

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

CoCr MALZEME YÜZEYİNDE
TİTANYUM ESASLI KOMPOZİT KAPLAMA
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

HÜLYA ŞENTÜRK
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2019

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

CoCr MALZEME YÜZEYİNDE TİTANYUM
ESASLI KOMPOZİT KAPLAMA ÜRETİMİ
VE KARAKTERİZASYONU

HÜLYA ŞENTÜRK
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DOÇ. DR. ERDEM ATAR

GEBZE
2019

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**PRODUCTION AND CHARACTERISATION
OF TITANIUM BASED COMPOSITE
COATINGS ON CoCr MATERIALS**

HÜLYA ŞENTÜRK
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
ASSOC. PROF. DR. ERDEM ATAR

GEBZE
2019

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 26/06/2019 tarih ve 2019/29 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 16/07/2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Hülya ŞENTÜRK'ün tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) :Doç. Dr. Erdem ATAR

ÜYE

:Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENÖĞLU

ÜYE

:Doç. Dr. Koray ÖZTÜRK

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

ÖZET

Bu yüksek lisans tezinde biyolojik uygulamalara yönelik olarak Co-Cr implant yüzeyinde soğuk dinamik gaz püskürtme yöntemi ile titanyum esaslı kaplamalar biriktirilmiş ve 600°C’de 60 saat normal atmosferde termal oksidasyona tabi tutulmuştur. Üretilen kaplamalar üzerinde yapısal karakterizasyon çalışmaları, pürüzlülük ve sertlik ölçümlerinin yanı sıra biyolojik performanslarının incelenmesi amacı ile biyo-aktivite ve anti-bakteriyellik testleri gerçekleştirilmiştir.

Uygulanan termal oksidasyon işlemi soğuk dinamik gaz püskürtme yöntemi ile biriktirilen titanyum esaslı kaplamalarda iki katmanlı yapı (2-2,5µm kalınlığında ağırlıklı rutil formunda titanyum dioksit tabakası ve altında difüzyon tabakası) oluşmasına yol açmıştır. Oksit tabakasının sertliği soğuk dinamik gaz püskürtme yöntemi ile biriktirilmiş titanyum esaslı kaplamaların içeriğine bağlı olarak 955 HV aralığında değişmektedir. Difüzyon tabakasında genel olarak titanyum matris oksijen ve alüminyumca zenginleşmiş olup, kaplamaya katılmış olan çinko (sırasıyla ağırlıkça %2,5, %5 ve %10 oranında) çeşitli metalurjik reaksiyonlara sebep olmuştur. Bu nedenle difüzyon tabakasının sertliği kaplama içeriğine bağlı olarak 392 ile 462 HV aralığında ölçülmüştür. Üretilen kaplamaların biyolojik testleri in-vitro biyoaktivite testi ve antibakteriyellik testi ile yapılmıştır. Numuneler, in-vitro biyoaktivite testinde 36.5°C sıcaklıkta yapay vücut sıvısında dört hafta boyunca bekletilmiştir. Her haftanın sonunda numune yüzeyleri Taramalı Elektron Mikroskobu ile incelenmiş, yüzeyde biriken yapıların elementel analizleri Taramalı Elektron Mikroskobunun EDX eklentisi ile yapılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde çinko eklentili miktarına bağlı olarak kaplamaların farklı biyoaktif karakter sergilediği görülmüştür. Termal oksidasyona tabi tutulmuş farklı eklentili titanyum esaslı kaplamalara uygulanan antibakteriyellik testlerinde, %2,5 ve %5 çinko içeren kaplamalarda antibakteriyel etki gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyomalzeme, Titanyum. Soğuk Dinamik Gaz Püskürtme, Termal Oksidasyon.

SUMMARY

For biological applications, titanium-based coatings were deposited on the Co-Cr implant surface by cold dynamic gas spray method and subjected to thermal oxidation at 600°C for 60 hours in normal atmosphere conditions. In addition to structural characterization studies, roughness and hardness measurements on produced coatings, in order to examining these coatings biological performance, bio-activity and anti-bacterial tests were performed.

Thermal oxidation process resulted in formation of a two-layer structure (2-2,5 µm thick predominantly rutile titanium dioxide layer and diffusion zone under the oxide layer) in titanium based coatings deposited by the cold dynamic gas spray method. The hardness of the oxide layer varies in the 955 HV range depending on the content of titanium-based coatings deposited by the cold dynamic gas spray method. Generally, the titanium matrix in the diffusion layer was enriched with oxygen and aluminum, and zinc (2,5%, 5% and 10% by weight, respectively) added to the coating caused various metallurgical reactions. Therefore, the hardness of the diffusion layer was measured in the 392 to 462 HV range depending on the coating content. Biological tests were performed by in-vitro bioactivity test and antibacteriability test on produced coatings. Coated samples were soaked in simulated body fluid at 36.5° C for four weeks in invitro bioactivity test. At the end of each week, sample surfaces were examined with Scanning Electron Microscope, and elemental analysis of the structures deposited on the surface was performed with EDX attachment of Scanning Electron Microscope. When the results were examined, it was seen that the coatings exhibited different bioactive character depending on the amount of zinc addition. The antibacterial tests applied to thermally oxidized titanium based coatings with different composition have revealed that titanium based coatings with %2,5 and %5 zinc have exhibited antibacterial property.

Key Words: Biomaterial, Titanium, Cold Dynamic Gas Spray, Thermal Oxidation.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bana destek olan, tecrübesini ve kıymetli düşüncelerini benimle paylaşan değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Erdem ATAR'a teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışmalarımda bana laboratuvar imkanlarını sunan İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENÖĞLU hocama çok teşekkür ederim.

Tüm bu süreçte tezimle ilgili ihtiyacım olan her konuda benden yardımlarını, tecrübesini, danıştığım her konuda değerli yorumlarını esirgemeyen İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Araştırma Görevlisi Yük. Müh. Doğukan ÇETİNER'e teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmam boyunca ihtiyacım olan laboratuvar ekipmanlarını ve kıymetli zamanlarını benimle paylaşan İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği'nin kıymetli personellerine teşekkür ederim.

SEM görüntüleme ve analiz çalışmalarında yardımcı olan Gebze Teknik Üniversitesi Öğretim Görevlisi Ahmet NAZIM'a teşekkür ederim. Anti-bakteriyellik testlerinde yardımcı olan Mühendis Umut Doğu SEÇKİN'e yardımlarından dolayı teşekkür ederim. Yüzey pürüzlülüğü ölçümlerinde yardımcı olan İstanbul Teknik Üniversitesi Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. Birgül BENLİ hocama ve Metalurji ve Malzeme Mühendisi Mertcan Kaba'ya teşekkür ederim.

Son olarak, hayatım boyunca ilgisini ve desteğini benden esirgemeyen, hep yanımda olan ve bugünlere gelmemde en büyük motivasyon kaynağım olan aileme sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. BİYOMALZEMELER	4
2.1. Biyomalzemelerin Tanımı ve Biyomalzemelerden Beklenen Temel Özellikler	4
2.2. Biyomalzemelerin Sınıflandırılması	6
2.2.1. Seramik Biyomalzemeler	6
2.2.2. Polimerik Biyomalzemeler	7
2.2.3. Kompozit Biyomalzemeler	7
2.2.4. Metalik Biyomalzemeler	8
2.2.4.1. . Paslanmaz Çelikler	11
2.2.4.2. Kobalt Krom Alaşımları	12
2.2.4.3. Titanyum ve Alaşımları	15
2.2.4.4. Diğer Metalik Biyomalzemeler ve Biyolojik Amaçlı Eklentiler	17
2.2.4.5. Metalik Biyomalzemelerin Biyolojik Amaçlı Yüzey Modifikasyonu	17
3. SOĞUK DİNAMİK GAZ PÜSKÜRTME YÖNTEMİ	24
3.1. SDGP Kaplama Mekanizması Ve Parametreleri	26
3.2. SDGP Yöntemi, Avantaj ve Dezavantajları	28
4. TERMAL OKSİDASYON	30
4.1. Titanyumun Termal Oksidasyonu	30
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	33

5.1. Kullanılan Malzemeler	34
5.2. Kaplama Üretim Aşamaları	35
5.2.1. Altlık Malzemelerin Hazırlanması	35
5.2.2. Soğuk Dinamik Gaz Püskürtme	35
5.2.3. Termal Oksidasyon	37
5.3. Kaplama Karakterizasyonu	37
5.3.1. X-Işınları Analizleri	37
5.3.2. Kesit Mikroyapı İncelemeleri	38
5.3.3. Yüzey Mikroyapı İncelemeleri	38
5.3.4. Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümleri	38
5.3.5. Yüzey Sertlik Ölçümleri	38
5.3.6. Mikro Sertlik Ölçümleri	39
5.3.7. Islatma Açısı Ölçümleri	39
5.4. In-vitro Biyoaktivite Testleri	39
5.5. Anti Bakteriyellik Testleri	40
6. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	41
6.1. X-Işınları Analizleri	41
6.2. Kesit Mikroyapı İncelemeleri	43
6.3. Yüzey Mikroyapı İncelemeleri	58
6.4. Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümleri	60
6.5. Yüzey Sertlik Ölçümleri	62
6.6. Kesit Mikro Sertlik Ölçümleri	63
6.7. Islatma Açısı Ölçümleri	64
6.8. In-vitro Biyoaktivite Testleri	65
6.9. Antibakteriyellik Testleri	67
7. GENEL SONUÇLAR	72
 KAYNAKLAR	 74
ÖZGEÇMİŞ	80

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve

Açıklamalar

Kısaltmalar

ASTM	: American Society for Testing and Materials
EDX	: Enerji Dağılımlı X Işınları Spektrometrisi
SDGP	: Soğuk Dinamik Gaz Püskürtme
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	: X Işınları Difraksiyonu

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Biyomalzemelerden beklenen özellikler.	5
2.2: Metalik implant uygulamaları; (a) Paslanmaz çelik kalça implantı gövdesi (b) kobalt-krom alaşımı kalça implantı kafası (c) kobaltkrom alaşımı diz implantı (d) paslanmaz çelik kemik plakası (e) titanyum diş vidası.	9
3.1: Soğuk dinamik gaz püskürtme yöntemi ekipmanlarının şematik gösterimi.	24
3.2: SDGP yöntemiyle kaplama oluşumu aşamaları.	25
3.3: Laval tipi nozülün şematik gösterimi.	26
3.4: Toz boyutu ile çarpma hızının kaplama malzemesinin altlık üzerinde çarpması sırasında gerçekleşecek olan mekanizmaya etkisi.	28
4.1: Titanyum-Oksijen Faz Diyagramı.	31
4.2: Oksijen difüzyon alanının sertliğinin ve oksijen konsantrasyonunun kaplama derinliği boyunca değişimi.	32
5.1: Soğuk dinamik gaz püskürtme cihazı.	36
5.2: In-vitro yapay vücut sıvısı testi şematik görünümü.	39
6.1: Ti+%5Al bileşimli kaplamanın termal oksidasyon a) öncesi ve b) sonrası X-ışınları difraksiyon paternleri.	41
6.2: Ti+%5Al+%2,5Zn bileşimli kaplamanın termal oksidasyon a) öncesi ve b) sonrası X-ışınları difraksiyon paternleri.	42
6.3: Ti+%5Al+%5Zn bileşimli kaplamanın termal oksidasyon a) öncesi ve b) sonrası X-ışınları difraksiyon paternleri.	42
6.4: Ti+%5Al+%10Zn bileşimli kaplamanın termal oksidasyon a) öncesi ve b) sonrası X-ışınları difraksiyon paternleri.	43
6.5: Farklı toz bileşimleri püskürtülerek elde edilen titanyum esaslı kaplamaların termal oksidasyon öncesi ve sonrası kesit mikroyapı SEM fotoğrafları.	44

6.6:	Farklı toz bileşimleri püskürtülerek elde edilen ve 600°C’ de 60 saat süreyle termal oksidasyon işlemine tabi tutulan titanyum esaslı kaplamaların kesit SEM fotoğrafları.	46
6.7:	Ti+%5Al toz bileşimi püskürtülerek elde edilen kaplamanın termal oksidasyon öncesi enine kesitinde; a) SEM fotoğrafları ve farklı bölgelerden alınan EDX elementel analiz sonuçları, b) çizgisel EDX elementel analiz sonuçları.	48
6.8:	Ti+%5Al toz bileşimi püskürtülerek elde edilen kaplamanın termal oksidasyon sonrası enine kesitinde; a) SEM fotoğrafları ve farklı bölgelerden alınan EDX elementel analiz sonuçları, b) çizgisel EDX elementel analiz sonuçları.	49
6.9:	Ti+%5Al+%2,5Zn toz bileşimi püskürtülerek elde edilen kaplamanın termal oksidasyon öncesi enine kesitinde; a) SEM fotoğrafları ve farklı bölgelerden alınan EDX elementel analiz sonuçları, b) çizgisel EDX elementel analiz sonuçları.	51
6.10:	Ti+%5Al+%2,5Zn toz bileşimi püskürtülerek elde edilen kaplamanın termal oksidasyon sonrası enine kesitinde; a) SEM fotoğrafları ve farklı bölgelerden alınan EDX elementel analiz sonuçları, b) çizgisel EDX elementel analiz sonuçları.	52
6.11:	Ti+%5Al+%5Zn toz bileşimi püskürtülerek elde edilen kaplamanın termal oksidasyon öncesi enine kesitinde; a) SEM fotoğrafları ve farklı bölgelerden alınan EDX elementel analiz sonuçları, b) çizgisel EDX elementel analiz sonuçları.	54
6.12:	Ti+%5Al+%5Zn kaplamanın termal oksidasyon sonrası enine kesitinde; a) SEM fotoğrafları ve farklı bölgelerden alınan EDX elementel analiz sonuçları, b) çizgisel EDX elementel analiz sonuçları.	55
6.13:	Ti+%5Al+%10Zn toz bileşimi püskürtülerek elde edilen kaplamanın termal oksidasyon öncesi enine kesitinde; a) SEM fotoğrafları ve farklı bölgelerden alınan EDX elementel analiz sonuçları, b) çizgisel EDX elementel analiz sonuçları.	56
6.14:	Ti+%5Al+%10Zn kaplamanın termal oksidasyon sonrası enine kesitinde; a) SEM fotoğrafları ve farklı bölgelerden alınan EDX	57

	elementel analiz sonuçları, b) çizgisel EDX elementel analiz sonuçları.	
6.15:	Farklı bileşimli tozlar pürkürtülerek elde edilen titanyum esaslı kaplamaların termal oksidasyon sonrası yüzeylerine ait SEM fotoğrafları ve EDX elementel analiz sonuçları.	59
6.16:	Farklı toz bileşimleri pürkürtülerek elde edilmiş titanyum esaslı kaplamaların termal oksidasyon sonrası AFM görüntüleri.	61
6.17:	Baz kaplama bileşimli ve %5 çinko eklentili toz karışımları pürkürtülerek elde edilmiş kaplamaların termal oksidasyon sonrası yüzeylerinde gerçekleştirilen derinlik hassasiyetli sertlik ölçümleri sonucunda elde edilen yük-batma derinliği grafikleri.	63
6.18:	Çinko içeren toz karışımlarıyla elde edilen kaplamaların termal oksidasyon sonrası yüzeylerinde yapılan ıslatma açısı ölçüm sonuçları.	64
6.19:	Ti+%5Al bileşimli toz karışımı pürkürtülerek elde edilen ve termal oksidasyona tabi tutulan kaplama yüzeyinde haftalara göre biriken yapıların SEM görüntüleri ve 4. haftaya ait EDX paterni (e).	66
6.20:	Ti+%5Al+%2,5Zn bileşimli toz karışımı pürkürtülerek elde edilen ve termal oksidasyona tabi tutulan kaplama yüzeyinde haftalara göre biriken yapıların SEM görüntüleri ve 4. haftaya ait EDX paterni (e).	67
6.21:	Ti+%5Al+%5Zn toz karışımı ile elde edilen ve termal oksidasyona tabi tutulan kaplama yüzeyinde haftalara göre biriken yapıların SEM görüntüleri ve 4. haftaya ait EDX paterni (e).	68
6.22:	Ti+%5Al+%10Zn toz karışımı ile elde edilen ve termal oksidasyona tabi tutulan kaplama yüzeyinde haftalara göre biriken yapıların SEM görüntüleri ve 4. haftaya ait EDX paterni (e).	69
6.23:	Farklı bileşenli toz karışımları pürkürtülerek elde edilmiş ve termal oksidasyona tabi tutulmuş titanyum esaslı kaplamalara yapılan tekrarlı disk difüzyon testleri sonucunda elde edilen inhibisyon zonu fotoğrafları.	71

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Biyomalzeme türleri ve temel uygulama alanları.	10
2.2: Biyomedikal alanda kullanılan CoCr alaşımlarının mekanik özellikleri.	14
5.1: Kullanın ASTM 75 kobalt-krom alaşımının kimyasal analizi.	34
5.2: Soğuk dinamik gaz püskürtme tekniği sırasında kullanılan tozların saflık değerleri ve boyutlar.	35
5.3: Soğuk dinamik püskürtme yönteminde kullanılan gaz toz bileşimleri.	36
5.4: Titanyum esaslı kompozit kaplamaların üretilmesinde kullanılan soğuk dinamik gaz püskürtme yöntemi proses parametreleri.	36
5.5: Taş yapay vücut sıvısı bileşimi.	40
6.1: Titanyum esaslı kaplamaların termal oksidasyon sonrası ölçülen ortalama pürüzlülük değerleri.	61
6.2: Kaplama yüzeylerinden alınan sertlik değerleri.	62
6.3: Kaplama kesitlerinden alınan sertlik değerleri.	63

1. GİRİŞ

Biyomalzemeler, sürekli ya da belli aralıklara vücut sıvılarıyla temas halinde bulunan, insan vücudundaki fonksiyonlarını yerine getiremeyen organ ya da canlı dokuların yerini almak veya bu doku ya da organları desteklemek amacıyla kullanılan malzemelerdir [1]. İmplant malzemelerden biyouyumluluğun yanı sıra iskelet yapılarının oluşturacağı kuvvetlere karşı yüksek bir dirence sahip olacak şekilde yüksek mekanik kararlılık ve aşınma performansı göstermeleri beklenmektedir [2].

Bir biyomalzemenin korozyonu, malzemenin yapısal olarak zayıflayarak, faaliyetinin azalmasına neden olacağından ve korozyon kaynaklı ürünlerden dolayı istenmemektedir. Çünkü implant malzemesinden dokuya bırakılan iyonlar implant gevşemesini içeren kemik hücrelerinin potansiyellerinin değişmesine, dokuda renk kaybına ve alerjik reaksiyonlar gibi çok ciddi problemlere neden olmaktadır [3].

Bir malzemeye ait sertlik, çekme mukavemeti, elastisite modülü ve şekil değiştirme kabiliyeti gibi mekanik özellikler, özel uygulamalar için kullanılacak implant malzemelerin seçiminde çok büyük öneme sahiptir. Kalça protezi gibi çevrimsel yüklemeye maruz implant malzemelerin uzun süreli kullanım başarısını belirleyen önemli bir parametre yorulma mukavemetidir ve bir malzemenin tekrarlı yüklere ve şekil değiştirmelere verdiği tepki olarak tanımlanır. Bir implant, yetersiz mukavemet veya kemik ile arasındaki mekanik özelliklerin uyumsuzluğu nedeni ile kırılırsa bu durum biyomekanik uyumsuzluk olarak isimlendirilir, bu biyomekanik uyumsuzluğu engelleyebilmek adına, kemik yerine kullanılacak implant malzemenin kemiğin elastisite modülüne eşdeğer bir elastisite modülüne ve yüksek mukavemet kombinasyonuna sahip olması beklenir [4].

Kobalt-krom alaşımları yüksek mekanik özellikleri, iyi korozyon dirençleri, göreceli olarak basit ve düşük maliyetli üretilebilirlikleri gibi önemli avantajlarına rağmen osteointegrasyon bakımından düşük bir seviyede olmalarından dolayı biyoinert olarak anılırlar [5]. Bu nedenle literatürde yüzey modifikasyonu, kimyasal kompozisyonda değişiklik vs gibi bu alaşımları biyoaktif hale getirmek amacıyla çalışmalar yapılmıştır.

Çalışma kapsamında ortopedik implant malzemesi olarak kullanılmakta olan kobalt-krom alaşımı (ASTM F75) yüzeylerinin soğuk dinamik gaz püskürtme tekniği kullanılarak dört farklı kompozisyonda (ağırlıkça %95Ti+%5Al, %92,5Ti+%5Al+%2,5Zn, %90Ti+%5Al+%5Zn, %85Ti+%5Al+%10Zn) titanyum

matrisli toz bileşimi ile kaplanmıştır. Ardından 600°C’ de 60 saat boyunca gerçekleştirilen termal oksidasyon işlemi ile kaplamaların yüzeylerinde kararlı, kalın, iyi tutunmuş, biyoaktif ve anti bakteriyel bir oksit tabakasının oluşturulması hedeflenmiştir. Çalışmanın genel amacı altık malzemenin (ASTM F75) uygun mekanik ve tribolojik özelliklerinden taviz vermeden yüzeyini biyoaktivite yönünden geliştirmek ve antibakteriyel etki kazandırmaktır. Kobalt-krom altlıkların kaplanmasında titanyum ve/veya titanyum matrisli kompozit kullanılmasının nedeni titanyumun biyoyumluluğu yüksek bir metal olmasıdır. Bu özelliklerinden dolayı titanyum esaslı kaplamalar, CoCr implantların osseointegrasyonunu geliştirmede dikkat çeken bir çözüm olarak değerlendirilmektedirler.

Biyolojik avantajlarına rağmen aşınma dirençlerinin zayıf olması titanyum ve alaşımlarının yük taşıyan (kalça ve diz implantları) implantların üretiminde kullanılmasını sınırlandırmaktadır [6]. Ağır aşınma kalıntılarının oluşması, vücut içerisinde alerjik reaksiyonlara neden olmaktadır, bu durum erken implant kayıplarını tetiklemektedir. Acı seviyesi yüksek ve başarı oranı daha düşük olan bu tıbbi operasyon, hastanın bu süreçten mutsuz ve yıpranmış olarak ayrılması gibi olumsuzluklara yol açmaktadır [7]. Titanyum ve alaşımları yüzeylerinde oda koşullarında kendiliğinden oluşan yaklaşık 10 nm kalınlığında, korozyona dirençli ve biyoyumlu bir oksit filme sahiptir. Oda şartlarında kendiliğinden oluşan bu oksit filmin en büyük dezavantajı herhangi bir mekanik etkiye maruz kalınca yüzeyden kolayca ayrılabilmesidir[8]. Literatürde titanyum ve alaşımlarının yüzeylerine mekanik ve kimyasal açıdan daha kararlı bir titanyum oksit tabakası elde etmek amacıyla PVD, CVD, iyon implantasyon, plazma spreyleme, mikroark oksidasyon ve termal oksidasyon gibi yüzey modifikasyon teknikleri uygulanmıştır [9], [10]. Tüm bu yöntemlerle yüzeyde kimyasal ve fiziksel açıdan daha kararlı bir oksit tabakası oluşturulabilmektedir ve bu kararlı oksit tabakası yapının aşınma direncini arttırmasının yanı sıra metalden vücuda iyon geçişini de engelleyebilmektedir. Ayrıca yüzeyde görece pürüzlü bir oksit tabakasının bulunması implant malzemenin kemik doku osteointegrasyonuna olumlu etki yaparak biyoaktiviteyi geliştirmektedir.

Termal oksidasyon yöntemi, düşük maliyeti ve kolay uygulanılabilirliği açısından titanyum ve alaşımlarının yüzey modifikasyonunda kullanılan en etkili yöntemlerden biridir [5]. Termal oksidasyon işlemi sonucunda titanyum ve alaşımlarının yüzeyleri sert, kimyasal ve mekanik olarak kararlı ve kompakt TiO₂

tabakası ile modifiye edilirken, oksit tabakası altında bulunan difüzyon bölgesi kaplamaya ekstra bir destek sağlamaktadır.

Tez kapsamında kobalt-krom alaşımlarının soğuk dinamik gaz püskürtme yöntemi ve termal oksidasyon yöntemlerinin sıralı uygulanması sonucu elde edilen titanyum matrisli kompozit kaplamaların karakterizasyonu; X-ışınları analizleri, kesit ve yüzey mikroyapı incelemeleri, yüzey pürüzlülük ölçümleri, yüzey sertlik ölçümleri, kesit mikrosertlik ölçümleri, ıslatma açısı ölçümleri ile yapılmıştır. Kaplamaların biyolojik performanslarını incelemek amacıyla in-vitro biyoaktivite ve anti-bakteriyellik testleri gerçekleştirilmiştir.

2. BİYOMALZEMELER

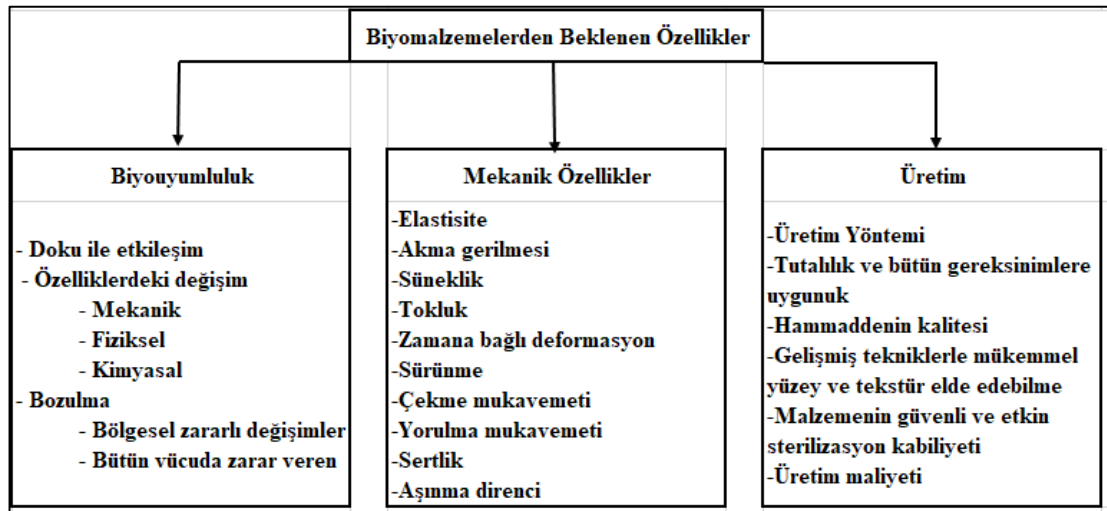
2.1. Biyomalzemelerin Tanımı ve Biyomalzemelerden Beklenen Temel Özellikler

Biyomalzeme canlı dokuların fonksiyonlarını yerine getirmek veya desteklemek amacıyla kullanılan sürekli veya belli aralıklarla vücut sıvılarıyla temas halindeki sentetik malzemeler olarak tanımlanmaktadır[1]. Başka bir biyomalzeme tanımı ise, biyolojik ortamda işlev görmeyen ve/veya hasar görmüş dokuları ve organları tedavi etmek ya da onlara destek vermek amacıyla vücutta kullanılan malzemeler şeklindedir[11]. Şekil 2.1’de implant malzemelerden beklenen özellikler verilmiştir [12].

Vücut ve vücut sıvısı ile temas halinde olmalarından dolayı biyomalzemelerin bazı özelliklere sahip olmaları gerekmektedir. Bu özelliklerin en önemlisi biyouyumluluktur. Biyouyumluluk; uygulama esnasında biyomalzemenin vücuda uygun cevap verebilme yeteneği olarak tanımlanmıştır, biyouyumlu bir biyomalzemedan kendisini çevreleyen dokuların normal değişimlerine engel olmaması, dokuda iltihap, pıhtı oluşumu, alerjik reaksiyon gibi istenmeyen tepkiler meydana getirmemesi beklenmektedir. İmplant uygulamalarında ortaya çıkabilecek olumsuzluklar, implantasyon işleminin tekrarlanmasını gerektirebileceğinden bu malzemelerin uzun süreli güvenilirliği çok yüksek önem teşkil etmektedir. Kullanılan biyomalzemeler biyouyumluluk, yeterli ve uygun gerilme ve akma dayanımları, şekillendirilebilirlik, elastik modülü, milyonlarca çevrime maruz kalabileceklerinden dolayı yeterli yorulma dayanımı gibi iyi mekanik özellikler, korozyon direnci, üstün sürünme ve aşınma karakteristikleri sergilemelidir [7].

Biyomalzemelerin biyouyumlulukları bazı araştırmacılar tarafından yapısal ve yüzey uyumluluğu olarak iki ayrı kategoriye ayrılmıştır. Araştırmacılar biyomalzemelerin yüzey uyumluluğunu, ev sahibi doku ile fiziksel, kimyasal ve biyolojik uygunluğu; yapısal uyumluluğunu ise, kullanılan biyomalzemenin ev sahibi dokunun mekanik davranışına sağladığı uygunluk olarak belirtmişlerdir [13]. İmplant malzemelerinden beklenen elastik modül, akma gerilmesi, süneklik ve tokluk gibi mekanik özellik değerleri implantın kullanılacağı bölgeye ve implantın amacına göre değişiklik göstermektedir. Örneğin kemik fonksiyonu yerine getiren bir biyomalzemenin mekanik özelliklerinin (elastisite modülü, mukavemet, tokluk gibi.) kemik dokusuyla benzer olması gerekmektedir. Elastisite modülü kemiğin elastisite

modülünden fazla olan bir biyomalzeme, kemiğe gelen yük miktarını azaltarak, kemik dokusunun zaman içinde zayıflamasına sebep olacaktır. Kemiğin elastisite modülünün biyomalzemenin elastisite modülünden çok yüksek olması durumu ise implantın zamanla kırılmasına neden olacaktır. Doğal olarak, koroner stent üretiminde kullanılacak olan malzemenin sahip olması gereken elastik modül, akma gerilmesi, süneklik ve tokluk gibi mekanik özellikler kemik işlevi gören bir implantın malzemesinden veya yine bir stent uygulaması olan karotid stentin malzemesinden ayrı olacaktır. Devamlı değişken yüklere maruz kalan bir implant malzemesinin yorulma direncinin yüksek olması gerekmektedir. Ayrıca yerine kullanılacak organ ya da dokunun fizyolojisine uygun şekillerde üretilmeleri gerektiğinden biyomalzemelerin şekillendirilebilirlik özellikleri önem arz etmektedir [12], [14]-[16].



Şekil 2.1: Biyomalzemelerden beklenen özellikler.

Biyomalzemelerin temas halinde bulundukları doku, organ, vücut sıvısı gibi ortamlar bünyelerinde bulundurdıkları çözünmüş gazlar, elektrolitler, hücreler ve proteinlerle birlikte korozyonlu bir ortam oluşturmaktadır. Biyomalzemelerin korozyona uğramaları durumunda, korozyonun elektrokimyasal reaksiyonları nedeniyle metalik biyomalzemelerden serbest hale gelen iyonlar vücutta alerjik reaksiyonlara sebep olarak biyomalzemelerin biyouyumluluğunu azaltmaktadır. Bu nedenle biyomalzemelerin korozyonlu ortamlara karşı dirençli olması gerekmektedir [17].

Aşınma direnci başta eklem replasmanları olmak üzere birçok uygulamada önem taşımaktadır. Aşınma direncinin en çok önem taşıdığı uygulamalara kalça ve diz implantları örnek gösterilebilir.

