

**DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TİTANYUM BAZLI İMPLANT MALZEMELER
ÜZERİNE HAP FİLMLEİNİN ÜRETİLMESİ VE
KOROZYON ÖZELLİKLEİNİN İNCELENMESİ**

Güler Gülizar UNGAN

Temmuz, 2009

İZMİR

**TİTANYUM BAZLI İMPLANT MALZEMELER
ÜZERİNE HAP FİLMLEİNİN ÜRETİLMESİ VE
KOROZYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü**

Güler Gülizar UNGAN

Temmuz, 2009

İZMİR

TEŞEKKÜR

Titanyum bazlı implant malzemeler üzerine HAP filmlerinin üretilmesi ve korozyon özelliklerinin incelenmesi konulu tezimi hazırlarken bana rehberlik eden Sayın Prof. Dr. Ahmet ÇAKIR' a,

Çalışmanın gerçekleşmesinde 106M316 no'lu proje kapsamında Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından sağlanan destek için TÜBİTAK' a,

Deneyslerimi gerçekleştirmemde bana yardımcı olan ve bana sonuna kadar destek veren Sayın Funda Ak AZEM' e

Desteklerini benden hiç esirgemeyen aileme ve Sayın Çağlayan ÇİĞ' a teşekkür ederim.

Güler Gülizar UNGAN

TİTANYUM BAZLI İMPLANT MALZEMELER ÜZERİNE HAP FİLMLEİNİN ÜRETİLMESİ VE KOROZYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZ

Metal ve alaşımları, uygun mekanik özelliklerinden dolayı tıpta geniş bir uygulama alanına sahiptir. Titanyum ve alaşımları sahip oldukları biyouyumlulukları, yüksek korozyon dayanımları, hafiflikleri ve iyi mekanik özelliklerinden dolayı ortopedik ve dental protezlerde implant malzemesi olarak kullanılırlar. Ancak kemik-doku osteointegrasyon zamanını kısaltabilmek için kemik içine büyüme ve implant fiksasyon davranışlarının geliştirilmesine ihtiyaç vardır. Bu dezavantajları yok etmek amacıyla biyoseramikler arasından kemiğe olan kimyasal, yapısal ve biyolojik benzerliğinden ve dokuya direk bağlanabilme yeteneğinden dolayı hidroksiapatit (HAP) implant yüzeyine kaplanmaktadır. Bu sistem altlığın mekanik özellikleriyle HAP ın biyolojik afinitesini birleştirir. Birçok farklı yöntem arasından HAP üretimi için kullanılan elektrokimyasal yöntem; kolay uygulanışı, düşük proses sıcaklığı ve kaplama kalınlığının kolayca kontrol edilebilmesi nedeniyle ilgi çeken bir metottur.

Bu çalışmada Ti6Al4V alaşımının elektrokimyasal çöktürme yöntemiyle CaP ile kaplanması ve bu kaplamaların fiziksel ve mekaniksel özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. CaP kaplamaların karakterizasyonu; taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışınları difraktometresi (XRD), kazıma cihazı ve FTIR ile gerçekleştirilmiştir.

Anahtar sözcükler: hidroksiapatit, elektrokimyasal çöktürme, Ti6Al4V.

PRODUCTION OF HAP FILMS ON TI-BASED IMPLANT MATERIALS AND THEIR CORROSION CHARACTERISTICS

ABSTRACT

Metals and alloys have a large area of applications in medicine because of their suitable mechanical properties. Titanium and its alloys have been widely used as implant materials in orthopedic and dental prosthesis for their excellent biocompatibility, high corrosion resistance, low-weight and favorable mechanical features. However, the bone ingrowths properties and implant fixation behavior need to be improved to shorten the implant-tissue osteointegration time. Among the available bioceramics to produce coatings, hydroxyapatite (HAP), which has preference because of its chemical, structural, and biological similarities with natural bone and its direct bone bonding capability with the surrounding tissues, is coated on the implant surface in order to eliminate these disadvantages. This system combines the mechanical advantages of the underlying substrate and biological affinity of the HAP surface to natural tissue. Among different kinds of methods to produce HAP coatings, electrochemical method used to deposit HAP on metal substrates is an attractive process because of easy application, low process temperature and easy control of deposit thickness.

The aim of this study is to form CaP coatings on Ti6Al4V alloys by electrochemical deposition and investigate the physical and mechanical properties of these coatings. The deposits were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), scratch test and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).

Key words: hydroxyapatite, electrochemical deposition, Ti6Al4V.

İÇİNDEKİLER

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU.....	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
BÖLÜM BİR-GİRİŞ.....	1
BÖLÜM İKİ-BİYOMALZEMELER	7
2.1 Biyomalzeme ve Biyouyumluluk	7
2.2 Biyomalzeme Türleri.....	9
2.1.1 Metalik Biyomalzemeler.....	10
2.1.1.1 Paslanmaz Çelikler	13
2.1.1.2 Kobalt Alaşımları.....	14
2.1.1.3 Titanyum Alaşımları	16
2.1.1.4 Dental Amalgam.....	19
2.1.1.5 Altın	20
2.2.2 Seramik Biyomalzemeler.....	20
2.2.2.1 Alümina.....	22
2.2.2.2 Zirkonya	22
2.2.2.3 Kalsiyum-Fosfat (Ca-P) Seramikler	22
2.2.2.3.1. Kemik Dokusu Ve Hidroksiapatitin Kemik Dokusundaki Durumu	26
2.2.2.3.2. Hidroksiapatitin Biyouyumluluğu.....	27
2.2.2.3.3. Hidroksiapatitin Üretim Yöntemleri.	27
2.2.2.3.4. Hidroksiapatitin Klinik Uygulamaları.	28
2.2.2.3.5. Kemik/HA Etkileşimi.	31
2.2.2.4 Cam Ve Cam-Seramikler	32
2.2.3 Polimerik Biyomalzemeler	32

BÖLÜM ÜÇ-İNCE FİLM KAPLAMA34

3.1 Kaplama Yöntemleri.....	35
3.1.1 Sıçratma Biriktirme	35
3.1.2 Katodik-Ark Biriktirme	39
3.1.3 İyon Kaplama	41
3.1.4 Lazer Biriktirme (PLD)	43
3.1.5 Sol-Jel Kaplama	44

BÖLÜM DÖRT-DENEYSEL ÇALIŞMALAR48

4.1 Numune Hazırlama.....	48
4.2 Elektrolitin Hazırlanması.....	49
4.3 Kaplamaların Elektrokimyasal Olarak Çöktürülmesi.....	50
4.3.1 Elektrokimyasal Kaplama İşlemi	50
4.3.2 Elektrokimyasal Hücre	51
4.4 Kaplamaların Karakterizasyonu	54
4.4.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	54
4.4.2 X-Işını Difraktometresi (XRD)	54
4.4.3 Fourier Transformlı İnfrared Spektrometresi (FTIR)	55
4.4.4 Kazıma Testi	56

BÖLÜM BEŞ-BULGULAR VE TARTIŞMALAR57

5.1 Düşük Sıcaklık- Yüksek Konsantrasyon Çalışmaları.....	57
5.1.1 Potansiyodinamik ve Potansiyostatik Polarizasyon Çalışmaları.....	57
5.1.1.1 Potansiyodinamik Polarizasyon.....	57
5.1.1.2 A ve B Kritik Potansiyelerde Kısa Süreli Potansiyostatik Polarizasyon Çalışmaları	60
5.1.1.3 B Kritik Potansiyelinde Uzun Süreli Potansiyostatik Polarizasyon Çalışmaları	61
5.1.1.4 B Kritik Potansiyelinde Uzun Süreli Potansiyostatik Polarizasyonla Üretilen Filmlerin Korozyon Direncinin Ölçülmesi.....	65

5.1.1.5 Orijinal Çözeltide Ortam Sıcaklığının Etkisi	67
5.1.2 Galvanostatik Polarizasyon Çalışmaları	69
5.1.2.1 Orijinal ve 1. Çözeltide Akım Yoğunluğu ve Ortam Sıcaklığının Kaplamalara Etkisi.....	69
5.2 Yüksek Sıcaklık- Düşük Konsantrasyon Çalışmaları.....	72
5.2.1 Potansiyodinamik ve Potansiyostatik Polarizasyon Çalışmaları	74
5.2.1.1 60- 70- 80- 90°C’ deki II. ve III. Çözeltilerde Potansiyodinamik Kaplama Çalışmaları	74
5.2.1.2 80°C’ deki II. ve III. Çözeltilerde Potansiyostatik Kaplama Çalışmaları	77
5.2.1.3 80°C’deki II. ve III. Çözeltilerde, Potansiyodinamik ve Potansiyostatik Yöntemle Elde Edilen Kaplamaların Anodik Polarizasyonu	80
5.2.2 Galvanostatik Polarizasyon Çalışmaları	83
5.2.2.1 60- 70- 80- 90°C’ lerdeki II. ve III. Çözeltilerde -0.5, -1.0 ve -2.5 mA/cm ² Akım Yoğunluklarında Galvanostatik Kaplama Çalışmaları	83
5.2.2.1.1. II. Çözeltide Kaplama Çalışmaları	83
5.2.2.1.2. III. Çözeltide Kaplama Çalışmaları.....	88
5.2.2.2 80°C’ deki II. ve III. Çözeltilerde Galvanostatik Yöntemle Elde Edilen Kaplamaların Anodik Polarizasyonu.....	90
5.2.2.3 80°C’ deki II. ve III. Çözeltilerde Galvanostatik Yöntemle PVA katkılı Kaplama Çalışmaları ve Anodik Polarizasyonu	92
5.2.3 Galvanodinamik Kaplama Çalışmaları.....	95
BÖLÜM ALTI- SONUÇLAR.....	100
KAYNAKLAR.....	102

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

Günümüzde büyük ilerlemelerin kaydedildiği bilim dallarından biri olan “biyomalzeme bilimi”nde, biyolojik sistemlerle etkileştiğinde uyum sağlayabilecek yeni malzemelerin geliştirilmesi için yoğun çaba harcanmaktadır. Biyomalzemeler, insan vücudundaki canlı dokuların işlevlerini yerine getirmek ya da desteklemek amacıyla kullanılan doğal ya da sentetik malzemeler olup, sürekli olarak veya belli aralıklarla vücut akışkanlarıyla (örneğin kan) temas halindedirler.

Kristal yapıları ve sahip oldukları güçlü metalik bağlar nedeniyle üstün mekanik özellikler taşıyan metal ve metal alaşımlarının biyomalzeme alanındaki payı büyüktür. Bir yandan ortopedik uygulamalarda eklem protezi ve kemik yenileme malzemesi olarak kullanılırken, diğer yandan yüz ve çene cerrahisinde, örneğin diş implantı gibi, ya da kalp-damar cerrahisinde yapay kalp parçaları, kateter, vana, kalp kapakçığı olarak da kullanılmaktadırlar (Gümüşderelioğlu, 2002). Son yıllarda metal implantların çeşidi olan titanyum ve titanyum alaşımlarının, medikal ve dental uygulamasında ciddi bir artış görülmektedir. Bugün titanyum ve alaşımları protez eklem, cerrahi splint, damar stentler ve bağlayıcıları, dental implant, kuron köprü ve parsiyel protez yapımında kullanılmaktadır. İmplantın vücuda takılmasının hemen sonrasında, kemiğin sertleşmesini ve büyümesini kolaylaştırmak (Hench, 1991) ve ayrıca iyileşme sürecine ve implantın kullanım ömrüne olumlu katkı sağlamak amacıyla implant yüzeylere biyoseramik türündeki kalsiyum fosfat (CaP) kaplamalar yapılmaktadır. Ancak bu kaplamaların mekanik özellikleri istenildiği kadar iyi olmadığı için implantların üzerine kaplanarak implantların iyi mekanik özellikleriyle CaP bileşiklerin kemiğe benzeyen özelliklerinin bütünleşmesini sağlar.

Son yıllarda, CaP kaplamalar ile ilgili önemli gelişmelere yol açacak bilgiler elde edilmeye çalışılmaktadır. İmplant yüzeylerinde film tabakası şeklinde kullanılan CaP, değişik yöntemlerle sentezlenmektedir. Bu yöntemler arasında katodik elektrokimyasal çöktürme, HAP kaplamanın oluşum mekanizmasını açığa çıkarmak ve elde edilen tabakaların özelliklerini kontrol etmek için önemli bir araç olarak öne

çıkılmıştır. Çeşitli elektrolitik ortamlarda sürdürülen elektrolitik çöktürme işlemlerinde, özellikle Ti ve alaşımları üzerinde, CaP kaplamalar elde edilmeye çalışılır. Bu çalışmalarda akım yoğunluğu, potansiyel, çözelti kimyası, çözelti konsantrasyonu, işlem sıcaklığı ve çöktürme zamanı kontrol edilerek, kaplamanın yapısal ve morfolojik özellikleri iyileştirilmeye çalışılmıştır (Boyd ve diğer., 2008 ve Han ve diğer., 2001). Bu yöntemde istenilen özelliklerin gerçekleşmesini sağlayacak uygun CaP fazlarının süreklilik içinde oluşturulması için gerekli akım uygulama şartlarının belirlenmesi önemlidir. Uygun çöktürme ortamlarının belirlenmesi için çözeltilerde;

- a) Çözeltinin sıcaklık değişimleri
- b) Çözeltinin iyon konsantrasyonundaki (Ca^{2+} ve PO_4^{3-}) değişiklikler
- c) Uygulanan akım yoğunluğundaki ve voltajdaki değişiklikler göz önünde bulundurularak değişik polarizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Hidroksiapatit (HAP) $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ kemik ve diş gibi vücudun doğal sert dokularındaki biyolojik apatite kimyasal ve yapısal açıdan önemli bir benzerlik gösterir. Bu açıdan son yıllarda implant malzeme yüzeylerine en çok uygulanan ve üzerinde kapsamlı olarak çalışılan bir kaplama malzemesidir. Ancak biyolojik apatit mineralinin HAP' in stokiyometrik bileşiminden farklı olduğu ve düşük miktarlarda Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , CO_3^{2-} , Cl^- , ve F^- ihtiva ettiği bilinmektedir (Bandyopadhyay ve diğer., 2006 ve Eliaz ve Eliyahu, 2007) . Doğal kemik minerali içinde mevcut olan CaP bileşiklerinin atomsal Ca/P oranları 1.0- 1,6 arasında değişmektedir. Bunlar içinde özellikle ilgi çekenler Ca/P oranı sırasıyla 1.5 ve 1.67 olan trikalsiyum fosfat (TCP, $Ca_3(PO_4)_2$) ve hidroksiapatit (HAP, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) dir.

Elektrokimyasal çöktürme işlemlerinin büyük çoğunluğu asidik CaP çözeltilerinden yapılır ve elde edilen ürün çeşitli yaşlandırma işlemleri sonunda HAP' a dönüştürülebilen kaplamadır (Han ve diğer., 1999 ve 2001; Redepenning ve diğer., 1996). Birçok çalışma da kullanılan 42 mM $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 25 mM $NH_4H_2PO_4$ pH=4,1'e ayarlı olan çözeltinin ultrasonik banyo ortamındaki ajitasyonu ile Ti6Al4V üzerinde brushite kristalleri yanında HAP kristalleri de çöktürülebilmektedir (Narayanan ve diğer., 2007). Bu çalışmada brushite/HAP oranının

artan akımla (20 den 50 mA/cm²) arttığı tespit edilmiştir. Benzer bir başka çalışma ise 10 mM Ca(NO₃)₂. 4H₂O ve 6 mM NH₄H₂PO₄ içeren (5,5 pH-ayarlı) çözeltide gerçekleştirilmiş ve akım yoğunluğunun 5 den 8 mA/cm² ye yükseltilmesi halinde OCP yerine doğrudan HAP elde edildiği bulunmuştur (Han ve diğer., 2008). [Ca²⁺] ve [PO₄³⁻] iyonları içeren daha nötr (pH=7.2'e ayarlı trishydroxyaminomithane-TRIS), modifiye edilmiş SBF çözeltisi içinde saf Ti üzerinde düşük akım yoğunluğunda (1.3 mA/cm²) ve 52–92°C lerde OCP (octacalciumphosphate) ile birlikte CO₃²⁻ içeren HAP elde edilmiştir. Akım yoğunluğunun 12,9 mA/cm²'ye yükseltilmesi halinde ise doğrudan granül ve iğnemsî yapıda CO₃²⁻ içeren HAP elde edilmiş, bunun da kristallik yüzdesinin sıcaklıkla arttığı bulunmuştur (Ban ve Maruno, 1998). 1,5 kat iyon içeriği olan, magnezyumsuz, 41°C deki modifiye SBF çözeltisi ile Ti üzerinde yapılan bir başka çalışmada ise 10 mA/cm² akım yoğunluğunda 40–60 dakikada HAP elde edilmiştir (Kawashita ve diğer., 2008). Rößler ve çalışma arkadaşları 36°C deki CaCl₂ ve NH₄H₂PO₄ den oluşan çözeltide -0,5 ve -10 mA/cm² arasında değişen katodik akım yoğunluklarında ilk oluşan ACP (amorf kalsiyum fosfat) in polarizasyon süreci içinde HAP' a dönüştüğünü göstermiştir (Rößler ve diğer., 2002). Bu çalışmaların genelinde ortak olan nokta HAP kaplama kalınlığının genellikle çözelti şartlarına (sıcaklık, akım ve çöktürme zamanı) çok bağlı oluşudur.

Çeşitli çözelti ortamlarındaki elektrolitik çöktürme işlemlerinde, özellikle Ti ve alaşımları üzerinde, CaP esaslı kaplamalar sentezlemeye çalışılır. Bu çalışmalarda akım yoğunluğu, potansiyel, çözelti kimyasal çözelti konsantrasyonu, işlem sıcaklığı ve çöktürme zamanı gibi işlem parametreleri kontrol edilmeye çalışılır. Bu kontrollerle kaplamanın yapısal ve morfolojik özellikleri iyileştirilmeye çalışılmıştır (Rößler ve diğer., 2002 ve Boyd ve diğer., 2008). Bazı kaplama parametrelerinin oluşturulan CaP bileşikleri üzerindeki etkileri Tablo 1.1 de görülmektedir.

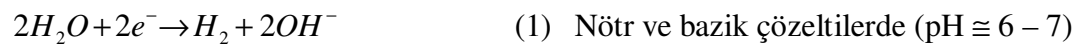
Tablo 1.1 Çöktürme değişkenlerine bağlı CaP oluşumları (Abdel-Aal ve diğer., 2008)

Akım Yoğunluğu /voltaj	Malzeme	Ca/P oranı	pH	Sıcaklık. (°C)	Zaman (dak.)	Faz yapısı
2–10 mA/cm ²	0,042 M Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0,125 M NH ₄ H ₂ PO ₄	0,336	4,4	60	20	OCP, CadHA
1,0–5 mA/cm ²	0,042 M Ca(NO ₃) ₂ 0,025 M NH ₄ H ₂ PO ₄	1,68	4,5	60	30	B, OCP, TCP, HA
0,3–3,0 mA/cm ²	0,042 M Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0,025 M NH ₄ H ₂ PO ₄	1,68	4,76	65	16,7	MCP _{hn} , MCP, B, OCP, HA
1,0–3 V	0,042 M Ca(NO ₃) ₂ 0,025 M NH ₄ H ₂ PO ₄	1,68	4,4	–	120	HA *
4–10 V	0,04 M Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O	0,5	3,0	0–60	60	B, TCP, HA
0,375–6 mA/cm ² 0,3–1,2 V	0,167 M CaCl ₂ 0,1 M NH ₄ H ₂ PO ₄	0,33– 1,67	4,6	25	60– 300	B, HA *

OCP: Oktakalsiyum fosfat Ca₈H₂(PO₄)₆·5H₂O, CadHA: Kalsiyumca fakir Hidroksiapatit Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, B (Brushite): Dikalsiyum fosfat dihidrat CaHPO₄·2H₂O, TCP: Trikalsiyum fosfat Ca₃(PO₄)₂·n H₂O, CaHPO₄·2H₂O, HA: Hidroksiapatit Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, MCP_{hn}: Monokalsiyum fosfat monohidrat Ca(H₂PO₃)₂·H₂O, MCP: Monokalsiyum fosfat monohidrat Ca(H₂PO₄)·H₂O.

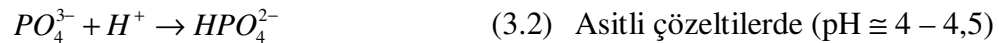
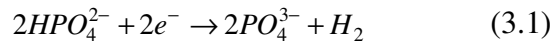
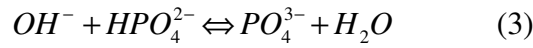
* NaOH muamelesinden sonra

Termodinamik ve CaP çökelmelerinde ilgili reaksiyon kinetiği üzerinde yapılan çalışmalar CaP bileşiklerinin çökmesinde iki kontrol parametresinin önemli olduğuna işaret etmiştir (Lu ve diğer., 2005). Bunlar çözelti içindeki Ca²⁺, PO₄³⁻ ve HPO₄²⁻ iyon konsantrasyonları ve aşırı doymuş çözeltilerdeki pH değeridir. CaP bileşiklerinin yüzeyde çökmesi sırasında olası reaksiyonlar aşağıda özetlenmiştir:



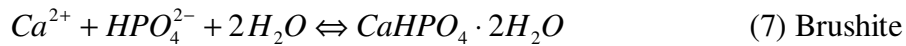
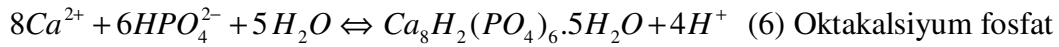
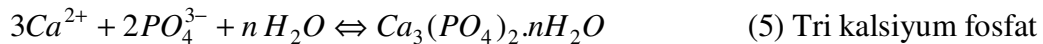
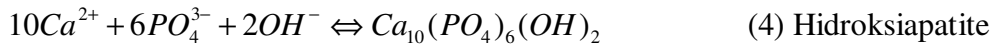
Nötr veya bazik çözeltilerde (1 ve 1.1 reaksiyonları) ve asitli çözeltilerde (1.2 reaksiyonu) meydana gelen reaksiyonlar katot yüzeyinde önemli hidroksit iyon birikimine sebep olacak ve asit fosfat gruplarının yüzeyde PO₄³⁻ iyonuna dönüşümü HPO₄²⁻ + (OH⁻)_{ads} → PO₄³⁻ + H₂O (1.4) reaksiyonu gereğince kolaylaşacaktır.

Yüzeyde oluşan OH^- iyonları bölgesel PO_4^{3-} iyon konsantrasyonunu arttıracak şekilde aşağıda verilen asidik fosfat iyonları ile reaksiyona girecektir:



Ancak (2.1) ve (3.1) reaksiyonlarının da işaret ettiği gibi asidik fosfat iyonlarının katodik olarak PO_4^{3-} iyonlarına indirgenebileceği görülmektedir. Bu durum göz önüne alındığında PO_4^{3-} iyon oluşumunun ortamın OH^- konsantrasyonu nedeniyle pH değerine ve geçen elektrik yüküne bağlı olarak da devreden geçen akıma bağlı olduğu görülmektedir. Asidik ortamlardaki (1.2) reaksiyonuna bağlı olarak yüzeyde OH^- iyon konsantrasyonu birikiminin olması ve pH değerinin yükselmesi beklenir. Ancak yüzeydeki OH^- iyonlarının (2) numaralı reaksiyon gereğince mono-hidrofosfat üretiminde harcanması ve asidik ortamdaki yüksek H^+ iyonlarının, yüzeydeki yayınma tabakasında ortaya çıkan H^+ iyonu konsantrasyon gradyanına bağlı olarak yüzeye hızlı bir şekilde yayınması yüzeydeki OH^- birikimini engelleyecektir (Shirkhanzadeh, 1998). Bu nedenle asidik çözeltilerde HAP için gerekli PO_4^{3-} ve OH^- iyonlarının doygunluğa erişmesi engellenecektir. Sonuç olarak asidik ortamlarda HAP oluşumu engellenecek ve asidik ortamlarda kararlı olan brushite oluşumu hızlı bir şekilde gerçekleşecektir. HAP oluşumunu teşvik etmek için çözelti kimyasında ve elektrokimyasal çöktürme şartlarında gerekli değişikliklerin yapılarak, fonksiyonel parametrelerin belirlenmesine ihtiyaç vardır.

Ca^{2+} , PO_4^{3-} , OH^- ve HPO_4^{2-} iyonlarının, çözeltinin doygunluk derecesi ve pH değerine bağlı olarak, gireceği reaksiyonlar ve oluşan CaP bileşikleri artan çözünürlük sırasına göre alttaki reaksiyonlarda verilmiştir (Zhang ve diğer., 1998) :



Gerçekleştirilen diğer çalışmalar Rakngarm ve Mutoh (2009) tarafından özetlenerek aşağıdaki Tablo 1.2 de verilmiştir.

Tablo 1.2 Elektrokimyasal çöktürme çalışmaları.

Yazar	Elektrolit	Substrat	Üretim Koşulları	Film Çeşidi
Rakngarm ve diğer. (2009)	Doymuş MCPM Elektroliti	cp-Ti ve Ti-6Al-4V	Katodik Polarizasyon: 3 mA/cm ² 45 dakika ortam sıcaklığı	DCPD
	SCPS (CaCl ₂ ve NaH ₂ PO ₄) Elektroliti	cp-Ti ve Ti-6Al-4V	Katodik Polarizasyon: 3 mA/cm ² 45 dakika ortam sıcaklığı	DCPD, OCP
Kuo ve diğer. (2002)	0,042 M Ca(NO ₃) ₂ ve 0.025 M NH ₄ H ₂ PO ₄ Elektroliti	cp-Ti	Katodik Polarizasyon: 1-20 mA/cm ² 5-40 dakika ortam sıcaklığı	DCPD, Hap, β-TCP ve CaO
Ye ve diğer. (2007)	Ca(NO ₃) ₂ ve NH ₄ H ₂ PO ₄ veya NaH ₂ PO ₄ Elektroliti	cp-Ti	Katodik Polarizasyon: 3V, 2 saat, 85°C'de	Hap
Shih ve diğer. (2007)	0,04 M MCPM Elektroliti	Ti-6Al-4V	Katodik Polarizasyon: 10V, 1-120 dakika, 60°C'de 80 Torr	DCPD ve Hap
Wang ve diğer. (2005)	0,04 M MCPM Elektroliti	Ti-6Al-4V	Katodik Polarizasyon: 4-10V, 60 dakika, 0-60°C'de 80 Torr	DCPD ve Hap
Ishzawa ve diğer. (1995)	Kalsiyum fosfat bazlı sulu çözelti	cp-Ti	Anodik oksidasyon: 150-400 V 3 mA/cm ²	Ca ve P içeren Ti oksit

BÖLÜM İKİ

BİYOMALZEMELER

2.1 Biyomalzeme ve Biyouyumluluk

Biyomalzemeler, insan vücudundaki canlı dokuların işlevlerini yerine getirmek veya desteklemek amacıyla kullanılan sürekli olarak veya belli aralıklarla vücut sıvılarıyla temas halindeki doğal ya da yapay malzemelerdir. Bu amaca uygun olarak yeni malzemelerin geliştirilmesi için yoğun çaba harcanmaktadır.

Araştırmacılar, “biyomalzeme” ve “biyouyumluluk” terimlerini, malzemelerin biyolojik performanslarını belirtmek için kullanmışlardır. En genel olarak biyouyumluluk, bir biyomalzemenin en önemli özelliği olup, vücut ile uyuşabilirlik olarak tanımlanabilir (Black, 1992).

Biyoyumluluk, yapısal ve yüzey uyumluluğu olmak üzere iki şekilde incelenebilir. Yüzey uyumluluğu, bir biyomalzemenin vücut dokularına fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak uygun olmasıdır. Yapısal uyumluluk ise, malzemenin vücut dokularının mekanik davranışına sağladığı optimum uyumdur. (Wintermantel ve diğer., 1996)

Biyolojik uyumluluk vücudun biyomalzemeyi kabul edebilirliğidir. Bu yüzden hem biyomalzeme, hem biyomalzemenin takıldığı vücut ortamı incelenmelidir. Seramikler, metaller, polimerler ve kompozit biyomalzemeler biyomalzeme olarak kullanılabilen ve insan sağlığına uyum sağlamaktadırlar. Biyomalzemelerin istenilen mekanik özelliklerinin yanı sıra , bu malzemelerin biyouyumluluğu vücut uzuvları ve organlarının tedavisinde ve değiştirilmesinde oldukça önemlidir (Mantovani, 2000).

Biyomalzeme çevresinden alınan doku örneklerinin morfolojik incelemesi, biyomalzemenin biyolojik uyumluluğu hakkında fikir verebilir. Titanyum hariç, ortopedi ve travmatolojide kullanılan tüm metaller için biyomalzeme çevresindeki

kapsül kalınlığı ile bu kapsüldeki metal iyon konsantrasyonu arasında bir kolerasyon bulunmuştur. Titanyum kalınlığı yüksek olsa bile fibröz kalınlığın kalınlaşmadığı dikkat çekmektedir (Niinomi, 2002).

Biyolojik ortamlar için biyomalzeme tasarımı, birbiri ile etkileşen üç ayrı dinamik unsurun varlığından dolayı son derece zordur. Bunlar;

- 1.Biyomateryal yüzeyinin kimyasal yapısı
- 2.Biyomalzeme-doku ara yüzey tabakasının kimyasal yapısı
- 3.Biyomalzemeyi çevreleyen konakçı hücrenin oluşacak biyomalzeme-doku etkileşimine yanıtıdır.

Biyomalzemeler, doku ile etkileşimlerine göre sınıflandırılmışlardır (Edgerton ve Levine, 1993). Bunlar;

1.Biyotolere Etki

Biyomalzeme uygulandığı bölgede, sınırlı fibröz doku ile çevreniyorsa biyotolere etkiden söz edilir. Biyobozunur olarak da adlandırılan bu malzemeler doku ile yer değiştirir (Dubok, 2000). Günümüzde kullanılan çoğu biyomalzemede bu durum görülmektedir.

2.Biyoinert Etki

Biyomalzeme, uygulandığı kemik dokuyla, arada sınırlı fibröz bir doku olmadan birleşir yani canlı dokuyu değiştirmeden doku ile bir arada bulunabilir (Dubok, 2000). Çoğu zaman biyomalzemeler uygulandıkları dokuyu, dokular da kendilerine uygulanan materyali etkilemek çabasındadırlar. Biyoinert etki, bu tür etkileşimlerin görülmediği biyomalzeme-doku ilişkisine verilen addır; diğer bir deyişle biyomalzemenin canlı dokuyu değiştirmeden doku ile bir arada bulunabilmesidir. Çok sayıda araştırmacı gerçekte biyoinert bir biyomalzeme olmadığına inanmaktadır.

3.Biyoaktif Etki

Biyomalzeme, uygulandığı dokuda, benzer hücrelerin oluşumuna yardım ediyorsa biyoaktif etkiden söz edilebilir. Yani kemikle ya da canlı organizmanın yumuşak dokusu ile kimyasal bağ yapma özeliği gösterirler (Dubok, 2000).

4.Toksik etki

Ortopedi ve travmatolojide kullanılan biyomalzemeler bir çok testten geçtikten ve biyouyumluluğu onandıktan sonra kullanım alanına girmektedirler. Tüm bu testlere rağmen biyomalzemelerin allerjik, immün, nonimmün, mutajenik, kanserojenik ve inflamatuvar etkileri olabilir. Bu yüzden, kullanılacak biyomalzemenin test sonuçları çok önemlidir (Silver ve Christiansen, 1999).

2.2 Biyomalzeme Türleri

Biyomalzemeler; metaller, seramikler, polimerler ve kompozitler olmak üzere 4 gruba ayrılırlar. Tıbbi uygulamalarda kullanılan biyomalzemeleri sert doku yerine kullanılacak biyomalzemeler ve yumuşak doku yerine kullanılacak biyomalzemeler olarak da iki grupta toplamak mümkündür. Ortopedik ve diş implantları, genelde metal ve seramiklerden hazırlanırken, kalp damar sistemi ve genel plastik cerrahi malzemeleri, polimerlerden üretilmektedir. Bununla birlikte, metal-polimer veya polimer-metal kompozit biyomalzemeler de farklı tıbbi uygulamalarda kullanılmaktadır. Örneğin, bir kalp kapakçığı, polimer-metal biyomalzeme, bir kalça protezi de metal-polimer biyomalzemelerin kompozitlerinden oluşmaktadır (Gümüşderelioğlu, 2002). Tablo 2.1 de çeşitli biyomedikal uygulamalarda kullanılan biyomalzemeler görülmektedir.

Tablo 2.1 İnsan vücudunda implant olarak kullanılan doğal ve sentetik malzemeler.

UYGULAMA ALANI	MALZEME TÜRÜ
İSKELET SİSTEMİ Eklemler Kırık Kemik Uçlarının Tespitte Kullanılan İnce Metal Levhalar Kemik Dolgu Maddesi Kemikte oluşan Şekil Bozukluklarının Tedavisinde Yapay Tendon ve Bağlar Diş İmplantları	Titanyum, Ti - 6 Al - 4 V alaşımı Paslanmaz çelik, Kobalt-Krom alaşımları Poli (metil metakrilat) (PMMA) Hidroksiapatit Teflon, Poli (Etilen Teraftalat) Titanyum, Alümina, Teflon, Poliüretan
KALP-DAMAR SİSTEMİ Kan Damarı Protezleri Kalp Kapakçıkları Kataterler	Poli (Etilen Teraftalat), Teflon, Poliüretan Paslanmaz çelik, Karbon Silikon Kauçuk, teflon, poliüretan
ORGANLAR Yapay Kalp	Poliüretan
DUYU ORGANLARI İç Kulak Kanalı Göz İçi Lensler Kontakt Lensler Kornea Bandajı	Platin Elektrotlar PMMA, Silikon, Kauçuk, Hidrojeller Silikon-Akrilat, Hidrojeller Kolajen, Hidrojeller

2.2.1 Metalik Biyomalzemeler

Metalik biyomalzemeler kas-iskelet sistemimizin mekanik koşullarına en iyi uyum gösteren malzemelerin başında gelirler. Biyouyumluluklarının düşük olması, korozyona uğramaları, dokulara göre çok sert olmaları, yüksek yoğunlukları ve alerjik doku reaksiyonlarına neden olabilecek metal iyonu salımı gibi dezavantajlarına rağmen, kristal yapıları ve sahip oldukları güçlü metalik bağlar nedeniyle üstün mekanik özellikler taşıyan metal ve alaşımlarının biyomalzeme alanındaki payı çok büyüktür. Bir yandan ortopedik uygulamalarda eklem protezi ve

kemik yenileme malzemesi olarak kullanılırken, öte yandan çene cerrahisinde, diş implantlarında, kalp damar cerrahisinde de kullanılmaktadırlar. Bu açıdan, biyomalzemenin dayanım mukavemeti, yorulması, yüzey korozyonu, dokulara karşı alerjik reaksiyon özellikleri ve biyolojik uyumluluğu üstünde en fazla durulan konulardır (Jonn ve Young, 2000).

Metal protezlerin biyoyumluluğu, vücut içerisinde (*in-vivo* environment) korozyona uğramalarıyla da yakından ilgilidir (Williams, 1982). Korozyon, metallerin çevreleriyle istenmeyen bir kimyasal reaksiyona girerek oksijen, hidroksit ve diğer başka bileşikler oluşturarak bozunmasıdır. İnsan vücudundaki akışkan, su, çözülmüş oksijen, protein, klorür ve hidroksit gibi çeşitli iyonlar içerir (Taş, 2000). Bu nedenle, insan vücudu biyomalzeme olarak kullanılan metaller için oldukça koroziv bir ortamdır. Malzeme, korozyon sonucunda zayıflar, daha da önemlisi korozyon ürünleri doku içerisine girerek hücrelere zarar verebilirler. Bu yüzden *in-vivo* kullanılacak metal protezlerin, serum, tükürük veya farklı sentetik tampon çözeltiler içinde test edilmeleri gereklidir (Van Noort, 1987 ve Browne ve Gregson, 1993).

Metalik biyomalzemeler saf metal veya alaşım elemanlarına göre; paslanmaz çelikler, CoCr alaşımları ve titanyum alaşımları olarak sınıflandırılırlar. Biyomedikal alanda kullanılan bazı metalik biyomalzemelere ait yoğunluk değerleri, Tablo 2.2 de verilmiştir (Park ve Kim, 2000).

Tablo 2.2 Metalik biyomalzemelere ait yoğunluk değerleri.

Malzeme	Yoğunluk (gr/cm ³)
Ti ve Alaşımları	4,5
316 Paslanmaz Çelik	7,9
CoCrMo	8,3
CoNiCrMo	9,2
NiTi	6,7

İnsan vücudunda kullanılmak üzere geliştirilen ilk metal, “Vanadyum Çeliği” olup, kemik kırıklarında plaka ve vida olarak kullanılmıştır. Protez üretiminde kullanılan, demir, krom, kobalt, nikel, titanyum, tantal, molibden, niyobyum ve tungsten gibi çok sayıda metal, az miktarda kullanılmak koşuluyla canlı vücuduna

uygunluk göstermektedir (Black, 1992). Yaygın olarak kullanılan implant malzemelerinin mekanik özelliklerinin insan kemiğinkilerle karşılaştırmalı gösterimi Tablo 2.3 de verilmiştir. Ayrıca metal alaşımlarının kendi aralarında mekanik özelliklerinin karşılaştırılması da Tablo 2.4 de görülmektedir.

Tablo 2.3 İmplant alaşımlarının mekaniksel özellikleri ve insan kemiği (Mudali ve diğer., 2003)

Malzeme	Çekme Mukavemeti (MN/m ²)	Akma Mukavemeti (MN/m ²)	Kırılma Uzaması	Vickers Sertliği (H _v)	Young Modülü (MN/m ²)	Yorulma Limiti (MN/m ²)
316L Paslanmaz Çelik (Tavlanmış)	650	280	45	190	211	0,28
Dövme Co-Cr Alaşımları	1540	1050	9	450	541	0,49
Dökme Co-Cr Alaşımları	690	490	8	300	241	0,30
Titanyum	710	470	30	-	121	0,30
Ti-6Al-4V	1000	970	12	-	121	-
İnsan Kemiği	137,3	-	1,49	26,3	30	-

Tablo 2.4 İmplant metallerinin tipik mekanik özellikleri (Ratner ve diğer, 1996)

Malzeme	ASTM Standartı	Forma Sokuluş Şekli	Young Modülü (GPa)	Akma Gerilmesi (MPa)	Kopma Gerilmesi (MPa)	Çatlak Oluşumu (10 ⁷ Çevrim R=-1) (MPa)
Paslanmaz Çelik	F745	Tavlanmış	190	221	483	221-280
	F55, F56, F138, F139	Tavlanmış	190	331	586	241-276
		%30 Soğuk İşlenmiş	190	792	930	310-448
		Soğuk İşlenmiş	190	1213	1351	820
Co-Cr Alaşımları	F75	Döküm/Tavlanmış	210	448-517	655-889	207-310
		*P/M HIP	253	841	1277	725-950
	F799	Sıcak Dövülmüş	210	896-1200	1399-1586	600-896
	F90	Tavlanmış	210	448-648	951-1220	(belirlenmemiş)
		%44 Soğuk İşlenmiş	210	1606	1896	586
	F562	Sıcak Dövülmüş	232	965-1000	1206	500
Ti Alaşımları		Soğuk İşlenmiş Yaşlandırılmış	232	1500	1795	689-793 (Boyuna Yüklenme R=0,05 30 Hz.)
	F67	%30 Soğuk İşlenmiş 4.derece	110	485	760	300
	F136	Dövülmüş Tavlanmış	116	896	965	620
	Dövülmüş, Isıl işlem görmüş	116	1034	1103	620-689	
*P/M HIP : Toz Metalurjisiyle üretilmiş, Sıcak preslenmiş						

2.2.1.1 Paslanmaz Çelikler

Çelikler genel olarak iki ana gruba ayrılırlar. Demir, karbon, silisyum, mangan ve az miktarda fosfor ve kükürt'ten oluşan çelik, karbon çeliği olarak adlandırılır. %1'den daha düşük karbon içeriğine sahip ve diğer metaller ve ametalleri de içerecek şekilde hazırlanan çelik ise alaşımlı çelik olarak isimlendirilir. Bu gruptaki çelikler, karbon çeliğine göre daha pahalıdır ve işlenmeleri de daha zordur. Ancak, korozyon ve ısı dirençleri çok daha yüksektir. Alaşımlı çelikler; alüminyum, krom, nikel, kobalt, bakır, mangan, molibden, fosfor, silisyum, kükürt, titanyum, tungsten ve vanadyum içerebilirler. Alüminyum, aşınmaya karşı direnci artırırken, yüksek miktarlarda eklenen krom, korozyon direncini ve ısı direnci artırır. Bu tür çelikler, "paslanmaz çelik" olarak adlandırılırlar. Biyomalzeme olarak kullanılan paslanmaz çeliklerden (Tablo 2.5) en yaygın kullanılanı 316L olarak bilinir. "L", karbon içeriğinin düşük olduğunu belirtmek için eklenmiştir. Paslanmaz çelik kullanılarak imal edilmiş ilk metalik biyomalzeme 18/8 Cr/Ni paslanmaz çelik implanttır. Bu tip biyomalzemeler sağlık ve yüksek korozyon dayanımından dolayı Vanadyum çeliğinden yapılmıştır. Vanadyum çeliğinin implant olarak uzun süre *in vivo* şartlarda kullanılması korozyon dayanımının yetersizliğinden dolayı uygun değildir. Daha sonraları 18/8 Mo paslanmaz çeliğinin % Mo oranı bir miktar daha artırılınca tuzlu su solüsyonuna karşı korozyon dayanımı biraz daha artmıştır. Bu alaşım ASTM 316 (American Society For Testing And Materials) paslanmaz çeliği olarak bilinen alaşımdır. 1950'de 316 paslanmaz çeliği içerisindeki karbon (C) maksimum %0,08'den %0,03'e indirilmiş ve alaşımın korozyon dayanımının tuzlu su solüsyonuna karşı daha iyi olduğu tespit edilmiştir. C oranı % 0,03'e düşürülmüş olan 18/8 CrNi paslanmaz çeliğine ASTM 316 L çeliği adı verilir (Jonh ve Young, 2000).

