

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**316-L PASLANMAZ ÇELİK ÜZERİNDE KATODİK ARK
FBB VE OKSİDASYON YÖNTEMLERİYLE ÜRETİLEN
ZİRKONYUM OKSİT KAPLAMALARIN ÖZELLİKLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Müh. Erdem ŞİRELİ
F0697Y102**

EC YÜKSEK LİSANS TEZİ
DOKÜMAN ENSTİTÜSÜ FEN BİLİMLERİ

98504

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 2 Haziran 1999
Tezin Savunulduğu Tarih : 15 Haziran 1999**

Tez Danışmanı : Prof.Dr.Mustafa ÜRGEN

Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Ali Fuat ÇAKIR

Prof.Dr. Mehmet KOZ (M.Ü.)

HAZİRAN 1999

ÖNSÖZ

Tez çalışmamın her aşamasında yardım ve önerilerini esirgemeyen değerli hocam Prof.Dr. Mustafa ÜRGEN'e ve çağdaş bir laboratuvar ortamında çalışmamızı sağlayan değerli hocam Prof.Dr. Ali Fuat ÇAKIR'a çok teşekkür ederim.

Çalışmam sırasında hiçbir zaman yardımlarını esirgemeyen, değerli dostlarım Metalurji Yüksek Mühendisi Kürşat Kazmanlı ve Metalurji Yüksek Mühendisi Levent Eryılmaz'a çok teşekkür ederim.

HAZİRAN, 1999

Erdem ŞİRELİ

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	iv
TABLO LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÖZET	viii
SUMMARY	ix
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. BİOMALZEMELER VE KULLANIM ALANLARI.....	6
2.1. Biyomalzemelerle ilgili problemler.....	7
2.1.1. Anatomik uygunluk.....	7
2.1.2. Korozyon	7
2.1.3. Toksik olma durumu ve enfeksiyon	7
2.1.4. Mukavemet.....	7
2.1.5. Bağlantı	7
2.1.6. Uzun süreli fizyolojik uygunluk	8
2.1.7. Revizyon	8
2.2. Ortopedik implant malzemeler.....	8
2.3. İmplant malzemelerin fiziksel ve mekanik özellikleri	11
2.4. İmplant malzemelerde Korozyon	12
2.4.1. İmplant malzemelerde görülen korozyon türleri.....	13
2.4.1.1. Oyuklanma	13
2.4.1.2. Aralık Korozyonu.....	14
2.4.1.3. Yorulmalı Korozyon.....	14
2.4.1.4. Gerilmeli Korozyon Çatlama.....	14
2.4.1.5. Kazımalı Korozyon	15
2.4.1.6. Galvanik Korozyon	15
2.4.1.7. Tanelerarası Korozyon.....	15
2.5. İmplant malzemelerde aşınma.....	15
2.6. Metalik implant malzemeler	17
2.6.1. Co-Cr alaşımları	17
2.6.2. Paslanmaz çelikler(316-L).....	18
2.6.3. Titanyum alaşımları.....	19
2.7. Polimerik implant malzemeler	19
2.7.1. Polimetilmetakrilat(PMMA).....	19
2.7.2. Çok yüksek yoğunlukta polietilen(ÇYYPE).....	20
2.7.3. Polidimetilsilikon(Silikon lastik)	20
2.7.4. Dakron	20
2.7.5. Politetrafloretilen(PTFE).....	20
2.7.6. Polieterüretan	21
2.8. Seramik implant malzemeler	21
2.8.1. Biyoinert seramikler	21
2.8.1.1. Alümina	22
2.8.1.2. Zirkonya.....	22

2.8.1.3. Karbonlar.....	22
2.8.2. İnert olmayan seramikler.....	23
2.8.2.1.. Kalsiyum fosfat.....	23
2.8.2.2. Alüminyum kalsiyum fosfat seramikleri.....	24
2.8.2.3. Korallin.....	24
2.8.2.4. Trikalsiyum fosfat seramikleri.....	24
2.8.1.5. Çinko kalsiyum fosfor oksit seramikleri.....	24
2.8.1.6. Çinko sülfat kalsiyum fosfat seramikleri.....	24
2.8.1.7. Ferrik kalsiyum fosfor oksit seramikleri.....	25
2.8.3. Yarı inert seramikler.....	25
2.8.3.1. Cam seramikler.....	25
3. İMPLANT MALZEMELERE UYGULANAN KAPLAMALAR VE YÜZEY MODİFİKASYONLARI	27
3.1. İnert Kaplamalar.....	27
3.1.1. TiN kaplamalar.....	28
3.1.1.1. TiN kaplamaların aşınma özellikleri.....	29
3.1.2. ZrO2 kaplamalar.....	31
3.1.2.1. ZrO2 kaplamaların aşınma özellikleri.....	32
3.1.3. EBK kaplamalar.....	33
3.1.3.1. EBK kaplamaların aşınma özellikleri.....	34
3.2. Aktif kaplamalar.....	36
3.3. İyon implantasyonu.....	37
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	39
4.1. Deneylerin yapılışı.....	40
4.1.1. Numune hazırlama.....	40
4.1.2. Kalınlık ölçüm deneyi.....	40
4.1.3. Mikrosertlik deneyi.....	41
4.1.4. Çizik deneyi.....	41
4.1.5. Yüzey pürüzlülüğü deneyi.....	42
4.1.6. X-ışınları incelemeleri.....	42
4.1.7. Aşınma deneyleri.....	42
4.2. Deney sonuçları.....	45
4.2.1. Kalınlık ölçüm deneyi.....	45
4.2.2. Mikrosertlik deneyi.....	46
4.2.3. Çizik deneyi.....	47
4.2.4. Yüzey pürüzlülüğü deneyi.....	48
4.2.5. X-ışınları incelemesi.....	49
4.2.6. Aşınma deneyleri.....	49
4.2.6.1. Kaplamasız 316-L disk-Al2O3 top.....	51
4.2.6.2. ZrO2 kaplı 316-L disk-Al2O3 top.....	53
4.2.6.3. ZrO2 kaplı 316-L disk-ÇYYPE top.....	54
4.2.6.4. Kaplamasız 316-L disk-ÇYYPE top.....	59
4.2.6.5. TiN Kaplı 316-L disk-ÇYYPE top.....	61
5. İRDELEME VE ÖNERİLER.....	63
KAYNAKLAR.....	66
ÖZGEÇMİŞ	69

KISALTMALAR

FBB	: Fiziksel Buhar Biriktirme
KBB	: Kimyasal Buhar Biriktirme
IBAD	: İyon Bombardımanı Destekli Kaplama
EBK	: Elmas Benzeri Karbon
PSZ	: Kısmi Stabilize Edilmiş Zirkonya
YSZ	: Stabilize Edilmiş Zirkonya
ÇYYPE	: Çok Yüksek Yoğunlukta Polietilen
PMMA	: Polimetilmetakrilat
PTFE	: Politetrafloretilen
ALCAP	: Alüminyum Kalsiyum Fosfat
TCP	: Trikalsiyum Fosfat
ZCAP	: Çinko Kalsiyum Fosfor Oksit
ZSCAP	: Çinko Sülfat Kalsiyum Fosfat
FECAP	: Ferrik Kalsiyum Fosfor Oksit

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Metalik malzemelerin yorulma dayanımları	12
Tablo 2.2. Metalik biyomalzemelerin ortalama bileşimleri.....	17
Tablo 2.3. Bazı seramik ve metalik biyomalzemelerin mekanik özellikleri...	18
Tablo 2.4. Bazı polimerik biyomalzemelerin mekanik özellikleri.....	19
Tablo 2.5. Biyoseramiklerde bulunması gereken özellikler.....	21
Tablo 2.6. Kalsiyum fosfatın mekanik özellikleri	23
Tablo 2.7. Bazı biyomalzemelerin uygulama alanları ve özellikleri.....	27
Tablo 3.1. Çizik testi koşulları.....	29
Tablo 3.2. Çeşitli malzemelerin çizik testi sonuçları.....	29
Tablo 3.3. 1 milyon çevrim sonucunda çeşitli metal ve seramik kaplı pinlerin PMMA abrazyon test sonuçları.....	35
Tablo 3.4. Çeşitli yüzeylerin ÇYYPE'e karşı kinetik sürtünme değerleri.....	36
Tablo 4.1. ZrO ₂ oluşumu için uygulanan Zr kaplama ve oksidasyon işlemleri parametreleri.....	40
Tablo 4.2. Çizik deneylerinde kullanılan parametreler.....	42
Tablo 4.3. ZrO ₂ kaplı 316-L disklerin ve kütleli ZrO ₂ 'nin ÇYYPE toplara karşı yapılan aşınma deneyi koşulları.....	43
Tablo 4.4. Kaplamasız 316-L disklerin ÇYYPE toplara karşı yapılan aşınma deneyi koşulları.....	44
Tablo 4.5. TiN kaplı 316-L disklerin ÇYYPE toplara karşı yapılan aşınma deneyi koşulları.....	44
Tablo 4.6. ZrO ₂ kaplı ve kaplamasız 316-L disklerin Al ₂ O ₃ toplara karşı yapılan aşınma deneyi koşulları.....	45
Tablo 4.7. ZrO ₂ kaplamaların mikrosertlik deneyleri ile elde edilen sertlik ve elastisite modül değerleri.....	47
Tablo 4.8. Çizik testi ile belirlenen kritik yük değerleri.....	47
Tablo 4.9. ZrO ₂ kaplı 316-L diskte çeşitli noktalardan ölçülen pürüzlülük değerleri.....	48
Tablo 4.10 Kaplamasız 316-L, Zr kaplı 316-L ve ZrO ₂ kaplı 316-L disklerin yüzey pürüzlülüğünün karşılaştırılması.....	48

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1 : ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ faz diyagramı.....	3
Şekil 2.1 : Bir kalça protezinin femoral bileşeni.....	9
Şekil 2.2 : Bir diz protezinin bileşenleri.....	10
Şekil 3.1 : TiN kaplı ve kaplamasız Ti6Al4V diske karşı 9 g/l NaCl'de pim üzerinde disk cihazında ÇYYPE'ye karşı yapılan aşınma deneyleri sonucunda ÇYYPE'de meydana gelen aşınma hacimleri.....	30
Şekil 3.2 : ÇYYPE şerit ile Co alaşımı, ZrO ₂ ve TiN kaplı pimler arasındaki sürtünme katsayısı/mesafe eğrileri.....	33
Şekil 3.3 : PMMA reciprocating abrazyon deney düzeneği.....	35
Şekil 4.1 : Pim üzerinde disk cihazında dönen disk ve hareketsiz top bileşenleri.....	43
Şekil 4.2 : Silisyum plaka üzerindeki ZrO ₂ kaplamanın SEM'de çekilmiş fotoğrafı.....	46
Şekil 4.3 : Silisyum plakanın kırık yüzeyinden alınan Zr ve O analizi.....	46
Şekil 4.4 : ZrO ₂ kaplı 316-L numuneye ait X-ışınları diyagramı.....	49
Şekil 4.5 : Aşınma deneylerinde kullanılan malzeme ve ortamlar.....	50
Şekil 4.6 : Al ₂ O ₃ opa karşı 1N yük altında aşındırılan kaplamasız 316-L diskin sürtünme katsayısı/mesafe eğrisi.....	51
Şekil 4.7 : Al ₂ O ₃ opa karşı 2N yük altında aşındırılan kaplamasız 316-L diskin sürtünme katsayısı/mesafe eğrisi.....	52
Şekil 4.8 : 316L-1 no'lu deney sonucunda 316-L diskte elde edilen aşınma izinin derinliğini gösteren pürüzlülük eğrisi.....	52
Şekil 4.9 : 316L-2 no'lu deney sonucunda 316-L diskte elde edilen aşınma izinin derinliğini gösteren pürüzlülük eğrisi.....	52
Şekil 4.10 : Al ₂ O ₃ topa karşı 1N yük altında aşındırılan ZrO ₂ kaplamanın sürtünme katsayısı/mesafe eğrisi.....	53
Şekil 4.11 : Al ₂ O ₃ topa karşı 2N yük altında aşındırılan ZrO ₂ kaplamanın sürtünme katsayısı/mesafe eğrisi.....	54
Şekil 4.12 : ÇYYPE topa karşı 2N yük altında 9 g/l NaCl çözeltisinde aşındırılan ZrO ₂ kaplı 316-L numunenin sürtünme katsayısı/mesafe eğrisi.....	55

Şekil 4.13 : ÇYYPE topa karşı 1N yük altında (2150m) 9 g/l NaCl çözeltisinde aşındırılan ZrO_2 kaplı 316-L numunenin sürtünme katsayısı/mesafe eğrisi.....	55
Şekil 4.14 : ÇYYPE topa karşı 1N yük altında (1500m) 9 g/l NaCl çözeltisinde aşındırılan ZrO_2 kaplı 316-L numunenin sürtünme katsayısı/mesafe eğrisi.....	56
Şekil 4.15 : ÇYYPE topa karşı 1N yük altında 9 g/l NaCl çözeltisinde aşındırılan yüzey pürüzlülüğü (Ra) 0.04'e düşürülmüş ZrO_2 kaplı 316-L numunenin sürtünme katsayısı/mesafe eğrisi.....	56
Şekil 4.16 : ÇYYPE topa karşı 2N (3100m) yük altında 9 g/l NaCl çözeltisinde aşındırılan yüzey pürüzlülüğü (Ra) 0.04'e düşürülmüş ZrO_2 kaplı 316-L numunenin sürtünme katsayısı/mesafe eğrisi.....	57
Şekil 4.17 : ÇYYPE topa karşı 2N yük altında (1500m) 9 g/l NaCl çözeltisinde aşındırılan yüzey pürüzlülüğü (Ra) 0.04'e düşürülmüş ZrO_2 kaplı 316-L numunenin sürtünme katsayısı/mesafe eğrisi.....	58
Şekil 4.18 : ÇYYPE topa karşı 2N yük altında 9 g/l NaCl çözeltisinde aşındırılan ZrO_2 diskin sürtünme katsayısı/mesafe eğrisi.....	58
Şekil 4.19 : ÇYYPE topa karşı 2N yük altında (3100m) 9 g/l NaCl çözeltisinde aşındırılan kaplamasız 316-L numunenin sürtünme katsayısı/mesafe eğrisi.....	59
Şekil 4.20 : ÇYYPE topa karşı 2N yük altında (2500m) 9 g/l NaCl çözeltisinde aşındırılan kaplamasız 316-L numunenin sürtünme katsayısı/mesafe eğrisi.....	60
Şekil 4.21 : 316L-1 no'lu deneye ait aşınma izinin SEM'de çekilen ikincil elektron görüntüsü.....	60
Şekil 4.22 : 316L-1 no'lu deneye ait aşınma izinin SEM'de çekilen geri saçılan elektron görüntüsü.....	61
Şekil 4.23 : ÇYYPE topa karşı 2N yük altında 9 g/l NaCl çözeltisi içinde TiN kaplı 316-L diskte yapılan aşınma deneyi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı/mesafe eğrisi.....	62

316-L PASLANMAZ ÇELİK ÜZERİNDE KATODİK ARK FBB VE OKSİDASYON YÖNTEMLERİYLE ÜRETİLEN ZİRKONYUM OKSİT KAPLAMALARIN ÖZELLİKLERİ

ÖZET

316-L tipi ostenitik paslanmaz çelik insan vücudundaki kalça, boyun, diz gibi eklem yerlerinde kullanılan ilk malzemelerden biridir. Eklemi oluşturan diğer eleman ise genellikle polimerik malzemelerdir. Eklem yerlerinde kullanılan implantlardaki amaç, sürtünmeyi, polimerik elemanın aşınmasını azaltmak ve metalik malzemenin çözünmesini önlemektir. Aşınma sonucu yüzey pürüzlülüğü artan metalik malzemeler eklem oluşturdıkları polimerik malzemenin aşınmasına neden olurlar. İnert seramik kaplamalar, metalik malzemelerin bu özelliklerini elimine ettikleri için son zamanlarda onların yerini almışlardır. Bu kaplamalar, Co-Cr-Mo, Ti6Al4V ve 316-L gibi metalik malzemeler üzerine, fiziksel buhar biriktirme (FBB), kimyasal buhar biriktirme (KBB), plazma püskürtme ve son zamanlarda iyon aşılama ile iyon bombardımanı destekli kaplama (IBAD) yöntemleriyle üretilmektedirler. Bu kaplamalara örnek olarak titanyum nitrür (TiN), zirkonyum oksit (ZrO_2) ve elmas benzeri karbon (EBK) kaplamalar verilebilir.

Bu çalışmada, katodik ark FBB tekniğiyle 316-L numuneler üzerinde, yüzey temizleme ve kaplama-taban arasında arayüzey oluşumu amacıyla uygulanan yüksek negatif bias voltajının da etkisiyle yapışması yüksek Zr kaplamalar üretilmiştir. Kaplamadan sonra numunelerin hava sirkülasyonlu bir fırında oksitlenmesiyle kaplamaların yüzeyinde 1 μm 'luk bir ZrO_2 filmi elde edilmiştir.

ZrO_2 kaplamaların mikrosertlik, yapışma, yüzey pürüzlülüğü gibi mekanik özellikleri belirlenmiştir. ZrO_2 ve TiN kaplı 316-L numunelerle, kaplamasız 316-L numunelerin, 9 g/l NaCl çözeltisi içinde çok yüksek yoğunlukta polietilen (ÇYYPE) toplara karşı sürtünme davranışları pim üzerinde disk cihazıyla karşılaştırılmıştır. Aşınma deneylerinin sonucunda, kaplamalarda, katodik ark FBB tekniğinden kaynaklanan yüksek yüzey pürüzlülüğü ve yüksek kontakt basıncının TiN ve ZrO_2 kaplı disklerle ÇYYPE toplar arasındaki sürtünmeyi artırdığı görülmüştür.

Böylece, kaplanmamış 316-L, ark-FBB yöntemiyle Zr kaplanmış ve fırında oksitlenmiş ZrO_2 kaplama ve yine ark FBB yöntemiyle 316-L'ye kaplanan ve insan vücudunda ilk olarak kullanılmaya başlanan bioinert seramik kaplamalardan TiN'ün pim üzerinde disk cihazında, 9 g/l NaCl çözeltisinde, ÇYYPE topa karşı sürtünme özelliklerinin karşılaştırılması yapılmıştır.

Sertlik, XRD gibi karakterizasyon deneylerinde, 316-L diskler üzerinde oluşturulan zirkonyum oksit kaplamaların kütleli monoklinik ZrO_2 malzemesinin özelliklerine sahip olduğu anlaşılmıştır. ZrO_2 kaplamaların çizik testiyle belirlenen yapışma dayanımlarının ise oldukça iyi olduğu görülmüştür. Aşınma deneyleri sonucunda gerek ZrO_2 , gerekse TiN kaplamaların kaplama tekniğinden kaynaklanan yüksek yüzey pürüzlülüklerinin karşıt malzeme ÇYYPE toplarda meydana getirdiği sürtünmenin değerini önemli şekilde etkilediği anlaşılmıştır.

PROPERTIES OF ZIRCONIUM OXIDE COATINGS ON 316-L STAINLESS STEELS PRODUCED BY CATHODIC ARC PVD AND OXIDATION TECHNIQUES

SUMMARY

316-L austenitic stainless steels are one of the first materials that are used as hip and knee joint implants such as stems and femoral heads. The other part of the joint is generally polymeric materials. Main requirements in total joint replacements reduce the friction and wear of polymeric component and prevent the ion release from the metallic component. Metallic implant materials that have high surface roughness as a result of wear cause wear of polymeric materials. Therefore, inert ceramic materials and ceramic coatings replaced with metallic materials in order to eliminate these problems. Inert ceramic coatings are applied to metallic implant materials such as Co-Cr-Mo, Ti6Al4V and 316-L by using physical vapor deposition techniques, chemical vapor deposition, plasma spray, sol-gel, and recently ion implantation and ion beam assisted deposition (IBAD). Titanium nitride (TiN), zirconium oxide (ZrO_2) and amorphous diamond like carbon (ADLC) coatings can be given as examples for these inert coatings.

In our study, by using cathodic arc PVD method, we obtained adherent Zr coatings on 316-L with high negative bias voltage applied to our specimens before the coating process for the purpose of cleaning and formation of an interface between the coating and substrate. After the coating, Zr coated specimens were oxidized in an air circulated furnace and approximately 1 μm ZrO_2 film was obtained.

The mechanical properties of ZrO_2 coatings such as, microhardness, adhesion to the substrate, surface roughness and thickness were determined. The friction properties of ZrO_2 and TiN coated 316-L specimens against ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) balls in 9 g/l NaCl solution were compared with uncoated 316-L specimens by using pin on disk test device. As a result of the wear tests, it was realized that, the surface roughness of the coatings caused by cathodic arc PVD technique. High contact pressure causes an increase of the friction between TiN and ZrO_2 disks and UHMWPE balls.

1.GİRİŞ VE AMAÇ

Ortopedik implant malzemelerdeki amaç, vücut içerisindeki kalça, diz gibi eklemleri oluşturan bileşenler arasındaki sürtünme ve aşınmayı azaltmak ve bu bileşenlerin, maruz kaldıkları vücut sıvısı içerisinde korozyona uğramasını önlemektir. Toplam kalça protezlerinde, 50'li yıllardan bugüne kadar olan gelişim sürecinde eklemi oluşturan bileşenler sırasıyla, metal soket-metal femur başı, metal soket-polimer-femur başı, seramik soket-seramik femur başı, polimer soket-seramik femur başı ve son olarakta, polimer soket-yüzeyi modifiye edilmiş ya da ince seramik filmler kaplanmış femur başlarıdır. Bu değişim ve gelişim sürecinin nedeni, kalça protezini oluşturan soket ve femur başı(top) bileşenleri arasındaki sürtünme ve aşınmayı minimuma indirmek ve bileşenlerin kimyasal kararlılığını artırmak suretiyle korozyon dolayısıyla implant kaybını önlemektir.

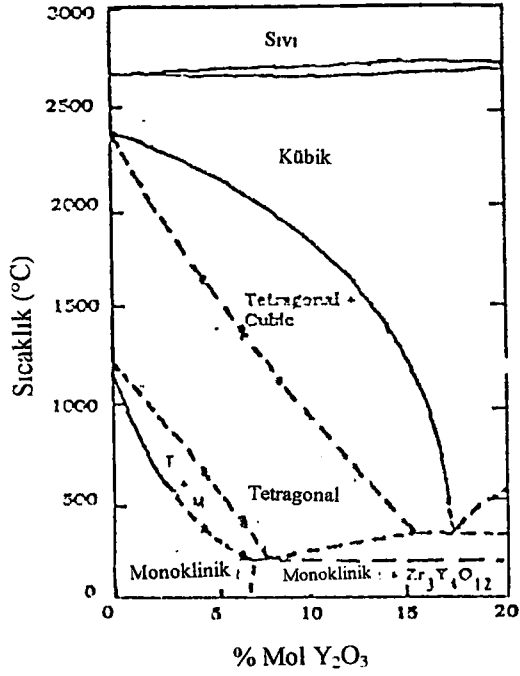
316-L'de, insan vücudunda kalça, boyun, diz gibi eklem yerlerinde ilk kullanılan metalik malzemelerdendir. İlk ortopedik implantlarda kullanılan metal-metal kombinasyonlarında, karşılaşılan aşınma ve korozyon problemlerinden ötürü yerini Ti6Al4V ve Co-Cr-Mo alaşımlarına bırakmıştır. Bu alaşımlar, 316-L'ye göre daha iyi aşınma ve korozyon özelliklerine sahip olsalarda, ortopedik implant malzemelerde arzu edilen aşınma oranlarına halen ulaşamamıştır. Bunun üzerine 70'li yıllardan itibaren seramik-seramik kombinasyonlar denenmeye başlanmıştır. Seramik malzemeler, yüksek mukavemetleri, aşınma özellikleri ve yüksek kimyasal kararlılıkları gibi özellikleriyle vücut içerisinde kullanıma çok uygundur. İmplant malzeme olarak kullanımlarını sınırlayan en büyük dezavantajları ise, gevrekliklerinden ötürü, femur başı dizaynında yaşanan zorluklardır. 70'li ve 80'li yıllardan günümüze kadar baki Al_2O_3 ve sonradan polimere karşı daha üstün aşınma özellikleriyle ZrO_2 femur başı üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Diz protezlerinde ise, kırılğan doğalarından dolayı genelde kullanılamazlar. Seramik ve metalik malzemelerin üstün özelliklerini optimize etmek üzere, özellikle son 10 yılda, bilinen metalik malzemelerin(316L, Ti6Al4V, Co-Cr-Mo), N, C gibi iyonlarla implantasyonu ve fiziksel/kimyasal buhar biriktirme(FBB/KBB), sol-jel, iyon destekli kaplama(İBAD), plazma püskürtme gibi yöntemlerle ince inert seramik filmler(TiN, ZrO_2) ile son zamanlarda amorf elmas benzeri karbon(ADLC) kaplanması yoluna

gidilmiştir. Bu ince filmler, taban malzemenin mekanik özelliklerini de bünyelerinde barındırmakla birlikte, taban malzemenin yüzey özelliklerini de aşınma ve korozyon açısından olumlu yönde değiştirirler.

