

T.C.
DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

316 L İMPLANT MALZEME YÜZEYİNİN BİYOUYUMLULUK ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

ERDEM KUMTEPE

BİYOMEKANİK
YÜKSEK LİSANS TEZİ

İZMİR-2015

TEZ KODU: DEU.HSI.MSc-2011970003

T.C.
DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

316 L İMPLANT MALZEME YÜZEYİNİN BİYOUYUMLULUK ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

BİYOMEKANİK
YÜKSEK LİSANS TEZİ

ERDEM KUMTEPE

Danışman Öğretim Üyesi: Prof. Dr. Ahmet ÇAKIR

Bu araştırma DEÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Şube Müdürlüğü tarafından 2013.KB.SAG.058 sayı ile desteklenmiştir.

TEZ KODU: DEU.HSI.MSc-2011970003

Dokuz Eylül Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Biyomekanik Anabilim Dalı, Biyomekanik Yüksek Lisans programı öğrencisi Erdem KUMTEPE **'316 L İMPLANT MALZEME YÜZEYİNİN BİYOUYUMLULUK ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ'** konulu Yüksek Lisans tezini 04/06/2015 tarihinde başarılı olarak tamamlamıştır.



Prof. Dr. Ahmet ÇAKIR
BAŞKAN
DEÜ Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Hasan HAVITÇIOĞLU

ÜYE
DEÜ Tıp Fakültesi

Yrd. Doç. Dr. Ahmet KARAKAŞLI



ÜYE
DEÜ Tıp Fakültesi

Prof. Dr. Ramazan KARAKUZU

YEDEK ÜYE
DEÜ Mühendislik Fakültesi

Doç. Dr. Mehmet ERDURAN

YEDEK ÜYE
DEÜ Tıp Fakültesi

İÇİNDEKİLER

TABLolar DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
SEMBOLLER VE KISALTMALAR LİSTESİ	x
ÖZET	1
ABSTRACT	2
1. GİRİŞ VE AMAÇ	3
2. GENEL BİLGİLER	7
2.1 Biyouyumluluk	7
2.2 Biyomalzeme Türleri	8
2.2.1 Metalik Biyomalzemeler	9
2.2.2 Biyoseramikler	13
2.2.3 Polimerik Biyomalzemeler	17
2.2.4 Kompozit Biyomalzemeler	20
2.3 İnce Film Kaplama Yöntemleri	21
2.3.1 Plazma Püskürtme Yöntemi	22
2.3.2 Manyetik Alanda Sıçratma Yöntemi	23
2.3.3 Katodik Ark Fiziksel Buhar Biriktirme (CAPVD) Yöntemi	24
2.3.4 Sol-Jel Yöntemi	26
2.4. Mikro Ark Oksidasyon Yöntemi (MAO)	28
3. GEREÇ VE YÖNTEM	31
3.1 Araştırmanın Tipi	31
3.2 Araştırmanın Yeri ve Zamanı	31
3.3 Araştırmanın Evreni ve Örneklemi/Çalışma Grupları	31
3.4 Çalışma Materyali	31
3.5 Araştırmanın Değişkenleri	32
3.6 Veri Toplama Araçları	32
3.6.1 Numune Hazırlama İşlemi	32
3.6.2 Plazma Püskürtme Yöntemi ile Kaplama İşlemi	33
3.6.3 Sol-jel Yöntemiyle Kaplama İşlemi	34
3.6.4 Katodik Ark Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi ile Kaplama İşlemi	35
3.6.5 Mikro Ark Oksidasyon İşlemi	36
3.7 Araştırma Planı ve Takvim	39
3.8 Verilerin Değerlendirilmesi	40
3.9 Araştırmanın Sınırlılıkları	40
3.10 Etik Kurul Onayı	40

4. BULGULAR	41
4.1 Plazma Püskürtme ve MAO ile Kaplanmış 316L Paslanmaz Çelik Yüzeylerine Ait Bulgular ..	41
4.2 Sol-jel Yöntemi ve MAO ile Kaplanmış 316 L Paslanmaz Çelik Yüzeylerine Ait Bulgular	43
4.3 CAPVD ve MAO ile Kaplanmış 316 L Paslanmaz Çelik Yüzeylerine Ait Bulgular.....	50
4.4 Korozyon Test Sonuçları	74
4.5 Elementel Analizler	78
5. TARTIŞMA	81
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	85
7. KAYNAKLAR	89
8. EKLER	93

TABLolar DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1: Biyoseramiklerin doku cevabına göre sınıflandırılması.....	14
Tablo 2: Kumlanmamış numunelere ait yüzey pürüzlülük değerleri.....	71
Tablo 3: Kumlanmamış numunelerin ortalama Ti kaplama kalınlık değerleri	71
Tablo 4: Kumlanmış numunelere ait yüzey pürüzlülük değerleri	72
Tablo 5: Kumlanmış numunelerin ortalama Ti kaplama kalınlık değerleri	73