2.2. Biyomalzemelerin Sınıflandırılması

Biyomedikal uygulamalarda kullanılan malzemeler genel olarak, seramikler, polimerler, kompozitler ve metal ve alaşımları olarak sınıflandırılmaktadır [12], [14], [15].

Genel plastik cerrahi ve kalp damar sistemi malzemeleri polimerik biyomalzerden, ortopedik ve diş implantları, metalik ve seramik biyomalzemelerden üretilmektedir. Farklı tıbbi uygulamalarda metal-polimer veya polimer-metal gibi kompozit biyomalzemeler kullanılmaktadır. Bir kalp kapakçığı, polimer-metal kompozit malzemeden, bir kalça protezi metal-polimer kompozit biyomalzemelerden oluşabilmektedir [18].

2.2.1. Seramik Biyomalzemeler

Seramikler, biyouyumlu ve biyolojik olarak aktif malzemeler olarak tanımlanmışlardır ve toksik değildirler. Doğal iskelet sistemini oluşturan kemik dokusuna en yakın malzemelerdir. Seramikler kendisini çevreleyen dokuda hücre ölümüne neden olmazlar. Seramiklerin en belirgin özellikleri sert, kırılğan, gözenekli, yüksek basma mukavemetine sahip, korozyona dirençli olmalarıdır. Sert ve kırılğan olmaları yapılarında bulunan güçlü iyonik ve kovalent bağlara ve az sayıda kayma sistemine sahip olmalarından kaynaklanmaktadır. Kırılğanlıkları, çentik ve mikro çatlaklara olan hassasiyetleri, düşük çekme ve darbe dayanımları seramiklerin biyomalzeme olarak kullanımını sınırlamaktadır. Yeni geliştirilen üretim teknikleri sayesinde, seramik malzemelerin özelliklerinin ortaya çıkarılması mümkün hale gelmiştir ve seramiklerin veya bunların kompozitlerinin, insan vücudunun belli bölümlerinin yerine kullanılabileceğinin (özellikle kemiklerin) farkına varılmıştır [15]. Şekillendirilebilirliklerinin zor olması, kırılğanlıkları, düşük mekanik dayanımları ve yavaş ilerleyen çatlaklar biyoseramiklerin kullanımını sınırlayan nedenlerin en başında gelmektedir[1].

Klinikte en çok kullanılan biyoseramik malzeme olan, kemik, diş ve diş minesini dokusunun inorganik yapısını oluşturan Hidroksiapatit [$\text{HA:Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$], biyouyumluluğu nedeniyle yapay kemik olarak çeşitli protezlerin yapımında, çatlak ve kırık kemiklerin onarımında ve metalik biyomalzemelerin kaplanmasında

kullanılmaktadır ve en önemli özelliği kemiğe en yakın özelliklere sahip biyomalzeme olmasıdır [19].

2.2.2. Polimerik Biyomalzemeler

Polimerik malzemeler implantlarda, doku mühendisliği uygulamalarında, dental malzemelerde, ilaç dağıtım sistemlerinde, yaygın olarak kullanılmaktadır. Polimerik biyomalzemelerin, değişik şekillerde (lateks, film, yaprak, fiber vb.) kolaylıkla üretilibilmeleri, ekonomiklikleri metal ve seramik biyomalzemelere göre avantajlarıdır [15]. Metal ve seramiklerle kıyaslandıklarında çok düşük mekanik dayanıma sahip olan polimerlerin kırılmadan deformasyona uğrama kabiliyetleri çok yüksektir. Bu nedenle, taşıyıcı yüzey olarak, kalça ve diz implantlarında kullanılan ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilen hariç polimerik biyomalzemeler genelde yük taşıyacak biyomedikal uygulamalarda kullanılmazlar. Polimerler birçok biyomedikal uygulama için yeterli mekanik özelliklere sahiptir [17].

Polimerler genellikle yumuşak dokuların desteklenmesi ya da bu dokuların desteklenmesi, kalp damar sisteminde kullanılan cihaz, yapı malzemesi olarak doku mühendisliği uygulamalarında kullanılmaktadır. Suni kalp göğüs implantları, kalp kapakcığı, kontakt lensler, diyaliz üniteleri, ilaç kapsüllerinin kaplamaları polimerlerin son zamanlarda biyomedikal alanlardaki kullanımlarına örnektir. Çok değişik bileşimlerde ve şekillerde (lif, film, jel, boncuk veya nanopartiküller) üretilabilen biyopolimerlere örnek olarak polietilen (PE), poliüretan (PU), polimetilmetakrilat (PMMA), politetrafloroetilen (PTFE), polivinilklorür (PVC), polikarbonat (PC) ve polipropilen (PP) sayılabilmektedir [18].

2.2.3. Kompozit Biyomalzemeler

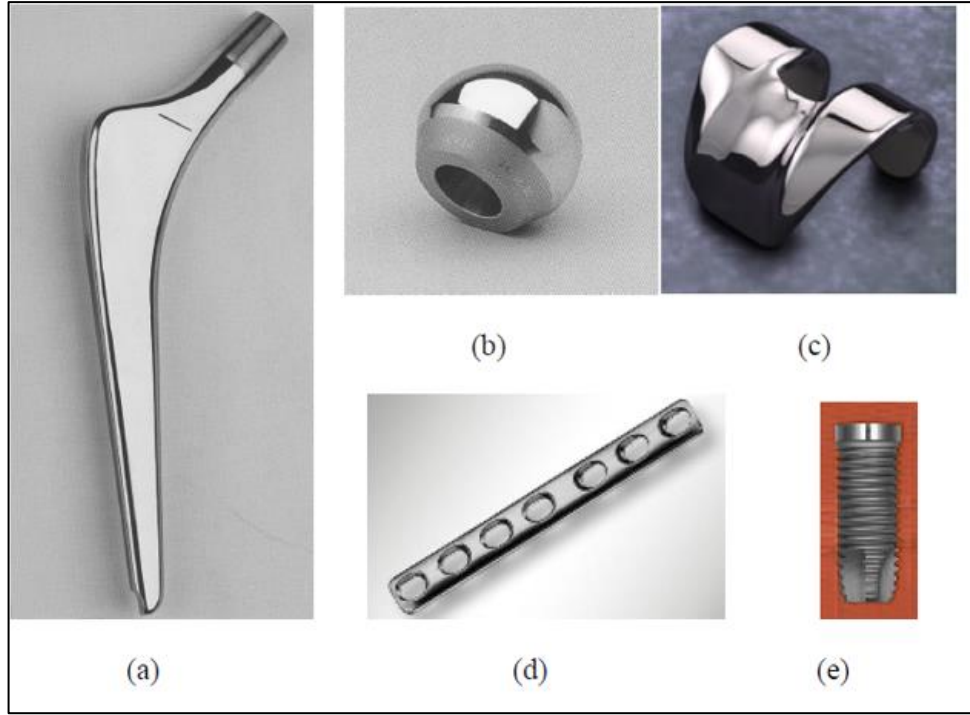
Yüksek dayanıma ve düşük elastik modülüne sahip olan kompozitler özellikle ortopedik uygulamalarda kullanılmak için uygun bulunmaktadır. Ayrıca, bileşimleri değiştirilerek, implantın vücuttaki kullanım alanlarına göre mekanik ve fizyolojik şartlara uyum sağlaması kolaylaştırılabilindiğinden, kompozit malzemeler genellikle, homojen malzemelere oranla, yapısal uyumluluğun sağlanması açısından daha avantajlı malzemelerdir [18]. Anizotropi kompozitleri geleneksel malzemelerden ayıran önemli özelliklerden biridir. Birçok kompozit yapıdaki vücut dokusu

anizotropik özelliklidir ve fiber takviyeli kompozitler bu dokular yerine kullanılacağı zaman bu uyum önem teşkil etmektedir. Biyomedikal kompozitlerde kullanılan ana takviye sistemler karbon fiberleri, polimer fiberleri, seramik parçacıkları, cam fiberleri ve cam fiber parçacıklarıdır. Uygulamaya göre takviyeler inert veya emilebilir olmaktadır [14].

2.2.4. Metalik Biyomalzemeler

Biyouyumluluklarının çok yüksek olmaması, korozyona uğramalarının sonucu olarak alerjik doku reaksiyonlarına neden olabilecek metal iyonu salınımı, dokulara kıyasla daha sert olmaları, yüksek yoğunlukları gibi dezavantajlarına rağmen, kristal yapıları ve güçlü metalik bağları sayesinde sahip oldukları üstün mekanik özellikler, metal ve alaşımlarının biyomalzeme alanında yoğun olarak kullanılmalarının nedenidir [18]. Metalik biyomalzemeler kas-iskelet sisteminin mekanik koşullarına en iyi uyum gösteren malzemelerin başında gelmektedir ve belirli sınırlarda, ağır, uzun süreli, değişken ve ani yüklemelere karşı özelliklerini kaybetmeden dayanabilmeleri nedeniyle tercih edilmektedirler [20]. Ortopedik uygulamalarda eklem protezi ve kemik yenileme malzemesi olarak, çene cerrahisinde, diş implantlarında, kalp damar cerrahisinde kullanılmaktadırlar [18].

Kırık kemiklerin tedavisinde vida ve plaka olarak kullanılan vanadyum çeliği insan vücudunda kullanılmak üzere geliştirilen ilk metal alaşımıdır. Ayrıca, demir (Fe), krom (Cr), kobalt (Co), nikel (Ni), titanyum (Ti), tantalyum (Ta), niyobyum (Nb), molibden (Mo) ve tungsten (W)' den imal edilmiş olan alaşımlarının vücut içerisinde belli bir süre kullanımları uygun görülmüştür[18]. 20. yüzyıl başlarında paslanmaz çeliğin kullanımı ile başlayan süreç, biyoyumsuzluk nedeniyle nikel kaplanmış plakaların kullanımı, düşük Cr'lu paslanmaz çelik malzemelerin ortaya çıkması (316L), korozyon aşınımını önlemek için kullanılan dirençli kobalt alaşımları ve son olarak günümüzde yaygın olarak kullanılan titanyum (Ti) ve alaşımları gibi malzemelerin geliştirilmesiyle devam etmiştir. Şekil 2.2'de metalik implant uygulamalarından örnekler gösterilmiştir [21]. Tablo 2.1'de bazı metalik biyomalzemelerin temel uygulama alanları verilmiştir [12].



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

Metalik biyomalzemeler; çevrimsel baskıların olduğu; kaldırma, koşma, bükme ve çiğneme gibi aktiviteler içeren alanlarda kullanılmaktadır. İmplant malzemelerde, çevresel gerilme çatlakları ve yorulma-aşınma korozyonu oldukça yaygındır. Yorulma aşınma kriterinin kontrol edilememesi durumunda, uzun süreli kullanımlarda, implantın gevşemesi, implanttan kemiğe yük transferinin yetersiz olması ile implantta bozulmalar meydana gelebilmekte ve doku kaybına yol açabilmektedir. Dolayısıyla, doğal kemikle implant malzemesi arasında elastisite modülüne bağlı olarak, esneklik veya sertlik farkı oldukça önemlidir [22].

Ortopedik ve dental implant uygulamalarında yüksek mekanik dayanım gerekmektedir ve bu tür uygulamalar için 800 MPa dan yüksek akma dayanımı istenmektedir [17].

Tablo 2.1: Biyomalzeme türleri ve temel uygulama alanları.

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-kvartz/silika dolgu	Diş onarımları
PMMA/cam dolgu	Diş onarımları (diş çimentoları)

Kısaltmalar: CP-Ti, ticari saflıkta titanyum; PET, polietilen tereftalat; PVC, polivinil klorür; PMMA, polimetil metakrilat; BIS-GMA, bisphenol A-glycidyl

Metal implantların biyouyumluluğu, vücut içerisinde (in-vivo environment) korozyona uğramalarıyla ilgilidir. İnsan vücudundaki akışkan; su, çözünmüş oksijen,

protein, klorür ve hidroksit gibi çeşitli iyonlar içerdiğinden, insan vücudu biyomalzeme olarak kullanılan metaller için oldukça korozif bir ortamdır. Korozyonun elektrokimyasal sürecinde, metalik biyomalzemelerden iyon salınımı gerçekleşebilmekte ve bu iyonlar malzemenin biyoyumluluğunu düşürerek implant malzemesinin geleceğini tehlikeye atmaktadır [12].

Çok yaygın kullanılan implant metalleri genellikle biyoyumlu oldukları halde bulundukları ortamlara iyon yayabilmektedirler. Örneğin paslanmaz çelikler vücut içinde uzun süre kaldıklarında Ni^{+2} , Cr^{+3} ve Cr^{+6} iyonlarını serbest bırakma potansiyelindedirler. Bu nedenle kullanımları belirli parçalarla sınırlandırılmıştır[23]. İmplant üretimi için kullanılan birçok metalin (Fe, Cr, Co, Ni, Ti, Ta, Mo ve W) çok azı vücut tarafından kabul edilebilmektedir[24]. Günümüzde biyomalzemelerin bu olumsuzluğunu ortadan kaldırmak, optimum korozyon direnci ve biyoyumluluğu sağlamak için yüzey işlemleri gerekli hale gelmiştir [23].

2.2.4.1. Paslanmaz Çelikler

Biyomalzeme olarak kullanılan paslanmaz çelikler, içerdikleri yüksek oranda krom ve nikel sayesinde atmosferik koşullara, suya, asitlere ve yüksek sıcaklıktaki ortamlara dayanıklı çeliklerdir. Tüm paslanmaz çeliklerin korozyon direnci, yüzeyde pasif, çok yoğun, koruyucu ince krom oksit tabakasının oluşmasına dayanmaktadır. Paslanmaz çeliklerde en önemli alaşım elementi krom'dur. Kromun oksijene karşı olan eğilimi demirden fazla olduğundan mevcut oksijenle birleşerek çok ince bir oksit tabakası oluşturmakta ve çelik içersindeki demir atomlarının oksijen ile temasa girmesini engellemektedir. Paslanmaz çeliklerde korozyon dayanımını artırdığı bilinen minimum etkili krom % 11' dir.

Biyomalzeme yapımında kullanılan ilk paslanmaz çelik 302 kalite çeliktir ve vanadyum çeliğinden üstün mekanik özelliklere ve korozyon direncine sahiptir. Daha sonra tuz içeren sulu ortamlarda korozyon direncini artırmak amacıyla molibden ilaveli 316 paslanmaz çelik kullanılmıştır. 1950'lerde 316 paslanmaz çeliğinin karbon oranı daha üstün korozyon direnci sağlamak amacıyla %0,08' den %0,03' e düşürülerek '316L paslanmaz çelik' elde edilmiştir. Karbon oranının düşürülmesindeki sebepler korozyon dayanımını artırmak ve krom-karbür hassasiyetini azaltmaktır [25]. Korozyonu önlemek için %60 demir ve (%17-19) krom, (%12-14) nikel, az miktarda nitrojen, mangan, molibden, fosfor, silikon ve sülfürden

oluşmaktadır. Krom oranının %28'den fazla olması durumunda krom karbürler oluşmakta bu durum çeliğin korozyon direncini düşürmektedir. Nikel oda sıcaklığında, östenitik fazı stabilleştirir (minimum nikel miktarı yaklaşık %10 olmalıdır) ve korozyon direncini artırır [1], [12], [14].

Bu çelikler manyetik değildirler ve östenitik içyapıları dönüşüm göstermediğinden normalleştirme veya sertleştirme ısı işlemleri uygulanamaz, mekanik dayanımları ancak soğuk şekillendirme ile artırılabilir. İmplant olarak kullanılan 316L statik ve dinamik mukavemeti arttırmak için genellikle % 30 soğuk işlenmiş olarak kullanılmaktadır [26].

316 ve 316L paslanmaz çelikler işlenmesi kolay, akma ve çekme mukavemeti başta stent olmak üzere birçok implantın üretimine uygun, biyouyumluluğu yüksek, manyetik rezonans görüntülemeye uyumlu metallere aittir. Östenitik paslanmaz çeliklerin korozyon dirençleri ve mukavemet-süneklik kombinasyonu yüksektir ancak özellikle yük taşıyıcı implant uygulamalarında yüzey mukavemeti ve dolayısıyla aşınma direnci zaman zaman yetersiz kalabilmektedir [26]. Korozyona dayanıklı olmalarına karşın bu çelikler yüksek gerilme altında ya da oksijenle fakirleşmiş bölgelerde korozyona uğrayabilmektedirler [20].

Bu malzeme grubunun iyi mekanik özellikler, kolay plastik şekillendirebilme, düşük maliyet gibi avantajları olduğu gibi, nikel varlığının bazı hastalarda alerjik reaksiyona sebep olması, düşük molibden ve azot içerikli olanları kullanıldığında özellikle çatlak korozyonunun görülmesi, aşınma direncinin düşük olması gibi dezavantajları mevcuttur [27].

Bu çelikleri geçiçi olarak kırık plakası, vida ve kalça çivisi olarak kullanmak uygundur. Anotlama, pasivasyon, azot implantasyon gibi yüzey modifikasyon metotları ile 316L paslanmaz çeliğin korozyon dayanımı, aşınma direnci ve yorulma dayanımı artırılabilir [28].

2.2.4.2. Kobalt Krom Alaşımları

Bu tür alaşımların kimyasal kompozisyonları, temel olarak ağırlıkça %65 kobalt ve geri kalanı kromdan oluşmaktadır. CoCr alaşımlarına Mo ilavesiyle, ince taneli iç yapı elde edilerek, malzemenin mekanik özelliklerinin gelişmesi sağlanmıştır. Cr miktarının artırılması alaşımın katı eriyik oluşturarak mukavemetinin artmasını ve korozyon direncinin artmasını sağlamaktadır [18].

Kobalt-krom alaşımları temel de iki tiptir: Birincisi genellikle döküm ürünü olan CoCrMo alaşımı, diğer türü ise sıcak dövme ile şekillendirilen CoNiCrMo alaşımıdır.

ASTM, cerrahideki uygulamalarına göre CoCr alaşımlarını 4 çeşit gruba ayırmıştır. Bunlar;

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

ASTM F75; Vitallium ve Haynes 21 olarak da bilinen ve biyomedikal alanda uzun zamandır kullanılan döküm Co-Cr-Mo alaşımıdır. Bu alaşımın en önemli özelliği yapısındaki yüksek krom oranı sayesinde yüzeyinde kendiliğinden oluşan koruyucu Cr_2O_3 tabakasının klorlu ortamlarda gösterdiği yüksek korozyon direncidir. Yapı olarak kobaltça zengin martix içerisinde dentritler arası ve tane sınırlarında $M_{23}C_6$ (buradaki M kobalt, krom ve ya molibden olabilmektedir) yapısında metal karbürler bulundurmaktadır. ASTM F75 alaşımı 1350-1450 derecelerde seramik kalıplara dökülerek femur başı üretiminde kullanılmaktadır [14].

ASTM F90; Haynes 25 ve L-605 olarak bilinen ve Co-Cr alaşımının yapısına tungsten ve nikel katılarak daha iyi işlenilebilirlik kazandırılmış dövme Co-Cr-W-Ni alaşımıdır. Tavlama sonrası ASTM F75 alaşımıyla benzer mekanik özellikler gösteren bu alaşımın mekanik özellikleri; %44 oranında soğuk işlem görmesinin ardından ASTM F75 alaşımının mekanik özelliklerinin iki katına çıkmaktadır.

ASTM F799 alaşımı, termomekanik işlem görmüş döküm Co-Cr-Mo alaşımıdır ve kimyasal bileşimi ASTM F75 alaşımı ile benzer bileşime sahiptir. Döküm işlemi ardından yaklaşık 800°C' de sıcak dövme uygulanarak yorulma dayanımı, akma ve çekme mukavemeti ASTM F75'in iki katına çıkarılabilmektedir [30].

ASTM F562 dövme Co-Ni-Cr-Mo alaşımı ilk olarak havacılık sektöründe kullanılmak üzere geliştirilmiştir. MP35N olarak bilinmektedir ve bu ismi almasının sebebi malzemenin %35 kobalt ve %35 nikel içermesidir. Yüksek mukavemet, yüksek süneklik ve yüksek korozyon direnci göstermesi için bu alaşımın kobalt matriksin kristal yapısının bazı bölgeleri soğuk işlem ile değiştirilir. Böylece sistemin iki farklı

kristal yapı içermesi dislokasyon hareketini engelleyerek mukavemet artışı sağlamaktadır [15].

Bu dört Co-Cr temelli alaşımdan döküm CoCrMo alaşımı ve dövme CoNiCrMo alaşımı günümüzde implant malzemesi olarak en yaygın kullanılanlarıdır. CoCrMo alaşımı uzun süredir dişçilikte kullanılmaktadır ve son yıllarda yapay eklem üretiminde de kullanılmaya başlanmıştır. CoNiCrMo alaşımı CoCrMo alaşımına göre daha yeni bir malzemedir. Özellikle diz ve kalça eklemleri gibi ağır yük altında çalışan protezlerde kullanılmaktadır [14]. Bu iki alaşım kadar yoğun olarak kullanılmasa da CoCrWNi alaşımı da kardiyoloji alanında koroner stent üretiminde kullanılmaktadır.

Tablo 2.2’de Co esaslı alaşımların mekanik özellikleri verilmiştir[14] Diğer alaşımlarda olduğu gibi artan dayanım ile süneklik düşmektedir. Döküm ve dövme alaşımları mükemmel korozyon direncine sahiptirler. Co bazlı alaşımların elastisite modülü 200 GPa’dan 234 GPa aralığında değişmektedir [14].

Tablo 2.2: Biyomedikal alanda kullanılan CoCr alaşımlarının mekanik özellikleri.

ASTM Gösterimi	Koşul	Elastisite Modülü (GPa)	Akma Dayanımı (MPa)	Çekme Dayanımı (MPa)	Yorulma Dayanım Sınırı (107 çevrimde) (MPa)
F75	Döküm/tavlanmış	210	448-517	655-889	207-310
	Sıcak izostatik preslenmiş toz metalurjisi ürünü	253	841	1277	725-950
F799	Sıcak dövülmüş	210	896-1200	1399-1586	600-896
F90	Tavlanmış	210	448-648	951-1220	Kullanılabilir değil
	%44 Soğuk işlenmiş	210	1606	1896	586
F562	Sıcak dövülmüş	232	965-1000	1206	500
	Soğuk işlenmiş, yaşlandırılmış	232	1500	1795	689-793 (eksenel gerilme R= 0.05, 30 Hz)

Kobal-krom alaşımlarının yüksek mekanik özellikleri, iyi korozyon direnci - özellikle aşınma korozyonuna karşı- gibi avantajlarının yanında, döküm alaşımları için dökümden kaynaklı mikroçatlak ve boşluklardan, metalurjik heterojeniklerden ve karbürlerin kontrol edilememesinden kaynaklı düşük yorulma dayanımı, plastik

şekillendirmedeki zorluklar, yüksek maliyet ve dövme alaşımlarında alerjenik bir madde olan Nikel'in varlığı başlıca dezavantajlarındandır [12]. Ayrıca kobalt-krom alaşımları osteointegrasyon bakımından düşük bir seviyededir ve biyoinert olarak değerlendirilmektedirler [5]. Biyomalzeme olarak kullanılacak bir ürünün osteointegrasyon bakımından düşük seviyede olması kısıtlayıcı bir etkidir. Bu nedenle, bu alaşımı biyoaktif hale getirmek için çeşitli yüzey modifikasyonları yapılmıştır.

2.2.4.3. Titanyum ve Alaşımları

İyi mekanik ve kimyasal özellikleri, korozyon direnci ve hafifliği titanyum ve alaşımlarının biyomalzeme olarak kullanılmalarını avantajlı hale getirmektedir[20]. Titanyumun korozyon direnci, oksijen varlığında yüzeyinde kendiliğinden oluşan yaklaşık 10 nm kalınlığındaki oksit tabakasından kaynaklanmaktadır. Bu oksit tabakası kıymetli metallerde olduğu gibi korozyon direnci ve yüksek biyouyumlu bir yüzey sağlamaktadır. Titanyum ve alaşımlarının korozyon direncinin ve biyouyumluluğunun yüksek olması diğer metalik malzemelere göre en önemli avantajlarıdır. Titanyum'un elastisite modülü yaklaşık 110 GPa'dır ve bu değer paslanmaz çelik ve Co-Cr alaşımının elastisite modülü ile karşılaştırıldığında kemiğe en yakın olanıdır [12].

En yaygın kullanılan titanyum implant malzemeleri; ticari saflıktaki titanyum (ASTM F67) ve Ti-6Al-4V alaşımı (ASTM F136)'dir. İmplant uygulamaları için alaşımsız saf titanyumun dört farklı (Grade 1-4) türü mevcuttur. Oksijen, demir ve nitrojen miktarlarına göre bu türler değişim göstermektedir. Özellikle oksijen, titanyumun sünekliğine ve dayanımına en büyük etkiyi yapan faktördür[20]. Kalça ve diş implantlarında kullanılan ticari saflıktaki titanyumun yüksek safsızlık içeriği, mukavemetini yükselterek sünekliğini düşürür [11].

En çok kullanılan titanyum alaşımı Ti6Al4V'dir. Bu alaşımın ana elementleri alüminyum (%5.5~6,5) ve vanadyum (%3,5~4,5)'dur. Endüstriyel uygulamalardaki yaklaşık %60'lık kullanım alanıyla, en büyük payı Ti-6Al-4V alaşımı almaktadır. Kemiğe en yakın yoğunluğa ve elastik özelliklere sahip Ti-6Al-4V titanyum alaşımı; yüksek mukavemeti ve kemikle uyumlu karakteri nedeniyle özellikle diş ve kalça implantı, kalça implantı baş kısmı uygulamaları için oldukça cazip bir biyomalzemedir. 1970'li yıllarda kalça implantı uygulamalarında kısa bir süre oldukça

populer olarak kullanılmasına rağmen kalça implantı baş kısmı olarak vücut içerisinde uzun süre dayanıklılığı konusunda bazı kaygılar nedeniyle 1980'lerin sonunda popülaritesini kaybetmiştir. Ti6Al4V alaşımı, özellikle doku ya da kemik ile doğrudan temasta gerekli olan, yüksek biyouyumluluğa sahiptir. Ti6Al4V'un zayıf kayma dayanımı kemik vidaları ve plakaları için bu alaşımı elverişsiz hale getirmektedir. Bu alaşımın aynı zamanda aşınma dayanımı da düşüktür. Nitrürleme ve oksitleme gibi yüzey işlemleri ile Ti6Al4V 'un yüzey aşınma özellikleri geliştirebilmektedir.

Titanyum ve alaşımlarının yüzeylerinde oluşan doğal oksit tabakasının vücut sıvısı içerisinde kalkması için tek başına bir etki yeterli değildir ancak yük taşıyıcı implantlarda yüksek oranda aşınma hasarı meydana gelerek implantı çevreleyen dokunun zarar görmesine neden olmaktadır. Özellikle aşınma metal yüzeyinde kemik çimentosu-implant ve kemik çimentosu-kemik arasındaki mikrohareketler sonucu meydana gelmekte ve titanyum oksit ve titanyum alaşım partikülleri salınmaktadır. Titanyum ve alaşımlarında oluşan bu aşınma hasarları kobalt-krom veya östenitik paslanmaz çelik yük taşıyıcı bağlantı implantına göre oldukça fazladır. Bu nedenle Ti-6Al-4V alaşımının yük taşıyıcı yüzey olarak kullanılması önerilmemektedir [23].

Titanyum, inert özellikte olması, uzun süreli implantasyonda en iyi biyouyumluluğa sahip olması, toksit olmaması, antimagnetik özelliğinden dolayı Mağnetik Rezonans (MR) için uyumlu olması, hafif olması, mekanik özelliklerinin çok iyi oluşu, rahatlıkla küçük boyutlu numunelerden üretilebilmesi, korozyona karşı oldukça dirençli olması, hidroksiapatit ile kaplandığı zaman elastiklik modülünün kemiğinkine çok yakın olması nedeniyle, ortopedik uygulamalarda implant malzeme olarak kullanılmaktadır [20], [29]. Bununla beraber, bu malzemelerin en büyük dezavantajı düşük aşınma direnci ve zayıf tribolojik özellikler sergilemeleridir. Titanyum ve alaşımları en fazla kalça ve diz protezlerinin yapımında, dental uygulamalarda, vida ve bağlantı elemanlarında kullanılmaktadırlar.

Titanyum ve alaşımları üzerinde oluşan oksit filmin daha kalın ve mekanik açıdan daha dayanıklı üretilmesi PVD, CVD, iyon implantasyon, plazma spreyleme, mikroark oksidasyon ve termal oksidasyon gibi yüzey modifikasyon teknikleri uygulanmaktadır. Bu yöntemler ile yüzeyde oluşturulan oksit tabakası yapının aşınma direncini arttırırken, metalden vücuda iyon geçişini de engellemektedir [9], [10]. Ayrıca oluşan bu oksit tabakasının görece pürüzlü yapısı implant malzemenin kemikle osseointegrasyonuna olumlu etki yaparak biyouyumluluğu geliştirmektedir.

2.2.4.4. Diğer Metalik Biyomalzemeler ve Biyolojik Amaçlı Eklentiler

Paslanmaz çelikler, kobalt-krom alaşımları ve titanyum ve alaşımları dışında biyomalzeme olarak kullanılan metaller tantalyum, altın, platin grubu metaller (Pt, Pd, Rh, Ir, Ru ve Os) ve gümüşdür. Gümüş iyonları ve gümüş bileşikleri, kurşun ve civa ağır metallerin de aynı şekilde etki ettiği gibi bazı bakterilere, virüslere, alglere ve mantarlara zehir etkisi göstermektedirler. Ancak civa ve kurşun gibi ağır metallerin insan vücuduna toksik etkisi bulunmasına karşılık, gümüşün insan vücuduna karşı zehir etkisi yoktur. Altın ve alaşımları korozyon direnci ve uzun ömürlü oluşlarından dolayı diş tedavisinde kullanılabilmektedir. Tantal, yüksek yoğunluğa ve düşük mekanik özelliklere sahip olması nedeniyle plastik cerrahisinde ameliyat ipliği olarak kullanımı haricinde biyomalzeme olarak yaygın kullanılamamaktadır. Platin ve grubundaki soy metaller kalp pillerinde iletken kutup ve diğer parçalarda kullanılmaktadır, yüksek korozyon direncine sahiptirler ancak mekanik özellikleri zayıftır. Bakır, gümüş, kalay ve çinko'dan oluşan alaşımın civa ile karıştırılması sonucu hazırlanan sert ve dayanıklı bir malzeme olan amalgam diş dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır ancak civa içermesi başlıca olumsuz özelliğidir [18]. Çinko, 300'den fazla proteinin işlevi ve yapısı için önemli bir element olarak kabul edilir, kemik oluşumunu teşvik edebileceği düşünülmektedir. Çinko iyonları birçok bakteriyel aktiviteyi inhibite ettiğini göstermiştir [31]. Çinko antibakteriyel etkiye, renk kararlılığına, düşük maliyete sahip olduğundan ve toksik olmamasından dolayı biyolojik uygulamalarda kullanılır [32].