Günümüzde, TiN kaplamalar, insan vücudu içerisinde ortopedik implant protezlerin kaplanmasında endüstriyel anlamda en çok kullanılan biyoinert kaplamalardır. ZrO_2 ve ADLC kaplamaların ise, halen bilimsel araştırma düzeyinde olduğu söylenebilir. Bununla birlikte, yapılan bilimsel araştırmaların verilerine göre özellikle ZrO_2 kaplamalar sergiledikleri üstün aşınma ve korozyon performansı ile kullanımlarını gittikçe yaygınlaştırmaktadır.

Zirkonya (ZrO_2), ergime sıcaklığı 2895° olan, mekanik mukavemet, iyonik iletkenlik, oksidasyona karşı ısı direnç ve alkalilere karşı kimyasal kararlılık gibi üstün fiziko kimyasal özelliklere sahip bir malzemedir. Zirkonya, 1170° 'de, termodinamik olarak dengede olduğu monoklinik fazdan, tetragonal faza, 2680° 'de ise, tetragonal fazdan kübik faza dönüşür. Bu malzemedeki denge mekanizmaları henüz anlaşılmasa da, tetragonal ve kübik yüksek sıcaklık fazlarının düşük sıcaklıklarda da dengede bulunması üzerinde durulan bir konu olmuştur[1].

Zirkonya genellikle, yitria (Y_2O_3) ile olmakla birlikte, magnezyumoksit (MgO) ve kalsiyumoksit (CaO) gibi malzemelerle stabilize edilerek kullanılır. Ytria ile stabilize edilmiş zirkonya (YSZ) için %6-8 molar oranında yitria zirkonyaya katılır. Stabilizasyonun nedeni, zirkonyanın yukarıda bahsedilen yüksek sıcaklıklarda dengede olan tetragonal fazın düşük sıcaklıklarda da dengede olmasını sağlamaktır. Zira tetragonal faz üstün mekanik özelliklere sahiptir. Şekil.1.1'de zirkonya-yitria denge diagramı gösterilmektedir[1,2].



Şekil 1.1. ZrO_2 - Y_2O_3 denge diyagramı.

Kısmi stabilize edilmiş zirkonya(PSZ)'da ise, stabilizasyon için katılan maddenin miktarının yeteri kadar olmadığı durumlarda elde edilir. Kısmi stabilize edilmiş zirkonyanın mekanik özellikleri, stabilize edilmiş zirkonyanın mekanik özelliklerinden daha iyidir. Mukavemet ve kırılma tokluğu gibi mekanik özellikler, yapısı kübik matris içerisinde soğuma sırasında yapısını muhafaza eden tetragonal ZrO_2 partiküllerden ibaret olan kısmi stabilize edilmiş zirkonyada çok daha üstündür. Bu koşullar altında, çatlakların yayılması, monoklinik forma dönüşen tetragonal ZrO_2 partiküllerince önlenir(Dönüşüm toklanması). Dönüşüm sırasında meydana gelen hacim artışı, kübik matrisin plastik deformasyonu ile karşılanır. Bu dönüşüm sayesinde, kısmi stabilize edilmiş zirkonya, faz dönüşümlerinin gözlenmediği düşük sıcaklıklarda(1100°C'ye kadar) üstün mekanik özellikler sergiler[1].

Zirkonyum oksitler, yüksek sertlikleri, toklukları ve yüksek sıcaklıklardaki mükemmel korozyon dirençleri ile pratik uygulamalar için umut vaadedilen malzemelerden birisidir. Bu yüzden, ince ZrO_2 filmlerin birçok alanda fayda sağlayabilecek kaplamalar olduğu düşünülmektedir.

Bu çalışmada implant malzemelerin kaplanması amaçlı kullanımına ağırlık verilen ZrO_2 kaplamaların kullanım alanları şu şekilde sıralanabilir;

Süperalaşımlarinkine yakın ısı genleşme katsayıları, düşük ısı iletkenlikleri ve refrakterlik özellikleri sayesinde termal bariyer kaplama olarak[10],

- Manyetik disklerde aşınma ve korozyona karşı koruyucu kaplama olarak[12],
- Yüksek yansıtma indeksi sayesinde yansıtma özelliğine sahip optik kaplamalarda[11],
- Ortopedik metalik implant malzemelerde aşınma ve korozyona karşı koruyucu seramik kaplama olarak kullanılabilirler[6].

Metalik malzemelere ZrO_2 kaplamalar, aşağıdaki yöntemlerle uygulanmaktadır;

1. Plazma püskürtme
2. Sol-Jel
3. İyon bombardımanı destekli kaplama(İBAD)
4. Lazer destekli kaplama
5. Metal organik kimyasal buhar biriktirme(MOCVD)
6. Sıçratma yöntemleri

Özellikle, plazma püskürtme yöntemi ve son yıllarda elektron bombardımanı-FBB tekniğiyle metal taban malzemeler(türbin bıçağı, vanalar, shrouds vb.) üzerine kaplanan, stabilize olmuş zirkonya(YSZ), uçak yanma motorlarında ve benzin hücrelerindeki sensörlerde termal bariyer kaplama olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır[2].

Sıçratma yöntemleri ile, yüksek yansıtma indeksine sahip optik ZrO_2 kaplamalar üretilmektedir ve manyetik ince film diskler aşınma ve korozyona dayanıklı ZrO_2 'yle kaplanmaktadır[4].

İyon destekli kaplama yöntemleri ile, aşınma ve korozyona dayanıklı ZrO_2 kaplamalar ile optik kaplamalar üretilmektedir[3].

Lazer destekli FBB yöntemiyle, optik ZrO_2 kaplamalar üretilmektedir[6].

Sol-Jel yöntemiyle, metalik malzemelere korozyona dayanıklı ZrO_2 kaplamalar üretilmektedir[7].

Herhangi bir yöntemle biyomedikal alaşımlar üzerine kaplanan Zr'un, hava/oksijen ya da tuz banyosu ortamlarında çeşitli süre ve sıcaklıklarda oksitlenmesiyle biyoinert ZrO_2 kaplamalar elde edilmektedir[5,8].

Günümüzde katodik ark FBB tekniğiyle implant malzemelere inert seramik kaplama uygulamaları oldukça sınırlıdır. Daha ucuz ekipman gereksinimi, yüksek iyonizasyon oranı, iyi yapışma, yüksek bias voltajıyla taban malzemeyi ısıtma, temizleme ve arayüzey oluşturma gibi doğasından gelen avantajlarla katodik ark FBB tekniğinin özellikle son yıllarda metalik implant malzemelerin yüzey özelliklerinin değiştirilmesinde oldukça yaygın bir şekilde uygulanan iyon implantasyonu ve iyon destekli kaplama (IBAD) yöntemlerine alternatif olabileceği düşünülmektedir. Bu çalışmanın amacı, katodik ark FBB ve hava sirkülasyonlu fırında oksidasyon yöntemleriyle 316-L diskler üzerinde üretilen ZrO_2 kaplamaların, UHMWPE'ya karşı aşınma davranışının kaplamasız 316-L ve TiN kaplı 316-L disklerle karşılaştırılmasıdır.

2. BİYOMALZEMELER VE KULLANIM ALANLARI

Biyomalzemeler, metaller, polimerler, seramikler, karbonlar ve kompozitler olmak üzere sınıflandırılabilir. Bu malzemelerin her biri, katı, film, fiber veya kaplama formlarında bulunabilir ve insan vücudundaki yapısal organların yerini almada, hasar görmüş birleştirici dokuların tedavisinde kullanılırlar[9,10].

İlk olarak 1800'lü yıllarda yılında, ağaç ve fildişi, bakır, gümüş, altın ve demir gibi yaygın metallerle birlikte dişler ve burunlar gibi prostetik araçlarda ve kırık kemiklerin birleştirilmesinde kullanılmışlardır. 1829 yılında, Lvert, köpeklerde, kurşun, altın, gümüş ve platin kablolar denemiş, ancak arzulanan mekanik özellikleri elde edememiştir. Bunun yanında anestezi uygulanamadığı için, çoğunlukla hastalar, uzun bir cerrahi süreç gerektiren bu implantasyon işlemine dayanamıyorlardı[11].

19.yüzyılın başlarında, anestezi altında sağlanan gelişmeler sayesinde, uzun süreli ve uygun cerrahi implantasyon işlemlerinin yapılabilmesine olanak doğdu. 1800 'lü yılların sonunda, Röntgen'in X ışınları, daha önce tam olarak anlaşılamayan insan vücudundaki yapısal problemlerin kolayca tespit edilmesini sağlayarak, ortopedik çalışmaların hızlanmasına katkıda bulundu. Sonunda, Lister tarafından öne sürülen, aseptik cerrahi prosedürlerin kabul edilmesiyle, cerrahi müdahaleler sonrası meydana gelen enfeksiyonlar makul bir seviyeye indi[11].

1925 yılından günümüze kadar olan periyotta biyomalzemelerin gelişiminde iki büyük aşama kaydedilmiştir. Bunlardan ilki, 1940'larda, Co-Cr ve paslanmaz alaşımların geliştirilmesi, diğeri ise polimer kimyası ve plastiklerde sağlanan gelişmelerdir. Bu gelişmeler, tıptan çok endüstriyel uygulamalara yönelikti[11].

2.1. Biyomalzemelerle İlgili Problemler

2.1.1. Anatomik Uygunluk

İmplant edilen malzemeler geometrik olarak insan vücuduyla uyumlu olmalıdır. Olaya malzeme açısından bakılacak olursa, malzemenin, arzu edilen mekanik özelliklerini kaybetmeden istenen şekle sokulabilmesi gereklidir [9].

2.1.2. Korozyon

İmplant edilecek malzemelerin, vücut sıvısı içerisinde korozyona uğramaması gereklidir. Malzemelerin özellikle aralık ve kazımalı korozyonuna dayanıklı olması arzu edilir[9].

2.1.3. Toksik Olma Durumu ve Enfeksiyon

Biyomalzemelerin, insan vücuduna karışması halinde zehirlenmeye neden olan toksik maddeleri içermemesi gerekmektedir. Ayrıca bu malzemelerin kolayca sterilize edilebilmeleri arzu edilir[9].

2.1.4. Mukavemet

Biyomalzemeler, aşırı yüklenmeye ve tekrarlı gerilmelerden ötürü meydana gelen yorulmaya dayanıklı olmalıdır. Mukavemetleri ve yorulma özellikleri, gerilme konsantrasyonlarının oluşumunu engelleyecek biçimde şekilleriyle bağlantılı olmalıdır[9].

2.1.5. Bağlantı

İmplant malzemelerin, fonksiyonel biçimde çalışacak şekilde, anatomiyle bağlantısı sağlanabilmelidir. Kemik implantlarında, sert ve yük taşıyabilen bağlantılar gereklidir. Bu amaçla kullanılan çivilerin başlarında görülen aralık korozyonu büyük problemler doğurabilmektedir[9].

2.1.6. Uzun Süreli Fizyolojik Uygunluk

İmplant malzemenin dizaynı, en az 10 yıl, işlevini yerine getirecek şekilde çalışabilmelidir. Malzemede meydana gelebilecek değişiklikler, fizyolojik zararlar oluşturmamalıdır[9].

2.1.7. Revizyon

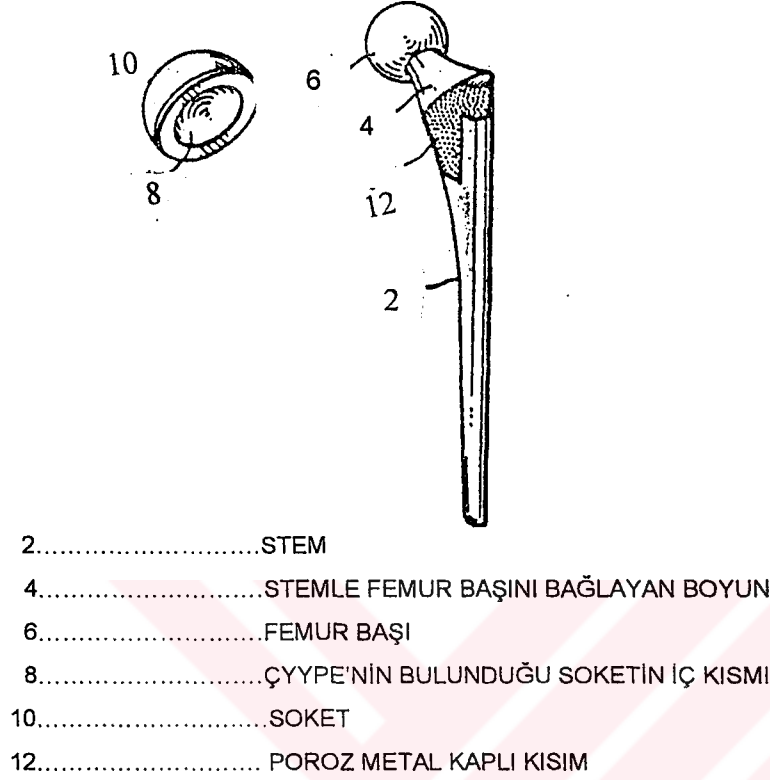
İmplant malzeme, kullanılmaz duruma geldiği anda çıkarılıp değiştirilebilecek şekilde dizayn edilmelidir. Özellikle ortopedik implant malzemelerde, hasara uğrayan bir protez, onu kemiğe bağlayan bağlantı elemanları iyi durumda olsa da çıkarılmak zorundadır, bu da çıkarılma esnasında kemiğin geri kalan parçasında hasar oluşumuna neden olabilmektedir[9].

2.2. Ortopedik İmplant Biyomalzemeler

Bu çalışmada, ortopedik implant malzemeler üzerine yoğunlaşmıştır. Zira, 1980'li yılların ortalarından başlayarak, özellikle kalça protezlerine talep büyük oranda artmıştır. Bu talep artışının nedeni, insan vücudunda eklem bölgelerinde meydana gelen hasarların onarımında ilaçların yetersiz kalması ve özellikle 1960'lı yıllardan itibaren kalça protezlerinde sağlanan başarıdır. Eklem implantasyonlarının yaygın hale gelmeye başladığı 10-15 senelik bir sürenin sonunda, bu amaçla kullanılan malzemelerin bir çoğunun mekanik olarak hasara uğradığı saptanmıştır. Buna rağmen, eklem implantasyonlarına olan talep artmaya devam etmiştir. Zira gerek hastaların, gerekse doktor ve ortopedistlerin, ağrı ve hareket kaybını giderecek başka seçenekleri yoktur. Bu nedenle, toplam kalça implantasyonları gittikçe önem kazanmaya devam etmektedir[11].

Toplam kalça protezlerindeki temel problemler, top (femur başı) ve soket (kap)'in aşınmaları ve protezin kemiğe bağlanmasıdır. İlk problem, kabul edilebilir bir aşınmaya neden olan paslanmaz çelik top ve içi yüksek yoğunlukta polietilen(ÇYYPE) kaplı soket kombinasyonu ile halledilmiştir. Bugünse, seramik-seramik, polimer-seramik gibi çok çeşitli konfigürasyonlarla, top-soket aşınması çok daha düşük seviyelere çekilebilmiştir. İkinci problemse, Chamley'nin, polimer polimetilakrilat(PMMA) malzemesini, implant ve

kemik arasına dolgu olarak kullanmasıyla çözümlenmiştir. Şekil 2.1'de örnek bir kalça protezinin femoral bileşeni ve diğer elemanları gösterilmiştir[5,11].



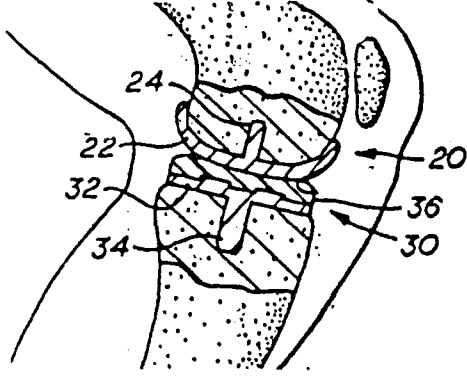
Şekil 2.1. Bir kalça protezinin femoral bileşeni.

Femoral bileşeni oluşturmak üzere femur boyundan itibaren kesilir ve içine ilik kanalına kadar uzanan bir delik açılır; hazırlanan PMMA hamuru, içine dökülerek, kemiğin gözenekli duvarlarında kaplanması sağlanır. Benzer prosedür, kalça protezinin diğer bileşeni olan soket içinde uygulanmaktadır. Bununla birlikte, bu yöntemin başarısı, hastanın anatomisi, PMMA dolgusunun homojenliği ve kemiğin kalitesi gibi değişkenlere de oldukça bağlıdır[11,12].

Kalça protezleri dışında diğer ortopedik tıbbi implantlar, diz ve parmak protezleri, bağlantı elemanları(çiviler ve çubuklar), kırık kemiklerin yan tarafına sabitlenen levhalardır[10,11].

Diz protezleri ise femur ve tibial bileşeninden oluşur. Femoral bileşen, eklem oluşturmayı sağlayan bir taban ve femurla bağlantıyı sağlayan çivilerden oluşur. Tibial bileşense, bir tibial taban ve tibial tabanı tibiaya yerleştiren bir çiviye içerir. Tibial tabanın üzerinde yine tibial bir platform yerleştirilmiştir. Femoral taban genellikle metal ve

alaşımlarından yapılırken, tibial platform ise, polimer veya polimer esaslı kompozitten üretilir. Şekil 2.2'de bir diz protezinin bileşenleri gösterilmektedir[5,8].



- 20.....DİZ PROTEZİNİN FEMORAL BİLEŞENİ
22.....FEMUR BİLEŞENİN EKLEMİ OLUŞTURAN YÜZEYİ
24.....FEMORAL BİLEŞENİ FEMURA BAĞLAYAN ÇİVİLER
30.....DİZ PROTEZİNİN TİBİAL BİLEŞENİ
32.....TİBİAL TEMEL
34.....TİBİAL TEMELİ TİBİAYA BAĞLAYAN ÇİVİLER
36.....TİBİAL PLATFORM

Şekil 2.2. Bir diz protezinin bileşenleri.

Ortopedik implant malzemelerle oluşturulan eklemlerdeki amaç, sürtünmeyi ve özellikle polimerik elemanın aşınmasını azaltmak ve metalik malzemenin çözünmesini önlemektir. Çünkü çözünen bu metalik malzemeler, kanserojenik etkileri olan Cr, Co, Mo, Ni, V ve Al gibi metaller içerirler. Metalik malzemedeki meydana gelebilecek aşınma yüzey pürüzlülüğünü artıracığından polimerik malzemenin aşınma ömrünü azaltacaktır. Son yıllarda metalik malzemelerin yerine kullanılan inert seramik malzemelerle metallerin bu kötü özelliklerini ortadan kaldırılmaya çalışılmaktadır. Bununla birlikte ZrO_2 ve Al_2O_3 gibi kütleli seramik malzemeler yalnızca kalça protezlerinde kullanıma uygundur. Diz protezleri içinse gevrekliklerinden ötürü bu seramikleri üretmek zordur. Bu nedenle buhar fazından kaplama yöntemlerinde yaygınlaşmasıyla, implant malzeme olarak kullanılan metalik malzemelere aşınma ve korozyon davranışlarını geliştirmek amacıyla seramik kaplama yoluna gidilmektedir. Fiziksel buhar biriktirme (FBB), kimyasal buhar biriktirme (KBB), plazma püskürtme ve in-situ oksidasyon ile son zamanlarda iyon destekli kaplama (IBAD) ve iyon

implantasyonu gibi yöntemlerle, TiN, ZrO₂, EBK (Amorf elmas benzeri karbon kaplamalar) gibi kaplamalar implant amaçlı metalik malzemelere uygulanmaktadır[8].

2.3. İmplant Malzemelerin Fiziksel ve Mekanik Özellikleri

Ortopedik implant malzemelerin seçiminde, en önemli kriterlerden biri, malzemenin yük taşıyan diğer malzemelerde olduğu gibi uzun bir süre zarfında sergileyeceği mekanik ve fiziksel özellikleridir. 316-L, Co alaşımları, Ti alaşımları ve ticari saflıktaki titanyum, sertlik, elastiklik, tokluk ve mekanik hasara uğramadan yüksek miktardaki enerjiyi absorbe edebilmeleri dolayısıyla çoğunlukla seramik ve polimerlere tercih edilmiştir. Bununla birlikte, metalik implant malzemelerde, aşınma, aşırı yüklenme, yorulma ve uygunsuz doku etkileşimleri gibi dezavantajlara sahiptir. Malzeme kaynaklı hataların nedenleri hakkında daha geniş bilgi sahibi olundukça, metal implantların, yeni üretim, alaşımlandırılma ve yüzey işlem teknikleride geliştirilmiştir[9].

Metalik implant malzemelerin uygulanabilirliğini belirleyen en önemli kriterler, şekil değiştirme ve elastik modül terimlerini içeren deformasyon davranışı ve akma mukavemeti ile çekme mukavemeti terimlerini bünyesinde barındıran mukavemet davranışdır. Mukavemet ve deformasyona karşı direnç arasındaki denge, mekanik bir hasar yaratmak için gerekli olan enerji olan tokluğu belirler. Çok mukavim ve direngen bir malzeme olan Al₂O₃, gevrek kırılma riskini beraberinde getirirken, polimer gibi daha zayıf malzemelerde de sürünme büyük bir problemdir[9].

Tek yönlü yükler, metalik implantlar için büyük bir tehlike oluşturmazken, zamana bağlı olarak gerçekleşen yorulma, metalik biyomalzemelerin en büyük problemlerinden biridir. Yorulmaya karşı olan direnç, dinamik eğme testleriyle belirlenebilse de, implant malzemelerin maruz kaldığı kompleks gerilmeleri bu testlerle simüle etmek hemen hemen imkansızdır. Bu iş için protezler için geliştirilen simülatörler ve diğer simüle edilmiş testler uygulanır. Bu gibi testlerle metalik implant malzemeler için elde edilmiş yorulma dayanımı değerleri, Tablo 2.1'de gösterilmiştir[9].

Tablo 2.1. Bazı metalik implant malzemelerin yorulma dayanımları.

