

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ORTOPEDİK İMPLANT MALZEMESİ OLARAK KULLANILAN
ÖSTENİTİK PASLANMAZ ÇELİĞİN SOL-JEL TEKNİĞİ İLE YÜZEY
ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Yakup GÖNÜLLÜ**

Anabilim Dalı : İleri Teknolojiler Anabilimdalı

Programı : Malzeme Bilimi ve Müh.

HAZİRAN 2009

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ORTOPEDİK İMPLANT MALZEMESİ OLARAK KULLANILAN
ÖSTENİTİK PASLANMAZ ÇELİĞİN SOL-JEL TEKNİĞİ İLE YÜZEY
ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Yakup GÖNÜLLÜ
521071025**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 04 Mayıs 2009

Tezin Savunulduğu Tarih : 01 Haziran 2009

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENÖĞLU (İTÜ)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. E. Sabri KAYALI (İTÜ)

Prof. Dr. Mehmet KOZ (MÜ)

HAZİRAN 2009

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın her aşamasında fikirlerinden son derece yararlandığım, bilgi ve deneyimleriyle çalışmalarımı sürekli yönlendiren, yüksek lisans tez çalışmam boyunca sağladığı özgür fakat aynı zamanda disiplinli çalışma ortamının bana büyük yararı olduğu, her zaman yakın ilgi ve desteğini gördüğüm çok değerli hocam Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENÖĞLU'na en içten teşekkürlerimi sunarım. Yüksek lisans tez çalışmam sırasında içten desteğini esirgemeyen ve deneylerim sırasında görüş ve önerilerinden faydalandığım çok kıymetli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Murat BAYDOĞAN'a ve Prof. Dr. E.Sabri KAYALI'ya içtenlikle teşekkür ederim.

Termal analiz deneyleri sırasında bu olanakları bana sağlayan ve yardım eden sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Nuri SOLAK'a ve bu deneyler sırasında bana yardım eden çok sevgili arkadaşım Müh. Miray ÇELİKBİLEK'e sonsuz teşekkür ederim. Elektrolitik korozyon deneylerimi yapmama olanak sağlayan Prof. Dr. Servet TİMUR ve deneylerim sırasında yardımını esirgemeyen Araş. Gör. Y.Müh.Özgenur KAHVECİOĞLU'na da çok teşekkür ederim. Anti bakteriyel ve hücre testleri sırasında bu olanakları bana sağlayan bilgi ve tecrübesi ile yol gösteren sayın hocam Doç. Dr. Hakan BERMEK'e ve bu deneyler sırasında bana yardım eden Onur ERCAN'a ve gerek bu deneyler sırasında gerekse de yüksek lisans tez çalışmam boyunca yardımlarını esirgemeyen Müh. Ceren BATTAL'a içtenlikle teşekkür ederim.

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca aynı yolda yürüdüğüm ve gerek bilimsel gerekse arkadaşlık adına güzel paylaşımlarda bulunduğum, hem fikirleriyle hem de yardımlarıyla tez çalışmama yardım eden araştırma görevlisi Y. Müh. Mert GÜNYÜZ ve Y. Müh. Rıza KARADAŞ'a sonsuz teşekkürü bir borç bilirim. Tez çalışmam sırasında desteklerini gördüğüm araştırma görevlisi Y.Müh. Onur MEYDANOĞLU ve tez çalışmam boyunca tecrübelerini benden esirgemeyen yardımlarıyla beni rahatlatan sevgili ağabeyim Y. Müh. Özgür ÇELİK'e de çok teşekkür ederim. Ayrıca aynı ortamda çalıştığım mekanik metalürji laboratuvarına ve İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nün diğer üyelerine de teşekkürü bir borç bilirim.

Bu çalışma 107M409 nolu ve "Akışkan yatak teknolojisi ile yüzeylerinde katı eriyik tabakası oluşturulan medikal çeliklerin karakterizasyonu" isimli TÜBİTAK projesinin bir parçası olup, TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir. TÜBİTAK kurumuna teşekkür ederim.

Uzun eğitim maratonum boyunca bana varlıklarıyla destek veren ve sabırlarıyla her daim ümitli olmamı sağlayan sevgili AİLEM'e sonsuz teşekkür ederim.

HAZİRAN 2009

Müh. Yakup GÖNÜLLÜ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KISALTMALAR.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ	xi
ÖZET	xiii
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. BİYOMALZEMELER	3
2.1 Giriş	3
2.2 Biyomalzemelerin Sınıflandırılması	5
2.2.1 Seramik Biyomalzemeler	6
2.2.2 Polimerik Biyomalzemeler	9
2.2.3 Kompozit Biyomalzemeler	11
2.2.4 Metalik Biyomalzemeler	13
2.2.4.1 Östenitik Paslanmaz Çelikler	15
2.2.4.2 Kobalt Alaşımları	19
2.2.4.3 Titanyum ve Alaşımları	21
2.3 Biyomalzemelerin Kullanım alanları	22
3. SOL-JEL YÖNTEMİ.....	26
3.1 Sol-Jel Yönteminin Prensipleri	27
3.1.1 Sol- Jel Yönteminde Kullanılan Bileşikler	27
3.1.1.1 Metal Oksitler	27
3.1.1.2. Alkoller	28
3.1.1.3 Katalizörler	28
3.1.2 Sol-Jel Oluşumu	29
3.1.2.1 Hidroliz ve Yoğunlaşma Mekanizmaları	29
3.1.2.2 Jelleşme Reaksiyonu	30
3.2 Sol-Jel Tekniği ile Film Kaplama Yöntemleri	31
4. FOTOKATALİTİK REAKSİYONLARIN MEKANİZMASI	34
4.1 TiO ₂ 'nin Kristal Yapıları ve Fotokatalitik Aktivitesi	34
4.1.1 TiO ₂ Fotokatalistlerin Antibakteriyel Özellikleri	36
4.1.2 Gümüş Katkılı TiO ₂ Fotokatalistlerin Antibakteriyel Özellikleri	37
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	39
5.1 Sol-Jel ile Kaplama Prosesi	39
5.2 Karakterizasyon Çalışmaları	40
5.2.1 Sol-Jelin Karakterizasyonu	41
5.2.2 Kaplamanın Karakterizasyonu	41
5.2.2.1 Kaplamanın Yapısal Karakterizasyonu	41
5.2.2.2 Korozyon Dayanımının Karakterizasyonu	42
5.2.2.3 Biyoaktivite İncelemeleri	43
5.2.2.4 Antibakteriyellik İncelemeleri	44

6. DENEYSEL SONUÇLAR	46
6.1 Sol-Jelin Karakterizasyonu	46
6.2 Kaplamanın Karakterizasyonu	48
6.2.1 Kaplama Özelliklerine Daldırma Hızının Etkisi	48
6.2.2 Kaplamanın Yapısal Karakterizasyonu	51
6.2.3 Kaplamanın Yapışma Özelliklerinin İncelenmesi	54
6.2.4 Korozyon Davranışları İncelenmesi	56
6.3 Biyoaktivite İncelemeleri	61
6.4 Antibakteriyellik İncelemeleri	67
7. GENEL SONUÇLAR.....	71
KAYNAKLAR	73
ÖZGEÇMİŞ	76

KISALTMALAR

SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS	: Enerji Dispersif Spektrometresi
SBF	: Yapay Vücut Sıvısı
XRD	: X-ışınları difraksiyonu
DTA	: Difransiyel Termal Analizi
ICP	: Inductively Coupled Plasma
HAP	: Hidroksi hepatit
UV	: Ultra Viyole
E.coli	: Escherichia coli
S.aureus	: Staphylococcus aureus
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Dokular ve bunların yerini alabilen bazı biyomalzemeler.....	5
Çizelge 2.2 : Bazı biyoseramiklerin mekanik özellikleri.....	7
Çizelge 2.3 : Biyomalzeme olarak seramiklerin sınıflandırılması ve örnekleri.....	7
Çizelge 2.4 : Bazı polimerik biyomalzemelerin mekanik özellikleri.....	10
Çizelge 2.5 : Kompozit biyomalzemeler ve uygulama alanları	11
Çizelge 2.6 : Bazı metalik biyomalzemelerin kimyasal bileşimleri.....	13
Çizelge 2.7 : Metalik biyomalzemelerin bazı mekanik özellikleri	15
Çizelge 2.8 : İmplant olarak kullanılan paslanmaz çeliklerin kimyasal bileşimleri	17
Çizelge 2.9 : 316L'ye ait bazı mekanik özellikler	18
Çizelge 2.10 : CoCr alaşımlarının kimyasal bileşimleri	20
Çizelge 2.11 : CoCr alaşımlarına ait bazı mekanik özellikler.....	21
Çizelge 2.12 : Biyomalzemeler ve temel uygulama alanlar.....	24
Çizelge 5.1 : Altlık Malzemesi olarak kullanılan 316L kalite paslanmaz çeliğin kimyasal analizi	39
Çizelge 5.2 : SBF hazırlamada kullanılan bileşikler.....	43
Çizelge 6.1 : Standart 316L numunenin ve kaplanan numunenin yüzey özellikleri .	52
Çizelge 6.2 : SBF testine tabi tutulan östenitik paslanmaz çeliğin SEM görüntüleri ve EDS analizleri.....	63
Çizelge 6.3 : SBF testine tabi tutulan TiO ₂ ince filmi ile kaplı numunelerin SEM görüntüleri ve EDS analizleri.....	64
Çizelge 6.3 : SBF testine tabi tutulan Ag/TiO ₂ ince filmi ile kaplı numunelerin SEM görüntüleri ve EDS analizleri.....	65
Çizelge 6.4 : Dalga boylarına göre bağların yapısı.....	67
Çizelge 6.5 : Numunelerin bulunduğu ortamda kalan E.coli hücre sayısı.....	67
Çizelge 6.6 : Numunelerin bulunduğu ortamda kalan S.aureus hücre sayısı.....	68

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Ortopedik uygulamalarda kullanılan bir implant malzemesinden beklenen özellikler.	4
Şekil 2.2 : Metalik implant uygulamaları.....	16
Şekil 2.3 : 0,1 % C içeren paslanmaz çelikte Ni ve Cr içeriğinin östenitik faz oluşumuna etkisi.....	18
Şekil 3.1 : Sol-jel teknolojileri ve ürünleri.....	26
Şekil 3.2 : Sol-jel yönteminde kullanılan katalizörler,	28
Şekil 3.3 : Jelleşme mekanizmaları.....	30
Şekil 3.4 : İnce film hazırlama yöntemleri.....	31
Şekil 3.5 : Daldırma kaplama yönteminin aşamaları	33
Şekil 4.1 : TiO ₂ 'nin anataz ve rutil yapısı.....	34
Şekil 4.2 : TiO ₂ fotokatalitik aktivitede izleyebileceği yollar.....	35
Şekil 4.3 : (a) Etkileşime girmemiş <i>E. coli</i> hücresinin iç yapısı (b) gümüş iyonları ile etkileşime girmiş <i>E. coli</i> hücresinin iç yapısı.....	38
Şekil 5.1 : Daldırma kaplama cihazı	40
Şekil 5.2 : Biyo aktivite deney düzeneği	43
Şekil 5.3 : <i>E.coli</i> bakteri kolonisiyle <i>S.aureus</i> bakteri kolonisi	44
Şekil 6.1 : TiO ₂ ve Ag/TiO ₂ jelinin DTA grafiği.....	47
Şekil 6.2 : TiO ₂ jelinden elde edilen tozların belli sıcaklıklarda ki XRD paternleri	48
Şekil 6.3 : Kaplama kalınlığının daldırma hızıyla değişim grafiği.....	49
Şekil 6.4 : Daldırma hızıyla pürüzlülüğün değişim grafiği.....	50
Şekil 6.5 : Islatma açısının daldırma hızıyla değişim grafiği.....	50
Şekil 6.6 : Numunelerin ıslatma açısı görüntüleri.....	51
Şekil 6.7 : 200 mm/dak hızla kaplanmış TiO ₂ ince filmlerin yüzey görüntüleri	53
Şekil 6.8 : 200 mm/dak hızla kaplanmış Ag/TiO ₂ ince filmlerin yüzey görüntüleri	53
Şekil 6.9 : TiO ₂ ve Ag/TiO ₂ ince filmlerin EDS analizi	54
Şekil 6.10 : Ag/TiO ₂ ince filminin XRD paterni	55
Şekil 6.11 : Çizik deneyi sonrası (a)TiO ₂ ve (b) Ag/TiO ₂ Kaplamaların görüntüleri	55
Şekil 6.12 : Numunelerin SBF sıvısının içinde potansiyodinamik davranış eğrileri	55
Şekil 6.13 : Korozyon deneyi sonrası numunelerin 3.2x büyütmede stereo mikroskop görüntüleri	57
Şekil 6.14 : Korozyon deneyi sonrası 316L kalite paslanmaz çelik numunenin SEM görüntüleri ve EDS analizi	58
Şekil 6.15 : Korozyon deneyi sonrası TiO ₂ ince filmi ile kaplı numunenin SEM görüntüleri ve EDS analiz	60
Şekil 6.16 : Korozyon deneyi sonrası Ag/TiO ₂ ince filmi ile kaplı numunenin SEM görüntüleri ve EDS analiz	61
Şekil 6.17 : TiO ₂ ve Ag/TiO ₂ kaplı numunelerin FTIR analizi.....	65
Şekil 6.18 : Bir aylık SBF deneyi sonrası TiO ₂ ve Ag/TiO ₂ kaplı numunelerin FTIR analizi.....	66

Şekil 6.19 : MTT deney sonuçları.....	66
Şekil 6.20 : Alkali Fosfat üretimi.....	67
Şekil 6.21 : Kolajen Üretimi	67
Şekil 6.22 : Numunelerin UV ışığına tutulmadan önce ve tutulduktan sonra 4 saat ve (b) 6 saat sonunda E.coli hücreleri ile etkileşimleri	68
Şekil 6.23 : Numunelerin UV ışığına tutulmadan önce ve tutulduktan sonra t 4 saat ve (b) 6 saat sonunda S.aureus hücreleri ile etkileşimleri	69

ORTOPEDİK İMPLANT MALZEMESİ OLARAK KULLANILAN ÖSTENİTİK PASLANMAZ ÇELİĞİN SOL-JEL TEKNİĞİ İLE YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Ostenitik paslanmaz çelikler mükemmel korozyon direnci ve iyi Şekillendirilebilirliği nedeniyle oldukça ihtiyaç duyulan bir malzemedir. Ortopedik implant olarak kullanılacak ostenitik paslanmaz çeliklerden iyi korozyon direnci ve Şekillendirilebilirlik özelliklerinin yanı sıra vücut içerisinde aşınma direnci ve yüzey mukavemetinin de yüksek olması istenir. Ostenitik paslanmaz çelikler titanyum ve kobalt-krom alaşımlarının ucuz alternatifi olarak uzun yıllardır cerrahi implant malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte ostenitik paslanmaz çelik ortopedik implantların vücut içerisinde korozyona uğramasıyla demir, krom ve nikel iyonlarının salınımının gerçekleştiği rapor edilmiştir. Salınan krom, özellikle de nikel iyonları toksik, alerjiktir ve vücut içerisinde kanser yapıcı etkide bulunmaktadır. Ostenitik paslanmaz çeliklerin oyuklanma ve aralık korozyonu gibi bölgesel korozyon dirençleri biyomedikal uygulamalar için tatmin edici değildir. Nikel salınımı gösteren bir malzemenin performansını arttırabilmek için korozyona karşı daha dirençli kılınmalıdır. Ancak östenitik paslanmaz çeliklerin biyouyumluluğunun az olması bazı durumlarda da yetersiz kalmasından dolayı kullanımı kısıtlanmaktadır. Bu çalışmanın amacı bu yüzey özellikleri bakımından eksik olan östenitik paslanmaz çeliğin biyo aktivite açısından yüzey özelliklerinin geliştirilmesidir.

Yapılan çalışma ile östenitik paslanmaz çeliğin yüzeyi sol-jel daldırma yöntemi kullanılarak TiO_2 ve Ag/TiO_2 ince filmleriyle kaplanmıştır. Öncelikle sol-jelin termal karakterizasyonu yapılmıştır. Bu işlemten sonra daldırma hızının kaplamanın kalınlığına, yüzey pürüzlülüğüne ve ıslatma açısına olan etkisi incelenmiştir. Daldırma hızının ince filme olan etkilerinin incelenmesinden sonra ince filmin yapısal analizleri SEM görüntülerinin incelenmesi, EDS analizi ve X ışınları difraksiyonu ile yapılmıştır. Yapılan yapısal karakterizasyonun ardından standart numunenin ve TiO_2 ile Ag/TiO_2 ince filmleriyle kaplanan numunelerin korozyon dayanımları elektrokimyasal korozyon deneyi yaparak incelenmiştir. Standart 316L kalite östenitik paslanmaz çelik,ve TiO_2 ile Ag/TiO_2 ince filmleriyle kaplı numunelerin biyoaktivite davranışları 1 aylık SBF testi yapılarak incelenmiştir. SBF testi sonrası numunelere SEM görüntüleri incelemesi, EDS analizi ve FTIR analizi yapılmıştır. Son olarak 3 tip numunenin antibakteriyel davranışları incelenmiştir. Numunelerin antibakteriyel deneyleri E.coli tipi bakterilerle ve S.aureus tipi bakteriler yapılmıştır. Belirli saatlerde ölçümler alınarak öldürme davranışları ile miktarları ölçülmüştür.

IMPROVING SURFACE PROPERTIES OF AUSTENITIC STAINLESS STEELS USING FOR ORTHOPEDIC IMPLANT BY SOL-GEL METHOD

SUMMARY

Austenitic stainless steels are generally used where excellent corrosion resistance and good formability are required. The application of austenitic stainless steel as an orthopaedic implant material not only requires high corrosion resistance and good formability but also excellent wear behavior within a corrosive environment such as body fluids. Austenitic stainless steels have been used as a material for surgical implant applications for many years and is still an inexpensive alternative to currently used implants made from titanium and its alloys and to cobalt-based alloys. However, it has been reported that austenitic stainless steels orthopaedic implants corrode in body environment and release iron, chromium and nickel ions. Leached chromium and especially nickel ions are toxic species and powerful allergens and have been shown to be carcinogenic in human body. The localized corrosion resistance of austenitic stainless steels such as pitting and crevice corrosion is dissatisfactory with respect to their use as materials for biomedical engineering. An increase of a material's performance concerning the release of nickel ions may be obtained by either creating a more corrosion resistant material. Although austenitic stainless steels have good in a condition for mechanical behavior, some times, its biocompatibility is not enough for using in living body. The aim of this study is improving the surface properties (especially bioactivity) of austenitic stainless steel by using sol-gel method.

In this study, 316L quality austenitic stainless steel used as a substrate and they were coated with TiO_2 and Ag/TiO_2 by dip coating sol-gel method. Firstly sol-gel thermal properties were characterized with thermal analyzer. After coating the samples with TiO_2 and Ag/TiO_2 thin films, effects of dipping speed for the coating was analysed according to its roughness, thickness of the coating and surface contact angle. Structural characterization of thin films were done by aid of SEM images, EDS analyses and x-ray diffraction method. Corrosion resistance of TiO_2 and Ag/TiO_2 thin films were measured by electrochemical corrosion experiment. After corrosion experiment, biocompatibility of TiO_2 and Ag/TiO_2 coated samples were analysed by one month SBF experiment. Finally, anti bacterial activities of TiO_2 and Ag/TiO_2 thin films were measured with E.coli kind of bacteria and S.aureus kind of bacteria in a specific time.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Östenitik paslanmaz çelikler sahip oldukları mükemmel korozyon direnci, yüksek tokluk ve iyi işlenebilirlik özellikleri nedeniyle nükleer, kimya, gıda, ilaç ve biyomedikal sanayi gibi çok geniş ölçekli kullanım alanına sahiptir. Bu çelikler, biyomedikal sanayinde metalik biyomalzemeler olarak titanyum ve kobalt-krom alaşımları ile birlikte en yaygın kullanılan üç ana gruptan birisini teşkil etmektedir. Östenitik paslanmaz çelikler yüksek mekanik özellik ve korozyon direnci kombinasyonuna sahip olmasının yanı sıra Şekillendirilebilme kabiliyetlerinin çok iyi olması ve düşük yarı ürün maliyetleri nedeniyle metalik biyomalzemeler içerisinde kullanım popülaritesi oldukça yüksektir. Ancak nispeten düşük sertlik ve tribolojik özelliklere sahip olmaları, biyomalzeme olarak vücut içerisinde kullanımları sırasında aşınma problemleri doğurabilmektedir. Östenitik paslanmaz çeliğin aşınmaya uğraması sonucu oluşan metalik partiküller vücut içerisinde toksik etki yaratarak bağışıklık sistemine zarar verebilmektedirler. Bu bakımdan östenitik paslanmaz çeliğin vücut içerisinde biyomalzeme olarak kullanımı için başta korozyon dayanımı olmak üzere mekanik özelliklerinin yüksek olması gerekmektedir.

Östenitik paslanmaz çeliklerin sahip oldukları korozyon özelliğini kaybetmeden yüzey sertliğini ve tribolojik özelliklerini geliştirerek biyomalzeme olarak performanslarını arttırmak amacıyla son yıllarda çeşitli yüzey geliştirme işlemleri kullanılmaktadır. Kullanılacak olan yüzey işlemleri seçilirken işlem sıcaklığının 500 °C ve altı sıcaklıklar seçilmesi önem gösterilmiştir. Bu yüzey işlemlerinden biri olan ve yeni yeni önem kazanmaya başlayan bir yöntem olan sol-jel yöntemi, hem maliyet açısından hem de oda sıcaklığında işlemin uygulanabilir olması yönünden diğer yöntemlere göre daha avantajlı bir hale gelmiştir.

Sol-jel yöntemi ile birlikte yüzey istenilen metal oksitle oda sıcaklığında kaplanabilirken, yapılan ısı işlem ile birlikte, yüzeyde istenilen fazın elde edilmesi mümkündür. Biyo-uyumlu bir metal oksit olan TiO_2 'i, sol-jel yöntemi ile istenilen bir yüzeyi (metal, cam vb.) kaplamak mümkündür. TiO_2 hem biyo-uyumlu olması

hem de foto-katalitik özellik göstermesinden ötürü biyo-malzeme olarak kullanılmasını cazip kılmaktadır.

Yapılan bu çalışmayla, biyo malzeme olarak kullanılan östenitik paslanmaz çeliklerin, sol-jel daldırma yöntemi ile yüzeyinin TiO_2 ince filmiyle kaplanıp yüzeyin biyo uyumluluğunun artırılması hedeflenmiştir. Ayrıca yapılan katkı maddeleri ile birlikte, foto-katalitik bir özelliğe sahip olan TiO_2 , bu özelliğinin arttırılarak anti-bakteriyel yüzey özelliğine sahip, biyo-uyumlu bir malzeme elde etmek hedeflenmiştir.

2. BİYOMALZEMELER

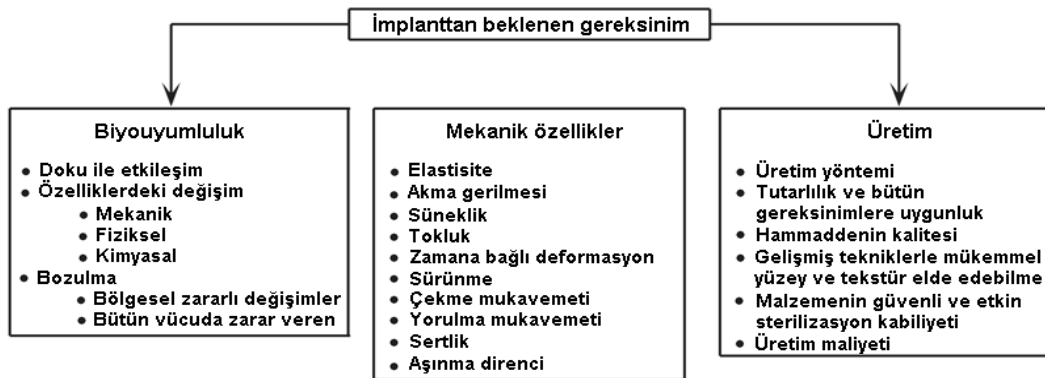
2.1 Giriş

Tıbbi bir amaç içeren herhangi bir uygulamada kullanılmak üzere tasarlanmış her türlü malzeme biyotıbbi malzeme, yani biyomalzeme, olarak tanımlanmaktadır. Daha detaylı bir tanımlama ise şu Şekildedir: biyomalzemeler, ilaçların dışındaki madde veya madde bileşenlerinin oluşturduğu yapay veya doğal temelli, belirli bir zaman aralığında bir sistemin tümünde veya bir kısmında iyileştirici olarak kullanılan organ ve dokuların veya vücuttaki bir fonksiyonun yerini tutan malzemelerdir. Araştırmacılar, “biyomalzeme” ve “biyouyumluluk” terimlerini, malzemelerin biyolojik performanslarını belirtmek için kullanmışlardır. Biyouyumlu olan malzemeler, biyomalzeme olarak adlandırılmış ve biyouyumluluk; uygulama sırasında malzemenin vücut sistemine uygun cevap verebilme yeteneği olarak tanımlanmıştır. Biyouyumluluk, bir biyomalzemenin en önemli özelliğidir. Biyouyumlu, yani “vücutla uyuşabilir” bir biyomalzeme, kendisini çevreleyen dokuların normal değişimlerine engel olmayan ve dokuda istenmeyen tepkiler (iltihaplanma, pıhtı oluşumu, vb) meydana getirmeyen malzemedir [1,2].

Özellikle son 25 yılda gerçekleşen önemli teknolojik ilerlemeler sayesinde tıp ve biyoteknoloji alanında kullanılan malzemeler geniş çeşitliliğe kavuşmuştur. Günümüzde, medikal cihazlarda ve implantlarda 25 yıl öncesine göre metallere kompozitlere, ticari polimerlerden seramik esaslı malzemelere kadar çok geniş ölçekte malzemeler kullanılır hale gelmiştir [3-5]. Bugün için biyomalzemeler kalça bağlantı implantı veya böbrek diyaliz makinesi gibi hastalanmış ve hasar görmüş bir organın veya parçanın işlevini görmede, kemik vidaları veya dikiş ipleri gibi iyileşmeye yardımcı olmada, kalp pilleri ve göz lensleri gibi bir organın işlevini arttırmada, çene ve burun bozukluklarını düzeltme gibi problemlerin çözülmesinde, sonda ve probalar gibi tanı ve iyileştirme amaçlı kullanılabilir [5].

Biyomalzemelerin vücutla ve vücut sıvısıyla birlikte temas halinde bulunmalarından dolayı bazı özellikleri bünyelerinde barındırmaları gerekmektedir. Bu özelliklerin

başında biyoyumluluk gelmektedir. Biyoyumluluk, kullanıldığı malzemeye göre üç ana gruba ayrılabilir. Vücut içinde vücut ile reaksiyon girerek malzeme üzerinde vücut dokusu veya hücreleri oluşturabilir. Bu tip biyoyumluluğa biyoaktif uyum denir. Veya vücut ile hiçbir temas içinde bulunmaz, bu tip malzemeler yüksek kimyasal kararlılığa sahip malzemelerdir. Seramik grubu biyo malzemeler en güzel örneklerdendir. Bu tip biyoyumluluğa ise biyo inert malzemeler denir. Metal grubu biyomalzemelerin de içinde bulunduğu uyumluluk türü ise biyotolerant malzemelerdir. Vücut ile bir takım reaksiyonlara girmesi alınan önlemlerle tolere edilebilir. Metal grubu malzemeler en güzel örneklerdir. Aynı zamanda biyomalzemeler vücut dokusunun kabul etmesi ve büyümesi için yeterli fiziksel ve mekanik özelliklere sahip olmalıdır. Örneğin bir kemiğin işlevini gören bir parçanın malzemesinin elastisite modülü, mukavemet ve tokluk gibi mekanik özellikleri kemik dokusuyla benzer olmalıdır. Elastisite modülü kemiğinkinden fazla olursa zamanla kemiğe gelen yük miktarı azalacak ve kemik dokusunun zaman içinde zayıflamasına sebep olacaktır. Tam tersi durumda kemiğin elastisite modülü malzemeninkinden çok yüksek olursa malzeme zaman içerisinde kırılacaktır. Başka bir örnek vermek gerekirse sürekli olarak değişken yüklere maruz kalan bir implant malzemesinin yorulma direncinin yüksek olması gerekmektedir. Vücudun fizyolojisine uyum açısından parçalar karmaşık şekillerde üretilebilecekleri için biyomalzemelerin kolay şekillenebilir ve işlenebilir karakterde olmaları gerekmektedir [3-6]. Ortopedik bir implantın vücut içerisinde başarılı olarak kullanılması için malzemeden beklenen gereksinimler Şekil 2.1’de belirtilmiştir [4].



Şekil 2.1 : Ortopedik uygulamalarda kullanılan bir implant malzemesinden beklenen özellikler [4].

Biyomalzeme olarak kullanılan malzeme sınıfları genel olarak metaller ve alaşımlar, polimerler, seramikler ve kompozitler olarak dört ana sınıfta toplanmaktadır [4].

2.2 Biyomalzemelerin Sınıflandırılması

Günümüzde kullanılan biyomalzemeler, biyolojik ve sentetik olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Biyolojik malzemeler, polipeptidler (proteinler), polisakkaritler, nükleik asitler, polyesterler, hidroksiapatit veya bunların kompozitlerinden oluşmaktadır [7].

Biyomedikal uygulamalarda kullanılan sentetik malzemeler, seramikler, polimerler, kompozitler ve metal ve alaşımlarını içermektedir. Biyolojik ve sentetik malzemelerin karakteristik özellikleri belirgin bir şekilde farklılık göstermektedir. Örneğin dokular hücre içerirken, metaller, seramikler ve polimerler içermezler veya dokuların kendilerini tamamen veya kısmen onarabilme yetenekleri varken, metallerde, seramiklerde ve polimerlerde böyle bir yetenek yoktur. Dokular ve bunların yerine kullanılabilen sentetik malzemeler Çizelge 2.1’de örneklendirilmiştir [8].

Çizelge 2.1 : Dokular ve bunların yerini alabilen bazı biyomalzemeler.