Tablo 2.5 İmplantlarda kullanılan paslanmaz çeliklerin kimyasal kompozisyonları (Ratner, 1996)

Malzeme	ASTM Standartı	Genel/Geleneksel Adı	Kompozisyon (Ağırlıkça %)	Notlar
Paslanmaz Çelik	F55 (çubuk,tel)	AlSi 316LVM	60-65 Fe	F55, F56 kesin olarak 0,03'den daha az P, S içerir
	F56 (levha,şerit)	316L	17-19 Cr	
	F138 (çubuk,tel)	316L	12-14 Ni	
	F139(levha,şerit)	316L	2-3 Mo	
			max 2,0 Mn	F138, F139 kesin olarak 0,025'den az P ve 0,01'den az S içerir
			max 0,5 Cu	
			max 0,03 C	
			max 0,1 N	
			max 0,025 P	
			max 0,75 Si	
Paslanmaz Çelik	F745	Dökme Paslanmaz Çelik	60-65 Fe	LVM: Düşük Ergime Sıcaklığı
		Döküm 316L	17-19 Cr	
			12-14 Ni	
			2-3 Mo	
			max 0,06 C	
			max 2,0 Mn	
			max 0,045 P	
			max 1,00 Si	
max 0,03 S				

Paslanmaz çeliklerde korozyon dayanımını etkileyen ana alaşım elamanı Cr'dur ve Cr'un min. %11 olması gerekmektedir. Krom aktif olmayan bir elementtir. Fakat krom ve krom alaşımlarının %30 nitrik asitli solüsyonlara karşı korozyon dayanımı mükemmeldir (Gümüşderelioğlu, 2002).

2.2.1.2 Kobalt Alaşımları

Bu malzemeler, kobalt-krom alaşımlarıdır. Temel olarak kobalt-krom-molibden alaşımı ve kobalt-nikel-krom-molibden alaşımı olmak üzere iki tür alaşımdan söz edilir. Kobalt-krom-molibden alaşımı, uzun yıllardan beri dişçilikte ve son zamanlarda yapay eklemlerin üretiminde kullanılmaktadır. Kobalt-nikel-krom-molibden alaşımı CoCrMo alaşımlarına nazaran daha ağır yükler taşıyan, kalça ve diz eklemlerinde protez sapı malzemesi olarak kullanılmaktadırlar (Jonn ve Young, 2000). Bu tür alaşımların bileşimleri, temel olarak ağırlıkça %65 kobalt ve geri kalanı kromdan oluşur. Daha küçük tanecik elde etmek için yapıya molibden eklenir. Kobalt içeren alaşımların elastik modülü, paslanmaz çeliğinkinden daha büyüktür.

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

- CoCrMo (F75)
- CoCrWNi (F90)
- CoNiCrMo (F562)
- CoNiCrMoWFe (F563) alaşımlarıdır.

CoCr alaşımların en az ve en çok alaşım elementleri oranları Tablo 2.6 da verilmiştir.

Tablo 2.6 CoCr alaşımlarının kimyasal bileşimi (Jonn ve Young, 2000)

İMLANT ELEMENT	CoCrMo (F75)		CoCrWNi (F90)		CoNiCrMo (F562)		CoNiCrMoWFe (563)	
	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.
Cr	27,0	30,0	19,0	21,0	19,0	21,0	18,0	22,0
Mo	5,0	7,0	----	----	9,0	10,5	3,0	4,0
Ni	----	2,5	9,0	11,0	33,0	37,0	15,0	25,0
Fe	----	0,75	----	3,0	----	1,0	4,0	6,0
C	----	0,35	0,05	0,15	----	0,025	----	0,05
Si	----	1,0	----	2,0	----	0,15	----	1,0
Mn	----	1,0	----	2,0	----	0,15	----	1,0
W	----	----	14,0	16,0	----	----	3,0	4,0
P	----	----	----	----	----	0,015	----	----
S	----	----	----	----	----	0,01	----	0,01
Ti	----	----	----	----	----	1,0	0,5	3,5
Co	SABİT							

CoCr alaşımlarında Mo ilavesiyle, malzemenin yapısındaki tanelerde klme olduğu dolayısıyla malzemenin mekanik özelliklerinin iyileştiği görülmektedir. Cr miktarının arttırılması alaşımın katı ozeltilere karşı olan korozyon dayanımını daha da artırır (Ayhan, 2002).

CoNiCrMo (F562) elik standartlarına göre yaklaşık olarak %35 Co ve %35 Ni içerir. Bu alaşımın, Cl iyonları bulduran deniz suyuna karşı olan korozyon dayanımı oldukça yüksektir.

CoNiCrMo alaşımı ile CoCrMo alaşımları abrasif aşınma testine tabi tutulmuş ve ortalama 0,14 mm/yıl' lık bir aşınma tespit edilmiştir. Bu nedenle eklem yerlerindeki karşılıklı çalışan mafsallarda aynı malzemedden yapılmış biyometallerin kullanılması

tavsiye edilmiştir. CoCr alaşımlarının mekanik özellikleri Tablo 2.7 de verilmiştir (Jonn ve Young, 2000).

Tablo 2.7 CoCr alaşımlarının mekanik özellikleri (Jonn ve Young, 2000).

İMLANT MEKANİK ÖZELLİKLER	CoCrMo (F75)	CoCrWNI (90)	CoNiCrMo (F562)	
			Tavlanmış	Soğuk Dövülmüş ve Yaşlandırılmış
Çekme Dayanımı (MPa)	655	860	793-1000	1793(min)
Akma Dayanımı (MPa)	450	310	240-655	1585
Uzama (%)	8	10	50,0	8,0
Kesit Daralması (%)	8	----	65,0	35,0
Yorulma Dayanımı(Mpa)	310	----	----	----

2.2.1.3 Titanyum Alaşımları

Titanyumun, biyomalzeme üretiminde kullanımı 1930'lu yılların sonlarıdır. Fiziksel ve kimyasal açıdan üstün özellikler gösteren titanyum, 316 paslanmaz çelik ve kobalt alaşımlarına göre daha hafif bir malzemedir (Bknz Tablo 2.2). Özgül ağırlığı=4.5 gr/cm³, ergime sıcaklığı 1680 °C olan ve oda sıcaklığında sıkı dizilmiş hekzagonal kafes yapısına sahip bir metaldir. Adını Yunan mitolojisinin güçlü tanrıları Titanlardan alır. Saf metalde oksitlenmenin ilerlemesini ve korozyon kimyasal maddelerle tepkimeyi engelleyici katı bir oksit tabakası oluşturması sonucu, titanyum korozyona karşı direnç kazanmıştır. Titanyum implant yüzeyinde oluşan oksit tabakasının, titanyum oksit (TiO₂)'ye benzediği ve metal-oksit ara yüzeyindeki oksitlerin karışımını değiştirdiği rapor edilmiştir (Sutherland ve diğer., 1993 ve Kasemo, 1983 ve Lausmaa ve Kasemo, 1990). Titanyumun elde edilmesi ve işlenmesi çok zor olduğundan metal olarak kullanılması çok özel alanlarla sınırlandırılmıştır. Buna karşılık gerek titanyum mineralleri gerekse titanyum oksitin (TiO₂) geniş kullanım alanları vardır.

Titanyumun, inert özellikte olması, nontoksit yapısı, antimagnetik özelliği, hafif olması, mekanik özelliklerinin iyi oluşu, rahatlıkla küçük boyutlu numunelerin üretilebilmesi, biyokompatibilesinin yüksek olması, korozyona karşı dirençli olması, elastiklik modülünün kemiğinkine çok yakın olması gibi özellikleri, titanyumun

ortopedik uygulamalarda biyomalzeme olarak kullanılmasını sağlamaktadır (Bilgili, 2002).

Titanyumun, hafif olması, kimyasallar ve asitlerden etkilenmemesi, iyi korozyon direncinin olması, dokuda alerjik reaksiyon oluşturmaması, renk değiştirmemesi, tuzlu sudan etkilenmemesi, yüksek güç ve düşük yoğunluk gibi özelliklere sahiptir. Titanyum işleme teknolojisi yüksek ve pahalı olsa da, bu üstün özelliklerinden dolayı; havacılık, uzay, uçak, tıp (kalça ve diz implantları, kalp valfi, diş dolgu maddesi v.s.), el aletleri ve hatta golf sopasına kadar pek çok kullanım alanına sahiptir (Gür, 2003). Biyomalzeme olarak kullanılan titanyum ve alaşımlarının mekanik özellikleri Tablo 2.8 de verilmektedir (Niinomi, 1998).

Tablo 2.8 Ti ve Alaşımlarının Mekanik Özellikleri (Niinomi, 1998).

MEKANİK ÖZELLİK ALAŞIM	Çekme Dayanımı (MPa)	Akma Dayanımı (σ_y)	Uzama %	Daralma %	Young Modülü (GPa)	Alaşım Tipi
Saf Ti 1. Cins	240	170	24	30	102,7	α
Saf Ti 2. Cins	345	275	20	30	102,7	α
Saf Ti 3. Cins	450	380	18	30	103,4	α
Saf Ti 4. Cins	550	485	15	25	104,1	α
Ti-6Al-4V ELİ (Tavlanmış)	860-965	795-875	10-15	25-47	101-110	$\alpha+\beta$
Ti-6Al-4V (Tavlanmış)	895-930	835-869	6-10	20-25	110-114	$\alpha+\beta$
Ti-6Al-7Nb	900-1050	880-950	8,1-15	25-45	114	$\alpha+\beta$
Ti-5Al-2,5Fe	1020	895	15	35	112	$\alpha+\beta$
Ti-5Al-1,5B	925-1080	820-930	15-17	36-45	110	$\alpha+\beta$
Ti-15Su-4Nb-2Ta- 0,2Pd (Tavlanmış) (Yaşlandırılmış)	860 1109	790 1020	21 10	64 39	89 103	
Ti-15Su-4Nb-4Ta- 0,2Pd (Tavlanmış) (Yaşlandırılmış)	715 919	693 806	28 18	67 72	94 99	$\alpha+\beta$
Ti13Nr13Zr (Yaşlandırılmış)	973-1037	836-908	10-16	27-53	79-84	β
TMZF (Ti-12Mo- 6Zr2Fe) (Tavlanmış)	1060-1100	700-1060	18-22	64-73	74-85	β
Ti15Mo (Tavlanmış)	874-851	544-736	21-10	82	78-81	β
Tiadyne 1610 (Yaşlandırılmış)	852	838	25	48	80	β
Ti-15Mo-5Zr-3Al (ST) (Yaşlandırılmış)	852 1060-1100	838 1000- 1060	25 18-22	48 64-73	80	β
21 RX (Tavlanmış) (Ti-15Mo-2,8Nb-0,2Si)	979-999	945-987	16-18	60	83	β
Ti 35,3Nb 5,1Ta 7,1Zr	596,7	547,1	19	68	55	β
Ti 29Nb 13Ta 4,6Zr (Yaşlandırılmış)	911	964	13,2	-----	80	β

Bu alaşımlar, ısıtıldıklarında ilk Őekillerine dönebilme yeteneğine sahiptirler. Bu özelliğe Şekil hafıza özelliği denmektedir. Şekil hafıza özelliğinden biyomalzeme uygulamalarında; diş köprülerinde, kafatası içerisindeki damar bağlantılarında, yapay kalp için kaslar ve ortopedik protezlerde yararlanılmaktadır. Ni-Ti Şekil hafızalı alaşımlarında oluşturulan gözenekli yapı, insan vücuduyla olan biyoyumundan dolayı biyomedikal uygulamalarda önemli bir uygulama alanına sahip olmuşlardır. Ti-Ni alaşımı insan vücudunda yapay olarak, sert dokuların cerrahi aşılamalarında kullanılır (Niinomi, 2002).

Son yıllarda titanyum ve titanyum alaşımlarının, medikal ve dental uygulamasında ciddi bir artış görölmektedir. Geleneksel olarak titanyum kullanımı uzay, uçak ve deniz sanayi alanlarında yoğunlaşmıştır. Metalin, dayanıklılık ve rijit yapısı, düşük özgül ağırlığı ve göreceli hafif oluşu, yüksek ısılara dayanıklılığı ve korozyona karşı direnci kullanımın bu özel alanlarda yaygınlaşmasına neden olmuştur. Son otuz yılda metalin yeni işleme yöntemlerinin gelişimine paralel olarak biyomedikal ürünlerdeki kullanımı artmaktadır. Bugün titanyum ve alaşımları protez eklem, cerrahi splint, damar stentler ve bağlayıcıları, dental implant, kuron köprü ve parsiyel protez yapımında kullanılmaktadır. Metalin mekanik özelliklerini geliştirmek için; örneğin, alüminyum, vanadyum ve demir gibi metallerle alaşımı yapılır. Uluslararası ASTM , dört çeşit ticari saf titanyumu ve Ti6Al4V, “Ti6Al4V ekstra az boşluklu” ve TiAlNb olmak üzere, üç titanyum alaşımını standart olarak tanımlamaktadır (Davidson ve diğer., 1994).

Yüksek reaksiyona meyilli olma özelliği aynı zamanda titanyumun arzu edilen birçok özelliğinin oluşumuna neden olmaktadır. Neredeyse anında oksit olarak, metal yüzeyinde yaklaşık 10 nanometre kalınlığında dirençli ve stabil oksit katmanı oluşur. Bu oksit katmanı kıymetli metallerde olduğu gibi yüksek biyoyumlu bir yüzey ve korozyona karşın direnç özelliği sağlar. Ayrıca bu oksit katmanı porselene kaynaşma, polimere yapışma ve implantlarda plazma püskürtme veya çekirdek apatit ile kaplama yöntemlerine katkıda bulunmaktadır. Titanyum uzun süreden beri kemik içi implantı olarak kullanılmaktadır. Kemik içi implantlar çubuk, post ve blade Şeklinde saf veya alaşımlı titanyumdan yapılmaktadır. İmplant yüzeyindeki oksit

tabakasının inert etkisi, fizyolojik sıvı, protein, sert ve yumuşak dokunun metal yüzeyini kavramasını sağlar. Canlı doku ve implantın statik ve fonksiyonel olarak bu birleşme işlemine, osteointegration denilmektedir ve kemik ile titanyum yüzey arasındaki bağı tanımlamak için kullanılan bu terim ilk kez 1983 yılında Branemark tarafından ortaya atılmıştır. “Bio-integration”, biyoaktif bir yüzeyde kemik gelişimini tetiklemek ki kemik ile implant arasındaki bağı direk etkiler. Biyoaktivite lifli doku arasına girmeksizin bir malzemenin canlı dokuya bağlanma özelliğidir (Williams, 1991). Kemikle bağlanması iyi olan ve doku tarafından kabul edilirliliği yüksek olan titanyum, yerleştirildikten sonra vücudun bir parçası haline gelir. Bu da implanta maksimum dayanım sağlamaktadır. Şekil 2.1 de titanyum alaşımlarından yapılmış protez takımı görülmektedir.



Şekil 2.1. Titanyum alaşımından yapılmış protez takımları.

2.2.1.4 Dental Amalgam

Amalgam; bakır, gümüş, kalay ve çinko'dan oluşan alaşımın civa ile karıştırılması sonucu hazırlanan sert ve dayanıklı bir malzemedir. Civa, oda sıcaklığında sıvı fazda olur ve diğer metallerle reaksiyona girmesi sonucu, bir oyuk içini doldurulabilecek plastik kütle halini alır. Bu özelliğinden dolayı amalgam, diş dolgu maddesi olarak kullanılır. Estetik olmaması ve civa içermesi, başlıca olumsuz yanlarıdır. Son yıllarda amalgamın içerdiği civanın çevresel etkileri önem kazanmış ve civanın doğa için zararlı bir atık olmasından dolayı, birçok Avrupa Ülkesinde amalgam kullanımı,

büyük ölçüde kısıtlanmıştır. Ancak, tüm tartışmalara karşın, diş dolgusunda kullanılan amalgamdaki civanın sistemik toksik etkisi, gösterilebilmiş değildir.

2.2.1.5 Altın

Altın ve altın alaşımları kararlılık, korozyon direnci ve uzun ömürlü oluşlarından dolayı diş tedavisi açısından yararlı metallerdir. Altın alaşımları, saf altına göre daha iyi mekanik özelliklere sahip olduklarından, dökme işlemine tabi tutulurlar. Bu alaşımların %75 veya daha fazlası altın, geri kalan kısmı ise soy metallerden oluşur. Bakır dayanımı artırır. Platin de aynı etkiyi gösterir. Ancak %42' ten fazla eklenirse, alaşımın erime sıcaklığı artarak işlenmesi zorlaşır. Az miktarda çinko ilavesiyle, erime sıcaklığı düşürülür. %83' ten fazla altın içeren yumuşak alaşımlar fazla yük altında kalmayacak şekilde dolgu malzemesi olarak kullanılır. Daha az altın içeren alaşımlar ise daha serttirler ve yüke karşı dayanımları daha yüksektir. Bu nedenle kaplama malzemesi olarak kullanılırlar.

2.2.2 Seramik Biyomalzemeler

Seramikler yıllar öncesinde ateşin keşfiyle, kilin seramik çanak çömleğe dönüştürülmesi, insan topluluklarının göçebe avcılıktan yerleşik tarımsal yaşama geçişinde en büyük faktör olmuştur. Seramiklerin insan yaşamında oluşturduğu bir diğer büyük gelişme ise, geçtiğimiz 40 yıl içinde vücudun zarar gören veya işlevini yitiren organlarının onarımı, yeniden yapılandırılması veya yerini alması için özel tasarımı seramiklerin geliştirilmesi ve kullanımıyla gerçekleşmiştir. Bu amaçla kullanılan seramikler, “biyoseramikler” olarak adlandırılırlar.

Biyoseramikler, polikristalin yapıları seramik (alümina ve hidroksiapatit), biyoaktif cam, biyoaktif cam seramikler veya biyoaktif kompozitler (polietilen–hidroksiapatit) şeklinde hazırlanabilmektedir. İnorganik malzemelerin önemli bir grubunu oluşturan bu malzemeler, sağlık sektöründe çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Bunlar arasında, gözlük camları, teşhis cihazları, termometreler, doku kültür kapları ve endoskopide kullanılan fiber optikler örnek olarak verilebilir.

Ayrıca sert doku implantı olarak iskeletteki sert bağ dokusunun tamiri veya yenilenmesinde ve dişçilikte dolgu malzemesi olarak da yaygın bir biçimde kullanılıp, “diş seramikleri” olarak da isimlendirilirler. Bu malzemelere olan gereksinim, özellikle ilerleyen yaşa bağlı olarak ortaya çıkmaktadır. Çünkü kemik yoğunluğu ve dayanımı azalmakta ve kemik üreten hücreler, yani osteoblastların yeni kemik üretiminde ve kemikte oluşan mikro çatlakların kapanmasındaki üretkenliği azalmaktadır. Biyoseramiklerin kullanımını sınırlayan nedenlerin en önemlileri, bazı klinik uygulamalardaki yavaş ilerleyen çatlaklar, düşük mekanik dayanım, kırılabilirlik ve işlenmelerinin zor olmasıdır. Bu olumsuzlukları önlemek için kullanılan iki yeni yaklaşımdan birisi, biyoaktif kompozitler, diğeri ise biyoaktif seramiklerle yapılan kaplamalardır (Pasinli, 2004).

Biyomalzemelerin daha önce doku ile etkileşimlerine göre sınıflandırılması şeklinde biyoseramikler de biyo inert, biyoaktif ve biyobozunur seramikler olmak üzere üç ana gruba ayrılabilirler. Biyo inert seramiklerin doku ile etkileşimleri mekanik bağ şeklindedir. Mekanik bağ biyo inert seramiğin dokuyu değiştirmeden doku ile bir arada bulunması anlamına gelmektedir. Biyoaktif seramikler kemikle ya da canlı organizmanın yumuşak dokusu ile kimyasal bağ yaparak etkileşirler. Biyobozunur seramikler ise biyolojik olarak bozunarak zamanla doku ile yer değiştirir. Tablo 2.9 da biyoseramiklerin sınıflandırılmaları ve örnekleri görülmektedir.

Tablo 2.9. Biyoseramiklerin doku ile etkileşimlerine göre sınıflandırılmaları ve biyoseramik örnekleri (Dubok, 2000)

Biyoseramik tipi	Doku ile etkileşimi	Biyoseramik Örnekleri
Biyoinert	Mekanik bağ	Al, Zr, Ti oksitler
Biyoaktif	Kimyasal bağ yapar	HA, biyoaktif cam, cam seramikler
Biyobozunur	Yer değiştirir	TCP (Trikalsiyum fosfat)

Bu sınıflandırmanın kesin sınırları yoktur. Örneğin biyoaktif bir seramik olan hidroksiapatitin gözenekli formları biyobozunur özellik göstermektedir. Biyobozunur bir seramik olan trikalsiyum fosfat da tüm kalsiyum fosfat yapılarında olduğu gibi

biyoaktif özellik taşımaktadır. Bu belirtilen türler aşağıda başlıklar altında incelenmektedir.

2.2.2.1 Alümina

Yüksek yoğunluk ve yüksek saflığa (>%99.5) sahip alümina, korozyon direnci, yüksek dayanımı ve iyi biyouyumluluk özelliğinden dolayı, kalça protezlerinde ve diş implantlarında yaygın kullanıma sahiptir. Bu uygulamalarda kullanılan alümina, iri tane yapısına sahip polikristalin alfa- Al_2O_3 'ün, 1600-1700°C sıcaklıkta sinterlenmesi sonucu elde edilir. Alümina, 20 yılı aşkın süredir ortopedik uygulamalarda kullanılmaktadır (Pasinli, 2004).

2.2.2.2 Zirkonya

Zirkonya da, alümina gibi bulunduğu fiziksel ortam üzerinde inert etki gösterir. Çok daha yüksek çatlama ve bükülme direncine sahip olan zirkonya, uyluk kemiği protezlerinde başarıyla kullanılmaktadır. Ancak uygulamalarında üç önemli problemle karşılaşmaktadır; Fizyolojik sıvılar nedeniyle zamanla gerilme direncinin azalması, kaplama özelliklerinin zayıf oluşu ve potansiyel radyoaktif malzemeler içermesi. Zirkonya içerisinde yarılanma ömrü çok uzun olan radyoaktif elementler bulunur (uranyum, toryum, vb). Bu elementleri yapıdan ayırmak çok zor ve pahalı işlemler gerektirir. Radyoaktivite alfa ve gama etkileşimi olarak ortaya çıkar ve alfa parçacıkları, yüksek iyonlaştırma kapasitesine sahip olduklarından, yumuşak ve sert doku hücrelerini tahrip etme olasılığına sahiptir. Radyoaktivite düzeyi düşük olduğunda da bu etkinin uzun süreli sonuçlarının incelenmesi gerekmektedir (Pasinli, 2004).

2.2.2.3 Kalsiyum-Fosfat (Ca-P) Seramikler

Kalsiyum ve fosfat atomlarının çoklu oksitleri şeklindeki yapılardır. Hidroksiapatit ($\text{HA:Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), Trikalsiyum fosfat ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) ve Oktakalsiyum fosfat ($\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_6$) bu yapılara örnek verilebilir. Mevcut CaP bileşikleri içerisinde sayılan brushite, monotite, orto kalsiyum fosfat, trikalsiyum

fosfat ve hidroksiapatite ve özellikleri tablo 2.10 da verilmektedir (Kim, 2004; Ping ve diğer., 2006 ve Spanos ve diğer., 2006). Kalsiyum fosfat bazlı biyoseramikler, tıpta ve dişçilikte 20 yıldan beri kullanılmaktadır. Bu malzemeler, ortopedik kaplamalar ve diş implantlarında, yüz kemiklerinde, kulak kemiklerinde, kalça ve diz protezlerinde “kemik tozu” olarak kullanılmaktadır. Kalsiyum fosfat seramiklerin sinterlenmesi, genellikle 1000-1500°C’ de gerçekleşir ve bunu istenilen geometride sıkıştırılması izler.

Tablo 2.10 Cerrahi ve kaplama malzemesi olarak kullanılan ana CaP bileşikleri (Bandyopadhyay ve diğer., 2006)

Kimyasal isim	Sembol	Kimyasal Formül	Faz	Ca/P Oranı
Amorf kalsiyum fosfat	ACP	-	-	-
Dikalsiyum fosfat	DCP	CaHPO ₄	Monetite	1,00
Dikalsiyum fosfat dihidrat	DCPD	CaHPO ₄ .2H ₂ O	Brushite	1,00
Oktakalsiyum fosfat	OCP	Ca ₈ (PO ₄) ₆ .5H ₂ O		<1,5
Trikalsiyum fosfat	α-TCP	Ca ₃ (PO ₄) ₂		1,50
Trikalsiyum fosfat	β-TCP	Ca ₃ (PO ₄) ₂	Whitlockite	1,50
Hidroksiapatit	HAP	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	Hydroxyapatite	1,67
Tetrakalsiyum fosfat Monoksit	TTCP	Ca ₄ O(PO ₄) ₂	Hilgenstockite	2,00

Kalsiyum fosfat seramiklerinin emilimini ya da biyolojik olarak çözünmesi; fizikokimyasal olarak elde edilen malzemenin çözünürlüğüne ve ortamın pH’ ına, fiziksel olarak tane sınırlarının ayrışabilirliğine, biyolojik olarak pH konsantrasyonunu yükselten fagositoz gibi olaylara bağlı olarak değişmektedir (Davis, 2004). Bütün CaP seramikler aşağıdaki sıraya göre bozunmaktadır;

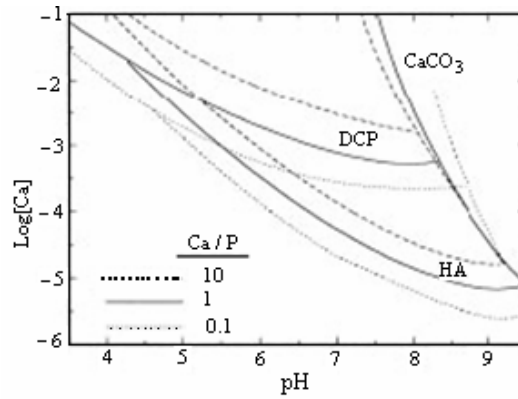
ACP > DCPD > TTCP > α-TCP > β-TCP >> HA

Bozunma oranı aşağıdaki etmenlere bağlı olarak artar;

- Yüzey alanı büyüdükçe (toz > gözenekli katı > yoğun katı)
- Kristalinite oranının azalması
- Tane ve kristal boyutunun düşmesi
- HA içerisindeki CO₃²⁻, Mg²⁺ ve Sr²⁺ miktarının artması

CaP esaslı filmlerin sert kemik dokuları ile kuracağı bağ türü filmlerin fiziksel, mekanik, morfolojik ve kimyasal yapılarına olduğu kadar onların çözünürlük davranışlarına da bağlıdır (Fernandez ve diğer., 1999; Eliaz ve Eliyahu, 2007 ve Wang ve diğer., 2004). Bilindiği gibi, CaP bileşikleri, özellikle HAP seramikler, çevresindeki dokularla kimyasal bağ oluşturma kapasiteleri (biyoaktiflik özelliği) nedeni ile sert doku uygulamalarında oldukça yoğun ilgi çekmektedir. HAP' ın biyoaktif özelliği çimentosuz protezlerin erken ve güvenli olarak sabitlenmesinde implant yüzeylerinin kaplama malzemesi olarak çekiciliğini korumaktadır. Çünkü HAP kaplı numuneler kaplama tabakası yüzeyinde kemik mineralleşmesini başarı ile gerçekleştirirler (Ban ve Maruno, 1998). HAP seramiklerin ilgi çekme nedenlerinden bir başkası da fizyolojik pH değerlerinde (7,2- 7,6) diğer CaP bileşiklerinden [DCPD-CaHPO₄.2H₂O; TCP-Ca₃(PO₄)₂; OCP-Ca₈(HPO₄)₂(PO₄)₄.5H₂O] daha kararlı olmasıdır (Fernandez ve diğer., 1999 ve Brown, 1992). Gözenekli HAP yapısı içine derinlemesine kemik büyümesi implant yüzeyi ile doku arasında daha çok direk temas sağladığı için ara yüzey üzerinde kemik tabakası oluşmasına (bone apposition) imkân verecektir. PO₄³⁻ iyon gurubu içeren CaP bileşiklerinden ortofosfatlar PO₃⁻ veya P₂O₇⁴⁻ iyonları içeren meta- ve pirofosfat bileşiklerinden daha çok ilgi çekmektedirler. Bunun da nedeni olarak PO₃⁻ veya P₂O₇⁴⁻ iyonlarının vücut sıvısı içinde hidrolize olmaları, buna bağlı olarak bölgesel pH değerinde yaşanan düşüş nedeniyle kireçlenmelerin teşvik edilmesi gösterilmiştir (Fernandez ve diğer., 1999). Bir bileşiğin çözünürlüğünün içinde bulunduğu çözeltinin pH değerine, sıcaklığına ve çözültideki iyon konsantrasyonlarına bağlı olduğu bilinen bir husustur. Çözünürlüğün nitel ifadesi çözünürlük sabiti olup, sıvı ortamda çözülmüş iyon konsantrasyonunu çözeltinin pH değerine bağlı olarak veren çözünürlük izotermi ile ifade edilir. Farklı Ca/P oranına sahip CaP bileşiklerinde çözünürlüğün, log [Ca] cinsinden, çözeltinin pH değerine ve sıcaklığına bağlı olarak değiştiği bilinmektedir.

Sıcaklık arttıkça çözünürlük azalmakta ve CaP bileşiklerinin kararlı bir şekilde çökmesi teşvik edilmektedir. Çözeltinin Ca/P oranının artmasına bağlı olarak herhangi bir CaP bileşiğinin sabit bir pH değerindeki Ca iyon konsantrasyonunda artışların olacağı, başka bir ifade ile çözeltinin Ca iyonları açısından doygunluğa erişmesi daha yüksek konsantrasyonda gerçekleşecektir. Ancak bu doygunluk sınırı çözelti pH değerindeki artışa bağlı olarak azalacak, çökme daha düşük konsantrasyonlarda gerçekleşecektir (Bknz Şekil 2.2).



Şekil 2.2 $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ sisteminde bazı CaP bileşiklerinin çözünürlük izotermi (Fernandez, 1999)

Çözünürlük izotermi çerçevesinde $\text{Ca}/\text{P}=1,67$ olan ve pH değeri 7 ye ayarlı $60-90^\circ\text{C}$ lerdeki çözeltilerde Ti6Al4V implant alaşım yüzeyinde elektrokimyasal çöktürme tekniği ile HAP elde edilmiştir (Eliaz ve Eliyahu, 2007).

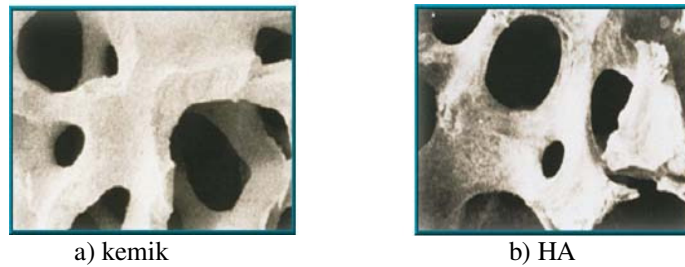
Biyoseramiklerden biri olan ve klinikte en çok kullanılan; Hidroksiapatit [$\text{HA}:\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$], kemik, diş ve diş minesi dokusunun inorganik yapısını oluşturan kalsiyum fosfat esaslı bir seramik olup, biyoyumluluğu nedeniyle yapay kemik olarak çeşitli protezlerin yapımında, çatlak ve kırık kemiklerin onarımında ve metalik biyomalzemelerin kaplanmasında kullanılmaktadır. Kemik dokusunun inorganik yapısını oluşturan kalsiyum fosfat esaslı HA, tıp ve dişçilikte kullanılan bir biyoseramik malzeme olup, biyoyumluluğu nedeniyle yapay kemik olarak çeşitli protezlerin yapımında, çatlak ve kırık kemiklerin onarımında ve metalik biyomalzemelerin kaplanmasında kullanılmaktadır. HA hekzagonal rombik kafes yapısında olup, birim hücre boyutları; $a=b=9,432^\circ\text{A}$ ve $c=6,881^\circ\text{A}$ 'dur. İdeal Ca/P

oranı 10/6 ve hesaplanan yoğunluğu $3,219 \text{ gr/cm}^3$ 'tür. HA'nın mekanik özelliklerine ait değerler, Tablo 2.11 de verilmiştir (Billotte, 2000).

Tablo 2.11 HA'nın mekanik özellikleri.

Elastisite modülü (GPa)	4,0-117
Bası mukavemeti (MPa)	294
Eğilme mukavemeti (MPa)	147
Sertlik (Vickers, GPa)	3,43
Poison oranı	0,27
Yoğunluk (teorik, g/cm^3)	3,16

2.2.2.3.1. Kemik Dokusu Ve Hidroksiapatitin Kemik Dokusundaki Durumu. İnsan kemiklerinin kortikal ve trabeküler kısımlarının matrisleri iki fazdan oluşmaktadır: Kalsiyum HA ve Tri-kalsiyum fosfat (TCP: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). Asıl faz olan doğal kalsiyum HA, kortikal kemiklerde %50'den az olmamak üzere gözenekli bir yapı oluşturur. Diğer yandan, trabeküler kemikler ise %75'in üzerinde gözeneklilikte bir kafese sahiptirler. İnsan kemiklerindeki gözeneklerin boyutları, 100 ile 500 μm aralığında değişmekte ve doğal kemik iliği ile doldurulmuşlardır. Kemikler, dentin, diş minesi, HA, protein, diğer organik maddeler ve su içeren doğal kompozitlerdir. Diş minesi, bu dokular arasında en çok mineral içeren ve en sert dokudur. Kemik dokusunun mukavemeti, bütün bileşenlerinin ayrı ayrı mukavemetlerinden daha büyüktür. Kemik yapısındaki kolajen, esnek yapısıyla, HA'nın gevrek kırılmasını önlerken, HA, sertliğiyle kolajenin plastik deformasyon bölgesine girmesini engeller. Doğal kemik dokusu ile HA'nın yapısı arasındaki benzerlik Şekil 2.3 de verilen SEM görüntülerinden de anlaşılmaktadır (Tirrell ve Kokkoli, 2001).



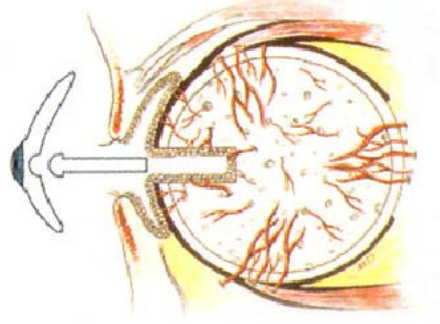
Şekil 2.3 İnsan kemiği dokusu ile HA'nın yapısını gösteren SEM görüntüleri.

2.2.2.3.2. *Hidroksiapatitin Biyouyumluluğu.* HA'nın en önemli özellikleri arasında mükemmel biyolojik uyumluluğu önde gelir. HA, sert dokularla direk kimyasal bağ kurar. HA partiküllerinin ya da gözenekli blokların kemiğe yerleştirilmesinde; yeni doku, 4–8 haftada şekillenir (Bajpai ve Fuchs, 1985). HA gözenekli yapısı; hücrelerin, gözeneklerin içine doğru büyümesinden dolayı, dokuların implante nüfuz etmesini sağlar. Ayrıca HA'nın yapısındaki gözenekler, bir kanallar sistemi gibi davranıp, kemik yapıya kanın ve diğer önemli vücut sıvılarının ulaşmasını sağlar. HA'nın emilimi yılda % 5-10 hızıyla gerçekleşir. Yapılan deneylerde HA implantların, öncelikle fibrovasküler doku ile kaplandığı ve zamanla bu dokudaki olgun lamellerin, kemiğe dönüştüğü tespit edilmiştir (Yetkin, 2001). HA'nın osteokonduktif özellikleri de implantların kemiğe sıkı yapışmasına ortam ve olanak sağlar. Ayrıca HA'nın lokal büyüme faktörlerine, özellikle kemik proteinlerine karşı kuvvetli kimyasal bağlanma eğilimi olduğu saptanmıştır (Bajpai, 1990). HA non-toksik (zehir etkisi olmayan) (Capello ve diğer., 1997) özelliklere sahip olması sayesinde meydana gelebilecek vücut reaksiyonları da minimumdur.

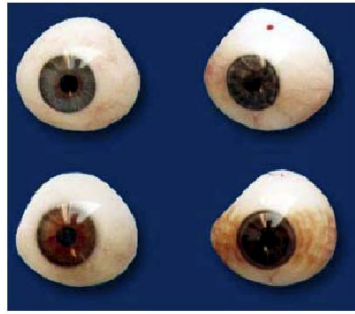
2.2.2.3.3. *Hidroksiapatitin Üretim Yöntemleri.* HA ilk kez (Hayek ve Newesly, 1963) tarafından kimyasal çöktürme yöntemi kullanılarak sentezlenmiş olup, daha sonra, su-bazlı kalsiyum ve fosfat tuzları içeren çözeltilerden kimyasal çöktürme veya asit-baz titrasyonu gibi yöntemlerle elde edilebilmektedir (Taş, 2000). Üretim yöntemi, biyoseramiğin sert doku değişimi ya da doku ve protezlerin birleştirilmesinde kullanılacak olmasına göre farklılık gösterir. Sert doku yer değişimlerinde, çevre dokuların protezlere nüfuzu ve tutturulması için belirli oranda gözenekli olması istense de, gerekli olan en önemli özellik mukavemettir. Fakat protezin mukavemetinin, çevre kemik dokusunun mukavemetinden çok fazla olması, gerilme yığılması (stres shielding) denilen probleme neden olur. Biyoseramik malzemelerin mukavemeti, tamamen yoğunluğuyla doğru orantılıdır. Eğer bir biyoseramiğin mukavemetinin artması isteniyorsa, yoğunluk artırıcı işlemlerden geçirilmelidir. Doku ve implant birleşimlerinde; gözeneklilik, dokunun gelişimi ve biyoseramiğin implant ile birleşmesi açısından önemlidir. Gözenekli malzemeler, yüksek alan/hacim oranına sahiptirler. Bu da biyouygunluğu sağlar (Taş, 1998 ve Oktar ve diğer., 2002). Gözenekli kalsiyum fosfat seramiklerin üretilmesi

üzerine çeşitli çalışmalar yapmıştır. Gözenekli seramik implantların en büyük avantajı; kemik, seramik malzemenin gözenekleri içerisinde büyüdüğünde, oluşan ara yüzeyin mekanik açıdan yüksek kararlılığa sahip olmasıdır. Gözenekli implantlar, kemik oluşumu için yapı iskelesi olarak da kullanılırlar. Mercanların mikro yapısı, kontrollü gözenek büyüklüğüne sahip seramiklerin oluşturulması açısından en ideal malzeme olmaktadır. Gözenekli malzemeler, her zaman için yığın formlarında daha zayıftır ve artan gözenekliliğe bağlı olarak, malzemenin dayanımı daha da azalmaktadır. Gözenekler dokuların iç büyümesine de izin verirler. Dolayısıyla protezin desteklenme ve korunması sağlanır. Ayrıca, gözenekler bir kanal sistemi gibi davranarak, kemik içerisine kan ve diğer vücut sıvılarının ulaşımını sağlarlar. Fakat gözenekliliğin fazla olması mukavemeti düşürdüğünden optimum bir oran kullanılmalıdır. Gözenekli biyoseramik üretiminde yaygın olarak, katılaştırıcı birleştirme ve damlatmalı döküm olmak üzere iki yöntem kullanılmaktadır. Doku birleştirmelerinde sık kullanılan bu yöntemlerin dışında, polimerik sünger metodu, köpük metodu, organik katık ekleme, jel ve kayma döküm (slip casting), direkt konsolidasyon ve hidroliz destekli katılaştırma gibi yöntemlerde kullanılmaktadır (Taş, 1998–2000). Kalsiyum HA' yı, nano-boyutlarda yüksek kimyasal homojenlik ve saflıkta seramik tozlar olarak, kalsiyum nitrat ve di-amonyum hidrojen fosfat tuzlarının, özgün bir kompozisyona sahip "Sentetik Vücut Sıvısı (SVS)" çözeltilerinde uygun oranlarda çözülmesi ile başlanarak, insan vücudu sıcaklığı olan 37°C' de ve yine insan vücudu pH değeri olan 7.4' de, biyomimetik koşullarda yürütülen özgün bir kimyasal sentez yöntemi ile elde etmiştir (Weng ve Baptista, 1997). HA üretmek için bir etilen glikol (ethylene glycol) çözeltisi ($\text{Ca}(\text{OAC})_2 \times \text{H}_2\text{O}$) ve bir butanol çözeltisi (P_2O_5) kullanmıştır. İşlem sırasında kullanılan, asetik asit (HOAC) ve amonyum nitrat (NH_4NO_3), dengeleyici ve oksitleyici olarak görev yapmıştır. Bu yöntem ile elde edilen HA' yı, kaplamaların hazırlanması uygulamasında potansiyel olarak tanımlamaktadır (Taş, 2001). HA seramiklerinin elyaflar ile güçlendirilmesi sonucunda kırılma tokluklarının artırılması için; HA elyaflarını, ergitilmiş tuz sentezi (ETS) yöntemini kullanarak ilk kez üretmiştir.