2.2.4.5. Metalik Biyomalzemelerin Biyolojik Amaçlı Yüzey Modifikasyonu

Diğer malzemeler ile kıyaslandıklarında metaller, ortopedik ve dental uygulamalar için gerekli mekanik ve kimyasal özellikleri karşılarlar. Kolay şekillendirilebilirlikleri, yüksek verim ve düşük maliyetlerle karmaşık şekilli yapıların üretilmesi, metalleri implant malzemeleri için uzun dönemli standart haline getirmektedir. Mekanik özellikleri metal ve alaşımlarının implant malzemesi olarak rağbet görmesine sebep olurken, yüzey özellikleri metallerin implant malzemesi olarak kullanılmalarında korozyon, biyoinertlik, ev sahibi doku ile implant malzeme arasındaki mekanik uyumsuzluklar gibi problemlere yol açabilmektedir.

Yüzey modifikasyonu ile metalik malzemenin mekanik ve kimyasal özelliklerinden ödün verilmeden, korozyon dayanımı, biyouyumluluk ve osseointegrasyon gibi özellikleri geliştirilebilmektedir [33].

Metalik biyomateryaller arasında CoCr bazlı alaşımlar, yüksek statik ve dinamik mukavemetleri, iyi korozyon direnci ve nispeten düşük üretim maliyetleri nedeniyle yük taşıyan implantların üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Herhangi bir oksitleyici ortamda bu alaşımlar üzerinde kolaylıkla oluşma eğilimi gösteren doğal oksit (Cr_2O_3) filmi, bu alaşımların korozyona karşı direncinden sorumlu olmasına rağmen, metal iyonlarının (yani Cr ve Co) vücuda salınmasını önlemekte ve implant / kemik arayüzlerinde iyi entegrasyon sağlama konusunda yetersizdir. Bu dezavantajların insan vücudunda CoCr implantların uzun vadeli başarısına çok ciddi etki etmektedir. Bu olumsuzlukların üstesinden gelebilmek için Co-Cr alaşımlarına çeşitli yüzey işlemleri uygulanmıştır [6], [34]-[43].

Uygulanan yüzey işlemlerinden ilki CoCr malzemelerin yapısında mevcut olan kendiliğinden oluşmuş oksit tabakasının kalınlığını ve kararlılığını arttırmaktır. Pasifizasyona uğramış metal yüzeyinde oluşturulan kararlı bir oksit tabakası, metal iyonlarının salınması yoluyla yüzeydeki oksidin değişimleri de dahil olmak üzere korozyon direncini ortaya koymada önemli bir rol oynamaktadır. Bu pasiflik, termal olarak, elektrokimyasal olarak, nitrik asit içerisinde pasifizasyon gibi farklı yollarla oksit tabakasının kalınlığını, morfolojisini veya kimyasal bileşimini değiştirerek geliştirilebilmektedir [35].

Pham ve arkadaşları CoCr altlık malzemenin biyouyumluluğunu geliştirmek için, doğru akım püskürtme yöntemi kullanılarak CoCr malzeme yüzeyine, üstün korozyon direncine sahip, in vivo ve in vitro olarak biyoaktif olan tantalyum kaplamışlardır. Yaklaşık $2\mu\text{m}$ kalınlığında yoğun β Ta tanelerinden oluşan kaplamaya yapılan çizik testi ile kaplamanın altlığa çok iyi bir şekilde tutunduğu bu sayede de implantın uzun süre kararlı bir şekilde kullanılmasının mümkün olduğunu ortaya koymuşlardır. Tantal kaplanmış CoCr numune ve kaplanmamış CoCr numunelere yapılan çizik testlerinde, kaplı numunelerin yüzey sertliğinin diğerine oranla 2-3 kat daha yüksek olduğunu tespit etmişler, böylece tantal kaplayarak CoCr malzemenin yüzeyinin sertleştirilebildiği sonucuna varmışlardır. 2 haftalık korozyon testinde tantal kaplı ve kaplamasız CoCr numunelerin korozyon dirençlerinde kayda değer bir farklılığa rastlanmamıştır. 4 hafta yapay vücut sıvısı içerisinde bekletilen tantal kaplamalı ve kaplamasız numuneler karşılaştırıldığında kaplamasız numunede

herhangi bir apatit birikimi elde edilemezken, tantal kaplı CoCr numunede güçlü bir şekilde oluşmuş apatit kristallerini tespit etmişlerdir. Bu durum tantal kaplamanın CoCr malzemenin biyoaktivitesine olumlu bir katkı yaptığının kanıtlamaktadır [36].

Wang ve arkadaşları CoCrMo alaşımlarının biyolojik uygulamalarda kullanımında meydana gelen aşınma kalıntıları ve iyon salınımları gibi olumsuzlukları önlemek ya da insan sağlığı açısından zararsız bir seviyeye indirmek amacıyla plazma nitrürleme yöntemi kullanarak aşınma direnci yüksek, koruyucu bir tabakaya sahip yüzey elde etmek istemişlerdir. Biri işlemsiz CoCrMo numune ve üçü plazma nitrürleme parametrelerinden sıcaklık ve voltaj değerleri değiştirilerek oluşturulmuş plazma nitrürlenmiş numune olmak üzere toplamda dört numune karşılaştırılmıştır. İşlemsiz numunenin yüzey sertliği ile karşılaştırıldığında plazma nitrürlenmiş numunelerin sertliğin çok fazla olduğu, plazma nitrürleme sıcaklığı arttıkça numune yüzey sertliklerinin de arttığı görülmüştür, bunun da aşınmayı azaltacak şekilde etki edeceği sonucu rapor edilmiştir. Numunelerin aşınma oranları değerlendirildiğinde nitrürlenmiş numunelerin işlemsiz CoCrMo numuneye oranla çok düşük aşınma oranlarına sahip oldukları açıkça görülmüştür [37]. Buna benzer bir çalışma da Lin ve arkadaşları tarafından yapılmış ve Wangın çalışmasına paralel sonuçlar elde edilmiştir [38].

Öztürk ve arkadaşları azot iyon implantasyonu ile CoCrMo alaşımının üzerinde oluşturulan koruyucu tabakanın metal iyon salınımlarını önlemedeki etkinliğini araştırmışlardır. Çalışmalarında biri işlemsiz, diğerleri sırasıyla 100°C, 200°C ve 400°C implantasyon sıcaklıklarında azot implante edilmiş dört adet numuneyi, 37°C'deki yapay vücut sıvısı içerisine daldırarak, 1, 3, 7, 15, 30 ve test süresi olan 150 gün boyunca her ay iyon salınımları analiz etmişlerdir. Yaptıkları analizler sonucunda nitrürlenmiş numunelerin, işlemsiz numuneye göre iyon salınımını engellemede daha başarısız olduklarını tespit etmişlerdir. Farklı sıcaklıklarda nitrürlenmiş numunelerin iyon salınımlarını kendi aralarında değerlendirdiklerinde 400°C'de nitrürlenmiş örneğin 100°C ve 200°C'de nitrürlenen örneklerle göre çok daha etkisiz olduğunu, 100°C'de nitrürlenen örneğin daha az iyon salınımıyla nitrürlenmiş örnekler arasında en iyi sonucu verdiğini rapor etmişlerdir. Araştırmacılar nitrürlenen örneklerdeki bu farklılığın iki farklı sebepten kaynaklanabileceğini düşünmektedirlerdir. Bunlardan ilki 100°C ve 200°C'de nitrürlenmiş numunelerin yüzey pürüzlülükleri (sırasıyla 6nm, 12nm) arasındaki fark, ve ikincisi 400°C'de nitrürlenmiş örnekte nitrürlenmiş tabaka da oluşan γ_N fazının, 100°C ve 200°C'de nitrürlenen örneklerde oluşan $(CoCrMo)_{2+x}N$

fazından farklı olmasıdır. γ_N 'de azot arayer atomu olarak krom ile daha kuvvetli bağ yaptığından kobalt iyonlarının serbest hale geçmesinin çok daha kolay hale geldiği bu durumda iyon salınımını arttırdığını değerlendirmişlerdir. İşlemsiz örneğin, iyon salınımı konusunda nitrülenmiş numunelere oranla çok daha iyi sonuç vermesini CoCr alaşımlarının yüzeyindeki doğal oksit tabakasının koruyucu etkisinden kaynaklandığını düşünmektedirler [39].

Türkan ve arkadaşları da yukarıdaki çalışmaya benzer bir çalışma yapmışlar ve PVD yöntemi kullanarak CoCrMo alaşımı yüzeyinde oluşturdukları TiN tabakasının, CoCrMo alaşımlarında karşılaşılan zararlı iyon salınımını önlemedeki etkinliğini araştırmışlardır. 37°C'deki SBF ye daldırdıkları TiN kaplanmış ve kaplanmamış örnekleri 150 gün boyunca daldırma testine tabi tutmuş ve 1, 3, 7, 15, 30 ve sonra deney süresince her ay olmak üzere sonuçları analiz etmişlerdir. Çalışmaları sonucunda TiN tabakasının özellikle kobalt iyonunun salınımını önlemekte çok başarılı olduğu ancak molibden ve titanyum iyonlarının salınımında bu etkiyi gösteremedikleri sonucuna varmışlardır. Özellikle molibden iyonu salınımındaki bu yetersizliğin TiN kaplamanın içerdiği porozitelerin korozyona ortam sağlayarak altlıktan metal iyonlarının salınmasını kolaylaştırmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca TiN kaplı numunede apatit birikimine rastlayamazken işlemsiz örnekte apatit birikimine rastlamışlardır. Araştırmacılar TiN üzerinde apatit birikimin elde edilememesinin nedenini literatürde yaptıkları araştırmalara dayanarak, TiN kaplamanın üzerinde bir oksit tabakası bulunmamasına bağlamışlardır [40].

Hsu ve Yen, dental CoCr alaşımına elektrolitik biriktirme ile Zr_2O kaplama yapmış, kaplamasız dental CoCr alaşımı ile Zr_2O kaplanmış CoCr alaşımını metal iyon salınımı ve korozyon dirençleri açısından kıyaslamışlardır. Salınan kobalt miktarının kromdan daha fazla olduğu ve Zr_2O kaplı numunedeki metal salınımının çok daha az olduğu sonucuna varmışlardır [41].

Shirdar ve arkadaşları CoCr alaşımlarının yüzey biyoaktivitesini ve korozyon dirençlerini geliştirmek için, CoCr altlık yüzeyine titanyum oksit nanotüp takviyeli hidroksiapatit kompozit kaplama yapmışlardır. Hidroksiapatitin sertlik ve bağlanma kuvveti gibi yetersiz mekanik özellikleri nedeniyle titanyum oksit nanotüp takviyeler eklenmiş ve CoCr altlığa bu kompozit kaplama kaplanmıştır. Farklı sinterleme sıcaklıkları ve farklı TNT (titanyum oksit nanotüp) miktarlarının sertlik, yapışma kuvveti, korozyon potansiyeli gibi özelliklere etkisini araştırmışlardır. Çalışmalarının sonunda, ilgili özellikler üzerinde, TNT miktarının sinterleme sıcaklığına göre daha

etkili bir parametre olduğu sonucuna varmışlardır. TNT miktarının artmasıyla kompozit kaplama (HA-TNT) yapısındaki porozitenin azaldığı görülmüştür [42].

Lindhal ve arkadaşları CoCr alaşımlarının osseointegrasyonunu arttırmak için, kobalt krom altlık üzerine biyomimetik metod kullanarak hidroksiapatit kaplamışlardır. Biyomimetik metod ile göreceli olarak kısa sürede, kompleks geometrilerdeki CoCr altlık malzeme üzerinde hidroksiapatit birikimi elde edilebilmiştir [43].

Çetiner ve arkadaşları CoCr esaslı implantların metal salınımlarını önlemek ve kemik/implant arayüzeyinde iyi bir etkileşim elde edebilmek için CoCr altlık üzerinde titanyum esaslı kompozit kaplama üretmişler ve kaplanmış numuneyi işlemsiz CoCr ile kıyaslamışlardır. Yapılan dört haftalık SBF testi sonunda, titanyum esaslı kompozit kaplama yüzeyinde apatit birikiminin işlemsiz CoCr malzemeden daha iyi olduğu dolayısıyla yapılan kaplamanın CoCr malzemenin biyoaktivitesine olumlu etki ettiği sonucuna varmışlardır. Kaplamalı numunenin aşınma direncinin, işlemsiz CoCr malzemeden çok daha iyi olduğunu belirtmişlerdir [6].

İmplant olarak kullanılan östenitik paslanmaz çeliklerde (özellikle 316L) yüzey özellikleri osteointegrasyon bakımından kobalt-krom alaşımı ile benzer seviyededir ve biyoinert olarak kabul edilir. 316L paslanmaz çeliğinin yüzeyinin biyoaktivite yönünden geliştirilmesi amaçlı çalışmalar literatürde mevcuttur [44]-[47].

Gopi ve arkadaşları ön işlem uyguladıkları 316L paslanmaz çeliğine electrodeposition yöntemi ile hidroksil apatit kaplamış, kaplanmanın metalden iyon salınımının önüne geçerek korozyon direnci sağladığını belirtmişlerdir. Yüzeydeki poroz hidroksil apatit yapısının kemiğin biyolojik olarak sabitlenmesini sağlayarak malzemenin biyoaktivite özelliğini geliştireceğini öngörmüşlerdir [44].

Pauline ve arkadaşları 316L paslanmaz çeliği üzerine sol gel metodu ile stronsium katkılı nanoporoz titanyum dioksit kaplamış, elde edilen kaplamanın biyoaktivite ve korozyon direncine yaptığı katkıyı incelemişlerdir. Sr katkılı titanyum dioksit kaplama, titanyum dioksit kaplamayla kıyaslandığında Sr iyonlarının korozyon direnci ve biyoaktivitenin geliştirilmesinde etkili olduğunu gözlemlemişlerdir [45].

Sutha ve arkadaşları ise 316L paslanmaz çeliği üzerinde spin coating methodu ile çinko-hidroksilapatit-chitosan bileşimli kaplama üretmiş, üretilen kaplamanın biyoaktiviteye katkı sağladığı, kaplamadaki çinko miktarının korozyon direncini ve antibakteriyelliği olumlu yönde etkilediği sonucuna varmışlardır [46].

Liu ve arkadaşları arc ion planting ile 316L paslanmaz çeliğini çoklu tabakalı Ti/TiN kaplamış, üretilen kaplamanın in vitro korozyon testlerinden sonra 316L paslanmaz çeliğinin korozyon direncini arttırdığını gözlemlemiştir [47].

Titanyum ve alaşımları, iyi mekanik özellikleri, korozyon dayanımları ve iyi biyouyumlulukları nedeniyle dental ve ortopedik biyomalzemeler olarak başarıyla kullanılmaktadır. Alternatif metalik biyomalzemelere oranla en iyi biyouyumluluğa sahip titanyum ve alaşımlarının bu özellikleri yüzeylerinde kendiliğinden oluşan birkaç nanometre kalınlığında ki oksit tabasından kaynaklanmaktadır. Kendiliğinden oluşan bu oksit tabakası herhangi bir mekanik etkiye dayanmamaktadır ve agresif ortamlarda yeterli korozyon direncini sağlayamamaktadır. Titanyum ve alaşımlarının aşınma ve biyolojik özelliklerini geliştirmek adına birçok yüzey modifikasyon çalışması yapılmıştır [48]-[52].

Cui ve arkadaşları, çeşitli elektrokimyasal koşullarda, farklı elektrolitler kullanarak titanyum yüzeyinde oluşan anodik filmlerin kristal yapılarını ve yüzey morfolojilerini incelemek ve oluşan oksit filmlerin kristal yapılarının implant yüzeyinde apatit birikimine etkisini incelemek adına, titanyum metalini sülfirik asit, asetik asit, fosforik asit ve sodyum sülfat çözeltisiyle anodik oksidasyona tabi tutmuşlardır. Sülfirik asit ve sodyum sülfat çözeltilerindeki anodik oksidasyon sonucu, tanyum yüzeyinde yoğunlukla rutil ya da rutil/anataz fazında titanyum oksitin üretildiğini ve oksit üzerinde yapılan kısa süreli SBF testlerinde apatit birikiminin gözlemlendiği rapor edilmiştir. Titanyum oksitin rutil yapısının apatit birikiminde önemli rol oynadığını bildirmişlerdir [49].

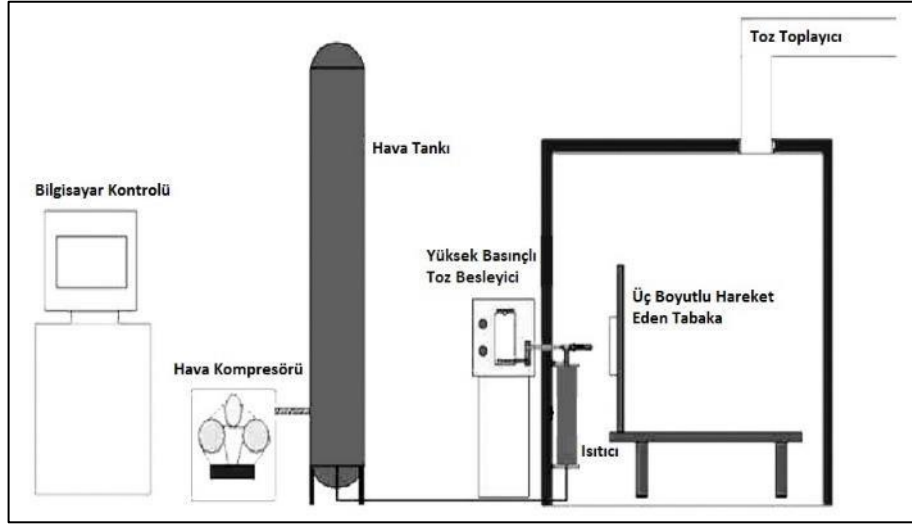
Teker ve arkadaşları, ticari saflıktaki titanyumun biyouyumluluk özelliklerini geliştirmek ve anti bakteriyellik özelliği kazandırmak adına kalsiyum fosfor ve gümüş iyonları içeren bir elektrolitle mikroark işlemi uygulamışlardır. İşlem yapılmamış duruma kıyasla, çok katmanlı kaplamanın yapay vücut sıvısı içerisinde malzeme yüzeyinde apatit birikimini hızlandırdığını ve yapıda bulunan gümüşün çok tabakalı kaplamaya antibakteriyellik özelliği kazandırdığını rapor etmişlerdir [50].

Vurat ve arkadaşları, polikaprolakton, hidroksiapatit ve stronsiyum ranelat bileşiminin optimizasyonuna ve elektrospin tekniğine dayarak, titanyum yüzeyinde kompozit bir osteojenik nanokaplama geliştirmişlerdir. Geliştirilen bu gözenekli ve kemiğe benzer bir bileşim gösteren biyoaktif kaplamanın, hücreler ve kan için herhangi bir toksik özelliğinin olmadığını bildirmişlerdir [51].

Tsai ve arkadaşları, katodik ark biriktirme yöntemi kullanarak titanyum yüzeyinde biyouyumlu ve antibakteriyel kabiliyeti olan çinko eklentili titanyum dioksit tabakası oluşturmayı amaçlamışlardır. Titanyum yüzeyinde oluşturdukları çinko eklentili titanyum dioksit kaplama ve çinko oksit kaplamaların antibakteriyel etki gösterirken, çinko eklentili titanyum dioksit ve titanyum dioksit kaplamaların biyouyumluluklarının diğer numunelere oranla daha fazla olduğunu gözlemlemişlerdir [52].

3. SOĞUK DİNAMİK GAZ PÜSKÜRTME YÖNTEMİ

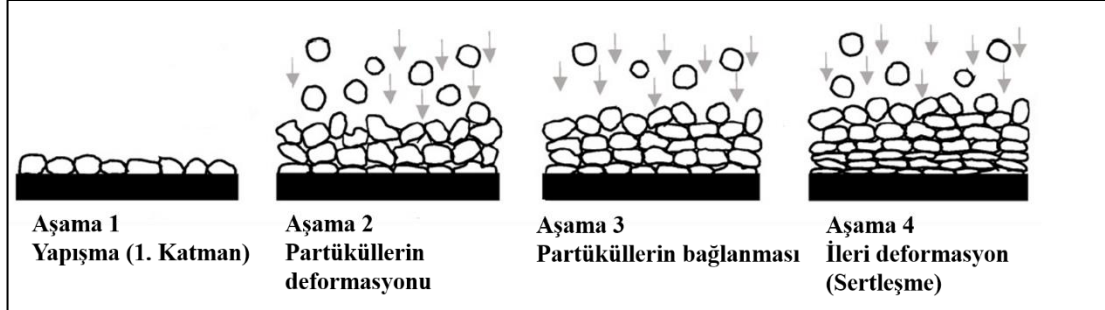
Soğuk dinamik gaz püskürtme teknolojisi 1980’li yılların ortalarında Novosibirsk’te Rus Bilimler Akademisi Teorik Ve Uygulamalı Mekanik Bilimler Enstitüsü’nde, Profesör Anatolii Papyrin ve arkadaşları tarafından, bir hava akımı içinde ses hızından daha yüksek hızlarda iki fazlı (gaz+katı parçacıklar) akış çalışmalarının modellenmesi sırasında ortaya çıkmıştır. Böylece bu yöntemle birçok farklı malzeme üzerine metal, metal alaşımları ve kompozitten oluşan birbirinden farklı kaplamalar oluşturabilmiş ve soğuk dinamik gaz püskürtme tekniğinin birçok alanda uygulanabilirliği ortaya konulmuştur [53].



Şekil 3.1: Soğuk dinamik gaz püskürtme yöntemi ekipmanlarının şematik gösterimi.

Şekil 3.1’ de soğuk dinamik gaz püskürtme (SDGP) yöntemi ekipmanlarının şematik gösterimi verilmiştir. SDGP yöntemi, yüksek basınçlı sıkıştırılmış gaz içinde depolanan enerjinin, malzemenin cinsine göre değişen kritik hızlarda (500-1500 m/s) ince taneli toz partiküllerinin (5-100 μm) püskürtülmesi için kullanılmasıdır. Sıkıştırılan gaz, kurutucu ünitelerden geçirilerek, soğuk dinamik gaz püskürtme cihazının tabancasına iletilir ve tabancanın ucunda bulunan özel tasarlanmış de Laval nozulünden (başlangıçta daralan çıkış noktasına doğru genişleyen) yüksek hızlarda dışarı çıkar. Cihazın yüksek basınçlı toz besleme ünitesinden tabancaya iletilen tozlar, bu yüksek hızdaki hava akışı ile birleşerek bir kaplama jeti oluşturur. Bu akım içerisinde bulunan toz partikülleri kaplanacak yüzeye ses üstü hızlarda çarparak yüzeyde plastik

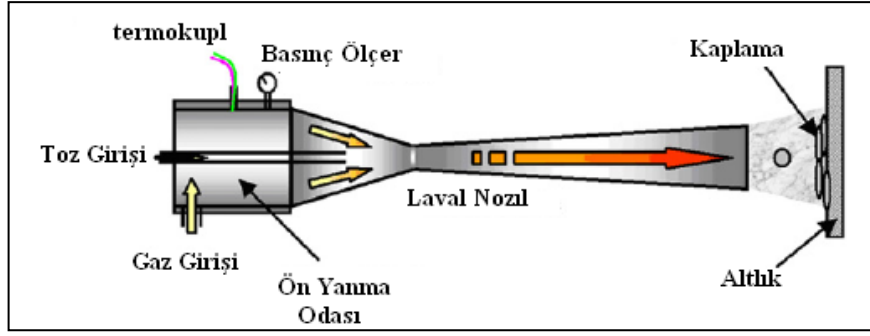
deformasyona uğrar, fiziksel olarak malzemeye bağlanırlar[54]. Şekil 3.2.'de soğuk dinamik gaz püskürtme yöntemiyle elde edilen kaplamaların oluşum aşamaları verilmiştir [55].



Şekil 3.2: SDGP yöntemiyle kaplama oluşumu aşamaları.

Yöntemin soğuk dinamik gaz püskürtme olarak adlandırılmasının nedeni; işlemin oda sıcaklığında gerçekleştirilmesidir. Sıkıştırılmış gaz, yüksek basınç etkisiyle, nozülünden çıkarken yaklaşık 100°C civarında bir sıcaklığa ulaşsa da bu sıcaklık toz partiküllerinin ve kaplanacak malzemenin kimyasal bozunumuna sebep olacak seviyede değildir, bundan dolayı da kaplama esnsında herhangi bir difüzyon olayı gerçekleşmemektedir. Böylelikle kaplama sırasında herhangi bir faz değişimi, kalıntı gerilme oluşumu, altlık malzeme ve kaplama malzemelerinin termal genleşme farklılıklarından dolayı özellikle ara yüzeyde herhangi bir iç gerilme oluşumu, oksitlenme, buharlaşma, ergime, kristalleşme, bağların kopması, istenmeyen gazların açığa çıkması, soğuma hızının kontrol edilememesinden kaynaklanan büzülme gibi sorunlarla karşılaşılmamaktadır [56].

SDGP cihazın önemli parçalarından biri tabancanın uç kısmına monte edilen, yüzeye gönderilen tozların cihazdan çıktığı son nokta olan nozüldür. Nozül iç çeperi özel olarak tasarlanmıştır ve helezonik girinti ve çıkıntılardan meydana gelmektedir. Tozun ilk girdiği yerde daralan çıkış noktasına doğru ise genişleyen bir kesite sahiptir ve böylece yüksek basıncın etkisiyle gelen toz nozül sayesinde ses üstü hızlara ulaştırılır. Toz besleme ünitesi tabancaya toz toz beslemesi yapan kısımdır, tabanca ise, toz ve gazın birleştiği ve söz konusu karışımı nozüle ileten kısımdır. Şekil 3.3.'de Laval tipi (daralan-genişleyen) nozülün şematik gösterimi verilmiştir[57].



Şekil 3.3: Laval tipi nozülün şematik gösterimi.

SDGP yönteminde, yüksek hızların gerekli olduğu durumlarda, gaz olarak havanın yanında helyum gibi molekül ağırlıkları oldukça düşük gazlar kullanılmaktadır. Azot ve hava ile yapılan çalışmalara nazaran helyumun iki kat daha hızlı olduğu belirtilmiştir. Bu da partiküllerin iki kat daha fazla hızlanması anlamına gelmektedir. Parçacığın kritik hızı SDGP tekniğinde çok önemlidir, belirli bir kritik hıza ulaşamayan partiküllerin altlık malzeme yüzeyine bağlanması beklenemez [57].

3.1. SDGP Kaplama Mekanizması Ve Parametreleri

Püskürtülen parçacıkların hızı düşük olduğunda partiküller altlık yüzeyine bağlanamamakta ve çarpıp geri dönmektedirler. Bu kritik parçacık hızı altında yapılan işlem yalnızca altlık malzeme yüzeyinin erozyonudur. Fakat bu değer kritik parçacık hızına ulaştığı ya da bu kritik değer aşıldığı zaman yüzeye bağlanma başlamakta ve kaplama oluşmaktadır. Kritik parçacık hızı değeri, püskürtülen parçacığa ve altlık malzemenin cinsine, parçacık sıcaklığı ve boyutuna, altlık malzeme yüzeyinin durumuna bağlı olarak değişmektedir.

SDGP yönteminde püskürtülen parçacığın altlığa bağlanması temas yüzey alanı, partiküllerin altlık yüzeyine çarpması sonucu altlık malzeme yüzeyinde oluşan kraterin derinlik-genişliği gibi geometrik parametrelerle beraber püskürtülen parçacıkların ve altlık malzemenin plastik şekil değiştirme kabiliyeti, akma direnci, basınç ve sıcaklık gibi termo mekanik değişkenler dahil birçok değişik faktöre bağlıdır. Bu parametreler partikül çarpma hızı ile doğrudan ilişkilidir [53].

Parçacıkların kaplanacak malzeme üzerindeki deformasyonu detaylı şekilde incelendiğinde, soğuk dinamik gaz püskürtme yöntemine dair; partiküllerin altlık malzeme yüzeyine 90°'lik açı ile çarptırılmasının püskütülmesinin ve nozül ile altlık

malzeme yüzeyi arasındaki mesafenin 15-20 mm gibi bir değerde tutulmasının gerektiği gibi önmlü sonuçlar elde edilmektedir [56].

Genişleme oranı; nozül geometrisinde ki en önemli noktadır ve nozülün çıkış alanının (A) nozülün minimum kesit alanına (boğaz, A^*) oranı olarak tanımlanmakta ve nozülün Mach sayısını belirlemektedir. Mach sayısı gazın akış hızının (V) o gazdaki ses hızına (c) oranıdır (Denklemler 3.1) [58].

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

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

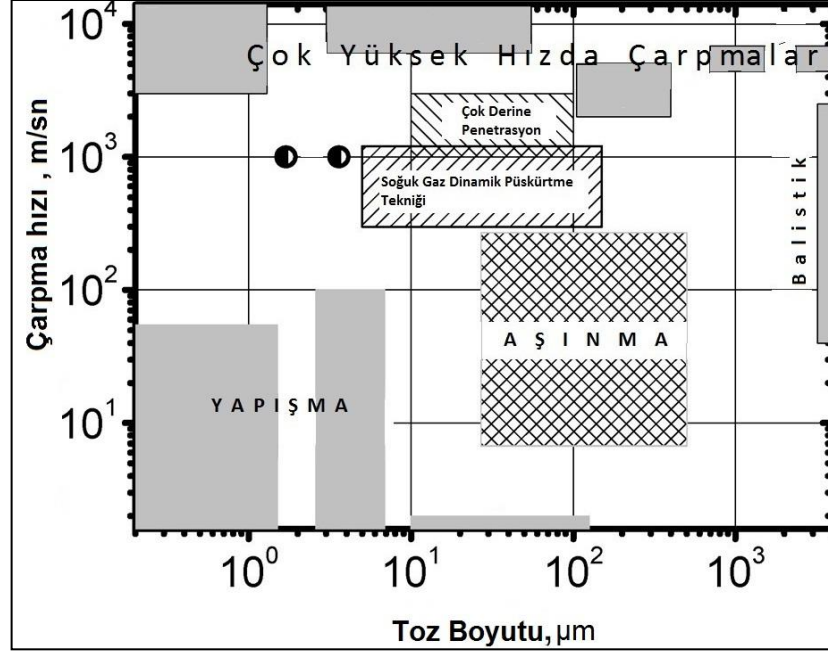
Genel olarak püskürtülen tozun boyutu, kullanılan gazın türü, sıcaklığı ve basıncı gibi diğer proses sabit tutulduğunda teorik olarak gaz akım hızının sürekli artmasına rağmen nozüldeki belli bir genişleme oranına kadar püskürtülen tozun hızının arttığı ve maksimum değere ulaştığı görülmüştür, bu genişleme oranı daha çok arttırıldığında ise püskürtülen tozun yavaşlamaya başladığı tespit edilmiştir [57].

Soğuk dinamik gaz püskürtme tekniğinde, ses üstü hızlara ulaştırılan gazlar, momentum transferi ile toz partiküllerin hızlandırılmasını sağlamaktadırlar. Denklem 3.1'den de görülebileceği gibi gazın molekül ağırlığı düşürüldüğünde ve/veya öz ısı oranı (γ) arttırıldığında daha yüksek gaz akış hızları elde edilebilmektedir. Soğuk dinamik gaz püskürtme yönteminde kullanılan gazın reaktif olmaması püskürtülecek tozların oksitlenmesi gibi problemlerin önüne geçeceğinden ve bu yöntemde kaplama elde edebilmek için çok fazla gaz tüketileceğinden kullanılan gazın ekonomik olması gaz seçiminde önemli bir parametrelerdir.