Doku	Yerine kullanılan sentetik malzeme
Kan damarı	Politetrafloretilen Poli(etilen tereftalat)
Göz içi lensleri	Polimetilmetakrilat
Kalça	Ti-6Al-4V Co-Cr-Mo
Diş	Amalgam (dolgu) Ti (implant)

2.2.1 Seramik Biyomalzemeler

Seramik için değişik kriterler temel alınarak, çeşitli zamanlarda, farklı tanımlamalar yapılmıştır. İlk yaklaşım, işlevsel gereksinimlere cevap vermekle göze çarpan, metalik olmayan inorganik bir ürün olduğudur. Bu tanımlamada temel alınan kriter fonksiyonel sınıflandırma olup spesifik kullanımla yakından ilgilidir. Daha gerçekçi ve bilimsel olan ikinci tanımlama ise: Seramikler, periyodik çizelgede metal olmayan

III ve VI grup elementler ile herhangi bir tür atomik metalin, kütle transferine izin veren teknolojik işlemler sonucunda oluşan polikristalin birleşik malzemelerdir [7].

Seramikler, insanoğlu tarafından binlerce yıldan bu yana, çanak, çömlek gibi aletlerin yapımında kullanılmıştır. Son yıllara kadar seramiklerin kullanımı, kendilerine özgü kırılgenlıklarından, çentik ve mikro çatlaklara olan hassasiyetinden, düşük çekme ve darbe dayanımından dolayı sınırlıydı. Fakat son yüzyıl içinde, yeni üretim tekniklerinin gelişmesi ile “ileri teknoloji seramikleri” dediğimiz seramiklerle kullanım alanları artmıştır. Son zamanlarda ise, seramiklerin veya bunların kompozitlerinin, insan vücuduna adapte olabileceğinin veya belli bölümlerinin yerine kullanılabildiğinin (özellikle kemiklerin) farkına varılmıştır. Seramik bir malzemenin biyoseramik malzeme olarak sınıflandırılabilmesi için şu özelliklere sahip olması gerekmektedir.

- Zehirli olmamalı
- Kanserojen olmamalı
- Alerjik olmamalı
- İltihaba neden olmamalı
- Biyoyumluluk özelliğine sahip olmalı [9].

Biyoseramikler kalça implantı bileşeni olarak, dental implant olarak, orta kulak implantı olarak ve kalp kapakçığı olarak kullanılmaktadır. Fakat biyoseramiklerin implant olarak kullanımları metaller ve polimerler kadar yaygın değildir. Çünkü biyoseramiklerin mekanik özellikleri, özellikle düşük çekme dayanımları ve kırılgenlıkları implant olarak kullanımlarını sınırlamaktadır [7]. Çizelge 2.2’de bazı biyoseramiklerin mekanik özellikleri verilmiştir [8].

Çizelge 2.2 : Bazı biyoseramiklerin mekanik özellikleri.

Seramik	Çekme Dayanımı (MPa)	Basma Dayanımı (MPa)	Elastiklik Modülü (GPa)
Alümina	350	4500	380
Biyocam-seramikler	56-83	500	22
Kalsiyum fosfat	69-193	510-896	40-117
Pirolitic karbon	280-560	517	18-28

Biyoseramikler doku ile etkileşimlerine göre biyosoy, biyoaktif ve biyobozunur olmak üzere üç ana gruba ayrılırlar. Biyosoy seramiklerin doku ile etkileşimleri mekanik bağ şeklindedir. Mekanik bağ biyosoy seramiğin dokuyu değiştirmeden doku ile bir arada bulunması anlamına gelmektedir. Biyoaktif seramikler kemikle ya da canlı organizmanın yumuşak dokusu ile kimyasal bağ yaparak etkileşirler. Biyobozunur seramikler ise biyolojik olarak bozunarak zamanla doku ile yer değiştirir [10]. Çizelge 2.3'te biyoseramiklerin sınıflandırılmaları ve örnekleri görülmektedir [7].

Çizelge 2.3 : Biyomalzeme olarak seramiklerin sınıflandırılması ve örnekleri.

Seramikler	Kimyasal Formüller	
Alümina	Al_2O_3	Biyosoy
Zirkonyum dioksit	ZrO_2	Biyosoy
Biyocam	$Na_2OCaOP_2O_3-SiO$	Biyoaktif
Hidroksiapatit (yüksek sıcaklıkta sinterlenmiş)	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	Biyoaktif
Hidroksiapatit (düşük sıcaklıkta sinterlenmiş)	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	Biyobozunur
Trikalsiyum fosfat	$Ca_3(PO_4)_2$	Biyobozunur

Bu sınıflandırmanın kesin sınırları yoktur. Örneğin biyoaktif bir seramik olan hidroksiapatitin gözenekli formları biyobozunur özellik göstermektedir. Biyobozunur bir seramik olan trikalsiyum fosfatta tüm kalsiyum fosfat yapılarda olduğu gibi biyoaktif özellik taşımaktadır [10].

Biyosoy seramikler alüminyum oksit ve zirkonyum oksiti içerir. Alüminyum oksit ve zirkonyum oksit seramikleri vücutta korozyona uğramadığı için iskelet kısımlarının onarımında kullanılır. Al_2O_3 seramiği kalça protezinde ve diş implantlarında kullanılır. Alüminyum oksit kalça protezi kimyasal soyluğu, yüksek dayanımı, yüksek yıpranma direnci, düşük sürtünme katsayısı, mükemmel korozyon dayanımı ve yara oluşumu az olduğundan tercih edilir [10].

Biyoaktif seramikler kemik dolgu malzemesi olarak kullanılır. Biyoaktiflik biyomalzemenin kemiğe bağlanabilme yeteneğidir. Hidroksiapatit (HA) ve biyoaktif cam-seramikler biyoaktif seramiklerdir. HA, $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$ kalsiyum fosfatın bir şeklidir. Hızlı kemik oluşumunu ve kemiksi dokulara güçlü biyolojik bağlanmayı artıran biyoaktif özelliklere sahip bir biyoseramik maddedir. Göz yuvarlağı olarak, bebek bekleyen annelerde diyet için kalsiyum eklemesi olarak, orta kulaktaki küçük

kemikleri değiştirmek için HA biyoseramikleri kullanılmaktadır. Biyoaktif seramiklerin bir başka örneği diş köprüsünde kullanılan cam seramiklerdir. Cam seramiklerin bileşimi $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ 'den oluşmaktadır. Cam seramiklerin diş köprüsünde kullanımlarının nedeni, dişe estetik görünüm vermeleri ve dişteki plak oluşumunu azaltmalarındır. Cam seramikler ayrıca omuru değiştirmek için de kullanılır. Bu amaçla kullanımlarının nedeni yüksek dayanıklılıkları ve kemiğe bağlanma özelliğinin çok iyi olmasıdır. Biyoaktif cam yüksek biyoaktifliği nedeni ile yapay orta kulak kemiğinde ve çene kemiğinde kullanılır [10].

Biyobozunur madde biyolojik olarak parçalanabilir anlamına gelmektedir. Biyobozunur seramiklerin doku ile etkileşimleri şu şekilde olmaktadır; Kemikte kırığın oluşturduğu boşluk kan pıhtısı ile dolar. Kemikteki boşluğa implant yerleştirildiğinde orijinal doku ve implant arasında biyoaktif bir ara yüzey oluşur. Biyoaktif ara yüzeyin özeliği doğal doku gibi zamanla değişmesidir. Bu değişim yeterince hızlı olduğunda implant çözünür ya da bozunur ve doku ile yer değiştirir. Biyobozunur seramiklere örnek olarak trikalsiyum fosfat ve düşük sıcaklıkta sinterlenmiş HA verilebilir [10].

2.2.2 Polimerik Biyomalzemeler

Polimer, monomer denilen küçük basit kimyasal hücrelerin tekrar etmesi sonucu oluşan makro moleküllerdir [7]. Polimerik malzemeler medikal alanda, protetik malzemelerde, dental malzemelerde, implantlarda, ilaç dağıtım sistemlerinde, doku mühendisliği ürünlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Polimerik biyomalzemelerin metal ve seramik biyomalzemelere göre avantajları, değişik şekillerde (lateks, film, yaprak, fiber vb.) kolay üretilebilmeleri, ikincil işlemin kolay yapılabilmesi, fiyat uygunluğu ve istenilen fiziksel ve mekanik özelliklerin elde edilebilmesi olarak sayılabilir. Bir polimerin biyomalzeme olarak kabul edilebilmesi için, metal ve seramik biyomalzemelerde olduğu gibi bazı özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bunlar; biyoyumluluk, steril olabilme, yeterli fiziksel ve mekanik özelliklere sahip olma ve üretilebilmesidir [9].

Polimerlerin mekanik özellikleri makromoleküler zincirlerin bileşimleri, yapıları ve molekül ağırlıkları gibi birçok etkene bağlıdır. Çizelge 2.4'te bazı polimerik biyomalzemelerin mekanik özellikleri gösterilmektedir [8]. Polimerler, kardiyovasküler (kalp ve damar) cihazlar olarak ve çeşitli yumuşak dokuların

arttırılması ve yerine kullanılması uygulamaları ile göze çarpmaktadır. Ayrıca, ilaç dağıtım sistemlerinde ve yapı malzemesi olarak doku mühendisliği uygulamalarında kullanılmaktadır. Son zamanlarda biyomedikal alanda karşımıza çıkan uygulamaları ise, kalp kapakçığı, suni kalp, göğüs implantı, kontak lens, göz içi lensi, diyaliz ve plazmaferaz üniteleri ve ilaç tabletlerinde ve kapsüllerinde kaplama olarak kullanımıdır

Çizelge 2.4 : Bazı polimerik biyomalzemelerin mekanik özellikleri.

Polimer	Çekme Dayanımı (MPa)	Elastiklik Modülü (GPa)	%Uzama
PMMA	30	2.2	1.4
Naylon 6/6	76	2.8	90
Etilen tereftalat	53	2.14	300
Laktik asit	28-50	1.2-3	2-6
Polipropilen	28-36	1.1-1.55	400-900
Politetrafloretilen	17-28	0.5	120-350
Silikon kauçuk	2.8	>10	160
Ultra-yüksek- molekül-ağırlıklı- polietilen (UHMWPE)	≥ 35	4-12	≥ 300

Polimerler metal ve seramiklerle kıyaslandığında çok daha düşük mekanik dayanıma sahiptirler fakat bunlar kırılmadan önce çok yüksek oranlarda deforme olabilmektedirler. Sonuç olarak polimerler genelde yük taşıyacak biyomedikal uygulamalarda kullanılmazlar. Ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilen bir istisnadır, çünkü bu malzeme, taşıyıcı yüzey olarak, kalça ve diz protezlerinde kullanılmaktadır. Polimerlerin mekanik özellikleri diğer biyomalzeme grupları ile kıyaslandığında iyi görünmese de aslında birçok biyomedikal uygulama için yeterli mekanik özelliklere sahiptirler. [8].

2.2.3 Kompozit Biyomalzemeler

Kompozitler, iki veya daha fazla, malzeme ya da atomik boyuttan daha büyük faz bileşeni içeren ve birleşiminden oluştuğu homojen malzemelerle kıyaslandığında elastiklik modülü gibi özellikleri önemli ölçülerde değişmiş malzemelerdir. Örneğin cam elyafı gibi güçlendirilmiş plastik ve doğal bir malzeme olan kemik kompozit malzemelere örnek verilebilir fakat pirinç gibi alaşımlar kompozit malzeme değildir. Doğal biyolojik malzemeler genelde kompozit malzeme olma eğilimindedir. Mesela kemik, dentin, kıkırdak ve deri kompozittir. Kompozit malzemeler homojen malzemelerle kıyaslandığında çok çeşitli avantajlara sahip olduğu görülmektedir. Homojen bir malzemedeki sertlik, rijitlik, elastiklik ve hafiflik gibi özellikleri bir arada bulmak imkansızken, kompozit malzemelerin sağladığı en büyük avantaj bu özellikleri bir arada sunabilmesidir [9].

Biyomalzeme olarak kompozitlere bakıldığında istenilen en önemli özellik her iki fazında biyouyumlu olmasıdır. Ayrıca bileşenler arasındaki ara yüzey, vücut ortamında bozulmamalıdır. Bazı kompozit malzemelerin biyomedikal alanlardaki uygulamaları Çizelge 2.5'te gösterilmiştir [11].

Çizelge 2.5 : Kompozit biyomalzemeler ve uygulama alanları.

Uygulamaları	Matriks/takviye elemanı
Harici fiksatörler	Epoksi reçine/CF
Kemik kırıklarının tedavisinde kullanılan, levhalar, pimler ve vidalar	Epoksi reçine/CF PMMA/CF PSU/CF PP/CF PE/CF PBT/CF PEEK/CF PEEK/GF PLLA/HA PLLA/PLLA fiber PGA/PGA fiber
Omurga ameliyatlarında	PU/Biyocam PSU/Biyocam

	PEEK/CF Hidrojel/PET fiber
Kemik çimentosu	PMMA/HA parçacıkları PMMA/cam damlaları PMMA/UHMWPE fiber Kalsiyum fosfat/aramit fiber, CF, GF, PLGA fiber
Dental çimento ve diğer dental uygulamalar	Bis GMA/inorganik parçacıklar PMMA/KF
Asetabular kaplar	PEEK/CF
Kalça protezleri	PEI/CF-GF PEEK/CF
Kemik değiştirme	PE/HA parçacıklar
Kemik doldurma, yeniden oluşturma	Poli(propilen fumarat)/TCP PEG-PBT/HA PLGA/HA fiber P(DLLA-CL)/HA parçacıkları Amidon/HA parçacıkları
Tendonlar ve bağlar	Hidrojel/PET Poliolefin/UHMWPE fiber
Damar nakilleri	PELA/Poliüretan fiber
Prostetik uzuvlar (kol ve bacaklar)	Epoksi reçinesi/CF, GF, KF

Açıklamalar: PMMA, polimetilmetakrilat; PSU, polisüfon; PP, polipropilen; PE, polietilen; PBT, poli (butilen tereftalat); PEEK, poli (eter eter keton); PLLA, poli (L-laktik asit); PGA, poli (glikolik asit); PU, poliüretan; PET, poli (etilen tereftalat); Bis-GMA, bis – glisidil dimetakrilat; PEI, poli (eter-imit); PEG, poli (etilen glikol); PLGA, laktik asit – glikolik asit kopolimer; PDLLA, poli (D,L - laktik asit); CL, poli (ε-kaprolacton asit); PELA, etilen oksit/laktik asit kopolimer; CF, karbon fiber; GF, cam fiber; HA, hidroksiapatit; UHMWPE, ultra-yüksek-molekül-ağırlıklı polietilen; TCP, trikalsiyum fosfat; KF, Kevlar fiber.

2.2.4 Metalik Biyomalzemeler

Biyomalzeme olarak metaller, kalça ve diz protezi, kırık ve çatlak kemiklerin onarılmasında tel, pim, vida ve levha, yapay kalp kapakçığı, vasküler sistemde tıkalı olan damarların açılmasında ve kalp atış hızını ayarlayan cihaz olarak kullanılmaktadır. Biyomedikal alanda kullanılan metallerden üç grup malzemenin

ağırlığı göze çarpmaktadır. Bunlar 316L paslanmaz çelik, kobalt-krom-molibden alaşımları ve saf titanyum ve titanyum alaşımlarıdır. Çizelge 2.6 da bu metaller ve kimyasal bileşimleri verilmektedir [8].

Çizelge 2.6 : Bazı metalik biyomalzemelerin kimyasal bileşimleri.

Element	316L Paslanmaz Çelik	Co-Cr-Mo (ASTM F799)	4. Sınıf Ti (ASTM F67)	Ti-6Al-4V (ASTM F136)
Al	-	-	-	5.5-6.5
C	0.03 max.	0.35 max.	0.010 max.	0.08 max
Co	-	Kalan	-	-
Cr	17.0	26.0-30.0	-	-
Fe	Kalan	0.75 max.	0.30-0.50	0.25 max.
H	-	-	0.0125-0.015	0.0125 max.
Mo	2.00	5.0-7.0	-	-
Mn	2.00 max.	1.0 max.	-	-
N	-	0.25 max.	0.03-0.05	0.05 max.
Ni	10.00	1.0 max.	-	-
O	-	-	0.18-0.40	0.13 max.
P	0.03 max.	-	-	-
S	0.03 max.	-	-	-
Si	0.75 max.	1.0 max.	-	-
Ti	-	-	Kalan	Kalan
V	-	-	-	3.5-4.5
W	-	-	-	-

Ortopedik protezler, osteosentez (kırılmış kemik uçlarının ameliyatla birleştirilmesi) araçlar ve diş implantlarında kullanılan metalik biyomalzemelerin sahip olması gereken özellikler şöyle sıralanabilir:

- Ortopedik ve dental implantların dizaynında mekanik özellikler büyük öneme sahiptir, bu uygulamalar için yüksek mekanik dayanım gerekmektedir ve 800 MPa dan yüksek akma dayanımı istenmektedir (Çizelge 2.7 de bazı metalik biyomalzemelerin mekanik özellikleri gösterilmektedir) [8].

- Genel ve bölgesel korozyon direnci. Biyomalzemenin bulunduğu fizyolojik çevre şu şekilde modellenebilir: 37 °C’de, 7,3 pH değerinde, oksijen gibi çözülmüş gazlar, hücreler ve proteinler bulunan sulu çözelti. Bu ortama maruz kalan metalde kimyasal reaksiyonlarla bozulma ve metal kaybı yani korozyon meydana gelir. Korozyonun elektrokimyasal sürecinde, metalik biyomalzeme iyon salmaktadır. Bu iyonlar malzemenin biyo uyumluluğunu düşürmekte ve implantın geleceğini tehlikeye atmaktadır [7,8].
- Biyo uyumluluk. Salınan metal iyonlarının allerjik hassaslaşmaya ve lokal veya sistemik iltihaplanmaya neden olmama yeteneğidir.

Bu şartlar çok kısıtlayıcı olduğu için, pratikte sadece birkaç sınıf metalik malzeme başarıyla uygulanabilmektedir. Bunlar östenitik paslanmaz çelikler, kobalt alaşımları, döküm ve plastik deformasyonla üretilen, mekanik özellikleri iyi olan titanyum ve titanyum alaşımları, değerli metal alaşımları. Tantal ve nikel-titanyum şekil hafızalı alaşımlar gibi diğer malzemeler sınırlı ve özel uygulama alanları bulabilmektedir [7].

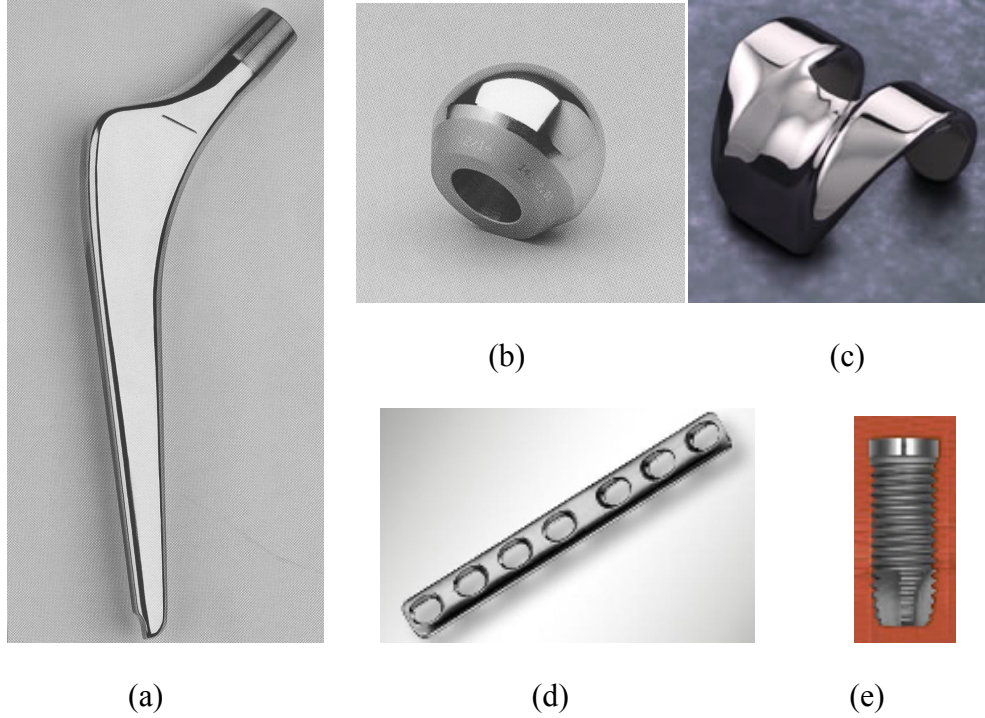
Çizelge 2.7 : Metalik biyomalzemelerin bazı mekanik özellikleri.

Malzeme	Elastiklik Modülü (GPa)	Akma Dayanımı (MPa)	Çekme Dayanımı (MPa)	Yorulma Dayanımı (MPa)
Paslanmaz Çelik	190	221-1213	586-1351	241-820
Co-Cr alaşımları	210-253	448-1606	655-1896	207-950
Titanyum (Ti)	110	485	760	300
Ti-6Al-4V	116	896	965-1103	620
Krotikal kemik	15-30	30-70	70-150	

2.2.4.1 Östenitik Paslanmaz Çelikler

Günümüzde birçok ortopedik bileşen, özellikle geçici olarak kullanılan osteosentez aparatlar bu malzemeden yapılmaktadır [7]. 302 kalite paslanmaz çelik implant malzemesi olarak kullanılan ilk paslanmaz çeliktir. Daha sonra klorürlü ortamlarda korozyon direncini arttırmak için molibden ilaveli, 316 kalite paslanmaz çelik olarak bilinen paslanmaz çelik, implant malzemesi olarak kullanılmıştır. 1950’lerde 316 kalite paslanmaz çeliğin karbon içeriği % 0,08’den % 0,03’e düşürülerek klorürlü

ortamlarda hassalaşmayan ve daha yüksek korozyon direncine sahip 316L paslanmaz çelik üretilmiştir [9].



Şekil 2.2 : Metalik implant uygulamaları; (a) Paslanmaz çelik kalça implantı gövdesi (b) kobalt-krom alaşımı kalça implantı kafası (c) kobalt-krom alaşımı diz implantı (d) paslanmaz çelik kemik plakası (e) titanyum diş vidası.

Çizelge 2.7’de 316L paslanmaz çeliğin mekanik özellikleri verilmiştir. İmplant olarak kullanılan 316L statik ve dinamik mukavemeti arttırmak için genellikle % 30 soğuk işlenmiş olarak kullanılmaktadır [12]. Östenitik paslanmaz çeliklerin mukavemet-süneklik kombinasyonu ve korozyon dirençleri yüksek olmasına rağmen özellikle yük taşıyıcı implant uygulamalarında yüzey mukavemeti ve buna bağlı olarak aşınma direnci zaman zaman yetersiz kalabilmektedir [13-16].

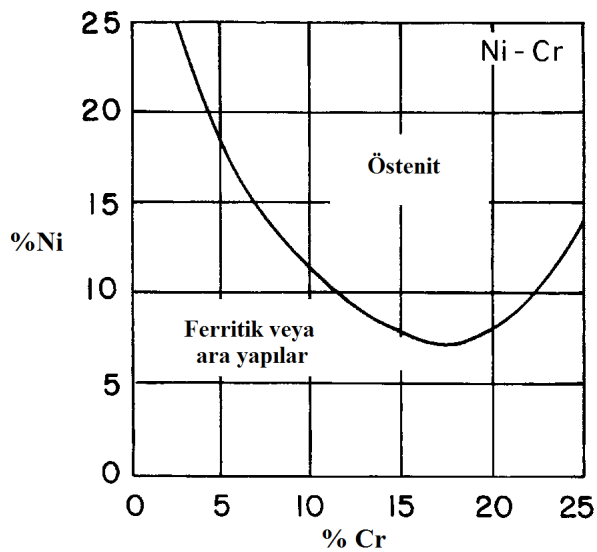
Çizelge 2.8 : İmplant olarak kullanılan paslanmaz çeliklerin kimyasal bileşimleri [12].

Malzeme	ASTM sınıfı	Yaygın/ticari ismi	Bileşim (%)*
Paslanmaz çelik	F55 (çubuk, tel)	AISI 316 Düşük Vakumda Ergitilmiş	60-65 Fe, 17-19 Cr, 12-14 Ni, 2-3 Mo, maks 2 Mn, maks 0.5 Cu, maks 0.03 C, maks 0.1 N, maks 0.025 P, maks 0.75 Si, maks 0.01 S
	F56 (sac, levha)	AISI 316L	
	F138 (çubuk, tel)	AISI 316L	
	F139 (sac, levha)	AISI 316L	
Paslanmaz çelik	F745	Döküm paslanmaz çelik	60-69 Fe, 17-19 Cr, 11-14 Ni, 2-3 Mo, maks 2 Mn, maks 0.06 C, maks 0.045 P, maks 1 Si, maks 0.03 S
		Döküm 316L	

* F55, F56 için P ve S maksimum 0.03, F138, F139 için ise P maksimum 0.025, S maksimum 0.01 seçilir.

Östenitik paslanmaz çeliklerin mukavemet-süneklik kombinasyonu ve korozyon dirençleri yüksek olmasına rağmen özellikle yük taşıyıcı implant uygulamalarında yüzey mukavemeti ve buna bağlı olarak aşınma direnci zaman zaman yetersiz kalabilmektedir [13-16].

Özellikle 316 ve 316L östenitik paslanmaz çelikler implant malzemesi üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çelikler ısıtılma işlemi ile sertleştirilemediklerinden soğuk sertleştirme işlemleri ile dayanım kazanabilmektedirler. Bu grup paslanmaz çelikler manyetik değildir ve diğer çeliklere göre daha iyi korozyon direncine sahiptirler. 316L ve 316 paslanmaz çeliklere bakıldığında 316L kalite paslanmaz çelik implant malzemesi olarak kullanımı daha fazla önerilmektedir. Çizelge 2.9'da 316L paslanmaz çeliğin kimyasal bileşimi verilmiştir. Kimyasal bileşim bakımından 316L paslanmaz çelik ile 316 kalite paslanmaz çelik arasındaki tek fark karbon içeriğidir. 316L paslanmaz çelik % 0,03 karbon içeriğine sahipken, 316 kalite paslanmaz çelik % 0,08 karbon içeriğine sahiptir [16]. Oda sıcaklığında, östenitik fazı stabilize eden ve korozyon direncini arttıran element nikteldir. Kübik yüzey merkezli östenitik fazın oluşumuna etki eden diğer elementte krom olup, bunların miktarlarının nasıl etki ettiği Şekil 2.3'de gösterilmiştir. Östenitik yapı elde etmek için gerekli en az nikel miktarı yaklaşık olarak %10'dur [16].



Şekil 2.3 : % 0,1 C içeren paslanmaz çelikte Ni ve Cr içeriğinin östenitik faz oluşumuna etkisi.

Östenitik paslanmaz çeliklerde uygulanan ısıtıl işleme bağlı olarak farklı mekanik özelliklere sahip malzemeler elde edilebilmektedir. Mesela tavlama işlemi ile nispeten yumuşak, sünek malzemeler elde edilirken, soğuk işleme ile daha yüksek dayanım değerlerine ve sertliğe sahip çelikler elde edilebilmektedir.

Çizelge 2.9 : İmplant malzemesi olarak kullanılan 316L östenitik paslanmaz çeliğe ait bazı mekanik özellikler.

Şartlar	Çekme Dayanımı (MPa)	(%0,2) Akma Dayanımı (MPa)	% Uzama (50.8 mm)	Rockwell Sertliği
Tavlanmış	485	172	40	95 HRB
Soğuk işlenmiş	860	690	12	—

Bu malzeme grubunu kullanmanın bazı avantajları olduğu gibi, bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Avantajları ;

- İyi mekanik özellikler
 - Kolay plastik Şekillendirilebilme.
 - Düşük maliyet
- Dezavantajları;
- Nikelin varlığı birçok hastada allerjik reaksiyona neden olmaktadır ve östenitik çelikler de nikel içermektedir.
 - Düşük molibden ve azot içerikli çelikler kullanıldığında, insan vücudunda hassaslaşır ve bölgesel korozyon özellikle çatlak korozyonu görülür [14].

2.2.4.2 Kobalt Alaşımları

Kobalt alaşımları 2 gruba ayrılabilirler: döküm alaşımlar ve plastik Şekillendirilen (dövme) alaşımlar.

a. Döküm alaşımları: İyi mekanik özelliklere sahip tek döküm alaşımları oldukları için uzun yıllardan beri biyomalzeme olarak kullanılmaktadırlar. Ayrıca yeterli miktarda korozyon direncine ve biyo uyumluluğa sahip olmaları da biyomalzeme olarak kullanılmalarında etkili olmaktadır. Bu alaşımların mekanik özellikleri, özellikle yorulma dayanımları döküm kalitesine bağlıdır. Dökümde, mikro çatlak ve

boşluklar, metalürjik heterojenlikler ve karbürlerin kontrol edilememesi gibi hatalar mekanik özelliklerin azalmasına neden olmaktadır [7].

b. Dövme Alaşımları: Dövme kobalt alaşımları oldukça yeni biyomalzemelerdir ve bu alaşımlar nikel içeriği ile karakterize edilmektedir [7]. Çizelgeler 2.10 ve 2.11’de CoCr alaşımlarının kimyasal bileşimleri ve bazı mekanik özellikleri verilmektedir.

Biyomalzeme olarak kullanılan döküm ve dövme kobalt alaşımları bazı avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Bunlar,

Döküm kobalt-krom alaşımları için avantajlar:

- Yüksek mekanik özellikler
- İyi korozyon direnci, özellikle aşınma korozyonuna karşı.

Çizelge 2.10 : CoCr alaşımlarının kimyasal bileşimleri.