Alaşıım	Yorulma Dayanımı(MPa)
Co-Cr-Mo(döküm)	190-400
Co-Cr-Mo(dövme)	500-860
Ti6Al4V(dövme)	550-660
Saf Ti(dövme)	200-240

Yorulma direnci, yalnızca dizayn ve malzeme özelliklerinden değil, şekillendirme ve yüzey işleme metodlarından da etkilenir. Tüm bu faktörler arasındaki kompleks ilişkiler, implant malzemelerin yorulma direncinin doğru bir şekilde belirlenmesini güçleştirmektedir. Kabul edilebilir bir dizayna sahip ve üretim prosesleri optimize edilmiş metal bir stemin sahip olması gereken bazı mekanik özellikler;

- Akma mukavemeti, kalıcı deformasyon riskini minimuma indirecek şekilde en az 450MPa olmalı.
- Çekme mukavemeti, aşırı yükle kırılma problemiyle karşılaşmamak için en az 800 MPa olmalı.
- Hem elastik hem de plastik bölgedeki deformasyonu tanımlayan uzama miktarı, en az %8 olmalı.
- Yorulma hasarlarıyla karşılaşmamak için yorulma dayanımı en az 400 MPa olmalı[9].

2.4. İmplant Malzemelerde Korozyon

Metal implant malzemelerin korozyonu, malzemenin mekanik yapısını ve biouygunluğunu da etkileyeceği için oldukça kritiktir. Kullanılan metalik implant malzeme vücut içerisinde herhangi bir biyolojik reaksiyona yol açmamalı ve fonksiyonel özelliklerini kaybetmemelidir. İnsan vücudu içerisinde kullanılan metaller yüksek

korozyon direncine sahip olmalı ve korozyon davranışını kötü etkileyecek bir konfigürasyonda kullanılmamalıdır[9,13].

Ortopedik implant malzemelerin, korozyonu sonucunda açığa çıkan ürünler, mekanik hatalara yolaçabildikleri gibi, şiddetli doku reaksiyonlarına da neden olurlar. Toplam kalça protezlerinin gelişimi sürecinde, metal-metal Co-Cr alaşım protezlerinin, protezin etrafındaki dokularda metal kaybına neden olan metal aşınma partiküllerinin olduğu görülmüştür. Bu tip bir metal-metal kalça protezlerine sahip hastaların, kan, saç ve idrar örneklerinde fazlaca Cr ve Co'a rastlanmıştır. 1973 yılında Coleman Protezlerde meydana gelen bu malzeme kaybına alerjik reaksiyonlarında katkıda bulunduğu öne sürmüştür. 1979 yılında Chamley, eklem protezlerinde, metal-polietilen kombinasyonunu getirmiş, aşınma ve korozyon problemleri büyük ölçüde azaltılmıştır. Polimer-metal protezlerini kullanan hastalarda, alerjik problemler artsa da bu büyük bir problem olarak görülmemiştir. Çoğunlukla kullanılan üç metalik implant malzeme arasında (Co-Cr alaşımı, Ti-Al-V alaşımı ve 316-L), 316-L korozyon direnci en düşük olanıdır[9,13].

Günümüzde metalik implant malzemelerin aşınma ve korozyon dayanımını geliştirme amacıyla yüzeylerine uygulanan modifikasyon ve inert kaplamalarla, bu problem ortadan kaldırılmaya çalışılmaktadır[5,8].

2.4.1. İmplant Malzemelerde Görülen Korozyon Türleri

İmplant malzeme olarak kullanılan metal ve alaşımlar, yüzeylerinde koruyucu bir film oluşturarak korozyonu yavaşlatırlar. İmplant malzemelerde genellikle rastlanan korozyon türleri, oyuklanma, aralık korozyonu, yorulmalı korozyon, gerilmeli korozyon çatlaması, titreşimli korozyon, galvanik korozyon ve intergranüler korozyondur[13].

2.4.1.1. Oyuklanma

Oyuklanma önemli miktarda metal iyon kaybına neden olan şiddetli bir bölgesel korozyon türüdür. Oyuklar, koruyucu film üzerindeki süreksizlikler, hatalar ve taban malzemedeki dislokasyonlar, inklüzyonlar ve boşluklarda oluşur. Oluşan oyuk, malzemenin geri kalanına göre daha anodik olacak ve bu da oyuğun tabanında yüksek korozyon yoğunluğuna neden olarak metal iyon kaybını beraberinde getirecektir.

İmplant malzemelerde oyuklanma asla görülmemesi gereken bir korozyon türüdür[9,13].

2.4.1.2. Aralık Korozyonu

Aralık korozyonunda, oyuklanma gibi bölgesel olarak meydana gelen bir korozyon türüdür. Metal yüzeyinin ortamdan kısmi olarak izole edilmesi durumunda oluşur. Bununla birlikte, oyuklanmaya karşı dirençli olan bir metal ya da alaşımda aralık korozyonu görülebilir. Aralık korozyonu genellikle yivli sistemlerde ve diğer bağlantı elemanlarında görülür. Aralık korozyonu problemlerinin, korozyona uğrayan parçaların dizaynlarında yapılan değişikliklerle önüne geçilebilir[9,13].

2.4.1.3. Yorulmalı Korozyon

Yorulmalı korozyon, elektrokimyasal reaksiyonlar ve mekanik hasarların birleşik etkileriyle meydana gelir. Korozif bir ortam ve o ortamda bulunan malzemeye uygulanan mekanik yükler, yorulmalı korozyon olayının gereklerini oluşturur. Yorulmalı korozyon direnci, özellikle yük taşıyan tıbbi implant malzemeler için çok önemlidir. Yorulmalı korozyon dayanımını ölçmek üzere Ti6Al4V, Co-Cr-Mo ve 316-L'ye uygulanan çevrimli burma testleri (Hank çözeltisi içinde) sonucunda, Ti6Al4V alaşımının, 316-L ve Co-Cr-Mo'dene göre daha yüksek bir dayanıma sahip olduğu görülmüştür[13].

2.4.1.4. Gerilmeli Korozyon Çatlaması

Metal veya alaşımın korozif bir ortamda çekme gerilmelerine maruz kalması durumunda meydana gelen diğer bir bölgesel korozyon türüdür. Gerilmeli korozyon çatlamasını ifade eden birçok mekanizma vardır ve bunlardan en çok kabul göreni, mekanik etkiyle oluşmuş çatlak uçlarının anodik olarak çözünmesidir. Gerilmeli korozyon çatlaması, çatlama modu ve gerilmenin uygulanması konularında, yorulmalı korozyondan ayrılır. Gerilmeli korozyon çatlamasında, yorulmalı korozyonun tersine çatlaklar yayılma eğilimi gösterirlerken, uygulanan yükte çevrimsel değil statiktir. Gerilmeli korozyon çatlaması, çalışılacak ortama göre malzeme seçilmesi, kullanılacak malzemenin yüzeyine kum püskürtülmesi vasıtasıyla basma gerilmeleri oluşturulması, ısıtılma işlemi uygulanması gibi yöntemlerle önlenabilir[9,13].

2.4.1.5. Kazımalı Korozyon

Kazımalı korozyon, birbirleriyle temas halinde olan iki yüzeyin küçük genliklerde salınmasıyla meydana gelir. Aslında kazımalı korozyon terimi, aşınma ve korozyon olaylarını bünyesinde barındırır. Oksitler halinde kopan partiküller daha sonra abrazyon aşınmaya neden olurlar. Kazımalı korozyon özellikle gerekli ortamın sağlandığı, vücut içerisinde kullanılan implant malzemeler için büyük önem taşır. Kazımalı korozyon öncelikle, implant malzemeler üzerindeki korozyona dayanımı sağlayan koruyucu pasif filmin kırılmasına neden olur. Özellikle ortopedik implant protezlerin levha ve sabitleyici kısımlarında meydana gelen titreşimli korozyon yorulma hasarlarının da nedenini teşkil edebilir[9,13].

2.4.1.6. Galvanik Korozyon

Diğer korozyon türlerinden farklı olarak, emf serisinde birbirinden uzak malzemeler arasında meydana gelen reaksiyonlarla ilgilidir. Birbiriyle temas halinde olan iki metalden daha az asil olan metal anot ve diğeri de katot olarak davranarak elektrokimyasal korozyon reaksiyonlarına neden olurlar. Tıbbi implant malzemelerde galvanik korozyonu önlemek için, elektrokimyasal davranışları yakın metaller birarada kullanılmaktadır[9,13].

2.4.1.7. Tanelerarası Korozyon

Tanelerarası korozyon, tane sınırlarının, tane içine göre daha katodik ya da anodik olmaları durumunda meydana gelir. Tane sınırlarında, fazların çökmesi, emprüteler ve çeşitli elementlerin tüketilmesiyle bileşim değişikliklerinin meydana gelmesi, intergranüler korozyonun nedenlerini oluşturur[9,13].

2.5. İmplant Malzemelerde Aşınma

1951'de, G.K McKee, hem femoral hemde soket bileşeninin paslanmaz çelik olduğu bir kalça protezi yaratmış, ancak aşırı sürtünmeden dolayı bir yıl içerisinde bileşenlerde önemli miktarda aşınma olmuştur. 1956-1960 yılları arasında yine McKee, Co-Cr-Mo alaşımını denemiş ve %50 daha uzun ömürlü bir protez üretmiştir. Ancak 60'li yıllarda

Charnley'in soket bileşenini polimerik malzemelerden oluşturup, iyi sonuçlar elde etmesiyle metal-metal implantları terkedilmiştir[13].

Polimer-Metal eklem protezlerinin gelişimi boyunca karşılaşılan en büyük problemlerden biri, polimerik elemanın aşınması ve buna bağlı olarak dokuyla meydana gelen reaksiyonlardır. 1946'da, Judet ilk olarak polimetilmetakrilat (PMMA) maddesini, kalça protezlerinde kullanmış ve metal implantla aralarındaki şiddetli aşınmayla birlikte, eklem aralıklarında aşınma partikülleri oluşmuş ve bu partiküllerin dokuyla olan reaksiyonları sonucunda eklemlerle temas eden kemik yüzeyinde resorpsiyon gerçekleşmiştir. 1960'da Charnley, metalik femoral bileşen ve teflondan yapılmış soket kombinasyonunu denemiş elde ettiği düşük sürtünmeye rağmen soketteki büyük miktardaki aşınma yine kemiğin implantla temas eden bölgelerinde resorpsiyonuna neden olmuştur. 1961'de Charnley, kalça protezlerinde yüksek yoğunlukta polietilen maddesini denemiş ve polimer aşınma oranında büyük azalmalar sağlamıştır. 1962'de Charnley bugünde soketlerin iç kısmının kaplanmasında kullanılan yüksek yoğunlukta polietilen (ÇYYPE)'i, soket malzemesi olarak kullanmıştır. Bu malzeme teflondan daha yüksek sürtünme oluşturmaya rağmen, daha yüksek aşınma dayanımı göstermiştir. Yaklaşık 35 yıl sonra bugün de, eklem protezlerinde çoğunlukla kullanılmaktadır[9].

Mükemmel aşınma dirençleri ve vücut biyolojisine uygunluklarıyla 70 ve 80'li yıllarda kalça protezlerinde seramik-seramik implantlarda denenmişlerdir. Ancak seramiklerin gevrek yapılarından ötürü, kalça protezleri bileşenlerinin üretiminde karşılaşılan zorluk ve kısıtlamalar ve bu malzemelerin (özellikle femoral bileşen) çoğu zaman yorulma yüzey hasarı gibi başarısızlıklara uğraması üzerine genellikle kullanılamamaktadırlar. Femoral bileşenlerde kullanılan seramikler Al_2O_3 ve ZrO_2 'dir. Yitria ile stabilize edilen zirkonya, alüminadan çok daha üstün mekanik özelliklere sahiptir ve karşıt malzeme ÇYYPE'de daha az sürtünme ve aşınmaya neden olmaktadır[8,9].

Seramiklerin yapısal dezavantajlarını elimine etmek ama inert olmaları dolayısıyla yüksek korozyon ve aşınma dayanımlarından faydalanmak amacıyla son yıllarda, metal implant malzemelere sert seramik kaplamalar ve diğer yüzey modifikasyon (oksitleme, nitrüleme gibi) yöntemlerini uygulama yoluna gidilmiştir. Bölüm 3'de, seramik kaplı implant malzemelerden daha ayrıntılı olarak bahsedilecektir.

2.6. Metalik İmplant Malzemeler

2.6.1. Co-Cr Alaşımları

Korozyona karşı geliştirilen ilk alaşımlardan biridir. 1938'den itibaren ortopedik implant malzeme olarak yaygın bir şekilde kullanılmıştır. Gerek döküm halinde gerekse plastik şekillendirilerek kullanıma uygundur. Bileşimleri ve mekanik özellikleri Tablo2.2 ve Tablo2.3'de gösterilmektedir[12].

Tablo2.2. Metalik biyomalzemelerin ortalama bileşimleri.

Element	316-L	Co-Cr alaşımı	Ti6Al4V	MP35N alaşımı
%Al	-	-	6	-
%Co	-	62	-	33
%Cr	18	28	-	20
%Fe	63	-	-	1
%Mn	2	1	-	-
%Ni	13	3	-	35
%Ti	-	-	90	-
%V	-	-	4	-
%Mo	3	-	-	-

Tablo2.3. Bazı seramik ve metalik biyomalzemelerin mekanik özellikleri

Malzeme	Elastik Modül(GPa)	% Uzama	Çekme Mukavemeti(MPa)
Paslanmaz Çelik	193	10	1000
Co-Cr alaşımı(döküm)	235	8	670
Co-Cr alaşımı(dövme)	235	12	1170
Ti6Al4V	117	10	900
Saf Ti	100	15	550
Alümina	380	0	50
Hidroksiapatit	62	0	690

Ortopedik implantlarda kullanılan Co-Cr alaşımlarına ilk modifikasyon, 1972 yılında Avrupa'lı bir üretici tarafından yapıldı ve %35 Ni ile alaşımlandırılarak MP 35N alaşımı oluşturuldu[12].

Co-Cr alaşımları, vücut içerisinde kalça protezlerinde, femur başı, stem, kap ve ÇYYPE'ye metal destek olarak kullanılmaktadırlar[11,12].

2.6.2. Paslanmaz Çelikler (316L)

Paslanmaz çeliklerde Co-Cr alaşımları ile birlikte ilk olarak kullanılan biyomalzemelerden biridir. Gerek Co-Cr alaşımları gerekse paslanmaz çelikler, üstün korozyon dirençlerini yüzeylerinde oluşan koruyucu krom oksihidroksit tabakasına borçludurlar. Paslanmaz çelikler döküm halleriyle, büyük tane boyutları ve düşük yorulma mukavemetlerinden dolayı biyomalzeme olarak kullanıma uygun değildir. 316LVM (düşük karbonlu ve vakum ortamında ergitilmiş) türü paslanmaz çelik implant malzeme olarak tercih edilir. Günümüzde seramik (kaplama ve kütlese) ve kompozit malzemeler bir çok alanda paslanmaz çeliklerin yerini almıştır. Ancak halen paslanmaz çelikler kalça protezlerinde femur başı, stem ve kap yapımında kullanılabilmektedir. En

önemli avantajları, iyi mekanik özellikleri, kolay üretimi ve diğer metalik implant malzemelere göre düşük maliyetidir[12].

2.6.3. Titanyum Alaşımları

Titanyumun %6 Al, %4 V içeren alaşımlarında son yıllarda yaygın bir şekilde kullanılan metalik esaslı biyomalzemelerden biridir. Saf Ti' dan ise, daha çok dişçilikte yararlanılır. Ti metali, gerek 316L, gerekse Co-Cr alaşımı kadar bir mukavemete sahipken, Tablo1.3' de görülebileceği gibi elastik modülü bu alaşımların yaklaşık yarısıdır. Titanyumun bu özelliği, implant ile kemik arasındaki büyük elastik modül farklarının yolaçtığı gerilme konsantrasyonlarının doğmasını daha aza indirebilir. Bununla birlikte, yine de Ti6Al4V alaşımının elastik modülü kemiğinkinden çok daha fazladır. Düşük adhezif aşınma direnci en büyük dezavantajı olduğundan son zamanlarda TiN gibi seramik filmlerle kaplanarak kullanıma yoluna gidilmiştir. Korozyon direnci ise, gerek Co-Cr-Mo, gerekse 316L'den daha yüksektir. Ti6Al4V alaşımı, kalça protezlerinde stem olarak ve asetabulum kabının içine kaplanan ÇYYPE'ye metal destek olarak kullanılmaktadır[8,12].

2.7. Polimerik İmplant Malzemeler

2.7.1. Polimetilmetakrilat (PMMA)

PMMA, lüsit olarak bilinen ve yaygın olarak kullanılan bir akrilik plastiktir. Bu malzemeye vücut içerisinde meydana gelebilecek bir enfeksiyonu önlemek için çeşitli katkıları yapılmaktadır. Tablo2.4'de PMMA'nın ve biyomalzeme olarak kullanılan diğer polimerlerin mekanik özellikleri gösterilmektedir[12]

Tablo2.4. Biyomalzeme olarak kullanılan çeşitli polimerlerin mekanik özellikleri.

Polimer	Elastik modül (MPa)	%uzama	Çekme mukavemeti (Mpa)
Biyopolimer	1.5	350	13
ÇYYPE	500.0	350	35
PMMA	20,00.0	2	30
TCF(a)	20,000.0	-	250

(a) Karbon fiber edestekli reçine.

PMMA öncelikli olarak, kemikle implant malzeme arasında dolgu malzemesi olarak kullanılır. Bu işlevi nedeniyle PMMA'ya ortopedide kemik çimentosuda denir. Özellikle uyluk kemiklerinin implantasyonunda, femur başı ve boynunun çıkarılması ve kemiğin oyulmasıyla hamur kıvamına getirilen PMMA, kemiğin içine doldurulur. Protez steminde kemiğin içine yerleştirilmesiyle protezin etrafı polimer bir tabaka ile sarılmış olur. Benzer prosedür, femur başının girdiği kap içinde uygulanır. PMMA'nın bir diğer kullanım alanıda, kontakt lenslerdir[12].

2.7.2. Çok Yüksek Yoğunlukta Polietilen (ÇYYPE)

ÇYYPE, yukarıda sözüedilen metalik biyomalzemelere karşıt malzeme olarak kullanılması durumunda, vücut sıvısı aradaki sürtünme ve aşınmayı azaltmak için yeterlidir. Vücut içerisindeki eklem yerlerinde metalik malzemeye karşıt malzeme olarak kullanılmak üzere PMMA'da dahil birçok polimer denenmiş ancak hiçbirisi ÇYYPE'nin aşınma direncine ulaşamamıştır. ÇYYPE, kalça protezlerinde asetabulum kabının metal bir destekle iç kısmının kaplanması ve diz protezlerinde tibia platformu olarak kullanılır. Düşük sürtünme özelliği en büyük avantajı olmakla birlikte sürtünme direnci düşüktür[12].

2.7.3. Polidimetilsilikon (Silikon lastik)

Jel silikon, göğüs protezlerinde ve fıtık tedavilerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Silikon lastikler membran olarak dializ makinelerinde de kullanılırlar. Bir diğer kullanım alanı da, kalp kapakçıklarıdır. Ortopedide ise, bilek, parmak gibi eklem yerlerinde kullanılırlar[12].

2.7.4. Dakron

Dakron 1951'den beri damar protezlerinde kullanılmaktadır. Bir diğer kullanım alanı kalp kapakçıklarıdır[12].

2.7.5. Politetrafloroetilen (PTFE)

PTFE'de dakron gibi yoğunlukla damar protezlerinde kullanılmaktadır, ancak 3 mm'den ince damar protezlerinden tatmin edici performans alınamamıştır. 1973'de Chamley

tarafından, kalça protezlerinde metalik malzemeye karşıt malzeme olarak denenmiş, ancak düşük aşınma direnci nedeniyle vazgeçilmiştir[12].

2.7.6. Polieterüretan

Poliüretan uzun yıllardır, kan torbalarında ve dializ makinalarının boru aksamalarında kullanılmaktadır[12].

2.8. Seramik İmplant Malzemeler

Seramik biyomalzemeleri, kısmi inert, yarı inert ve inert olmayan olarak üç kısma ayırabiliriz[10]

2.8.1. Biyoinert Seramikler

Biyoinert seramikler, vücut içerisinde fiziksel ve mekaniksel özelliklerini muhafaza ederler. Korozyona ve aşınmaya olan dirençleri yüksektir. Biyoinert seramiklerden alümina ve zirkonya insan vücudunda, ortopedik protezlerin eklem oluşturan kısımlarının üretiminde kullanılırken, karbondan kalp kapakçıklarında yararlanılır. Tablo2.5’de bioinert seramiklerin özellikleri gösterilmiştir[10].

Tablo2.5. Biyoseramiklerde bulunması gereken özellikler.

-
- 1.Toksik olmamalı
 - 2.Kanserojen madde içermemeli
 - 3.Alerjik olmamalı
 - 4.Vücutta iltihaba neden olmamalı
 - 5.İnsan biyolojisine uygun olmalı
-

Biyoinert seramiklerin çoğu eklem yerlerinde yapısal destek elemanları olarak kullanılırlar. Bunlardan bazıları, kemik levhaları, kemik çivileri ve femur başlarıdır.

Yapısal olmayan kullanım alanlarından bazıları ise, havalandırma boruları, sterilizasyon araçlarıdır[10].

2.8.1.1. Alümina(Al_2O_3)

Polikristalin alüminanın mukavemeti tane boyutu ve porozitesine bağlıdır. Tane boyutu düştükçe porozitesi de düşer ve mukavemeti artar. Alümina tozlarının 1600°C 'de sinterlenmesiyle üretilir. Alümina yaklaşık 25 yıldır, ortopedik alanlarda kullanılmaktadır. Kemiğe göre oldukça sert ve direngen bir malzemedir. Yüksek sertliğinden dolayı, sürtünmesi düşüktür ve aşınma direnci yüksektir. Alüminanın bu özellikleri, onu eklem yerlerinde kullanılabilecek ideal bir malzeme yapmıştır. En çok kullanıldığı yer kalça protezlerindeki femur başıdır. ÇYYPE asetabulur kabıyla beraber kalça protezlerinde uyumlu bir ikili oluşturmaları[8,10,11].

2.8.1.2. Zirkonya(ZrO_2)

Saf zirkonya, zirkon (ZrSiO_4)'un kimyasal dönüşümü sonucu elde edilir. Yüksek sıcaklıklardaki kararlı kübik fazın oda sıcaklığında da kararlı olmasını sağlamak üzere, zirkonya çoğu zaman yitria (Y_2O_3) ile stabilize edilir. Bu yolla üretilen zirkonya, kısmen stabilize edilmiş zirkonya (PSZ) adını alır. Zirkonyanın fiziksel özellikleri, alümina kadar iyi değildir. Alüminada olduğu gibi, kalça protezlerinde femur başlarının yapımında yaygın bir şekilde kullanılırlar. ÇYYPE'ye karşı aşınma direnci çok yüksektir[1,8,10,14].

2.8.1.3. Karbonlar

Karbon, organik kimyanın temelini teşkil ettiğinden, biyolojik yapıya uygun malzemelerinde temelini oluşturduğu fikri genellikle doğrudur. Grafit zayıf ve anizotropik bir kristal yapıya sahipken, turbostratik karbon izotropik ve daha mukavimdir. Biomedikal malzeme olarak kullanılan turbostratik karbonun iki formu camsı karbon ve pirolitik düşük sıcaklık izotropik (LTI) karbondur. Bu karbonların her ikisinde izotropik olmakla beraber, LTI daha mukavimdir ve aşınma direnci yüksektir. Turbostratik karbonlar, karbon-PMMA ve karbon-silisyum kompozitlerin elastik modülleri kemiğinkine oldukça yakındır. Son yüzyılda, bu malzemelerin birçoğu çeşitli biomedikal uygulamalar için denenmiş, ancak bir kısmı geniş uygulama alanı bulabilmiştir. Karbon-silisyum ve

karbon kaplı grafit, kalp kapakçıklarında kullanılırken, pirolitik karbon kaplamaların poroz metal yüzeyleri üzerinde kemik büyümesini hızlandırdığı görülmüştür[10].