2.2.2.3.4. *Hidroksiapatitin Klinik Uygulamaları.* Kemik greftleri (yama, ek), iyi huylu kemik tümörlerinde standart cerrahi prosedürlerden biridir. Kemik tümörlerinde yeniden yapılandırma işlemlerinde; insan, hayvan kaynaklı ve biyolojik esaslı olmayan malzemeler kullanılır. Bu uygulamada kullanılacak malzemenin, kolay üretilip elde edilebilen ve biyoygunluğu yüksek bir malzeme olması gereklidir. Toksik (zehir etkisi) olmamaları nedeniyle vücudu en alt düzeyde olumsuz etkileyen ve kemik grefti olarak kullanımlarda avantaj olarak sayılabilecek kimyasal ve fiziksel özelliklerin yanında, biyoyumlu oldukları için klinikte en çok kullanılan seramikler; HA ve TCP veya bunların kompozitlerini içeren kalsiyum fosfat seramiklerdir. TCP, klasik hızlı emilen Ca-P seramiğidir. Blok TCP'nin porları küçük ve arasındaki bağlantılar tam olmadığı için malzeme tümüyle emilme olmadan kemik oluşumu gerçekleşemez. Bu nedenle blok TCP iyi bir greft (yama) malzemesi değildir. HA, yavaş emilen klasik Ca-P seramiğidir. Blok HA in-vivo olarak stabildir ve yılda %5-10 oranında emilir. Blok HA fibrovasküler (lifli ve damarsal) doku tarafından içine alınır ve daha sonradan olgun lameller kemiğe dönüşür (Yetkin, 2001). HA' nın biyoygunluğu, deneylerle kanıtlanmıştır (Bajpaive ve Fuchs, 1985 ve Piattelli ve diğer., 1994). Bu deneylere dayanarak HA 1983 yılından itibaren kullanılmaktadır. Bu uygulamada kullanılan HA, 0,4–6 cm boyutlarında gözenekli bloklar halindedir. Bu bloklar %55–70 oranında gözenekliliğe sahip olup, bu gözeneklerin boyu 200-300 µm civarındadır. Bu bloklar, 1100–1200°C' de kurutulmuş ve yaklaşık 15 MPa' lık sıkıştırma mukavemetine sahiptirler. Uygulanacak bölgenin durumuna göre farklı boyutlarda bloklar kullanılır. Bu bloklar ameliyattan önce gaz-sterilize yöntemine tabi tutulurlar. HA blok ve granülleri, yığılma yoluyla kemikteki boşluklara doldurulur. Yığılma işlemi sonrasında granüllerin saçılmasını önlemek için bölgeye fibrin yapıştırıcı eklenir. Bu uygulamadaki en dikkat edilen özellik, kemik ile sıkı bir yapı oluşmasıdır (Wise, 2000). HA' nın bir diğer kullanım alanı ise, Şekil 2.4 de görülen oküler implant uygulamasıdır (Jordan ve diğer., 2000). Biyoygunluk ve toksik olmama gibi özellikler, HA' yı oküler implant uygulaması için ideal bir biyomalzeme yapmaktadır. Bu implantlarda kullanılan HA, 500 µm çapında, birbiriyle bağlantılı gözeneklere sahiptir. Bu gözenekler, dokuların iç büyüme gerçekleştirmesini ve dolayısıyla implantın göz boşluğuna tutunmasını sağlar. Şekil 2.5 de çeşitli türde yapay gözler görülmektedir.

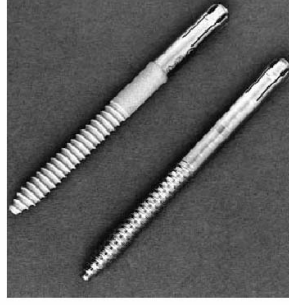


Şekil 2.4 Hidroksiapatit oküle implant uygulanması (Jordan ve diğer., 2000)



Şekil 2.5 Çeşitli türde yapay gözler.

Şekil 2.6 da görülen bağlantı vidalarının (pedicle screws) HA ile kaplanması, gevşeme riskini azaltarak, vidaların daha iyi bağlanmasını sağlamıştır. Çoğu uygulamada vidanın bir kısmını HA kaplama yeterli iken, kemik erimesi olan hastalarda ve tümör ameliyatı gibi belirli durumlarda tam kaplama daha iyi tutunma sağlayabilir (Sanden ve diğer., 2002). 1987 yılında yapay göz ve orta kulak implant uygulamalarında kullanılan ve başarılı olunan HA, FDA (Food and Drug Administration) tarafından onay verilince, ticari olarak piyasaya çıkmış ve çok satılmıştır. Şekil 2.7 de orta kulak implantına ait bir uygulama görülmektedir. HA, plastik cerrahide de; yanak, alt ve üst çene, burun, alın gibi yüz bölgesine ait kısımların yeniden yapılanmasında kullanılmaktadır.



Şekil 2.6 HA ile kaplanmış bağlantı vidaları (Sanden, 2002).



Şekil 2.7 Orta kulak implantına ait bir uygulama.

2.2.2.3.5. Kemik/HA Etkileşimi. Hidroksiapatit implant ve kemik arasında güçlü ara yüzey bağları oluşturur. Bu bağlanmanın nasıl bir mekanizma ile gerçekleştiği tam olarak anlaşılamamıştır. Bu mekanizma kemik ve hidroksiapatit arasında yakın temas varsayımı ile açıklanmıştır ve öncü kalsiyum fosfat oluşumunun hidroksiapatit çökmesi için gerekli olduğu şeklindedir (Martin, 1999).

Hidroksiapatitin kemiğe bağlanması ile ilgili bir başka açıklama hidroksiapatitin fizyolojik çözültide çözünerek kemik yüzeyinde yeniden çökeliş epitaxial oluşum sergilediği şeklindedir. HA'nın iyonik aktivitesi kemiğe bağlanmayı daha da artırmaktadır (Crimp ve diğer., 2000). Kemikteki kolajen ve implanttaki hidroksiapatit kristalleri arasında fizikokimyasal bir etkileşim söz konusudur ve bu etkileşim hidroksiapatit tabakası üzerinde kemik matrisinin çökmesini sağlamaktadır (Tweden ve diğer., 1999).

2.2.2.4 Cam ve Cam-Seramikler

Camlar, silika (SiO_2) bazlı malzemelerdir. Cam seramikler, (Li/Al) Lityum/Alüminyum veya (Mg/Al) Magnezyum/Alüminyum kristalleri içeren camlardır. Biyocamda ise, silika gruplarının bazıları kalsiyum, fosfor veya sodyum ile yer değiştirmiştir (SiO_2 , Na_2O , CaO , P_2O_5). Böylece doku ve implant arasında kimyasal bağlanma gerçekleşir. Biyoaktif camlar ilk kez Hench ve arkadaşları tarafından geliştirilmiş ve kimyasal olarak kemiğe bağlanırlar. Bu uygulamada kullanılan biyocam (45S5-Bioglass®) (kimyasal kompozisyonu; 45% SiO_2 , 24,5% CaO , 6% P_2O_5 ve 24,5% Na_2O), HA' ya göre kemik oluşumunda daha iyi olmasına rağmen, zayıf mekanik özelliklerinden dolayı ağırlık taşıyan mekanizmalarda kullanılmaz (Hamadouche ve Sedel, 2000).

2.2.3 Polimerik Biyomalzemeler

Polimer, küçük, tekrarlanabilir birimlerin oluşturduğu uzun-zincirli moleküllere denir. Tekrarlanan birimler, “mer” olarak adlandırılır. Senteze başlarken kullanılan küçük molekül ağırlıklı birimlereyse “monomer” adı verilir. Polimerizasyon sırasında, monomerler doymuş hale gelerek (zincir polimerizasyonu) veya küçük moleküllerin yapıdan ayrılmasıyla (H_2O veya HCl) değişir ve “mer” halinde zincire katılırlar. Polimerlerin özellikleri, yapı taşları olan monomerlerden büyük farklılık gösterirler. Polietilen (PE), polüretan (PU), politetrafloroetilen (PTFE), poliasetal (PA), polimetilmetakrilat (PMMA), polietilenteraftalat (PET), silikon kauçuk (SR), polisülfon (PS), polilaktik asit (PLA) ve poliglukolik asit (PGA) gibi tıbbi uygulamalarda kullanılan polimerler, çok değişik bileşimlerde ve şekillerde (lif, film, jel, boncuk, nanopartikül) hazırlanabilmeleri nedeniyle biyomalzeme olarak geniş bir kullanım alanına sahiptirler (Lee ve diğer., 2000).

Polimerik biyomalzemeler değişik şekillerde ve özelliklerde hazırlanabilmeleri, yüzey özelliklerinin modifiye edilebilmesi gibi pek çok avantaja sahiptirler. Örneğin polietilenin (PE) yüksek dayanım ve düşük esneme özelliklerinden dolayı, yüksek molekül ağırlığına sahip formları ortopedik implantlarda kullanılmaktadır.

Politetrafloroetilen (PTFE), ticari adıyla Teflon, hem ısısal hem de kimyasal açıdan çok kararlı ancak, işlenmesi zor bir polimerdir. Yüksek kristaliniteye, düşük yoğunluk, elastik modülü, yüzey gerilimi ve sürtünme katsayısına sahip olmasından dolayı yapay damarlar şeklinde kullanılmaktadır. Poliamidler işlenebildikleri için ameliyat ipliği ya da yara örtü materyali olarak kullanılırlar. Polietilenteraftalat (PET) ise kalp kapakçıklarını dikme amacıyla kullanılan bir polimerdir.

PMMA (polimetil metakrilat), hidrofobik, doğrusal yapıda bir zincir polimeridir. Oda sıcaklığında camsı halde bulunur. Lucite ve Plexiglas ticari isimleriyle tanınır. Işık geçirgenliği, sertliği ve kararlılığı nedeniyle göziçi lensler ve sert kontakt lenslerde kullanımı yaygındır.

Polivinilklorür (PVC), tıbbi uygulamalarda tüp formunda kullanılır. Bu uygulamalar, kan nakli, diyaliz (kanın makineyle süzülmesi) ve beslenme amaçlı olabilir. PVC, sert ve kırılabilir bir malzeme olmasına karşın, plastikleştirici ilavesiyle yumuşak ve esnek hale getirilebilir. PVC, uzun-dönem uygulamalarda, plastikleştiricinin yapıdan sızması nedeniyle problemlere yol açar. Plastikleştiriciler düşük zehirliliğe sahiptir. Yapıdan sızmalarıysa, PVC'nin esnekliğini azaltır.

BÖLÜM ÜÇ

İNCE FİLM KAPLAMA

Bir yüzeye ince film uygulaması, ince film çöktürmesi ya da kaplaması olarak bilinir. İnce film kaplaması bir altlık ya da daha önce çöktürülmüş tabaka üstüne ince film malzemesinin çöktürülmesiyle ilgili herhangi bir teknik için kullanılır. Seramik esaslı kalsiyum fosfat (CaP) bileşiklerinden oluşan kaplamaların biyomalzemelerde yüzey filmleri şeklinde kullanılmasının yaygınlaştırılması konusunda son yıllarda yoğun çalışmalar sürdürülmektedir (Kim ve diğer., 2004 ve Ping ve diğer., 2006). Bazı CaP bileşikleri amorf kalsiyum fosfat (ACP), dikalsiyum fosfat dihidrat-brushite (DCPD - $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve α - β (α - TCP, β -TCP - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), hidroksiapatit (HA - $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$), tetrakalsiyum fosfat monoksit (TTCP - $\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$) olarak adlandırılır.

Görüldüğü gibi CaP' in birçok formu olmasına karşın hidroksiapatitin (HAP) doğal kemik yapısına uygunluğu sebebiyle önemi fazladır. İmplantın vücuda takılmasının hemen sonrasında, kemiğin sertleşmesini ve büyümesini kolaylaştırmaktadır (Hench, 1991). Ayrıca iyileşme sürecine ve implantın kullanım ömrüne olumlu etkileri vardır. Ancak mekanik özellikleri istenildiği kadar iyi olmadığı için biyoinert malzemelerin üzerine kaplanır ve bu dezavantaj ortadan kaldırılmış olur.

1980'li yıllardan beri dişçilik ve ortopedik alanda, özellikle plazma püskürtme tekniği ile Ti-implant yüzeylerin ticari anlamda HAP ile kaplanması uygulamalarına devam edilmektedir (Suchanek ve diğer., 1998). Ancak yüksek uygulama sıcaklığı nedeni plazma püskürtme ile uygulanan HAP tabakalarındaki olumsuz gelişmeler, mikroyapının kontrolündeki zorluklar ve zayıf yapışma durumu sürmektedir (Yankee ve diğer., 1990; Tsui ve diğer., 1998; Ogiso, 1998; Sridhar ve diğer., 2003 ve Yip ve diğer., 1997). Bu olumsuzlukların giderilebilmesi için geliştirilmeye çalışılan teknikler arasında elektrolitik (Lin ve diğer., 2003; Zhang ve diğer., 1998; Kanan ve diğer., 2002 ve Nan ve diğer., 2005) ve elektroforetik (Wang ve diğer., 2002 ve Mondrago'n Cortez ve diğer., 2004) çöktürme teknikleri, lazer çöktürme (Antonov

ve diğer., 1997; Singh ve diğer., 1994 ve Quanhe ve diğer., 2005) iyon ışını saçılımı (ion beam sputtering) (Ong ve diğer., 1995-1992) ve sol-gel (Liu ve diğer., 2002; ve Weng ve diğer., 2003) sayılabilir. Elektrokimyasal yöntemlerle bu bileşiklerin implant malzeme altlıklar üzerinde çöktürülmesi çözelti parametrelerinden (iyon konsantrasyonu, çözelti pH'ı ve sıcaklığı) (Ping ve diğer., 2006; Zhang ve diğer., 1998; Shirkhanzadeh, 1998 ve 2005) polarizasyon şartlarından (potansiyel, akım yoğunluğu, pulse akımı, zaman vb.) (Ping ve diğer., 2006; Zhang ve diğer., 1998; Han ve diğer., 2001; Ban ve Maruno, 1995 ve 1998; Shirkhanzadeh, 1993) ve ikincil işlemlerden (yüzey modifikasyonu, biyomimetik işlemler, ısı işlemler ve alkaline ortamlarda hidrotermal faz dönüşümleri vb.) (Yankee ve diğer., 1990; Han ve diğer., 1999 ve Liu ve diğer., 2005) gibi parametrelerden etkilenir.

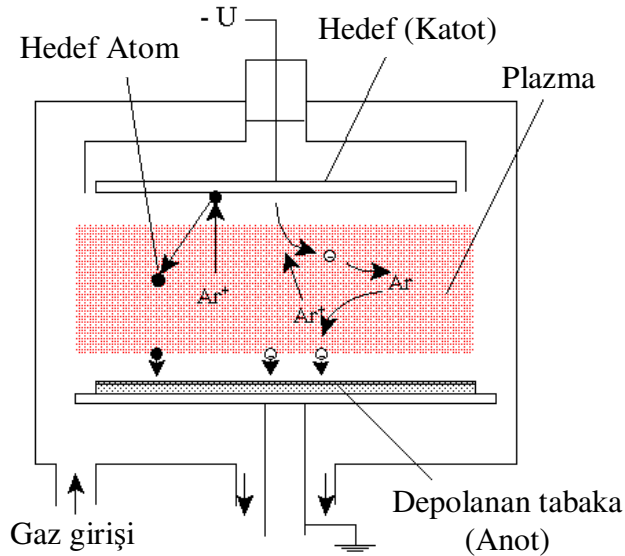
3.1 Kaplama Yöntemleri

3.1.1 Sıçratma Biriktirme

İnce film kaplamalarda, buhar kaynağı olarak, genellikle sıçratma yöntemi kullanılmaktadır. Diğer yöntemlere göre birçok avantaj sunan bu yöntemde, katı malzeme pozitif iyonlarla bombardıman edilerek, atomlar yüzeyden kopartılır. Kaplanacak olan malzeme, hızlandırılmış iyonlar gibi enerjik parçacıklarla bombardıman edilirse, saçılan atomlar substrat yüzeyinde film tabakası oluştururlar. Sıçratma işlemlerinde, en çok kullanılan yöntem, DC sıçratma işlemidir. DC sıçratma işlemi şöyle çalışır. İki tane düzlem halinde elektrot vardır. Bu elektrotlardan birincisi soğuk katot, diğeri ise anottur. Katodun ön yüzeyi, kaplanacak hedef malzeme ile örtülmüştür. Substratlar ise anot üzerine yerleştirilir. Sıçratma çemberi, argon gazı ile doldurulmuştur. Işıldama deşarjı, elektrotlar arasında uygulanan DC gerilim ile oluşturulmuştur. Ar⁺ iyonları, substrat üzerinde ince bir film tabakası oluşturmak üzere hedef malzemeyi sıçratır. DC sıçratma sayesinde, metal kaynak yerine bir yalıtkan hedef olarak kullanıldığında, sıçratma deşarjı oluşmaz. Yalıtkan hedefle, ışınlama deşarjının devamı için rf voltaj kullanılır. Bu sisteme rf-diyot sıçratma adı verilir. Reaktif sıçratma tekniğinde ise, sıçratma çemberine verilen reaktif gazlar(oksijen, nitrojen vb.), hedefle reaksiyona girerek sıçratır ve film

oluşmasını sağlarlar. Böyle reaktif gazlar bazen vakum çemberini temizlenmesinde de kullanılmaktadır. Reaktif saçırma, pek yaygın olmasa da optik kaplamalarda ve tantal nitrat kaplı dirençler yapımında kullanılmaktadır.

Magnetron saçırma işleminde, manyetik bir alan, katotla üst üste bindirilir ve katot yüzeyine paralel bir ışıldama deşarjı oluşturur. Dairesel bir hareket gösteren ışıldama deşarjı içerisindeki elektronlar, manyetik alanla birlikte katotta plazma yoğunluğunu artırır. Plazma yoğunluğunun artması, akım yoğunluğunu da artırır. Düz magnetronun kullanımı, yarı iletkenlerin üretilebilmesi için bir zorunluluktur. 1936 yılında Penning tarafından bulunmuştur. Penning deşarjı adı verilen bu yöntemde, elektrik ve manyetik alanın kombinasyonu ile yüzey yakınında bir plazma oluşturulur. Saçırma işleminde diğer malzemeler ile reaksiyona girmeyecek gazlar kullanılmalıdır (Ör: Ar^+). İyon kaynağı olarak iyon tabancası yada plazma kullanılabilir. Elde edilen iyonlar yüksek hızlarda, kaplayıcı malzeme yüzeyine çarptırılarak, buhar oluşturulur. Çarptırılan iyonlar malzeme latisi içerisine girip kalabilir, enerjilerini bırakarak geri saçılabilir veya yüzeyden atom koparabilirler (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 Saçırma biriktirme yönteminin şematik gösterimi.

Diyot sıçratmada iki yüzey arasına bir potansiyel uygulanarak, elektron akışı elde edilerek sıçratma gerçekleştirilebilir. Ortama gaz verildiğinde ise yoğun atom çarpışmalarından dolayı, bir elektron çarptığı atomdan elektron koparabilirse atom iyon haline geçmektedir. Sıçratma işleminde, iyonun yüzeyden atom koparması için kütlelerin oldukça büyük olması gerekir. Bunun için, argonla yapılan sıçratma işlemi diğer inert gazlara (He) göre daha verimli olmaktadır. Sıçratma yönteminde, iyon oluşturmak için, negatif plazma, pozitif yüklü veya yüksüz parçacıklar, x ışınları veya bunların çarpışmaları sonucu oluşan iyonlar kullanılır.

Diyot sıçratma, sıçratma etkisinin düşük olması sebebiyle fazla tercih edilmemektedir. Konvansiyonel ve dengesiz manyetik alanda sıçratma sistemleri, manyetik alanla birlikte kullanılır. Bunun için mıknatıslardan yararlanır. Gelişimi ile birlikte, iyonizasyonlu manyetik alan sistemler ve mikronüstü kaplama teknolojisinde büyük gelişmeler sağlanmıştır. Manyetik alan ve kendi kendine sıçratmalı manyetik alan sistemleri, 200W-3 ve üzerindeki çok büyük hedef güç yoğunluklarında çalışırlar. Ferromanyetik malzemelerin saçtırılmasının güç olması sebebiyle, geliştirilen hiçbir sistem, endüstriyel üretim için uygun olmamıştır. Manyetik alanda saçtırma tekniğinde, plazma kullanılarak katottan ayrılan elektronlar, anot yüzeyine doğru ilerlerken ortamdaki gaz atomları ile çarpıştırılarak iyonizasyon sağlanır. Bu iyonizasyon, katot yüzeyine yakın yerlerde çarpışmalara sebep olur. Manyetik alanda saçtırma işlemleri önceleri çok başarılı olamasa da, zaman içerisinde geliştirilmiş ve günümüzde en çok kullanılan sıçratma sistemi haline gelmiştir.

Manyetik alan yönteminde, hedef malzemesi su soğutmalı mıknatıs veya elektromıknatıslardan oluşmuş tutucunun üzerine yerleştirilmiştir. Hedefin merkez eksenine, mıknatısın bir kutbunu oluşturur. İkinci kutbu ise, hedefin kenarlarına yerleştirilen mıknatıslar tarafından halka şeklinde oluşturulur. Mıknatısların bu şekilde düzenlenmesi, elektrik ve manyetik alanların hedef üzerinde birbirine dik olmasını sağlar. Manyetik alanlar dairesel ve dikdörtgen şeklinde düzenlenebilir.

İki tip manyetik alan vardır. Birincisi, konvensiyonel manyetik alanda sıçratmadır. Bu teknikte, hedef metalin önünden itibaren yaklaşık 60 mmlik çok yoğun bir plazma bölgesi vardır. Yoğun plazma bölgesi içine yerleştirilen altmetaller, film büyümesi sırasında yeterli miktarda iyon bombardımanına uğradıklarından filmin fiziksel ve kimyasal özelliklerini istenildiği gibi değiştirebilir. Film özelliğindeki değişimler, yüzeye çarpan iyon enerjisi, birikme hızı ve alt metalde ölçülen iyon alan yoğunluğu ile kolayca kontrol edilebilir. Bu yöntemde, eğer alt metal plazma bölgesi dışına itilirse, burada plazma yoğunluğu düşük olacağından, iyon bombardımanı oranı düşük olacaktır. İyon bombardımanı oranının az olması, filmin özelliklerini ve mikroyapısını olumsuz yönde etkiler. Bu nedenle konvensiyonel manyetik alanda saçtırma yönteminde, büyük ve karmaşık parçalar üzerine, kaliteli ve çok yoğun kaplamalar yapmak çok zordur. Ancak bu yöntemin bir avantajı da, alt metal fazla ısınmadığından, plastik gibi ısıya dayanıksız malzemeler üzerinde kaplama yapılabilmesidir.

Konvensiyonel manyetik alanda sıçratma yönteminde, film birikmesi sırasında iyon bombardımanını artırmak için alt metale negatif potansiyel uygulanır. Ancak iyon bombardımanını daha fazla artırmak amacıyla negatif potansiyelin fazla seçilmesi, hem tane içi hataların oluşumuna, hem de film içindeki gerilmeyi artıracığından, özellikle sert kaplamaların birikmesi sırasında istenmeyen etkiler ortaya çıkabilir. Alt metale iyi yapışmayan kötü kalitede kaplamalara neden olur. Kaplama kalitesini artırmak amacıyla yeni sıçratma sistemleri geliştirilmiştir.

Sıçratma sistemlerinde plazma iyonizasyonunu artırmak için iki yöntem geliştirilmiştir. Bunlar, ilave gaz iyonizasyonu ve plazma kapanmasıdır. İlave gaz iyonizasyonu, sıcak katot elektron emisyon kaynağı ile mümkün olmuştur. Plazma kapanması ise, dengesiz manyetik alanlar ile mümkün olmuştur.

Windows ve Sawdes, 1986 yılında konvensiyonel manyetik alan sistemlerindeki mıknatısların manyetik alan konfigürasyonunu değiştirerek, dengesiz manyetik alanlar yöntemini geliştirmişlerdir. Dengesiz manyetik alan yönteminde, manyetik

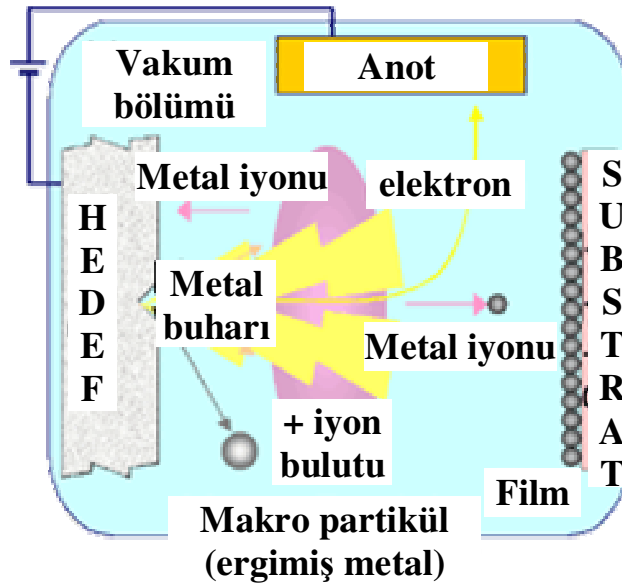
alanın dış mıknatısları, merkezdeki mıknatısa göre daha kuvvetli seçerek, plazmanın manyetik alan çizgilerini takip etmesi ve alt metale kadar yayılması sağlanabilir.

Manyetik alanın dengesini bu şekilde bozarak, plazmanın hedef ve alt metal arasında, manyetik alan yardımıyla kapanması sağlanır. Böyle bir konfigürasyon, saçtırma sırasında üretilen ikincil elektronlardan çoğunun, manyetik alan çizgileri boyunca hedef metalden alt metale doğru gitmesini sağlar. Pozitif iyonlarda elektrostatik çekimle elektronları takip edeceğinden alt metale yakınında iyonizasyon gelişir ve alt metal yüzeyindeki iyon bombardımanı artar.

Günümüzde en çok kullanılan tekniktir. PVD yöntemindeki gelişmeler, diğer kaplama yöntemleri ile yapılamayan veya istenen kalitede olmayan ince film kaplamalarının yapılabilmesini sağlamıştır. Dengesiz manyetik alanda sıçratma gibi teknikler, iletken, yalıtkan ve süper kafes kaplamalar yapılabilmesini sağlamıştır ve çok iyi sonuçlar elde edilmiştir.

3.1.2 Katodik-Ark Biriktirme

Bu yöntemde buharlaştırılacak malzeme(katot) ve vakum çemberinin duvarları arasında düşük voltaj (20-300V) ve yüksek akım(100A-200A) özelliğine sahip potansiyel uygulanır. Başlangıçta, tetikleme ile kısa devre yapılarak, anot ile katot arasında akım geçişi oluşturulur. Katot yüzeyindeki çok küçük alanlarda sıcaklığı 2500°C civarında olan ark izi oluşturulur. Bununla beraber, katotun önünde oluşturulan yüksek elektron akışı ile buharlaşan atomların iyonizasyonu sağlanmaktadır. Buharlaştırma işlemi sırasında, kaplama malzemesinin(katot) iyi soğutulmadığı durumlarda, film kalitesini bozan ve droplet adı verilen büyük sıvı kütlelerinin yüzeyden kopması söz konusudur. Yöntemin şematik gösterimi Şekil 3.2 de görülmektedir.



Şekil 3.2 Katodik ark biriktirme yönteminin şematik gösterimi.

Katodik ark yöntemi ile metalik, seramik veya kompozit filmler oluşturulabilir. Katodik arkla oluşturulan, ark izinin boyutu birkaç mikrometre boyutlarındadır. Bu bölgedeki sıcaklık 15000 C gibi aşırı yüksek değerlere ulaşabilir. Katot üzerinden inanılmaz bir hızla, buharlaştırma yapılabilir (10 km/s) ve ark izinin bulunduğu yerde daha sonra bir krater meydana gelir. Arkı, yüzey üzerinde hareket ettirmek için, elektromanyetik alandan yararlanır. Eğer ark buharlaştırma prosesi sırasında katot spotu, buharlaştırma noktasında çok uzun süre kalırsa, makropartiküllerin veya dropletlerin oluşmasına sebep olunur. Böyle bir durumda, kaplamanın istenilen özellikleri kaybolur. Eğer silindirik katot kullanılırsa, işlem sırasında katodunda pozisyonu değiştirilebilir.

Katodik ark yönteminin ilk endüstriyel uygulaması, 60'lı yıllarda Sovyetlerde gerçekleştirilmiştir. L.P. Sabrev'in yaptığı bir çok tasarım ancak 1980'lerden sonra batı dünyasına taşınabilmiştir. Sovyetler örneğin, ark buhar biriktirme yöntemi ile TiN kaplama yaparak altın görünümü elde edebilmeyi başarmıştır. Katodik ark yöntemi, kesici takımların üstüne aşırı sert film kaplamalar yapılmasında, günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır. Karbon kaplayıcı olarak kullanılırsa yüzeyde elmasvari karbon filmler oluşturulabilir. Bu teknoloji ile TiN, TiAlN, CrN, ZrN ve TiAlSiN gibi nanokompozit kaplamalar yapılabilmektedir.

Katodik ark yöntemi ile yapılan kaplamaların yüzeylerinde, droplet oluşumunu azaltmak için katotların arkasına kuvvetli mıknatıslar yerleştirilmektedir. Katotların arkalarına yerleştirilen mıknatısların, dropletlerin azalmasına olan etkisi şu şekilde açıklanabilir. Mıknatısların oluşturduğu manyetik alan, iyon gibi yüklü partiküllerin üzerinde etkili olurken, yüksüz makropartiküller üzerinde etkisi yoktur. Bu farklılık ile manyetik alan sistemde iyonlar ile makropartiküller arasında filtre görevi görür. Manyetik alanın iyonlar üzerindeki etkisi, iyonların hızını artırır ve bununla orantılı olarak film biriktirme hızları da artarak, kaplama süresi kısalmır. Sonuç olarak kısalmış kaplama süresi ile film yüzeyine düşen makropartikül sayısı da azalacaktır. Sistem içindeki makropartiküller, nötral bir buhar kaynağı olarak da tanımlanabilir. Plazma içerisinde bulunan makropartiküllerden, bu partiküllere çarpan elektronlar vasıtasıyla da buharlaşma meydana gelebilmektedir. Oluşturulan manyetik alan, plazma içerisindeki elektron yoğunluğunu artırarak makropartiküllerin buharlaşmasını artırmaktadır.

3.1.3 İyon Kaplama

İyon kaplama, vakum kaplama işlemlerinin bir versiyonudur. İyon kaplama, substrat yüzeyinin periyodik bombardımanı ile, atomik boyuttaki partiküllerin yüzeyde biriktirilmesi ile gerçekleştirilir. Vakum iyon kaplama, reaktif iyon kaplama, kimyasal iyon kaplama gibi çeşitli teknikleri bulunur.

İyon kaplama, soy gaz deşarj sistemleri ile kullanılabilir. Bu yöntemde substrat yüzeyinin şekillenmesi için substrat öncelikle inert gaz bombardımanına maruz bırakılır (Şekil 3.3). Film katmanlama işlemi, iyon bombardımanına ara verilmeksizin devam eder. Filmin oluşturulması için, katmanlama oranının, saçtırma oranından fazla olması şartı vardır. İyon kaplama, genellikle yüzey ile film arasında yüksek bir adhezyon kuvveti istenilen durumlarda uygulanır. İyon kaplama işleminin, adhezyon bakımından avantajları şu şekilde açıklanabilir.

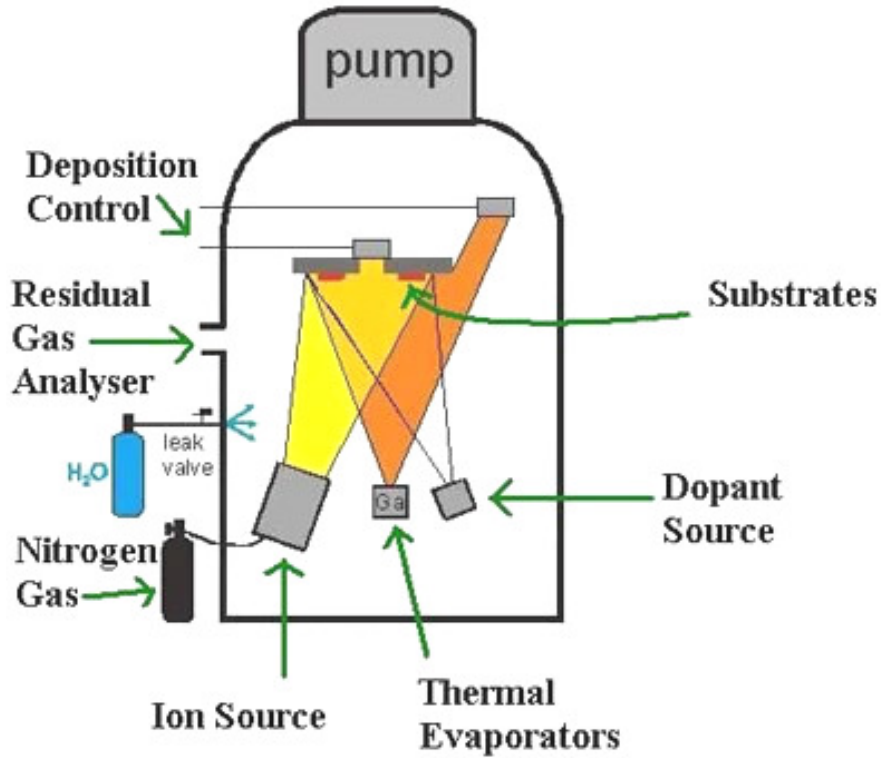
a) Film oluşturulana kadar substrat yüzeyinin oluşturulması iyi bir adhezyon sağlar

b) Yüksek hata konsantrasyonu verilmesi ile, yüzey ve arayüzey yapısından sonra film ve substrat malzemesinin fiziksel olarak bağlanması

c) Sadece yüzeyde oluşan yüksek sıcaklık ile substrat yüzeyine doğru yüksek enerji akışını sağlayabildiği için, kütlenin ısıtılmasına gerek kalmadan kimyasal reaksiyonların ve difüzyonun oluşabilmesi bir avantajdır. Büyüyen filmin iyon bombardımanı, biriktirilen filmin morfolojisinde, iç gerilimde yada diğer fiziksel ve elektriksel özelliklerde değişikliklere sebep olabilir.

İyon Bombardımanı Teknikleri

- İyon Tabancası (Vakumlu ortamda)
- Gaz Deşarjı



Şekil 3.3 İyon kaplama prosesinin şematik gösterimi.

3.1.4 Lazer Biriktirme (PLD)

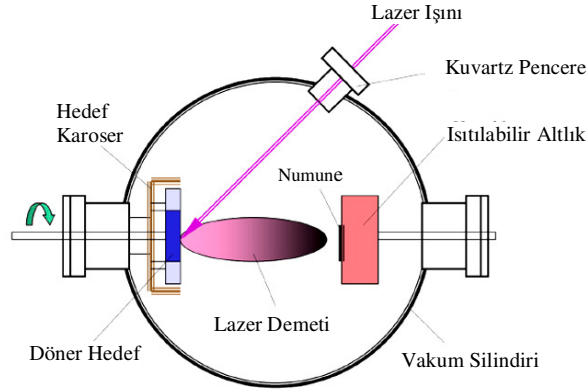
Lazer biriktirme işlemi, vakum çemberi içerisindeki hedefe yüksek güçte lazer tutulması ile gerçekleştirilir. Lazer tutulması, hedefteki malzemenin buharlaşarak, substrat üzerine kaplama yapılabilmesini sağlar. Bu işlem çok yüksek basınçlı vakum ortamlarında veya bir alt gazın bulunduğu ortamda yapılabilir. Örneğin, oksijen, oksit kaplama işlemlerinde kullanılır. Lazer demeti, hedefe ulaştığında, enerji hedef tarafından absorplanarak termal enerjiye çevrilir. Buharlaşma oluşur ve plazma ortaya çıkar. Plazmanın içerisinde çok yüksek enerjili parçacıklar vardır. Bu parçacıklar, sıcak substrat üzerinde birikerek film tabakasını oluşturur (Şekil 3.4).

PLD işlemi 4 evrede gerçekleşir; 1) Lazer ile hedef malzemeyi buharlaştırarak, plazmayı oluşturmak 2) Plazmanın yüksek enerji ile yüklenmesi 3) Kaplanacak yüzeye biriktirmenin başlaması 4) Filmin substrat üzerinde büyümesi Bu evrelerden birincisinin mekanizması şu şekilde işler. Lazer ile yüzeyden atom buharlaştırmak çok kompleks bir işlemdir. Atomların yüzeyden sökülmesi, buharlaştırma ile yapılır. Malzemelerin, lazer demetini yüzeyden ne kadar derine geçirebilecekleri değişkendir. Çoğunlukla bu mesafe 10 nm civarındadır. Ortaya çıkan elektronlar, lazer ışınının oluşturduğu manyetik alan içerisinde toplanırlar ve substrat ile hedef arasında enerji geçişine neden olurlar. Hedef yüzeyin enerjisi artar, sıcaklığı artar ve malzeme buharlaşmaya başlar. Plazma içerisindeki sıcaklık 10000K civarındadır.

İkinci evrede, plazma dinamiği, yani buharlaşan malzemenin substrata taşınması gerçekleşir. Plazmanın işlevi 3 adımda gerçekleşir. a) Vakum bölümünde, plazma çok dar ve uzunlamasına yönelmiştir. Bu evrede, altgazlar ile saçırma oluşmaz b) Orta bölgede, düşük enerjili parçacıklardan, yüksek enerjili iyonların ayrılması gözlenir. c) Yüksek basınçlı bölgede ise buharlaştırılan malzemenin, difüzyona benzer şekilde, taşındığı ve saçtırıldığı bölgedir. Alt gaz bu bölgede, biriktirilen filmin stokiyometrisini belirler.

Üçüncü evre ise kaplanan filmin kalitesinin belirlendiği ve en önemli olan evredir. Yüksek enerjili parçacıklar hedeften koparılıp, substrat üzerine gönderilirken, bazı parçacıklar yüzeye zarar verebilirler ve filmin kalitesinin bozulmasına yol açabilirler.

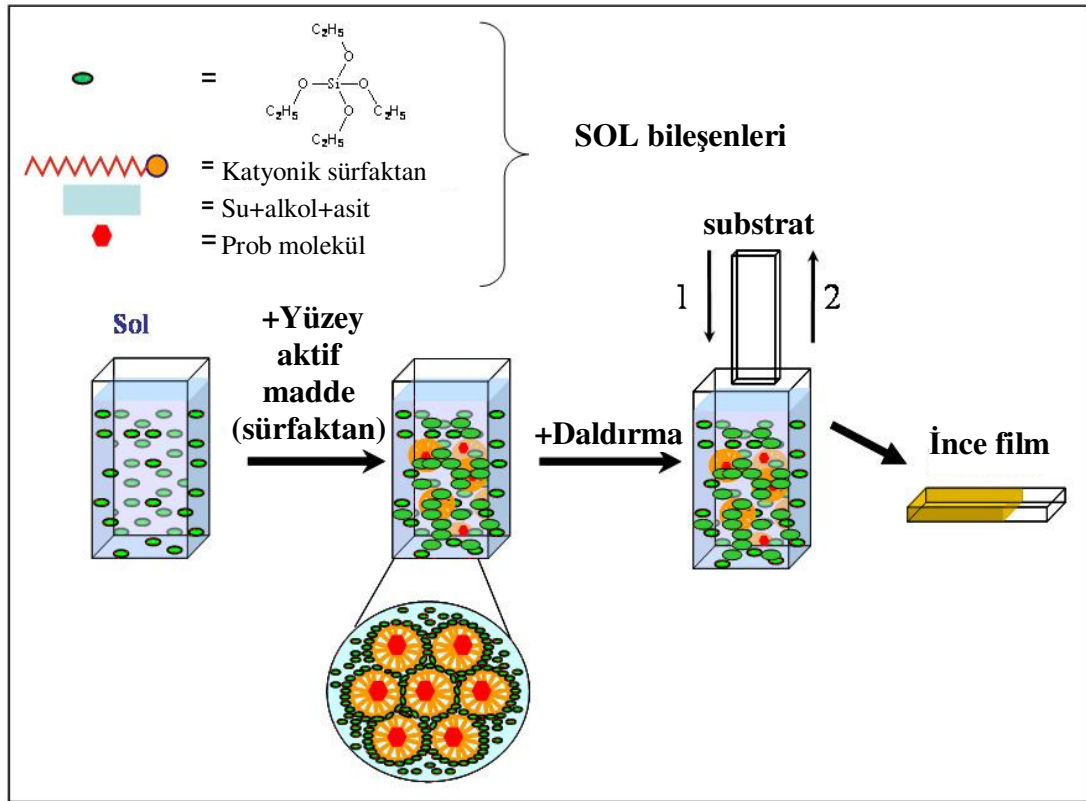
Substrattan saçtırılan partiküller ve hedeften koparılan atomlar, yoğunlaşma için gerekli toparlanmayı sağlarlar. Yoğunlaşma gerekli seviyeye ulaştıktan ve sıcaklık gerekli değere yükseldikten sonra substrat üzerinde film büyümeye başlar. Dördüncü ve son evrede, filmin büyümesi incelenmiştir. Filmin kristalize büyümesi çeşitli faktörlere bağlıdır. Bunlar, yoğunluk, enerji, buharlaştırılan malzemenin iyonizasyon derecesi ve sıcaklığa bağlıdır. PLD kaplamada, plazma boyutu, sputterlama veya elektron demeti yönteminden daha küçük ve yoğundur. Bu yüksek yoğunluklu plazma bölgesi, filmin düzgünlüğünü artırır. PLD kaplama bu yüzden en düzgün filmlerin elde edilebildiği kaplama türüdür.