Element	<u>CoCrMo (F75)</u>		<u>CoCrWNi (F90)</u>		<u>CoNiCrMo (F362)</u>	
	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.
Cr	27,0	30,0	19,0	21,0	19,0	21,0
Mo	5,0	7,0	-	-	9,0	10,5
Ni	-	2,5	9,0	11,0	33,0	37,0
Fe	-	0,75	-	3,0	-	1,0
C	-	0,35	0,05	0,15	-	0,025
Si	-	1,00	-	1,00	-	0,15
Mn	-	1,00	-	2,00	-	0,15
W	-	-	14,0	16,0	-	-
P	-	-	-	-	-	0,015
S	-	-	-	-	-	0,010
Ti	-	-	-	-	-	1,0
Co			Kalan			

Dezavantajlar:

- Yüksek maliyet
- Düşük yorulma dayanımı, özellikle metalürjik hataların varlığında.
- Plastik Şekillendirilememe
- Talaşlı imalat yöntemlerinin zor uygulanabilmesi

Dövme kobalt-krom alaşımları için avantajlar:

➤ İyi mekanik özellikler

➤ İyi korozyon direnci

Dezavantajlar:

➤ Yüksek maliyet (üretiminin karmaşık ve pahalı bir teknoloji gerektirmesi)

➤ Nikel varlığı [7]

Çizelge 2.11 : CoCr alaşımlarına ait bazı mekanik özellikler.

Özellik	<u>Döküm</u> <u>CoCrMo</u> (F75)	<u>Dövme</u> <u>CoCrMo</u> (F90)	<u>Dövme CoNiCrMo (F562)</u>	
			Tavlanmış	Soğuk işlenmiş ve yaşlandırılmış
Çekme Dayanımı (MPa)	655	860	793-1000	1793 min.
Akma (%0.2) Dayanımı (MPa)	450	310	240-655	1585
%Uzama	8	10	50,0	8,0
Yorulma Dayanımı (MPa)	310	-	-	-

2.2.4.3 Titanyum ve Alaşımları

Hafifliği, iyi mekanokimyasal özellikleri ve korozyon direnci implant uygulamalarında titanyumun en göze çarpan özellikleridir. Titanyum korozyon direncini yüzeyinde doğal yolla oluşan 10 nm kalınlığındaki oksit tabakasından almaktadır [17]. Ticari saflıktaki titanyum (ASTM F67) ve Ti-6Al-4V alaşımı (ASTM F136) en yaygın kullanılan titanyum implant biyomalzemelerdir. Ticari saflıktaki titanyum ve Ti-6Al-4V alaşımının mekanik özellikleri Çizelge 2.3’de verilmiştir. Tipik tek fazlı α (SPH) mikroyapısı gösteren ticari saflıkta titanyum %98,9-99,6 titanyum içermekte olup oksijen içeriği akma ve yorulma mukavemetini önemli derecede etkiler. Oksijen içeriğinin artması akma ve yorulma mukavemetini arttırmaktadır. Yüksek safsızlık içeriği ticari saflıktaki titanyumun mukavemetini yükselterek sünekliğini düşürür. Ticari saflıktaki titanyum kalça ve diş implantlarında oldukça yaygın kullanılmaktadır. Ana alaşım elementleri alüminyum (%5,5-6,.) ve vanadyum (%3,5-4,5) olan Ti-6Al-4V ise bir alfa-beta alaşımıdır ve mikroyapısı ısı ve mekanik işleme bağlıdır [17,18]. Bu alaşım yüksek mukavemeti

ve kemikle uyumlu karakteri nedeniyle özellikle diş implantı, kalça implantı ve kalça implantı baş kısmı uygulamaları için oldukça cazip bir malzemedir. Ti-6Al-4V alaşımı 1970'li yıllarda kalça implantı uygulamalarında kısa bir süre oldukça popüler olmasına rağmen kalça implantı baş kısmı olarak vücut içerisinde uzun süre dayanıklılığı konusunda bazı kaygılar ortaya çıkmasından dolayı 1980'lerin sonunda popülaritesi düşmüştür [19]. Saf titanyum veya titanyum alaşımının yüzeyindeki TiO_2 vücut içerisinde oldukça kararlı bir yapıdır. Öyle ki, ticari saflıktaki titanyum ve Ti-6Al-4V alaşımında Hank's çözeltisi içerisinde yapılan ölçümlerde, yüzeydeki mevcut pasif oksit tabakasının diğer metalik malzemelere göre oldukça yüksek potansiyel değerlerinde kırıldığı belirlenmiştir [20]. Titanyum ve alaşımlarının vücut sıvısı içerisinde yüzeylerindeki pasif filmin kalkması için tek başına bir etki oluşmamasına rağmen, yük taşıyıcı implantlarda vücut ortamında yüksek oranda aşınma hasarı meydana gelmekte ve bununla birlikte nedeni titanyum oksit aşınma partiküllerine bağlanan siyah birikintiler oluşmaya başlayarak implantı çevreleyen dokunun kararak zarar görmesiyle sonuçlanmaktadır [17,20]. Özellikle aşınma metal yüzeyinde kemik çimentosu-protez ve kemik çimentosu-kemik arasındaki mikrohareketler sonucu meydana gelmekte ve titanyum oksit ve titanyum alaşım partikülleri salınmaktadır [3]. Oluşan bu hasarlar kobalt-krom veya östenitik paslanmaz çelik yük taşıyıcı bağlantı implantına göre oldukça fazladır. Bu nedenle Ti-6Al-4V alaşımı uzun yıllar yaygın olarak kullanılsa da bugün için yük taşıyıcı yüzey olarak uzun süreler kullanılması önerilmemektedir [19]. Titanyumun kayma mukavemeti düşük olduğundan aynı zamanda kemik vidaları ve plakaları ve bu tür uygulamalarda kullanımı arzu edilmez [17].

Ayrıca östenitik paslanmaz çelik vücut içerisinde uzun zamanlı uygulamalarda biyolojik etkiler tarafından bölgesel saldırıya maruz kalabilmektedir. Bu etkileşimler sonucu meydana gelen demir, krom, nikel ve molibden iyonları gibi korozyon ürünleri implantı çevreleyen dokularda birikmekte veya vücudun diğer bölümlerine taşınmaktadır. Böylelikle östenitik paslanmaz çeliğin korozyonu sonucu oluşan metalik iyonlar toksik etki yaratarak bağışıklık sistemine zarar vermektedirler [10]. Bu bakımdan östenitik paslanmaz çeliğin vücut içerisinde kullanımı için başta korozyon dayanımı olmak üzere mekanik özelliklerinin yüksek olması gerekmektedir [17,19].

2.3 Biyomalzemelerin Genel Kullanım Alanları

Biyomalzemelerin bugün için vücut içerisinde uygulamaları 6 ana başlıkta toplanabilmektedir [21].

Ortopedik Uygulamalar : Biyomalzemelerin en önemli kullanım alanlarından birisi ortopedik implantlardır. Kalça, diz, omuz, dirsek ve ayak bileği gibi hareketli eklemlerde özellikle de kalça ve diz gibi ağırlık taşıyan bölgelerde meydana gelen iltihaplanmalar ve romatizma, vücuttaki hareketli parçaların hareketini büyük ölçüde kısıtlayarak kişinin ağrı çekmesine neden olur. Günümüzde anestezi, antisepsisler ve antibiyotikler kullanılarak zarar görmüş bağlantı parçaları protezlerle değiştirilerek yüzbinlerce hastanın eklemleri eski hareketliliğini kazanabilmektedir [21].

Kardiyovasküler Uygulamalar : Kalp ve kan damarlarının dahil olduğu bu sistemde kalp kapakçıklarında ve atardamarlarda meydana gelen problemler implant kullanımıyla başarılı bir şekilde iyileştirilebilmektedir. Kalp kapakçıkları yapısal değişimden dolayı tamamen açılıp kapanmayabilir ve bu kapakçık Ayrıca koroner atardamarlar ve damarlar yağlı birikintiler ile tıkanabilmektedirler. Bu durumda yapay atardamar parçası yerleştirmek mümkündür. [21].

Göz Uygulamaları : Göz dokusu görmeyi azaltan ve en sonunda da körlüğe kadar gidebilen birçok hastalığa maruz kalabilir. Örneğin katarakt, lensin bulutlu görmesine yol açmaktadır. Bu problem, sentetik (polimer) göziçi lensinin konması ile giderilebilir. Gözün iç dokusuna yerleştirilen lensler görmenin yeniden netleşmesini sağlar. Göz dokusuyla çok yakın temasta oldukları için kontakt lens malzemeleri de biyomalzemeler sınıfına girmektedir [21].

Diş Uygulamaları : Ağız içinde diş ve onu destekleyen dişeti dokusu sürekli olarak bakteri kontrollü hastalıklarla tahrip edilir. Diş çürüklerinin oluşması, plaktaki (diş yüzeyinde oluşan ve bakterileri yakalayan film tabakası) metabolik aktiviteyle birlikte diştan mineral kaybı ve çözünme, büyük oranda diş kaybına neden olabilir. Dişin tamamı veya hasar görmüş bölümü Çizelge 2.12’de belirtilen çeşitli malzemeler ile değiştirilebilir veya onarılabılır [21].

Yaraların İyileştirilmesi: En eski implant edilebilir biyomalzemelerden birisi yaraların kapanması için kullanılan dikiş iplikleridir. Bugün için en yaygın kullanılan dikiş malzemesi polimerlerdir. Bunun dışında paslanmaz çelik ve tantalyum da kullanılmaktadır. Bir başka yara iyileştirici kategori de kırılma sabitleyici cihazlardır. Bu sınıf kemik plakaları, vidaları, çivileri, çubukları ve telleri ve kırık iyileştirmesi

için kullanılan diğer cihazları içermektedir. Karbon-karbon kompozit kemik plakaları gibi bazı metalik olmayan malzemeler kullanılsa da ortopedik uygulamalarda kullanılan hemen hemen bütün kırık sabitleme cihazları metallere özellikle de paslanmaz çeliklerden imal edilmektedir [21].

İlaç Salınım Sistemleri: İmplant uygulamaları açısından en hızlı büyüyen alanlardan birisi hedefe doğru kontrollü salınım yapabilen cihazlardır. İlaç rezervleriyle implant edilebilir cihazları birleştirerek devamlı ve kontrollü olarak ilaç salınımını gerçekleştirmek için birçok çalışma yapılmıştır. Bu teknolojilerden bazıları, ilaç salınımı için üretilen cihazlarda yeni polimerik malzemeleri kullanmaktadır [21].

Çizelge 2.12 : Biyomalzemeler ve temel uygulama alanları [21].

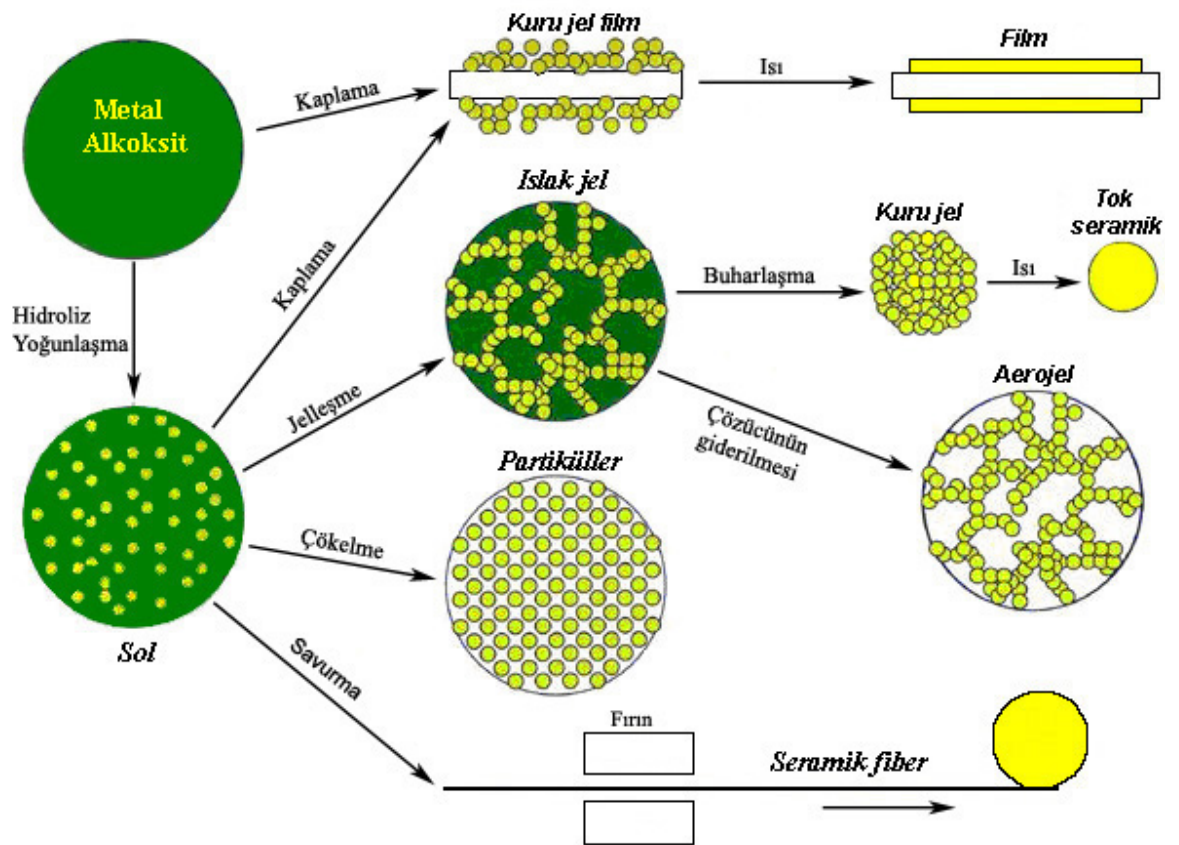
Malzeme	Temel uygulama alanları
Metal ve alaşımları	
316L paslanmaz çelik	Kırık sabitlemesi, stentler, cerrahi aletler
CP-Ti, Ti-Al-V, Ti-Al-Nb, Ti-13Nb-13Zr, Ti-Mo-Zr-Fe	Kemik ve bağlantı elemanları, kırık sabitlemesi, diş implantları, kalp cihazı
Co-Cr-Mo, Cr-Ni-Cr-Mo	Kemik ve bağlantı elemanları,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

Silikon	Yumuşak doku, göz hekimliği
Hidrojeller	Göz hekimliği, ilaç salınım sistemleri
Kompozitler	
BIS-GMA-kuartz/silika dolgu	Diş onarımları
PMMA/cam dolgu	Diş onarımları (diş çimentoları)

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

3. SOL-JEL YÖNTEMİ

Sol-jel prosesi cam/seramik malzemelerin elde edilmesi için kullanılan bir yöntemdir. Proses, sıvı fazdan (kolloidal “sol”) katı faza (“jel”) geçiş sistemini içerir. Bu proses ile oldukça değişik özelliklere sahip malzemeler üretilebilir: ultra ince tozlar, tekil seramik ve camlar, seramik fiberler, ince film kaplamalar ve aerojel. Sol-jel kimyası sayesinde farklı yöntemlerle malzemelerin üretimi mümkündür. Bu yöntem ile dünyanın en hafif maddeleri ve tok seramikler üretilmiştir [22-24]. Şekil 3.1’de sol-jel teknolojileri ve ürünleri görülmektedir.



Şekil 3.1 : Sol-jel teknolojileri ve ürünleri [23].

3.1 Sol-Jel Yönteminin Temel Prensipleri

Metal olmayan inorganik maddeler (camlar ve seramikler gibi) yüksek sıcaklık gerektiren işlemlerle (eritme ve 1600 °C'ye kadar olan ısı işlem gibi) oluşturulurlar. Böyle malzemelerin oluşturulmasında birçok yeni yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden bir tanesi de sol-jel yöntemidir [24,25]. Sol, katı maddelerin sıvı süspansiyonu içindeki haline verilen isimdir. Katı maddeler, sıvılar içinde dağılmış olarak dururlarsa bu sisteme sol denir. Moleküller arası Van Der Waals ve elektriksel itme kuvvetlerinin etkisi yerçekimi kuvvetine oranla daha fazladır. Bu nedenle solü oluşturan malzemeler dibe çökmez. Eğer molekül çözelti içinde genişleyerek büyük bir boyuta ulaşırsa bu maddeye jel denir [24-26]. Sol-jel yöntemi, 1846 yılında kimyager Jean-Jacques Ebelmen tarafından hazırlanan SiCl_4 ve alkol karışımının havaya maruz kaldığında jelleşmesi sonucu keşfedilmiştir. 1939 yılında Geffcken SiO_2 ile film hazırlanabileceğini ortaya koymuştur. 1953 yılından sonra otomobil dikiz aynalarında kullanılarak yaygınlaşmaya başlamıştır. 1964 yılından itibaren ise yansıtımayıcı yüzeyler hakkında çalışmalar için faydalanılmıştır [24,26].

3.1.1 Sol-Jel Yönteminde Kullanılan Bileşenler

Sol-jel yönteminde; başlangıç malzemesi (metal alkoksitler), çözücü (alkoller) ve katalizörler kullanılarak sol hazırlanır [27].

3.1.1.1 Metal Alkoksitler

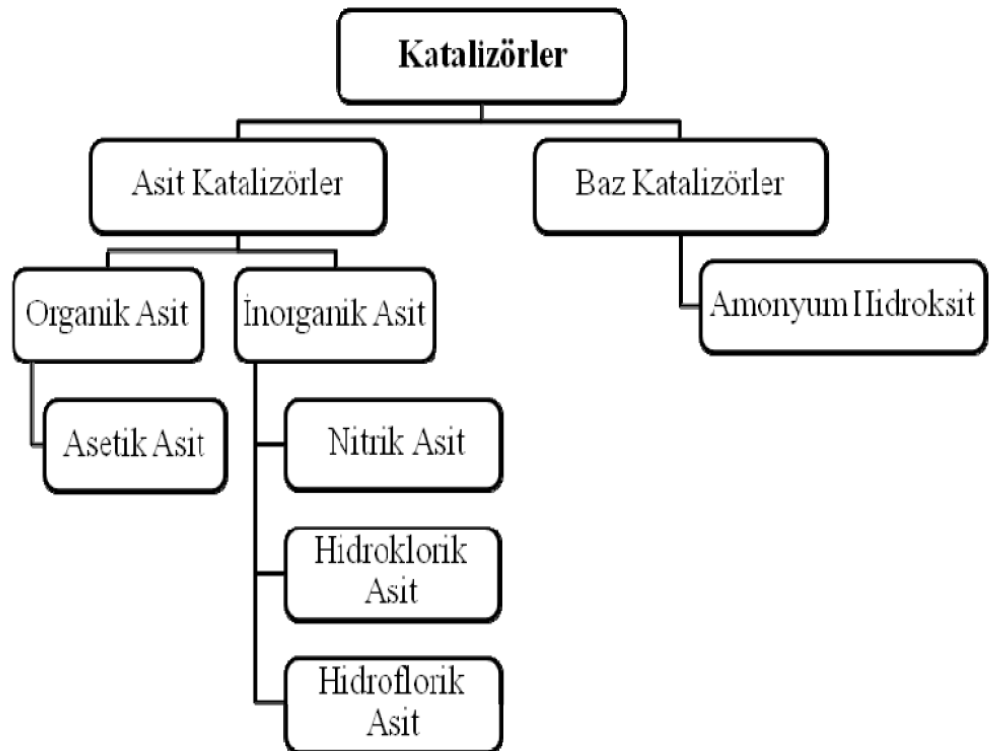
Metal alkoksitler metalorganik bileşiklerdir. Metal-oksijen-karbon bağı içerirler. Metal alkoksitleri genel olarak M(OR)_x formülüyle gösterebiliriz. Bu bileşende; O oksijeni, M kaplanacak metal malzemeyi, R herhangi bir alkil grubunu (CH_3 -metil, C_2H_5 -etil gibi), x metal değerine göre değişen valans durumunu temsil etmektedir. Metal alkoksitler, içerdikleri yüksek elektro negatif OR grubu nedeniyle reaksiyona katılımları yüksektir. Metal alkoksitler suyla kolaylıkla reaksiyona girdiklerinden en çok kullanılan başlangıç bileşikleridir [24-27].

3.1.1.2 Alkoller

Bir alkil veya başka bir moleküle OH grubu ekleyerek oluşturulan moleküllere alkol denir. $C_nH_{2n+1}OH$ genel yapıları olup 'n' sayısı değişerek farklı alkoller oluşur. n; 1 değerini aldığında CH_3OH metanol (metil alkol), 2 değerinde C_2H_5OH etanol (etil alkol) ve 3 değerinde C_3H_7OH propanol (propil alkol) adını alır. Alkoller sol-jel yönteminde çözücü olarak kullanılırlar ve metal oksitlerle reaksiyona girerler [24-27].

3.1.1.3 Katalizörler

Hiçbir reaksiyona katılmayan ancak reaksiyon hızını arttıran malzemelere katalizör denir. Asitler veya bazlar sol-jel yönteminde katalizör olarak kullanılırlar. Katalizörlerin sınıflandırılması Şekil 3.2'de gösterilmiştir:



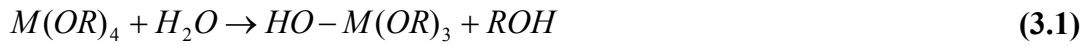
Şekil 3.2 : Sol-jel yönteminde kullanılan katalizörler.

3.1.2 Sol-Jel Oluşumu

Solün hazırlanmasında hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları oluşur. Metal alkoksitlerin hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları jel üretiminde kimyasal temeli oluşturur. Hidroliz ve yoğunlaşma hızlarındaki farklar jelleşme aşamasında farklı polimer yapılarına neden olurlar. Hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonlarının hızlarını etkileyen en önemli faktörler pH, su oranı, sıcaklık, katalizör cinsi ve konsantrasyonudur [25,26].

3.1.2.1 Hidroliz ve Yoğunlaşma Reaksiyonları

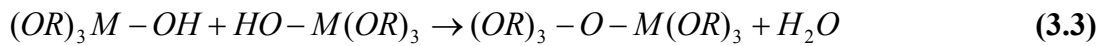
Hidroliz reaksiyonu ile hidroksil iyonu metal atomuna bağlanır [24,26]:



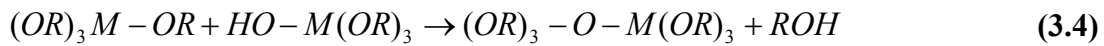
Burada ROH alkol grubu bileşiğidir. Su ve katalizör miktarına bağlı olarak hidroliz reaksiyonu tamamlanır ve bütün OR grupları OH gruplarına dönüşür:



Veya metal kısmen hidrolize olduğunda biter. Yoğunlaşma reaksiyonu ile kısmen hidrolize olmuş iki molekül oksijen köprüsü ile bağlanırlar:



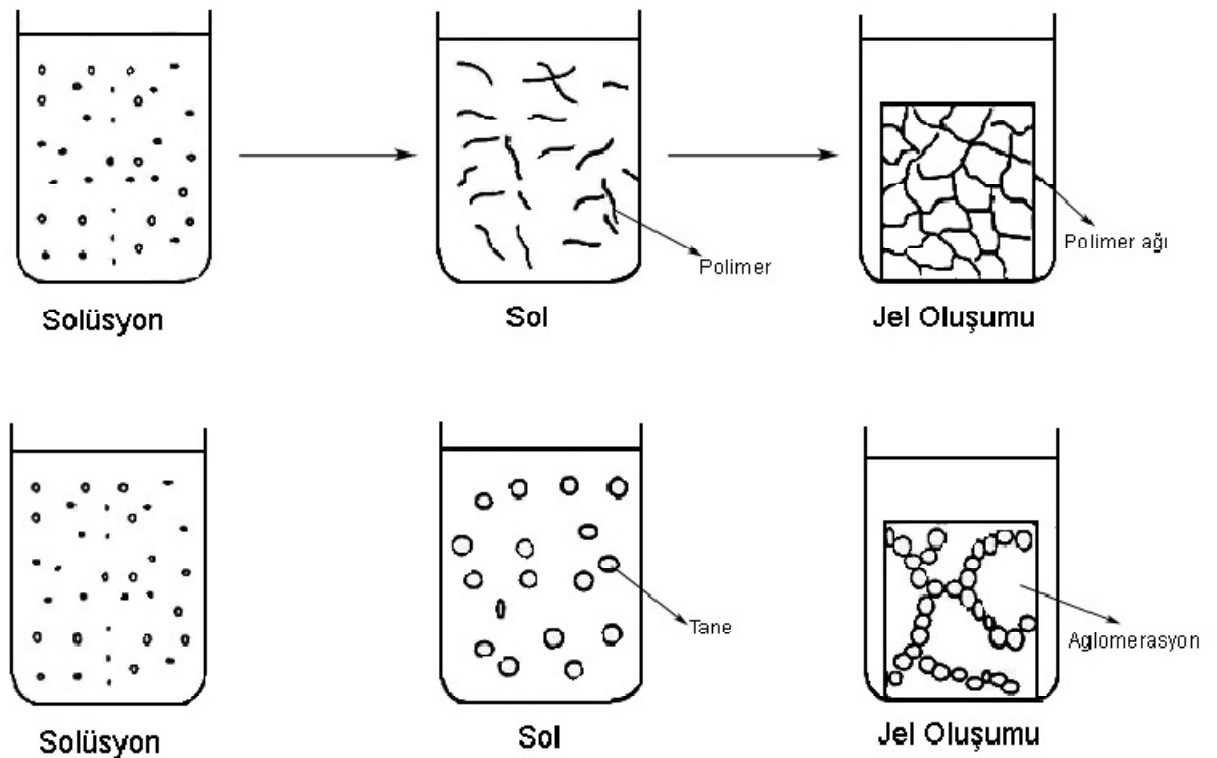
veya



Kısaca, yoğunlaşma reaksiyonunda su veya alkol gibi küçük molekül serbest bırakılır. Bu tip reaksiyonlar ile büyük silikon bazlı moleküller elde edilebilir. Bu olaya polimerizasyon denir. Polimer, genel olarak büyük çaplı bir moleküldür ve monomerden oluşmuştur [22,24,27].

3.1.2.2 Jelleşme

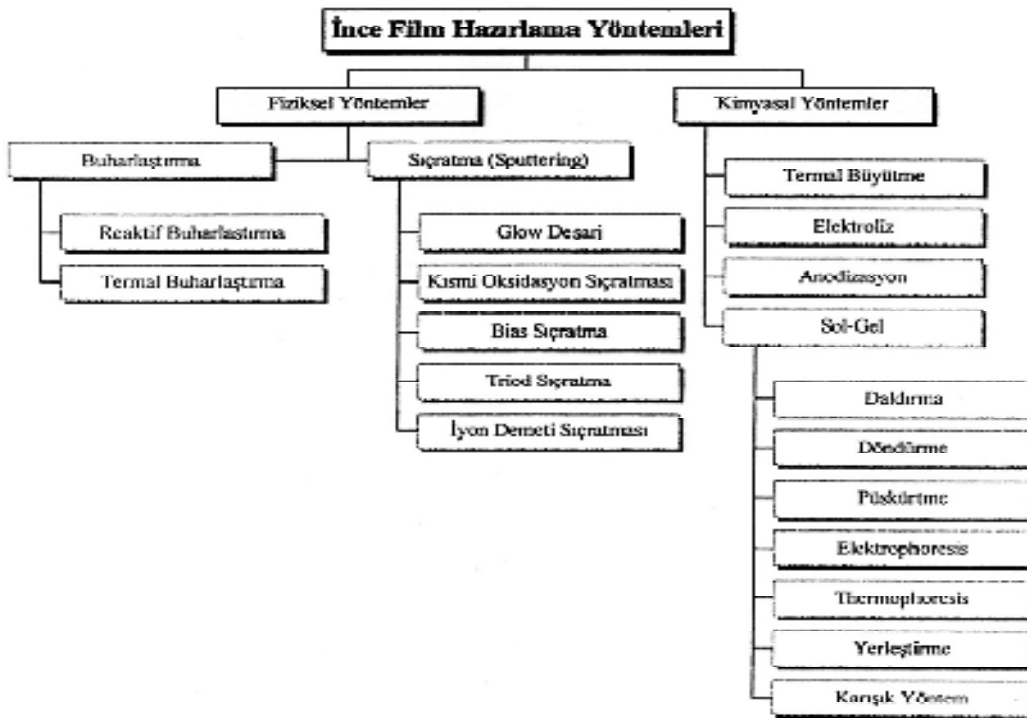
Kolloidal partiküller ve yoğunlaşan metal türleri büyür ve makro-partiküller oluşturmak için geniş demetler şeklinde birbirlerine bağlanırlar. Bu nokta, çözeltinin jele geçişini gösterir ve çözeltinin viskozitesindeki ani artışla kolayca fark edilir [24,27]. Sol-jel yönteminde jelleşmenin oluşması Şekil 3.3’de gösterilmektedir. Jelleşme, hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları ile oluşur. Sol fazından jel faza geçiş 2 değişik yolla gerçekleşir: Polimerik moleküler büyür ve üç boyutla çapraz bağlı yapı oluştururlar veya birbirinden ayrı partiküller genişleyerek beraber büyürler. Genelde sistemde oluşan reaksiyonlar daha karmaşık olup, aynı anda çeşitli reaksiyonlar oluşmaktadır. Sol-jel prosesinde oluşan reaksiyonların kontrol edilmesiyle, jelleşme olayının kontrolü mümkün olmaktadır. Reaksiyon hızına ve şekline bağlı olarak oluşan jellerin ve dolayısıyla da son ürünün mikro yapısı kontrol edilebilmektedir [24,26,27].



Şekil 3.3 : Jelleşme mekanizmaları.

3.2 Sol-Jel Film Kaplama Yöntemleri

Sol-jel film kaplama yöntemleri ile ince filmler oluşturulur. İnce filmler, tanım olarak “üç boyutlu malzemenin kalınlık boyutu sıfıra yaklaşırken ortaya çıkan iki boyutlu limit halidir” şeklinde verilebilir. Film kalınlığına, elde ediliş şekli ve şartlarına, malzeme cinsine göre filmlerin özellikleri de kütle halinden farklıdır. Film kalınlaştıkça özelliklerinin kütle özelliklerine yaklaşacağı beklenirse de bu her zaman doğru değildir. Filmin hazırlanışı sırasında oluşacak “iç gerilmeler” filmin başta yoğunluğu olmak üzere diğer özelliklerini de etkiler. Çok ince filmler, 50-300 Å kalınlık aralığında ve süreksiz yapıdadır. Orta kalınlıktaki filmler, 300-3000 Å kalınlık aralığında ve kütsel özelliğe daha yakın özelliktedir. Kalın filmler ise mekanik dayanıklılığı azalan, dayanaksız, buğulu görünümde, boşluklu yapıdaki malzemelerdir. Ayrıca film özellikleri yalnızca film kalınlığını değil film malzemesinin, seçilen kaplama yönteminin ve film oluşumu sırasındaki yöntem, şartlarının da fonksiyonudur [28]. İnce film hazırlama yöntemlerinin sınıflandırılması, Şekil 3.4’de verilmiştir.