2.8.2. İnert Olmayan Seramikler

İnert olmayan seramikler implantın üzerinde bozunurken, bozunan malzemenin yerini oluşturan dokular alır. Hemen hemen tüm inert olmayan seramikler kalsiyum fosfat esaslıdır[10].

2.8.2.1. Kalsiyum Fosfat

Kalsiyum fosfat suni kemik yapımında kullanılmaktadır. Bunun yanında diğer implantların yüzeyine poroz kaplama olarakta yararlanılırlar. Kalsiyum fosfat, Ca:P oranlarına bağlı olarak, su ve emrütelerin varlığında sıcaklığında etkisiyle hidroksiapatit veya β -vitlokite dönüşebilir. Kalsiyum fosfatın her iki formuda dokuya uyumludur ve gerek granuler olarak gerekse katı blok halinde suni kemik yapımında kullanılabilir. Buna karşın, hidroksiapatitin, diş ve kemiklerin mineral fazına daha yakın olduğu düşünülmektedir[10]. Kalsiyum fosfatın mekanik özellikleri, Tablo2.6'da gösterilmiştir.

Tablo2.6. Kalsiyum fosfatın fiziksel özellikleri

Özellikler	Değerler
Elastik Modül(GPa)	4.0-117
Basma mukavemeti(MPa)	294
Eğme mukavemeti(MPa)	147
Sertlik(GPa)	3.43
Poisson oranı	0.27

Hidroksiapatitin bir biyomalzeme olarak en önemli özelliği, insan biyolojisine mükemmel uygunluğudur. Hidroksiapatitin, kemik, diş gibi sert dokularla direkt kimyasal bağ yaptığı görülmüştür. Hidroksiapatitin partiküler ya da blok halinde kemiğe yapılan implantasyonunda 4 ile 8 hafta içerisinde yeni kemik dokularının oluştuğu gözlenmiştir[10].

2.8.2.2. Alüminyum Kalsiyum Fosfat Seramikleri (ALCAP)

ALCAP, Al_2O_3 , CaO ve P_2O_5 tozlarının 1350°C 'de 12 saat işlenmesiyle üretilir. Al_2O_3 , CaO ve P_2O_5 'in oranları 50:34:16'dır. Biyolojik yapıyla uyumludur[10].

2.8.2.3. Korallin

Koral, omurgasız deniz canlılarının ürettiği doğal bir maddedir. Kemik yapısına benzerliği, kemik implantlarında kullanımını getirmiştir. Ana bileşeni kalsiyum karbonat olan koral, üzerinde kemik dokusunun büyüyebileceği mükemmel bir yapıya sahiptir. Korallar, çeşitli hidrotermal proseslerle, hidroksiapatite dönüşebilirler. Hem saf koral, hem de hidroksiapatite dönüştürülmüş koral, kemiklerin tedavisinde, kemiklerin dolgusunda ve kemiklerin implantasyonunda kullanılabilir[10].

2.8.2.4. Trikalsiyum Fosfat Seramikleri (TCP)

TCP, kemiklerde dolgu malzemesi olarak yıllardır başarıyla kullanılmaktadır. İmplant üzerinde kemik büyümesini sağlar ve daha sonra yerini kemiğe bırakır[10].

2.8.2.5. Çinko Kalsiyum Fosfor Oksit (ZCAP) Seramikler

ZCAP, çinko oksit, kalsiyum oksit ve fosfor penta oksit tozlarının termal olarak karıştırılmasıyla üretilir. Genelde kemiklerdeki hataların giderilmesinde kullanılırlar[10].

2.8.2.6. Çinko Sülfat Kalsiyum Fosfat (ZSCAP) Seramikleri

ZCAP, çinko sülfat, çinko oksit, kalsiyum oksit ve fosfor penta oksidin (15:30:30:25) işlenmesiyle elde edilir. İmplantasyonun yapıldığı kemik içine yerleştirilerek, kemikte bulunabilen hataları elimine eder[10].

2.8.2.7. Ferrik Kalsiyum Fosfor Oksit (FECAP) Seramikleri

FECAP seramikleri, ferrik oksit, kalsiyum oksit ve fosfor penta oksit tozlarından hazırlanır. Bu özel seramikler, anemi ve buna benzer hastalıkları taşıyan insanlarda, suni kemik yapımında ve kemikteki hataların giderilmesinde kullanılır[10].

2.8.3. Yarı İnert Seramikler

Yarı inert seramikler, implantasyonun üzerinde, temas ettikleri dokuyla kuvvetli bağlar oluştururlar. Vücut içerisinde en çok kullanım alanı bulduğu yer metal protezlerin kaplanmasıdır. Bu kaplamalar, protezler için çok önemli olan bitişik dokularla daha kuvvetli bağlar oluştururlar[10,12].

2.8.3.1. Cam Seramikler

İmplantasyon için kullanılan cam seramikler, silisyum oksit temellidirler. Cam seramikler, camların kontrollü kristallendirilmesiyle üretilen polikristalin seramiklerdir. Çekirdeklenme ve kristallendirme için kullanılan metalik ajanların yanında, TiO_2 , ZrO_2 ve P_2O_5 'de yaygın bir şekilde kullanılır. İmplantasyon için geliştirilen cam seramik sistemleri, SiO_2 -CaO- Na_2O - P_2O_5 ve Li_2O -ZnO- SiO_2 sistemleridir. Bu malzemelerin, kemikle yapacakları bağ, yüzeylerindeki kalsiyum fosfat oluşumuna ve SiO_2 'ce zengin film tabakasına bağlıdır. Önce SiO_2 'ce zengin film tabakası oluşur, daha sonra fosfat filmi meydana gelir. Kalsiyum fosfat filminin hiç oluşmaması durumunda ise kemikle direkt bağ oluşumu sağlanamaz[10,12].

Cam seramikler, metal protezlerin kaplanmasında, diş dolgu malzemesi olarak, kemik çivilerinin oluşturduğu boşlukları doldurmada ve kemik levha ve çivilerinin yapımında kullanılırlar[10,12].

Aşağıdaki tabloda(Tablo 2.7), vücut içerisinde en çok kullanılan biyomalzemelerin uygulandıkları bölgeler ve belli başlı özellikleri gösterilmiştir[5,8,10,12].

Tablo 2.7. Bazı biyomalzemelerin vücut içerisindeki uygulama alanları ve özellikleri

MALZEME	UYGULAMALARI	ÖZELLİKLERİ
Co-Cr-Mo ALAŞIMI(döküm ya da dövülmüş)	STEM, FEMUR BAŞI, SOKET	AĞIR, SERT, DİRENGEN, AŞINMA DAYANIMI YÜKSEK
Ti6Al4V ALAŞIMI	STEM, POROZ KAPLAMA	DÜŞÜK DİRENGENLİK, DÜŞÜK AŞINMA DAYANIMI
316-L OSTENİTİK PASLANMAZ ÇELİK	STEM	DÜŞÜK MALİYET, ÜRETİM KOLAYLIĞI
SAF TİTANYUM	POROZ KAPLAMA	YÜZEYİNDE DOKU BÜYÜTEBİLME OLANAĞI
KALSİYUM HİDROKSİAPATİT	YÜZEY KAPLAMA(STEM)	YÜZEYİNDE HIZLICA DOKU BÜYÜTEBİLME OLANAĞI, GEVREK
ALUMİNA	SOKET, FEMUR BAŞI	SERT, GEVREK, YÜKSEK AŞINMA DİRENCİ
ZİRKONYA	FEMUR BAŞI	YÜKSEK TOKLUK, YÜKSEK AŞINMA DİRENCİ
ÇYYPE	SOKET, TİBİA PLATOSU	DÜŞÜK SÜRTÜNME, DÜŞÜK SÜRÜNME DİRENCİ
PMMA	KEMİK ÇİMENTOSU	GEVREK, DÜŞÜK YORULMA DAYANIMI

3. İMPLANT MALZEMELERE UYGULANAN KAPLAMALAR VE YÜZEY MODİFİKASYONLARI

Kaplamalar yük taşıyan ortopedik implant malzemelerin in-vivo performanslarını geliştirmek amacıyla uygulanmaktadırlar. Bu kaplamaların ve yüzey modifikasyonlarının amacı ortopedik protezlerde eklemi oluşturan yüzeylerin aşınma ve korozyon karakteristiklerini geliştirmek ve implant – kemik birleşimini sağlamaktır[15].

3.1. İnert Kaplamalar

Metalik implant malzemelerin maruz kaldıkları vücut sıvısı içerisindeki düşük korozyon ve aşınma dirençleriyle, iyon kaybına uğramaları sonucunda vücutta alerjik reaksiyonlara neden olmaları, zirkonya ve alümina gibi inert seramiklerin, bu malzemelerin yerini alması sonucunu doğurmuştur. Bununla birlikte seramiklerin gevrek yapıları, femur başı dizaynında bazı sınırlamalara neden olmaktadır[5,8,16].

Son yıllarda, metallerin üstün mekanik özellikleriyle inert seramiklerin üstün yüzey (korozyon ve aşınma) özelliklerini birleştirmek üzere, konvansiyonel metalik implant malzemelerin yüzeylerinin çeşitli yöntemlerle ince seramik filmler kaplanması yoluna gidilmiştir. Günümüzde bu amaçla uygulanan inert seramik kaplamalar, TiN ve ZrO₂'dir. Bunlar haricinde yine inert bir malzeme olan amorf elmas benzeri karbon kaplamalarda (EBK) üstün sürtünme özellikleri ve vücutla oldukça uyumlu yapılarıyla, halen araştırma aşamasında olmakla birlikte büyük umut vaatetmektedir[5,8,17].

İnert seramik kaplamalar, üstün korozyon ve aşınma özellikleriyle, ortopedik protezlerde eklemi oluşturan (femur başı ve soket gibi) bileşenlere uygulanırlar. Ortopedik protezlerin kemik dokusuyla temas eden bölgelerinde ise (stem), kemik dokusuyla bağ yapımını sağlayacak aktif seramik kaplamalar uygulanmaktadır. Bu kaplamalara örnek olarak hidroksiapatit kaplamalar örnek olarak verilebilir[15,18].

Metalik implant malzemelere uygulanan seramik kaplamaların sağladıkları avantajlar;

- Karşıt malzemeyle aralarında düşük sürtünme
- Yüksek aşınma direnci
- Karşıt malzemeyle aralarında daha az bir ısı çıkışı
- Korozyonu geciktirmesi
- Biyolojik yapıya uygunluk
- Aktif seramik kaplamaların yüzeyinde doku büyütebilme olanağı[6,7,19].

Günümüzde bu amaçla en yaygın uygulanan kaplamalar, FBB/KBB ve IBAD teknikleriyle TiN, EBK, in-situ oksidasyonla ZrO₂ ve plazma püskürtme, sol-jel gibi tekniklerle hidroksiapatit kaplamalardır[5,8,15,18,19].

3.1.1. TiN Kaplamalar

Ti ve alaşımları yüksek biyouygunluk, düşük ağırlık ve elastik modül gibi üstün özelliklere sahip olmalarına rağmen, oldukça düşük abrazif ve adhezif aşınma dirençleri bu malzemelerin, aşınma ve korozyonun önemli olduğu ortopedik protezlerin eklem oluşturan kısımlarında kullanımını sınırlamaktadır. TiAlV alaşımlarının aşınma dirençlerini geliştirmek için N, C gibi atomlarla implantasyon, FBB ve iyon nitrüleme gibi proseslerle TiN kaplama yoluna gidilmiştir[8,19, 20,21,22,23].

TiN yüksek biyouygunluk, sertlik, düşük sürtünme katsayısı ve üstün abrazif aşınma direnciyle biyomedikal uygulamalar için uygun bir malzemedir. Bununla birlikte bu özellikler uygulanan plazma tekniğine ve proses parametrelerine bağlıdır[8,19,23].

Günümüzde, biyomedikal amaçlı TiN kaplamalar, daha çok TiAlV alaşımlarına uygulanmakla birlikte, Co-Cr-Mo ve 316-L gibi diğer konvansiyonel alaşımlara da uygulanabilmektedir[10,19, 20,24].

TiN filmler, Ti ve alaşımları üzerinde iyon nitrüleme yoluyla üretilmektedir. Bununla beraber, Ti alaşımlarının yanında, diğer metalik implant malzemelerde FBB teknikleriyle TiN kaplanabilmektedir[8,20,21,24].

3.1.1.1. TiN Kaplamaların Aşınma Özellikleri

TiN kaplamalar, kalça, diz gibi eklem protezlerinin eklem oluşturan elemanlarında aşınma direncini artırmak üzere uygulanırlar. Kaplamaların, implant malzemelerin kullanımları esnasında taban malzemeden ayrılması, kaplamanın sağladığı üstün aşınma özelliklerinin kaybolmasına yolaçar. Bu nedenle her kaplama gibi, TiN kaplamaların, taban malzemeye yapışma mukavemeti, ortopedik implant malzemelerin aşınma performanslarını belirleyen kritik bir parametredir. Tateuchi ve arkadaşları, 316-L, Co-Cr-Mo ve Ti6Al4V gibi çeşitli metalik implant malzemelere ark-FBB tekniğiyle uygulanan TiN kaplamaların yapışma davranışlarını çizik (scratch) testiyle incelemişler ve Tablo 3.2'de görülen sonuçları elde etmişlerdir. Tablo 3.1'de ise çizik testi parametreleri gösterilmiştir[24].

Tablo 3.1. Çizik testi koşulları.

Yükleme hızı(N/dak.)	Tabla hızı(mm/dak.)	Maksimum yük(N)
50	5.5	97

Tablo 3.2. Çeşitli malzemelerin çizik testi sonuçları.

Malzeme	Koşul	Pürüzlülük	Lc1	Lc2
316L	Pasif	0.053	24.7(± 4.5)	46.7(± 10.4)
316L	Pasif değil	0.031	26.7(± 4.2)	50.0(± 13.2)
Ti6Al4V	Pasif	0.165	28.3(± 1.5)	50.0(± 13.2)
Ti6Al4V	Pasif değil	0.180	30.3(± 2.5)	44.7(± 7.5)
CoCrMo	Pasif	0.033	44.3(± 6.0)	90.0(± 17.3)
CoCrMo	Pasif değil	0.054	50.7(± 2.1)	93.3(± 5.8)

Tablodan görülen sonuçlara göre, ark-FBB tekniğiyle üretilen TiN kaplamaların metalik implant malzemelere olan yapışmalarının oldukça iyi olduğu gözlenmiştir[24].

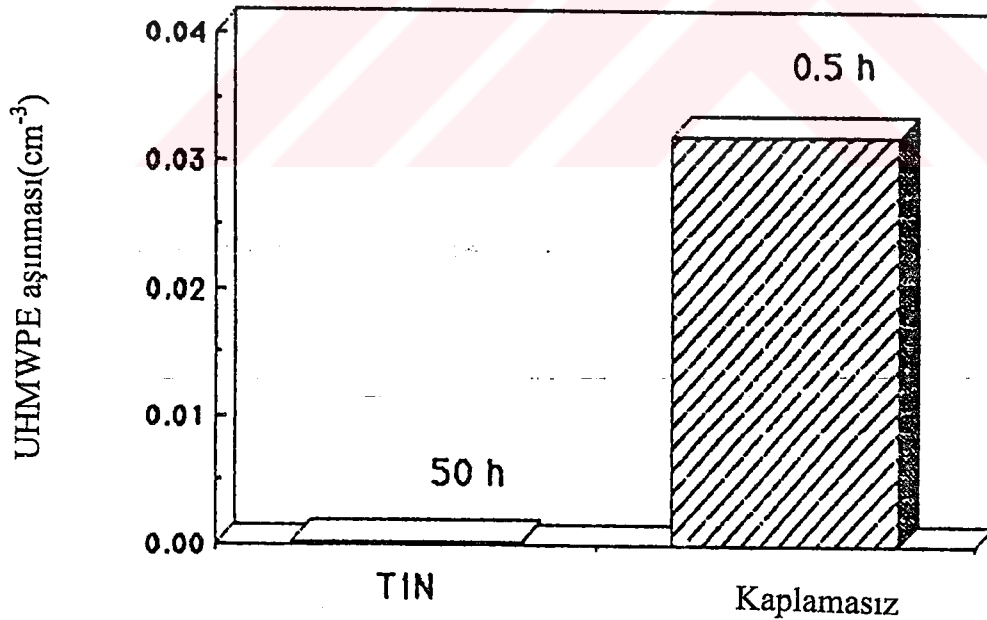
Multi-Arc şirketinde, sulu ortamda TiN kaplı ve kaplamasız Ti6Al4V disklerin ÇYYPE pinlere karşı yapılan pim üzerinde disk testinde TiN kaplamaların metalik taban malzemenin aşınma dayanımını artırmada ne kadar etkili olduğu görülmektedir. Kaplamasız diskte, 30 dakika içerisinde gözle görünür çizikler oluşmakta ve ÇYYPE pin yüzeyinde siyah toz birikimi (TiO_2) gözlenmektedir. TiN kaplı diskte ise 50 saatlik bir deneyin sonunda yüzey pürüzlülüğünde dahi önemli bir değişme olmamıştır. Deney koşulları ve sonuçları Şekil 3.1'de gösterilmektedir[25].

Deney Koşulları:

Kontakt gerilmesi:5MPa

Çizgisel hız:0.1m/s

Ortam:9g/l NaCl



Şekil 3.1. TiN kaplı ve kaplamasız Ti6Al4V diske karşı 9 g/l NaCl'de pim üzerinde disk cihazında ÇYYPE'ye karşı yapılan aşınma deneyleri sonucunda ÇYYPE'de meydana gelen aşınma hacimleri.

3.1.2. ZrO₂ Kaplamalar

ZrO₂ kaplamalar, ortopedik implant malzemelerin eklem oluşturan bileşenlerine düşük sürtünme, yüksek aşınma direnci, karşıt malzeme ÇYYPE'yle aralarında daha az ısı çıkışına neden olması ve korozyonu geciktirme gibi özellikler kazandırır[5,8].

Stem gibi, ortopedik implant protezlerin kemikle temas eden kısımlarında ise, sol-jel, plazma püskürtme gibi yöntemlerle kaplanan poroz ZrO₂ kaplamalar, kemikle bağ yaparak üzerlerinde doku oluşumunu sağlarlar[5].

Önceleri, aşınma ve korozyonun önemli olduğu ortopedik protezlerin eklem bileşenlerine de plazma püskürtmeyle ZrO₂ kaplanıyordu. Ancak prosesin doğası gereği kaplamaların poroz, kalın ve yapışmalarının kötü olmasından ötürü, günümüzde bu amaçla uygulaması çok azdır[5].

Metalik implant malzemelere ve Zr ya da Zr temelli alaşımlara implant malzeme olarak kullanılmak üzere uygulanan kaplama ve yüzey modifikasyon yöntemleri;

- Zr ya da Zr temelli bir alaşımın hava/oksijen ortamında oksidasyonu
- Yüzeyine herhangi bir yöntemle ince bir Zr filmi kaplanmış metalik bir implant malzemenin hava/oksijen ortamında oksidasyonu
- Sol-Jel
- Plazma püskürtme

olarak sıralanabilir[5].

Oksidasyon işlemi, oksijen içeren hava, buhar,su ya da tuz banyosu ortamlarında, malzemeyi belirli sıcaklık ve sürelerde tutmak suretiyle yapılabilir. Bu prosesle, ince, sert, yoğun mavi/siyah renkte, düşük sürtünme/yüksek aşınma direnci özelliklerine sahip ZrO₂ filmler oluşturmak mümkündür. Kaplamanın altına yayılan oksijen, bir alaşım elementi gibi davranarak taban malzemeninde sertliği ve mukavemetini artırır[5,8].

Hava ortamında yapılan oksidasyon işlemi, siyah/mavi renkte, yapışması iyi, monoklinik kristalin fazda ZrO_2 oluşumunu sağlar. Oksidasyon gereğinden fazla uygulanırsa, oksit katmanı beyazlaşarak taban malzemeden ayrılmaya ve beyazlaşmaya başlar[5].

Arzu edilen mavi/siyah 1-5 μ 'luk bir ZrO_2 katmanının oluşumu için, oksitlenecek malzemeyi hava sirkülasyonlu bir fırında, 1000°F (550°C)'da 3 saat tutmak yeterlidir. Bu koşullarda yapılan bir oksidasyon işlemiyle Zircadyne 705 alaşımı üzerinde 4-5 μ m kalınlığında ZrO_2 katmanı oluşturulabilmektedir[5].

Tuz banyosunda da, benzer koşullarda yapılan oksidasyon işlemi, mavi/siyah ZrO_2 katmanının oluşumunu sağlar. Tuz banyosu, klorürler, siyanürler ve nitratlardan oluşmaktadır. Oksitleyici olarakta ağırlıkça %5 sodyum karbonat eklenir[5].

İn-situ oksidasyon yöntemiyle metalik protezlere uygulanan kaplamalar, aşınma ve korozyon direncinin yüksek olması gerektiği ortopedik protezlerin eklem oluşturan bileşenlerinde uygulanırlar[5].

Sol-Jel ve plazma püskürtme gibi yöntemlerle üretilen ZrO_2 kaplamalarda amaç, protezin kemikle tamasta olan parçaları yüzeyinde poroz kaplamalar elde ederek, kemik dokusunun bu poroz kaplamalar yüzeyinde büyümesini sağlamaktır. Poroz ZrO_2 kaplamalar yüzeyine yine bu yöntemlerle uygulanan kalsiyum fosfat esaslı hidroksiapatit kaplamalar, bu doku büyümesini hızlandırabilir[5,18].

3.1.2.1. ZrO_2 Kaplamaların Aşınma Özellikleri

Ortopedik protezlerin eklem oluşturan bileşenlerine aşınma ve korozyondan korunma amacıyla uygulanan ZrO_2 kaplamaların üstün aşınma dirençleri, Davidson'un ÇYYPE şeritlere karşı yaptığı kazımalı aşınma testinden de açıkça görülmektedir. Davidson deneyinde, Zr temelli alaşım üzerinde oksidasyon yoluyla oluşturulmuş monoklinik ZrO_2 'ı, TiN kaplı Ti6Al4V ve kaplamasız Co-Cr-Mo pinleri, ÇYYPE şeritlere karşı çalıştırmış ve deney sonunda ZrO_2 yüzeyinin ortalama sürtünme katsayısının 0.03, TiN kaplı Ti6Al4V ve Co-Cr-Mo yüzeylerinin ise 0.08 olduğunu tespit etmiştir. Bunun yanında, ZrO_2 yüzeyine karşı çalışan ÇYYPE şeritte meydana gelen aşınma hacmide, diğer malzemelerin ÇYYPE şeritte neden oldukları aşınma hacminden yaklaşık 3 kat daha azdır. Bu sonuçlar, ZrO_2 yüzeylerin ne kadar üstün sürtünme ve aşınma

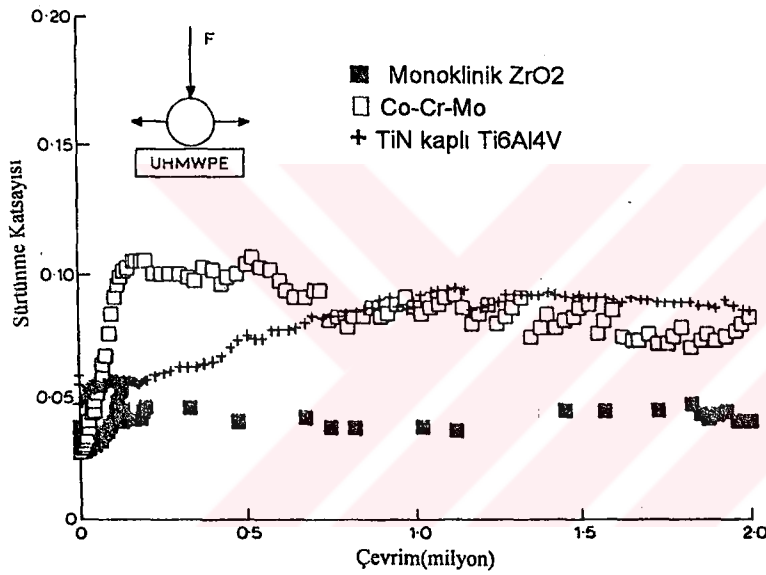
özelliklerine sahip olduğunu göstermektedir. Deney koşulları ve deney sonucunda elde edilen sürtünme-zaman diagramı Şekil 3.2’de gösterilmektedir[5].

