sistemde 1.5X yapay vücut sıvısı kullanılmasının amacı testlerin hızlandırılmış yapay vücut sıvısı testleri standartlarında yapılmasıdır.



Şekil 5.2: İn-Vitro yapay vücut sıvısı testi şematik görünümü

Çizelge 5.4: Taş yapay vücut sıvısı bileşimi

İyon	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	HPO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Buffering Agent
nM	142	5	1,5	2,5	1	27	125	0,5	Tris

Yapay vücut sıvısı içerisinde üç hafta süresince bekletilen numuneler çıkarıldıktan sonra yüzeylerinde biriken yapılar taramalı elektron mikroskobu ile görüntülenmiş bu noktalardan EDS modu ile elementel analizler yapılmıştır.

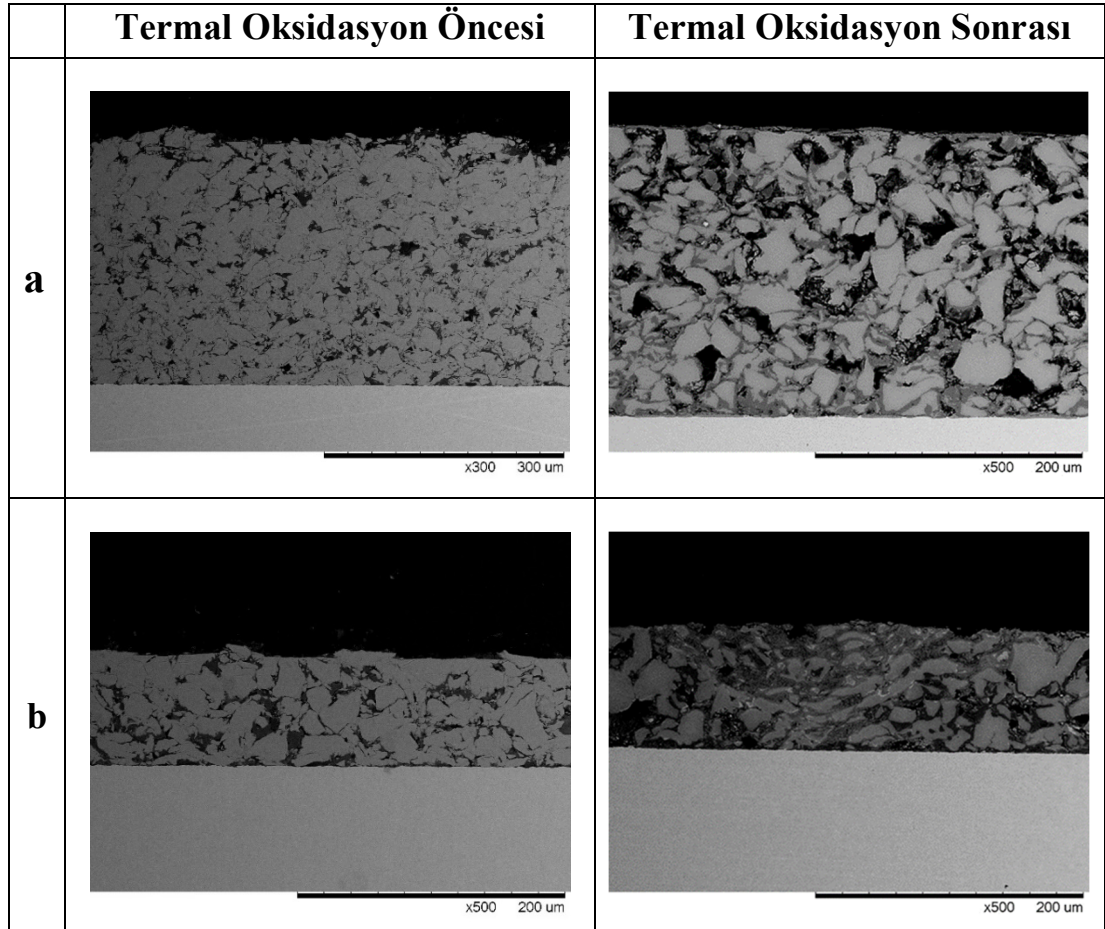
5.6 Anti Bakteriyellik Testleri

Anti bakteriyellik testleri ITU Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü bünyesinde bulunan laboratuvarlarda, Japon Endüstrisi Standartlarına (JIS Z2801:2000) göre optimize edilmiş olan protokol takip edilerek değerlendirilmiştir. Antibakteriyel testlerde, test organizması olarak Gram (-) grubunu temsilen Escherichia coli ATCC-25822 (E.coli) strainleri kullanılmıştır. Antimikrobiyel özellik testlerine yönelik deneyler, işlemsiz kobalt-krom ve kaplamalı numuneler üzerine sayısı bilinen miktarda ilgili mikroorganizmanın (E.coli) eklenmesiyle başlatılmış ve malzeme üzerinde uygun sıcaklıkta büyümeye bırakılmıştır. Belirli bir zaman sonrasında malzeme üzerinde kalan mikroorganizma miktarı sayılmıştır. Bu rakamlar kullanılarak işlemsiz kobalt-krom numuneler ve beş farklı bileşenli kaplama yüzeyi üzerindeki büyüme karşılaştırılmış kullanılan eklentilerin antibakteriyel etkileri tartışılmıştır.

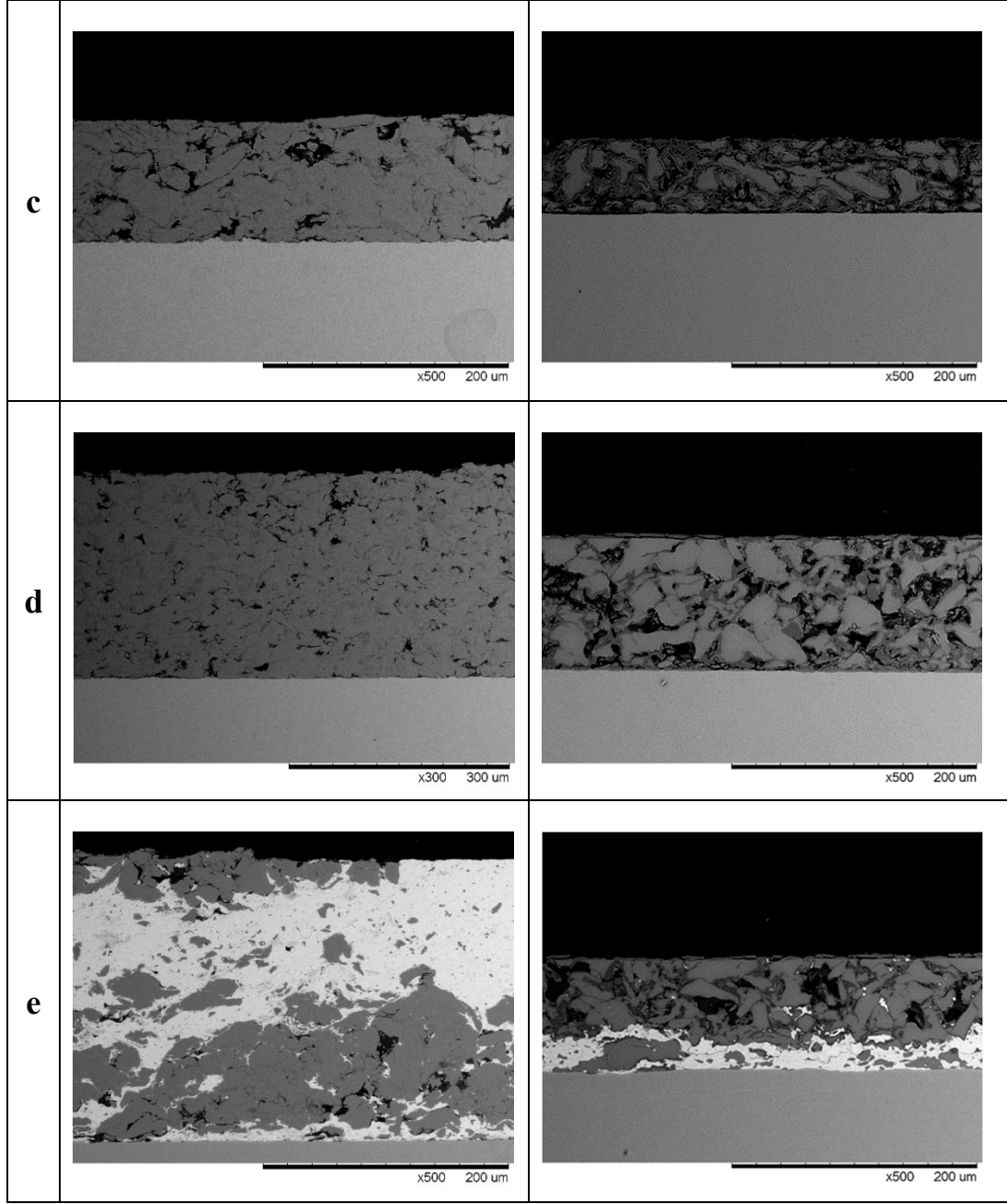
6. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

6.1 Kesit Mikroyapı İncelemeleri

Şekil 6.1’ de ASTM F75 kobalt-krom alaşımı üzerine kaplanan beş farklı titanyum esaslı kaplamanın termal oksidasyondan önce ve sonra çekilen elektron mikroskobu fotoğrafları görülmektedir. Kesit fotoğrafları kaplama-altlık malzeme arayüzlerini ve yüzeyde oluşan oksit yapısını aynı anda görebilmek için 500x gibi küçük bir büyütme oranında alınmıştır. Termal oksidasyon öncesi kaplama yüzeylerinde görülen pürüzlü tabaka numunelerin soğuk dinamik gaz püskürtme tekniğinden sonra metalografik inceleme için yeterince hassas hazırlanamamış olması kaynaklıdır.



Şekil 6.1: Kaplamaların termal oksidasyondan önce ve sonra kesit mikroyapı SEM fotoğrafları a)Ti+%5Al, b)Ti+%5Al+%5Zn, c)Ti+%5Al+%5ZnO, d)Ti+%5Al+%5ZrO₂, e) Ti+%5Al+%5Ag



Şekil 6.1 (devam): Kaplamaların termal oksidasyondan önce ve sonra kesit mikroyapı SEM fotoğrafları a)Ti+%5Al b)Ti+ %5Al+%5Zn, c)Ti+%5Al+%5ZnO, d) Ti+%5Al+%5ZrO₂, e)Ti+ %5Al+%5Ag

Fotoğraflar kaplama kalınlıkları göz önüne alınarak incelendiğinde Ti+%5Al bileşenli kaplamanın kalınlık olarak en üst seviyede olduğu görülmektedir. Bu durum soğuk dinamik gaz püskürtme tekniğinde sadece titanyum ve alüminyum püskürtüldüğü durumlarda kaplama birikme oranının diğer bileşenli kaplamalara göre daha verimli olduğu şeklinde yorumlanabilir. Kaplama morfolojileri incelendiğinde bütün kaplama türlerinin farklı miktarlarda olsa da porozite içerdiği görülmektedir. Ti+%5Al+%5Zn ve Ti+%5Al+%5Ag bileşenli kaplamaların bazı

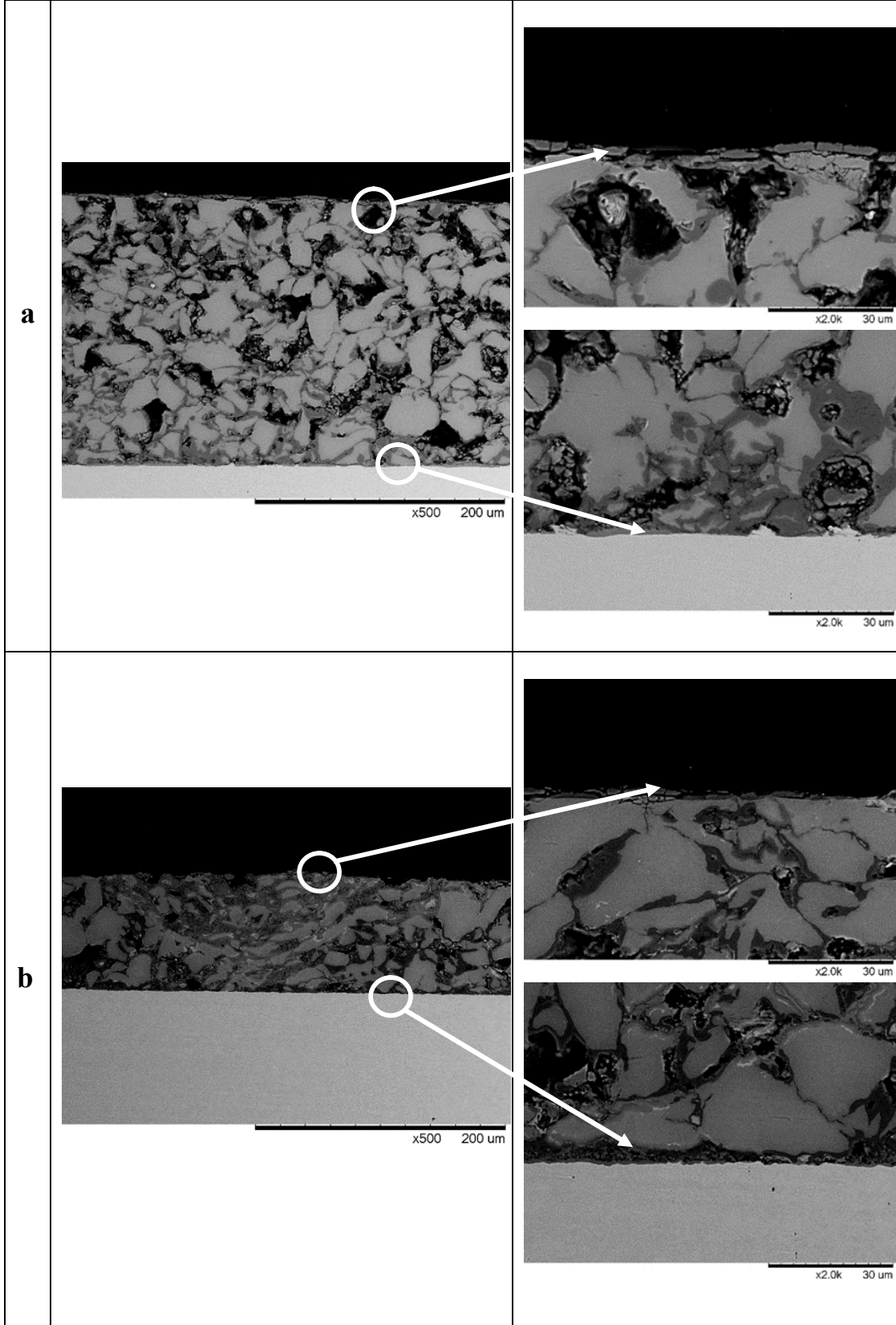
noktalarda yoğunluk bakımından yüksek seviyede olması yapıya eklenen çinko ve gümüşün yapıdaki boşluklara yerleşerek bu bölgeleri doldurmasının sonucu olduğu düşünülmektedir. Özellikle termal oksidasyonda çıkılan 600 °C'nin çinkonun ergime noktası üzerinde olması çinkonun bir miktar sıvı faza geçerek boşluklarda hareketini beraberinde getirmiş olabilir.

Kesit SEM fotoğrafları termal oksidasyondan önce ve sonra karşılaştırmalı olarak incelendiğinde termal oksidasyondan sonra yapıdaki boşluk miktarının çok az bir miktar da olsa arttığı dikkat çekmekte. Kesit incelemelerinde görüldüğü üzere yapıdaki üçüçül eklentilerin (Zn, ZnO, ZrO₂, Ag) kaplama içerisinde dağılımı termal oksidasyondan önce ve sonra benzer şekilde olup gümüş dağılımındaki heterojenlik iki durumdada dikkat çekmektedir.

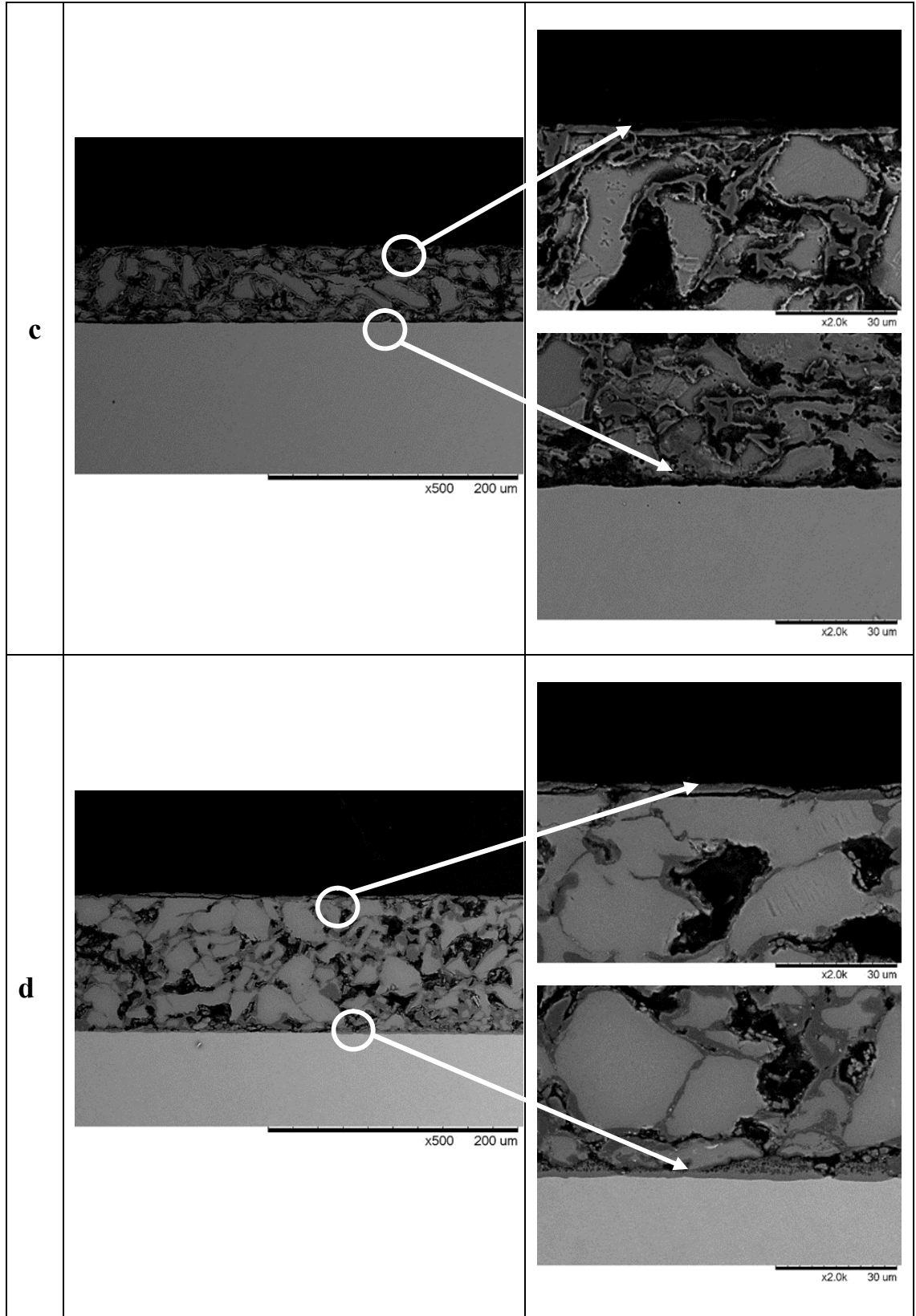
Oksidasyon sonrası kesit numunelerinin ayrıntılı taramalı elektron mikroskobu fotoğrafları (Şekil 6.2) incelendiğinde yüzeyde yaklaşık 2-3 µm kalınlığında bir oksit tabakası olduğu görülmektedir. Oluşan oksit tabakasının bazı bölgede çatlamış ve yüzeyden ayrılmış olduğu dikkat çekmektedir. Bu bölgelerde titanyum ve titanyum dioksit tabakası arasındaki termal genleşme katsayısı farkından oluşan termal gerilmelerin oksit tabakasındaki çatlama ve ayrılmalara yol açtığı söylenebilir [65].

Oksit tabakasında meydana gelen çatlama ve ayrılmaların başka bir sebebi ise kesit incelemeleri için numune hazırlanırken zımparalama aşamasında numunelerin maruz kaldığı mekanik etki olabilir. Titanyum matrisli kaplamalar ile ASTM F75 alaşımı arayüzeyi incelendiğinde kaplamanın yüzeye sıkı bir şekilde tutunduğu termal oksidasyon sırasındaki oluşan gerilmelerin kaplamada herhangi bir atmaya yol açmadığı görülmektedir. Genellikle sünek faz olan alüminyumun kaplama ile altlık arasında ilk temas bölgelerini oluşturduğunu ve böylece kaplamanın yüzeye tutunmasını kolaylaştırdığı SEM fotoğraflarında dikkat çeken diğer bir noktadır.

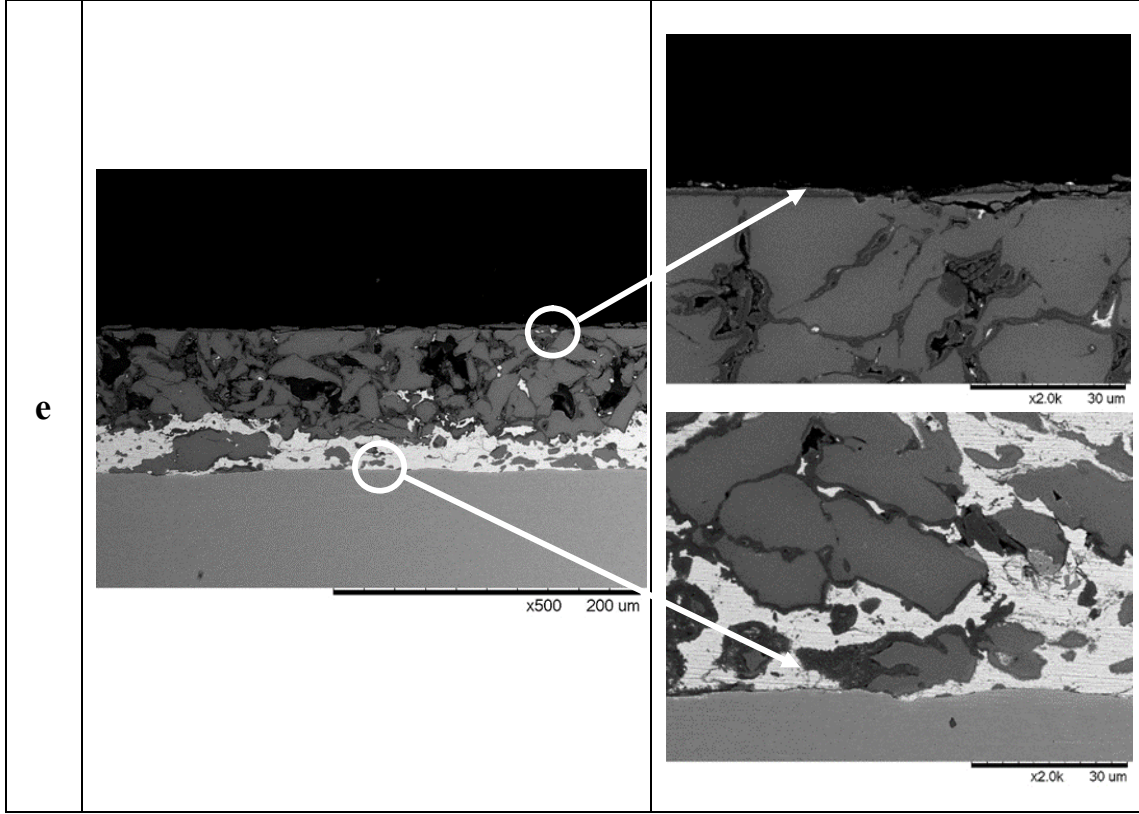
Kesit SEM fotoğraflarında kaplama kompozisyonları incelenirken eklenen üçüncü bileşenlerin (Zn, ZnO, ZrO₂, Ag) kaplama içerisinde farklı dağıldıkları görülmektedir. Bu noktada en çok dikkat çeken kaplama gümüş içerendir. Yapıdaki gümüş kaplama içerisine homojen olarak dağılmamış bazı bölgelerde birikmeler meydana getirmiştir. Yapıya eklenen gümüş toz boyutunun diğer tozların boyutlarına göre düşük olması ya da gümüş elementinin yoğunluğunun diğer bütün tozlardan daha fazla olmasının bu durumun gerçekleşmesinde rol oynamış olduğu düşünülmektedir.



Şekil 6.2 : Kaplamaların ayrıntılı kesit SEM fotoğrafları a)Ti+%5Al 600 °C 60 Saat, b)Ti+ %5Al+%5Zn 600°C 60 Saat, c)Ti+%5Al+%5ZnO 600°C 60 Saat, d) Ti+%5Al+%5ZrO₂ 600°C 60 Saat, e)Ti+%5Al+%5Ag 600°C 60 Saat



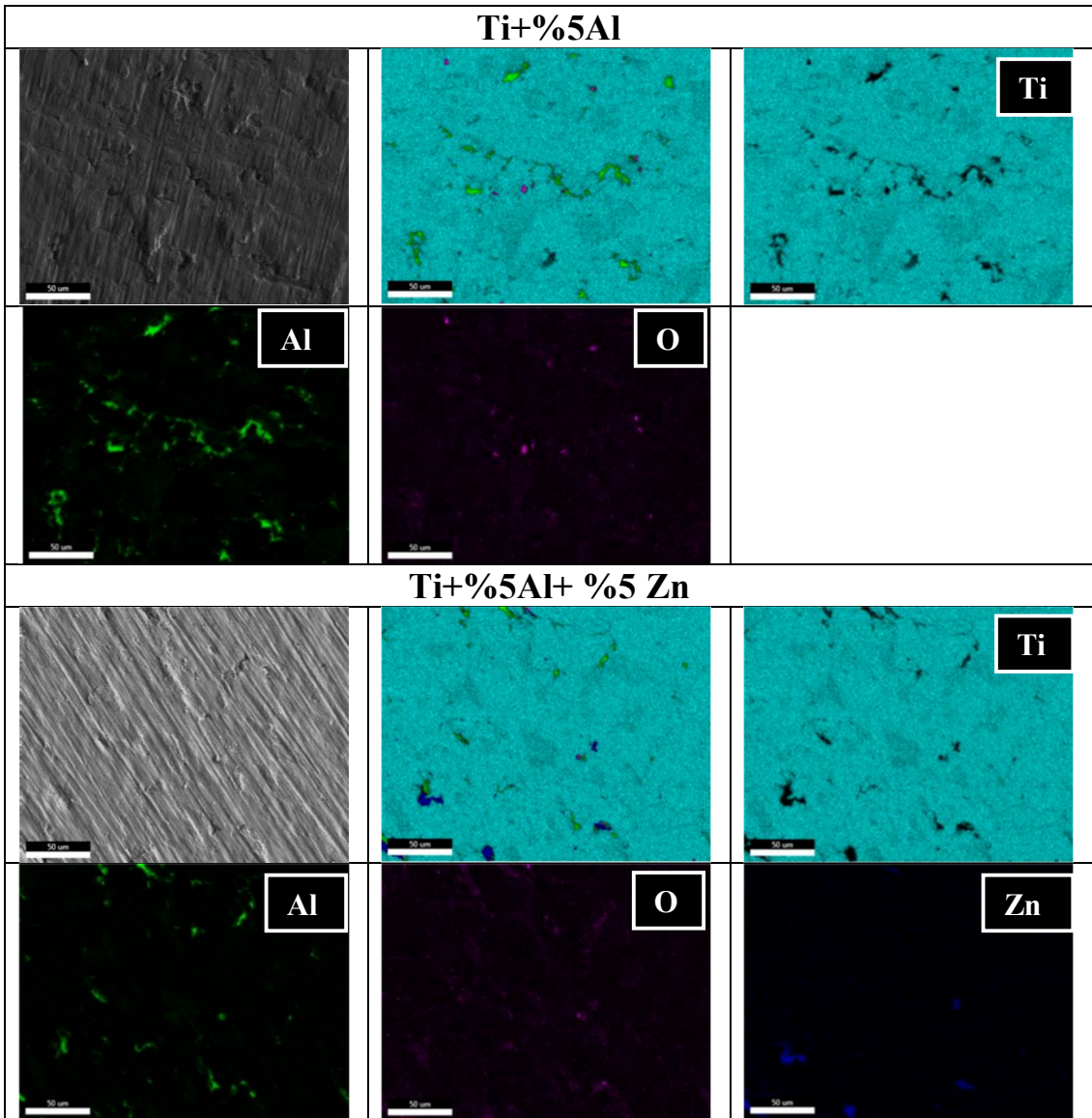
Şekil 6.2 (devam) : Kaplamaların ayrıntılı kesit SEM fotoğrafları a)Ti+%5Al 600°C 60 Saat,b)Ti+ %5Al+%5Zn 600°C 60 Saat, c)Ti+%5Al+%5ZnO 600°C 60 Saat, d) Ti+%5Al+%5ZrO₂ 600°C 60 Saat, e)Ti+%5Al+%5Ag 600°C 60 Saat



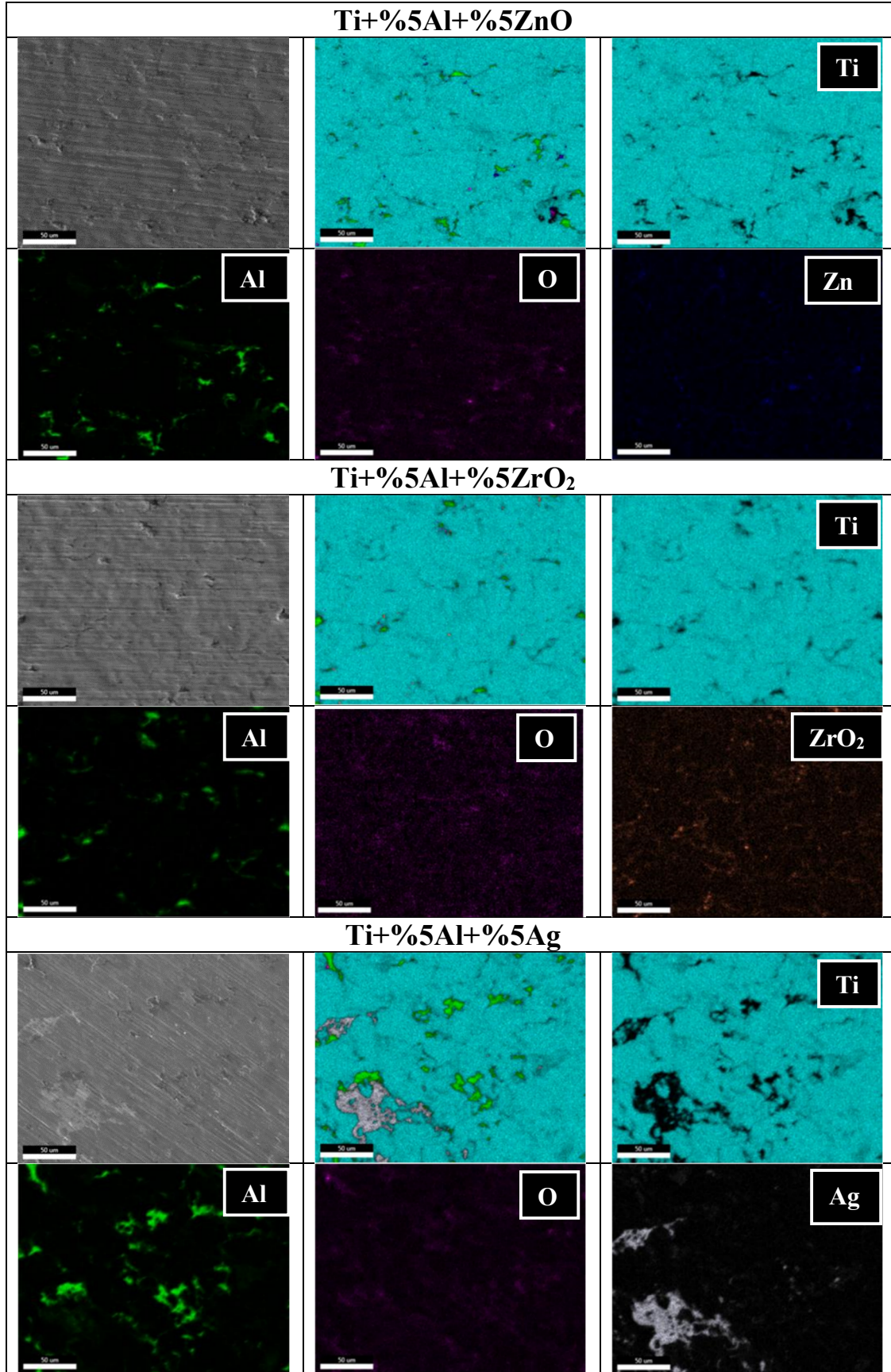
Şekil 6.2 (devam) : Kaplamaların ayrıntılı kesit SEM fotoğrafları a)Ti+%5Al 600°C 60 Saat,b)Ti+ %5Al+%5Zn 600°C 60 Saat, c)Ti+%5Al+%5ZnO 600°C 60 Saat, d) Ti+%5Al+%5ZrO₂ 600°C 60 Saat, e)Ti+%5Al+%5Ag 600°C 60 Saat

6.2 Yüzey Haritalama Analizleri

Termal oksidasyondan önce ve sonra kaplama bileşenlerinin yapıdaki dağılımını incelemek amacıyla yapılan yüzey haritalama işlemi sonuçları Şekil 6.3-4' te verilmiştir. Termal oksidasyondan önce yapılan haritalama analizleri incelendiğinde tüm kaplamalarda mevcut alüminyumun titanyum matris içerisinde homojen bir dağılım sergilediği görülmektedir. Yapıya eklenen üçüncül bileşenlerin dağılımı incelendiğinde çinko, çinko oksit ve zirkonyumun oksitin yapıda homojen bir dağılım sergilediği fakat gümüşün bazı noktalarda biriktiği dikkat çekmektedir.

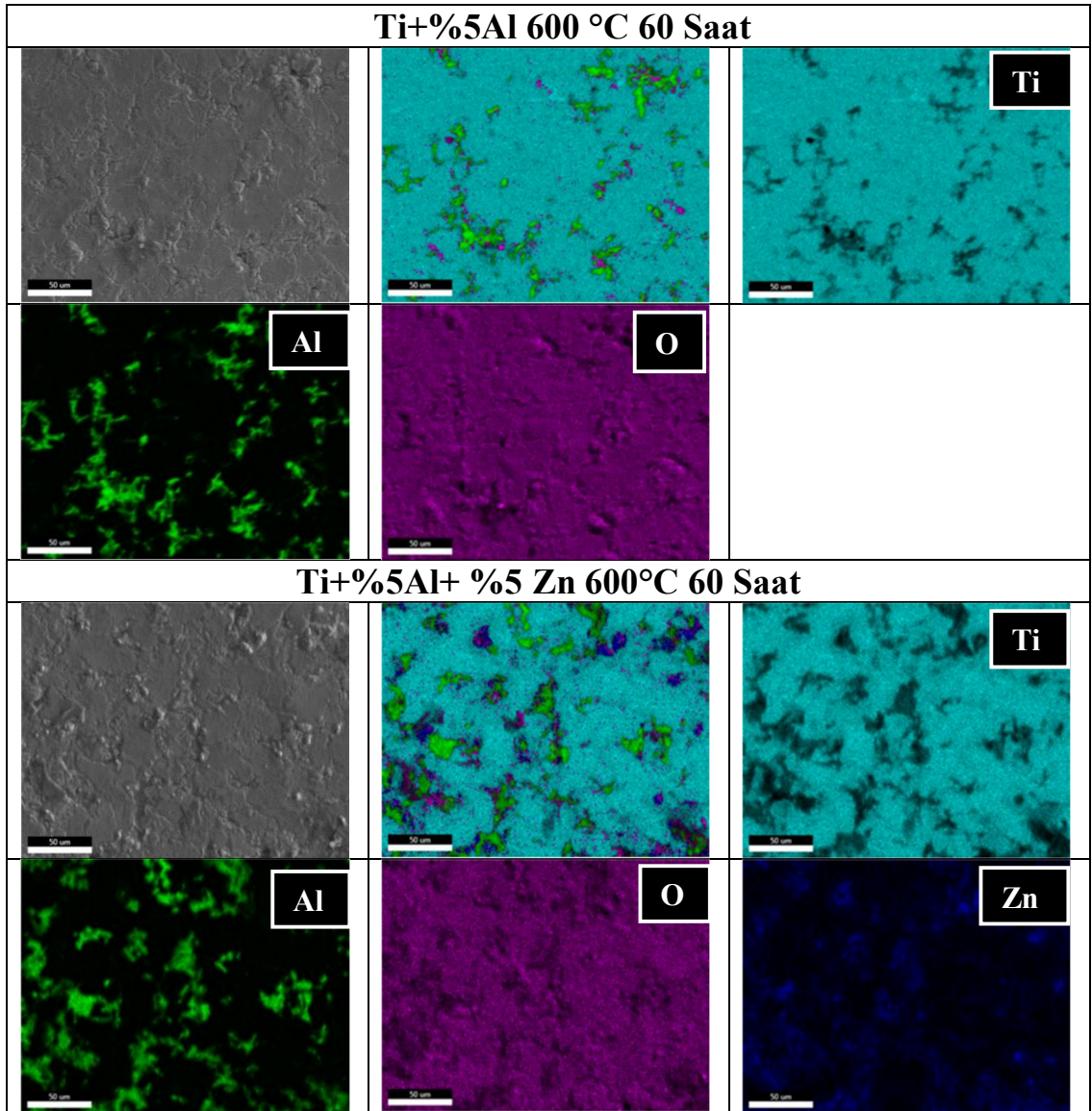


Şekil 6.3 : Termal oksidasyon öncesi kaplama yüzeylerinden elde edilen haritalama analizi sonuçları

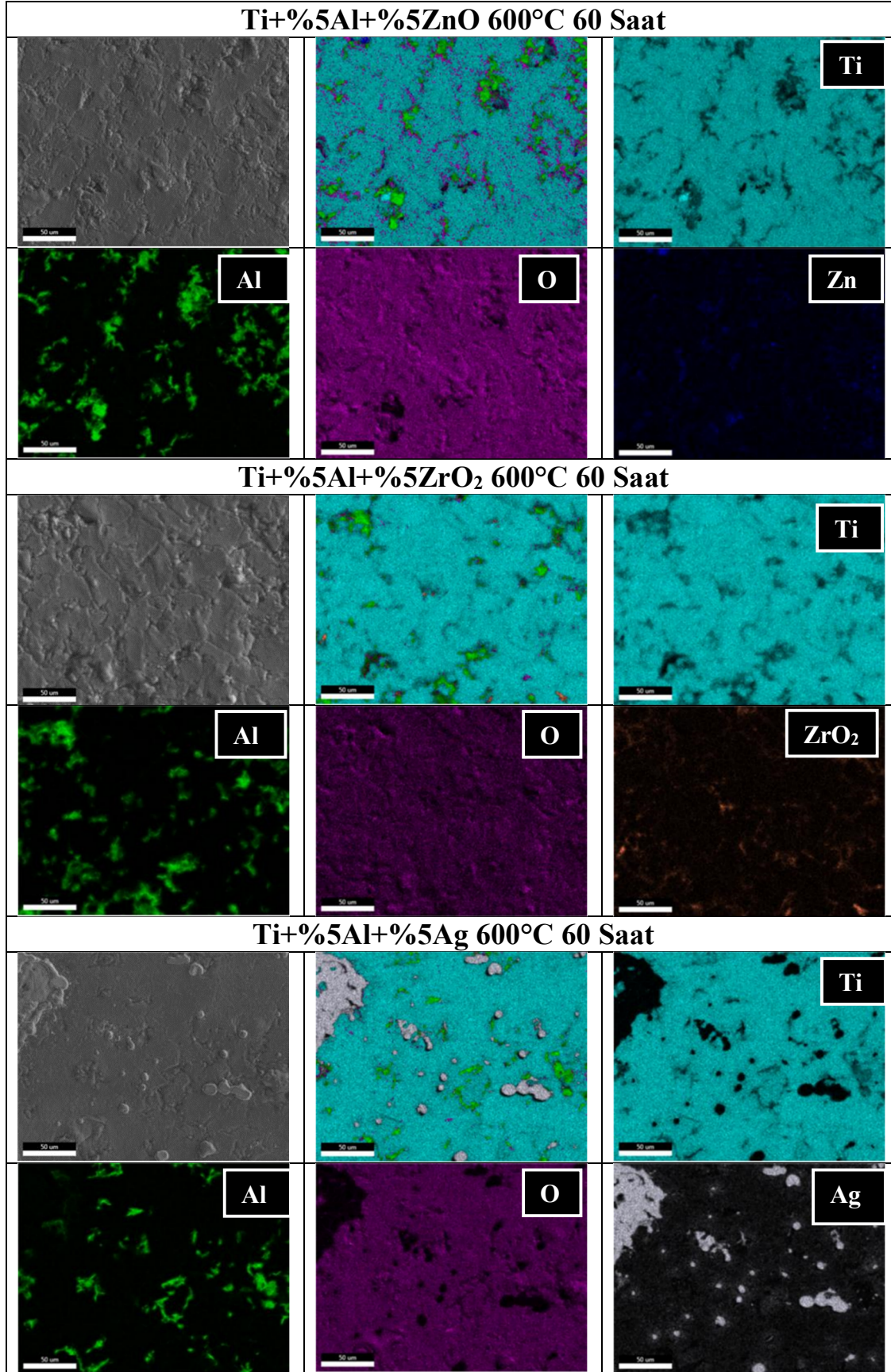


Şekil 6.3 (devam) : Termal oksidasyon öncesi kaplama yüzeylerinden elde edilen haritalama analizi sonuçları

Termal oksidasyon sonrası numune yüzeylerine yapılan haritalama analizleri incelendiğinde yapı içerisindeki alüminyumun dağılımının homojen olduğu görülmektedir. Termal oksidasyon öncesine göre yapıdaki oksijen miktarındaki ciddi artış 600°C’ de 60 saat boyunca gerçekleştirilen termal oksidasyon işleminin doğal bir sonucudur. Yapıya eklenen üçüncül bileşenlerin dağılımı incelendiğinde ise termal oksidasyonun bu bileşenlerin dağılımı karakterine herhangi bir etkiye bulunmadığı söylenebilir. Çinko, çinko oksit ve zirkonyum oksit yapıdaki homojen dağılımı termal oksidasyon sonrası devam etmekle beraber gümüş dağılımındaki tutarsızlık termal oksidasyon öncesi ile benzerlik göstermektedir. Gümüş dağılımındaki bu homojen olmama durumunun daha öncede belirtildiği gibi yapıya eklenen gümüşün tane boyutu ile alakalı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 6.4: Termal oksidasyon sonrası kaplama yüzeylerinden elde edilen haritalama analizi sonuçları

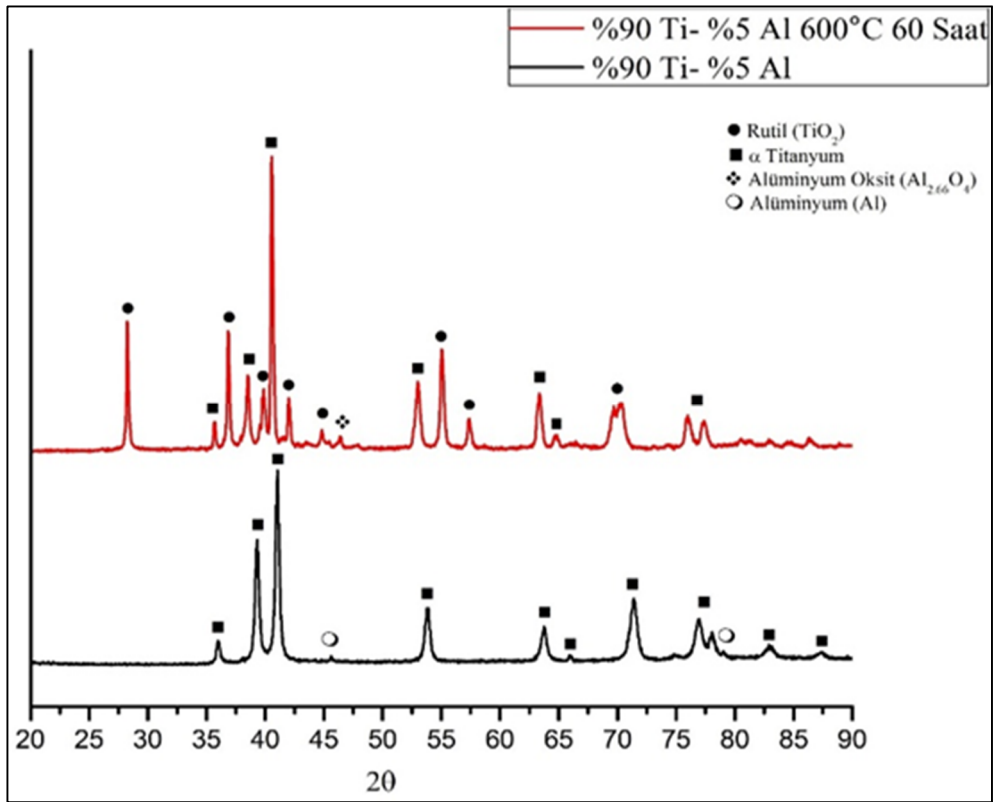


Şekil 6.4 (devam): Termal oksidasyon sonrası kaplama yüzeylerinden elde edilen haritalama analizi sonuçları

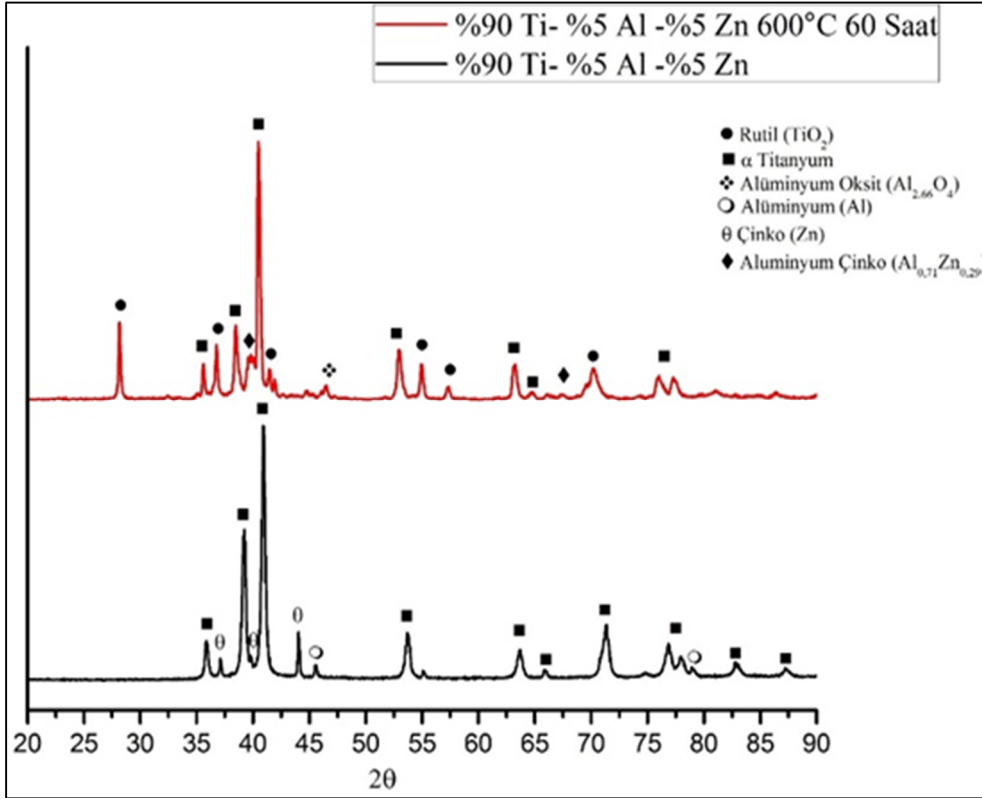
6.3 X-Işınları Analizleri

Şekil 6. 5-9' da numunelere termal oksidasyon öncesi ve sonrası uygulanan X-ışınları analizleri sonucunda elde edilen difraksiyon paternleri görülmekte. Difraksiyon paternleri incelendiğinde termal oksidasyon öncesi tüm kaplamalarda analiz edilen ortak yapıların alfa titanyum ve alüminyum olduğu görülmekte. Bununla beraber çinko ve gümüş içeren kaplamalarda bu elementlerin pikleri de yer almakta. Çinko oksit ve zirkonyum oksit eklenen kaplamalarda ise bu katkılar X-ışınları analiz paternlerinde görülmemektedir.

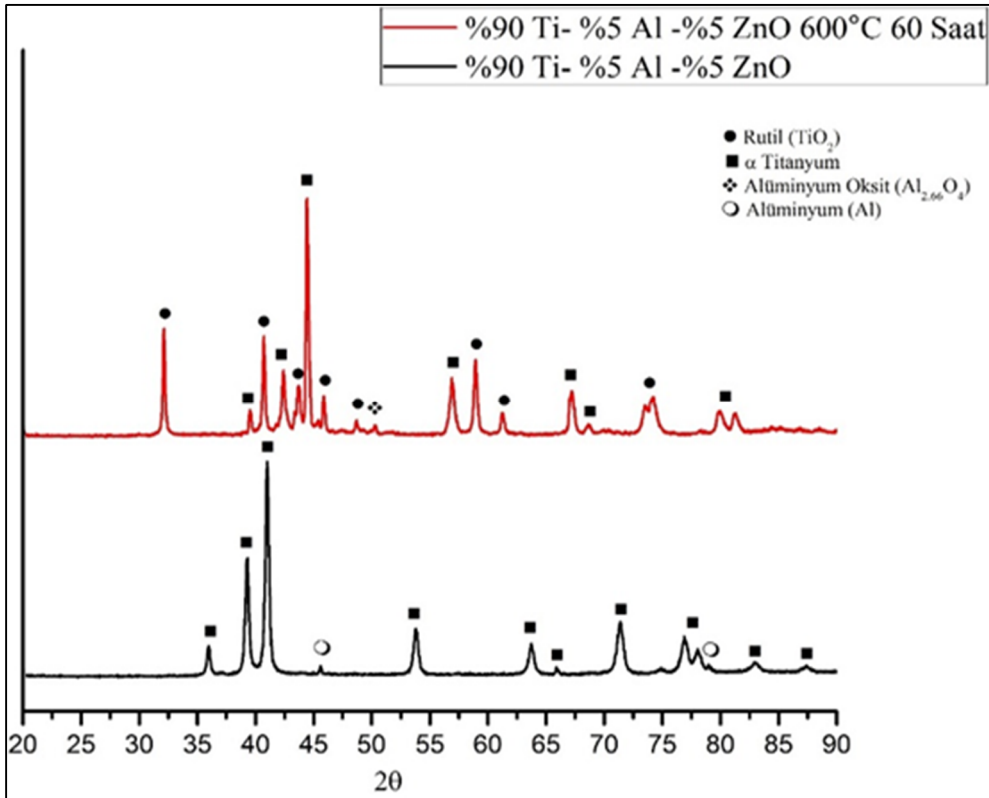
Termal oksidasyon sonrası X-ışınları analizleri paternlerinde ise tüm kaplamalarda görülen ortak yapılar rutil (TiO_2), alfa titanyum ve alümina (Al_2O_3)' dır. Termal oksidasyon sonrası X-ışınları analiz paternlerinde hala mevcut olan alfa titanyum pikleri yüzeydeki oksit tabakasının yalnızca 2-3 μm olmasından kaynaklı X-ışınlarının bu tabaka altına penetrasyonu sonucudur. Termal oksidasyon sonucunda titanyum, TiO_2 yapılarının en kararlı olan rutile dönüşmüş, yapıda yarı kararlı anataz formuna raslanmamıştır.



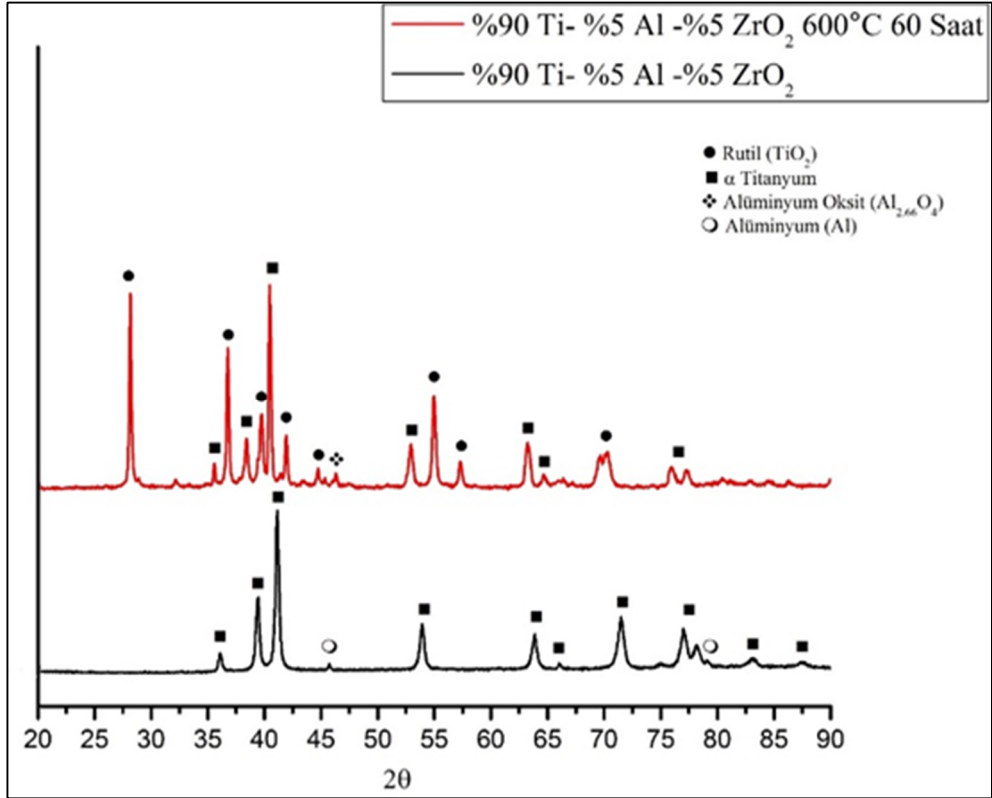
Şekil 6.5 : Ti+%5Al bileşimli kaplamannın termal oksidasyon öncesi ve sonrası X-Işınları Paternleri



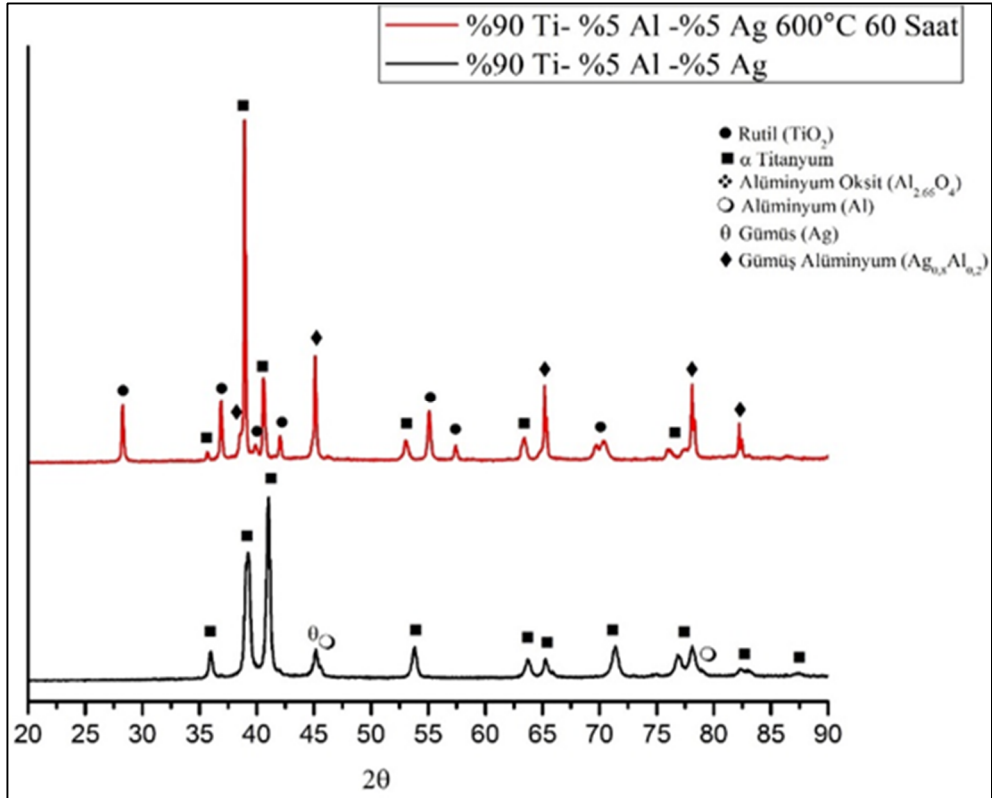
Şekil 6.6 : Ti+%5Al+%5Zn bileşimli kaplamanın termal oksidasyon öncesi ve sonrası X-Işınları Paternleri



Şekil 6.7 : Ti+%5Al+%5ZnO bileşimli kaplamanın termal oksidasyon öncesi ve sonrası X-Işınları Paternleri



Şekil 6.8 : Ti+%5Al+%5ZrO₂ bileşimli kaplamanın termal oksidasyon öncesi ve sonrası X-Işınları Paternleri



Şekil 6.9 : Ti+%5Al+%5Ag bileşimli kaplamanın termal oksidasyon öncesi ve sonrası X-Işınları Paternleri

X-ışınları paterninde termal oksidasyon sonrası çinko katkılı kaplamada alüminyum ile çinko arasında $Al_{7.1}Zn_{2.9}$ yapısında bir bileşiğin olduğu mevcut piklerden görülmektedir. Gümüş içeren kaplamada yapıdaki gümüş termal oksidasyon sırasında çinko gibi alüminyum ile reaksiyona girmiş $Ag_{0.8}Al_{0.2}$ yapılı bir bileşik oluşturmuştur. Bu durum kaplama bileşimine eklenen metalik karakterli tozların $600^{\circ}C$ ' de 60 saat termal oksidasyon sonucu tercihen yapıdaki alüminyum ile reaksiyona girdiğini göstermektedir. (Şekil 6.6 ve Şekil 6.9)

6.4 Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümleri

Titanyum esaslı beş farklı kaplama için termal oksidasyondan önce ve sonra ölçülen yüzey pürüzlülükleri Çizelge 6.1 ve Şekli 6.10' da verilmiştir. Grafikler incelendiğinde termal oksidasyon sonrası yüzey pürüzlülüğünün bütün kaplamalarda 5-6 kat arttığı görülmektedir. Yüzeyde meydana gelen bu pürüzlenme titanyuma uygulanan oksidasyon işlemlerinde karakteristik bir özellik olup literatürdeki çalışmalar ile paralellik göstermektedir [5]. Yüzeyde meydana gelen bu pürüzlülük artışı çalışmanın amacına katkı sağlayıcı bir etki yapmaktadır. İmplant malzeme yüzeylerindeki belirli miktardaki pürüzlülük implantasyon işlemi sonrası implantın çevreleyen doku (özellikle sert doku) ile etkileşimini artırıp biyoaktiviteye olumlu katkı yapmaktadır.

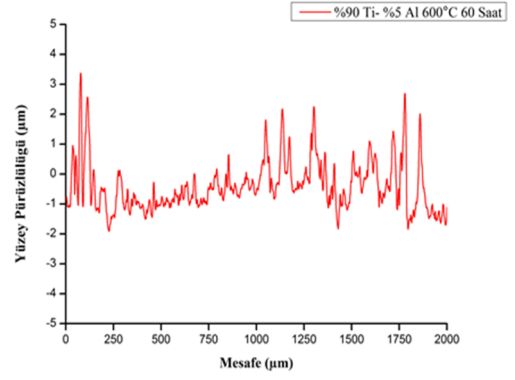
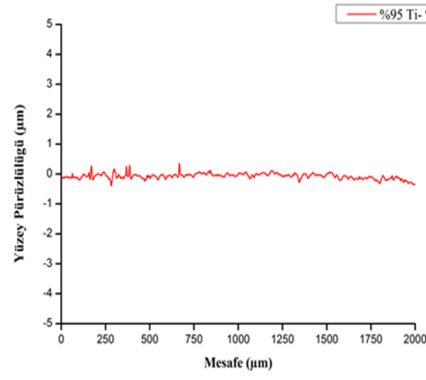
Çizelge 6.1: Bütün kaplama türleri için oksidasyondan önce ve sonra elde edilen yüzey pürüzlülüğü değerleri

Kaplama Bileşimi	Ortalama Yüzey Pürüzlülüğü (μm)	
	Termal Oksidasyondan Önce	Termal Oksidasyondan Sonra
%95 Ti- %5 Al	0,09503 (+-0.01)	0,59831 (+-0,04226)
%90 Ti- %5 Al-%5Zn	0,11427 (+-0,015)	0,91046 (+- 0,0854)
%90 Ti- %5 Al- %5 ZnO	0,13346 (+-0,014)	0,56704 (4- 0,09543)
%90 Ti- %5 Al- %5 ZrO ₂	0,09880 (+-0,011)	0,64750 (+- 0,06891)
%90 Ti- %5 Al -%5 Ag	0,08843 (+- 0,009)	0,57746 (+-0,05423)

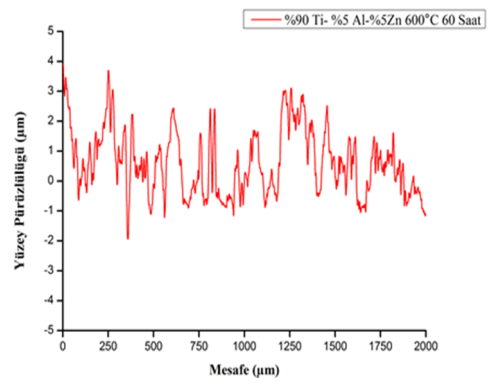
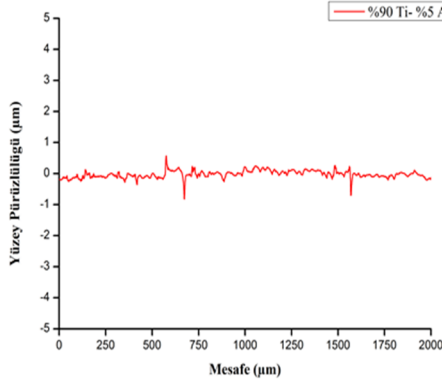
Termal Oksidasyondan Önce

Termal Oksidasyondan Sonra

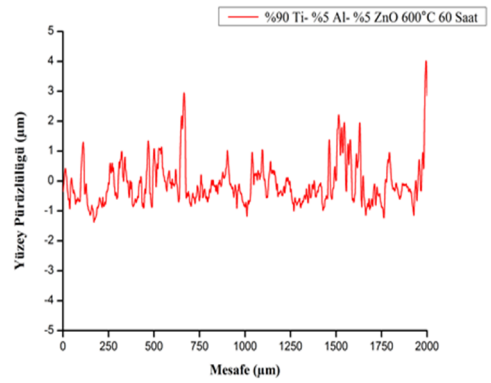
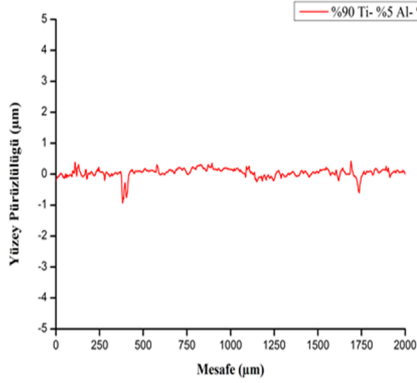
a.



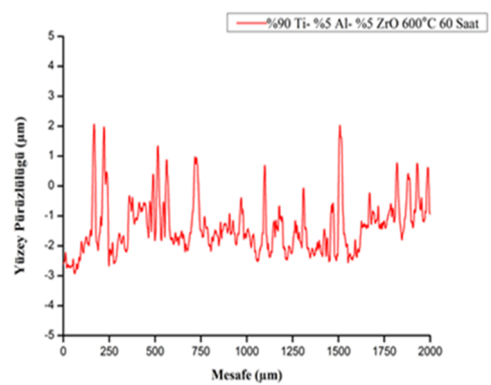
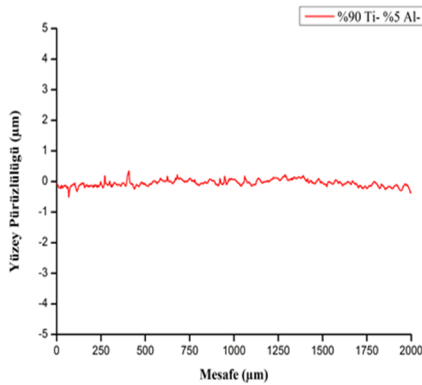
b.



c.

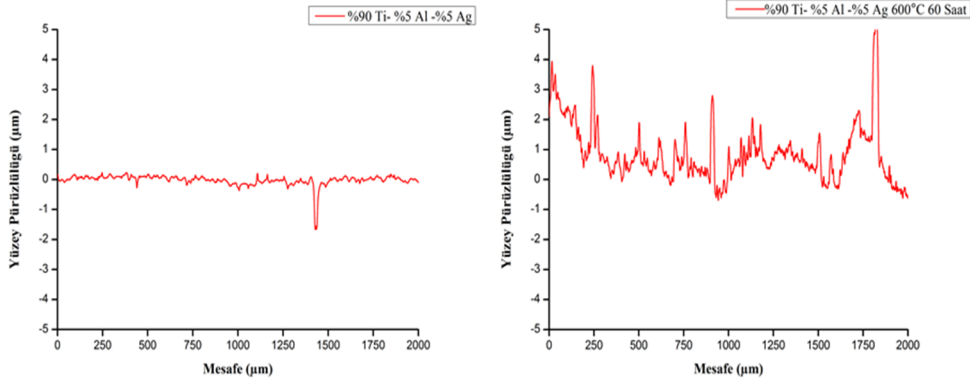


d.



Şekil 6.10 : Kaplamaların termal oksidasyondan önce ve sonra yüzey pürüzlülükleri
a) Ti+%5Al 600 °C 60 Saat, b) Ti+%5Al+ %5 Zn 600°C 60 Saat, c)
Ti+%5Al+%5ZnO 600°C 60 Saat, d) Ti+%5Al+%5ZrO₂ 600°C 60 Saat,
e) Ti+%5Al+%5Ag 600°C 60 Saat

e.



Şekil 6.10 (devam) : Kaplamaların termal oksidasyondan önce ve sonra yüzey pürüzlülükleri a)Ti+%5Al 600 °C 60 Saat, b)Ti+%5Al+ %5 Zn 600°C 60 Saat, c)Ti+%5Al+%5ZnO 600°C 60 Saat, d)Ti+%5Al+%5ZrO₂ 600°C 60Saat, e)Ti+%5Al+%5Ag 600°C 60 Saat

6.5 Sertlik Ölçümleri

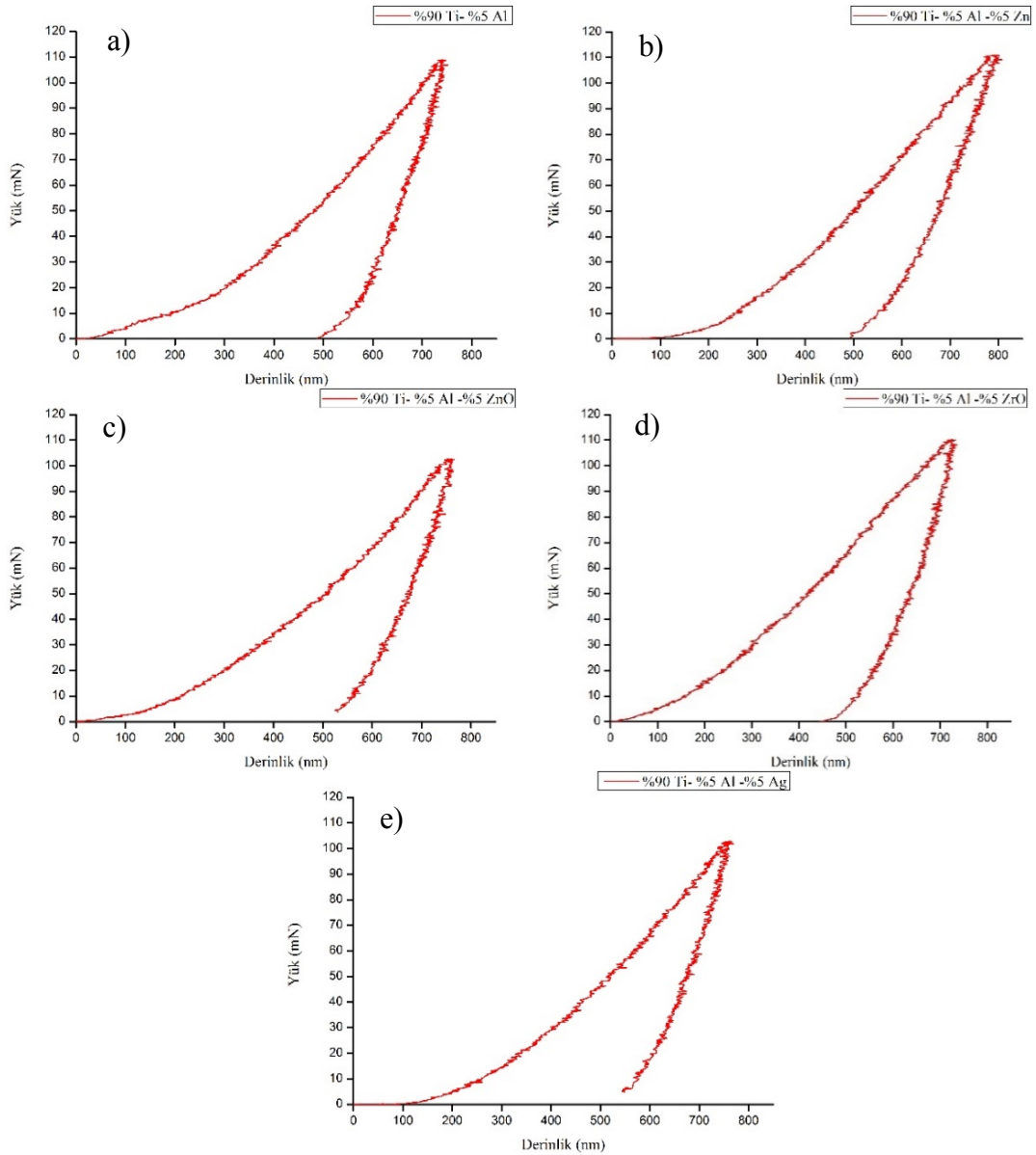
Kaplamalardan alınan sertlik verileri Çizelge 6.2’ de görülmektedir. Sertlik değerleri kesit yapılarının porozite içermesinden dolayı numune yüzeylerinden 10 gr yük altında derinlik hassasiyetli sertlik ölçüm cihazı yardımıyla alınmıştır.

Çizelge 6.2: Kaplama yüzeylerinden alınan sertlik değerleri

Kaplama Bileşimi	Ortalama Sertlik Değeri (HV)
%95 Ti- %5 Al	961,434 (+-110)
%90 Ti- %5 Al-%5 Zn	955,482 (+-75)
%90 Ti- %5 Al- %5 ZnO	964,044 (+-121)
%90 Ti- %5 Al- %5 ZrO ₂	925,422 (+-113)
%90 Ti- %5 Al -%5 Ag	970,856 (+-80)

Sertlik analizleri incelendiğinde yüzeyde oluşan oksit tabakasının yaklaşık 950 HV olduğu görülmekte. Ölçüm esnasında sertlik alınmak üzere seçilen noktaların geniş ve tek parça halinde olmasına dikkat edilmiştir. Geniş ve tek parça halindeki yapılan titanyum partikülleri olduğu göz önünde bulundurulduğunda tüm kaplamalarda benzer titanyum oksit yapısı oluşturulduğu söylenebilir. Benzer yapılar oluşması eklenen farklı bileşenlerin kaplamanın büyük çoğunluğunu oluşturan titanyum ile herhangi bir reaksiyona girmediği şeklinde yorumlanabilir. Bu yargıdan yola çıkarak eklenen bileşenlerin kaplama sertliklerinde herhangi bir değişime yol açmadığı

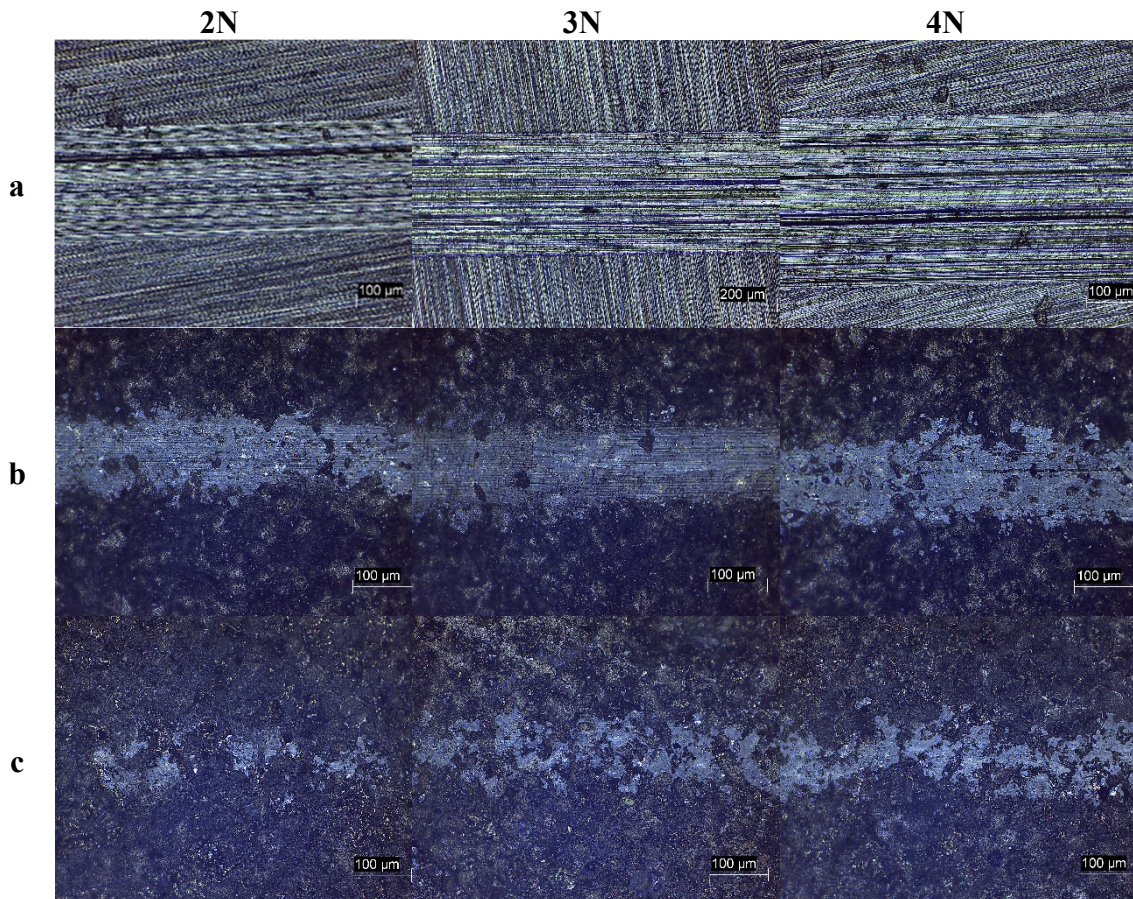
söylenbilir.Şekil 6.11’ de derinlik hassasiyetli sertlik ölçümleri sırasında oluşan grafikler görülmekte. Aynı maksimum yük ve batma hızı ile yüzeye batırılan ucun yükleme ve yükü boşaltma sırasında ulaştığı derinlikler tüm kaplama türlerinde hemen hemen aynı mertebededir. Bu durum elde edilen sertlik değerlerinin benzer olması ile paralellik göstermektedir. Batma sırasında elde edilen maksimum derinliğin 600 nanometre olması alınan sertliğin 3 mikronluk oksit tabakası üzerinden olduğunu, ölçüm sırasında oksit tabakası altına geçilmediğini göstermektedir.



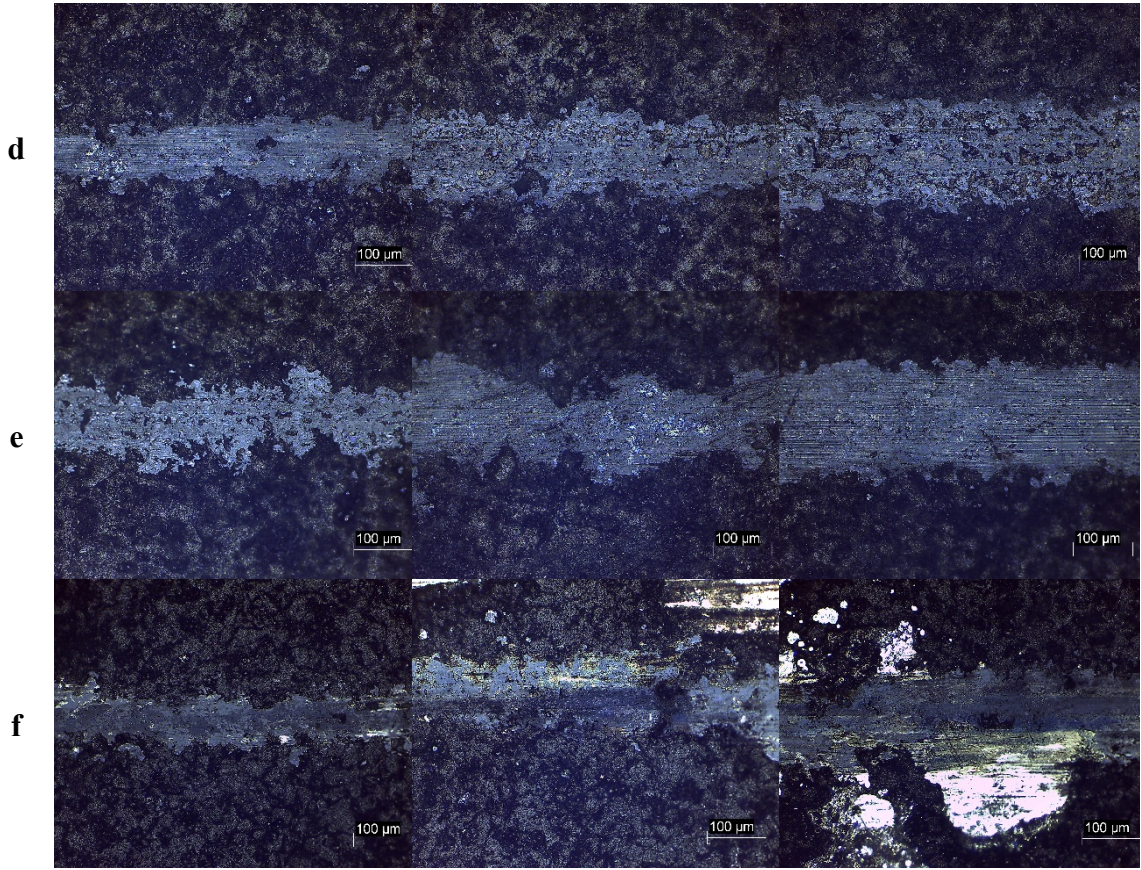
Şekil 6.11: Kaplama yüzeylerinden derinlik hassasiyetli sertlik ölçüm sırasında alınan batma derinlik grafikleri a) Ti+%5Al 600 °C 60 Saat, b) Ti+%5Al+ %5 Zn 600°C 60 Saat c) Ti+%5Al+%5ZnO 600°C 60 Saat, d) Ti+%5Al+%5ZrO₂ 600°C 60 Saat, e) Ti+%5Al+%5Ag 600°C 60 Saat

6.6 Aşınma Testleri

İşlemsiz Co-Cr ve üretilen kaplamalara 2-3-4 N yüklerde 25m git-gel mesafesi ile yapılan aşınma testlerinde oluşturulan izlerin optik mikroskoptaki görüntüleri Şekil 6.12' de verilmiştir. Fotoğraflar incelendiğinde tüm kaplamalarda oluşan aşınma izlerinin genişlik bakımından altlık malzemedeki oluşturulan izden daha dar olduğu söylenebilir. Bu durum üretilen kaplamaların mevcut parametreler altında ASTM F75 kobalt-krom alaşımından daha az aşındığını göstermektedir. Kaplamaların altlık malzemeye göre daha az aşınması yüzeyde oluşan TiO₂ tabakasının altlık malzemedeki daha sert olması ve test sırasında aşındırıcı alümina bilya ile oksit-oksit teması oluşturması sonucu yüzeyde aşınmadan çok kayma gerçekleştirmesi durumu ile açıklanabilir. Kaplama üzerinde oluşturulan aşınma izlerinde derinlik analizi de yapılmak istenmiş fakat kaplama yüzey pürüzlülüğünün fazla olması ve oluşan izlerin derin olmaması profilometrede bu izlerin seçilememesine sebep olmuştur

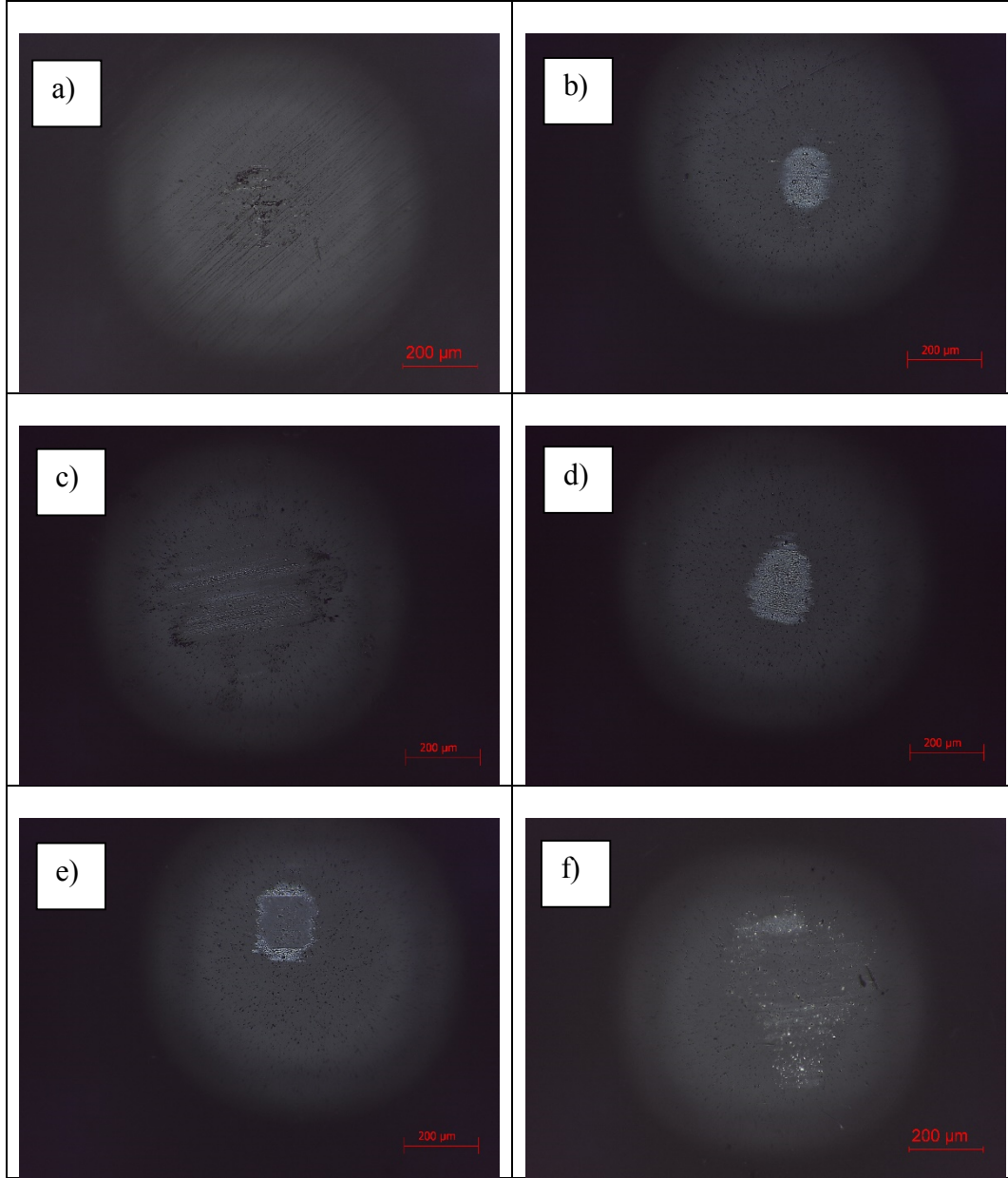


Şekil 6.12 : Aşınma izleri optik fotoğrafları a) işlemsiz co-cr, b) Ti+5Al 600 °C 60 Saat, c) Ti+5Al+ 5 Zn 600°C 60 Saat d) Ti+5Al+5ZnO 600°C 60 Saat, e) Ti+5Al+5ZrO₂ 600°C 60 Saat, f) Ti+5Al+5Ag 600°C 60 Saat



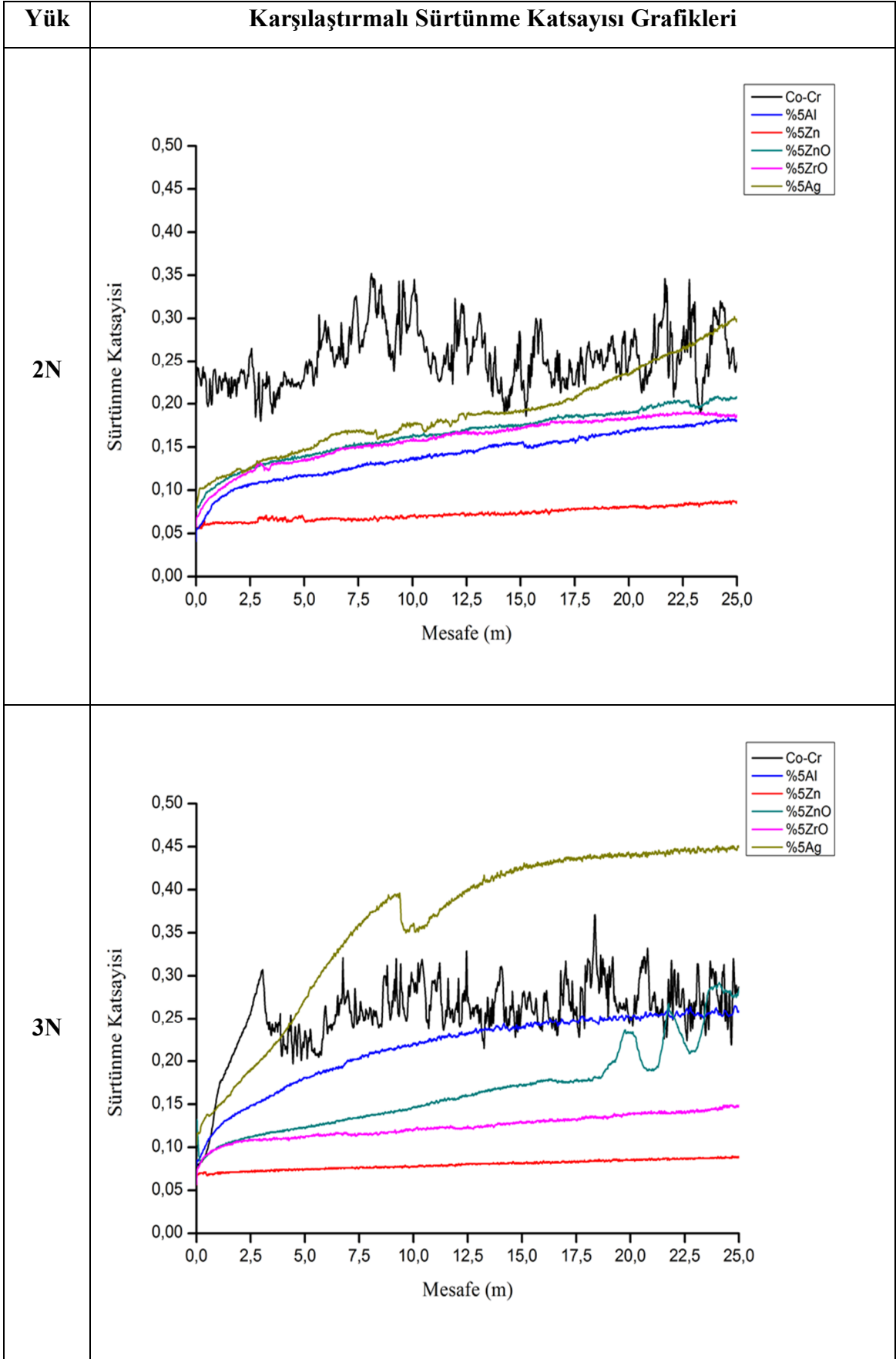
Şekil 6.12 (devam) : Aşınma izleri optik fotoğrafları a) işlemsiz co-cr, b) Ti+%5Al 600 °C 60 Saat, c) Ti+%5Al+ %5 Zn 600°C 60 Saat d) Ti+%5Al+%5ZnO 600°C 60 Saat, e) Ti+%5Al+%5ZrO₂ 600°C 60 Saat, f) Ti+%5Al+%5Ag 600°C 60 Saat

4N 25 m parametrelerinde gerçekleştirilen aşınma testlerinde kullanılan aşındırıcı alümina bilyaların test sonlarında çekilen optik mikroskop yüzey fotoğrafları Şekil 6.13' te görülmektedir. A kodlu fotoğrafı inceleyecek olursak mevcut parametreler ile kobalt-krom alaşımı yüzeyinde gerçekleştirilen aşınma testi sonucunda alümina bilya üzerinde meydana gelen deformasyonun şekli bu numunede abrasif bir aşınma meydana geldiği şeklinde yorumlanabilir. Aynı parametreler altında kaplamalara yapılan aşınma testleri sonucunda alümina aşınma bilyası üzerinde meydana gelen deformasyon birbirleriyle benzer karakterdedir. Bu fotoğraflar incelendiğinde kaplamalara yapılan aşınma testlerinde aşınmadan çok yüzeydeki pürüzlülüğün tıraşlanması şeklinde bir etki görüldüğü söylenebilir. (b,c,d,e,f kodlu fotoğraflar) Bununla birlikte çinko takviyeli kaplamaya yapılan aşınma testinde alümina bilya yüzeyinde deformasyon miktarının en az olduğu dikkat çekmektedir. Bu durum kaplama yüzeyinde meydana gelen aşınma izindeki küçüklük durumu ile paralellik göstermektedir.