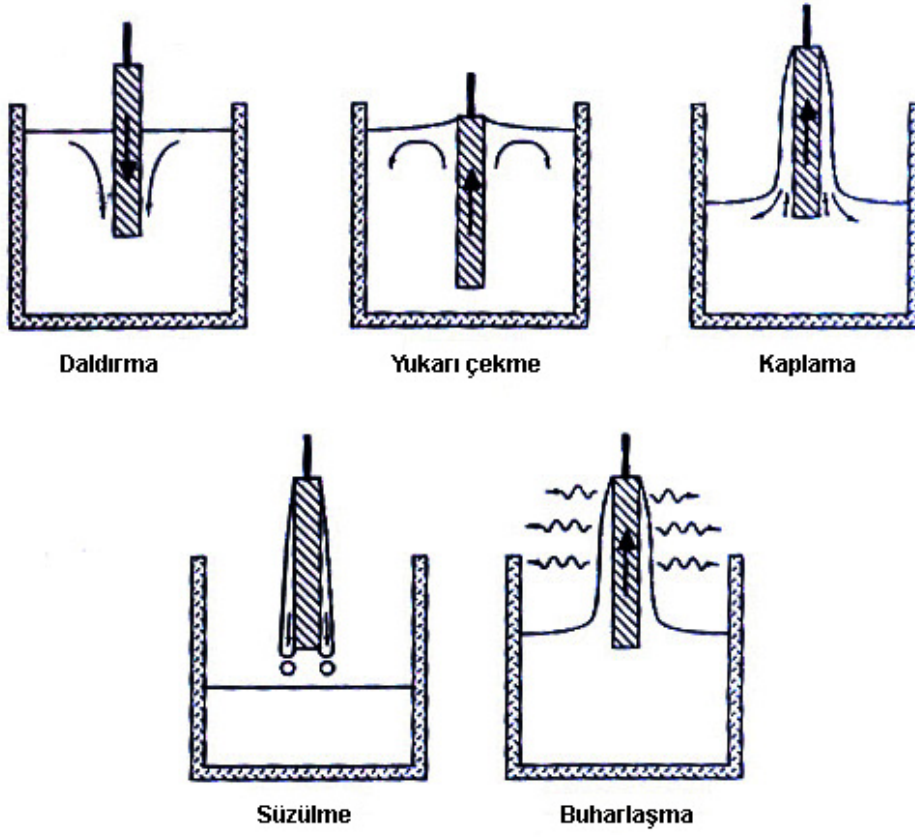
Şekil 3.4 : İnce film hazırlama yöntemleri.

Fiziksel yöntemler, bir malzemenin buharlaştırılması esasına dayanır. Kimyasal yöntemler ise; kimyasal reaksiyonlar, elektrik akımı veya termal etki ile yapılırlar. Sol-jel film kaplama yöntemi kimyasal bir prosestir. Daldırma kaplama, döndürme kaplama ve püskürte yöntemleri yaygın olarak kullanılan sol-jel kaplama prosesleridir. Bu yöntem ile oluşturulan film kalınlıkları 500-1000 Å kadardır. Daha kalın filmler sıvı viskozitesi ve kaplama parametreleri değiştirilerek elde edilebilir [24,26,29]. Sol-jel film kaplama yönteminde, sıvı fazdaki malzemenin filmi altlık üzerinde oluşturulur. Düşük sıcaklıkta ısıtılarak altlık üzerinde kuru jel film elde edilir.

Kurutma işleminden sonra sıcaklık arttırılarak film yoğunluğu arttırılır. Sol-jel kaplama yöntemi ile hemen hemen her tür oksit filmi elde edilebilir. Teknolojide ve endüstriyel sektörde uygulama kolaylığı açısından önemli bir kaplama yöntemi olarak ön plana çıkan sol-jel yönteminin avantajları şöyle sıralanabilir [27];

1. Filmler homojendir.
2. Düşük sıcaklıklarda çalışılır.
3. Kaplanan filmin mikroyapısı kolaylıkla kontrol edilebilir.
4. Kalınlık kontrol edilebilir.
5. Gözenekli yapı oluşur.
6. Her türlü geometriye sahip malzemeye uygulanabilir. Farklı geometrili cisimlerde aynı özellikler elde edilir.
7. Kullanılan kimyasal zararsız olduğu müddetçe yöntem tehlikesizdir.
8. Diğer film kaplama yöntemlerine göre daha kolay uygulanır.

Sol-jel yönteminin avantajları olduğu kadar bazı dezavantajları da mevcuttur: Sol hazırlamada kullanılan malzemelerin temin edilmesi zor ve pahalı ise, maliyet olumsuz yönde etkilenir; film kaplama esnasında malzeme kaybı fazladır; hazırlanan filmlerde karbon çökeltisi kalır; kullanılan kimyasallar sağlığa zararlı olabilir [24-27]. Sol-jel yöntemi ile birçok kaplama şekli vardır. Bu kaplama yöntemleri daldırarak, döndürerek, püskürtme, elektroforez, termoforez, karışık ve yerleştirme kaplama yöntemleridir.

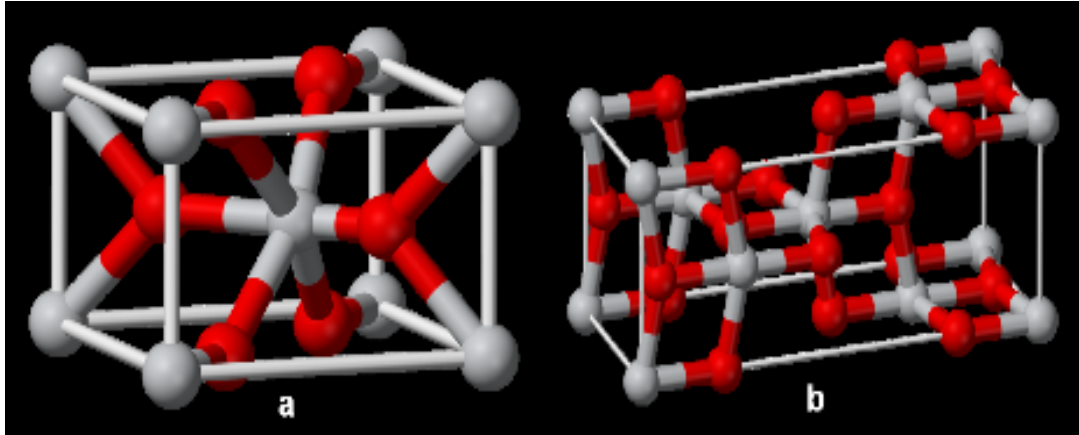


Şekil 3.5 : Daldırma kaplama yönteminin aşamaları [30].

4. FOTOKATALİTİK REAKSİYONLARIN MEKANİZMASI

4.1 TiO_2 'nin Kristal Yapıları ve Fotokatalitik Aktivitesi

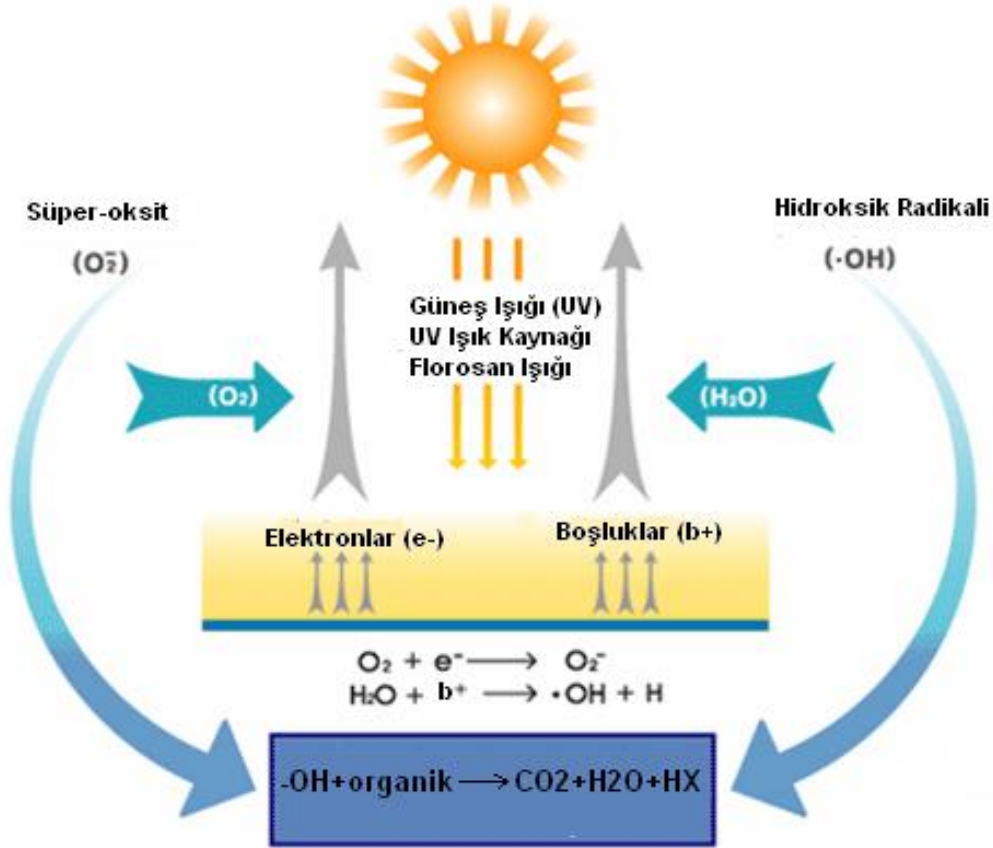
TiO_2 'nin anataz, rutil ve brukit olmak üzere üç farklı kristal yapısı vardır. Bu yapılardan anatazın ve rutilin yapıları tetragonal kristal yapıya sahiptir. Düşük sıcaklıklarda (300-400 °C) görülen anataz fazı, yüksek sıcaklıklara (700-800 °C) çıkıldığında rutil fazına dönüşmektedir. Brukit ise sadece minerallerde bulunup kristal yapısı ortorombiktir [31]. Anataz ve rutil yapıları, her biri Ti^{+4} iyonunun 6 tane O^{2-} iyonu oktahedronu ile çevrelenen TiO_6 oktahedral zincirleriyle tanımlanabilirler. Rutil ve anataz fazının farklılık göstermesinin sebebi oktahedronun bozunuma uğramasıdır. Rutil fazı ortorombik bozunum gösterdiği için düzenli bir faz değildir. Anataz formunda Ti-Ti mesafeleri rutili göre daha fazladır. Bunun yanında Ti-O atomları arasında ki mesafe anataz formunda daha kısadır. Bu farklılıklar, anataz ve rutilin kütle yoğunluklarına ve bant yapılarına yansımaktadır [32].



Şekil 4.1 : TiO_2 'nin (a) rutil ve (b) anataz yapısı. Gri atomlar Ti ve kırmızılar O temsil etmektedir [33].

Genellikle anataz formundaki TiO_2 diğer yapıdaki TiO_2 'lere göre fotoaktivite özelliği daha fazladır [34]. Anataz formunun fotoaktif özelliğinin olmasının sebebi bant enerji yapılarındaki farklılıktır. Eğer TiO_2 yarıiletkeni yasak bant aralığı enerjisine eşit veya yasak bant aralığı enerjisinden daha yüksek bir enerji ile uyarılırsa valans

bandındaki bir elektron iletkenlik bandına çıkar. Valans bandında pozitif yüklü bir boşluk oluşur. Valans bandında oluşan bu boşluklar, fotokatalistin yüzeyinde bulunan su ile reaksiyona girerek oldukça reaktif olan hidroksil radikalini ($\text{OH}^\cdot$) oluşturur. Hem oluşan hidroksil radikalleri hem de oluşan boşluklar çok güçlü oksidantlardır ve bir çok organik malzemenin yapısını bozabilirler [31].



Şekil 4.2 : TiO_2 fotokatalitik aktivitede izleyebileceği yollar [33].

Anataz ve rutilin valans bant enerjileri çok düşük seviyelerde seyretmektedir. Bu durum, hem anataz hem de rutilin valans bantlarında uyarılma sonucu oluşan hidroksil radikalleri ($\text{OH}^\cdot$) ve oluşan boşlukların yüksek oksitleme gücüne sahip olduğu anlamına gelmektedir. Anataz formunun iletkenlik bandı enerjisi rutile göre enerji diyagramında daha yüksekte bulunmaktadır. Ve bu da anatazın daha yüksek oksitleme güne sahip olduğunu göstermektedir. Bu sayede oksijen molekülleri (O_2) anataz fazının uyarılması sonucu süper-oksijene ($\text{O}_2^\cdot$) elektrolitik olarak redüklenabilir [31].

4.1.1 TiO₂ Fotokatalistlerinin Antibakteriyel Özellikleri

TiO₂ fotokatalitik özelliğinden dolayı UV ışığı altında organik parçalayabilme özelliğinden ötürü antibakteriyel özelliğine sahiptir. Matsunaga ve arkadaşları [64], TiO₂-Pt katalistlerinin, UV ışığı altında uyarılarak su içinde bulunan mikroorganizmaları öldürmesi üzerine çalışmalara ilk adım atmışlardır. Bu çalışmada belli aralıklarla, farklı sürelerde, ölçümler alınmış ve bunun sonucunda mikroorganizmalarda ölümlerin gözlemlendiği tespit edilmiştir. TiO₂'in *E. coli* hücrelerinin kontrolünde, diğer mikrobiyel maddelere göre üstünlük sağladığı tespit edilmiştir. *E. coli* bakterilerinin ölmesi sonucu geride bir tür zehirli madde bıraktıkları ve bu zehirli maddeyi ise TiO₂ fotokatalistin parçalayabildiğini, Matsunaga ve arkadaşları başka bir çalışmada belirtmişlerdir [35].

Başka bir çalışmada ise Maness ve arkadaşları [36], ışık ile aydınlatılan TiO₂ fotokatalistinin bulunduğu bir ortamda *E. coli* hücrelerinin öldürülme mekanizmalarında, TiO₂ yüzeyinde oluşan aktif oksijen türlerinin hücre zarı yapısındaki yağların bozulmasında etkili olduğu gözlemlenmiştir.

Sunada ve arkadaşları [37], TiO₂ ince filmlerinin yüzeylerini kuvvetli bir UV ışık kaynağına maruz bırakarak *E. coli* hücrelerinin bozunmasını incelemişlerdir. *E. coli* hücrelerinin hasara uğramalarının iki adımda gerçekleştiğini öne sürmüşlerdir. Birinci adımda UV ışığına maruz kalan TiO₂ yüzeyi uyarılarak aktif oksijen türlerini (-OH, HO₂⁻ ve H₂O₂) oluşturur ve oluşan reaktifler hücrenin dıştaki zarın yapısını bozduğunu tespit etmişler. İkinci ve sona adımda ise bozulan hücre zarından oluşan reaktifler hücre içine difüzyon olup hücre iç yapısını bozarak hücrenin ölümüne sebep olduğunu tespit etmişler.

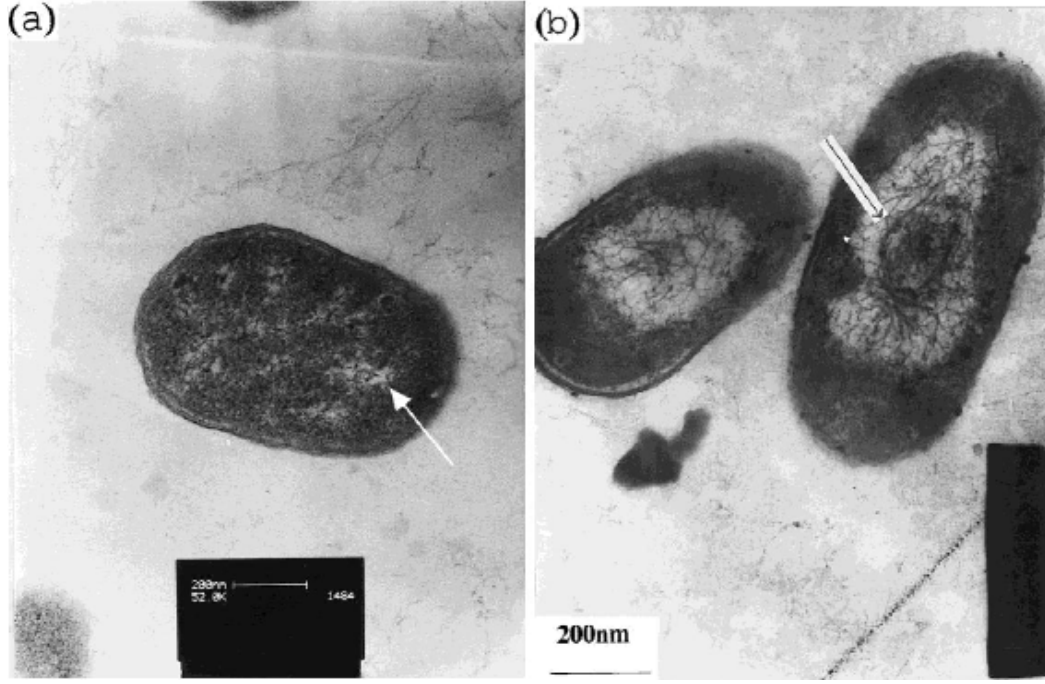
Yu ve arkadaşları [38], paslanmaz çelik üzerine kaplanan TiO₂ filmlerinin antibakteriyel özelliklerini incelemişlerdir. Paslanmaz çelik üzerine kaplanan TiO₂ katmanının 500°C'de sinterlerken bu işlem esnasında TiO₂ ince filminin içerisine demir iyonlarının (Fe²⁺ ve Fe³⁺) difüz ettiği tespit edilmiştir. Demir iyonları içeren TiO₂ ince film tabakasının *B. pumilus* hücrelerinin yaşam sürelerini 2 saat içinde yarı yarıya azalttığı tespit edilmiştir. Hücre zarlarının hidroksil radikallerini tarafından hücumu uğraması sonucu hücre zarındaki yağların hasara uğraması ve bu hasardan ötürü doğrudan protein, mineraller ve DNA'nın yapılarının bozulmasından dolayı hücre ölümleri gerçekleşmiştir.

4.1.2 Gümüş Katkılı TiO₂ Fotokatalistlerin Antibakteriyel Özellikleri

Çeşitli çalışmalarda gümüşün antibakteriyellik özellikleri üzerine önemli sonuçlara rastlanmaktadır [39]. Gümüş katyonu (Ag⁺), oksijen, kükürt, ya da azot içeren elektron donör gruplarına sıkıca bağlanabilen, oldukça aktif bir katyondur. Biyolojik moleküller, genellikle amino, imidazol ve karboksilat gibi grupların bileşenlerini içerirler. Gümüş iyonları, bakteri veya hücre zarındaki tiyol grupları (-SH) ya da sulfidril grupları ile etkileşerek bunların hücreye nüfuz etmelerini engellerler ve bu yüzden bakteri veya hücre ölümüne sebebiyet verirler [39,40].

Feng ve arkadaşları [41], gümüş iyonlarının *E. coli* ve *S. aureus* hücreleri üzerindeki antibakteriyel etkileri üzerine çalışmalarda bulunmuşlardır. Bu çalışmalar sonucunda ise aşağıdaki düşünceleri ortaya atmışlardır:

- DNA'nın, hücre içinde saklanan en önemli bilgi olduğunu ve DNA'ya gelecek bir zararın tüm hücreye zarar vermesi ile sonuçlanacaktır. Gümüş iyonları ile etkileşime girmiş ve girmemiş bakterinin TEM görüntüleri Şekil 4.3.(a) ve 4.3.(b)'de görülmektedir. Gümüş iyonları ile etkileşime girmemiş bakterilerdeki DNA'lar hücre içerisinde rastgele dağıldıkları görülmektedir. Gümüş ile etkileşmiş bakterilerde ise hücre yapısında önemli morfolojik değişiklikler olduğu tespit edilmiştir. Bozulan DNA yapısı ile birlikte hücrenin çoğalabilme kabiliyetlerinin kaybettiklerini öne sürmüşlerdir.
- Gümüş iyonlarının, proteinlerin enzimatik aktivitesini sağlayan tiyol grupları ile etkileşime girerek, bakteriyel proteinlerin hareketsizliğine sebep olduğunu kaydetmişlerdir.



Şekil 4.3 : (a) Etkileşime girmemiş *E. coli* hücresinin iç yapısı (b) gümüş iyonları ile etkileşime girmiş *E. coli* hücresinin iç yapısı.

Keleşler ve arkadaşları[42], gümüş kaplı TiO_2 (Ag/TiO_2) taneleri üreterek , bu tanelerin *E. coli* ve *S. aureus* bakterilerine karşı gösterdikleri antibakteriyel etkiyi incelemişlerdir. Gümüş metali ile Ag/TiO_2 kıyaslandığı vakit *E. coli* ve *S. aureus* hücreleri üzerinde Ag/TiO_2 tanelerinin daha güçlü antibakteriyel etkiye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Ag/TiO_2 tanelerinin bu bakteriler üzerinde, AgNO_3 kadar etkili olmadığı ancak kıyaslanabilir sonuçlar verdiği önemle vurgulanmıştır. Bunun sebebi ise taneler üzerinden gümüş metalinin iyonizasyonu ve taneden ayrılabilme yeteneği ile bakteriye difüz olabilmesi için belli bir süre geçmesi ve belli adımlardan geçmesi gerekmektedir. Bunun yanında AgNO_3 'ün hali hazırda Ag^+ formunda Ag içerdiği için bakteri üzerine difüzyon olabilmesi çok daha kolaydır.

Sökmen ve arkadaşları [43], $\text{Ag}-\text{TiO}_2$ sisteminin, su içerisindeki *E. coli* hücrelerinin ışık ile öldürülebilme etkisi üzerine çalışmışlardır. TiO_2 'in gümüş ile katkılanması sonucunda *E. coli* hücrelerinin ve yan ürünlerinin, çok kısa sürede öldürdükleri saptanmıştır. Gümüşün TiO_2 'in yasak bant aralığını azaltarak daha yüksek antibakteriyel etki sağladığını iddia etmişlerdir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada ülkemizde özellikle ortopedik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan ve kimyasal bileşimi Çizelge 5.1’de verilen 316L kalite östenitik paslanmaz çeliğinin sol-jel tekniği ile titanyum dioksit (TiO_2) ve gümüş katkılı titanyum dioksit (Ag/TiO_2) kaplanması ve kaplamaların yapısal özellikleri ile biyolojik özelliklerinin karakterizasyonu amaçlanmıştır.

5.1 Sol-Jel ile Kaplama Prosesi

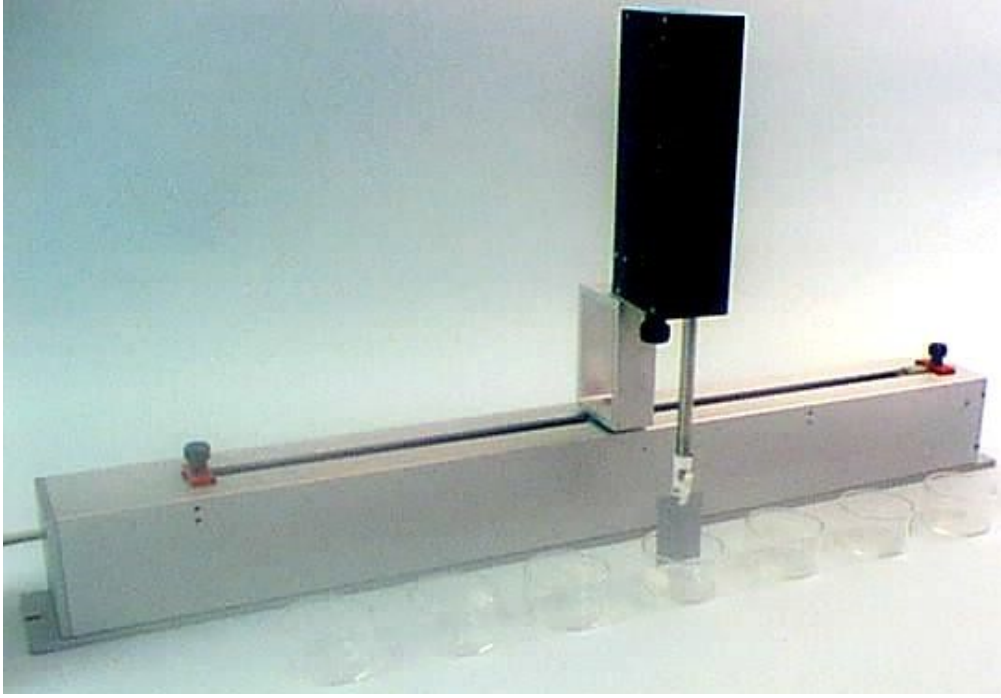
20 mm çaplı 316L kalite östenitik paslanmaz çeliklerden 5mm et kalınlığına sahip numuneler kesilerek standart metalografik işlemlerden geçirilmiştir. Numuneler zımparalanıp, koloidal silika çözeltisi ile parlatılmıştır. Daha sonra numune yüzeylerine temizleme işlemleri yapılmıştır. Numuneler önce 80 °C’lik sıcak su ve deterjan ile birlikte 15 dakika bekletilmiştir. Daha sonra sırasıyla saf su, aseton ve etanol ile ultrasonik banyoda temizlenmiş ve el değmeden hava üfletilerek hızlı bir şekilde kurutulmuştur.

Çizelge 5.1 : Altlık Malzemesi olarak kullanılan 316L kalite paslanmaz çeliğin kimyasal analizi.

% Fe	% Cr	% Ni	% C	% Si	% Mo	% Cu
68,6	17,13	9,65	0,024	0,25	2,13	0,20

Kaplama işleminde kullanılacak solün hazırlanma aşamasında; 179 ml etil alkol bir beherde karıştırılırken içine sırasıyla 4 ml asetil aseton (acetylacetone, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$), 2 ml saf su ve 14 ml titanyum propoksit (Titanium (IV) npropoxide, $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$) ilave edilerek hazırlanmıştır.. Asidin eklenmesinden sonra sol bir saat daha karıştırıp, normal atmosferik koşullarda 24 saat dinlendirilmiştir. [45] Katkı maddesi olarak seçilen gümüş, AgNO_3 şeklinde doğrudan çözeltiye, TiO_2 ’in ağırlıkça % 1 ve % 2’si olacak şekilde ilave edilmiş ve karıştırılmaya devam edilmiştir.

Sol-jel kaplama işlemlerinde bilgisayar,kontrollü KSVLMX2 Dip-Coater cihazı kullanılmıştır (Şekil 5.1). Kaplama işleminde numuneler sole 5, 10, 50 ve 200 mm/dakika hızlarınınında daldırılmıştır. Her kaplama işleminden sonra numuneler saniye hava atmosferinde bekledikten sonra tekrardan kaplanma işlemi gerçekleşmiştir. Bu işlem toplamda 5 defa tekrarlanmıştır. Ve daha sonra 450 °C’de numuneler 1 saat boyunca sinterlenmiştir. Bir grup numune sinterlendikten sonra üzerine tekrardan 5 kat kaplama yapılmış ve 450 °C’de tekrardan sinterlenmiştir.



Şekil 5.1 : Daldırma kaplama cihazı.

5.2 Karakterizasyon Çalışmaları

Sol-jel yöntemi ile kaplanan numunelerin karakterizasyon çalışmaları iki aşamada gerçekleşmiştir. Hazırlanan solün karakterizasyonu ve kaplamanın karakterizasyonu şeklinde bu çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

5.2.1 Sol Jelin Karakterizasyonu

Sol Jelin karakterizasyon çalışmaları sırasında sol içindeki çözücüler uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen jel önce Perkin Elmer TM Diamond marka DTA cihazında 50-1000 °C’lerde 10 C/dak’lık sıcaklık artış hızıyla termal analizi yapılmıştır. Termal analizin ardından jel tespit edilen sıcaklıklarda (450, 550, 650 ve

750 °C) birer saat bekletildikten sonra GBC marka MMA 027 model X-ışınları difraksiyon cihazında analiz edilmiştir.

5.2.2 Kaplamanın Karakterizasyonu

Termal analiz sonrası elde edilen sonuçlara göre yapılan kaplamaların karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalar kaplamaların yapısal karakterizasyonu, korozyon deneyleri, biyoaktivite deneyleri ve anti bakteriyel deneyleri şeklinde yapılmıştır.

5.2.2.1 Kaplamanın Yapısal Karakterizasyonu

Elde edilen ince filmlerin yapısal karakterizasyonu taramalı elektron mikroskop görüntüleri, taramalı elektron mikroskop (SEM) analizleri, X-ışınları analizleri, kalınlık ölçümleri, yüzey pürüzlülüğü ölçümleri ve ıslatma açısı ölçümleri yapılarak gerçekleştirilmiştir. X-ışınları incelemeleri GBC MMA 027 model X-ışınları cihazında 28,8 mA, 25kV güç değerlerinde CuK α tüp kullanılarak, 20 – 120° arasında 0,2°' lik artışlar ile taranma yapılarak gerçekleştirilmiştir. Enerji dispersiyon spektrometresi (EDS) ve SEM çalışmaları ise Hitachi marka TM1000 model elektron mikroskobu ile yapılmıştır. Islanabilirlik testleri, KSV Cam 200 cihazında hava ortamında ve saf su ile yapılmıştır. Bu testlerde numune üzerine damlattığımız su miktarı 10 μ l olarak sabit tutulmuştur. Yüzey pürüzlülüğü testleri Veeco Dectac 6M profilometre cihazında 5mg yük altında, numune yüzeylerinde 5000 μ m mesafede tarama yapılarak gerçekleştirilmiştir. Kaplamaların kalınlıkları, numuneler yarıya kadar kaplandıktan sonra kaplanmış ve kaplanmamış bölgelerin profili alınarak hesaplanmıştır. Kaplamaların yapışma özellikleri Eriksen marka çizik testi cihazı ile belirlenmiştir. Numunelere birbirine dik kesecek şekilde çizikler oluşturulmuş ve kesişen bölgelerdeki yapışma özellikleri incelenmiştir.