Deney Koşulları

ÇYYPE şerit-Seramik/metal pinler

Kontakt gerilmesi:27.5MPa

Sulu ortam



Şekil 3.2. ÇYYPE şerit ile Co alaşımı, ZrO₂ ve TiN kaplı pimler arasındaki sürtünme katsayısı/mesafe eğrileri.

3.1.3. EBK Kaplamalar

EBK kaplamalar, ortopedik metalik implant malzemelerin yüzey modifikasyonları için umut vaadeden kaplamalardır ve endüstriyel uygulaması henüz sınırlıda olsa günümüzde birkaç firma tarafından üretilmektedir. İnert olmaları ve üstün aşınma/sürtünme özellikleriyle, ortopedik eklem protezlerinin aşınma ve korozyon direncinin yüksek olmasının gerektiği eklem oluşturan bileşenlerinde rahatlıkla uygulanabileceği düşünülen kaplamalardır[8, 17, 26].

TiN kaplamaların kristalografik özelliklerinin aksine ark-FBB tekniğiyle üretilen EBK kaplamaların yüzeyleri çok daha düzdür. Bununla birlikte, yapışma mukavemetleri, kaplamalardaki yüksek gerilmelerden ötürü kaplamanın kalkmasını ve dökülmesini önlemek üzere Cr, Mo, Si gibi karbür yapıcı ara-filmlemlerle iyileştirilmelidir. Kaplama sertliği çok geniş bir aralıkta değişir ve hava ortamındaki sürtünme özellikleri çok iyidir. Sulu ortamda ÇYYPE'ye karşı sürtünme davranışı halen bilimsel araştırma düzeyinde olsa da, sonuçlar umut vaatetmektedir[8].

EBK kaplamalar, 316-L, Ti6Al4V gibi konvansiyonel metalik implant malzemelere değişik yöntemlerle uygulanabilmektedir. EBK kaplama yöntemleri;

- İyon bombardımanı destekli kaplama (IBAD)
- Plazma destekli KBB (PACVD)
- Ark-FBB

olarak sıralanabilir[8,17, 26,27].

IBAD prosesiyle EBK kaplamaların üretilmesi için, grafit katotlar Ar^+ gibi asal gaz iyonlarıyla taban malzemeye uygulanan negatif voltajın etkisiyle taban malzemeye doğru giderek kaplanırlarken, oluşan kaplama ayrı bir iyon kaynağından CH_4^+ iyonlarıyla bombardımana tabi tutulur. EBK kaplamaların yapışma özelliklerini bir arayüzey oluşturma yoluyla geliştirmek amacıyla kaplamaya geçilmeden, ortalama 100 nm kalınlığında Cr, Si ya da karbür yapıcı başka bir malzemede taban malzeme yüzeyine kaplanır[26,27].

PACVD yönteminde, vakum altındaki ortama verilen hidrokarbonlar, negatif r.f potansiyel uygulanan taban malzeme etrafını plazma halinde sararlar ve EBK kaplamayı teşkil ederler[17].

3.1.3.1. EBK Kaplamaların Aşınma Özellikleri

Davidson ve arkadaşları, reciprocating test cihazında Ringer çözeltisi içinde PMMA pinlere karşı kaplanmış ve kaplanmamış metal diskleri aşınma deneyine tabi tutmuş Tablo 3.3'deki sonuçları elde etmiştir. Deney düzeneği ise, Şekil 3.3'de gösterilmiştir. Tablo 3.4'de ise, kaplamalı ve kaplamasız çeşitli metalik implant malzemelerin

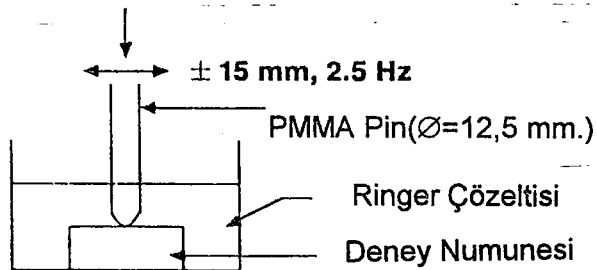
5.6MPa'lık kontakt gerilmesinde bovine serum içerisinde ÇYYPE pinlere karşı elde edilen kinetik sürtünme değerleri gösterilmektedir[8].

Tablo 3.3. 1 milyon çevrim sonucunda çeşitli metal ve seramik kaplamaların PMMA abrazyon test sonuçları.

Malzeme	Kaplama	Başlangıç Ra(μ)	Sonuç Ra(μ)	Aşınma izi derinliği(μ)
Ti6Al4V	-	0.06	4.15	27.5
Ti6Al4V	N* imp.	0.05	3.30	30.5
Co-Cr-Mo	-	0.05	0.13	0.8
316-L	-	0.06	0.80	48.0
Ti6Al4V	TiN	0.05	0.08	0.50
Ti6Al4V	EBK	0.02	0.16	0.3*
Zr	ZrO ₂	0.02	0.02*	0*
ZrO ₂	-	0.02	0.02*	0*

* 10 milyon çevrim

Yük=2,5 kg.



Şekil 3.3. PMMA reciprocating abrazyon deney düzeneği.

Tablo 3.4. Çeşitli yüzeylerin ÇYYPE'ye karşı kinetik sürtünme değerleri.

Malzeme	Kaplama	Ra(μ)	Su	Serum
Ti6Al4V	-	0.02	0.044	0.055
Co-Cr-Mo	-	0.03	0.056	0.067
316-L	-	0.05	0.044	0.056
Ti6Al4V	TiN	0.05	0.067	0.078
Ti6Al4V	EBK	0.02	0.044	0.056
Zr	ZrO ₂	0.12	0.044	0.061

3.2. Aktif Kaplamalar

Ortopedik protezlerin, stem gibi kemikle temas eden kısımlarına uygulanan aktif kaplamalarda amaç, temas edilen kemik dokusuyla bağ oluşturmak ve kaplama yüzeyinde doku büyümesini sağlamaktır[18,28].

Bu iş için öncelikle, Ti6Al4V alaşımından metal implantlar üzerine saf Ti ve yine Ti6Al4V alaşımı gibi poroz kaplamalar uygulanıyordu. Daha sonra, kaplama yüzeyinde doku büyümesini hızlandırmak amacıyla bu poroz metal kaplamaların üzerine yine poroz yapıda, ancak biyouygunluğu çok daha yüksek hidroksiapatit ve izotropik karbon kaplamalar uygulanmaya başlandı. Bu kaplamaların poroz yapıda olmalarının istenmesinin nedeni, çevresindeki dokuyla olan temas yüzeyinin artmasıdır. Poroz metal kaplamalar ve bu kaplamalar üzerine doku büyümesini hızlandırmak üzere uygulanan hidroksiapatit ve izotropik karbon kaplamalar, sol-jel, plazma püskürtme, sıçratma teknikleri ve KBB teknikleriyle üretilebilmektedir[18,28].

3.3. İyon İmplantasyonu

İyon implantasyonu çok yüksek vakum altında çeşitli elementlerin iyonlarının 50-1000keV'luk enerji aralıklarında hızlandırılarak katı bir malzemenin yüzeyine gömülmesi işlemidir. İyon implantasyonu son yıllarda biyomedikal uygulamalarda yaygın bir şekilde kullanılan bir yüzey modifikasyon yöntemidir[29].

Ortopedik metalik implant malzemeler arasında Ti6Al4V alaşımının, arzu edilen birçok mekanik özelliğe sahip olmasına rağmen, diğer alaşımlara göre düşük bir abrazyon aşınma direnci vardır. Ti alaşımlarının vazgeçilmez üstün mekanik özelliklerinden ötürü araştırmacılar, Ti alaşımlarının aşınma dirençlerini artırmak üzere çeşitli yüzey modifikasyon yöntemleri üzerinde durmuşlardır. Geçtiğimiz yıllarda, N iyonu implantasyonu ile yüzey modifikasyonları umut vaadeden sonuçlar vermiş ve Ti alaşımlarının aşınma destekli korozyon direncini geliştirdiği tespit edilmiştir[22,30].

Uygun parametrelerle Ti6Al4V alaşımına uygulanan iyon implantasyonları, polimerlere karşı aşınma dayanımını artırmaktadır. Bileşenler arasında, Ti6Al4V'dan kopan partiküllerin mevcut ortamda oksitlenmesiyle oluşan oksitlerin önlenmesiyle beraber, sürtünmede azalmaktadır. N ve C gibi iyonların implantasyonu ile Ti6Al4V üzerinde oluşan TiC ve TiN tabakaları alaşımın abrazyon aşınma dayanımını artırarak çizik oluşumunu önlerken, karşıt malzeme ÇYYPE aşınmasını da azaltmış olurlar[30].

N, C gibi iyonların haricinde, Pt, Au, Pd, Ir gibi asil metal iyonlarının implantasyonu ile, Ti6Al4V üzerinde Ti'ca zengin Ti₄Pd, Ti₃Ir, Ti₃Au gibi intermetalik tabakalarda oluşturulabilmektedir. Bu tabakalarında, Ti alaşımı yüzeyinden oksit partiküllerinin ayrılmasını önlediği bilinmektedir[30].

Schmidt, pim üzerinde disk deney cihazında, Ringer çözeltisi içerisinde 3.3 Mpa kontakt basıncı, 5N yük koşullarında 20 saat süren deneyinde, PMMA pinlere karşı çeşitli iyonlarla implantasyona tabi tutulmuş Ti6Al4V ve implante edilmemiş Ti6Al4V disklerin aşınma performanslarını karşılaştırmış ve işlenmemiş Ti6Al4V disklerin pin üzerinde titanyum oksitlerin neden olduğu siyah bir renklenmeye yol açtığını ve bileşenler arasındaki sürtünme katsayısının 0.5'i aştığını gözlemiştir. C ve N iyonlarıyla implante edilmiş Ti6Al4V diskte ise, 50000 dönüş sonucunda disk üzerinde çizik oluşmadığını tespit etmiştir. Pin ve disk arasındaki sürtünme katsayısı ise, 0.35'in altındadır[30].

McKellop'un eklem simülatöründe yaptığı deneylerde ise, Ti6Al4V toplara uygulanan iyon implantasyonunun, ÇYYPE soketlerdeki aşınmayı azaltmadığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte, Ti6Al4V'un abrazif aşınmaya karşı olan direncinin arttığı gözlenmiştir. Bunun yanında, metal iyon salınımı, implantasyonun etkisiyle azaltılmıştır[22].



4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

ZrO₂ kaplı 316-L paslanmaz çeliklerin implant amaçlı kullanım potansiyelinin araştırılmasının hedeflendiği bu çalışmada yapılan deneyler 3 grup altında toplanabilir.

- ZrO₂ kaplı 316-L üretimi. ZrO₂ kaplama üretiminde 316-L numunelerin Zr kaplandıktan sonra oksitlenmesiyle gerçekleştirilmesi yoluna gidilmiştir. ZrO₂'nin yalıtkan olması nedeniyle katodik ark FBB tekniğiyle direkt kaplama yoluyla üretiminde, oksijenin vakum sistemlerinde kullanılamaması gibi güçlükler ile karşılaşilmektedir. Kütlesel Zr'un oksitlenerek ZrO₂ oluşturulmasına yönelik 1991 yılında alınmış bir patentte mevcuttur[5].
- Kaplı numunelerin yüzey özelliklerinin karakterizasyon deneyleri. Bu deneyler, kalınlık ölçümü amacıyla kırık yüzeyden taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemeleri, yüzey pürüzlülüğünü belirlemek amacıyla profilometrik incelemeler, kaplamanın taban malzemeye yapışma oranının tayini için çizik deneyleri, kaplamanın sertliğini tespit etmek amacıyla dinamik ultra mikrosertlik deneyleri ve kaplamanın faz yapısının tayini için X-ışınları incelemeleri olarak sıralanabilir.
- ZrO₂ ve TiN kaplı 316-L ve kaplamasız 316-L numunelerin, sürtünme davranışlarını karşılaştırmak üzere yapılan pim üzerinde disk aşınma deneyleri. Aşınma deneylerinde bir grup katodik ark FBB ve fırında oksidasyon işlemleriyle ZrO₂ kaplı 316-L, yine katodik ark FBB tekniğiyle TiN kaplı 316-L, yttria ile stabilize edilmiş kütlesel ZrO₂ ve kaplamasız 316-L numunelerin, çok yüksek yoğunluklu polietilen (ÇYYPE) toplara karşı pim üzerinde disk deney cihazında 9 g/l NaCl çözeltisi içerisinde aşınma davranışları karakterize edilmiş ve karşılaştırılmıştır. ÇYYPE toplara karşı yapılan aşınma deneylerinin çözelti içerisinde yapılmasının nedeni, implantasyon amacıyla kullanılan 316-L, ZrO₂ ve TiN gibi malzemelerin insan vücudu içerisinde maruz kalacakları vücut sıvısı ortamını yaratmaktır. Pim üzerinde diskte ÇYYPE toplara karşı 9 g/l NaCl çözeltisi içerisinde yapılan deneylerden önce, ZrO₂ kaplamaların genel aşınma ve sürtünme davranışlarını belirlemek amacıyla, yine pim üzerinde disk deney

cihazında kuru ortamda Al_2O_3 toplara karşı aşınma deneyleri yapılmış ve kaplamasız 316-L'yle karşılaştırılmıştır.

4.1. Deneylerin Yapılışı

4.1.1. Numune Hazırlama

Taban malzemesi olarak 24mm çapında 316-L ostenitik paslanmaz çelikten silindirik numuneler kullanılmıştır. Numunelerin yüzeyleri ayna parlaklığında olduğundan herhangi bir parlatma işlemi yapılmamıştır. Kaplamaya geçmeden önce tüm numuneler ksilen çözeltisi ve asetonda temizlenmiştir. ZrO_2 kaplamalar, 316-L numunelerin katodik ark FBB cihazında Tablo 4.1'de verilen parametrelerle Zr kaplanmasından sonra, kaplı numunelerin yine Tablo 4.1'de verilen belirli süre ve sıcaklıklarda oksitlenmesiyle oluşturulmuşlardır. Kaplamaya geçilmeden önce vakum odası içerisindeki numunelere 5 dakika süreyle $-1000V$ 'luk Bias voltajıyla temizleme ve ısıtma işlemi gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.1. ZrO_2 oluşumu için uygulanan Zr kaplama ve oksidasyon işlemleri parametreleri.

Kaplama Süresi(dk)	Katot Akımı(A)	Bias Voltajı(V)	Kaplama Sıcaklığı($^{\circ}C$)	Kaplama Basıncı (Torr)	Oksidasyon süresi ve sıcaklığı (saat, $^{\circ}C$)
30	120	-150	420	$3 \cdot 10^{-5}$	1, 550

Zr kaplamaların oksidasyon işleminde kullanılan süre ve sıcaklık parametreleri Davidson'un patentinde[5] belirtilenlere uygun olarak seçilmiştir.

4.1.2. Kalınlık Ölçüm Deneyi

ZrO_2 kaplamaların kalınlığı, laboratuarda mevcut Wirtz Buehler calotest kalınlık ölçüm cihazıyla, ZrO_2 katmanının altındaki yumuşak Zr tabakasının sıvanması nedeniyle belirlenememiştir. Bu nedenle kaplama kalınlığını belirlemek amacıyla, ince silisyum plakalar numunelerle aynı koşullarda Zr kaplanmış ve oksitlenmişlerdir. Daha sonra bu silisyum plakaların kırık yüzeylerine yapılan SEM incelemelerinde kaplama kalınlığı belirlenmiştir.

4.1.3. Mikrosertlik Deneyi

Kaplamaların sertlikleri, Fischer H100 XYPROG dinamik ultra mikrosertlik cihazı ile yapılmıştır. Ark-FBB tekniğiyle üretilen kaplamaların kalınlıklarının genellikle mikron boyutunda olması, bu kaplamaların sertliklerinin belirlenmesinde klasik sertlik ölçüm cihazlarının kullanılmasını imkansız kılmaktadır. Kaplama sertliğinin taban malzemenin sertliğinden etkilenmemesi için, oluşturulan izin kaplama kalınlığının 1/10'unu aşmaması gerekmektedir. Kullanılan dinamik mikrosertlik cihazı, uygulanan yüke bağlı olarak ucun battığı derinliği de göstermektedir. ZrO_2 kaplamalara yapılan sertlik ölçümlerinde yük, Vickers ucuyla 60 kademede ve 0.1'er saniyelik aralıklarla uygulanmış ve aynı kademe ve aralıklarla geri boşaltılmıştır. Deney sonucunda sertlik haricinde kaplamanın elastik modül değerinin tespiti de mümkündür. Sertlik değerlendirmeleri, 2 numunenin ölçümünün ortalaması alınarak yapılmıştır. Her ölçümde numuneler üzerinde 19 noktadan sertlik ölçümü alınmıştır. Deneylerde, 6 ve 11mN'luk iki farklı yük kullanılmıştır.

4.1.4. Çizik Deneyi

ZrO_2 kaplı numunelerin taban malzemeye olan yapışmalarını tayin etmek üzere yapılan çizik deneyleri IPA Scratch Tester çizik test cihazı ile yapılmıştır. Çizik testi, test edilen numune yatay olarak hareket ettirilirken genellikle Rockwell C ucuyla belirli hızlarda yüzeyde çizik oluşturulmasına dayanır. Yüzeyde kabul edilebilir bir hasarın olduğu kritik yük (L_c) tespit edilir ve bu yükte kaplamanın taban malzemeye olan yapışma mukavemeti hakkında bir fikir verir. Bu kritik yük iki kısma ayrılabilir. Kaplamada ilk kalkmaların başladığı birinci kritik yük (L_{c1}) ve tamamen tabana ulaşıldığı ikinci kritik yük (L_{c2}). Deney esnasında numune üzerindeki mekanik titreşimleri elektrik sinyaline dönüştüren bir algılayıcı sistemiyle elde edilen akustik emisyon sinyalleri ve sürtünme kuvveti dinamik olarak kaydedilir. Akustik emisyon sinyallerinin şiddeti, kaplamanın çatlamasıyla beraber artar. Deneylerde uç çapı 200 μ m olan Rockwell C ucu kullanılmıştır. Deneyler sonucunda gözlenen kritik yük değerleri 15 deneyin ortalaması alınarak elde edilmiştir. Deney parametreleri Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2. Çizik deneyinde uygulanan parametreler.

Maks.Yük(N)	Yükleme Hızı(N/dak.)	İlerleme Hızı(mm/dak.)	İz uzunluğu(mm)
70	100	15	10

4.1.5. Yüzey Pürüzlülüğü Deneyi

Yüzey pürüzlülüğü ölçümü için Perthen Perthometer S8P marka profilometre kullanılmıştır. Bu cihazda, mekanik bir uç numune yüzeyi boyunca temas ederek ilerlerken, girinti ve çıkıntılardan geçerek yüzeyin profilinin çıkarılması sağlanır. Optik ucun kullanılması durumunda numuneyle temas söz konusu değildir. Ölçüm sonucunda maksimum girinti ve çıkıntı yüksekliği (Rz) ile ucun numune yüzeyinde hareket ettirildiği mesafe boyunca girinti ve çıkıntıların ortalaması (Ra) değerleri elde edilir.

Pürüzlülük ölçümlerinden, ZrO₂ kaplı numunelerin yüzey pürüzlülüğünün belirlenmesinde ve Al₂O₃ topa karşı aşındırılan kaplamasız 316-L numunelerin aşınma izlerinin incelenmesinde yararlanılmıştır.

4.1.6. X-Işınları İncelemeleri

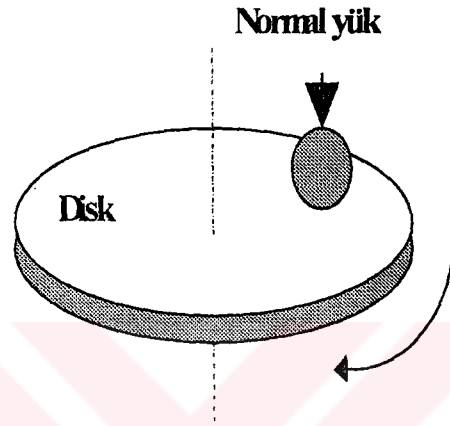
X-ışınları incelemeleri için Philips PW 3710 marka X-ışınları difraktometresi kullanılmıştır. 0.5°'lik giriş açısı ve Cu K α radyasyonu kullanılarak ZrO₂ kaplamaların faz analizi gerçekleştirilmiştir.

4.1.7. Aşınma Deneyleri

Aşınma deneyleri için pim üzerinde disk deney cihazı kullanılmıştır. Pim ya da top sabit olarak dururken, bir motor sayesinde dönen tablaya çift taraflı bantla yapıştırılan disk dönmektedir. Pim ya da top ile disk arasındaki bu hareket esnasındaki sürtünme kuvveti ve sürtünme katsayısı algılayıcılar vasıtasıyla tespit edilmektedir. Şekil 4.1'de sistemin mekanizması gösterilmektedir.

Polimer topların kullanıldığı aşınma deneyleri için 4 tür numune kullanılmıştır ve ZrO₂ kaplı 316-L numunelerin aşınma performansı, kaplamasız 316-L ve TiN kaplı

316-L numunelerle karşılaştırılmıştır. Bir kütleli ZrO_2 diskte, ZrO_2 kaplamaların sürtünme davranışının karşılaştırılması amacıyla kullanılmıştır. Deneyler çeşitli süre ve yüklerde 9 g/l NaCl çözeltisi içerisinde yapılmıştır. Tablo 4.3-4.5 arasında, bu 3 tür numunenin aşınma parametreleri gösterilmiştir. Tablolarda deneyler, yapılan deney sayısına göre ZrO_2 -1... ZrO_2 -6*, TiN-1 ve 316L-1 ve 316L-2 olarak kodlanmıştır.



Şekil 4.1. Pim üzerinde disk cihazında dönen disk ve hareketsiz top bileşenleri.

Tablo 4.3. ZrO_2 kaplı 316-L disklerin ve kütleli ZrO_2 'nin ÇYYPE toplara karşı yapılan aşınma deneyi koşulları.

Deneyler	Çizgisel hız(m/s)	Yük(N) ve Kontakt Basıncı(Mpa)	Mesafe(m)	Süre(saat)	Ortam
ZrO_2 -1	0.05	2, 21	3100 (± 34 m)	17.4	9 g/l NaCl
ZrO_2 -2	0.05	1, 17	2150 (± 5)	12.0	9 g/l NaCl
ZrO_2 -3	0.05	1, 17	1500 (± 15 m)	8.1	9 g/l NaCl
ZrO_2 -4*	0.05	1, 17	3100 (± 34 m)	17.4	9 g/l NaCl
ZrO_2 -5*	0.05	2, 21	3100 (± 34 m)	17.4	9 g/l NaCl
ZrO_2 -6*	0.05	2, 21	1500(± 34 m)	8.1	9 g/l NaCl
Kütleli ZrO_2	0.05	2, 21	500	2.8	9 g/l NaCl

* Kaplamadan sonra 4000 no zımparayla, pürüzlülükler azaltılmıştır.

Tablo 4.4. Kaplamasız 316-L disklerin ÇYYPE toplara karşı yapılan aşınma deneyi koşulları.

Deneyler	Çizgisel hız(m/s)	Yük(N) ve Kontakt Basıncı(MPa)	Mesafe(m)	Süre(saat)	Ortam
316L-1	0.05	2, 21	3100 (± 34)	17.1	9 g/l NaCl
316L-2	0.05	2, 21	2500 (± 5)	13.9	9 g/l NaCl

Tablo 4.5. TiN kaplı 316-L disklerin ÇYYPE toplara karşı yapılan aşınma deneyi koşulları.

Deneyler	Çizgisel Hız(m/s)	Yük(N) ve Kontakt Basıncı(Mpa)	Mesafe(m)	Süre(saat)	Ortam
TiN-1	0.05	2, 21	3100 (± 34)	17.4	9 g/l NaCl

ZrO₂ kaplamaların genel aşınma dayanımlarını tespit etmek üzere, pim üzerinde disk deney cihazında Al₂O₃ toplara karşı aşınma deneyleri yapılmış ve kaplamasız 316-L numunelerle karşılaştırılmıştır. Tablo 4.6'da, aşınma deneyi parametreleri gösterilmiştir. Deneyler ZrO₂-1 ve 2 ile 316L-1 ve 316L-2 olarak kodlanmıştır.

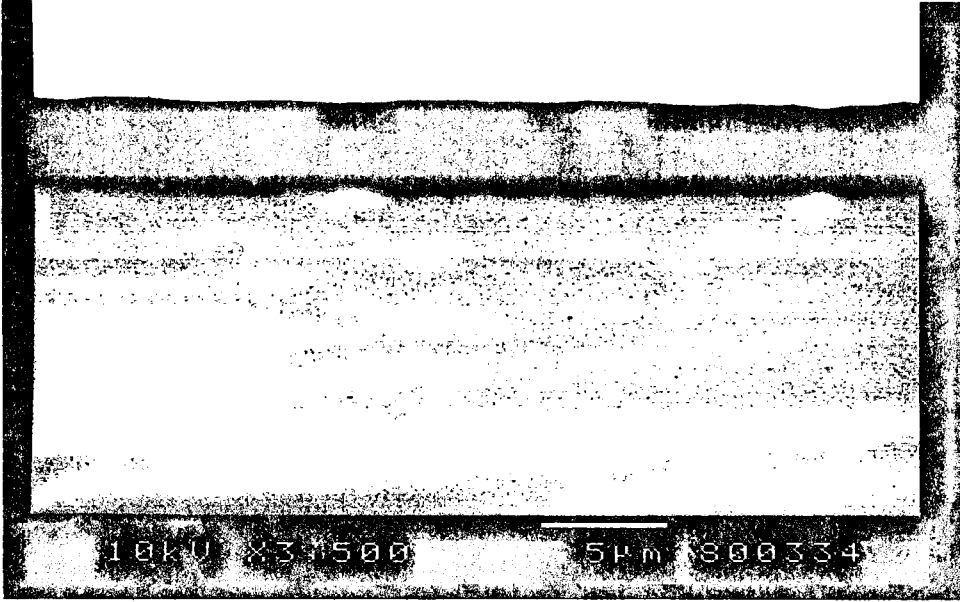
Tablo 4.6. ZrO₂ kaplı ve kaplamasız 316-L disklerin, Al₂O₃ toplara karşı yapılan aşınma deneyi koşulları.

Deneyler	Çizgisel Hız(m/s)	Yük(N) ve Kontakt Basıncı(MPa)	Mesafe(m)	Süre(sn)	Ortam
ZrO ₂ -1	0.05	1, 369	500	10000	Hava
ZrO ₂ -2	0.05	2, 455	500	10000	Hava
316L-1	0.05	1, 369	500	10000	Hava
316L-2	0.05	2, 455	500	10000	Hava

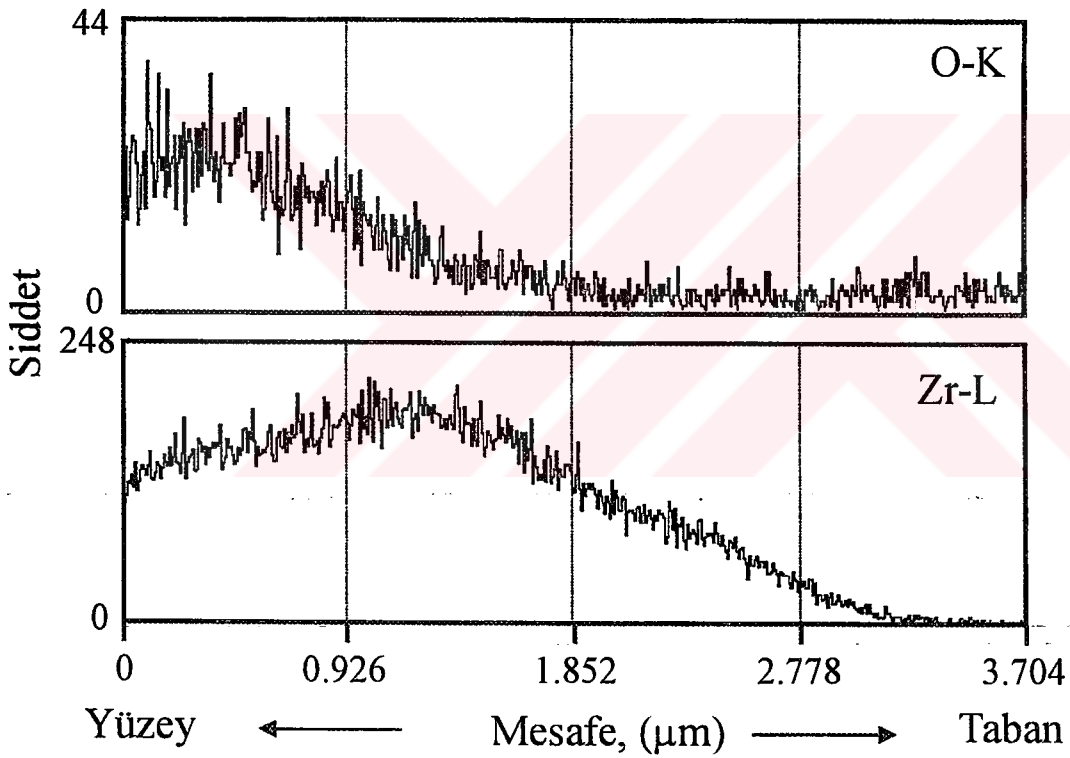
4.2. Deney Sonuçları

4.2.1. Kalınlık Ölçüm Deneyi

Yüzeydeki ince ZrO₂ katmanının aşınmasının ardından arda kalan Zr tabakasının taban malzemeye sıvanması nedeniyle, Calotest cihazıyla kalınlık ölçülemedi. Ark-FBB cihazına 316-L numunelerle beraber konan ince Si plakalar, Zr kaplanmış ve yine 316-L numunelerle beraber aynı koşullarda oksitlenmeye tabi tutulmuştur. Bu şekilde yüzeyleri ZrO₂ kaplanan Si plakalar kırılmış ve kırık yüzeylerine kesitten SEM ile bakılması suretiyle Si plaka üzerindeki katmanın kalınlığının 3 µm olduğu tespit edilmiştir. SEM’de Si plakanın kesidinden alınan çizgi analizinde ise, ZrO₂ katmanının yaklaşık 1µm civarında bir kalınlığa sahip olduğu görülmüştür. Geri kalan 2µm’luk katman ise Zr ve Si katmanından ibarettir. Kalınlık ölçümleri ve SEM analizlerinden oksitleme işleminin, ark-FBB tekniğiyle kaplanan Zr filminin tamamen oksitlenmediğini göstermiştir. Şekil 4.2’de Si plakanın üzerindeki kaplama (Zr+ZrO₂) görülmektedir. Şekil 4.3’deyse, Si tabakanın kırık yüzeyinden alınan çizgi analizi gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Si tabaka üzerindeki ZrO_2 kaplamanın SEM’de çekilmiş fotoğrafı.



Şekil 4.3. Si plakanın kırık yüzeyinden alınan Zr ve O çizgi analizi.

4.2.2. Mikrosertlik Deneyi

Mikrosertlik deneylerinde ölçümler, kaplama kalınlıklarının SEM incelemeleri sonucu belirlenmesinden sonra yapılmıştır. Elde edilen sertlik değerleri, kütleli ZrO_2 sertliğine ($1200-1500 \text{ kg/mm}^2$) oldukça yakındır. Ölçülen sertlik değerleri ve elastisite modülleri Tablo 4.7’de gösterilmiştir. Elastisite modülleri, deneyler

sonucunda sertlik değerleriyle birlikte verilen $E/1-\nu^2$ değerinden belirlenmiştir. ZrO₂ kaplamanın ν değeri olarak 0.32 alınmıştır. ZrO₂-1 ve ZrO₂-2 ZrO₂ kaplı iki farklı numuneyi belirtmektedir. Her iki numuneden de, tabloda belirtilen yüklerde 19 noktadan sertlik ölçümü yapılmış ve ortalamaları alınmıştır.

Tablo 4.7. ZrO₂ kaplamaların mikrosertlik deneyleri ile elde edilen sertlik ve elastisite modül değerleri.

Deneyler	Yük (mN)	Sertlik (N/mm ²)	Elastisite Modülü(GPa)
ZrO ₂ -1	6	11450	139.13
ZrO ₂ -2	11	14576	140.02

4.2.3. Çizik Deneyi

Çizik deneyinde kritik yük, akustik emisyon sinyalleri, sürtünme kuvveti ve optik mikroskop incelemeleri sonucunda belirlenmiştir. Çizik testiyle ZrO_2 kaplamalar üzerinde oluşturulan çiziklerin optik mikroskop incelemelerinde iz kenarlarında dökülmeye rastlanmamıştır. Tablo 4.8’de, diğerleriyle aynı koşullarda üretilmiş ZrO_2 kaplı diskin çizik deneyi sonucu elde edilen çeşitli kritik yük ($Lc1$ ve $Lc2$) değerleri gösterilmiştir.

Tablo 4.8. Çizik testi ile belirlenen kritik yük değerleri

Deneyler	Lc1(N)	Lc2(N)
ZrO ₂ -1	14-21	28-35
ZrO ₂ -2	17-21	49-52
ZrO ₂ -3	14-21	42-45
ZrO ₂ -4	14-21	58-63
ZrO ₂ -5	14-21	28-32

Aynı numune üzerinde yapılan çizik testi sonucunda elde edilen bu değerlerin oldukça değişken olması, kaplama esnasında gölgelenerek Zr kaplamanın, tüm

yüzey boyunca homojen olarak oluşmamış olması ya da oksidasyon kademesindeki bir homojensizlikten dolayı olabilir.

4.2.4. Yüzey Pürüzlülüğü Deneyi

Ark-FBB tekniğinin en büyük dezavantajı, droplet denilen makro sıvı partiküllerin taban malzemeye yapışarak kaplamanın yapışma direncini düşürmesi ve pürüzlülüğü artırmasıdır. Kaplamanın pürüzlülüğünün yüksek olması aşınma direncini kötü etkilemekle birlikte, bazı mekanik özelliklerinin karakterize edilmesinde de zorluklar çıkarır. Bu nedenlerden ötürü elde edilen ZrO_2 kaplamaların yüzey pürüzlülüklerinin tespiti önemlidir. Tablo 4.9' da ZrO_2 kaplı bir diskin yüzeyindeki değişik noktalardan alınan ölçümler sonucu elde edilen R_a ve R_z pürüzlülük değerleri gösterilmiştir.

Tablo 4.9. ZrO_2 kaplı 316-L diskte çeşitli noktalardan ölçülen pürüzlülük değerleri.

Deneyler	$R_a(\mu m)$	$R_z(\mu m)$
Deney-1	0.08	1.96
Deney-2	0.08	1.29
Deney-3	0.08	1.18
Deney-4	0.07	1.27
Deney-5	0.07	0.95

316-L disklerin, yüzey pürüzlülüklerinin ark-FBB cihazında Zr kaplama sonrasında, tekniğin bir gereği olarak artacağı açıktır. Bununla birlikte, kaplamadan sonraki oksidasyon kademesinin de pürüzlülük üzerinde etkisi olup olmadığının anlaşılabilmesi için, kaplamasız 316-L, Zr kaplı 316-L ve ZrO_2 kaplı 316-L numunelere çeşitli noktalarından pürüzlülük deneyi yapılmıştır (Tablo4.10). Bu deneyler sonucunda, oksidasyon kademesinin kaplamanın yüzey pürüzlülüğü üzerinde önemli bir etki oluşturmadığı gözlenmiştir.

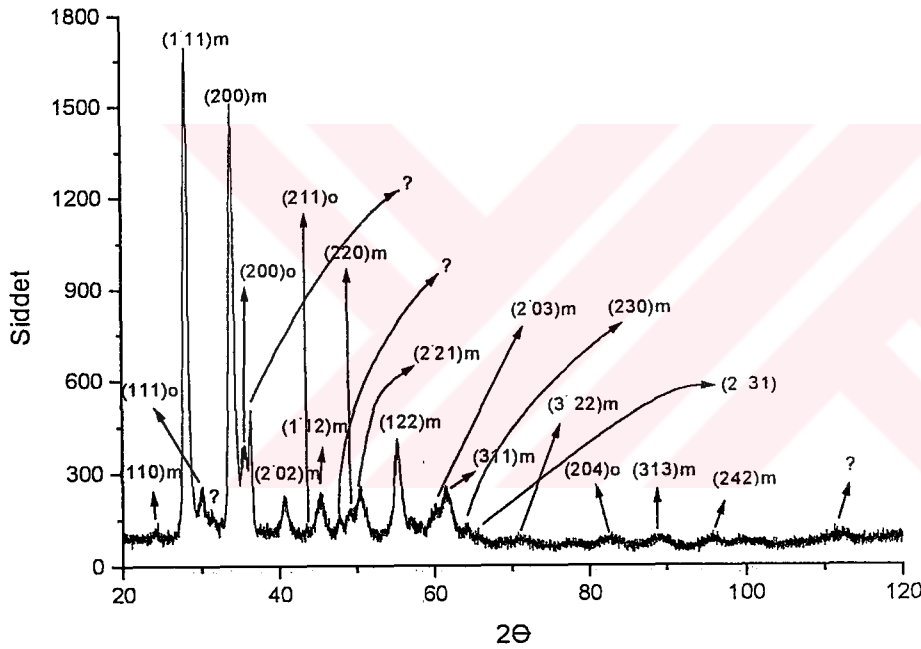
Tablo 4.10. Kaplamasız 316-L, Zr kaplı 316-L ve ZrO_2 kaplı 316-L disklerin yüzey pürüzlülüğünün karşılaştırılması.

Deneyler*	$R_a(\mu m)$	$R_z(\mu m)$
Kaplamasız 316-L	0.03	0.27
Zr kaplı 316-L	0.09	1.49
ZrO_2 kaplı 316-L	0.08	1.70

*Her numuneden 3 adet pürüzlülük değeri alınmıştır.

4.2.5. X-ışınları İncelemesi

ZrO₂ kaplı 316-L numunelere yapılan X-ışınları incelemelerinde faz yapısının hakim olarak monoklinik olduğu anlaşılmıştır. Monoklinik fazı, ZrO₂'nin oda sıcaklığında kararlı olan fazıdır. 1170°C'ye kadar bu kararlı yapısını muhafaza eder. Oksidasyonla ZrO₂ oluşturma işlemi sırasında ise, çıkılan en yüksek sıcaklık 550°C'dir. Bununla birlikte, Şekil 4.4'de gösterilmiş olan X-ışınları diyagramında çeşitli açılarda ortorombik yapıda ZrO₂ pikleri de bulunmuştur. Bu faz yapısı yarı dengeli olup, 300°C'nin üzerinde atmosferik basınçta monoklinik faza dönüşür. Diyagramda belirlenemeyen piklerde bulunmuştur.

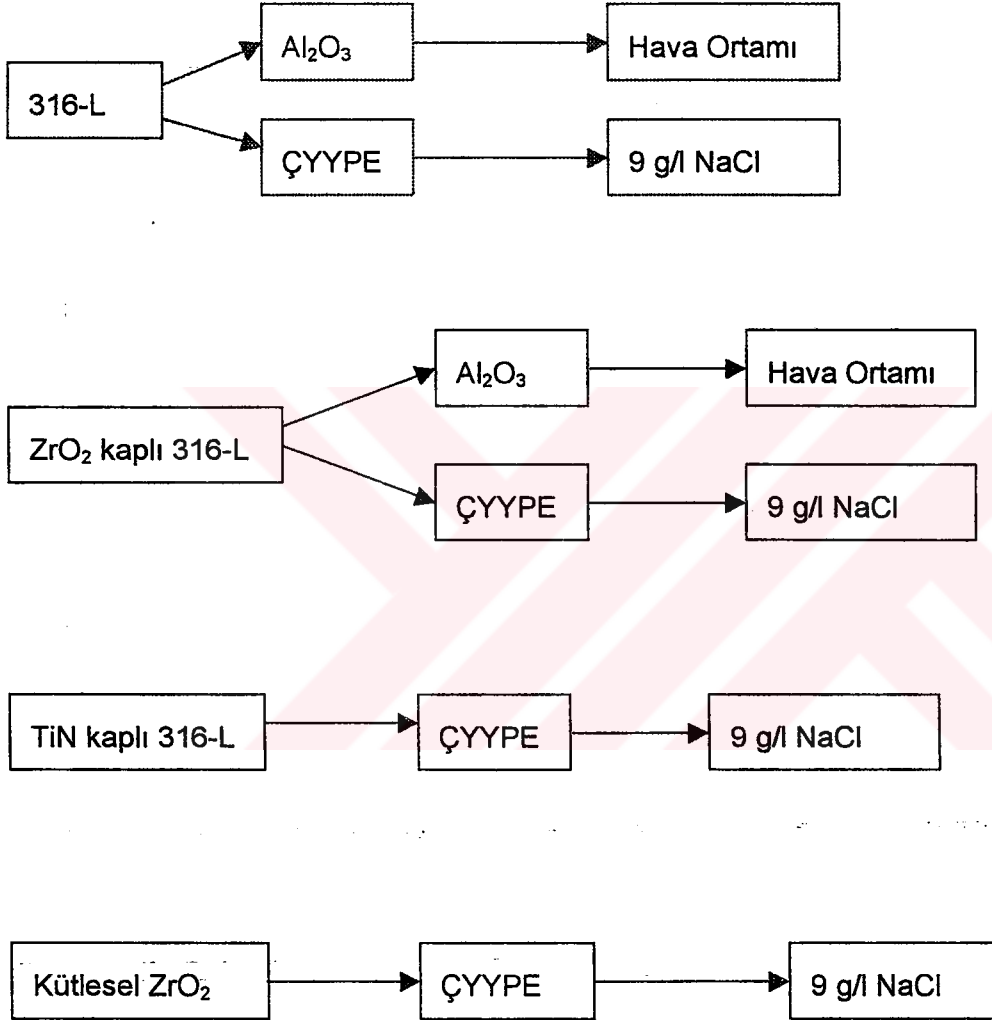


Şekil 4.4. ZrO₂ kaplı 316-L numuneye ait X-ışınları diyagramı.

4.2.6. Aşınma Deneyleri

Aşınma deneyleri sonuçları, kullanılan top bileşeni ve diskin türlerine göre sınıflandırılmıştır. Daha öncede belirtildiği gibi, aşınma deneyleri için, kaplamasız 316-L, ZrO₂ kaplı 316-L, kütleli ZrO₂ ve TiN kaplı 316-L olmak üzere toplam 4 tip disk numune ve ÇYYPE ile Al₂O₃ toplar kullanılmıştır. Öncelikle ZrO₂ kaplamaların 316-L'nin aşınma ve sürtünme davranışını ne şekilde etkilediğini belirlemek üzere pim üzerinde disk deney cihazında kuru ortamda 1 ve 2 N'da Al₂O₃ toplara karşı aşınma deneyi yapılmıştır. Daha sonra insan vücudunda implant amaçlı kullanılan

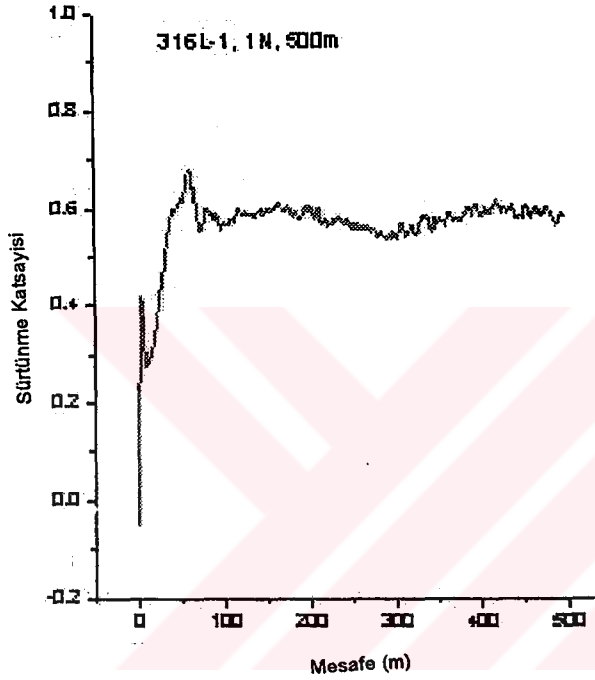
TiN kaplı 316-L, ZrO₂ kaplı 316-L, kütlesele ZrO₂ ve kaplamasız 316-L disklerin, ortopedik protezlerde genellikle birlikte eklemi oluşturdıkları ÇYYPE topa karşı, 9 g/l NaCl çözeltisinde aşınma deneylerine geçilmiş ve sürtünme katsayıları karşılaştırılmıştır. Yapılan tüm aşınma deneyleri, Şekil 4.5'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.5. Aşınma deneylerinde kullanılan malzeme ve ortamlar.

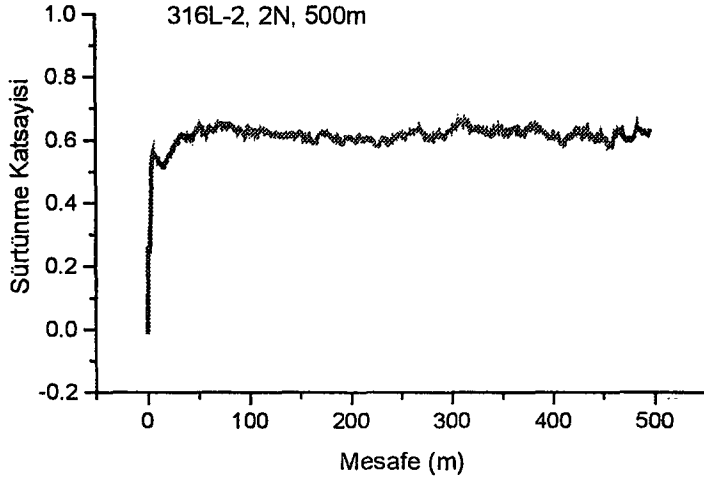
4.2.6.1. Kaplamasız 316-L Disk- Al_2O_3 Top

Kaplamasız 316-L diskin, Al_2O_3 topa karşı yapılan ilk aşınma deneyinde (316L-1) uygulanan yük 1N olup, 10000sn sürmüştür. Gidilen toplam mesafe 500m'dir. Başlangıç sürtünme katsayısı 0.4 civarındır; ilk 15m bu değer 0.3'e kadar düşmüş ve 15.metreden sonra ise, hızlı bir şekilde artarak 50. metrede 0.7'ye yükselmiş ve 75.metreden itibaren 0.6 seviyesine inerek, deneyin sonuna kadar bu konumunu korumuştur(Şekil 4.6).



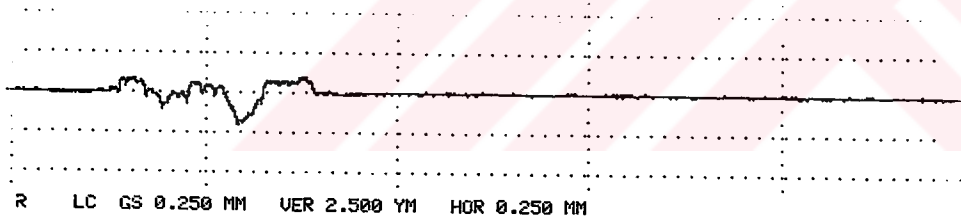
Şekil 4.6. Al_2O_3 topa karşı 1N yük altında aşındırılan kaplamasız 316-L diskin sürtünme katsayısı/mesafe eğrisi.

Kaplamasız 316-L diskin Al_2O_3 topa karşı yapılan ikinci deneyindeyse (316L-2), 2N yük uygulanmış, yine 10000sn sürmüştür ve gidilen mesafe 500m'dir. Deneyin başlangıcında sürtünme katsayısı 0.5'tir ve 50m gibi kısa bir mesafede 0.6'ya yükselerek denge değerine varmış, 500m'lik mesafe boyunca bu değerini muhafaza etmiştir(Şekil 4.7).

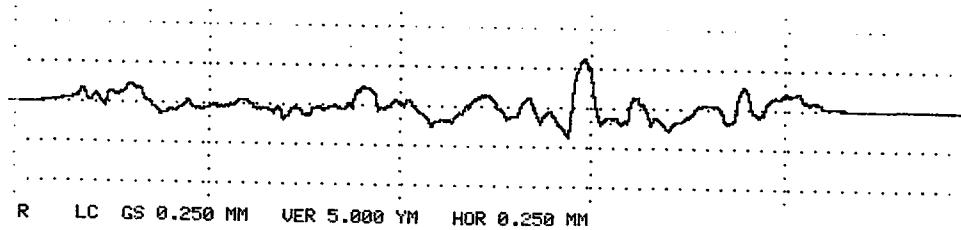


Şekil 4.7. Al_2O_3 topa karşı 2N yük altında aşındırılan kaplamasız 316L diskin sürtünme katsayısı/mesafe eğrisi.

Her iki deney sonrasında da, 316-L diskte aşınma izleri rahatlıkla görülebilmektedir. Her iki izden alınan yüzey pürüzlülüklerinde, 1N yükün uygulandığı 316L-1 deneyinde $1,5\mu m$, 2N yükün uygulandığı 316L-2 deneyindeyse $2,5\mu m$ derinliğinde izlerin oluştuğu gözlenmiştir(Şekil 4.8-4.9).



Şekil 4.8. 316L-1 no'lu deney sonucunda 316L diskte elde edilen aşınma izinin derinliğini gösteren pürüzlülük eğrisi.

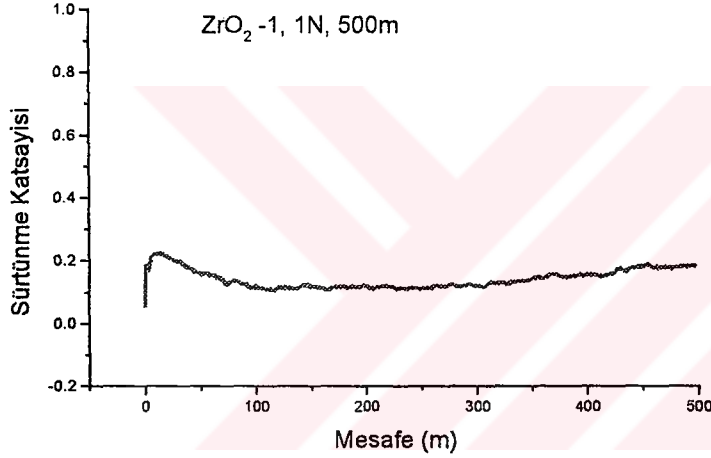


Şekil 4.9. 316L-2 no'lu deney sonucunda 316L diskte elde edilen aşınma izinin derinliğini gösteren pürüzlülük eğrisi.

İzlerin profillerinden, izlerin içinde karşıt malzemeden kopup yapışmış partiküllerin olduğu anlaşılmıştır.

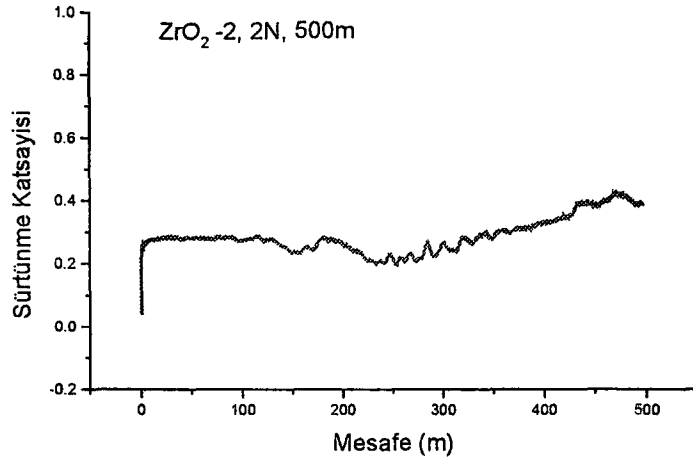
4.2.6.2. ZrO₂ Kaplı 316-L Disk-Al₂O₃ Top

ZrO₂ kaplı 316-L diskler de, kaplamasız 316-L disklerde olduğu gibi, 1 ve 2N yüklerde, 500 m'lik mesafelerde Al₂O₃ topa karşı aşındırılmışlardır. 1N'luk yükün uygulandığı ZrO₂-1 deneyinde, başlangıç sürtünme katsayısı 0.25 civarında olup, 100.metreden itibaren, dengeye ulaşp 0.13 değerine düşmüş ve 200m bu değerini koruduktan sonra 500.metrenin sonuna doğru oldukça yavaş bir şekilde 0.15'e yükselmiştir(Şekil 4.10).



Şekil 4.10. Al₂O₃ topa karşı 1N yük altında aşındırılan ZrO₂ kaplamanın sürtünme katsayısı/mesafe eğrisi.

2N yükün uygulandığı ZrO₂-2 deneyinde ise, başlangıç sürtünme katsayısı 0.27'dir, yaklaşık 10m gibi kısa bir mesafe boyunca bu değer 0.3'e yükselmiş ve 120.metreden itibaren, yüksek kontakt basıncının etkisiyle sürtünme katsayısında salınımlar artarak 500m'nin sonunda 0.4'e kadar yükselmiştir(Şekil 4.11)



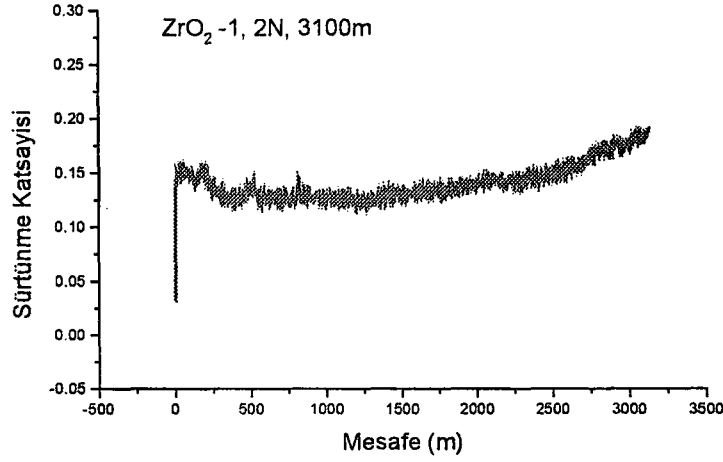
Şekil 4.11. Al₂O₃ topa karşı 2N yük altında aşındırılan ZrO₂ kaplamanın sürtünme katsayısı/mesafe eğrisi.

Al₂O₃ topa karşı yapılan 1 ve 2N'luk ZrO₂-1 ve ZrO₂-2 deneyleri sonucunda elde edilen aşınma izlerine yapılan pürüzlülük ölçümlerinde izlerin derinliği saptanamamıştır.

4.2.6.3. ZrO₂ Kaplı 316-L Disk-ÇYYPE Top

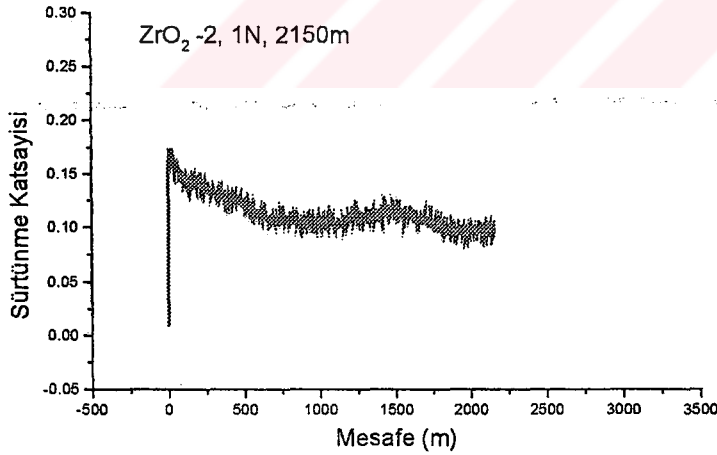
ÇYYPE toplara karşı pim üzerinde disk deney cihazında, 9 g/l NaCl çözeltisinde yapılan aşınma deneylerinde kaplamasız 316-L numuneler ile ZrO₂ ve TiN kaplı 316L numuneler kullanılmıştır. Her gruptaki numunelere 1 ve 2 N yüklerde, 1500m ve 3100m'lik deneyler uygulanmış ve bu numunelerin karşıt malzeme ÇYYPE topta meydana getirdikleri sürtünme katsayısı değerleri karşılaştırılmıştır.

ZrO₂ kaplı 316-L numunelere, ÇYYPE topa karşı uygulanan ilk aşınma deneyi (ZrO₂-1), 2N yük altında yapılmış ve 3100m sürmüştür. Başlangıç sürtünme katsayısı 0.15'ten başlamış ve yaklaşık 500m içerisinde 0.13 gibi bir değere düşerek 1000m kadar bu konumunu korumuştur. 3100m'lik deneyin sonundaki sürtünme katsayısı ise 0.20'ye ulaşmıştır(Şekil 4.12).



Şekil 4.12. ÇYYPE topa karşı 2N yük altında 9 g/l NaCl çözeltisinde aşındırılan ZrO₂ kaplı 316-L numunenin sürtünme katsayısı/mesafe eğrisi.

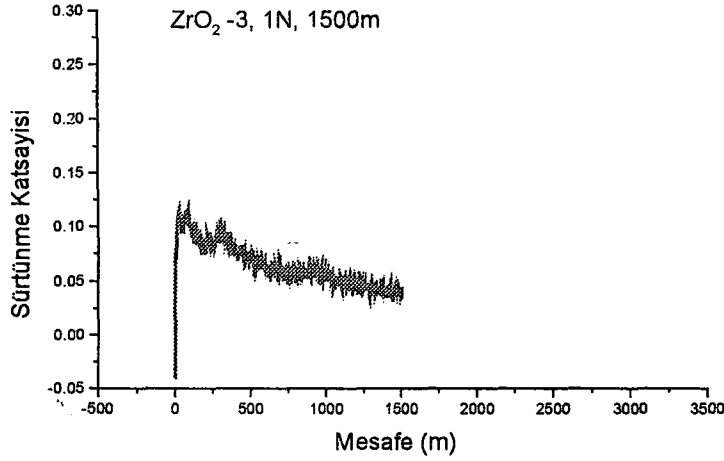
ÇYYPE toplara karşı, ZrO₂ kaplı 316-L numunelere uygulanan ikinci aşınma deneyinde (ZrO₂-2), 1N yük kullanılmış ve 2150m'lik bir mesafede deney son bulmuştur. Başlangıç sürtünme katsayısı 0.17'dir ve 1000m'lik bir mesafe boyunca 0.10'a kadar düşmüştür. 1500.metrede tekrar yükselerek 0.12'ye ulaşmıştır. Deneyin sonuna doğru ise tekrar azalma eğilimi göstermiş ve 0.10 değeri civarına düşmüştür(Şekil 4.13).



Şekil 4.13. ÇYYPE topa karşı 1N yük altında(2150m) 9 g/l NaCl çözeltisinde aşındırılan ZrO₂ kaplı 316-L numunenin sürtünme katsayısı/mesafe eğrisi.

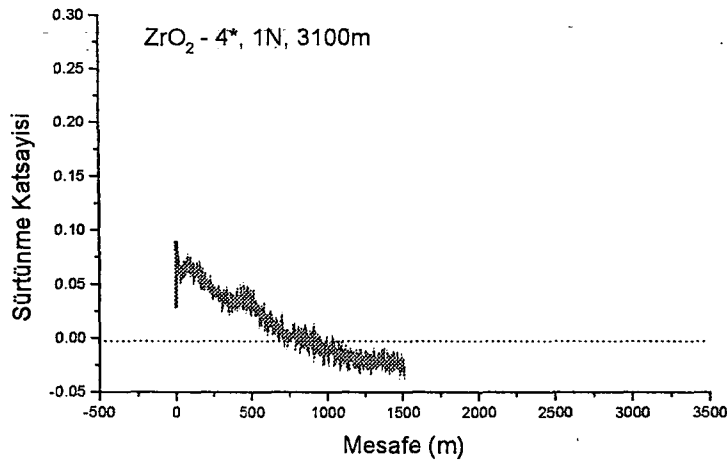
ZrO₂ kaplama-ÇYYPE top aşınma deney grubuna uygulanan 3. deneyde ise (ZrO₂-3), 1N yük kullanılmış ve deney 1500m sürmüştür. Sürtünme katsayısı

0.12'den başlamış, ve deney süresince azalma eğilimi göstererek 1500.metrenin sonunda 0.04 değerine kadar düşmüştür(Şekil 4.14).



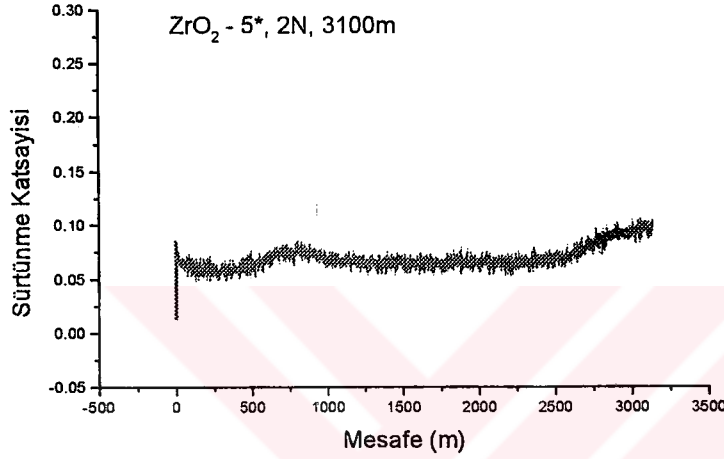
Şekil 4.14. ÇYYPE topa karşı 1N yük altında(1500m) 9 g/l NaCl çözeltisinde aşındırılan ZrO₂ kaplı 316-L numunenin sürtünme katsayısı/mesafe eğrisi.

ZrO₂ kaplı 316-L numunelere ÇYYPE topa karşı yapılan 4. aşınma deneyinden önce (ZrO₂-4*), kaplamanın yüzey pürüzlülüğü (Ra), 4000 no zımparayla 0.08µm'dan 0.04µm'a kadar düşürülmüştür. Uygulanan yük 1N, gidilen mesafe 3100m'dir. Sürtünme katsayısı 0.09 gibi bir değerden başlamış ve deney boyunca azalma eğilimi göstermiştir. 500.metrede sürtünme katsayısı değeri 0.03'e kadar düşmüştür, 900.metreden sonra ise pim üzerinde disk deney cihazının algılayıcılarının hassasiyeti sürtünme katsayısı değerlerini okumaya yetmemiştir(Şekil 4.15).



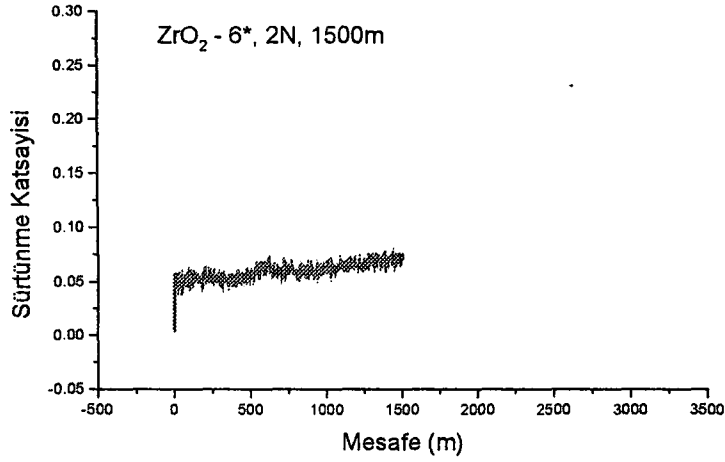
Şekil 4.15. ÇYYPE topa karşı 1N yük altında 9 g/l NaCl çözeltisinde aşındırılan yüzey pürüzlülüğü(Ra) 0.04'e düşürülmüş ZrO₂ kaplı 316-L diskin sürtünme katsayısı/mesafe eğrisi.

ZrO₂ kaplı 316-L numunelere uygulanan 5.deneyden (ZrO₂-5*) önce de ZrO₂-4* deneyinde olduğu gibi, aşınmaya geçilmeden önce kaplamanın yüzey pürüzlülüğü 0.04µm'a düşürülmüştür. 2N yük kullanılmış ve 3100m mesafe gidilmiştir. Başlangıç sürtünme katsayısı değeri 0.08 olup, 250 m içerisinde 0.065'e kadar düşmüş, 750.metrede ise, bir pik yaparak tekrar 0.08 değerine kadar yükselmiştir. Yaklaşık 1750m bu seviyede dengede kalmış, 2600.metreden sonra ise artma eğilimi göstererek deney sonunda 0.10 gibi bir değere ulaşmıştır(Şekil 4.16).



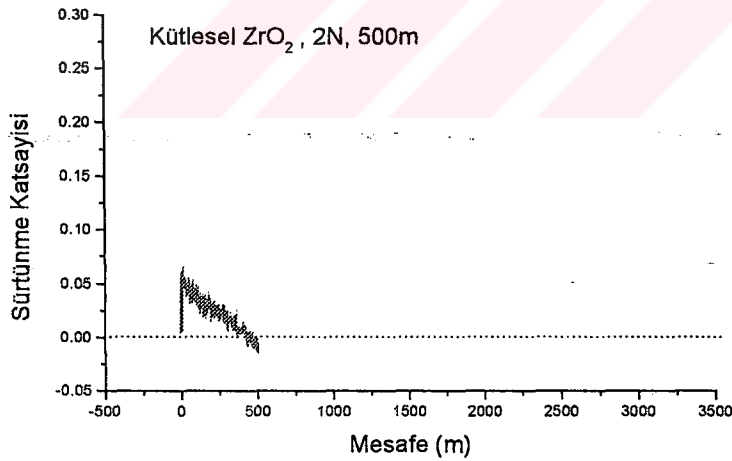
Şekil 4.16. ÇYYPE topa karşı 2N yük altında 9 g/l NaCl çözeltisinde aşındırılan yüzey pürüzlülüğü(Ra) 0.04'e düşürülmüş ZrO₂ kaplı 316-L numunenin sürtünme katsayısı/mesafe eğrisi.

Yüzey pürüzlülüğü azaltılan ZrO₂ kaplı 316-L diskler, ÇYYPE topa karşı 9 g/l NaCl çözeltisi içinde uygulanan 6. deneyde de, başlangıç sürtünme katsayısı 0.06 olup, yaklaşık 500m 0.05 değerinde dengede durmuş, 650. Metrede bir pik yaparak 0.07 değerine ulaşmış ve deney sonuna kadar artma eğilimi göstererek 0.075'le son bulmuştur(Şekil 4.17)



Şekil 4.17. ÇYYPE topa karşı 2N yük altında 9 g/l NaCl çözeltisinde aşındırılan yüzey pürüzlülüğü 0.04'e düşürülmüş ZrO₂ kaplı 316-L diskin sürtünme katsayısı/mesafe eğrisi.

Kütlesel ZrO₂ diske (Y₂O₃ ile kısmi stabilize edilmiş zirkonya) uygulanan 2N'luk ve 500m'lik aşınma deneyinde, sürtünme katsayısı 0.06'yla başlamış ve 500m'lik mesafe boyunca azalma eğilimi göstermiştir. Pim üzerinde disk deney cihazının hassasiyeti, 480. metreden itibaren sürtünme katsayısını okumaya yetmemiştir (Şekil 4.18)



Şekil 4.18. ÇYYPE topa karşı 2N yük altında 9 g/l NaCl çözeltisinde aşındırılan kütlesel ZrO₂ diskin sürtünme katsayısı/mesafe eğrisi.

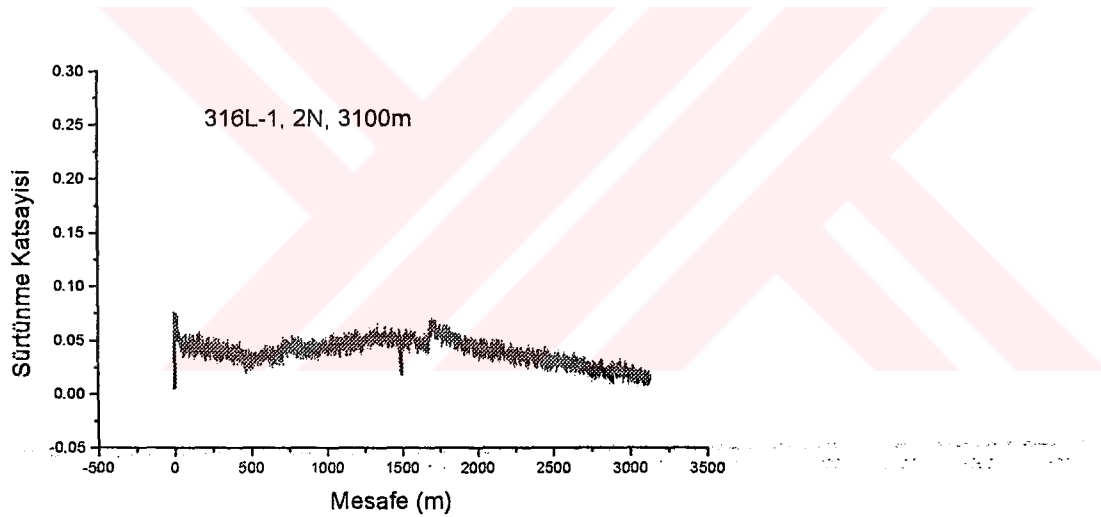
Deney sonunda ZrO₂ kaplı 316-L diskler üzerinde görünür bir karbon transferi gözlenmemiştir. SEM incelemelerinde ise, özellikle 2N yükün uygulandığı ve 17 saat

süren deneyler sonucunda elde edilen izlerde oldukça az bir karbon transferinin gerçekleşmiş olduğu görülmüştür.