Şekil 3.4 PLD yönteminin şematik gösterimi.

3.1.5 Sol-Jel Kaplama

Malzeme teknolojisi ile uğraşan bilim adamları özellikle son 30-40 yıldan beri, aşağıda sayacağımız olumlu özelliklerinden dolayı sol-jel prosesi üzerinde yoğun olarak çalışmaktadırlar. Sol-jel prosesi, bir sıvı içerisinde bulunan katı taneciklerden oluşan koloidal süspansiyonların (sol) oluşması ve sonrasında sürekli bir sıvı faz içerisinde üç boyutlu katı inorganik ağ yapılarının (jel) oluşmasını içerir. Prosesin üretim şeması Şekil 3.5 de görülmektedir. Sol-jel teknolojisi, çözelti formundan yola çıkılarak çok farklı uygulama alanına yönelik olarak seramik, cam veya kompozit malzemeler üretim tekniğine verilen genel isimdir.



Şekil 3.5 Sol jel prosesi akış şeması.

Sol-jel malzemelerine duyulan ilgi sadece onların fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı değil aynı zamanda, kolloit durumunun malzeme üretimde ve geliştirmede geniş olasılıkları sunmasındandır.

Sol-jel prosenin temeli anorganik polimerizasyon reaksiyonları üzerine kurulmuştur. Bu proses bir çözücüde bulunan metal okso polimerlerin büyüüp gelişmesinden faydalanarak makromoleküller elde edebilen bir yöntemdir.

Moleküler bir öncüden başlayarak, bu öncünün kimyasal dizaynı ile kontrol edilebilen hidroksilasyon-kondensasyon reaksiyonları üzerinden makromoleküler bir oksit ağı elde edilebilmektedir. Böylelikle, saydam metaloksit sol ve jelleri sentezlenebilmektedir.

Bu prosesin çalışma prensibi birkaç basamaktan oluşmaktadır. Bunlar;

- Çok saf olan çıkış maddelerinin homojen çözeltilerini hazırlamak,
- Gerekli maddeler eklenerek bu çözeltiyi sol durumuna getirmek,

- Sol üzerinde kondensasyon reaksiyonları oluşturularak karışımın jel durumuna geçmesini sağlamak,
- Bu jelin uygun işlemlerden geçirilmesiyle (ısı gibi) tasarlanan malzemeye (cam/seramik) ulaşmaktır.

Gördüğümüz gibi uygulaması son derece kolay olan bir tekniktir. Kolay olması yanında malzeme biliminde yeni ufuklar açan, birçok olasılığı sunabilen çokça avantajı vardır.

Sol-jel prosesini diğer yöntemlerden üstün kılan avantajlarının bazıları şunlardır;

- Kimyayı temel alması, düşük sıcaklıkta çalışabilmesi. Gelişmiş ve karmaşık fabrikasyon teknolojileri cam, seramik, cam-seramik gibi malzemelerin hazırlanmasında genellikle yüksek sıcaklık kullanırlar ki, bu da onların hazırlanmalarına sınırlamalar getirmektedir. Yüksek sıcaklık kullanımı ile malzemelerin hazırlanışı sırasında onların fiziksel ve kimyasal özelliklerinde meydana gelen değişiklikler kontrol altında tutulamamaktadır. Bu da onların istenen teorik yapısal değerlere ulaşmalarını zorlaştırmaktadır.
- Saf maddelerin sıvı çözeltileri kullanılmaktadır. Böylelikle homojenleşmenin moleküler seviyede sağlanması başarılmaktadır. Başlangıç maddelerinin basitçe saflaştırılmasından sonra , ürün büyük bir saflıkta elde edilmektedir.
- Düşük sıcaklığın kullanılması, yüksek sıcaklıkta buharlaşmadan doğacak kayıpları önlemektedir. Böylece meydana gelebilecek faz değişimlerini ortadan kaldırarak normalde hazırlanamayan seramiklerin geliştirilmesine olanak tanımaktadır.
- Çalışma prosesi için basit kaplar ve ortam için atmosferik şartlar yeterli olabilmektedir.
- Organik çözücüler kullanılabilir.

- Düşük sıcaklık uygulaması dolayısı ile organik moleküller yada boyar maddeler kolaylıkla oksit jel ağına sokulabilmektedirler. Kullanılan organik grup jelleşmeden sonra değişmeden kaldığı için, metal organik biriminin modifikasyonu sonucu eşsiz, çok yeni polimerleri verebilmektedir.

- Sollerin viskozitelerinin düşük olması ince kaplama filmlerinin hazırlanmasını oldukça kolaylaştırmaktadır.

Bu kadar çok avantajın yanında, kuşkusuz bu prosesin çok fazla olmamakla beraber, dezavantajları da vardır. Bunlar;

- Jelleşme sırasında yada jellerin kurutulması sırasında büyük bir büzülmenin meydana gelmesi,

- Oksit ağında çok fazla miktarda gözeneğin bulunması, bunların kontrol edilemediği durumlarda problemlere sebep olabilmeleri,

- İstenmeyen, fakat ortamda oluşabilen hidroksil ve organik kalıntıların ayrılmasının zorluğu,

- Çıkış maddelerinin pahalılığıdır.

Bu proses için sayılabilecek en büyük dezavantaj herhalde bu konuda yapılan ve onun daha iyi anlaşılmasını sağlayacak olan bilimsel çalışmaların azlığıdır.

BÖLÜM DÖRT

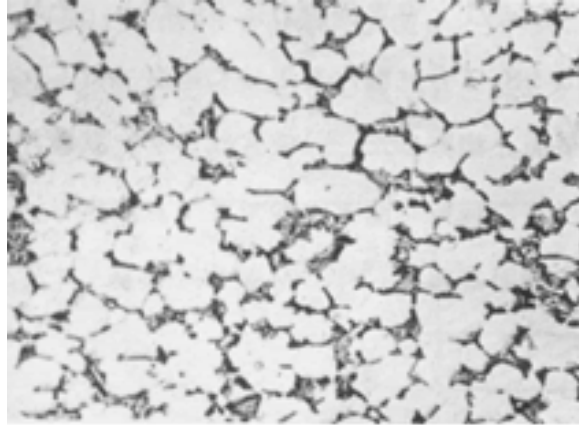
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Numune Hazırlama

Elektrokimyasal çöktürme işleminde kullanılan numune, titanyum alaşımı olan Ti6Al4V alaşımıdır. Kullanılan alaşımın kimyasal kompozisyonu ve mikroyapısı sırasıyla Tablo 4.1 ve Şekil 4.1 de verilmiştir.

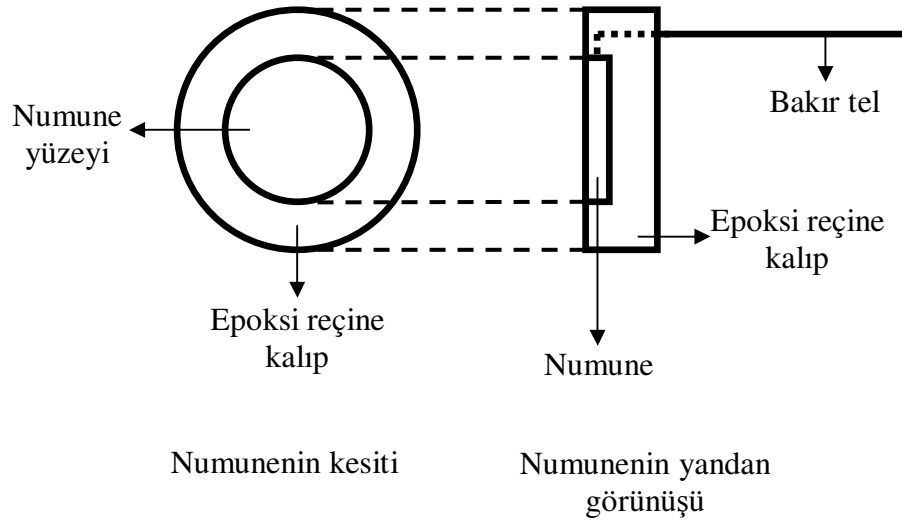
Tablo 4.1 Kullanılan titanyum alaşımının kimyasal kompozisyonu.

Malzeme	Yaygın Standart Gösterimleri	Türü	Kimyasal Kompozisyonu (% ağırlıkça)
Ti alaşımı	ASTM F136	Ti-6Al-4V	Ti 88,3-90,8 Al 5,5-6,5 V 3,5-4,5 C < 0,08 H 0,0125 Fe < 0,25 N < 0,05 O < 0,13



Şekil 4.1 %10 HF, %5 HNO₃ ve %85 H₂O luk asit çözeltisi içerisinde dağlanmış olan Ti6Al4V alaşımının mikroyapısı.

Numuneler, 16mm çapında ve 8mm kalınlığında silindir şeklinde kesilmiştir. Altlıkların yan yüzeyine 2-2,5 mm lik matkap ucu ile delikler açılmış, bu deliklere 10cm uzunluğundaki bakır teller lehimlenmiştir. Ardından bu numuneler lehimlenen yüzeyleri çözeltiden izole etmek ve yalnızca kaplanacak yüzeyi açıkta bırakmak amacıyla epoksi reçine ile kalıplanmıştır. Anlatılan işlem sonrası elde edilen numunelerin şematik hali Şekil 4.2 de gösterilmektedir.



Şekil 4.2 Numunenin önden ve yandan görünüşü.

Bütün numuneler 80, 240, 400, 800, 1000, 1200 ve 2400 numaralı SiC zımparalar ile zımparalanmış, ardından 3 µm elmas pasta ile parlatılır. Parlatılan numuneler metanol içinde 15 dakika boyunca ultrasonik olarak temizlenmiş ve ardından saf su ile yıkanıp havada kurutulmuştur.

4.2 Elektrolitin Hazırlanması

Elektrokimyasal kaplama yöntemiyle CaP bileşiklerini çöktürmek için kullanılan elektrolitlerin hazırlanmasında temel olarak kalsiyum nitrat dihidrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve amonyum dihidrojen fosfat ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) kimyasalları kullanılmıştır. Merck (Darmstadt, Almanya) firmasından temin edilen kimyasalların saf su içerisinde değişen oranlarda çözündürülmesiyle Ca/P oranı sabit 1,67 olan 4 farklı konsantrasyona sahip çözelti elde edilmiştir. Kullanılan çözeltiler ve bu

çözeltilere ait pH değerleri Tablo 4.2 de görülmektedir. Elektrolitlerin pH ölçümleri Metler-Toledo marka MP225 model pH metre ile gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.2 Çözeltilerin kompozisyonları ve sıcaklığa bağlı pH değerleri.

Elektrolit	[Ca ²⁺](mM)	[PO ₄ ³⁻](mM)	25°C deki pH	90°C deki pH
Orijinal çözelti	42	25	4,15	3,94
1. çözelti	4,2	2,5	4,60	4,20
2. çözelti	2,1	1,25	5,05	5,00
3. çözelti	1,05	0,625	5,50	5,33

42 mM Ca(NO₃)₂.2H₂O ve 25 mM NH₄H₂PO₄ içeren çözelti orijinal çözelti olarak adlandırılmıştır. Diğer çözeltiler de orijinal çözelti referans alınarak 0,1; 0,05 ve 0,025 oranında seyreltilerek elde edilmiştir.

Çözelti hazırlarken bir litre saf su içerisine Tablo 4.2 de verilen miktarlarda ilave edilen kimyasallar tamamen çözününceye kadar karıştırılmış ve ardından çözelti deney sıcaklığına ısıtılıp bu sıcaklıkta sabit tutulması sağlanmıştır.

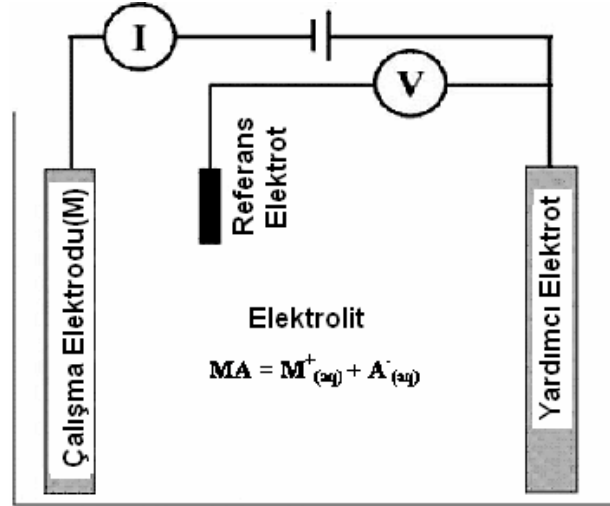
4.3 Kaplamaların Elektrokimyasal Olarak Çöktürülmesi

4.3.1 Elektrokimyasal Kaplama İşlemi

Elektrokimyasal kaplama veya diğer bir deyişle elektrokaplama işlemi sırasında metal tuzları suyun içerisinde çözündüklerinde pozitif yüklü iyonlar haline gelirler. Bu yüklü iyonları içeren solüsyon elektrolit olarak adlandırılır. Elektrolit boyunca gerekli miktardaki elektrik akımının geçişi metal iyonunun katı metale indirgenmesini sağlar. Bu proses elektrokimyasal kaplama olarak adlandırılır (Schlesinger et al., 2000).

Elektrokimyasal kaplama, yüzeyde genellikle metalik kaplamaların elektrik akımı etkisi ile elde edildiği bir prosestir. Metal kaplamada ise kaplanacak olan numune negatif yüklü hale getirilip depolanacak olan metal tuzlarını içeren çözelti içerisine daldırılır yani diğer bir deyişle kaplanacak olan numune elektrokimyasal hücrenin

katodu haline getirilir. Çözelti içerisinde bulunan pozitif yüklü olan metal iyonları kaplanacak yüzeye ulaştıklarında elektronlar pozitif yüklü metal iyonlarının indirgenmesini sağlar. Şekil 4.3 de elektrokaplama için kullanılan hücre ve gerçekleşen reaksiyonlar görülmektedir.



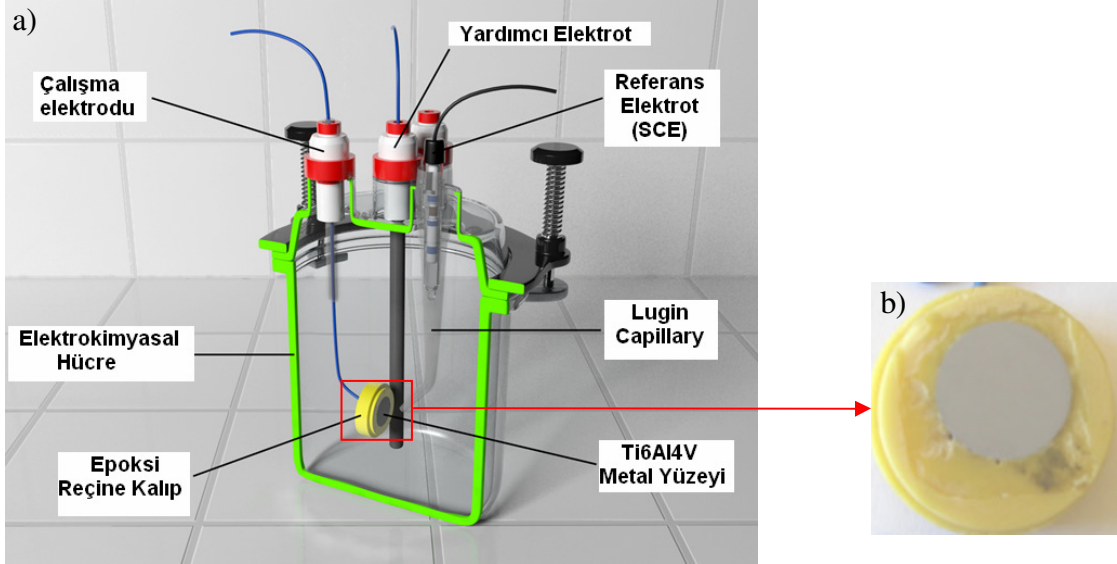
Şekil 4.3 Elektrolitik hücrenin şematik gösterimi.

Çalışmamızın kapsamında olduğu gibi titanyum ve kobalt alaşımları, paslanmaz çelikler üzerine elektrokimyasal kaplama yöntemi ile çeşitli CaP bileşikleri kaplanabilmektedir. Bu farklı bileşikler, elektrokimyasal çöktürme işlemi sırasında kullanılan pH, sıcaklık, akım yoğunluğu, voltaj, çözelti konsantrasyonu gibi parametrelerin değiştirilmesi ile elde edilmektedir. Ayrıca metal yüzeyine çöktürülen çeşitli CaP bileşiklerinin farklı ısıl işlemler ve yaşlandırma prosesleri sonucunda istenilen fazlara dönüştürülebilmesi işlemi de gerçekleştirilebilmektedir (Han ve diğer., 1999 ve 2001).

4.3.2 Elektrokimyasal Hücre

Elektrokimyasal kaplama işlemi elektrokimyasal hücrede gerçekleştirilmiştir. Hücrenin şematik görünümü Şekil 4.4 de görülmektedir. Hazırlanan deney düzeneğinde Ti6Al4V alaşımı katot, grafit çubuk anot, doymuş kalomel elektrot ise referans elektrot olarak kullanılmıştır. Gerçekleştirilen deneylerde potansiyodinamik,

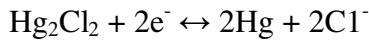
potansiyostatik ve galvanostatik polarizasyon modlarında Gamry marka PC-750/4 model potansiyostat/galvanostat kullanılmıştır.



Şekil 4.4 a) Elektrokimyasal hücre ve elemanları b) Epoksi kalıba alınmış numune.

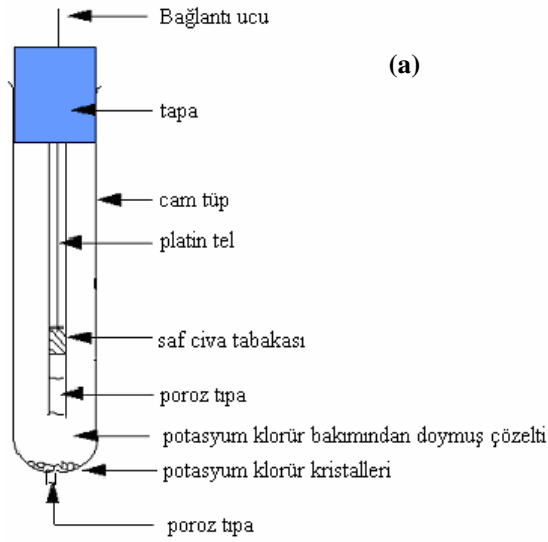
Elektrokimyasal hücrede kullanılan elektrotlar şunlardır:

Referans Elektrot: Kalomel elektrot, referans elektrodu olarak çok kullanılan elektrotlardan bir tanesidir. Elektrotta,



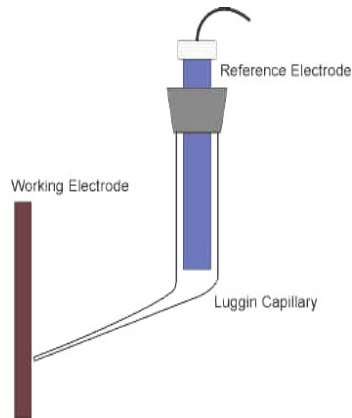
reaksiyonu cereyan eder. Böyle bir reaksiyonun potansiyeli ortamdaki klor iyonu konsantrasyonuna bağlıdır.

Şekil 4.5 de doymuş kalomel elektrot görülmektedir. En dıştaki tüpün alt kısmında cam veya plastikten yapılmış poröz bir kısım bulunur. Potansiyel altında buradan iyonlar kolaylıkla geçebilirler, ama çözelti geçemez. Tüpün içi doymuş potasyum klorür ve kalomel çözeltileriyle doldurulmuştur. Referans elektrot, çalışma elektrodunun potansiyelini, sabit bir değerle kıyaslama yaparak ölçmek için kullanılır. Referans elektrotlar belli, sabit elektrokimyasal potansiyele sahiptir ve üzerlerinden akım geçişi gerçekleştirilmez.



Şekil 4.5 a) doymuş kalomel elektrotun şematik gösterimi b) çalışmada kullanılan doymuş kalomel elektrot.

Referans elektrot, plastik veya camdan yapılmış olan ve referansın ölçümünü kolaylaştırmak amacıyla ucu çalışma elektrotuna doğru meyillendirilmiş olan, kapiler (Luggin Capillary) adındaki ekipmanın içine yerleştirilir (Şekil 4.6). Ölçüm sırasında çözelti direncinin etkisini mümkün olduğunca ortadan kaldırmak amacıyla kapiler, çalışma elektroduna yakın yerleştirilmelidir.



Şekil 4.6 Kapilerin şematik gösterimi

Yardımcı elektrot: Yardımcı elektrot hücre çevrimini tamamlayan ileticidir. Genellikle platin veya grafit gibi inert malzemelerden yapılır. Akım çalışma

elektrodu aracılığıyla elektrolitten geçer ve yardımcı elektrot aracılığıyla da elektroliti terk eder.

Çalışma elektrotu: potansiyel ve akım uygulanması sonucu katot davranışı gösteren çalışma elektrodu üzerinde meydana gelen kimyasal reaksiyonlar, kaplama oluşumunu sağlar. Korozyon testlerinde ise çalışma elektrodu anot davranışı göstererek korozyona uğrar.

4.4 Kaplamaların Karakterizasyonu

4.4.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Kaplamaların morfolojik özellikleri Jeol marka JSM-6060 model taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Kullanılan cihaz Şekil 4.7 de görülmektedir.



Şekil 4.7 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

4.4.2 X-Işını Diffraktometresi (XRD)

Kaplamaların kimyasal yapılarının belirlenmesi ve faz analizleri Rigaku marka D/max-2200/PC model X-ışınları diffraktometresi ile yapılmıştır. CuK α radyasyonunda 40 kV gerilim ve 36 mA akım uygulanarak, 4 derece/dakikalık tarama hızı ve 1 derecelik ince film inceleme açısı alınarak ölçümler gerçekleştirilmiştir. Kullanılan cihaz şekil 7 de görülmektedir.

Kaplamaların kristal boyutları aşağıda verilen Schreer formülü kullanılarak hesaplanmıştır (Shih ve diğer., 2005):

$$x = \frac{0,9\lambda}{\beta_s * \cos \theta}$$

Burada x = Kristal boyutu, λ = CuK α nın dalga boyu ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$), β_s = Full-width at half max intensity (Maksimum şiddetteki pikin yarı yüksekliğindeki pik genişliği) ve θ = Bragg açısıdır.



Şekil 4.8 X-Işını Difraktometresi (XRD)

4.4.3 Fourier Transformlı İnfrared Spektrometresi (FTIR)

Kaplamaların kimyasal kompozisyonu fourier transformlı infrared spektrometresi (FTIR) ile belirlenmiştir. Kullanılan cihaz Perkin Elmer Spectrum BX spektrometre olup $400-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında çalışmaktadır. Kullanılan cihaz Şekil 4.9 da görülmektedir.



Şekil 4.9 Fourier Transformlı İnfrared Spektrometresi (FTIR)

4.4.4 Kazıma Testi

Kaplamaların altlığa yapışma mukavemeti kazıma cihazı (Shimadzu, SST-101) ile ölçülmüştür. Kaplamalara uygulanan test süresince, 15 μm yarıçapındaki elmas uç, kaplama boyunca 2 $\mu\text{m/s}$ kazıma hızı ve 2 $\mu\text{m/s}$ yükleme hızı ile hareket ettirilmiştir.

BÖLÜM BEŞ

BULGULAR VE TARTIŞMALAR

5.1 Düşük Sıcaklık- Yüksek Konsantrasyon Çalışmaları

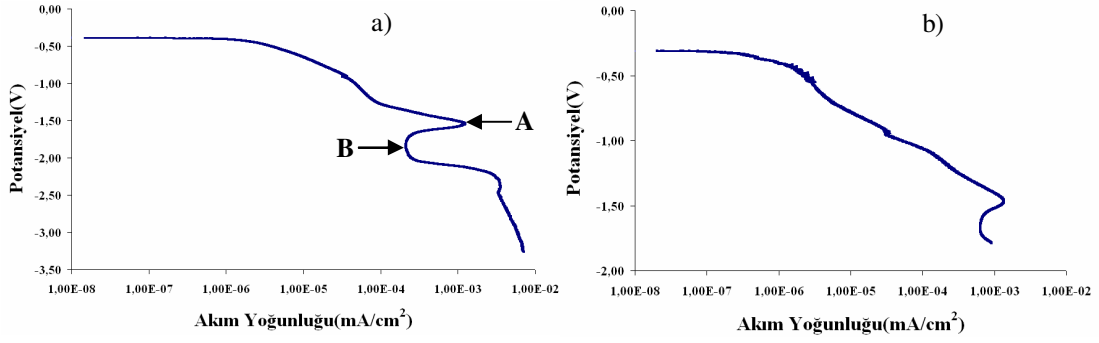
5.1.1 Potansiyodinamik ve Potansiyostatik Polarizasyon Çalışmaları

5.1.1.1 Potansiyodinamik Polarizasyon

37°C' deki orijinal çözelti içerisinde, Ti6Al4V altlık üzerinde potansiyodinamik çalışmalar yürütülmüş, elde edilen katodik polarizasyon eğrisi üzerinde tespit edilen kritik potansiyel değerleri yüzeydeki film çökme reaksiyonları ile açıklanmıştır. Bulunan kritik potansiyel değerlerinde 5 dakika süreli potansiyostatik polarizasyon çalışmaları yürütülmüş, elde edilen akım-zaman eğrilerindeki durum, film çökme mekanizmasındaki gelişmelerin açıklanmasında kullanılmıştır. Çalışma elektrotunun yüzeyinden çekilen akım, metal-elektrolit ara yüzeyindeki reaksiyonların, bir bakıma yüzeyin kaplanma ölçüsünü göstereceğinden potansiyodinamik polarizasyon eğrisindeki E-i değişimi kaplama kinetiğinin bir ölçüsü olarak değerlendirilebilir. Bunun için Ti6Al4V altlık malzeme yüzeyinin elektrokimyasal değişimini yansıtan potansiyodinamik polarizasyon eğrisi çıkarılmıştır. Potansiyodinamik katodik polarizasyon eğrisi çalışma elektrot potansiyelinin açık devre potansiyelinden başlayarak $-3 V_{SCE}$ 'a erişinceye kadar $-0,5 \text{ mV/sn}$ hızla taranarak elde edilmiştir. Elde edilen polarizasyon eğrisi Şekil 1a da verilmiştir. Kaplamanın gelişmesini ve morfolojisindeki değişimleri inceleyebilmek için Şekil 5.1(a) daki A ve B dönüm noktaları gözlem altına alınmış, bu noktalara karşılık gelen $-1,514$ ve $-1,76$ Voltlarda potansiyostatik çalışmalar yapılmıştır (Bknz Tablo 5.1).

Tablo 5.1 A ve B dönüm noktalarındaki ortalama potansiyel değerleri

	Potansiyel (V)
A noktası	-1,514
B noktası	-1,760



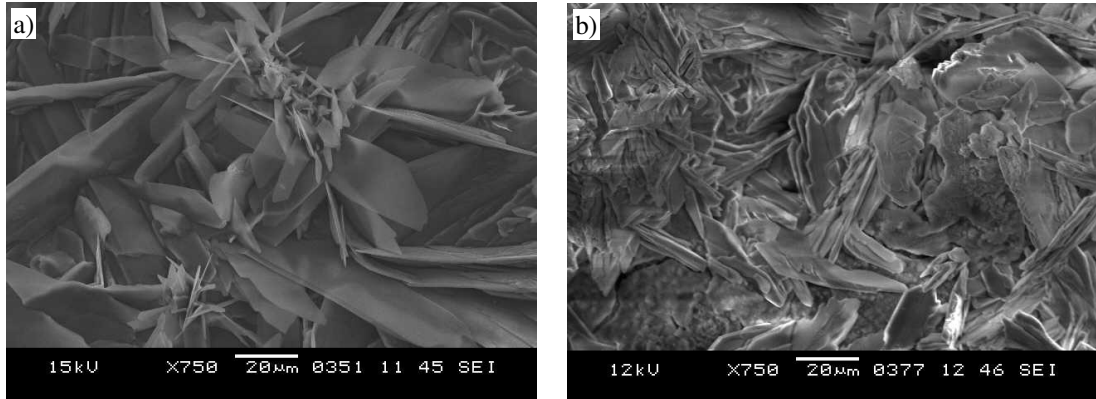
Şekil 5.1 37°C’ de orijinal çözelti içerisinde elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri a) -3 volta b) B noktasına kadar.

Açık devre potansiyelinden -3000 mV değerine kadar yapılan dinamik polarizasyon eğrisinde (Şekil 5.1(a)) akımda meydana gelen değişimlerin elektrot yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlara bağlı olduğu düşünüldüğünde, A dönüm noktasında yüzeyin elektrokimyasını değiştiren önemli bir değişikliğin ortaya çıktığı söylenebilir. A noktasında çalışma elektrodu yüzeyinde meydana gelen dönüşümün yaklaşık -1 mA/cm^2 lik akım değerlerinde ortaya çıktığı görülmüştür. Zhang ve arkadaşlarının (1998), Dumelie ve arkadaşlarının (2005) da açıkladığı gibi deney ortamı kimyasına bağlı olarak ortaya çıkması muhtemel olan katodik indirgenme reaksiyonlarının [a. oksijen indirgenmesi: $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$; b. $H_2PO_4^-$ ve HPO_4^{2-} iyonlarının PO_4^{3-} iyonuna indirgenmesi: $2H_2PO_4^- + 2e^- \rightarrow 2HPO_4^{2-} + H_2$ ve $HPO_4^{2-} + 2e^- \rightarrow 2PO_4^{3-} + H_2$; ve c. suyun indirgenmesi: $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$] elektriksel ilişkisi göz önüne alındığında, yüzeyde Ca-P bileşiminde film oluşumunu gerçekleştirecek yeterli PO_4^{3-} iyon konsantrasyonuna erişilmesinin ancak devreden belli bir elektrik yükünün geçmesi veya belli bir akım yoğunluğuna erişilmesi ile mümkün olacağı söylenebilir.

Şekil 5.1(a) daki A noktasında, -1 mA/cm^2 civarındaki akımlara doğru, numune yüzeyinde başlayan ve gelişerek artan çökeltme reaksiyonuna bağlı kristal oluşumları devreden geçen akım yoğunluğunun önce artış hızını kesmekte, arkasından da şeklin B bölgesine kadar düşmesine yol açmaktadır. Yüzeyin film ile kaplanmasının ardından akım geçişi, etkin yüzeyin azalmasına paralel olarak, film gözeneklerinde yoğunlaşmakta ve polarizasyon potansiyelindeki artışlara eşlik eden akım şiddeti

artışı tekrar kritik seviyelerin ($\sim 1 \text{ mA/cm}^2$) üzerine erişmektedir. Bu akım gözenek boşluklarında ve çevresindeki mevcut kristal yüzeylerinde yeni kristalleşmelere yol açmaktadır. Şekil 5.2(a) da kristallerin belli bölgelerde yoğunlaşmasının belirgin biçimde ortaya çıkışı bu görüşü doğrular niteliktedir. Daha yüksek potansiyellere tırmanıldığında kristal yoğunlaşmasının tüm yüzeye yayılarak filmin gözenek derecesini azalttığı Şekil 5.2 de verilen SEM görüntülerinden söylenebilir. Gözeneklerin dolmasına bağlı olarak da yeni kristal çekirdeklerinin oluşum hızı azalacağı için reaksiyonlar mevcut kristallerin büyümesi ile sınırlı kaldığından akım artış hızı düşmektedir. Bu hız düşüşü konsantrasyon polarizasyonu ile sınırlanmakta, belli bir potansiyelden sonra yüzey reaksiyonlarının limit akım yoğunluğu ölçüsünde film kalınlaşması devam etmektedir. Rößler ve arkadaşları(2002) ile Redepenning ve arkadaşları(1996) tarafından yapılan çalışmalar, elde edilen sonuçları ve mekanizmayı destekler niteliktedir.

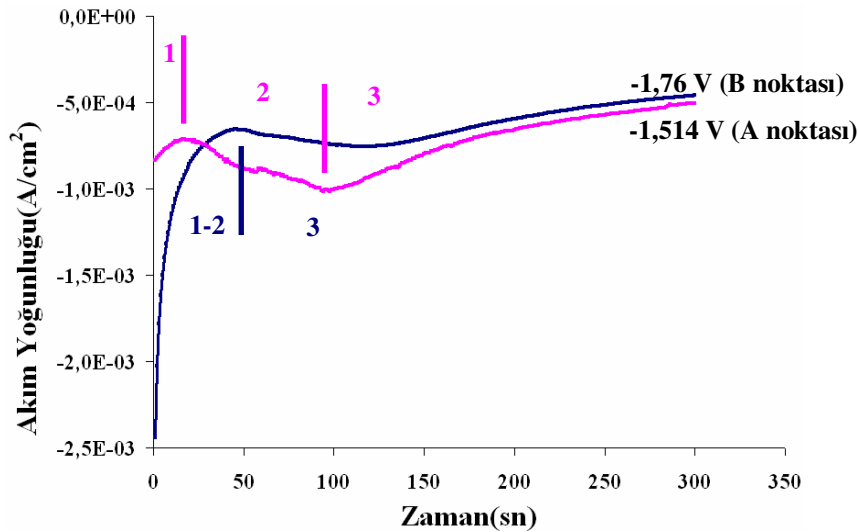
B noktasındaki potansiyellere kadar aynı tarama hızı ile sürdürülen, sonuçları Şekil 5.1(b) de verilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri yukarıda ifade edilen görüşlere dayalı sonuçlarla uyum içindedir. Bu çalışmalarda elde edilen kaplamaların Şekil 5.2(a) da verilen SEM görüntüleri altlık üzerinde lamelli kristallerden oluşan gözenekli bir film yapısının ortaya çıktığını göstermektedir. -3,0 Volta kadar yürütülen potansiyodinamik polarizasyonla elde edilen filmlerin Şekil 5.2(b) deki SEM görüntüleri incelendiğinde, Şekil 5.2(a) daki gevşek dokulu lameller yapının artan potansiyel artışına bağlı olarak geliştiği ve lamellerin kendi düzlemleri üzerine katlanarak büyüdüğü söylenebilir.



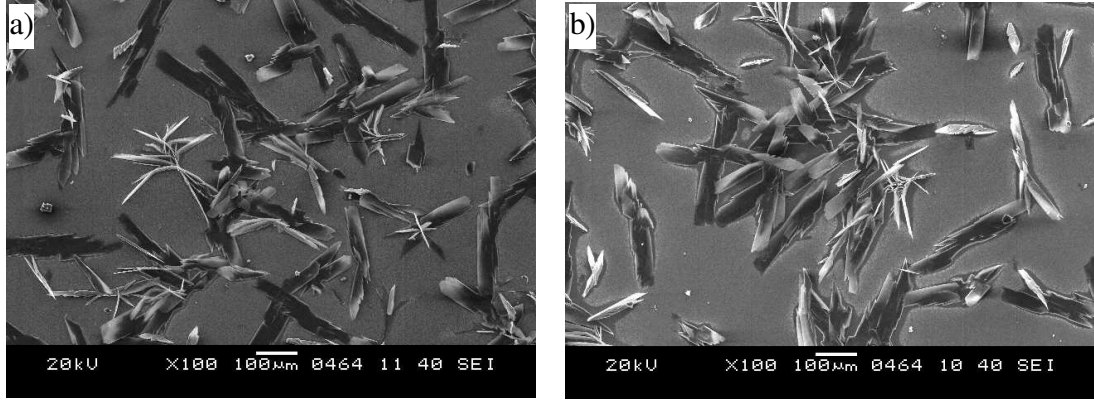
Şekil 5.2 Potansiyodinamik polarizasyonla elde edilen kaplamaların SEM görüntüleri a) B noktasına b) -3 volta kadar.

5.1.1.2 A ve B Kritik Potansiyelerde Kısa Süreli Potansiyostatik Polarizasyon Çalışmaları

Şekil 5.1 de potansiyodinamik polarizasyon ile belirlenen kritik A ve B dönüm noktalarına karşı gelen ve Tablo 5.1 de verilen potansiyelerde 5 dakika süre ile potansiyostatik olarak polarize edilmişlerdir. Bu çalışmalarda, potansiyodinamik çalışmalarda tespit edilen A ve B dönüm noktaları gözlem altına alınmıştır. Bunun amacı daha düşük potansiyel kademelerinde film oluşumunun nasıl başlayıp, geliştiğini incelemektir. 5 dakikalık polarizasyon süresi boyunca A ve B noktalarına karşılık gelen potansiyelerde zamana bağlı olarak akımda meydana gelen değişim şeklinde, akım-zaman (i-t) eğrileri, Şekil 5.3 de verilmiştir. (i-t) eğrilerinin seyri A ve B noktalarında benzerlik göstermiş olmakla beraber, A noktasında zamana bağlı olarak akım değerinde gözlemlenen değişimlerin daha keskin dönüşler sergilediği görülmektedir. Bu ise polarizasyon potansiyellerinin düşüşüne bağlı olarak film oluşumunun başlangıç noktasına yaklaşıldığının bir göstergesidir. Şekil 5.3 de A noktasına ait potansiyostatik polarizasyon eğrisinde görülen 1, 2 ve 3 bölgelerinden 1 ve 2 bölgelerinin B noktasına ait olanda (i-t) eğrisinde tek aşamada geçildiği (bu aşama 1-2 ile belirtilmiştir) ve işlemin 3. aşama ile tamamlandığı görülmüştür. Bu sonuçlar film oluşumu ile ilgili olarak yukarıda ifade edilen görüşlerle tamamen çakışmaktadır. Bu deneylerde elde edilen kaplamaların SEM görüntüleri de A ve B noktaları için sırasıyla Şekil 5.4 de gösterilmiştir.



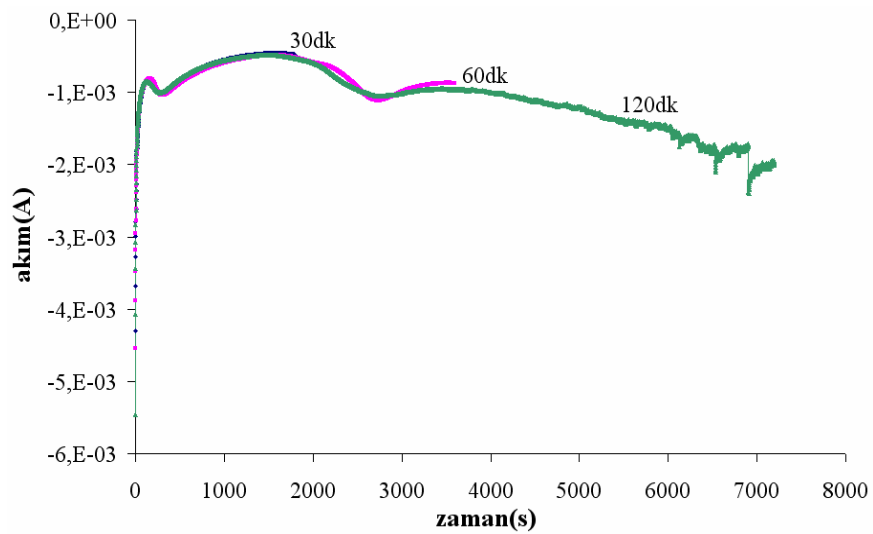
Şekil 5.3 A noktasında ve B noktasında 5 dakikalık potansiyostatik polarizasyonda elde edilen akım- zaman (i-t) eğrileri.



Şekil 5.4 a)A noktasında b) B noktasında 5 dakikalık potansiyostatik polarizasyonla elde edilen kaplamaların SEM görüntüleri.

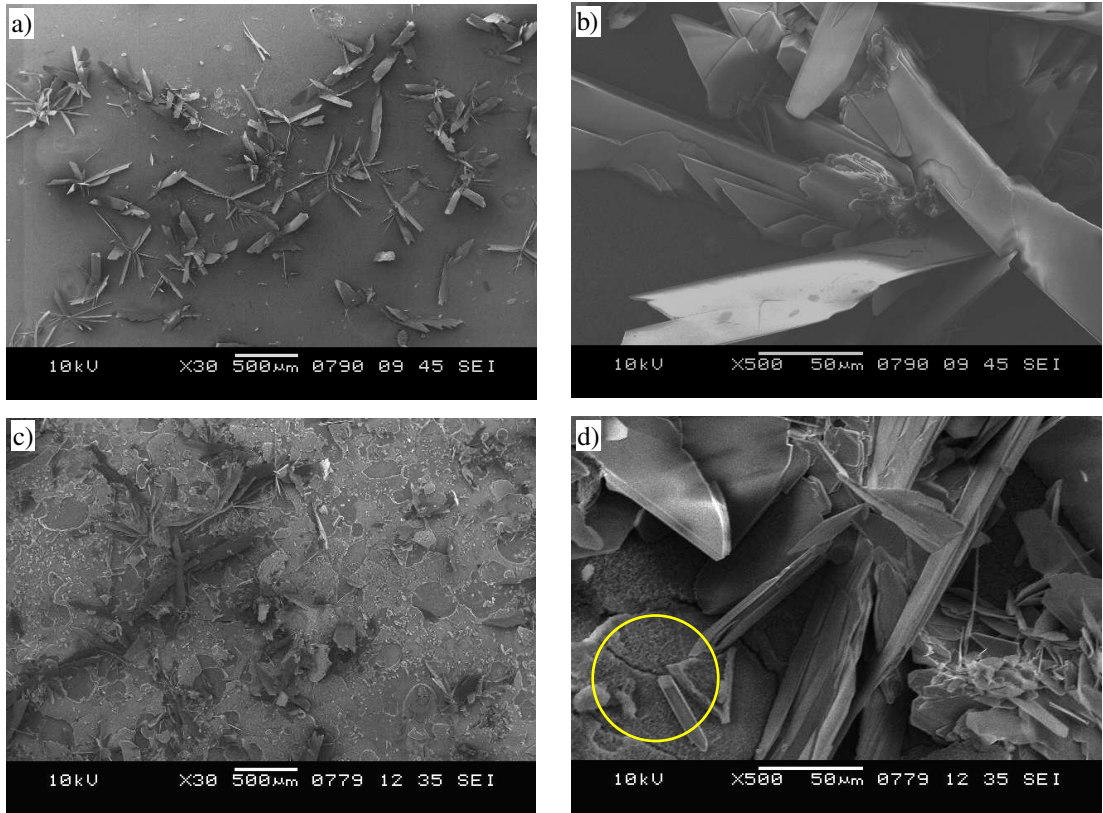
5.1.1.3 B Kritik Potansiyelinde Uzun Süreli Potansiyostatik Polarizasyon Çalışmaları

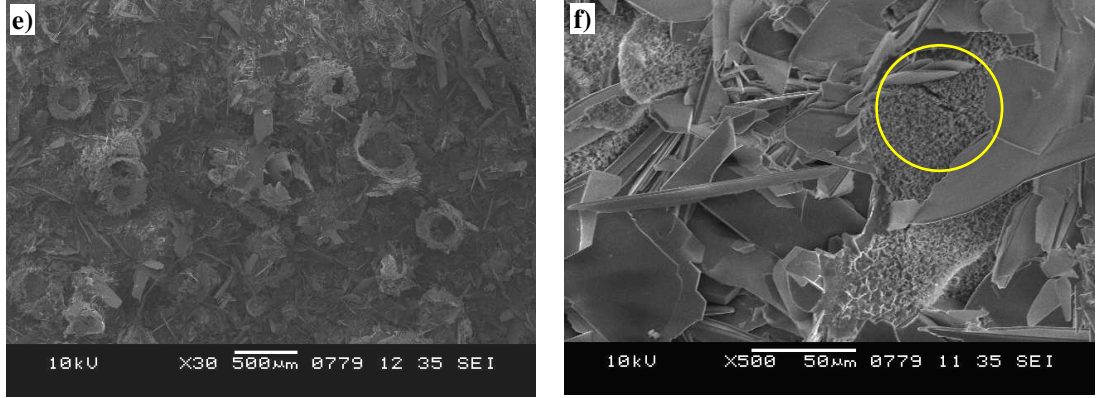
Potansiyodinamik polarizasyon ile belirlenen kritik A ve B noktalarına karşılık gelen potansiyellerde 5 dakika süreyle orijinal çözeltide yapılmış olan potansiyostatik çalışmalar B noktasına karşılık gelen potansiyellerde aynı çözeltide uzun sürelerle (30, 60 ve 120 dakika) tekrarlanmıştır. Orijinal çözelti kullanılarak Ti6Al4V alaşımının B noktasına karşılık gelen -1,760 Volt da yapılan 30, 60 ve 120 dakikalık potansiyostatik polarizasyon deneylerinde elde edilen akım zaman (i-t) eğrileri Şekil 5.5 de görülmektedir.



Şekil 5.5 37 °C'deki orijinal çözeltide Ti6Al4V alaşımının B noktasında (-1,760 V) farklı süreli potansiyostatik polarizasyonlarda elde edilen akım-zaman (i-t) eğrileri.

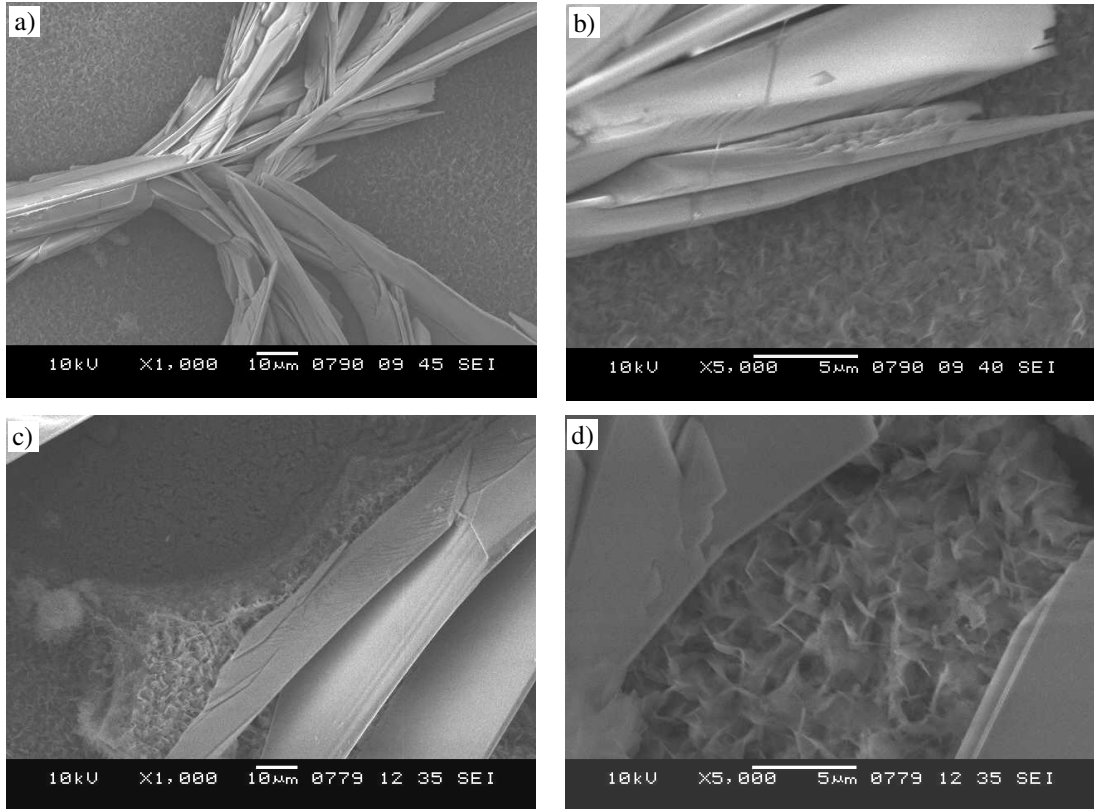
Şekil 5.6 da katodik olarak -1,76 volt da polarize edilen potansiyostatik çalışmalarda elde edilen kaplamalara ait SEM görüntüleri verilmektedir. Akım yoğunluğunun, ilk etapta oluşmuş olan film içerisindeki gözeneklere yoğunlaşarak bu gözeneklerde yeni kristalleşmelere yol açtığı konusundaki yaklaşım; Şekil 5.6(a) da kristallerin belli bölgelerde yoğunlaşmasının belirgin biçimde ortaya çıkışı, doğrular niteliktedir. Daha önce açıklandığı gibi, gözeneklerin dolmasına bağlı olarak da yeni kristal çekirdeklerinin oluşum hızı azalacağı için reaksiyonlar mevcut kristallerin büyümesi ile sınırlı kaldığından akım artış hızı düşmekte ve tüm yüzeyin kaplanmasının ardından sabitlenerek kaplamanın kalınlaşması gerçekleşmektedir. Ayrıca artan polarizasyon zamanına bağlı olarak yüzeyde oluşan lameler yapıdaki kristallerin paketlenme yoğunluğunun arttığı görülmektedir. Şekil 5.6(e) ve (f) de daire ile işaretlenmiş bölgelerde artan çöktürme zamanına bağlı film kalınlaşması nedeniyle kaplamalarda iç gerilme artışı oluşmakta ve bu da süngerimsi yapıda çatlakları yaratmaktadır.

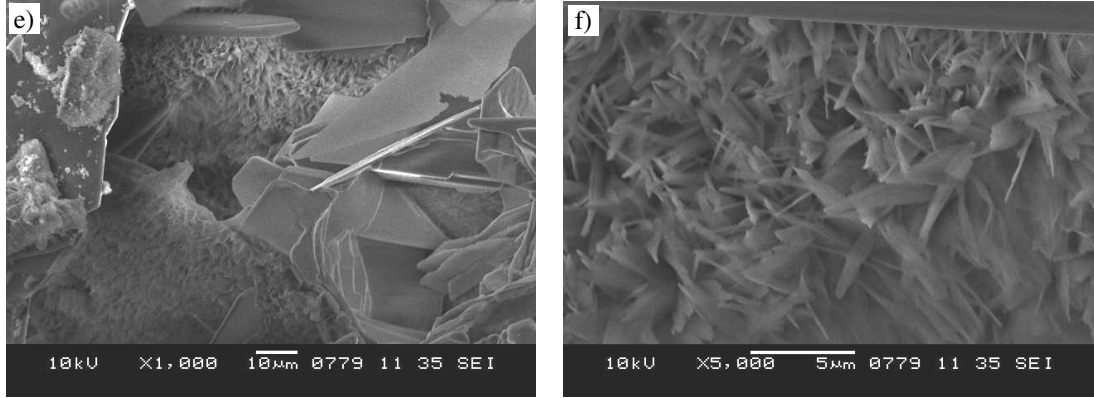




Şekil 5.6 Farklı çöktürme sürelerinde potansiyostatik polarizasyon sonucu elde edilen kaplamalara ait SEM görüntüleri a) ve b) 30 dakika, c) ve d) 60 dakika, e) ve f) 120 dakika.

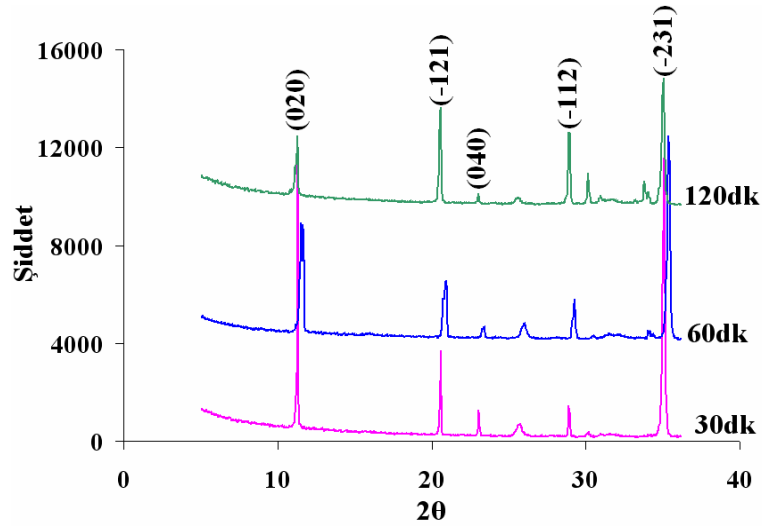
Ti6Al4V alaşımı üzerine farklı polarizasyon sürelerinde elde edilen kaplamaların yüksek büyütmelelerdeki SEM görüntüleri Şekil 5.7 de verilmiştir. SEM görüntülerinden görüldüğü üzere kaplamaların nano boyutlu kristallerden meydana gelen süngerimsi yapıdaki bir tabaka ve bu tabakanın üzerindeki iri lameller şeklindeki kristallerden meydana geldiği görülmektedir. Bu durum açıklanmış olan kristal oluşum mekanizmasını destekler niteliktedir.





Şekil 5.7 37°C' de farklı sürelerde potansiyostatik polarizasyon sonucu elde edilen kaplamalara ait yüksek büyütme SEM görüntüleri a) ve b) 30 dakika, c) ve d) 60 dakika, e) ve f) 120 dakika.

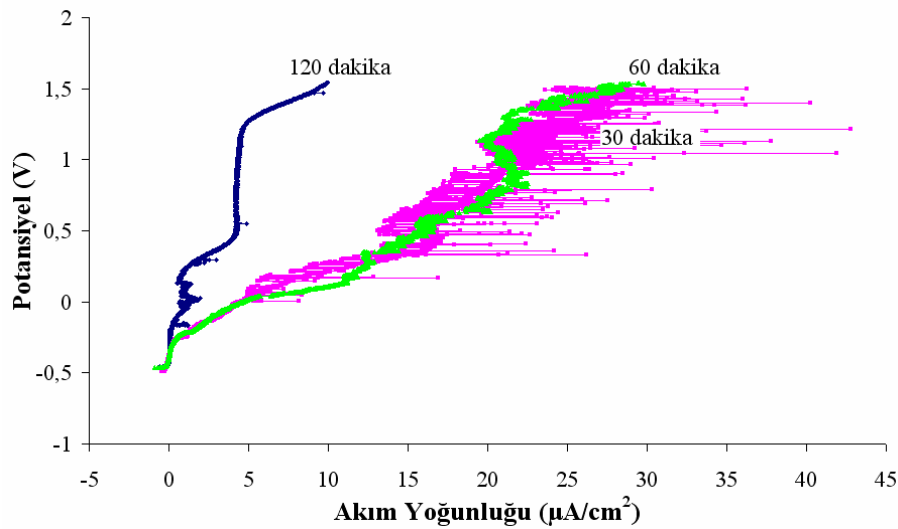
Şekil 5.8, 30, 60 ve 120 dakikalık çöktürme zamanlarında potansiyostatik polarizasyonla elde edilen kaplamaların XRD analiz sonuçlarını göstermektedir. XRD analizi sonucunda üç farklı sürede üretilmiş olan CaP bileşiminin 11,60; 20,79; 23,39; 29,16 ve 35,45'lik 2θ değerlerinde ve bu 2θ değerlerine karşılık gelen (020), (-121), (040), (-112) ve (-231) düzlemlerinde pik veren brushite (JCPDS 72-1240) fazından oluştuğu tespit edilmiştir. Bu XRD sonuçları diğer çalışmalarda da söz edildiği gibi çöktürme zamanının filmin kimyasal yapısını etkilemediğini, elde edilen kaplamanın kristalinitesini arttırdığını göstermektedir (Jiang, 2001)



Şekil 5.8 30, 60, 120 dakikalık çöktürme zamanlarında potansiyostatik polarizasyon sonucu elde edilen kaplamaların XRD grafikleri.

5.1.1.4 B Kritik Potansiyelinde Uzun Süreli Potansiyostatik Polarizasyonla Üretilen Filmlerin Korozyon Direncinin Ölçülmesi

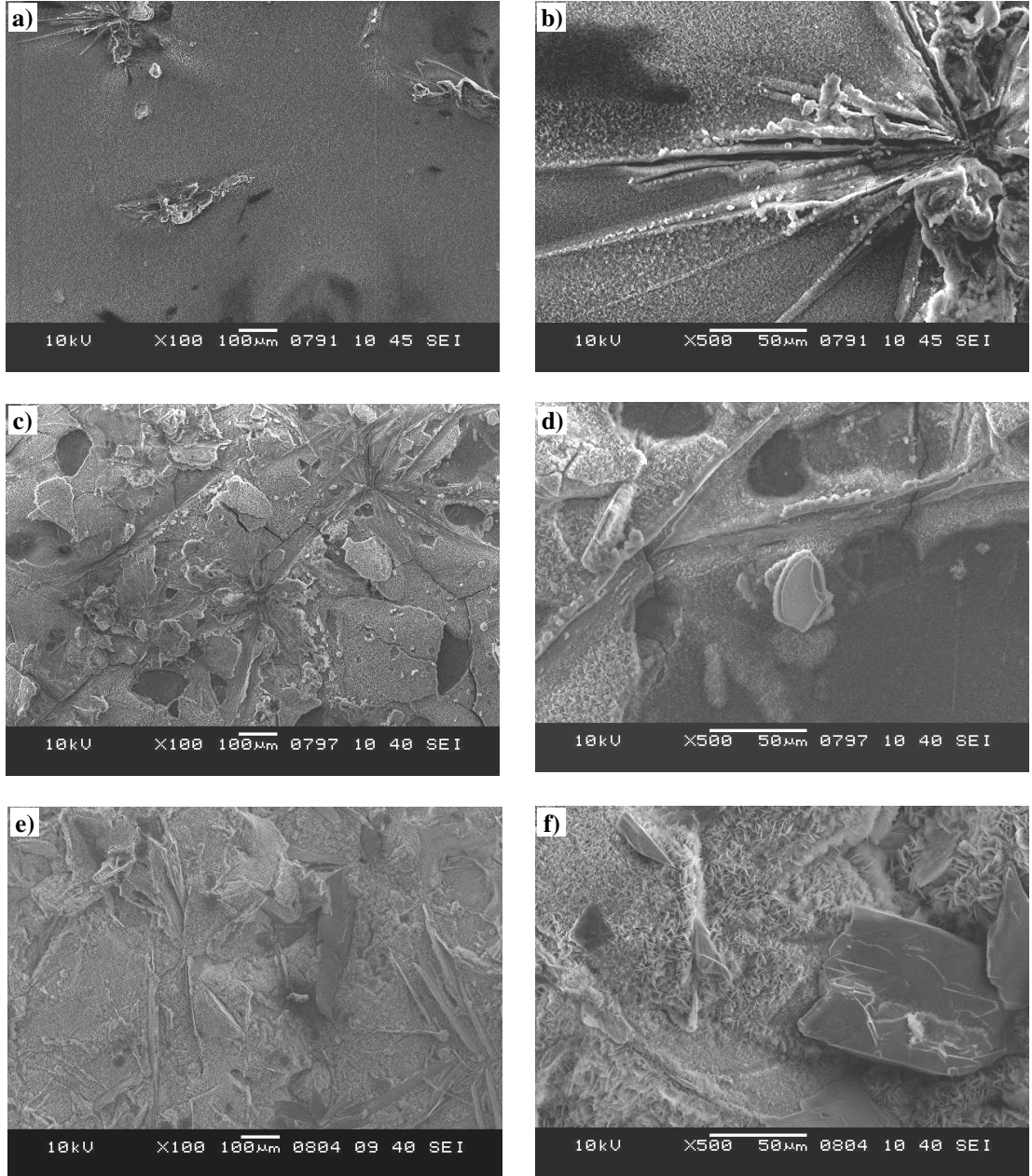
B potansiyelinde uzun süreli potansiyostatik çalışmalarda elde edilen kaplamaların Laktatlı Ringer çözeltisinde korozyon testleri yapılarak, altlığın korozyon direnci üzerinde nasıl bir değişiklik yarattığı incelenmiştir. Şekil 5.9 da Ti6Al4V üzerinde üretilen filmlerin 37°C de Laktatlı Ringer içerisindeki anodik polarizasyon eğrileri verilmiştir. 30 dakikada üretilen filmlerin anodik polarizasyon eğrisinde akım yoğunluğundaki kararsızlık dikkat çekicidir. Şekle bakarak bu kararsız durumun polarizasyon süresindeki artışa bağlı olarak azaldığı söylenebilir. Bu kararsızlık kaplama yapısındaki gözenekliliğin yüksek olduğu filmlerde korozyona bağlı çözünmenin bu bölgelere yoğunlaşmasına neden olmaktadır. Sonuç olarak akım yoğunluğunun arttığı gözenek içlerinde iyon konsantrasyonu artışı yeni korozyon ürünü oluşumlarına sebep olmakta ve gözenekleri kapatmaktadır. Bu döngünün tekrarlanması akım yoğunluğundaki dalgalanmaların başlıca sebebi olarak görülmektedir. Filmin koruyuculuğu artan polarizasyon süresi ile artmakta ve pasif akım yoğunluğu düşmektedir.



Şekil 5.9 Farklı zamanlarda Ti6Al4V alaşımının üzerinde potansiyostatik olarak üretilen filmlerin Laktatlı Ringer çözeltisindeki anodik polarizasyon eğrisi.

Anodik polarizasyon deneyleri sonunda filmlerin morfolojisindeki değişiklikler Şekil 5.10 da verilen SEM resimlerinde görülmektedir. Görüleceği gibi özellikle lamelli

yapıdaki kristaller nanoboyuttaki kristallere göre daha çok çözünmüştür. Buna göre küçük boyutlu kristallerden oluşan süngerimsi yapının daha az çözündüğü ve daha yüksek korozyon direnci sağladığı söylenebilir.

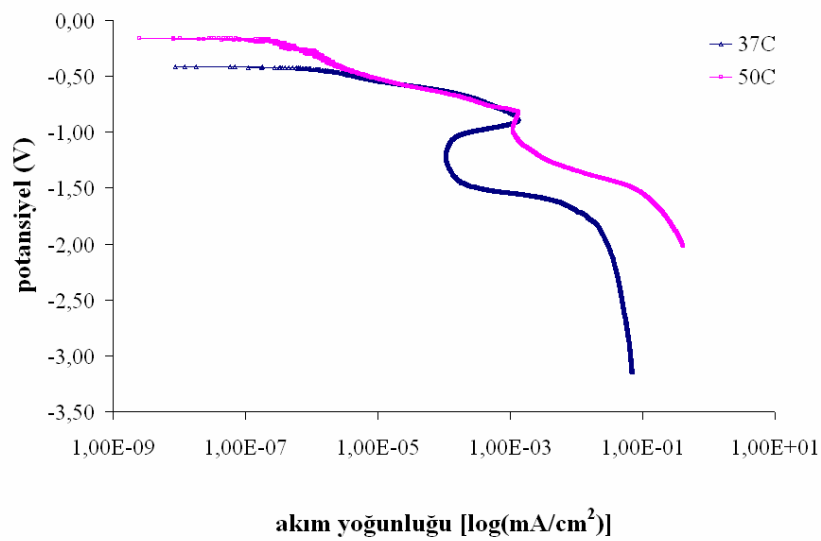


Şekil 5.10 Farklı zamanlarda Ti6Al4V alaşımının üzerinde potansiyostatik olarak üretilen filmlerin 37°C de Laktatlı Ringer çözeltisindeki anodik polarizasyon sonrası SEM görüntüleri a) ve b) 30 dakika, c) ve d) 60 dakika e) ve f) 120 dakika.

Çalışmalar çözelti konsantrasyonu ve sıcaklığının bu çöktürme yöntemleri ile sentezlenen CaP esaslı filmler üzerindeki etkilerini araştırmaya dönük olarak sürdürülmüş, 37°C de orijinal çözelti içerisinde gerçekleştirilen potansiyodinamik çalışmalar 50°C deki orijinal çözelti ile 37 ve 50°C deki I. çözelti için de yürütülmüştür. Ancak 37 ve 50 °C deki birinci çözeltide potansiyodinamik polarizasyon çalışmaları ile film üretimi gerçekleştirilememiş, yüzeyde yapışma veya tutunma sağlanamamıştır. Bu nedenle yalnızca orijinal çözelti içerisinde ortam sıcaklığının etkisi incelenebilmiştir.

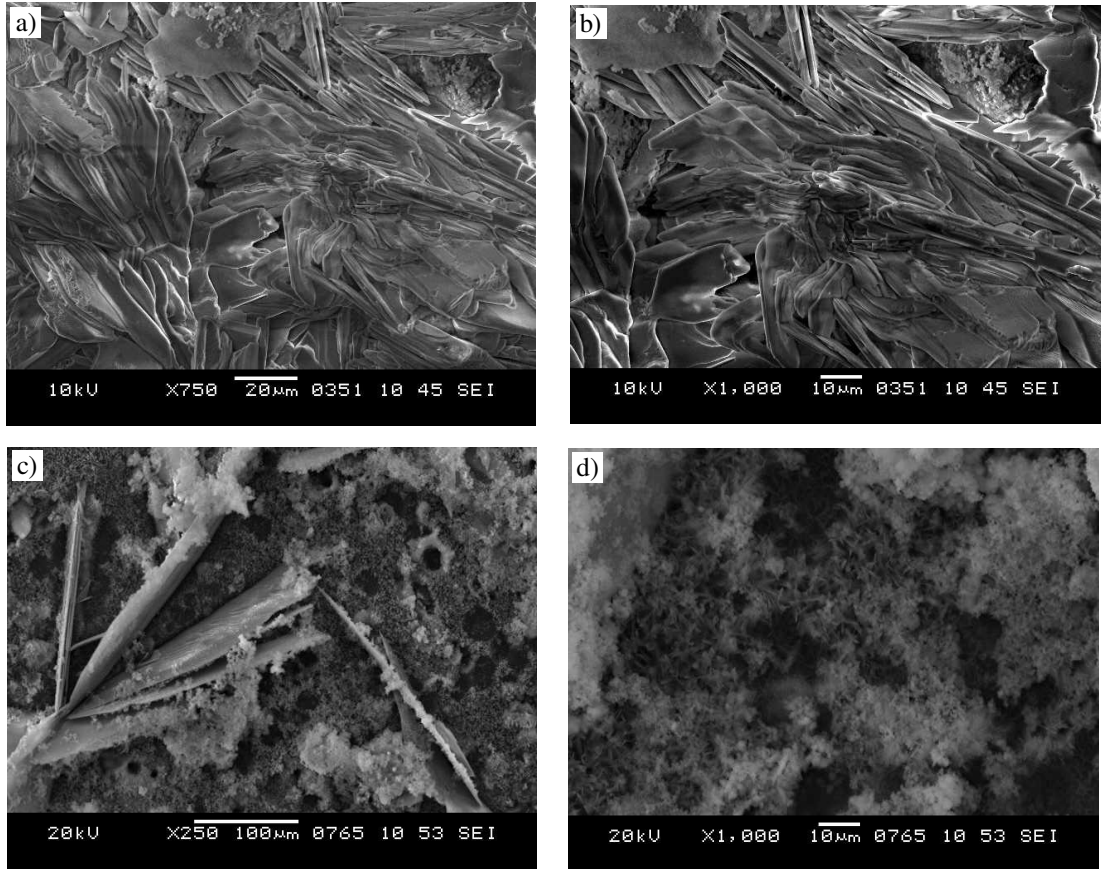
5.1.1.5 Orijinal Çözeltide Ortam Sıcaklığının Etkisi

Orijinal çözelti kullanılarak 37 ve 50°C de yapılan potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 5.11 de verilmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon eğrilerine bakıldığında sıcaklık artışı ile eğrinin kritik A ve B noktalarının daha yüksek akım yoğunluğu değerlerine ötelendiği ve bu noktalardaki potansiyel değerlerinin anodik yöne doğru kaydığı gözlemlenmiştir. Sıcaklık artışı ile birlikte hızlanan reaksiyon kinetiği çökeltme reaksiyonlarını ve buna bağlı gaz çıkışlarını aktive ettiğinden hızlı gaz çıkışı kaplama tabakasının yüzeyden ayrılmasına neden olmuştur. Bu nedenle 50°C'deki potansiyodinamik polarizasyon 37°C de olduğu gibi -3V'a kadar devam ettirilememiştir.

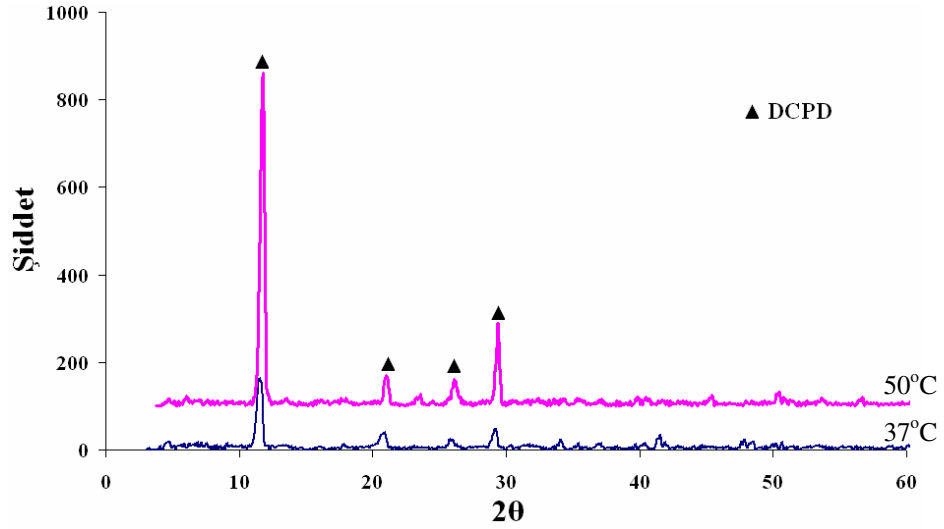


Şekil 5.11 37°C ve 50°C'deki orijinal çözeltide Ti6Al4V alaşımının potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.

37°C ve 50°C sıcaklıklarda orijinal çözeltide potansiyodinamik yöntemle elde edilen filmlerin SEM görüntüleri Şekil 5.12 de görülmektedir. SEM görüntülerine göre artan sıcaklıkla Ti alaşımı üzerine üretilen kaplamaların morfolojik yapısının lamelli kristal yapıdan daha küçük boyutlu iğnemsî kristallere dönüştüğü görülmektedir. Sıcaklığın 37°C' den 50°C' ye çıkarılması ile kaplamaların Ca/P oranlarının 0,80 değerinden 1,45 değerine arttığı tespit edilmiştir. Kaplama faz yapısının her iki sıcaklıkta da brushite olduğu Şekil 5.13 de verilen XRD sonucundan görülmektedir. Şekildeki piklere karşılık gelen 2θ açıları JCPDS 72-1440 standardına göre brushite fazını temsil eden karakteristik açılardır.



Şekil 5.12 37°C ve 50°C' de orijinal çözeltide Ti6Al4V alaşımı üzerinde potansiyostatik olarak elde edilen kaplamaların SEM görüntüleri (a) ve (b) orijinal çözelti (c) ve (d) 1. çözelti.



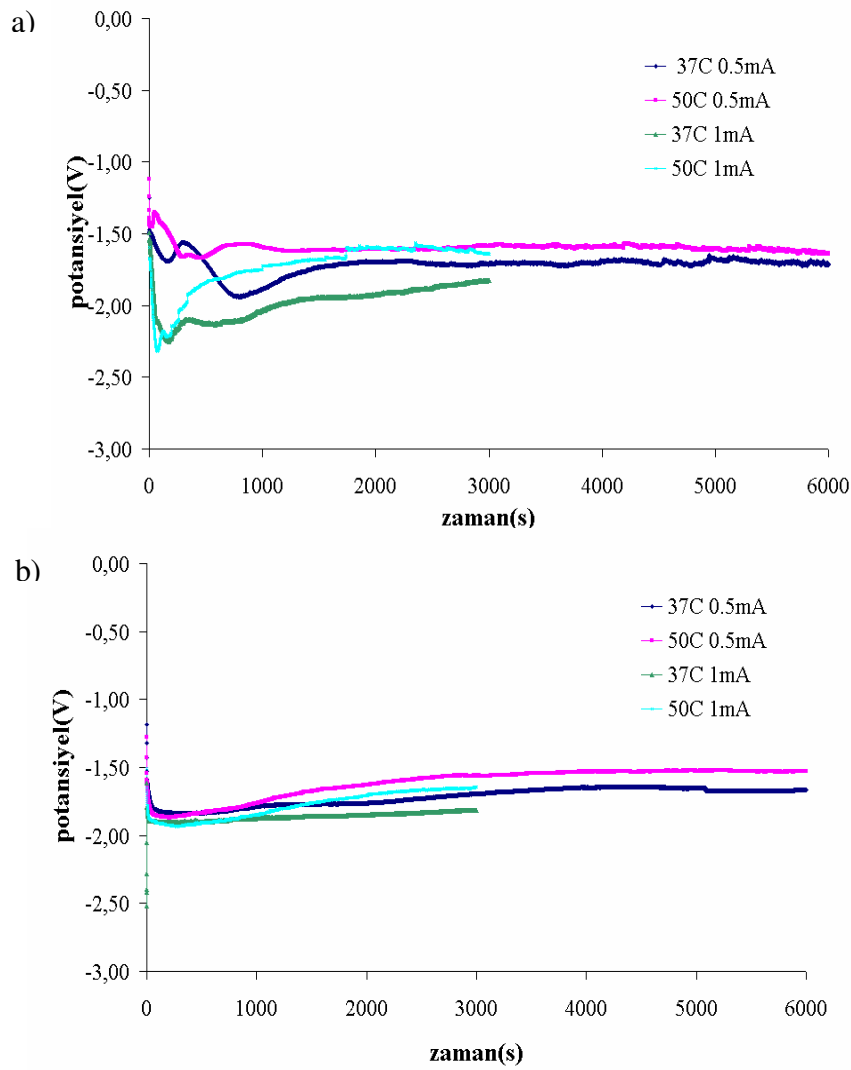
Şekil 5.13 37°C ve 50°C' de orijinal çözeltide Ti6Al4V alaşımı üzerinde potansiyostatik olarak elde edilen kaplamaların XRD sonuçları.

5.1.2 Galvanostatik Polarizasyon Çalışmaları

Gerçekleştirilen potansiyodinamik çalışmalar sonucunda elde edilen polarizasyon eğrilerinden kristal oluşumlarının başladığı akım yoğunluk değerlerinin Şekil 5.1 den görüleceği gibi 0,1-10 mA/cm² aralığında değiştiği görülmektedir. Bu belirlenen limit akım yoğunluklarından hareket ederek yapılacak galvanostatik (sabit akım uygulama) çalışmalarda uygulanacak akım yoğunlukları -0,5 ve -1 mA/cm² olarak seçilmiştir. Akım uygulama süreleri her akım yoğunluğu değeri için 3000 mC/cm² toplam elektrik şarj miktarı geçişi tamamlanuncaya kadar sürdürülmüştür. İki ayrı çözelti içerisinde (orijinal ve 1.çözelti) yürütülen galvanostatik çalışmalar çözelti sıcaklıkları 37 ve 50°C olacak şekilde ayarlanarak tekrarlanmıştır.

5.1.2.1 Orijinal ve 1. Çözeltide Akım Yoğunluğu ve Ortam Sıcaklığının Kaplamalara Etkisi

Kaplama parametrelerinde akım yoğunluğu (i) ve ortam sıcaklığının kaplamaların oluşumuna etkileri galvanostatik katodik polarizasyon yöntemi ile incelenmiştir. Orijinal ve 1. çözeltide Ti6Al4V alaşımı üzerinde yürütülen galvanostatik çalışmalarda elde edilen potansiyel-zaman değişimleri Şekil 5.14 de verilmiştir.

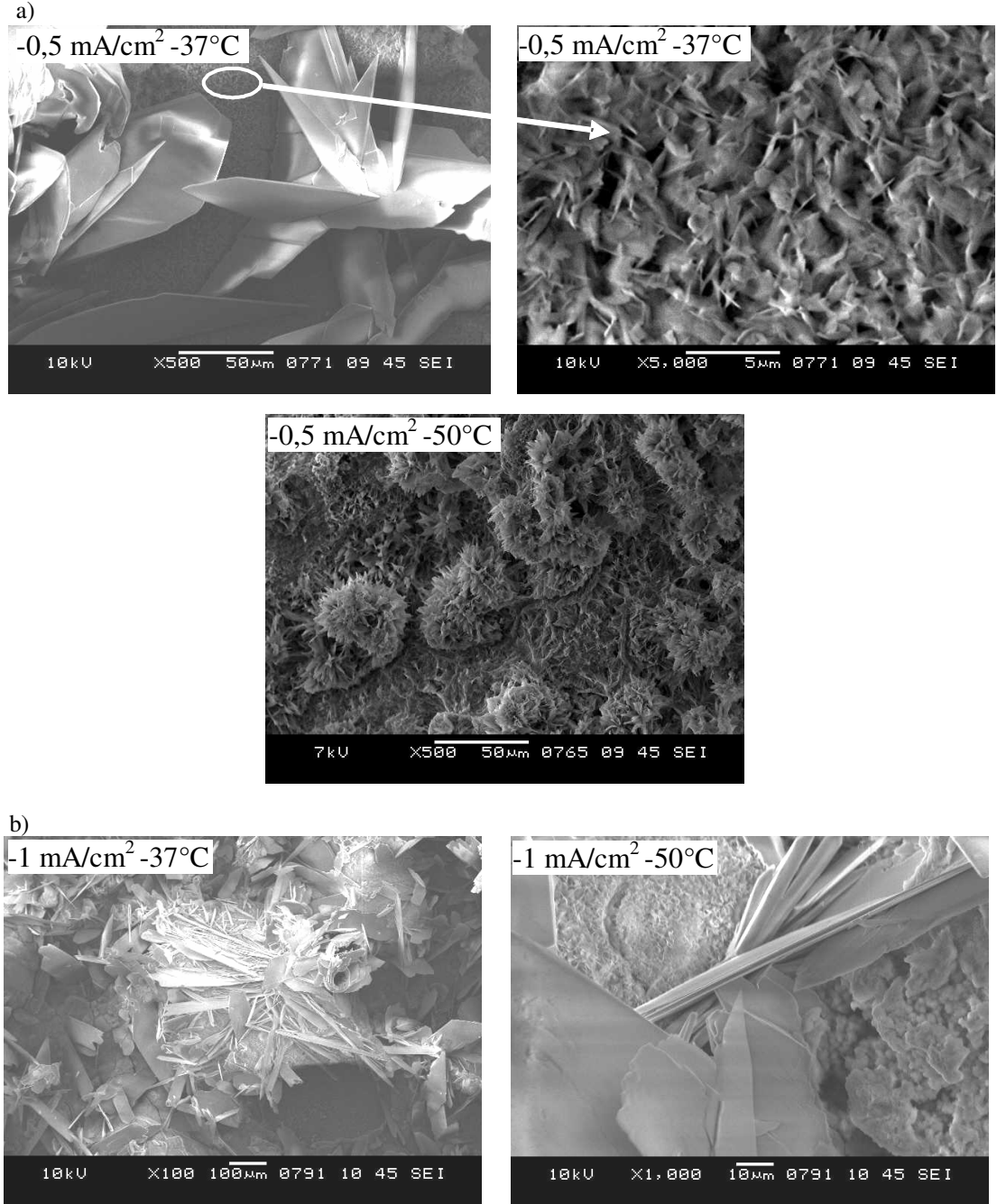


Şekil 5.14 Ti6Al4V alaşımında 37 ve 50°C' de, -0,5 ve -1 mA/cm² akım yoğunluklarında a) orijinal çözelti ve b) 1. çözeltilerde yapılan galvanostatik polarizasyon çalışmasında potansiyel-zaman değişimi.

Şekil 5.14 deki zamana bağlı potansiyel değişimlerine bakıldığında kaplama sürecinin gelişmesi ile birlikte potansiyelerde artışlar olmuştur. Çözeltilerin sıcaklık artışına bağlı olarak potansiyel değerlerinin daha düşük katodik değerlerde kalması, başka bir ifade ile anodik yönde ötelenmesi, oluşturulan filmlerin koruyuculuk özelliğinin yüksek olduğunu göstermektedir. Her iki çözelti içerisinde de kaplanmış numunelerin deney sonu potansiyel değerleri -1,6 V civarında kararlı hale gelmiştir. Orijinal çözeltide potansiyelde ilk başta bir düşüş daha sonra artarak belli bir potansiyelde kararlı hale gelmektedir. Ancak birinci çözeltide potansiyel başlangıçta

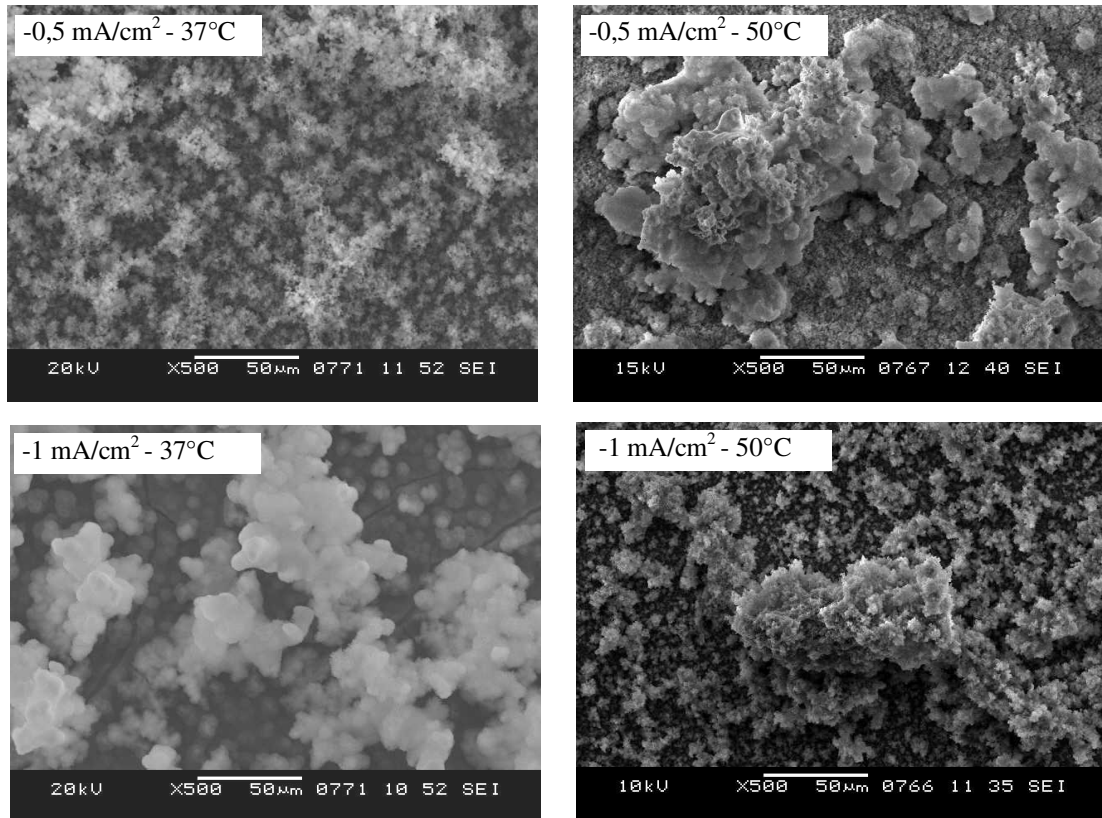
ani bir düşüş ile yaklaşık -1,4 V dan -1,8 V değerlerini gelmekte ve zamanla artarak -1,6 Voltlarda kararlı hale gelmektedir.

Ti6Al4V alaşımı üzerinde 37 ve 50°C’ lerdeki orijinal çözeltide galvanostatik olarak -0,5 ve -1 mA/cm² akım yoğunluklarında elde edilen filmlerin morfolojik yapıları Şekil 5.15 de verilmiştir.



Şekil 5.15 Orijinal çözeltide Ti6Al4V alaşımı üzerine galvanostatik olarak a)-0,5 mA/cm² b)-1 mA/cm² akım yoğunluklarında ve farklı sıcaklıklarda elde edilen filmlerin SEM görüntüleri.

Sabit akım yoğunluğunda sıcaklık artışına bağlı olarak lamelli kristallerin altında iğnemi nanoboyutlu kristaller tamamen yüzeyi kaplamıştır. İğnemi kristallerin kümeleşerek gruplar oluşturduğu görülmektedir. 50°C’ de akım yoğunluğu -0,5’den -1 mA/cm²’ye çıkarıldığında oluşmuş olan iğnemi kristallerin boyutları küçülmüştür. Birinci çözeltide her iki sıcaklık ve akım yoğunluğunda elde edilen filmlerin morfolojik yapısının bulutumsu granüler yapıda olduğu Şekil 5.16’daki SEM resimlerinden görülmektedir.



Şekil 5.16 Birinci çözeltide Ti6Al4V alaşımı üzerine galvanostatik olarak -0.5 ve -1 mA/cm² akım yoğunluklarında ve farklı sıcaklıklarda elde edilen filmlerin SEM görüntüleri.

5.2 Yüksek Sıcaklık- Düşük Konsantrasyon Çalışmaları

37 ve 50°C deki hafif asidik olan orijinal (pH=4,1) ve I. çözeltilerde (pH=4,5), katodik tarzdaki potansiyodinamik, potansiyostatik ve galvanostatik polarizasyonlarla yapılan elektrokimyasal film çöktürme çalışmaları hidrojen çıkışının teşvik gördüğü uygulama koşullarında (düşük pH ve yüksek sıcaklık) genel

olarak homojen olmayan, çatlaklı, yüzey örtme özelliği zayıf kaplama tabakalarının meydana geldiğini göstermiştir.

İlk bölümde yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen fazların ağırlıklı olarak brushite olduğu ve akım yoğunluğunun kristal boyutu üzerinde belirgin bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Ayrıca orijinal çözeltilerden birinci çözeltilere geçildiğinde yüzeyin homojen bir şekilde kaplanmadığı ve kaplamanın orijinalde elde edilenlere göre granüle biçimde dağınık bir yapı sergilediği gözlemlenmiştir. Bu çalışmalarla HAP üretiminde başarı sağlanamaması nedeni ile çöktürme kimyasını etkileyen değişik elektrolitik çalışma koşullarının (akım, çözelti konsantrasyonu, sıcaklık gibi) araştırılmasına geçilmiştir.

Orijinal çözeltinin yüksek $[Ca^{2+}]$ ve $[PO_4^{3-}]$ iyon konsantrasyonları içermesi nedeniyle yüksek sıcaklıklara çıkarılması mümkün olamamıştır. Çözelti sıcaklığının $60^\circ C$ ' ye çıkmasıyla çökme meydana gelmiş olduğundan yüksek sıcaklıklardaki çözeltilerle çalışmanın ancak düşük iyon konsantrasyonları ile mümkün olacağı anlaşılmıştır. Buna ilave olarak son yıllarda konu ile ilgili yapılan çalışmalar da göz önüne alınarak, HAP fazının elde edilmesi için daha bazik karakterli yani düşük $[Ca^{2+}]$ ve $[PO_4^{3-}]$ iyon konsantrasyonları içeren II. ve III. çözeltilerin daha yüksek sıcaklıklar da ($60, 70, 80$ ve $90^\circ C$) kullanılmasına karar verilmiştir. Bunun nedeni çözeltinin pH değerini az da olsa yükselterek, deney sırasında yüzeydeki $(OH)^-$ çıkışlı elektrokimyasal reaksiyonların da yardımıyla HAP fazının kararlı olabileceği daha yüksek pH değerlerine ($pH > 6$) erişmektir. Ayrıca nötr veya zayıf asidik çözeltiler içinde kaplama bütünlüğünü bozan, yüzeye yapışmasını engelleyen katodik hidrojen çıkışının da yavaşlayacağı hesaba katılmıştır. Düşük iyon konsantrasyonu içeren çözeltilerdeki kaplama işlemlerinde, düşük elektriksel iletkenlikleri nedeniyle sorunlar yaşamamak için, sıcaklığın başlangıçta giderek yükseltilmesine karar verilmiştir.

Kullanılan II ve III nolu çözeltilerin sıcaklığa bağlı olarak pH değerlerinin değişimi Tablo 5.2 de verilmiştir.

Tablo 5.2 II ve III numaralı çözeltilerin sıcaklığa bağlı pH değerleri.

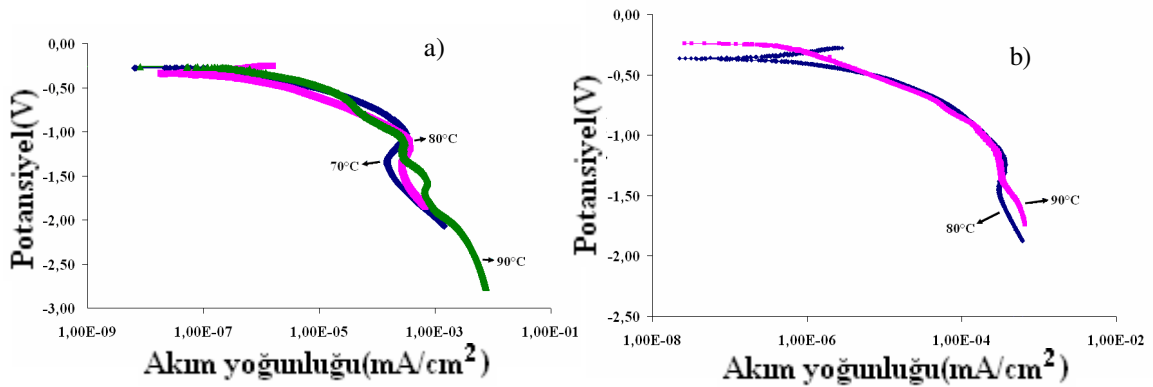
Sıcaklık (°C)	II nolu çözelti	III nolu çözelti
37	4,97	5,40
50	4,98	5,21
60	4,96	5,11
70	4,88	5,16
80	4,89	5,27
90	5,00	5,33

5.2.1 Potansiyodinamik ve Potansiyostatik Polarizasyon Çalışmaları

5.2.1.1 60- 70- 80- 90°C' deki II. ve III. Çözeltilerde Potansiyodinamik Kaplama Çalışmaları

Orijinal ve birinci çözeltilerde yapılan potansiyodinamik kaplama çalışmaları II. ve III. çözeltilerde devam ettirilmiş, bulunan sonuçlar alt başlıklar halinde aşağıda özetlenmiştir. Daha önceki 37 ve 50°C' de orijinal ve I. çözelti içerisinde yapılan potansiyodinamik kaplama çalışmaları sonucunda Brushite fazına sahip filmler elde edilmiştir. Bu çözeltilerde daha yüksek sıcaklık çalışmaları yapılamadığı için seyreltilerek elde edilen II. ve III. çözeltilerde 60, 70, 80 ve 90°C' de potansiyodinamik kaplama çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yüksek sıcaklık çalışmaları sonucu kaplamaların elde edilmek istenen HAP fazında olduğu tespit edilmiştir.

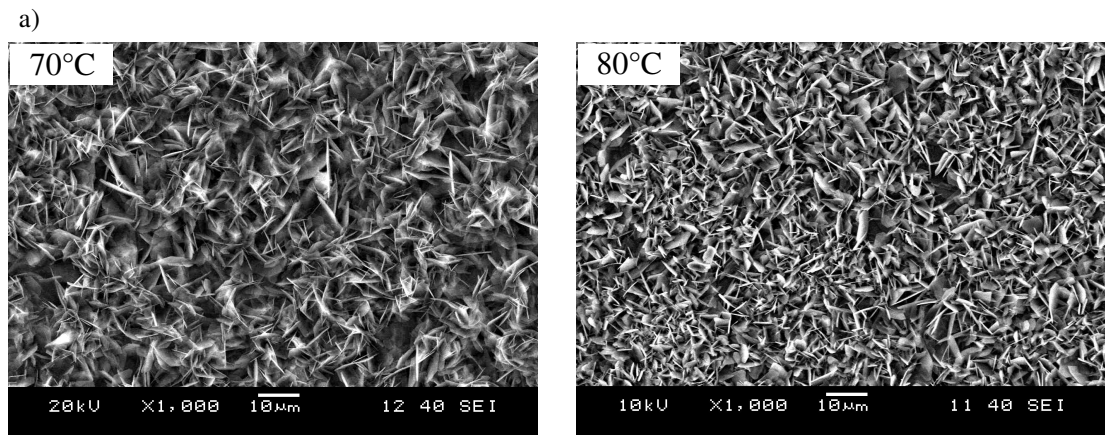
70, 80 ve 90°C lerdeki II. ve III. çözeltilerde yürütülen potansiyodinamik polarizasyon sonucu elde edilen kaplamaların potansiyel- akım yoğunluğu eğrileri Şekil 5.17 de verilmiştir. II. çözelti içerisinde 60°C' de yapılan kaplama çalışmaları ve III. çözelti içerisinde 60, 70°C lerde yapılan kaplama çalışmaları başarısız olmuştur.

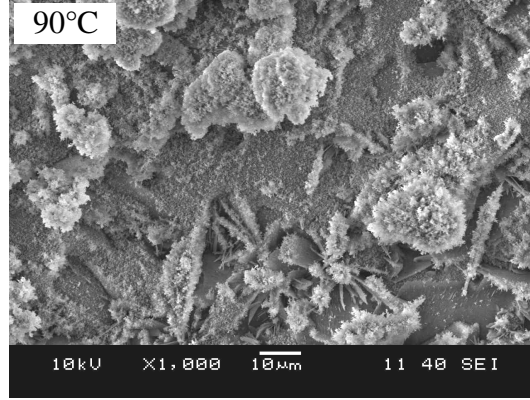


Şekil 5.17 Ti6Al4V altlık üzerine 70, 80 ve 90°C'deki a) II. b) III. çözelti içerisinde potansiyodinamik polarizasyonda (E-log i) eğrileri.

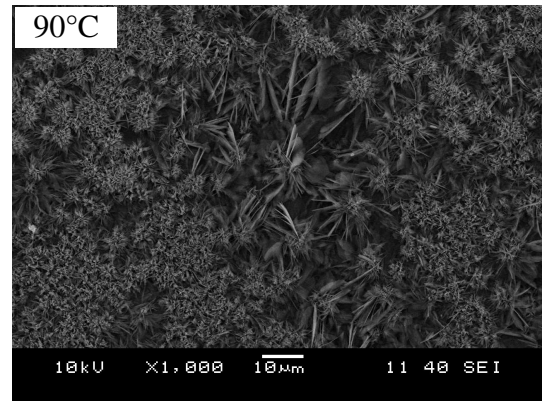
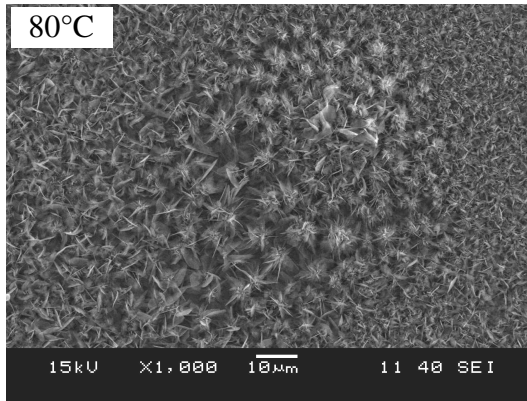
Potansiyodinamik polarizasyon sonucunda Ti6Al4V altlık üzerinde üretilen kaplamaların homojen ve yüzeye tutunmuş olduğu görülmüştür. 70, 80 ve 90°C'deki II. ve III. çözeltilerde potansiyodinamik olarak çökeltilecek bu kaplamaların SEM görüntüleri Şekil 5.18 de verilmiştir. II. ve III. çözeltilerde elde edilen yapıların iğnemsili şekilli kristallerden oluştuğu, azalan çözelti konsantrasyonuna göre plakamsı kristal boyutlarının fazla değişiklik göstermediği ve iğnemsili kristallerin artan sıcaklığa bağlı olarak biraraya gelerek kümeleştiği gözlemlenmiştir. Bu kümeleşen yapılar her iki çözeltide 90°C de elde edilen kaplamalarda açıkça göze çarpmaktadır (Şekil 5.18 (a)90°C ve (b)90°C).

Ti6Al4V üzerinde elde edilen kaplamaların XRD analizleri Şekil 5.19 da verilmektedir. Bu analizler sonucunda HAP fazıyla uyumlu pikler elde edilmiş ve sıcaklık artışına bağlı olarak fazda herhangi bir değişimin olmadığı gözlemlenmiştir.

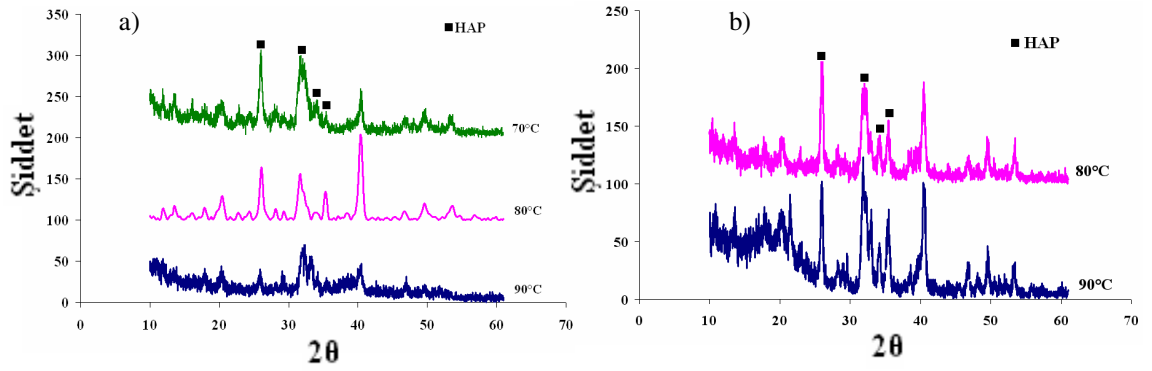




b)



Şekil 5.18 Potansiyodinamik yöntemle 70, 80 ve 90°C' lerde Ti6Al4V üzerine a) II. ve b) III. çözeltide çöktürülen kaplamaların SEM görüntüleri.

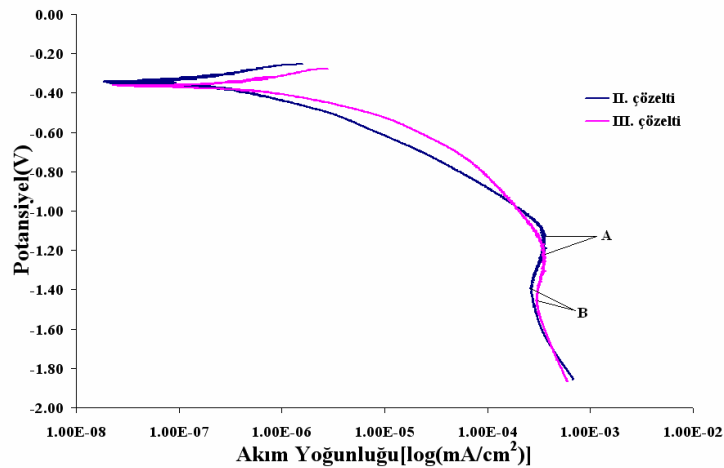


Şekil 5.19 Ti6Al4V altlık üzerine 70, 80 ve 90°C' deki a) II. ve b) III. çözelti içerisinde potansiyodinamik tarama sonucu elde edilen kaplamaların XRD analizleri.

5.2.1.2 80°C' deki II. ve III. Çözeltilerde Potansiyostatik Kaplama Çalışmaları

Yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen potansiyodinamik yöntemle elde edilen kaplamalar sonucunda II. çözelti de 70, 80 ve 90°C de; III. çözelti de ise 80 ve 90°C HAP fazı elde edilmiştir. Her iki çözelti içerisinde HAP fazının elde edildiği ortak en düşük sıcaklık 80°C olarak belirlenmesi sebebiyle yapılacak olan potansiyostatik polarizasyon deneylerinde bu sıcaklık baz alınmıştır.

Potansiyostatik polarizasyonun çalışma şartlarını belirlemek amacıyla yapılan potansiyodinamik tarama; II. ve III. çözeltiler içerisinde 80°C' de açık devre potansiyelinden -3 V'a kadar 0,5 mV/s tarama hızı ile yapılmıştır. II. ve III. çözelti içerisinde Ti6Al4V alaşımının potansiyodinamik polarizasyon eğrisi Şekil 5.20 de görülmektedir. Şekilde verilen eğrilere bakıldığında çözelti konsantrasyonunun yarıya düşürülmesi ile katodik polarizasyon eğrisindeki A ve B noktalarındaki potansiyel değerlerinin daha negatif yöne ötelendiği görülmektedir. Her iki çözelti içerisinde, potansiyodinamik polarizasyon sonucunda belirlenen kritik potansiyeller Tablo 5.3 de verilmiştir.

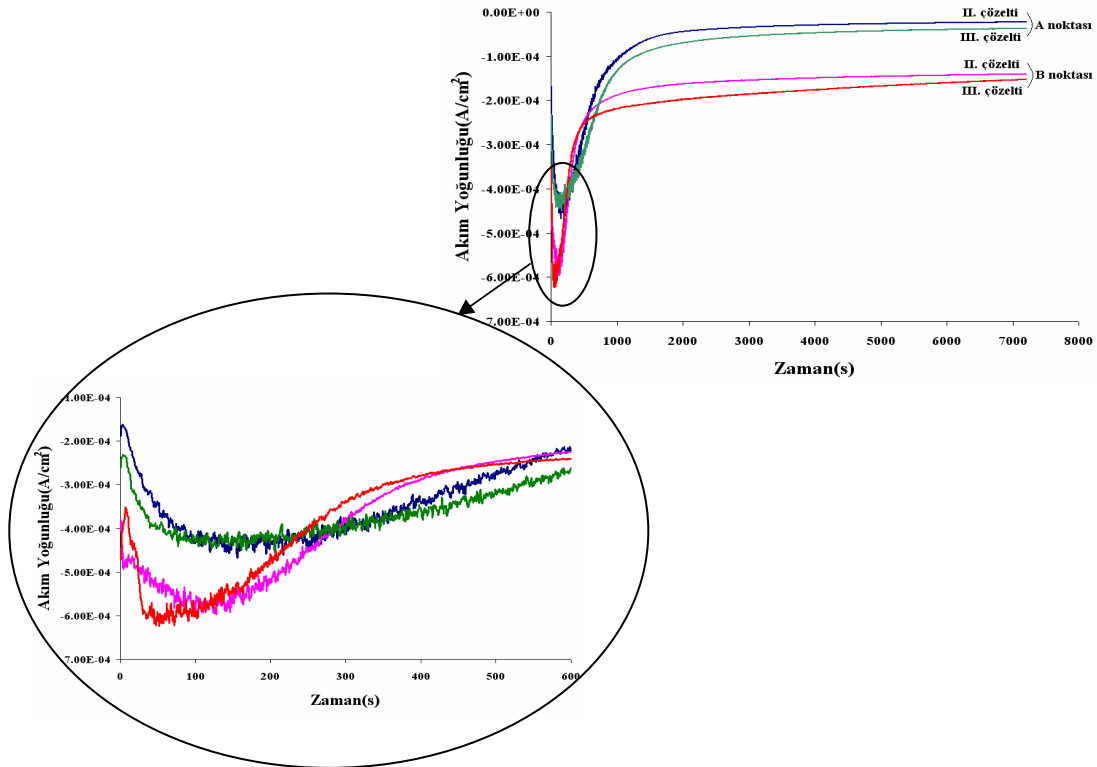


Şekil 5.20 II. ve III. çözelti içerisinde Ti6Al4V alaşımının potansiyodinamik polarizasyon eğrisi.

Tablo 5.3 II. ve III. çözelti içinde potansiyodinamik polarizasyon sonucu elde edilen potansiyeller.

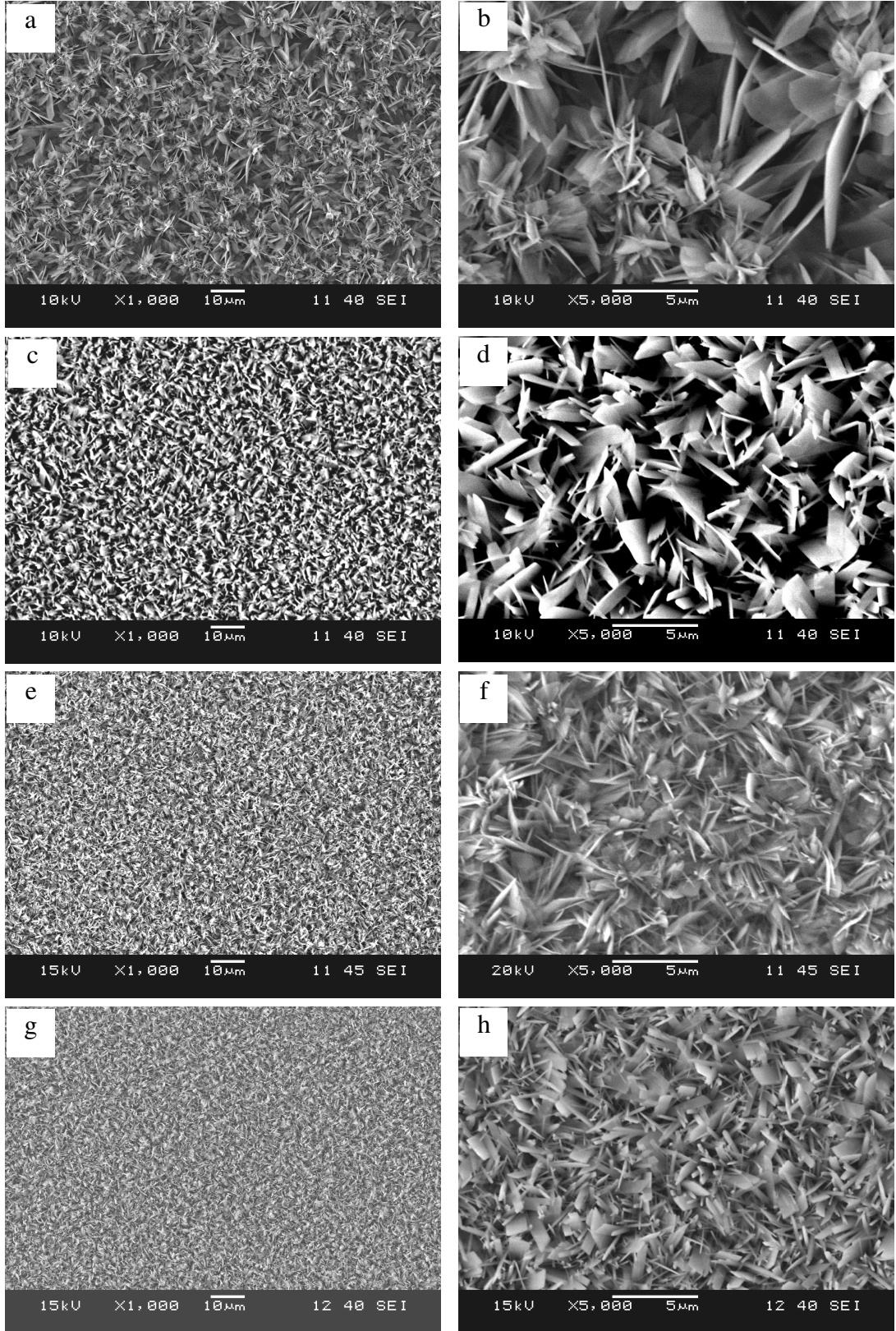
Çözeltiler	Kritik Potansiyeller	
II. çözelti	A: -1,12V	B: -1,375V
III. çözelti	A: -1,21V	B: -1,41V

Belirlenen kritik A ve B noktalarına karşı gelen potansiyellerde 80°C deki II. ve III. çözeltilerde yapılan potansiyostatik polarizasyon çalışmalarında akımın zamanla değişim eğrileri Şekil 5.21 de verilmiştir.

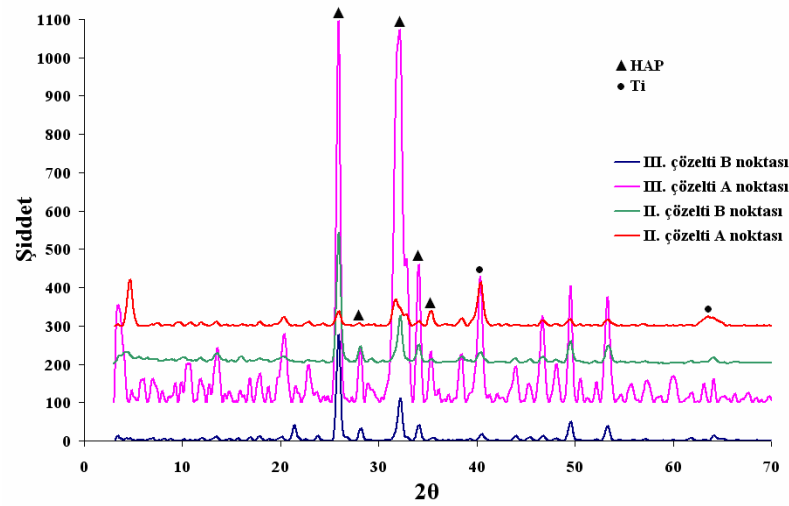


Şekil 5.21 II. ve III. çözeltiler içerisinde Ti6Al4V alaşımının A ve B kritik potansiyellerinde 2 saat süre ile yapılan potansiyostatik polarizasyon eğrileri.

Elde edilen filmlerin SEM görüntüleri Şekil 5.22 de verilmektedir. Bu görüntülerden de anlaşılacağı gibi kaplamaların morfolojik yapısı plaka şekilli ve iğnemsî kristallerden oluşmaktadır. Çözelti konsantrasyonundaki azalmanın ve polarizasyon potansiyelindeki artmanın (A→B) kristal boyutlarında küçülmeye neden olduğu görülmüştür. Her iki çözeltide A potansiyellerindeki var olan iğnemsî kristallerin B potansiyellerinde azaldığı, A potansiyellerindeki plaka şekilli kristal boyutlarının B potansiyellerinde küçüldüğü dikkati çekmektedir. Şekil 5.23 de verilen XRD analizi sonucunda Tablo 5.4 de verilen 2θ açılarında ortaya çıkan piklerin HAP fazı ile uyumlu olduğu görülmektedir. Hesaplanan ve Tablo 5.4 de verilen kristal boyutlarının SEM görüntülerinden varolan sonuç ile uyumlu olmadığı görülmüştür. Kristal boyutları farklı birden çok kristal türünün bir arada olması bunun bir sebebi olabilir.



Şekil 5.22 Ti6Al4V alaşımı üzerine potansiyostatik yöntemle çöktürülen kaplamaların SEM görüntüleri ve EDS analizi ile belirlenen Ca/P oranları. a-b: II. çözelti A noktası, c-d: II. çözelti B noktası, e-f: III. çözelti A noktası, g-h: III. çözelti B noktası.



Şekil 5.23 II. ve III. çözeltilerde, A ve B kritik potansiyellerinde potansiyostatik yöntemle Ti6Al4V alaşımı üzerine çöktürülen kaplamaların XRD analizleri.

Tablo 5.4 II. ve III. çözeltiler içinde 80°C de Ti6Al4V üzerinde yapılan potansiyostatik polarizasyon sonucunda belirlenen Ca/P oranı, kristal boyutu ve 2θ değerleri.

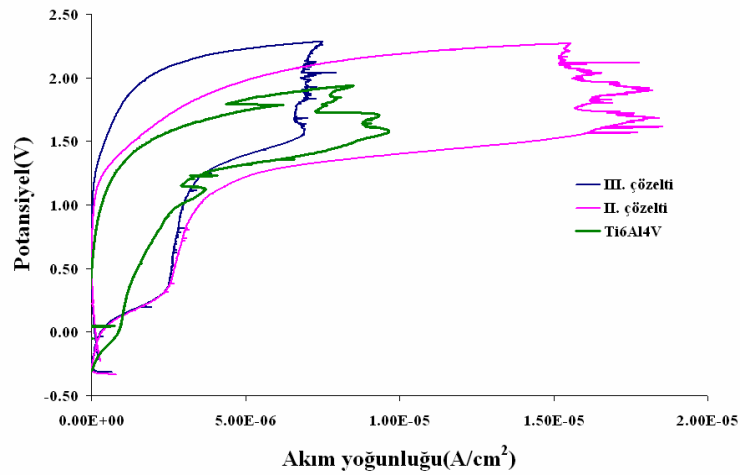
Çözelti	Potansiyel (V)	Ca/P Oranı	Kristal Boyutu (nm)	2θ
II.	A (1,12)	1,60	12	25,949 31,734 35,350 40,412 max.
II.	B (1,375)	1,69	20	25,949 max. 28,209 32,276 40,321
III.	A (1,21)	1,36	11	25,859 max. 32,186 32,909 34,084 40,312
III.	B (1,41)	1,65	17	25,949 max. 28,118 32,186 33,994

5.2.1.3 80°C'deki II. ve III. Çözeltilerde, Potansiyodinamik ve Potansiyostatik Yöntemle Elde Edilen Kaplamaların Anodik Polarizasyonu

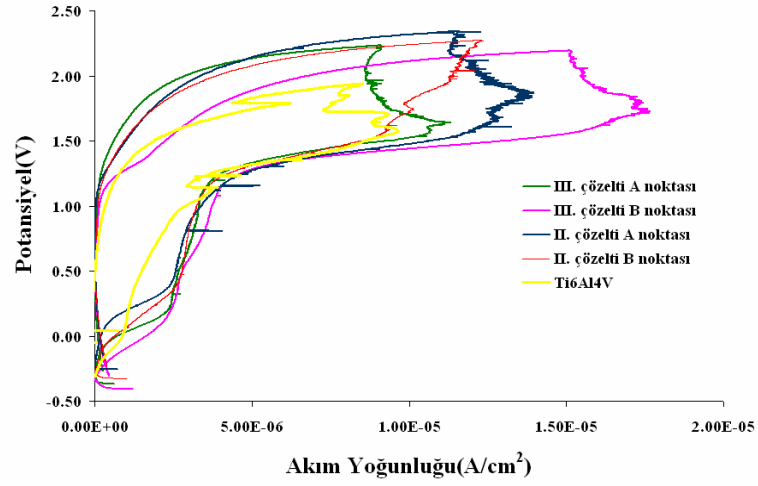
II. ve III. çözeltiler içerisinde potansiyodinamik ve potansiyostatik yöntemle elde edilen kaplamaların korozyon özelliklerini incelemek amacıyla 37°C' deki Laktatlı

Ringer çözeltisi içerisinde çevrimsel anodik polarizasyon testleri yapılmıştır. Şekil 5.24 de potansiyodinamik olarak kaplanmış numunelerin, Şekil 5.25 de ise potansiyostatik olarak kaplanmış numunelerin anodik polarizasyon eğrileri görülmektedir. Anodik polarizasyon eğrilerine bakıldığında, potansiyodinamik olarak elde edilen kaplamaların genel olarak malzemenin korozyon direncinin arttırdığı görülmektedir (Şekil 5.24). Kırılma potansiyellerine bakıldığında ise II. çözeltidekinin III. çözeltidekine göre daha düşük olduğu görülmektedir. Buna ilaveten, II. çözeltide elde edilen histerisis alanının III. çözeltidekinden daha büyük olması III. çözeltide üretilen kaplamaların korozyon direncinin daha yüksek olduğunu göstermektedir.

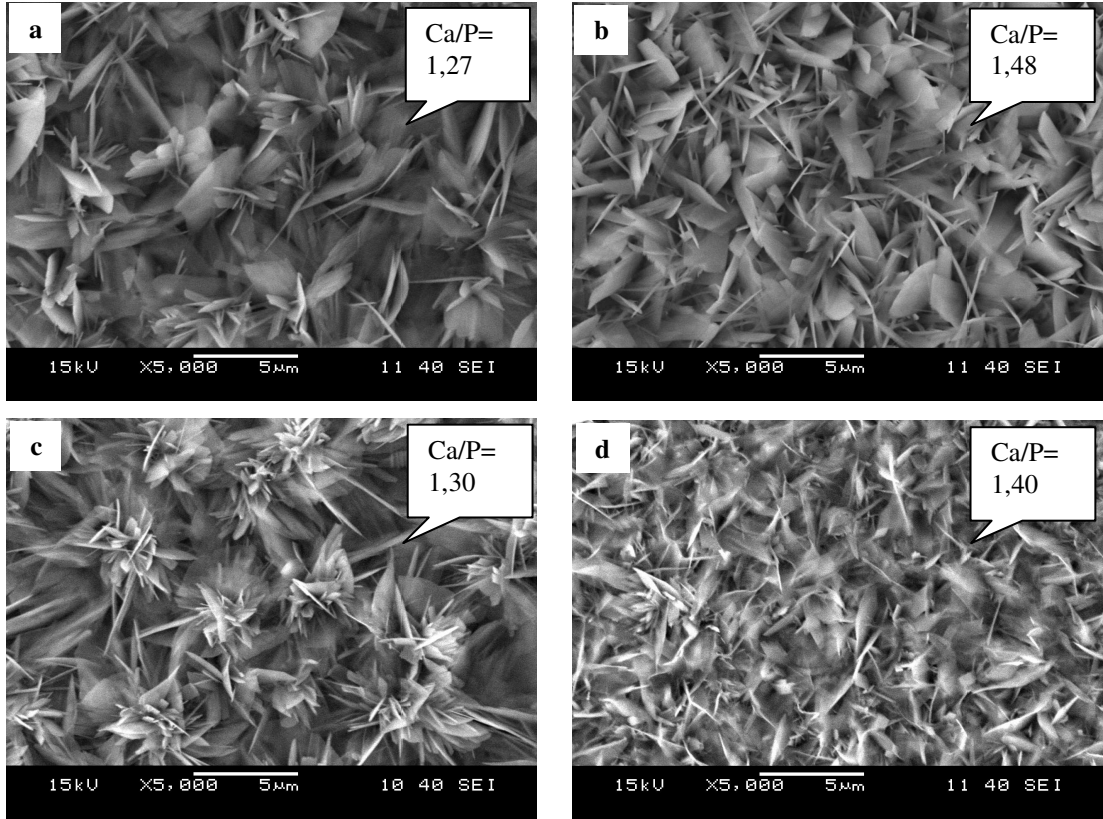
Potansiyostatik olarak elde edilen kaplamaların genel olarak malzemenin korozyon direncini arttırdığı görülmektedir (Şekil 5.25). Polarizasyon eğrilerine bakıldığında korozyon dayanımı en düşük kaplamanın III. çözeltide B noktasında elde edilen olduğu söylenebilir. Korozyon testi sonrası elde edilen kaplamaların SEM görüntüleri Şekil 5.26 da verilmiştir. Korozyon sonrası kristal boyutlarında herhangi bir değişiklik görülmezken, EDS ile belirlenen Ca/P oranında düşüşlerin ortaya çıktığı belirlenmiştir. Kaplamaların korozyon sonrasındaki XRD analizleri yapılacaktır.



Şekil 5.24 II. ve III. çözeltilerde Ti6Al4V altlık üzerine potansiyodinamik yöntemle elde edilen kaplamaların ve kaplanmamış altlığın 37°C de Laktatlı Ringer çözeltisindeki anodik polarizasyon eğrileri.



Şekil 5.25 II. ve III. çözeltilerde, A ve B kritik potansiyellerinde potansiyostatik yöntemle elde edilen kaplamaların ve kaplanmamış altlığın 37°C de Laktatlı Ringer çözeltisindeki anodik polarizasyon eğrileri.



Şekil 5.26 II. ve III. çözeltilerde Ti6Al4V üzerine potansiyostatik yöntemle elde edilen kaplamaların korozyon testi sonrası SEM görüntüleri. a:II. çözelti A noktası, b: II. çözelti B noktası, c:III. çözelti A noktası, d:III. çözelti B noktası.

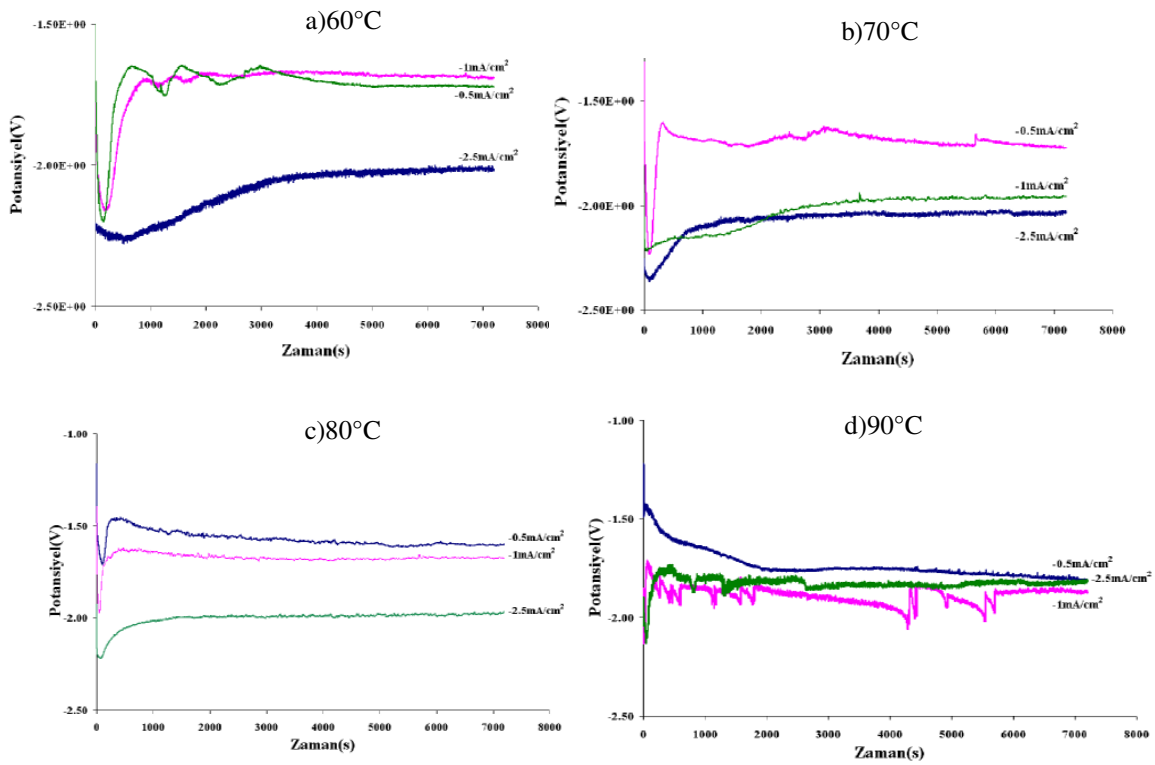
5.2.2 Galvanostatik Polarizasyon Çalışmaları

II. ve III. çözeltilerde düşük konsantrasyonda ve yüksek sıcaklıkta potansiyodinamik ve potansiyostatik olarak yapılan çalışmalar sonucunda olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Düşük konsantrasyon ve yüksek sıcaklık şartlarındaki potansiyodinamik polarizasyonla belirlenen kritik akım yoğunlukları referans alınarak, bu akım yoğunluklarında galvanostatik kaplama çalışmaları yürütülmüştür.

5.2.2.1 60- 70- 80- 90°C' lerdeki II. ve III. Çözeltilerde -0,5; -1,0 ve -2,5 mA/cm² Akım Yoğunluklarında Galvanostatik Kaplama Çalışmaları

5.2.2.1.1 II. Çözeltide Kaplama Çalışmaları. 60, 70, 80 ve 90°C lerdeki II no'lu çözeltide Ti6Al4V alaşımı üzerine $i = -0,5; -1,0; -2,5$ mA/cm² akım yoğunluklarında yapılan 2 saatlik çalışmalarda elde edilen kaplamalar yüzeyde öbekler halinde toplanmış, yüzeyi örtme derecesi 90°C deki kaplamaya kıyasla daha zayıf olmuştur. Özellikle -0,5 mA/cm² akım yoğunluğunda XRD analizi yapmaya yeterli kaplama birikimi olmamıştır. Yapılan galvanostatik kaplama uygulamalarında çalışma elektrotunun potansiyel değişim eğrileri (E-t) Şekil 5.27 de verilmiştir.