5.2.2.2 Korozyon Dayanımının Karakterizasyonu

TiO₂ ve gümüş katkılı Ag/TiO₂ ile kaplanmış numunelerin elektrokimyasal davranışları Gamry PC4/750 Potansiyostat/Galvanostat Model P600 kullanılarak anodik potansiyodinamik polarizasyon yöntemine göre belirlenmiştir. Ayrıca referans olması için bir tane işlem görmemiş numune de korozyon deneylerine tabii

tutulmuştur. Elektrolitik korozyon deneyleri vücut içi doku atmosferini yansıtmaması bakımından pH = 7,4 olan ve Çizelge 5.2’de bileşimi verilen yapay vücut sıvısında 37 ± 0.5 °C’de gerçekleştirilmiştir. Yapay vücut sıvısı hazırlanırken aşağıdaki adımlar gerçekleştirilmiştir.

- 1 litrelik polietilen behere 600 ml saf su koyularak üzeri kapatılmıştır.
- Beher manyetik karıştırıcıyla karıştırılmaya başlanıp bütün bileşikler sırasıyla tartılarak ilave edilmiş ve çözünmeleri sağlanmıştır.
- Çözeltiye saf su ilave edilerek toplan hacim 1 lt’ye tamamlanmıştır.
- Karıştırma işlemi devam ederken 1 N HCl solüsyonundan damla damla ilave edilerek hazırlanan çözeltinin pH’ı 7,4’e ayarlanmıştır.

Korozyon deneyleri 0.25 cm^2 ’lik numune yüzeylerinde yapılmıştır. Referans elektrot olarak kalomel ($E = 0,241\text{V}$ standart hidrojen elektroduna göre), karşıt elektrot olarak ise yüzey alanı 4 cm^2 olan platin levha kullanılmıştır. Deney başlamadan önce sistemden 1 saat süreyle azot gazı geçirilmiştir. Çözelti bir manyetik karıştırıcı vasıtasıyla 300 devir/dak hızla karıştırılmıştır. Ölçüm başlamadan önce 120 s beklenerek yüzeyin dengeye gelmesi sağlanmıştır. Deney başladıktan sonra tarama, 1 mV’luk adımlarla 0.5 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Standart kalomel elektroda göre tarama aralığı $-0.5 / 0.8 \text{ V}$ olarak belirlenmiştir ve tarama sırasında potansiyel değişimine bağlı olarak değişen akım kaydedilmiştir. Elektrolitik korozyon deneylerinin ardından işlemsiz ve TiO_2 ile kaplanmış paslanmaz çeliklerin yüzeyleri Hitachi marka taramalı elektron mikroskobu ve Leica marka stereo mikroskop ile incelenmiştir.

Çizelge 5.2 : Yapay vücut sıvısı (SBF) hazırlamada kullanılan bileşikler[45].

Bileşik	Saflık	Miktar
NaCl	Biyolojik çalışma için	7.996 g
NaHCO ₃	Biyolojik çalışma için	0.350 g
KCl	Biyolojik çalışma için	0.224 g
K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O	%99	0.228 g
MgCl ₆ .6H ₂ O	%99.7	0.305 g
CaCl ₂	%99.6	0.278 g
Na ₂ SO ₄	Biyolojik çalışma için	0.071 g
H ₂ NC(CH ₂ OH) ₃	Biyolojik çalışma için	6.057
1N-HCl		

5.2.2.3 Biyoaktivite Karakterizasyonu

Numuneler Çizelge 5.2’de görülen ve Bölüm 5.2.2.2’de anlatılan Şekilde hazırlanan yapay vücut sıvısı (SBF) içinde birer aylık biyoaktivite testine tabi tutulmuştur. Numunenin koyulduğu yapay vücut sıvısını içeren beherler su dolu akvaryumun içerisine yerleştirilmiştir. Beherin sıcaklığı, vücut ortamını simüle etmesi amacıyla 37°C’ye ayarlanmıştır. Yapay vücut sıvısında kanın akış hızını simüle etmek amacıyla da 80 dev/dak hızında dönen karıştırıcı kullanılmıştır. Biyoaktivite deneyi düzeneğinin fotoğrafı Şekil 5.2’de görülmektedir.



Şekil 5.2 : Biyoaktivite deney düzeneği.

Biyoaktivite deneylerinin sonuçlarının yorumlanması için numuneler EDS donanımlı taramalı elektron mikroskobu (SEM), ve Bruker marka Alpha-P model Fourier dönüşüm yöntemi (FTIR) ile analiz edilmiştir.

Numunelerin invivo incelemelerinde fare kafatasından alınan osteoblast hücreleri kullanılmıştır. Hücre büyüme aktiviteleri MTT , NBT-BCIP ve SIRCOLL deneyleri ile belirlenmiştir.

MTT deneylerinde hücrede bulunan sarı renkli MTT yapılarının (3-(4,5-Dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide) hücre içinde oksitlenerek mor renki formazan yapısına dönüşmesi sonucu oluşan renk farkının spektrometre yardımıyla tespit edilerek ölçülmesi esasına dayanır. Bu oksitlenme reaksiyonu mitokondride gerçekleşen bir reaksiyon olup doğrudan hücrenin yaşamsal aktivitesini göstermektedir.

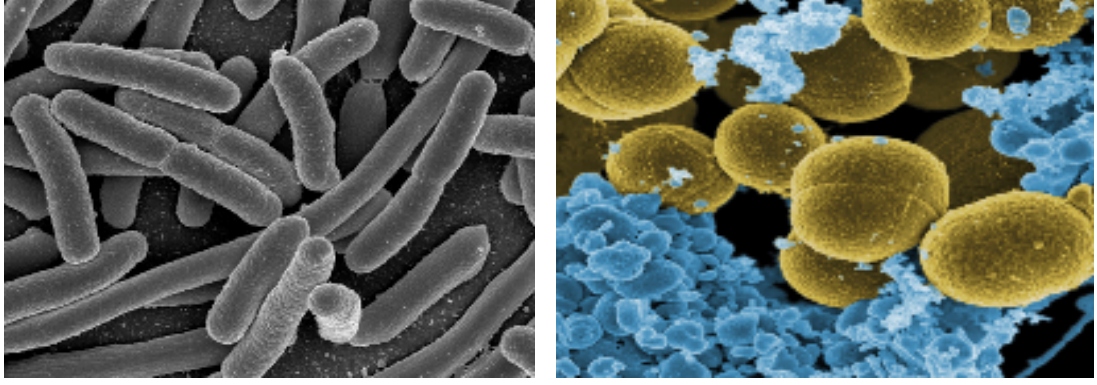
NBT-BCIP deneylerinde hücre içinde bulunan alkali fosfat yapılarının ölçüm esaslarına dayanır. Alkali fosfatlar özellikle karaciğer ve kemik hücrelerinde bulunan yapılardır. İyileşen veya büyüyen kemik hücrelerinde alkali fosfat miktarı artmaktadır.

SIRCOLL deneylerinde hücre içindeki kolajen üretimi belirlenmektedir. Kolajenler hücre içinde bulunan doğal yapılardır ve özellikle deri, kas ve kemik hücrelerinde bulunur ve hücreye mekanik dayanım kazandırır. Kolajen miktarının ölçümleri, kolajenler çözülerek bir çözeltiye alındıktan sonra optik yoğunlukların ölçülmesi esasına göre hesaplanmıştır.

5.2.2.4 Antibakteriyel Deneyleri

Antimikrobiyel aktivite testi için iki tip bakteri kullanılmıştır; *E. coli* ve *S. aureus*. Şekil 5.3'te görülen *E. coli*, koli basili olarak bilinen *Escherichia coli*, memeli hayvanların kalın bağırsağında yaşayan faydalı bir bakteri türüdür. *E. coli* fakültatif anaerobik, gram negatif, endospor oluşturmamayan vücut sıcaklığında ve pH değeri 7 olan ortamlarda optimum olarak büyüyen bakterilerdir. Yapısı en çok bilinen mikroorganizmaların başında yer aldığı için mikrobiyolojide sıkça kullanılmaktadır. Ayrıca bazı *E. coli* suşları patojen özellik taşıdıklarından birden çok antimikrobiyele direnç gösterirler bu nedenle antimikrobiyel aktivite çalışmalarında kullanılırlar [46].

Şekil 5.3'te görülen *S. aureus*, *Staphylococcus aureus*, gram pozitif, fakültatif anaerobik, mikroskop ile bakıldığında üzüm taneleri gibi gözüken çoğunlukla insanların cildinde, burnunda ve diğer organizmaların yüzeyinde bulunan bakteri çeşididir. *S. aureus* küçük deri enfeksiyonlarından hayatı tehdit eden menenjit gibi hastalıklara kadar birçok hastalığa neden olabilecek bir patojendir. Çeşitli toksinler salgılayabildikleri ve çevre koşullarına direnç gösterebildikleri için *E. coli* türü bakterilere kıyasla daha dayanıklı bakterilerdir [47].



Şekil 5.3 : Solda E.coli bakteri kolonisi ve sağda S.aureus bakteri kolonisi [47]

E. coli Top10 suşu, -80°C de stoktan alınıp triptofan, maya özütü ve saf su içeren katı besi ortamına ekilip bir gece büyümeye bırakılmıştır. Katı besi ortamından alınıp sıvı besi ortamı içeren 50 ml’lik falcon tüpüne ekim yapıp bir gece daha büyümeye bırakılmıştır. Başlangıçtaki hücre miktarının aynı olması sağlanması için spektrofotometre ile ölçülen optik yoğunluk değeri 8,5 milyon hücreye karşılık gelecek şekilde besi yerinden örnekler alınıp 10 ml saf su içeren 6 adet falcon tüp hazırlanmıştır.

Falcon tüplerin içerisine konulmak üzere 3 adet 2 saat 395 nm dalga boyuna sahip UV ışığa maruz kalmış paslanmaz çelik, TiO_2 , Ag/ TiO_2 kaplı numuneler ve 3 adet de UV ışığa maruz bırakılmayan numuneler hazırlanmıştır. Numuneleri ve bakteriler içeren falcon tüpler 150 rpm’de karıştırıcıya konuldu. 2, 4, 6 saatlerde hazırlanan falcon tüplerden 1 ml’lik örnekler alınıp saf su ile seyreltme yapıldıktan (1/100, 1/500, 1/1000 oranlarında) sonra 0,2 mikronluk selüloz nitrat filtre kağıdı ile filtrasyon aparatı kullanılarak bakterilerin filtre kağıdında toplanması sağlanmıştır. Filtre kağıdı, katı besi ortamının üzerine konularak 22 saat 37°C ’de kültüre bırakıldı. 22 saat sonra mililitredeki koloni sayısının bulunması için filtre kağıdının üzerindeki koloniler sayıldı ve önceden yapılan seyreltme miktarı ile çarpılarak üç seyreltme sonunda sayılan kolonilerin ortalaması alınmıştır.

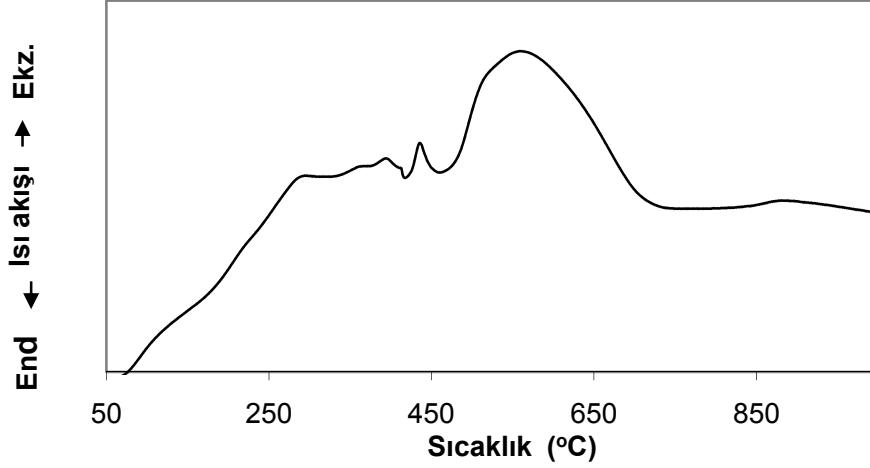
6. DENEYSEL SONUÇLAR

6.1 Jelin Karakterizasyonu

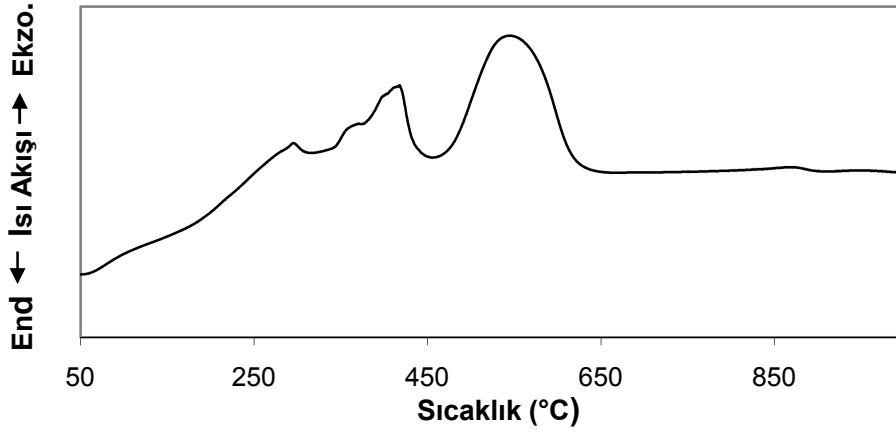
Bu çalışmada üretilen TiO_2 jelin karakterizasyonu için önce hazırlanan TiO_2 solünden bir miktar alınarak ICP cihazında analiz edilmiştir. Analiz sonucunda TiO_2 solünün içinde 200 ml’de 6,3 gr titanyum elementi bulunduğ u görülmüştür. Tespit edilen titanyumun ağırlığının % 1, % 2 ve % 3 şeklinde olacak şekilde sol hazırlandıktan sonra gümüş nitrat ilave edilmiştir. % 2 ve % 3 lük çözeltilerde sol bulanıklaşmış ve bozulmuştur. % 1 gümüş nitrat ilavesinin ardından ICP analizi sonucunda ortamda 0,06 gram gümüş bulunduğ u tespit edilmiş ve Ag/TiO_2 kaplamalar için çalışmalara bu miktarlar devam edilmiştir.

Sol içindeki çözücüler uçurulmuş daha sonra kalan jelin DTA’sı çekilmiştir. Buradan yola çıkılarak kaplamanın sinterleme sıcaklığı tespit edilmiştir. Şekil 6.1’de görüldüğü üzere 300, 400, 500 ve 700 °C dolaylarında bir takım reaksiyonlar gözlenmektedir. Bu reaksiyonlardan 300 °C’de gerçekleşen reaksiyon endotermik olup, diğer üç sıcaklıkta gerçekleşen reaksiyonlar ise ekzotermiktir. Endotermik reaksiyon, jelin içinde kalan organik bileşenlerin, jel içinden ayrışması sırasında oluşan reaksiyon olduğı ekzotermik reaksiyonların ise amorf yapıda ki TiO_2 jelinin kristalleşmesi ile ilgili olduğı düşünülmüştür. Grafikler incelendiğı vakit hem gümüş katkılı jelin hem de gümüş katkısız TiO_2 jelinin aynı sıcaklıklarda pik verdiğı görülmüştür. Eklenen gümüşün kristalleşme sıcaklığına bir etkisi olmadığı düşünülmüştür.

Gerçekleşen ekzotermik reaksiyonların analizi için jel TiO_2 450, 550, 650 ve 750 °C sıcaklıklarda bir saat beklettikten sonra hava ortamında soğutulmuş ve XRD analizine tabi tutulmuştur. Şekil 6.2’de belirli sıcaklıklarda bekletilmiş jelin XRD paternlerini görülmektedir.



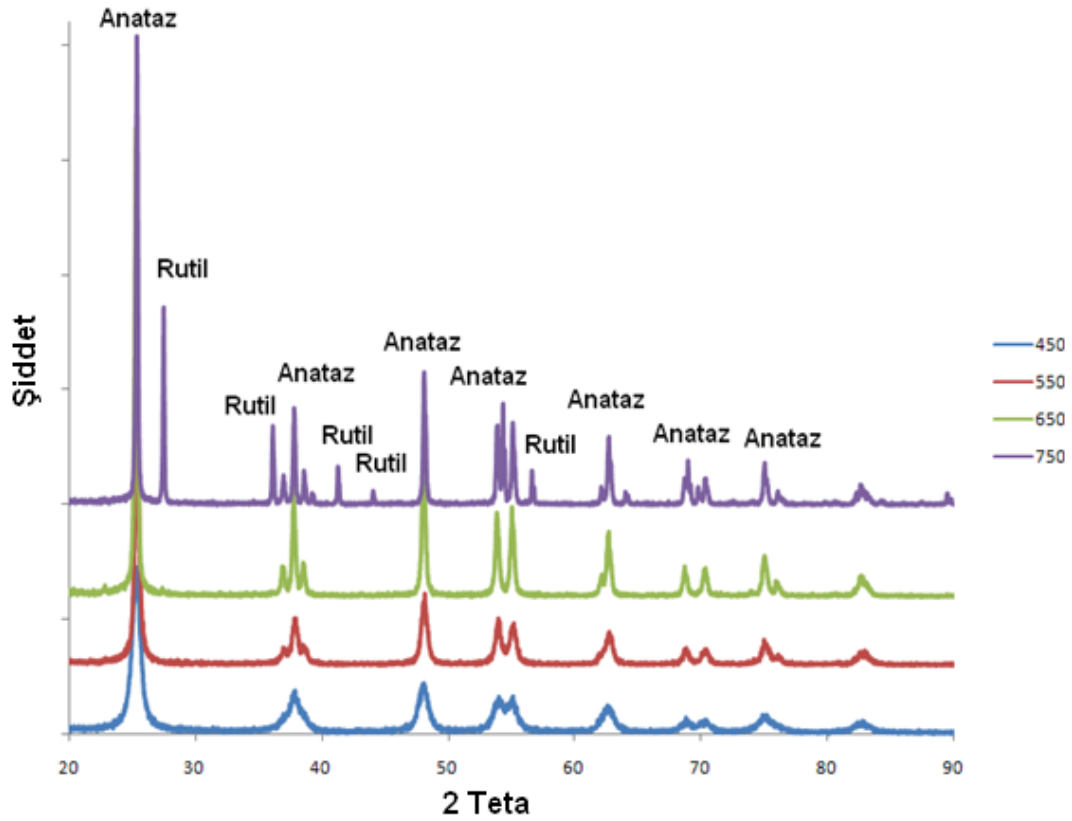
(a)



(b)

Şekil 6.1 : (a) TiO_2 ve (b) Ag/TiO_2 Jelinin DTA grafiği.

Şekil 6.2'deki XRD paterne göre anataz 400 °C'de kristalleşmeye başladığı görülmektedir. 500 °C dolaylarında ise kristalleşme devam etmekte ve birkaç reaksiyon birden birleşip DTA sonucunda da görüldüğü üzere geniş bir pik vermektedir. 700 °C sıcaklığa kadar anataz kristal yapısının kristalleşmeye devam ettiği bu sıcaklıktan sonra ise rutil kristal yapısının oluşmaya başladığı gözlemlenmiştir. 750 °C sıcaklıkta beraber görülen anataz ve rutil yapısı bunu göstermektedir. 750 °C anataz piklerinin olmasının sebebi, 750°C'den alınan tozun yeterli soğutma hızına ulaşamamasında dolayı rutil yapısının yanı sıra anataz yapısının da 400 °C dolaylarında kristalleşmiş olduğu düşünülmüştür



Şekil 6.2 : TiO₂ jelinden elde edilen tozların belli sıcaklıklarda ki XRD paternleri.

6.2 Kaplamanın Karakterizasyonu

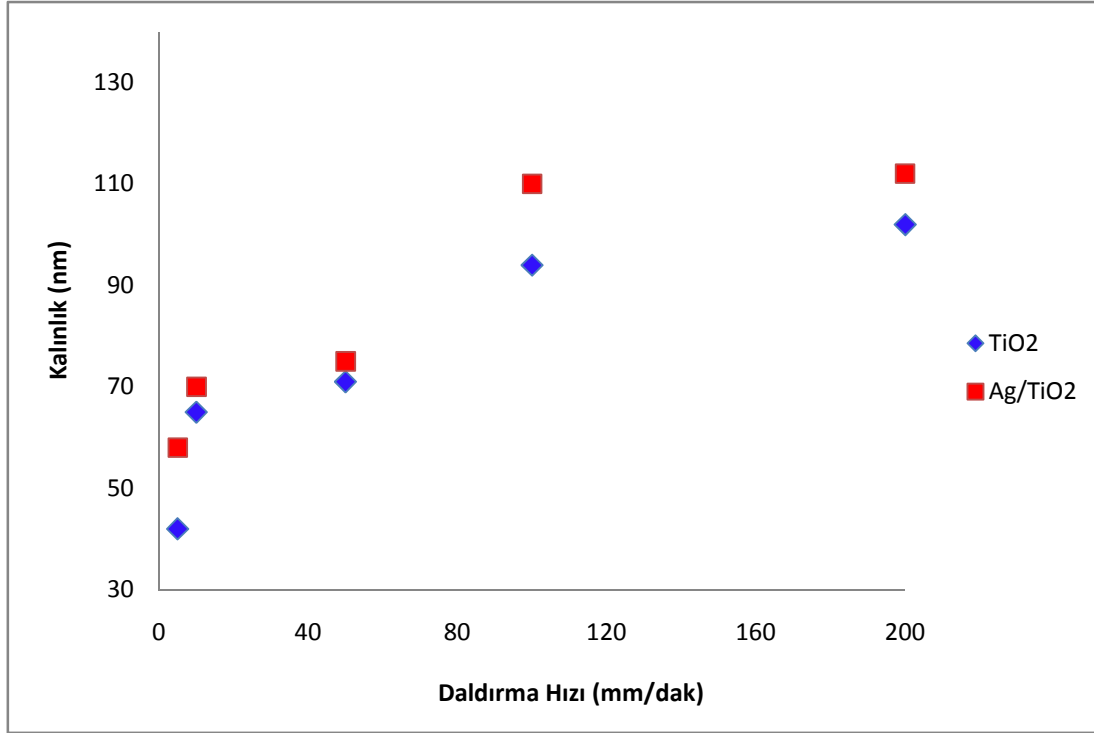
DTA analizleri ve X ışınları incelemeleri sonucunda sonucunda 450 °C sıcaklıkta anataz formunun olduğu gözlemlenmiştir. Kaplama işlemi sonrası sinterleme sıcaklığı olarak 450 °C seçilmiştir. Numuneler belirlenen daldırma hızlarında (5, 10, 50, 100 ve 200 mm/dak.) kaplandıktan sonra 1 saat süreyle 450 °C sinterlenmiştir. Daha sonra elde edilen kaplamanın karakterizasyonu yapılmıştır.

6.2.1 Kaplama Özelliklerine Daldırma Hızının Etkisi

Bu bölümde farklı hızlarda sole daldırılıp 450 °C’de sinterlenerek üretilen ince filmlerin, kalınlık, pürüzlülük ve yüzey temas açısına daldırma hızının etkisi incelenmiştir.

Yapılan kaplama kalınlığı incelemeleri Şekil 6.3’te görülmektedir. Artan daldırma hızıyla birlikte kaplama kalınlığında belli bir artış olmaktadır. Bu artış özellikle 50 mm/dak hızdan 100 mm/dak’a hıza çıkıldığında daha belirgindir . Kaplama kalınlık

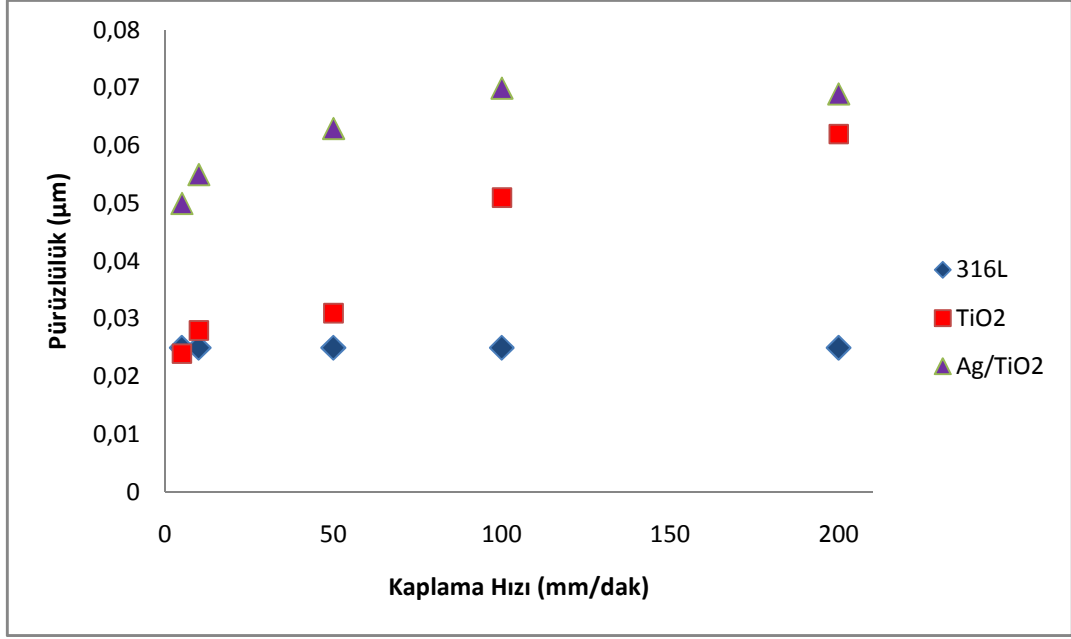
başta 60 nm dolaylarında gözlemlenirken, artan daldırma hızıyla 120 nm'ye kadar çıkabilmektedir.



Şekil 6.3 : Kaplama kalınlığının daldırma hızıyla değişim grafiği.

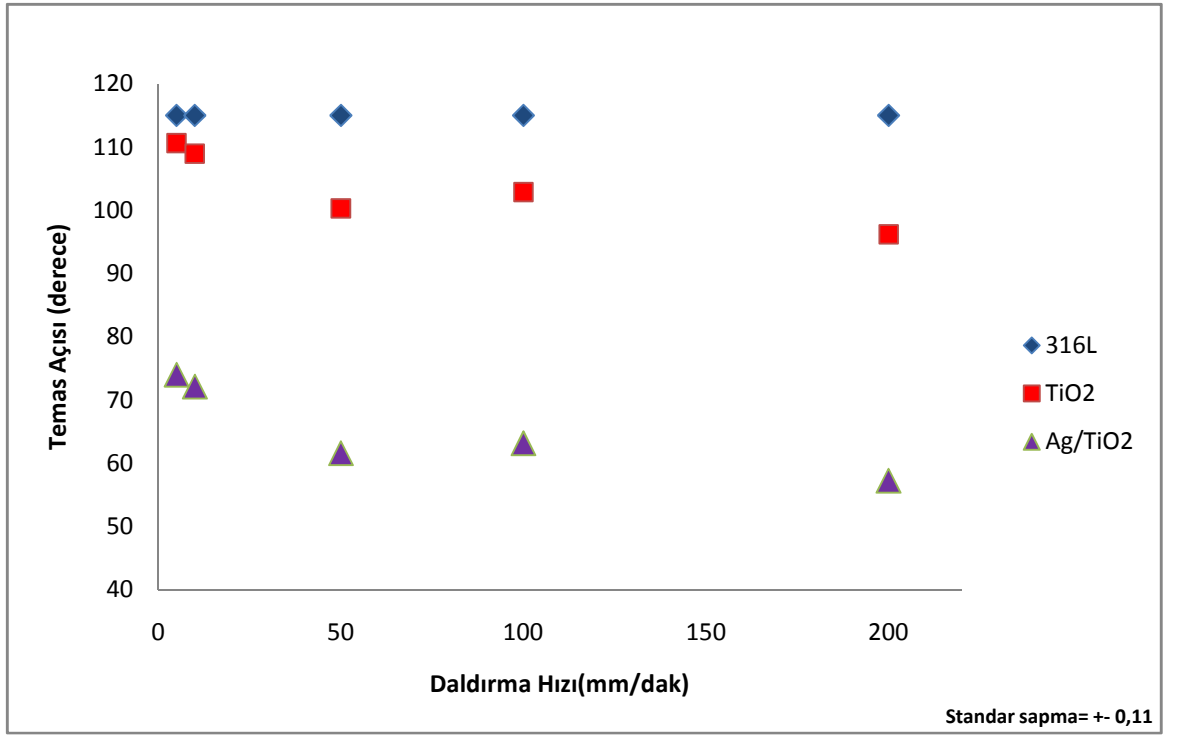
Yapılan gümüş ilavesi ile birlikte kalınlıkta bir miktar artış olmaktadır. Bunun sebebi olarak gümüş tanelerinin TiO_2 kafes yapısına girerek düzlemler arası mesafeyi artırmış olabileceği düşünülmüştür. Liu ve arkadaşları [44] gümüş ilavesi ile birlikte düzlemler arası mesafenin değişebileceğinden bahsetmişlerdir.

Kaplamaların pürüzlülük değerleri Şekil 6.4'te görülmektedir. Artan kalınlıkla beraber pürüzlülükte bir artış olmaktadır. Yapılan kaplamaların pürüzlülüğü standart 316L numuneye göre daha fazla olduğu görülmüştür. Artan kaplama kalınlığının pürüzlülüğü artırdığı gözlemlenmiştir. Gümüş ilavesi ile birlikte kalınlıkta olduğu gibi pürüzlülükte de kayda değer bir artış olmuştur. Bunun sebebinin yukarıda belirtildiği gibi TiO_2 kafes yapısında düzlemler arası mesafenin artmasından dolayı olduğu düşünülmektedir. Kaplama kalınlığında olduğu gibi 50 mm/dak.'lık hızdan 100 mm/dak.'lık hıza geçildiği vakit pürüzlülükte de bir artış olmaktadır.