Yüksek nozül giriş basıncı nozül boyunca yüksek basınç değerlerinin elde edilmesini ve nozül içi ile dışı arasında yüksek basınç farkının oluşmasını sağlamaktadır. Bu yüksek basınç farkı daha yüksek gaz akış hızının ve dolayısıyla yüksek püskürtme hızlarının elde edilmesine olanak tanımaktadır [59].

Püskürtülen tozların ağırlığını belirlediğinden, tozların boyutunun ve yoğunluğunun partiküllerin hızlanma davranışı üzerinde önemli etkileri vardır. Sabit çekim gücü altında ağır partiküller düşük hızlanma ivmesine ve düşük püskürtme hızına sahiptir bu nedenle küçük ve hafif partiküllerin yüksek çarpma hızına sahip olması beklenmektedir. Tozun hızlanma ivmesi tozun yoğunluğu ve çapının karekökü

ile ters orantılıdır. Şekil 3.4’de SDGP yönteminde toz boyutu ile çarpma hızının kaplama malzemesinin altlık üzerinde çarpması sırasında gerçekleşecek olan mekanizmaya etkisi gösterilmiştir [60].



Şekil 3.4: Toz boyutu ile çarpma hızının kaplama malzemesinin altlık üzerinde çarpması sırasında gerçekleşecek olan mekanizmaya etkisi.

3.2. SDGP Yöntemi, Avantaj ve Dezavantajları

Düşük sıcaklık ve yüksek parçacık hız parametreleri soğuk dinamik gaz püskürtme yönteminin diğer klasik kaplama yöntemlerinden en belirgin karakteristik farklarıdır. Bu yöntemi termal spreyyönteminden ayıran en önemli özellik kaplamanın; işlem sırasında katı hali bozulmayan küçük tane boyutlu partiküllerden oluşması ve difüzyondan bağımsız olarak gerçekleştirilmesidir. Kaplamanın düşük sıcaklıklarda üretilmesi, kaplama ve altlık malzemelerinin yüksek sıcaklığın neden olduğu zararlı etkilerden korunmasını sağlamakta ve birçok avantaj elde edilmektedir. Bu avantajlar, bu yöntemin birçok farklı endüstri kollarında geniş ölçekte değişik parçaların üretiminde ve onarımında kullanılmasını sağlamaktadır. Türbin kanatları, pistonlar, silindir ve valfler, piston segmanları, rulman parçaları, pompa ekipmanları, bağlantı elemanları, miller gibi parçalar örnek olarak gösterilebilir. Birçok farklı kaplama; mukavemet arttırmak, sertlik, aşınma ve korozyon direnci sağlamak, elektromanyetik ve ısı iletkenliği gibi istenen özelliklere göre oluşturulabilmektedir. Bu

faktörlerin en az birini sağlayan farklı tozlar karıştırılarak veya alaşımlandırılarak bu özelliklerin istenilen niteliklerde elde edilmesi mümkündür [61].

Soğuk dinamik gaz püskürtme yönteminde yüksek hızlı hava akışı içerisindeki katı parçacıklar altlık malzeme yüzeyine ilk defa ulaşır yüzeyi tamamen kaplandıktan sonra kendi içinde üniform bir şekilde birikmeye başlamaktadır. Bu durum da elde edilen kaplamanın üniform, az boşluklu bir yapıda, yoğun ve yüksek bağ mukavemetine sahip olmasını sağlamaktadır [56].

Prosesin düşük sıcaklıkta yapılmasının da birçok avantajı vardır. Bunlar; kaplama ve altlık malzemenin işlem sonrası özelliklerini koruması, ısıya duyarlı malzemelerin kaplanabilmesi, istenmeyen faz ve oksidasyon oluşumunun olmaması, düşük kalıntı gerilme değerleridir. Yapışma püskürtülen tozların plastik deformasyonundan kaynaklandığından, yüksek sertlikte soğuk işlem görmüş bir yapı elde edilir. Kaplanacak malzemelerin yüzey hazırlama işlemleri kolaydır. Çok küçük (<5-10 μm) tane boyutlarında toz partiküller kaplanabilir, saçılan partiküller geri dönüş yapabilmektedir. Yüksek hızda ve yüksek verimli kaplamalar yapılabilmektedir.

Soğuk dinamik gaz püskürtme tekniği ile kompozit partiküller püskürtülebilirken, saf seramikler ve bazı metal alaşımları püskürtülemezler. İyi bir yapışma mukavemeti elde edebilmek için altlık malzemesinin sünekliği belirli bir değer üstünde olmamalıdır. Soğuk dinamik gaz püskürtme tekniğinde toz püskürtme tabancasının sadece gördüğü yerleri kaplaması nedeniyle karmaşık şekilli parçaların kaplanması zordur [59]. Püskürtme tabancası manuel olduğundan, altlık ile tabanca arasındaki mesafe ve tabancanın yüzeyde gezdirilme hızı operatörün kontrolündedir. Bu ise, yapılan kaplamaların sabit şartlar altında, bütün yüzeyde aynı özellikte kaplama oluşturulabilmesini güçleştirmektedir.

4. TERMAL OKSİDASYON

Oksijene karşı kimyasal ilgisi yüksek olan metallerin yüzeyiyle hava etkileşime girmektedir. Bu etkileşim belirli bir süreçte gerçekleşmekte ve süreç sonunda metal yüzeyinde oksit tabakası meydana gelmektedir. Saf metal yüzeyi göz önüne alındığında oksit tabakasının dönüşümü 4 basamağa ayrılır;

- Yüzeye oksijenin adsorbsiyonu,
- Oksijenin çekirdeklenmesi,
- Çekirdeğin yanal büyümesi,
- Kompakt oksijen tabakasının oluşumu.

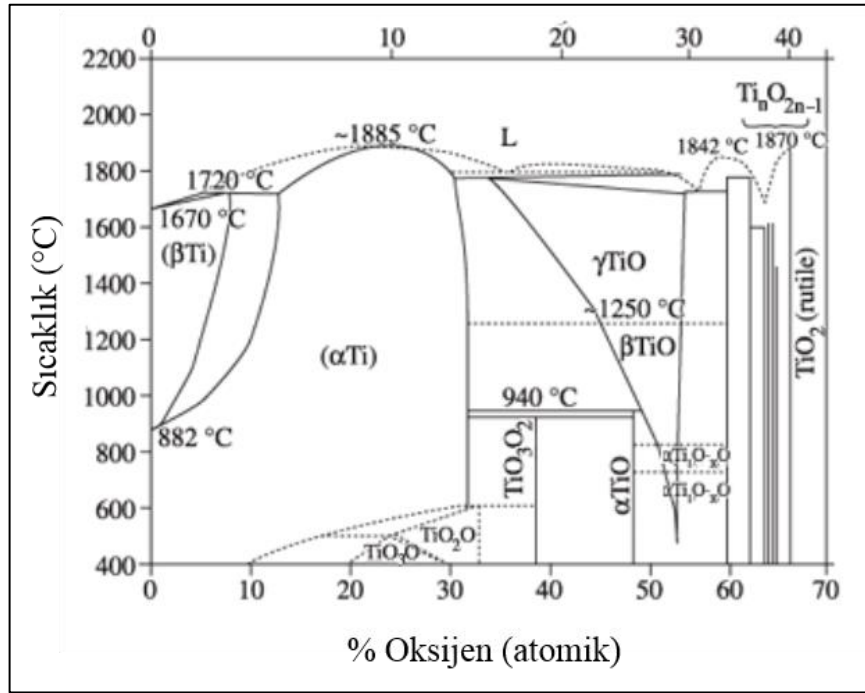
Çekirdeğin yanal büyümesi tamamlandığı zaman, metal yüzeyi tamamıyla ince oksit film ile kaplanmaktadır. İnce oksit tabakası metal yüzeyinde oluştuktan sonra daha da büyümesi oksit tabakası boyunca kütle transferiyle kontrol edilmektedir. Termal oksidasyon işleminde amaç oksit tabakasının kalınlığında artış meydana getirmek ve hedeflenen oksit fazlarını oluşturmak için oksidasyon işleminin oda sıcaklığından daha yüksek değerlerde gerçekleştirilmesidir [16]. Termal oksidasyon, oksijenin altlık içerisine difüzyonunun bir sonucu olan göreceli olarak sert oksijen difüzyon zonuyla desteklenmiş sert, kimyasal ve mekanik olarak kararlı, kalın ve kompakt en dıştaki TiO_2 tabakası meydana getiren termokimyasal bir yüzey sertleştirme işlemidir [8].

4.1. Titanyumun Termal Oksidasyonu

Titanyumun zayıf tribolojik özellikleri çoğu endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanımını sınırlamaktadır [55]. Farklı metotlar kullanılarak yüzey özelliklerini değiştirmeye ve bu sayede zayıf olan tribolojik özellikleri geliştirmeye yönelik araştırmalar yapılmaktadır. Özellikle Titanyumun C, O ve N'a karşı yüksek reaktifliğini kullanarak difüzyon tabanlı işlemler sayesinde yüzey özelliklerini değiştirmek mümkündür [62]. Titanyumun oksijenle afinitesinin yüksek olması nedeniyle, normal atmosferik şartlarda oda sıcaklığında bile yüzeyde ince bir oksit tabaka oluşmaktadır. Genellikle çok düşük kalınlıklara sahip olan bu oksit tabakası yüzeyde gelişebilecek reaksiyonlara karşı titanyum metalini korur. Doğal oksit

filminin yoğun ve kararlı yapısına ve metali çoğu ortama karşı korumasına rağmen, çok incedir (5-10 nm kalınlığında) ve insan vücudu gibi bazı ortam şartları oksit filminin kararlılığını değiştirmektedir [63].

Titanyum yüzeyinde kalın oksit tabakası oluşumunu sağlamak için birçok metot kullanılmaktadır. Anodik oksidasyon, mikro-ark oksidasyon, iyon implantasyonu, termal oksidasyon bunlardandır [64]. Titanyumun farklı bileşiklerde oksitleri mevcuttur. Bunlar; TiO , TiO_2 , Ti_2O_3 , Ti_3O , Ti_3O_5 şeklindedir. Fakat bu oksitler içinde en kararlı olanı TiO_2 'dir. TiO_2 üç farklı kristalin yapıda bulunmaktadır. Bunlar; tetragonal kristal yapıda olan rutil ve anataz, ortorombik kristal yapıda olan brokittir. Bu oksitler içerisinde rutil en kararlı oksit olarak bilinmektedir [65]. Şekil 4.1'de titanyum-oksijen faz diyagramı verilmiştir [66].

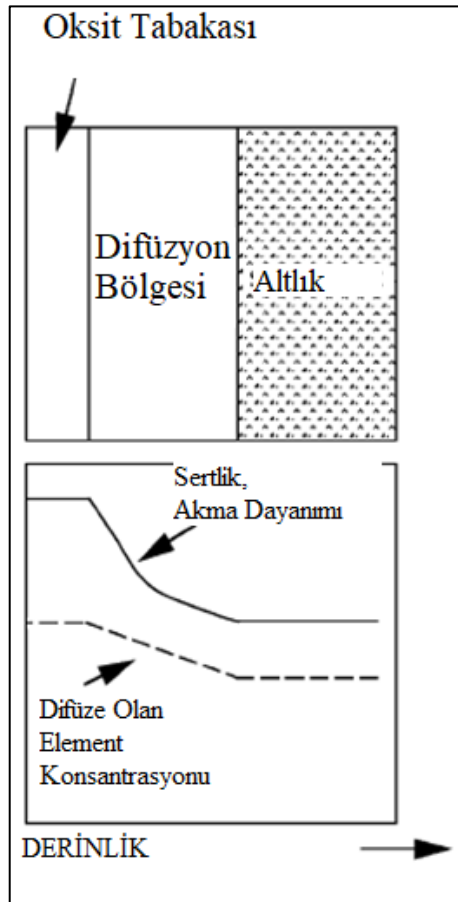


Şekil 4.1: Titanyum-Oksijen Faz Diyagramı.

Sıcaklık ve zaman, iyi bir aşınma ve korozyon direnç kombinasyonuna sahip başarılı bir TiO_2 tabakasının imalatında termal oksidasyon işleminin ana parametreleridir. Daha yüksek sıcaklıklar ($700^{\circ}C$ 'nin üzerinde) ve daha uzun süreler oksitin kaplamadan ayrılmasına neden olurken, düşük sıcaklıklar ($400^{\circ}C$ 'nin altında) ve daha kısa süreler, aşınma ve korozyon için yetersiz kalınlığa sahip oksit tabakaları oluştururlar. Bu bakımdan, korozyon ve korozyon aşınma direncinin üstün kombinasyonu, normal atmosfer koşullarında 60 saat boyunca $600^{\circ}C$ 'de termal

oksidasyondan sonra elde edilmiştir. Bu termal oksidasyon parametreleri titanyum ve alaşımları için üstün aşınma-aşınma performansı sağlamıştır.

200°C 'nin üzerinde bir sıcaklık değerine çıkıldığında oksit tabakasının kalınlığı ciddi artış göstermektedir. Oksijen difüzyon bölgesi 400°C'nin üzerindeki sıcaklıkta oluşmaktadır. 600°C'nin üzerinde ise artan oksidasyon oranı daha kalın fakat kusurlu oksit tabakasının oluşmasına sebep olmakta ve oksijenin ana metale kolay nüfuziyetini sağlamaktadır. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen oksidasyon (800°C ve üzerinde) işlemi sırasında meydana gelen oksit tabakasından ayrılmalar ve kalın difüzyon tabakasının oluşması titanyum ve alaşımlarının yüksek sıcaklık performansını düşürmektedir [67]. Yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça yüzeydeki oksit tabakasının kalınlığı giderek büyüyerek ciddi değerlere ulaşır ve oksit tabakası amorf yapıdan kristalin yapıya dönüşür. Yüksek sıcaklıklarda, yüzeyde oluşan kalın oksit tabakasına ara yüzey bölgesinde oksijenin çözünmesi eşlik eder ve oksijen difüzyon bölgesi olarak adlandırılır [8].



Şekil 4.2: Oksijen difüzyon alanının sertliğinin ve oksijen konsantrasyonunun kaplama derinliği boyunca değişimi.

Oksijenin malzeme içerisine doğru olan difüzyonu sonucu yüzey altında oksijenin çözünmesi sert ve kırılgan oksijen difüzyon tabakasının oluşumuna sebep olur [67]. İşlem sıcaklığındaki artış oksidasyonu hızlandırır, böylece daha kalın oksit tabakasıyla beraber derin bir difüzyon tabakasının oluşması sağlanır [8]. Saf titanyum için metalle etkileşime giren oksijenin çok az kısmı dışta oluşan TiO_2 'nin oluşumuna katkıda bulunmasına rağmen oksijenin yarıdan fazlası difüzyon bölgesini oluşturur [16]. Şekil 4.2'de kaplama derinliği boyunca difüzyona bağlı oksijen konsantrasyonu ve sertlikteki değişim verilmiştir [68].

Termal oksidasyon işlemi sonunda numunelerin fırın içinde ya da fırın dışında ortam havasında soğumaya bırakılması elde edilen oksit tabakasının yapısını etkilemektedir. Yüksek sıcaklıklarda ($800^{\circ}C$ ve üzerinde) üretilen rutil oksit tabakasının hava ortamında hızlı soğumaya bırakılması sonucunda tabakada ayrılmalar meydana gelmektedir. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen oksidasyon işlemi sonrası fırın içerisinde yavaş soğutma işlemiyle belirgin biçimde termal gerilme birikimi azaldığı ve oksit tabakasıyla ana metalin uyumluluğunun düzenlendiği ifade edilmektedir [64].

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada ASTM F75 biyomedikal kobalt-krom alaşımının yüzeyi soğuk dinamik gaz püskürtme tekniği ile titanyum esaslı farklı oranlarda çinko içeren dört farklı toz bileşimi (ağ. %95Ti %5Al içeren baz kaplama, baz kaplamaya değişen -ağ. %2,5, %5, ve %10- oranlarda katılan çinko) ile kaplanmış daha sonra numuneler termal oksidasyon işlemine tabi tutularak yüzeydeki titanyumun oksidasyonu gerçekleştirilmiştir. Kaplama bileşimlerinde kullanılan titanyum yapıya biyoaktif bir yapı kazandırması, alüminyum soğuk dinamik gaz püskürtme işlemiyle titanyum esaslı kaplamanın altlığa tutunmasını sağlamak amaçlı kullanılmış iken, ağırlıkça değişen miktarlarda katılan (%2,5, %5 ve %10) çinko ise kaplamanın biyoaktivitesine ve antibakteriyelliğine yapacağı etki araştırılmak için kaplama bileşimine eklenmiştir. Üretilen numunelerin karakterizasyonu; X-ışınları analizleri, kesit ve yüzey mikroyapı incelemeleri, yüzey pürüzlülüğü ölçümleri, yüzey sertliği ölçümleri, kesit mikrosertlik ölçümleri, ıslatma açısı ölçümleri ile yapılmış, biyolojik performansı in-vitro biyoaktivite testleri ve anti-bakteriyellik testleri yapılarak araştırılmıştır.

5.1. Kullanılan Malzemeler

Çalışmada altlık malzemesi olarak kullanılan ASTM F75 kobalt-krom alaşımının bileşimi Tablo 5.1’ de verilmiştir. Kullanılan bu alaşım özellikle kalça implantlarında yaygın olarak kullanılan metalik esaslı malzemelerden biridir. ASTM F75 kobalt-krom alaşımı altlık malzemeler 8 mm çaplı çubuktan 3 mm kalınlıkta olacak şekilde kesilerek çıkartılmıştır. Numunelerin bir yüzeyi soğuk dinamik gaz püskürtme tekniği ile titanyum esaslı farklı oranlarda çinko içeren dört farklı toz bileşimi ile kaplanmıştır. Kaplama esnasında kullanılan tozlar ve saflık dereceleri Tablo 5.2’ de verilmiştir.

Tablo 5.1: Kullanın ASTM 75 kobalt-krom alaşımının kimyasal analizi.

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

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

Titanyum	%99,5 saflıkta, -325 mesh, Alfa Aesar
Alüminyum	%99,5 saflıkta, -325 mesh, Alfa Aesar
Çinko	%97,5 saflıkta, ortalama 6-9 mikron, Alfa Aesar

5.2 Kaplama Üretim Aşamaları

Bu yüksek lisans tezi kapsamında, ASTM F75 kobalt krom alaşımından altlık malzemeler, soğuk dinamik gaz püskürtme yöntemi ile titanyum matrisli (farklı oranlarda çinko içeren) toz bileşimleri ile kaplanmıştır. Kaplanan numuneler, termal oksidasyon sonrası üniform bir oksit tabakası elde edebilmek ve oksidasyon öncesi ve sonrası yapısal değişimleri daha rahat bir şekilde gözlemleyebilmek amacıyla metalografik işleme tabi tutulmuştur. Metalografik olarak hazırlanan numuneler 600°C’de 60 saat bekletilerek termal oksidasyona maruz bırakılmışlardır.

5.2.1. Altlık Malzemelerin Hazırlanması

ASTM F75 kobalt-krom alaşımı 8 mm çaplı çubuktan 3 mm kalınlıkta olacak şekilde kesildikten sonra 240-400 grit zımparalanarak yüzeyleri soğuk dinamik gaz püskürtme tekniğine uygun hale getirilmiştir. Soğuk dinamik gaz püskürtme tekniğinde yüzeyde bir miktar pürüz bulunması kaplama tutunma davranışı yönünden avantaj sağlarken, numune hazırlama aşamasında yüzeye ayrıca bir ince zımparalama ve parlatma işlemi uygulanmasına gerek bırakmamaktadır.

5.2.2. Soğuk Dinamik Gaz Püskürtme

Hazırlanan altlık malzemeler soğuk dinamik gaz püskürtme tekniği kullanılarak Tablo 5.3’ deki toz bileşimleri ile kaplanmıştır. Kaplama yapılan cihaz Şekil 5.1’de görülmektedir. Kullanılan soğuk dinamik gaz püskürtme parametreleri ise Tablo 5.4’de gösterilmiştir.

Tablo 5.3: Soğuk dinamik püskürtme yönteminde kullanılan gaz toz bileşimleri.

Kaplama No	Kaplama Bileşimleri (Ağırlıkça %)		
	Ti	Al	Zn
1	95	5	-
2	92,5	5	2,5
3	90	5	5
4	85	5	10

Tablo 5.4: Titanyum esaslı kompozit kaplamaların üretilmesinde kullanılan soğuk dinamik gaz püskürtme yöntemi proses parametreleri.

Kaplama hızı	1 mm/sn
Paso Sayısı	2
Pasolar Arası Mesafe	2 mm
Kullanılan Gaz	Hava
Gaz Basıncı	6 Bar



Şekil 5.1: Soğuk dinamik gaz püskürtme cihazı.

Soğuk dinamik gaz püskürtme tekniğinde kaplama üretimi; tozların yüksek hızla püskürtülüp belirli bir plastik deformasyon sonucu altlık yüzeyine yapışmasına dayanmaktadır. Kullanılan altlık malzeme ASTM F75 kobalt-krom alaşımı üzerine saf titanyum kaplama yapabilmek için yüksek basınçlara ihtiyaç duyulmaktadır, mevcut şartlar ile bu yüksek basınç elde edilemediğinden, kaplamanın yüzeye tutunmasını sağlamak için, kaplama bileşimine deformasyon kabiliyeti yüksek bir metal olan alüminyum kütlece %5 oranında eklenmiştir. Kaplama üretiminde kullanılan toz bileşimleri (Tablo 5.3) hassas terazi yardımı ile hazırlanmış, toz besleme ünitesine

eklenmeden önce karıştırılarak toz karışımının mümkün olduğunda homojen dağılması sağlanmaya çalışılmıştır.

5.2.3. Termal Oksidasyon

Soğuk dinamik gaz püskürtme tekniği ile üretilen kaplamaların yüzeyleri standart metalografik numune hazırlama yöntemleri (sırası ile, 240, 400, 600, 800, 1200, 2500 grit zımpara) kullanılarak hazırlanmış ve nihai olarak 0.05 µm kolloidal silika yardımı ile parlatılmıştır. Termal oksidasyon öncesi ve sonrası yüzey pürüzlülüğündeki değişimlerin daha hassas incelenebilmesi için kaplama yüzeyleri metalografik olarak hazırlanmıştır. Ayrıca parlatılan yüzeyde oksit tabakasının daha homojen oluşacak olması görüntülenmesini kolaylaştırabilmektedir. Bütün bu ön hazırlık işlemlerinden sonra numuneler hava ortamı elektrik dirençli Nabertherm marka fırında, 600°C (fırın bu sıcaklığa dakikada 5°C sıcaklık artışı ile çıkarılmıştır.) sıcaklıkta 60 saat bekletilmiştir. 60 saat sonunda fırın sıcaklığı kontrollü bir şekilde oda sıcaklığına düşürülerek kobalt-krom alaşımı ve titanyum esaslı kaplama malzeme arasındaki termal genleşme katsayısı farkından oluşacak termal gerilmeler minimuma indirilmeye çalışılmıştır. Fırından çıkarılan numuneler alkol yardımı ile temizlenmiş karakterizasyon işlemlerine hazır hale getirilmiştir.

5.3. Kaplama Karakterizasyonu

Termal oksidasyona tabi tutulan ve tutulmayan numunelere, oksidasyon sonrası oluşan kararlı oksit tabakasının malzeme özelliklerine etkisini görebilmek adına; X ışınları analizi, kesit ve yüzey mikroyapı incelemeleri, yüzey pürüzlülük ölçümleri, yüzey ve kesit mikrosertlik ölçümleri ve ıslatma açısı ölçümleri gibi karakterizasyon işlemleri uygulanmıştır.

5.3.1. X-Işınları Analizleri

Termal oksidasyondan önce ve sonra kaplamaların X-ışınları analizi GBC, MMA027 cihazında CuK α tüp kullanılarak 20°-80° arasında 2°/dak. hız ile gerçekleştirilmiştir.

5.3.2. Kesit Mikroyapı İncelemeleri

Titanyum esaslı farklı oranlarda çinko eklentili numunelerin termal oksidasyon öncesi ve sonrası kesit mikroyapı incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Numuneler altlık malzeme-kaplama arayüzüne ve yüzeyde oluşan oksit tabakasına zarar vermemek için dik bir şekilde soğuk kalıba alınmış 240 mesh zımpara ile zımparalanmıştır. Kaba zımpara ile dik bir şekilde zımparalanıp yeterli kesit alanı elde edilen numuneler standart metalografik numune hazırlama yöntemleri ile hazırlanıp koloidal silika yardımı ile parlatılmıştır. Parlatılan numuneler, altlık malzeme ile kaplama arasındaki arayüzeyin detaylı olarak incelenmesi ve kaplamanın morfolojik yapısı (boşluklar vs.) hakkında bilgi edinmek amacı ile ve Philips XL 30 SFEG marka taramalı elektron mikroskobu altında incelenmiştir.

5.3.3. Yüzey Mikroyapı İncelemeleri

Termal oksidasyon uygulanmış farklı oranlarda çinko eklentili titanyum esaslı numunelere; kaplama bileşimine farklı oranlarda eklenen çinkonun termal oksidasyon sonrası (600°C 60 saat) numune yüzeyine etkilerini değerlendirmek amacıyla Philips XL 30 SFEG marka taramalı elektron mikroskobu altında yüzey mikroyapı incelemeleri yapılmış ve elementel EDX analizleri gerçekleştirilmiştir.

5.3.4. Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümleri

Yüzey pürüzlülük ölçümleri Park System XE-70E marka AFM cihazıyla 20µm x 20µm tarama alanında, tarama hızı 0,8Herz olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Soğuk dinamik gaz püskütme yöntemiyle elde edilen titanyum esaslı kaplamaların hepsi termal oksidasyon öncesi parlatma işlemine tabi tutulduğundan yüzey pürüzlülük değerleri aynıdır. Bu nedenle oksidasyon öncesine ait yalnızca bir numunede ölçüm yapılmıştır. Termal oksidasyon sonrası dört farklı bileşime sahip kaplamanın yüzey pürüzlülük ölçümleri yapılmıştır.

5.3.5. Yüzey Sertlik Ölçümleri

Termal oksidasyon sonrası baz kaplama ve %5 çinko içeren kaplamaların yüzeylerinde oluşan oksit tabakalarının sertlikleri 100 mN batma yükü kullanılarak

Vickers uçlu derinlik hassasiyetli mikro-nano sertlik (CSM depth sensing micro-nano hardness tester) cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

5.3.6. Mikro Sertlik Ölçümleri

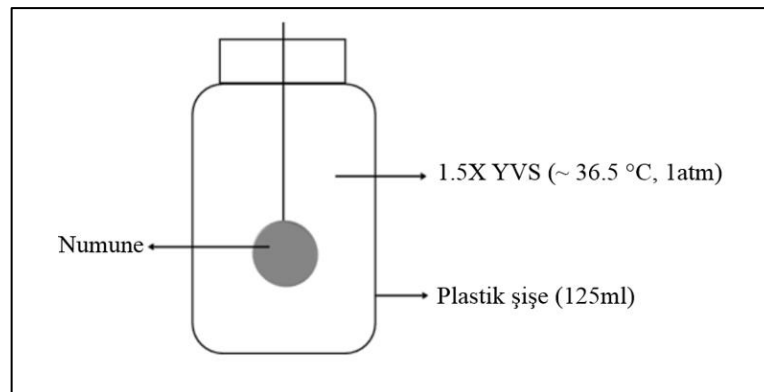
Farklı eklentili titanyum esaslı kaplamaların oksidasyon öncesi ve sonrası enine kesit sertlikleri 200 gr batma yükü kullanılarak, Vickers uçlu (Shimadzu Mikro sertlik cihazı) mikro-sertlik ölçüm cihazında gerçekleştirilmiştir. Kesitte beş farklı yerden alınan ölçümlerin ortalaması ve standart sapmaları hesaplanmıştır.

5.3.7. Islatma Açısı Ölçümleri

Islatma açılarının belirlenmesinde KSV CAM200 optik ölçüm cihazı kullanılmıştır. Kaplamaların üzerine 3 µl saf su damlatılıp, damla ile yüzey arasındaki açı ölçülmüş ve su damlasının kaplama yüzeyini ıslatma kabiliyeti belirlenmiştir.

5.4. In-vitro Biyoaktivite Testleri

Üretilen titanyum esaslı farklı oranlarda çinko eklentili çok katmanlı örnekler 1, 2, 3 ve 4 haftalık periyotlarda 36,5°C’ de bileşimi Tablo 5.5’de [69] verilen 1.5X konsantrasyonlu yapay vücut sıvısı (SBF) içerisinde asılı halde biyoaktivite testlerine tabi tutulmuşlar ve bu periyotlar sonrasında yüzeylerinde biriken yapılar Philips XL 30 SFEG marka taramalı elektron mikroskopunda incelenmiş ve elementel EDX analizleri yapılmıştır. Şekil 5.2’de in-vitro biyoaktivite testinin şematik görüntüsü verilmiştir.



Şekil 5.2: In-vitro yapay vücut sıvısı testi şematik görünümü.

Tablo 5.5: Taş yapay vücut sıvısı bileşimi.

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

5.5 Anti Bakteriyellik Testleri

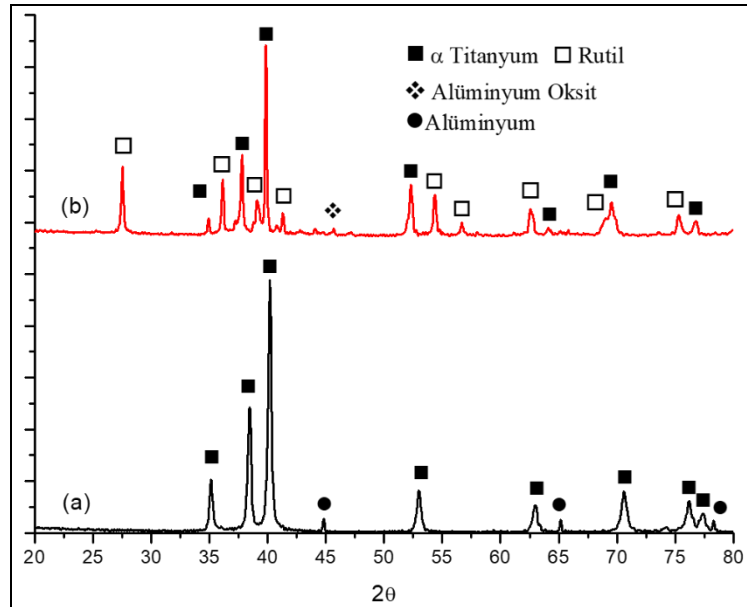
Termal oksidasyona uğramış farklı eklentili titanyum esaslı kaplamalar bileşimlerindeki farklı oranlarda çinkonun anti bakteriyellik etkisini değerlendirmek için disk difüzyon anti bakteriyellik testine tabi tutulmuştur. Disk difüzyon testinde, başlangıçta sayısı bilinen canlı bakteri uygun katı besiyerine (agar petri kaplarına) yayma yöntemiyle ekilip test malzemesi tam ortaya yerleştirilir. 24 saat 37°C’ de bekletilen bakteri kültürü için daha sonra test malzemesinin etrafında malzemenin antibakteriyel özelliğine bağlı olarak oluşturduğu hare (bakteri büyümeyen alan) gözlemlenir. Yapılan testlerde gram negatif grubunu temsilen *Escherichia coli* ATCC-25822 (*E.coli*) kullanılmıştır.

6. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

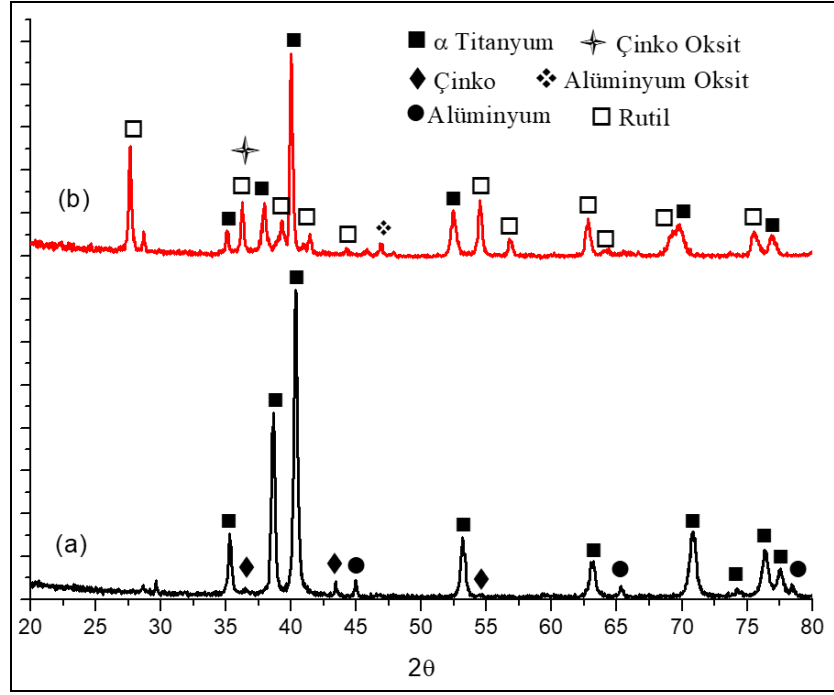
6.1. X-Işınlari Analizleri

Şekil 6.1-4' de numunelere termal oksidasyon öncesi ve sonrası uygulanan X-ışınları analizleri sonucunda elde edilen difraksiyon paternleri görülmektedir. Difraksiyon paternleri incelendiğinde termal oksidasyon öncesi tüm kaplamalarda analiz edilen ortak yapıların alfa titanyum ve alüminyum olduğu, çinko eklentili numunelerde de titanyum ve alüminyumun yanında çinko piklerinin de varlığı görülmektedir.

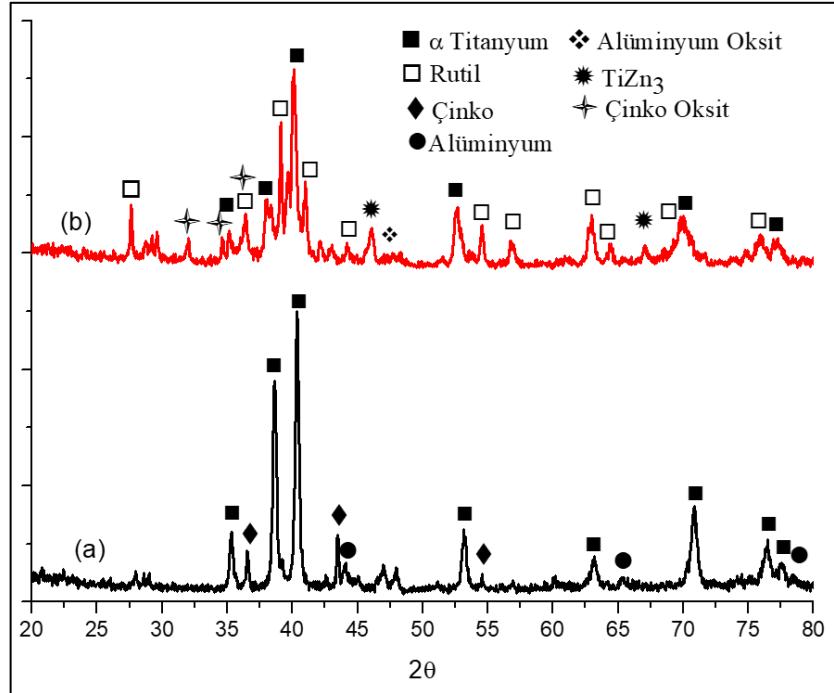
Termal oksidasyon sonrası X-ışınları analizleri paternlerinde ise tüm kaplamalarda görülen ortak yapılar rutil (TiO_2), alfa titanyum ve alümina (Al_2O_3)' dır. Termal oksidasyon sonrası X-ışınları analiz paternlerinde hala mevcut olan alfa titanyum pikleri yüzeydeki oksit tabakasının yalnızca 2-2,5 μm olmasından kaynaklı X-ışınlarının bu tabaka altına penetrasyonu sonucudur. Termal oksidasyon sonucunda titanyum, TiO_2 yapılarının en kararlısı olan rutile dönüşmüş, yapıda yarı kararlı anataz formuna rastlanmamıştır.



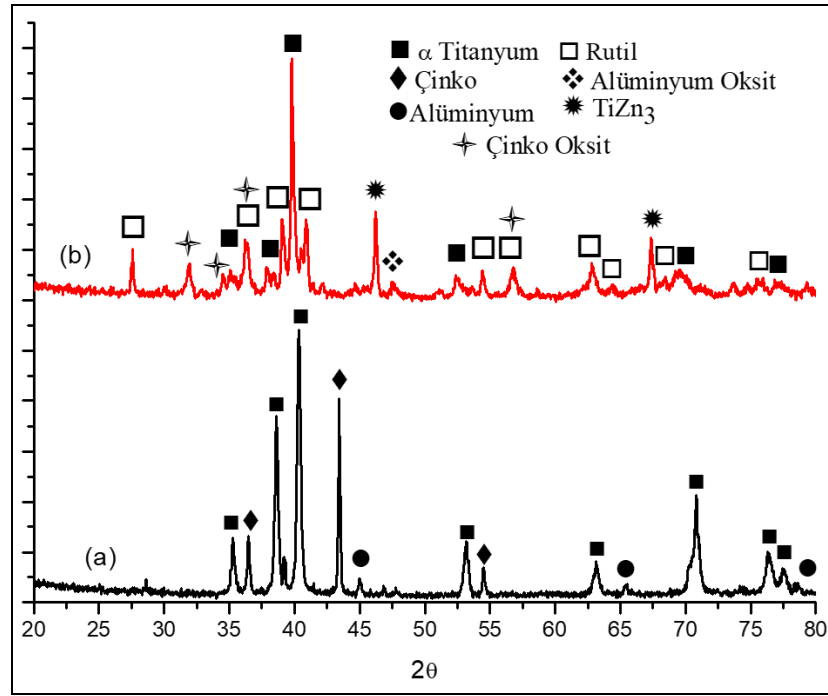
Şekil 6.1: Ti+%5Al bileşimli kaplamanın termal oksidasyon a) öncesi ve b) sonrası X-ışınları difraksiyon paternleri.



Şekil 6.2: Ti+%5Al+%2,5Zn bileşimli kaplamanın termal oksidasyon a) öncesi ve b) sonrası X-ışınları difraksiyon paternleri.



Şekil 6.3: Ti+%5Al+%5Zn bileşimli kaplamanın termal oksidasyon a) öncesi ve b) sonrası X-ışınları difraksiyon paternleri.



Şekil 6.4: Ti+%5Al+%10Zn bileşimli kaplamanın termal oksidasyon a) öncesi ve b) sonrası X-ışınları difraksiyon paternleri.

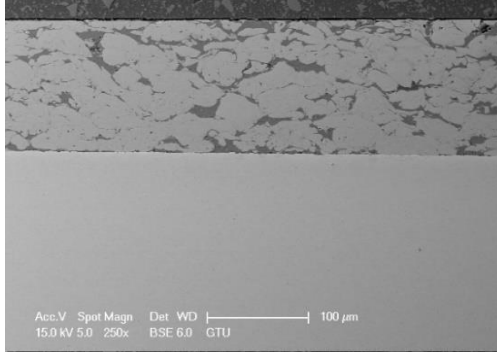
Şekil 6.2-4’den de görülebileceği gibi termal oksidasyon sonrası çinko eklentili numunelerin X-ışını analizlerinde çinko oranına bağlı olarak çinko oksite ve TiZn_3 intermetaliğine rastlanmaktadır. Titanyum içerisinde çözünürlüğü olmayan çinkonun yapıda TiZn_3 intermetaliğini oluşturduğu düşünülmektedir.

6.2. Kesit Mikroyapı İncelemeleri

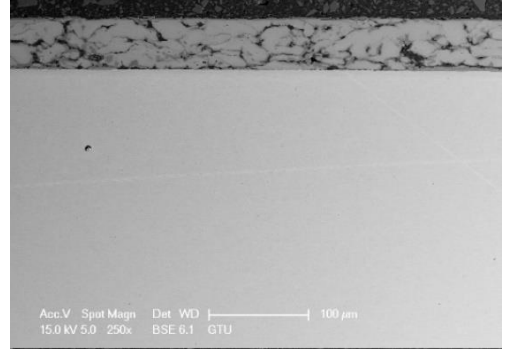
Şekil 6.5’ de ASTM F75 kobalt-krom alaşımı üzerine kaplanan titanyum esaslı farklı oranlarda çinko içeren dört kaplamanın termal oksidasyondan önce ve sonra çekilen elektron mikroskobu fotoğrafları görülmektedir. Kesit fotoğrafları kaplamaların kalınlıklarına göre, kaplama-altlık malzeme arayüzeylerini ve yüzeyde oluşan oksit yapısını aynı anda görebilmek için 120x ve 250x, büyütme oranlarında alınmıştır.

Fotoğraflar kaplama kalınlıkları göz önüne alınarak incelendiğinde çinko oranı arttıkça kaplamaların kalınlıklarının azaldığı, çinko oranı ile kaplama kalınlığı arasında ters bir orantı olduğu görülmektedir.

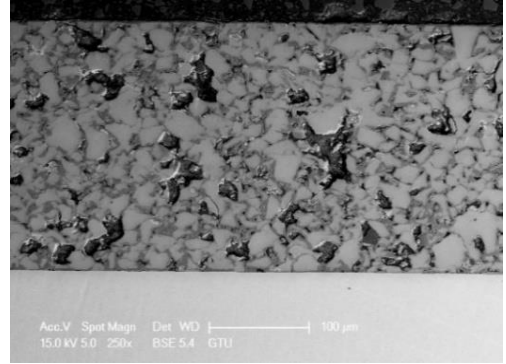
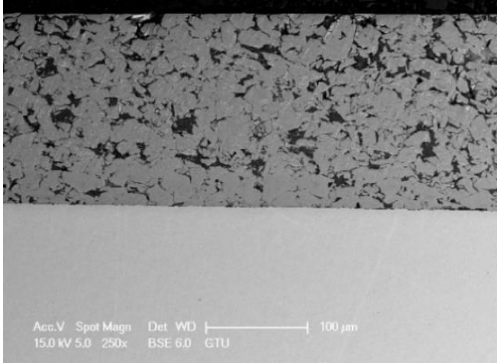
Termal Oksidasyon Öncesi



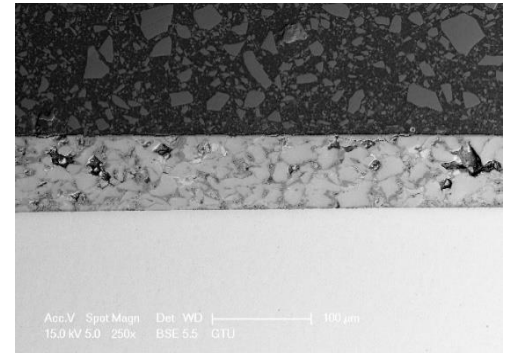
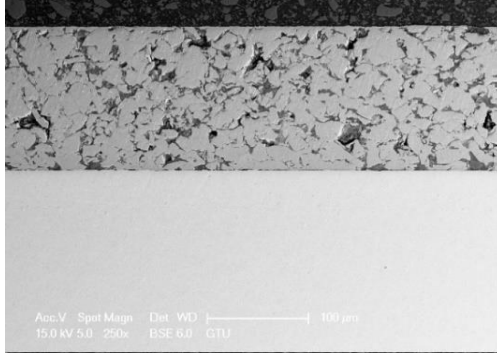
Termal Oksidasyon Sonrası



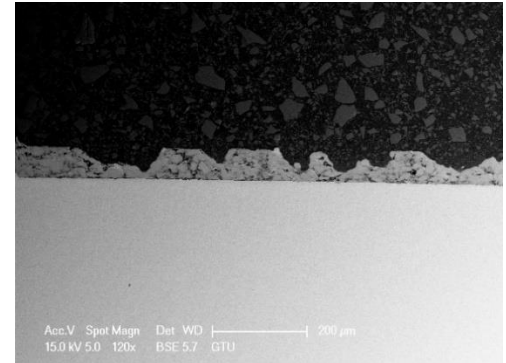
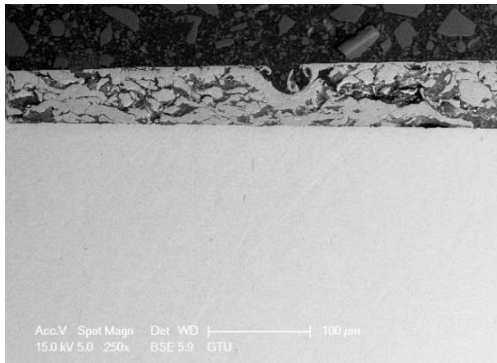
Ti+%5Al



Ti+%5Al+%2,5Zn



Ti+%5Al+%5Zn



Ti+%5Al+%10Zn

Şekil 6.5: Farklı toz bileşimleri püskürtülerek elde edilen titanyum esaslı kaplamaların termal oksidasyon öncesi ve sonrası kesit mikroyapı SEM fotoğrafları.

Özellikle yapılan çalışmalarda %10 çinko içeren toz karışımı püskürtülerek elde edilen kaplamanın verimliliğinde ciddi düşüşler olduğu ve kaplamanın yüzeye yakın bölgelerinde lokal boşlukların olduğu gözlenmiştir

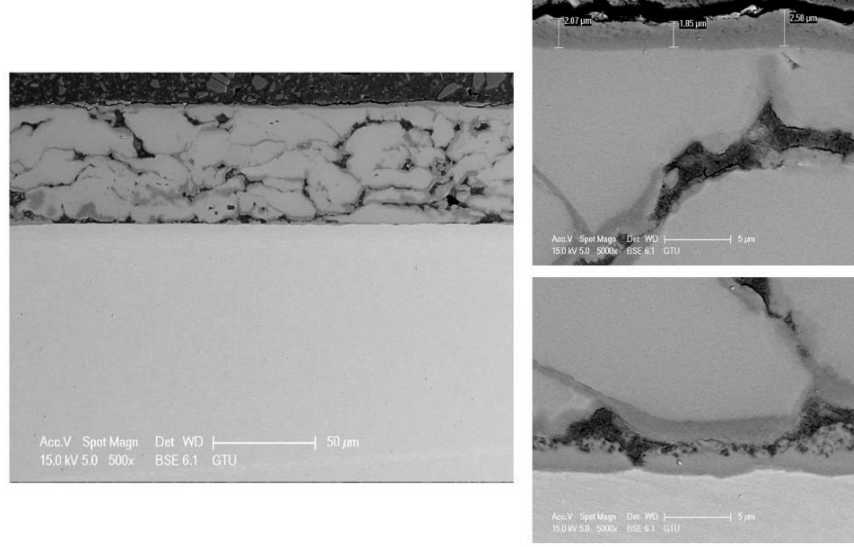
Kaplama morfolojleri incelendiğinde bütün kaplama türlerinin farklı miktarlarda olsa da porozite içerdiği görülmektedir. Baz kaplamaya oranla çinko içeren kaplamaların yoğunluğunun daha iyi olduğu görülmüştür, bunun nedeninin yapıya eklenen çinkonun, yapıdaki boşlukları doldurması olduğu düşünülmektedir. Ancak belirtildiği gibi özellikle %10 çinko içeren kaplamaların verimliliğinde ciddi olumsuzluklar mevcuttur. Termal oksidasyon sırasında çıkılan 600°C sıcaklığın çinkonun ergime noktası üzerinde olması, çinkonun bir miktar sıvı faza geçerek yüzeyde lokal olarak birikmesine yol açmıştır.

Oksidasyon sonrası kesit numunelerinin ayrıntılı taramalı elektron mikroskobu fotoğrafları (Şekil 6.6) incelendiğinde yüzeyde yaklaşık 2-2,5 µm kalınlığında bir oksit tabakası olduğu görülmektedir. Oluşan bu oksit tabakasının bazı bölgelerde çatlamış ve yüzeyden ayrılmış olmasının nedeninin bu bölgelerde titanyum ve titanyum dioksit tabakası arasındaki termal genleşme katsayısı farkından dolayı oluşan termal gerilmelerin oksit tabakasındaki bahsi geçen çatlama ve ayrılmalara yol açması olduğu düşünülmektedir. Oksit tabakasında meydana gelen çatlama ve ayrılmaların diğer bir sebebinin ise kesit incelemeleri için numunenin metalografik olarak hazırlanması esnasında maruz kaldığı mekanik zorlanma olabileceği değerlendirilmiştir. Şekil 6.6 detaylı incelendiğinde kaplama bileşimlerindeki değişen çinko oranının oluşan oksit tabakasının kalınlığına herhangi bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Bu da bölüm “6.1. X-Işımları Analizleri” ndeki bulgularla uyuşmaktadır. X-ışını analiz grafikleri ve oksidasyon sonrası titanyum esaslı kompozit kaplamaların nokta EDX analiz sonuçları incelendiğinde (Şekil 6.8, Şekil 6.10, Şekil 6.12, Şekil 6.14) incelendiğinde oluşan oksit tabakasının genel olarak rutilden meydana geldiği görülmektedir. Bu nedenle de en dıştaki oksit tabakasının kalınlığı değişen çinko miktarıyla ciddi bir değişim göstermemiştir.

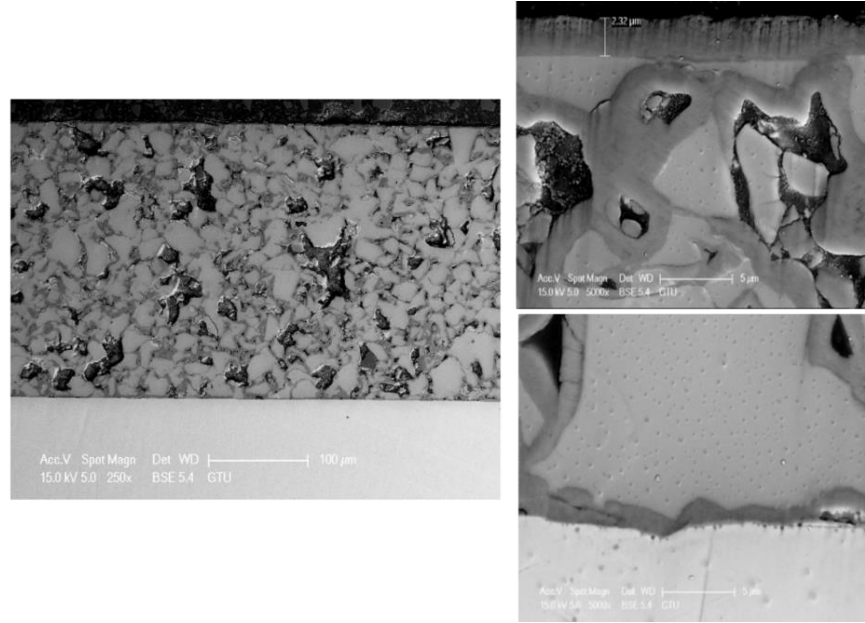
Titanyum matrisli kaplamalar ile ASTM F75 alaşımı arayüzeyi incelendiğinde kaplamanın yüzeye sıkı bir şekilde tutunduğu termal oksidasyon sırasındaki oluşan gerilmelerin kaplamada herhangi bir atmaya yol açmadığı görülmektedir.

Şekil 6.5 ve Şekil 6.6’den da görüleceği gibi bütün numunelerde termal oksidasyon sonrası oksit tabakasının hemen altından, altlık kaplama arayüzeyine kadar

bütün kaplamada oksijen difüzyon bölgeleri (açık gri titanyum fazlarını çevreleyen koyu gri şeritler) görülmektedir.

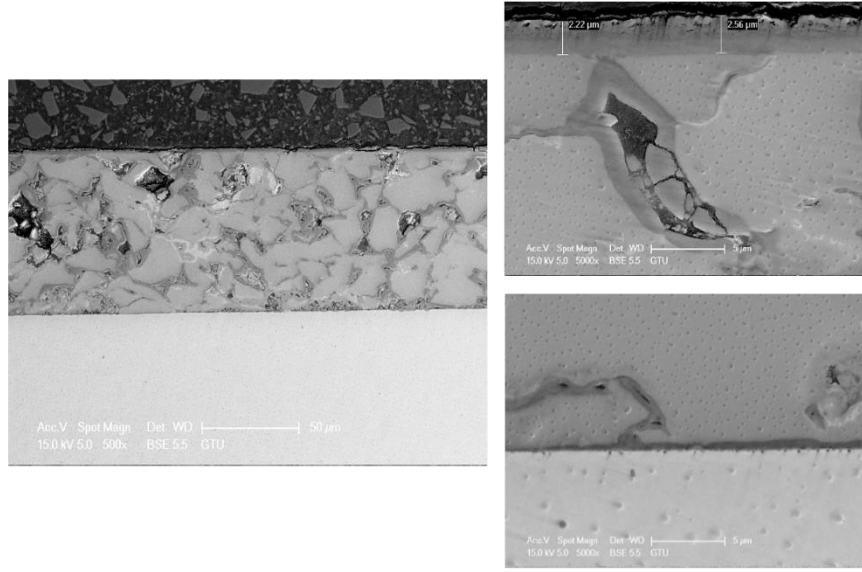


Ti+%5Al,

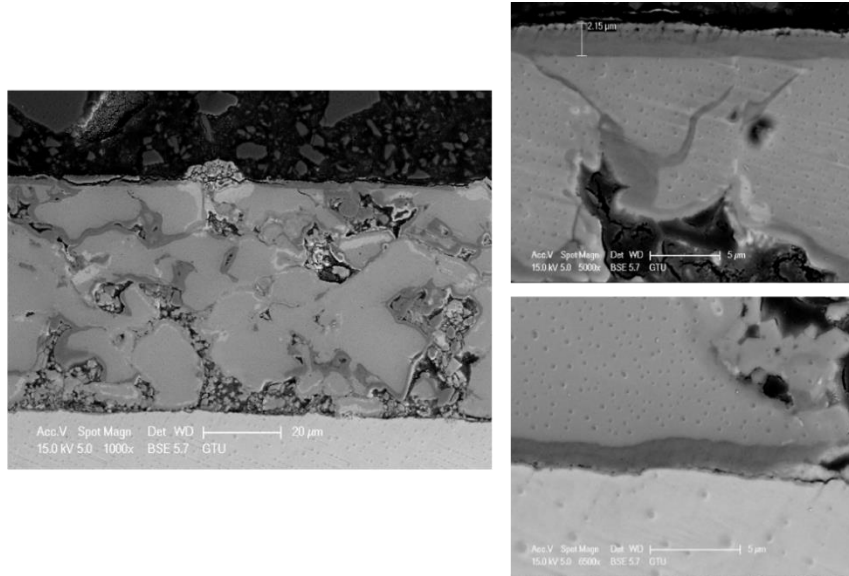


Ti+%5Al+%2,5Zn,

Şekil 6.6: Farklı toz bileşimleri püskürtülerek elde edilen ve 600°C’ de 60 saat süreyle termal oksidasyon işlemine tabi tutulan titanyum esaslı kaplamaların kesit SEM fotoğrafları.



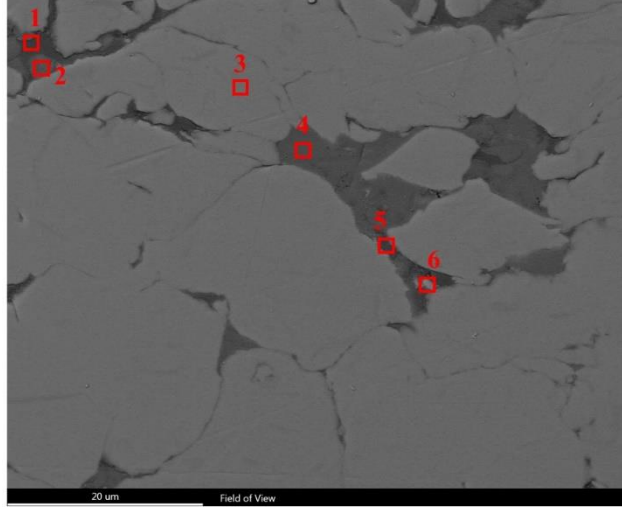
Ti+5Al+5Zn,



Ti+5Al+10Zn

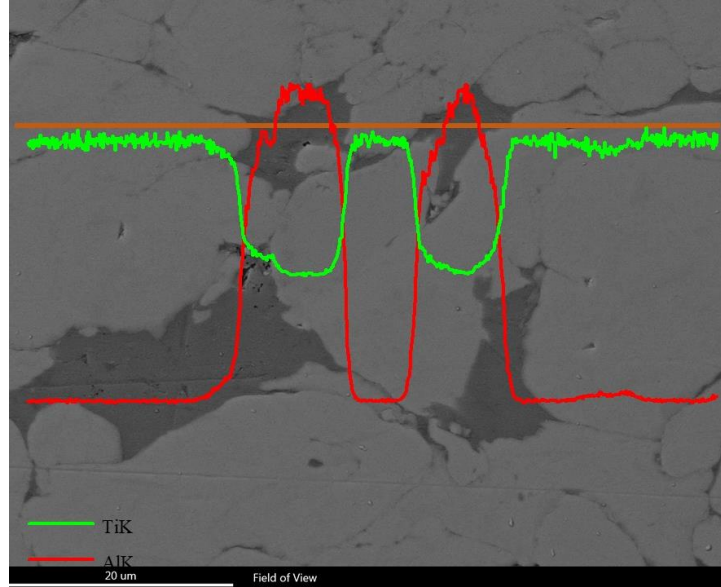
Şekil 6.6: Devam

Şekil 6.7’de baz toz karışımı içeren toz karışımı (%95Ti+%5Al) püskürtülerek altlık malzeme yüzeyinde oluşturulan kaplamanın termal oksidasyon öncesi enine kesitinden farklı bölgelerden alınan taramalı elektron mikroskop nokta ve çizgi EDX analiz sonuçları verilmiştir. Termal oksidasyon öncesi baz kaplamanın yapısı incelendiğinde titanyum matris içerisine eklenen alüminyumun, yapı içerisinde bazı bölgelerde kısmen yoğunlaştığı görülürken genel olarak titanyum matris yapısı içerisinde homojen bir dağılım gösterdiği belirlenmiştir.



Atomik %		
No	Ti	Al
1	35,9	64,1
2	19,9	80,1
3	98,3	1,7
4	2,4	97,6
5	77,3	22,7
6	86,7	13,3

(a)

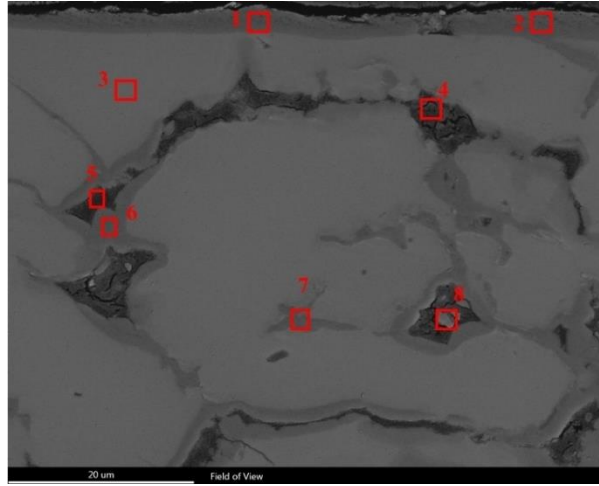


(b)

Şekil 6.7: Ti+%5Al toz bileşimi püskürtülerek elde edilen kaplamanın termal oksidasyon öncesi enine kesitinde; a) SEM fotoğrafları ve farklı bölgelerden alınan EDX elementel analiz sonuçları, b) çizgisel EDX elementel analiz sonuçları.

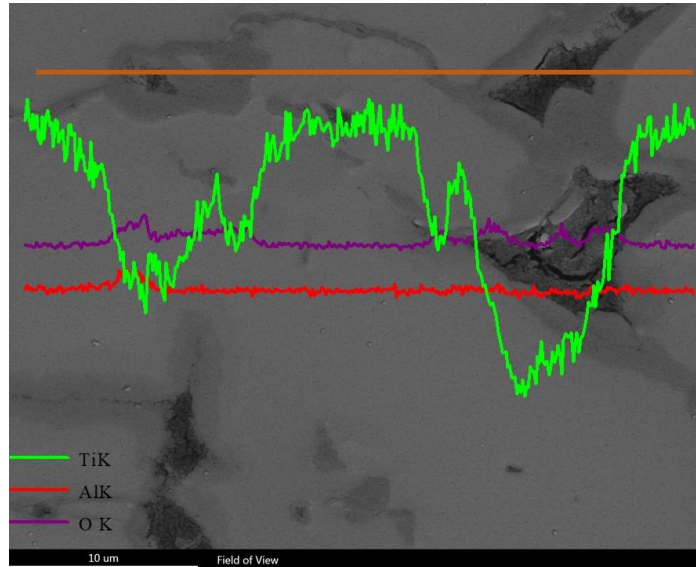
Şekil 6.8’de baz toz karışımı püskürtülerek altlık malzeme yüzeyinde oluşturulan kaplamanın termal oksidasyon sonrası enine kesitinden farklı bölgelerden alınan taramalı elektron mikroskop nokta ve çizgi EDX analiz sonuçları verilmiştir. Şekil 6.8’de verilen taramalı elektron mikroskop kesit mikro yapı fotoğraflarına göre baz kaplamanın iç yapısında gri ve açık gri renk tonlamalarına sahip bölgelerin termal oksidasyon işlemi sonrasında yapıda oluştuğu belirlenmiştir, termal oksidasyon öncesi ve sonrası kaplama bileşenlerinin yapıdaki dağılımının (titanyum, alüminyum, çinko ve oksijen elementleri açısından) belirlenmesine yönelik olarak taramalı elektron

mikroskopunda EDX analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.8a'da baz kaplamanın (Ti+%5Al) oksidasyon sonrası enine kesit taramalı elektron mikroskop görüntüsü üzerinde işaretlenen sıralamaya uygun olarak EDX nokta analizleri verilmiştir.