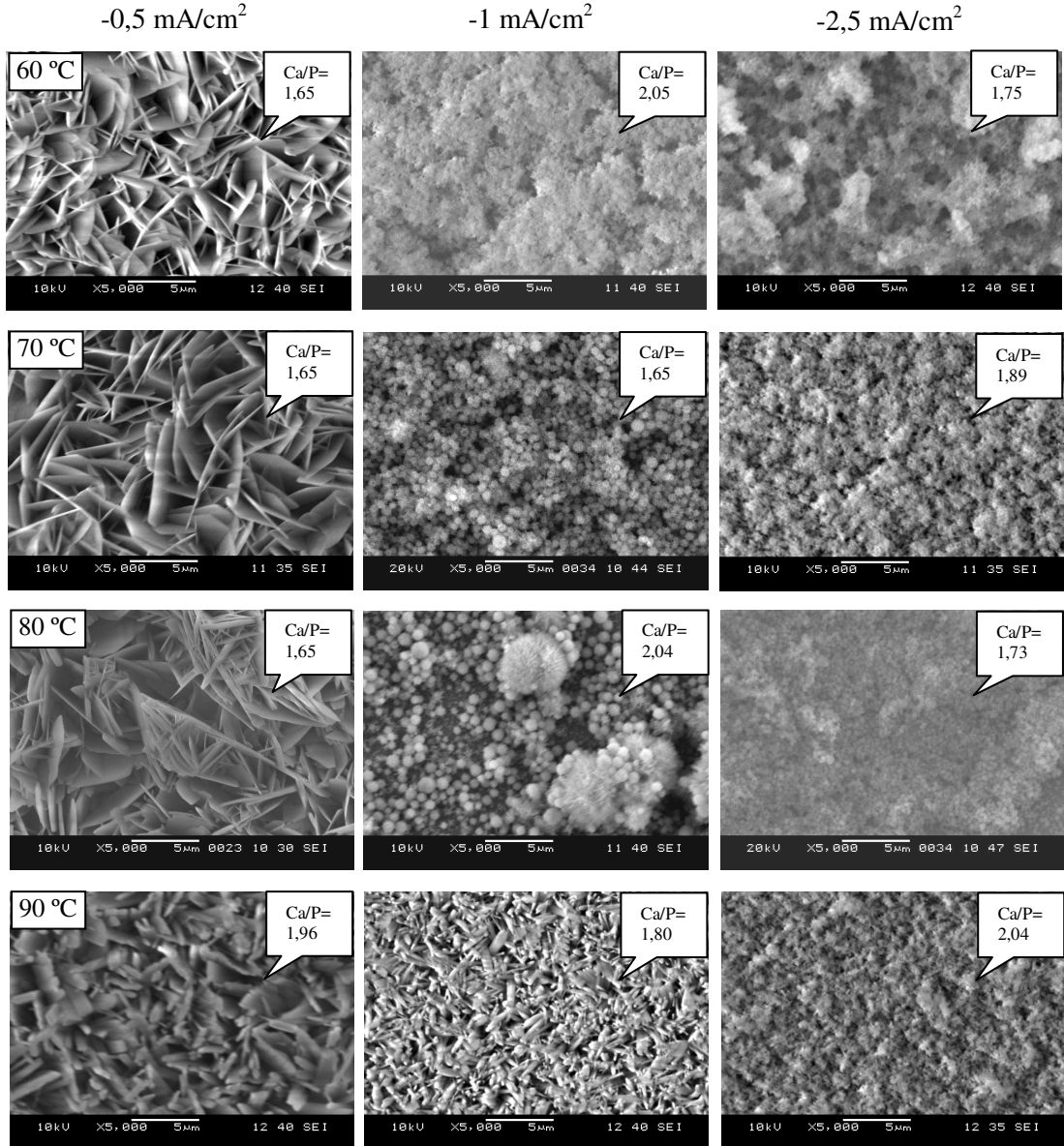
Şekilden görüldüğü gibi her sıcaklıkta akım yoğunluğunun uygulanışı ile birlikte çalışma elektrotunun potansiyelinde negatif yönde bir artış meydana geldiği görülmüştür. Ancak uygulanan tüm sıcaklıklarda en fazla artışın en yüksek akım yoğunluğu olan -2,5 mA/cm²'de meydana geldiği dikkat çekmektedir. Artan zamanla potansiyel değerleri pozitif yönde artmakta ve bu artışın hızı sıcaklığa ve uygulanan akım yoğunluğuna bağlı olarak değişmektedir. Abdel-Aal ve çalışma arkadaşları (2008), potansiyellerdeki bu değişimlerin kaplamanın çökeltme hızına, kaplamanın tipine ve iletkenliğine bağlı olduğunu ifade etmiştir.



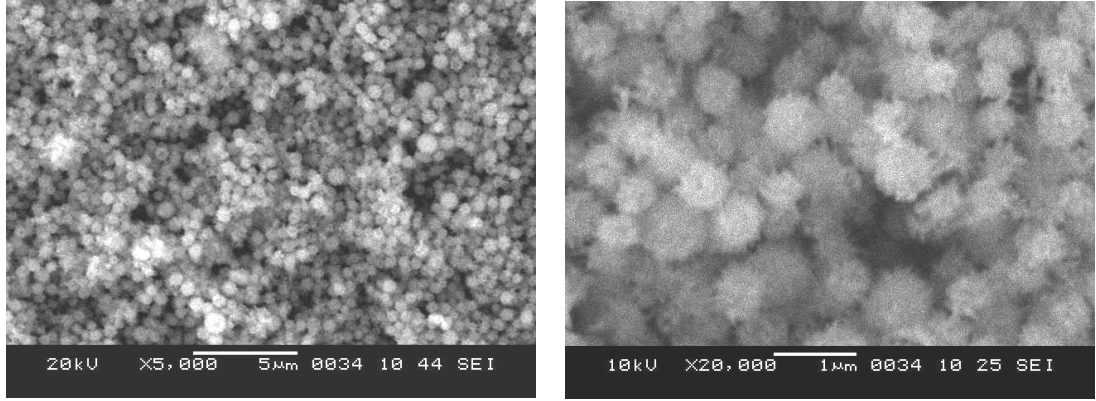
Şekil 5.27 Ti6Al4V alaşımı üzerine II. çözeltide a) 60°C, b) 70°C, c) 80 ve d) 90 °C'de -0,5; -1,0; -2,5 mA/cm² akım yoğunluklarında 2 saat süre ile yapılan galvanostatik kaplama çalışmalarında çalışma elektrot potansiyelinin zamana göre değişim eğrileri.

Şekil 5.28 de Ti6Al4V alaşımı üzerine II. çözeltide -0,5; -1,0; -2,5 mA/cm² akım yoğunluklarında 2 saat süre ile her dört sıcaklıkta elde edilen kaplamaların SEM görüntüleri verilmiştir. Çalışılan tüm sıcaklık ve akım yoğunluklarında altlık üzerinde homojen olmayan, yüzeyden kolayca uzaklaşan gözenekli kaplama tabakaları meydana gelmiştir. Yüzeyin belli bölgelerinde toplanan filmlerin yapılan SEM analizleri incelendiğinde akım yoğunluğu artışına bağlı olarak kristal yapılarda önemli değişimlerin olduğunu söylemek mümkündür. Her üç sıcaklıkta -0,5 mA/cm² akım yoğunluğunda plaka şeklinde kristal yapısı gözlenmektedir. Ancak akım yoğunluğu -0,5 mA/cm² den -1,0 ve -2,5 mA/cm² ye değiştiğinde yapı da granüle hale dönüşmektedir. Bu granüler yapıların iğnemsiz küçük kristallerden oluştuğu Şekil 5.29 da verilen yüksek büyütme SEM görüntülerinden görülmektedir. Ayrıca artan akım yoğunluğu ile granülleri oluşturan ince kristallerin giderek küçüldüğü dikkati çekmektedir. Schreer formülü ile yapılan kristal boyutu hesaplamalarında kristal boyutlarının 11 ile 24 nm arasında değiştiği görülmekle birlikte Şekil 5.28

incelendiğinde $-1,0'$ den $-2,5 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğuna geçişte granüler yapının küçüldüğünü söylemek mümkündür.

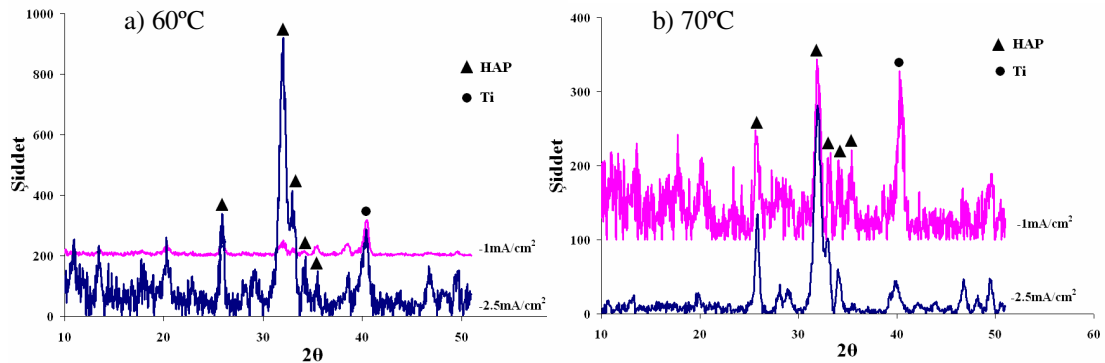


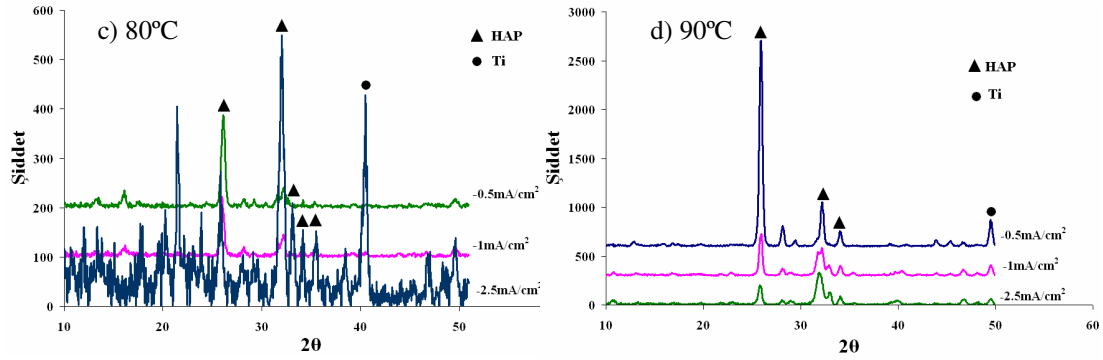
Şekil 5.28 Ti6Al4V alaşımı üzerine galvanostatik yöntemle a) 60°C, b) 70°C ve c) 80°C ve d)90°C de II. çözeltide $-0,5$; -1 ; $-2,5 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluklarında 2 saat süre ile üretilen kaplamaların SEM görüntüleri ve EDS analizi ile belirlenen Ca/P oranları.



Şekil 5.29 Ti6Al4V alaşımı üzerine 70°C de II. çözeltide -1 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 2 saat süre ile galvanostatik olarak sentezlenen kaplamada elde edilen kaplamanın SEM görüntüleri

Elde edilen kaplamaların XRD analizleri Şekil 5.30 da verilmiştir. XRD analizi sonucunda Tablo 5.4 de verilen 2θ açılarında ortaya çıkan piklerin JCPDS 09-432 standardına göre HAP ile uyumlu olduğu görülmektedir. Ayrıca aynı tabloda belirtilen Ca/P değerlerine bakıldığında 1,67 nin üstünde XRD sonuçlarını destekler nitelikte olduğu görülmektedir. Kaplamalar bölgesel olup, yüzeyi tamamen örtmediği için 60 ve 70°C de $-0,5 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluklarında yapılan kaplamaların XRD analizleri yapılamamıştır. Altlıktan gelen Ti6Al4V piklerinin şiddetinin akım yoğunluklarına göre farklılık göstermesi filmin yüzeyi tam olarak örtmediğinin bir göstergesi olabilir. XRD analizinde 80°C' de $-0,5$ ve $1,0 \text{ mA/cm}^2$ de HAP' ın $2\theta = 32^\circ$ deki karakteristik %100'lük pikinden daha şiddetli bir pik $2\theta = 26^\circ$ de ortaya çıktığı görülmektedir (Şekil 5.30(c)). Bu durum diğer çalışmalarda da gözlenmiş ve kristallerin farklı yönlenmesine bağlı olarak açıklanmıştır.





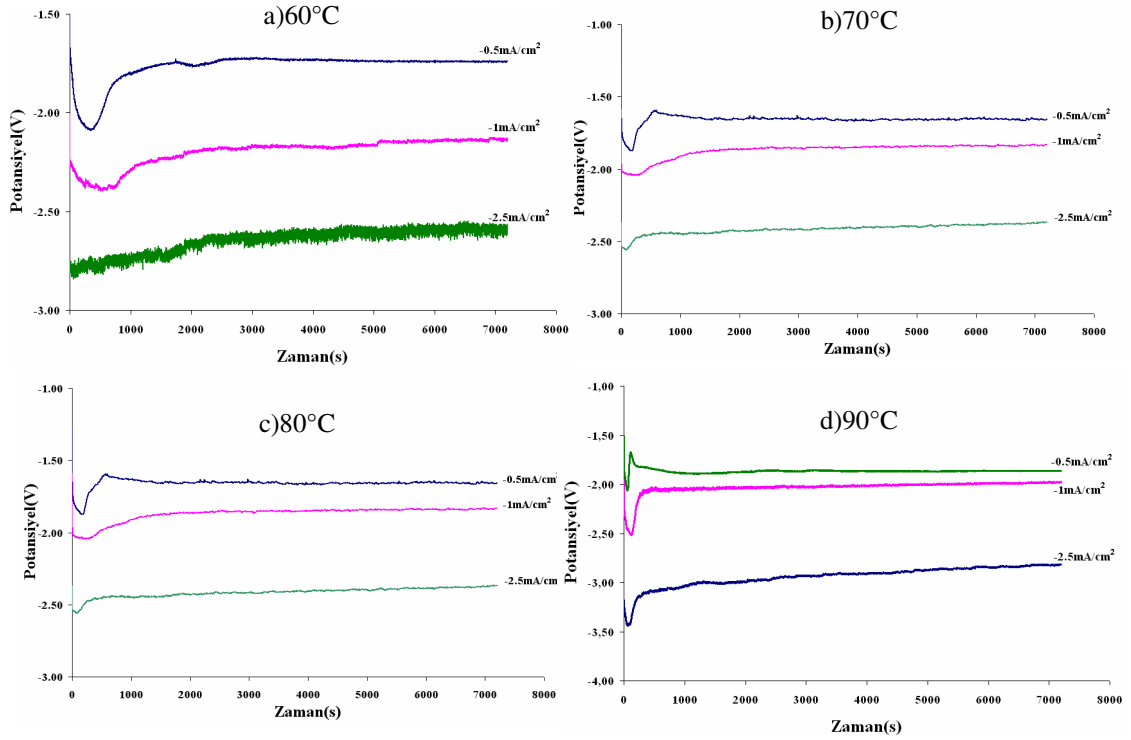
Şekil 5.30 Ti6Al4V alaşımı üzerine galvanostatik yöntemle a) 60°C, b) 70°C, c) 80°C ve d) 90°C de II. çözeltilde -0,5; -1,0 ve -2,5 mA/cm² akım yoğunluklarında 2 saat süre ile üretilen kaplamalara ait XRD analizleri.

Tablo 5.4 Ti6Al4V üzerinde yapılan galvanostatik polarizasyon sonucunda belirlenen analiz sonuçları.

İ (mA/cm ²)	60°C		70°C		80°C		90°C		Özellik
	II. çözelti	III. çözelti	II. çözelti	III. çözelti	II. çözelti	III. çözelti	II. çözelti	III. çözelti	
0,5	1,65	1,69	1,65	1,87	1,90	1,59	1,96	1,79	Ca/P
1	2,05	1,39	1,65	1,81	1,83	2,20	1,83	1,66	
2,5	1,75	1,40	1,89	1,97	2,07	2,12	2,07	1,95	
0,5	XRD Analizi Yapılamadı.	XRD Analizi Yapılamadı.	XRD Analizi Yapılamadı.	XRD Analizi Yapılamadı.	26,130	25,949	25,859	25,949	Karakteristik 2θ Değerleri
					28,209	28,209	28,118	32,005	
29,203	32,096		29,474		33,180				
31,553	33,994		32,186		34,175				
32,186	35,440		33,994		35,440				
40,502	40,502		40,412		40,412				
1	25,859 32,005 33,090 35,440 38,513 40,502	XRD Analizi Yapılamadı.	25,678 31,915 33,271 34,084 35,440 40,231	XRD Analizi Yapılamadı.	25,949	25,859	25,859	25,949	
					28,209	31,915	28,110	32,005	
					29,113	33,090	32,183	33,180	
					32,186	35,440	32,931	34,175	
					34,265	40,412	34,011	35,440	
40,412	40,412		40,412		40,412				
2,5	25,859 32,005 32,909 34,265 40,321	XRD Analizi Yapılamadı.	25,866 31,933 33,014 34,011 39,829	XRD Analizi Yapılamadı.	25,859	25,859	25,768	29,474	
					32,005	31,915	28,118	32,096	
					33,090	33,090	31,824	33,271	
					34,177	35,350	33,000	34,084	
					35,531	40,502	34,084	35,350	
					40,502	40,502	40,502	40,502	

60, 80 ve 90°C lerdeki kaplamalarda altlıktan gelen Ti piklerinin artan akım yoğunluğuna göre artış gösterdiği görülmektedir. Bu durum filmin bütünlüğünün bozulduğunun ve gözenekli yapının arttığıının bir işareti olarak yorumlanabilir. Artan akım yoğunluğuna bağlı olarak film üretimi sırasında hidrojen çıkışındaki artışın bu bozulmanın sebebi olduğu düşünülmektedir.

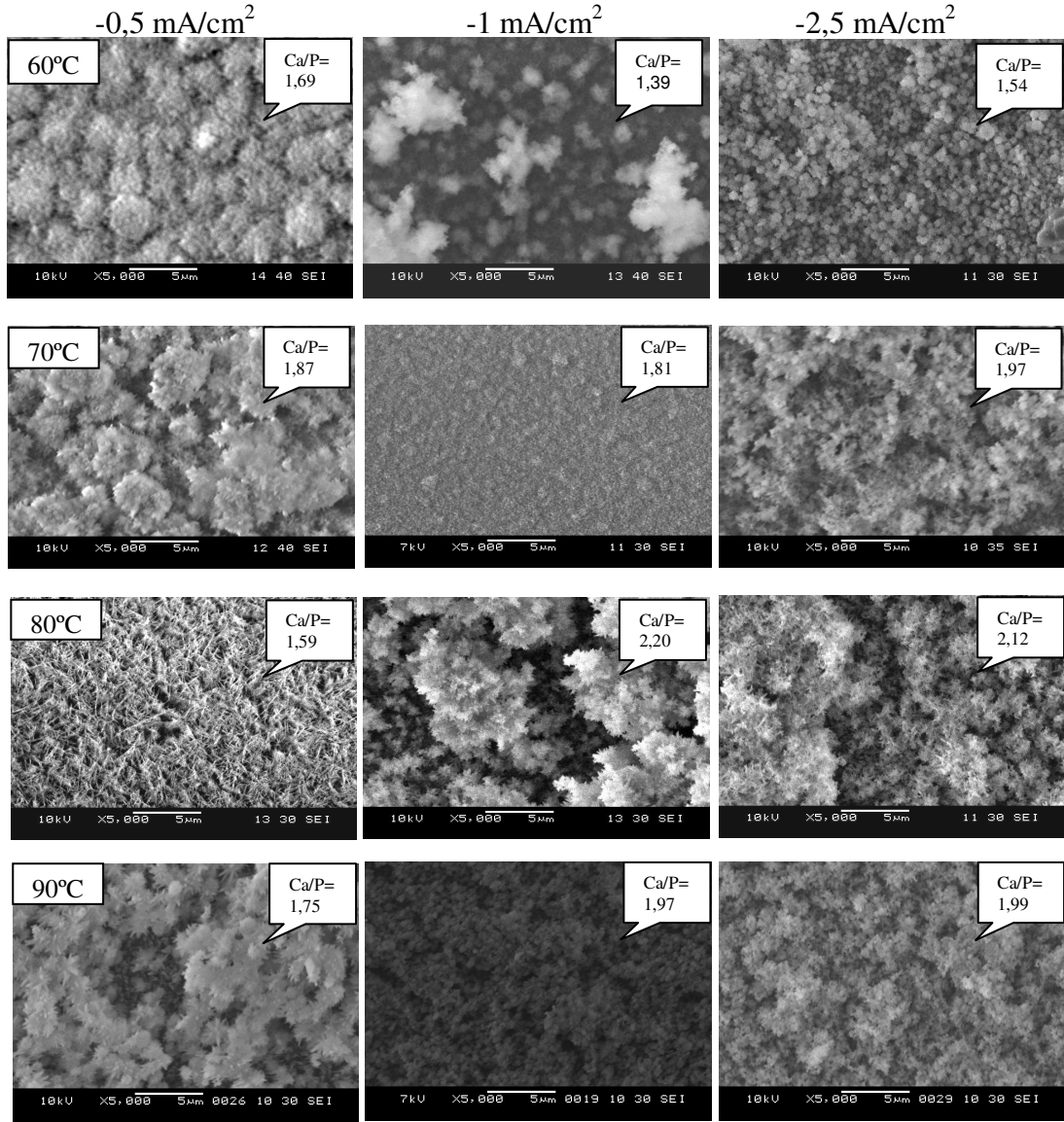
5.2.2.1.2 III. Çözeltide Kaplama Çalışmaları. III. çözeltide de Ti6Al4V alaşımı üzerine 60, 70, 80 ve 90°C de -0,5; -1,0 ve -2,5 mA/cm² akım yoğunluklarında yapılan 2 saatlik kaplama çalışmalarında, II. çözeltide olduğu gibi homojen olmayan, gözenekli ve yüzeyi tam olarak örtmeyen bölgesel kaplamalar elde edilmiştir. Yapılan bu galvanostatik kaplama uygulamalarında çalışma elektrotunun potansiyel değişim eğrileri (E-t) Şekil 5.31 de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, sabit sıcaklıkta artan akım yoğunluğuna bağlı olarak çalışma elektrotunun potansiyelinin giderek artan negatif değerlerde kararlı hale geldiği söylenebilir. Bu olay, yüzey aktifliğinin artan negatif akım yoğunluğu ile arttığının ve buna bağlı olarak film bütünlüğündeki bozulmanın giderek artmasının bir işareti olarak değerlendirilebilir.



Şekil 5.31 Ti6Al4V alaşımı üzerine III. çözeltide -0,5; -1 ve -2,5 mA/cm² akım yoğunluklarında 2 saat süre ile galvanostatik yöntemle elde edilen kaplamalarda potansiyel –zaman eğrileri a) 60°C b) 70°C c) 80°C d) 90°C.

Şekil 5.32 de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde, genel olarak her üç sıcaklıkta da iğnemsî kristal yapının hâkim olduğu, 60°C ve -2,5 mA/cm² de ise granüler yapının belirgin olduğu görülmektedir. Ayrıca elde edilen bu granüle yapılar

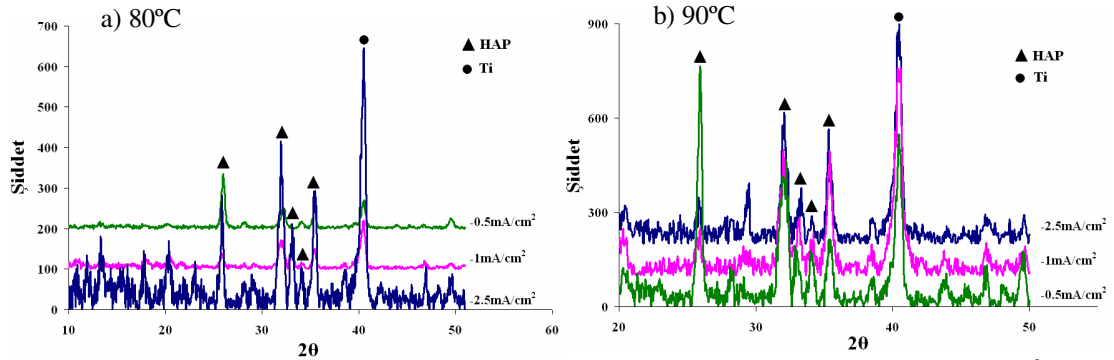
yine ince kristallerden oluşmuş ve II. çözeltide de gözlemlendiği gibi bu kristallerin artan akım yoğunluğuna bağlı olarak küçüldüğü görülmüştür.



Şekil 5.32 Ti6Al4V alaşımı üzerine galvanostatik yöntemle a) 60°C, b) 70°C c) 80°C ve d) 90°C de III. çözeltide -0,5; - 1,0 ve -2,5 mA/cm² akım yoğunluklarında 2 saat süre ile üretilen kaplamaların SEM görüntüleri.

Şekil 5.33 de Ti6Al4V alaşımı üzerine III. çözeltide 80 ve 90°C de farklı akım yoğunluklarında 2 saat süre ile yapılan galvanostatik yöntemle elde edilen kaplamaların XRD analizleri görülmektedir. 60 ve 70°C lere kaplamalar yeterli bütünlüğe sahip olmadığından XRD analizleri verilememiştir. III. çözeltide üretilen kaplamalarda, II. çözeltideki gibi, artan akım yoğunluğuna bağlı olarak altlığın pik

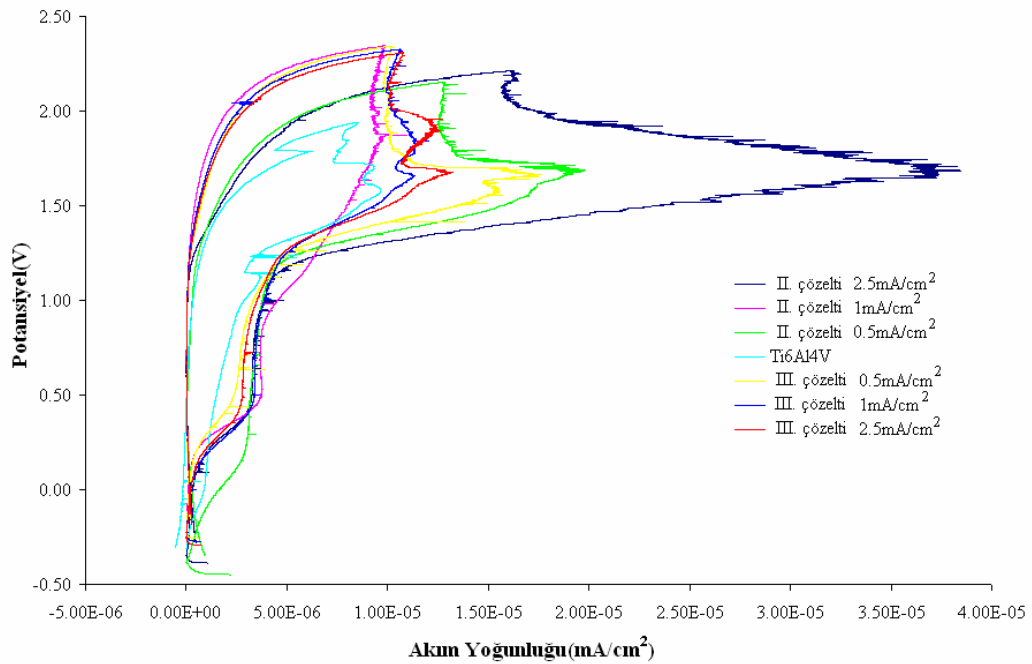
şiddetinde artış olduğu belirlenmiştir. Bu durum artan akım yoğunluğunda elde edilen filmin bütünlüğünün bozulmasıyla açıklanabilir.



Şekil 5.33 Ti6Al4V alaşımı üzerine 80 ve 90 °C de III. çözeltilerde -0,5; -1,0 ve -2,5m A/cm² akım yoğunluklarında 2 saat süre ile galvanostatik yöntemle elde edilen kaplamaların XRD analizleri.

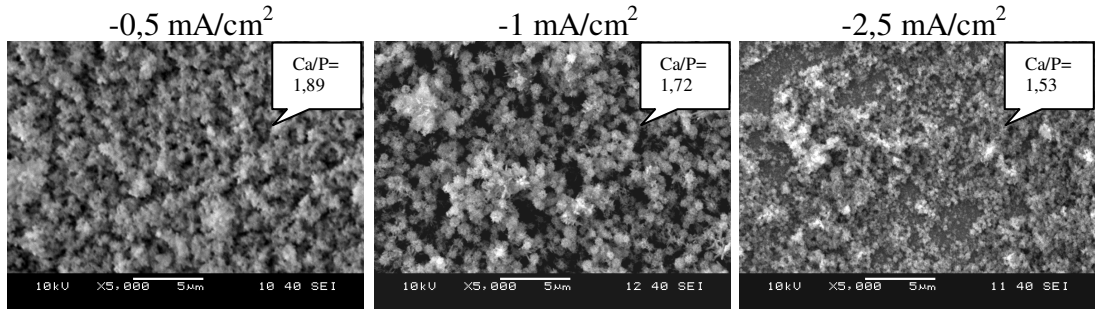
5.2.2.2 80°C' deki II. ve III. Çözeltilerde Galvanostatik Yöntemle Elde Edilen Kaplamaların Anodik Polarizasyonu

Önceki bölümlerde açıklandığı sebeple yine 80°C de elde edilen kaplamaların 37°C deki Laktatlı Ringer çözeltisinde çevrimsel anodik polarizasyon testleri yapılmış ve elde edilen polarizasyon eğrileri Şekil 5.34 de verilmiştir. Histerisis eğrisinin alanı direk olarak korozyon direnci ile ilgili olduğundan; III. çözeltilerde elde edilen küçük histerisis alanları bu kaplamaların daha büyük histerisis alanına sahip II. çözeltilerde elde edilen kaplamalardan daha dirençli olduğunu göstermektedir.

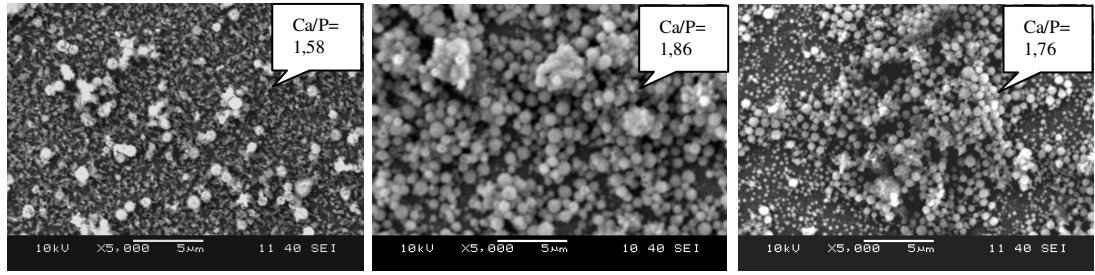


Şekil 5.34 II. ve III. çözeltiler içerisinde 80°C ' de $-0,5$; -1 ; $-2,5 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluklarında galvanostatik yöntemle kaplanmış Ti6Al4V alaşımının ve kaplanmamış altlığın 37°C ' deki Laktatlı Ringer çözeltisi içinde çevrimsel polarizasyon eğrileri.

Kaplamaların korozyon sonrası SEM görüntüleri Şekil 5.35 de verilmiştir. II. çözeltide $-0,5 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğunda üretilen lameler yapıdaki kristallerin korozyon sonrasında çözünerek granüler yapıya dönüştüğü diğer akım yoğunluklarındakilerde ise belirgin bir değişikliğin göze çarpmadığı görülmüştür (Korozyon öncesi SEM görüntüleri: Şekil 5.28(c)). III. çözeltide ise tüm akım yoğunluklarında korozyon sonrası yapının tamamen granüler yapıda olduğu, Ca/P oranlarının düştüğü EDS analizlerinden görülmektedir (Korozyon öncesi SEM görüntüleri: Şekil 5.32(c)).



a)II. çözelti



b)III. çözelti

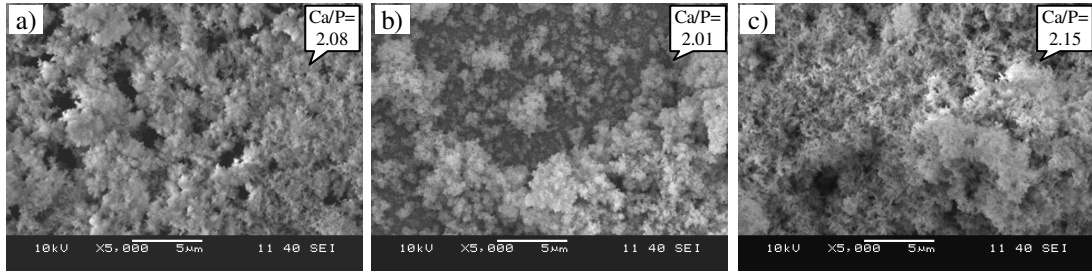
Şekil 5.35 Ti6Al4V alaşımı üzerine 80°C de II. ve III. çözeltilerde -0,5; -1; -2,5mA/cm² akım yoğunluklarında 2 saat süre ile galvanostatik yöntemle elde edilen kaplamaların SEM görüntüleri ve EDS analizi ile belirlenen Ca/P oranları a) II. çözelti b) III. çözelti.

5.2.2.3 80°C' deki II. ve III. Çözeltilerde Galvanostatik Yöntemle PVA katkı Kaplama Çalışmaları ve Anodik Polarizasyonu

80°C de yapılan galvanostatik kaplama çalışmaları sonucunda HAP filmleri elde edilmesine rağmen yüzeye tam tutunamayan kaplamalar üretilmiştir. Bu filmlerin yüzeye tutunmasını sağlamak amacıyla polivinil alkol (PVA) katılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Tüm bunların yanında genel olarak galvanostatik yöntemle elde edilen kaplamalar potansiyostatik yöntemle elde edilenlere göre daha az yapışma sağladığından galvanostatik yöntemle elde edilen bu kaplamaları iyileştirme yönünde çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

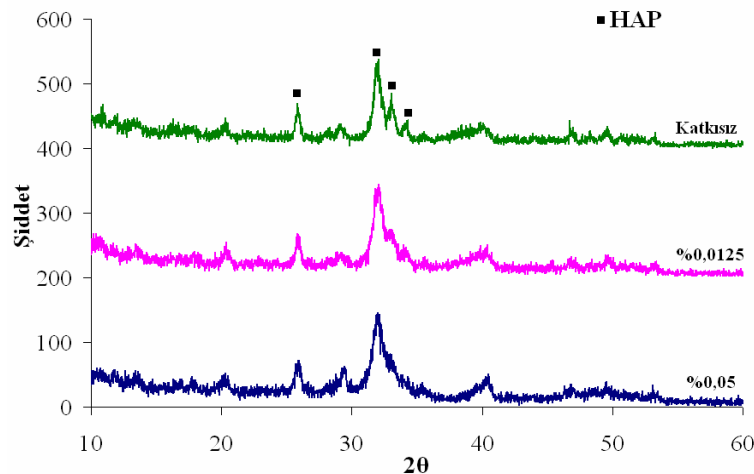
PVA sahip olduğu CH, CH₂ ve OH kenar grupları ile suda çözünebilen bir polimerdir. Çözelti içerisine ilave edilen PVA' nın çözelti içerisindeki Ca iyonlarıyla bağlanması sonucu yapıya katılan PVA, kaplamanın yapışma özelliğini olumlu biçimde etkilemektedir. Ayrıca sahip olduğu biyouyumluluğu, PVA' nın bağlayıcı olarak kullanılmasına neden olan diğer bir faktördür.

Ti6Al4V alaşımı üzerine $-2,5\text{mA/cm}^2$ akım yoğunluğunda elde edilen katkısız ve katkılı kaplamaların SEM görüntüleri Şekil 5.36 da verilmektedir. Elde edilen kaplamalarda PVA katkısına bağlı olarak yapıda göze çarpan herhangi bir değişim gözlenmemektedir.



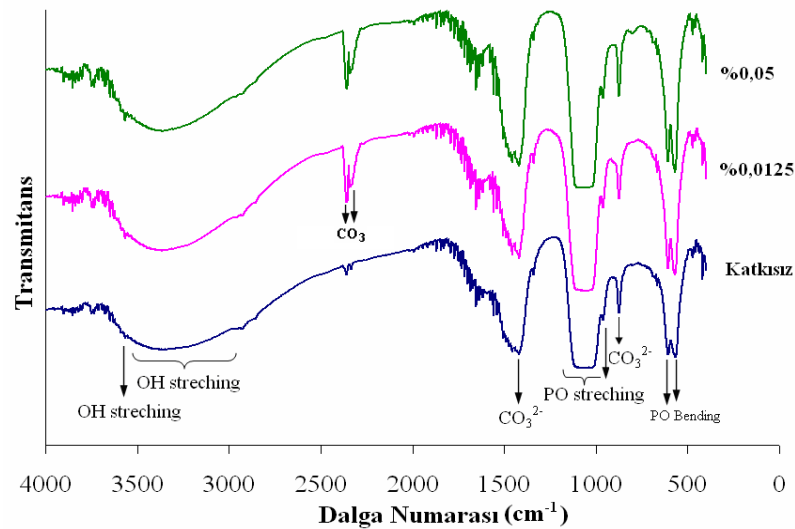
Şekil 5.36 Ti6Al4V altlık üzerine $-2,5\text{mA/cm}^2$ akım yoğunluğunda a) katkısız b) % 0,0125 ve c) % 0,05 PVA katkılı olarak galvanostatik yöntemle çöktürülen kaplamaların SEM görüntüleri.

Ti6Al4V alaşımı üzerine $-2,5\text{mA/cm}^2$ akım yoğunluğunda elde edilen katkısız ve katkılı kaplamaların XRD analizleri Şekil 5.37 de verilmektedir. Bu analizler sonucunda 2θ değerleri 25,879; 31,773; 32,196 ve 32,902 olan HAP fazıyla uyumlu pikler elde edilmiştir (JCPDS 9-432). PVA katkısına bağlı olarak kaplamaların faz yapısında herhangi bir değişim olmamıştır.



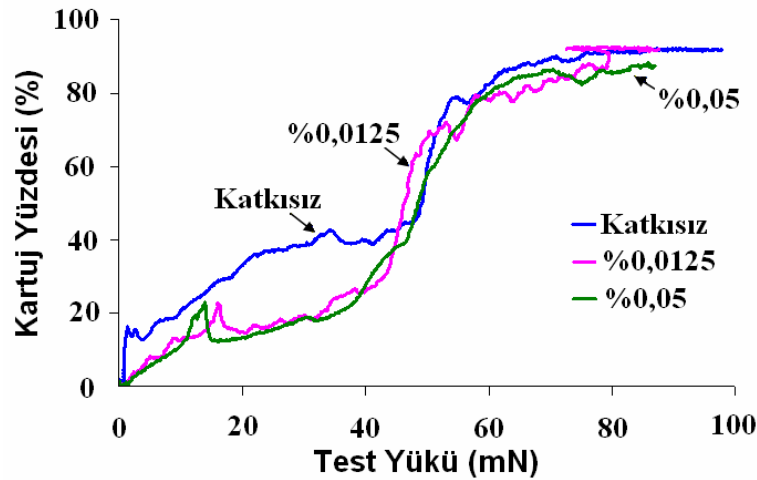
Şekil 5.37 Ti6Al4V altlık üzerine $-2,5\text{mA/cm}^2$ akım yoğunluğunda katkısız, % 0,0125 ve %0,05 PVA katkılı olarak galvanostatik yöntemle çöktürülen kaplamaların XRD analizleri.

Ti6Al4V alaşımı üzerine $-2,5\text{mA/cm}^2$ akım yoğunluğunda elde edilen katkısız ve katkılı kaplamaların FTIR analizleri Şekil 5.38 de verilmektedir. $561\text{-}580$, $600\text{-}603$, $959\text{-}962$ ve $1105\text{-}1120\text{ cm}^{-1}$ de HAP yapısında mevcut olan karakteristik PO_4^{3-} grupları görülmektedir. Zayıf 3565 cm^{-1} bandı ise HAP içindeki karakteristik OH grubudur. 869 ve 1419 cm^{-1} ise havadan gelen CO_2 ye bağlı olarak oluşan CO_3^{2-} absorpsiyon bandıdır. 2325 , 2350 cm^{-1} görülen pik ise havadan gelen CO_2 den kaynaklanan CO_3^{2-} bandını işaret etmektedir. PVA katkılı olan kaplamaların FTIR analizi katkısız olanla çok benzerlik göstermesi ve herhangi bir C-H bağının bulunmamasının sebebinin, çok az miktarda katılan PVA miktarından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 5.38 Ti6Al4V altlık üzerine $-2,5\text{mA/cm}^2$ akım yoğunluğunda katkısız, % 0,0125 ve % 0,05 PVA katkılı olarak galvanostatik yöntemle çöktürülen kaplamaların FTIR analizleri.

Ti6Al4V alaşımı üzerine $-2,5\text{mA/cm}^2$ akım yoğunluğunda elde edilen katkısız ve katkılı kaplamaların kazıma testi eğrileri Şekil 5.39 da verilmektedir.



Şekil 5.39 Ti6Al4V altlık üzerine $-2,5\text{mA}/\text{cm}^2$ akım yoğunluğunda PVA katkılı ve katkısız olarak galvanostatik yöntemle çöktürülen kaplamaların kazıma testi eğrileri.

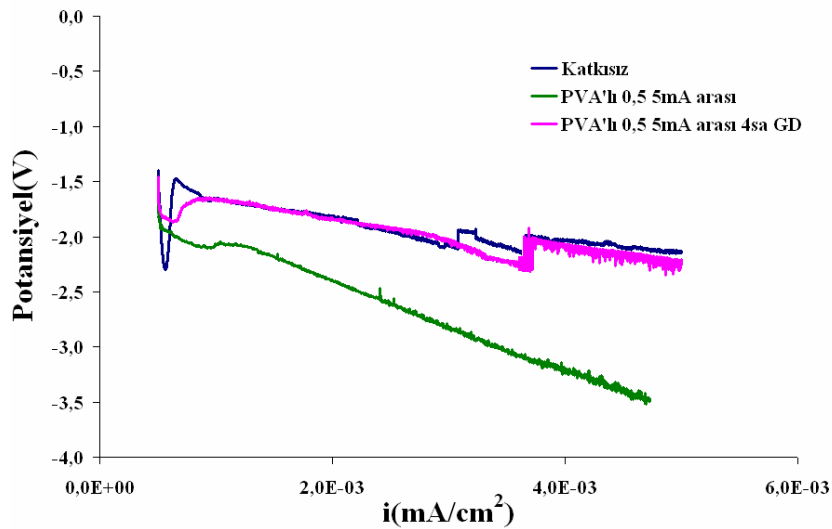
Kazıma testi yöntemi, yapışma hasarı tespit edilene kadar elmas ucun kaplanmış yüzey boyunca artan yük ile kazıma işlemini gerçekleştirmesini içermektedir. Kritik yük değeri, altlıktan kaplama tabakasının ayrıldığı yük değeri olarak tanımlanır. Uç ile kaplama arasındaki sürtünme artan yükleme ile artmaktadır ve bu, uç ile ucun bağlı olduğu gövde arasında bir gecikmeye neden olmaktadır. Bu gecikme kartuş çıktığı yüzdesi (V_s , göreceli transdüzer voltajı) olarak isimlendirilmekte ve yük ile orantılı olarak değişmektedir. Artan voltaj artan sürtünme katsayısına karşılık gelmektedir (Schaffer ve Kleer, 2000). Kazımanın başlangıcında, kaplamanın yumuşak doğasından dolayı artan yük ile sürtünme katsayısı artmaktadır. Kazıcı elmas uç kaplamayı çizmeye başladığında sürtünme katsayısında artış gözlenmeye başlar. Elmas ucun kaplamayı tamamen altlıktan ayırdığı noktada sürtünmede daha dik bir artış gözlenir. Bu yük değeri kaplamanın yapışma mukavemeti olarak alınır. Diğer bir deyişle, eğrinin bu segmentinde eğimdeki artış, yüzeye yapışmanın kalitesindeki artışı göstermektedir. Buna göre PVA katkısız, %0,0125 ve %0,05 PVA katkılı kaplamaların kazıma değerleri 4,3; 4,8; 5,2 mN elde edilmiştir.

5.2.3 Galvanodinamik Kaplama Çalışmaları

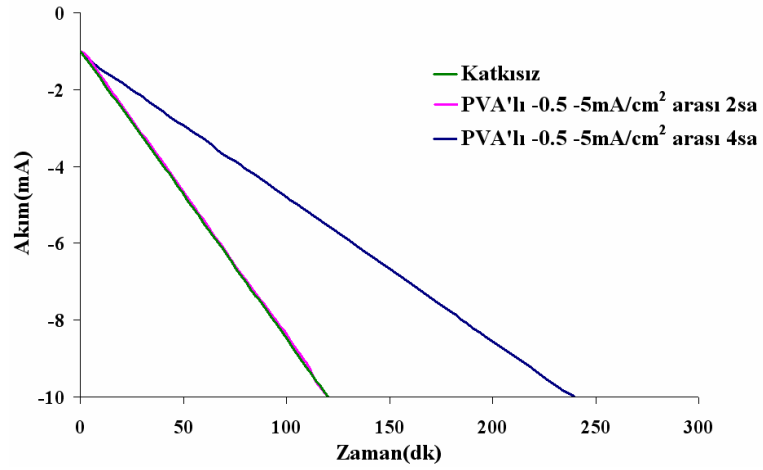
Fonksiyonel derecelendirilmiş kaplamalar üretmek için değişken akımlar altında kaplama çalışmaları yapılmıştır. Daha önceki dönemlerde sürdürülen galvanostatik

çalışmalarda akım yoğunluğuna bağlı olarak elde edilen filmlerin karakterizasyon çalışmaları göz önüne alındığında artan akım yoğunluğunun film morfolojisi üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Akım yoğunluğu arttıkça kaplamalarda daha küçük boyutlu kristallerin oluştuğu tespit edilmiştir. Bu tespitten yola çıkarak galvanodinamik polarizasyon çalışmaları planlanmıştır. Buna göre $-0,5 \text{ mA/cm}^2$ ile başlayan galvanodinamik çalışmalar planlanan kaplama süreleri (2 ve 4 saat) sonunda $-2,5$ ve -5 mA/cm^2 olacak şekilde sonlandırılmıştır. Akım artışı kaplama süresince bu değerler arasında lineer olarak değiştirilmiştir.

80°C ' deki III. çözültide PVA katkılı ve katkısız olarak $-0,5$ ile -5 mA/cm^2 arasında 2 ve 4 saat boyunca galvanodinamik polarizasyon uygulanmış ve elde edilen akım - potansiyel eğrileri karşılaştırmalı olarak Şekil 5.40 da verilmiştir. Bu test boyunca çizilen akım - zaman eğrisi ise Şekil 5.41 de verilmiştir.

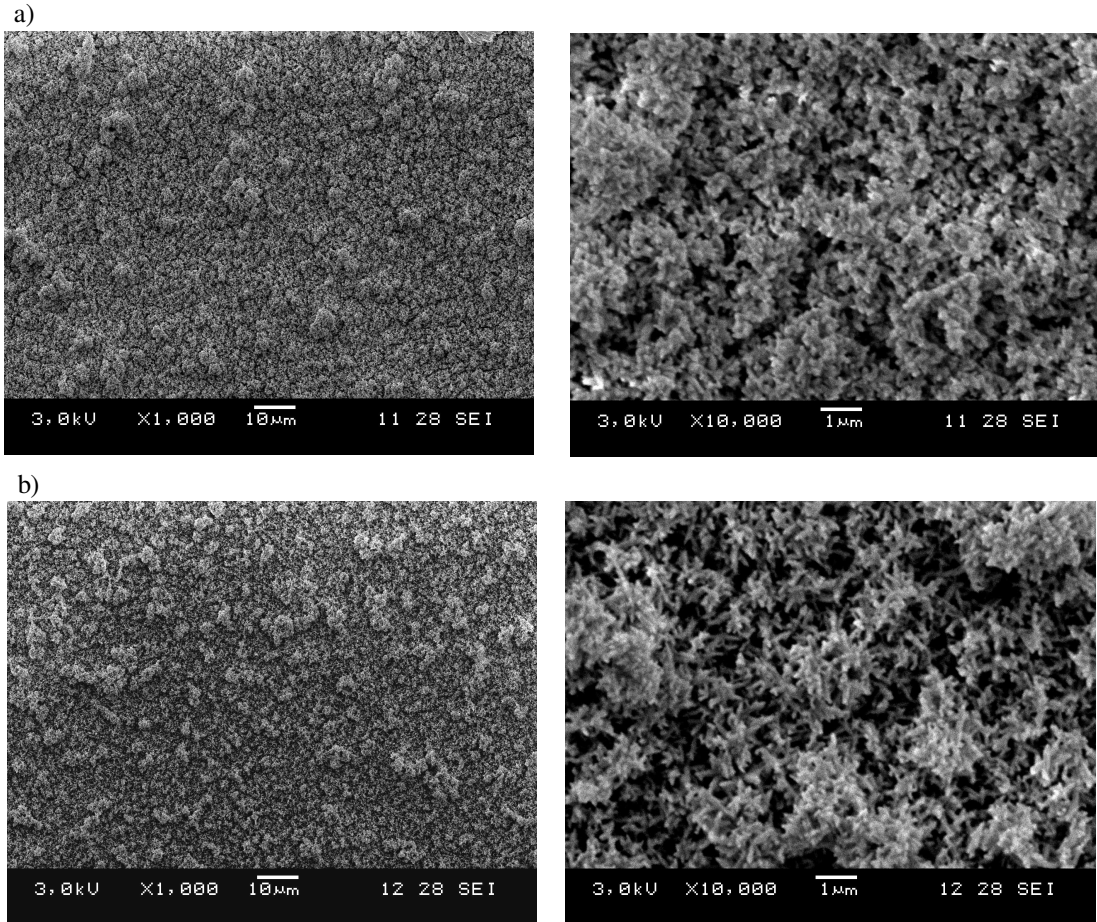


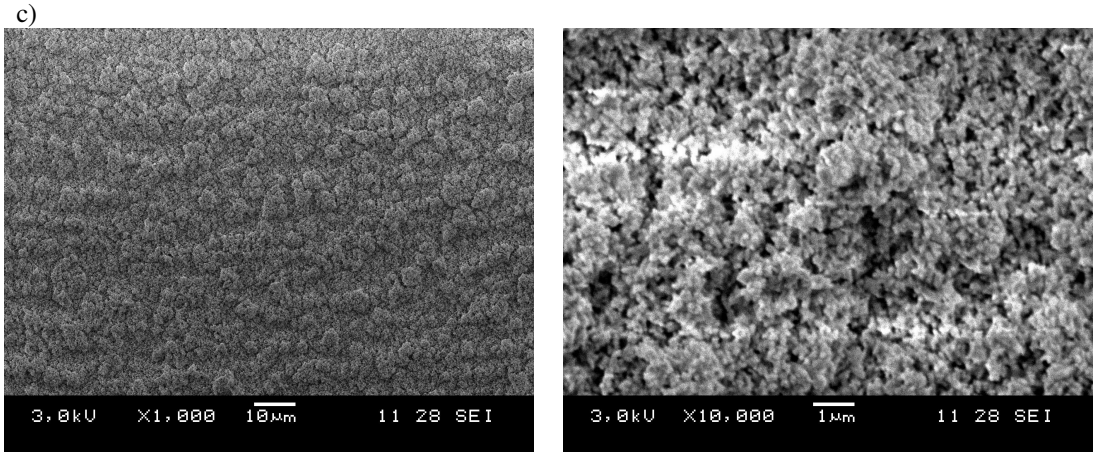
Şekil 5.40 80°C ' deki üçüncü çözültide Ti6Al4V altlık üzerinde $-0,5$ ile -5 mA/cm^2 arasında 7200 saniye ve 14400 saniye süre ile uygulanan galvanodinamik polarizasyonun akım yoğunluğu- potansiyel eğrileri.



Şekil 5.41 80°C'deki üçüncü çözeltide Ti6Al4V altlık üzerinde -0,5 ile -5 mA/cm² arasında 7200 saniye ve 14400 saniye süre ile uygulanan galvanodinamik polarizasyonun akım- zaman eğrisi.

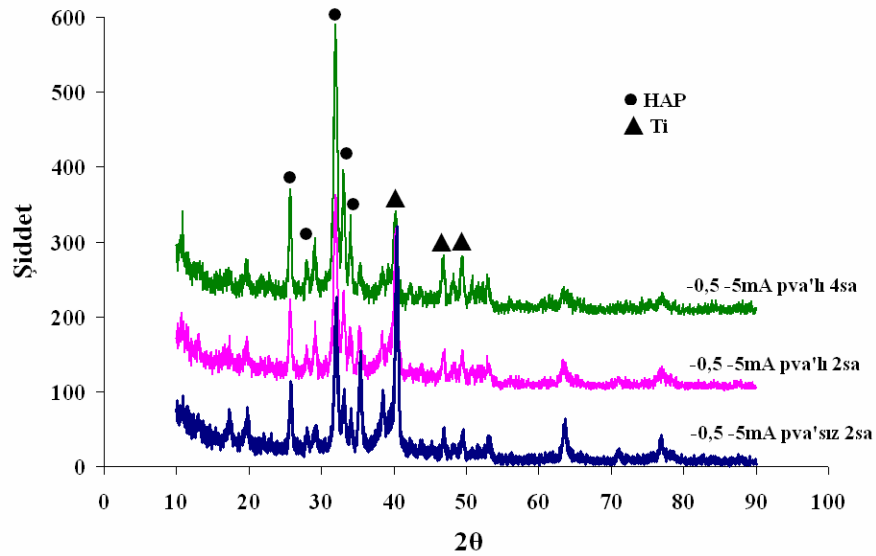
Söz konusu koşullar altında Ti6Al4V altlık üzerine üretilen CaP bileşiğinin SEM görüntüleri Şekil 5.42 de verilmiştir. Daha önce de benzer şekilde elde edilmiş olan bulutumsu yapılar görülmektedir.





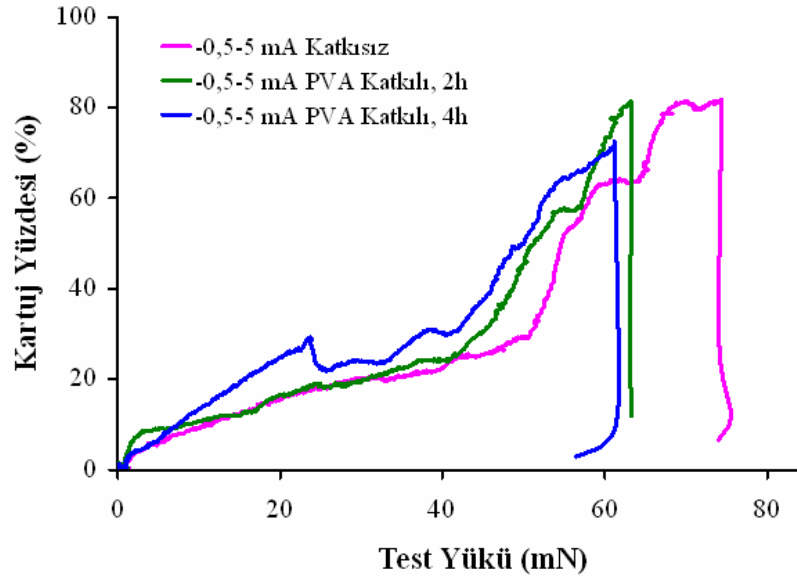
Şekil 5.42 80°C’ deki üçüncü çözeltide Ti6Al4V altlık üzerinde -0,5 ile -5mA/cm² akım yoğunluğu değerleri arasında a) katkısız b) PVA katkılı 7200 saniye c) PVA katkılı 14400 saniye galvanodinamik polarizasyon ile üretilen filmlerin SEM fotoğrafları.

Şekil 5.43 de verilen, Ti6Al4V altlık üzerinde gerçekleştirilen PVA katkılı ve katkısız galvanodinamik testler ile elde edilen kaplamaların XRD analizi sonuçlarına göre üretilen filmin JCPDS 09-432 no’lu kart numarasına sahip HAP fazı olduğu görülmektedir. Bu analizler sonucunda 2θ değerleri 25,879; 31,773; 32,196 ve 32,902 olan HAP fazıyla uyumlu pikler elde edilmiştir (JCPDS 9-432). PVA katkısına bağlı olarak kaplamaların faz yapısında herhangi bir değişim olmamıştır.



Şekil 5.43 80°C’deki üçüncü çözeltide Ti6Al4V altlık üzerinde -0,5 ile -5 mA/cm² arasında 7200 saniye ve 14400 saniye süre ile uygulanan galvanodinamik test sonucu elde edilen kaplamaların XRD analizi.

Elde edilen kaplamaların kazıma testi eğrileri şekil 5.44 de verilmiştir. 80°C’ deki üçüncü çözeltide -0,5 ile -5 mA/cm² akım yoğunlukları arasında katkısız ve 2 saat ve 4 saat boyunca PVA katkılı olarak Ti6Al4V altlık üzerine çöktürülen kaplamalarda elde edilen kazıma testi değerleri sırasıyla 4,3; 6,4 ve 4,5 mN olarak belirlenmiştir. Artan işlem zamanına bağlı olarak kaplama kalınlığının artması sonucu yapışma dayanımı düşüş göstermektedir.



Şekil 5.44 80°C’deki üçüncü çözeltide Ti6Al4V altlık üzerinde -0,5 ile -5 mA/cm² arasında 7200 saniye ve 14400 saniye süre ile uygulanan galvanodinamik polarizasyon sonucu elde edilen kaplamaların kazıma testi eğrileri.

BÖLÜM ALTI

SONUÇLAR

Bu çalışma temelde 2 ana bölümden oluşturulmuştur;

- 1) Düşük sıcaklık-yüksek konsantrasyon çalışmaları
- 2) Yüksek sıcaklık- düşük konsantrasyon çalışmaları.

Düşük sıcaklık yüksek konsantrasyon çalışmalarında potansiyodinamik testler sonucunda elde edilen kritik potansiyelerde potansiyostatik polarizasyon testleri yapılmış ve bunun sonucunda düşük potansiyel kademelerinde film oluşumunun nasıl başlayıp, geliştiği incelenmiş ve diğer çalışmaları da destekleyen sonuçlar elde edilmiştir. Ardından kademeli olarak arttırılan sıcaklık ile beraber potansiyodinamik ve potansiyostatik çalışmalara devam edilmiş artan kaplama süresinin kaplamaların elektrokimyasal ve morfolojik yapısına etkileri incelenmiştir. 37°C Laktaklı Ringer solüsyonu içerisinde yapılan anodik polarizasyon deneyleri sonucunda kaplamaların koruyucu özelliği iyileştirdiği, iyileşmenin artan polarizasyon zamanı ile arttığı tespit edilmiştir. Aynı sıcaklık ve konsantrasyon şartlarında yapılan galvanostatik çalışmalarda akım yoğunluğunun uygulanması ile birlikte çok kısa süreli yüzey aktiflenmesinin ardından film çökeltme işleminin başlamasıyla potansiyel değerlerinde zaman içerisinde artış olduğu görülmüştür. Buna göre meydana gelen filmlerin koruyucu olduğu söylenebilir. Ancak bu bütün yöntemlerle yapılan düşük sıcaklık yüksek konsantrasyon çalışmalarında elde edilen filmlerin faz yapısının brushite olduğu XRD analizlerinden anlaşılmıştır. İstenilen HAP fazını elde etmek amacıyla çözeltinin sıcaklığı arttırma ve konsantrasyonu azaltma çalışmalarına gidilmiştir.

Çalışmanın ikinci bölümü olan yüksek sıcaklık düşük konsantrasyon çalışmalarında yine kademeli olarak arttırılan sıcaklık ile beraber potansiyodinamik ve potansiyostatik çalışmalara devam edilmiş ve bu yöntemlerle altlık üzerinde başarılı sonuçlar elde edilmiş ve bu kaplamaların korozyon direncini arttırdığı bulunurken galvanostatik kaplama çalışmalarında yüzeye yeterince iyi tutunamayan filmler elde edilmiştir. Düşük sıcaklıktaki seyreltik çözeltilerde (II. ve III. çözeltilerde) iletkenliğin zayıf olması nedeniyle kaplamaların yüzeyi örtme özelliği

zayıflamaktadır. Yüksek sıcaklıklardaki seyreltik çözeltilerde elde edilen kaplamalarda kristal yapısının azaldığı ve HAP fazının oluştuğu görülmüştür. Galvanostatik yöntemle elde edilen filmlerin yüzeye tutunabilirliğini arttırmak amacıyla PVA ilavesi yapılmış ve daha başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

Son olarak işlevsel derecelendirilmiş HAP filmi elde etmek amacıyla galvanodinamik yöntemle kaplama çalışmaları yapılmıştır. Ancak bu elde edilen filmlerde de aynı şekilde zayıf tutunma sorunu yaşandığından PVA ilavesiyle bu kaplamaların özellikleri de iyileştirilmeye çalışılmıştır.

KAYNAKLAR

- Antonov, E.N., Bagratashvili, V.N., Popov, V.K., Sobol, E.N., Davies, M.C., Tendler, S.J.B., Robertsand, C.J. ve Howdle S.M. (1997). Atomic force microscopy study of the surface morphology of apatite films deposited by pulsed laser ablation. *Biomaterials*, 18, s. 1043-1049.
- Ayhan, H. (2002). Biyomalzemeler, *Bilim ve Teknik Dergisi*, Temmuz özel sayısı, s.2-11.
- Bajpai, P.K. ve Fuchs, C.M. (1985). Development of a hydroxyapatite bone grout. *Proceedings of the first annual scientific session of the academy of surgical research*. San Antonio, Texas, Hall, C.W. Ed. p. 50-54, Pergamon Pres, New York, NY.
- Bajpai, P.K., (1990). Ceramic amino acid composites for repairing traumatized hard tissues. *Handbook of bioactive ceramics*, vol.II: Ca-P and HA Ceramics.
- Ban, S. ve Maruno, S. (1995). Effect of temperature on electrochemical deposition of calcium phosphate coatings in a simulated body fluid. *Biomaterials*, 16, s. 977-981.
- Ban, S. ve Maruno, S. (1998). Morphology and microstructure of electrochemically deposited calcium phosphates in a modified simulated body fluid, *Biomaterials*, 19, p.1245–1253.
- Bandyopadhyay, A., Bernard, S., Xue, W. ve Bose, S. (2006). Calcium phosphate-based resorbable ceramics: influence of MgO, ZnO, and SiO₂ dopants, *Journal of American Ceramic Society*. 89 (9), p. 2675–2688.

- Bilgili, H. (2002). Kedi ve köpeklerin ekleme yakın ekstremite kemikleri kırıklarında osteosentez amacıyla mini-titanyum plakların kullanımı, *Türk J. Vet Anim. Sci. Tübitak*.
- Billotte, W.G. (2000). Ceramic biomaterials. *The Biomedical Engineering Handbook: Second Edition*. CRC Press LLC.
- Black, J. (1992). Biological Performance of Materials, *Fundamentals of biocompatibility*. 2nd ed. New York: M. Dekker, Inc.
- Boyd, A.R., Burke, G.A., Duffy, H., Cairns, M.L., O'Hare, P. ve Meenan B.J. (2008). Characterisation of calcium phosphate/titanium dioxide hybrid coatings. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 19, s. 485–498.
- Branemark, P.I. (1983). Osseointegration and its experimental background. *Jour. Prosthet. Dent.*,50: 399-410.
- Brown, P.W. (1992). Phase relationships in the ternary system CaO-P₂O₅-H₂O at 25°C, *Journal of American Ceramic Society*. 75, s. 17-22.
- Browne, M. ve Gregson, P.J. (1993). Surface modification of titanium alloy implants, *Biomaterials*, 15, 11, s. 894-898.
- Capello, W.N., D'Antonio, J.A., Finberg, J.R. ve Manley, M.T. (1997). HA-coated total hip femoral components in patients less than fifty years old., *Journal of Bone Joint Surgery*, 79A, 1023-1029.
- Crimp, M., Oppermann, J. ve Doctor, U.U. (2000). In vitro stability predictions for the bone/bioglass and bone/HA interactions. *Bioceramics: Materials and Applications III, Ceramic Transactions*, Volume 110 , 1,2,9.

- Davidson, J.A., Mishra, A.K., Kovacs, P. ve Poggie, R.A. (1994). New surf. hardened, low modul., corros. resist. Ti alloy for total arthroplasty, *Biomedical Materials Engineering*, 4, 231-243.
- Davis, J. R. (2004). Handbook of Materials for Medical Devices (2nd ed.). New York: ASTM STP, 684.
- Dubok, V. A. (2000). Bioceramics-yesterday, today, tomorrow. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 39; s. 381-392.
- Dumelié, N., Benhayoune, H., Rouse-Bertrand, C., Bouthors, S., Perchet, A., Wortham, L., Douglade, J., Laurent-Maquin, D., ve Balossier, G. (2005). Characterization of electrodeposited calcium phosphate coatings by complementary scanning electron microscopy and scanning-transmission electron microscopy associated to X-ray microanalysis. *Thin Solid Films*, 492(1-2), 131-139.
- Edgerton, M. ve Levine, M.J. (1993). Biocompatibility: its future in prosthodontic research. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 69, s. 406-415.
- Eliaz, N. ve Eliyahu, M. (2007). Electrochemical processes of nucleation and growth of hydroxyapatite on titanium supported by real-time electrochemical atomic force microscopy. *Journal of Biomedical Materials Research*, 80A, s. 621-634.
- Fernandez, E., Gil, F.J., Ginebra, M. P., Driessens, F.C.M., Planell, J.A. ve Best, S.M. (1999). Calcium phosphate bone cement for clinical application, Part I: Solution chemistry. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 10, s.169–176.
- Gümüşderelioğlu, M., (2002). Biyomalzemeler. *Bilim ve Teknik Dergisi*, TÜBİTAK, Temmuz özel sayısı.

- Gür, A.K. (2003). *Şekil hafıza özelliğine sahip Ni-Ti alaşımının biyouyumluluğu*, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Semineri, Elazığ.
- Hamadouche, M. ve Sedel, L. (2000). Ceramics in orthopaedics, Reviwe article. *The Journal of Bone & Joint Surgery (Br)*, vol. 82-B: 1095-1096.
- Han, H.M., Phillips, G.J., Mikhalovsky, S.V., FitzGerald, S. ve Lloyd, A.W. (2008). Sonoelectrochemical deposition of calcium phosphates on carbon materials: effect of current density. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 19, s.1787–1791.
- Han, Y., Fu, T., Lu, J. ve Xu, K. (2001) Characterization and stability of hydroxyapatite coatings prepared by an electrodeposition and alkaline-treatment process. *Journal of Biomedical Materials Research*, 54, s. 96–101.
- Han, Y., Xu, K. ve Lu, J. (1999). Morphology and composition of hydroxyapatite coatings prepared by hydrothermal treatment onelectrodeposited brushite coatings. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 10, s. 243–248.
- Hayek, E. ve Newsly, H., (1963). Pentacalciummonohydroxyorthophosphate, *Inorganic Synthesis*, 7, 63.
- Hench, L.L. ve Wilson, J. (1984). Surface active biomaterials. *American Association for the Advancement of Science*, 226, s. 630-636.
- Hench, L.L. (1991). Bioceramics from concept to clinic, *Journal of American Ceramic Society*, 74[7]: 1487- 1510.
- Ishizawa, H. ve Ogino, M. (1995). Formation and characterization of anodic titanium oxide films containing Ca and P. *Journal of Biomedical Materials Research*, 29, s. 65–72.

- Jiang, H. (2001). *Fabrication and characterization of microporous calcium phosphate coatings and in vitro evaluation of chemical stability*, Queen's University, Canada, The Thesis of Master.
- Jonn, B.P. ve Young, K.K. (2000). Metallic biomaterials, *Biomedical Engineering Handbook*, Unit:37.
- Jordan, D.R., Mawn, L.A., Brownstein, S., McEachren, T.M., Gilberg, S.M., Hill, V., Grahovac, S.Z. ve Adenis, J.P. (2000). The bioceramic orbital implant: a new generation of porous implants, *Ophthalmic plastic and reconstructive surgery*, 16, 5, 347-355.
- Kannan, S., Balamurugan, A. ve Rajeswari, S. (2002). Development of calcium phosphate coatings on type 316L SS and their in vitro response. *Trends in Biomaterials of Artificial Organs*, 16(1), s. 8-11.
- Kasemo, B. (1983). Biocompatibility of Ti implants. *Journal of Prosthetic Dentistry*, 6, 832-837.
- Kawashita, M., Itoh, S., Miyamoto, K. ve Takaoka, G.H. (2008). Apatite formation on titanium substrates by electrochemical deposition in metastable calcium phosphate solution. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 19, s.137–142.
- Kim, H.-W., Knowles, J. C., Salih, V. ve Kim, H.-E. (2004). Hydroxyapatite and fluor-hydroxyapatite layered film on titanium processed by a sol–gel route for hard-tissue implants. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Appl Biomater*, 71B, s. 66–76.
- Kuo, M.C. ve Yen, S.K. (2002). The process of electrochemical deposited hydroxyapatite coatings on biomedical titanium at room temperature. *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 20, s. 153-160(8).

- Lausmaa, G.J. ve Kasemo, B. (1990). Surface spectroscopic characterization of Ti implant materials, *Applied Surface Science*, 44, s. 133-146.
- Lee, H.B., Khang, G. ve Lee, J.H. (2000). Polymeric biomaterials, *The Biomedical Engineering Handbook: Second Edition*. CRC Press LLC.
- Lin, S., Legeros, R.Z. ve Legeros J.P. (2003). Adherent octacalciumphosphate coating on titanium alloy using modulated electrochemical deposition method. *Journal of Biomedical Materials Research*, 66A, s. 819–828.
- Liu, D.M., Yang, Q. ve Troczynski, T. (2002). Sol–gel hydroxyapatite coatings on stainless steel substrates. *Biomaterials*, 23, s. 691–698.
- Liu, F., Wang, F., Shimizu, T., Igarashi, K. ve Zhao, L. (2005). Formation of hydroxyapatite on Ti–6Al–4V alloy by micro arc oxidation and hydrothermal treatment. *Surface ve Coatings Technology*, 199, s. 220-224.
- Lu, X., Zhao, Z. ve Leng, Y. (2005). Calcium phosphate crystal growth under controlled atmosphere in electrochemical deposition. *Journal of Crystal Growth*, 284, s. 506-516.
- Mantovani, D. (2000). Shape memory alloys: properties and biomedical applications. *Metals & Materials Society*, pp:36-44 JOM.
- Martin, B. (1999). Bone as a ceramic composite material. *Trans Tech Publications*, 5- 16, Switzerland.
- Mondragón-Cortez, P. ve Vargas-Gutiérrez, G. (2004). Electrophoretic deposition of hydroxyapatite submicron particles at high voltages. *Materials Letters*, 58, s. 1336–1339.

- Mudali, U. K., Sridhar, T. M. ve Raj, B. (2003). *Corrosion of Bio Implants. Sadhana* Vol. 28, Parts 3 ve 4, pp. 601–637.
- Nan, K., Wang, Y., Chen, X., Ning, C., Wang, L. ve Zhao, N. (2005). Application research of plasma-enhanced electrochemical surface ceramic-coating technology on titanium implants. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. 75B, s. 328–333.
- Narayanan, R., Seshadri S.K., Kwon, T.Y. ve Kim K.H. (2007). Electrochemical nano-grained calcium phosphate coatings on Ti–6Al–4V for biomaterial applications. *Scripta Materialia* 56, s. 229–232.
- Niinomi, M. (1998). Mechanical properties of biomedical titanium alloys, *Materials Science and Engineering*, s. 231-236.
- Niinomi, M. (2002). Recently metallic materials for biomedical applications, *Metalurgical and Materials Transactions; Warrendale*, s. 477-486.
- Ogiso, M. (1998). Reassessment of long-term use of dense HA as dental implant:case report, *Journal of Biomedical Materials Research (Applied Biomaterials)*, 43, p. 318-320.
- Oktar, F.N., Göller, G.,Heybeli, N. ve Varol, R. (2002). İnsan dişi kullanılarak gözenekli biyoseramik üretimi, *Deneysel Araştırma*, vol. 13, No. 2, 99–104.
- Ong, J.L, Prince, C.W. ve Lucas, L.C. (1995). Cellular response to well-characterized calcium phosphate coatings and titanium surfaces in vitro. *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 29(2), s. 165-172.
- Ong, J.L., Lucas, L.C., Lacefield, W.R. ve Rigney, E.D. (1992). Structure, solubility and bond strength of thin calcium phosphate coatings produced by ion beam sputter deposition. *Biomaterials*, 13, s. 249-254.

- Park, J.B. ve Kim, Y.K. (2000). Metallic biomaterials, *The Biomedical Engineering Handbook, Second Edition*. CRC Press LLC.
- Pasinli, A. (2004). Biyomedikal uygulamalarda kullanılan biyomalzemeler. *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, Sayı 2004 (4), s. 25-35.
- Ping P., Kumar, S., Voelcker N.H., Szılı E., Smart R.C. ve Griesser H.J. (2006). Thin calcium phosphate coatings on titanium by electrochemical deposition in modified simulated body fluid. *Journal of Biomedical Materials Research*, 76, s. 347-355.
- Piattelli, A., Trisi, P., Passi, P., Piattelli, M. ve Cordioli G.P. (1994). Histochemical and confocal laser scanning microscopy study of the bone-titanium interface: an experimental study in rabbits. *Biomaterials*, 15, 3, 194–200.
- Quanche, B., Chen, C., Wang, D., Ji, Q. ve Lei, T. (2005). Pulsed laser deposition and its current research status in preparing hydroxyapatite thin films. *Applied Surface Science*, 252, s.1538–1544.
- Rakngarm, A. ve Mutoh, Y. (2009). Electrochemical depositions of calcium phosphate film on commercial pure titanium and Ti-6Al-4V in two types of electrolyte at room temperature. *Materials Science and Engineering C* 29, s. 275-283.
- Ratner, B. D., Hoffman, A. S., Schoen, F. J. ve Lemons, J. E. (1996). *Biomaterials Science An Introduction Materials in Medicine*.
- Redepenning, J., Schlessinger, T., Burnham, S., Lippiello, L. ve Miyano, J. (1996). Characterization of electrolytically prepared brushite and hydroxyapatite coatings on orthopedic alloys, *Journal of Biomedical Materials Research*, 30, s.287-294.

- Rößler, S., Sewing, A., Stölzel, M., Born, R., Scharnweber, D., Dard, M. ve Worch, H. (2002). Electrochemically assisted deposition of thin calcium phosphate coatings at near-physiological pH and temperature, *Journal of Biomedical Materials Research*, 64A, s. 655–663.
- Sanden, B., Olerud, C., Petren-Mallmin, M. ve Larsson, S. (2002). Hydroxapatite coating improves fixation of pedicle screws. *The Journal of Bone & Joint Surgery (Br)*, vol. 84-B: 387–391.
- Schaffer, E. ve Kleer, G. (2000). Mechanical behavior of (Ti,Al)N coatings exposed to elevated temperatures and an oxidative environment. *Surface and Coatings Technology*, vol. 133-134, s. 215-219.
- Schlesinger, M. ve Paunovic, M. (2000). *Modern Electroplating* (4th ed.). New York: Wiley.
- Shih, W., Chen, Y., Wang, S., Li, W., Hon, M. ve Wang, M. (2005). Effect of NaOH(aq) treatment on the phase transformation and morphology of calcium phosphate deposited by an electrolytic method, *Journal of Crystal Growth*, 285, 633-641.
- Shih, W.J., Wang, S.H., Li, W.L., Hon, M.H. ve Wang, M.C. (2007). The phase transition of calcium phosphate coatings deposited on a Ti–6Al–4V substrate by an electrolytic method. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 434–435, s. 693-696.
- Shirkhanzadeh, M. (1993). Electrochemical preparation of bioactive calcium phosphate coatings on porous substrates by the periodic pulse technique, *Journal of Materials Science Letters*, 12, s. 16-19.

- Shirkhazadeh, M. (1998). Direct formation of nanophase hydroxyapatite on cathodically polarized electrodes. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 9, s. 67-72.
- Shirkhazadeh, M. (2005). Micro needles coated with porous calcium phosphate ceramics: Effective vehicles for transdermal delivery of solid trehalose. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 16, s. 37-45.
- Silver, F.H. ve Christiansen, D.L. (1999). Biomaterial science and biocompatibility. *Springer*, Lippendent Co. New Jersey/ USA.
- Singh, R.K., Qian, F., Nagabushnam, V., Damodaran, R. ve Moudgil, B.M. (1994). Excimer laser deposition of hydroxyapatite thin films. *Biomaterials*, 15, s. 522-528.
- Spanos, N., Misirlis, D., Kanellopoulou, D., Koutsoukos, P. (2006). Seeded growth of hydroxyapatite in simulated body fluid. *Journal of Materials Science*, 41, s. 1805-1812.
- Sridhar, T.M., Mudali, U.K. ve Subbaiyan, M (2003). Sintering atmosphere and temperature effects on hydroxyapatite coated type 316L stainless steel. *Corrosion Science*, 45, s. 2337–2359.
- Suchanek, W. ve Yoshimura M. (1998). Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants. *Journal of Materials Research*, 13, s. 94-117.
- Sutherland, D.S., Forshaw, P.D., Allen, G.C., Brown, I.T. ve Wiliams, K.R. (1993). Surface analysis of titanium implants. *Biomaterials*, 14, 12, 893-899.
- Taş A.C. (2000). Synthesis of biomimetic Ca-hydroxyapatite powders at 37°C in synhyetic body fluids, *Biomaterials*, 21, s. 1429–1438.

- Taş A.C. (2001). Molten salt synthesis of calcium hydroxyapatite whiskers. *Journal of American Ceramic Society*, 84, 2, 295-300.
- Taş, A.C. (1998). In situ coating of calcium hydroxyapatite on titanium or stainless steel surfaces at 37°C in synthetic body fluids. 4. *Seramik Kongresi, Tebliğler Kitabı*, Cilt 2, s. 661–667, Eskişehir.
- Taş, A.C. (2000). Combustion synthesis of calcium phosphate bioceramic powders, *Journal of the European Ceramic Society*, 20, 2389–2394.
- Tirrell, M. ve Kokkoli, E., (2001). The role of surface science in bioengineer materials, *Surface Science*, vol 500, s. 61-83.
- Tsui, Y.C., Doyle, C. ve Clyne T.W. (1998). Plasma sprayed hydroxyapatite coatings on titanium substrates, Part 1: mechanical properties and residual stress levels. *Biomaterials*, 19, s. 2015-2029.
- Tweden, K.S., Maze, G.I., McGee, T.D., Runyon, C. L. ve Niyo, Y. (1999). Evaluation of the tissue response of organic, metallic, ceramic and osteoceramic tooth roots. *Trans Tech Publications*, 17-36, Switzerland.
- Van Noort, R., (1987). Titanium: the implant mater. of today. *Journal of Materials Science*, 22, s. 3801-3811.
- Wang, C., Ma, J., Cheng, W. ve Zhang, R. (2002). Thick hydroxyapatite coatings by electrophoretic deposition. *Materials Letters*, 57, s. 99–105.
- Wang, J., Layrolle, P., Stigter, M. ve de Groot, K. (2004). Biomimetic and electrolytic calcium phosphate coatings on titanium alloy: physicochemical characteristics and cell attachment. *Biomaterials* 25, s. 583-592.

- Wang, S.H., Shih, W.J., Li, W.L., Hon, M.H. ve Wang, M.C. (2005). Morphology of calcium phosphate coatings deposited on a Ti-6Al-4V substrate by an electrolytic method under 80 torr. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 25, s. 3287-3292.
- Weng, W. ve Baptista, J.L. (1997). A new synthesis of hydroxyapatite, *Jour. of the European Ceramic Society*, 17, 1151–1156.
- Weng, W., Zhang, S., Cheng, K., Qu, H., Du, P., Shen, G., Yuan, J. ve Han, G. (2003). Sol–gel preparation of bioactive apatite films. *Surface and Coatings Technology*, 167, s. 292–296.
- Williams, D.F. (1982). *Biocompatibility in Clinical Practice*, Boca Raton, F.L.: CRC Press.
- Williams, D.F. (1991). Materials for surgical implants. *Metals and Materials*, 1, s. 24-29.
- Wintermantel, E., Mayer, J., Blum, J., Eckert, K. L., Lüscher, P. ve Mathey, M. (1996). Tissue engineering scaffolds using superstructures, *Biomaterials*, 17, 83-91.
- Wise, D.L. (2000). *Biomaterials and Bioengineering Handbook*, Cambridge Scientific, inc. Belmont, Massachusetts.
- Yamamuro, T., Hench, L.L., ve Wilson-Hench, J. (1990), s. 255–270, CRC Press, Bato Raton, FL.
- Yankee, S.J., Pletka, B.J., Luckey, H.A. ve Johnson, W.A. (1990). Thermal spray research and applications. *Proceedings of The Third National Thermal Spray Conference* (Long Beach, CA, USA), 1990.

- Ye, W. ve Wang, X.X. (2007). Ribbon-like and rod-like hydroxyapatite crystals deposited on titanium surface with electrochemical method. *Materials Letters*, vol. 61 (19-20), s. 4062-4065.
- Yetkin, H. (2001). Ortopedi ve travmatolojide biyomateryaller. *8th Biomedical Science and Technology Symposium (BIOMED8)*, IL02, METU Ankara/TURKEY.
- Yip, C.S., Khor K.A., Loh, N.L. ve Cheang P. (1997). Thermal spraying of Ti-6Al-4V/hydroxyapatite composites coatings: powder processing and post-spray treatment. *Journal of Materials Processing Techniques*, 65(1-3), s. 73-79.
- Zhang, J. M., Lin, C. J., Feng, Z. D., ve Tian, Z. W. (1998). Mechanistic studies of electrodeposition for bioceramic coatings of calcium phosphates by an in situ pH-microsensor technique. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 452, 235-240.
- Zhang, J.M., Lin, C.J., Feng, Z.D. ve Tian, Z.W. (1998). Hydroxyapatite/metal composite coatings prepared by multi-step electrodeposition method. *Journal of Materials Science Letters*, 17, s. 1077-1079.