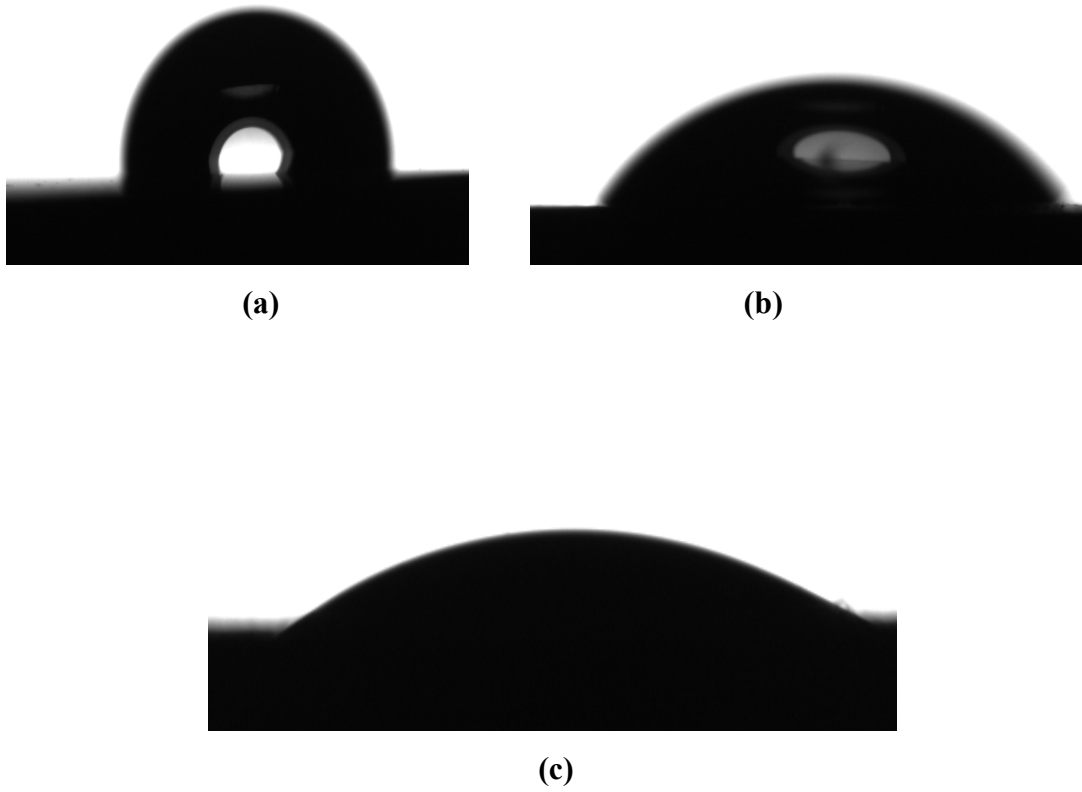
Şekil 6.4 : Daldırma hızıyla pürüzlülüğün değişim grafiği.

Numune yüzeylerine saf su damlatılarak ölçülen ıslatma açısı değerleri Şekil 6.5’de görülmektedir. Beklenildiği gibi artan pürüzlülük değerleriyle birlikte ıslatma açısında bir düşüş olmaktadır. Gümüş ilavesi ile birlikte bu düşüş iyice gözlemlenebilmektedir.



Şekil.6.5 : Islatma açısının daldırma hızıyla değişim grafiği.

Buraya kadar yapılan çalışmalar incelendiği zaman gerek kaplamanın kalınlığının yüksek olması, gerek temas açısının düşük olması ve gerekse de yüzey pürüzlülüğünün fazla olmasından dolayı daldırma hızı 200 mm/dak olan ince filmlerle deneysel çalışmalara devam edilmiştir. şekil 6.6'da saf su damlasının 316L paslanmaz eliği, TiO₂ kaplama ve Ag/TiO₂ kaplama ile olan ıslatma durumu örnek olarak verilmiştir.



şekil 6.6 : (a) 316L stenitik paslanmaz elik (b) TiO₂ kaplamalı ve (c) Ag/TiO₂ kaplamalı numunelerin ıslatma açısı görüntüler. (Kaplamlar 200mm/dak daldırma hızıyla üretilmiştir.)

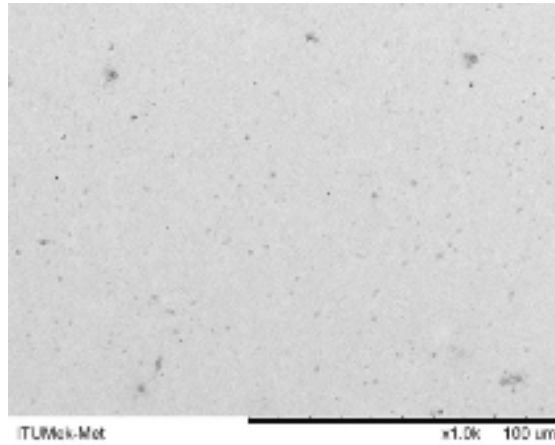
6.2.2 Kaplamanın Yapısal Karakterizasyonu

Bölüm 6.1'de belirlenen sinterleme sıcaklığında (450  C) ve Bölüm 6.2.1'de belirlenen daldırma hızında (200 mm/dak) hazırlanan numunelerin yapısal karakterizasyon deneyleri yapılmıştır. Çizelge 6.1'de standart 316L numune ile sol-jel tekniği ile üretilmiş (450  C ve 200mm/dak) numunelerin kalınlık, pürüzlülük ve yüzey temas açıları görülmektedir.

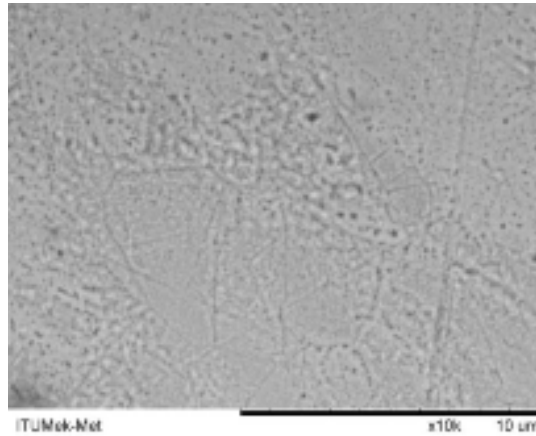
Çizelge 6.1 : Standart 316L numunenin ve kaplanan numunelerin yüzey özellikleri.

Kaplama	Kaplama Kalınlığı (nm)	Pürüzlülük (Ra)	Islatma Açısı (°)
316 L	-	0,02	115
TiO ₂ Kaplama	95	0,06	100
Ag/TiO ₂ Kaplama	120	0,08	55

TiO₂ ve Ag/TiO₂ ince filmlerin SEM görüntüleri 6.7 ve 6.8’de verilmiştir. Mikroskobik incelemelerde hem TiO₂ ve hem de Ag/TiO₂ ince filmlerin yapısında bir süreksizlik, bir porozite görülmemektedir. Kaplama , altlık yüzeyinde homojen olarak dağılmaktadır.

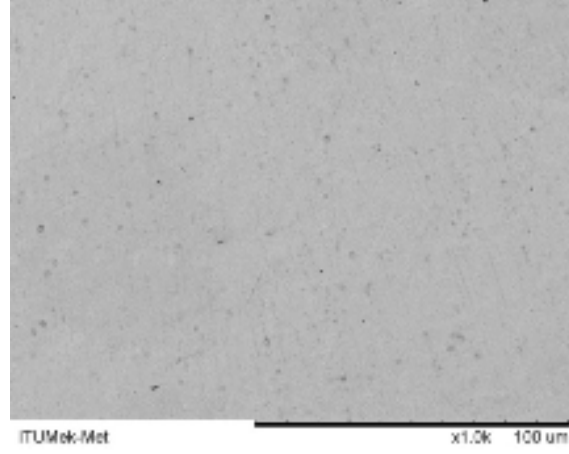


(a)

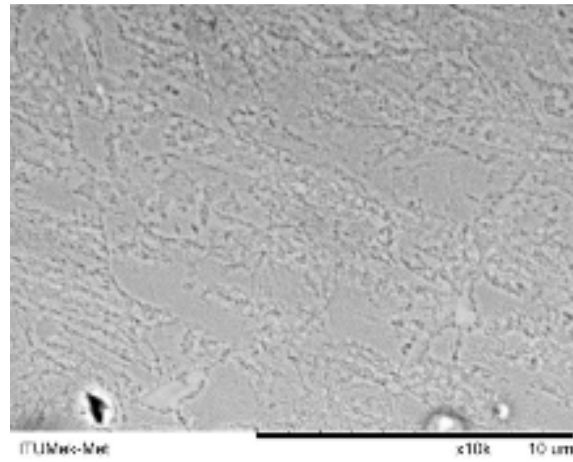


(b)

Şekil 6.7 : 200mm /dak. hızla kaplanan TiO₂ kaplamaların (a) 1.0k ve (b) 10k büyütmelemlerde yüzey görüntüleri.



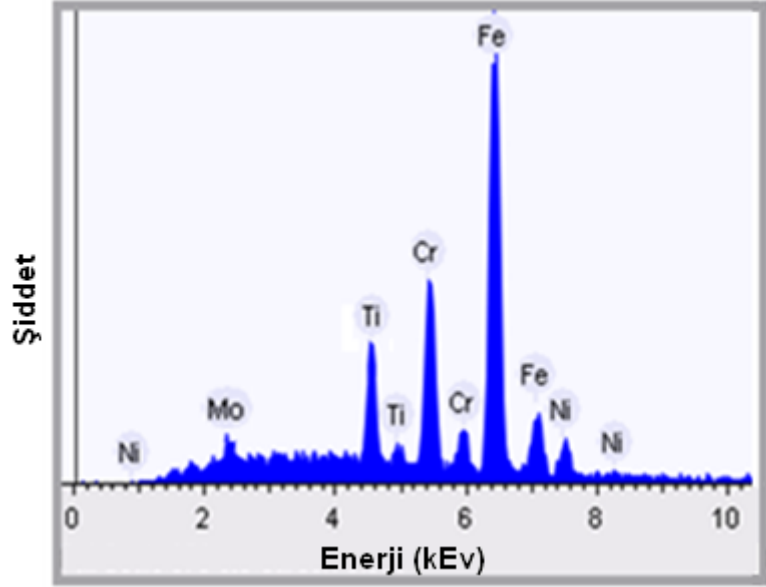
(a)



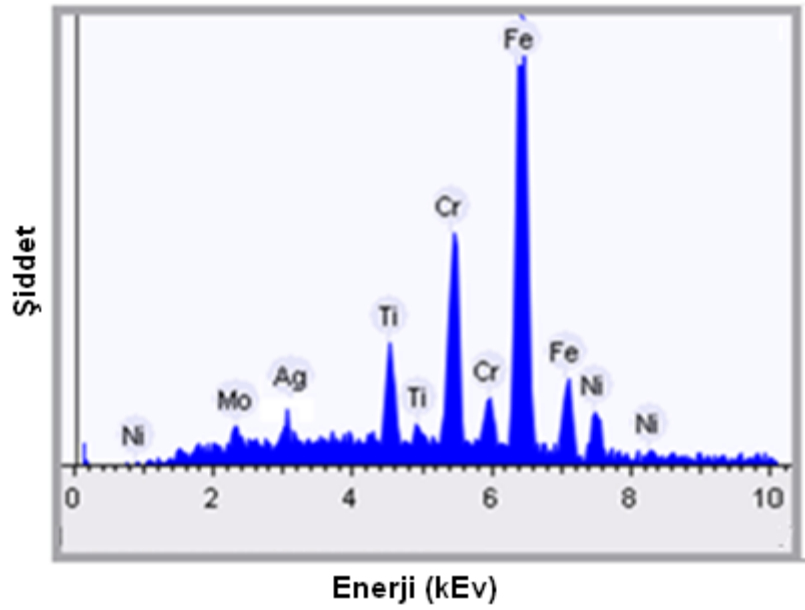
(b)

Şekil 6.8 : 200 mm /dak. hızla kaplanan Ag/ TiO₂ kaplamaların (a)1.0k ve (b)10k büyütmelerde yüzey görüntüleri.

Yapılan SEM incelemeleri sırasında Şekil 6.7 Şekil 6.8’de görülen filmlerin Şekil 6.7 b ve Şekil 6.8 b’de görülen bölgelerden EDS analizleri alınmıştır. Bu sonuçlar Şekil 6.9’da görülmektedir.



(a)

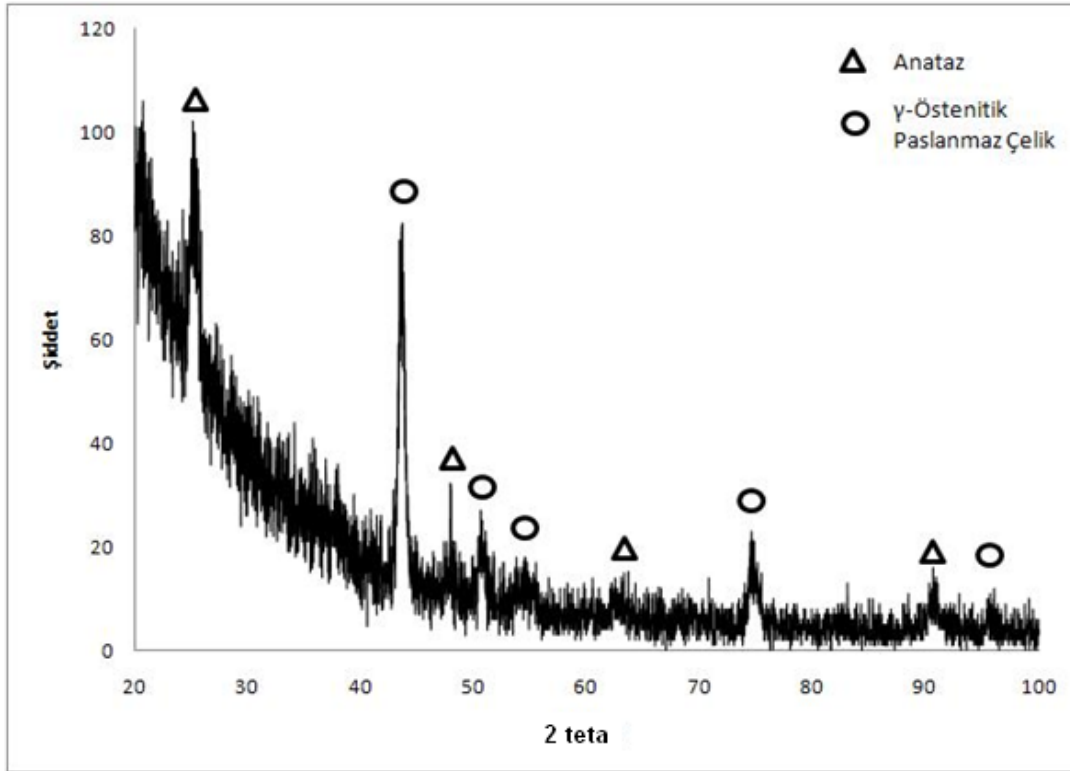


(b)

Şekil 6.9 : 200mm /dak. hızla kaplanan (a) TiO_2 ve (b) Ag/TiO_2 ince filmin EDS analizi.

EDS analizinde TiO_2 kaplamada Ti, gümüş katkılı TiO_2 kaplamada Ti ve Ag piklerinin dışında paslanmaz çeliğin bileşiminde bulunan elementlerin de (Fe, Ni, Cr, Mo gibi) piklerine rastlanmaktadır. Bunun sebebi olarak yüzeye gönderilen elektron şiddetinin fazla ve yüzeydeki kaplamanın ince olması sonucu altlık malzemesi olan 316L kalite östenitik paslanmaz çelikten analiz alınması olarak düşünülmektedir.

Şekil 6.8’de görülen gümüş katkılı Ag/TiO₂ kaplamanın XRD paterni Şekil 6.10’da verilmiştir. XRD incelemeleri sonucunda yüzeyde anataz yapısına sahip TiO₂ bulunduğu belirlenmiştir. Gümüş katkılı Ag/TiO₂ kaplamaların XRD incelemeleri sırasında anataz piklerinin yanı sıra östenitik paslanmaz çelik piklerine de rastlanmaktadır. Bunun sebebinin ise kaplamanın ince olması ve X ışınlarının kaplamayı geçerek altlığa ulaşır altlıktan da analiz almasının sonucu olarak düşünülmüştür. XRD paternlerinin incelenmesi sonucun herhangi bir gümüş pikine rastlanmamasının sebebi ise ince film modunda yapılan analizlerin gürültü seviyesinin çok fazla olması, yapılan kaplamanın ince olması ve altlıktan da analiz alınması sonucu gümüş piklerinin gürültü seviyesinin altında kaldığı düşünülmektedir.

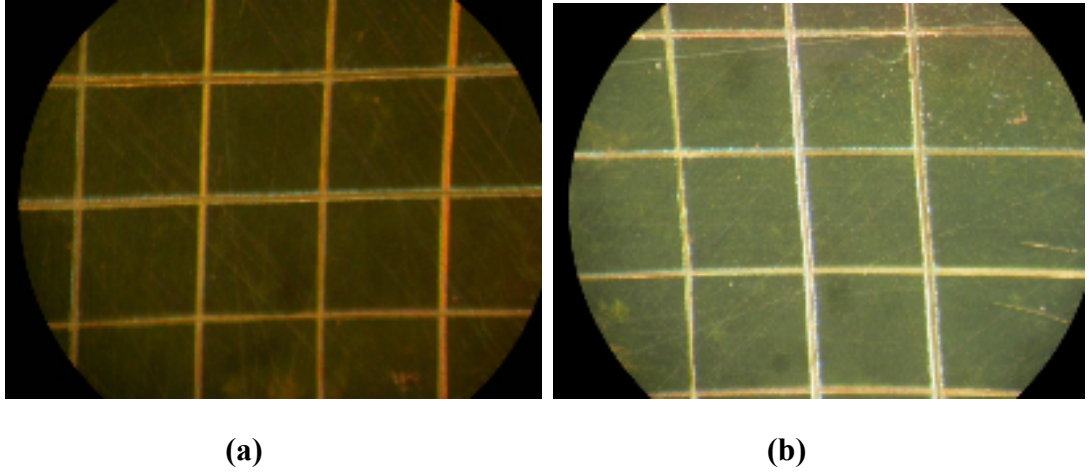


Şekil 6.10 : Ag/TiO₂ kaplamanın XRD paterni incelemesi.

6.2.3 Kaplamanın Yapışma Özelliklerinin İncelenmesi

Yapışma özellikleri tespit edilirken numune yüzeyinde oluşturulan ve birbirini dik kesen çiziklerin kesişme bölgeleri incelenmiştir. Şekil 6.11’de görüldüğü üzere kesişim bölgelerinde herhangi bir kalkma veya atma görülmemektedir. Kalkmaların

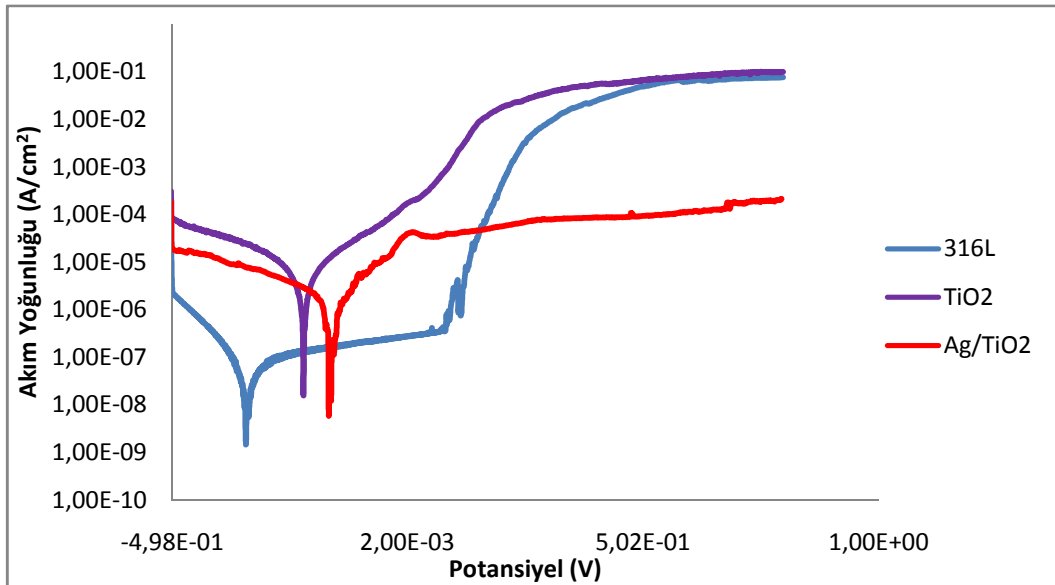
ve atmaların görülmemesi kaplamanın altlık ile olan yapışma özelliğinin iyi olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.11 : Çizik deneyi sonuçları (a) TiO_2 ve (b) Ag/TiO_2 ince film kaplamalar.

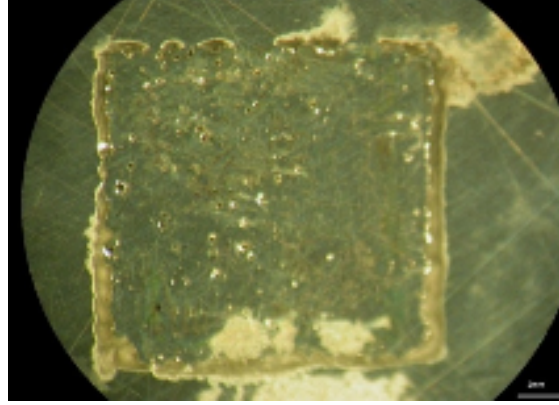
6.2.4 Korozyon Davranışlarının İncelenmesi

Standart 316L ve sol gel tekniği ile kaplanan numunelerin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 6.12’de görülmektedir. 316L ostenitik paslanmaz çeliği işlemsiz durumda korozyon potansiyeli (E_{kor}) -0,297 V iken TiO_2 kaplı numunenin E_{kor} değeri -0,198 gümüş katkılı kaplamaların E_{kor} değerleri ise -0,098’dir. Gümüş katkılı kaplamanın diğer iki grup numuneye göre daha pozitif olduğu görülmektedir. Bu durum Ag/TiO_2 kaplamanın TiO_2 kaplamaya göre korozyona daha dayanıklı olduğunu göstermektedir.

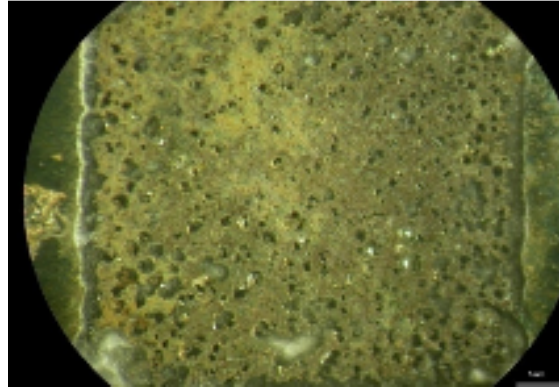


Şekil 6.12 : Numunelerin SBF sıvısının içinde potansiyodinamik davranış eğrileri.

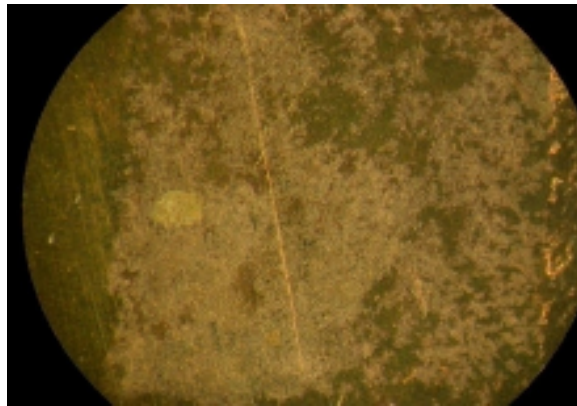
Şekil 6.12 incelendiği vakit paslanmaz çelik ve TiO_2 kaplamalı numunelerde belli bir değerden sonra pasifleşme eğrisinde bir kırılma söz konusudur. Pasifleşme eğrisindeki bu değişim yüzeyde başlayan oyuklanma korozyonunun habercisidir. İşlemsiz 316L östenitik paslanmaz çelik pasifleşme bölgesine geçtikten bir süre sonra 0,105 V potansiyelinde akımın hızla artmasıyla birlikte yüzeydeki pasif film tabakası ortadan kalkmakta ve hızla oyuklanma oluşumu başlamaktadır.



(a)



(b)



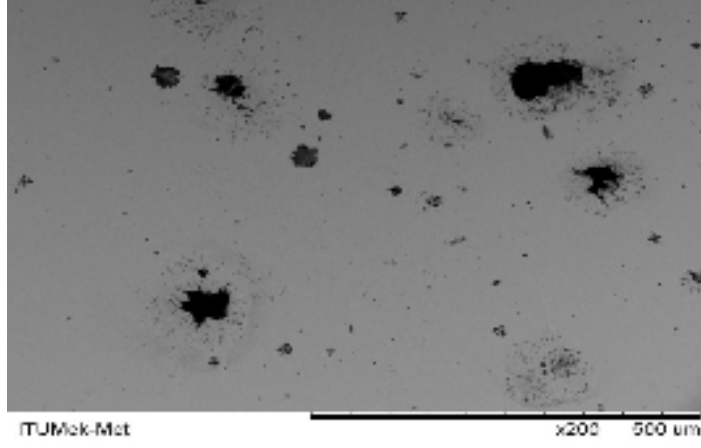
(c)

Şekil 6.13 : Korozyon deneyi sonrası (a) paslanmaz çelik, (b) TiO_2 ve (c) Ag/TiO_2 kaplamalı numunelerin 3.2x büyütmede stereo mikroskop görüntüleri.

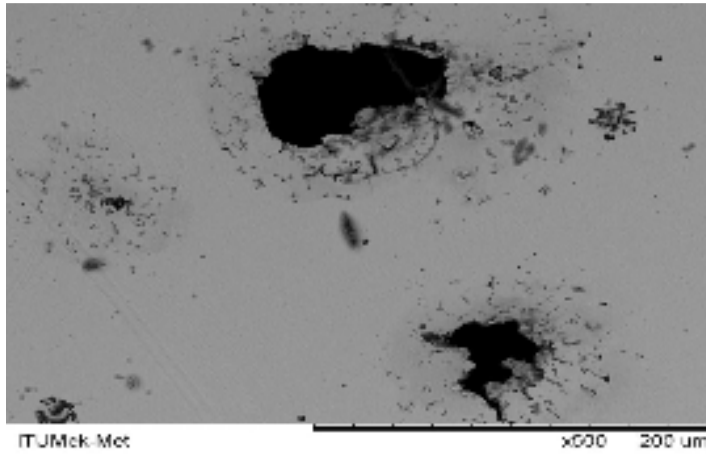
TiO₂ kaplamada ise herhangi bir pasifleşme görülmemektedir. Numunelere deney sonrası stereo mikroskop altında incelendiğinde Şekil 6.12 ile uyumlu olarak paslanmaz çelik numunede ve TiO₂ kaplamalı numunede oyuklar göze çarpmaktadır. Korozyon yüzeylerinin stereo mikroskop görüntüleri Şekil 6.13’de görülmektedir.

Şekil 6.12 ve Şekil 6.13’de açıkça görüldüğü gibi paslanmaz çelik numunelerde ve TiO₂ kaplamalı numunelerde korozyon deneyleri sırasında oyuklanmalar başlamıştır. Stereo mikroskopta görülen oyuklar SEM’da da incelenmiş, oyukların içinde korozyon ürünlerinin bulunup bulunmadığı EDS analizi ile belirlenmiştir. Şekil 6.12 ve Şekil 6.13 ile bağlantılı olarak östenitik paslanmaz çelikte oyuklardan alınan analiz sonucunda korozyon ürünü olarak Şekil. 6.14 (c)’de de görüldüğü gibi Cl elementine rastlanılmaktadır. Sol-jel yöntemi ile TiO₂ ile kaplanan numunede oluşan oyuklardan alınan EDS analizi Şekil 6.15 (c)’de görülmektedir. EDS analizi sonucunda oyuklarda Cl elementine rastlanması oyukların korozyon sonucu oluştuğu göstermektedir. Gümüş katkılı Ag/TiO₂ kaplamalı numunelerin EDS analizleri Şekil 6.16 (c)’de görülmektedir. EDS analizi sonucunda kaplamadan gelen gümüş ve titanyum piklerinin yanı sıra altlık malzemesi olan östenitik paslanmaz çelikten gelen pikler dışında herhangi bir pik görünmemesi numune yüzeyinde bir korozyon ürününün olmadığını dolayısıyla korozyon olayının gerçekleşmediğini göstermektedir.

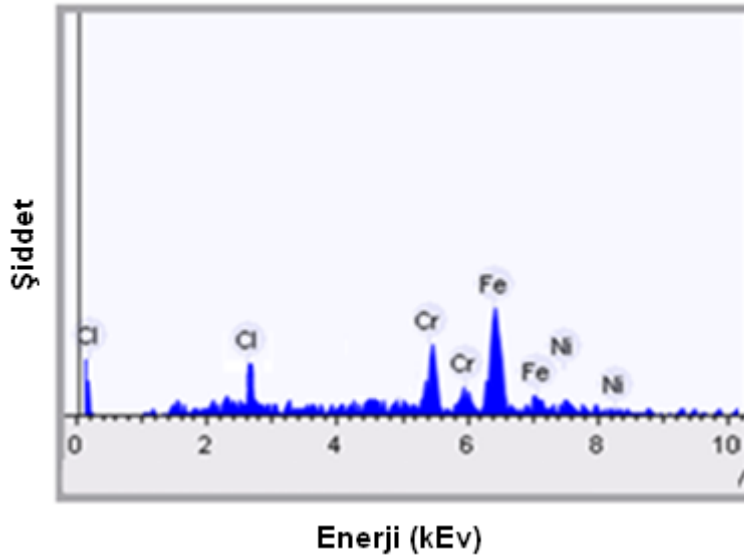
TiO₂ ince filminde korozyon reaksiyonlarının başlamasının sebebinin ise altlık malzemesi olan paslanmaz çelik yüzeyinde oluşan koruyucu krom oksit tabakasının üzerinden akım geçmesi sonucunda Cr²⁺ iyonlarının elektron kaybederek değerliklerini koruyamaması ve bu yüzden en yakın oksijen kaynağı olan TiO₂ kaplamadan oksijen alıp kaplamanın yapısını bozduğu düşünülmüştür. Fakat ince filme gümüş takviyesi ile birlikte kaplamanın iletkenliği artmış ve sadece ortamdan oksijen gazının çıktığı gözlemlenmiştir. Bu sayede gümüş katkılı ince film kaplamada herhangi bir bozulma gözlemlenmemiştir.