Atomik %			
No	Ti	Al	O
1	39,3	1,2	59,5
2	39,7	1,2	59,1
3	77,1	-	22,9
4	46,5	12,4	41,1
5	55,3	1,4	43,3
6	45,2	-	54,8
7	48,1	1,2	50,7
8	34,5	1,4	64,1

(a)



(b)

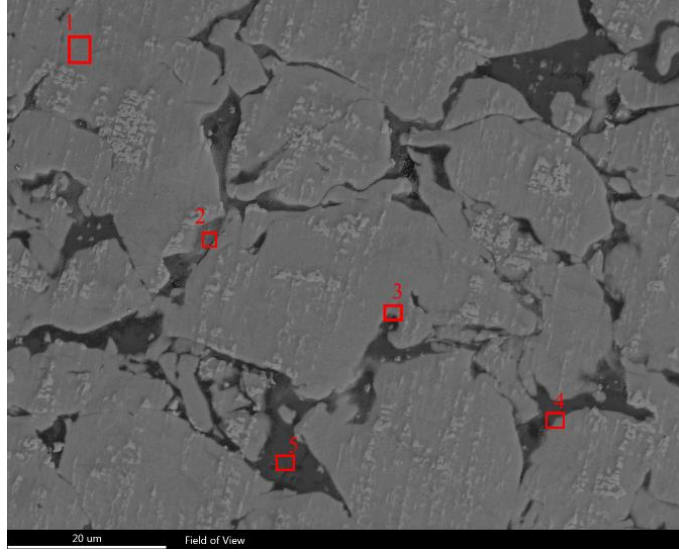
Şekil 6.8: Ti+%5Al toz bileşimi püskürtülerek elde edilen kaplamanın termal oksidasyon sonrası enine kesitinde; a) SEM fotoğrafları ve farklı bölgelerden alınan EDX elementel analiz sonuçları, b) çizgisel EDX elementel analiz sonuçları.

Şekil 6.8a'da 1 numara olarak taramalı elektron mikroskop enine kesit mikro yapı fotoğrafında kodlanan ve kaplamanın en dış yüzeyine ait bölgelerden (oksit katmanı) alınan nokta analiz sonuçlarına bakıldığında (1 ve 2); bu bölgenin titanyum ve oksijence zengin bir bölge olduğu görülmekle birlikte az miktarda alüminyumun da yapıda bulunduğunu göstermektedir. Bu sonuç XRD analizleri (Şekil 6.1) ile yüksek

bir uyumluluk göstermekte ve en dış yüzeyde termal oksidasyon işlemi esnasında titanyum ve alüminyumun hızlı bir şekilde oksijen ile reaksiyona girerek oksit katmanının oluşumunu sağladığını ortaya koymaktadır. Kaplama kesitinde görülen koyu ve açık gri tonlu bölgelerin elementel kompozisyonlarının belirlenmesi amacı yapılan nokta EDX analiz sonuçları değerlendirildiğinde, koyu renkli bölgelerde (4) titanyum, oksijen ve alüminyum tespit edilirken açık renkli bölgelerde (3 ve 6 nolu) titanyum ve oksijen varlığı tespit edilmiştir. Bu sonuçlar termal oksidasyon işlemi sırasında oksijenin difüzyon ile titanyum partiküllerinin iç bölgelerine kadar ilerleyebildiğini, alüminyumun ise titanyum partikül boyutuna bağlı olarak dış kısımda kaldığı ya da partikülün tamamına difüze olduğunu ortaya koymaktadır. Termal oksidasyon sonrası yapıda meydana gelen değişimlerin (termal oksidasyon sonrası oluşan parlak, gri ve koyu renkli bölgelerin) dana net olarak anlaşılabilmesi için detaylı çizgi analizleri yapılmıştır. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlara ait bir örnek Şekil 6.8b' de verilmiştir.

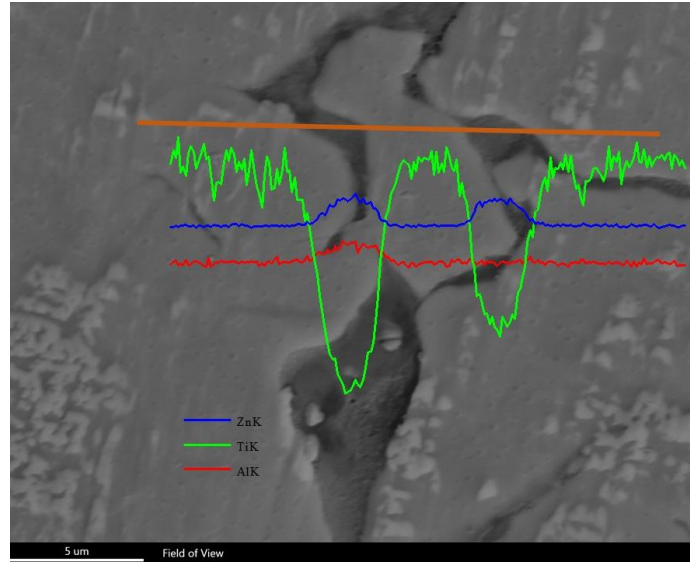
Titanyum partikülü boyunca yapılan çizgisel elementel EDX analizinde termal oksidasyon esnasında oksijenin ve alüminyumun titanyum içerisine yayınarak oksijen ve alüminyumca zengin bölgeler oluşturduğu (Şekil 6.8b.) görülmektedir. Yapılan bu analizler doğrultusunda koyu gri bölgelerin oksijence zenginleşmiş titanyum bölgeleri (Ti-O katı eriyik bölgeleri) olduğu diğer bölgelerde ise bu bölgeden farklı olarak oksijen içeriğinin düştüğü ve koyu bölgelerde alüminyum içeriğinin arttığı belirlenmiştir.

Şekil 6.9'da ağırlıkça %2,5Zn içeren toz karışımı püskürtülerek altlık malzeme yüzeyinde oluşturulan kaplamanın termal oksidasyon öncesi enine kesitinden; farklı bölgelerden alınan taramalı elektron mikroskop nokta ve çizgi EDX analiz sonuçları verilmiştir. Şekil 6.9 detaylı şekilde incelendiğinde titanyum matris içerisine eklenen alüminyum ve çinkonun, yapı içerisinde bazı bölgelerde kısmen yoğunlaştığı görülürken genel olarak titanyum matris yapısı içerisinde homojen bir dağılım gösterdiği görülmektedir. Yapılan analiz sonucunda tıpkı baz kaplama da olduğu gibi yapıdaki koyu bölgelerin (4 ve 5) alüminyumca zengin bölgeler olduğu, titanyum taneleri arasındaki daha açık bölgelerin (3) çinko bakımından zengin olduğu görülmüştür. Bu durum kaplamaya yapılan taramalı elektron mikroskop çizgi EDX analiz sonuçlarıyla da (Şekil 6.9b) ortaya konulmuştur.



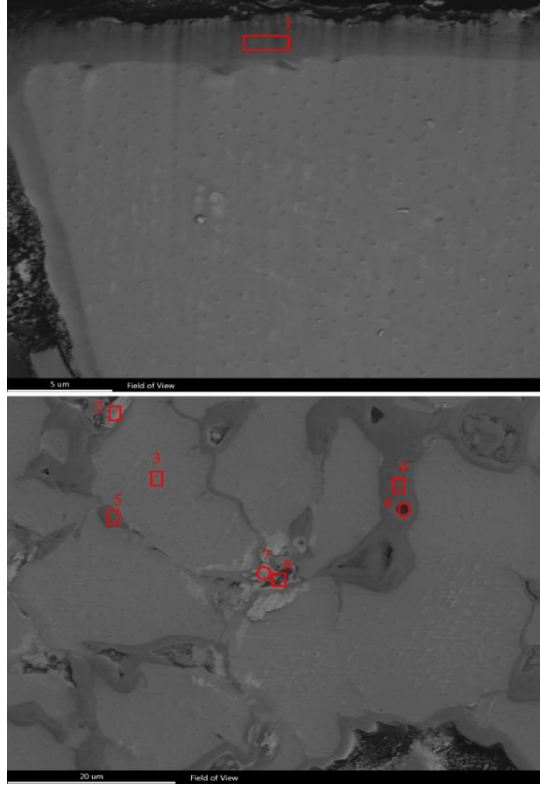
Atomik %			
No	Ti	Al	Zn
1	98,6	0,8	0,6
2	63,9	1,9	34,2
3	98,7	0,7	0,6
4	6,9	92,6	0,5
5	1,1	98,5	0,4

(a)



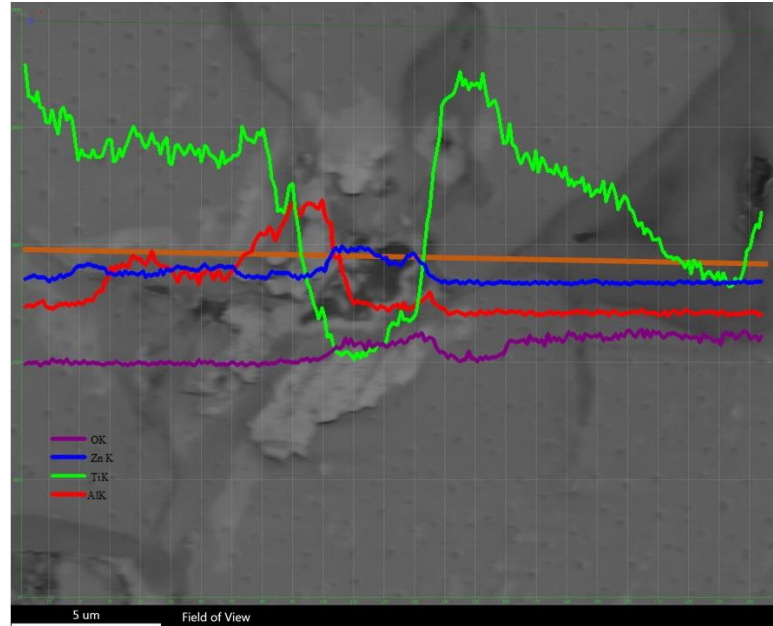
(b)

Şekil 6.9: Ti+5Al+2,5Zn toz bileşimi püskürtülerek elde edilen kaplamanın termal oksidasyon öncesi enine kesitinde; a) SEM fotoğrafları ve farklı bölgelerden alınan EDX elementel analiz sonuçları, b) çizgisel EDX elementel analiz sonuçları.



Atomik %				
No	Ti	Al	Zn	O
1	29,2	0,5	0,4	69,9
2	28,1	53,7	3,8	14,4
3	77,3	0,8	0,6	21,3
4	39,1	0,3	1,5	59,1
5	39,2	0,7	0,8	59,3
6	30,2	1,1	6,6	62,1
7	30,1	36,4	14,6	18,9
8	10,9	5,7	49,6	33,8

(a)



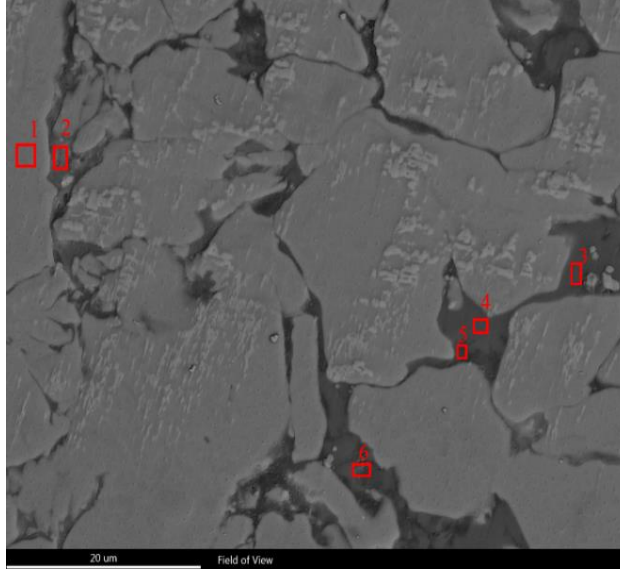
(b)

Şekil 6.10: Ti+%5Al+%2,5Zn toz bileşimi püskürtülerek elde edilen kaplamanın termal oksidasyon sonrası enine kesitinde; a) SEM fotoğrafları ve farklı bölgelerden alınan EDX elementel analiz sonuçları, b) çizgisel EDX elementel analiz sonuçları.

Şekil 6.10' da ağırlıkça %2,5Zn içeren kaplamanın oksidasyon sonrası enine kesit taramalı elektron mikroskop görüntüsü üzerinde işaretlenen sıralamaya uygun olarak EDX nokta analizleri verilmiştir. Şekil 6.10a'da 1 numara olarak taramalı

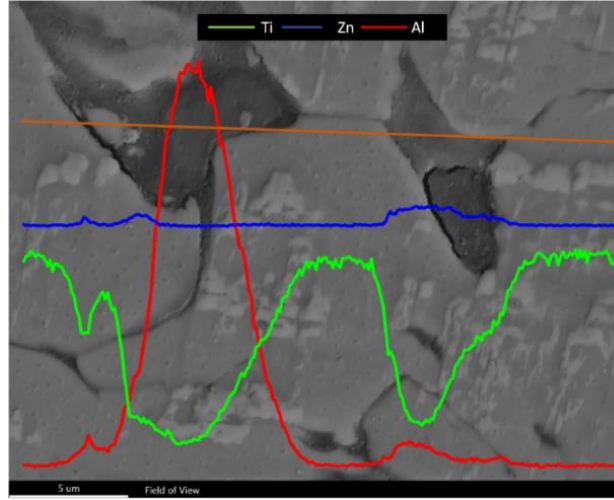
elektron mikroskop enine kesit mikro yapı fotoğrafında kodlanan ve kaplamanın en dış yüzeyine ait oksit katmanından alınan nokta analiz sonuçlarına bakıldığında; bu bölgenin, baz kaplamada olduğu gibi titanyum ve oksijence zengin bir bölge olduğu görülmekle birlikte az miktarda alüminyum ve çinkonun da yapıda bulunduğu görülmektedir. Kaplama kesitinde numaralandırılmış bütün noktalarda görülen oksijen varlığı, termal oksidasyon işlemi sırasında oksijenin difüzyon ile titanyum partiküllerinin iç bölgelerine kadar ilerleyebildiğini ortaya koymaktadır. Termal oksidasyon sonrası yapıda parlak, gri ve koyu renkli bölgeler oluşmuştur. Parlak bölgelerde (2 ve 7) yoğunlukla alüminyum olmak üzere titanyum, oksijen ve çinko görülürken, koyu gri bölgelerde (4 ve 5) genellikle titanyum ve oksijen tespit edilmiştir. En yoğun çinko 7 ve 8 nolu bölgelerde titanyum oksijen ve alüminyumla beraber gözlenmiştir. Termal oksidasyon sonrası yapıda meydana gelen değişimlerin (termal oksidasyon sonrası oluşan parlak, gri ve koyu renkli bölgelerin) daha net olarak anlaşılabilmesi için detaylı çizgi analizi yapılmıştır (Şekil 6.10b) Şekil 6.10b'den de görülebileceği gibi titanyum taneleri arasındaki parlak bölgelerde alüminyum miktarı yükselmekte iken daha içerilere gidildiğinde çinko miktarında bir artış gözlenmektedir. Termal oksidasyon sonrası incelenen örneklerin enine kesitlerinde gerçekleştirilen detaylı taramalı elektron mikroskop çalışmaları ve elementel EDX nokta ve çizgisel elementel EDX analizleri sonuçları ve yapıda bulunan bileşenlerin ikili denge diyagramları birlikte değerlendirildiğinde termal oksidasyon sırasında iç yapıda metalurjik reaksiyonların geliştiği düşünülmüştür.

Şekil 6.11'de termal oksidasyon öncesi %5 çinko içeren toz karışımı püskürtülerek oluşturulan kaplamanın yapısı incelendiğinde, Şekil 6.9'a benzer sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Titanyum matris içerisine eklenen alüminyum ve çinko, yapı içerisinde bazı bölgelerde kısmen yoğunlaşırken genel olarak titanyum matris yapısı içerisinde homojen bir dağılım göstermiştir. Yapılan analiz sonucunda tıpkı %2,5 çinko içeren titanyum esaslı kaplamada olduğu gibi, yapıdaki koyu bölgelerin (3, 4, 5 ve 6) alüminyumca zengin bölgeler olduğu, titanyum taneleri arasındaki daha açık bölgelerin (2) çinko bakımından zengin bölgeler olduğu görülmüştür. %5 Zn içeren toz karışımı ile elde edilen kaplamanın termal oksidasyon öncesi yapısına ait çizgisel analiz sonuçları Şekil 6.11b'de verilmiştir, Şekil 6.11b'den de görülebileceği gibi titanyum taneleri ile alüminyumca zengin olan bölgeler arasında çinko oranının yükseldiği görülmektedir.



Atomik %			
No	Ti	Al	Zn
1	98,3	0,6	1,1
2	21,6	11,2	67,2
3	8,9	90,8	0,3
4	1,3	98,2	0,5
5	17,5	74,2	8,3
6	11,2	87,7	1,1

(a)

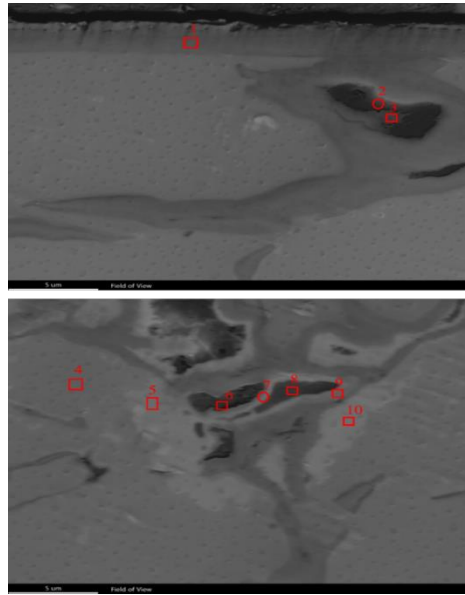


(b)

Şekil 6.11: Ti+%5Al+%5Zn toz bileşimi püskürtülerek elde edilen kaplamanın termal oksidasyon öncesi enine kesitinde; a) SEM fotoğrafları ve farklı bölgelerden alınan EDX elementel analiz sonuçları, b) çizgisel EDX elementel analiz sonuçları.

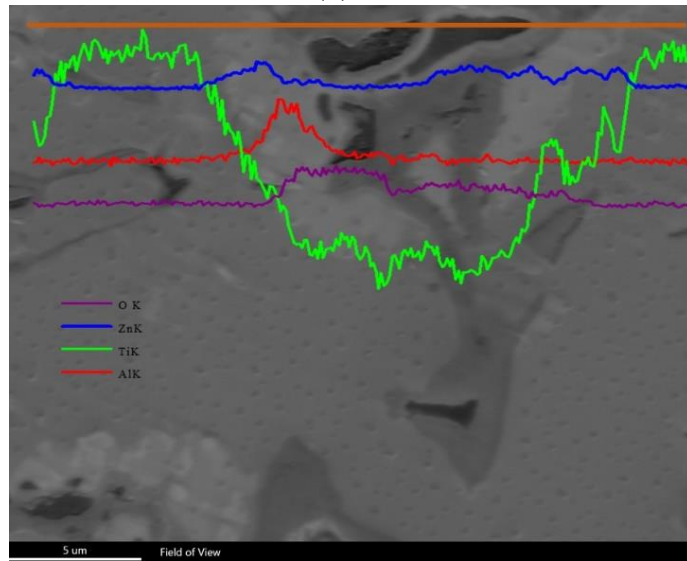
Şekil 6.12 'de ağırlıkça %5 çinko içeren toz karışımı püskürtülerek elde edilmiş kaplamanın termal oksidasyon sonrası enine kesitinde farklı bölgelerden alınan taramalı elektron mikroskop nokta ve çizgi EDX analiz sonuçları verilmiştir. Tıpkı baz kaplama ve %2,5 çinko içeren toz karışımıyla elde edilen kaplamada olduğu gibi %5 çinko içeren toz karışımıyla oluşturulan kaplamanın da yüzeyinde yaklaşık 2-2,5μm kalınlığında oksit tabakası meydana geldiği görülmüştür. Oluşan bu oksit tabakasının titanyum ve oksijence zengin olduğu ancak bir miktarda olsa alüminyum ve çinko içerdiği görülmektedir. Kaplama kesitinde numaralandırılmış bütün noktalarda

görülen oksijen varlığı, termal oksidasyon işlemi sırasında oksijenin difüzyon ile titanyum partiküllerinin iç bölgelerine kadar ilerleyebildiğini ortaya koymaktadır.



Atomik %				
No	Ti	Al	Zn	O
1	30,9	0,6	0,6	67,9
2	47,3	0,9	16,3	35,5
3	33,6	0,8	10,8	54,8
4	72,4	0,8	1,1	25,7
5	57,1	6,8	22,3	13,8
6	32,2	1,6	2,6	63,6
7	38,5	1,9	5,3	54,3
8	35,4	0,8	17,3	46,5
9	56,5	0,8	6,3	36,4
10	58,3	1,4	27,1	13,3

(a)

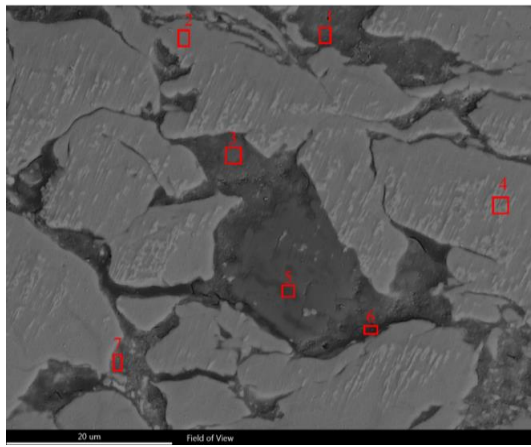


(b)

Şekil 6.12: Ti+%5Al+%5Zn kaplamanın termal oksidasyon sonrası enine kesitinde; a) SEM fotoğrafları ve farklı bölgelerden alınan EDX elementel analiz sonuçları, b) çizgisel EDX elementel analiz sonuçları.

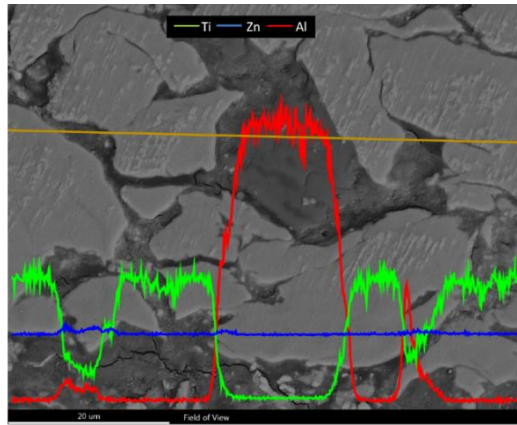
Termal oksidasyon sonrası yapıda oluşan parlak, gri ve koyu renkli bölgeler incelendiğinde; parlak bölgelerde (5 ve 10) yoğunlukla titanyum, çinko ve oksijene rastlanmıştır ancak 5 no'lu bölgede ciddi bir alüminyum varlığı tespit edilmiştir. En yoğun çinko 5 ve 10 nolu bölgelerde titanyum oksijen ve alüminyumla beraber

gözlenmiştir. 2 ve 3 nolu bölgelerde de yüksek oranlarda çinko, titanyum ve oksijenle birlikte bulunmaktadır. Şekil 6.12a’ da verilen nokta EDX analizlerinden de görülebileceği gibi kaplama kesitinde farklı fazlar mevcuttur. EDX analizleri, X ışını analizleriyle birlikte değerlendirildiğinde %5 çinko içeren kaplamanın termal oksidasyon sonrası yapısında metalurjik reaksiyonlar meydana geldiği ve $TiZn_3$ intermetalığının oluştuğu düşünülmektedir. Şekil 6.12b’de verilen çizgi analizi incelendiğinde beyaz renkli fazda çinko ve alüminyum yükselirken, çinko değerinin okunduğu koyu bölgede çinko titanyum ve oksijenle birlikte bulunmaktadır.



No	Atomik %		
	Ti	Al	Zn
1	3,9	71,9	24,2
2	97,1	1,3	1,6
3	4,3	92,8	2,9
4	95,5	1,9	2,6
5	0,6	97,8	1,6
6	10,8	72,8	16,4
7	16,7	22,7	60,6

(a)

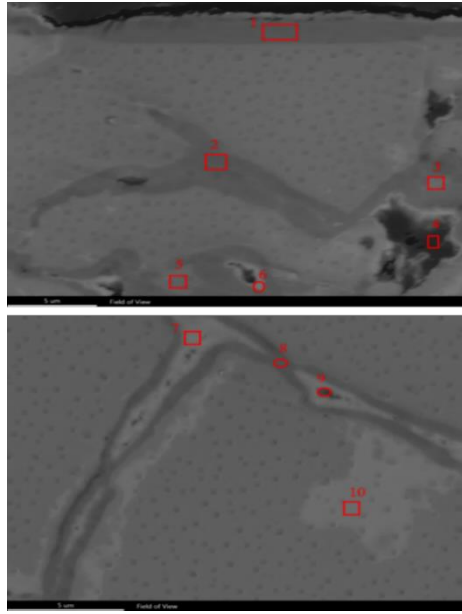


(b)

Şekil 6.13: Ti+%5Al+%10Zn toz bileşimi püskürtülerek elde edilen kaplamanın termal oksidasyon öncesi enine kesitinde; a) SEM fotoğrafları ve farklı bölgelerden alınan EDX elementel analiz sonuçları, b) çizgisel EDX elementel analiz sonuçları.

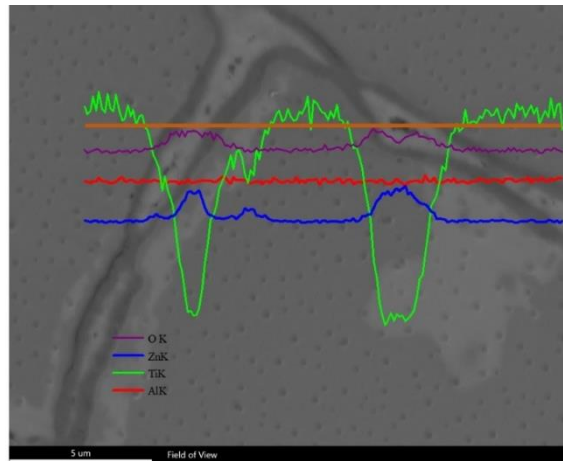
Şekil 6.13’de termal oksidasyon öncesi %10 çinko içeren toz karışımı püskürtülerek oluşturulan kaplamanın yapısı incelendiğinde, %2,5 ve %5 çinko içeren kaplamaların oksidasyon öncesi mikroyapısına benzer bir yapı elde edildiği görülmektedir. Titanyum matris içerisine eklenen alüminyum ve çinko, yapı içerisinde

bazı bölgelerde kısmen yoğunlaşırken genel olarak titanyum matris yapısı içerisinde homojen bir dağılım göstermiştir. Yapılan analiz sonucunda tıpkı termal oksidasyon öncesi diğer kaplamalarda olduğu gibi, yapıdaki koyu bölgelerin (1, 3, 5 ve 6) alüminyumca zengin bölgeler olduğu, titanyum taneleri arasındaki daha açık bölgelerin (7) çinko bakımından zengin bölgeler olduğu görülmüştür.



No	Atomik %			
	Ti	Al	Zn	O
1	34,6	0,9	0,8	63,7
2	41,7	0,8	0,7	56,8
3	52,9	1,1	7,1	38,9
4	34,1	2,7	48,4	14,8
5	65,6	1,8	1,5	31,1
6	15,1	3,1	44,2	37,6
7	4,1	3,2	57,9	34,8
8	45,2	0,3	1,3	53,2
9	16,8	1,9	52,9	28,4
10	59,7	1,3	26,6	12,4

(a)



(b)

Şekil 6.14: Ti+%5Al+%10Zn kaplamanın termal oksidasyon sonrası enine kesitinde; a) SEM fotoğrafları ve farklı bölgelerden alınan EDX elementel analiz sonuçları, b) çizgisel EDX elementel analiz sonuçları.

Şekil 6.14 ‘de ağırlıkça %10 çinko içeren toz karışımı püskürtülerek elde edilmiş kaplamanın termal oksidasyon sonrası enine kesitinde farklı bölgelerden alınan taramalı elektron mikroskop nokta ve çizgi EDX analiz sonuçları verilmiştir. Tıpkı

diğer bileşimlerdeki kaplamalarda olduğu gibi; %10 çinko içeren toz karışımıyla oluşturulan kaplamanın da yüzeyinde 2-2,5µm oksit tabakası mevcuttur. Bu oksit tabakasının titanyum ve oksijence zengin olduğu ancak bir miktarda olsa alüminyum ve çinko içerdiği EDX nokta analizinden açıkça görülmektedir. Bu durum da XRD analiz sonuçlarıyla paralellik göstermektedir ve oluşan oksit tabakasının yoğunlukla rutilden oluştuğunu kanıtlamaktadır. Kaplama kesitinde numaralandırılmış bütün noktalarda görülen oksijen varlığı, termal oksidasyon işlemi sırasında oksijenin difüzyon ile titanyum partiküllerinin iç bölgelerine kadar ilerleyebildiğini ortaya koymaktadır. Termal oksidasyon sonrası yapıda oluşan parlak, gri ve koyu renkli bölgeler incelendiğinde; parlak bölgelerde (6, 7 ve 10) ve titanyum taneleri arasındaki koyu bölgelerde (4 ve 9) çok yüksek oranlarda çinko tespit edilmiştir. Termal oksidasyon sonrası %10 çinko içeren kaplamaya yapılan elementel nokta ve çizgisel EDX analizleri ve X ışını analizleri birlikte değerlendirildiğinde titanyum ve çinko arasında metalurjik bir reaksiyon oluştuğu ve oluşan bu reaksiyonun $TiZn_3$ intermetalliğini oluşturduğu düşünülmektedir.

6.3. Yüzey Mikroyapı İncelemeleri

Şekil 6.15’de sırasıyla baz kaplama ve ağırlıkça %2,5, %5 ve %10 çinko içeren toz bileşimlerinin püskürtülmesi ile oluşturulmuş kaplamaların termal oksidasyon sonrası yüzeylerine dair SEM fotoğraflar ve noktasal EDX elementel analiz sonuçları verilmiştir. Şekil 6.15 incelendiğinde baz kaplama yüzeyinin yüksek miktarda Titanyum dioksitten oluştuğu ve %2,5 ve %5 çinko eklentili toz bileşimi ile kaplanmış numunelerin yüzey morfolojileri ile benzer olduğu gözlenmektedir. %2,5 ve %5 çinko eklentili toz bileşimi kaplamaların yüzeyleri genel olarak TiO_2 ’den, az bir miktar Al_2O_3 ’den ve çinko oksitten olmaktadır. Ergime sıcaklığı 419,5°C olan çinko termal oksidasyon koşullarında (600°C, 60 saat) ergimektedir ve fırın ortamında soğutulma esnasında katılaşmaktadır. Bu durum kaplama yüzeyinde kümeler halinde katılaşmış çinko oksit birikintileri oluşmasına sebep olmaktadır. Çinko eklentisinin artmasıyla kaplama yüzeyinde oluşan çinko oksit oluşumu artmış olsa da %2,5 ve %5 çinko ekletileri ile üretilmiş kaplamaların yüzeyleri genel olarak benzer karakteristik göstermektedir. Ancak %10 çinko eklentili toz püskürtülerek üretilmiş kaplamanın termal oksidasyon sonrası yüzey morfolojisi diğer bileşimlerden farklılıklar

göstermektedir ve kaplama yüzeyinde çinko oksit birikmesi çok fazladır, yüzey morfolojisi neredeyse tamamen değişmiştir.