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1: İmplant malzeme çeşitleri	8
Şekil 2: Biyomalzeme olarak kullanılan paslanmaz çelikler	10
Şekil 3: Biyomalzeme olarak kullanılan titanyum	12
Şekil 4: Biyoseramikler	14
Şekil 5: Polimerik Biyomalzemeler	17
Şekil 6: Plazma püskürtme işlemi	22
Şekil 7: Manyetik alanda sıçratma işlemi	23
Şekil 8: Katodik noktadaki oluşumların aşamaları	25
Şekil 9: Katodik ark ünitesinin şematik görünümü	26
Şekil 10: Sol-jel işlemi	27
Şekil 11: Sol-jel daldırma yöntemi	28
Şekil 12: MAO yönteminde kullanılan donanım	30
Şekil 13: Plazma püskürtme ve MAO yöntemiyle kaplanmış numuneler	33
Şekil 14: Sol-jel yöntemiyle kaplanmış numuneler	34
Şekil 15: Sol-jel ve MAO yöntemiyle kaplanmış numuneler	34
Şekil 16: CAPVD kaplama yönteminde kullanılan silindir ve plaka şeklindeki numuneler	35
Şekil 17: CAPVD ile kaplanmış kumlu ve kumsuz numuneler	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
Şekil 18: CAPVD ile kaplanmamış kumlu ve kumsuz numuneler	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
Şekil 19: Numunelerin temizlendiği ultrasonik banyo	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
Şekil 20: MAO işleminin yapıldığı deney düzeneği	37
Şekil 21: MAO Yöntemi	38
Şekil 22: % 13 TiO ₂ , % 87 Al ₂ O ₃ kaplamanın (a) x50; (b) x100; (c) x200; (d) x200 büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri	41
Şekil 23: % 40 TiO ₂ , % 60 Al ₂ O ₃ kaplamanın (a) x50; (b) x100; (c) x100; (d) x200 büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri	42
Şekil 24: % 76 ZrO ₂ , % 22 MgO ₂ kaplamanın (a) x50; (b) x100; (c) x200; (d) x200 büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri	42
Şekil 25: Paslanmaz çelik üzerine Sol-jel ve MAO yöntemiyle Ti kaplamanın (a) x50; (b) x1000; (c) x2500; (d) x5000 büyütmedeki SEM görüntüleri	43
Şekil 26: Sol-jel yöntemiyle yalnız Ti kaplı numuneye ait EDS analiz sonuçları	43
Şekil 27: Paslanmaz çelik üzerine Sol-jel ve MAO yöntemiyle Zr kaplamanın (a) x500; (b) x1000; (c) x2500; (d) x5000 büyütmedeki SEM görüntüleri	44
Şekil 28: Sol-jel yöntemiyle yalnız Zr kaplı numuneye ait EDS analiz sonuçları	44
Şekil 29: Paslanmaz çelik üzerine Sol-jel ve MAO yöntemiyle Ti ve Zr kaplamanın (a) x500; (b) x1000; (c) x2500; (d) x3000 büyütmedeki SEM görüntüleri	45
Şekil 30: Sol-jel yöntemiyle Ti ve Zr kaplı numuneye ait EDS analiz sonuçları	45
Şekil 31: Paslanmaz çelik üzerine Sol-jel ve MAO yöntemiyle üç kat Ti ve iki kat Zr kaplamanın (a) x50; (b) x500; (c) x1000; (d) x2000 büyütmedeki SEM görüntüleri	46
Şekil 32: Sol-jel yöntemiyle 3 kat Ti ve 2 kat Zr kaplı numuneye ait EDS analiz sonuçları	46
Şekil 33: Paslanmaz çelik üzerine Sol-jel ve MAO yöntemiyle Si ve Ti kaplamanın (a) x500; (b) x500; (c) x1000; (d) x2000 büyütmedeki SEM görüntüleri	47
Şekil 34: Sol-jel yöntemiyle Si ve Ti kaplı numuneye ait EDS analiz sonuçları	47
Şekil 35: Paslanmaz çelik üzerine Sol-jel ve MAO yöntemiyle Si ve Zr kaplamanın (a) x500; (b) x1000; (c) x2500 büyütmedeki SEM görüntüleri	48
Şekil 36: Sol-jel yöntemiyle Si ve Zr kaplı numuneye ait EDS analiz sonuçları	48

Şekil 37: Paslanmaz çelik üzerine Sol-jel ve MAO yöntemiyle Si, Ti ve Zr kaplamanın (a) x500; (b) x500; (c) x1000; (d) x2000 büyütmedeki SEM görüntüleri	49
Şekil 38: Sol-jel yöntemiyle Si, Ti ve Zr kaplı numuneye ait EDS analiz sonuçları	49
Şekil 39: Paslanmaz çelik üzerine CAPVD yöntemiyle Ti kaplamanın (a) x50; (b) x1000; (c) x2000 büyütmedeki SEM görüntüleri	51
Şekil 40: CAPVD ile Ti kaplı silindir şeklindeki 1. numunenin MAO işlemi öncesi EDS analiz sonuçları .	51
Şekil 41: Paslanmaz çelik üzerine CAPVD yöntemiyle Ti kaplamanın (a) x100; (b) x200; (c) x500; (d) x500 büyütmedeki optik görüntüleri ve gözenek boyutları	52
Şekil 42: CAPVD ile Ti kaplı silindir şeklindeki 1. numunenin MAO işlemi öncesi XRD analiz sonuçları .	52
Şekil 43: Paslanmaz çelik üzerine CAPVD ve MAO yöntemiyle Ti kaplamanın (a) x500; (b) x1000; (c) x1000; (d) x2000 büyütmedeki SEM görüntüleri	53
Şekil 44: CAPVD ile Ti kaplı silindir şeklindeki 1. numunenin MAO işlemi sonrası EDS analiz sonuçları	53
Şekil 45: CAPVD ile Ti kaplı silindir şeklindeki 1. numunenin MAO işlemi sonrası XRD analiz sonuçları	54
Şekil 46: Paslanmaz çelik üzerine CAPVD yöntemiyle Ti kaplamanın (a) x500; (b) x1000; (c) x2000 büyütmedeki SEM görüntüleri	55
Şekil 47: CAPVD ile Ti kaplı silindir şeklindeki 2. numunenin MAO işlemi öncesi EDS analiz sonuçları .	55
Şekil 48: Paslanmaz çelik üzerine CAPVD yöntemiyle Ti kaplamanın (a) x100; (b) x200; (c) x500; (d) x500 büyütmedeki optik görüntüleri ve gözenek boyutları	56
Şekil 49: CAPVD ile Ti kaplı silindir şeklindeki 2. numunenin MAO işlemi öncesi XRD analiz sonuçları .	56
Şekil 50: Paslanmaz çelik üzerine CAPVD ve MAO yöntemiyle Ti kaplamanın (a) x500; (b) x1000; (c) x2000 büyütmedeki SEM görüntüleri	57
Şekil 51: CAPVD ile Ti kaplı silindir şeklindeki 2. numunenin MAO işlemi sonrası EDS analiz sonuçları	57
Şekil 52: CAPVD ile Ti kaplı silindir şeklindeki 2. numunenin MAO işlemi sonrası XRD analiz sonuçları	58
Şekil 53: Paslanmaz çelik üzerine CAPVD yöntemiyle Ti kaplamanın (a) x500; (b) x1000; (c) x2000 büyütmedeki SEM görüntüleri	59
Şekil 54: CAPVD ile Ti kaplı silindir şeklindeki 3. numunenin MAO işlemi öncesi EDS analiz sonuçları .	59
Şekil 55: Paslanmaz çelik üzerine CAPVD yöntemiyle Ti kaplamanın (a) x100; (b) x200; (c) x500; (d) x500 büyütmedeki optik görüntüleri ve gözenek boyutları	60
Şekil 56: CAPVD ile Ti kaplı silindir şeklindeki 3. numunenin MAO işlemi öncesi XRD analiz sonuçları .	60
Şekil 57: Paslanmaz çelik üzerine CAPVD ve MAO yöntemiyle Ti kaplamanın (a) x500; (b) x1000; (c) x1000 : (d) x200 büyütmedeki SEM görüntüleri	61
Şekil 58: CAPVD ile Ti kaplı silindir şeklindeki 3. numunenin MAO işlemi sonrası EDS analiz sonuçları	61
Şekil 59: CAPVD ile Ti kaplı silindir şeklindeki 3. numunenin MAO işlemi sonrası XRD analiz sonuçları	62
Şekil 60: Paslanmaz çelik üzerine CAPVD yöntemiyle Ti kaplamanın (a) x500; (b) x1000; (c) x2000 büyütmedeki SEM görüntüleri	63
Şekil 61: CAPVD ile Ti kaplı silindir şeklindeki 4. numunenin MAO işlemi öncesi EDS analiz sonuçları .	63
Şekil 62: Paslanmaz çelik üzerine CAPVD yöntemiyle Ti kaplamanın (a) x100; (b) x200; (c) x500; (d) x500 büyütmedeki optik görüntüleri ve gözenek boyutları	64
Şekil 63: CAPVD ile Ti kaplı silindir şeklindeki 4. numunenin MAO işlemi öncesi XRD analiz sonuçları .	64
Şekil 64: Paslanmaz çelik üzerine CAPVD ve MAO yöntemiyle Ti kaplamanın (a) x500; (b) x1000; (c) x2000 büyütmedeki SEM görüntüleri	65
Şekil 65: CAPVD ile Ti kaplı silindir şeklindeki 4. numunenin MAO işlemi sonrası EDS analiz sonuçları	65
Şekil 66: CAPVD ile Ti kaplı silindir şeklindeki 4. numunenin MAO işlemi sonrası XRD analiz sonuçları	66
Şekil 67: Paslanmaz çelik üzerine CAPVD yöntemiyle Ti kaplamanın (a) x500; (b) x500; (c) x1000: (d) x2000 büyütmedeki SEM görüntüleri	67
Şekil 68: CAPVD ile Ti kaplı silindir şeklindeki 5. numunenin MAO işlemi öncesi EDS analiz sonuçları .	67
Şekil 69: Paslanmaz çelik üzerine CAPVD yöntemiyle Ti kaplamanın (a) x100; (b) x200; (c) x500; (d) x500 büyütmedeki optik görüntüleri	68

Şekil 70: CAPVD ile Ti kaplı silindir şeklindeki 5. numunenin MAO işlemi öncesi XRD analiz sonuçları .	68
Şekil 71: Paslanmaz çelik üzerine CAPVD ve MAO yöntemiyle Ti kaplamanın (a) x50; (b) x100; (c) x200; (d) x1000 büyütmedeki optik görüntüleri.....	69
Şekil 72: CAPVD ile Ti kaplı silindir şeklindeki 5. numunenin MAO işlemi sonrası XRD analiz sonuçları	69
Şekil 73: CAPVD ve MAO ile Ti kaplanmış kumsuz numunelere ait yüzey profil göstergeleri.....	70
Şekil 74: Kumlanmamış ve CAPVD ve MAO ile kaplanmış numunelerin kesitleri	71
Şekil 75: CAPVD ve MAO ile Ti kaplanmış kumlu numunelere ait yüzey profil göstergeleri.....	72
Şekil 76: Kumlanmış ve CAPVD ve MAO ile kaplanmış numunelerin kesitleri	73
Şekil 77: 316L numunenin CP grafiği	74
Şekil 78: CAPVD ile Ti kaplanmış ve MAO uygulanmış numunenin CP grafiği	75
Şekil 79: Kumlanmış ve CAPVD ile Ti kaplanmış ve MAO uygulanmış numunenin CP grafiği	76
Şekil 80: Sadece kumlama işlemi görmüş numunenin CP grafiği	77
Şekil 81: Plaka şeklindeki numunenin MAO yapılmadan önceki elementel haritalama analizi	78
Şekil 82: Plaka şeklindeki numunenin MAO yapıldıktan sonraki elementel haritalama analizi	78
Şekil 83: Plaka şeklindeki numunenin kesitindeki çizgi (line) analizi	79
Şekil 84: Plaka şeklindeki numunenin kesitindeki elementel haritalama analizi	79
Şekil 85: Silindir şeklindeki numunenin yüzeyindeki elementel haritalama analizi	80
Şekil 86: Silindir şeklindeki numunenin kesitindeki çizgi (line) analizi	80
Şekil 87: Kumlanmamış numunenin SEM görüntüsü	83
Şekil 88: Kumlanmış numunenin SEM görüntüsü	83
Şekil 89: CAPVD ile kaplı numunenin MAO yapılmadan önceki elementel analizi	84
Şekil 90: CAPVD ile kaplı numunenin MAO yapıldıktan sonraki elementel analizi	84
Şekil 91: MAO işlemi süresince oksidasyon süresine bağlı olarak değişen voltaj değerleri	87

SEMBOLLER VE KISALTMALAR LİSTESİ

MAO	: Mikro Ark Oksidasyon
CAPVD	: Katodik Ark Fiziksel Buhar Biriktirme
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Ektron Mikroskobu)
EDS	: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi)
XRD	: X-ray Diffraction (X Işını Kırınımı)
HA	: Hidroksiapatit
UHMWPE	: Ultra high molecular weight polyethylene (Çok yüksek molekül ağırlıklı polietilen)
PMMA	: Polimetilmetakrilat
PE	: Polietilen
MR	: Manyetik Rezonans
Mbar	: milibar
ns	: nanosaniye
m/s	: metre/ saniye
mm	: milimetre
µm	: mikrometre
Pa	: Pascal
GPa	: Gigapascal
A	: Amper
V	: Volt
A/m²	: Amper/ metrekaare
Ti	: Titanyum
Zr	: Zirkonyum
Si	: Silisyum
Al	: Alüminyum
Mg	: Magnezyum
Co	: Kobalt
Cr	: Krom
Mo	: Molibden
Ca	: Kalsiyum

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenim hayatımda ve diğer bilimsel ve akademik çalışmalarda büyük bir sabır ve alçak gönüllülikle öneri ve yardımlarını esirgemeyen, bilimsel etik ve problemlere bir bilim adamı olarak yaklaşım konusunda bana çok şey öğretmiş olan, yaşamım boyunca hep minnet duyacağım değerli hocam Prof. Dr. Hasan HAVİTÇİOĞLU' na teşekkürü bir görev bilirim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca bana yol gösteren, tezimin hazırlanmasında beni yönlendiren ve her türlü olanağı sağlayan, biyomalzemeler üzerine engin bilgilerini, yardımlarını benden esirgemeyen ve bana olan değerli katkıları için kıymetli hocam Prof. Dr. Ahmet ÇAKIR' a derin minnet duygularıyla teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca kullandığım numunelerin kaplanmasında yardımlarını benden esirgemeyen İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği öğretim görevlisi Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN ve DEÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği öğretim görevlisi Prof. Dr. Ali Aydın GÖKTAŞ' a teşekkürlerimi sunarım.

Numune hazırlama işlemlerinde, numune analiz çalışmalarım ve tüm laboratuvar çalışmalarım boyunca bana çok yardımı bulunan ve desteklerini esirgemeyen DEÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği'nde Araş. Gör. Serhan KÖKTAŞ' a, Araş. Gör. Kadir Cihan TEKİN' e, Güler UNGAN' a teşekkür ederim.

Ayrıca üç senelik yüksek lisans eğitimim boyunca bana her konuda yardımcı ve destek olan başta Dr. Berivan ÇEÇEN ve Araş. Gör. Bora UZUN olmak üzere tüm bölüm ve çalışma arkadaşlarıma sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca manevi desteğini benden esirgemeyen ve bana her zaman destek olan hayat arkadaşım Elvan DOĞAN' a teşekkür ederim.

Erdem KUMTEPE
Haziran 2015

316L İMPLANT MALZEME YÜZEYİNİN BİYUYUMLULUK ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Erdem KUMTEPE, DEÜ Sağlık Bilimleri Enstitüsü Biyomekanik ABD

ÖZET

Bu çalışmada 316L paslanmaz çelik yüzeyi, Mikro ark oksidasyon (MAO) sürecini gerçekleştirebilmek için ince bir titanyum tabaka ile kaplanmıştır. İnce film titanyum kaplama işlemi Plazma Püskürtme, Sol-Jel ve Katodik Ark Fiziksel Buhar Biriktirme (CAPVD) yöntemleri kullanılarak uygulanmıştır. Bu işlem, 316L paslanmaz çelik malzemenin korozyon ve aşınma direnci ile yüzey biyoyumluluğun geliştirilmesi için amaçlanmıştır. İnce film titanyum kaplama ve MAO yöntemleri ile paslanmaz çeliklerin vücut içinde aşınma ve korozyon direncinin geliştirilmesinin yanısıra erken osseointegrasyon ile yüzeyin biyoaktivitesinin geliştirilmesi de bu çalışmanın ana amacıdır. Bu şekilde üretilen iki aşamalı kaplamanın yapısal ve morfolojik karakterizasyonu X-ışını kırınımı ve SEM çalışmaları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Element analizi ve kaplamanın aşınma direnci EDS ve sürtünme test cihazı kullanılarak yapılmıştır. 316L paslanmaz çelik üzerinde MAO ile yüzey aktivitesini geliştirebilmek için plazma püskürtme, sol-jel veya katodik ark biriktirme metodunun uygulanabilirliği araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde paslanmaz çelik üzerine MAO uygulama işlemi plazma püskürtme ve sol-jel ile kaplanan numuneler için olumlu sonuçlar vermemiş, katodik ark fiziksel buhar biriktirme ile kaplanan numuneler için ise umut verici olmuştur.

Anahtar Sözcükler: yüzey modifikasyonu, 316L, biyoaktivite, CAPVD, MAO

IMPROVEMENT OF BIOCOMPATIBILITY PROPERTIES OF 316L IMPLANT MATERIAL SURFACE

ABSTRACT

In this study, the surface of 316L stainless steel was coated with a thin layer of titanium in order to be able to practice the process of Micro Arc Oxidation (MAO) on its surface. Coating process of thin layer of titanium was performed by using Plasma Spray, Sol-Gel and Cathodic Arc Physical Vapor Deposition (CAPVD) methods. This study was intended to enhance surface biocompatibility, corrosion and wearing resistance of 316L. The main objective of this study was to ascribe an improved bioactivity to the surface with the intension of an early osseointegration as well as to improve the corrosion and wear resistance of 316L in body environment. Structural and morphological characterization of the two-stage coating thus produced was carried out by using X-ray diffraction and SEM studies. Elemental analysis and wear resistance of the coating were conducted by using EDS and tribo-tester. It was investigated that plasma spray, sol-gel, and cathodic arc physical vapour deposition (CAPVD) method on 316L stainless steel could be used to treat its surface with MAO in order to improve surface bioactivity. According to obtained results, MAO on stainless steel coating with plasma spray and sol-gel did not give positive results for the samples. On the contrary, MAO on cathodic arc physical vapour deposition coating method is highly promising.

Key Words: surface modification, 316L, bioactivity, CAPVD, MAO

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Biyomalzemeler, insan vücudundaki çeşitli canlı dokuların ve organların işlevlerini yerine getirmek veya onları desteklemek için kullanılan doğal ya da yapay malzemeler olup vücut içinde kullanıldığı için uygun özellikleri taşıması gerekmektedir. Özellikle ortopedik uygulamalarda biyomalzemelerin; mekanik dayanımlarının iyi olması, vücut sıvılarını bünyelerine alıp şişmemeleri, deforme olmamaları, korozyona ve aşınmaya uğramamaları, alerjik reaksiyonlara neden olmamaları, zehirli parçacıklar salgılamamaları, sterilizasyon işlemlerinde özelliklerini yitirmemeleri, ucuz ve kolay şekillendirilebilir olmaları beklenmektedir.[1]

Biyomalzemelerin biyoaktivitesinin gelişmiş olup erken osseointegrasyon sağlamaları son derece önemlidir. Osseointegrasyon kullanılan implant malzemesinin başarısı için en önemli kriterdir. Branemark ve ark. 1977 yılında titanyum implant malzemenin sert ve yumuşak doku arayüzeyinde herhangi bir iltihaplanma olmadan yapısal olarak hastanın kendi kemiğiyle kaynaştığını göstermiş ve bu olguyu da osseointegrasyon olarak tanımlamıştır.[2,3]

Vücutta osseointegrasyonun sağlanması için birçok faktör bulunmaktadır. Bunlar; implantın yerleştirileceği kemiğin özellikleri, implant malzemenin dizaynı ve doku ile olan uyumu, cerrahi uygulamada kullanılan teknik, implant yük aktarımının doğru yapılması ve implant yüzey özellikleri olarak sıralanabilir. Osseointegrasyonun sağlanması implant başarısının değerlendirilmesinde en önemli faktördür.[3]

Kas-iskelet sistemine aktarılan kuvvetli yükler ve bu sistemin biyomekanik özellikleri göz önünde bulundurulduğunda en uyumlu biyomateryaller yüksek elastisite modülleri, yüksek yorgunluk direnci gibi özellikleri barındıran metalik biyomateryallerdir. Metalik biyomateryallerin gerilme dirençleri yüksektir ve üzerine aktarılan streslere karşı dayanıklıdır fakat biyouyumlulukları diğer biyomalzemelere göre daha düşük kalmaktadır ve biyolojik ortamda korozyona uğrama olasılıkları diğer biyomalzemelere göre daha fazladır.[4,5,8]

Biyomalzemelerin çalıştığı biyolojik ortamlarda malzemeye olumsuz etkisi bulunan çeşitli sıvılar vardır. Bunlar; çeşitli anyonlar, etkili kloritler, fosfat ve bikarbonat iyonları, sodyum, potasyum, kalsiyum ve magnezyum gibi katyonlar ile çeşitli organik bileşikler ve çözünmüş oksijendir. Biyolojik ortamda fiziksel sıvılarla temas halinde olan metalik malzemeler organik ve inorganik anyonların agresif etkilerine maruz kalırlar ve bu sebepten dolayı metallerin yüzeyleri korozyona maruz kalır. Malzemelerde korozyondan koruma ancak çevrenin ya da metalik malzemenin modifikasyonu ile mümkün olmaktadır. Biyomalzemelerde vücut içindeki ortamın modifikasyonu çok zor olduğundan korozyondan korunma ancak yüzey kaplama yöntemleriyle gerçekleştirilebilir.[6]

Metallerin, sağlamlıkları, şekillendirilebilir olmaları ve aşınmaya dayanıklı olmaları birçok uygulamada tercih nedeni olmakla birlikte biyoyumluluklarının az olması, korozyona uğrayabilmeleri, dokulara göre çok sert olmaları, yoğunluklarının yüksek olması ve metal iyonu vererek alerjik doku reaksiyonlarına sebep olmaları kullanım alanlarını sınırlamaktadır. Örneğin günümüzde titanyum ve kobalt-krom bazlı alaşımların daha üstün mekanik, aşınma direnci, sürtünme ve korozyon özelliklerinin olmasından dolayı, paslanmaz çelik malzemelerin artroplastide cerrahisinde kullanımı kısıtlıdır.[7,8] Metal protezlerin biyoyumlu olabilmesi için vücut içerisinde korozyona uğramamaları gerekir. Korozyon, metallerin çevreleri ile istenmeyen bir kimyasal reaksiyona girerek oksijen, hidroksit ve diğer başka bileşikler oluşturarak malzemeyi bozar ve hasara uğratar. Ayrıca, korozyon ürünleri vücut içerisinde doku içerisine girerek hücrelere zarar verir. İnsan vücudu metal biyomalzemeler için oldukça korozif bir ortamdır çünkü insan vücut sıvısı; su, çözünmüş oksijen, protein, klorür ve hidroksit gibi çeşitli iyonlar içermektedir.[1]

Titanyum ve titanyum alaşımları üstün biyomekanik özelliklere sahip olup inert malzemedir. Titanyumun ortopedide kullanım alanı gittikçe artmaktadır çünkü; toksik olmama, vücut içinde alerjik reaksiyon oluşturmama, doku içinde renk değiştirmeme, manyetik özelliğe sahip olmama ve küçük boyutlu implantların rahatlıkla üretilmesi gibi özelliklere sahiptir.[5,8] İmplant malzemeleri içerisinde kemiğe en yakın elastisite modülüne sahip olması, yüksek yorulma direnci, yeterli korozyon direnci ve düşük

ağırlığı nedeni ile günümüzde ortopedik cerrahide oldukça tercih edilmektedir. Titanyumun kemikte gevşeme riski azalmakta olup uzun dönemli durumlarda implant başarı şansı artmaktadır. Titanyum ve titanyum alaşımlarının vücut içerisinde üzerlerinde TiO_2 'den oluşan yapışkan bir okside film tabaka oluşur ve bu sebeple korozyona karşı dirençli hale gelmiş olurlar.[5,7,8]

İlk metal protez, vitilyum (CoCrMo) alaşımından 1938 yılında üretilmiştir. 1960'lara kadar kullanılan bu protezler, korozyona uğradığında ciddi tehlikelere neden olmuştur. 1972'de alumina ve zirkonya isimli iki seramik yapı herhangi bir biyolojik olumsuzluk yaratmaksızın kullanılmaya başlanmış, ancak inert yapıdaki bu seramikler dokuya bağlanamadıkları için kısa süre içerisinde zayıflamışlardır.[13,23]

Biyomalzemelerin kullanım alanları, ortopedik cerrahideki gelişmelerle birlikte her geçen gün artmaktadır. Ortopedik cerrahide bahsedilen malzemeler tek başlarına veya birbirleri ile kombine olacak şekilde yaygın şekilde kullanılmaktadır. Vücuda implant yerleştirilme işleminin olumlu sonuçlanabilmesi için hasta ve hastalığın durumuna göre en uygun malzeme kombinasyonunun seçilmesi gerekir. Malzemeler arasından uygun seçimin yapılabilmesi için bu malzemelerin metalurjik, biyolojik, kimyasal özelliklerinin, birbirleri ile etkileşimlerinin, birbirlerine göre avantaj ve dezavantajlarının bilinmesi gerekir. Bu karar aşamasında yapılabilecek stratejik yanlışlıklar, sonucu kötü yönde etkilerken uygun seçim ile kombine edilen doğru cerrahi teknikler hasta, hekim ve ekonomik açıdan olumlu sonuçlar doğuracaktır. Uygun biyomalzeme seçimi yapılırken oluşabilecek olumsuzluklar yapılan araştırmalarla minimuma indirilebilir.[8]

Günümüzde, yüzlerce firma tarafından çok sayıda biyomalzeme üretilmektedir. Binlerce çeşitte tıbbi cihaz, farklı teşhis ürünü ve değişik eczacılık ürünleri, bu teknolojinin en büyük pazarını oluşturmaktadır. Gelişen teknolojiye rağmen hala biyomalzemedan kaynaklanan korozyon ve biyouyumluluk gibi aşılamamış sorunlar mevcuttur. Doku mühendisliği ve gen tedavisi, bu sorunların çözümünde alternatif yaklaşımlar sunmaktadır.[23]

İmplant malzemesi olarak kullanılan paslanmaz çelik, ucuz ve kolay işlenebilir bir malzemedir fakat korozyon ve aşınma direnci gibi dezavantajları mevcuttur. Bu

Çalışmada implant malzeme olarak kullanılan paslanmaz elik malzemelerin biyoyumluluğunun ve vücut ortamındaki korozyon ve aşınma direncinin artırılması için yüzeylerinin seramik filmlerle kaplanması işlemi gerçekleştirilecektir. Plazma püskürtme, magnetron püskürtme, katodik-ark fiziksel buhar biriktirme (CAPVD), sol-jel metodlarından uygun olanı kullanarak yapılan ince seramik filmlerin karşılaştırılması ve mikro ark oksidasyon (MAO) yöntemleri ile implant malzemesi olan paslanmaz çeliklerin aşınma ve korozyon özelliklerinin yanısıra yüzeyin biyoaktivitesinin geliştirilmesi planlanmaktadır. Böylece vcoda takılan paslanmaz elik implant malzemelerin kısa süre içerisinde osseointegrasyonunun sağlanması ve vücut ortamındaki korozyon ile aşınma direncinin artırılması amaçlanmaktadır.