(a)

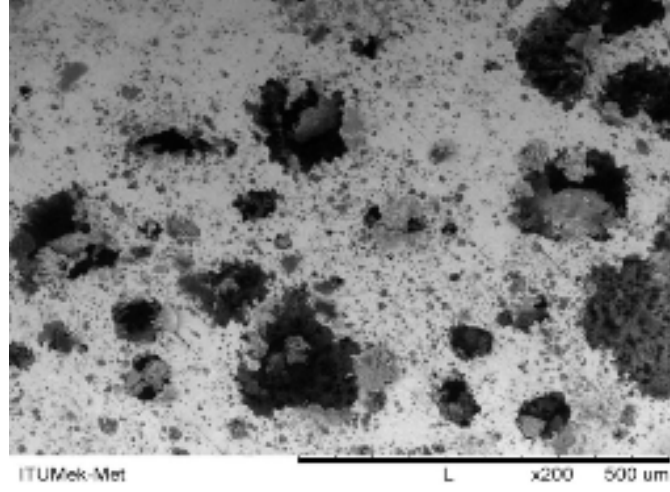


(b)

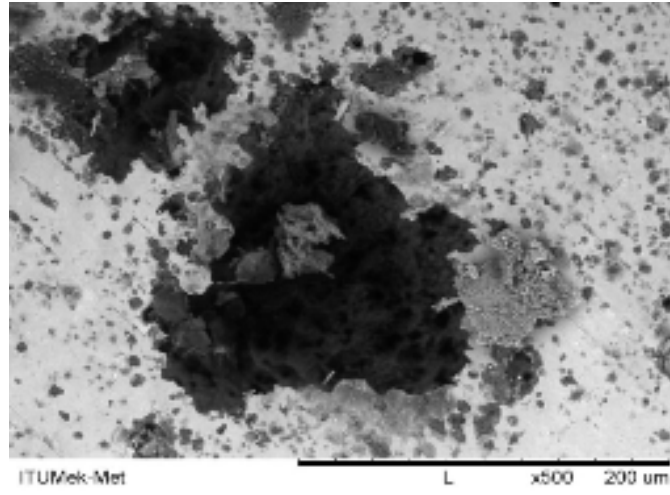


(c)

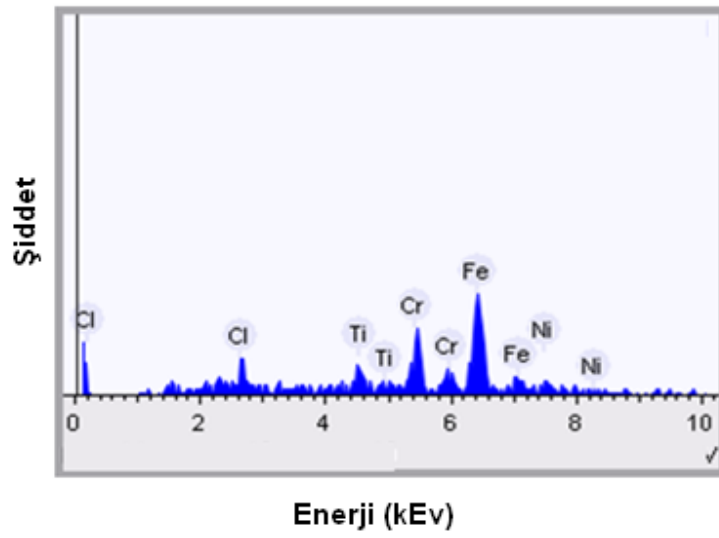
Şekil 6. 14 : Korozyon deneyi sonrası 316L kalite paslanmaz çelik numunenin (a) 200x (b) 500x büyütmelerde görüntüleri ve (c) EDS analizi



(a)

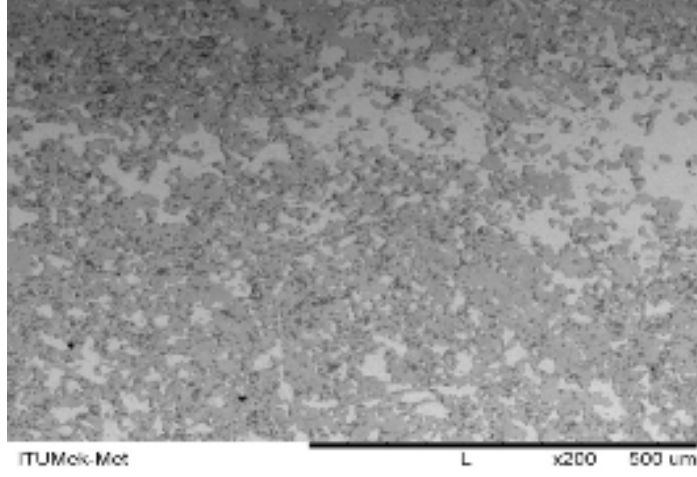


(b)

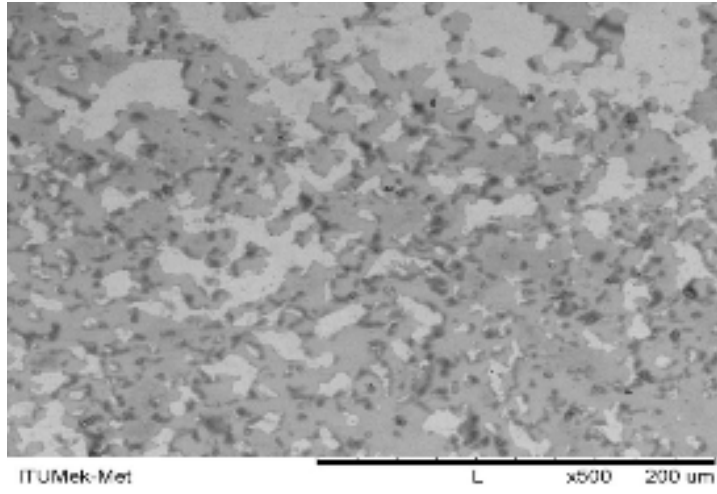


(c)

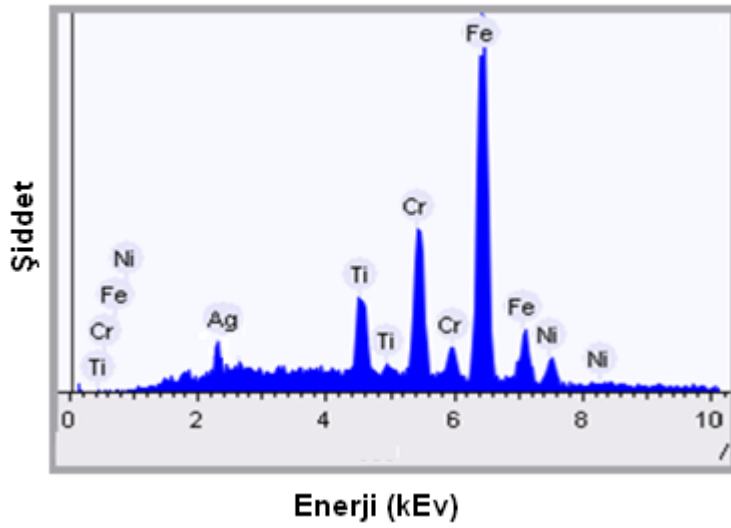
Şekil 6.15 : Korozyon deneyi sonra TiO_2 kaplamalı numunenin (a) 200x (b) 500xbüyütmelerde SEM görüntüleri ve (c) EDS analizi.



(a)



(b)



(c)

Şekil 6.16 : Korozyon deneyi sonra Ag/TiO₂ kaplamalı numunenin (a) 200x (b) 500x büyütmelerde SEM görüntüleri ve (c) EDS analizi.

6.4 Biyoaktivite İncelemeleri

Numuneler toplamda 1 ay süreyle yapay vücut sıvısı içinde bekletilmiştir. Bir hafta, iki hafta ve dördüncü haftalarda numunelerin SEM görüntüleri alınmış ve EDS analizleri yapılmıştır. Bu incelemeler sonucunda numunelerin SEM görüntüleri ve EDS analizi sonuçları Çizelge 6.2, Çizelge 6.3 ve Çizelge 6.4'te görülmektedir. Çizelge 6.2'de de görüldüğü üzere östenitik paslanmaz çelik numuneler üzerinde 4 hafta boyunca herhangi bir çökeltme meydana gelmemektedir. Numune yüzeylerinden alınan EDS analizleri sonucu bu bulguyu desteklemektedir. Dört hafta boyunca SBF'de bekletilen östenitik paslanmaz çeliğe yapılan analizler 316L kalite paslanmaz çeliğe ait piklerden başka bir pike rastlanmadığı görülmüştür.

Çizelge 6.3'de görüldüğü üzere TiO_2 kaplı numune üzerinde birinci haftanın sonunda belli çökeltmeler olmuştur. Numune yüzeyi boyunca bu çökeltmelere rastlamak mümkündür. Bu çökeltilerin üzerinden alınan EDS analizi sonucunda kalsiyum ve fosfor piklerine rastlanmıştır. Bu sonuçlarda ışığında oluşan partiküllerin hidroksiapatit (HAP) olduğu düşünülmektedir.

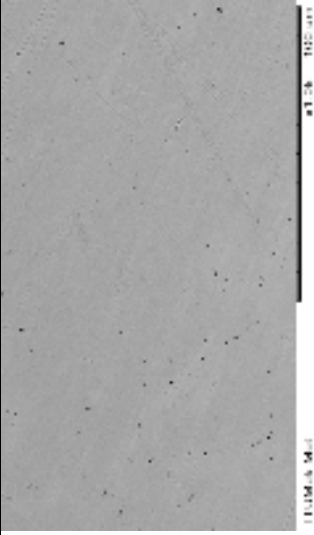
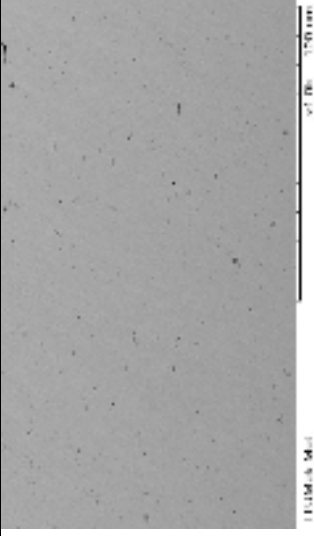
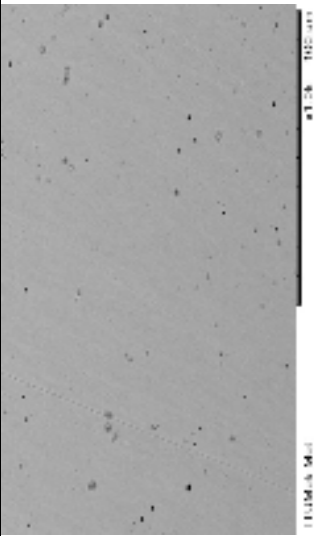
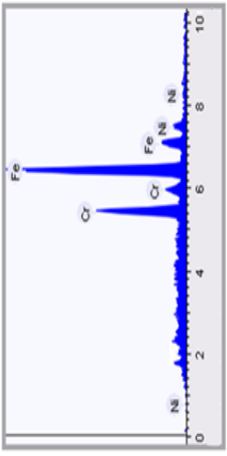
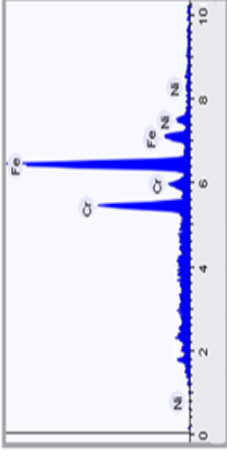
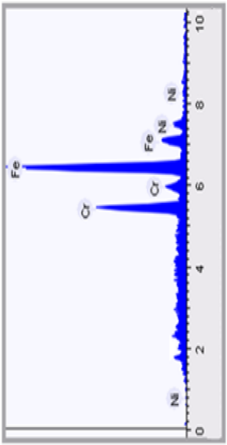
Gümüş katkılı Ag/ TiO_2 kaplamaların SEM görüntüleri ve EDS analizleri Çizelge 6.4'te görülmektedir. Gümüş katkılı Ag/ TiO_2 kaplamalı numuneler üzerine ilk iki hafta boyunca yoğun bir çökeltme gözlenmemektedir. Dördüncü haftanın sonunda kaplama üzerinde belli çökeltmelerin başladığı tespit edilmiştir.

Sonuç olarak 4 hafta sonunda numuneler incelendiği vakit, TiO_2 ile kaplanan numunelerde çökeltmeler iyice artarken, gümüş katkılı Ag/ TiO_2 kaplamalarda da çökeltmelerin başladığı görülmektedir. EDS analizleri sonucunda ortamda bulunan kalsiyum ve fosfor oranında artışlar tespit edilmiştir..

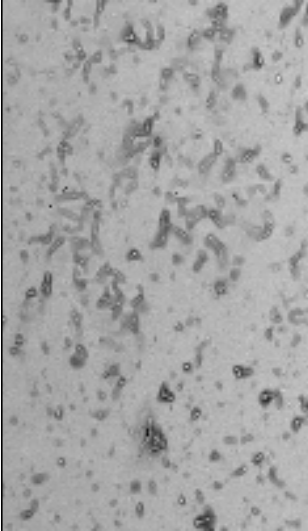
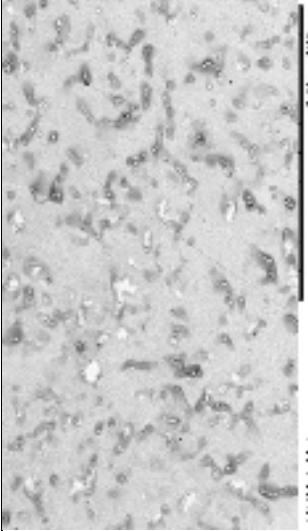
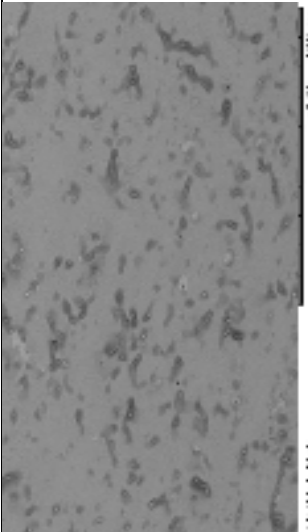
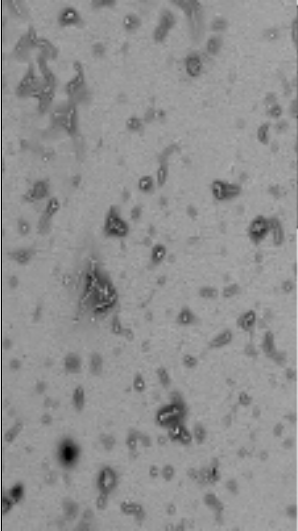
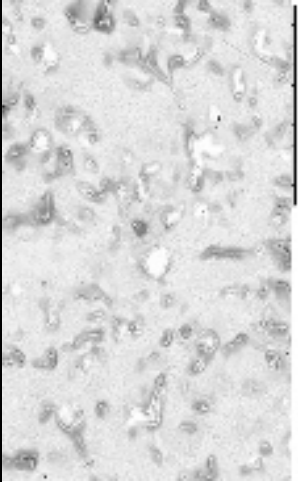
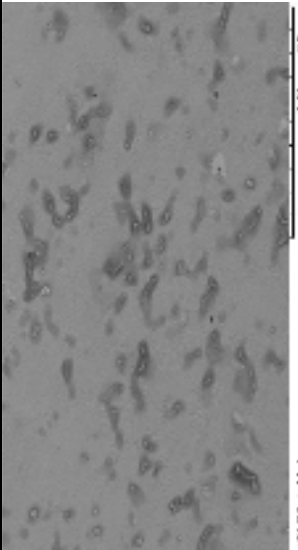
Ag/ TiO_2 kaplamalı numunelerin üzerine çöken partiküller EDS analizi onucunda kaplamanın yanı sıra fosfor ve kalsiyum piklerine rastlanmıştır. Bu bu piklerin hidroksiapatitten geldiği düşünülmektedir.

Yapılan çalışmalar sonucunda TiO_2 ve Ag/ TiO_2 kaplamalarda 4 haftanın sonunda belirli partiküllerin çökeldiği fakat kaplamasız numunede herhangi bir çökeltme meydana gelmediği görülmüştür. Bu sonuçlar EDS analizi sonuçlarıyla da uyuşmamaktadır.

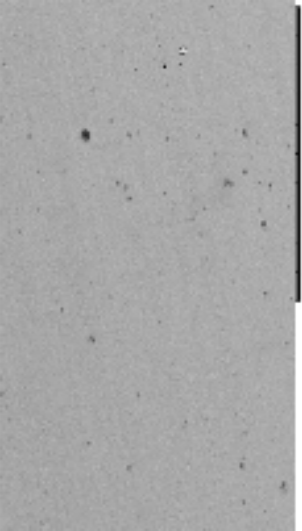
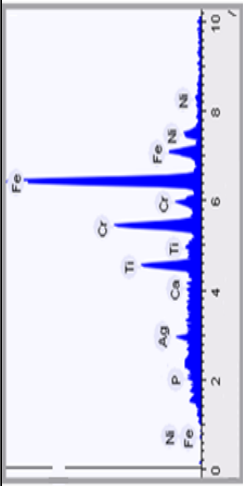
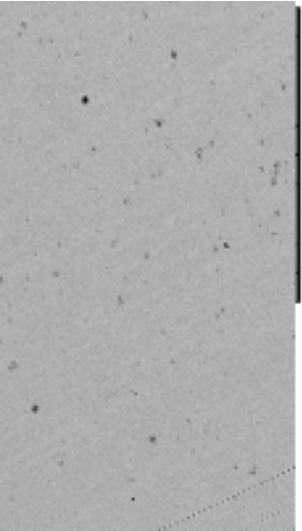
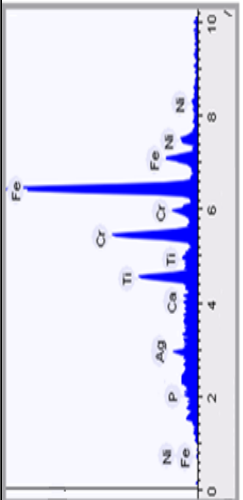
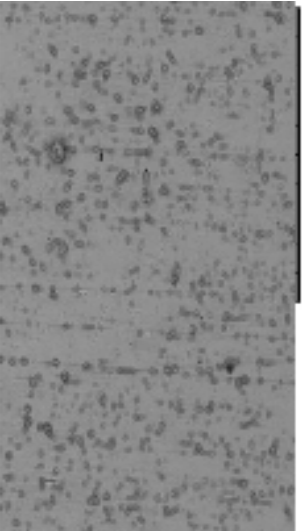
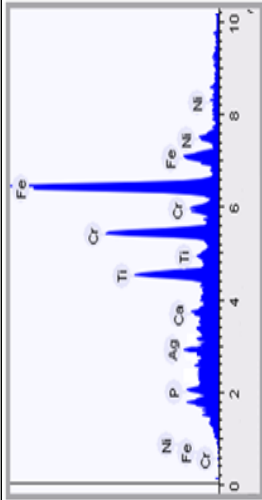
Çizelge 6.2 : Belirli sürelerde SBF testine tabi tutulan östenitik paslanmaz çeliğin SEM görüntüleri ve EDS analizleri.

1. Hafta	2. Hafta	4. Hafta
		
		

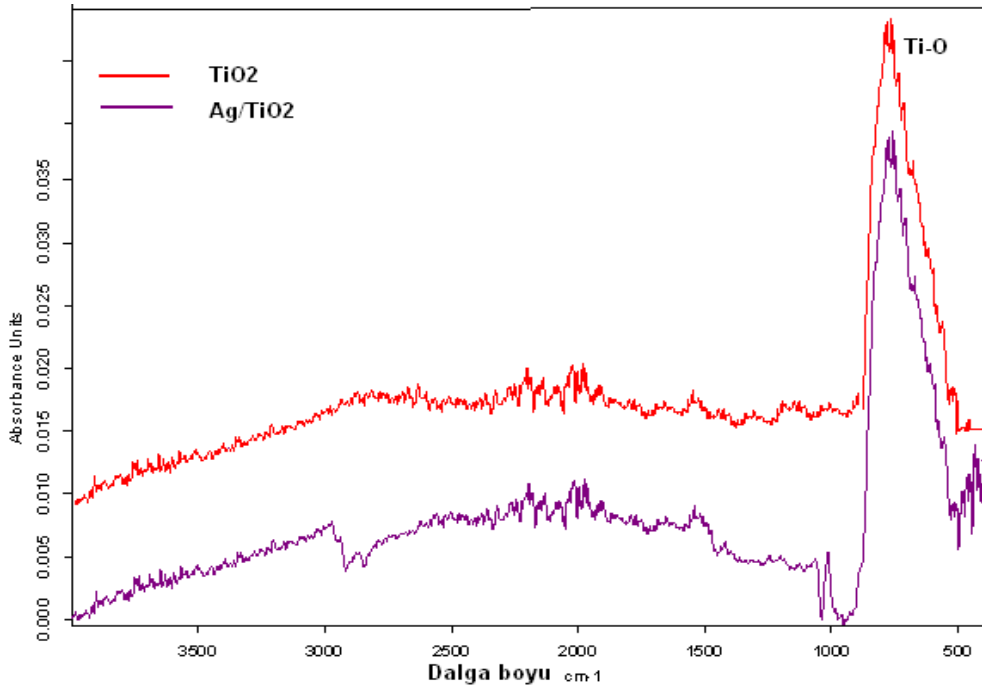
Çizelge 6.3 : Belirli sürelerde SBF testine tabi tutulan TiO2 kaplı numunenin SEM görüntüleri ve EDS analizleri.

1. Hafta	2. Hafta	4. Hafta
		
		

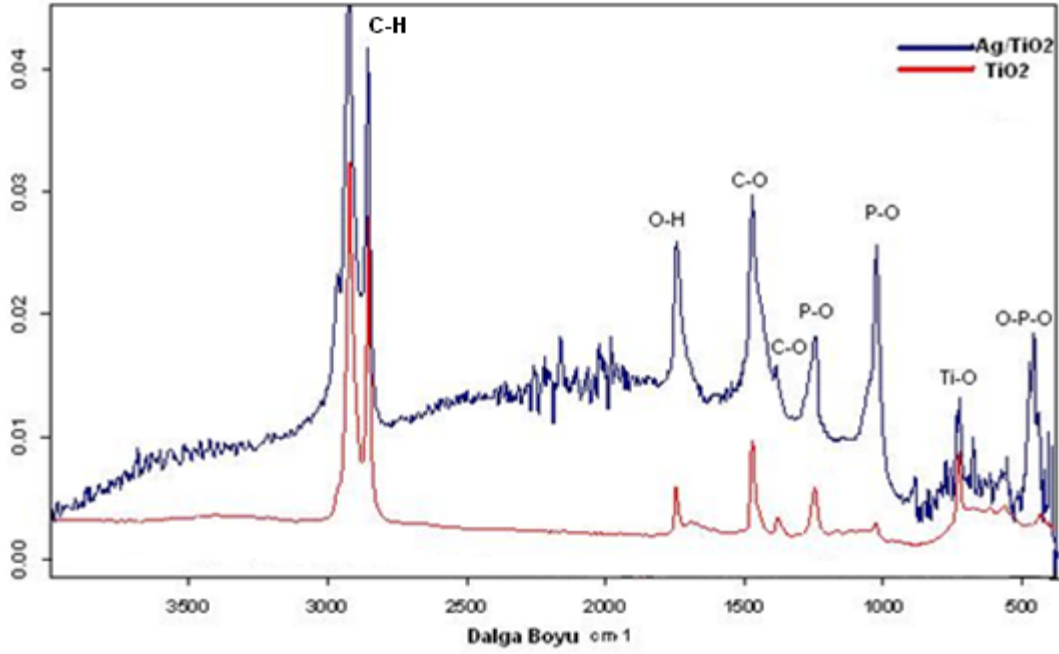
Çizelge 6.4 : Belirli sürelerde SBF testine tabi tutulan Ag/TiO₂ kaplı numunenin SEM görüntüleri ve EDS analizleri.

1. Hafta	2. Hafta	4. Hafta
 	 	 

Kalsiyum ve fosfor içeren bileşiğin bağ yapıları hakkında bilgi edinmek üzere FTIR analizine tabi tutulmuştur. Şekil 6.17’de SBF deneyi öncesi numunelerin FTIR analiz sonuçları görülmektedir. FTIR paterninde 750 cm^{-1} dalga boyunda Ti-O bağı mevcuttur. Şekil 6.18’de ise bir aylık SBF deneyi sonrası numunelerin FTIR analiz sonuçları görülmektedir. Bu sonuçlar incelendiğinde $498, 650, 1100, 1230, 1450, 1650, 2920$ ve 2850 cm^{-1} dalga boylarında bağlar olduğu görülmüştür. Bu bağlardan 498 cm^{-1} görülen bağı O-P-O bağlarını, 1230 cm^{-1} görülen bağı ise ikincil P-O içerdiği ve dolayısıyla $(\text{PO}_4)^{3-}$ yapısına sahip bileşik olduğu düşünülmektedir. 650 cm^{-1} görülen bağ yapısının anataz yapısına sahip Ti-O bağı olduğu düşünülmektedir. 1450 cm^{-1} görülen bağların karbonat grubuna bağlı C-O bir yapı olduğu bilinmektedir. Bu yapının $(\text{CO}_3)^{3-}$ yapısı olduğu düşünülmektedir. 1750 cm^{-1} dalga boylarında görülen bağ yapısının suya ait hidroksil bağ yapısı olabileceği düşünülmektedir. 2920 ve 2850 cm^{-1} dalga boylarına sahip bağ yapısının alkali gruba bağlı CH_2 yapısı olduğu düşünülmektedir. 3500 cm^{-1} dalga boylarında görülmesi gereken $-\text{OH}$ bağ yapısının görülmemesinin sebebi amorf yapıda çöken HAP olabileceği düşünülmüştür. Biyoaktivite deneyi sonrası EDS analizi sonucu yüzeyde çıkan kalsiyum ve fosfor elementleri ile FTIR analizi sonucunda yapıda $(\text{PO}_4)^{3-}$ ve $(\text{CO}_3)^{3-}$ bağ yapılarının yer olması çöken partiküllerin hidroksihepatit olduğunu göstermektedir. [48,49]

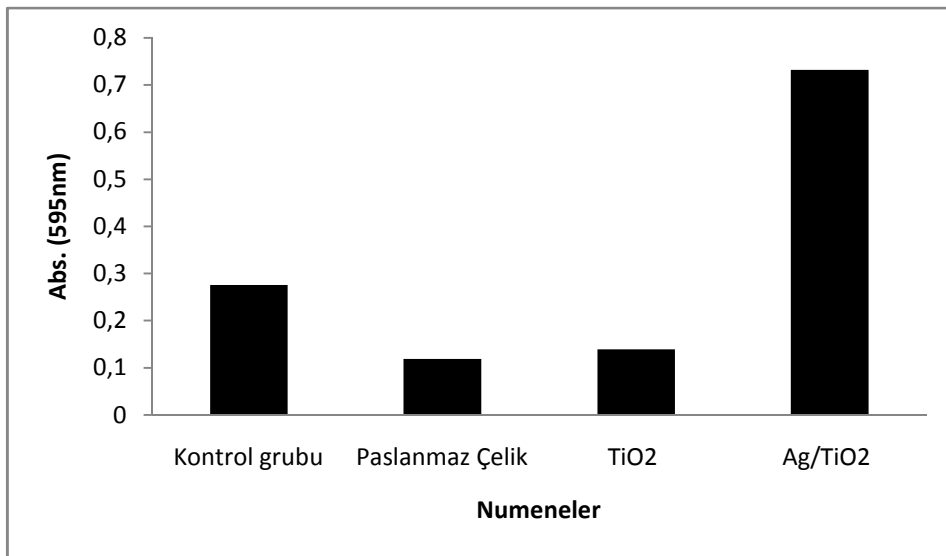


Şekil 6.17 : TiO_2 ve Ag/TiO_2 kaplı numunelerin FTIR analizi.



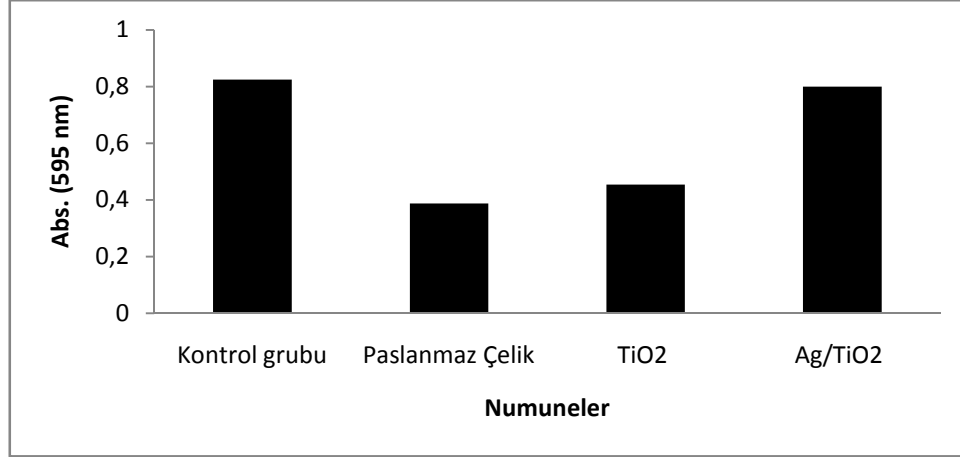
Şekil 6.18 : Bir ay SBF sıvısında bekletilmiş TiO_2 ve Ag/TiO_2 kaplı numunelerin FTIR analizi.

Numunelerle yapılan canlı hücre testlerin sonucunda numune yüzeylerinde hücrelerin büyüdüğü gözlemlenmiştir. MTT deneyi sonucunda numune yüzeyinden alınan ölçümler Şekil 6.19’da görülmektedir. Bu ölçümler sonucunda en çok Ag/TiO_2 ince filmiyle kaplı numune yüzeyinden ölçüm alındığı görülmektedir. Bu sonuçlar ışığında Ag/TiO_2 ince filmiyle kaplı numunelerde MTT yapılarının formazan yapılarına daha fazla dönüştüğünü, yaşamsal aktivitelerin daha fazla olduğunu görülmüştür.