No	Atomik %		
	Ti	Al	O
1	40,9	0,6	58,5
2	40,8	0,6	58,6
3	36,9	0,9	62,2

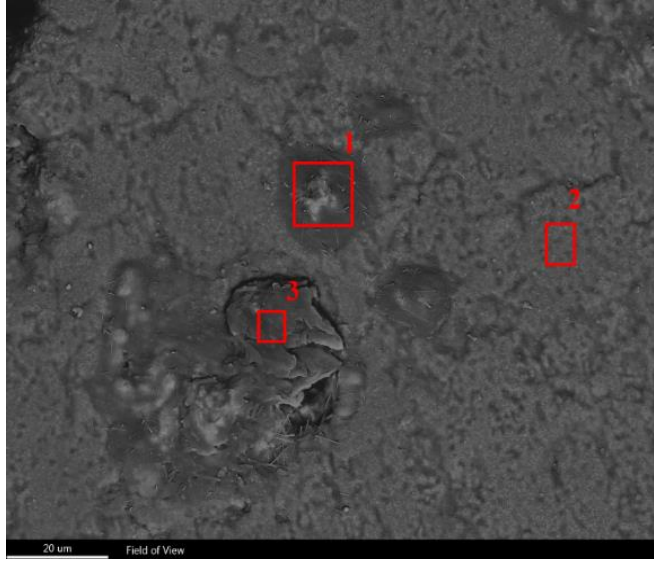
Ti+%5Al



No	Atomik %			
	Ti	Al	Zn	O
1	41,9	1,4	0,8	55,9
2	25,1	3,7	23,6	47,6
3	19,9	5,5	40,7	33,9
4	30,7	2,8	7,8	58,7

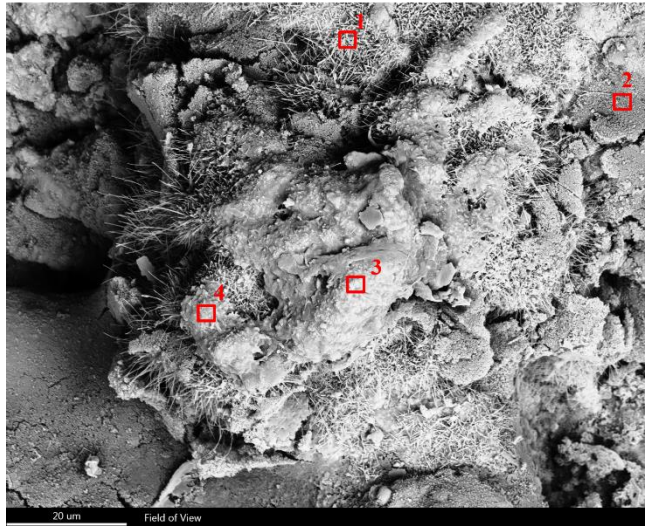
Ti+%5Al+%2,5Zn

Şekil 6.15: Farklı bileşimli tozlar pürkütülerek elde edilen titanyum esaslı kaplamaların termal oksidasyon sonrası yüzeylerine ait SEM fotoğrafları ve EDX elementel analiz sonuçları.



Atomik %				
No	Ti	Al	Zn	O
1	26,6	3,2	27,3	42,9
2	40,5	0,9	1,9	56,7
3	19,2	4,7	15,7	60,4

Ti+%5Al+%5Zn



Atomik %				
No	Ti	Al	Zn	O
1	10,6	1,1	64,7	23,6
2	8,7	1,6	46,4	43,3
3	9,9	4,7	53,8	31,6
4	9,9	4,5	54,8	30,8

Ti+%5Al+%10Zn

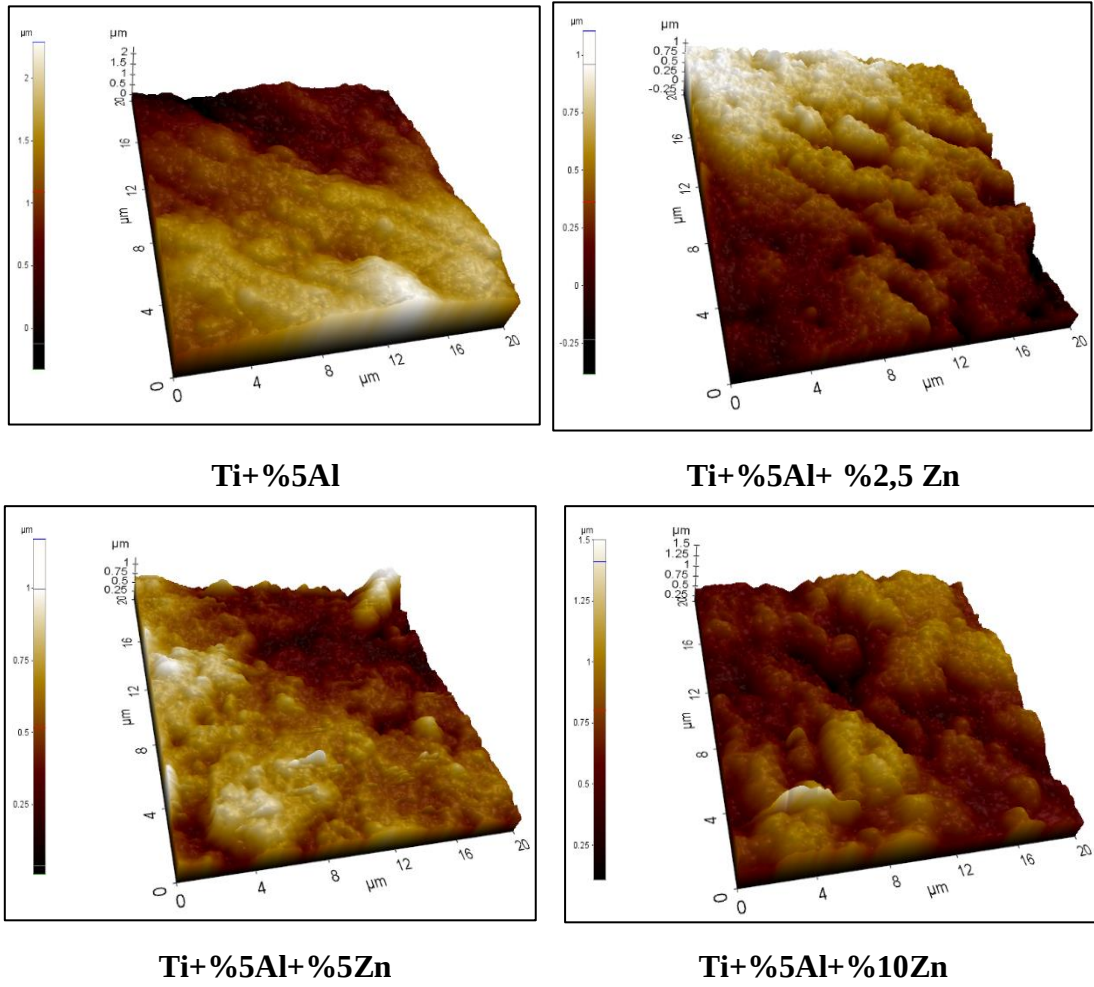
Şekil 6.15: Devam

6.4. Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümleri

Termal oksidasyon öncesine ait parlatılmış numune ve termal oksidasyon sonrası dört farklı bileşime sahip titanyum esaslı kompozit kaplamaların 20μmx20μm'lik tarama alanına ait ortalama yüzey pürüzlülük değerleri Tablo 6.1'de, yüzeylere ait AFM görüntüleri ise Şekil 6.16'da verilmiştir.

Tablo 6.1'deki ortalama pürüzlülük değerleri incelendiğinde çinko miktarının artmasıyla yüzey pürüzlülüğünün de artış gösterdiği görülmektedir. Yüzeyde meydana gelen bu pürüzlenme titanyum esaslı kaplamalara uygulanan oksidasyon işleminin bir sonucudur ve yüzeyde meydana gelen bu pürüzlülük artışının; biyomalzemenin yüzey

alanını arttırarak hücre kültürü ortamında proteinlerin yüzeye adsorbsiyonunu kolaylaştıracağı ve implantı çevreleyen doku ile implant arasındaki etkileşimi arttırarak biyoaktiviteye olumlu katkı yapması beklenmektedir. Pürüzlü yüzeylerin yüksek yüzey enerjileri sayesinde kemik hücrelerinin adhezyonunu kolaylaştırması ve biyoaktif özellik göstermesi beklenmektedir [7].



Şekil 6.16: Farklı toz bileşimleri püskürtülerek elde edilmiş titanyum esaslı kaplamaların termal oksidasyon sonrası AFM görüntüleri.

Tablo 6.1: Titanyum esaslı kaplamaların termal oksidasyon sonrası ölçülen ortalama pürüzlülük değerleri.

Kaplama Bileşimi	Ortalama Yüzey Pürüzlülük Değerleri (μm)
Parlatılmış Numune	0,178
Ti+%5Al	0,410
Ti+%5Al+%2,5Zn	0,420
Ti+%5Al+%5Zn	0,508
Ti+%5Al+%10Zn	0,672

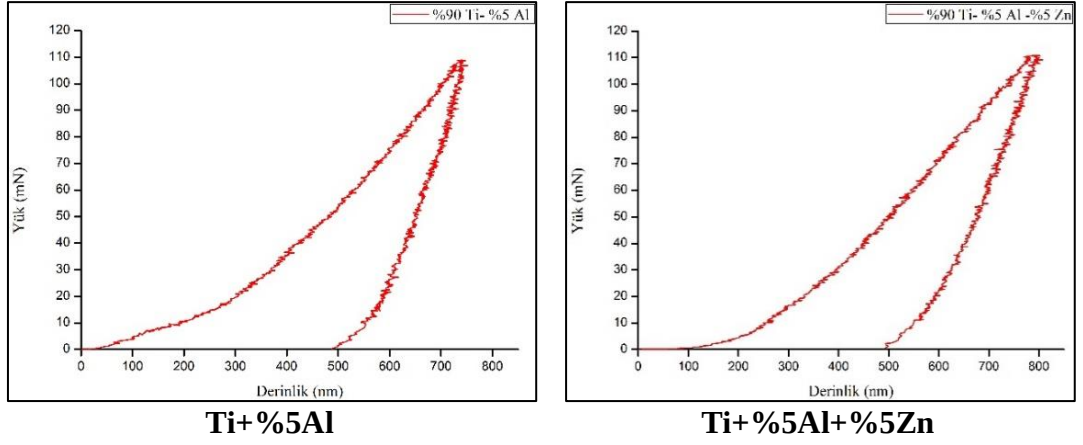
6.5. Yüzey Sertlik Ölçümleri

Baz kaplama ve ağırlıkça %5 çinko içeren toz püskürtülerek elde edilen kaplamanın termal oksidasyon sonrası numune yüzeylerinden, 10 gr yük altında derinlik hassasiyetli sertlik ölçüm cihazı yardımıyla alınan sertlik verileri Tablo 6.2’ de görülmektedir. %10 çinko içeren titanyum esaslı kaplama yüzey morfolojisinin %2,5 ve %5 çinko içeren kaplamalardan farklı olduğu ve yüzeye yayılmış çinko oksit kümelerin varlığından bölüm “6.3. Yüzey Mikroyapı İncelemeleri” kısmında bahsedilmişti, yüzeyde ölçüm alınabilecek uygun bir alan bulunamadığından %10 çinko bileşimli kaplamada yüzey sertlik ölçümü yapılamamıştır. Yüzey sertlikleri yüzeydeki oksit tabakasından (rutil ağırlıklı) alındığından ve %2,5 ve %5 çinko içeren kaplamaların yüzeyleri benzer karakteristik gösterdiğinden %2,5 çinko içeren kaplama yüzeyine sertlik ölçümü yapılmamıştır.

Sertlik analizleri incelendiğinde yüzeyde oluşan oksit tabakasının yaklaşık 950 HV olduğu görülmektedir. Ölçüm esnasında sertlik alınmak üzere seçilen noktaların geniş ve tek parça halinde olmasına dikkat edilmiştir. Bütün kaplama bileşimlerinde benzer titanyum oksit yapısı olduğundan, farklı çinko oranları içeren (%2,5 ve %5) kaplamaların oksidasyon sonrası sertliklerinde herhangi bir değişime yol açmadığı söylenebilir. Şekil 6.17’ de baz kaplama ve %5 çinko eklenti içeren kaplamalara yapılan derinlik hassasiyetli sertlik ölçümleri sırasında oluşan grafikler görülmektedir. Aynı maksimum yük ve batma hızı ile yüzeye batırılan ucun yükleme ve yükü boşaltma sırasında ulaştığı derinlikler kaplamalarda hemen hemen aynıdır. Bu durum elde edilen sertlik değerlerinin benzer olması ile paralellik göstermektedir. Ölçülen yaklaşık 950HV sertlik değeri, TiO_2 ‘nin literatürde belirtilen sertliği 1200-1300 HV’den düşüktür. Bu durumun nedeninin 10 gr yüklü ucun battığı derinliğin (500nm), oksit tabakasının kalınlığının %10’undan fazla olması olduğu düşünülmektedir.

Tablo 6.2: Kaplama yüzeylerinden alınan sertlik değerleri.

Kaplama Bileşimi	Ortalama Sertlik Değeri (HV)
%95Ti+%5Al	961 (± 110)
%90Ti+%5Al+%5Zn	955 (± 75)



Şekil 6.17: Baz kaplama bileşimli ve %5 çinko eklentili toz karışımları püskürtülerek elde edilmiş kaplamaların termal oksidasyon sonrası yüzeylerinde gerçekleştirilen derinlik hassasiyetli sertlik ölçümleri sonucunda elde edilen yük-batma derinliği grafikleri.

6.6. Kesit Mikro Sertlik Ölçümleri

Tablo 6.3: Kaplama kesitlerinden alınan ortalama sertlik değerleri.

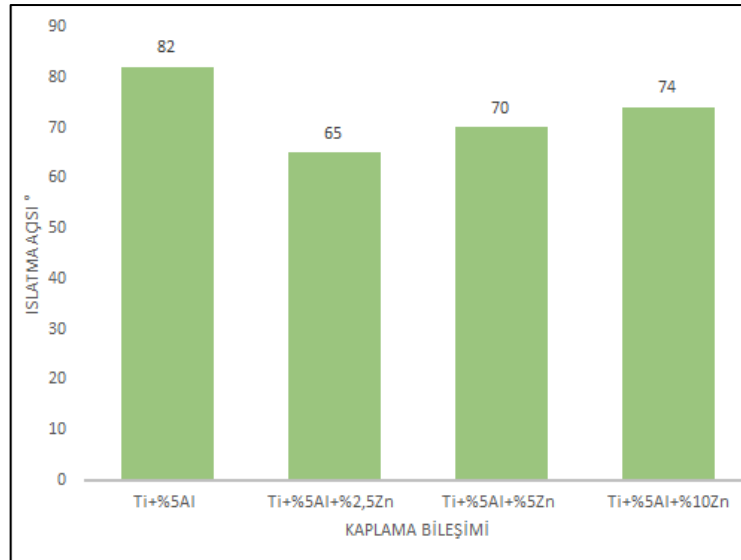
Kaplama Bileşimi	Oksidasyon Öncesi Ortalama Sertlik Değeri (HV _{0.2})	Oksidasyon Sonrası Ortalama Sertlik Değeri (HV _{0.2})
%95 Ti+%5 Al	96 (±9)	392 (±89)
%92,5 Ti+%5 Al+%2,5 Zn	72 (±7)	418 (±75)
%90 Ti+%5 Al+%5 Zn	102 (±14)	462 (±50)
%85 Ti+%5 Al+%10 Zn	127 (±17)	436 (±64)

Dört farklı toz bileşimiyle üretilen titanyum esaslı kaplamaların oksidasyon öncesi ve sonrası numune kesitlerinden, 200 gr yük altında mikro sertlik ölçüm cihazı kullanılarak, her bir numune için yapılan beş farklı ölçüm sonucunun aritmetik ortalaması alınarak elde edilen sertlik verileri Tablo 6.3’de verilmiştir. Tablo 6.3 incelendiğinde termal oksidasyon öncesi ve termal oksidasyon sonrası kesit sertlik değerlerinde büyük bir fark görülmektedir. İlgili tablo termal oksidasyon öncesi sertlik değerlerinin kaplama bileşimindeki çinko konsantrasyonu ile orantılı bir şekilde arttığını ancak termal oksidasyon öncesi sertlik değerlerinin, termal oksidasyon sonrası sertlik değerlerinden çok düşük olduğunu göstermektedir. Bu durumun termal oksidasyon işlemi esnasında kaplama yapısına difüze olan ve katı eriyik sertleşmesine neden olan oksijenden ve termal oksidasyon sırasında yapıda bulunan bileşenlerin bir

birleri ile reaksiyona girmesi sonucu oluşan intermetaliklerden ($TiZn_3$) kaynaklandığı düşünülmektedir.

6.7. Islatma Açısı Ölçümleri

Biyolojik amaçlara yönelik olarak kullanılan malzemelerin yüzey ıslanabilirlik özelliklerinin hücrelerin tutunma/yapışma, çoğalma, farklılaşma ve erken safhada kemikle tümleşim (yapısal bağlantı) davranışları üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Biyomalzemelerin doku ile ilişkilerinin malzeme yapışma davranışının ve operasyonel yüzey enerjilerinin belirlenmesinde ıslatma açısı ölçümü kullanışlı bir yöntemdir. Düşük ıslatma açısı iyi ıslanabilirlik demek iken, yüksek ıslatma açısı zayıf ıslanabilirlik göstergesidir [70]. Düşük ıslatma açısına sahip örneklerde yüzeyde apatit birikmesini kolaylaştırıcı hidrofilik özellik görülmektedir.



Şekil 6.18: Çinko içeren toz karışımlarıyla elde edilen kaplamaların termal oksidasyon sonrası yüzeylerinde yapılan ıslatma açısı ölçüm sonuçları.

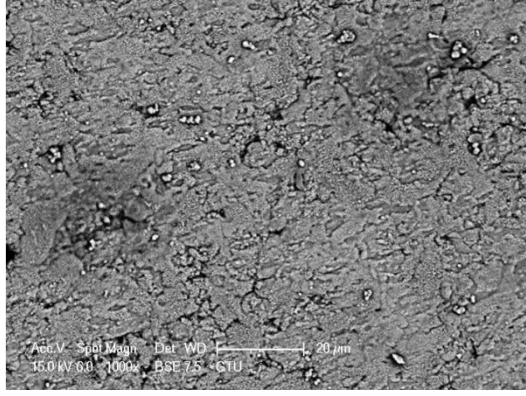
Titanyum esaslı kaplamaların termal oksidasyon sonrası yüzeylerinde yapılan ıslatma açısı ölçümleri sonuçları Şekil 6.18’de verilmiştir. Şekil 6.18 incelendiğinde ıslatma açısı değerlerinin kaplama bileşimindeki çinko miktarının artmasıyla arttığı belirlenmekle birlikte tüm çinko eklentili kaplamalarda ölçülen ıslatma açısı değerlerinin, baz kaplamada ölçülen ıslatma açısı değerinden daha düşük olduğu görülmüştür. Ölçülen en düşük ıslatma açısı değeri %2,5 çinko içeren kaplamaya aittir. Genel olarak ıslatma açısı 65° dereceden daha düşük olan yüzeylerin yüksek hidrofilik

(suyu seven) davranış gösterdiği belirtilmektedir [71]. Bu bulgulara göre baz kaplamaya ilave edilen çinko miktarının artması göreceli olarak ıslatma açısı değerlerini arttırmakla birlikte baz kaplamaya göre çinko eklentili kaplamaların daha yüksek hidrofilik davranış gösterme potansiyeline sahip olabileceği şeklinde yorumlanmıştır.

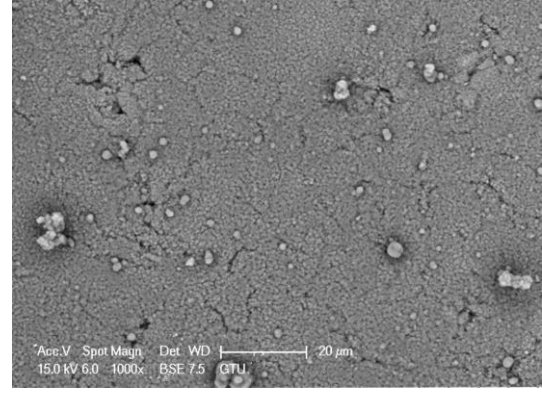
6.8. In-vitro Biyoaktivite Testleri

İmplant malzemesi olarak kullanılan biyomalzemelerin yüzeylerinde apatit birikimi ve kararlılığı biyoaktif bir yüzeyin en önemli göstergesi sayılmakla birlikte aynı zamanda sert doku ile implant arasında etkileşimi hızlandırdığı ve olumlu yönde etkilediği bilinmektedir [54]. Genel olarak metal yüzeyinde oluşan metal oksitin, içinde bulunduğu su, su buharı, vücut sıvısı benzeri ortamın pH'ına bağlı olarak bu ortamlardan proteinlerin, katyon (örneğin Ca^+) ve anyonların (örneğin PO_4^-) yüzeye tutunmasında kritik bir rol oynadığı belirtilmektedir. Hidroksiapatitin sulu bir çözeltide bir malzeme yüzeyine birikmesinin yüzey morfolojisi ve Si-OH, Ti-OH, Zr-OH, Nb-OH, Ta-OH gibi fonksiyonel (hidroksil) gruplarla ilgili olduğu belgelenmiştir. Sulu çözeltinin pH'ına (proton konsantrasyonu) bağlı olarak metal oksitlerin yüzeyindeki hidroksil gruplarının yapısına H^+ katyonu katılır ya da ayrılır. Böylece, katyonların veya anyonların sulu çözeltilerden adsorpsiyonu ile rahatlatılmış iyon değişimi reaksiyonları için elektrik yüklü alanlar elde edilir. Katyonların (örneğin kalsiyum iyonları) ve anyonların (örneğin fosfat iyonları) adsorpsiyonu, sonuç olarak TiO_2 'nin rutil formuyla güçlü bir kafes uyumluluğuna sahip olan hidroksiapatitin çekirdeklenmesine ve çökmesine neden olur. Buna ek olarak termal oksidasyon esnasında oluşan oksit tabakasının büyüme doğası gereği yüzeyinin pürüzlülü şekilde oluşması ile apatit çekirdeklenmesi ve tutunması için uygun ortam oluşumuna katkı yaptığı da literatürde rapor edilmiştir [6].

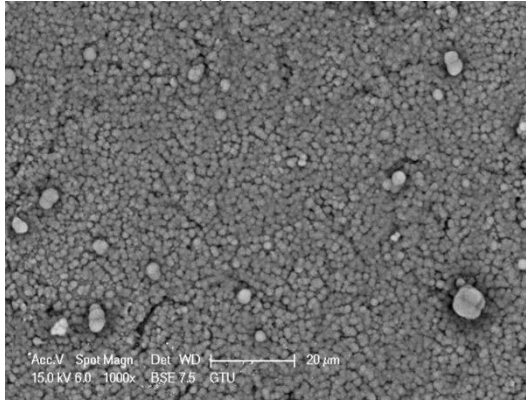
Yapay vücut sıvısı içerisinde 36.5°C 'de dört hafta boyunca bekletilen dört farklı kaplamanın yüzeylerinde biriken yapıların elektron mikroskobu fotoğrafları Şekil 6.19-22'de verilmiştir.



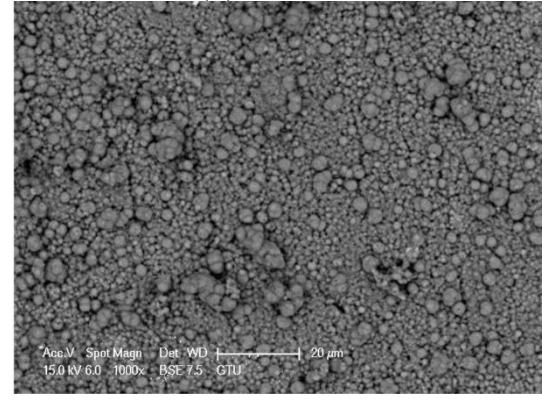
(a) 1. Hafta



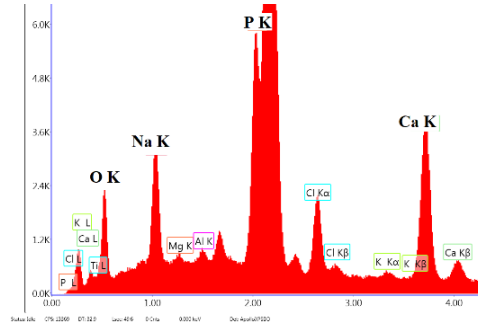
(b) 2. Hafta



(c) 3. Hafta



(d) 4. Hafta

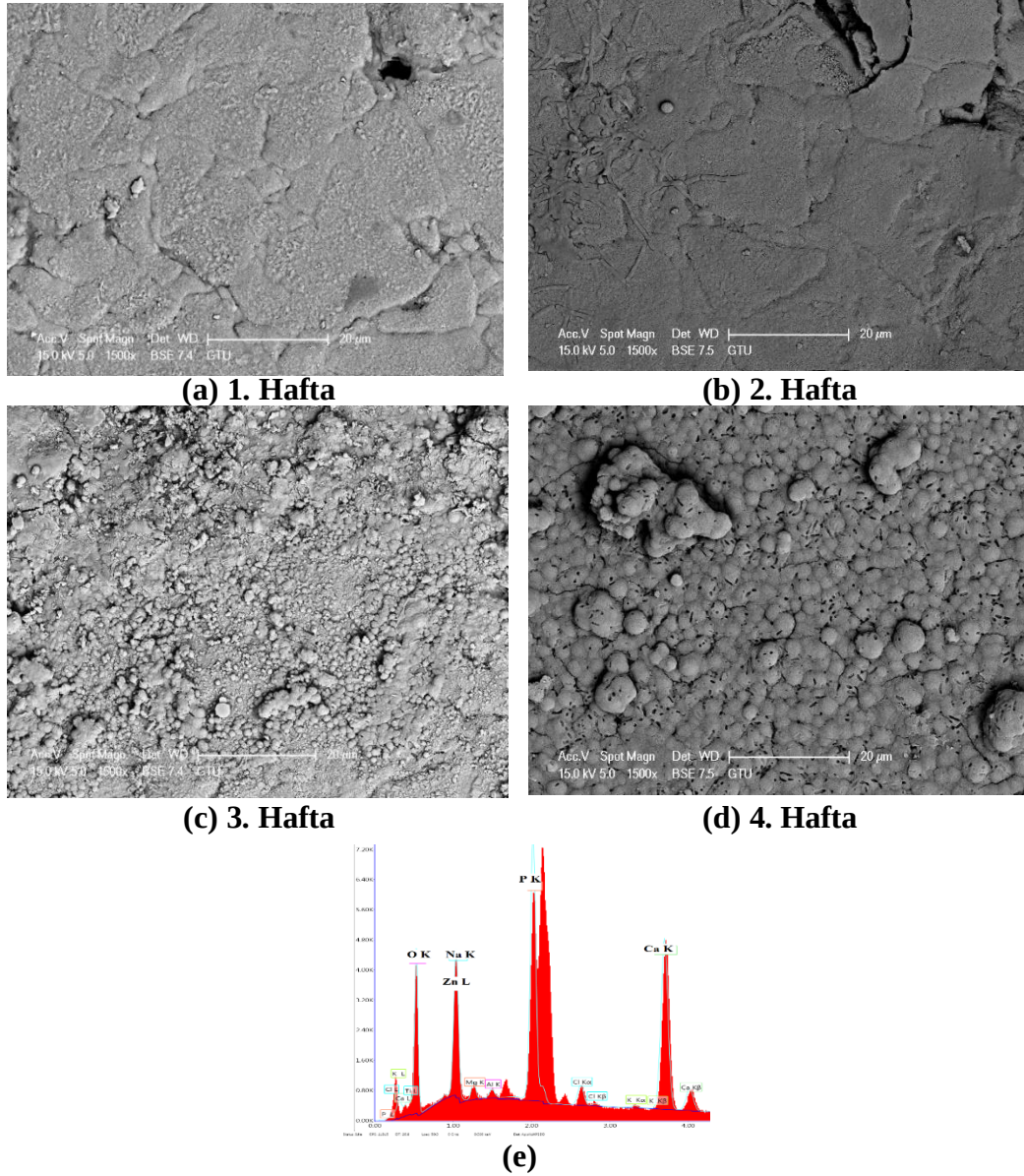


(e)

Şekil 6.19: Ti+5Al bileşimli toz karışımı püskürtülerek elde edilen ve termal oksidasyona tabi tutulan kaplama yüzeyinde haftalara göre biriken yapıların SEM görüntüleri ve 4. haftaya ait EDX paterni (e).

Şekil 6.19’da Ti+5Al bileşimli toz karışımı püskürtülerek elde edilen ve termal oksidasyona tabi tutulan kaplamanın yüzeyinde dört hafta süre boyunca biriken yapıların SEM fotoğraflarının yanı sıra biriken yapılardan alınan elementel EDX analiz sonucu ait bir örnek verilmiştir. Kaplama yüzeyinde bir haftalık test sonucunda kısıtlı miktarda apatit birikimi olduğu görülmüştür. Artan test süresi ile yüzeyde oluşan apatit birikiminin arttığı ve dört hafta sonunda yüzeyin tamamen apatit ile kaplanmış olduğu belirlenmiştir. Buna ilave olarak kaplama yüzeyinde oluşan apatit tabakasının

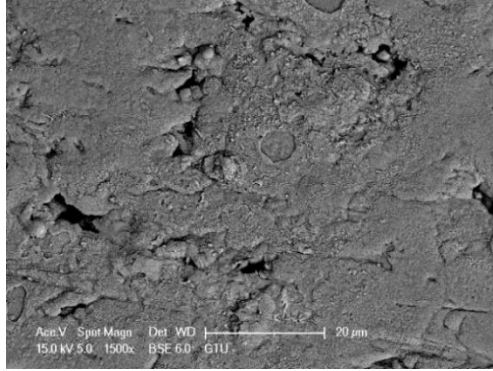
çatlak veya atma tarzında süreksizlik içermediği ve yüzeye iyi bir tutunma davranışı gösterdiği belirlenmiştir.



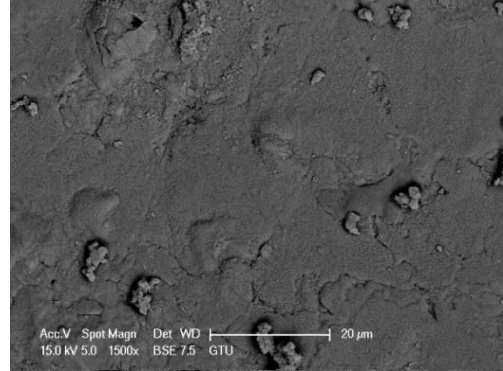
Şekil 6.20: Ti+%5Al+%2,5Zn bileşimli toz karışımı püskürtülerek elde edilen ve termal oksidasyona tabi tutulan kaplama yüzeyinde haftalara göre biriken yapıların SEM görüntüleri ve 4. haftaya ait EDX paterni (e).