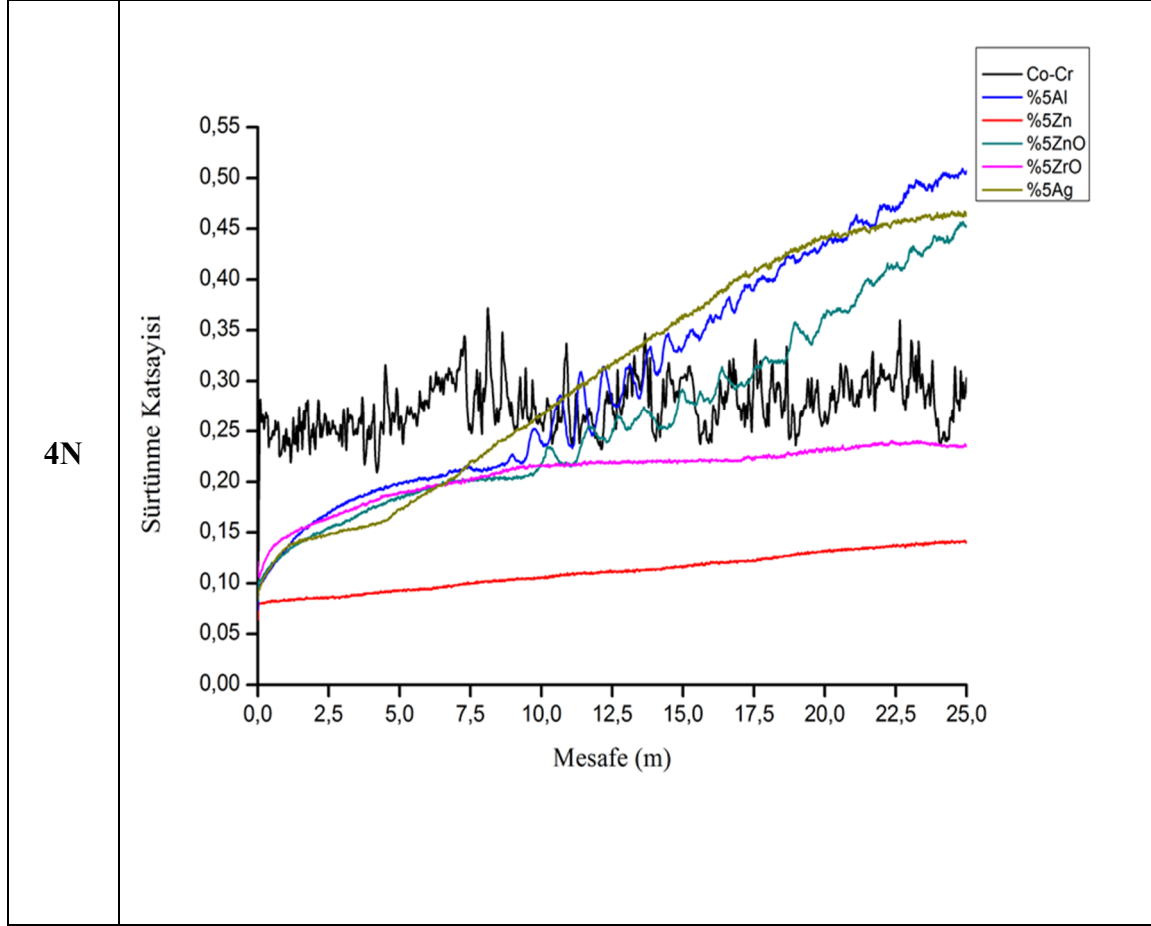


Şekil 6.13 : 4N 25 m mesafede gerçekleştirilen aşınma testleri sonucunda aşındırıcı bilya üzerinde meydana gelen deformasyonun optik mikroskop fotoğrafları a) işlemsiz co-cr, b) Ti+%5Al 600 °C 60 Saat, c) Ti+%5Al+%5 Zn 600°C 60 Saat, d) Ti+%5Al+%5ZnO 600°C 60 Saat, e) Ti+%5Al+%5ZrO₂ 600°C 60 Saat, f) Ti+%5Al+%5Ag 600°C 60 Saat

2-3-4 N' da 25 m mesafede kobalt-krom altlık malzeme ve üretilen beş farklı bileşimdeki kaplamada yapılan aşınma testlerinde elde edilen karşılaştırmalı sürtünme katsayısı grafikleri Şekil 6.14' deki gibidir. Grafikler incelendiğinde 2 ve 3 N' da yapılan testlerde neredeyse tüm kaplamaların sürtünme katsayısı olarak altlık malzemeden daha düşük değerlere sahip olduğu görülmektedir. 4 N' da yapılan testlerin grafikleri incelendiğinde ise sadece çinko ve zirkonyum oksit takviyeli

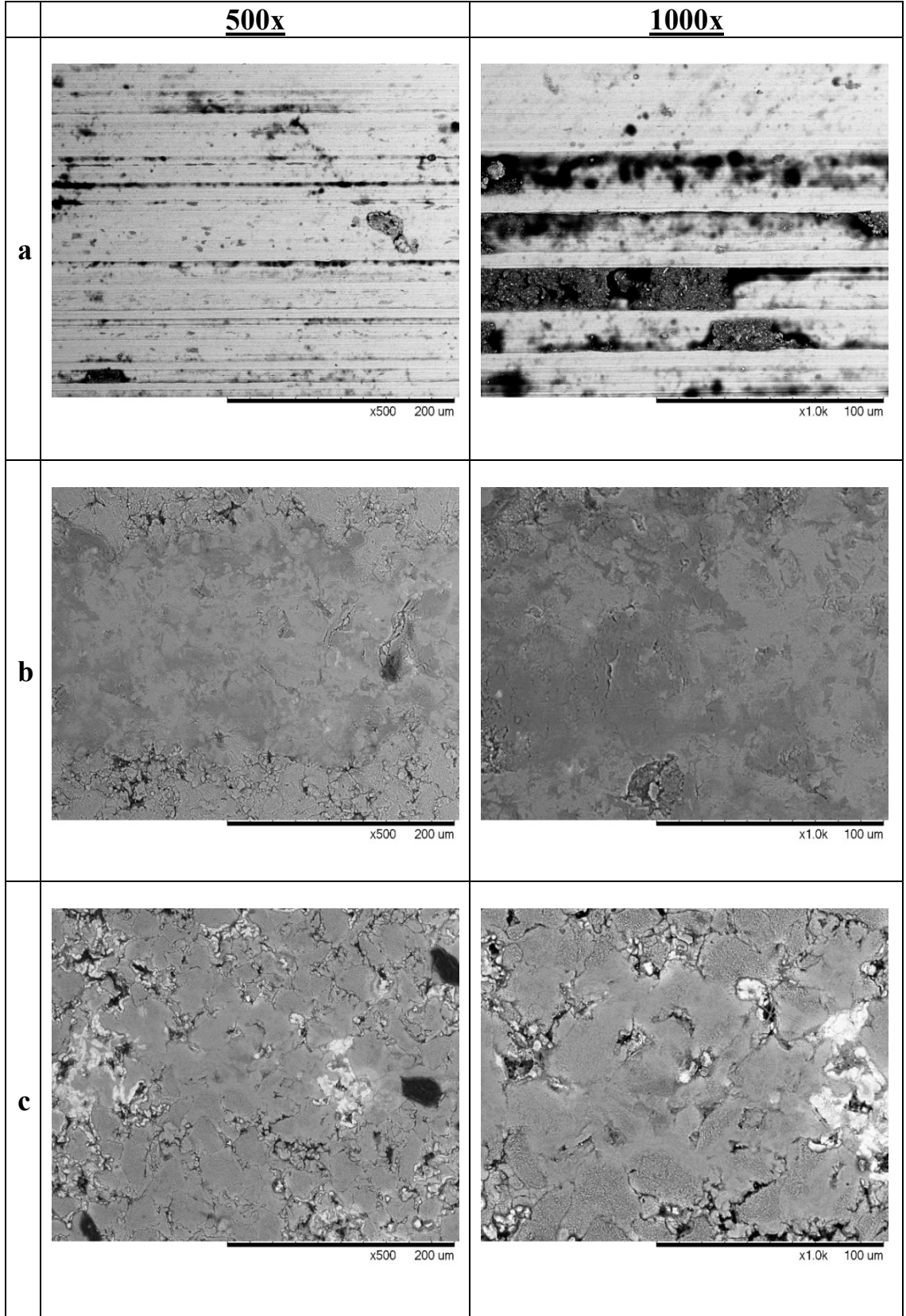


Şekil 6.14 : 2-3-4 N da 25 m mesafede yapılan aşınma testlerinde elde edilen sürtünme katsayısı grafikleri

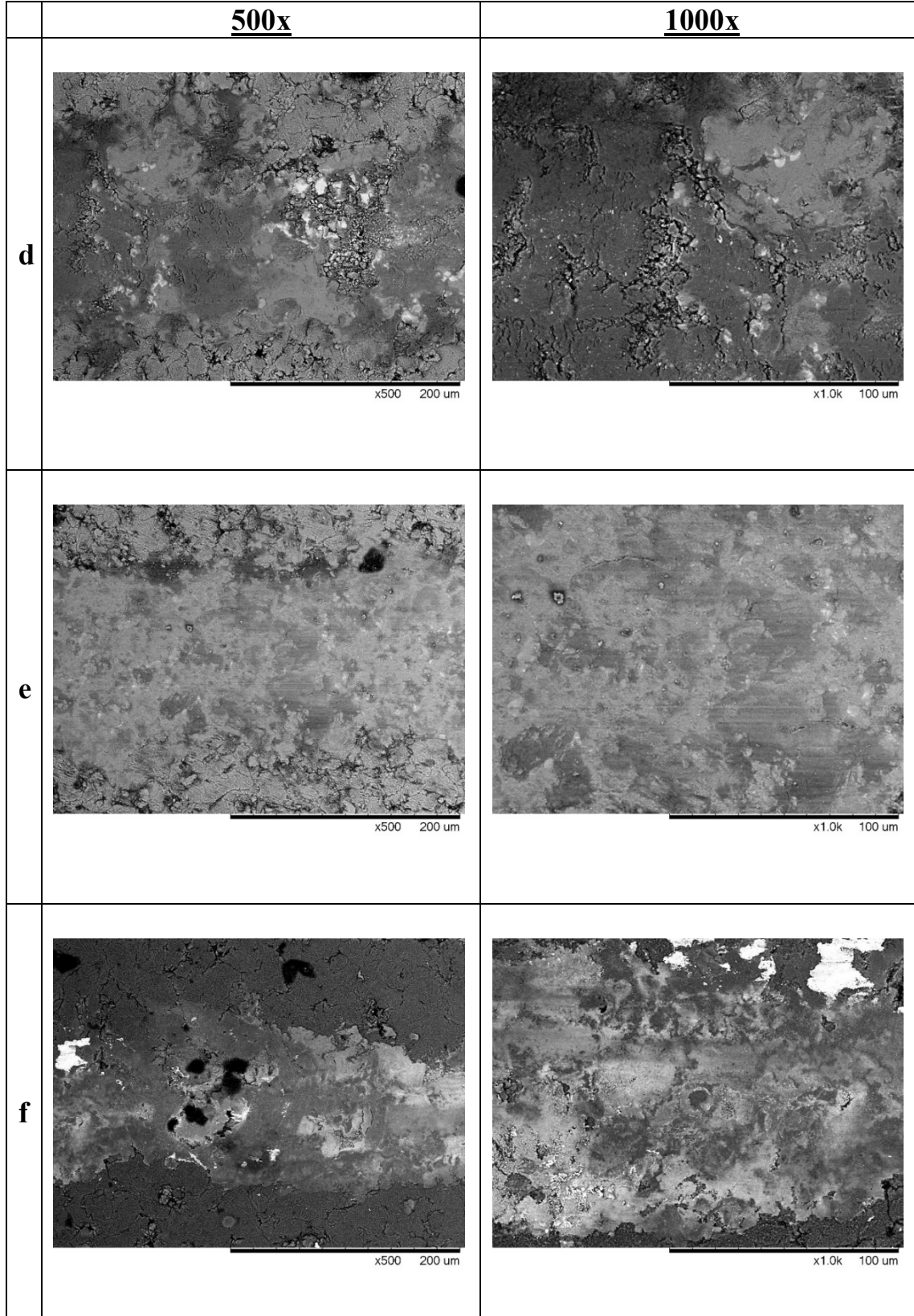


Şekil 6.14 (devam): 2-3-4 N da 25 m mesafede yapılan aşınma testlerinde elde edilen sürtünme katsayısı grafikleri

kaplamaların sürtünme katsayılarının kobalt-krom alaşımının sürtünme katsayısından daha düşük olduğu görülmekte. Bütün test koşulları birlikte değerlendirildiğinde ise çinko takviyeli kaplamanın diğer kaplamalar ve kobalt-krom altlık malzemeye kıyasla çok daha düşük sürtünme katsayısına sahip olduğu dikkat çekmekte. Çinko takviyeli kaplamada aşındırıcı bilya üzerinde meydana gelen aşınma miktarının düşüklüğü ve yüzeyde oluşan aşınma izinin oldukça küçük olması sürtünme katsayısı grafiklerini doğrular niteliktedir. Bütün bu bulgular kaplama bileşimindeki çinkonun yüzeyde yağlayıcı bir etki oluşturduğu ve aşınmayı azalttığı şeklinde yorumlanabilir. Şekil 6.15’ de 4N yük ve 25 m mesafe yapılan aşınma testleri sonucu numune yüzeylerinde elde edilen aşınma izlerinin SEM fotoğrafları görülmekte. Diğer yüklerde yapılan aşınma testleri sonucu elde edilen aşınma izlerinin SEM fotoğrafları ŞekilA1 ve A2’ de görülebilir. Aşınma izlerinin SEM fotoğrafları incelendiğinde kaplamalı numunelerde aşınmanın yüzeyin pürüzlü yapısını azaltacak şekilde gerçekleştiği ve oksit tabakasında yer yer çatlamlar olsada herhangi bir kalkmanın olmadığı görülmektedir.



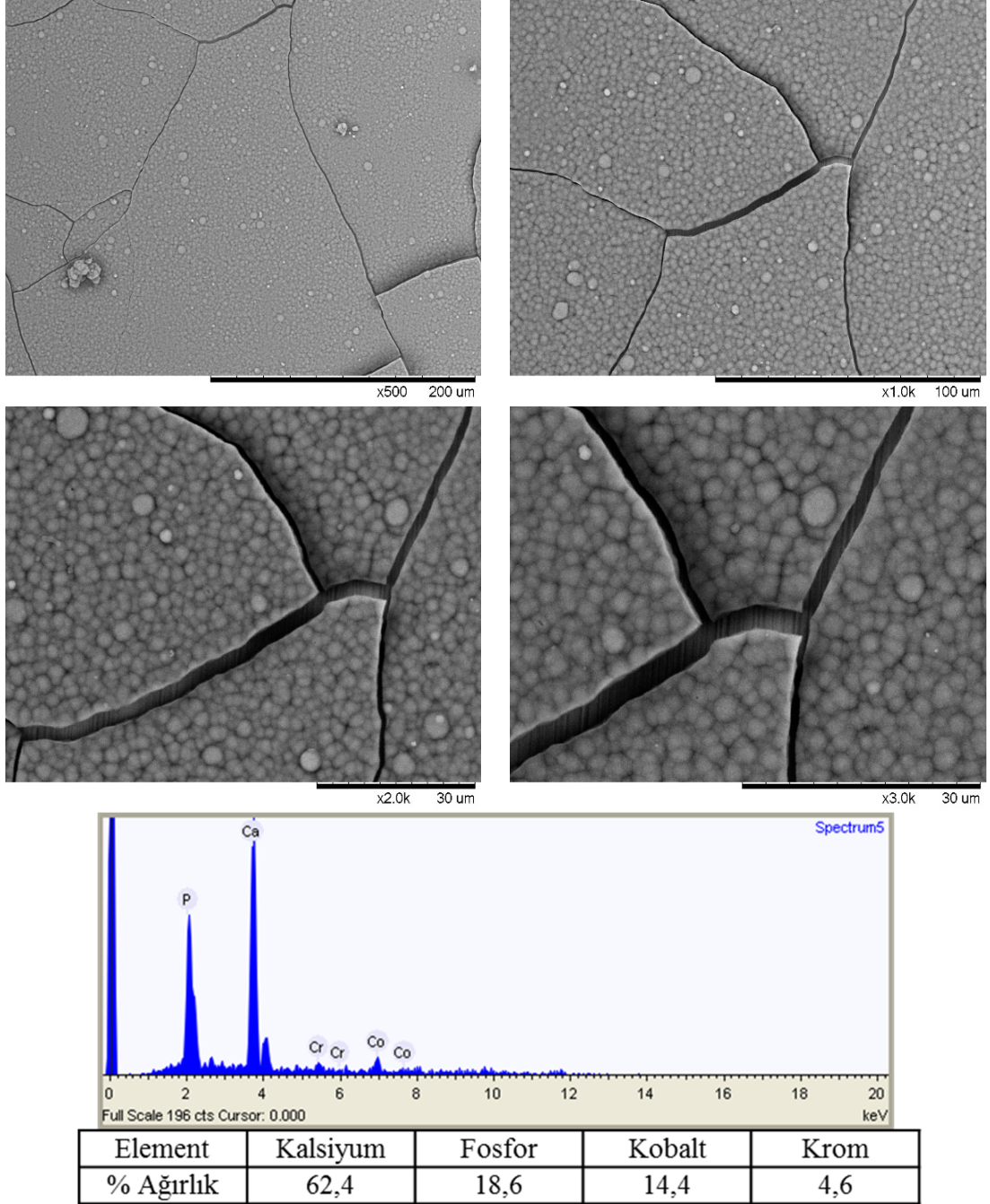
Şekil 6.15 : 4N 25 m mesafede gerçekleştirilen aşınma testleri sonucunda elde edilen aşınma izlerinin SEM fotoğrafları a) işlemsiz co-cr, b) Ti+%5Al 600 °C 60 Saat, c) Ti+%5Al+ %5 Zn 600°C 60 Saat, d) Ti+%5Al+%5ZnO 600°C 60 Saat, e) Ti+%5Al+%5ZrO₂ 600°C 60 Saat, f) Ti+%5Al +%5Ag 600°C 60 Saat