Paslanmaz elikler, ucuz ve dayanıklı oldukları için özellikle ortopedide çok sık kullanılmaktadır. Fakat vücut içine implant edilen paslanmaz çelikler bir süre sonra korozyona ve aşınmaya maruz kalmakta, yetersiz biyoyumluluk nedeni ile vücut tarafından izole edilmektedir. Bu dezavantajlar nedeniyle implantın ömrü kısalmaktadır ve vücuduna implant takılan hastalar bir süre sonra tekrar cerrahi müdahaleye uğramak zorunda kalmaktadırlar.[53]

Öte yandan seramik biyomalzemeler vücut içinde korozyona ve aşınma direncine karşı dayanıklıdır ve biyoyumlulukları diğer biyomalzemelere göre daha iyidir. Altlık 316L paslanmaz elik; plazma püskürtme, magnetron püskürtme, katodik-ark fiziksel buhar biriktirme (CAPVD) veya sol-jel yöntemlerinden uygun olanı ile titanyum kaplanarak MAO işleminin uygulanabileceği bir yüzeye dönüştürülmesi amaçlanmaktadır. Daha sonra bu yüzeyler MAO işlemine tabi tutularak, çözelti banyosundaki değişik kimyasallarla farklı biyo-elementlerin (Zr, Si, Mg v.s) yapışma özelliği gelişmiş seramik filmlerle bütünleşmesi sağlanmış olacaktır.

Bu çalışmada paslanmaz çeliğin kolay işlenebilirliği ve ucuzluğu, seramik biyofilmlerin aşınma, korozyon ve biyoaktivite gibi avantajlarından ayrı ayrı yararlanılıp, yüzey özellikleri gelişmiş, ortopedide daha güvenli olarak kullanılabilecek paslanmaz biyomalzeme yüzeylerinin elde edilmesi amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Biyouyumluluk

Biyolojik ortamda işlevini yitirmiş dokuları ve hasar görmüş organları tedavi etmek, fonksiyonlarını iyileştirmek ya da yerine geçmek amacıyla seçilen vücutta kullanılan yapay veya doğal malzemelere biyomalzeme denir. Biyomalzemeler vücudun zarar gören doku, organ ya da işlevinin belirli bir süre için kısmen ya da tamamen yerine geçer, onu destekler veya tedavi eder. Eğer bir malzeme insanda kullanılıyorsa bu malzemenin mekanik etkilere, kimyasal etkilere, sıcaklık ile radyasyona dayanabilmesi ve osteointegrasyon özelliğine sahip olması istenir. Tüm biyomalzemelerin mekanik özelliklerinin vücut dokuları ile etkileşimde ne şekilde değişiklik göstereceği son derece önemlidir. Duran ve hareket halindeki bedende implantın ağırlık yüklenmelerine ve kas kasılmalarına verdiği yanıt aynı zamanda onun kemikle bütünleşme (osteointegrasyon) kapasitesini de etkileyecektir.[9]

Biyoyumluluk, biyomalzemenin en önemli özelliklerinden biridir. Biyoyumluluk; kullanım sürecinde malzemenin vücut sistemine uygun cevap verebilme, vücutla uyuşabilir, kendini çevreleyen dokuların normal fonksiyonlarına engel olmama ve iltihaplanma oluşturmama yeteneği olarak da tanımlanmaktadır. Biyoyumlu malzeme kendisini çevreleyen dokuların normal değişimlerine engel olmayan ve dokularda istenmeyen tepkiler oluşturmayan malzemedir. Biyomalzemelerin iki tipi vardır; yüzeysel uyumluluk implantların vücut dokularına fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak uygun olması, yapısal uyumluluk ise vücut dokularının mekanik davranışlarına gösterdiği uyumdur. Biyomalzemeler, biyoyumlarına göre biyoaktif, biyotolere ve biyoinert olarak sınıflandırılabilirler.[5,55]

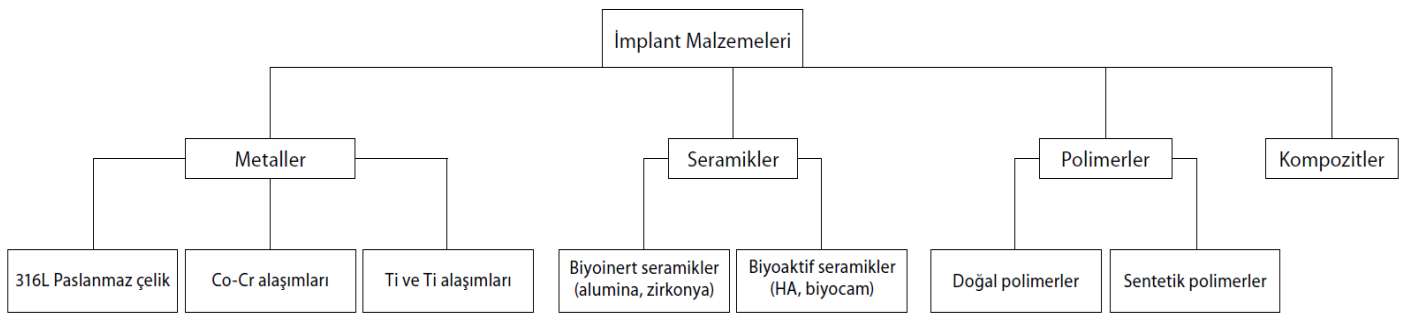
a. "Biyoaktif Etki: Biyomalzeme, uygulandığı dokuda benzer hücrelerin oluşumuna yardım ediyorsa biyoaktif etkiden söz edilebilir. Kalsiyum hidroksiapatit (HA) gibi seramikler biyoaktif malzemelere örnek verilebilir. HA ile kaplanmış olan implantlar doğrudan kimyasal yolla kemiğin mineralize olmuş matriksine yapışarak tutunurlar.

b. Biyotolere Etki: Biyomalzeme uygulandığı bölgede, sınırlı fibröz doku ile çevreleniyorsa biyotolere etkiden söz edilir. Günümüzde kullanılan çoğu biyomalzemede bu durum görülmektedir. Paslanmaz çelik ve kemik çimentosu biyotolere materyaller olup kemik-implant ara yüzünde fibröz doku gelişir.

c. Biyoinert Etki: Biyomalzeme, uygulandığı kemik dokuyla arada sınırlı fibröz bir doku olmadan birleşirse biyoinert etkiden söz edilir. Çoğu zaman biyomalzemeler uygulandıkları dokuyu, dokularda kendilerine uygulanan metaryali etkileme çabasıdadırlar. Kobalt-krom ve titanyum alaşımları, alüminyum oksit gibi materyeller biyoinert malzemelere örnek verilebilir. Kemik-implant ara yüzünde fibröz doku oluşturmadan doğrudan kemiğe tutunurlar. Biyoinert etki, bu tür etkileşimlerin görülmediği biyomalzeme-doku ilişkisine verilen addır. Çok sayıda araştırmacı gerçekte biyoinert bir biyomalzeme olmadığına inanmaktadır.” [Metalik biyomalzemeler ve biyoyum. Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları Dergisi 2004;2:106-13]

2.2 Biyomalzeme Türleri

İmplant malzemeleri Şekil 1’de görüldüğü gibi metaller, seramikler, polimerler ve kompozitler olmak üzere dört ana grupta toplanabilir.[11] Bu dört grubun özellikleri, avantajları ve dezavantajları aşağıda belirtilmiştir.



Şekil 1: İmplant malzeme çeşitleri

(Pekşen C., Doğan A. İmplant dayanımı. TOTBİD Dergisi 2011;10(2):122-128)

2.2.1 Metalik Biyomalzemeler

Metal ve metal alaşımlarının, kristal yapıları ve güçlü metalik bağlar sayesinde sahip oldukları üstün mekanik özellikler sebebiyle biyomalzeme alanındaki payı çok büyüktür. Bir yandan ortopedik uygulamalarda eklem protezi ve kemik yenileme malzemesi olarak kullanılırken, aynı zamanda yüz ve çene cerrahisinde diş implantı ya da kalp damar cerrahisinde yapay kalp parçaları, katater, vana ve kalp kapakçığı olarak da kullanılabilirler. "İnsan vücudunda kullanılmak üzere geliştirilen ilk metal, 'Sherman-Vanadyum Çeliği'dir. Biyomalzeme üretiminde kullanılan demir, bakır, krom, kobalt, nikel, titanyum, tantal, molibden ve vanadyum gibi çok sayıda metal, az miktarda kullanılmak koşuluyla canlı vücuduna uygunluk gösterir. Vücut içerisinde fazla miktarda bulunması zararlı olan bu metaller, kobaltın B12 vitamininden sentezlenmesi ya da demirin hücre fonksiyonu olarak meydana gelmesi gibi metabolizmik faaliyetler sırasında da oluşabilirler". [Biyomalzemeler. Bilim ve Teknik Yeni Ufuklara, Tübitak 2002;7;1-23.]

Değişik türlerdeki biyomalzemeler arasında en uzun geçmişe sahip olan, metalik biyomalzemelerdir. İlk olarak paslanmaz çelikler implant malzemesi olarak cerrahi alanda başarı ile kullanılmıştır. Daha sonraları kobalt esaslı alaşımların kullanımına başlanmıştır. Paslanmaz çelik ve kobalt esaslı alaşımlar içerisinde en genç implant tarihine sahip metal, titanyum ve alaşımlarıdır.[1]

Metalik biyomalzemelerde biyoyumluluk, metal yüzeyinde her zaman mevcut olan ve hasar sonrası hızlı bir şekilde onarılan pasif bir oksit tabakasına dayanmaktadır. Bu oksit tabakalar, alüminyum okside benzer, çevrelenen dokuya karşı hareketsiz bir koruyucu davranış sergiler. Bu nedenle, hidroksiapatit ve kemik gibi biyoaktif seramikler arasında gözlenen kimyasal bağ olmayacak gibi görünse de kemik ve metal arasında bağlayıcı güç ilk olarak mekanik özellikler olacağından, metalik implant ile doku kimyasal olarak bağlanmış olur.[3,12]

Ortopedide metallerin saf olarak kullanımı çok nadirdir. Bu sebeple ortopedi ameliyatlarında protez malzemesi olarak başlıca üç metal grubu ve bunların değişik

türevleri kullanılmaktadır. Bunlar paslanmaz çelikler, kobalt-krom esaslı alaşımlar ve titanyum alaşımlarıdır.[12]

a) Paslanmaz Çelikler

Piyasada birçok tipte paslanmaz çelik olmasına rağmen biyomalzeme olarak en yaygın kullanılan tür 316L' dir. L karbon içeriğinin düşük olduğunu gösterir. 316L çeliği 1950'li yıllarda 316 paslanmaz çeliğin karbon oranını %0,08'den %0,03'den daha az bir orana indirerek hazırlanmıştır. Vücut içindeki korozyonu azaltmak için 316L' nin içinde %60-65 demir vardır ve bu büyük miktarda (%17-19) krom ve nikel (%12-14) alaşımlanır. Alaşımdaki kromun fonksiyonu korozyon dayanımını artırmaktır. Buna ek olarak az miktarda azot, mangan, molibden, fosfor, silikon ve kükürt de bulunur.[1,16,33] Paslanmaz çelikler vücutta en çok kalça/eklem protezlerinde, kemik plaklarında ve vidalarında, stentlerde ve diş implantlarında kullanılır.[55]



Şekil 2: Biyomalzeme olarak kullanılan paslanmaz çelikler

(<http://jkmmediaid.in/locking-System.html>)

Paslanmaz çeliklerin avantajları

Paslanmaz çelikler kolayca işlenip ısıtılabilir ve tutulabilir, bu yüzden üretilmesi sorunsuzdur ve bu yüzden de diğer biyomalzemelere göre daha ucuzdur. Mekanik özellikler bakımından ise diğerlerine göre daha üstün niteliktedirler. Paslanmaz çelikler akma, çekme, yorulma mukavemetleri ve yüzde uzama bakımından mükemmel mekanik özelliklere sahiptir.[1,33]

Paslanmaz eliklerin dezavantajları

İnsan kemiğinin elastisite modülü 10-15 GPa'dır. Ancak 316L paslanmaz eliğın elastisite modülünün yaklaşık 200 GPa olması bir dezavantaj yaratmaktadır. Bu mekanik uyumsuzluk, implantların yapısal olarak insan kemiğinden daha sert olmasına sebep olur. Paslanmaz eliklerin elastisite modülleri yüksek olduğundan rijitlikleri de yüksek değere sahiptir.[1,5,55]