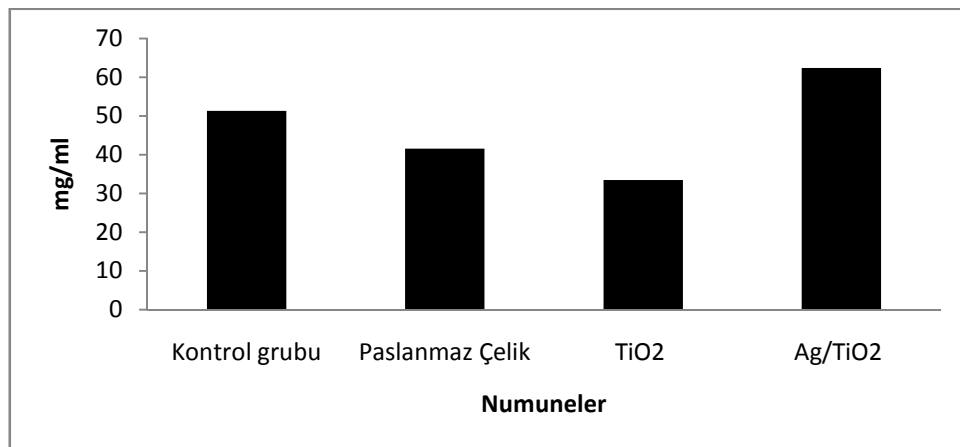
Şekil 6.19 : MTT deney sonuçları.

NBT-BCIP deneyleri sonucunda üretilen alkali fosfat miktarlarının numunelere göre dağılımı Şekil 6.19’da görülmektedir. Şekil 6.20’de de görüldüğü üzere en fazla alkali fosfat (ALP) üretiminin Ag/TiO₂ ince filmiyle kaplı numuneler üzerinde olduğu görülmektedir.



Şekil 6.20 : Alkali Fosfat (ALP) Üretim Miktarı.

Son olarak kolajen üretim miktarlarını hesaplamak için yapılan SIRCOLL deneyleri sonuçları Şekil 6.21’de verilmektedir. Kolajen üretim miktarları incelendiği vakit en fazla üretimin yine Ag/TiO₂ ince filmi ile kaplı numunelerde olduğu gözlemlenmektedir. Bu üç deney sonucunda elde edilen bilgiler değerlendirildiğinde MTT dönüşümün fazla olması yaşayan hücre sayısının fazla olduğunu gösterdiği ve hem alkali fosfat üretimi hem de kolajen üretiminin fazla olması yaşayan ve gelişen hücre sayısının fazla olduğunu gösterdiği için Ag/TiO₂ ince filmleriyle kaplı numunelerde hücreler yaşamsal aktivitelerinin iyi olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 6.21 : Kolajen üretim miktarı.

6.5 Anti bakteriyellik İncelemeleri

Kaplanan numuneler ve standart 316L paslanmaz çelik numunesi iki tip bakteriyle (*E.coli* ve *S.aureus*) 6 saat süreyle maruz bırakıldıktan sonra dördüncü saatten itibaren kaplanan numunelerde öldürme aktivitesi tespit edilmiştir. Çizelge 5’te *E.coli* ve Çizelge 6’da *S.aureus* bakterileri ile yapılan deneylerin sonuçlarını verilmektedir.

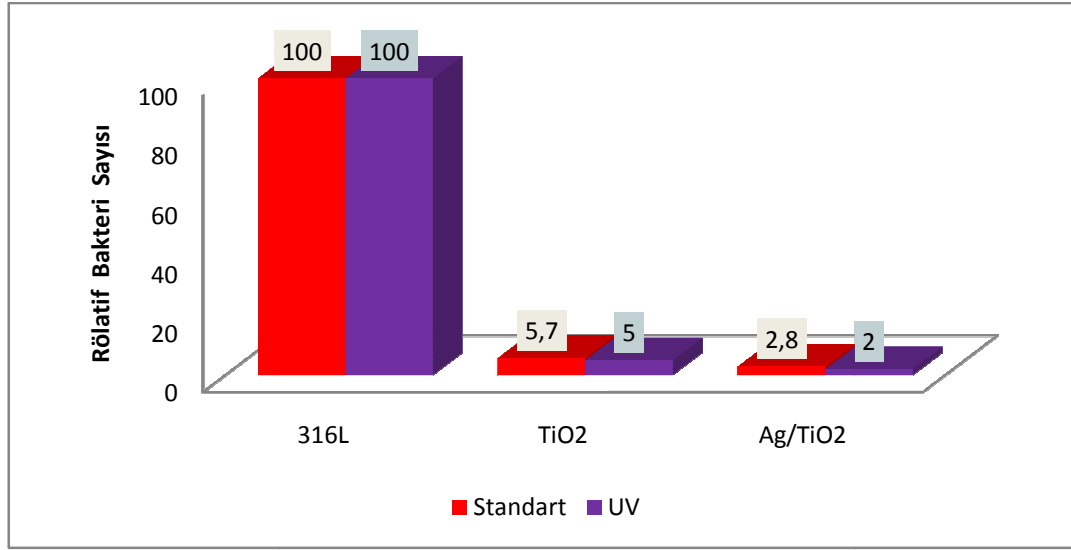
Çizelge 6.5 : Numunelerin bulunduğu ortamda kalan *E.coli* hücre sayısı.

<u>Numune</u>	<u>Kalan Bakteri</u> <u>0. saat</u>	<u>Kalan Bakteri</u> <u>2. saat</u>	<u>Kalan</u> <u>Bakteri 4.</u> <u>saat</u>	<u>Kalan</u> <u>Bakteri 6.</u> <u>saat</u>
Östenitik paslanmaz çelik	8400000	Sayılamayacak kadar çok (SKÇ)	8400000	8400000
UV-Östenitik paslanmaz çelik	8400000	SKÇ	8400000	8400000
TiO₂ kaplama	8400000	SKÇ	48400	362000
UV-TiO₂ kaplama	8400000	SKÇ	46100	350000
Ag/TiO₂ kaplama	8400000	SKÇ	24025	16513
UV-Ag/TiO₂	8400000	SKÇ	22150	16306

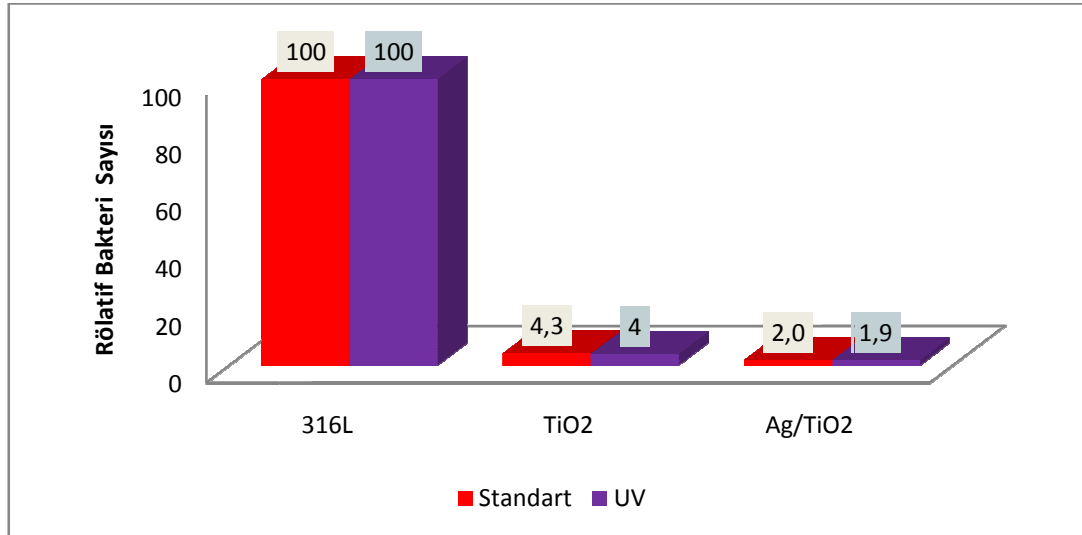
Çizelge 6.5 : Numunelerin bulunduğu ortamda kalan *S.aureus* hücre sayısı.

<u>Numune</u>	<u>Kalan Bakteri 0.</u> <u>saat</u>	<u>Kalan Bakteri 2.</u> <u>saat</u>	<u>Kalan Bakteri</u> <u>4. saat</u>	<u>Kalan Bakteri</u> <u>6. saat</u>
Östenitik paslanmaz çelik	8400000	Sayılamayacak kadar çok (SKÇ)	8400000	8400000
UV-Östenitik paslanmaz çelik	8400000	SKÇ	8400000	8400000
TiO₂ kaplama	8400000	SKÇ	66000	60000
UV-TiO₂ kaplama	8400000	SKÇ	64000	58000
Ag/TiO₂ kaplama	8400000	SKÇ	51200	39900
UV-Ag/TiO₂ kaplama	8400000	SKÇ	42000	41200

Çizelgelarda görülen değerlerde en yüksek olan değer 100 birim alınmış diğer değerler 100 birime göre rölatif olarak değerlendirilmiş ve Şekil 6.22 ve 6.23 çizilmiştir. Şekil 6.22’de de görüldüğü gibi kaplanan numuneler 4 saatin sonunda anti bakteriyel özellik gösterirken paslanmaz çelikte herhangi bir etkileşme yoktur. Bu anti bakteriyel özellik gümüş ilavesi ile birlikte artmaktadır. Aynı zamanda belli bir süre UV ışığına maruz bırakılan numunelerin anti bakteriyel özelliğinin arttığı tespit edilmiştir.



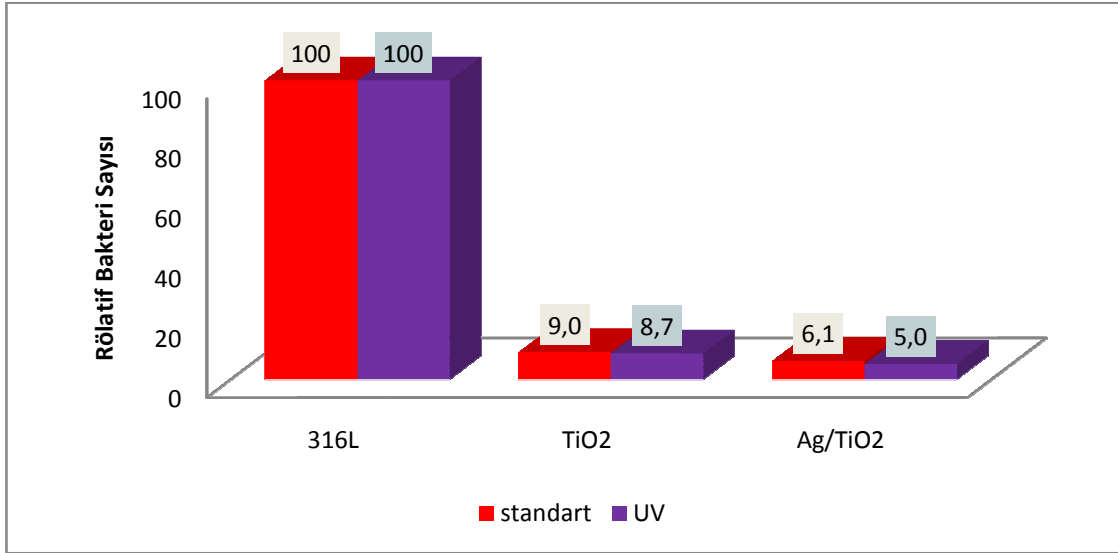
(a)



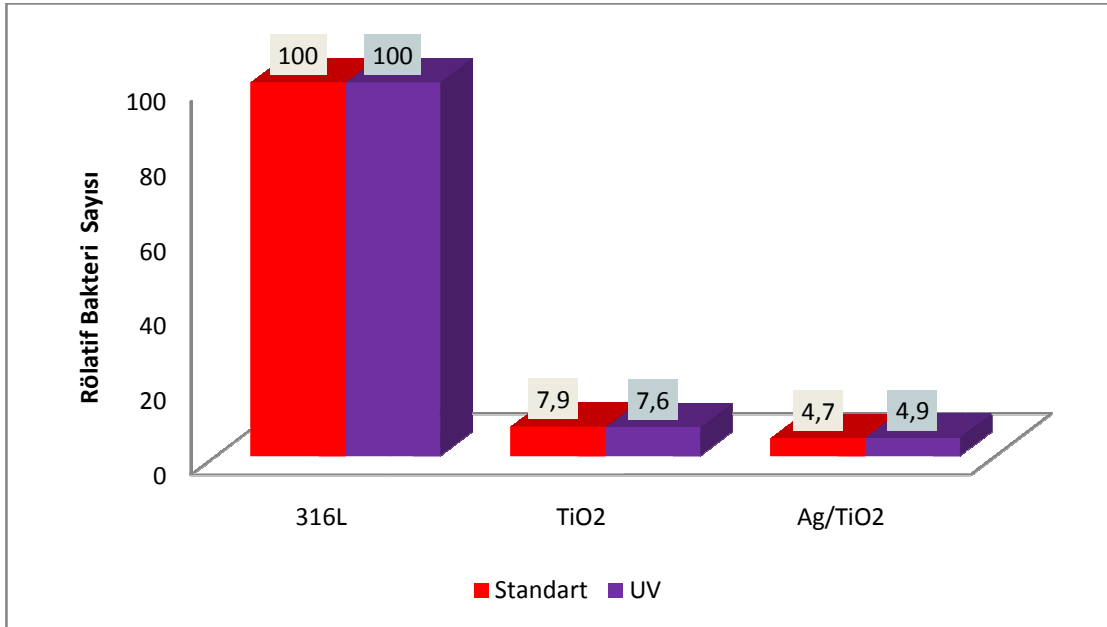
(b)

Şekil 6.22 : Numunelerin UV ışığına tutulmadan önce ve tutulduktan sonra (a) 4 saat ve (b) 6 saat sonunda E.coli hücreleri ile etkileşimleri.

Numunelerin *S.aureus* türü bakterileri ile olan etkileşimi Şekil 6.23’de ve Çizelge 6. 5 de görülmektedir. *E.coli* hücrelerinde olduğu gibi kaplanan numenlerde antibakteriyel aktivite gözlemlenmektedir. Gümüş ilavesi ve UV ışığına maruz kalma antibakteriyel etkiyi artırmaktadır. Öldürme oranlarının düşmesinin *S.aureus* tipi bakterilerin *E.coli* türü bakterilere göre daha dayanıklı olması olduğu düşünülmüştür.



(a)



(b)

Şekil 6.23 : Numunelerin UV ışığına tutulmadan önce ve tutulduktan sonra (a) 4 saat ve (b) 6 saat sonunda *S.aureus* hücreleri ile etkileşimleri.

7. GENEL SONUÇLAR

Ortopedik uygulamalarda sıklıkla kullanılan 316L kalite östenitik paslanmaz çelik, sol-jel daldırma tekniği ile TiO_2 ve Ag/TiO_2 ince filmleriyle 5, 10, 50, 100 ve 200 mm/dak daldırma hızıyla kaplanmış ve aşağıdaki sonuçlar alınmıştır.

1. Kaplamanın yapılması için hazırlanan TiO_2 solünün termal analizi çalışmaları sonucunda 300, 400, 500 ve 700 °C dolaylarında reaksiyonlar görülmüştür. Reaksiyonlardan 300 °C’de gerçekleşen endotermik reaksiyon olup jelin içinde kalan organiklerin uzaklaştığı, diğer reaksiyonların ekzotermik olduğu düşünülmüştür. Bu reaksiyonların ise 400 °C’de anatazın kristalleşmeye başladığı 650 °C’ye kadar devam ettiği 700 °C ise rutil fazın kristalleşmesi olduğu XRD çalışmalarıyla görülmüştür.

2. Sol-jel tekniği ile kaplanan hem TiO_2 hem de Ag/TiO_2 numunelerin standart 316L kalite paslanmaz çeliğe göre daha yüksek pürüzlülüğe ve daha yüksek ve daha yüksek ıslanabilirliğe sahip olduğu görülmüştür. Numuneler kendi içinde değerlendirildiğinde artan daldırma hızıyla birlikte kalınlık ve pürüzlülük artarken saf su damlasının yüzey temas açısı azalmıştır. Kaplamaların birbirine göre kıyaslanması sonucu kaplamaya gümüş ilavesi kalınlıkta bir artışa sebep olmuştur. Kalınlıkta ki artış pürüzlülük artışına o da temas açısında düşüşe sebep olmuştur.

3. Sol jel kaplama işleminde daldırma hızının 200 mm/dak. olacak şekilde yapılan beş daldırma sonrasında 450 °C’de gerçekleştirilen sinterleme ile 316 L kalite paslanmaz çelik yüzeyinde yaklaşık 95 nm kaplama kalınlığında TiO_2 ve 120 nm kalınlığında Ag/TiO_2 ince filmleri elde edilmiştir. Bu ince filmin ortalama yüzey pürüzlülüğü TiO_2 için 0.06 μm , Ag/TiO_2 için 0.08 μm ve saf su ıslatma açısı Ag/TiO_2 için 60 ° TiO_2 için de 100 ° mertebesinde dir. Numunelerin yüzeylerinden alınan XRD analizleri sonucunda iki tip kaplama yüzeyinde de anataz fazının olduğu görülmüştür. Gümüş katkısı ancak EDS analizleri sonucunda görülebilmektedir.

4. Hem standart 316L kalite östenitik paslanmaz çeliğe, hem TiO_2 ince film ile kaplı numuneye hem de Ag/TiO_2 ince filmiyle kaplı numunelere vücut sıvısı içinde yapılan elektrokimyasal korozyon deneylerinde kaplanan iki numunenin de E_{kor} değerinde standart numuneye göre bir artış olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca standart numunede ve TiO_2 ince filmiyle kaplı numunede 0,105 V potansiyeli değerinin geçince grafikte kırılmalar gözlemlenmiştir. Deney sonrası mikroskopta incelendiğinde standart numune ile TiO_2 ince filmiyle kaplı numunede oyuklar gözlemlenmiştir. Oyukların içinden alınan EDS analizleri sonucunda ise korozyon ürünü olan Cl elementine rastlanmıştır. Ag/TiO_2 kaplı numunede ise herhangi bir oyuklanma ve korozyon ürünü gözlemlenmemiştir.

5. Standart 316L östenitik paslanmaz çeliğine ve TiO_2 ile Ag/TiO_2 ince filmiyle kaplı numuneler toplam bir aylık biyoaktivite deneylerinin sonunda 316L kalite östenitik paslanmaz çelik üzerinde bir çökme gözlemlenmezken, TiO_2 ve Ag/TiO_2 ince filmi ile kaplı numunelerde fosfor ve kalsiyum elementlerince zengin çökelti görülümüştür. FTIR analizi sonucunda ince filmlerin üzerine çöken partiküllerin fosfat grubuna bağlı P-O bağlarını ve karbonat grubuna bağlı C-O bağlarını içerdiğini tespit edilmiştir. Bu çalışmalar ışığında çökelen partiküllerin Hidroksi hepatit olduğu düşünülmüştür.

6. Fare kafatasından alınan canlı kemik hücreleriyle yapılan deneyler sonucunda Ag/TiO_2 ince filmiyle kaplı numunelerde en fazla yaşamsal aktiviteye rastlanırken, bu değerleri TiO_2 ince filmiyle kaplı numuneler takip etmiştir. Hücre yaşamsal aktiviteyi en kötü değerleri kaplanmamış numunelerde görülmüştür.

7. *E.coli* ve *S.aureus* tipi bakterilerle yapılan anti bakteriyellik testleri sonucunda paslanmaz çelik üzerinde iki tür bakteriyle herhangi bir antibakteriyel aktiviteye rastlanmamıştır. *E.coli* bakterileriyle yapılan incelemelerde, TiO_2 ince filmiyle kaplı numunelerde 4. saat itibari ile antibakteriyel etki tespit edilmiş olup, bakteri sayısını % 95 oranında azaltmıştır. Gümüş katkılı numunelerde ise bu etki daha fazla olup 4. Saatin sonunda öldürme oranı % 98'in üstünde olmaktadır. *S.aureus* tipi bakterileriyle yapılan deneyler sonucunda ise TiO_2 ince filmi ile kaplı numunelerde 4. Saatin sonunda ortamdaki bakteri sayısını % 90 oranında azaltırken, Ag/TiO_2 ince filmiyle kaplı numunelerde bu oran % 95'lere kadar çıkmaktadır. *S.aureus* tipi

bakteride öldürme oranının E.coli tipi bakterilere göre daha az olmasının sebebinin S.aureus tipi bakterinin dayanıklılığı olmasının sebep olduğu düşünülmüştür. TiO_2 ve Ag/TiO_2 ince filmiyle kaplı numunelere 2 saat boyunca 395 nm dalga boyunda UV ışığa tutulması sonucunda antibakteriyel özellik daha da artmıştır.

REFERANSLAR

- [1] **Hulbert, S.F., Bokros, J.C., Hench, L.L., Wilson J. and Heimke G.,** 1987, *Ceramics in Clinical Applications Past, Present and Future*, Elsevier, New York.
- [2] <http://www.biltek.tubitak.gov.tr/bdergi/yeniufuk/icerik/biyomalzemeler.pdf> (03.04.2009)
- [3] **Ratner, B.D., Hoffman, A.S., Lemons, J.E. and Schoen F.J.,** 1996. *Biomaterials Science*, Academic Press, New York.
- [4] **Handbook of Materials for Medical Devices**, 2003. Ed. Davis, J.R., ASM International.
- [5] **J.D., CRC Press, Boca Raton,** *Biomaterials Principles and Applications*, 2003. Eds. Park, J.B., Bronzino.
- [6] **Titanium and Titanium Alloys – Fundamentals and Applications**, 2003, pp. 423-451, Eds. Leyens, C. and Peters M., Wiley VCH, Weinheim.
- [7] **Çelik, Ö.,** 2008, Paslanmaz Çeliklerin Nitrürlenmesi *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [8] **Dee, K.C., Puleo, D.A. and Bizios, R.,** 2002, *An introduction to tissue-biomaterial interactions*, Willey, New Jersey .
- [9] **Park, J. B. And Bronzino, J. D.,** 2003, *Biomaterials Principles and Applications*, CRC, New York .
- [10] **Geçer, A.,** 2004, Kitin Kalsiyum Fosfat Biyoseramik Kompozitinin Hazırlanması, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi Danışman Prof. Dr. Ayla Çalıklı.
- [11] **Ratner, B.D., Hoffman, A.S., Schoen, F.J. and Lemons, J.E.,** 2004, *Biomaterials Science*, Elsevier, California.
- [12] **Ratner, B.D., Hoffman, A.S., Lemons, J.E. and Schoen F.J.,** 1996. *Biomaterials Science*, Academic Press, New York.
- [13] **Dahm, K.L. and Dearnley, P.A.,** 2000, On the nature, properties and wear response of s-phase (nitrogen-alloyed stainless steel) coatings on AISI 316L, *Proc Instn Mech Engrs*, **214**, Part L, 181-198.
- [14] **Menthe, E. and Rie, K.-T.,** 1999, Further investigation of the structure and properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding, *Surface Coatings and Technology*, **116-119**, 199-204.
- [15] **Jeong, B-Y and Kim, M-H,** 2001. Effects of pulse frequency and temperature on the nitride layer and surface characteristics of plasma nitrided stainless steel, *Surface Coating and Technology*, **137**, 249-254.

- [16] **Borgioli, F., Fossati, A., Galvanetto, E. and Bacci, T.,** 2005. Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment temperature, *Surface Coatings and Technology*, **200**, 2474-2480.
- [17] **Souza M.E.P., Ballester, M., Freire C.M.A.,**2007, EIS characterization of Ti anodic oxide porous films formed using modulated potential *Surface & Coatings Technology* **201** 7775–7780.
- [18] **Guleryuz H., Cimenoglu, H.,** 2004, Effect of thermal oxidation on corrosion and corrosion-wear behaviour of a Ti–6Al–4V alloy, *Biomaterials*, **25** 3325–3333.
- [19] **Galliano, F., Galvanetto, E., Mischler, S. and Landolt, D.** 2005, Tribocorrosion behavior of plasma nitrided Ti_6Al_4V alloy in neutral NaCl solution, *Surface and Coatings Technology*, **145**, 121-131.
- [20] **P.A. Dearnley, K.L. Dahm and H. Cimenoglu,** 2004, The corrosion–wear behaviour of thermally oxidised CP-Ti and Ti–6Al–4V, *Wear* **256** 469-475.
- [21] **Kuromoto, N. K., Simão, R. A. and Soares, G. A.,**2007, Titanium oxide films produced on commercially pure titanium by anodic oxidation with different voltages, *Materials Characterization* **58** 114–121.
- [22] **The Sol-Gel Gateway: Educational materials**
<http://www.solgel.com/educational/educframe.htm>, 2007
- [23] <http://www.chemat.com/html/solgel.html> (04.03.2009)
- [24] **Brinker, C.J. and Sherer, G.W.,** 1990, Sol-Gel Science, Academic Press, San Diego.
- [25] **Türhan, İ.,** 2000, TiO₂ ve Katkılı TiO₂ İnce Filmlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [26] **Jones, R.W.,** 1989, Fundamental Principles of Sol-Gel Technology, Institute of Metals, London.
- [27] **Klein, L.C.,** 1988, Sol-Gel Technology For Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes, Park Ridge : Noyes Publications.
- [28] **Koh, W., Ku, S., Kim, Y.,** 1997, Thin Solid Films, **304**, 222-224.
- [29] **Zhang, W., Wang, C., Liu, W.,** 2006, Characterization and tribological investigation of sol-gel ceramic films on Ti-6Al-4V, *Wear*, **260**, 379-386.
- [30] **Brunette, D.M., Tengwall, B., Textor, M. and Thomsen, P.,** 2001, Titanium in medicine, Springer Verlag, Heidelberg.
- [31] **Fujishima, A., Hashimoto, K. and Watanabe, T.,** 1999, TiO₂ Photocatalysis, Fundamentals and Applications, BKC, Inc Publishers, Japan.
- [32] **Linsebigler, A.L., Lu, G. and Yates, J.T.,** 1995, Photocatalysis in TiO₂ surfaces: principles, mechanism and selected results, *Chem Rev.* **95** (3), 735-758.
- [33] http://nanopower.co.kr/eng/img/mecha_02.gif (26.03.2009).

- [34] **Fujishima, A., Rao, T.N. and Tryk, D.A.**, 2000, TiO₂ Photocatalyst and diamond electrodes, *Electrochim. Acta*, **45 (28)**,4683-4690.
- [35] **Sunada, K., Kikuchi,Y., Hashimoto, K. And Fujishima, A.**, 1998, Bactericidal and detoxification effects of TiO₂ thin film photocatalysts, *Environ. Sci. Technol.*, **32. (5)**, 726-728.
- [36] **Maness, P-C., Smolinski, S., Blake, D., Huang, Z., Wolfrum, E. J. And Jacoby, W.A.**, 1999, Bactericidal activity of photocatalytic TiO₂ reaction: toward an understanding of its killing mechanism, *Appl. Environ. Microbial.*, **65 (9)**, 4094-4098.
- [37] **Sunada, K., Watanabe, T. And Hashimoto, K.**, 2003, Studies on photokilling of bacteria on TiO₂ thin film, *J.Photochem. Photobiol. A*, **156 (1-3)**, 227-233.
- [38] **Yu, J.C., Ho, W., Lin, J., Yip, H., and Wong , P.K.**, 2003, Photocatalytic activity, antibacterial effect, and photoinduced hydrophilicity of TiO₂ films coated on a stainless steel substrate, *Environ. Sci. Technology*, **37 (10)**, 2296-2301.
- [39] **Modak, S.M. and Fox, C.L.**, 1973, Binding of silver sulfadiazine to cellular components of pseudomonas-aeruginosa, *Biochem. Pharm.*, **22 (19)**, 2391-2404.
- [40] **Clement, J.L. and Jarrett, P.S.**, 1994, Antibacterial silver, *Met. Based Drugs*, **1**, 662-668.
- [41] **Feng, Q.L., Wu, J., Chen, G.Q., Cui, F.Z., Kim, T.N. and Kim, J.O.**, 2000, A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on E. Coli and S.aureus, *J. Biomed. Mater. Res.*, **52 (4)**, 662-668.
- [42] **Keleher, J., Bashant, J., Heldt, N., Johnson, L. And Li, Y.**, 2002, Photocatalytic preparation of silver-coated TiO₂ particles for antibacterial application , *World J. Microbial. Biotechnol.*, **18 (2)** 133-139.
- [43] **Sökmen, M., Candan, F. And Sümer Z.**, 2001, Disinfection of E.coli by the Ag-TiO₂ /UV system: Lipidperoxidation, *J. Photochem. Photobiol. A*, **143 (2-3)**, 241-244.
- [44] **Liu, Y., Liu, C-Y., Rong, Q-H. And Zhang, Z.**, 2003, Characteristics of the silver-doped TiO₂ nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.* **220(1-4)**, 7-11.
- [45] **Balaban, N.**, 2007, Titanyum ve Alaşımlarının Biyouyumluluklarının İncelenmesi *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [46] http://en.wikipedia.org/wiki/Escherichia_coli (25.04.2009).
- [47] <http://www.textbookofbacteriology.net/staph.html> (25.04.2009).
- [48] **Sabzi, M., Mirabedini, S.M., Zohuriaan-Mehr, J. And Atai, M.**, 2009, Surface modification of TiO₂ nano-particles with silane coupling agent and investigation of its effect on the properties of polyurethane composite coating, *Organic Coatings*, **65**, 222-228.

- [49] **Müller, L., Conforto, E., Caillard, D. and Müller, F.**, 2007, Biomimetic apatite coatings—Carbonate substitution and preferred growth orientation, *Biomolecular Engineering*, **24**, 462-466.



ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad : Yakup GÖNÜLLÜ

Doğum Yeri ve Tarihi : 04.01.1985

Lisans Üniversite : İstanbul Teknik Üniversitesi (2004-2008)

Yayın Listesi:

▪ **Gönüllü Yakup.**, Çelikkilek Miray, Işık Samet, Özkahraman Bilgehan, Macit Kamber, ve Yılmaz Selçuk, 2008, Mikro ark oksidasyon yöntemi ile Magnezyum alaşımlarının yüzey özelliklerinin geliştirilmesi, *14. Uluslar arası metalurji ve malzeme kongresi*, İstanbul-Türkiye