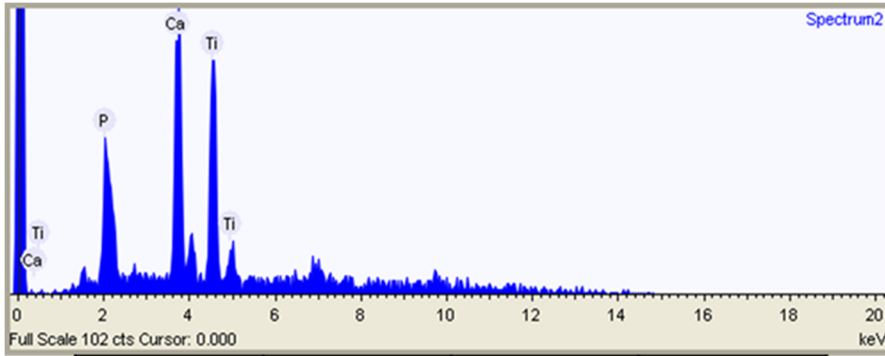
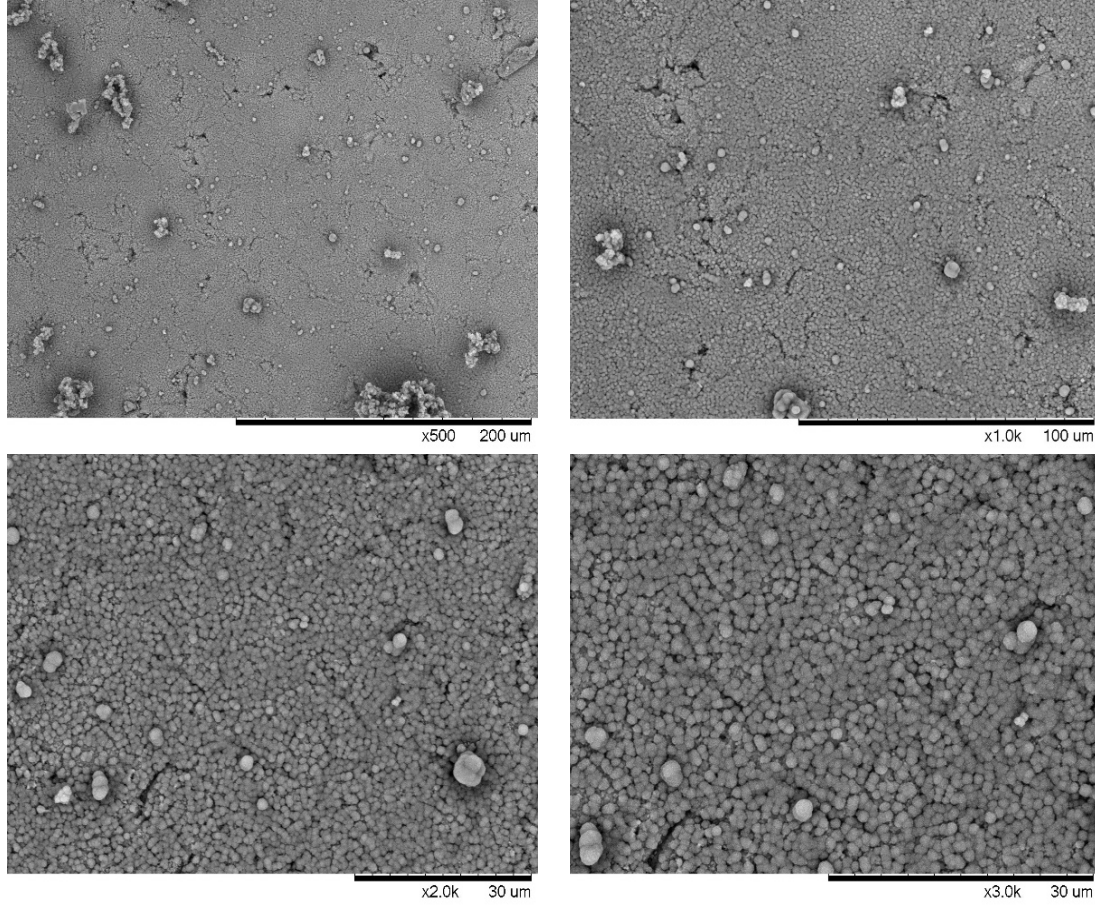
Şekil 6.15 (devam): 4N 25 m mesafede gerçekleştirilen aşınma testleri sonucunda elde edilen aşınma izlerinin SEM fotoğrafları a) işlemsiz co-cr, b) Ti+%5Al 600 °C 60 Saat, c) Ti+%5Al+ %5 Zn 600°C 60 Saat, d) Ti+%5Al+%5Zn 600°C 60 Saat, e) Ti+%5Al+%5ZrO₂ 600°C 60 Saat, f) Ti+%5Al+%5Ag 600°C 60 Saat

6.7 İn-vitro Biyoaktivite Testleri

Yapay vücut sıvısı içerisinde 36.5 °C’de üç hafta boyunca bekletilen işlemsiz kobalt-krom alaşımı ve beş farklı kaplamanın yüzeylerinde biriken yapıların elektron mikroskobu fotoğrafları ve EDS analizleri Şekil 6.16-21’deki gibidir. Bütün numuneler üzerinde biriken yapıların EDS analizlerinde göze çarpan Kalsiyum ve Fosfor elementleri bu yapıların apatit birikimi olduğunu kanıtlar nitelikte.



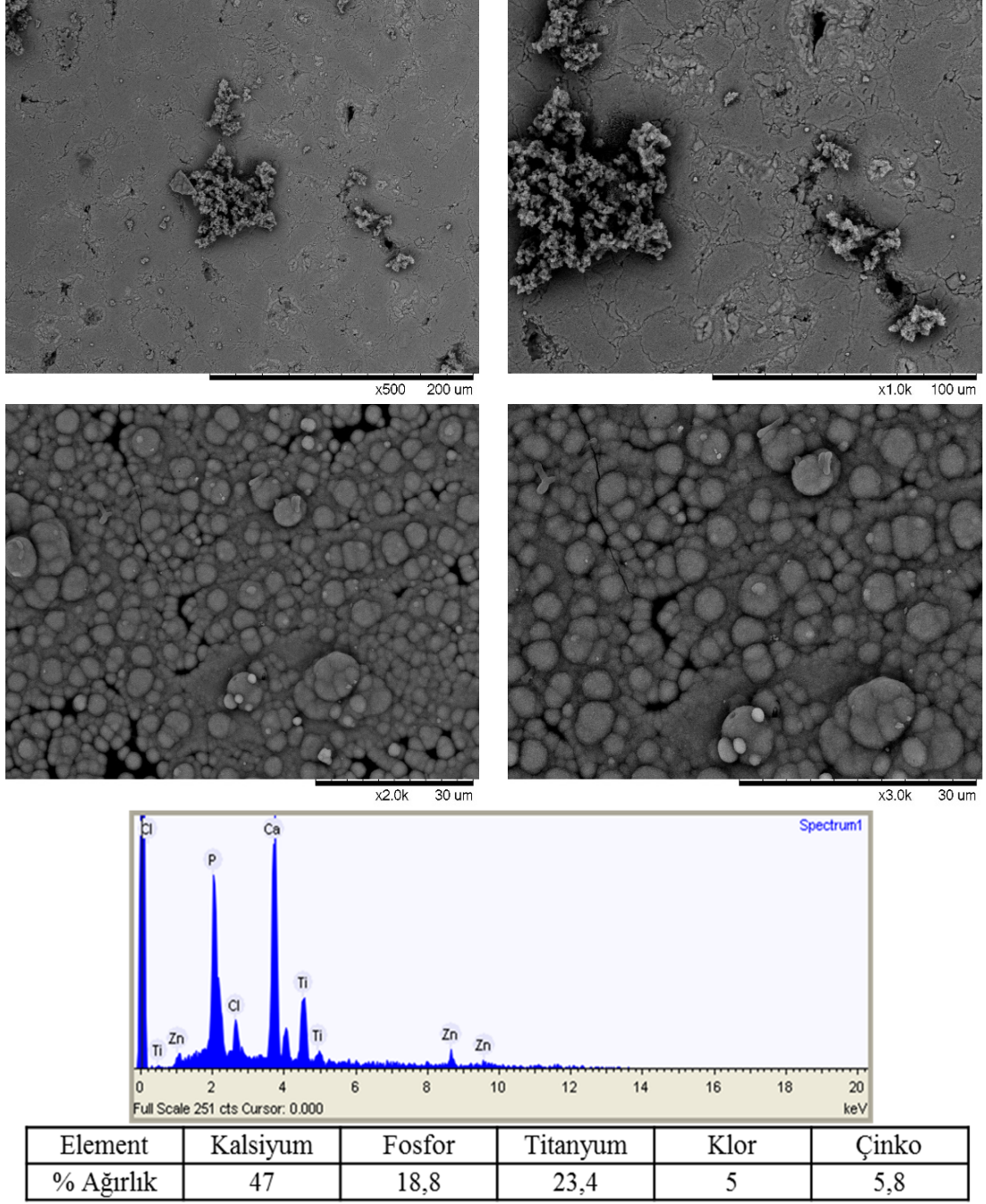
Şekil 6.16 : İşlemsiz kobalt-krom alaşımı üzerinde üç hafta sonunda biriken yapıların SEM görüntüleri ve EDS analizleri



Element	Kalsiyum	Fosfor	Titanyum
% Ağırlık	36,4	7,9	55,7

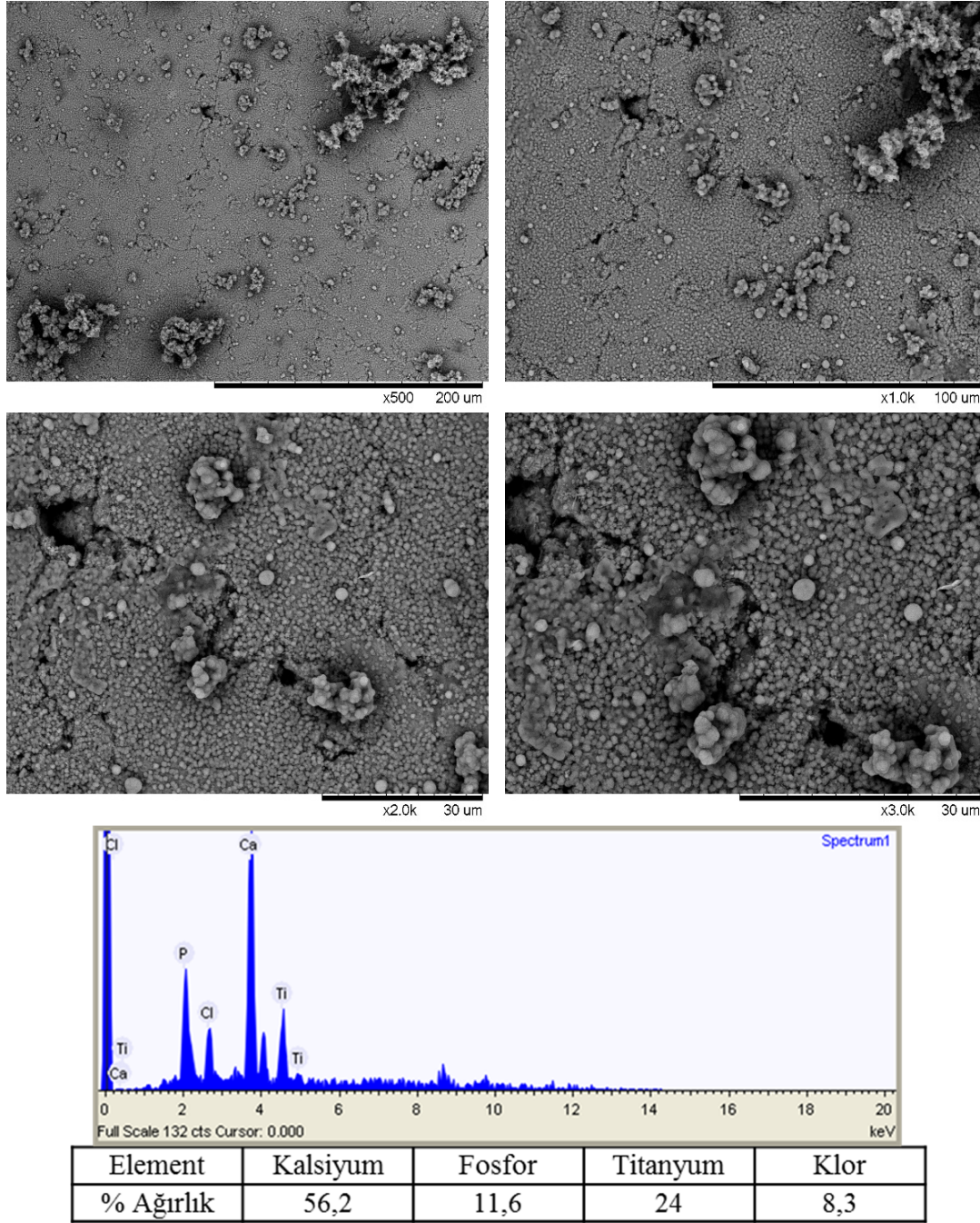
Şekil 6.17 : Ti+5Al 600 °C 60 Saat kaplama üzerinde üç hafta sonunda biriken yapıların SEM görüntüleri ve EDS analizleri

Şekil 6.16' da işlemsiz kobalt-krom alaşımının üç hafta yapay vücut sıvısı içerisinde bekletilmesi sonucu yüzeyinde biriken apatit yapısının elektron mikroskobu fotoğrafları görülmekte. Fotoğraflarda görüldüğü üzere üç hafta sonunda işlemsiz kobalt-krom alaşımı yüzeyinde kalın bir apatit tabakası birikmekte. Fakat bu apatit tabakası üç hafta sonunda çokça bölgeden çatlayıp yüzeyden kalkmış durumda. Bu



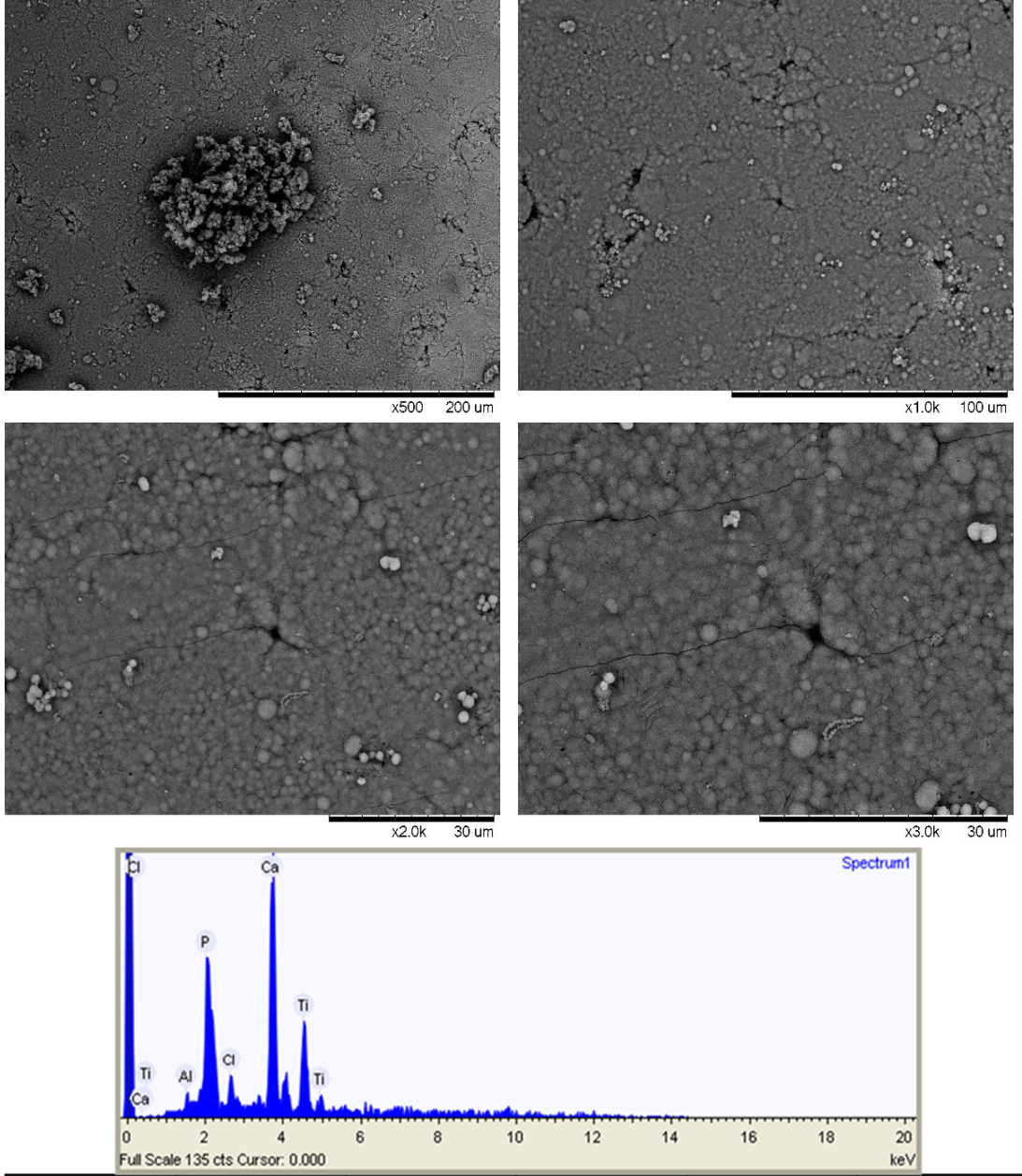
Şekil 6.18 : Ti+%5Al+%5Zn 600 °C 60 Saat kaplama üzerinde üç hafta sonunda biriken yapıların SEM görüntüleri ve EDS analizleri

noktalardan alınan EDS' lerde kobalt ve krom elementleri ile karşılaşılması işlemsiz numune yüzeyinden apatitin tamamen kaldığını göstermekte. Bu zayıf tutunma davranışı mevcut çalışmanın ASTM F75 kobalt-krom alaşımı için ne kadar gerekli olduğunu kanıtlar nitelikte. Şekil 6.17'de Ti+%5Al 600 °C 60 Saat kaplamanın yüzeyinde üç hafta sonunda biriken yapıların SEM fotoğrafları görülmekte. Yüzeyde biriken apatit homojen bir şekilde dağılmış olup yüzeydeki çekirdeklenme henüz bir



Şekil 6.19 : Ti+%5Al+%5ZnO 600 °C 60 Saat kaplama üzerinde üç hafta sonunda biriken yapıların SEM görüntüleri ve EDS analizleri

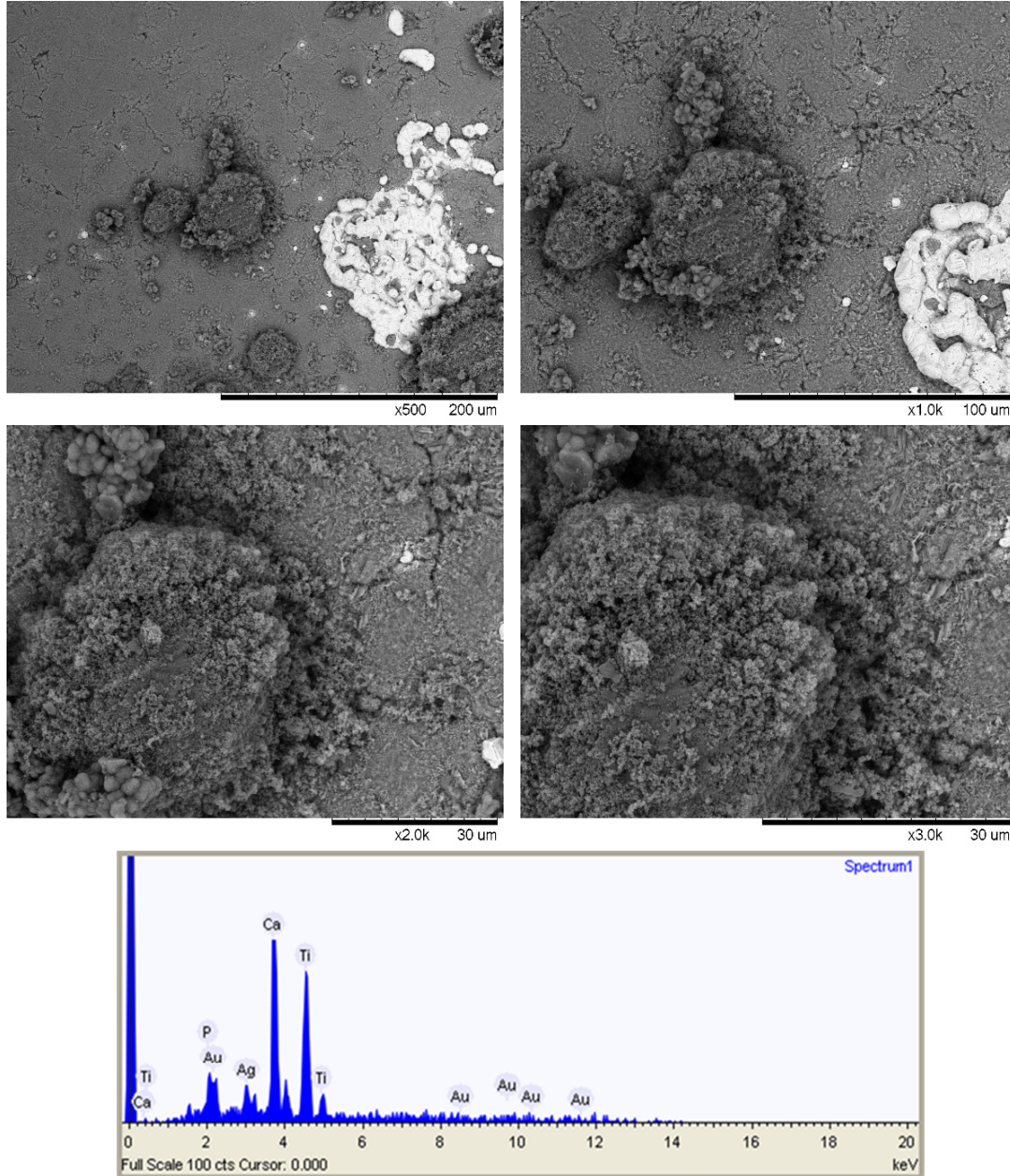
tabaka halini almamış durumda. Tabaka kalınlığı kobalt-krom alaşımına göre ince olsada mevcut durumda apatit tabakasının yüzeyden ayrılması söz konusu değil. Bu durum üretilen kaplamanın yüzeysel olarak apatit birikimine uygun olduğunu göstermekte. Şekil 6.18’ de Ti+%5Al+%5Zn 600 °C 60 Saat kaplama yüzeyinde üç hafta sonunda biriken apatit yapısı görülmekte. Apatit birikimi diğer kaplamalarda olduğu gibi yüzeyde homojen bir şekilde olup birikme miktarı daha fazladır.



Element	Kalsiyum	Fosfor	Titanyum	Klor	Alüminyum
% Ağırlık	48,8	13	31,4	5,1	1,6

Şekil 6.20 : Ti+%5Al+%5ZrO₂ 600 °C 60 Saat kaplama üzerinde üç hafta sonunda biriken yapıların SEM görüntüleri ve EDS analizleri

Yüzeyde bazı noktalarda apatitlerin üst üste aşırı büyüyerek üzüm salkımı şeklinde oluşturduğu yapılar mevcuttur. Şekil 6.19'da Ti+%5Al+%5ZnO 600 °C 60 Saat kaplama üzerinde biriken yapıların SEM fotoğrafları görülmekte. Yüzeydeki apatit birikmesi bu kaplama için de homojen bir şekilde gerçekleşmiştir. Çinko içeren kaplamada ki bazı noktadaki aşırı büyüme durumu çinko oksit içeren kaplamada da görülmüştür. Bununla beraber üç hafta sonunda biriken apatit yapısında yüzeyden



Element	Kalsiyum	Fosfor	Titanyum	Gümüş	Altın
% Ağırlık	32,7	4,5	42,2	9,2	11,4

Şekil 6.21 : Ti+5Al+5Ag 600 °C 60 Saat kaplama üzerinde üç hafta sonunda biriken yapıların SEM görüntüleri ve EDS analizleri

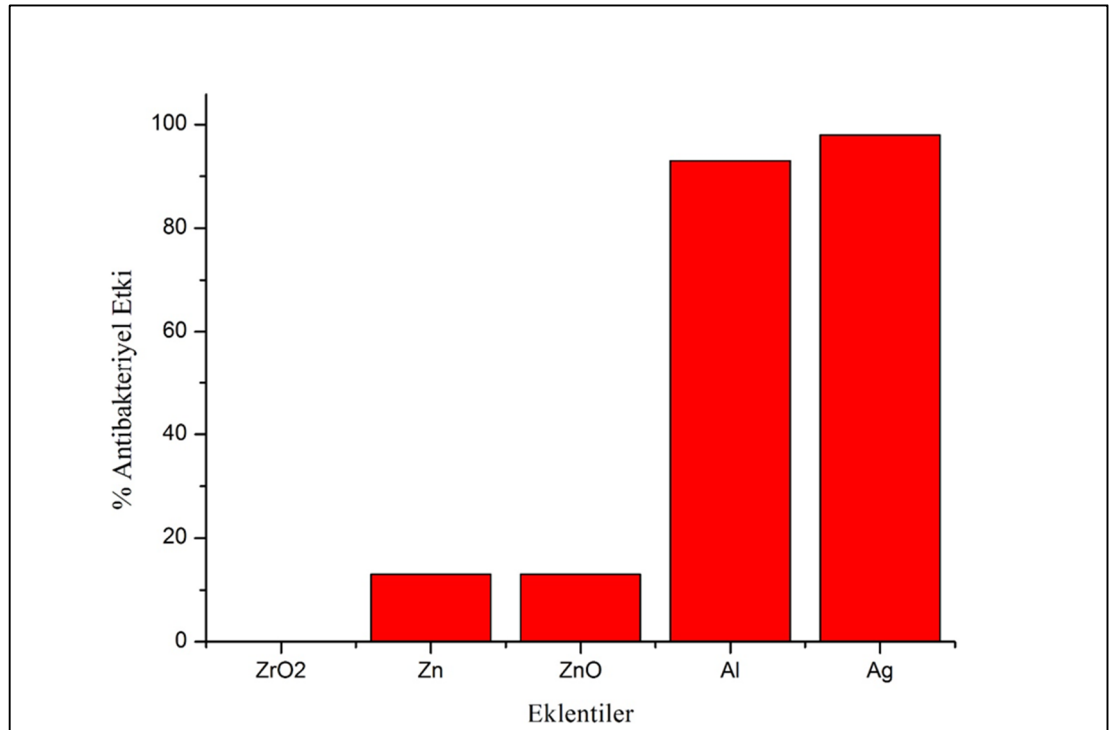
herhangi bir ayrılma görülmemiştir. Mevcut şartlarda apatit tabakasının yüzeydeki tutunma karakteri bu kaplamada da benzer şekilde devam etmektedir. Biyoaktivite testlerinde en dikkat çekici kaplama olan Ti+5Al+5ZrO₂ 600 °C 60 Saat' ın üç hafta sonunda yüzeyinde biriken yapıların SEM fotoğrafları Şekil 6.20'de verilmiştir. Birikme homojen bir şekilde olup çekirdeklenme evresini geçmiş görece kalın bir apatit tabakası halini almıştır. Bu tabakanın üç hafta sonunda tutunma olarak iyi bir

performans sergilemesi $Ti+5Al+5ZrO_2$ 600 °C 60 kaplamasını biyokativite olarak diğer kaplamaların önüne geçirmiştir.

Son kaplama olan $Ti+5Al+5Ag$ 600 °C 60 Saat' in üç hafta yapay vücut sıvısı içerisinde bekletilmesinden sonra yüzeyinde biriken yapıların SEM fotoğrafları ve EDS analizleri Şekil 6.21' deki gibidir. Diğer kaplamardan farklı olarak bu kaplama yüzeyinde birikme heterojen bir şekilde gerçekleşmiştir. Bazı noktalarda apatit birikmesi hiç gözlenmezken, birikmenin gerçekleştiği noktalardaki çekirdeklenme çok küçük boyutta olmuştur. Bu durum biyoaktivite testleri sonucunda en yetersiz sonucun bu kaplamada görülmesine yol açmıştır.

6.8 Antibakteriyellik Testleri

Antibakteriyellik testlerinde sayısı bilinen miktarda E.coli bakterisi bulunduran ortama işlemsiz kobalt-krom ve beş farklı kaplamaya sahip numuneler bırakılmış bir süre beklenildikten sonra bakteri sayısındaki değişim incelenmiştir. Kaplamalı numunelerin bakteri sayısı üzerindeki etkisi işlemsiz kobalt-krom alaşımına meydana getirdiği etki referans alınarak yüzdesel olarak Şekil 6.22' de verilmiştir.



Şekil 6.22 : Tüm kaplamaların işlemsiz kobalt-krom alaşımına oranla gösterdikleri % antibakteriyel etki

Antibakteriyellik testlerinde en iyi sonucu işlemsiz kobalt-krom numuneye oranla %98 antibakteriyel etki gösteren gümüş katkılı kaplama vermiştir. Çinko ve çinko oksit katkılı kaplamalar yaklaşık %13 gibi bir antibakteriyel etkiye sahipken zirkonyum oksit katkılı kaplama mevcut test düzeneğinde ihmal edilebilecek düzeyde düşük antibakteriyel etki göstermiştir. Antibakteriyellik testinde en şaşırtıcı sonucu yapısında sadece titanyum ve alüminum içeren (Ti+%5Al 600 °C 60 Saat) kaplama vermiştir. Test sonuçlarına göre işlemsiz kobalt-krom alaşımına göre %93 gibi yüksek bir antibakteriyel etki gösteren bu kaplama gümüş hariç diğer eklentilerin antibakteriyel ekiye olmsuz katkı yaptığı şeklinde yorumlanabiliyor gibi gözükmesine yol açsada yapılan testlerin tekrarı bu durumda en doğru seçenektir.

7. GENEL SONUÇLAR

Çalışmada ASTM F75 kobalt-krom alaşımı soğuk dinamik gaz püskürtme tekniği ile titanyum esaslı beş farklı toz bileşimi ile kaplanmış, kaplamaların termal oksidasyonu 600 °C'de 60 saat boyunca hava ortamı fırında gerçekleştirilmiştir. Kaplama karakterizasyonu, aşınma testleri, biyoaktivite testleri ve antibakteriyellik testleri sonucunda elde edilen genel sonuçlar şu şekildedir.

- ASTM F75 kobalt-krom alaşımı yüzeyleri soğuk dinamik gaz püskürtme tekniği ile titanyum ve titanyum matrisli kompozit kaplamalar ile kaplanabilmektedir. Yapıya eklenen % 5 oranında alüminyum kaplamaların yüzeye tutunması konusunda kritik rol oynamaktadır.
- Kaplama kompozisyonuna aynı oranda eklenen farklı bileşenler kaplamanın yüzeyde birikme verimliliğini ciddi oranda etkilemektedir. Yapısında sadece titanyum ve alüminyum içeren kaplamalar verimlilik konusunda en iyi sonuç vermektedir.
- Kobalt-krom alaşımı yüzeyinde oluşturulan titanyum ve titanyum matrisli kaplamalar termal oksidasyon yöntemi ile oksitlenip yüzeyde poroz ve yer yer çatlamalara maruz kalmış ince bir oksit tabakası oluşturulabilmektedir. Termal oksidasyon sırasında oluşan bölgesel gerilmelerin seviyesi titanyum ve titanyum matrisli kaplamaların kobalt-krom altlık malzemelerden atmasına yol açacak kadar fazla değildir.
- Kaplamaların yüzey pürüzlülüğü termal oksidasyondan sonra 5-6 kat artmıştır. Elde edilen 0,5-0,6 mikron pürüzlülüğe sahip yüzey bir biyomalzemenin sahip olması gereken pürüzlülük değeri için idealdir.
- Termal oksidasyondan önce X-ışınları analizlerinde tüm kaplamalarda görülen ortak fazlar alfa titanyum ve alüminyum iken, termal oksidasyondan sonra alfa titanyum, Rutil (TiO₂), ve Alümina (Al₂O₃) tüm kaplamalarda görülen ortak fazlardır. Bununlar beraber termal oksidasyon sonrası çinko içeren kaplamada çinkonun alüminyum ile reaksiyonu sonucu Al_{7,1}Zn_{2,9} sitokiyometrilik bir katı ergiyik oluşurken gümüş katkılı kaplamada termal oksidasyon sonucu Ag_{0,8}Al_{0,2} yapıları bir bileşik oluşmuştur.

- Kaplama mikrosertlik ölçüm sonuçları tüm kaplamalar için birbirine yakın değerler olup ortalama 950 HV' dir. Tüm kaplamalarda benzer sonuçlar elde edilmesi eklentilerin (Zn, ZnO, ZrO₂, Ag) kaplama sertliğinde herhangi bir değişikliğe yol açmadığını göstermektedir.
- Farklı yüklerde yapılan aşınma testleri ile kobalt-krom alaşımı ve kaplamaların yüzeylerinde oluşturulan aşınma izlerinin optik ve elektron mikroskobu fotoğrafları kaplama yüzeylerinde oluşan izlerin daha düşük bir genişliğe sahip olduğunu göstermekte. Bu verilerden, mevcut test parametrelerinde (2-3-4 N, 25 m) aşınma sonucu oluşan kaybının kaplamalı numunelerde kobalt-krom alaşımına göre daha az olduğunu söylenebilir. Aşınma testleri sonrası aşındırıcı alümina bilya yüzeylerinin optik mikroskop fotoğrafları ve karşılaştırmalı sürtünme katsayısı grafikleri incelendiğinde aşınma miktarındaki düşüşün kaplama yüzeylerinde oluşan titanyum oksit yapısının aşındırıcı alüminyum oksit bilya ile oksit-oksit teması sonucu yüzeyde aşınmadan çok kayma karakteri sergilemesi sonucu olduğu düşünülmektedir. Kaplamalar kendi içlerinde karşılaştırıldığında aşınma konusunda en verimli sonucu çinko içeren kaplamalar vermiştir. Karşılaştırmalı sürtünme katsayısı grafikleri ve aşınma izleri fotoğrafları incelendiğinde yapıdaki çinkonun yüzeyde yağlayıcı bir etki yaptığı tahmin edilmektedir.
- Biyoaktivite testleri sonucunda yüzeyde biriken tabakaların morfolojik yapıları ve EDS analizleri bu yapıların kemiğin ana bileşenlerinden apatit olduğunu göstermekte. Biriken apatit yapılarının SEM fotoğrafları üretilen tüm kaplamaların biyoaktif bir karakter sergilediğini kanıtlar nitelikte. Üretilen kaplamalar Co-Cr alaşımı ile biyokativite yönünden karşılaştırıldığında kaplama yüzeylerinde apatit birikiminin daha yavaş ilerlediği fakat bu yapıların kaplama yüzeyine tutunma davranışlarının Co-Cr alaşımı yüzeyine tutunma davranışlarından daha iyi olduğu dikkat çekmekte. Kaplamalar kendi içlerinde kıyaslandığında ZrO₂ katkılı kaplamanın biyoaktivite konusunda en iyi sonuçları verdiği söylenebilir.
- Antibakteriyel testler sonucunda Ag katkılı kaplamanın %98 oranında antibakteriyel etki ile en avantajlı kaplama olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Martínez, R., J.C.Escobedo, D.A.Cortés, G.G.Alves, A.B.R.Linhares, J.M. Granjeiro, M.Prado, J.C.Ortiz, J.M.Almanza, E.M.Muzquiz-Ramos** (2013). “In vitro bioactivity and biocompatibility of a Co–Cr–Mo alloy after heat treatment in contact with different bioactive systems”, *Ceramics International* 39(2), 2003–2011
- [2] **Oksiuta, Z., Dabrowski, J.R., Olszyna, A.**, (2009) Co–Cr–Mo-based composite reinforced with bioactive glass. *Journal of Materials Processing Technology* 209(2), Pages 978–985
- [3] **Gomez M.,Mancha, H., Salinas, A., Rodriguez J.L., Escobedo, J., Castro M.**, (1997), Relationship between microstructure and ductility of investment cast ASTM F-75 implant alloy, *Journal of Biomedical Materials Research* 34 157–163.
- [4] **Kamachimudali, U., Sridhar, T., Baldev Raj, M.**, (2003) Corrosion of bio implants *Sadhana*, Volume 28, Issue 3-4, pp 601-637
- [5] **Güteryüz, H., Cimenoglu, H.**, (2004), Effect of thermal oxidation on corrosion and corrosion–wear behaviour of a Ti–6Al–4V alloy, *Biomaterials* 25, 3325–3333
- [6] **Bloyce, A., Qi, P.-Y., Dong, H. and Bell, T.** (1998), Surface modification of titanium alloys for combined improvements in corrosion and wear resistance, *Surf. Coat. Tech.*, 107, °125-
- [7] **Dong, H. and Bell, T.** (1999), Tribological behavior of alumina sliding against Ti6Al4V in unlubricated contact”, *Wear*, 225-229, °874-884.
- [8] **Jeon H., Yi S., and Oh S.**, (2003). Preparation and antibacterial effects of Ag-SiO₂ thin films by sol-gel method, *Biomaterials*, 24, 4921-4928
- [9] **Yuzheng, Wang., He Yang, Xiangxin Xue** (2014) Synergistic antibacterial activity of TiO₂ co-doped with zinc and yttrium, *Vacuum*, 107, 28–32
- [10] **Guodong Jin, Huiliang Cao, Yuqin Qiao, Fanhao Meng, Hongqin Zhu, Xuanyong Liu** (2014). Osteogenic activity and antibacterial effect of zinc ion implanted titanium” *Colloids Surf B Biointerfaces*, 117, 158–165
- [11] **Applerot, G. et al.**, (2009) Enhanced antibacterial activity of nanocrystalline ZnO due to increased ROS-mediated cell injury, *Advanced Functional Materials* 19 (6) 842–852.
- [12] **Ratner, B.D., Hoffman, A.S., Lemons, J.E. and Schoen F.J.**, (1996). *Biomaterials Science*, Academic Press, New York.

- [13] **Ed. Davis, J.R.**,(2003) Handbook of Materials for Medical Devices, ASM International
- [14] **Çelik, Ö.**, Paslanmaz Çeliklere Uygulanan Düşük Sıcaklık Nitrüleme İşleminin Mekanik Ve Korozyon Özelliklerine Etkisi Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [15] **Li B., Liu X., Meng F., Chang J., and Ding C.**, (2009). Preparation and antibacterial properties of plasma sprayed nano-titania/silver coating, *Materials Chemistry and Physics*, 118, 99-104.
- [16] **Necula B., Fratila-Apachitei L., Zaat S., Apachitei I., and Duszczyk J.**, (2009). In vitro antibacterial activity of porous TiO₂-Ag composite layers against methicillin-resistant Staphylococcus, *Acta Biomaterialia*, **5**, 3573-3580.
- [17] **Park J., and Kim Y.**, (2003), Biomaterials: Principles and Applications, CRC Press LLC, Florida, USA.
- [18] **Robert M. Pilliar** Metallic Biomaterials. Chapter 2
- [19] **Manivasagam, G., Dhinasekaran, D., Rajamanickam, A.** (2010). Biomedical implants: corrosion and its prevention-a review, *Recent. Pat. Corros. Sci.* 2 S. 40-54.
- [20] **Okazaki, Y., Gotoh, E.** (2008).Metal release from stainless steel, Co–Cr–Mo–Ni–Fe and Ni–Ti alloys in vascular implants, *Corros. Sci.* 50 (2008) S. 3429-3438.
- [21] **Hallab, N.J., Jacobs, J. J.** (2009). Biologic effects of implant debris, *Bull. NYU Hosp. Jt. Dis.* 67(2) (2009) S. 182-188.
- [22] **Yaszemski, M. J., Trantolo, D. J., Lewandrowski, K. U., Hasirci, V., Altobelli D. E.**,(2004). “Biomaterials in Orthopedics”, Marcel Dekker, New York
- [23] **Hansen, D. C.** (2008). Metal corrosion in the human body:the ultimate bio-corrosion scenario”, *Electrochem. Soc. Interface* S. 31-34.
- [24] **Singh, R. N., Dahotre, B.**, (2007). “Corrosion degradation and prevention by surface modification of biometallic materials”, *J. Mater. Sci: Mater. Med.* 18 S. 725-751.
- [25] **Park, J.B., Bronzino, J.D** (2003) Biomaterials Principles and Applications, CRC Press, Boca Raton, Florida.
- [26] **Brunski, J.B.** (1996), Metals, *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*, , Ed., *Academic Press*, 1996, p 37–50
- [27] **Weinstein, A.M. and Clemow, A.J.T.** (1990) Cobalt-Based Alloys, *Concise Encyclopedia of Medical & Dental Materials*, *D. Williams, Ed.*, Pergamon Press and The MIT Press, 1990, p 106–112

- [28] **Dearnley, P.A.**, (1999). A review of metallic, ceramic and surface-treated metals used for bearing surfaces in human joint replacements, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*, 213, Part H, 107-135.
- [29] **Gopi, D., Ramya, S., Rajeswari, D., Kavitha, L.** (2013) Corrosion protection performance of porous strontium hydroxyapatite coating on polypyrrole coated 316L stainless steel, *Colloids and surfaces B: Biointerfaces* 130-136
- [30] **Vuong-Hung Pham, Seung-Hee Lee, Yuanlong Li, Hyoun-Ee Kim, Kwan-Ha Shin, Young-Hag Koh** (2013). Utility of tantalum (Ta) coating to improve surface hardness in vitro bioactivity and biocompatibility of Co–Cr, *Thin Solid Films* 536, 269–274
- [31] **Park, J.B. and Lakes, R.S.**, (1992). Biomaterials An Introduction
- [32] **Dahm, K.L. and Dearnley, P.A.**, (2000). On the nature, properties and wear response of s-phase (nitrogen-alloyed stainless steel) coatings on AISI 316L, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*, 214, Part L, 181-198.
- [33] **Menthe, E. and Rie, K.-T.**, (1999). Further investigation of the structure and properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding, *Surface and Coatings Technology*, 116-119, 199-204.
- [34] **Anne Pauline, S., Kamachi Mudali, U., Rajendran, N.** (2013). Fabrication of nanoporous Sr incorporated TiO₂ coating on 316L SS: Evaluation of bioactivity and corrosion protection, *Materials Chemistry and Physics* 142(1), 27–36
- [35] **Sutha, S., Karunakaran, G., Rajendran, V.** (2013). Enhancement of antimicrobial and long-term biostability of the zinc-incorporated hydroxyapatite coated 316L stainless steel implant for biomedical application, *Ceramics International*, 39(5), 5205–5212
- [36] **Chenglong Liu, Guoqiang Lin, Dazhi Yan, Min Qi** (2006) In vitro corrosion behavior of multilayered Ti/TiN coating on biomedical AISI 316L stainless steel, *Surface and Coatings Technology*, 200(12-13), 4011–4016
- [37] **Paital, S., and Dahotre, N.**, (2009). Calcium phosphate coatings for bio-implant applications: Materials, performance factors and methodologies, *Materials Science and Engineering R*, 66, 1-70.
- [38] **Champagne, V.K.**, *The Cold Spray Materials Deposition Process Fundamentals and Applications*, Woodhead Publishing Limited, England
- [39] **Van Steenkiste, T.H., Smith J.R., Teets R.E.**, (2002) Aluminum Coatings via Kinetic Spray with Relatively Large Powder Particles, *Surface and Coatings Technology*, 154, 237-52,
- [40] **Lee, H.Y., Jung S.H., Lee S.Y., You Y.H., Ko K.H.**, (2005) Correlation Between Al₂O₃ Particles and Interface of Al–Al₂O₃ Coatings by Cold Spray, *Applied Surface Science*, 252, 1891–98

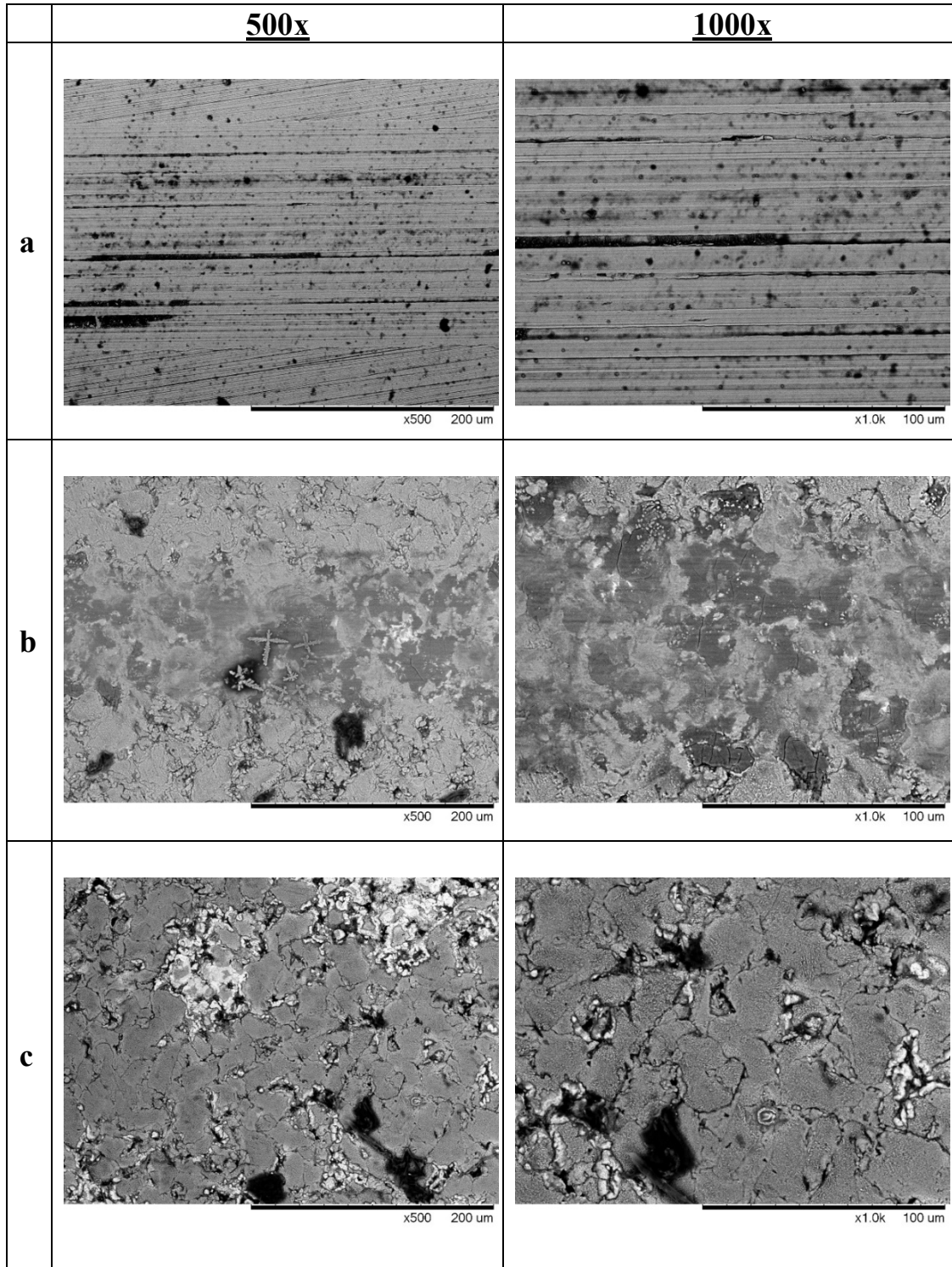
- [41] **Novoselovat., Fox P., Morgan R., O'Neill W.,** (2006) Experimental Study of Titanium/Aluminium Deposits Produced by Cold Gas Dynamic Spray, *Surface and Coatings Technology*, 200, 2775-83
- [42] **Grujicicm., Saylor J.R., Beasley D.E., De Rosset W.S., Helfritch D.,** (2003). Computational Analysis of the Interfacial Bonding Between Feed-Powder Particles and the Substrate in the Cold-Gas Dynamic-Spray Process, *Applied Surface Science*, 219, 211–27
- [43] **Klinkov, S.V., Kosarev V.F., Rein M.,** (2005) Cold Spray Deposition: Significance of Particle Impact Phenomena, *Aerospace Science and Technology*, 9, 582–91,
- [44] **John, J. E. A., Keith T. G.,** (2006) Gas Dynamics, Prentice Hall, New Jersey, United States
- [45] **LI, W. Y., Liao H., Douchy G., Coddet C.,** (2007) Optimal Design of a Cold Spray Nozzle by Numerical Analysis of Particle Velocity and Experimental Validation with 316L Stainless Steel Powder, *Materials and Design*, 28, 2129-37,
- [46] **Dykhuzen, R. C., Smith M. F.,** (1998) Gas Dynamic Principles of Cold Spray, *Journal of Thermal Spray Technology*, 7, 205-12,
- [47] **Raletz, F., Vardelle M., Ezo'o G.,**(2006) Critical Particle Velocity Under Cold Spray Conditions, *Surface and Coatings Technology*, 201, 1942-47,
- [48] **King, P. C., Zahiri S. H., Jahedi M. Z.,** (2007) Rare Earth/Metal Composite Formation by Cold Spray, *Journal of Thermal Spray Technology*, 17, 221-27,
- [49] **Assadi, H., Gärtner F., Stoltenhoff T., Kreye H.,**(2003) Bonding Mechanism in Cold Gas Spraying, *Acta Materialia*, 51, 4379-94,
- [50] **Güteryüz, H., Muhaffel, F., and Çimenoğlu H.,** Surface Modification: Oxidized Titanium, In Sonntag, R., Kretzer, J.P., Materials for Joint Arthroplasty - Biotribology of Potential Bearings, Imperial College Press (In Press)
- [51] **Yang, B., Uchida, M., Kim, H.M., Zhang, X., Kukubo,T.** (2004). Preparation of bioactive titanium mal via anodic oxidation treatment, *Biomaterials*, 25, 1003–1010
- [52] **Çimenoğlu, H., Mert Gunyuz, Gamze Torun Kose, Murat Baydogan, Faysal Uğurlu, Cem Sener,**(2011) Micro-arc oxidation of Ti6Al4V and Ti6Al7Nb alloys for biomedical applications *Materials Characterization* Volume 62, Issue 3,Pages 304–311
- [53] **Leyens, C., Peters, M.,** (2003). Titanium and titanium Alloys: Fundamentals and applications, Wiley-VCH, Weinheim. DOI: 10.1002/3527602119
- [54] **Kofstad, P.** (1988). High Temperature Corrosion, Elsevier Applied Science, Essex.

- [55] **Gobel, M., Haannappel, V.A.C. and Stroosnijder, M.F.** (2001). On the determination of diffusion coefficients of oxygen in one-phase Ti (α -Ti) and two-phase (α -and β -Ti) by micro-hardness measurement, *Oxidation of Metals.*, 55, °137-151.
- [56] **Weissman, S. and Shrier, A.** (1968). “Strain distribution in oxidized alpha titanium crystals”, in Jaffee, R.I. and Promisel N.E. *The science, technology and application of titanium*, Pergamon Press, London, pp: 441-458.
- [57] **Wiklund, U. and Hutchings, I.M.** (2001). Investigation of surface treatments for galling protection of titanium alloys, *Wear*, 251, 1034-1041.
- [58] **Komotori, J., Lee, B.J., Dong, H. and Dearnley, P.A.** (2001). Corrosion response of surface engineered titanium alloys damaged by prior abrasion, *Wear*, 251, °1-11.
- [59] **Qi, P.-Y., Li, X.Y., Dong, H. and Bell, T.** (2002). Characterization of the palladium-modified thermal oxidation-treated titanium, *Mat. Sci. Eng. A Struct.*, 326, °330-342.
- [60] **Lopez, M.F., Jimenez, J.A. and Gutierrez, A.** (2003). Corrosion study of surface-modified vanadium-free titanium alloys, *Electrochim. Acta*, 48, 1395-1401.
- [61] **Garcia-Alonso, M.C., Saldana, L., Valles, G., Gonzalez-Garrasco, J.L., Gonzalez-Cabrero, J., Martinez, M.E., Gil-Garay, E. and Munuera, L.** (2003). In vitro corrosion behavior and osteoblast response of thermally oxidised Ti6Al4V alloy, *Biomaterials*, 24, °19-26.
- [62] **Wang, X.X., Yan, W., Hayakawa, S., Tsuru, K. and Osaka, A.** (2003) Apatite deposition on thermally and anodically oxidized titanium surfaces in a simulated body fluid, *Biomaterials*, 24, °4631–4637.
- [63] **Vanzillotta, P.S., Sader, M.S., Bastos, I.N. and Soares, G.D.A.** (2006). Improvement of in vitro titanium bioactivity by three different surface treatments, *Dent. Mater.*, 22, °275-282
- [64] **Cimenoglu, H., Meydanoglu, O., Baydogan, M., Bermek, H., Huner, P. and Kayali, E.S.** (2011) Characterization of thermally oxidized Ti6Al7Nb alloy for biological applications, *Met. Mater. Int.*, 17, °765-770.
- [65] **Chatterjee, U.K., Bose, S.K. and Roy, S.K.** (2001). Environmental degradation of metals, Marcel Dekker, New York.
- [66] **Ghosh TB, Dhabal S, Datta AK** (2003) On crystallite size dependence of phase stability of nanocrystalline TiO₂ *J Appl Phys* 94: 4577-4582
- [67] **Li G, Li L, Boerio-Goates J, Woodfield BF** (2005) High purity anatase TiO₂ nanocrystals: near room-temperature synthesis, grain growth kinetics, and surface hydration chemistry. *J Am Chem Soc* 127:8659
- [68] **Komar Sutriah, Zainal Alim Mas’ud, Tun Tedja Irawadi1, and Mohammad Khotib** Performance Of Zinc Difattyalkyldithyo carbamate As Anti-Friction/Anti-Wear Lubricant Additives

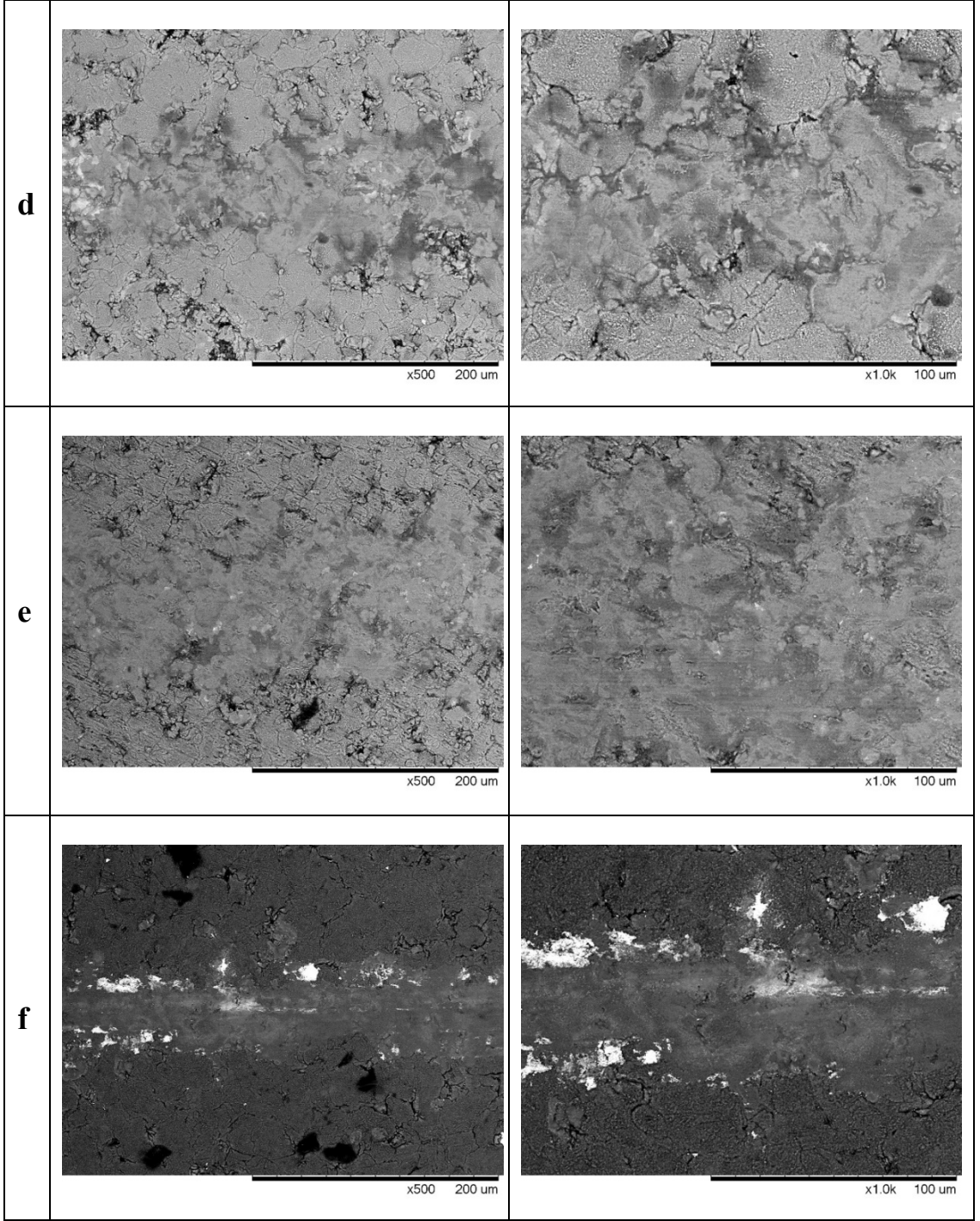
EKLER

EK A : Aşınma İzleri SEM Fotoğrafları

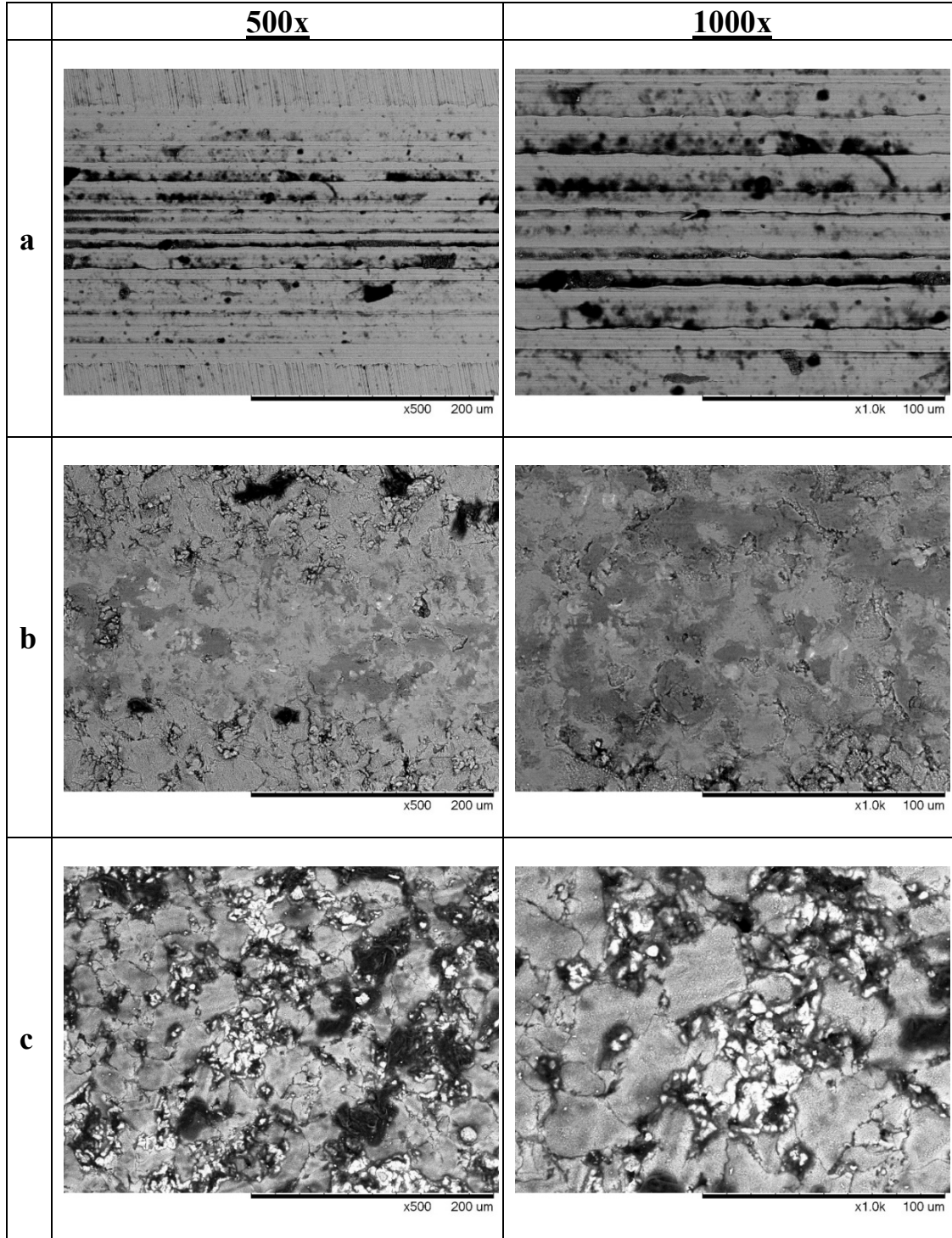
EK A



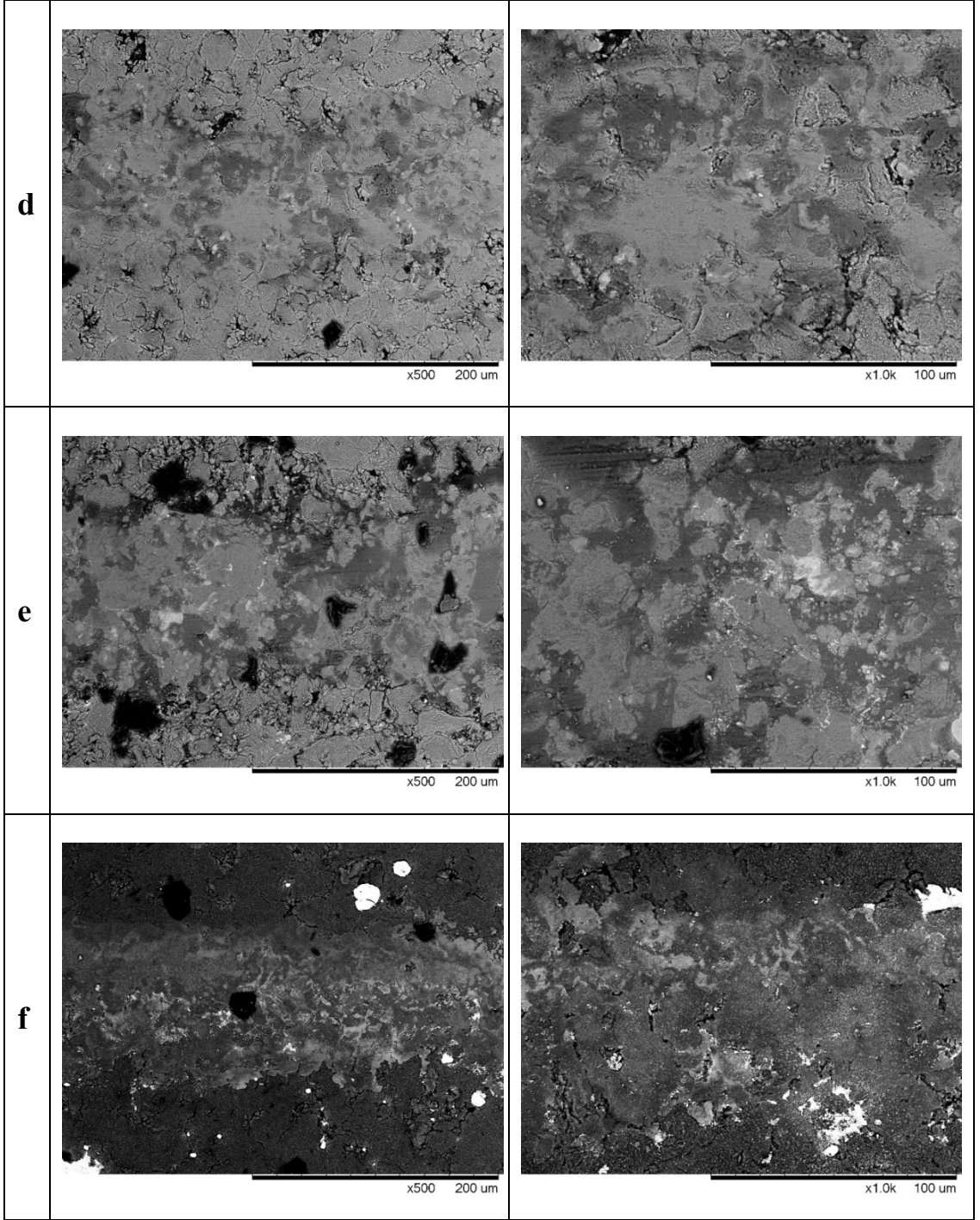
Şekil A.1: 2N 25 m mesafede gerçekleştirilen aşınma testleri sonucunda elde edilen aşınma izlerinin SEM fotoğrafları a) işlemsiz co-cr, b) Ti+%5Al 600 °C 60 Saat, c) Ti+%5Al+ %5 Zn 600°C 60 Saat, d) Ti+%5Al+%5ZnO 600°C 60 Saat, e) Ti+%5Al+%5ZrO₂ 600°C 60 Saat, f) Ti+%5Al+%5Ag 600°C 60 Saat



Şekil A.1 (devam) : 2N 25 m mesafede gerçekleştirilen aşınma testleri sonucunda elde edilen aşınma izlerinin SEM fotoğrafları a) işlemsiz co-cr, b) Ti+5Al 600 °C 60 Saat, c) Ti+5Al+ %5 Zn 600°C 60 Saat, d) Ti+5Al+5ZnO 600°C 60 Saat, e) Ti+5Al+5ZrO₂ 600°C 60 Saat, f) Ti+5Al+5Ag 600°C 60 Saat



Şekil A.2 : 3N 25 m mesafede gerçekleştirilen aşınma testleri sonucunda elde edilen aşınma izlerinin SEM fotoğrafları a) işlemsiz co-cr, b) Ti+%5Al 600 °C 60 Saat, c) Ti+%5Al+ %5 Zn 600°C 60 Saat, d) Ti+%5Al+%5ZnO 600°C 60 Saat, e) Ti+%5Al+%5ZrO₂ 600°C 60 Saat, f) Ti+%5Al+%5Ag 600°C 60 Saat



Şekil A.2 (devam) : 3N 25 m mesafede gerçekleştirilen aşınma testleri sonucunda elde edilen aşınma izlerinin SEM fotoğrafları a) işlemsiz co-cr, b) Ti+%5Al 600 °C 60 Saat, c) Ti+%5Al+ %5 Zn 600°C 60 Saat, d) Ti+%5Al+%5ZnO 600°C 60 Saat, e) Ti+%5Al+%5ZrO₂ 600°C 60 Saat, f) Ti+%5Al+%5Ag 600°C 60 Saat

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad: Doğukan ÇETİNER
Doğum Tarihi ve Yeri: 05.06.1990 / İSTANBUL
E-posta: cetinerd@itu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans:** 2008-2012 Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü
- **Yükseklisans:** 2012- İstanbul Teknik Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği YL Programı (Halen)

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- **2013-** İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Araştırma Görevliliği