Şekil 6.20’de Ti+%5Al+%2,5Zn kaplamanın yüzeyinin birinci, ikinci, üçüncü ve dördüncü hafta sonunda biriken yapıların SEM fotoğraflarının yanı sıra biriken yapılardan alınan elementel EDX analiz sonucu görülmektedir. Birinci ve ikinci haftalarda yüzeyde üzüm salkımı şeklinde birikmeye başlayan apatit, üçüncü haftada homojen bir şekilde dağılmış olup, dördüncü haftada yüzeyde bir tabaka halini aldığı

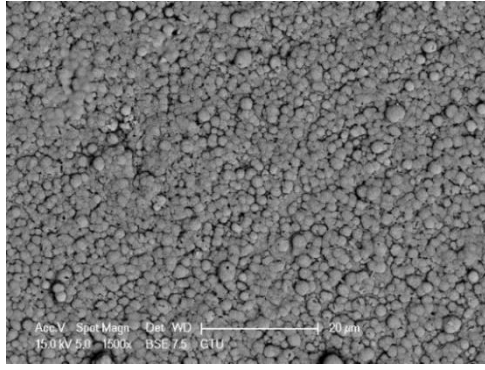
belirlenmiştir. Dördüncü haftanın sonunda yüzeyde oluşan bazı apatit birikintilerinin kabalaştığı da dikkati çekmiştir.



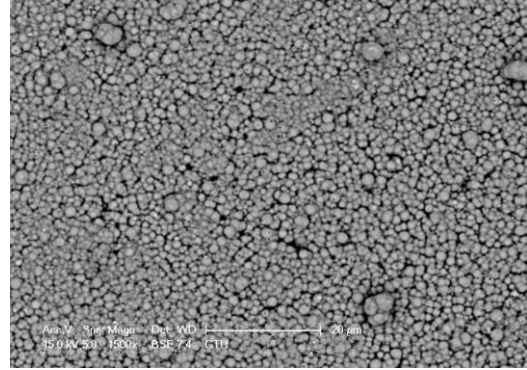
(a) 1. Hafta



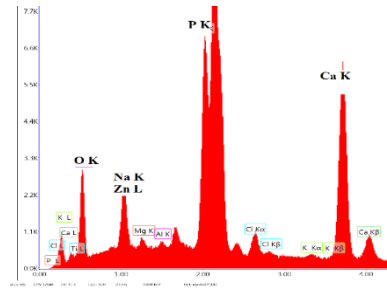
(b) 2. Hafta



(c) 3. Hafta



(d) 4. Hafta

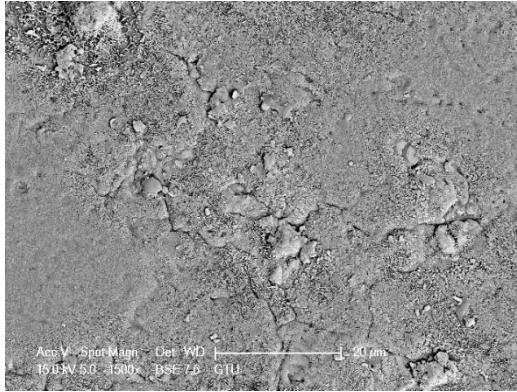


(e)

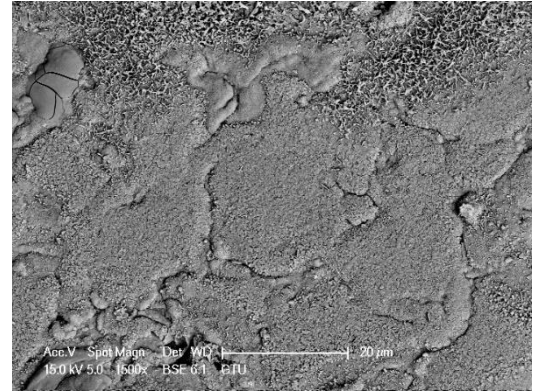
Şekil 6.21: Ti+%5Al+%5Zn toz karışımı ile elde edilen ve termal oksidasyona tabi tutulan kaplama yüzeyinde haftalara göre biriken yapıların SEM görüntüleri ve 4. haftaya ait EDX paterni (e).

Şekil 6.21’ de Ti+%5Al+%5Zn kaplama yüzeyinin birinci, ikinci, üçüncü ve dördüncü hafta sonunda biriken yapıların SEM fotoğraflarının yanı sıra biriken yapılardan alınan elementel EDX analiz sonucu görülmektedir. Şekil 6.20’ye benzer olarak birinci ve ikinci haftaların sonunda üzüm salkımı şeklinde apatit birikimleri olurken, üçüncü hafta sonunda daha homejen bir şekilde çekirdeklenen apatitlerin

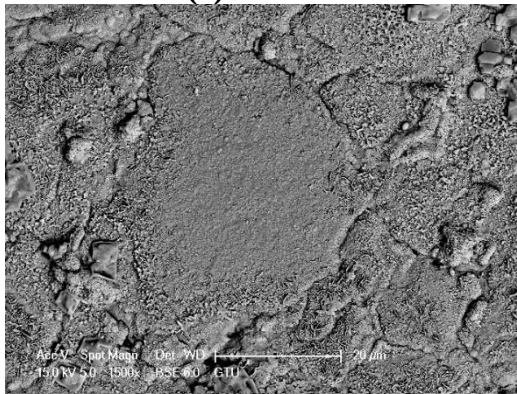
kabalaşmasını dördüncü haftada yüzeyi homojen bir şekilde kaplayan apatit tabakası takip etmiştir.



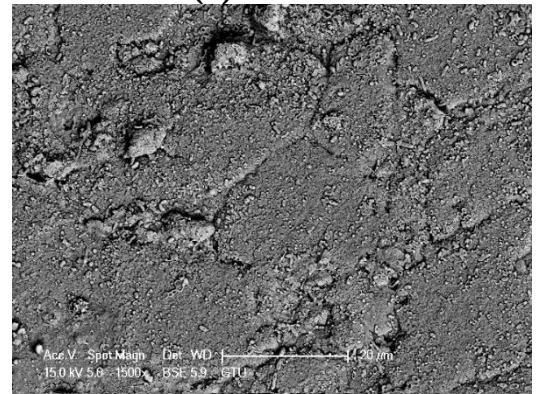
(a) 1. Hafta



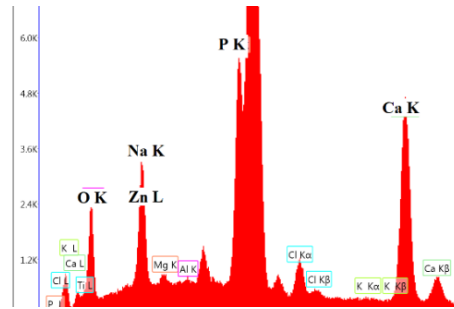
(b) 2. Hafta



(c) 3. Hafta



(d) 4. Hafta



(e)

Şekil 6.22: Ti+%5Al+%10Zn toz karışımı ile elde edilen ve termal oksidasyona tabi tutulan kaplama yüzeyinde haftalara göre biriken yapıların SEM görüntüleri ve 4. haftaya ait EDX paterni (e).

Biyoaktivite testine tabi tutulan çinko eklentili numunelerden, en dikkate değer sonucu %10 çinko eklentili numune vermiştir. Şekil 6.22’ de Ti+%5Al+%10Zn kaplama yüzeyinin birinci, ikinci, üçüncü ve dördüncü hafta sonunda biriken yapıların SEM fotoğraflarının yanı sıra biriken yapılardan alınan elementel EDX analiz sonucu

görülmektedir. Dört hafta sonunda diğer incelenen numunelerin (baz kaplama, %2,5 ve %5 çinko içeren kaplamalar) aksine kararlı ve tüm yüzeyi homojen bir şekilde kaplayan apatit tabakası oluşumu gözlenmemiştir.

Biyoaktivite test sonuçları genel olarak değerlendirildiğinde % 2,5 ve % 5 çinko eklenti içeren kaplamaların yüzeyinde apatit birikimi test süresinin ilk haftalarında daha yavaş şekilde gelişme göstermekle birlikte dört haftalık biyoaktivite test sonuçları dikkate alındığında, Ti+%5Al kaplamaya benzer bir biyoaktivite performansı sergiledikleri belirlenmiştir. Bununla birlikte özellikle ağırlıkça %2,5 çinko ilavesi ile oluşturulan kaplamanın “6.7. Islatma Açısı Ölçümleri” bölümde verilen sonuçlara göre daha yüksek hidrofilik davranış göstermesi dört haftalık biyoaktivite testi sonrasında yüzeyinde biraz daha yoğun ve kabalaşmış apatit tabakasının oluşmasına neden olduğu düşünülmektedir. Bu kapsamda %2,5 ve %5 çinko eklentisinin Ti+%5Al kaplamasının biyoaktivite davranışı üzerinde çok dikkate değer olumlu bir etki yapmadığı kanaati oluşmuştur. Diğer yandan %10 çinko eklentili kaplamanın yüzeyinde dört haftalık biyoaktivite testi sonrasında belirgin bir apatit birikiminin veya tabakasının oluşmamasının termal oksidasyon işlemi sonrasında kaplamaların yüzey morfolojisini diğer incelenen numunelere kıyasla, çok daha bozuk ve düzensiz olmasının kaynaklandığı ve baz kaplamanın biyoaktivitesini olumsuz yönde etkilediği şeklinde yorumlanmıştır.

6.9. Antibakteriyellik Testleri

Dört farklı bileşime sahip kaplamalar üzerinde *E.coli* bakterileri kullanılarak yapılan tekrarlı disk difüzyon testleri (24 saat süre ile) sonucunda elde edilen inhibisyon zonlarına ait fotoğraflar Şekil 6.23’ de verilmiştir. *E. coli* bakteri türü kullanılarak gerçekleştirilen disk difüzyon testleri sonrasında incelenen örneklerin etrafında oluşan inhibisyon zonları incelendiğinde %2,5 ve %5 oranında çinko eklenti içeren numunelerde çok belirgin olmamakla beraber antibakteriyel (bakteri büyümesi gerçekleşmeyen) etki alanı belirlenmiş olsa da diğer örneklerde (baz kaplama ve %10 çinko eklentili) genel bir antibakteriyel etki alanı belirlenememiştir. Bu durumun söz konusu kaplamanın yüzey morfolojisinin oldukça bozuk olması nedeni ile çinko iyonların yeteri kadar salınmaması sonucu gerçekleşmiş olabileceği düşünülmektedir.



Ti+5Al



Ti+5Al+2,5Zn



Ti+5Al+5Zn



Ti+5Al+10Zn

Şekil 6.23: Farklı bileşenli toz karışımları püskürtülerek elde edilmiş ve termal oksidasyona tabi tutulmuş titanyum esaslı kaplamalara yapılan tekrarlı disk difüzyon testleri sonucunda elde edilen inhibisyon zonu fotoğrafları.

Genel olarak biyolojik uygulamalarda kullanılan biyomalzemelere ilave edilen çinkonun antibakteriyellik etkisi literatürde rapor edilmesine rağmen bu çalışma kapsamında üretilen çinko eklentili titanyum esaslı kaplamalarda belirgin bir antibakteriyel etkinin görülememiş olması termal oksidasyon işlemi esnasında yapıda bulunan çinkonun titanyum matrise difüzyonu neticesinde Ti-Zn intermetalik fazı oluşturması nedeniyle kaplama yapısındaki metalik çinko miktarında önemli bir azalmanın meydana geldiği ve bu durumda antibakteriyellik etkinliğinin azalmasına yol açtığı düşünülmüştür.

7. GENEL SONUÇLAR

Bu yüksek lisans tez çalışmasında ASTM F75 kobalt-krom alaşımı soğuk dinamik gaz püskürtme ve termal oksidasyon proseslerinin ardışık olarak uygulanması ile yüzeylerinde titanyum esaslı kaplamalar oluşturmuştur. Ağırlıkça %95 Ti ve %5 Al içeren baz toz karışımına ağırlıkça % 2,5, 5 ve 10 oranlarında çinko eklentisi yapılarak oluşturulan kaplamalarda yapısal karakterizasyon çalışmaları, sertlik ölçümleri, biyoaktivite ve antibakteriyellik testleri gerçekleştirilmiş olup bu çalışmalardan elde edilen genel sonuçlar aşağıda maddeler halinde verilmiştir;

- Ağırlıkça % 2,5, 5 ve 10 oranlarında çinko eklentisi içeren %95 Ti ve %5 Al baz toz karışımı soğuk gaz dinamik püskürtme yöntemi ile Co-Cr alaşım altlık malzemenin üzerine başarılı bir şekilde biriktirilmiştir. Biriktirilme esnasında bileşenler arasında her hangi bir metalurjik değişimin (bir birleri ile reaksiyon ve/veya oksidasyon) oluşmadığı da belirlenmiştir. Baz toz karışımına ilave edilen çinkonun miktarındaki artış toz karışımının altlık malzeme üzerinde biriktirilme verimliliğinde dikkate değer azalmaya neden olmuştur.
- Soğuk gaz dinamik püskürtme yöntemi oluşturulan titanyum esaslı kaplamaların normal atmosferik koşullarda 600°C' de 60 saat süre ile termal oksidasyona tabi tutulması, iki katmanlı bir kaplama yapısının oluşumuna yol açmıştır. İncelenen titanyum esaslı kaplamaların en dış yüzeyinde yaklaşık olarak 2-2,5 µm kalınlığında ağırlıklı olarak titanyum oksit (rutil) ve bir miktar da alüminyum ve çinko oksit içeren bir oksit tabakası oluşurken oksijenin kaplama kalınlığı boyunca yayınmasıyla birlikte kaplama yapısındaki alüminyumun komşu titanyum tanelerine doğru difüze olması oksit tabakasının altında difüzyon tabakasının oluşumuna yol açmıştır.
- Titanyum esaslı kaplamaların yüzeyinde oluşan oksit tabakasının kalınlığına kaplama bileşimine farklı oranlarda ilave edilen çinkonun dikkate değer bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Çinko eklenti oranındaki artış kaplamaların oksidasyon sonrası yüzey pürüzlülük değerlerini arttırmıştır.
- Titanyum oksit tabakasının altındaki difüzyon tabakası, genel olarak oksijen ve alüminyumca zengin titanyum matristen (katı eriyik) oluşsa da ağırlıkça %5 ve %10 oranlarında çinko içeren kaplamalarda $TiZn_3$ intermetalığı oluşumu belirlenmiştir.

- Termal oksidasyon sonrası kaplamalarda gerçekleştirilen yüzey sertlik ölçüm sonuçları birbirine yakın değerler olup ortalama 950 HV' dir. Baz kaplama ve %5 çinko içeren kaplama yüzey sertliklerinde çok ciddi bir fark görülmediğinden; çinko eklenti miktarının (%2,5 ve %5) kaplama yüzey sertliğinde herhangi bir değişikliğe yol açmadığı sonucuna varılmıştır.
- Termal oksidasyona tabi tutulmuş kaplamaların yüzeylerinde yapılan ıslatma açısı ölçüm sonuçlarına göre genel olarak baz kaplama kompozisyonuna eklenen çinko ıslatma açısının düşmesine yol açmıştır. Çinko eklentisi açısından en düşük ıslatma açısı %2,5 çinko eklentili kaplamada ölçülürken en yüksek ıslatma %10 çinko eklentili kaplamada ölçülmüştür
- Biyoaktivite testleri baz, %2,5 ve %5 çinko eklenti kaplamaların yüzeylerinde homojen, tüm yüzeyi kaplayan ve kararlı bir apatit tabakasının oluşumuna yol açarken %10 çinko eklenti kaplamanın yüzeyinde her hangi bir apatit tabakası oluşumu gözlenmemiştir. Kaplamaların yüzeyinde biriken tabakaların morfolojik yapıları ve EDX analizleri bu yapıların kemiğin ana bileşenlerinden apatit olduğunu göstermiştir.
- Antibakteriyel testlerin sonuçlarına göre ağırlıkça %2,5 ve %5 çinko içeren kaplamaların sınırlı düzeyde de olsa bir antibakteriyellik etki sergilediği belirlenirken baz ve %10 çinko içeren kaplamalarda antibakteriyel etki gözlenmemiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Pasinli A., (2004), “Biyomedikal Uygulamalarda Kullanılan Biyomalzemeler”, Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi, (4) 25-34.
- [2] Temiz D., (2011), “İmplant İmalatında Kullanılan AISI 316L Alaşımının Mekanik-Tribolojik Özellikleri ve Talaşlı İşlenebilirliğinin Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi.
- [3] Çiftçi N., (2009), “Sol-Gel Yöntemi ile 316 LSS ve Ti İmplant Malzemelerin Üzerine Hidroksiapatit (HAP) Kaplamaların Üretilmesi ve Korozyon Davranışlarının Elektrokimyasal Yöntemle İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi.
- [4] Yıldız F., (2009), “ Farklı Yüzey İşlemlerinin Mekanik İmplant Malzemeler Üzerine Etkilri”, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi.
- [5] Martinez R., J.C. Escobedo, D.A. Cortes, G.G. Alves, A.B.R. Linhares, J.M. Granjeiro, M. Prado, J.C. Ortiz, J.M. Almanza, E.M. Muzquiz-Ramos (2013), “In vitro bioactivity and biocompatibility of a Co–Cr–Mo alloy after heat treatment in contact with different bioactive systems”, Ceramics International, 39 (2), 2003–2011.
- [6] Çetiner D., Paksoy A.H., Tazegül O., Baydoğan M., Güleriyüz H., Çimenoglu H., Atar E., (2018), “A novel Fabrication Method for a TiO₂ Layer over CoCr Alloy”, Surface Engineering, 35 (3), 234-241.
- [7] Geetha M., Singh A.K., Asokamani R., Gogia A.K., (2009), “Ti Based Materials, the Ultimate Choice for Orthopaedic Implants-A Review”, Progress in Materials Science, 54 (3), 397-425.
- [8] Güleriyüz H., Cimenoglu H., (2004), “Effect of Thermal Oxidation on Corrosion and Corrosion–Wear Behaviour of a Ti–6Al–4V Alloy”, Biomaterials, 25 (16), 3325–3333.
- [9] Wang S., Liao Z., Liu Y., Liu W., (2015), “Influence of Thermal Oxidation Duration on the Microstructure and Fretting Wear Behavior of Ti6Al4V Alloy”, Materials Chemistry and Physics 159, 139-151.
- [10] Wang S., Liao Z., Liu Y., Liu W., (2014), “Influence of Thermal Oxidation Temperature on the Microstructure and Tribological Behavior of Ti6Al4V Alloy”, Surface & Coatings Technology 240, 470–477.
- [11] Ceyhan T., Köse N., (2011), “Ortopedide biyomalzeme kullanımı: Genel bilgiler ve tanımlar” Türk Ortopedi ve Travmatoloji Birliği Derneği Dergisi, 10 (2), 79-82.

- [12] Davis J.R., (2003) Handbook of Materials for Medical Devices, ASM International.
- [13] Wintermantel E., Mayer J., Blum J., Eckert K.L., Lüscher P., Mathey M., (1996), “Tissue Engineering Scaffolds Using Superstructure”, Biomaterials, 17, 83-91.
- [14] Ratner B.D., Hoffman A.S., Lemons J.E., Schoen F.J., (1996), “An Introduction to Materials in Medicine”, 1st Edition, Academic Press.
- [15] EDX. Bronzio J.D., Park J.B., (2003), “Biomaterials Principles and Applications”, 1st Edition, CRC Press.
- [16] EDX. Leyens C., Peters M., (2003), “Titanium and Titanium Alloys – Fundamentals and Applications, 1st Edition, Wiley VCH.
- [17] Dee K.C., Puleo D.A., Bizios R., (2002), “An introduction to tissue biomaterial interactions”, 1st Edition, Willey.
- [18] Gümüşderelioğlu M., (2002), “Biyomalzemeler.”, Bilim ve Teknik Dergisi, TÜBİTAK, Temmuz.
- [19] Billotte W.G., (2000), “Ceramic biomaterials.” “The Biomedical Engineering Handbook: Second Edition.”, CRC Press.
- [20] Gür A. K., Taşkın M., (2004), “Metalik Biyomalzemeler ve Biyouyum”, Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları, 106-115.
- [21] Gönüllü Y., (2009), “Ortopedik İmplant Malzemesi Olarak Kullanılan Östenitik Paslanmaz Çeliğin Sol-Jel Tekniği ile Yüzey Özelliklerinin Geliştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [22] Özsoy K., (2016), “Lazer Ergitme Yöntemi İle Kişiye Özel Hafifletilmiş Gerçek Kafatası Parçası İmplant İmalatı”, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi.
- [23] Madhally S.V., (2010), “Principles of Biomedical Engineering.”, 1st Edition; Norwood Artech.
- [24] Niinomi M., (2002), “Recently Metallic Materials for Biomedical Applications”, Metallurgical and Materials Transactions A, 477-486.
- [25] Park J.B., Lakes R.S., (1992), “Biomaterials An Introduction”, 2nd Edition, Springer.
- [26] Borgioli F., Fossati A., Galvanetto E., Bacci T., (2005), “Glow-Discharge Nitriding of AISI 316L Austenitic Stainless Steel: Influence of Treatment Temperature”, Surface Coatings and Technology, 200, 2474-2480.
- [27] Menthe E., 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.

- [28] Bordiji K., Jouzeau J., Mainard D., Payan E., Delagoutte J., Netter P., (1996), "Evaluation of the Effect of Three Surface Treatments on the Biocompatibility of 316L Stainless Steel Using Human Cells", *Biomaterials*, 17 (5), 491-500.
- [29] Bilgili H., (2002), "Kedi ve Köpeklerin Ekleme Yakın Ekstremitte Kemikleri Kırıklarında Osteosentez Amacıyla Mini-Titanyum Plakların Kullanımı", *Turkish Journal Of Veterinary & Animal Sciences*, 26, 1289-1295.
- [30] Weinstein, A.M., Clemow, A.J.T., (1990), "Cobalt-Based Alloys", In; D. Williams Editor, "Concise Encyclopedia of Medical & Dental Materials", Pergamon Press and The MIT Press,
- [31] Wang Y., Yang H., Xue X., (2014), "Synergistic Antibacterial Activity of TiO₂ co-Doped with Zinc and Yttrium", *Vacuum*, 107, 28-32
- [32] Jin G., Cao H., Qiao Y., Meng F., Zhu H., Liu X., (2014), "Osteogenic Activity and Antibacterial Effect of Zinc Ion Implanted Titanium", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 117, 158–165
- [33] Bose S., Robertson S.F., Bandyopadhyay A., (2017), "Surface modification of biomaterials and biomedical devices using additive manufacturing, *Acta Biomaterialia*, 66, 6-22.
- [34] Wang Q., Zhang L., Dong J., (2010), "Effects of Plasma Nitriding on Microstructure and Tribological Properties of CoCrMo Alloy Implant Materials", *Journal of Bionic Engineering*, 7, 337–344.
- [35] Asri R.I.M., Harun W.S.W., Samykano M., Lah N.A.C., Ghani S.A.C., Tarlochan F., Raza M.R., (2017), "Corrosion and Surface Modification on Biocompatible Metals: A review", *Materials Science and Engineering*, 77, 1261–1274.
- [36] Pham V.H., Lee S.H., Li Y., Kim H.E., Shin K.H., Koh Y.H., (2013), "Utility of Tantalum (Ta) Coating to Improve Surface Hardness in vitro Bioactivity and Biocompatibility of Co–Cr" Thin Solid Films, 536, 269–274.
- [37] Wang Q. Huang C., Zhang L., (2012), "Microstructure and Tribological Properties of Plasma Nitriding Cast CoCrMo Alloy", *J. Mater. Sci. Technol*, 28 (1), 60–66.
- [38] Lin X., Dechun Ba, Qing W., Zeng L., (2017), "Microstructure and Tribological Properties of Plasma Nitrided Biomedical CoCrMo Alloys", *Rare Metal Materials and Engineering*, 46 (1), 51-56.
- [39] Öztürk O., Türkan U., Eroğlu A.E., (2006), "Metal Ion Release from Nitrogen Ion Implanted CoCrMo Orthopedic Implant Material", *Surface & Coatings Technology*, 200, 5687–5697.
- [40] Türkan U., Öztürk O., Eroğlu A.E., (2006), "Metal Ion Release from TiN Coated CoCrMo Orthopedic Implant Material", *Surface & Coatings Technology*, 200, 5020 – 5027.

- [41] Hsu H.C., Yen S.K., (1998), "Evaluation of Metal Ion Release and Corrosion Resistance of ZrO₂ thin Coatings on the Dental Co–Cr Alloys", *Dental Materials*, 14 (5), 339-346.
- [42] Shirdar M.R., Taheri M.M., Moradifard H., Keyvanfar A., Shafaghat A., Shokuhfar T., Izman S., (2016), " Hydroxyapatite–Titania Nanotube Composite as a Coating Layer on Co–Cr-Based Implants: Mechanical and Electrochemical Optimization" *Ceramics International*, 42, 6942–6954.
- [43] Lindahl C., Xia W., Engqvist H., Snis A., Lausmaa J., Palmquist A., (2015), "Biomimetic Calcium Phosphate Coating of Additively Manufactured Porous CoCr Implants", *Applied Surface Science*, 353, 40–47.
- [44] Gopi D., Ramya S., Rajeswari D., Kavitha L., (2013) "Corrosion Protection Performance of Porous Strontium Hydroxyapatite Coating on Polypyrrole Coated 316L Stainless Steel", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 130-136.
- [45] Pauline, S.A., Mudali U.K., Rajendran, N., (2013), "Fabrication of Nanoporous Sr incorporated TiO₂ Coating on 316L SS: Evaluation of Bioactivity and Corrosion Protection", *Materials Chemistry and Physics*, 142 (1), 27–36.
- [46] Sutha S., Karunakaran G., Rajendran V. (2013), "Enhancement of Antimicrobial and Long-Term Biostability of the Zinc-Incorporated Hydroxyapatite Coated 316L Stainless Steel Implant for Biomedical Application", *Ceramics International*, 39 (5), 5205–5212.
- [47] Chenglong Liu, Guoqiang Lin, Dazhi Yan, Min Qi (2006). "In vitro Corrosion Behavior of Multilayered Ti/TiN Coating on Biomedical AISI 316L Stainless Steel", *Surface and Coatings Technology*, 200 (12-13), 4011–4016.
- [48] Çimenoglu, H., Günyüz M., Torun Köse G., Baydoğan M, Uğurlu F, Şener C., (2011), "Micro-arc Oxidation of Ti6Al4V and Ti6Al7Nb Alloys for Biomedical Applications" *Materials Characterization*, 62 (3), 304–311.
- [49] Cui X., Kim H.-M., Kawashita M., Wang L., Xiong T., Kokubo T., Nakamura t., (2009), "Preparation of Bioactive Titania Films on Titanium Metal via Anodic Oxidation", *Dental Materials*, 25, 80–86.
- [50] Teker D., Muhaffel F., Menekşe M., Karagüler N.G., Baydoğan M., Çimenoglu H., (2015), "Characteristics of multi-layer coating formed on commercially pure titanium for biomedical applications", *Materials Science and Engineering C*, 48, 579–585.
- [51] Vurat M.T., Elçin A.E., Elçin Y.M., (2018), "Osteogenic Composite Nanocoating Based on Nanohydroxyapatite, Strontium Ranelate and Polycaprolactone for Titanium Implants", *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 28, 1763–1773.

- [52] Tsai M.T., Chang Y.Y., Huang H.L., Hsu J.T., Chen Y.C., Wu A.Y.J., (2013), "Characterization and Antibacterial Performance of Bioactive Ti–Zn–O Coatings Deposited on Titanium Implants", *Thin Solid Films*, 528, 143-150.
- [53] Raoelisona R.N., Xie Y., Sapanathan T., Planchea M.P., Kromera R., Costil S., Langladea C., (2018), "Cold Gas Dynamic Spray Technology: A Comprehensive Review of Processing Conditions for Various Technological Developments Till to Date", *Additive Manufacturing*, 19, 134–159.
- [54] Astarita A., Genna S., Leone C., Minutolo F.M.C., Squillace A., Velotti C., (2014), "Study of the Laser Marking Process of Cold Sprayed Titanium Coatings on Aluminium Substrates" *Optics & Laser Technology*, 83, 168–176.
- [55] Raoelison R.N., Verdy C., Liao H., (2017), "Cold Gas Dynamic Spray Additive Manufacturing Today: Deposit Possibilities, Technological Solutions and Viable Applications", *Materials and Design*, 133, 266–287.
- [56] Papyrin A., (2007), "Cold Spray Technology", 1st Edition, Elsevier Science.
- [57] Li W.Y., Liao H., Douchy G., Coddet C., (2007), "Optimal Design of a Cold Spray Nozzle by Numerical Analysis of Particle Velocity and Experimental Validation with 316L Stainless Steel Powder", *Materials and Design*, 28, 2129-2137,
- [58] John J. E. A., Keith T. G., (2006), "Gas Dynamics", 3rd Edition, Prentice Hall.
- [59] Champagne V.K., (2007), "The Cold Spray Materials Deposition Process Fundamentals and Applications", 1st Edition, Woodhead Publishing Limited.
- [60] Klinkov S.V., Kosarev V.F., Rein M., (2005), "Cold Spray Deposition: Significance of Particle Impact Phenomena", *Aerospace Science and Technology*, 9, 582–91.
- [61] Molinari A., Straffelini G., Tesi B., Bacci T., (1997), "Dry Sliding Wear Mechanism of the Ti6Al4V Alloy", *Wear*, 208, 105-112.
- [62] Borgioli F., Galvanetto E., Lozelli F., Pradelli G., (2005), "Improvement of Wear Resistance of Ti-6Al-4V Alloy by Means of Thermal Oxidation", *Materials Letters*, 59, 2159-2162.
- [63] Ashrafizadeh A., Ashrafizadeh F., (2009), "Structural Features and Corrosion Analysis of Thermally Oxidized Titanium", *Journal of Alloys and Compounds*, 480, 849-852
- [64] Krishna S.R.D., Brama Y. L., Sun Y., (2007), "Thick Rutile Layer on Titanium for Tribological Applications", *Tribology International*, 40, 329-334
- [65] Oshida Y., (2007), "Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials" 1st Edition, Elsevier Science.

- [66] Murray J.L., Wriedt H.A., (1987), “The O-Ti (Oxygen-Titanium) System”, *Journal of Phase Equilibria*, 8 (2), 148–165
- [67] Güteryüz H., Çimenoglu H., (2009),” Oxidation of Ti-6Al-4V alloy”, *Journal of Alloys and Compounds*, 472, 241-246.
- [68] Güteryüz H., Muhaffel F., Çimenoglu H., “Surface Modification: Oxidized Titanium”, In Sonntag, R., Kretzer, J.P., “Materials for Joint Arthroplasty - Biotribology of Potential Bearings”, Imperial College Press.
- [69] Taş C., (2000), “Synthesis of Biomimetic Ca-Hydroxyapatite Powders at 37°C in Synthetic Body Fluids.”, *Biomaterials*, 21, 1429-1438.
- [70] Aronov D., Rosen R., Ron E.Z., Rosenman G., (2006), “Tunable Hydroxyapatite Wettability: Effect on Adhesion of Biological Molecules”, *Process Biochemistry* 41, 2367–2372.
- [71] Vogler E.A., (1998), “Structure and Reactivity of Water at Biomaterial Surfaces”, *Advances in Colloid and Interface Science*, 74, 69-117.

ÖZGEÇMİŞ

Hülya ŞENTÜRK 1991 yılında Sinop'ta doğdu. 2009 yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği ve 2010 yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümlerini 2013 yılında başarıyla tamamladı. 2014 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı.