

**DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Co BAZLI İMPLANT MALZEMELER ÜZERİNE  
HAP FİLMLEİNİN ÜRETİLMESİ VE FİZİKSEL  
VE MEKANİKSEL ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ**

**Pınar KÖYMEN ÇAĞAR**

**Temmuz, 2009**

**İZMİR**

**Co BAZLI İMPLANT MALZEMELER ÜZERİNE  
HAP FİMLERİNİN ÜRETİLMESİ VE FİZİKSEL  
VE MEKANİKSEL ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ**

**Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Metalurji ve Malzeme**

**Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Pınar KÖYMEN ÇAĞAR**

**Temmuz, 2009**

**İZMİR**

## YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

**PINAR KÖYMEN ÇAĞAR** tarafından **PROF. DR. AHMET ÇAKIR** yönetiminde hazırlanan “**Co BAZLI İMPLANT MALZEMELER ÜZERİNE HAP FİMLERİNİN ÜRETİLMESİ VE FİZİKSEL VE MEKANİKSEL ÖZELLERİNİN İNCELENMESİ**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

.....  
Prof. Dr. Ahmet ÇAKIR  
\_\_\_\_\_

Danışman

.....  
\_\_\_\_\_  
Jüri Üyesi

.....  
\_\_\_\_\_  
Jüri Üyesi

\_\_\_\_\_  
Prof.Dr. Cahit HELVACI

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

## TEŞEKKÜR

106M316 no'lu proje kapsamında ‘‘Co bazlı implant malzemeler üzerine hap filmlerinin üretilmesi ve fiziksel ve mekaniksel özelliklerinin incelenmesi’’ konulu tezime sağladıkları finansal desteklerinden dolayı TÜBİTAK’a ve tezimin hazırlanmasında destek olan sayın hocalarım Prof. Dr. Ahmet Çakır, Yrd. Doç. Dr. Uğur Malayoğlu, Dr. Funda Ak Azem’e ve çalışma arkadaşlarım Hakan Tansuğ ile Güler Ungan’a teőekkürlerimi sunarım.

Ayrıca; tüm yaşamımda olduğu gibi bilimsel çalışmalarımda da desteklerini esirgemeyen, çalışmalarım için özveride bulunan, bana duydukları saygıyı, sevgiyi, güveni ve inancı daima hissettirerek beni güçlendiren ve mutlu kılan en değerli varlığım AİLEME sonsuz teőekkürler.

Pınar KÖYMEN AĞAR

# Co BAZLI İMPLANT MALZEMELER ÜZERİNE HAP FİMLERİNİN ÜRETİLMESİ VE FİZİKSEL VE MEKANİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

## ÖZ

Metalik biyomalzemeler, ortopedik protezlerin üretiminde geniş kullanım alanına sahiptir. Birçok diş protezi ve ortopedik protezler; Ti alaşımları, Co-Cr alaşımları ve östenitik paslanmaz çelik gibi mekanik olarak güçlü ve biyo inert metalik malzemelerden yapılmaktadır. Bunlar; yüksek mukavemetleri, biyouyumlulukları ve korozyon dayanımları nedeniyle ortopedik ve diş implantları olarak kullanılırlar. Co esaslı alaşımlar, yüzeylerinde oluşan pasif krom oksit tabakası sayesinde korozyon direncine sahiptir. Metalik biyomalzemeler biyouyumlu olmasına rağmen biyoaktif olmadıkları için kemik dokularına iyi yapışma, bütünleşme özelliği göstermez. Kemikle mekanik bütünleşmenin, sabitlenmenin sağlanması için, metaller biyoaktif seramiklerle kaplanmalıdır.

Kalsiyum fosfat (CaP) esaslı seramikler biyomalzeme olarak implant malzeme yüzeylerinin kaplanmasında kullanılır. Kemiklere tutunma özelliği ile bilinirler fakat mekanik dirençleri yeterli değildir. CaP bileşiklerinden biri olan hidroksiapatit [(HAP),  $Ca_{10}(PO_4)(OH)_2$ ] kemik ve diş gibi vücudun doğal sert dokularındaki biyolojik apatite olan kimyasal ve yapısal benzerliği nedeniyle kullanılmaktadır. Metalik implantlar korozyon direncini, biyouyumunu, biyoaktifliğini arttırmak ve osseointegrasyon sağlamak için ince HAP tabakası ile kaplanabilir. Böylece kemik büyümesi ve hızlı bütünleşme sağlanır. Sentetik HAP kemikteki apatite benzerliği nedeniyle medikal alanda birçok şekilde kullanılır. HAP kaplamanın farklı yöntemleri vardır. Bunların arasında elektrokimyasal yöntem; kolay uygulanışı, düşük proses sıcaklığı, karmaşık şekiller üzerine uniform kaplama yapabilme özelliği ve kaplama kalınlığının kolayca kontrol edilebilmesi nedeniyle ilgi çeker.

Bu çalışmada CoCrMo esaslı implant yüzeylerinin elektrokimyasal çöktürme yöntemiyle HAP tabakası ile kaplanması ve bu kaplamaların fiziksel ve mekaniksel özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. HAP ve CaP tabakalarının karakterizasyonu; taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılım spektrometresi (EDS), X-ışınları difraktometresi (XRD), görüntü analiz sistemi optik mikroskop ve FTIR ile gerçekleştirilmiştir.

**Anahtar sözcükler:** Hidroksiapatit, elektrokimyasal çöktürme, fiziksel ve mekaniksel özellikler

# PRODUCTION OF HAP FILMS ON Co BASED IMPLANT MATERIALS AND THEIR PHYSICAL AND MECHANICAL CHARACTERIZATION

## ABSTRACT

Metallic materials have found wide application as biomaterials for manufacturing orthopedic prostheses. Most dental and orthopedic implants are made of mechanically strong and bioinert metallic alloys such as titanium alloys, cobalt-chromium alloys and austenitic stainless steels. They are widely used as orthopedic and dental implant materials due to their high strength, good biocompatibility and corrosion durability. The cobalt-based alloys have good corrosion resistance, due in part to the chromium oxide passive film that is formed on the alloy surface. Although metals are biotolerable, they do not adhere to bone tissues and these materials are not bioactive and need to be fixed to bone by mechanical interlocking. Because of this; biotolerable metals can be coated with bioactive ceramics.

Calcium phosphate-based ceramics are known to chemically bind to bone tissues, but their mechanical resistances are not enough. A thin layer of hydroxyapatite [(HAP),  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)(\text{OH})_2$ ] has been accepted as a bioactive coating to enhance the corrosion resistance of metallic implants. Furthermore, coating layer enhances bone growth and promotes rapid fixation. Synthetic Hydroxyapatite (HA) has been used in various forms in the medical field due to its similarity to bone apatite. There are different kinds of methods to produce HAP coatings. Among these electrochemical method used to deposit calcium phosphate coatings on metal substrates is an attractive process because of easy application, low process temperature, ability to deposit uniform coatings on bodies of complex shape and easy control of deposit thickness.

The aim of this study is to form hydroxyapatite coatings on CoCrMo alloys by electrochemical deposition and investigate the physical and mechanical properties of these coatings. The HAP and CaP deposits were characterized using; scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-Ray microanalysis (EDS), X-ray diffraction (XRD), optical microscope and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).

**Keywords:** Hydroxyapatite, electrochemical deposition, physical and mechanical properties.

## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ.....	iv
ABSTRACT.....	v
<b>BÖLÜM BİR – GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>BÖLÜM İKİ – BİYOMALZEMELER.....</b>	<b>10</b>
2.1 Biyomalzemeler ile İlgili Genel Bilgiler.....	10
2.2 Ortopedik Uygulamalarda Kullanılan Biyomalzeme Türleri.....	16
2.2.1 Metaller ve Alaşımları.....	17
2.2.1.1 Ti ve Ti Esaslı İmplant Alaşımları.....	21
2.2.1.2 Paslanmaz Çelik İmplant Alaşımları.....	22
2.2.1.3 Co-Cr Esaslı Alaşımlar.....	24
2.2.2 Seramikler.....	30
2.2.3 Polimerler.....	35
2.2.4 Kompozitler.....	38
<b>BÖLÜM ÜÇ – HİDROKSİAPATİT.....</b>	<b>39</b>
<b>BÖLÜM DÖRT – DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>46</b>
4.1 Çalışmanın Amacı.....	46
4.2. Numune Hazırlama.....	49
4.3. Elektrolit (Çözelti) Hazırlama.....	50
4.4. Elektrokimyasal Hücre.....	52
4.5 Potansiyodinamik Katodik Polarizasyon.....	55
4.5.1 37°C’deki Orijinal Çözeltide Potansiyodinamik Polarizasyon.....	56

4.5.2 50°C’deki Orijinal Çözeltide Potansiyodinamik Polarizasyon.....	56
4.5.3 37 ve 50°C’lerdeki I. Çözeltide Potansiyodinamik Polarizasyon.....	57
4.5.4 60,70, 80, 90°C’lerdeki II. Çözeltide Potansiyodinamik Polarizasyon ...	57
4.5.5 60,70, 80, 90°C’lerdeki III. Çözeltide Potansiyodinamik Polarizasyon..	57
4.6. Potansiyostatik Polarizasyon.....	58
4.6.1 37°C’deki Orijinal Çözeltide 30, 60 ve 120 Dakika Potansiyostatik Polarizasyon.....	59
4.6.2 80°C’deki II. ve III. Çözeltide Potansiyostatik Polarizasyon .....	59
4.6.2.1 CoCrMo Altlık Üzerine 80°C’deki II. ve III. Çözeltide, Potansiyodinamik ve Potansiyostatik Yöntemle Çökeltile Kaplamaların Anodik Polarizasyonu.....	60
4.7. Galvanostatik Polarizasyon.....	60
4.7.1 37 ve 50°C’lerdeki Orijinal, I., II. ve III. Çözeltilerde 0,5 ve 1mA/cm <sup>2</sup> Akım Yoğunluklarında Galvanostatik Polarizasyon .....	60
4.7.1.1 37 ve 50°C’deki Orijinal ve I. Çözeltide Galvanostatik Polarizasyon.....	61
4.7.1.2 37 ve 50°C’deki II. ve III. Çözeltide Galvanostatik Polarizasyon..	62
4.7.2 60, 70, 80 ve 90°C’lerdeki II. ve III. Çözeltide -0,5 , -1 ve -2,5mA/cm <sup>2</sup> Akım Yoğunluklarında 120 Dakika Galvanostatik Polarizasyon.....	62
4.7.2.1 60, 70, 80 ve 90°C’lerdeki II no’lu Çözeltide Galvanostatik Polarizasyon.....	63
4.7.2.2 60, 70, 80 ve 90°C’lerdeki III no’lu Çözeltide Galvanostatik Polarizasyon.....	63
4.7.2.3. 80°C’deki II. ve III. Çözeltide -0,5 , -1 ve -2,5 mA/cm <sup>2</sup> Akım Yoğunluklarında Elde Edilen Kaplamaların Anodik Polarizasyonu.....	63
4.8. Galvanodinamik Polarizasyon.....	64
<b>BÖLÜM BEŞ – SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>65</b>



5.1 Potansiyodinamik Katodik Polarizasyon Testlerinin Sonuçları.....	65
5.1.1 37°C’deki Orijinal Çözeltide Potansiyodinamik Polarizasyon Sonuçları.....	65
5.1.2 50°C’deki Orijinal Çözeltide Potansiyodinamik Polarizasyon Sonuçları.....	68
5.1.3 37 ve 50°C’deki I. Çözeltide Potansiyodinamik Polarizasyon Sonuçları.....	69
5.1.4 60, 70, 80 ve 90°C’lerdeki II. Çözeltide Potansiyodinamik Polarizasyon Sonuçları.....	70
5.1.5 60, 70, 80 ve 90°C’lerdeki III. Çözeltide Potansiyodinamik Polarizasyon Sonuçları.....	73
5.2 Potansiyostatik Polarizasyon Testlerinin Sonuçları.....	76
5.2.1 37°C’deki Orijinal Çözeltide 30, 60 ve 120 Dakika Potansiyostatik Polarizasyon Sonuçları.....	76
5.2.1.1 CoCrMo Altlık Üzerine 37°C’deki Orijinal Çözeltide 30, 60 ve 120 Dakika Potansiyostatik Polarizasyonla Üretilen Kaplamaların Anodik Polarizasyonu.....	77
5.2.2 80°C’de II. ve III. Çözeltilerde Kritik B Potansiyelinde 120 Dakika Potansiyostatik Polarizasyon Sonuçları.....	79
5.2.2.1 CoCrMo Altlık Üzerine 80°C’deki II. ve III. Çözeltide, Potansiyodinamik ve Potansiyostatik Yöntemle Çökeltile Kaplamaların Anodik Polarizasyonu.....	84
5.3 Galvanostatik Polarizasyon Testlerinin Sonuçları.....	87
5.3.1 37 ve 50°C’lerdeki Orijinal, I., II. ve III. Çözeltide -0,5 ve -1mA/cm <sup>2</sup> Akım Yoğunluklarında Sırasıyla 100 ve 50 Dakika Galvanostatik Polarizasyon Sonuçları.....	87
5.3.1.1 37 ve 50°C’lerdeki Orijinal ve I. Çözeltide Galvanostatik Polarizasyon Sonuçları .....	87
5.3.1.2 37 ve 50°C’lerdeki II. ve III. Çözeltide Galvanostatik Polarizasyon Sonuçları.....	90

5.3.2 60, 70, 80 ve 90°C'lerdeki II. ve III. Çözeltide, -0,5 , -1 ve -2,5mA/cm <sup>2</sup> Akım Yoğunluklarında 120 Dakika Galvanostatik Polarizasyon Sonuçları ....	93
5.3.2.1 60, 70, 80 ve 90°C'lerdeki II. Çözeltide, -0,5 , -1 ve -2,5mA/cm <sup>2</sup> Akım Yoğunluklarında Galvanostatik Polarizasyon Sonuçları .....	94
5.3.2.2 60, 70, 80 ve 90°C'lerdeki III. Çözeltide, -0,5 , -1 ve -2,5mA/cm <sup>2</sup> Akım Yoğunluklarında Galvanostatik Polarizasyon Sonuçları.....	101
5.3.2.3 80°C'deki II. ve III. Çözeltide -0,5 , -1 ve -2,5mA/cm <sup>2</sup> Akım Yoğunluklarında Üretilen Kaplamaların Anodik Polarizasyonu.....	108
5.4 Galvanodinamik Polarizasyon Sonuçları.....	111
<b>BÖLÜM ALTI – SONUÇ.....</b>	<b>115</b>
<b>REFERANSLAR.....</b>	<b>119</b>

## BÖLÜM BİR

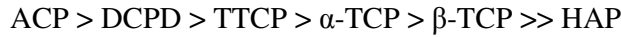
### GİRİŞ

Biyomalzemeler; vücuda uygulandığında çevresindeki doku ile uyum gösterir ve dokularda pıhtılaşma, iltihaplanma ve benzeri istenmeyen tepkilere neden olmazlar (Wintermantel, 1996). Doğumdan itibaren mevcut olmayan veya zarar gören sert veya yumuşak dokuların değiştirilmesi veya onarılması ve böylece hasarlı bölgedeki işlevlerin tekrar kazanılması ve telafisi amacıyla vücuda yerleştirilirler. Vücut sıvısıyla temas halindedirler. Vücut ortamında korozyona, artık gerilmelere, kullanım sırasında oluşan gerilmelere, ısıl değişimlere ve implantasyon sırasında malzeme yüzeyine uygulanan işlemlere dayanıklı olmalıdırlar. Bazı biyomalzemeler vücutta enfeksiyona, ağrıya, hareket kaybına ve hatta iyon salınımı nedeniyle kansere sebep olabilir. Bu dezavantajların ortadan kaldırılması için çalışmalar devam etmektedir. Seramikler, plastikler, metaller ve kompozitler olmak üzere çeşitli biyomalzeme türleri vardır. Yüksek mekanik mukavemetinden, şekillendirilebilir oluşundan, korozyon dayanımından ve biyouyumluluğundan dolayı sert dokuların tedavisinde ya da implantasyonunda metalik biyomalzemeler kullanılır (Saklakoğlu, 2003). Bunlar; Ti ve Ti esaslı alaşımlar, Co esaslı alaşımları, 316L paslanmaz çelik, Mg esaslı alaşımlar, altın ve tantaldır. Eklem protezi, kemik yenileme malzemesi, diş implantı olarak kullanılabilirler. Biyomalzeme olarak kullanılan implant kalitesinde Co esaslı alaşımlar ASTM standartlarına göre;

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

Co esaslı implant alaşımı iyi aşınma direncine, vücut sıvısı içinde iyi korozyon direncine, implant gövdesinin ihtiyaç duyduğu yüksek yorulma direncine sahiptir. Fakat sünekliği düşüktür. Kalça protezi, yapay eklem veya diş implantı olarak kullanılırlar. Kalça protezi için kullanılan Co esaslı, döküm yoluyla üretilmiş alaşımın standardı ASTM F75'dir. Co esaslı implantlar ilk olarak 1940 senesinde insan vücudunda kullanılmıştır (Williams, 1981; Crook, 1987). Son zamanlarda

medikal uygulamalarda plastik ve kompozit malzemeler, Co alaşımı kullanımını ikinci plana atsa da plastiğin aşınma eğilimi metalden daha fazla olduğu için Co alaşımı kullanımı devam etmektedir. Metalik biyomalzemelerin vücuda uyumunu, kemikle bütünleşme özelliğini arttırmak ve korozyon dayanımını geliştirmek için üzeri CaP esaslı seramik malzeme ile kaplanmalıdır. CaP esaslı biyoseramikler biyoaktif seramikler olduğu için kemik ile bağlanma özelliği yüksektir. Bu bileşiklerin yapısı, kalsiyum ve fosfat atomlarının çoklu oksitleri şeklindedir. Bazı CaP bileşikleri Tablo 1.1’de verilmiştir. Kalsiyum fosfat esaslı biyoseramikler, tıpta ve dişçilikte uzun yıllardan beri kullanılmaktadır. Sert dokuların onarılmasında tek başlarına değil, kaplama olarak kullanılmalarının sebebi, düşük mekanik mukavemetleridir. Bu malzemeler, ortopedik kaplamalar ve diş implantlarında, yüz kemiklerinde, kulak kemiklerinde, kalça ve diz protezlerinde “kemik tozu” olarak kullanılmaktadır. Kalsiyum fosfat seramikler genellikle 1000- 1500°C’de sinterlenir ve istenilen geometride sıkıştırılır. Tüm kalsiyum fosfat seramikleri, değişen hızlarda biyolojik olarak bozunurlar. Bunun sebebi, tane sınırlarına yapılan kimyasal atak, bölgesel pH düşüşü ve biyolojik faktörlerdir. En yavaş bozunan bileşik HAP olmak üzere, bozunma (çözünme) hızları aşağıdaki gibidir;



Biyolojik bozunma hızı; yüzey alanının artması (toz > gözenekli katı > yoğun katı), kristalinitenin düşmesi, kristal hatalarının azalması, kristal ve tane boyutunun azalması ve HAP bileşeni içindeki  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ve  $\text{Sr}^{2+}$  iyonlarının artması ile artar (Davis, 2004). HAP, pH=4,2’nin üzerindeki ortamlarda kararlıdır. Normal fizyolojik koşullarda vücut sıvısının pH’ı; 7,2’dir. Doku hasarı olan bölgelerde ise pH=5,5’e düşer. Bu iki koşulda da HAP kararlıdır. pH=4,2’nin altındaki pH’larda DCPD kararlıdır. DCPD ve OCP aynı zamanda, HAP’ın öncü bileşiğidir, belli koşullar altında HAP’a dönüşürler (Johnson ve Nancollas, 1992; Roop ve Wang, 2001). DCPD’nin HAP’a dönüşümü kimyasal yöntem (Yong ve diğer., 2001), ısı işlem (Yong ve diğer., 1999) ve hidrotermal yöntem (Liu ve diğer., 2006) ile gerçekleşir.

Tablo 1.1 Kalsiyumfosfat bileşikleri (Hanna, 2003)

Kimyasal Ad	Kısaltma	Kimyasal Formül	Faz	Ca/P Oranı
Amorf kalsiyum fosfat	ACP	-	-	-
Dikalsiyum fosfat	DCP	CaHPO <sub>4</sub>	Monetite	1.00
Dikalsiyum fosfat dihidrat	DCPD	CaHPO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	Brushite	1.00
Oktakalsiyum fosfat	OCP	Ca <sub>8</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> .5H <sub>2</sub> O		<1.5
Trikalsiyum fosfat	α-TCP	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		1.50
Trikalsiyum fosfat	β-TCP	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Whitlockite	1.50
Hidroksiapatit	HAP	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>	Hydroxyapatite	1.67
Tetrakalsiyum fosfat monoksit	TTCP	Ca <sub>4</sub> O(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Hilgenstockite	2.00

Hidroksiapatit [Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>]; doğal kemik yapısına en yakın özelliğe sahip olan CaP bileşimidir. Bu nedenle kaplama malzemesi olarak kullanımı yaygındır. Plazma sprej (Tsui ve diğer., 1991), biyomimetik yöntem (Wang ve diğer., 2004; Jonasova ve diğer., 2004), elektrokimyasal çöktürme, kimyasal buhar çöktürme (CVD), fiziksel buhar çöktürme (PVD), Sol-jel (Liu ve diğer., 2002), elektroforetik çöktürme (Wang ve diğer., 2002; Mondrago'n-Cortez ve Vargas Gutierrez, 2004), yüksek hızda oksijen yakıt sprej (HVOF) (Haman ve diğer., 1995), KrF excimer lazer ablasyon, iyon saçınımı (Ong, 1992; Ong 1995), blast kaplama gibi, metalik altlık üzerine çeşitli HAP kaplama yöntemleri vardır. Literatürde en çok kullanılan kaplama yöntemi plazma sprejdir. Fakat plazma sprej ile kaplama yapmak için uygulanan yüksek sıcaklıklar, hem maliyeti arttırmakta hem de kaplanan CaP bileşiminin yapısını bozabilmektedir. Son yıllarda metalik yüzeylerin üzerine CaP bileşiklerini kaplamak için elektrokimyasal çöktürme yöntemi tercih edilmektedir. Çünkü bu yöntemde;

- HAP yapısının bozulacağı yüksek sıcaklıklara çıkmaya gerek yoktur.
- İstenen CaP bileşimini elde etmek için kontrol edilebilecek işlem parametresi sayısı çoktur
- Maliyeti düşüktür
- Kolay uygulanabilir
- Karmaşık şekilli altlıkların üzerine eş kalınlıkta, homojen kaplama çöktürülebilir
- Kaplama kalınlığını kontrol etmek kolaydır (Özkan, 2006; Seiji ve Shiego, 1998).

Bizim çalışmamızda olduğu gibi bazı bilimsel makalelerde de metalik biyomalzeme üzerine elektrokimyasal yöntemlerle HAP kaplama elde edilmiştir. Kalsiyum ve fosfat iyonlarını içeren kimyasallar saf su içerisinde çözündürülür ve bu çözeltiye metalik implant malzeme daldırılıp akım veya potansiyel uygulanarak metal altlık üzerine CaP tabakasının elektroçökeltimesi gerçekleştirilir. Bu şekilde elde edilen CaP kaplamaların homojen yapıya ve altlığa iyi tutunma özelliğine sahip olduğu Shirkhazadeh (1995) tarafından ortaya konulmuştur. Ayrıca bu yöntem, gözenekli yüzeylerin üzerine gözenekleri tıkamadan, eş kalınlıklı kaplama üretimi yapmayı sağlar. Böylece kemik dokusunun kaplamaya doğru büyüme oranı artırılmış olur ve metal iyonlarının kalsifikasyona sebep olan inhibitörler şeklinde davranması önlenmiş olur (Shirkhazadeh, 1998). N. Dumelie ve arkadaşları Ti6Al4V alaşımı implant üzerine 60°C'deki 0,042 M  $\text{Ca}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ve 0,125 M  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  sulu çözeltisi içinde  $5\text{mA}/\text{cm}^2$  akım yoğunluğunda 20 dakika boyunca galvanostatik polarizasyon yöntemiyle iğnemsiz ve küresel yapıda CaP kaplamışlar ve ardından 200°C'de 1 saat tavlamışlardır. Üretilen filmde kalsiyumca fakir HAP ve  $\text{CaCO}_3$  olduğunu XRD analizi ile tespit etmişlerdir. Ardından, 1,5ml Dubelco çözeltisi (DMEM) ve %10 dana serumu (FCS) ile %0,5 antibiyotik içeren 37°C'deki çözeltide 1, 7, 14, 21 gün bekletmişler ve çözünme özelliğini incelemişlerdir. DMEM içinde bekletilen kaplamanın Ca/P oranının artıp kararlı HAP'ın oranına yaklaştığını ve morfolojinin değişip küçük kristallerin ortaya çıktığını göstermişlerdir (Dumelie ve diğer., 2008). L. Y. Huang ve arkadaşları 0,168 M  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ve 0,1 M  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  içeren 25- 65°C arasındaki farklı sıcaklıklardaki sulu çözeltiler içinde

TiAlV altlık üzerine 1- 3 saat boyunca 1- 10V potansiyel uygulayarak, potansiyostatik polarizasyon ile DCPD kaplamışlardır. Uygulanan parametrelerin değişmesiyle gözenekliliğin ve kristal boyutunun değiştiğini gözlemlemişlerdir. Elektrokimyasal işlemde sonra numuneler, 110- 200°C arasındaki farklı sıcaklıklardaki otoklav fırın içinde 8 saat boyunca hidrotermal işleme maruz bırakılarak plaka şeklindeki DCPD'nin gözenekli ve iğnemsî kristallerden oluşan HAP'a dönüşümünü sağlamışlardır. İşlem süresi ve sıcaklığı arttıkça kaplamadaki HAP oranının arttığını ortaya koymuşlardır. (Huang ve diğer., 2000). Bir diğer çalışmada Kuroda ve arkadaşları 3 mmol dm<sup>-3</sup> Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ve 7 mmol dm<sup>-3</sup> CaCl<sub>2</sub> çözeltisi içinde Ti esaslı implant üzerine elektrokimyasal yöntemle hidroksiapatit kaplamışlardır. pH'ı 4- 8 arasında tutmak için NaOH eklemişlerdir. Sonuç olarak pH= 4 iken Dikalsiyumfosfat anhidrus (DCPA), pH=5 iken DCPA+HAP, pH>6 iken HAP elde etmişlerdir. Çökelen fazın değişiminin çözelti pH'ına ve iyon konsantrasyonuna bağlı olduğunu belirtmişlerdir. (Kuroda ve diğer., 2001). M. Manso ve arkadaşları 0,4 M CaAc<sub>2</sub> ile 0,78 M HAc ve 0,24 M Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile 0,8 M NaOH'den oluşan 70°C'deki pH'ı 9,1 olan iki farklı çözelti içinde Ti esaslı implant üzerine 1 saat boyunca 2- 4V gibi farklı potansiyellerde potansiyostatik polarizasyon uygulamışlardır. Kaplanan numuneleri 100°C'de havada kurutmuş veya 900°C'de sinterlemiş ve HAP filmi elde etmişlerdir (Manso ve diğer., 2000). J. M. Zhang ve arkadaşları çok basamaklı elektrokimyasal çöktürme yöntemi ile Ti6Al4V altlık üzerine 60°C'deki 0,084 M Ca(NO<sub>3</sub>) ve 0,05 M NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> çözeltisi içinde 0,6 ve 1,4 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluklarında CaP bileşiği kaplamışlardır. Seyreltik amonyak ilavesi ile çözelti pH'ını 4,6'ya ayarlamışlardır. Daha sonra, kaplanan numuneyi, 60°C'deki 0,1M NaOH içinde 2 dakika bekletmişlerdir. Ardından, oda sıcaklığındaki, pH=5,2 olan 0,5M CoSO<sub>4</sub> ve 0,5M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> çözeltisi içinde -0,86 ve -0,9 V potansiyel uygulayarak potansiyostatik yöntemle Co kaplamışlardır. Numuneyi saf su ile çalkalayıp 110°C'de 2 saat bekletmişlerdir. Bu şekilde HAP - metal kompozit kaplama üretmişlerdir (Zhang ve diğer., 1998). J. H. Park ve arkadaşları 60°C'deki modifiye simüle edilmiş vücut sıvısı (SBF) kullanmışlar ve çözelti pH'ını 7,4'e çekebilmek için SBF'ye tris-hidroksimetilaminometan [(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub>] ve 1M hidroklorik asit (HCl) iave etmişlerdir. Bu çözelti içinde Ti altlık üzerine 1 saat boyunca -1,5, -2 ve -2,5V potansiyel uygulayarak potansiyostatik polarizasyon

yöntemi ile CaP tabakası kaplamışlardır. -1,5V'ta, -2V'ta ve -2,5V'ta kaplanan filmlerin DCPD olduğunu, yine -1,5V'ta, -2V'ta ve -2,5V'ta kaplanıp 5 gün SBF'de bekletilen filmlerde DCPD, OCP ve HAP'ın bir arada bulunduğunu göstermişlerdir. Morfolojiye iğnemsî kristallerin birleşmesinden oluşan granülerin hakim olduğunu ve potansiyel arttıkça granül boyutlarının da arttığını ortaya koymuşlardır (Park ve diğer., 2006). Chen ve arkadaşları Ti altlık üzerine pulse elektroçöktelme yöntemi ile HAP kaplamışlardır.  $\text{CaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  içeren çözelti kullanmışlar ve çözelti pH'ını 5,5'e ayarlamak için NaOH veya HCl ilave etmişlerdir.  $\text{H}_2\text{O}_2$  içeren çözeltide gözenekli, ağsı yapının,  $\text{H}_2\text{O}_2$  içermeyen çözeltide ise plaka şeklinde yapının ortaya çıktığını göstermişlerdir. Hem potansiyostatik hem de pulse yöntemiyle üretilen filmlerin maksimum şiddetli piki  $2\theta = 25^\circ$ 'te çıkan HAP bileşiği olduğunu belirtmişlerdir. Duty cycle'ı 5/7 olan filmin, 5/8'e göre daha kompakt yapıda olduğunu göstermişlerdir (Chen ve diğer., 2007). Eliaz ve arkadaşları farklı sıcaklıklardaki 0.61 mM  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  ve 0.36 mM  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  çözeltisi içinde Ti altlık üzerine potansiyostatik polarizasyon yöntemi uygulayarak farklı potansiyellerde plaka biçiminde kristallere sahip HAP bileşiği üretmişler ve HAP oluşumu esnasındaki çekirdek oluşumu, çekirdek büyümesi mekanizmalarını açıklamışlardır. Potansiyostatik polarizasyon eğrisinden yola çıkarak yapılan bu açıklamada öncelikle Helmholtz çift tabakasının şarjından dolayı akım yoğunluğunda ani düşüş olduğunu ve ardından, çekirdek büyümesi ve yeni çekirdek oluşumu nedeniyle akım yoğunluğunun arttığını belirtmişlerdir. Daha sonra çekirdek büyümesinin durduğunu ve çekirdeklenmenin azaldığını, son olarak da akım yoğunluğunun düştüğünü ve belli bir değerde sabitlendiğini belirtmişlerdir (Eliaz ve diğer., 2006). Seiji ve Shiego simüle edilmiş vücut sıvısı içinde farklı sıcaklıklarda elektrokimyasal yöntem ile Ti üzerine CaP bileşikleri kaplamıştır ve sıcaklığın etkisini incelemiştir (Seiji ve Shiego, 1994). Heredia ve arkadaşları 25- 80°C arasındaki farklı sıcaklıklara ve farklı konsantrasyonlara sahip; NaCl,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaHCO}_3$  ve  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , içeren aşırı doymuş çözelti kullanmışlardır. Çözelti pH'ını 7,4'e çekmek için tris-hidroksimetilaminometan ve 1M hidroklorik asit ilave etmişlerdir. Galvanostatik polarizasyon yöntemiyle 8- 120  $\text{mA}/\text{cm}^2$  akım yoğunluklarını 10- 120 dakika boyunca Ti altlık üzerine uygulayarak iğnemsî kristallerden oluşan HAP bileşiği kaplamışlardır (Heredia ve diğer., 2007).



Narayanan ve arkadaşları, pH=4.1'e ayarlı olan 42 mM  $[Ca^{2+}] + 25$  mM  $[PO_4^{3-}]$  çözeltinin ultrasonik banyo ortamındaki ajitasyonu ile Ti6Al4V üzerinde brushite kristalleri yanında HAP kristalleri de çöktürülebilmişlerdir. Brushite/HAP oranının artan akımla (20 den 50 mA/cm<sup>2</sup>) arttığını tespit etmişlerdir (Narayanan diğer., 2007). Han 10 mM Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. 4H<sub>2</sub>O ve 6 mM NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> içeren (5.5 pH-ayarlı) çözeltiyi kullanmışlardır. Akım yoğunluğunun 5 den 8 mA/cm<sup>2</sup> ye yükseltilmesi halinde OCP yerine doğrudan HAP elde edildiğini bulmuşlardır (Han, 2008). Seiji ve arkadaşları  $[Ca^{2+}]$  ve  $[PO_4^{3-}]$  iyonları içeren nötr (trishydroxyaminomithane-TRIS- ile pH=7.2'e ayarlı), modifiye edilmiş SBF çözeltisi içinde saf Ti üzerinde düşük akım yoğunluğunda (1.3 mA/cm<sup>2</sup>) ve 52- 92°C'lerde OCP (oktakalsiyumfosfat) ile birlikte CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> içeren HAP elde etmişlerdir. Akım yoğunluğunun 12,9 mA/cm<sup>2</sup>'ye yükseltilmesi halinde ise doğrudan granül ve iğnemesi yapıda CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> içeren HAP elde etmişler ve kristallik yüzdesinin sıcaklıkla arttığını bulmuşlardır (Seiji ve Shiego, 1998). Kawashita ve arkadaşları 1.5 kat iyon içeriği olan, magnezyumsuz, 41°C'deki modifiye SBF çözeltisi ile Ti üzerinde 10 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda 40- 60 dakikada HAP elde etmişlerdir (Kawashita ve diğer., 2008). Rössler ve çalışma arkadaşları 36°C'deki CaCl<sub>2</sub> ve NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> den oluşan çözeltide -0.5 ve -10 mA/cm<sup>2</sup> arasında değişen katodik akım yoğunluklarında ilk oluşan ACP (amorf kalsiyum fosfat) in polarizasyon süreci içinde HAP'a dönüştüğünü göstermişlerdir (Rössler ve diğer., 2002). Tablo 2.12'de verilen CaP bileşiklerinden DCPD ve OCP, HAP oluşumuna öncülük eden bileşiklerdir. Çeşitli yöntemler ile ve çeşitli kaplama koşullarında metalik implant üzerine DCPD veya OCP çöktürülür. Ardından, ısıtma işlemi, hidrotermal yöntem veya çeşitli kimyasallar içinde yaşlandırma yardımıyla bu öncü bileşiklerin HAP'a dönüşmesi sağlanır (Kumar ve diğer.,1999; Prado Da Silva ve diğer., 2001; Hana ve Hamid, 2003; Xie ve diğer., 2001; Shih ve Shiego, 2005; Horváthová ve diğer., 2008; Redepenning ve diğer., 1998). Kumar ve arkadaşları Ti altlık üzerine KCl ilave edilmiş ve edilmemiş, filtreden geçirilmiş Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> sulu çözeltisinde galvanostatik polarizasyon yöntemi ile DCPD çöktürmüşlerdir. Her iki çözelti içinde üretilen kaplamaların morfolojik yapıları birbirinden çok farklıdır. KCl içeren çözeltide çöktürülen kaplamada gaz çıkışı nedeniyle volkan biçiminde ince kristalli yapıyı, KCl içermeyen çözeltide ise plaka şeklinde kristallerin

oluşturduğu yapıyı gözlemişlerdir. Üretilen kaplamalar oda sıcaklığındaki pH=7 olan Hank (HBSS) çözeltisi içinde farklı süreler boyunca bekletilerek DCPD'nin HAP'a dönüşümünü sağlamışlardır (Kumar ve diğer., 1999). Prado Da Silva ve arkadaşları 80°C'deki pH=3,7 olan 0,5 M Ca(OH)<sub>2</sub>, 0,3 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve 1 M laktik asit, içeren çözeltide 2 volt potansiyel uygulayarak Ti üzerine lameler kristal yapıda Monetit (CaHPO<sub>4</sub>) kaplamışlardır. Ardından numuneyi 60°C'deki 0,1M NaOH çözeltisinde 48 saat bekleterek ince kristallerden oluşan HAP yapısına dönüşümü sağlamışlardır. Monetit→ HAP dönüşümünü KOH ve NH<sub>4</sub>OH gibi alternatif çözeltiler içinde de gerçekleştirilebileceğini belirtmişlerdir (Prado Da Silva ve diğer., 2001). Hanna ve Hamid [Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O] ve (NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) içeren farklı sıcaklıklardaki sulu çözeltide Ti üzerine DCPD çöktürmüşlerdir. 50°C'deki çözeltide 30 dakika süre ile 1,5mA/dm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda üretilen kaplamanın saf DCPD olduğunu, 100°C'deki 1N NaOH çözeltisinde 1 saat hidrotermal işlem sonucunda saf HAP'a dönüşüm sağlandığını, göstermişlerdir (Hana ve Hamid, 2003). Xie ve arkadaşları Ti altlık üzerine galvanostatik yöntemle 100mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda DCPD kaplamışlardır. Ca<sup>2+</sup> ve Mg<sup>2+</sup> iyonlarını içermeyen proteinsiz ve 1, 10 ve 30 mg/ml sığır serumu (BSA) içeren Hank çözeltileri (HBSS) içinde DCPD→ HAP dönüşümünü sağlamışlardır. BSA'nın dönüşümü yavaşlattığını göstermişlerdir (Xie ve diğer., 2001). Shih ve arkadaşları 60°C'deki 0,004 mM Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O (MCPM) çözeltisi içinde Ti altlık üzerine potansiyostatik yöntemle DCPD kaplamış ve bu numuneleri 0,1- 1M gibi farklı molaritelere sahip, 30, 45, 60 ve 75°C'lerdeki NaOH çözeltisi içinde bekleterek NaOH'ın etkisini incelemişlerdir. Sıcaklığın ve çözeltideki NaOH miktarının film tabakasındaki morfolojik yapıyı değiştirdiğini ve DCPD→ HAP faz dönüşümüne neden olduğunu göstermişlerdir (Shih ve Shiego, 2005). Horváthová ve arkadaşları Ti altlığı HCl içinde dağladıktan sonra 60°C'deki 10ml NaOH içinde 24 saat bekleterek ve saf suda çalkalayarak numuneye ön işlem uygulamışlardır. Kimyasal ön işlemden sonra 37°C'deki aşırı doymuş kalsifikasyon çözeltisi (SCS) içinde altlık üzerine biyomimetik yöntemle OCP çöktürmüşlerdir. Daha sonra bu numuneleri 37°C'deki simüle edilmiş vücut sıvısı (SBF) içinde farklı süreler boyunca bekletilmişlerdir. 48 saat boyunca SCS içinde bekletildikten sonra SBF içinde 10, 24, 96 ve 168 saat bekletilerek OCP'nin HAP'a dönüşümünü incelemişlerdir (Horváthová ve diğer., 2008). Redepening ve arkadaşları, paslanmaz

çelik altlık üzerine  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  sulu çözeltisi içerisinde  $20\text{mA}/\text{cm}^2$  akım yoğunluğu uygulayarak galvanostatik polarizasyon yöntemi ile DCPD kaplamışlardır.  $\text{pH}=6,9$ 'un üzerindeki  $\text{pH}$ 'larda DCPD kararsız olduğu ve HAP kararlı olduğu için  $\text{pH}$ 'ı arttırmak amacıyla DCPD çöktürülmüş paslanmaz çelik altlığı  $0,1\text{M}$  NaOH içerisinde bekleterek  $\text{DCPD} \rightarrow \text{HAP}$  katı- katı dönüşümünü sağlamışlardır. NaOH içerisinde bekletme iki farklı şekilde yapılmıştır. Öncelikle  $100^\circ\text{C}$ 'deki NaOH içinde 18 saat bekletmiş ve HAP elde etmişlerdir. Bir diğer yöntemde ise oda sıcaklığındaki NaOH içinde 72 saat bekletmiş ve HAP elde etmişlerdir. Ayrıca DCPD çöktürülmüş numune oda sıcaklığındaki NaOH içinde 6- 8 saat bekletilerek Monetite ( $\text{CaHPO}_4$ ), 24 saat bekleterek de Amorf kalsiyumfosfata dönüşüm sağlanmıştır.  $\text{DCPD} \rightarrow \text{HAP}$  dönüşümünde morfolojik açıdan kayda değer bir değişim gözlenmemiştir (Redepenning ve diğer., 1998).

Bu çalışmada implant kalitesindeki  $\text{Co}_{28}\text{Cr}_{6}\text{Mo}$  alaşımının üzerine çeşitli elektrokimyasal yöntemler kullanılarak CaP filmleri üretilmiştir. Çalışmanın amacı;

- İmplant kalitesindeki  $\text{Co}_{28}\text{Cr}_{6}\text{Mo}$  alaşımının üzerine HAP ve DCPD kaplanması.
- Çözelti sıcaklığının, çözelti konsantrasyonunun, elektrokimyasal yöntem türünün ve çöktürme parametrelerinin kaplamanın morfolojik ve yapısal özellikleri üzerindeki etkisinin incelenmesi.
- $\text{Co}_{28}\text{Cr}_{6}\text{Mo}$  altlık üzerine çöktürülen filmlerin morfolojik, yapısal ve mekaniksel özelliklerinin belirlenmesi.

## BÖLÜM İKİ

### BİYOMALZEMELER

#### 2.1 Biyomalzemeler ile İlgili Genel Bilgiler

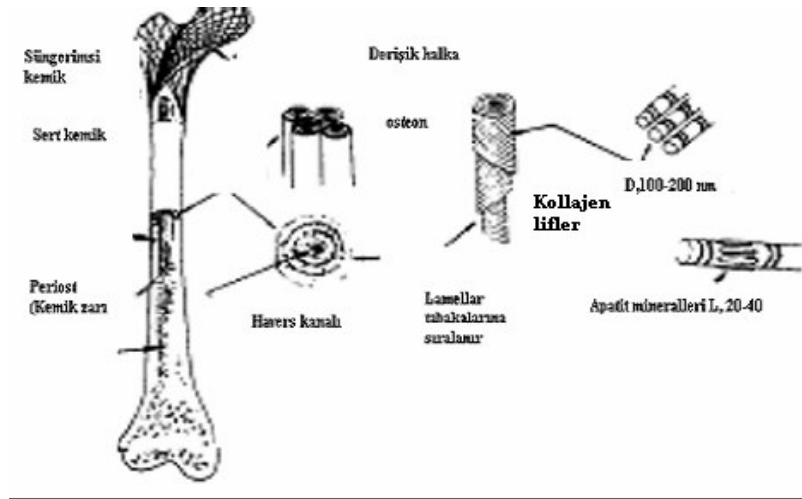
Biyomalzemeler, insan vücudundaki sert veya yumuşak canlı dokuların işlevlerini yerine getirmek ya da desteklemek amacıyla kullanılan doğal ya da sentetik malzemeler olup, sürekli olarak veya belli aralıklarla vücut akışkanlarıyla (örneğin kan) temas ederler. Çevre doku ile uyum gösterir ve dokularda pıhtılaşma, iltihaplanma ve benzeri istenmeyen tepkilere neden olmazlar. Bu malzemeler;

- biyouyumlu olmalı (Fiziksel, kimyasal, biyolojik ve mekanik olarak vücut dokusuna uygun olmalı).
- toksik ve kanserojen olmamalı.
- kimyasal olarak inert ve kararlı olmalı yani korozyona uğramamalı.
- mekanik mukavemeti, yorulma ömrü, ağırlığı ve yoğunluğu uygun olmalı.

Biyomalzemeler için tanımlanan bazı terimler;

- Biyoaktiflik: İmplant malzemelerin kemikle ya da canlı organizmanın yumuşak dokusu ile (lifli doku arasına girmeksizin) kimyasal bağ yaparak birleşmesidir.
- Biyo inertlik: İmplant malzemelerin doku ile etkileşimleri mekanik bağ şeklindedir. Mekanik bağ biyo inert malzemenin dokuyu değiştirmeden doku ile bir arada bulunması anlamına gelir.
- Biyobozunurluk: İmplant malzeme zamanla bozunup doku ile yer değiştirir.
- Biodegradable: İmplant veya kaplamanın bakteri ya da diğer organizmalar tarafından parçalanabilme yeteneğidir.
- Osteointegrasyon: Canlı doku ve implantın statik ve fonksiyonel olarak birleşmesidir.
- Bio-integrasyon: Biyoaktif bir yüzeyde kemik ile implant arasındaki bağın gelişiminin sağlanmasıdır.

Biyomalzemeler, çok değişken koşullara sahip olan insan vücudu ortamında kullanılırlar. Vücut sıvılarının pH değeri farklı dokulara göre 1 ile 9 arasında değişir. Sert dokuların tedavisinde ya da yerine protez implante edilmesinde metalik biyomalzemeler kullanılır. Bunlar; Ti ve Ti esaslı alaşımlar, Co esaslı alaşımları, 316L paslanmaz çelik, altın ve tantaldır. Eklem protezi, kemik yenileme malzemesi, diş implantı olarak kullanılabilirler. Kemikle bağlanması iyi olan ve doku tarafından kabul edilirliliği yüksek olan metalik implant, yerleştirildikten sonra vücudun bir parçası haline gelir. Bu da implanta maksimum dayanım sağlamaktadır. Kemik, kollajen içerikli organik matris içinde bulunan apatit kristallerinden oluşan bir malzemedir. Doğal kemik yüzeyinde yaklaşık 100 nm büyüklüğünde pürüzler bulunmaktadır. Kemik doku hasarlarında kullanılan implantların yüzeylerinde de bu nano pürüzler bulunmalıdır. İmplant yüzeyi pürüzsüz olursa, vücut implantı reddetmeye çalışacaktır. Çünkü pürüzsüz yüzey, implant yüzeyini kaplayan ipliksel doku üretimini tetikleyecek ve oluşan bu tabaka kemik implant etkileşimini azaltarak implantın dayanımının azalmasına ve ileri aşamada enfeksiyona neden olabilecektir. Kalça ve diz protezlerinin yüzeyinde nano büyüklükte parçacıkların oluşturulmasıyla, vücudun implantları reddetme riskinin azaltıldığı ve osteoblast (kemik büyümesini ve gelişimini sağlayan hücreler) üretiminin teşvik edildiği kanıtlanmıştır. Kemik vücut sıvısı ile dinamik denge içinde inorganik ve organik maddelerden oluşan canlı dokudur. Kemğin iskeletteki rolü dayanım, yıpranmaya direnç ve hafifliktir. Kemik; başlıca kollajen ve hidroksiapatitten oluşan bir seramik kompozittir. Kemik % 69 kalsiyum fosfat, % 20 kollajen, % 9 su ve % 2 organik madde içermektedir. Kollajen; kemik, deri ve bağ dokunun ana bileşeni olan jelatinimsi bir proteindir, biyoyumlu ve biyobozunurdur. İnsan kemiklerinin oluşum ve gelişim süreçlerinde osteoblast, osteosit ve osteoklast diye isimlendirilen kemik hücreleri rol almaktadırlar. Osteoklastlar kemikleri, salgıladıkları tartrat-dirençli asit fosfataz (TDAF) enzimi ile aşındıran, erozyona uğratan hücreler olup, bu aşındırma ve yeniden biçimlendirme işlemi insan kemiklerinde, yaşlılık dönemine dek sürekli olarak gerçekleşmektedir. Kemikler canlılıklarını ve özellikle iç ve dış biyomekanik uyarılara duyarlı dinamik yapılarını buna borçludurlar. Osteoblastlar ve osteositler de yeni kemik oluşumundan sorumlu olan ve alkalın fosfataz (ALP) salgılayabilen hücrelerdir.



Şekil 2.1. İnsan kemiğinin yapısı (Suchanek, 1998)

Şekil 2.1’de insan kemiğinin yapısı görülmektedir. 100- 200 nm (nanometre) çapındaki kollajen lifler 20- 40 nm uzunluğundaki apatit minerallerini içermektedir. Mineral içeren lifler lamellar tabakalarına sıralanırlar. Bu tabakaların 4- 20 tanesi havers kanalı çevresinde osteon adı verilen derişik bir halka oluşturur. Sert kemik gözeneksizdir ve ortasında sarı ilik bulunur. Süngerimsi kemik gözeneklidir. Bu gözenekleri kırmızı ilik doldurur ve sert kemiğın aksine yumuşak bir yapısı vardır. Periost (kemik zarı) kırılan kemiğın onarımını ve kemiğın beslenmesini sağlar. Havers kanalları kemik dokuda hücrelerin irtibatını sağlar.

Kullanılan biyomalzemenin vücut içerisinde kullanıldığı bölgeye göre özenle seçilmesi gerekmektedir (Taş, 2007). Tablo 2.1’de insan vücudunun farklı bölgelerinde hangi alaşımların kullanıldığı görülmektedir.

Tablo 2.1. İnsan vücudunda implant olarak kullanılan doğal ve sentetik malzemeler (Hench, 1984)

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

Tablo 2.1'den de görüldüğü gibi, metaller, seramikler, plastikler ve kompozitler olmak üzere çeşitli biyomalzeme türleri vardır. İnorganik biyomalzemelerin vücut içerisindeki uygulama alanları Şekil 2.2'de özetlenmiştir (Hench ve Wilson, 1984). Geçmişte tahta, kauçuk, altın ve cam gibi malzemeler biyomalzeme olarak kullanılmıştır. Mısır'daki mumyalarda yapay göz, diş ve burun olduğu belirlenmiştir. İnsan vücudunda ilk olarak kemik kırıklarında 1938 yılında vanadyum çeliği kullanılmıştır. Fakat korozyon nedeniyle ciddi sağlık sorunlarına yol açmıştır. 1972'de Alümina ve Zirkonya kullanılmaya başlanmış fakat biyoinert oldukları için kemik dokusuyla bütünleşme sağlayamamışlardır. Ardından biyocam, Hidroksiapatit gibi biyoseramikler Hench tarafından geliştirilmiştir (Hench, 1991; Park ve Kim, 2000).

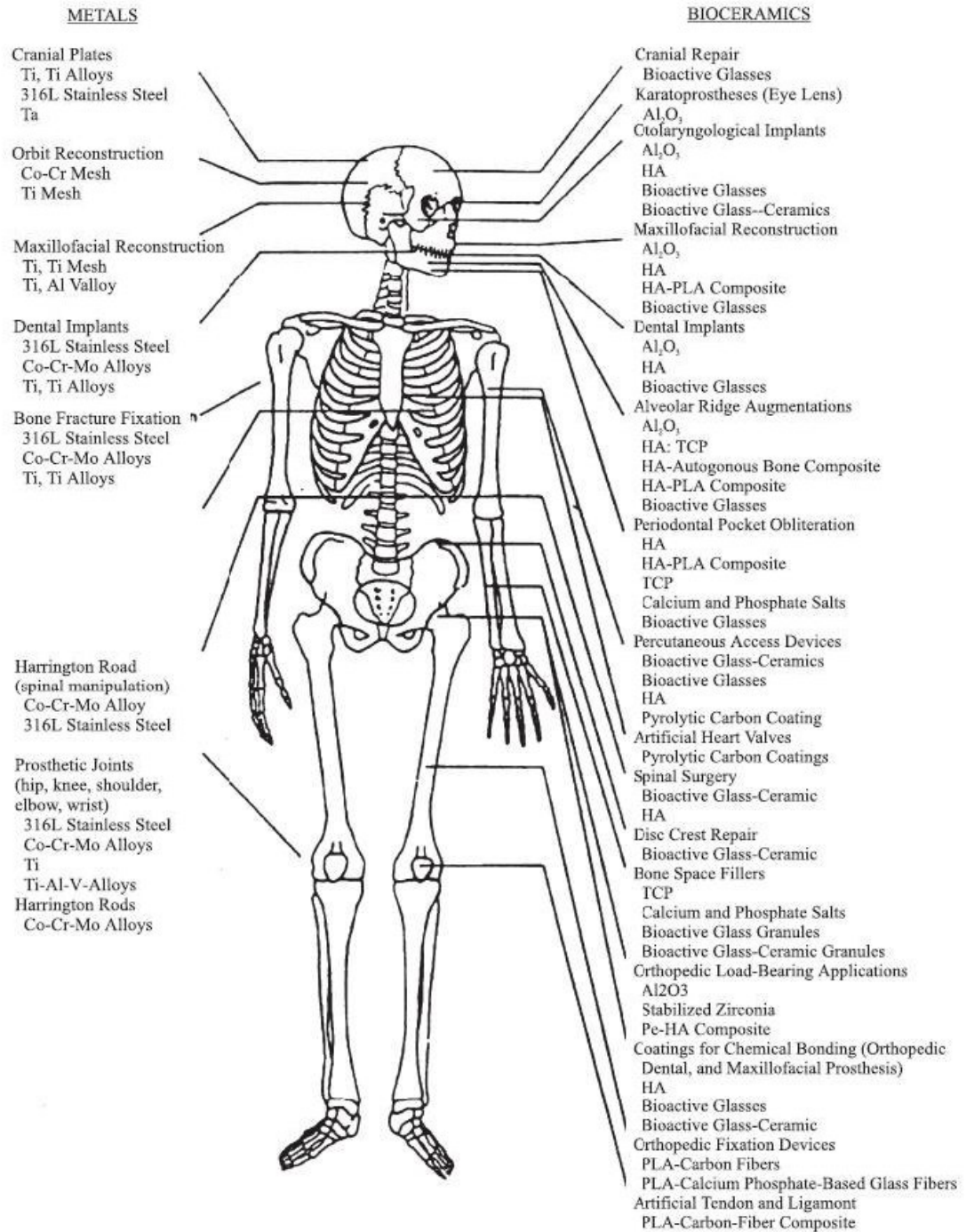
İlk başarılı sentetik protezler iskeletteki kırıkların tedavisinde kullanılan kemik plakalarıdır. Bunu 1950'lerde kan damarlarının değişimi ve yapay kalp vanalarının geliştirilmesi, 1960'larda da kalça protezleri izlemiştir. Kalp ile ilgili cihazlarda esnek yapılı sentetik bir polimer olan poliüretan kullanılırken, kalça protezlerinde

paslanmaz çelikler tercih edilmiştir. İlk olarak 1937'de diş hekimliğinde kullanılmaya başlanan (PMMA) Polimetilmetakrilat ve yüksek molekül ağırlıklı Polietilen de kalça protezi olarak kullanılmıştır. II. Dünya Savaşından sonra poliamid, damar protezlerinde kullanılmıştır. 1970'lerde ilk sentetik, bozunur yapıdaki ameliyat ipliği, Poliglikolikasitden üretilmiştir. Kısacası, son 30 yılda 40'ı aşkın metal, seramik ve polimer, vücudun 40'dan fazla değişik parçasının onarımı ve yenilenmesi için kullanılmıştır.

Korozyon direnci; biyomalzemelerin biyouyumluluklarını, etkiler. Korozyon direnci yüksek olan implant malzemenin biyouyumluluğu da yüksektir. Korozyona uğrayan implant iyon salınımı nedeniyle sağlık sorununa, hatta kansere neden olur. Ayrıca implant hasara uğrar. Bu nedenle malzemenin vücuda implantasyonundan önce elektrokimyasal yöntemle malzemenin vücut sıvısı içindeki korozyon davranışı tespit edilmelidir. Bununla birlikte bazı biyomalzemeler vücutta enfeksiyona, ağrıya, hareket kaybına sebep olabilir. Bu dezavantajların ortadan kaldırılması için çalışmalar devam etmektedir.

İmplantlar; hasarlı dokuya sahip olan insanların yaşam süresini ve kalitesini arttırmaktadır fakat tüm implantların belli bir kullanım ömrü vardır. Biyomalzeme konusundaki araştırmalar, vücudun kendini yenileme kapasitesini kullanacak veya artıracak yöne kaymalıdır. Böylelikle doğal dokuların yeniden yapılanmasını sağlayacak biyomalzemelerin kullanılacak protezlerin kullanım süresi artırılabilir.





Şekil 2.2. İnorganik biyomalzemelerin vücuttaki uygulama alanları (Hench, 1984)

## 2.2 Ortopedik Uygulamalarda Kullanılan Biyomalzeme Türleri

İmplant malzemeler kendilerinden beklenen en az hasarlı ve uzun süreli servis ömürlerinde biyolojik sistemlerle etkileşime giren protezlerin yapımında kullanılırlar. Bu işlevlerinin gerçekleşmesi birlikte ve içinde buldukları doku ortamıyla aralarında istenmeyen etkilerin gelişmemesi yanında çevresiyle arasındaki yüzeyde sağlam ve güvenli bağların oluşmasına bağlıdır. İnsan vücudunda 4 çeşit biyomalzeme kullanılır. Bunlar; metaller, seramikler, polimerler ve kompozitlerdir. Ortopedik implantlar iskelet sisteminin deforme olan bölgelerini iyileştirmek, kaybedilen fonksiyonları geri kazanmak amacıyla kullanılır. Diş ve iskelet sistemi gibi sert dokuların tedavisinde kullanılan biyomalzemeler metaller ve seramiklerdir. Kalp damar sistemi gibi yumuşak dokular için ise polimerler kullanılmaktadır. Bu malzemeler vücut sıvısı ile temas halindedir.

### 2.2.1 Metaller ve Alaşımları

Günlük aktivitelerimiz sırasında kemiklerimiz yaklaşık 4 MPa, tendomlar ise 40-80 MPa değerinde basınç ve gerilmeye maruz kalırlar. Bir kalça eklemindeki ortalama yük, vücut ağırlığının 3 katına çıkabilir, sıçrama gibi faaliyetler sırasında ise bu değer vücut ağırlığının 10 katına çıkabilir. Vücudumuzdaki bu gerilmeler ayakta durma, oturma ve koşma gibi faaliyetler sırasında sürekli tekrarlanır. Biyomalzemelerin tüm bu zor koşullara dayanıklı olması gerekmektedir. İnsan kemiğinde  $\sim 3000 \text{ kgf/cm}^2$ 'ye kadar gerilmelerde plastik deformasyon görülmemektedir. Ayrıca insan kemiği yüksek çevrimsel gerilmelere maruz kalmaktadır. Bu talepleri karşılamak bakımından yüksek mekanik mukavemetinden, şekillendirilebilir oluşundan ve korozyon dayanımından, biyouyumluluğundan dolayı sert dokuların tedavisinde ya da sert dokunun alınıp yerine metal protezin takılmasında metalik biyomalzemeler kullanılır. Bunlar; Ti ve Ti esaslı alaşımlar, Co esaslı alaşımlar, 316L paslanmaz çelik, Mg esaslı alaşımlar, altın, amalgam ve tantaldır. Eklem protezi, kemik yenileme malzemesi, diş implantı olarak kullanılabilirler. Bu metalik implantlar arasından en çok Ti ve alaşımları, Co esaslı alaşımlar ve östenitik paslanmaz çelikler kullanılır. Yaygın olarak kullanılan metalik

implantların ASTM standardına göre mekanik özellikleri Tablo 2.2’de verilmiştir. Tablo 2.2’deki bilgilere ek olarak; insan kemiğinin mekanik özellikleri için Tablo 2.10’a bakılarak karşılaştırma yapılabilir.

Tablo 2.2 Metalik implantların tipik mekaniksel özellikleri (Buddy, 1996)

Malzeme	ASTM no	İşlem	Elastisite Modülü (GPa)	Akma Mukavemeti (MPa)	Çekme Mukavemeti (MPa)	Yorulma Limiti (MPa)
Paslanmaz Çelik	F745	Tavlama	190	221	483	221- 280
	F55, F56, F138, F139	Tavlama	190	331	586	241- 276
		Soğuk dövme	190	1213	1351	820
Co-Cr Alaşımı	F75	Döküm, Tavlama	210	448- 517	655- 889	207- 310
	F799	Sıcak dövme	210	896- 1200	1399- 1586	600- 896
	F90	Tavlama	210	448- 648	951- 1220	-
		%44 soğuk işlem	210	1606	1896	586
	F562	Sıcak dövme	232	965- 1000	1206	500
		Soğuk işlem, Yaşlandırma	232	1500	1795	689- 793
Ti alaşımı	F67	%30 soğuk işlem	110	485	760	300
	F136	Dövme, Tavlama	116	896	965	620
		Dövme, ısıtıl işlem	116	1034	1103	620- 689

Metalik implantların, biyouyumluluklarının düşük olması, korozyona uğramaları, dokulara göre çok sert olmaları, yüksek yoğunlukları ve alerjik doku reaksiyonlarına neden olabilecek metal iyonu salımı gibi dezavantajları vardır. Fakat kristal yapıları ve sahip oldukları güçlü metalik bağlar nedeniyle üstün mekanik özellikler taşıyan; titanyum ve titanyum alaşımları, paslanmaz çelikler, altın ve kobalt gibi metal ve metal alaşımları biyomalzeme olarak tercih edilir. Metallerin biyomalzeme pazarındaki en büyük payını teşhis ve tedavi amaçlı aygıtların metalik aksamaları oluşturmaktadır. Ortopedik uygulamalarda eklem protezi ve kemik yenileme malzemesi olarak ve yüz-çene cerrahisinde, diş implantında ya da kalp-damar cerrahisinde yapay kalp parçaları olarak kullanılmaktadırlar. Metalik implantların mekanik mukavemeti yeterli olmasına rağmen, vücut içindeki uyumunu ve dokular tarafında kabul edilebilirliğini arttırmak için biyoaktivitelerini arttırmak gerekmektedir. Metal ve kemik ara yüzeyi yapışmadığından protez kaybı

gerçekleşebilmektedir (Nakamura 1996). Protez kaybının önlenmesi ve ortopedik implantların biyouyumluluğunun artırılması için yüzeylerini biyoaktif seramiklerle kaplamak gerekmektedir.

Tablo 2.3 Metalik biyomalzemelere ait yoğunluk değerleri

Malzeme	Yoğunluk (gr/ cm <sup>3</sup> )
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 (Park ve Kim, 2000). Protez üretiminde kullanılan, demir, krom, kobalt, nikel, titanyum, tantal, molibden, niobyum ve tungsten gibi çok sayıda metal, az miktarda kullanılmak koşuluyla canlı vücuduna uygunluk göstermektedir. Vücut içerisinde fazla miktarda bulunması zararlı olan bu metaller, metabolizmik faaliyetler sırasında da oluşabilmektedir.

Metal protezlerin biyouyumluluğu, vücut içerisinde (in vivo) korozyona uğramalarıyla ilgilidir. Korozyon, metallerin çevreleriyle istenmeyen bir kimyasal reaksiyona girerek oksijen, hidroksit ve diğer başka bileşikler oluşturularak bozunmasıdır. Korozyon malzemenin yorulma ömrünü ve çekme mukavemetini önemli oranda etkileyerek mekanik kırılmaya sebep olabilir. Korozyon ürünlerinin serbest kalması implant bölgesinde bölgesel ağrıya, şişmeye, implant çevresindeki dokularda aşınmaya ve periprosthetic kemik kaybına yol açan olaylar zincirine neden olabilir. İnsan vücudundaki akışkan, su, çözülmüş oksijen, protein, klorür ve hidroksit gibi çeşitli iyonlar içerir (Taş, 2000). Bir diğer deyişle vücut sıvısı 36-37°C' de yüzde bir sodyum klorür, az miktarda diğer tuzlar ve organik bileşenler içeren havalandırılmış (aerated) çözeltiden ibarettir. Buna göre insan vücudunun korozivitesi sıcak, havalandırılmış deniz suyunun gösterdiği koroziviteye benzerdir. Deniz suyu aralık korozyonu, çukurcuk korozyonu ve galvanik korozyon içeren bölgesel korozyona sebep olmaya meyillidir (Mudali ve diğer., 2003). Bu nedenle, insan vücudu biyomalzeme olarak kullanılan metaller için oldukça korozif bir

ortamdır. Malzeme, korozyon sonucunda zayıflar, daha da önemlisi korozyon ürünleri doku içerisine girerek hücelere zarar verebilirler. Bu yüzden vücut içerisinde (in-vivo) kullanılacak metal protezlerin, serum, tükürük veya farklı sentetik tampon çözeltiler içinde test edilmeleri gereklidir (Noort, 1987; Browne ve Gregson, 1993).

İmplantların biouyumluluğunu artırmak ve metal korozyonunu azaltmak için genellikle iyon implantasyonu ve kaplamalar kullanılmaktadır. Bunun yanında metallerde yüzey modifikasyonları da mekanik stabilizasyonu arttırmak için uygulanır. Ancak tüm bu yöntemlere karşın halen mükemmel metal implant üretilmemiştir.

Tablo 2.4 Vücutta kullanılan biyomalzemeler, özellikleri ve klinik uygulamaları (Barrere, 2008)

Kompozisyon	Tür	Köken	Klinik uygulama	Özellik
Kalsiyum fosfat	Seramik	Sentetik	Kemik tedavisinde, yüklemeye olmayan bölgelerde	Biyoaktif, biyouyumlu
Silika esaslı kalsiyum fosfat	Cam seramik	Sentetik	Kemik tedavisinde, yüklemeye olmayan bölgelerde	Biyoaktif, biyouyumlu
Alümina	Seramik	Sentetik	Eklem tedavisinde	Yüksek çekme mukavemeti, yorulma mukavemeti, yağlayıcı
Ti alaşımı	Metal	Sentetik	Kemik tedavisinde, yük taşıyan bölgelerde	Biyoaktif, yüksek korozyon ve yorulma direnci, düşük elastisite modülü
Paslanmaz Çelik	Metal	Sentetik	Kemik tedavisinde, yük taşıyan bölgelerde	Uzun süreli uygulamalarda korozif
CoCr Alaşımı	Metal	Sentetik	Kemik tedavisinde, yük taşıyan bölgelerde	Biyoaktif, korozyon ve yüksek yorulma direnci
PMMA	Polimer	Sentetik	Kemik tedavisinde, yük taşıyan bölgelerde, kemik dolgu malzemesi	
Polyester	Polimer	Sentetik	Kemik sabitleyicisi, yumuşak doku tedavisi,	
Ultra Yüksek Molekül Ağırlığına Sahip Poiletillen	Polimer	Sentetik	Kıkırdak tedavisinde, yük taşıyan bölgelerde	Yağlayıcı
Polianhidrit	Polimer	Sentetik	Sert ve yumuşak doku tedavisinde	Erozyona dayanıklı, uzun süre kararlı
Polietilen glikol	Polimer	Sentetik	Sert ve yumuşak doku tedavisinde	Enjete edilebilir, çözünebilir
Mercan	Mineral	Doğal (deniz)	Kemik dolgu maddesi	Yüksek iletkenlik, çözünebilir
Kemik	Kompozit	Doğal	Kemik dolgu maddesi	
Kollajen	Protein	Doğal	Sert ve yumuşak doku tedavisinde	Biyoçözünür
Chitosan	Polisakkarit	Doğal	Sert ve yumuşak doku tedavisinde	Yapısal olarak kıkırdak proteinine çok benzer

### 2.2.1.1 Ti ve Ti Esaslı İmplant Alaşımları

Titanyum esaslı implant malzemeler düşük yoğunluğa ve elastisite modülüne sahiptir ve biyolojik olarak inerttir. Titanyum 882°C'ye kadar hexagonal yapıya sahip, daha sıcak olduğunda HMK yapıya sahip allotropik bir malzemedir. Kırılan kemikleri onarmak için Titanyum alaşımlarından yapılan plaka, iğne, cıvata gibi ekipmanlar ve diş vidaları kullanılır (Soto ve diğer., 2005). Bu alaşımlar yüksek mukavemete, yorulma, korozyon ve sürtünme direncine ve zayıf kayma direncine sahiptir. Ti alaşımları zayıf kayma direnci nedeniyle implant kemik plakaları ve implant vidalar olarak sıkça tercih edilir. Bunun yanında Ti implantın, yine Titanyum alaşımına veya diğer metallere adezyon eğilimi yüksektir. Dolayısıyla birkaç metal parçanın birleşiminden oluşan sistemlerin vücut içinde kullanılması için uygundur. Kemik ve Ti alaşımı birbirine sürtündüğünde aşınma partikülleri meydana gelir (Saklakoğlu ve Saklakoğlu, 2003). Ti6Al4V alaşımı alerjik reaksiyonlara sebep olmaz. Tablo 2.5'de ve Tablo 2.6'da sırasıyla Ti alaşımlarının özellikleri ve ASTM standart numaraları verilmiştir.

Tablo 2.5 Ti alaşımlarının özellikleri (Begic, 2003)

Özellik	Ticari saflıkta Ti	AlaşımTi5Al2,5Sn	Alaşım Ti6Al4V
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	4,5	4,5	4,4
Elastisite Modülü (GPa)	121	110	121
Akma Mukavemeti (Tavlınmış) (MPa)	470	110 -760	970
Çekme Mukavemeti (MPa)	710	115 -790	1000

Tablo 2.6 Biyomedikal uygulamalarda kullanılan Ti ve alaşımlarının ASTM ve UNS standart numarası

ASTM standardı	Alaşım	UNS No.
<b>Alfa mikroyapı</b>		
<b>F67</b>	CP-Ti sınıf 1	R50250
	CP-Ti sınıf 2	R50400
	CP-Ti sınıf 3	R50550
	CP-Ti sınıf 4	R50700
<b>Alfa-beta mikroyapı</b>		
<b>F136</b>	Ti-6Al-4V ELI	R56401
<b>F1472</b>	Ti-6Al-4V	R56400
<b>F1295</b>	Ti-6Al-7Nb	R56700
<b>F2146</b>	Ti-3Al-2.5V	R56320
<b>Beta mikroyapı</b>		
<b>F1713</b>	Ti-13Nb-13Zr	...
<b>F1813</b>	Ti-12Mo-6Zr-2Fe	R58120
<b>F2066</b>	Ti-15Mo	R58150

### 2.2.1.2 Paslanmaz Çelik İmplant Alaşımları

Paslanmaz çelik çeşitleri içerisinde metalik implant malzeme olarak genellikle 316L kullanılır (ASTM F138, F139). “L” harfi, mevcut alaşımın düşük karbon içerdiğini ifade eder. Düşük karbonlu olması korozyon direncini artırır. Eğer karbon oranı düşük olmasaydı  $Cr_{23}C_6$ 'ler tane sınırlarında çökelip korozyon sonucu tane sınırlarında çatlak oluşumuna sebep olurlardı. 316L; % 60-65 demir, % 17-19 krom, % 12-14 nikel ve az miktarda azot, mangan, molibden, fosfor, silisyum ile kükürt içerir. 316L'nin paslanmaz özelliğini, metal yüzeyinde oluşan ve yaklaşık 2 nm kalınlığındaki krom oksit tabakası sağlar. İmplant kalitesindeki paslanmaz çelikler vücut ısısına ve sıvısına dirençlidir. Biyoinerttir, çevre doku ile reaksiyona girmez. Alaşımın Ni miktarı artırılarak da korozyon direnci artırılabilir. Fakat çevre dokularda oluşan Ni hassasiyeti nedeniyle paslanmaz çelik implantlar alerjik reaksiyonlara sebep olabilirler (Soto ve diğer., 2005). Tablo 2.7 implant kalitesindeki



paslanmaz çeliklerin ASTM standart numarasını ve kimyasal özelliklerini göstermektedir.

Tablo 2.7 İmplant kalitesindeki paslanmaz çeliklerin ASTM standart numarası ve kimyasal özellikleri (Buddy, 1996).

Malzeme	ASTM standardı	Ticari adı	Kompozisyon (wt %)	Not
Paslanmaz Çelik	F55 (çubuk, tel)	AISI 316LVM	60-65 Fe	F55, F56 0,03 max P, S.
	F56 (levha, şerit)	316L	17,00-19,00	F138, F139 0,025 max P ve 0,010 max S.
	F138 (çubuk, tel)	316L	12,00-14,00	LVM = Düşük vakumla ergitme
	F139 (levha, şerit)	316L	2,00-3,00	
			Max 2,0 Mn	
			Max 0,5 Cu	
			Max 0,03 C	
			Max 0,1 N	
			Max 0,025 P	
			Max 0,75 Si	
		Max 0,01 S		
Paslanmaz Çelik	F745	Döküm paslanmaz çelik	60-69 Fe	
		316L		
			17,00-19,00	
			11,00-14,00	
			2,00-3,00	
			Max 0,06 C	
			Max 2,0 Mn	
			Max 0,045 P	
			Max 1,00 Si	
		Max 0,030 S		

### 2.2.1.3 Co-Cr Esaslı Alaşımlar

Co-Cr alaşımları yüksek mukavemetleri, setlikleri, korozyon dirençleri ve biyouyumlulukları nedeniyle implant malzeme olarak kullanılır. Fakat düşük duktilite, kanserojen etki gibi bazı dezavantajlara sahiptir. Co-Cr alaşımlarının korozyon ürünleri vücut içinde sağlık problemlerine yol açabilir. Kobalt kandaki demiri absorbe edip anemiye neden olur. Krom ise merkezi sinir sistemi rahatsızlıklarına yol açar (Begic ve diğer., 2003). Vücutta az bir miktar Co olması insan sağlığı için gereklidir çünkü Co; B12 vitamininin içerdiği bileşenlerden biridir. Yapısında kobalt metali bulunduğundan B12 vitaminine “kobalamin” ismi de verilir (Özata, 2008). Kobalt esaslı alaşımlar ilk kez 1940 yılında insan vücudunda protez olarak kullanılmışlardır (Williams, 1981).

ASTM, CoCr alaşımlarını cerrahideki uygulamalarına göre 4 gruba ayırmıştır.

Bunlar;

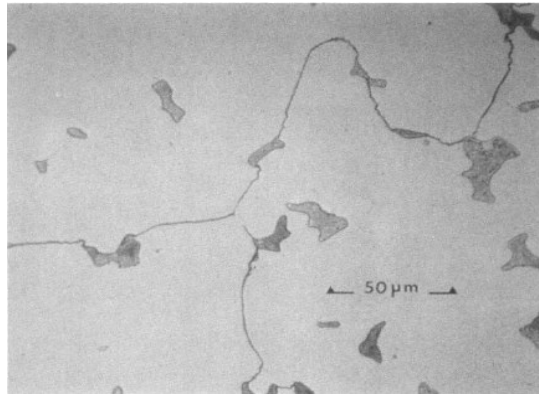
- CoCrMo (F75)
- CoCrWNi (F90)
- CoNiCrMo (F562)
- CoNiCrMoWFe (F563), alaşımlarıdır.

Bunlar dişçilikte, yapay eklemlerde, kalp valfinde, kalça ve dizde protez sapı olarak kullanılırlar. Kalça protezi için hassas döküm yoluyla şekillendirilen ASTM F75 alaşımı kullanılır. İyi aşınma direncine, yüzeyindeki  $Cr_2O_3$  tabakası sayesinde vücut sıvısı içinde iyi korozyon direncine, implant gövdesinin ihtiyaç duyduğu yüksek yorulma direncine sahiptir. Bu alaşım uzay ve biyomedikal implant endüstrilerinde uzun zamandır kullanılmaktadır. İlk zamanlarda döküm F75 alaşımı kalça protezinin hem gövde hem top (baş), hem de acetabulum kap kısmı için kullanılmakta idi. Daha sonra dövme ve toz metalurjisi ile üretilmiş Co alaşımları geliştirilerek ve sap kısmının yorulma ömrü arttırılmıştır.

F75 alaşımı 1350-1450°C’lerde erir ve istenilen şekli vermek için (örneğin yapay kalça kemikleri için kalça sapları, ağız implantları, takma diş köprüsü gibi); son şekle

yakın olarak balmumundan yapılan ve özel bir seramikle kaplanan kalıba dökülür. Balmumu yandıktan sonra seramik kalıp kalır. Metal katılaştığında, seramik kalıp kırılır. Hassas döküm ile implant özelliklerine güçlü şekilde etkisi olan en az üç mikroyapısal oluşum oluşabilir (Buddy ve diğer., 1996).

1. Döküm F75 alaşımı, kobaltca zengin bir matris ( $\alpha$  fazı) ve interdentritik ve tane sınırı karbürlerinden (öncelikle  $M_{23}C_6$ , M:Co, Cr veya Mo olabilir) oluşur. Aynı zamanda interdentritik kobalt ve molibdenca zengin sigma intermetalitiği ve Co-esaslı  $\gamma$  fazları da bulunabilir. Toplamda  $\alpha$  ve karbür fazlarının miktarı yaklaşık olarak sırasıyla %85 ve %15'dir fakat denge dışı soğutma ile çekirdeklenmiş bir mikroyapı oluşabilir. Bu durumda dentritler kromca fakirleşmiş kobaltca zengin hale gelirken interdentritik bölgeler çözünence (Cr, Mo ve C) zengin hale gelir ve karbürler içerir. Kromca fakir bölgeler mikroyapının geri kalan kısmına oranla anodik hale geldiği için bu istenmeyen elektrokimyasal bir durumdur. (Sonradan sinterleme ile gözenekli-kaplama yapılacaksa bu yine istenmeyen bir durumdur.) İşlem sonrası 1225 °C 'de 1 saat yapılacak çözelti-tavlama ısı işlemleri bu durumun etkisini hafifletebilir (Buddy ve diğer., 1996).



Şekil 2.3. Büyük bir tane boyutu artı tane sınırı ve matris karbürlerini gösteren döküm Co-Cr-Mo ASTM F75 alaşımının mikroyapısı (Buddy, 1996)

2. Döküm işlemi sırasında katılma sadece dentrit oluşumuyla sonuçlanmaz, oldukça büyük bir tane boyutu oluşumu ile de sonuçlanabilir. Tane boyutu ve akma mukavemeti arasındaki ilişkiyi açıklayan Hall-Petch eşitliğine göre akma

mukavemetini düşürdüğü için bu durum istenmez. Hassas döküm ile üretilen bir kalça sapının dentritik büyüme yönleri ve büyük tane çapı (yaklaşık 4mm) Şekil 2.4.A' da rahatlıkla görülebilir (Buddy ve diğer., 1996).

Hall-Petch eşitliği:

$$\sigma_y = \sigma_i + kd^{-m}$$

$\sigma_y$ : akma gerilmesi

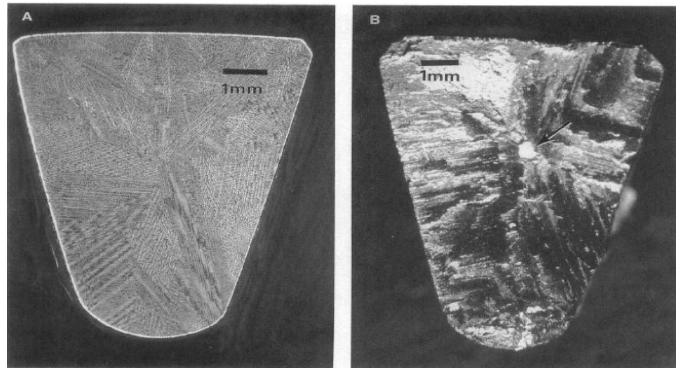
$\sigma_i$ : dislokasyon ve tane arasındaki sürtünme gerilmesi

d: tane çapı

k: tane sınırları boyunca oluşan deformasyonun gelişmesi ile ilişkili sabit

m: yaklaşık 0,5

3. Döküm hataları ortaya çıkabilir. Şekil 2.4.B yapay bir kalça sapının ortasındaki bir inklüzyonu göstermektedir. Inklüzyon seramik kalıp (investment) malzemesinin tahminen metal katılaşırken kopup kalıbın iç kısmında sıkışıp kalan bir partiküldür. Bu durum vücut içinde implant aletinin kırılmasına yol açar. Bu olay büyük bir olasılıkla gerilim konsantrasyonlarının ve yorulma çatlakları bölgelerinin seramik inklüzyonla etkileşimi nedeniyle meydana gelmiştir. Benzer nedenlerden dolayı dökümlerin katılaşması esnasındaki metal büzülmesinden de kaçınılması gerekir (Buddy ve diğer., 1996).



**Şekil 2.4.** (A) Dentritik yapıyı ve iri tane boyutunu gösteren döküm Co-Cr-Mo ASTM F75 alaşımı yapay kalça sapı kesitinin metalografik olarak parlatma ve dağlanması sonucu makrofotosu (B) A'daki ile aynı Co-Cr-Mo ASTM F75 kalça sapının kırık yüzeyinin makrofotosu (Buddy, 1996).

Döküm F75 ile ilgili bu problemlerden kaçınmak için, toz metalurjisi yöntemleri alaşımın mikroyapısını ve mekanik özelliklerini geliştirmek için kullanılmaya başlanmıştır. Örneğin sıcak izostatik presleme (HIP) F75 alaşımının küçük boyutlu tozu sıkıştırılır ve uygun basınç ve sıcaklık şartları altında (yaklaşık 100 MPa 'da 1100°C 'de 1 saat) sinterlenir ve son şekline dövülerek getirilir. Tipik mikroyapı döküm malzemesine göre daha küçük bir tane boyutu (yaklaşık 8  $\mu$ m) gösterir. Tekrar, Hall-Petch eşitliğine göre düşünürsek bu mikroyapı döküm alaşımına göre daha yüksek akam ve daha iyi çekme ile yorulma özellikleri verir. (Tablo 2.2) Genel olarak HIP'in döküm F75'e karşı gelişmiş özellikleri, hem küçük tane boyutu hem de sertleşme etkisine sahip daha küçük boyutlu karbür dağılımı sağlama sonucu ortaya çıktığı söylenebilir (Buddy ve diğer., 1996).

Son zamanlarda medikal uygulamalarda plastik ve kompozit malzemeler, Co alaşımı kullanımını ikinci plana atsa da plastiğin kötü aşınma özeliği dolayısıyla Co alaşımı kullanımı devam etmektedir (Klarstrom ve Crook, 2001).

CoCr alaşımların içerdiği en az ve en çok alaşım elementleri oranları Tablo 2.8'de verilmiştir.

Tablo 2.8 İmplant olarak kullanılan CoCr alaşımlarının kimyasal bileşimi (Buddy, 1996)

Malzeme	ASTM no	Ticari Adı	Kompozisyon
Co-Cr-Mo	F75	Vitalyum Hayness Stellite 21 Mikrotaneli Zimaloy	58,9- 69,5 Co 27-30 Cr 5-7 Mo Max 1 Mn Max 1 Si Max 1 Ni Max 0,75 Fe Max 0,35 C
Co-Cr-Mo	F799	Dövme CoCrMo Termomekanik CoCrMo FHS	58-59 Co 26-30 Cr 5-7 Mo Max 1 Mn Max 1 Si Max 1 Ni Max 1,5 Fe Max 0,35 C Max 0,25 N
Co-Cr-W-Ni	F90	Hayness Stellite 25	45,5-56,2 Co 19-21 Cr 14-16 W 9- 11 ni Max 3 Fe 1-2 Mn 0,05-0,15C Max 0,04 P Max 0,4 Si Max 0,03 S
Co-Ni-Cr-Mo-Ti	F562	MP 35 N Biyofaz Protasul 10	29- 38,8 Co 33-37 Ni 19-21 Cr 9-10,5 Mo Max 1 Ti Max 0,15 Si Max 0,01 S Max 1 Fe Max 0,15Mn

Co alaşımlarının sulu korozyon özellikleri, alaşımın içerdiği krom miktarına bağlıdır. Mo ilavesiyle, malzemenin yapısındaki tanelerin küçülme ve dolayısıyla malzemenin mekanik özelliklerinin iyileştiği görülmektedir. Cr miktarının artırılması alaşımın katı çözeltilere karşı olan korozyon dayanımını daha da artırır (Ayhan, 2002). Kobalt esaslı implant alaşımlarının vücut içerisindeki korozyon direnci yüzeyde oluşan krom oksit tabakası tarafında sağlanır ve bu korozyon direnci paslanmaz çeliğe (AISI 316L) göre daha yüksek, Ti alaşımlarına göre daha düşüktür.

Kobalt alaşımlarında % 10 kadar krom ilavesinin anodik akım yoğunluğunu azaltmak için yeterli olduğu bilinmektedir. Kobalt alaşımları bölgesel korozyona (oyuklanma veya aralık korozyonuna) ve çatlaktaki klorür saldırısına karşı oldukça dirençlidir ve korozyon direnci krom, molibden ve tungsten içerikleri tarafından belirlenir. Genellikle bölgesel korozyon dirençleri, klorür çözeltilerindeki elektrokimyasal testlerle ölçülür. Vücut ortamında tüm yüksek alaşımlı metallerde olduğu gibi, galvanik korozyon meydana gelir, ancak demir esaslılara göre galvanik korozyona daha az hassastır (Saklakoğlu ve Saklakoğlu, 2003). Hanawa ve arkadaşları CoCrMo alaşımı üzerinde, OH<sup>-</sup> iyonları içeren çeşitli biyolojik ortamlarda, yaklaşık 2,5 nm kalınlığında kom oksit tabakasının oluştuğunu belirtmişlerdir (Hanawa ve diğer., 2001).

Kobalt alaşımı implant malzemelerin mekanik özellikleri Tablo 2.9’da verilmiş olmakla birlikte; kobalt alaşımı, östenitik paslanmaz çelik ve Ti alaşımı implant malzemelerin mekaniksel özellikleri, kemiğin dış yüzeyinin özellikleri ile karşılaştırmalı olarak Tablo 2.10’da verilmiştir.

Tablo 2.9 Döküm ve dövme kobalt esaslı alaşımların tipik özellikleri (Davis, 2003)

		Elastisite Modülü	Akma Mukavemeti	Çekme Mukavemeti	Yorulma limiti (10 <sup>7</sup> çevrimde, R= -1)
ASTM standart no	Durum	GPa	MPa	MPa	MPa
<b>F75</b>	Döküm- Tavlanmış P/M HIP	210	448-517	655-889	207-310
		253	841	1277	725-950
<b>F799</b>	Sıcak dövülmüş	210	896-1200	1399-1586	600-896
<b>F90</b>	Tavlanmış, %44 soğuk işlenmiş	210	448-648	951-1220	586
		210	1606	1896	
<b>F562</b>	Sıcak dövülmüş, soğuk işlenmiş, yaşlandırılmış	232	965-1000	1206	500
		232	1500	1795	689-793

Tablo 2.10 Metalik implantların ve kemik dış yüzeyinin karşılaştırmalı mekaniksel özellikleri (Donachie, 1998)

Malzeme	Elastisite Modülü		Çekme Mukavemeti		Kırılma Tokluğu	
	GPa	10 <sup>6</sup> psi	GPa	10 <sup>6</sup> psi	MPa/m <sup>1/2</sup>	ksi/in. <sup>1/2</sup>
<b>Kobalt-krom alaşımları</b>	230	35	900-1540	130-225	~100	~90
<b>Östenitik paslanmaz çelik</b>	200	30	540-1000	80-145	~100	~90
<b>Ti-6Al-4V</b>	106	15	900	130	~80	~70
<b>Kortikal Kemik</b>	7-30	1-4	50-150	7-20	2-12	2-11

Titanyumun kobalta üstünlüğü elastik modülünün düşük ve biyoyumunun daha yüksek olmasıdır. Sıkça kullanılan titanyum ve kobalt metallerine karşı osteoblastik yanıt ilk 12 saatte metale doğru hücresel uzantıların belirmesi şeklinde olur. Osteoblastlar Ti alaşımı üzerinde, Co alaşımı üzerindeki kıyasla daha az yayılırlar (Shah ve diğer., 1999). Yani Co yüzeyinde osteoid dokusu daha hızlı oluşur (Jinno ve diğer., 1998).

Kaba veya pürüzlü yüzeyler hücre yapışmasını kolaylaştırmaktadır. İmplant yüzeyine doku girişini kolaylaştırmak için implant yüzeyi küreciklerle veya tel ağlarla kaplanmaktadır. Üreticilerin el kitapları gerçekleştirilen bu yüzey değişikliklerinin dokunun implant içine doğru büyümesine yardımcı olduğunu, böylece mekanik dayanıklılığın ve biyoyumluluğun arttırıldığını ileri sürmektedir. Seramik kaplama implantın mekanik bağlanma ve biyoyumluluğunu arttırmak için kullanılan kanıtlanmış diğer bir yöntemdir. Kaplama ile kemik arasındaki boşluğun 1 mm den küçük olması durumunda mekanik bağlanma ve kemiğin implant içine büyüme oranının belirgin olarak arttığı gösterilmiştir.

### 2.2.2 Seramikler

Genel anlamda seramikler;

- Yüksek sıcaklıklara dayanıklılık göstermesi,
- Yüksek kimyasal kararlılık göstermesi,



- Sert olması,
- Metallere göre ortalama % 40 daha hafif olması,
- Hammadde bulunmasındaki kolaylık ve metale göre ucuz olması,
- Erozyona ve aşınmaya dayanıklı olması,
- Oksitlenmeye karşı yüksek direnç göstermesi,
- Düşük sürtünme katsayısına sahip olması,
- Yüksek basma kuvvetine sahip olması gibi nedenlerden dolayı kullanılırlar.

Vücudun zarar gören veya işlevini yitiren organlarının onarımı, yeniden yapılandırılması veya yerini alması amacıyla özel olarak tasarlanan seramiklere biyoseramikler denilmektedir. Korozyon dayanımı yüksektir. Alerjik ve kanserojen değildir. Biyoyumludurlar ve yoğunlukları düşüktür. Biyoseramikler, polikristalin yapıli seramik (örneğin alümina ve hidroksiapatit), biyoaktif cam, biyoaktif cam seramikler veya biyoaktif kompozitler (örneğin 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 kullanılırlar. 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.

Tablo 2.11 Biyomedikal uygulamalarda kullanılan seramikler

Seramik	Kimyasal Formül	Özellik
Alümina	$Al_2O_3$	Biyoinert
Zirkonya	$ZrO_2$	Biyoinert
Biyocam	$Na_2OCaOP_2O_2-SiO$	Biyoaktif
Hidroksiapatit (yüksek sıcaklıkta sinterlenmiş)	$Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$	Biyoaktif
Hidroksiapatit (düşük sıcaklıkta sinterlenmiş)	$Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$	Biyoaktif
Trikalsiyum fosfat	$Ca_3(PO_4)_2$	Biyouyumlu

Alümina doğada toz halinde bulunur ve toz parçacıkları ne kadar küçükse, malzemenin mukavemeti o kadar yüksek olur. Genel olarak sert bir malzemedir. Düşük sürtünme katsayısına sahiptir. Bu sayede eklemlerde kullanılır. Fakat koaly kırılması gibi bir dezavantaja sahiptir. Cam seramikleri polikristal yapılı seramiklerdir. İmplant için üretilen cam seramikleri iki çeşittir. Bunlar Biyoglass ve Ceravital'dır. Cam seramikleri kırılmandır. Çekme mukavemetleri kemiğin dörtte üçü kadardır. Biyouyumluluğu bozmamak için, bileşik oranında yapılabilecek değişiklik sınırlıdır. Dolayısıyla mekanik özellikler iyileştirilemez. Bu nedenle eklem malzemesi olarak kullanılamaz. Diş protezi veya dolgu malzemesi olarak kullanılır. Biyoseramikler arasında sentetik kalsiyum fosfatlar, kemik içerisinde bulunan mineral ile yapı ve kompozisyon açısından çok benzer oldukları için ilgi çekerler. Bu gruba alfa, beta tri-kalsiyum fosfat, tetra kalsiyum fosfat, okta-kalsiyum fosfat hidroksiapatit dâhildir. Bu malzemeler, ortopedik kaplamalar ve diş implantlarında, yüz kemiklerinde, kulak kemiklerinde, kalça ve diz protezlerinde 'kemik tozu' olarak 20 yıldan beri kullanılmaktadır. Kalsiyum seramiklerin sinterlenmesi, genellikle 1000-1500°C' de gerçekleşir ve sinterlemeyi, yapının istenilen geometride sıkıştırılması izler. Gözenekli seramik implantların; kemik, seramik malzemenin gözenekleri içerisinde büyüdüğünde, oluşan ara yüzeyin mekanik açıdan yüksek kararlılığa sahip olması gibi büyük bir avantajı vardır. Doğal kemik minerali içinde mevcut olan CaP bileşiklerinin atomsal Ca/P oranları 1.0- 1,6 arasında değişmektedir ve sıcaklığa, empüriteye ve su varlığına bağlı olarak, Tablo 2.12 de görüldüğü gibi

farklı faz yapısına sahiptirler. Aşağıdaki tabloda çeşitli CaP esaslı biyoseramikler; kimyasal formülleri, faz isimleri ve Ca/P oranlarıyla birlikte verilmiştir.

Tablo 2.12 Kalsiyum fosfat bileşikleri (Liu, 2002)

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

Seramik biyomalzemeler vücut sıvısıyla temasa geçtiklerinde, termodinamik kararlılıklarına göre belli hızlarla çözünür ve vücuda iyon salarlar. Biyolojik bozunma hızı; yüzey alanını artması (toz > gözenekli katı > yoğun katı), kristalinitenin düşmesi, kristal hatalarının azalması, kristal ve tane boyutunun azalması ve HAP bileşeni içindeki CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> Mg<sup>2+</sup> ve Sr<sup>2+</sup> iyonlarının artması ile artar (Noort, 1987). Kristalinite oranı yüksek olan HAP'ın kararlılığı yüksektir dolayısıyla çözünme hızı çok düşüktür (Barrere ve diğer., 2008). CaP esaslı seramiklerden bazılarının çözünme hızları aşağıdaki gibidir.

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

Seramiklerin mekanik mukavemetleri, sert dokuların yerine yenisinin implante edilmesi için yetersizdir. Gerekli mekanik mukavemeti metalik implantlar sağlar fakat metalik implantların biyoaktifliği yeterli değildir. Bu nedenle kimyasal olarak alkalilerle işlenmedikçe veya CaP seramikleri ile kaplanmadıkça biyoaktif özellikleri yoktur. Metalik implant üzerine biyoaktif seramik kaplayarak hem metalin sağladığı

yüksek mukavemet, hem de seramiğin sağladığı biyoaktivite özelliklerini bir arada elde etmek mümkündür. Ancak bu filmlerin kararlılığı ve performansı uygulamada zorluklar çıkarmaya devam etmektedir. Özellikle bu filmlerin işlevselliği önünde duran engellerin başında kaplamanın kristallik özelliklerine bağlı olarak vücuttaki çözünme davranışları gelmektedir. CaP kaplamaları üzerinde son yıllarda yapılan çalışmalar yüksek derecede kristalli kaplamaların amorf tabakalara göre daha az çözüneceğini göstermiştir (Begic ve diğer., 2003; Klarstrom ve Crook, 2001). Bu bakımdan CaP kaplamaların kristal durumunu kontrol altına alarak çözünme davranışlarını denetleyebilmek, üzerinde yoğun çalışılan bir husustur.

Çeşitli çözelti ortamlarındaki elektrolitik çöktürme işlemlerinde, özellikle Ti ve alaşımları üzerinde, CaP esaslı kaplamalar sentezlemeye çalışılır. Bu çalışmalarda akım yoğunluğu, potansiyel, çözelti kimyası, çözelti konsantrasyonu, işlem sıcaklığı ve çöktürme zamanı gibi işlem parametreleri kontrol edilmeye çalışılır. Bu kontrollerin amacı kaplamanın yapısal ve morfolojik özelliklerini iyileştirmektir (Mudali ve diğer., 2003; Taş, 2000). Bazı kaplama parametrelerinin oluşturulan CaP bileşikleri üzerindeki etkileri Tablo 2.13’de görülmektedir.

Tablo 2.13 Çöktürme değişkenlerine bağlı CaP oluşumları (Noort, 1987)

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

**OCP:** Oktakalsiyum fosfat Ca<sub>8</sub>H<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>·5H<sub>2</sub>O, **CadHA:** Kalsiyumca fakir Hidroksiapatit Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>, **B (Brushite):** Dikalsiyum fosfat dihidrat CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, **TCP:** Trikalsiyum fosfat Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·n H<sub>2</sub>O, CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, **HA:** Hidroksiapatit Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>, **MCP<sub>Phn</sub>:** Monokalsiyum fosfat monohidrat Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, **MCP:** Monokalsiyum fosfat monohidrat Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)·H<sub>2</sub>O.

\* NaOH muamelesinden sonra

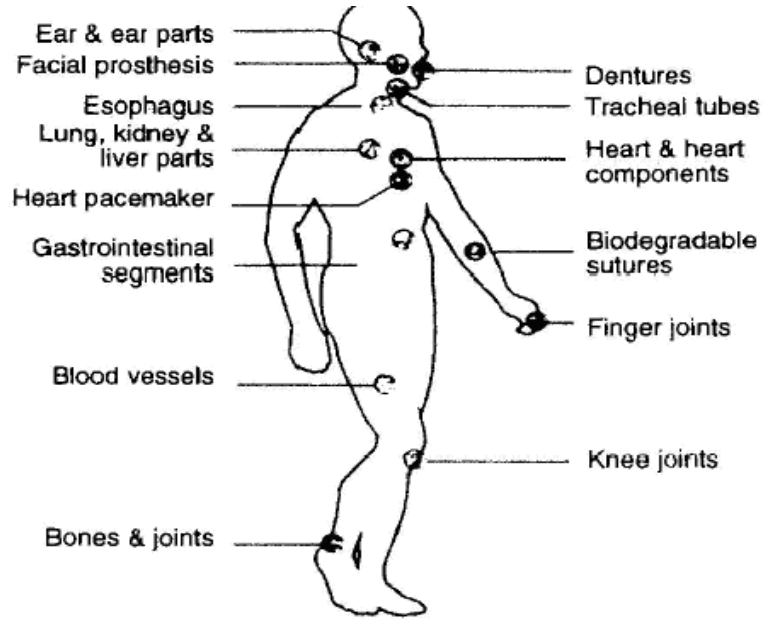
Doğal kemik minerali içinde  $Ca/P = 1 - 1,67$  arasında değişen çeşitli CaP bileşikleri mevcut olmakla birlikte, kemik genel olarak kollajen içerikli organik matris içinde bulunan hidroksiapatit (HAP) kristallerinden oluşan bir malzemedir. Bir kalsiyum fosfat bileşiği olan HAP, kemik ve dişlerdeki mineral yapılarla aynı kompozisyondadır. Kimyasal Formülü  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 'dir. Biyoaktiftir, kemik hücrelerinin implanta doğru büyümesini ve osseointegrasyonu sağlar. %100 saf, kristalin hidroksiapatitin diğer kalsiyum fosfatlı bileşiklere göre en az çözünürlüğe, en fazla kararlılığa ve en yüksek dayanıma sahip olduğu belirlenmiştir. Diğer kalsiyum fosfatların (özellikle trikalsiyum fosfat) gerek yalnız gerek kaplama malzemesi olarak kullanıldığı durumlarda hücre içi ve hücre dışı sıvısının asidik etkisiyle zamanla çözünebildiği görülmüştür. İmplant malzeme üzerine HAP kaplama uygulamalarında, kemik oluşturan hücreler (osteoblast) hidroksiapatit yüzey üzerine yapışmakta ve bunu takip eden kollojen ve kemik mineralleri direk olarak yüzeyde büyümektedir. Hücrelerin yüzeye yapışmasını kolaylaştırmak için implant yüzeyini pürüzlü olması tercih edilir.

HAP'ın mekanik mukavemeti düşük olduğundan dolayı yük taşıyan implant/protez uygulamalarında metal implantların üzerine kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadırlar. Ayrıca fazla dayanım gerektirmeyen kemik dolgu malzemesi uygulamalarında da oldukça yaygın şekilde kullanılmaktadırlar. Hidroksiapatit; 800- 1200 gibi yüksek sıcaklıklarda karasız hale gelir ve yapısı bozulur.

### ***2.2.3 Polimerler***

Polimerler; küçük moleküllerin (merlerin) birbirini tekrarlamasından oluşan uzun zincirli moleküllerden oluşurlar. Bu zincirler ana madde olarak C,N,O,Si içerir. Şekil 2.5'de biyomedikal amaçla kullanılan polimer çeşitleri gösterilmiştir. Vücutta kullanılan bazı biyopolimer çeşitleri ve bunların özellikleri aşağıda kısaca anlatılmıştır.

- Polimetilmetakrilat (PMMA) ışığı geçirir, tok ve kararlı yapıya sahiptir.
- Poliakrilat özellikle sert kontak kas yapımında ve eklem protezlerinin sertleştirilebilmesinde kullanılır. Dişçilik ve yüz protezlerinde de oldukça yaygındır. Bunun nedeni polikrilatların mükemmel fiziksel ve renklendirilebilme özellikleri ve fabrikasyonlarının kolay olmasıdır.
- Polietilen (PE) yüksek yoğunluğa ve tok yapıya sahiptir. Yağ geçişine direnç gösterir. Göreceli olarak düşük maliyet ile elde edilebilir. Özellikle kulak ve diz protezlerinde kuvvete maruz yüzeylerin bulunduğu bölgeler için vazgeçilmezdir.
- Polipropilen (PP) polietilene benzer. Rijittir yani şekil değişimine direnç gösterir. Yüksek kimyasal dirence ve çekme mukavemetine sahiptir. Özellikle parmak eklemlerinde kullanılır.
- Politetrafloroetilen (PTFE) Teflon adıyla bilinir. Isıl ve kimyasal kararlılığı yüksektir. Hidrofobiktir yani su tutmaz. Yağlayıcı özelliğe sahiptir. Bu tip polimerler yüksek düzeyde kristal yapıdadır (%94). Düşük yoğunluğa, elastisite modülüne, çekme mukavemetine ve sürtünme katsayısına ve yüzey gerilimine sahiptirler. Yapay damar üretiminde kullanılırlar.
- Polivinilklorür (PVC) sert ve gevrek bir malzemedir. Fakat plastikleyici ilavesi ile esnek ve yumuşak hale gelir. Vücut içinde uzun süreli uygulamalarda kullanılabilir.
- Polidimetilsiloksan (PDMS) çok esnek yapıdadır. Kararlıdır. Isıl geçiş sıcaklığı düşüktür.
- Poliamid (PA) naylon olarak bilinir. Fiber oluşturma kapasiteleri yüksektir. Ameliyat ipliği veya yara örtü malzemeleri olarak kullanılırlar.
- Kauçuk, oda sıcaklığında uzunluğu belirli bir zorlama sonucu iki katına çıkabilen ve tekrar bir kuvvetle eski haline gelebilen bir malzemedir. Poliüretanlar termoplastiklerdir, implantların kaplamasında kullanılır.



Şekil 2.5 Polimerlerin klinikteki genel uygulama alanları (Rosato, 1983)

Şekil 2.5’de insan vücudu üzerinde işaretlenen bölgelerde kullanılan polimer çeşitleri şunlardır:

Kulak ve kulak bileşenleri: akrilik, polietilen, silikon, polivinilklorür (PVC)

Takma diş: akrilik, ultra yüksek molekül ağırlığına sahip polietilen (UHMWPE), epoksi

Yüz protezi: akrilik, polivinilklorür (PVC), poliüretan (PUR)

Soluk borusu: akrilik, silikon, naylon

Kalp ve kalp bileşenleri: polyester, silikon, polivinilklorür (PVC)

Kalp atışı düzenleyicisi: polietilen (PE)

Akciğer, böbrek, karaciğer bileşenleri: polyester, polialdehit, polivinilklorür (PVC)

Yemek borusu: polietilen (PE), polipropilen (PP), polivinilklorür (PVC)

Damar: polivinilklorür (PVC), polyester

Biyoçözünür bileşenler: poliüretan (PUR)

Bağırsak: silikon, naylon, polivinilklorür (PVC)

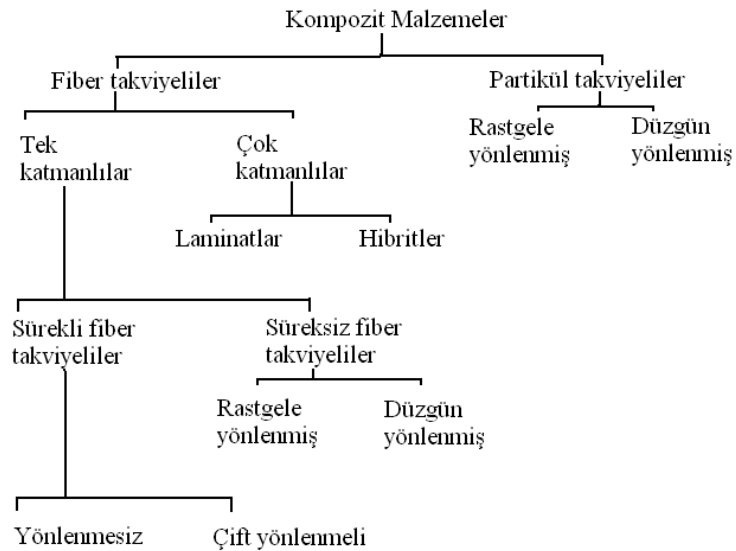
Parmak eklemleri: silikon, ultra yüksek molekül ağırlığına sahip polietilen (UHMWPE)

Kemik ve eklemler: akrilik, naylon, silikon, poliüretan (PUR), polipropilen (PP), ultra yüksek molekül ağırlığına sahip polietilen (UHMWPE)

Diz eklemleri: polietilen (PE) (Rosato, 1983)

#### 2.2.4 Kompozitler

Kompozitler iki veya daha fazla farklı atomik grubun biraraya gelmesinden oluşan malzemelerdir. Kompozitler, kendisini oluşturan malzemelerin özelliklerinden, bu malzemelerin yapıdaki yönelmesinden ve dağılımından ve etkileşimlerinden oldukça fazla etkilenir. Kompozitlerde sürekli faz olarak da tanımlanabilen ana malzemeye “matriks” denir. Kompoziti oluşturmak amacıyla matriks içine ilave edilen süreksiz fazlara “takviye faz” denir. Genellikle takviye faz matriksten daha sert olur. Biyomedikal kompozitlerde genel olarak kullanılan ana takviye fazları; karbon fiber, polimer fiber, seramik ve camdır. Uygulama alanına bağlı olarak takviye fazı inert veya absorbe edici olabilir (Ratner, 1996).



Şekil 2.6 Kompozit malzemelerin sınıflandırılması (Buddy, 1996)



## BÖLÜM ÜÇ

### HİDROKSİAPATİT

Kemik, kollajen içerikli organik matris içinde bulunan hidroksiapatit (HAP) kristallerinden oluşan bir malzemedir. Kalsiyum hidroksiapatit  $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$  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'ın stokiyometrik bileşiminden farklı olduğu ve düşük miktarlarda  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $CO_3^{2+}$ ,  $Cl^-$  ve  $F^-$  içerdiği bilinmektedir (Eliaz ve diğer., 2006; Bandyopadhyay ve diğer., 2006). Ca/P oranı 1,67'dir (Manso ve diğer., 2000). HAP tümör cerrahisinde kemikte oluşan boşlukta dolgu materyali olarak, kırık kemik onarımında kemikteki defekti kapamak için köprü olarak, dişçilikte diş kökünü beslemede ve implant kaplamalarında kullanılmaktadır. Yumuşak doku biyoaktif davranış gösteren HAP ile bağlanarak yapışır ve implantın kaymasını engeller. Aynı zamanda vücut implantı yabancı madde olarak algılamaz. Hidroksiapatit kemik dolgu materyali olarak toz ya da poröz blok veya boncuk şeklinde kullanılır. Hidroksiapatit aynı zamanda kemikteki boşluğu doldurarak boşlukta ödem oluşumunu ve yumuşak dokunun boşluğa girmesini engeller. Bir başka önemli görevi ise kalsiyum ve fosfat kaynağı olmasıdır. %100 saf kristalin HAP'nın yüksek osteoiletkenliği (yüzeyinde kemik oluşumuna izin verme) ve diğer CaP bileşiklerine göre yüksek kararlılığı dolayısıyla düşük bozunma hızı vardır. HAP implant uygulamalarında, kemik oluşturan hücreler (osteoblast) hidroksiapatit yüzey üzerine yapışır ve bunu takip eden kallojen ve kemik mineralleri direk olarak yüzeyde büyür. Dolayısıyla HAP, kemik hücrelerinin implanta doğru büyümesini sağlar. Böylece implant ile kemiğin bütünleşmesi (entegrasyonu) teşvik edilir. Buna osteointegrasyon denir. Hidroksiapatit kemiğin temel inorganik bileşeni olduğu için iskeletin yeniden yapılanması için kullanılır. Tek başına ya da bir kompozit parçası olarak vücuda uygulanabilir (Hoepfner ve Case, 2000).

HAP yüksek esnekliğe sahip olan hegzagonal birim hücre yapısındadır. Fakat 800-1200°C gibi yüksek sıcaklıklarda karasız hale gelir ve yapısı, stokiyometrisi bozulur. HAP tek başına plaka veya çubuk şekline getirilip kemik gibi yük taşıyan bir doku yerine implante edilemez. Çünkü mekanik mukavemetinin düşük olması tek başına yük taşımamasını olanaksız kılar. Bu nedenle metal implantların üzerine kaplama malzemesi olarak kullanılıp metalin yüzey özelliklerini iyileştirilmesini, vücuda uyumunun ve biyoaktifliğinin artırılmasını sağlar. Ayrıca fazla dayanım gerektirmeyen kemik dolgu malzemesi uygulamalarında da oldukça yaygın şekilde kullanılmaktadırlar.

Vücut sıvısı, yüksek elektrokimyasal aktivitesi nedeniyle, kaplamaların bütünlüğünü bozarak implantları hasara uğratar ve vücuda salınan iyonlar nedeniyle sağlık için tehlike oluşturur. Bu olumsuzlukları giderecek şekilde kaplama üretimi geliştirilmelidir. Hedeflenen kaplama özellikleri kemik ile bütünleşme sürecini hızlandırmalı, bütünleşmenin kalıcı olması için kemik - implant ara yüzeyinden ayrılmalı ve kuvvetli bir yapışma özelliğine sahip olmalıdır. İmplant yüzeyindeki HAP tabakası mekanik ve korozyon özellikleri bakımından, vücuttaki kullanım koşulları altında, implant ömrünü arttırıcı işlevsel görev üstlenmektedir. Ortopedik implantlarda metalik implant üzerine HAP kaplayarak hem metalin sağladığı yüksek mukavemet, hem de seramiğin sağladığı biyoaktivite özelliklerini bir arada elde etmek mümkündür (Chen ve diğer., 2007).

Plazma sprey (Tsui ve diğer., 1991), biyomimetik yöntem (Wang ve diğer., 2004; Jonasova ve diğer., 2004), elektrokimyasal çöktürme, kimyasal buhar çöktürme (CVD), fiziksel buhar çöktürme (PVD), Sol-jel (Liu ve diğer., 2002;), elektroforetik çöktürme (Wang ve diğer., 2002; Mondrago'n-Cortez ve Vargas, 2004), yüksek hızda oksijen yakıt sprey (HVOF) (Haman ve diğer., 1995), KrF excimer lazer ablasyon, iyon saçımını (Ong, 1992; Ong, 1995), blast kaplama, gibi, metalik altlık üzerine çeşitli HAP kaplama yöntemleri vardır. Günümüzde ticari boyutta implant yüzeylerinin HAP tabakası ile kaplanması plazma püskürtme yöntemiyle yapılmaktadır. Fakat plazma püskürtmenin birçok dezavantajı vardır:

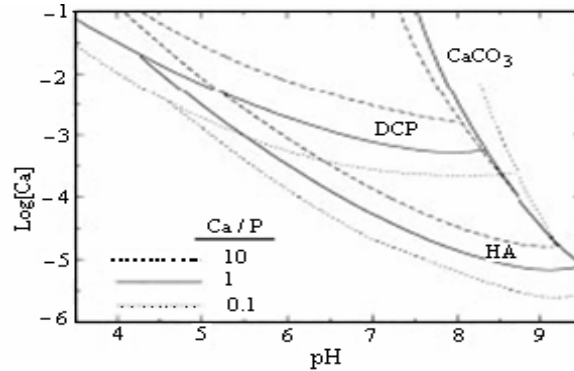
- Düzgün olmayan yüzeylere eş kalınlıkta kaplama tabakası elde edilemez.
- Kaplama kimyasını kontrol etmek zordur.
- Uygulanan yüksek sıcaklık nedeniyle HAP yapısı bozunmaya uğrar.
- Gözenekli implantların iç yüzeyleri kaplanamaz.
- Kalın tabakalarda altlık malzeme ile kaplamanın elastisite modülleri arasındaki uyumsuzluk nedeniyle kaplama yüzeyden ayrılır.
- Pahalı bir prosestir.

Söz konusu yöntemler içinde elektrokimyasal çöktürme yöntemi, sağladığı avantajlar son yıllarda metalik implant üzerine HAP kaplama konusunda çok ilgi çekmektedir. Çünkü bu yöntemde;

- HAP yapısının bozulacağı yüksek sıcaklıklara çıkmaya gerek yoktur.
- İstenen CaP bileşimini elde etmek için kontrol edilebilecek işlem parametresi sayısı çoktur.
- Maliyeti düşüktür
- Kolay uygulanabilir
- Karmaşık şekilli altlıkların üzerine eş kalınlıkta, homojen kaplama çöktürülebilir
- Kaplama kalınlığını kontrol etmek kolaydır (Özkan, 2006; Seiji ve Shiego, 1998).

HAP az da olsa bir miktar çözüldüğü için erken kemik bağlama özelliğine sahiptir. Çözünerek içinde bulunduğu ortama geçen kalsiyum ve fosfor iyonları doğal kemik olarak tekrar çökebilir. 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, 1999; 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 (mineralization) başarı ile

gerçekleştirirler (Seiji ve Shiego, 1998). HAP seramiklerin ilgi çekme nedenlerinden bir başkası da fizyolojik pH değerlerinde (7,2- 7,6) diğer CaP bileşiklerinden [DCPD- $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ; TCP- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ; OCP-  $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ] daha kararlı olmasıdır (Fernandez, 1999; 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 imkân verecektir.  $\text{PO}_4^{3-}$  iyon gurubu içeren CaP bileşiklerinden ortofosfatlar  $\text{PO}_3^-$  veya  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  iyonları içeren meta- ve pirofosfat bileşiklerinden daha çok ilgi çekmektedirler. Bunun da nedeni olarak  $\text{PO}_3^-$  veya  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  iyonlarının vücut sıvısı içinde hidrolize olmaları, buna bağlı olarak bölgesel pH değerinde yaşanan düşüş nedeniyle kireçlenmelerin teşvik edilmesi gösterilmiştir (Fernandez, 1999). Bir bileşiğin çözünürlüğünün içinde bulunduğu çözeltinin pH değerine, sıcaklığına ve çözeltideki 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 (Şekil 3.1).



Şekil 3.1  $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  sisteminde bazı CaP bileşiklerinin çözünürlük izotermi (Fernandez, 1999)

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, çökeltme daha düşük konsantrasyonlarda gerçekleşecektir (Bknz Şekil 3.1).

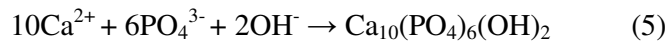
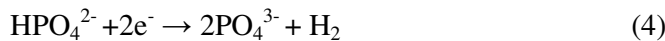
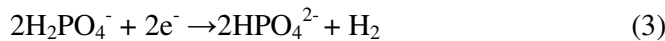
Çözünürlük izotermeleri çerçevesinde  $Ca/P=1.67$  olan ve pH değeri 7 ye ayarlı 60 - 90°C'lerdeki çözeltilerde Ti6Al4V implant alaşım yüzeyinde elektrokimyasal çöktürme tekniği ile HAP elde edilmiştir (Eliaz ve diğer., 2006). -1,26 ve -1,54 V arasındaki farklı potansiyellerde potansiyostatik olarak gerçekleştirilen HAP çöktürme işleminde metal altlığın yönü ve kristal yapısının çökeltilerin çekirdeklenmesi üzerinde etkili olduğu AFM görüntüleri ile desteklenmiştir.

Vücut içerisinde CaP bileşiği kaplanmış implantın kemik ile bağlanmasını hızlandırmak ve güçlendirmek için kaplama bir miktar çözünerek vücuda kalsiyum ve fosfat iyonu salmalıdır.

HAP'ın çözünürlüğü diğer CaP bileşiklerine göre daha az olduğu için çevre doku ile bütünleşmenin hızlandırılması ve kontrollü bir çözünürlükle hızlı kemik doku oluşumunun teşvik edilmesi maksadıyla HAP ve  $\beta$ -TCP [ $Ca_3(PO_4)_2$ ] içeren çift fazlı seramikler kullanılmıştır. Yüzeyin biyo-aktivitesini artıran çift fazlı seramik kullanımının kaplamanın yorulması, tabakalaşarak ayrılması ve erken kaplama çözünmesi gibi olumsuz durumlar yaratmasına rağmen yararlı etkilerinin olduğu gösterilmiştir (Wen, 2000; Stewart ve diğer., 2004). Oldukça yoğun ve kristal yapıda olan çözünmeyen HAP kaplamalar yapısındaki boşluklara doğru büyüyerek gelişen kemik dokusu ile oldukça kuvvetli mekanik bağ oluşturur. Ayrıca osteoclastic erime (kemik ve kırık dokusundan Ca emilmesi) olmadan da osteoconductive özelliği (çevresinde meydana gelen kemiğin yüzeyine bitişik pozisyonda durması ve yapışması) nedeni ile HAP yüzeyinde kimyasal işlemlere bağlı bir bağın gerçekleşebileceği dileytilmiştir (Cle`ries,2000; Sun ve diğer., 2001). Bu hususlar daha çok plazma püskürtme ile üretilen HAP kaplamalar üzerinde yürütülen çalışma sonuçlarına dayanmaktadır. Ti esaslı implant yüzeylerinin plazma püskürtme ile

HAP kaplama uygulamaları, dile getirilen çeşitli olumsuzluklara rağmen, ticari olarak devam etmektedir (Sridhar ve diğer., 2003; Heredia ve diğer., 2007). Bu olumsuzlukların üstesinden gelmek için düşünülen ve üzerinde yoğun olarak çalışılan alternatif yöntemlerden biri elektrokimyasal çöktürmedir.

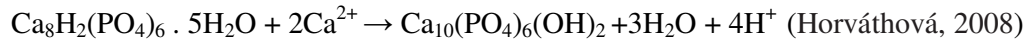
Bölüm 1’de de bahsedildiği gibi; CaP bileşiklerinden Brushite (DCPD) ve Oktakalsiyum fosfat (OCP), HAP oluşumuna öncülük eden bileşiklerdir. Bu bileşikler çeşitli yöntemler ile metalik implant üzerine çöktürüldükten sonra; ısı işlem, hidrotermal yöntem veya çeşitli kimyasalar içinde yaşlandırma yardımıyla bu öncü bileşiklerin HAP’a dönüşmesi sağlanır (Kumar ve diğer.,1999; Prado Da Silva ve diğer., 2001; Hanna ve Hamid, 2003; Xie ve diğer., 2001; Shih ve Shiego, 2005; Horváthová ve diğer., 2008; Redepenning ve diğer., 1998). Bu öncü bileşiklerin ve HAP’ın çökmesi sırasında meydana gelen muhtemel reaksiyonlar aşağıda verilmiştir. Elektrokimyasal yöntem ile HAP çökmesi esnasında meydana gelen muhtemel reaksiyonlar:



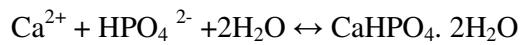
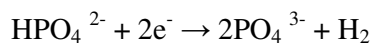
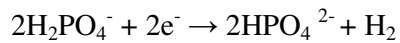
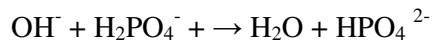
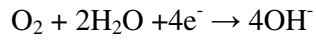
Elektrokimyasal yöntem ile OCP çökmesi esnasında meydana gelen muhtemel reaksiyon:



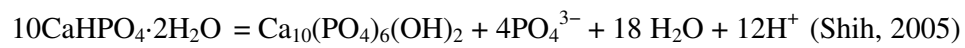
OCP'nin HAP'a dönüşüm reaksiyonu:



Elektrokimyasal yöntem ile DCPD çökmesi esnasında meydana gelen reaksiyonlar:



DCPD'nin HAP'a dönüşüm reaksiyonu:



## BÖLÜM DÖRT

### DENEYSEL ÇALIŞMALAR

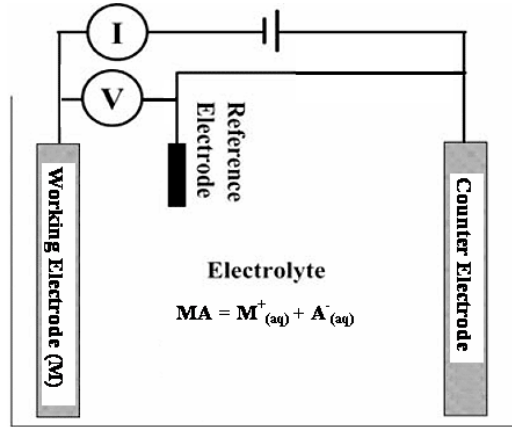
#### 4.1 Çalışmanın Amacı

1980’li yıllardan beri dişçilikte ve ortopedik alanda, özellikle plazma püskürtme tekniği ile Ti-implant yüzeylerin ticari anlamda HAP ile kaplanması uygulamalarına devam edilmektedir (Suchanek ve Yoshimura, 1998). Ancak yüksek uygulama sıcaklığı nedeniyle plazma püskürtme yöntemiyle kaplanan HAP tabakalarındaki olumsuz gelişmeler, mikroyapının kontrolündeki zorluklar ve zayıf yapışma durumu sürmektedir (Yankee, 1990; Yip, 1997). Bu olumsuzlukların giderilebilmesi için çeşitli kaplama yöntemleri geliştirilmiştir (Bknz Bölüm 1). Elektrokimyasal yöntemlerle bu bileşiklerin implant malzeme altlıklar üzerinde çöktürülmesi; çözelti parametrelerinden (iyon konsantrasyonu, çözelti pH’ı ve sıcaklığı) (Peng ve diğer., 2006; Zhang ve diğer., 1998; Shirkhazadeh, 1998; Shirkhazadeh, 2005) polarizasyon şartlarından (potansiyel, akım yoğunluğu, pulse akımı, zaman vb.) (Peng ve diğer., 2006; Zhang ve diğer., 1998; Han ve diğer., 2001; Seiji ve Shiego, 1998) ve ikincil işlemlerden (yüzey modifikasyonu, biomimetik işlemler, ısıl işlemler ve alkaline ortamlarda hidrotermal faz dönüşümleri vb.) (Yankee, 1990; Han ve Xu, 1999; Liu ve diğer., 2005) etkilenir. Bu parametreler kontrol edilerek kaplamanın metal altlığa yapışma mukavemetini arttırmak, kaplama kalınlığını, çözünebilirliğini arttırıp azaltmak, kaplamanın yapısal ve morfolojik özelliklerini değiştirmek mümkündür.

Elektrokimyasal çöktürme veya bir diğer adıyla elektrokaplama sırasında metalik tuzlar çözelti içinde çözünür ve pozitif şarjlı iyonlar halinde hareket ederler. Çözeltiden yeterli miktarda elektrik akımı geçtiğinde metal iyonları katı metal formuna redüklenir (Schlesinger ve Paunovic, 2000). Ucuz ve kolay bulunabilen metallerin üzerine elektrokaplama yolu ile farklı malzemeler kaplayarak malzeme özellikleri iyileştirilir ve kullanım alanı için gerekli olan pahalı malzemeler yerine kullanılabilir hale getirilir (Landau ve diğer., 1982).



Altlık üzerine metalik kaplama üretilirken altlık; kaplanacak olan metalin tuzlarını içeren çözeltiliye daldırılır ve altlık negatif yüklü hale gelir. Yani üzerine kaplama yapılacak olan altlık, elektrokimyasal hücrenin katodudur. Çözünmüş tuzların metalik iyonları pozitif yüklü oldukları için altlığın üzerine toplanırlar ve orada metalik forma redüklenerek kaplamayı oluştururlar. Şekil 4.1’de elektrokimyasal çöktürme yöntemi ile metalik tuzlar (MA) içeren bir sulu çözeltiliye altlık üzerine metal kaplama (M) üretilen bir elektrokimyasal hücre görülmektedir.



Şekil 4.1 Elektrokimyasal çöktürme yöntemi ile metalik tuzlar (MA) içeren bir sulu çözeltiliye altlık üzerine metal kaplama (M) üretilen bir elektrokimyasal hücre

Genellikle Ti ve alaşımları, Co esaslı alaşımlar ve östenitik paslanmaz çelikler üzerine elektrokimyasal çöktürme yöntemi ile asidik çözeltiler içerisinde çeşitli CaP bileşikleri kaplanır. Farklı CaP bileşikleri, elektrokimyasal kaplama esnasında kullanılan işlem parametrelerinin değiştirilmesi ve çözelti pH'ının değiştirilmesi ile elde edilir. Metal yüzeyine çöktürülen CaP bileşiği Brushite veya OCP fazında ise farklı ısıl işlemler ve yaşlandırma teknikleri ile Hidroksiapatite dönüştürülebilir (Han ve Xu, 1999; Han ve diğer., 2001).

Bu çalışmanın amacı; altlığa herhangi bir ön işlem uygulanmadan Co esaslı implant alaşımı üzerine potansiyodinamik, potansiyostatik, galvanostatik ve galvanodinamik gibi çeşitli elektrokimyasal çöktürme yöntemleri kullanılarak

Hidroksiapatit (HAP) filmi kaplamaktır. Elektrokimyasal çöktürme için Gamry PC 750/4 potansiyostat/ galvanostat üç elektrotlu cihazı kullanılmıştır.

Elektrokimyasal olarak çöktürülen kaplamaların yapısal ve kimyasal analizi; CuK $\alpha$  radyasyonu kullanılan X- ışınları difraktometresi (X-Ray diffractometer) (XRD) (Rigaku Dmax.2200-PC) ile belirlenmiştir. Ölçümler 40kV, 36mA, 4°/dakika tarama hızı ve 1° ince film açısı koşulları altında gerçekleştirilmiştir. Yapısal ve kimyasal analiz için ayrıca Fourier dönüşümü kızıl ötesi spektroskopisi (Fourier transform infra-red spectroscopy) (FTIR) (Perkin Emler- BX) kullanılmıştır. Kaplama filmlerinin Ca/P oranı enerji dispersive spektroskopisi (Energy Dispersive Spectroscopy) (EDS) ile belirlenmiş ve morfolojik analizi ise taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscopy) (SEM) (JEOL model JSM-6060) ile gerçekleştirilmiştir. Çöktürülen CaP filmlerinin metal yüzeyine tutunma gücü (adezyon mukavemeti) kazıma cihazı (Shimadzu, SST-101) ile ölçülmüştür. Test süresince, 15  $\mu$ m yarıçapındaki elmas uç, kaplama boyunca 2  $\mu$ m/s kazıma hızı ve 2  $\mu$ m/s yükleme hızı ile hareket ettirilmiştir. 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 çıktı 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.

CaP filmleri Co esaslı implant alaşımının yüzeyine dört farklı elektrokimyasal yöntem ile farklı çözelti sıcaklıklarında ve farklı akım / potansiyel değerleri

uygulanarak çöktürülmüştür. Sözü edilen yöntemler ve bu yöntemlerle yapılan çalışmalar numune ve çözelti hazırlama işlemlerinden sonra bu bölümde 4.5, 4.6, 4.7 ve 4.8 alt başlıkları altında verilmiştir.

#### 4.2 Numune Hazırlama

Bu çalışmada CaP bileşiklerinin elektrokimyasal yöntemler ile çöktürülmesi için implant kalitesinde CoCrMo alaşımı (ASTM F75) altlık kullanılmıştır. CoCrMo alaşımı; kolay işlenebilirliği, yüksek mukavemeti, sertliği, korozyon dayanımı ve biyouyumluluğu nedeniyle tercih edilir. Deneylede kullanılan CoCrMo alaşımının kimyasal kompozisyonu ve mekaniksel özellikleri sırasıyla Tablo 4.1 ve Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.1 İmplant kalitesindeki CoCrMo alaşımının (F75) kimyasal kompozisyonu

Ağırlıkça % Element	Cr	Mo	Ni	Fe	C	Si	Mn	P	S	Co
<b>CoCrMo (F75)</b>	27-30	5-7	2.5 max	0.75 max	0.35 max	1 max	1 max	-	-	Sabit

Tablo 4.2 İmplant kalitesindeki CoCrMo alaşımının (F75) mekaniksel özellikleri

Mekanik Özellikler	Çekme Mukavemeti (MPa)	Akma Mukavemeti (MPa)	% Uzama	% Kesit Daralması
CoCrMo	655	450	8	8

Çubuk halinden tel erozyon ile kesilen implant kalitesinde, 2 cm çapındaki Co28Cr6Mo alaşımı numunelere iletkenliği sağlamak için bakır tel lehimlenmiş ve ardından numunenin kaplanacak yüzeyi açıkta kalacak şekilde kalıba alınmıştır. Kalıptan çıkartılan numuneler 80, 240, 400, 800, 1000 ve 1200 numaralı SiC zımpara kâğıtları ile zımparalandıktan sonra 3 µm’lik elmas pasta ile tamamen çiziksiz yüzey elde edilinceye kadar parlatılmıştır. Parlatılan numuneler metanol içinde 15 dakika boyunca ultrasonik olarak temizlenmiş ve ardından saf su ile yıkanıp havada kurutulmuştur. Böylece numuneler elektrokimyasal çöktürme işlemine hazır hale gelmiştir.

Mikro yapıyı gözlemek amacıyla, zımparalanıp parlatılan numunelerden biri, 15mL hidroklorik asit (HCl), 10mL asetik asit (CH<sub>3</sub>COOH) ve 10mL nitrik asit (HNO<sub>3</sub>) çözeltisi içinde dağlanmışır. Dağlamadan sonra ortaya çıkan ve optik mikroskop ile elde edilen mikro yapı Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2 Dağlanmış, implant kalitesindeki CoCrMo alaşımının optik mikroskop ile görüntülenen mikroyapı fotoğrafı (20X).

#### 4.3 Elektolit (Çözelti) Hazırlama

Metal üzerine çöktülecek bileşiğin iyonlarını içeren sulu çözeltiye elektrolit denir. Elektrolit içinde metal tuzları çözünüp pozitif şarjlı iyonlar halinde hareket ederler. Metalik implant yüzeyi üzerine elektrokimyasal yöntem ile CaP bileşikleri kaplamak için seçilen en uygun çözeltiler, literatür taraması sonucu belirlenmiş (Seiji ve Shiego, 1994; Heredia ve diğer., 2007; Dumelie ve diğer., 2008; Lazic ve diğer., 2001; Zhang ve diğer., 1998) ve Tablo 4.5’de verilmiştir. Bu çözeltiler stokiometrik HAP’ın kalsiyum / fosfat oranı olan Ca/P=1.67 oranını sağlayacak şekilde, orijinal çözeltinin belli ölçülerde seyreltilmesi ile belirlenmiştir. Çöktürme işlemlerinin gerçekleştirileceği çözelti sıcaklıklarının, 37 – 90°C arasında seçilmesine karar verilmiştir.

Tablo 4.3 Elektrokimyasal yöntemle CaP filmi çöktürmek için kullanılan çözelti çeşitleri

İyon Miktarı	Çözelti			
	Orijinal	I.	II.	III.
[Ca <sup>2+</sup> ] mM	42	4,2	2,1	1,05
[PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ] mM	25	2,5	1,25	0,625

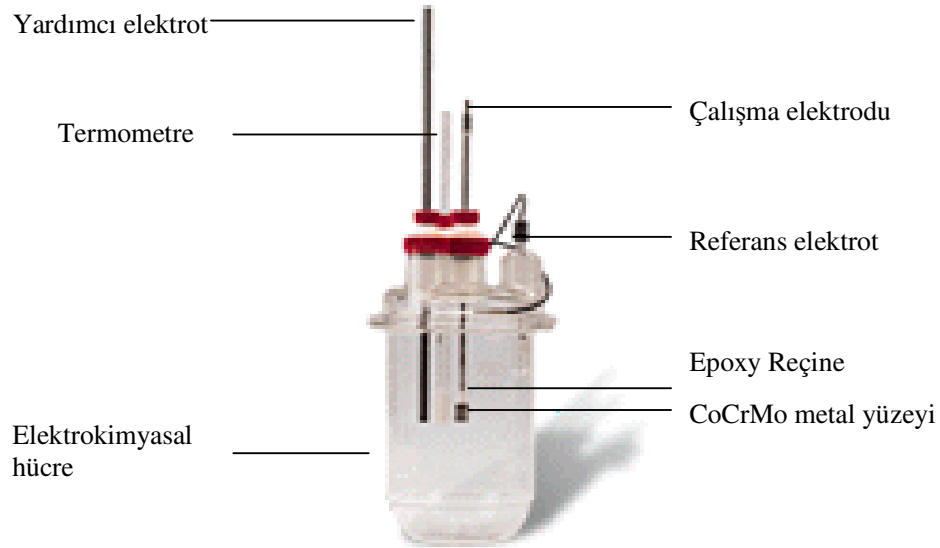
Çözelti hazırlarken bir litre saf su içine Tablo 4.3’de verilen miktarlarda Kalsiyum nitrat [Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O] ve amonyum di hidrojen fosfat (NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) ilave edilerek tamamen çözününceye kadar karıştırılmıştır. Kullanılan tüm çözeltilerin, uygulama sıcaklıklarındaki deney öncesi pH değerleri Tablo 4.4’de verilmiştir. Ardından çözelti deney sıcaklığına ısıtılıp bu sıcaklıkta sabit tutulmuştur. Ardından üç elektrotlu sistem çözeltilere daldırılmış ve gerekli bağlantılar yapıldıktan sonra elektrokimyasal çöktürme için ilgili program başlatılmıştır. Orijinal çözeltinin pH değeri dolayısıyla bu çözelti içerisinde Brushite kararlı olmasına karşın HAP kararlı değildir. Bu nedenle orijinal çözelti içinde yapılan deneylerin sonucunda Brushite elde edilmiştir. II. ve III. çözeltilerin pH değerleri HAP’ın kararlı olması için uygundur ve bu çözeltiler kullanılarak yapılan elektrokimyasal çöktürme işlemleri sonrasında CoCrMo altlık üzerinde HAP filmi elde edilmiştir.

Tablo 4.4 Kullanılan tüm çözeltilerin, uygulama sıcaklıklarındaki pH değerleri

Çözelti		Sıcaklık (°C)	pH
		Orjinal	37
		50	4,1
I.		37	4,3
		50	4,35
II.		37	4,89
		50	4,9
		60	4,96
		70	4,9
		80	4,95
		90	4,98
III.		37	5,3
		50	5,21
		60	5,13
		70	5,16
		80	5,27
		90	5,33

#### 4.4 Elektrokimyasal Hücre

İki ve üç elektrotlu çeşitli elektrokimyasal hücreler mevcut olmakla birlikte bu çalışmada üç elektrotlu hücre kullanılmıştır. Bu hücre sisteminde referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot (SCE), yardımcı elektrot olarak grafit çubuk ve çalışma elektrodu olarak ise Co28Cr6Mo implant alaşımı kullanılmıştır (Şekil 4.3).



Şekil 4.3 Elektrokimyasal hücre ve üç elektrotlu sistem

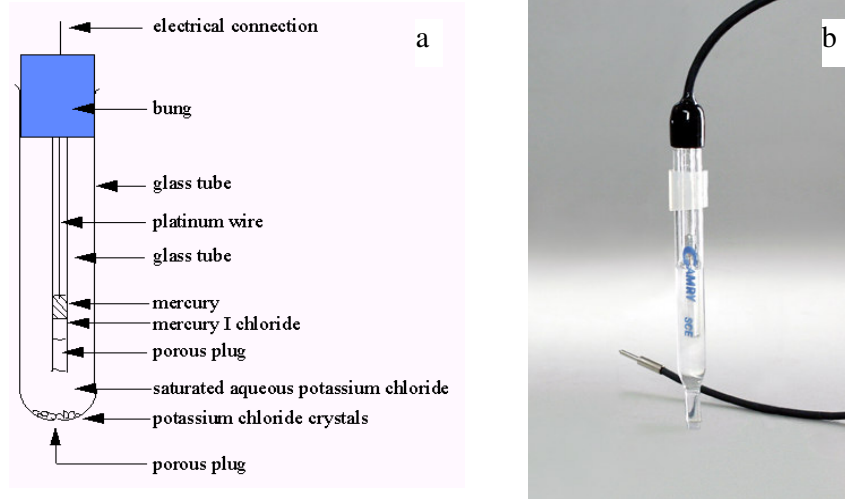
Çalışma elektroduna potansiyel ve akım uygulanabilir ve bu yolla, katot davranışı gösteren çalışma elektrodu üzerinde meydana gelen kimyasal reaksiyonlar, kaplama oluşumunu sağlar. Korozyon testlerinde ise çalışma elektrodu anot davranışı gösterir ve korozyona uğrar. Referans elektrot, çalışma elektrodunun potansiyelini, sabit bir değerle kıyaslama yaparak ölçmek için kullanılır. Referans elektrotlar belli, sabit elektrokimyasal potansiyele sahiptir ve üzerlerinden akım geçişi gerçekleştirilmez. Tablo 4.5’de Referans elektrot çeşitleri ve  $H_2$ ’ye göre potansiyelleri verilmiştir. Laboratuarlarda en çok kullanılan referans elektrot çeşitleri doymuş kalomel elektrot ve gümüş/ gümüş klorürdür.

Tablo 4.5 Referans elektrot çeşitleri ve koruma potansiyelleri

Elektrot	Koruma Potansiyeli (mV)
Doymuş Kalomel Elektrot (SCE) ( $Hg_2Cl_2$ )	- 780
Gümüş/Gümüş Klorür ( $Ag/AgCl$ )	- 810
Bakır/ Bakır Sülfat( $Cu/CuSO_4$ )	- 850
Çinko	+ 250

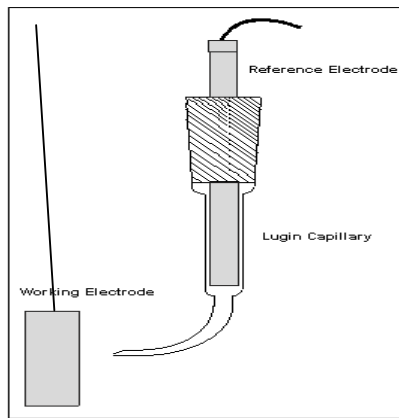
Yapılan çalışmada kullanılan referans, doymuş kalomel elektrottur (Saturated Calomel Electrode) (SCE). Şekil 4.4’de de görüldüğü gibi civa ve civa klorür

( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , "kalomel") su içerisinde doymuş potasyum klorür çözeltisi ile temas halindedir.



Şekil 4.4 (a) Doymuş kalomel elektrodun şematik gösterimi (b) Doymuş kalomel elektrodun fotoğrafı

Referans elektrot, plastik veya camdan yapılmış ve referansın ölçümünü kolaylaştırmak için ucu çalışma elektroduna doğru meyillendirilmiş olan, kapiler (Luggin Capillary) adındaki ekipmanın içine yerleştirilir (Şekil 4.5). Ölçüm sırasında çözelti direncinin etkisini mümkün olduğunca ortadan kaldırmak amacıyla kapiler, çalışma elektroduna yakın yerleştirilir. Kapilerin açık olan ucu sayesinde referans elektrot, metal yüzeyine yakın bölgedeki çözelti potansiyelini algılar.



Şekil 4.5 Kapilerin şematik gösterimi ve üç elektrotlu sistem içinde duruşu



Yardımcı elektrot hücrede devreyi tamamlamak amacıyla kullanılan, inert bir iletkenidir. Ortamdaki bileşenler ile reaksiyona girmez. Bu nedenle platin, grafit gibi inert metalle kullanılır. Uygulanan akım çözeltiye çalışma elektrodu tarafından gelir ve yardımcı elektrot yoluyla çözeltiyi terk eder.

#### **4.5 Potansiyodinamik Katodik Polarizasyon**

Bu bölümde; potansiyodinamik yöntem ile CoCrMo altlık üzerine 37 ve 50°C'deki orijinal ve I. çözeltiler içerisinde ve 60, 70, 80 ve 90°C'deki II. ve III. çözeltiler içerisinde CaP bileşikleri kaplanmıştır. Bu yöntemde üç elektrotlu sistem kullanılarak çözeltiye daldırılmış metal altlığa, belirlenen bir potansiyele kadar katodik yönde tarama yapılarak ince film kaplanıp potansiyel- log (i) eğrileri çizdirilmiştir. Çizdirilen bu eğrilerden yola çıkarak tüm çözelti ve sıcaklıklarda üretilen kaplamaların kritik A ve B potansiyelleri belirlenmiştir (Bknz Tablo 4.6). Ayrıca, bu eğriler yardımıyla film oluşum mekanizması tanımlanmıştır. Potansiyodinamik polarizasyon ile elde edilen kaplamalar CoCrMo altlık yüzeyine homojen olarak çökmediği için bu kaplamaların XRD analizleri yapılamamıştır. Orijinal ve I. çözeltiler içerisinde, düşük sıcaklıklarda üretilen kaplamaların Ca/P oranlarının 1,2 civarında olduğu ve bu nedenle yapının Brushite ile uyumlu olduğu söylenebilir. II. ve III. çözeltiler içerisinde yüksek sıcaklıklarda üretilen kaplamaların Ca/P oranlarının 1,5 ve 1,66 arasında olduğu EDS analizi ile belirlenmiştir. Bu nedenle çöktürülen kaplamaların HAP ile uyumlu olduğu söylenebilir.

Yürütülen potansiyodinamik testler aşağıda sınıflandırılmıştır.

Tablo 4.6 Tüm çözeltilerde ve sıcaklıklarda yürütülen potansiyodinamik polarizasyonların sonucunda belirlenen kritik potansiyeller.

Çözelti		Sıcaklık (°C)	A Potansiyeli (Volt)	B Potansiyeli (Volt)
	Orjinal	37		-0.884
50			-0,82	-0,95
I.	37		-0,958	-1,4
	50		-0,92	-1,06
II.	60		-0,4	-0,66
	70		-0,6	-0,826
	80		-0,385	-0,67
	90		-0,4	-0,693
III.	60		-0,443	-0,73
	70		-0,,477	-0,81
	80		-0,51	-0,78
	90		-0,452	-0,8

#### 4.5.1 37°C'deki Orijinal Çözeltide Potansiyodinamik Polarizasyon

CoCrMo altlık üzerinde 37°C'deki orijinal çözelti içerisinde açık devre potansiyeli (ADP) ile -3000 mV arasında potansiyodinamik katodik polarizasyon uygulanmış ve elde edilen E-log i eğrisindeki dönüm noktaları yoluyla belirlenen kritik potansiyeller Tablo 4.6'da verilmiştir. Ardından, morfolojik yapıdaki değişimi incelemek amacıyla açık devre potansiyeli ile kritik B potansiyeli arasında potansiyodinamik katodik polarizasyon testi tekrarlanmıştır.

#### 4.5.2 50°C'deki Orijinal Çözeltide Potansiyodinamik Polarizasyon

CoCrMo altlık üzerinde 50°C'deki orijinal çözelti içerisinde açık devre potansiyeli (ADP) ile -3000mV arasında potansiyodinamik katodik polarizasyon uygulanmıştır. Şekil 5.1'de verilen potansiyodinamik polarizasyon eğrilerine bakıldığında sıcaklık artışı ile eğrinin kritik A ve B noktalarının daha yüksek akım

yoğunluğu ve düşük katodik potansiyel değerlerine ötelendiği (bu noktadaki potansiyel değerlerinin anodik yöne doğru kaydığı) gözlemlenmiştir. Sıcaklık artışı ile birlikte hızlanan reaksiyon kinetiği çökeltme reaksiyonlarını ve buna bağlı gaz çıkışlarını aktive etmiştir. Kaplama 50°C’de düşük katodik potansiyellerde daha hızlı gerçekleşmiş, ancak 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, -1,5 V’da sonlandırılmıştır. A noktasından B noktasına geçiş kaplama filminin numune yüzeyini daha hızlı örtmesi nedeniyle hızlanmıştır.

#### **4.5.3 37 ve 50°C’lerdeki I. Çözeltide Potansiyodinamik Polarizasyon**

37 ve 50°C sıcaklıklardaki I. çözeltide potansiyodinamik polarizasyon testi yürütülmüştür. 50°C’de aşırı H<sub>2(g)</sub> çıkışı nedeniyle kaplama metal yüzeyinden uzaklaştığı için -3000mV’a gidilememiş, deney -1.73V’da sonlandırılmıştır.

#### **4.5.4 60,70, 80, 90°C’lerdeki II. çözeltide potansiyodinamik polarizasyon**

CoCrMo altlık üzerine 60, 70, 80 ve 90°C’lerdeki II. çözeltide ADP ile -1,5V arasında potansiyodinamik tarama yapılmıştır. -3V’ta kaplama tabakası, aşırı H<sub>2(g)</sub> çıkışı nedeniyle metal yüzeyinden uzaklaştığı için -3V’a gidilmemiş, deney -1,5V’ta sonlandırılmıştır.

#### **4.5.5 60,70, 80, 90°C’lerdeki III. Çözeltide Potansiyodinamik Polarizasyon**

CoCrMo altlık üzerine 60, 70, 80 ve 90°C’lerdeki III.çözeltide ADP ile -1,5V arasında potansiyodinamik tarama yapılmıştır. -3V’ta kaplama tabakası, aşırı H<sub>2(g)</sub> çıkışı nedeniyle yüzeyden uzaklaştığı için yine -3V’a gidilmemiş, -1,5V’ta deney sonlandırılmıştır.

#### 4.6 Potansiyostatik Polarizasyon

Potansiyostatik testler, belirli bir sabit potansiyelin belirli bir süre boyunca metalik altlığa uygulanması esasına dayanır. Co esaslı altlık üzerinde gerçekleştirilen potansiyostatik çalışmalar iki ana başlık altında verilebilir. Birinci çalışma prosedürü, 37°C'deki orijinal çözelti içinde -1,27V sabit potansiyel altında 30, 60 ve 120 dakika boyunca yapılan testlerdir. Potansiyostatik polarizasyon sırasında uygulanan kritik potansiyelin (-1,27V) belirlenmesi için öncelikle 37°C'deki orijinal çözelti içinde potansiyodinamik polarizasyon yapılmış ve elde edilen potansiyel-akım eğrilerinin kritik dönüm noktalarından yola çıkarak kritik potansiyeller belirlenmiştir. Yapılan SEM, EDS ve XRD analizleri çöktürülen CaP filminin Brushite ile uyumlu olduğunu göstermektedir. Ayrıca anodik polarizasyon yöntemi ile Laktatlı Ringer çözeltisi içerisinde bu kaplamaların vücut sıvısı ortamındaki korozyon dayanımı incelenmiştir. CoCrMo altlık üzerine üretilen CaP filminin bu koşullar altında korozyon dayanımının yüksek olmadığı, ince filmin metal yüzeyinden uzaklaştığı belirlenmiştir. Laktatlı Ringer çözeltisi kullanılmasını sebebi, vücut sıvısına çok yakın bileşime sahip olmasıdır. Laktatlı Ringer çözeltisinin kimyasal bileşimi Tablo 4.7'de verilmiştir.

Tablo 4.7 Laktatlı Ringer Çözeltisinin Kimyasal Kompozisyonu (Eczacıbaşı)

İçindekiler	100ml için gramajlar
Sodyum Laktat (%100'lük)	0,31 g
Sodyum Klorür	0,60 g
Potasyum Klorür	0,03 g
Kalsiyum Klorür	0,02 g
Enjeksiyonluk su q.s.	100 ml

İkinci çalışma prosedüründe ise potansiyostatik polarizasyonda uygulanacak kritik potansiyeller yine bu çözeltilerde yapılan potansiyodinamik polarizasyon sonucu elde edilen E-log(i) eğrilerinin dönüm noktaları yardımıyla belirlenmiştir. 80°C'deki II. ve III. çözeltiler içerisinde sırasıyla -1,02 ve -1,14V sabit potansiyel altında 120 dakika boyunca potansiyostatik polarizasyon uygulanmıştır. Üretilen

filmlerin SEM, EDS, XRD ve FTIR analizleri sonucunda, elde edilen filmin HAP ile uyumlu olduğu belirlenmiştir.

#### ***4.6.1 37°C'deki Orijinal Çözeltide 30, 60 ve 120 Dakika Potansiyostatik Polarizasyon***

CoCrMo altlık üzerine 37°C'deki orijinal çözelti içerisinde, potansiyodinamik test ile belirlenen kritik B (-1,27V) potansiyelinde 30, 60 ve 120 dakika boyunca potansiyostatik polarizasyon testi yapılmıştır. Üretilen filmlerin karakterizasyonu, sonuçları Bölüm 5.2.1'de verilen, SEM, EDS ve XRD analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Ardından, vücut sıcaklığı varsayılan 37°C'deki Laktatlı Ringer çözeltisi içinde üretilen kaplamaların korozyon direnci ölçülmüştür.

#### ***4.6.2 80°C'deki II. ve III. Çözeltide Potansiyostatik Polarizasyon***

Öncelikle 80°C'deki II. ve III. çözeltilerde -1,5V'a kadar potansiyodinamik test yapılmış ve kritik potansiyeller belirlenmiştir (Bknz Bölüm 4.6 ve Bölüm 5, Şekil 5.1). Bu potansiyeller Tablo 4.6'da verilmiştir. Kritik A potansiyelinde yüzeyi yeteri kadar örtmeyen, metal altlığın görünebildiği bir kaplama tabası elde edilmiş ve bu nedenle potansiyostatik polarizasyon için A noktasının seçilmemesi gerektiği kararına varılmıştır. Ardından 80°C'deki II. ve III. çözeltilerde kritik B potansiyelinde (sırasıyla -1,02V ve -1,14V) 120 dakika süre ile potansiyostatik polarizasyon uygulanmıştır. Zaman göre katodik akım yoğunluğu değeri kaydedilmiş ve Şekil 5.17'de verilmiştir. Üretilen filmlerin karakterizasyon çalışmaları SEM, EDS, XRD ve FTIR analizleri ile gerçekleştirilmiştir.

#### *4.6.2.1 CoCrMo Altlık Üzerine 80°C'deki II. ve III. Çözeltilerde, Potansiyodinamik ve Potansiyostatik Yöntemle Çökeltilen Kaplamaların Anodik Polarizasyonu*

II. ve III. çözeltilerde potansiyodinamik ve potansiyostatik olarak kaplanan numunelerin korozyon davranışlarını incelemek amacıyla 37 °C'deki Laktatlı Ringer çözeltisinde çevrimsel anodik polarizasyon testleri yapılmıştır. Şekil 5.21'de kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin anodik polarizasyon eğrileri görülmektedir. Şekil 5.22'de ise korozyon testi sonrasında metal yüzeyinin optik mikroskop ile çekilmiş fotoğrafları görülmektedir. Korozyon testi sonrası kaplamanın tamamı yüzeyden uzaklaşmış ve metal yüzeyi tamamen görünür hale gelmiştir.

### **4.7 Galvanostatik Polarizasyon**

Galvanostatik testler, belirli bir sabit akımın veya akım yoğunluğunun, belirli bir süre boyunca metalik altlığa uygulanması esasına dayanır. Bu bölümde CoCrMo altlık üzerine 60, 70, 80 ve 90°C'deki II. ve III. çözeltilerde 120 dakika boyunca -0,5, -1 ve -2,5 mA/cm<sup>2</sup>'lik akım yoğunlukları altında galvanostatik polarizasyon uygulanmıştır. Altlık üzerine çöktürülen film, homojen görünüme sahiptir. Yapılan SEM, EDS, XRD ve FTIR analizleri sonucunda, sabit akım yöntemi ile üretilen bu kaplamaların HAP ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Ayrıca üretilen kaplamaların vücut sıvısı ortamındaki korozyon dayanımını incelemek için Laktatlı Ringer çözeltisi içerisinde anodik polarizasyonu yapılmıştır. CoCr Mo altlık üzerine üretilen CaP filminin bu koşullar altında korozyon dayanımının yüksek olmadığı, ince filmin metal yüzeyinden uzaklaştığı belirlenmiştir.

#### *4.7.1 37 ve 50°C'lerdeki Orijinal, I., II. ve III. Çözeltilerde 0,5 ve 1mA/cm<sup>2</sup> Akım Yoğunluklarında Galvanostatik Polarizasyon*

Bu başlık altında, 37 ve 50°C'lerdeki orijinal, I., II. ve III. çözeltilerde 0,5 ve 1mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluklarında sırasıyla 100 ve 50 dakika boyunca galvanostatik polarizasyon uygulanmıştır. Bölüm 4.6'da söz edilen ve Bölüm 5.1'de sonuçları verilen potansiyodinamik çalışmalarda kristal oluşumlarının başladığı akım

yoğunluğu değerlerinin Şekil 5.1'den; 0,01-10 mA/cm<sup>2</sup> aralığında değiştiği görülmektedir. Bu sonuçlardan hareket ederek yapılacak galvanostatik (sabit akım uygulama) çalışmalarda uygulanacak akım yoğunlukları 0,5 ve 1mA/cm<sup>2</sup> olarak seçilmiştir. Devreden geçen şarj miktarını 3000mC olarak sabitlemek için, akım uygulama süreleri sırasıyla 100 ve 50 dakika olarak belirlenmiştir. Dört ayrı çözelti içerisinde yürütülen galvanostatik çalışmalar çözelti sıcaklıkları 37 ve 50°C olacak şekilde ayarlanarak tekrarlanmıştır.

#### 4.7.1.1 37 ve 50°C'deki Orijinal ve I. Çözeltide Galvanostatik Polarizasyon

37 ve 50°C'deki orijinal ve I. çözeltide CoCrMo alaşımı üzerinde yürütülen galvanostatik çalışmalarda potansiyel-zaman değişimleri Şekil 5.23'de verilmiştir. Elde edilen fazların ağırlıklı olarak Brushite olduğu ve akım yoğunluğunun kristal boyutu üzerinde belirgin bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Ayrıca orijinal çözeltiden I. çözeltiliye 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. Bu araştırmaların sonucuna göre II. ve III. çözeltilerde de 37 ve 50 °C'de, -0,5 ve -1 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluklarında galvanostatik polarizasyon çalışması yapılmıştır.

Orijinal çözeltinin yüksek [Ca<sup>2+</sup>] ve [PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>] iyon konsantrasyonları içermesi nedeniyle yüksek sıcaklıklara çıkarılması mümkün olamamıştır. Çözelti sıcaklığının 60°C'ye çıkmasıyla çökeltme meydana gelmiş olduğundan yüksek sıcaklıklardaki çözeltilerle çalışmanın ancak düşük iyon konsantrasyonları ile mümkün olacağı anlaşılmıştır. Buna ilave olarak HAP fazının elde edilmesi için düşük [Ca<sup>2+</sup>] ve [PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>] iyon konsantrasyonları içeren II. ve III. çözeltilerin 90°C'de 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  $90^\circ C$ 'de tutulmasına karar verilmiştir.  $90^\circ C$ 'de  $0.5 \text{ mA/cm}^2$  de yapılan 2 saatlik kaplama çalışmalarının HAP üretiminde başarılı olması üzerine kaplamaların  $90^\circ C$ 'den düşük sıcaklıklarda yapılması kararı alınmıştır.

#### *4.7.1.2 37 ve $50^\circ C$ 'deki II. ve III. Çözeltide Galvanostatik Polarizasyon*

37 ve  $50^\circ C$  deki II. ve III. çözeltilerde  $-0,5$  ve  $-1 \text{ mA/cm}^2$  akım yoğunluklarında CoCrMo alaşımı üzerinde yürütülen çöktürme işlemi boyunca elektrot potansiyel değişimleri Şekil 5.26'da verilmiştir. Her iki çözeltide de sabit sıcaklıkta akımın artışı numune potansiyelinin daha negatif değerlere ötelenmesine neden olmuştur. Her iki sıcaklık için geçerli olan bu durum akım artışı ile film bütünlüğünün bozulduğunun bir işaretidir. Bu şartlarda elde edilen kaplamalar bölgesel olup, yüzeyi tamamen kaplamadığı için analiz çalışmalarının bazıları gerçekleştirilememiştir.

#### **4.7.2 60, 70, 80 ve $90^\circ C$ 'lerdeki II. ve III. Çözeltide $-0,5$ , $-1$ ve $-2,5 \text{ mA/cm}^2$ Akım Yoğunluklarında 120 Dakika Galvanostatik Polarizasyon**

$37^\circ$  ve  $50^\circ C$ 'lerde II ve III numaralı çözeltilerde elde edilen kaplama sonuçlarına göre devreden geçen toplam yük miktarı ve sıcaklığın homojen bir seramik filminin kaplanması için yeterli olmadığı kanısına varılmıştır. Bu aşamada  $60^\circ$ ,  $70^\circ$ ,  $80^\circ$ ,  $90^\circ C$ 'lerde yine II. ve III. çözeltiler kullanılarak  $-0,5$ ,  $-1$  ve  $-2,5 \text{ mA/cm}^2$  akım yoğunluklarında 120 dakika süre ile Co<sub>28</sub>Cr<sub>6</sub>Mo alaşımı üzerinde elektrokimyasal çöktürme deneyleri yapılmıştır. Kullanılan II ve III nolu çözeltilerin sıcaklığa bağlı olarak pH değerlerinin değişimi Tablo 4.4'de verilmiştir.



#### 4.7.2.1 60, 70, 80 ve 90°C'lerdeki II no'lu Çözeltide Galvanostatik Polarizasyon

60, 70, 80 ve 90°C'lerdeki II no'lu çözeltide -0,5 , -1 ve -2,5 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluklarında yürütülen galvanostatik kaplama uygulamalarında çalışma elektrotunun potansiyel değişim eğrileri (E-t) Şekil 5.30'da verilmiştir. 0,5 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda yapılan kaplamalarda çözelti sıcaklığının artışı çalışma elektrotu potansiyelini pozitif yönde ötelemiştir. Bu filmin koruyucu özelliğinin artışına işaret etmektedir. Tüm sıcaklıklarda artan akım yoğunluğu ile çalışma elektrodu potansiyeli daha negatif değerlere ötelenmiştir. Bu koşullar altında üretilen filmlerin SEM, EDS, XRD ve FTIR analizleri yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda morfolojinin sıcaklıkla ve akım yoğunluğu ile değiştiği görülmüştür. Sıcaklık ve akım yoğunluğu arttıkça tane boyutu küçülmüştür.

#### 4.7.2.2 60, 70, 80 ve 90°C'lerdeki III no'lu Çözeltide Galvanostatik Polarizasyon

60, 70, 80 ve 90°C'lerdeki III no'lu çözeltide -0,5 , -1 ve -2,5 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluklarında yürütülen galvanostatik kaplama uygulamalarında çalışma elektrotunun potansiyel değişim eğrileri (E-t) Şekil 5.34'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre sıcaklık artışına bağlı olarak çalışma elektrot potansiyelinin pozitif yönde ötelendiği, filmin koruyucu özelliğinin arttığı söylenebilir. Tüm sıcaklıklarda artan akım yoğunluğu ile çalışma elektrodu potansiyeli daha negatif değerlere ötelenmiş, kaplamaların bütünlüğünü olumsuz yönde etkilenmiştir.

#### 4.7.2.3 80°C'deki II. ve III. Çözeltide -0,5 , -1 ve -2,5 mA/cm<sup>2</sup> Akım Yoğunluklarında Elde Edilen Kaplamaların Anodik Polarizasyonu

80°C'deki II. ve III. çözeltilerde elde edilen kaplamaların 37°C'deki Laktatlı Ringer çözeltisinde çevrimsel anodik polarizasyon yoluyla elektrokimyasal davranışları, korozyon dayanımı incelenmiştir. Şekil 5.38'de kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin anodik polarizasyon eğrileri görülmektedir. Şekil 5.39'da ise korozyon testi sonrasında metal yüzeyinin optik mikroskop ile çekilmiş fotoğrafları görülmektedir. Anodik polarizasyon sonucunda kaplama dökülerek

yüzeyden tamamen uzaklaşmış, metal yüzeyi görünür hale gelmiştir. Bu durum, uygulanan koşullarda kaplamanın korozyona dayanımının düşük olduğunu gösterir.

#### **4.8 Galvanodinamik Polarizasyon**

Galvanodinamik testler, belirli iki akım veya akım yoğunluğu değeri arasında, sabit tarama hızıyla belirli bir süre boyunca metalik altlık üzerinden akım geçirilmesi esasına dayanır. Galvanodinamik polarizasyon yöntemi ile Co esaslı altlık üzerine; daha önceki çalışma sonuçlarına göre, en verimli sıcaklık ve çözelti olan 80°C'deki PVA ilave edilmiş ve edilmemiş III. çözelti içerisinde -0,5 ile -2,5 mA/cm<sup>2</sup> ve -0,5 ile -5mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunlukları arasında farklı sürelerce (120 ve 240 dakika) çöktürme işlemi yapılmıştır. Burada akım değişiminin amacı, morfolojik yapıdaki etkilerini incelemek, PVA ilavesinin amacı ise kaplama filminin yüzeye tutunmasını arttırmak ve morfolojik yapıda bir değişim olup olmayacağını gözlemlemektir. Yapılan XRD analizi sonuçları üretilen kaplamaların HAP ile uyumlu olduğu görülmüştür.

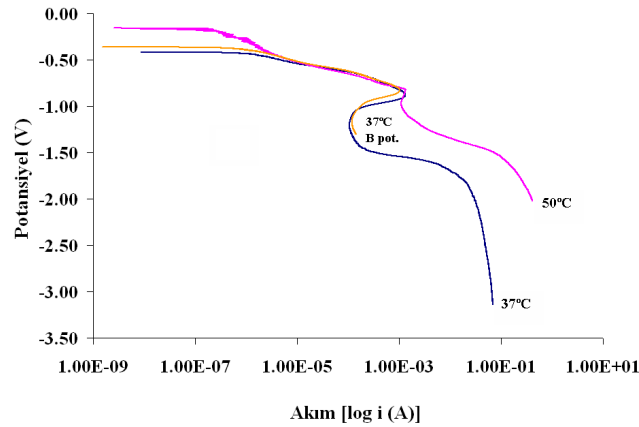
## BÖLÜM BEŞ

### SONUÇLAR VE TARTIŞMA

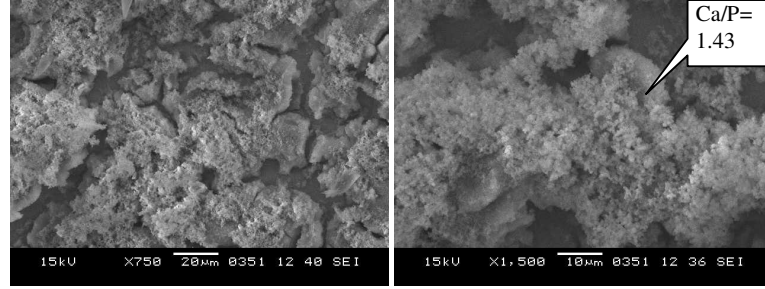
#### 5.1 Potansiyodinamik Katodik Polarizasyon Testlerinin Sonuçları

##### 5.1.1 37°C'deki Orijinal Çözeltide Potansiyodinamik Polarizasyon Sonuçları

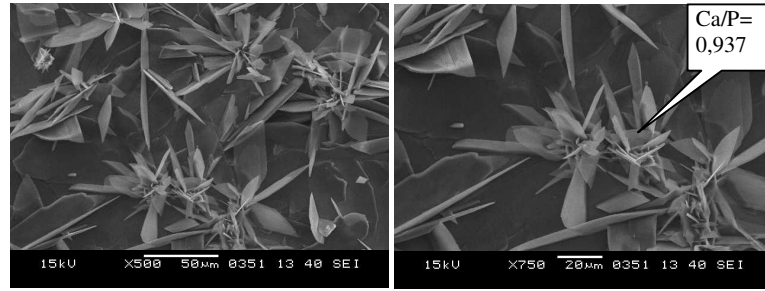
CoCrMo altlık üzerine 37°C'deki orijinal çözeltide açık devre potansiyeli (ADP) ile -3000mV arasında potansiyodinamik katodik polarizasyon testi uygulanmıştır. Test sonucunda çizdirilen potansiyel- log (i) eğrisinin dönüm noktalarından yola çıkarak kritik A ve B potansiyelleri belirlenmiştir (Bknz Tablo 4.6). Belirlenen kritik A noktasında kaplama oluşumu yeni başlamış ve bu nedenle metal yüzeyini örten, yeterli miktarda film elde edilemediği için kritik A noktası göz ardı edilmiştir. Buna karşın, film oluşumu esnasında morfolojideki değişim ve gelişimi incelemek amacıyla yine 37°C'deki orijinal çözeltide açık devre potansiyeli ile kritik B potansiyeline (-1,27 V) kadar potansiyodinamik tarama yapılmıştır. Karşılaştırmalı potansiyel- log (i) eğrileri Şekil 5.1'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi 37 ve 50°C'deki orijinal çözelti içerisindeki potansiyodinamik polarizasyon deneylerinde artan sıcaklıkla E-log i eğrileri az da olsa daha yüksek potansiyel ve akım değerlerine ötelenmiştir.



Şekil 5.1 37 ve 50°C'deki orijinal çözeltide yürütülen potansiyodinamik katodik polarizasyon eğrileri



Şekil 5.2.a 37°C'deki orijinal çözeltide ADP ile -3V arasında potansiyodinamik polarizasyon ile üretilen filmin SEM görüntüleri



Şekil 5.2.b 37°C'deki orijinal çözeltide ADP ile B potansiyeli (-1,27 V) arasında potansiyodinamik polarizasyon ile üretilen filmin SEM görüntüleri

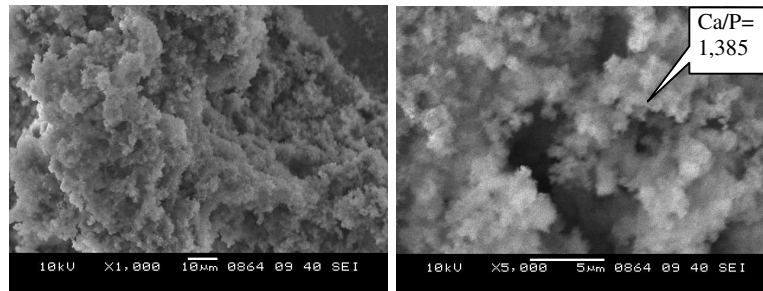
Şekil 5.2.a ve 5.2.b'de Co esaslı altlık üzerine üretilen CaP kaplamaların morfolojik yapısı verilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi -3V'a kadar yapılan potansiyodinamik taramanın sonucunda bulutumsu yapı oluşurken kritik B potansiyeline kadar yapılan potansiyodinamik taramanın sonucunda lamel kristaller oluşmuştur. Bu durumda, öncelikle yüzeyde lameler kristallerin oluştuğu, polarizasyon devam ederken potansiyelin artmasıyla tane yapısının lameler kristalden bulutumsu yapıya dönüştüğü söylenebilir. Elde edilen filmler, metal yüzeyini yeterince örtmediği için XRD ve FTIR analizi yapılamamıştır. EDS analizine göre belirlenen Ca/P oranlarına göre üretilen filmlerin Brushite ile uyumlu olduğu söylenebilir.

Açık devre potansiyelinden -3000 mV değerine kadar yapılan potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinde (Şekil 5.1) akımda meydana gelen değişimlerin elektrot yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlara bağlı olduğu düşünüldüğünde, A dönüm noktasında yüzeyin elektrokimyasını değiştiren önemli bir değişikliğin ortaya çıktığı söylenebilir.

Deney ortamı kimyasına bağlı olarak ortaya çıkması muhtemel 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 deki A noktasında,  $1 \text{ mA/cm}^2$  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. Şekil 5.2.a ve Şekil 5.2.b'deki SEM resimlerinden görüldüğü gibi kristal yapıya sahip Ca-P bileşiklerinden oluşan filmler CoCrMo üzerinde gözenekli bir yapıya sahiptir. Yüzeyin film ile kaplanması 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.b'de kristallerin belli bölgelerde, Co esaslı malzeme yüzeylerinde, 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.a'da verilen SEM görüntülerinden söylenebilir. Gözeneklerin dolmasına bağlı olarak da yeni kristal çekirdeklerinin oluşum hızı azalacağı için reaksiyonlar mevcut kristallerin büyümesi ve bulutumsu yapıya dönüşümü 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.

### 5.1.2 50°C'deki Orijinal Çözeltide Potansiyodinamik Polarizasyon Sonuçları

CoCrMo altlık üzerine 50°C'deki orijinal çözeltide açık devre potansiyeli (ADP) ile -3000mV arasında potansiyodinamik katodik polarizasyon testi uygulanmıştır. Karşılaştırma yapılması amacıyla potansiyel- log (i) eğrisi Şekil 5.1'de verilmiştir. Şekil 5.1'den görüldüğü gibi, sıcaklığın artması ile kritik A ve B potansiyelleri daha yüksek akım yoğunluklarına ve düşük katodik potansiyele (anodik yönde yüksek potansiyele) doğru ötelenmiştir. Sıcaklık artışı ile birlikte hızlanan reaksiyon kinetiği, çökelme reaksiyonlarını ve buna bağlı gaz çıkışlarını aktive etmiştir. Kaplama 50°C'de düşük katodik potansiyellerde daha hızlı gerçekleşmiş, ancak 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. A noktasından B noktasına geçiş kaplama filminin numune yüzeyini daha hızlı örtmesi nedeniyle hızlanmıştır.

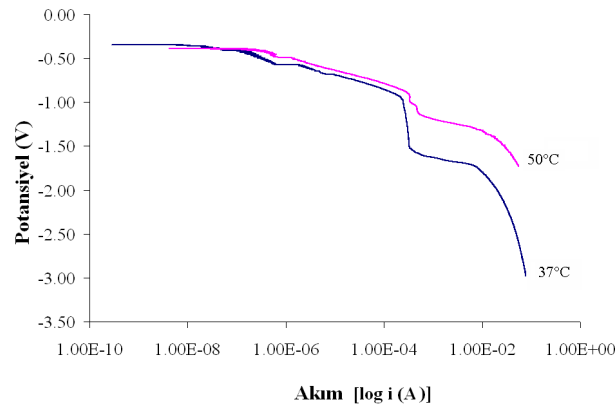


Şekil 5.3 50°C'deki orijinal çözeltide ADP ile -3V arasında potansiyodinamik polarizasyon ile üretilen filmin SEM görüntüleri

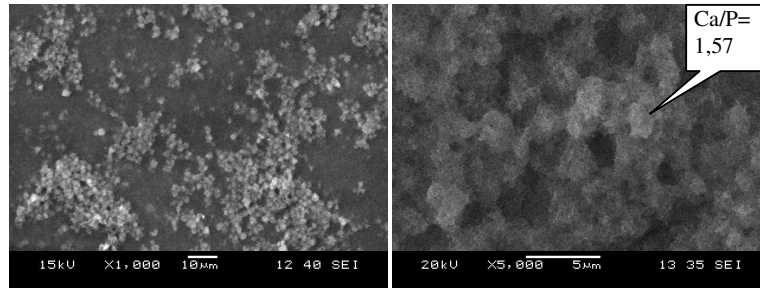
50°C'deki orijinal çözeltide ADP ile -3000 mV arasında potansiyodinamik polarizasyon ile üretilen film de 37°C'deki film gibi bulutumsu morfolojiye sahiptir (Şekil 5.3 ve Şekil 5.2.a). Bulutumsu yapı, küçük kristallerin küresel olmayan topaklar halinde bir araya gelmesinde oluşmuştur. EDS analizine göre Ca/P oranları 37°C'de elde edilen film ile farklılık göstermemiş, yaklaşık olarak sabit kalmıştır (Bknz Şekil 5.2 ve 5.3). Elde edilen filmler, metal yüzeyini yeterince örtmediği için XRD ve FTIR analizi yapılamamıştır.

### 5.1.3 37 ve 50°C'deki I. Çözeltide Potansiyodinamik Polarizasyon Sonuçları

CoCrMo altlık üzerine 37 ve 50°C'deki I. çözelti içinde açık devre potansiyeli (ADP) ile -3000mV arasında potansiyodinamik katodik polarizasyon testi uygulanmıştır. Yine metal altlık yüzeyinden aşırı miktarda  $H_{2(g)}$  çıkması nedeniyle -3V'a kadar tarama yapılamamış, test -1,5V'ta durdurulmuştur. I. çözelti içinde elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrisi Şekil 5.4'te karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 5.4 37 ve 50°C'deki I. çözeltide yürütülen potansiyodinamik katodik polarizasyon eğrileri



Şekil 5.5 50°C'deki I. çözeltide ADP ile -1,5V arasında potansiyodinamik polarizasyon ile üretilen filmin SEM görüntüleri

Şekil 5.5'teki SEM fotoğraflarından da açıkça görüldüğü gibi bu koşullar altında elde edilen film yüzeyi tam olarak örtmemiş, metal altlık büyük oranda açıkta kalmıştır. Morfolojik yapı, küçük kristallerin topaklar halinde bir araya gelmesinden

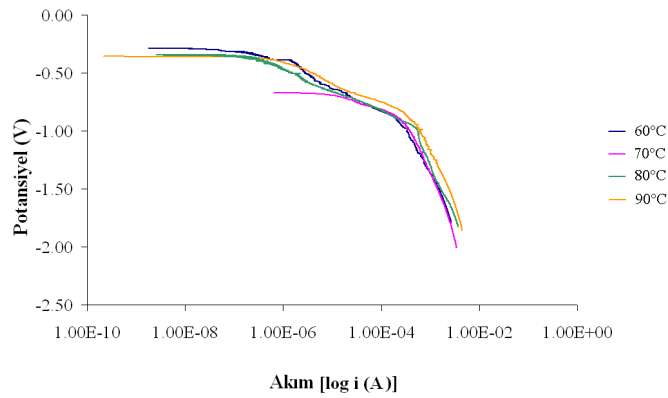
oluşan bulutumsu görünümüdür. EDS analizi ile belirlenen Ca/P oranına göre elde üretilen kaplamanın Brushite ile uyumlu olduğu söylenebilir.

37°C'de I. çözeltilerde potansiyodinamik yöntem ile kaplanan numune üzerinde yüzeyi örtme özelliği az olan bir kaplama tabakası elde edilmiş ve bu tabaka SEM analizi ile inceleme yapmak için yetersiz kalmıştır.

I. çözeltilerde 37 ve 50°C'de elde edilen filmler, metal yüzeyini tamamen örtmediği için XRD ve FTIR analizi yapılamamıştır.

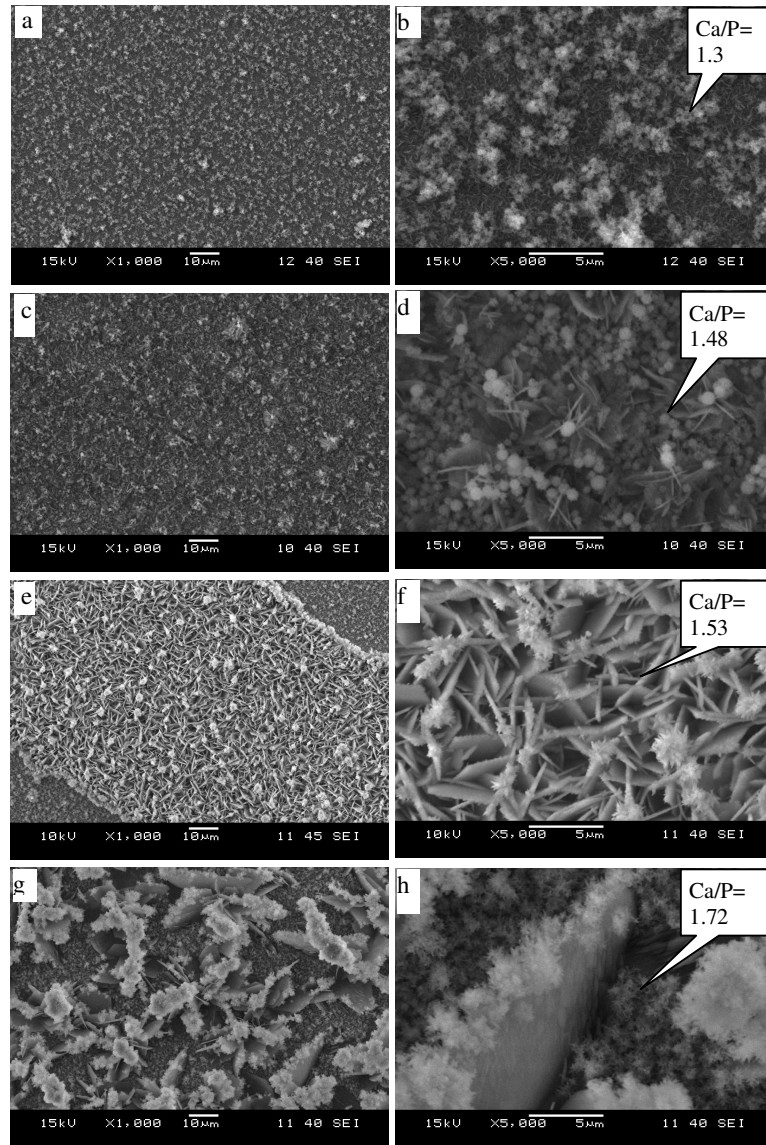
#### 5.1.4 60, 70, 80 ve 90°C'lerdeki II. Çözeltide Potansiyodinamik Polarizasyon Sonuçları

60, 70, 80 ve 90°C'lerdeki II. çözelti içinde ADP ile -1,5V'a kadar potansiyodinamik tarama yapılmıştır. Yine, H<sub>2(g)</sub> çıkışı, -3V'a kadar tarama yapmayı önlemiştir. Elde edilen log akım - potansiyel eğrileri Şekil 5.6'da verilmiştir.



Şekil 5.6 60, 70, 80 ve 90°C'deki II. çözeltide ADP ile -1,5V arasında yürütülen potansiyodinamik katodik polarizasyon eğrileri

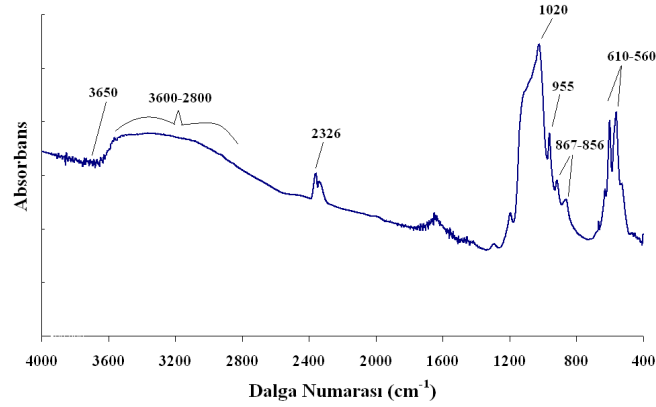




Şekil 5.7 Potansiyodinamik yöntemle II. çözeltide CoCrMo üzerine a,b)60°C c,d)70°C e,f)80°C g,h)90°C'de çökeltilen kaplamaların SEM görüntüleri ve EDS analizi ile belirlenen Ca/P oranları

Şekil 5.7'den de görüldüğü üzere altlığın kısmen kaplandığı, bazı bölgelerde kaplamanın mevcut olmadığı görülmektedir. II. çözeltideki filmin plaka, iğne şekilli ve küresel kristallerin karışımından oluştuğu görülmektedir. EDS analizi sonucunda 60, 70, 80, 90°C'lerdeki II. çözelti içinde üretilen kaplamaların Ca/P oranları sırasıyla 1.3, 1.48, 1.53, 1.72'dir. Elde edilen kaplama tabakaları homojen olmadığı

ve yüzeyi tamamen örtmediği için XRD analizleri ve 80°C'deki kaplamalar hariç FTIR analizi yapılamamıştır.



Şekil 5.8 80°C'deki II. çözelti içerisinde potansiyodinamik yöntemle CoCrMo alaşımı üzerine çökeltelen kaplamaların FTIR analizi

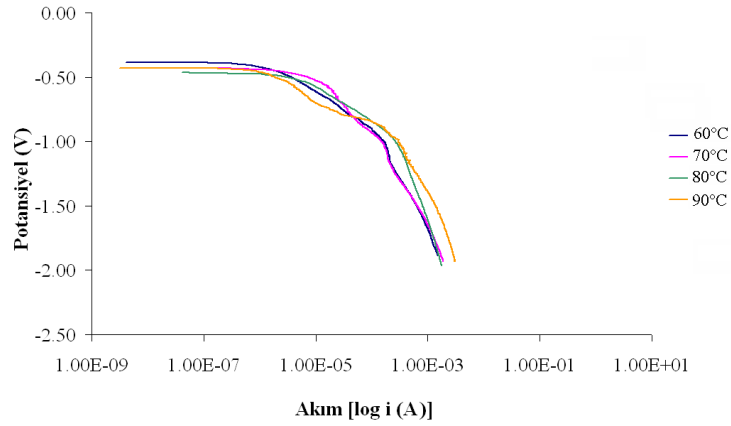
Numune üzerine gönderilen infrared ışını nedeniyle moleküllerin bağ yapıları uzayarak veya eğilerek titreşim oluşturur. FTIR analizi, bağ yapısındaki bu titreşimler yoluyla bileşiğin kimyasal yapısı hakkında bilgi verir. Şekil 5.8'de potansiyodinamik yöntemle kaplanan Co<sub>28</sub>Cr<sub>6</sub>Mo alaşımlarının FTIR analizi görülmektedir. 560-610 cm<sup>-1</sup> bölgesinde, HAP yapısında mevcut olan PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> absorpsiyon bandı mevcuttur (Slosarczyk ve diğer., 2005; Pleshko ve diğer, 1991). 856 – 867 cm<sup>-1</sup> deki bant; Brushite yapısından kaynaklanan HPO<sub>4</sub><sup>-2</sup> veya numunenin hava ortamına maruz kalmasından kaynaklanan CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> absorpsiyon bandını göstermektedir (Slosarczyk ve diğer., 2005; Rehman ve Bonfield, 1997; Temrine ve Lundy, 1973). Bu pik hakkındaki bilginin kesinlik kazanması için FTIR ile XRD sonuçları karşılaştırılır. Fakat potansiyodinamik polarizasyon ile homojen kaplama elde edilemediği için XRD analizi yapılamamıştır. 955 cm<sup>-1</sup> civarında kristalin HAP yapısındaki PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> absorpsiyon bandı yer almaktadır (Slosarczyk ve diğer., 2005; Pleshko ve diğer., 1991). 955 cm<sup>-1</sup> bölgesi aynı zamanda kristallik indeksi bölgesidir. Kristalinite indeksi bölgesindeki pik şiddeti arttıkça HAP'ın kristal boyutu azalır. 1020 cm<sup>-1</sup>de PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> stretching bandı, 2326 cm<sup>-1</sup> da ise CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> stretching bandı mevcuttur (İpekoğlu ve diğer., 2004; Rey ve diğer., 1990). Hem 2326, hem de 856 – 867 cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>'de CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> bandının mevcut olması, yapıda hava ortamından gelen karbonat pikinin varlığını gösterirken; Brushite yapısından kaynaklanan bir pikin mevcut olmadığını ortaya koyar. 2800-3600 cm<sup>-1</sup> arasında, suyun varlığını gösteren geniş OH<sup>-</sup> stretching bandı mevcuttur (Rehman ve Bonfield, 1997; Shih ve Shiego, 2005). Genellikle 3650 cm<sup>-1</sup>'de karakteristik HAP piki görülmektedir (Slosarczyk ve diğer., 2005; İpekoğlu ve diğer., 2004; Han ve diğer., 2006). Elde edilen FTIR eğrilerinde cihazdan gelen gürültü nedeniyle 3650 cm<sup>-1</sup>'deki pik net olarak görülememektedir.

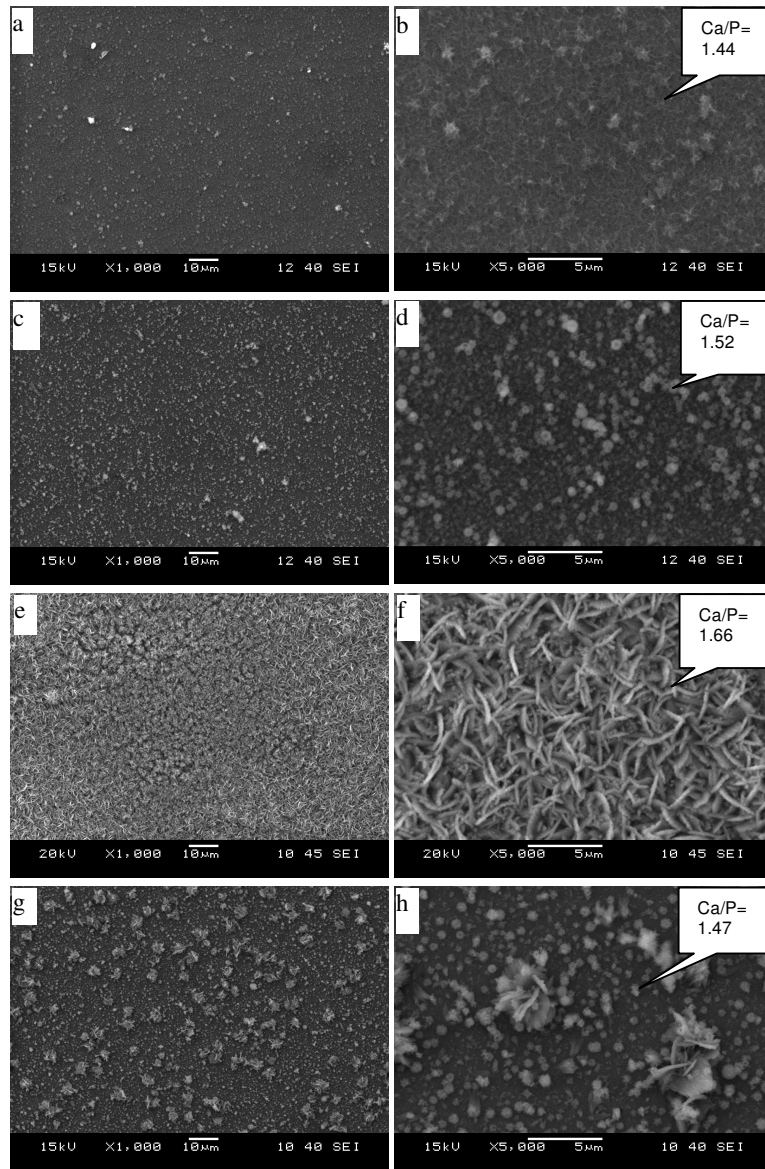
EDS analizi ile belirlenen Ca/P oranlarına ve FTIR analizi sonucuna göre üretilen kaplamanın HAP ile uyumlu olduğu söylenebilir.

### 5.1.5 60, 70, 80 ve 90°C'lerdeki III. Çözeltide Potansiyodinamik Polarizasyon Sonuçları

60, 70, 80 ve 90°C'lerdeki III. çözelti içinde ADP ile -1,5V'a kadar potansiyodinamik tarama yapılmıştır. Metal altlık yüzeyinde meydana gelen aşırı H<sub>2(g)</sub> çıkışı kaplamayı yüzeyden uzaklaştırdığı için, yine -3V'a kadar tarama yapmayı önlemiştir. Elde edilen potansiyel- log (i) eğrileri Şekil 5.9'da verilmiştir.



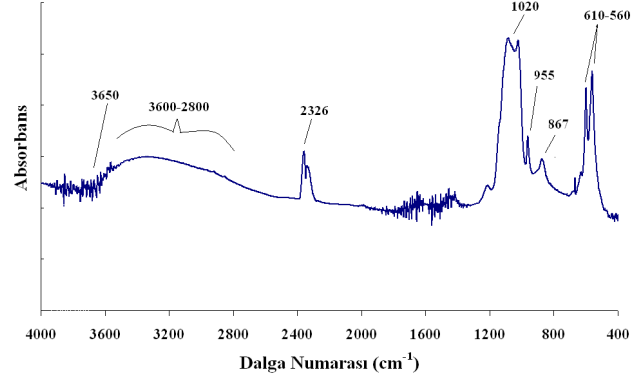
Şekil 5.9 60, 70, 80 ve 90°C'deki III. çözeltide ADP ile -1.5V arasında yürütülen potansiyodinamik katodik polarizasyon eğrileri



Şekil 5.10 Potansiyodinamik yöntemle III. çözeltide CoCrMo üzerine a,b) 60°C c,d) 70°C e,f) 80°C g,h) 90°C'de çöktürülen kaplamaların SEM görüntüleri ve EDS analizi ile belirlenen Ca/P oranları

Farklı sıcaklıklardaki III. çözeltide metal altlık üzerine çöktürülen kaplamanın iğnemsî kristallerden oluştuğu ve yüzeyi örtme özelliğinin II. çözeltide çöktürülen CaP bileşiklerine kıyasla daha iyi olduğu görülmektedir (Şekil 5.10). Şekil 5.7 ile karşılaştırma yapılacak olursa, çözelti konsantrasyonunun azalmasıyla kristal boyutunun küçüldüğü görülmüştür.

Elde edilen kaplama tabakaları homojen olmadığı ve yüzeyi tamamen örtmediği için XRD analizleri ve 80°C’deki kaplamalar haricinde FTIR analizi yapılamamıştır.



Şekil 5.11 80°C’deki III. çözelti içerisinde potansiyodinamik yöntemle CoCrMo alaşımı üzerine çökeltilen kaplamanın FTIR analizi

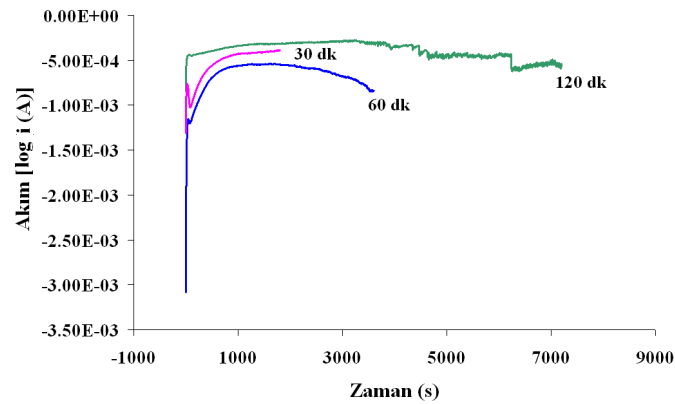
EDS analizi ile belirlenen Ca/P oranlarına ve FTIR analizi sonucuna göre 80°C’de üretilen kaplamanın HAP ile uyumlu olduğu söylenebilir.

FTIR analizinin sonuçları III. çözeltide 80°C’de potansiyodinamik polarizasyon ile üretilen kaplamanın sonuçlarına (Bknz Şekil 5.8) benzer şekilde çıktığı için pikler aynı şekilde yorumlanabilir. Elde edilen ve şekil üzerinde de belirtilmiş olan pikler, yapının HAP olduğunu göstermektedir. 2326 cm<sup>-1</sup> de mevcut olan CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> stretching bandı (İpekoğlu ve diğer., 2004; Rey ve diğer., 1990), 856 ve 867 cm<sup>-1</sup>, de görülen pikin Brushite yapısındaki HPO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, dan değil numunenin hava ortamına maruz kalmasından kaynaklanan CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> absorpsiyon bandı (Slosarczyk ve diğer., 2005; Rehman ve Bonfield, 1997; Temrine ve Lundy, 1973) olduğunu göstermiştir.

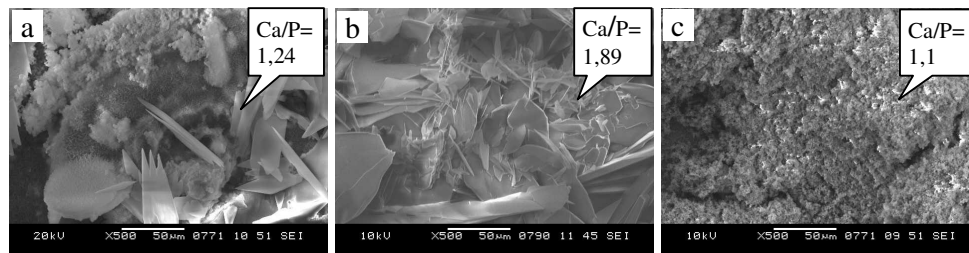
## 5.2 Potansiyostatik Polarizasyon Testlerinin Sonuçları

### 5.2.1 37°C'deki Orijinal Çözeltide 30, 60 ve 120 Dakika Potansiyostatik Polarizasyon Sonuçları

CoCrMo altlık ile 37°C'deki orijinal çözeltide potansiyodinamik tarama yoluyla belirlenen, -1,27V'a karşılık gelen kritik B potansiyelinde (Bknz. Şekil 5.1) 30, 60 ve 120 dakika boyunca potansiyostatik polarizasyon uygulanmış ve elde edilen akım - zaman eğrileri Şekil 5.12'de verilmiştir.

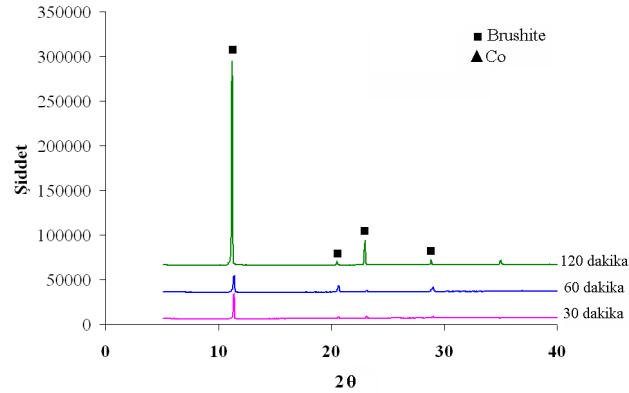


Şekil 5.12 37°C'deki orijinal çözeltide 30, 60 ve 120 dakika boyunca -1,27V potansiyel değerinde yürütülen potansiyostatik polarizasyon eğrileri



Şekil 5.13 37°C'deki orijinal çözelti kullanılarak farklı sürelerde CoCrMo alaşımında potansiyostatik polarizasyon ile elde edilen kaplamalara ait SEM görüntüleri a) 30 dakika kaplama b) 60 dakika kaplama c) 120 dakika kaplama

Elde edilen filmlerin SEM görüntüleri Şekil 5.13’de verilmiştir. Bu sonuçlara göre 30 dakikalık filmlerde levha şeklinde kristallerle birlikte küçük iğnemsî kristallerden oluşan bulutumsu yapı morfolojiye hakim durumdadır. Sürenin 60 dakikaya çıkartılması ile levha şeklindeki kristal boyutları büyümüştür. 120 dakikada ise morfolojinin tamamen kümeleşmiş, nano boyutlu kristallerden oluştuğu tespit edilmiştir. Ancak yüzeye tamamen hakim olan bu morfolojinin film derinliği boyunca varlığı hakkında yorum yapmak mümkün değildir. 30 ve 60 dakikalarda yapılan kaplamalardaki mevcut kristal yapısının 120 dakika sonunda filmin tabakasının üst kısımlarında iğnemsî kristalleri oluşturacak şekilde dönüşümü mümkün olabilir. Üretilen kaplamaların faz yapısının brushite fazından meydana geldiği Şekil 5.14’de verilen XRD sonucundan görülmektedir. Şekilde, kaplama süresi arttıkça Brushite pik şiddetinin de arttığı görülmektedir. Bu durum, kaplama süresi arttıkça daha homojen ve altlığı örme kabiliyeti daha yüksek film elde edildiğini gösterir.

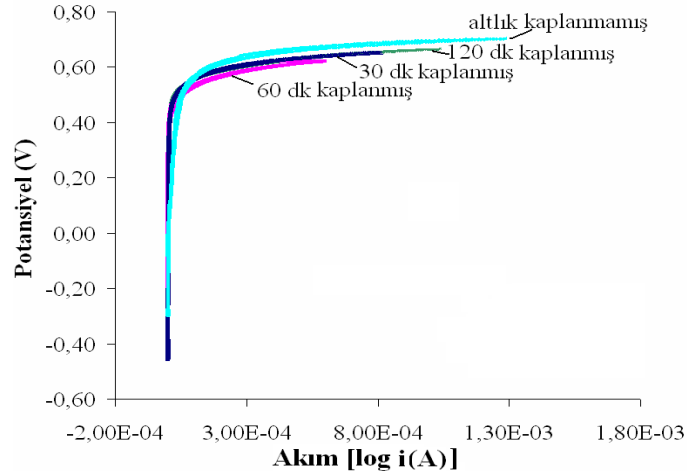


Şekil 5.14 37°C’deki orijinal çözelti içinde, farklı süreler boyunca uygulanan potansiyostatik polarizasyon sonucu elde edilen kaplamaların XRD analizi

### 5.2.1.1 CoCrMo Altık Üzerine 37°C’deki Orijinal Çözeltide 30, 60 ve 120 Dakika Potansiyostatik Polarizasyonla Üretilen Kaplamaların Anodik Polarizasyonu

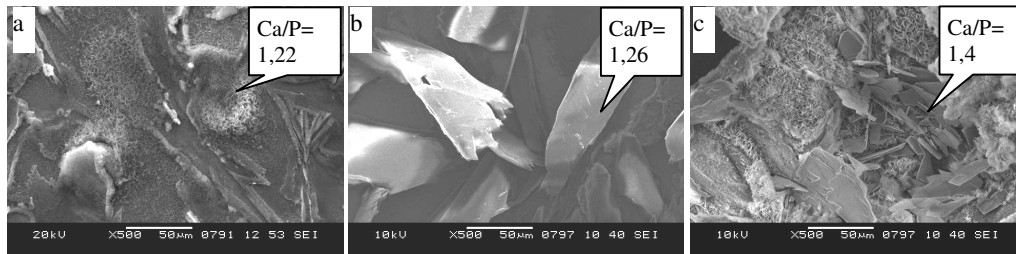
Bu kaplamaların vücut sıvısı ortamındaki korozyon direncini ölçmek amacıyla 37°C’deki Laktal Ringer çözeltisi içinde anodik polarizasyon testleri yapılmıştır. Şekil 5.15’de görülen anodik polarizasyon sonuçları CoCrMo alaşımında

brushite'den oluşan yüzey filmlerinin oyulma potansiyelinde kayda değer bir değişiklik yapmadığını göstermiştir.



Şekil 5.15 37°C'deki orijinal çözelti içinde, farklı süreler boyunca üretilen filmlerin ve kaplamasız altlığın Laktatlı Ringer çözeltisi içinde anodik polarizasyon eğrileri

Şekil 5.16 filmlerin anodik polarizasyon sonucundaki SEM görüntüleri ile belirlenen morfolojik yapısını vermektedir. Şekilde lamel biçimindeki kristallerin çözündüğü görülmektedir. Burada dikkati çeken nokta filmde polarizasyon sonucunda Şekil 5.16'da korozyon öncesinde görülmeyen lameler kristal yapının ortaya çıkmasıdır. Bu durum 120 dakikadaki kristal dönüşümünün SEM görüntülerinde de değinildiği gibi tamamen film boyunca gerçekleşmediğinin bir göstergesi olabilir.



Şekil 5.16 Laktatlı Ringer çözeltisi içinde anodik polarizasyon sonucu meydana gelen morfolojik yapının SEM fotoğrafları a) 30 dakika kaplanmış, b) 60 dakika kaplanmış, c) 120 dakika kaplanmış



37 °C’de kritik B noktasına karşılık gelen potansiyelde yapılan potansiyostatik çalışmalarda artan kaplama süresi (30 dk., 60 dk. ve 120 dk.) ile kristal boyutunun arttığı, gözenekliliğin azaldığı elektrokimyasal ve morfolojik karakterizasyon sonucu tespit edilmiştir. 37°C’deki Laktaklı Ringer solüsyonu içerisinde yapılan anodik polarizasyon deneyleri sonucunda kaplamaların koruyucu özelliği iyileştirdiği, iyileşmenin artan polarizasyon zamanı ile arttığı tespit edilmiştir. Oyulma potansiyelinin yaklaşık 550 mV olduğu bulunmuştur.

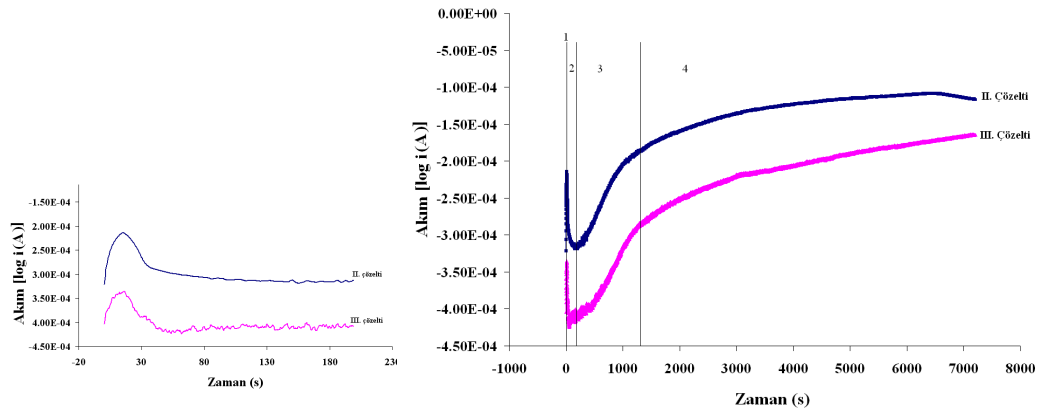
### ***5.2.2 80°C’de II. ve III. Çözeltilerde Kritik B Potansiyelinde 120 Dakika Potansiyostatik Polarizasyon Sonuçları***

Şekil 5.6 ve 5.9’da verilen 80°C’de II. ve III. çözeltilerde yürütülen potansiyodinamik polarizasyon sonucu belirlenen kritik B potansiyellerinde (Bknz. Tablo 4.1) 2 saat süre ile potansiyostatik polarizasyon yapılmıştır. Malzeme yüzeyinde meydana gelen reaksiyonlara göre şekillenen polarizasyon eğrisinde A ve B ile gösterilen kırılma noktaları uygulanan potansiyostatik çalışmalarda potansiyel değeri olarak seçilmiştir. B noktasından sonra H<sub>2</sub> gazı çıkışı nedeniyle oluşan filmin yüzeyden ayrılması nedeniyle çalışmaların daha yüksek katodik potansiyellerde yürütülmesine gerek duyulmamıştır. Her iki çözelti içerisinde, potansiyodinamik polarizasyon sonucunda belirlenen kritik potansiyeller Bölüm 4’te, Tablo 4.1’de verilmiştir. Belirlenen A noktasına karşılık gelen potansiyellerde her iki çözeltide potansiyostatik çalışma yapılmış, altlık yüzeyinde film oluşumu gözlenmemiştir. Bu nedenle potansiyostatik çalışmalar sadece B noktasında gerçekleştirilmiştir.

Tablo 5.1’de II . ve III. çözeltiler içinde CoCrMo üzerinde yapılan potansiyodinamik ve potansiyostatik polarizasyon sonucunda elde edilen bulgular verilmiştir.

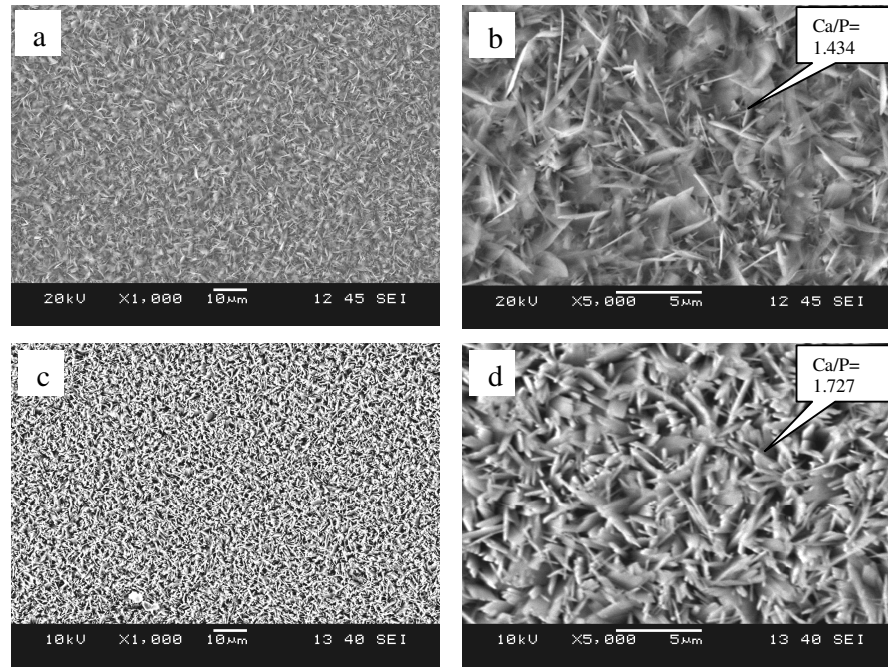
Tablo 5.1 II . ve III. çözeltiler içinde CoCrMo üzerinde yapılan potansiyodinamik ve potansiyostatik polarizasyon sonucunda belirlenen Ca/P oranı, kristal boyutu ve 2θ değerleri

Polarizasyon Tekniği	Çözelti	Sıcaklık (°C)	Potansiyel (V)	Ca/P oranı	Kristal Boyutu (nm)	2θ
<b>Potansiyodinamik</b>	II.	<b>60</b>	Yeterli homojenlikte kaplama elde edilemedi	<b>1,3</b>	Kötü kaplama nedeniyle XRD analizi yapılamadı	
		70		1,491		
		<b>80</b>		<b>1,532</b>		
		90		1,708		
	III.	<b>60</b>		<b>1,44</b>		
		70		1,516		
		<b>80</b>		<b>1,667</b>		
		90		1,466		
<b>Potansiyostatik</b>	II.	<b>80</b>	<b>-1.02</b>	<b>1.434</b>	<b>19</b>	21.615
						24.538
	III.	<b>80</b>	<b>-1.14</b>	<b>1.727</b>	<b>21</b>	26.066
						max
						27.993
						31.78
						32.245
						22.943
						26.066
						max
						28.198
						32.378
						34.106

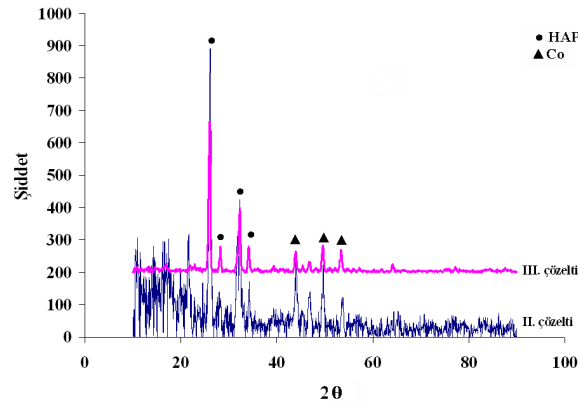


Şekil 5.17 80°C'deki II. ve III. çözeltiler içerisinde, CoCrMo alaşımının B kritik potansiyelinde (sırasıyla -1,02 ve -1,14V), 2 saat süre ile elde edilen potansiyostatik polarizasyon eğrisi (Solda akım yoğunluğunda ani düşüş görülen 1. bölgenin detay resmi verilmiştir.)

II. ve III. çözeltiler için B noktasına karşılık gelen sırasıyla -1,02 V ve -1,14 V potansiyel değerlerindeki potansiyostatik test sonrasında elde edilen akım-zaman eğrileri Şekil 5.17'de verilmektedir. Şekilde 1. bölgede görülen akım yoğunluğundaki keskin düşüş Helmholtz çift tabakasındaki şarjlanmadan kaynaklanmaktadır. 2. bölgede çekirdek büyümesi ve yeni çekirdek oluşumuna bağlı olarak negatif akım yoğunluğu artmaktadır. 3. bölgede çekirdek büyümesi durur ve çekirdeklenme azalır. 4. bölgede ise yüzeyin efektif olarak daha çok kaplanmış olması nedeniyle yeniden kristalleşme durur ve buna bağlı olarak katodik akım yoğunluğu düşüş hızı yavaşlar ve belirli bir süre sonra kararlı duruma geçer. Zamana bağlı olarak kaplama kalınlığı artar (Eliaz ve diğer., 2006). Şekil 5.18'de verilen SEM görüntülerinde, elde edilen kaplamaların homojen, küçük ve iğnemsî kristallerden meydana geldiği ve çözelti konsantrasyonunun azalmasıyla kristal boyutunun da küçüldüğü görülmektedir.



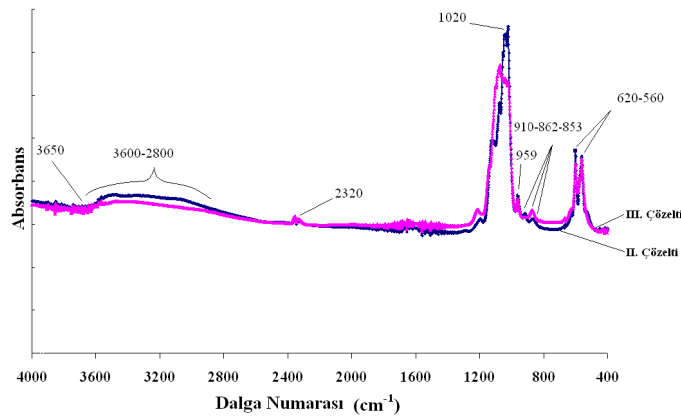
Şekil 5.18 B noktasında potansiyostatik yöntemle kaplanan CoCrMo alaşımının SEM analizi fotoğrafları ve EDS analizi ile belirlenen Ca/P oranları: (a-b) II. çözelti içinde (-1,02V'ta) (c-d) III. çözelti içinde (-1,14V'ta)



Şekil 5.19 80°C'deki II. ve III. çözeltiler içerisinde, kritik B noktasında potansiyostatik polarizasyon yöntemiyle CoCrMo alaşımı üzerinde elde edilen kaplamaların XRD paterni

Şekil 5.19'da HAP fazının karakteristik pikleri olan  $2\theta = 11.394-50.494$  aralığında keskin difraksiyon pikleri görülmektedir. (JCPDS 09-0432) XRD

patternlerine göre, CoCrMo alaşımı üzerinde kaplanan CaP bileşiği HAP ile uyumludur (Tablo 5.1) (Shih ve Shiego, 2005). Potansiyostatik yöntemle kaplanmış CoCrMo üzerindeki HAP fazının kristal boyutu XRD analizi ile hesaplanmış, elde edilen değerler (19-21 nm) Tablo 5.1’de verilmiştir. Bu boyutlar arasında önemli bir fark olmadığı halde, Şekil 5.18’de görülen SEM fotoğraflarında çözelti konsantrasyonu azaldıkça kristal boyutlarının küçüldüğü görülmektedir. II. çözelti içerisinde 80°C’de elde edilen kaplamalarda yaklaşık % 98 oranında kristal HAP olduğu, XRD analizi sonucunda belirlenmiştir.



Şekil 5.20 II. ve III. çözeltiler içerisinde, kritik B potansiyelinde CoCrMo alaşımı üzerine potansiyostatik polarizasyon yöntemiyle elde edilen kaplamaların FTIR analizi

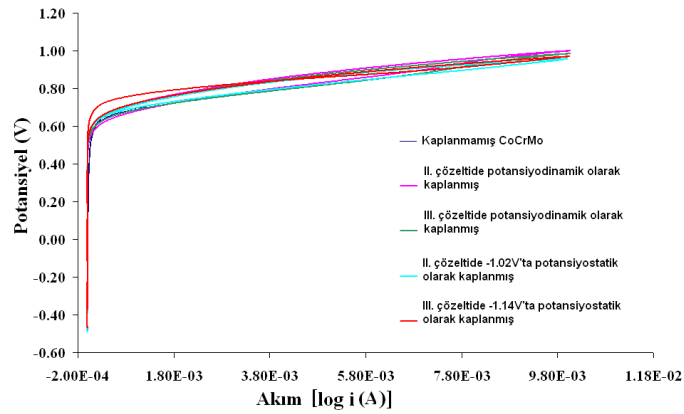
Şekil 5.20’de her iki çözelti içerisinde potansiyostatik olarak kaplanmış CoCrMo alaşımının FTIR analizi sonuçları görülmektedir. Potansiyostatik yöntem ile elde edilen kaplamalara ait FTIR analiz sonuçlarının aynı sıcaklık ve çözeltiler içinde yapılan potansiyodinamik çalışmalarda elde edilen sonuçlarla benzer olduğu görülmüştür (Bknz Şekil 5.8 ve 5.11). FTIR analizi sonucunda elde edilen grafiğin 560 – 620  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde, HAP yapısında mevcut olan  $\text{PO}_4^{3-}$  absorpsiyon bandı mevcuttur (Slosarczyk ve diğer., 2005; Shirkhazadeh, 1998; Rehman ve Bonfield, 1997; Shih ve Shiego, 2005; İpekoğlu ve diğer., 2004; Pleshko ve diğer., 1991). 853 - 862 - 910  $\text{cm}^{-1}$  deki bant; Brushite yapısından kaynaklanan  $\text{HPO}_4^{2-}$  veya numunenin hava ortamına maruz kalmasından kaynaklanan  $\text{CO}_3^{2-}$  absorpsiyon bandını göstermektedir (Slosarczyk ve diğer., 2005; Rehman ve Bonfield, 1997; Temrine ve

Lundy, 1973). Bu pik hakkındaki bilginin kesinlik kazanması için FTIR ile XRD sonuçları karşılaştırılır (Slosarczyk ve diğer., 2005; Shirkhanzadeh, 1998; Rehman ve Bonfield, 1997; Shih ve Shiego, 2005; Temrine ve Lundy, 1973). Potansiyostatik kaplamaların XRD analizleri sonuçları (Bknz Şekil 5.19); kaplama yapısının sadece HAP fazından oluştuğunu ve dolayısıyla FTIR analizinde 853, 862 ve 910  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen pikin Brushite yapısındaki  $\text{HPO}_4^{-2}$ 'dan değil numunenin hava ortamına maruz kalmasından kaynaklanan  $\text{CO}_3^{-2}$  absorpsiyon bandı olduğunu göstermiştir. 959  $\text{cm}^{-1}$  civarında kristalin HAP yapısındaki  $\text{PO}_4^{-3}$  absorpsiyon bandı yer almaktadır (Slosarczyk ve diğer., 2005; Shirkhanzadeh, 1998; Rehman ve Bonfield, 1997; Shih ve Shiego, 2005; Pleshko ve diğer., 1991; İpekoğlu ve diğer., 2004). Bu bölge aynı zamanda kristallik indeksi bölgesidir. Kristalinite indeksi bölgesindeki pik şiddeti arttıkça HAP'ın kristal boyutu azalır. 1020  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $\text{PO}_4^{-3}$  stretching bandı, 2320  $\text{cm}^{-1}$  da ise  $\text{CO}_3^{-2}$  stretching bandı mevcuttur (İpekoğlu ve diğer., 2004; Rey ve diğer., 1990). Hem 2326, hem de 856 – 867  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $\text{CO}_3^{-2}$  bandının mevcut olması, yapıda hava ortamından gelen karbonat pikinin varlığını gösterirken; Brushite yapısından kaynaklanan bir pikin mevcut olmadığını ortaya koyar. 2800-3600  $\text{cm}^{-1}$  arasında, suyun varlığını gösteren geniş OH stretching bandı mevcuttur (Rehman ve Bonfield, 1997; Shih ve Shiego, 2005). Genellikle 3650  $\text{cm}^{-1}$ 'de karakteristik HAP piki görülmektedir (Slosarczyk ve diğer., 2005; İpekoğlu ve diğer., 2004; Han ve diğer., 2006). Elde edilen FTIR eğrilerinde cihazdan gelen gürültü nedeniyle 3650  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik net olarak görülememektedir.

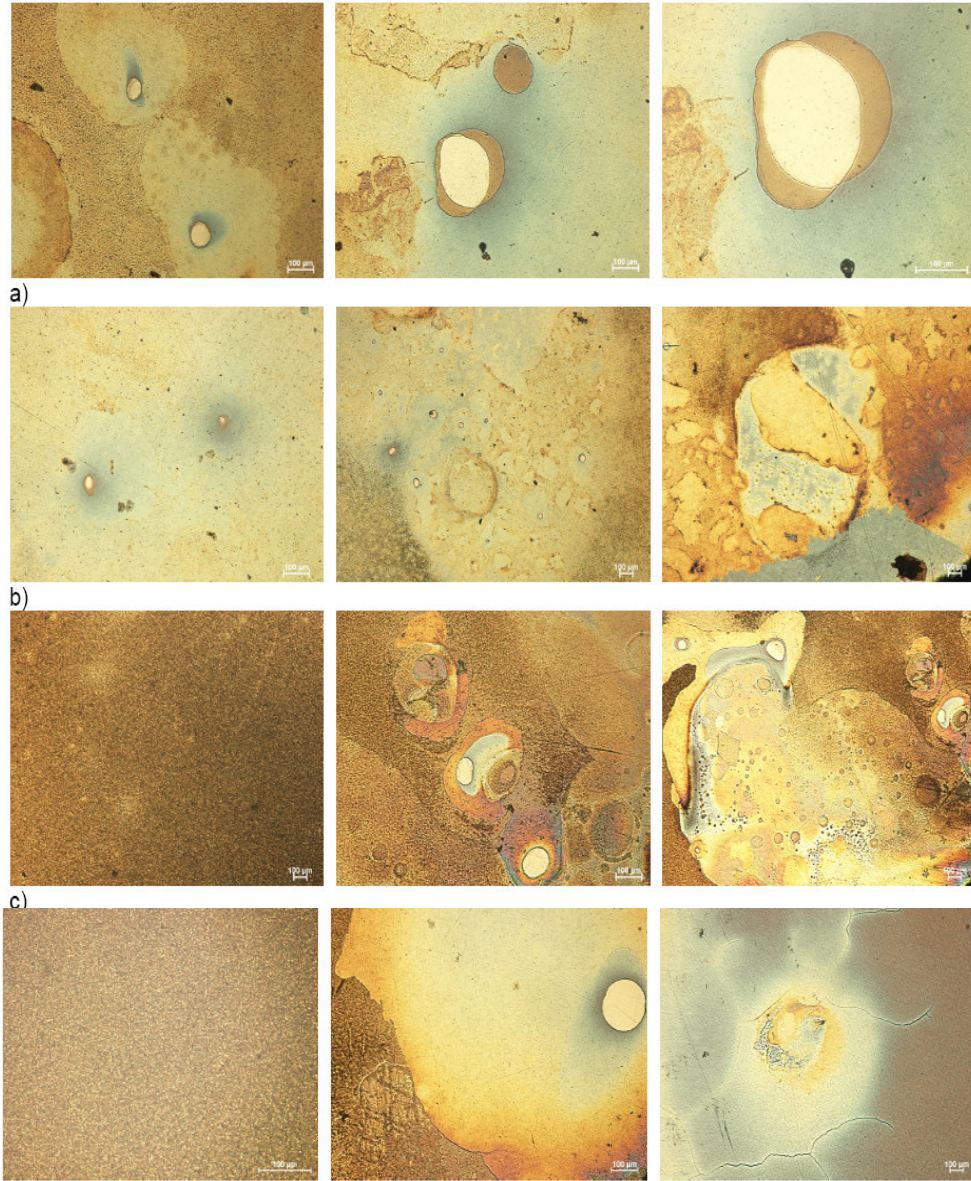
#### *5.2.2.1 CoCrMo Altık Üzerine 80°C'deki II. ve III. Çözeltide, Potansiyodinamik ve Potansiyostatik Yöntemle Çökeltelen Kaplamaların Anodik Polarizasyonu*

II. ve III. çözeltilerde potansiyodinamik ve potansiyostatik olarak kaplanan numunelerin vücut içindeki korozyon davranışlarını incelemek amacıyla 37 °C'deki Laktatlı Ringer çözeltisinde çevrimsel anodik polarizasyon testleri yapılmıştır. Korozyon testi sonrası kaplamanın tamamı yüzeyden uzaklaşmış ve metal yüzeyi tamamen görünür hale gelmiştir. Şekil 5.21'de kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin anodik polarizasyon eğrileri görülmektedir. Şekilden de açıkça görüldüğü gibi kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin kırılma potansiyelleri

yaklaşık olarak aynıdır. Bu durum, kullanılan çözeltiler ve uygulanan parametreler içinde CoCrMo üzerinde oluşturulan filmin koruyucu olmadığını göstermektedir. Korozyon sonrasında kaplama tamamen yüzeyden uzaklaştığı ve metal yüzeyi görünür hale geldiği için korozyon sonrasında yüzeyin morfolojik yapısı SEM ve optik mikroskop ile incelenmiştir (Şekil 5.22). Şekil 5.22'den de görüldüğü gibi CoCrMo yüzeyindeki CaP filmi, anodik polarizasyon sonucunda tamamen çözülmüş ve altlıkta oyukçuk oluşumu başlamıştır. Korozyon testi, Co<sub>28</sub>Cr<sub>6</sub>Mo altlığın kullanılan çözeltiler ve uygulanan kaplama koşulları altında elde edilen filmlerin korozyon dayanımının iyi olmadığını göstermiştir.



Şekil 5.21 II. ve III. çözeltiler içerisinde 80°C'de potansiyodinamik ve potansiyostatik yöntemle kaplanmış CoCrMo alaşımının ve kaplanmamış altlığın 37°C'deki Laktatlı Ringer çözeltisi içindeki anodik çevrimsel polarizasyon eğrileri



d) Şekil 5.22 II. ve III. çözeltiler içerisinde potansiyodinamik (a: II.çözelti – b: III. çözelti) ve B noktasında potansiyostatik (c: II.çözelti – d: III. çözelti) yöntemle CoCrMo alaşımı üzerinde elde edilen kaplamaların 37°C’deki Laktatlı Ringer çözeltisi içinde korozyon testi sonrası optik mikroskop fotoğrafları.

Potansiyodinamik ve potansiyostatik polarizasyon sonucunda SEM ve EDS analizi sonuçlarına göre (Şekil 5.18) CoCrMo altlık üzerinde iki farklı morfolojide HAP kristalleri çökelmiştir. Bunlar; iğnemsisi ve plaka şeklinde kristallerdir. III. çözelti içerisinde yapılan kaplamaların Ca/P oranının daha yüksek olduğu



görülmüştür. Bu sonuç, III. çözeltinin HAP üretimi için daha uygun olduğunun kanıtı olarak algılanabilir. Anodik polarizasyon testi sonucunda; altlık üzerinde çökelen HAP filminin yüzeyden tamamen uzaklaştığı ve yüzeyde oyukçuk oluşumunun başladığı görülmüştür (Şekil 5.22).

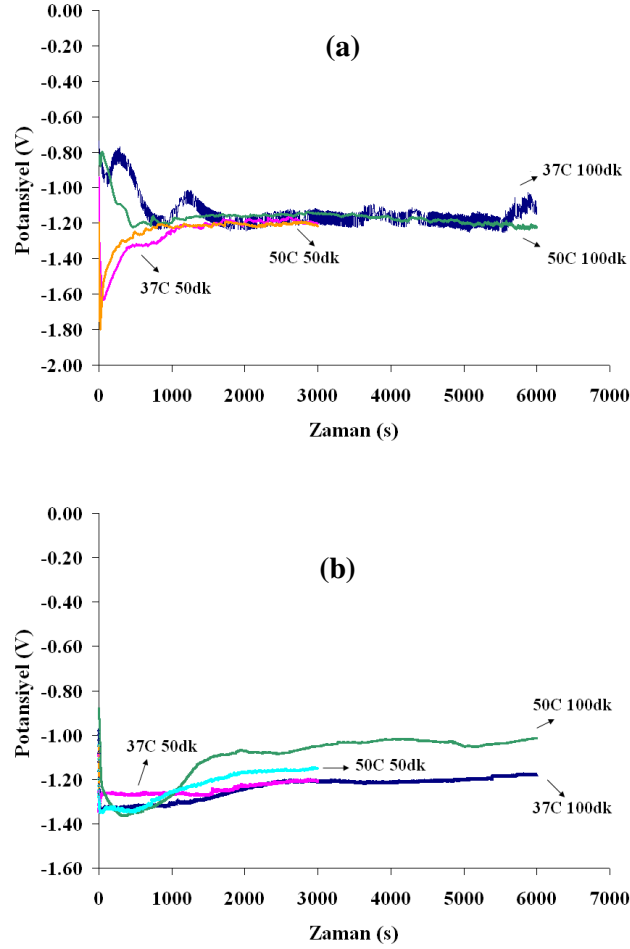
### 5.3 Galvanostatik Polarizasyon Testlerinin Sonuçları

#### 5.3.1 37 ve 50°C'lerdeki Orijinal, I., II. ve III. Çözeltide -0,5 ve -1mA/cm<sup>2</sup> Akım Yoğunluklarında Sırasıyla 100 ve 50 Dakika Galvanostatik Polarizasyon Sonuçları

37 ve 50°C'lerdeki orijinal, I., II. ve III. çöz'lerde -0,5 ve -1mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluklarında sırasıyla 100 ve 50 dakika boyunca galvanostatik polarizasyon uygulanmıştır. Bölüm 4.6'da verilen potansiyodinamik çalışmalarda kristal oluşumlarının başladığı akım yoğunluğu değerlerinin Şekil 5.1'den görüleceği gibi 0,01-10 mA/cm<sup>2</sup> aralığında değiştiği görülmüştür. Bu sonuçlardan hareket ederek yapılacak galvanostatik (sabit akım uygulama) çalışmalarda uygulanacak akım yoğunlukları 0,5 ve 1mA/cm<sup>2</sup> olarak seçilmiştir. Devreden geçen şarj miktarını 3000mC olarak sabitlemek için, akım uygulama süreleri sırasıyla 100 ve 50 dakika olarak belirlenmiştir. Dört ayrı çözelti içerisinde yürütülen galvanostatik çalışmalar çözelti sıcaklıkları 37 ve 50°C olacak şekilde ayarlanarak tekrarlanmıştır.

##### 5.3.1.1 37 ve 50°C'lerdeki Orijinal ve I. Çözeltide Galvanostatik Polarizasyon Sonuçları

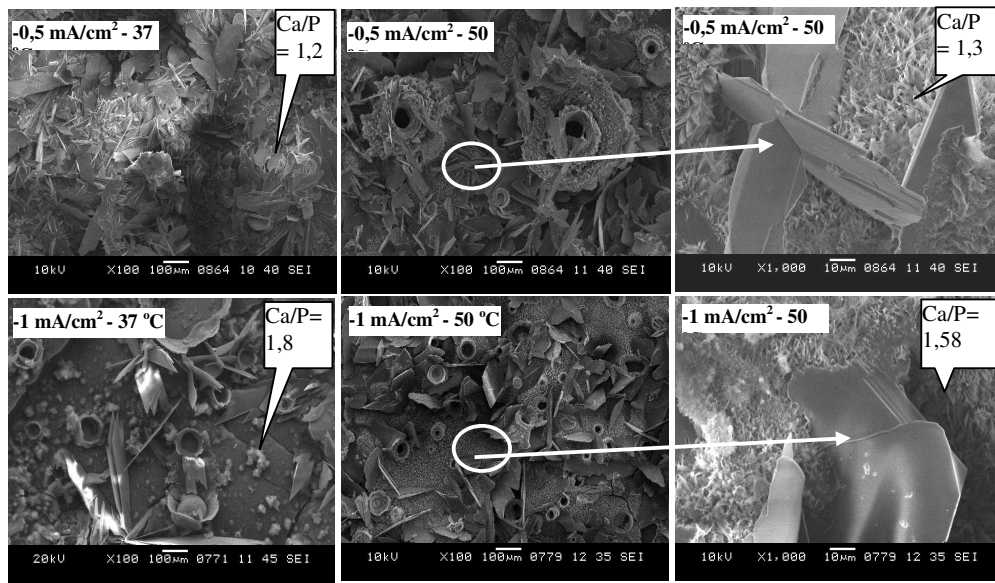
CoCrMo alaşımı üzerinde 37 ve 50°C'lerdeki orijinal ve I. çözeltide sabit akım yöntemi ile -0,5 ve -1 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluklarında sırasıyla 100 ve 50 dakika boyunca polarizasyon uygulanmıştır. Elde edilen potansiyel - zaman eğrileri Şekil 5.23'de verilmiştir



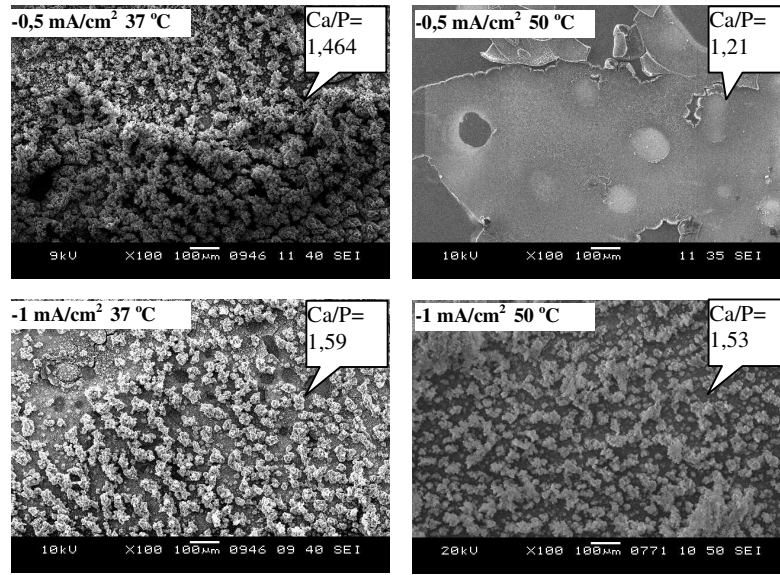
Şekil 5.23 CoCrMo alaşımında 37 ve 50°C’de, -0,5 ve -1 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluklarında (a) Orijinal çözelti ve (b) I. çözeltilerde yapılan galvanostatik polarizasyon çalışmasında potansiyel-zaman değişimi.

Her iki sıcaklıkta ve her iki çözelti içerisinde kaplanmış numunelerin deney sonu potansiyel değerleri yaklaşık -1,2 V civarında kararlı hale gelmiştir. -1 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda her iki çözelti ve sıcaklıkta, birinci çözeltilerde daha belirgin olmak üzere, yapılan deney boyunca potansiyel değerlerinde yükselme gözlenmiştir. -0,5 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda potansiyel artışı sadece orijinal çözeltilerde gözlenmiştir. Söz konusu koşullar altında üretilen filmlerin morfolojik yapıları Şekil 5.24 ve Şekil 5.25’de verilmiştir. Orijinal çözeltilerde üretilen kaplamalarda sabit akım yoğunluğunda sıcaklık artışına bağlı olarak iğnemsli nanoboyutlu kristallerin miktarı artarken

lamelli kristallerin miktarı azalmıştır. 50 °C'de akım yoğunluğu  $-0,5$ 'den  $-1$   $\text{mA}/\text{cm}^2$ 'ye çıkarıldığında oluşan iğnemsî kristallerin boyutları küçülmüştür. Her iki akım yoğunluğunda da artan sıcaklıkla gaz çıkışı artmıştır. I. çözeltide üretilen kaplamalarda ise 50 °C'de,  $-0,5$   $\text{mA}/\text{cm}^2$  akım yoğunluğundaki yapı hariç, iğnemsî nanoboyutlu kristallerin topaklanmasından oluşan yapı meydana gelmiştir. Çöktürülen kaplamaların yüzeyi örtme özelliğinin zayıf olduğu Şekil 5.25'te açıkça görülmektedir.



Şekil 5.24 Orijinal çözeltide CoCrMo alaşımı üzerine galvanostatik olarak  $-0,5$  ve  $-1$   $\text{mA}/\text{cm}^2$  akım yoğunluklarında ve farklı sıcaklıklarda elde edilen filmlerin SEM görüntüleri



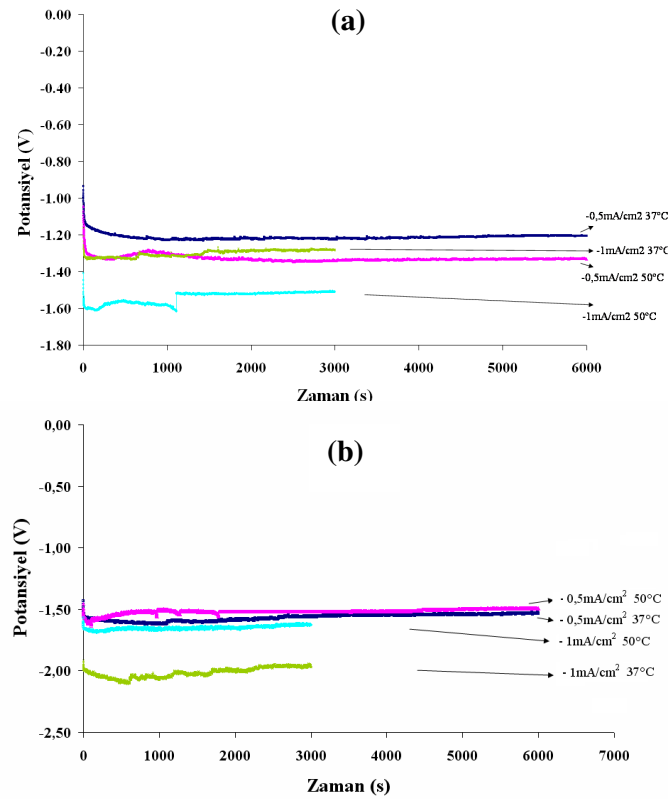
Şekil 5.25 Birinci çözeltide CoCrMo alaşımı üzerine galvanostatik yöntemle farklı akım yoğunlukları ve farklı sıcaklıklarda elde edilen filmlerin SEM görüntüleri.

37 ve 50°C'lerdeki orijinal çözeltide sabit akım yöntemi ile  $-0,5$  ve  $-1$  mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluklarında üretilen kaplamalar ile ilgili genel bir değerlendirme yapılacak olursa; çözelti sıcaklığının artışı elde edilen kristal yapısının küçülmesine neden olmuştur. Akım yoğunluğunun uygulanması ile birlikte çok kısa süreli yüzey aktiflenmesinin ardından film çökeltme işleminin başlamasıyla potansiyel değerlerinde zaman içerisinde artış olduğu görülmüştür. Buna göre orijinal çözeltide meydana gelen filmlerin koruyucu olduğu söylenebilir. I. çözeltide de 50°C'deki  $-0,5$  mA/cm<sup>2</sup> hariç küçük kristallerin toplanmasıyla oluşan yapı morfolojiye hakimdir. Bununla birlikte; akım yoğunluğunun ve sıcaklığın artması tane yapısının küçülmesine sebep olmuştur.

### 5.3.1.2 37 ve 50°C'lerdeki II. ve III. Çözeltide Galvanostatik Polarizasyon Sonuçları

CoCrMo alaşımı üzerinde 37 ve 50°C'lerdeki II. ve III. çözeltide sabit akım yöntemi ile  $-0,5$  ve  $-1$  mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluklarında sırasıyla 100 ve 50 dakika boyunca polarizasyon uygulanmıştır. Elde edilen potansiyel - zaman eğrileri Şekil

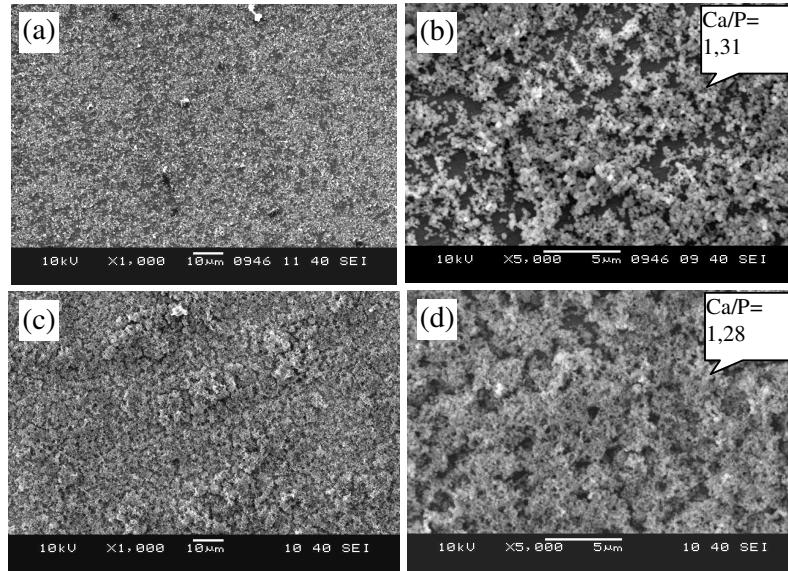
5.26'da verilmiştir. Şekilden görüleceği gibi sabit sıcaklıkta akımın artışı numune potansiyelin daha negatif değerlere ötelenmesine neden olmuştur. Her iki sıcaklık ve çözelti için geçerli olan bu durum akım artışı ile film bütünlüğünün bozulduğunun bir işaretidir. Ancak sabit akım yoğunluklarında sıcaklığın 37° den 50 °C ye çıkarılması II. çözeltide elektrot potansiyelini negatif yönde ötelenirken, III. çözeltide pozitif yönde öteleme meydana gelmiştir.



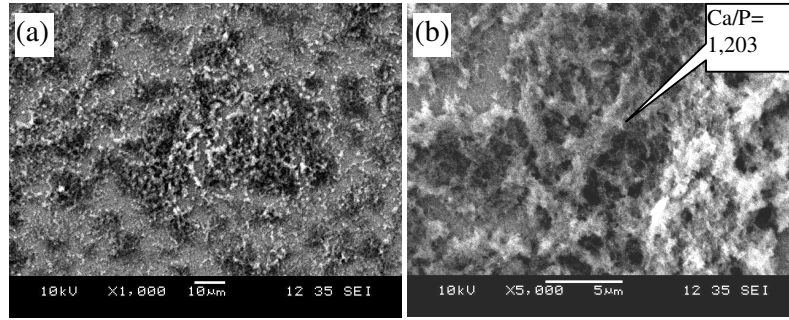
Şekil 5.26 CoCrMo alaşımı üzerine 37 ve 50°C deki a) II. çözeltide, b) III. çözeltide -0,5 ve -1mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluklarında yapılan galvanostatik kaplamalarda (E-t) eğrileri.

Bu şartlardaki kaplama işlemlerinde uniform olmayan, yüzey örtme özelliği zayıf, küçük granüllerin kümeler oluşturduğu filmler elde edilmiştir (Şekil 5.27). Mevcut görüntüler yüzey üzerinde belli yerlerde toplanmış film bölgelerinden çekilmiştir. II. çözeltide üretilen kaplamaların EDS çalışmalarında filmlerin Ca/P atom

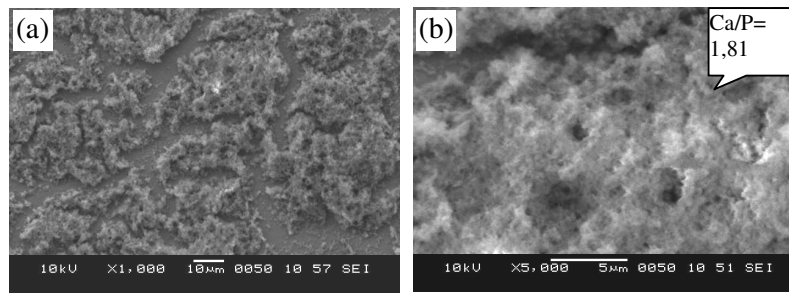
oranlarının sırasıyla 1,31 ve 1,28 olduğu belirlenmiştir. Bu oranın brushite yapısına karşı geldiği bilinmektedir.  $-1 \text{ mA/cm}^2$  akım yoğunluğunda 50 dakika süreli galvanostatik kaplama uygulamasında her iki çözelti sıcaklığında ( $37$  ve  $50^\circ\text{C}$ ), elde edilen filmlerin  $-0,5 \text{ mA/cm}^2$  deki gibi granüle kümelerden oluştuğu görülmüştür (Şekil 5.28). Yapılan EDS çalışmaları bu filmin Ca/P atom oranının 1,203 olduğunu göstermiştir.  $37^\circ\text{C}$  de  $-1 \text{ mA/cm}^2$  de üretilen filmin yüzey kaplama özellikleri kötü olduğundan SEM görüntüleri verilememiştir. III. çözeltide üretilen filmlerin de yüzeyi kaplama özellikleri kötü olduğundan tüm numunelere SEM analizi çalışması yapılamamıştır. Örnek olması bakımında sadece  $50^\circ\text{C}$ 'de ve  $0,5 \text{ mA/cm}^2$  akım yoğunluğunda üretilen kaplamanın yapılan SEM analiz görüntüleri Şekil 5.29'da verilmiştir. EDS çalışmaları Ca/P atom oranının II numaralı çözeltiye göre artarak 1,81'e yükseldiğini göstermiştir.  $37^\circ\text{C}$ 'deki II ve III numaralı çözeltilerde iyon konsantrasyonunun düşük, iletkenliğin zayıf olması nedeniyle kaplamaların yüzeyi örtme özelliğinin  $50^\circ\text{C}$ 'ye göre zayıfladığı görülmüştür. Kaplamalar bölgesel olup, yüzeyi tamamen kaplamadığı için XRD analizleri yapılamamıştır.



Şekil 5.27 II nolu çözeltide Co<sub>28</sub>Cr<sub>6</sub>Mo alaşımı üzerine galvanostatik olarak çöktürülen filmlerin SEM görüntüleri; (a,b)  $-0,5 \text{ mA/cm}^2$  ,  $37^\circ\text{C}$  (c,d)  $-0,5 \text{ mA/cm}^2$  ,  $50^\circ\text{C}$



Şekil 5.28 II nolu çözeltide Co<sub>28</sub>Cr<sub>6</sub>Mo alaşımı üzerine galvanostatik olarak çöktürülen filmlerin SEM görüntüleri (a,b) -1 mA/cm<sup>2</sup>, 50°C.



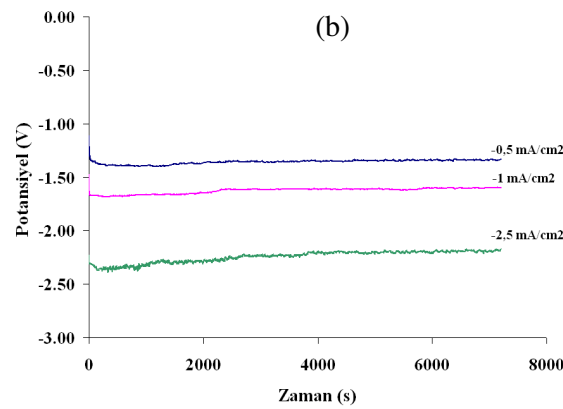
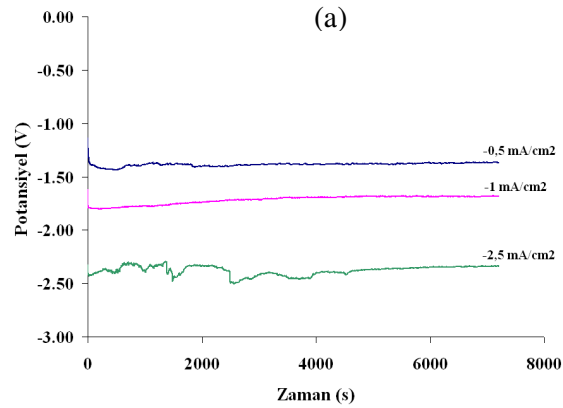
Şekil 5.29 III nolu çözeltide Co<sub>28</sub>Cr<sub>6</sub>Mo alaşımı üzerine galvanostatik olarak çöktürülen filmlerin SEM görüntüleri (a,b) -0,5 mA/cm<sup>2</sup>, 50°C

### 5.3.2 60, 70, 80 ve 90°C'lerdeki II. ve III. Çözeltide, -0,5 , -1 ve -2,5mA/cm<sup>2</sup> Akım Yoğunluklarında 120 Dakika Galvanostatik Polarizasyon Sonuçları

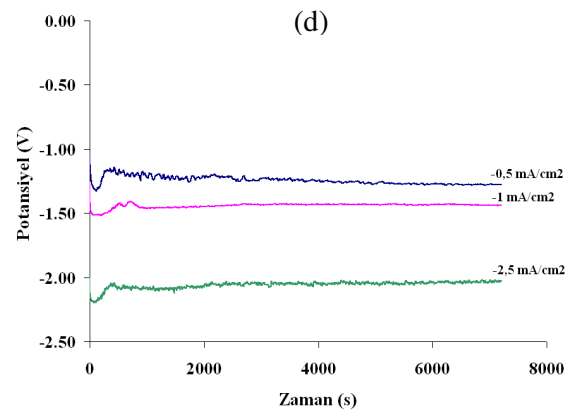
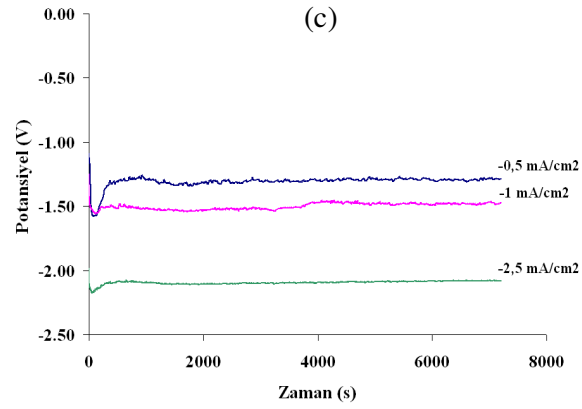
60, 70, 80 ve 90°C'lerdeki II. ve III. çözeltilerde, -0,5 , -1 ve -2,5mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluklarında 120 dakika süre ile galvanostatik polarizasyon yapılmıştır. 37 ve 50°C'lerde II ve III numaralı çözeltilerde elde edilen kaplama sonuçlarına göre devreden geçen toplam yük miktarı ve sıcaklığın homojen bir seramik filminin kaplanması için yeterli olmadığı kanısına varılmıştır. Bu aşamada 60, 70, 80, 90°C'lerde yine II. ve III. çözeltiler kullanılarak -0,5 , -1 ve -2,5 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluklarında 120 dakika süre ile Co<sub>28</sub>Cr<sub>6</sub>Mo alaşımı üzerinde elektrokimyasal çöktürme deneyleri yapılmıştır. Kullanılan tüm çözeltilerin sıcaklığa bağlı pH değişimleri Tablo 4.4'de verilmiştir.

5.3.2.1 60, 70, 80 ve 90°C'lerdeki II. Çözeltide, -0,5 , -1 ve -2,5mA/cm<sup>2</sup> Akım Yoğunluklarında Galvanostatik Polarizasyon Sonuçları

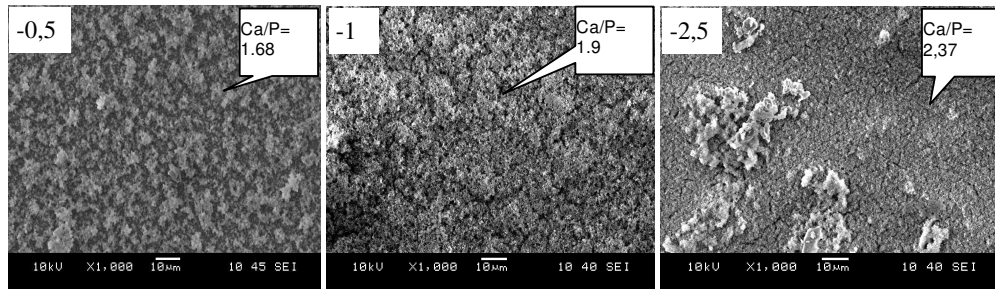
60, 70, 80 ve 90°C'deki II no'lu çözeltide -0,5 , -1 ve -2,5 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluklarında yapılan galvanostatik kaplama uygulamalarında çalışma elektrotunun potansiyel değişim eğrileri (E-t) Şekil 5.30'da, SEM görüntüleri Şekil 5.31'de verilmiştir. Şekil 5.30'daki E-t eğrilerinden de görüldüğü gibi 0,5 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda yapılan kaplamalarda çözelti sıcaklığının artışı çalışma elektrotu potansiyelini pozitif yönde ötelemiştir. Bu; filmin koruyucu özelliğinin artışına işaret etmektedir.



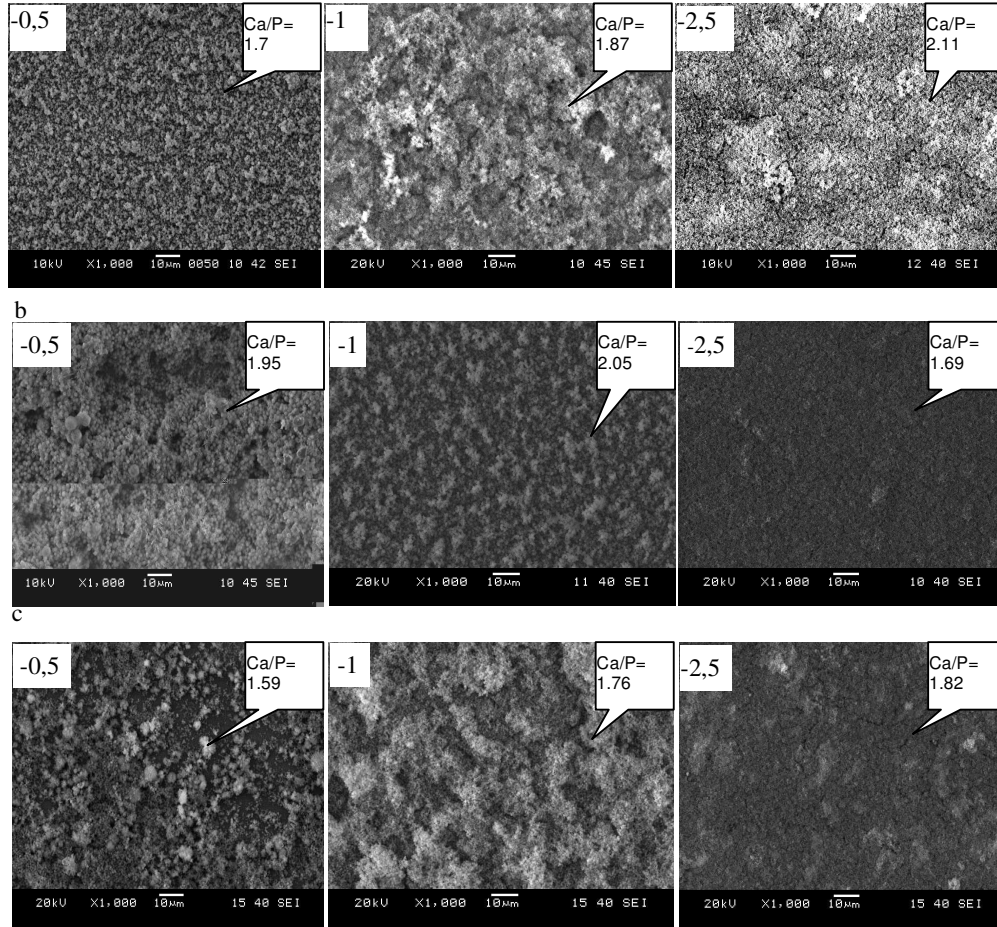




Şekil 5.30 Co28Cr6Mo alaşımı üzerine a)60°C, b) 70°C, c)80°C ve d) 90°C deki II. çözeltide -0,5 , -1 , -2,5 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluklarında yapılan galvanostatik kaplamalarda (E-t) eğrileri.



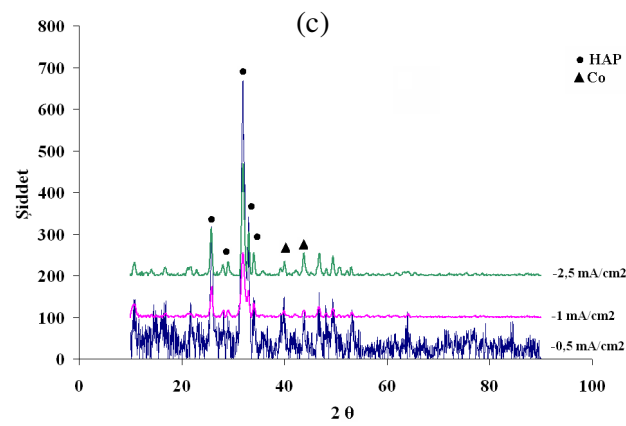
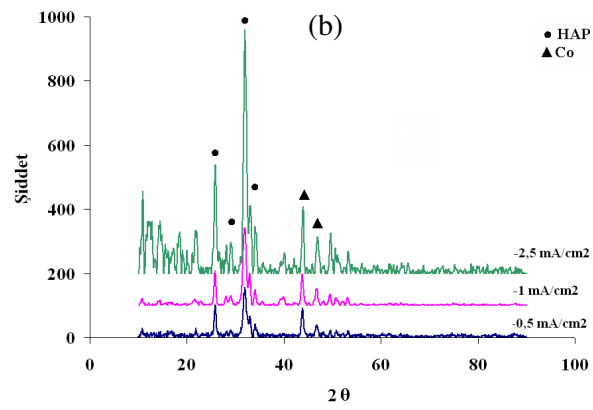
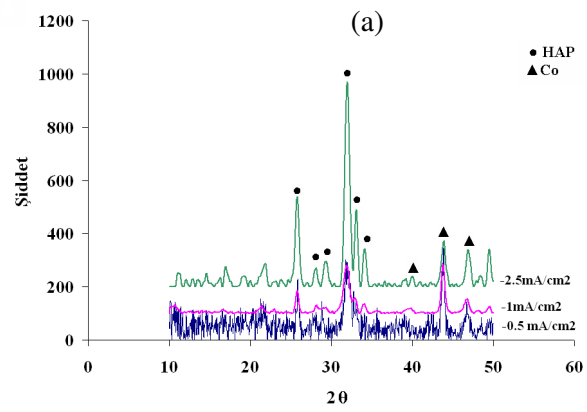
a

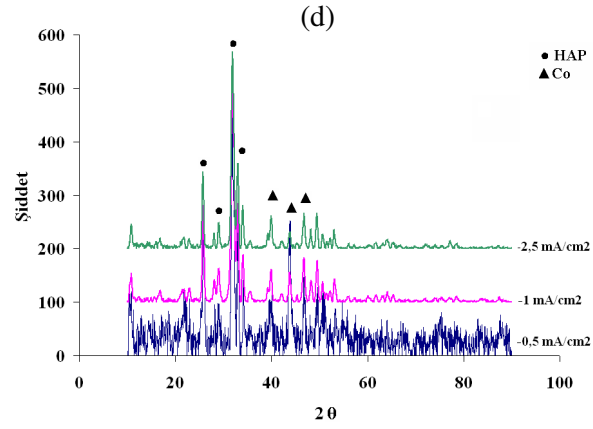


d

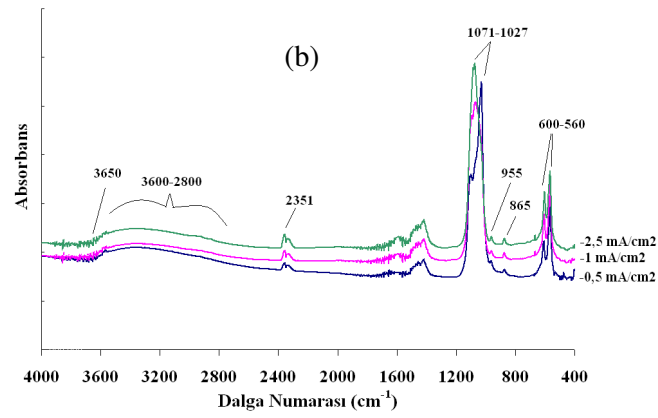
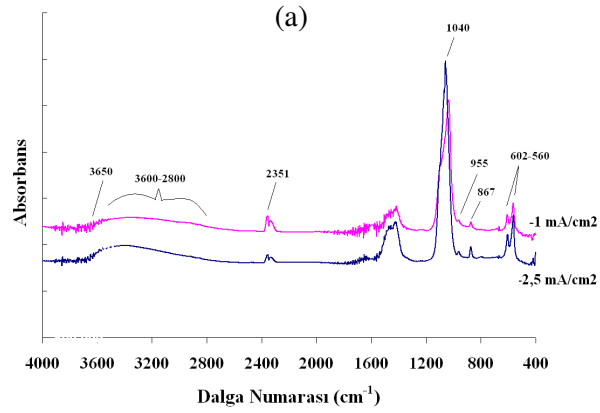
Şekil 5.31 Co<sub>28</sub>Cr<sub>6</sub>Mo alaşımı üzerine a)60°C, b) 70°C, c)80°C ve d) 90°C deki II. çözeltide -0,5 , -1 , -2,5 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluklarında yapılan kaplamaların SEM görüntüleri ve EDS analizi ile belirlenen Ca/P oranları

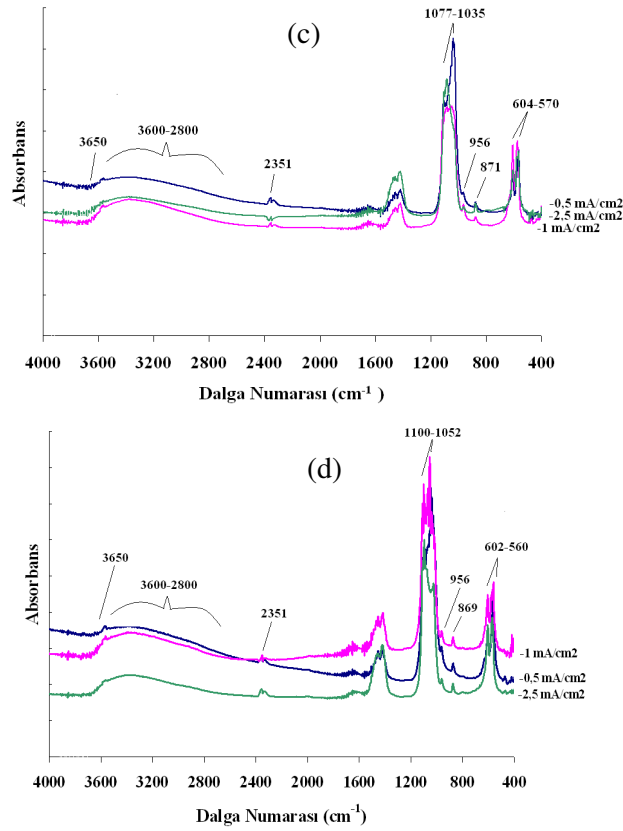
Şekil 5.31'deki SEM fotoğraflarına bakıldığında sıcaklık artışına bağlı olarak kristal yapılarında önemli değişimlerin olduğunu söylemek mümkündür. Her dört sıcaklıkta da granüle yapı olmakla birlikte, sıcaklık arttıkça granüllerin boyutunda kısmi bir artışın olduğu ancak granülleri oluşturan iğnemsî kristallerin giderek incelendiği, boyut itibariyle küçüldüğü görülmektedir. XRD spektral analiz sonuçlarının verildiği Şekil 5.32 incelendiğinde, sıcaklık artışına bağlı olarak altlıktan gelen piklerin azaldığı, HAP piklerinin şiddetinin arttığı görülmektedir.





Şekil 5.32 Co<sub>28</sub>Cr<sub>6</sub>Mo alaşımı üzerine a) 60°C, b) 70°C, c) 80°C ve d) 90°C deki II. çözeltide -0,5 , -1 , -2,5 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluklarında yapılan kaplamaların XRD analizleri





Şekil 5.33 Co28Cr6Mo alaşımı üzerine a) 60°C, b) 70°C, c) 80°C ve d) 90°C deki II. çözeltide -0,5 , -1 , -2,5 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluklarında yapılan kaplamaların FTIR analizleri

Şekil 5.33’de verilen FTIR analizi sonucunda elde edilen grafiklerin 560 – 604 cm<sup>-1</sup> bölgesinde, HAP yapısında mevcut olan PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> absorpsiyon bandı mevcuttur (Slosarczyk ve diğer., 2005; Shirkhazadeh, 1998; Rehman ve Bonfield, 1997; Shih ve Shiego, 2005; İpekoğlu ve diğer., 2004; Pleshko ve diğer., 1991). 865 -871 cm<sup>-1</sup> arasındaki bant; Brushite yapısından kaynaklanan HPO<sub>4</sub><sup>-2</sup> veya numunenin hava ortamına maruz kalmasından kaynaklanan CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> absorpsiyon bandını göstermektedir [8, 10, 13]. Bu pik hakkındaki bilginin kesinlik kazanması için FTIR ile XRD sonuçları karşılaştırılır (Slosarczyk ve diğer., 2005; Shirkhazadeh, 1998; Rehman ve Bonfield, 1997; Shih ve Shiego, 2005; Termine ve Lundy, 1973). Şekil 5.32’de verilen XRD analizleri sonuçları; kaplama yapısının sadece HAP fazından oluştuğunu ve dolayısıyla FTIR analizinde söz konusu bölgede görülen pikin

Brushite yapısındaki  $\text{HPO}_4^{-2}$ 'dan değil numunenin hava ortamına maruz kalmasından kaynaklanan  $\text{CO}_3^{-2}$  absorpsiyon bandı olduğunu göstermiştir.  $955 \text{ cm}^{-1}$  civarında kristalin HAP yapısındaki  $\text{PO}_4^{-3}$  absorpsiyon bandı yer almaktadır (Slosarczyk ve diğer., 2005; Shirkhanzadeh, 1998; Rehman ve Bonfield, 1997; Shih ve Shiego, 2005; İpekoğlu ve diğer., 2004; Pleshko ve diğer., 1991).  $955 \text{ cm}^{-1}$  bölgesi aynı zamanda kristallik indeksi bölgesidir. Kristalinite indeksi bölgesindeki pik şiddeti arttıkça HAP'ın kristal boyutu azalır.  $1020\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{PO}_4^{-3}$  stretching bandı,  $2351 \text{ cm}^{-1}$  da ise  $\text{CO}_3^{-2}$  stretching bandı mevcuttur (İpekoğlu ve diğer, 2004; Rey ve diğer, 1990). Hem  $2351$ , hem de  $865 - 871 \text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{CO}_3^{-2}$  bandının mevcut olması, yapıda hava ortamından gelen karbonat pikinin varlığını gösterirken; Brushite yapısından kaynaklanan bir pikin mevcut olmadığını ortaya koyar.  $2800\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$  arasında, suyun varlığını gösteren geniş  $\text{OH}^-$  stretching bandı mevcuttur (Rehman ve Bonfield, 1997; Shih ve Shiego, 2005). Genellikle  $3650 \text{ cm}^{-1}$ 'de karakteristik HAP piki görülmektedir (Slosarczyk ve diğer, 2005; İpekoğlu ve diğer, 2004; Han ve diğer., 2006). Elde edilen FTIR eğrilerinde cihazdan gelen gürültü nedeniyle  $3650 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pik net olarak görülememektedir.

Tablo 5.2 II. ve III. çözelti içinde galvanostatik polarizasyon sonucunda elde edilen veriler

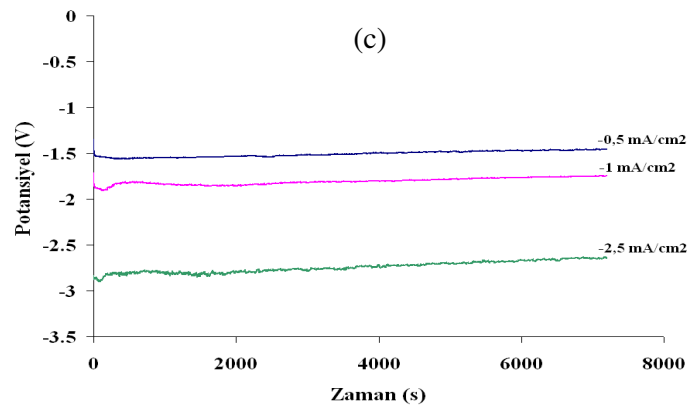
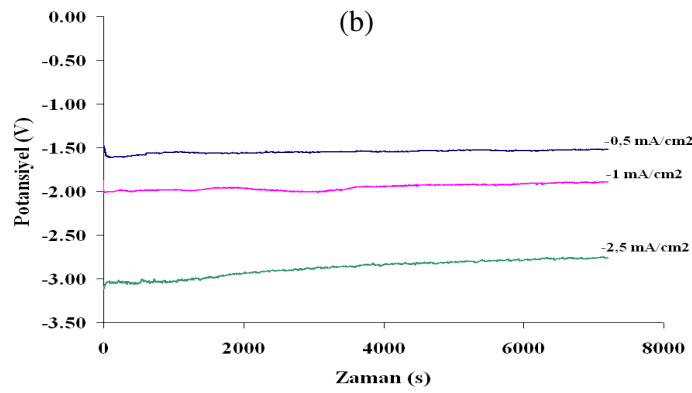
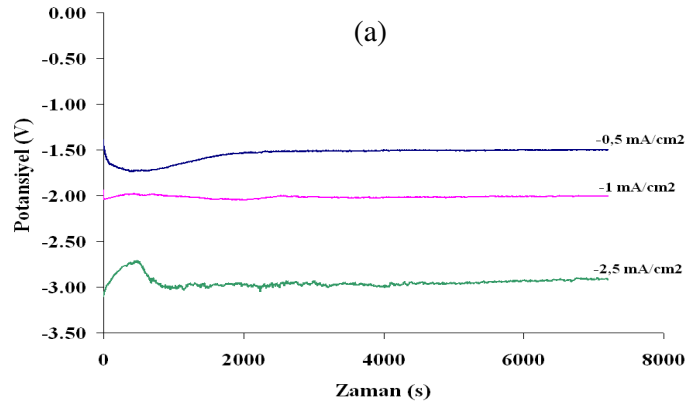
i (mA/cm <sup>2</sup> )	60 °C		70 °C		80 °C		90 °C		Özellik
	II. Çözelti	III. Çözelti	II. Çözelti	III. Çözelti	II. Çözelti	III. Çözelti	II. Çözelti	III. Çözelti	
0.5	1.68	<b>1.689</b>	1.7	<b>1.697</b>	1.95	<b>2.17</b>	1.59	<b>1.935</b>	Ca/P
1.0	1.9	<b>1.988</b>	1.87	<b>2.25</b>	2.05	<b>1.96</b>	1.76	<b>2.025</b>	
2.5	2.37	<b>2.111</b>	2.119	<b>1.643</b>	1.69	<b>2.11</b>	1.82	<b>2.368</b>	
0.5	11	<b>9</b>	11	<b>20</b>	11	<b>17</b>	15	<b>17</b>	Kristal Boyutları (nm)
1.0	11	<b>14</b>	12	<b>12</b>	11	<b>14</b>	14	<b>14</b>	
2.5	14	<b>16</b>	12	<b>13</b>	16	<b>17</b>	15	<b>17</b>	
0.5	21.3	21.972	21.94	25.949	25.86	25.98	25.879	25.94	Karakteristik 2θ Değerleri
	25.84	25.859	25.46	30.017	31.9max	29.66	31.773max	29.29	
	31.62 max	28.118	29.46	30.8	33.02	32.02max	32.902	32.005max	
	32.76	29.113	32.32max	32.005	34.2	33.18	34.049	33.18	
	35.48	32.186max	33.14	max	34.01	35.64	34.084	35.621	
	33.994	34.12	33.361						
	35.8		33.99						
			36.4						
1.0	25.783	20.706	25.783	25.859	26.02	25.74	23.04	22.062	
	28.193	21.791	28.027	28.48	29.02	29.46	25.82	25.859	
	31.9max	25.859	29.107	32.096max	32.2max	32.06max	28.18	29.203	
	32.93	32.005max	31.933max	33.361	33.12	33.24	29.16	32.005max	
	34.094	33.18	33.014	34.44	34.24	34.24	31.96 max	33.18	
35.59	34.084	34.094	35.711		35.48	32.9	34.265		
	35.53	354.424				34.14	35.531		
						5.76			
2.5	25.783	25.866	25.866	25.768	25.879	25.783	25.84	21.881	
	28.193	27.362	28.193	32.005max	8.966	27.861	28.82	25.768	
	29.357	29.19	29.024	33.18	2.196	29.274	31.78max	28.028	
	32.016max	32.1 max	31.933max	34.355	2.902	32.016max	32.74	29.203	
	33.097	33.18	33.014			33.18	34.08	32.005max	
34.094	34.177	34.094			34.177	35.62	33.18		
36.588	35.67	35.59			35.84		34.265		
							35.8		

### 5.3.2.2 60, 70, 80 ve 90°C'lerdeki III. Çözeltide, -0,5 , -1 ve -2,5mA/cm<sup>2</sup>

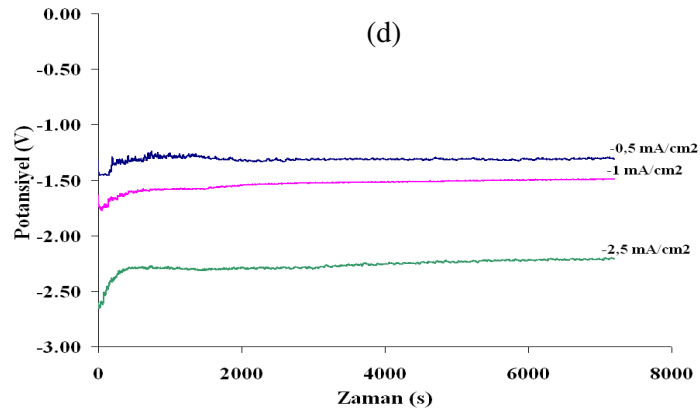
#### Akım Yoğunluklarında Galvanostatik Polarizasyon Sonuçları

60, 70, 80 ve 90°C'deki III no'lu çözeltide -0,5 , -1 ve -2,5 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluklarında yapılan galvanostatik kaplama uygulamalarında çalışma elektrotunun potansiyel değişim eğrileri (E-t) Şekil 5.34'de, SEM görüntüleri Şekil 5.35'de verilmiştir.

Şekil 5.34'deki E-t eğrisinden de görüldüğü gibi sıcaklık artışına bağlı olarak çalışma elektrot potansiyelinin pozitif yönde ötelendiği ve buna bağlı olarak filmin koruyucu özelliğinin arttığı söylenebilir. Tüm sıcaklıklarda artan akım yoğunluğu ile çalışma elektrodu potansiyeli daha negatif değerlere ötelenmiş, kaplamaların bütünlüğü olumsuz yönde etkilenmiştir.

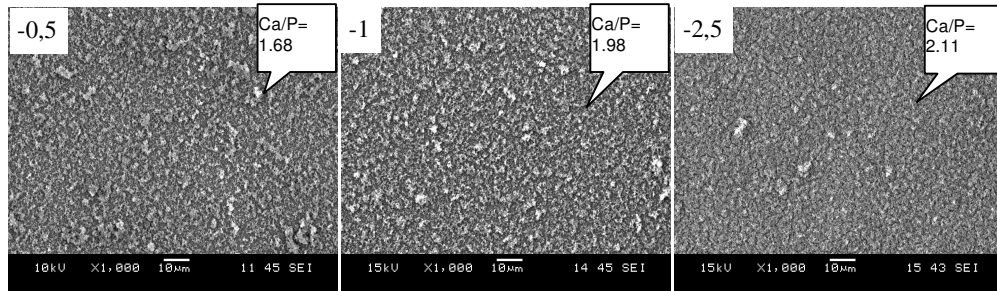




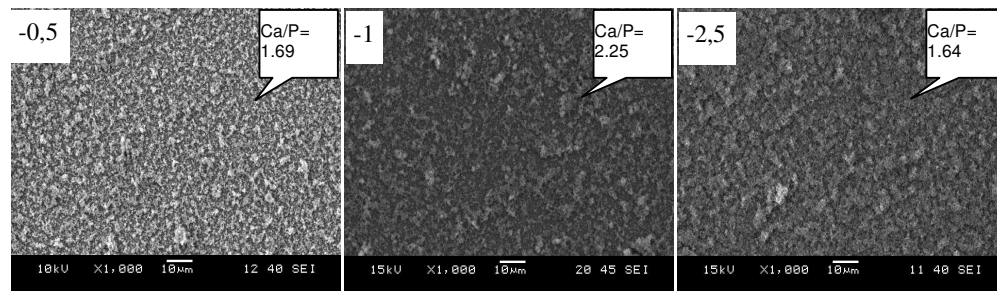


Şekil 5.34 Co28Cr6Mo alaşımı üzerine a)60°C, b) 70°C, c)80°C ve d) 90°C deki III. çözeltide -0,5 , -1 , -2,5 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluklarında yapılan galvanostatik kaplamalarda (E-t) eğrileri.

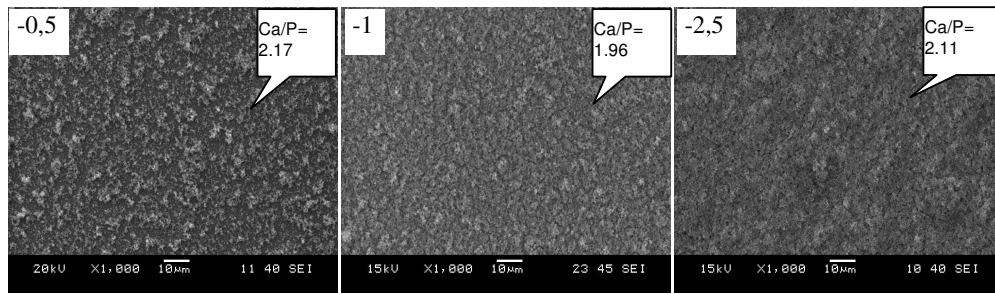
Şekil 5.35'te 60, 70, 80 ve 90°C'deki III no'lu çözeltide galvanostatik yöntem ile -0,5, -1 ve -2,5 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluklarında üretilen kaplamaların morfolojik yapısı verilmiştir.



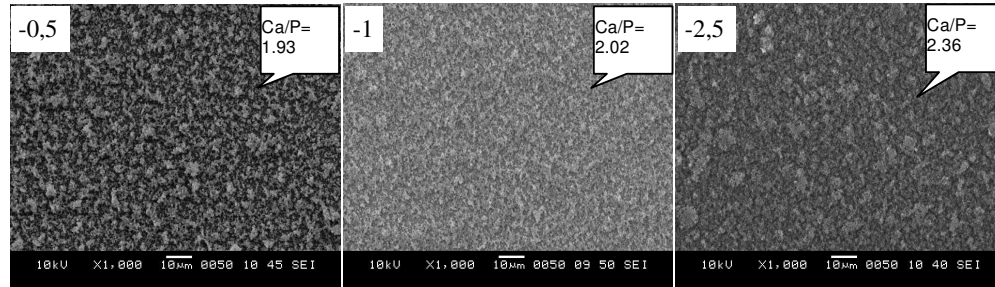
a



b



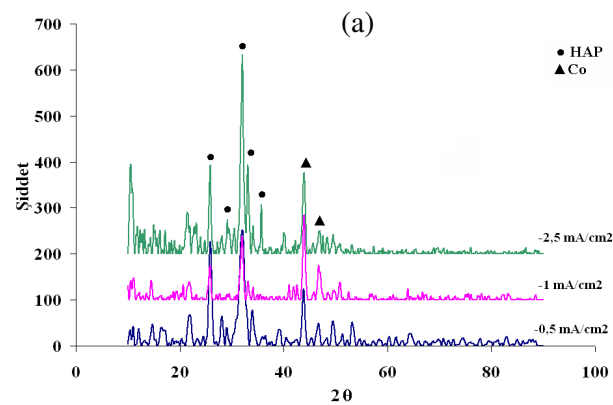
c

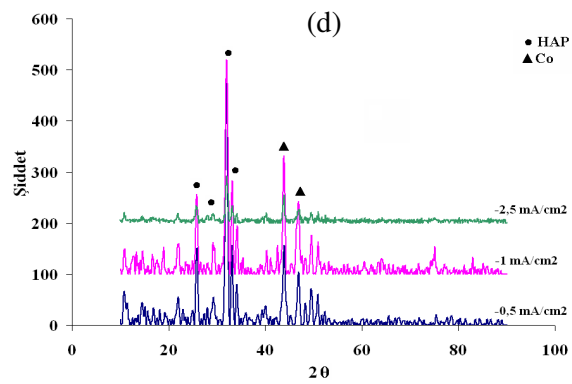
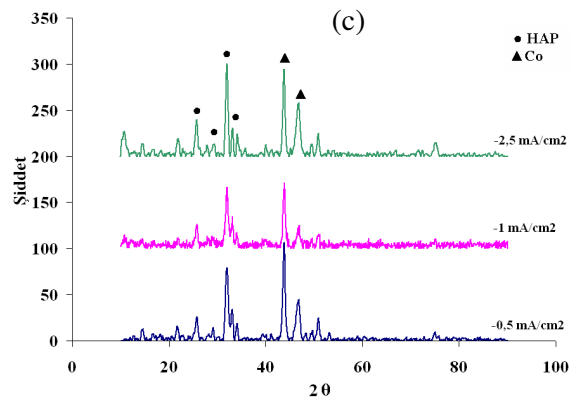
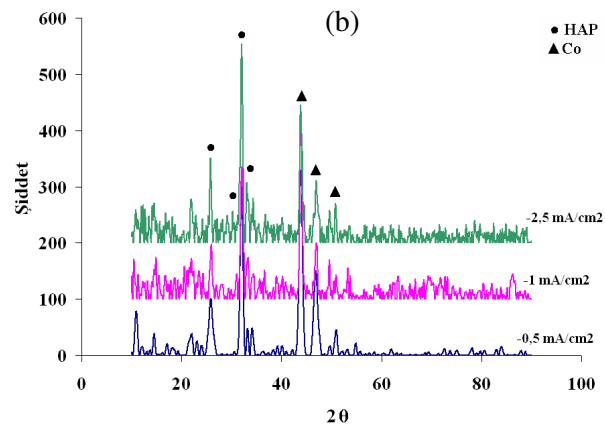


d

Şekil 5.35 Co<sub>28</sub>Cr<sub>6</sub>Mo alaşımı üzerine a) 60°C, b) 70°C, c) 80°C ve d) 90°C deki III. çözeltide -0,5, -1, -2,5 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluklarında yapılan kaplamaların SEM görüntüleri

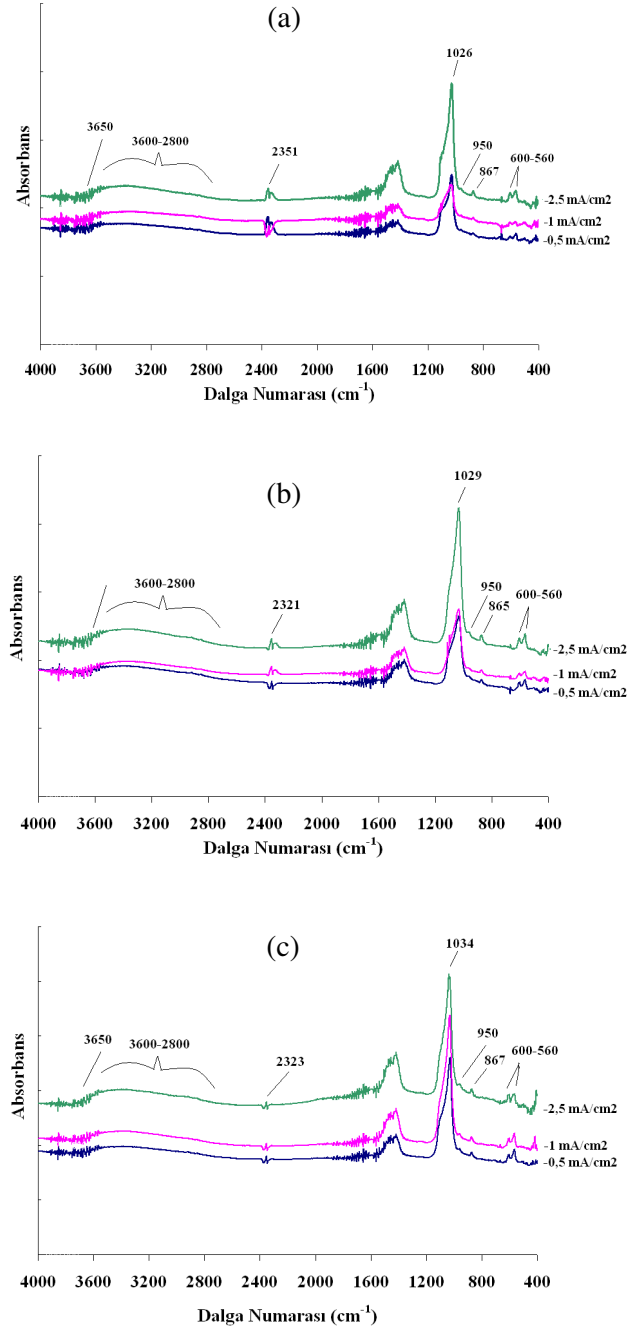
Üretilen kaplamaların SEM fotoğraflarına göre III. çözelti içindeki kaplamalarda sıcaklık arttıkça granüllerin küçüldüğü görülmektedir. Artan akım yoğunluğu ile kaplama kristal boyutlarının küçüldüğü ve artan sıcaklıkla filmin yapısal bütünlüğünün arttığı tespit edilmiştir.

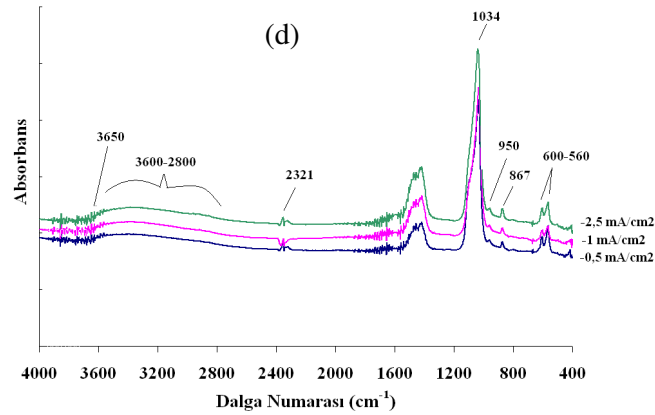




Şekil 5.36 Co<sub>28</sub>Cr<sub>6</sub>Mo alaşımı üzerine a)60°C, b) 70°C, c)80°C ve d) 90°C deki III. çözeltide -0,5 , -1 , -2,5 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluklarında yapılan kaplamaların XRD analizleri

Şekil 5.36’da verilen XRD spektral analiz sonuçlarına göre III. çözeltilerde 60, 70, 80 ve 90°C’lerde hydroxyapatite fazının bulunduğu görülmektedir. Burada dikkati çeken hususlardan birisi 80 °C de altlıktan gelen sinyalin şiddetinin HAP pikinden gelen sinyalin şiddetine yakın oluşudur. Gerek II. gerekse III. çözeltilerde üretilen filmlerin çıplak gözle incelendiğinde homojen ve düzgün bir morfolojik yapıda olmadıkları, kısmi topaklanmaların olduğu dikkat çekmiştir.





Şekil 5.37 Co28Cr6Mo alaşımı üzerine a)60°C, b) 70°C, c)80°C ve d) 90°C deki III. çözeltide -0,5 , -1 , -2,5 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluklarında yapılan kaplamaların FTIR analizleri

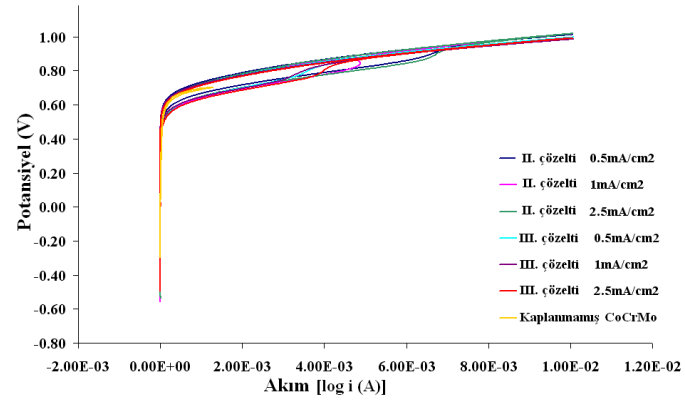
Şekil 5.37’de verilen FTIR analizi sonucunda elde edilen grafiklerin 560 – 600 cm<sup>-1</sup> bölgesinde, HAP yapısında mevcut olan PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> absorpsiyon bandı mevcuttur (Slosarczyk ve diğer., 2005; Shirkhanzadeh, 1998; Rehman ve Bonfield, 1997; Shih ve Shiego, 2005; İpekoğlu ve diğer, 2004; Pleshko ve diğer, 1991). 865 -867 cm<sup>-1</sup> arasındaki bant; Brushite yapısından kaynaklanan HPO<sub>4</sub><sup>-2</sup> veya numunenin hava ortamına maruz kalmasından kaynaklanan CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> absorpsiyon bandını göstermektedir (Slosarczyk ve diğer., 2005; Rehman ve Bonfield, 1997; Termine ve Lundy, 1973). Bu pik hakkındaki bilginin kesinlik kazanması için FTIR ile XRD sonuçları karşılaştırılır (Slosarczyk ve diğer., 2005; Shirkhanzadeh, 1998; Rehman ve Bonfield, 1997; Shih ve Shiego, 2005; Termine ve Lundy, 1973). Şekil 5.36’da verilen XRD analizleri sonuçları; kaplama yapısının sadece HAP fazından oluştuğunu ve dolayısıyla FTIR analizinde söz konusu bölgede görülen pikin Brushite yapısındaki HPO<sub>4</sub><sup>-2</sup> değil numunenin hava ortamına maruz kalmasından kaynaklanan CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> absorpsiyon bandı olduğunu göstermiştir. 950 cm<sup>-1</sup> civarında kristalin HAP yapısındaki PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> absorpsiyon bandı yer almaktadır (Slosarczyk ve diğer., 2005; Shirkhanzadeh, 1998; Rehman ve Bonfield, 1997; Shih ve Shiego, 2005; İpekoğlu ve diğer., 2004; Pleshko ve diğer., 1991). Bu bölge aynı zamanda kristallik indeksi bölgesidir. Kristalinite indeksi bölgesindeki pik şiddeti arttıkça HAP’ın kristal boyutu azalır. 1020-1034 cm<sup>-1</sup>de PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> stretching bandı, 2321 cm<sup>-1</sup> da ise CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> stretching bandı mevcuttur (İpekoğlu ve diğer., 2004; Rey ve diğer., 1990).

Hem 2321, hem de 865 – 867  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $\text{CO}_3^{-2}$  bandının mevcut olması, yapıda hava ortamından gelen karbonat pikinin varlığını gösterirken; Brushite yapısından kaynaklanan bir pikin mevcut olmadığını ortaya koyar. 2800-3600  $\text{cm}^{-1}$  arasında, suyun varlığını gösteren geniş  $\text{OH}^-$  stretching bandı mevcuttur (Rehman ve Bonfield, 1997; Shih ve Shiego, 2005). Genellikle 3650  $\text{cm}^{-1}$ 'de karakteristik HAP piki görülmektedir (Slosarczyk ve diğer., 2005; İpekoğlu ve diğer., 2004; Han ve diğer., 2006). Elde edilen FTIR eğrilerinde cihazdan gelen gürültü nedeniyle 3650  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik net olarak görülememektedir.

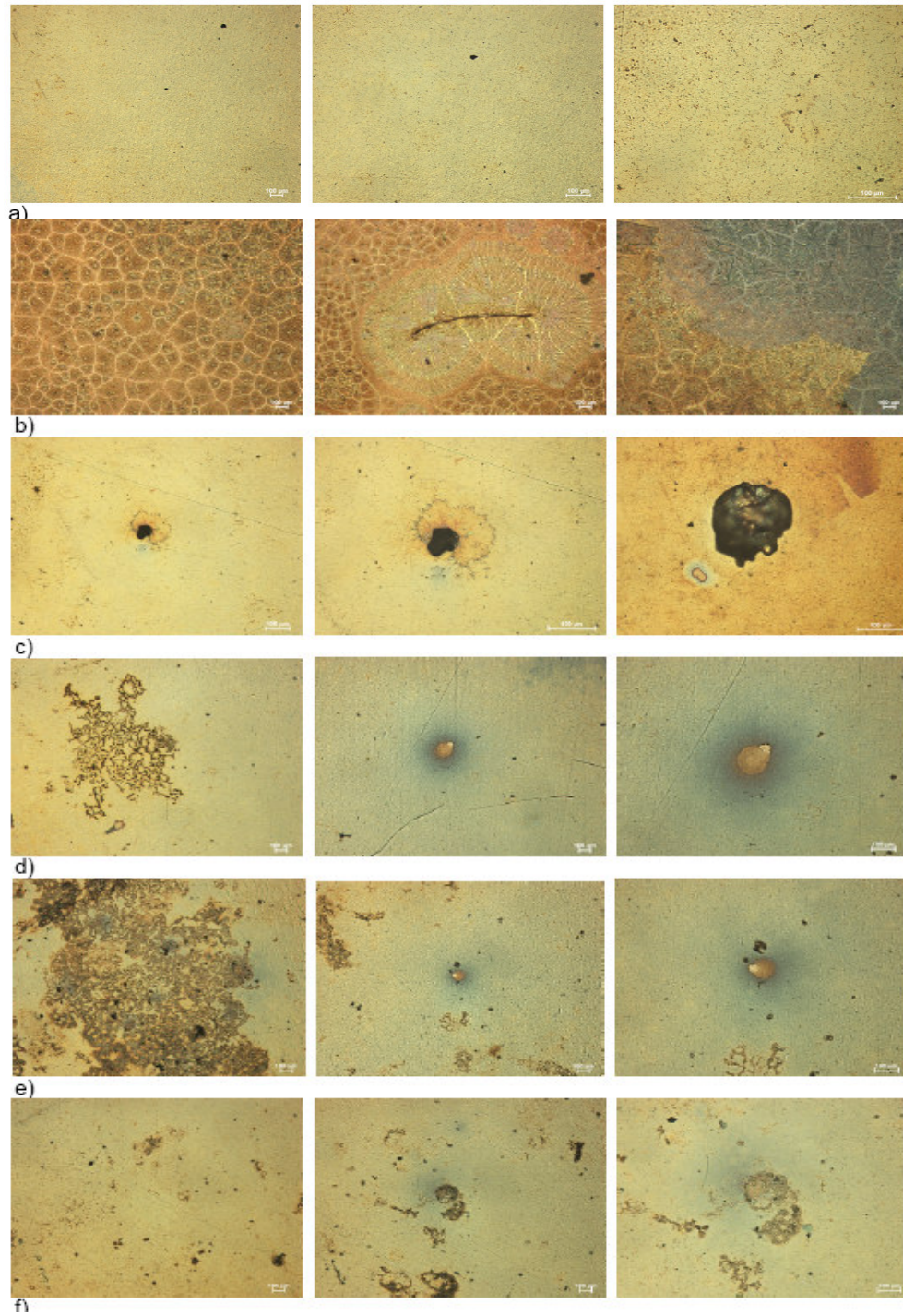
FTIR sonuçları da XRD sonuçlarını doğrulamakta ve söz konusu koşullar altına CoCrMo altlık üzerinde HAP filminin kaplandığını göstermektedir.

*5.3.2.3 80°C'deki II. ve III. Çözeltide -0,5 , -1 ve -2,5mA/cm<sup>2</sup> Akım Yoğunluklarında Üretilen Kaplamaların Anodik Polarizasyonu.*

80°C'deki II. ve III. çözeltilerde elde edilen kaplamaların 37 °C'deki Laktatlı Ringer çözeltisinde çevrimsel anodik polarizasyon yoluyla elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Çevrimsel polarizasyon sonucunda kaplama dökülerek yüzeyden tamamen uzaklaşmış, metal yüzeyi görünür hale gelmiştir. Şekil 5.38'de kaplanmış ve kaplanmamış Co28Cr6Mo altlığın çevrimsel anodik polarizasyon eğrileri verilmektedir. Kaplanan ve kaplanmayan altlığın kırılma potansiyellerinin yaklaşık olarak aynı değerlerde olduğu görülmektedir. Ayrıca, korozyon testi sonrası yüzeylerin incelemesi optik mikroskop ile yapılmış ve sonuçlar Şekil 5.39'da verilmiştir. Görüldüğü gibi metal yüzeyi tamamen açığa çıkmış ve oyukçuk oluşumları başlamıştır. Bu durumlar; üretilen kaplamaların altlığın korozyon davranışında iyileşme meydana getirmediğinin göstergesidir.



Şekil 5.38 II. ve III. çözeltiler içerisinde 80 °C'de -0.5, -1, -2.5 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluklarında galvanostatik yöntemle kaplanmış CoCrMo alaşımının ve kaplanmamış altlığın 37 °C'deki Laktatlı Ringer çözeltisi içindeki anodik çevrimsel polarizasyon eğrileri



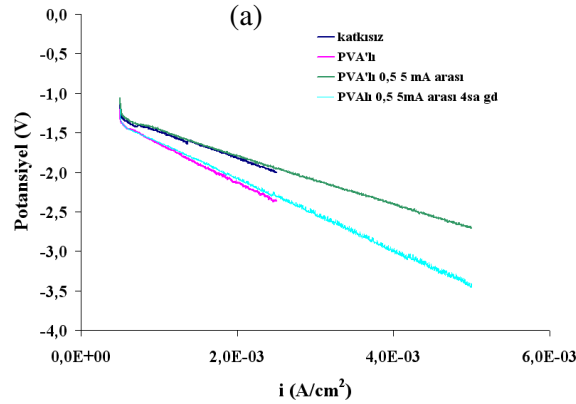
Şekil 5.39 80°C'deki II. çözeltide a)  $-0.5 \text{ mA/cm}^2$ , b)  $-1.0 \text{ mA/cm}^2$ , c)  $-2.5 \text{ mA/cm}^2$  ve III. çözeltide d)  $-0.5 \text{ mA/cm}^2$ , e)  $-1.0 \text{ mA/cm}^2$ , f)  $-2.5 \text{ mA/cm}^2$  akım yoğunluklarında Co28Cr6Mo altlık üzerinde üretilen kaplamaların 37 °C'deki Laktatlı Ringer çözeltisi içinde korozyon testi sonrası optik mikroskop fotoğrafları.

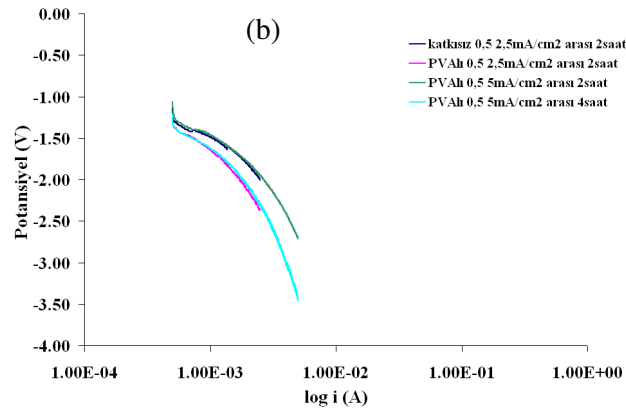


Galvanostatik polarizasyonla kaplanan Co28Cr6Mo altlığın korozyon testi sonucunda metal yüzeyinin tamamen açıkta kalması, kaplanmış ile kaplanmamış numunelerin kırılma potansiyellerinin yaklaşık olarak aynı olması ve oyukçuk oluşumu başlaması; kullanılan çözeltiler ve uygulanan kaplama koşulları altında elde edilen kaplamaların korozyon dayanımının iyi olmadığını göstermiştir.

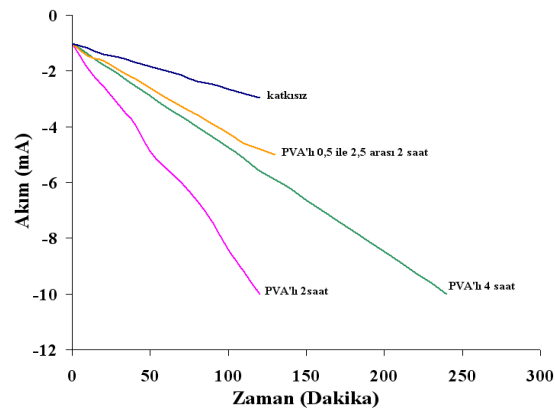
#### 5.4 Galvanodinamik Polarizasyon Sonuçları

Daha önce yapılmış olan galvanostatik çalışmaların sonuçları göz önüne alınarak en verimli sıcaklık ve çözelti, 80°C'deki III. çözelti olarak tespit edilmiştir. Bu nedenle söz konusu sıcaklık ve çözeltide CoCrMo altlık üzerinde PVA katkılı ve katkısız olarak -0,5 ile -2,5 ve -0,5 ile -5 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu değerleri arasında 7200 saniye ve 14400 saniye süre ile galvanodinamik polarizasyon uygulanmıştır. Burada akım değişiminin amacı, morfolojik yapıdaki etkilerini incelemek, PVA katkısının amacı ise kaplamanın yapısındaki yapıdaki etkilerini ve yüzeye yapışma özelliğini incelemektir.

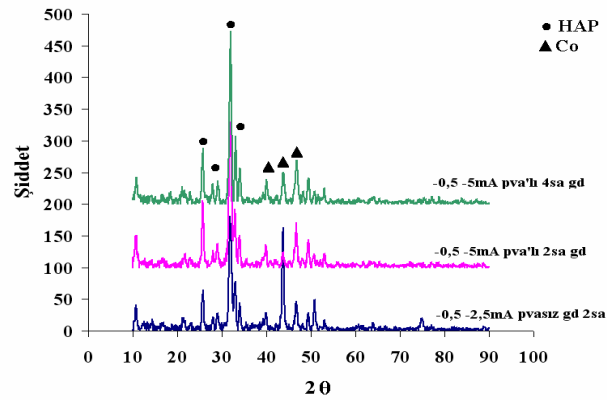




Şekil 5.40 80°C'deki III. çözeltide CoCrMo altlık üzerinde -0,5 ile -2,5 ve -0,5 ile -5 mA/cm<sup>2</sup> arasında 7200 saniye ve 14400 saniye süre ile uygulanan galvanodinamik polarizasyonun a) akım yoğunluğu - potansiyel b) log akım - potansiyel eğrileri

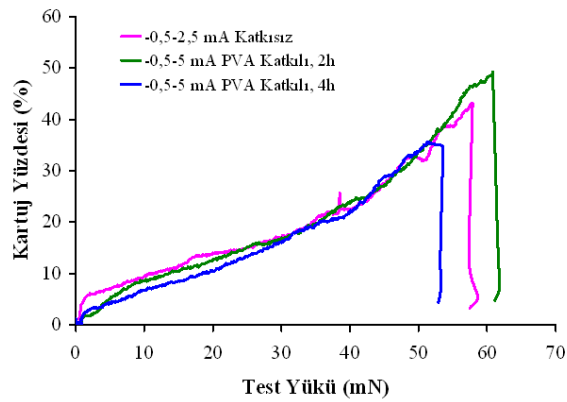


Şekil 5.41 80°C'deki III. çözeltide CoCrMo altlık üzerinde -0,5 ile -2,5 ve -0,5 ile -5 mA/cm<sup>2</sup> arasında 7200 saniye ve 14400 saniye süre ile uygulanan galvanodinamik polarizasyonun akım- zaman eğrileri



Şekil 5.42 80°C'deki III. çözeltide CoCrMo altlık üzerinde -0,5 ile -2,5 ve -0,5 ile -5 mA/cm<sup>2</sup> arasında 7200 saniye ve 14400 saniye süre ile uygulanan galvanodinamik test sonucu elde edilen kaplamaların XRD analizi

XRD analizi sonucuna göre PVA katkısının yapısal bir değişime yol açmadığı, yine JCPDS 09-0432 numaralı referans karta göre HAP fazı elde edildiği görülmektedir.



Şekil 5.43. 80 °C'deki III. çözeltide -0,5 ile -2,5 ve -0,5 ile -5 mA/cm<sup>2</sup> arasında 7200 saniye ve 14400 saniye süre ile uygulanan galvanodinamik polarizasyon sonucu elde edilen kaplamaların kazıma testi eğrileri.

80°C'deki III. çözeltide PVA katkılı ve katkısız olarak -0,5 ile -2,5 mA/cm<sup>2</sup> ve -0,5 ile -5 mA/cm<sup>2</sup> arasında 2 saat ve 4 saat boyunca galvanodinamik polarizasyon

uygulanmış ve elde edilen kazıma testi eğrileri karşılaştırmalı olarak Şekil 5.43'de verilmiştir. Çöktürülen kaplamalarda elde edilen kazıma testi değerleri katkısız, PVA katkılı 2 saat kaplanmış ve PVA katkılı 4 saat kaplanmış olmak üzere sırasıyla 6,02 , 2,32 ve 3,8 mN olarak belirlenmiştir. CoCrMo altlık üzerine gerçekleştirilen kaplamada artan çöktürme zamanı ile kaplama yapışma mukavemetinin arttığı görülmüştür. Fakat katkısız kaplamanın yapışma mukavemetinin daha yüksek olduğu eğride açıkça görülmektedir.

## BÖLÜM ALTI

### SONUÇ

Bu çalışmada;  $Ca^{2+}$  ve  $PO_4^{3-}$  iyonlarını içeren farklı konsantrasyonlarda ve farklı sıcaklıklardaki sulu çözeltilerde potansiyodinamik, potansiyostatik, galvanostatik ve galvanodinamik elektrokimyasal yöntemler ile  $Co_{28}Cr_6Mo$  altlık üzerine Brushite (DCPD) ve Hidroksiapatit (HAP) bileşikleri kaplanmıştır. Üretilen kaplamaların morfolojik ve yapısal özellikleri SEM, EDS, XRD ve FTIR analizleri ile incelenmiştir. Bazı kaplamaların korozyon davranışı, anodik polarizasyon deneyleri ile tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir:

Potansiyodinamik kaplama sonuçları:

1. Açık devre potansiyelinden -3000 mV değerine kadar yapılan potansiyodinamik polarizasyon sonucu elde edilen filmler gözenekli yapıya sahiptir. 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.b'de kristallerin belli bölgelerde yoğunlaşmasının belirgin biçimde ortaya çıkışı bu görüşü doğrulamaktadır. Daha yüksek potansiyellere tırmanıldığında kristal yoğunlaşmasının tüm yüzeye yayılarak filmin gözenek derecesini azaltmıştır. 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.

2. Potansiyodinamik polarizasyon deneylerinde 37 ve 50°C'deki orijinal çözelti içinde sıcaklık arttıkça E-log (i) eğrileri az da olsa anodik yönde ötelenmiştir. Kullanılan tüm çözeltiler içinde çözelti sıcaklığı arttıkça eğrinin daha yüksek potansiyel ve akım değerlerine ötelenmesi; sıcaklığın kaplama reaksiyonlarını artırdığı şeklinde yorumlanabilir.

3. Düşük  $[Ca^{2+}]$  ve  $[PO_4^{3-}]$  iyon konsantrasyonları içeren II. ve III. çözeltilerde pH artışı ile birlikte, hidrojen çıkışının yavaşlayacağı varsayımı  $Co_{28}Cr_6Mo$  alaşımı için doğrulanmış, yüzeyde 80 ve 90°C'lerde homojen kaplamalar elde edilmiştir.

#### Potansiyostatik kaplama sonuçları

1. 37°C'deki orijinal çözeltide kritik B noktasına karşılık gelen potansiyelde yapılan potansiyostatik çalışmalarda artan kaplama süresi (30 d., 60 d. ve 120 d.) ile kristal boyutunun arttığı, gözenekliliğin azaldığı tespit edilmiştir. Kaplama süresi arttıkça filmin metal yüzeyini örtebilirliği artmıştır. 37°C'deki Laktaklı Ringer solüsyonu içerisinde yapılan anodik polarizasyon deneyleri sonucunda kaplamaların koruyucu direncini iyileştirdiği, iyileşmenin artan polarizasyon zamanı ile arttığı tespit edilmiştir. Oyulma potansiyelinin ~550 mV değerinde olduğu bulunmuştur.

2. II. ve III. çözeltilerde yapılan potansiyostatik kaplama çalışmalarında üretilen filmlerin morfolojisinin çözelti konsantrasyonuna, uygulanan potansiyel değerine göre değiştiği ve yapının genel olarak plaka şekilli, iğnemsî kristallerden meydana geldiği görülmüştür.

3. Potansiyostatik yöntem ile sabit sıcaklık ve konsantrasyondaki çözeltiler içinde üretilen kaplamaların çöktürme süresi arttıkça kristal boyutu artar ve gözeneklilik azalır.

4.  $CoCrMo$  altlık üzerine potansiyostatik polarizasyon ile  $CaP$  filmi çöktürme konusunda beklenen başarı elde edilememiş, homojen olmayan ve yüzeyi örtme özelliği düşük olan kaplamalar üretilmiştir.

#### Galvanostatik kaplama sonuçları

1. 37 ve 50 °C deki sabit sıcaklıklarda akımın artışı ile II. ve III. çözeltilerde çalışma elektrodunun potansiyeli daha negatif değerlere doğru ötelenmiştir. Ancak sabit akım yoğunluklarında sıcaklığın 37'den 50 °C ye çıkarılması II. çözeltide elektrot potansiyelini negatif yönde ötelerken, III. çözeltide pozitif yönde ötelenme meydana gelmiştir.

2. Düşük sıcaklıklardaki ( $\leq 50$  °C) II ve III numaralı çözeltilerde iyon konsantrasyonunun düşük, iletkenliğin zayıf olması nedeniyle elektrolitin kaplama

potansiyelinin yetersiz olduğu ve kaplamaların yüzeyi örtme özelliğinin zayıfladığı görülmüştür.

3. Galvanostatik kaplama sonuçları, filmlerin düşük akım yoğunluğunda ( $-0,5 \text{ mA/cm}^2$ ) plaka şekilli kristallerden, daha yüksek akım yoğunluklarında ( $-1,0$  ve  $2,5 \text{ mA/cm}^2$ ) ise genellikle iğnemsiz, küçük kristallerin meydana getirdiği küreciklerden oluştuğunu göstermiştir.

4. 60, 70, 80 ve  $90^\circ\text{C}$ 'deki II. ve III. çözeltilerde galvanostatik yöntemle gerçekleştirilen kaplama üretimlerinde kaplamaların FTIR ve XRD analizi sonuçları birbiri ile tutarlı olup, %100 HAP fazından oluştuğu bulunmuştur. Ancak üretilen kaplamaların yüzeye tutunmalarının zayıf olduğu gözlemlenmiştir.

5. Artan sıcaklıkla filmin yapısal bütünlüğü arttığı, XRD analizlerinde HAP fazının pik şiddetinin giderek artması ve çalışma elektrot potansiyellerinin pozitif yönde ötelenmesi ile desteklenmektedir.

6.  $80^\circ\text{C}$ 'de II. ve II. çözeltilerde galvanostatik polarizasyonla kaplanan  $\text{Co}_28\text{Cr}_6\text{Mo}$  altlığın korozyon testi sonucunda metal yüzeyinin tamamen açıkta kalması, kaplanmış ile kaplanmamış numunelerin kırılma potansiyellerinin yaklaşık olarak aynı olması ve oyukçuk oluşumu başlaması; kullanılan çözeltiler ve uygulanan kaplama koşulları altında elde edilen kaplamaların korozyon dayanımının iyi olmadığını göstermiştir. Galvanostatik çöktürme tekniği ile II. ve III. çözeltilerde  $\text{Co}_28\text{Cr}_6\text{Mo}$  üzerinde homojen filmler üretilmiştir. Ancak bunların yüzeye yapışmasının zayıf olması nedeniyle korozyon testinde altlığın korozyon direnci üzerinde olumlu bir gelişme sağlamamıştır.

7.  $90^\circ\text{C}$  çözelti sıcaklığında artan akım yoğunluğu ile çalışma elektrot potansiyeli daha negatif değerlere ötelenmiş, kaplamaların bütünlüğünü olumsuz yönde etkilemiştir. XRD analizlerinde artan akım yoğunluğuna bağlı olarak altlıktan gelen piklerin şiddetindeki artış da bunu destekler niteliktedir.

8. Artan akım yoğunluğu ve sıcaklık ile kaplama kristal boyutlarının küçüldüğü tespit edilmiştir.

#### Galvanodinamik kaplama sonuçları

1.  $\text{CoCrMo}$  altlık üzerine gerçekleştirilen PVA ilaveli kaplamada artan çöktürme zamanı ile kaplama yapışma mukavemetinin arttığı görülmüştür. Fakat katkısız

kaplamanın yapışma mukavemetinin daha yüksek olduğu eğride açıkça görölmektedir.

Sonuçlara genel açıdan bakılacak olursa;

1. Derişik çözeltiler yüksek sıcaklığa çıkarılamamış, çözeltiler içinde çökeltiler meydana gelmiştir.
2. Metal altlık üzerine çöktürölen filmin, düşük sıcaklıklardaki derişik çözeltilerde Brushite, yüksek sıcaklıktaki seyreltik çözeltilerde ise HAP olduğu görölmüştür.
3. Uygulanan elektrokimyasal yöntemle bağlı olarak altlık üzerine çöktürölen filmin morfolojisi değişmiştir.
4. Düşük sıcaklıktaki seyreltik çözeltilerde (II. ve III. çözeltilerde) iletkenliğin zayıf olması nedeniyle kaplamaların yüzeyi örtme özelliği zayıflamaktadır. Fakat pH artışı ile birlikte hidrojen çıkışının yavaşlayacağı varsayımı doğrulanmış, CoCrMo altlık yüzeyinde 80 ve 90°C’lerde homojen kaplamalar elde edilmiştir.
5. Çözeltiler sıcaklığının artmasıyla kristal boyutunun küçüldüğu ve filmin yapısal bütünlüğünün arttığı; XRD pik şiddetleri ve elektrot potansiyellerinin pozitif yönde ötelenmesi ile ortaya konulmuştur.
6. Potansiyodinamik, potansiyostatik ve galvanostatik yöntemle üretilen HAP kaplamaların; Laktatlı Ringer çözeltilerindeki korozyon testi sonucuna göre, uygulanan deney koşullarında herhangi bir iyileşme sağlamadığı görölmüştür.



**REFERANSLAR**

- Antonov E. N. (1997). Atomic force microscopy study of the surface morphology of apatite films deposited by pulsed laser ablation. *Biomaterials*, (18), p. 1043-1049.
- Ayhan H. (2002). Biyomalzemeler. *Bilim ve Teknik Dergisi* Temmuz sayısı 2-11.
- Bandyopadhyay A., Bernard S, Xue W. Ve Bose S. (2006). Calcium Phosphate-Based Resorbable Ceramics: Influence of MgO, ZnO, and SiO<sub>2</sub> Dopants. *Journal of the American Ceramic Society* 89 (9), sf. 2675–2688.
- Barrere F., Mahmood T.A., de Groot K. ve van Blitterswijk C.A. (2008). Advanced biomaterials for skeletal tissue regeneration: Instructive and smart functions. *Materials Science and Engineering Research* (59) 38-71.
- Begic A., Malina J. ve Matkovic P. (2003). Passivity of some dental materials in Ringer's solution *Acta Stomatol Croat*, Vol. 37, br. 3.
- Brown P.W. (1992). Phase relationships in the ternary system CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O at 25°C. *Journal of American Ceramic Society* (75), p.17- 22.
- Browne M. ve Gregson P.J. (1993). Surface Modification of Titanium Alloy Implants. *Biomaterials*, 15, 11, 894- 898.
- Buddy D. R., Allan S. H., Frederick J. S. ve Jack E. L. (1996). Biomaterials science an introduction. *Materials in Medicine*.
- Chen X., Zhao Z., Chen A., Li H. (2007). Pulsed electrodeposition of hydroxyapatite on titanium substrate in solution containing hydrogen peroxide. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, (17) 617- 621.

- Cle`ries L. (2000). Bone growth on and resorption of calcium phosphate coatings obtained by pulsed laser deposition. *Journal of Biomedical Materials Research* (49), p.43- 52.
- Crook P. (1987). *Metals handbook – corrosion* Metal Handbooks Vol.13.
- Davis J.R., Davis ve Associates (2003). *Handbook of materials for medical devices*.
- Davis, J. R. (2004). *Handbook of Materials for Medical Devices* (2. basım). New York: ASTM STP, 684.
- Dumelie N., Benhayoune H., Richard D., Laurent Maquin D. ve Balossier G. (2008). In vitro precipitation of electrodeposited calcium- deficient hydroxyapatite coatings on Ti6Al4V substrate. *Materials Characterization* (59) 129-133.
- Eliaz N. ve Eliyahu M. (2006). Electrochemical processes of nucleation and growth of hydroxyapatite on titanium supported by real-time electrochemical atomic force microscopy. *Journal of Biomedical Materials Research*. (80A), sf.621- 634.
- Fernandez E. (1999). Calcium phosphate bone cement for clinical application, PartI: Solution chemistry. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. (10), p.169–176.
- Gür A.K. ve Taşkın M. (2004). *Metalik biyomalzemeler ve biyoyum* Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları. Fırat Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Metal Bölümü.
- Haman J. D., Lucas L. C. ve Crawmer D. (1995). Characterization of high velocity oxy-fuel combustion sprayed hydroxyapatite, *Biomaterials*, (16) 266- 37.
- Han Y. ve Xu K. (1999). Morphology and composition of hydroxyapatite coatings prepared by hydrothermal treatment on electrodeposited brushite coatings. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* (10), p.243-248.

- 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), p.96-101.
- Han J., Song H., Saito F. ve Lee B., (2006). Synthesis of High Purity Nano-Sized Hydroxyapatite Powder by Microwave-Hydrothermal Method, *Materials Chemistry and Physics* 99 235–239.
- Han H. M. (2008). Sonoelectrochemical deposition of calcium phosphates on carbon materials: effect of current density. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* (19), p.1787- 179.
- Hanawa T., Hiromoto S. ve Asami K. (2001). Characterization of the surface oxide film of a Co-Cr-Mo alloy after being located in quasi-biological environments using XPS. *Applied Surface Science* (183) 68-75.
- Hanna F. ve Hamid Z.A. (2003). Electrodeposition of biomedical hydroxyapatite coatings on titanium alloy substrate. *Pigment & Resin Technology* Volume 32 Number (5) 319–325.
- Hench L.L. ve Wilson J. (1984). Surface active biomaterials. *Science*; (226):630-636.
- Hench L.L. (1991). Bioceramics from concept to clinic. *Journal of the American Ceramic Society*, 74 (7): 1487- 1510.
- Heredia M. A. L., Weiss P. ve Layrolle P. (2007). An electrodeposition method of calcium phosphate coatings on titanium alloy. *Materials in Medicine* (18): 381-390.

- Hoepfner T. P. ve Case E. D. (2000). Physical characteristics of sintered hydroxyapatite. *bioceramics: materials and applications III, Ceramic Transactions*, Volume (110); 53,54.
- Horváthová R., Müller L., Helebrant A., Greil P. ve Müller F. A. (2008). In vitro transformation of OCP into carbonated HA under physiological conditions *Materials Science and Engineering C* (28) 1414–1419.
- Huang L.Y., Xu K. W ve Lu J. (2000). A study of the process and kinetics of electrochemical deposition and the hydrothermal synthesis of hydroxyapatite coatings. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* (11) 667±673.
- İpekoğlu M., Gören Ş., İpek M., Gümüşpala S. ve Altıntaş S. (2004). Hidroksiapatit Üretiminde Farklı Yöntemlerin Karşılaştırılması, *9. Biyomedikal Mühendisliği Ulusal Toplantısı* 2004.
- Jinno T., Goldberg V. M., Davy D., ve Stevenson S. (1998). Osseointegration of surface-blasted implants made of titanium alloy and cobalt–chromium alloy in a rabbit intramedullary model. *Journal of Biomedical Materials Research*. (42), 20- 29.
- Johnsson, M. S., ve Nancollas, G. H. (1992). The role of brushite and octacalcium phosphate in apatite formation, *Critical Reviews in Oral Biology & Medicine*, (3), 61-82.
- Jonasova L., Müller F. A., Helebrant A., Strnad J. ve Greil P. (2004). Biomimetic Apatite Formation on Chemically Treated Titanium. *Biomaterials*, (25) 1187-1194.
- Kaihui N., 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), p.328–333.

Kawashita M., Itoh S. ve Miyamoto K. (2008). Apatite formation on titanium substrates by electrochemical deposition in metastable calcium phosphate solution *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* (19), p.137–142.

Klarstrom D. ve Crook P. (2001). Co alloys: properties and applications. *Elsevier science Ltd.*

Korkusuz F. ve Şenköylü A. (2003). Sert doku – biyomateryal etkileşimleri. 1: Genel kavramlar ve kemik – metal etkileşimleri *Artroplasty Artroplastik Cerrahi* Vol.14, No.1, 51-57.

Kumar M., Xie J., Chittur K. ve Riley C. (1999). Transformation of modified brushite to hydroxyapatite in aqueous solution: effects of potassium substitution. *Biomaterials* (20) 1389-1399.

Kuroda K., Ichino R., Okido M. ve Takai O. (2001). *Effects of ion concentration and pH on hydroxyapatite deposition from aqueous solution onto titanium by the thermal substrate method* Received 13 July 2001; revised 11 December 2001; accepted 17 December 2001.

Landau U., Yeager E. ve Kortan D. (1982). *Plating-New Prospects for an old art, electrochemistry in Industry*, Plenum Press, New York.

Lazic S., Zec S., Miljevic N. ve Milonjic S. (2001). The effect of temperature on the properties of hydroxyapatite precipitated from calcium hydroxide and phosphoric acid. *Thermochimica Acta* (374) 13-22.

- Lin S., Le Geros Z. R. ve Le Geros J. P. (2003). Adherent octacalciumphosphate coating on titanium alloy using modulated electrochemical deposition method. *Journal of Biomedical Materials Research*, (66A), p.819–828.
- Liu D. M., Yang Q. ve Troczynski T. (2002). Sol–gel hydroxyapatite coatings on stainless steel substrates. *Biomaterials*, (23), p.691–698.
- Liu D. M., Yang Q., Troczynski T. ve Tseng W. J. (2002). Structural evolution of sol–gel-derived hydroxyapatite, *Biomaterials*, (23), 1679–1687.
- 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 & Coatings Technology*, (199), p.220-224.
- Liu F., Wang F., Shimizu T., Kaoru I., ve Zhao L. (2006). Hydroxyapatite formation on oxide films containing Ca and P by hydrothermal treatment. *Ceramics International*, 32(5), 527-531.
- Manso M., Jimenez C., Morant C., Herrero P. ve Martinez Duart J.M (2000). Electrodeposition of hydroxyapatite coatings in basic conditions. *Biomaterials* (21) 1755-1761.
- Mondragon Cortez P. ve Vargas Gutierrez G. (2004). Electrophoretic deposition of hydroxyapatite submicron particles at high voltages. *Materials Letters*, (58), 1336–1339.
- Mudali U. K., Sridhar T. M. ve Raj B. (2003). *Corrosion of bio implants* Sadhana Vol. 28, Parts 3 & 4, June/August 2003, pp. 601–637.
- Nakamura, T. (1996). Bioceramics in orthopedic surgery. *Elsevier Science Ltd*, 31,32, Pergamon.

- 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), p.229-232.
- Noort V. R. (1987). Titanium: the implant mater of today. *Journal of Material Science*, (22), 3801-3811.
- Ong J. L. (1992). Structure, solubility and bond strength of thin calcium phosphate coatings produced by ion beam sputter deposition, *Biomaterials*, (13), 249-254.
- Ong J. L. (1995). Cellular-response to well-characterised calcium-phosphate coatings on titanium surfaces in vitro, *Journal of Biomedical Materials Research*, 29(2), p. 165-172.
- Özkan E. (2006). *Wear and corrosion behavior of electrochemically deposited bioactive hydroxyapatite coatings on implant materials*. Dokuz Eylül Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği.
- Özata M. (2008). *Vitamin, mineral, bitkisel ürün rehberi* Gürer Yayınları.
- Park J.B. ve Kim Y.K. (2000). *Metallic biomaterials, the biomedical engineering handbook: second edition*. CRC Press LLC.
- Park J. H., Lee D. Y., Oh K. T., Lee Y. K., Kim K. M. ve Kim K. N. (2006). Bioactivity of calcium phosphate coatings prepared by electrodeposition in a modified simulated body fluid. *Materials Letters* (60) 2573-2577.
- Peng P., Kumar S., Voelcker N. H., Szili E., Smart R. S. 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), p.347-355.

- Pleshko N., Boskey A., ve Mendelsohn R. (1991). Novel infrared spectroscopic method for the determination of crystallinity of hydroxyapatite minerals. *Biophysical Journal*, 60(4), 786-93.
- Prado Da Silva M.H., Lima J.H.C., Soares G.A., Elias C.N., de Andrade M.C., Best S.M. ve Gibson I.R. (2001). Transformation of monetite to hydroxyapatite in bioactive coatings on titanium, *Surface and Coatings Technology* (137) 270-276.
- Quanhe 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), p.1538–1544.
- Ratner B. D. (1996). *An Introduction to Materials in Medicine*. Biomaterials Science Academic Press.
- Redepenning J., Schlessinger T., Burnham S., Lippiello L. ve Miyano J. (1998). Characterization of electrolytically prepared brushite and hydroxyapatite coatings on orthopedic alloys, *Journal of Biomedical Materials Research*, Volume 30, Issue 3, Pages 287 – 294.
- Rehman I. ve Bonfield W. (1997). Characterization of hydroxyapatite and carbonated apatite by photo acoustic FTIR spectroscopy. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* (8) 1-4.
- Rey C., Shimizu M., Collins B. and Melvin J.G. (1990). Resolution-enhanced fourier transform infrared spectroscopy study of the environment of phosphate ions in the early deposits of a solid phase of calcium-phosphate in bone and enamel and their evolution with age: Investigation in the V4 PO<sub>4</sub> domain. *Calcified Tissue International* 46, 384-394.
- Roop, R. ve Wang, M. (2001). Biomimetic deposition of hydroxyapatite on brushite single crystals grown by the gel technique. *Materials Letters*, (49),15-19.



- Rosato D. V. (1983). *In biocompatible polymers, metals, and types of polymers used in medicine*. Technomic Publication, p.1022.
- 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), p.655–663.
- Saklakoğlu N. ve Saklakoğlu I. E. (2003). İmplant malzemelerde korozyon. *MakineTek* Sayı 73, Kasım 2003.
- Schaffer E. ve Kleer G. (2000). *Surface and coatings technology*, 133-134, 215-219.
- Schlesinger, M. ve Paunovic, M. (2000). *Modern Electroplating* (4th ed.). New York: Wiley.
- Seiji B., Shiego M. (1994). Effect of temperature on electrochemical deposition of calcium phosphate coatings in a simulated body fluid. *Biomaterials*, (16), p.977-981.
- Seiji, B., ve Shiego, M. (1998). Morphology and microstructure of electrochemically deposited calcium phosphates in a modified simulated body fluid. *Biomaterials*, (19), 1245-1253.
- Shah A.K., Sinha R.K., Hickok N.J., ve Tuan R.S. (1999). High-resolution morphometric analysis of human osteoblastic cell adhesion on clinically relevant orthopedic alloys. *Bone*. 24(5), 499-506.
- Shih W.J., Chen Y.H., Wang S.H., Li W.L., Hon M.H. ve Wang M.C. (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.

Shirkhanzadeh, M. (1995). Calcium phosphate coatings prepared by electrocrystallisation from aqueous electrolytes. *Journal of Material Science: Materials in Medicine*, (6), 90-93.

Shirkhanzadeh, M. (1998). Direct formation of nanophase hydroxyapatite on cathodically polarized electrodes. *Journal of Material Science: Materials in Medicine*, (9), 67-72.

Shirkhanzadeh M. (2005). Micro needles coated with porous calcium phosphate ceramics: Effective vehicles for transdermal delivery of solid trehalose. *Journal of Material Science: Materials in Medicine*, (16), p.37-45.

Slosarczyk A., Paszkiewicz Z. ve Paluszkiewicz C. (2005). FTIR and XRD evaluation of carbonated hydroxyapatite powders synthesized by wet methods, *Journal of Molecular Structure* 744-747 657-661.

Soto J. N. A., Cora N. C. ve Irizarry J. F. (2005). Mechanics of biomaterials: orthopaedics. *Applications of Engineering Mechanics in Medicine* .

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), p.2337– 2359.

Stewart M., Welter J.F., Goldberg V.M. (2004). Effect of hydroxyapatite/tricalcium-phosphate coating on osseointegration of plasma-sprayed titanium alloy implants. *Journal of Biomedical Materials Research* (A 69), p.1–10.

- Suchanek, W. ve Yoshimura, M. (1998). Processing and properties of hydroxyapatite based biomaterial for use as hard tissue replacement implants. *Journal of Materials Research*, 1-24.
- Sun L., Berndt C. C., Gross K. A. ve Küçük A. (2001). Material fundamentals and clinical performance of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings: A review. *Journal of Biomedical Materials Research (Applied Biomaterials)* (58), p.570–592.
- Taş A.C. (2000). Synthesis of biomimetic Ca-hydroxyapatite powders at 37°C in synthetic body fluids. *Biomaterials*, (21), 1429–1438.
- Taş A.C. (2007). Ortopedik ve Dental Kalsiyum Fosfat Çimentoları *TÜBA Günce dergisi* no:36 Mayıs 2007 23-25.
- Termine J. D. ve Lundy D. R. (1973). Hydroxide and carbonate in rat bone mineral and its synthetic analogues. *Calcified Tissue Research* (13):73-82.
- Tsui Y. C., Doyle C. ve Cleyne T. W. (1991). Plasma sprayed hydroxyapatite coatings on titanium substrates part 1: Mechanical properties and residual stress levels, *Biomaterials* (19) 2015-2029.
- Wang C., Ma J., Cheng W. ve Zhang R. (2002). Thick hydroxyapatite coatings by electrophoretic deposition, *Materials Letters*, (57), p.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) 583-592.
- Wen J. (2000). Chemical gradient in plasma-sprayed HA coatings. *Biomaterials* (21), p.1339–1343.

- Williams D.F. (1981). *Biocompatibility of clinical implant materials* Vol.1.
- Wintermantel E., Mayer J., Blum J., Eckert K.L., Lüscher P. ve Mathey M. (1996). Tissue engineering scaffolds using superstructures. *Biomaterials*. (17), 83-91.
- Xie J., Riley C. ve Chittur K. (2001). *Effect of albumin on brushite transformation to hydroxyapatite*. Revised 19 March 2001; accepted 6 April 2001.
- Yankee S. J. (1990). Thermal spray research and applications. *Proceedings of The Third National Thermal Spray Conference* (Long Beach, CA, USA).
- Yip C. (1997). Thermal spraying of Ti-6Al-4V/hydroxyapatite composites coatings: powder processing and post-spray treatment. *Journal of Materials Processing Techniques*., 65(1-3), p. 73-79.
- Yong H., Kewei X., Jian L., ve Zhu W. (1999). The structural characteristics and mechanical behaviors of nonstoichiometric apatite coatings sintered in air atmosphere. *Journal of Biomedical Materials Research*, 45(3), 198-203.
- Yong H., Tao F., Jian L., ve Kewei X. (2001). Characterization and stability of hydroxyapatite coatings prepared by an electrodeposition and alkaline-treatment process. *Journal of Biomedical Materials Research*, 54 (1), 96-101.
- 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 1077±1079.
- 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 (2), p. 235-240.