İzler üzerinden, pürüzlülük ölçümü yoluyla derinlik alınamamıştır. İzler üzerinden alınan pürüzlülük ölçümlerinde, pürüzlülüğün neredeyse hiç değişmediği anlaşılmıştır.

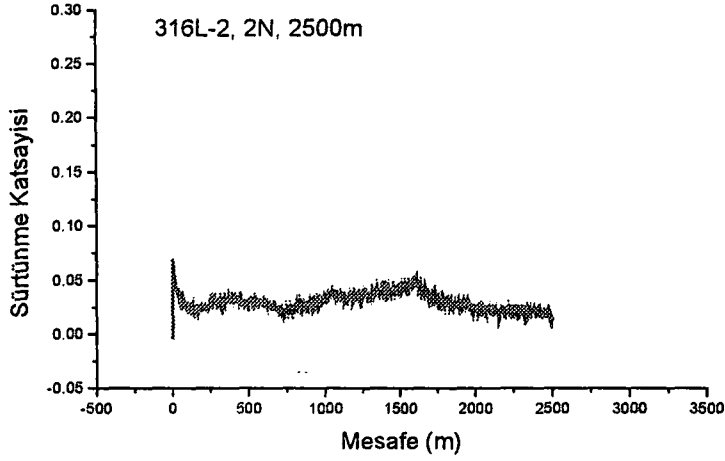
4.2.6.4. Kaplamasız 316-L Disk-ÇYYPE Top

Kaplamasız 316-L numunelere ÇYYPE topa karşı 9 g/l NaCl çözeltisinde uygulanan aşınma deneylerinde 2N yük kullanılmış ve 3100m ile 2500m'lik mesafeler gidilmiştir. 3100m mesafenin gidildiği ve 2N yükün kullanıldığı ilk deneyde (316L-1), sürtünme katsayısının başlangıç değeri 0.07'dir. Yaklaşık 125 m içerisinde bu değer 0.025'e düşmüş ve sonra 3100m'lik mesafenin sonuna kadar 0.025 - 0.05 arasında 500'er metrelik aralıklarla salınmıştır(Şekil 4.19).



Şekil 4.19. ÇYYPE topa karşı 2N yük altında (3100m) 9 g/l NaCl çözeltisinde aşındırılan kaplamasız 316-L numunenin sürtünme katsayısı/mesafe eğrisi.

ÇYYPE topa karşı yine 2N yükün uygulandığı ve 2500 mesafenin gidildiği ikinci deneyde ise (316L-2), 316L-1 deneyine oldukça benzer bir davranış görülmüştür. Başlangıç sürtünme katsayısı 0.075'tir ve daha sonra 2500m'lik mesafe boyunca, bir denge konumuna ulaşamayarak, 2500m'lik mesafenin sonuna kadar 0.025-0.05 değerleri arasında salınmıştır(Şekil 4.20).

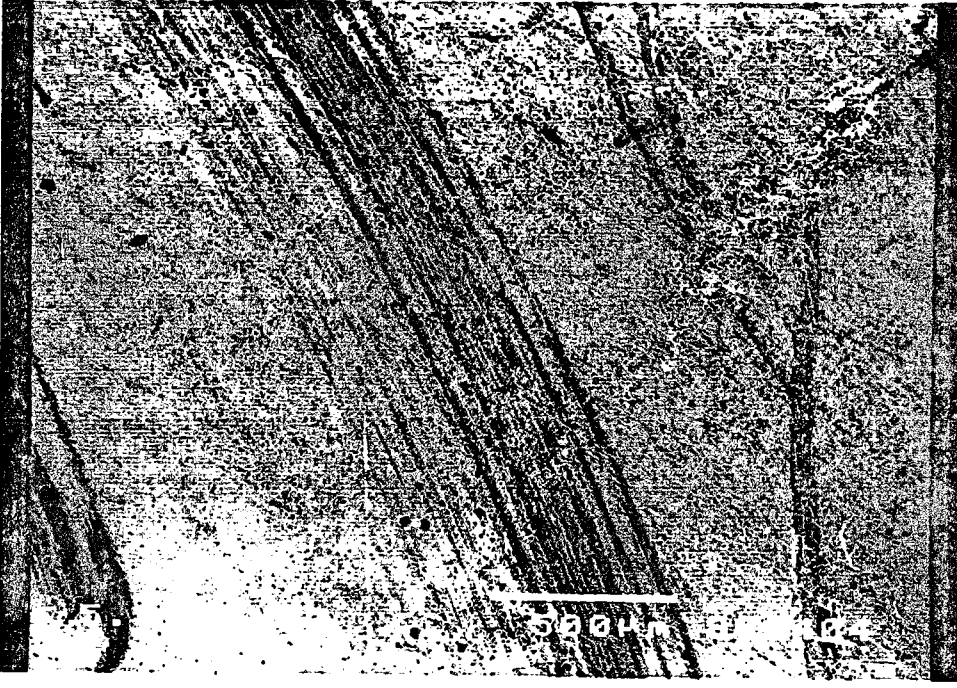


Şekil 4.20. ÇYYPE topa karşı 2N yük altında(2500m) 9 g/l NaCl çözeltisinde aşındırılan kaplamasız 316-L numunenin sürtünme katsayısı/mesafe eğrisi.

Deneyler sonunda elde edilen izlerde gözle görülür bir karbon transferinin gerçekleştiği anlaşılmıştır. Yapılan SEM incelemesinde de yönlenmiş karbon transferinin izleri görülmüştür(Şekil 4.21 ve 22).



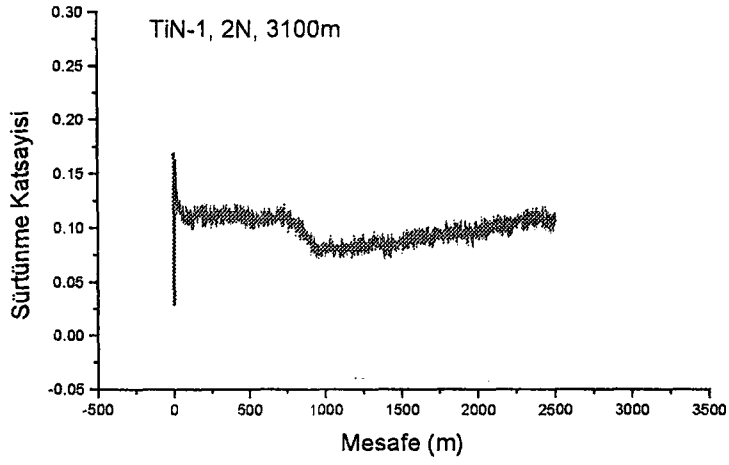
Şekil 4.21. 316L-1 no'lu deneye ait aşınma izinin SEM'de çekilen ikincil elektron görüntüsü.



Şekil 4.22. 316L-1 no'lu deneye ait SEM'de çekilen geri saçılan elektron görüntüsü.

4.2.6.5. TiN Kaplı 316-L Disk-ÇYYPE Top

ZrO₂ gibi insan vücudu içerisinde ortopedik protezlerin kaplanmasında kullanılan bir diğer inert kaplama türü olan TiN'e, ZrO₂'yle karşılaştırılmak üzere ÇYYPE topa karşı 2N yük altında 9 g/l NaCl çözeltisinde 3100m'lik tek bir deney yapılmıştır. Sürtünme katsayısı 0.17 gibi yüksek bir değerden başlamasına rağmen 100m'lik bir mesafede 0.11'e düşmüş ve 600m'lik mesafede bu değerini korumuştur. Daha sonra yaklaşık 1000.metreye kadar azalarak 0.07'ye düşmüş ve bu aşamadan itibaren, deney sonuna kadar hafifçe artma eğilimi göstererek deney sonundaki 0.12 değerine ulaşmıştır(Şekil 4.23).



Şekil 4.23. ÇYYPE topa karşı 2N yük altında 9 g/l NaCl çözeltisi içinde TiN kaplı 316L diske yapılan aşınma deneyi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı/mesafe eğrisi.

Aşınma deneyi sonucunda yapılan SEM incelemesinde, izin içinde yoğun bir şekilde yönelmiş karbon transferi gözlenmiştir.

5. İRDELEMELER VE ÖNERİLER

- ZrO_2 kaplı 316-L ve kaplamasız 316-L disklerin Al_2O_3 topa karşı yapılan aşınma deneyleri sonucunda, ZrO_2 kaplamaların 316-L disklerin Al_2O_3 'e karşı olan sürtünme katsayısını 1/2-1/4 oranında azalttığı gözlenmiştir. Bunun yanında, kaplamasız 316-L disklerde izin içinden alınan pürüzlülük ölçümlerinde, pürüzlülüğün önemli miktarda arttığı görülürken, ZrO_2 kaplı diskin yüzey pürüzlülüğünde ise neredeyse bir değişme olmamıştır. Daha uzun bir oksidasyon süresiyle $1\mu m$ 'dan kalın bir ZrO_2 filmi elde edilmesi durumunda, 500m'den daha uzun mesafelerde de, Al_2O_3 topa karşı bu düşük sürtünme davranışını gözlemek mümkündür.
- ÇYYPE topa karşı yapılan aşınma deneylerinde kullanılan kaplamasız 316-L, ZrO_2 kaplı 316-L ve TiN kaplı 316-L disklerin hepsinde de bir karbon transferi söz konusudur. Karbon transferinin en yoğun olduğu numune TiN kaplı 316-L disklerdir. ZrO_2 kaplamalarda ise, kaplamasız 316-L ve TiN kaplı 316-L numunelere nazaran oldukça az bir transfer söz konusudur. TiN kaplama yüzeyindeki aşınma izi içerisindeki yoğun karbon transferi, kaplamanın yüksek yüzey pürüzlülüğüne ($Ra:0.15\mu m$) bağlanabilir. Yüzey pürüzlülüğünün yanında 2N'luk yük ve yüksek kontakt basıncı (21MPa)'nında karbon transferinde etkili olduğu sanılmaktadır. Yüksek yüzey pürüzlülüğünün etkisiyle ÇYYPE toptan kopan partiküller, yüksek yükün etkisiyle aşınma izinin içine sıvandığı düşünülmektedir. Kaplamasız 316-L disklerdeki aşınma izlerinde de, TiN kaplamalarda olduğu kadar yoğun olmasa da, önemli miktarda karbon transferi gerçekleşmiştir. Watctel[26]'a göre, bu transfer filmin stabilitesi disk yüzeyindeki kimyasal ve mekanik bağlara bağlıdır ve metal yüzeylerin, inert seramik kaplamalara oranla karbona olan ilgisi daha fazladır. ZrO_2 kaplı disklerde ÇYYPE toplara karşı yapılan aşınma deneyleri sonucu elde edilen izlerin bir kısmında SEM incelemeleri sonucunda az miktarda karbon transferi gözlenirken, bir kısmında ise hiç karbon transferi oluşmamıştır. 1N yükün uygulandığı ve yüzey pürüzlülüğünün azaltılmadığı 12 saatlik (2150m) ZrO_2 -2 deneyinden elde edilen aşınma izinde oldukça hafif bir karbon transfer filmi

gözlenirken, yine yüzey pürüzlülüğünün azaltılmadığı 1N yükün uygulandığı ve 8 saat süren (1500m) ZrO₂-3 deneyinden elde edilen aşınma izinde ise, hiç karbon transferi gözlenmemiştir. Yüzey pürüzlülüğünün giderilmemiş olduğu 2N'luk ve 17 saatlik (3100m) ZrO₂-1 deneyinden elde edilen izdeyse karbon transfer filmi rahatlıkla görülmüştür. Yine de bu karbon transfer filmi, TiN kaplama yüzeyinde görülen filmle karşılaştırılamayacak kadar hafiftir. Yüzey pürüzlülüğünün 4000 no zımparayla yarı yarıya azaltıldığı 1N yükün uygulandığı ve 17 saat süren (3100m) ZrO₂-4* deneyi sonucu elde edilen aşınma izinde transfer filmi gözlenmezken, yine yüzey pürüzlülüğü yarı yarıya azaltılan bu kez 2N yükün uygulandığı ve 17 saat süren (3100m) ZrO₂-5* deneyi sonucu elde edilen aşınma izinde ise, çok düşük miktarda bir transfer filminin oluştuğu görülmüştür. Bu sonuçlara göre, ÇYYPE toplara karşı aşındırılan 3 tip numunede de meydana gelen karbon transferine etkileyen parametrelerin, başta yüzey pürüzlülüğü ve daha sonra uygulanan yük olduğu söylenebilir.

- ÇYYPE toplara karşı sürtünme katsayıları incelenen kaplamasız 316-L, ZrO₂ kaplı 316-L ve TiN kaplı 316-L numuneler arasında en iyi sonucu yüzey pürüzlülüğü azaltılmış ZrO₂ kaplı 316-L numuneler vermiştir. Bu kaplamalarda elde edilen sürtünme katsayıları, Kumar ve arkadaşlarının[16], kütleli ZrO₂ ile ÇYYPE pine karşı serum içerisinde yaptıkları aşınma deneyleri sonucunda elde ettikleri sürtünme katsayılarına yakındır. Katodik ark FBB tekniğinin en büyük dezavantajı olan, kaplama sırasında mikron boyutundaki sıvı partiküllerin kaplamaların yüzey pürüzlülüklerini artırması sonucu gerek ZrO₂ (yüzey pürüzlülüğü azaltılmamış) , gerekse TiN kaplamalarda elde edilen yüksek yüzey pürüzlülükleri, ÇYYPE topa karşı 9 g/l NaCl çözeltisi içindeki sürtünme davranışlarını olumsuz yönde etkilemiştir.
- Katodik ark FBB cihazında makro sıvı kütlelerin oluşumunu engelleyici tedbirlerin alınması halinde, tekniğin implant malzemelere uygulanan inert seramik kaplamalar için uygun bir yöntem olduğu söylenebilir. Zira, pürüzlülüğü giderilmiş ZrO₂ kaplamaların sürtünme davranışının, kütleli ZrO₂ disklerin ÇYYPE malzemesine karşı üstün aşınma/sürtünme özelliklerine yaklaştığı söylenebilir.
- ÇYYPE toplara karşı 9 g/l NaCl çözeltisinde gerçekleştirilen aşınma deneylerinde, kaplamasız 316-L numuneler, yüzey pürüzlülükleri giderilmeyen ZrO₂ kaplamalara nazaran daha iyi sürtünme değerleri vermiştir. Aslında 316-L,

ZrO₂ ve TiN gibi inert seramik kaplamaların yanında düşük korozyon ve aşınma direnci gibi dezavantajlara sahiptir. Bununla birlikte, 14 ve 17 saatlik deneyler, kaplamasız 316-L numunelerin deney süresince bu dezavantajlarının ortaya çıkması için yeterli olmamıştır. Inert seramik kaplamalarla, kaplamasız 316-L numunelerin sulu ortamda ÇYYPE'e karşı aşınma ve sürtünme davranışlarını sağlıklı olarak karşılaştırabilmek için 100-300 saatlik deneyler uygulanmalıdır. Deney süresinin yanında, kaplamasız 316-L numunelerin vücut sıvısı içerisindeki korozyon dayancı özellikle kazımalı aşınma koşullarında çok daha kısa sürede azalmaktadır. Bu nedenle aşınma deneylerinin, pim üzerinde disk cihazı yerine, daha agresif koşulların sağlanabildiği kazımalı aşınma cihazında ya da insan vücudu içerisindeki ortamı yansıtabilen eklem simülatörlerinde yapılması daha uygun olur.

- Kaplı ve kaplamasız 316-L disklerle karşı kullanılan ÇYYPE toprakların aşınma oranlarının belirlenebilmesi için aşınma izleri optik mikroskopta incelenmiş, ancak deneyde kullanılan toprakların yüzeylerinin çok bozuk olması nedeniyle aşınma hacimleri ölçülememiştir. Deneylerde kullanılan kontakt basınçları (17 ve 21MPa), implant malzeme ve kaplamaların ÇYYPE topraklara karşı sulu çözeltilerde aşınma davranışlarını incelemek üzere kullanılan kontakt basınçlarından (1-5MPa) çok daha yüksektir. Bu yüksek kontakt basıncının da, ÇYYPE topraklardaki aşınma izlerinin ölçülememesinde büyük rolü vardır. Düşük kontakt basınçları için eğrilik yarıçapı yüksek topraklara ihtiyaç vardır. Topraklardaki izlerden sağlıklı bir şekilde aşınma hacimlerinin belirlenebilmesi için SEM incelemeleri yapılmalıdır.
- ZrO₂ kaplı 316-L numunelerin elektrokimyasal deneyleri yapılmalı ve korozyon davranışları incelenmelidir.

KAYNAKLAR

- [1] **Björn Albrektsson, Tomas Albrektsson, Lars Lidgren**, Biomaterials, Part 1, *Symposium organized by the Scandinavian Orthopaedic Association*, Ystad, Sweden, September 29-October 1, 1986.
- [2] **Joseph D.Branzino**, The Biomedical Engineering Handbook, CRC Press, United States 1995.
- [3] **Duncan Dowson**, Friction, Lubrication and Wear Technology, ASM : Handbook Vol 18, 656-665, USA, 1992.
- [4] **Fraker Anna C.**, Corrosion of Metallic Implants and Prosthetic Devices, Volume 13, 9. Edition, Metals Handbook
- [5] **Berger S.A., V.Goldsmith V., Lewis E.R.**, Introduction to Bioengineering, Oxford University Press, 1996.
- [6] **Davidson James A.**, 1991. Zirconium oxide coated prosthesis for wear and corrosion resistance, *United States patent*, No: 5037438 dated 8.1.1991.
- [7] **Davidson J.A., Mishra A.K.**, 1992. Surface Modification Issues for Orthopaedic Implant Bearing Surfaces, *Surface Modification Technologies V*, 1-14
- [8] **Boutin P., Christel P.**, 1988. The use of dense alumina-alumina ceramic combination in total hip replacement, *Journal of Biomedical Materials research*, **22**, 1203-1232.
- [9] **Green D.J., Hannink R.H.J., Swain M.W.**, Transformation Toughening of Ceramics, CRC Press, Florida, 1989.
- [10] **Borom P.Marcus, Johnson A.Curtis**, 1992. Thermomechanical behaviour and phase relationships of plasma-sprayed zirconia coatings, *Surface and Coating Technology*, **54/55**, 45-52.
- [11] **Suhail M.H., Rao G.Mohan, Mohan S.**, 1992. Effect of substrate temperature on the properties of ZrO₂ films prepared by D.C. Reactive Magnetron sputtering, *Materials science and Engineering*, **B12**, 247-252.
- [12] **Krishna M.Ghanashyam, Kanajaraju S., Rao K.Narasimha, Mohan S.**, 1993. Effects of thermal annealing on the properties of zirconia films prepared by ion assisted deposition, *Materias Science and engineering*, **B21**, 10-13.
- [13] **Sung H., Erkens G., Funken J., Voss A., Lemmer O., Kreutz E.W.**, 1992. The morphology and mechanical properties of Al₂O₃, ZrO₂ and SiC laser-assisted physically vapor deposited films, *Surface and Coatings Technology*, **54/55**, 541-547.

- [14] Quinson J.F., Chino C., Becdelievre A.M., Guizard C., Brunel M., 1996. Deformation Capability and protective role of zirconia coatings on stainless steel, *Journal of Materials Science*, **31**, 5179-5184.
- [15] Filliaggi Mark J., Pilliar Robert M., Shapiro Galina, 1996. Evaluating Sol-Gel Ceramic Thin Films for Metal Implant Applications-I Processing and Structure of Zirconia films on Ti6Al4V, *Journal of Biomedical Materials Research*, **33**, 225-238.
- [16] Kumar P., Masaroni O., Ikeuchi K., Shimizu K., Yamamuro T., 1991. Low wear rate of UHMWPE against zirconia ceramic(Y-PSZ) in comparison to alumina ceramic and SUS 316L alloy, *Journal of Biomedical Materials Research*, **25**, 813-828.
- [17] Mitura E., Mitura S., Niedzielski P., Has Z., Sokolowska A., Louda P., 1994. Diamond-like carbon coatings for biomedical applications, *Diamond and related Materials*, **34**, 896-898.
- [18] Joshi S.V., Srivastava M.P., Pal A., Pal S., 1993. Plasma Spraying of biologically derived hydroxyapatite on implantable materials, *Journal of Materials Science:Materials in Medicine*, **4**, 251-255.
- [19] Pellman Marc A., 1996. PVD Coatings for Medical Device Applications, *Multi-Arc Inc. Technical Papers*.
- [20] Wisbey A., Gregson P.J., Tuke M., 1987. Application of PVD TiN coating to Co-Cr-Mo based surgical implants, *Biomaterials*, **8**, 477-480.
- [21] Wisbey A., Gregson P.J., 1991. Effect of heat treatment and TiN coating on mechanical properties of CoCrMo alloy for medical implants, *Materials Letters*, **12**, 123-131.
- [22] McKellop H.A., Röstlund T.V., 1990. The wear behaviour of ion-implanted Ti6Al4V against UHMW polyethylene, *Journal of Biomedical Materials Research*, **24**, 1413-1425.
- [23] Coll B.F., 1991. Surface Modification of Orthopaedic Implants Using TiN Coatings, *The 17th Annual Meeting of the SOCIETY FOR BIOMATERIALS*, Scottsdale, Arizona, USA, May1-5, 1991.
- [24] Takeuchi M., Aharonov R., Carlton R., Coll B., Fontana R., 1993. The Adhesion of Cathodic Arc Deposited TiN Coatings on Orthopaedic Alloys, *Surface Modification Technologies VI*, 347-359.
- [25] Coll B.F., Pellman M.A., 1991. Metallurgical and Tribological Modification of titanium and Titanium Based Alloys for Medical Devices by Plasma Assisted Techniques, *Multi-Arc Inc. Technical papers*.
- [26] Monaghan D.P., Laing K.C., Logan P.A., Teer D.G., 1991. Advanced hard and soft coatings for high performance machining and forming, *Special Report*.
- [27] Wachtel E., Villars P., Armini A., Spector M., 1992. Tribology of Alumina and Diamond-like Coatings for Orthopaedic Applications, *Surface Modification Technologies V*, 125-138.

- [28] Cook Stephen D., Frederick S. Geogette, Skinner Harry B., Haddad Ray J., 1984. Fatigue properties of carbon-and-porous coated Ti6Al4V alloy, *Journal of Biomedical Materials Research*, **18**, 497-512.
- [29] Bhushan B., Gupta B.H., Handbook of Tribology, McGraw Hill Inc., New York USA, 1991
- [30] Schmidt H., Schminke A., Rück D.M., 1997. Tribological behaviour of ion-implanted Ti6Al4V sliding against polymers, *Wear*, **209**, 49-56.



ÖZGEÇMİŞ

M.Erdem ŞİRELİ, 23.12.1975 tarihinde, Üsküdar/İstanbul'da doğmuştur. Lise öğrenimini, Üsküdar Halide Edip Adıvar Lisesi'nde 1992 yılında tamamlamıştır. Aynı yıl İ.T.Ü. Kimya Metalurji Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümünde öğrenimine başlamıştır. 1997 yılı Haziran ayında mezun olarak Metalurji Mühendisi ünvanını almıştır. 1997 yılında İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsünde Metalurji Mühendisliği anabilim dalı Malzeme programında yüksek lisans eğitimine başlamıştır.