İmplant uygulamalarında paslanmaz eliğın dezavantajı aralık ve gerilmeli korozyon olaylarına hassas olmasıdır. Gerilmeli korozyon çatlaması, uygulanan gerilmelerle birlikte var olan korozyon ortamının birlikte yarattığı bir malzeme hasarıdır. Sadece yük veya ortam kendi başlarına hasar için yeterli değildir ancak iki unsur bir araya gelince hasar ortaya çıkar.[13]

b) Kobalt-Krom Alaşımları

Biyomalzeme olarak kullanılan iki tip kobalt-krom alaşımı vardır. Bunlar dökülebilir CoCrMo alaşımı ve sıcak dövme ile üretilen CoNiCrMo'dır. CoCrMo alaşımı genellikle dişilikte kullanılırken yüksek kuvvetlere maruz kalan kalça ve diz implantlarında da kullanılmaktadır. Co-Cr alaşımlarının ana alaşım elementleri kobalt (%65) ve kromdur. Krom, alaşıma korozyon direncini artırmak, molibden ise ince taneli bir yapı oluşturmak ve mukavemeti artırmak için alaşıma katılmaktadır. Kobalt içeren alaşımların elastisite modülü paslanmaz çeliğinkinden bir miktar (yaklaşık 10GPa) daha büyüktür.[1,12,23]

Kobalt-Krom alaşımlarının avantajları

Kobalt-Krom alaşımların krom içeriğı mükemmel korozyon direnci sağlar ve paslanmaz çeliklere göre daha iyi aralık korozyonu direnci gösterirler. Protez malzemesi olarak kullanılırken, metalin metale sürtünmesi halinde yüksek aşınma direncine sahiptirler ve en az probleme sahip nadir malzemelerdendir. Mo ilavesiyle, malzemenin yapısındaki tanelerde küçölme olduğundan dolayı malzemenin mekanik özellikleri iyileşmektedir. Krom da, katı çözelti yaparak dayanımı arttırır. Aşınma direnci, korozyon direnci, yorulma dayanımı gibi özelliklerinin iyi olması çok önemli avantajlarıdır.[1,5,23]

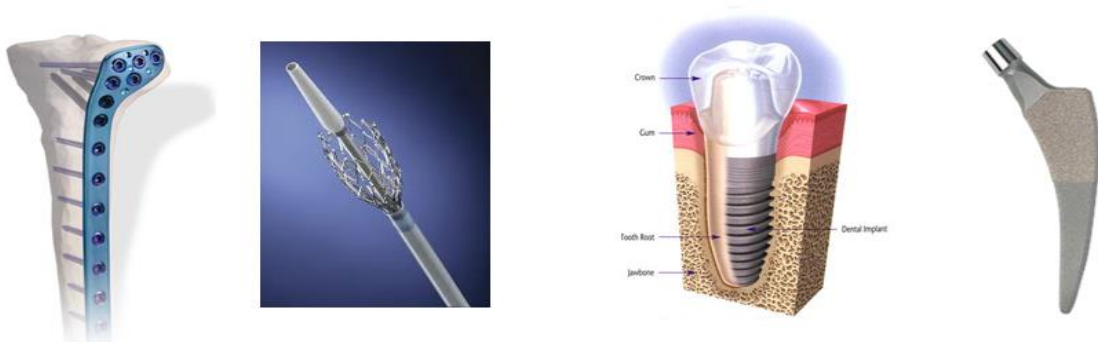
Kobalt-krom alaşımlarının dezavantajları

Her metalde olduğu gibi kobalt alaşımlarında da korozyon direnci pasif film oluşumuna bağlıdır. Kobalt alaşımlarında Cr_2O_3 filmi oluşmaktadır. Paslanmaz çelikler ve Co-Cr alaşımları tekrarlı yükleme durumunda çukurcuk korozyonu sergilerler. Bir başka ifade ile korozyonlu yorulma hasarına karşı duyarlıdırlar. Oluşan korozyon ürünleri biyouyumluluk problemleri ortaya çıkarabilmektedir.[1,12]

c) Titanyum ve Alaşımları

Yüksek biyouyumluluk ve korozyon dirençleri sebebiyle titanyum ve alaşımları biyomedikal uygulamalarda çok önemli malzemelerdir. Yüzeylerindeki TiO_2 pasif tabakasının sağladığı korozyon direnci paslanmaz çeliklerinin ve kobalt alaşımlarınıninkini önemli ölçülerde geçer. Oyulma, taneler arası ve aralık korozyonları direnci mükemmeldir. Hayvan modellerinde ve uzun dönem klinik insan uygulamalarında deneysel çalışmalar bunların biyouyumluluk ile ilgili üstünlüklerini ortaya koymuştur. Daha da önemlisi titanyum ve alaşımlarının oksitli yüzeyleri kemikle temasa geldiklerinde çok iyi tolere edilirler ve kemik-implant arasındaki fibröz tabakanın meydana gelişi ile ilgili çok az kanıt vardır. Bu da osseointegrasyonun çok iyi olduğunu gösterir.[5,54]

Titanyum ve alaşımları en fazla kalça ve diz protezlerinin yapımında, damar stentler ve bağlayıcılarında, vida ve bağlantı elemanlarında ve diş hekimliğinde kullanılırlar.[5]



Şekil 3: Biyomalzeme olarak kullanılan titanyum

(Semih S. Tüm yönleriyle diş hekimliğinde implantoloji. Ege Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Bitirme Tezi, 2005)

Titanyum ve alaşımlarının avantajları

Titanyumun elastisite modülünün kemikinkine çok yakın olması, ortopedik uygulamalarda biyomalzeme olarak kullanılmasını sağlamaktadır.[5,14] “Uzun süreli implantasyonda (deri içine yerleştirme) en iyi biyouyumluluk özelliğine sahiptir. Enjekte edilen maddelerle birlikte, kimyasal reaksiyona girme olasılığı çok azdır. Manyetik olmadığından, MR (Manyetik Rezonans) için uyumludur. Yoğunluğu düşük olduğundan dolayı hafif ağırlıktadır. Hipoalerjiktir, yani alerjik özelliği azdır”. [Biyomedikal uygulamalarda kullanılan biyomalzemeler. Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi 2004;(4);25-34]

Titanyum ve alaşımlarının dezavantajları

Titanyum alaşımlarının önemli olumsuz tarafı, çatlak hassaslığı göstermesidir. Titanyum alaşımlı implantın yüzeyindeki gerilme yoğunlaşması yaratan çentik veya çizikler, implantın yorulma ömrünü önemli ölçüde azaltır. Poroz kaplamaları olan titanyum alaşımından total eklem eleman yüzeylerinde bu tip gerilme yığılmaları meydana gelir. Şekillendirme açılarının farklı olmasından kaynaklanan ciddi boyutlardaki geometrik değişimler özellikle kaplamanın altlık üzerinde sinterlenmesi halinde gerilme yığılma noktaları olarak hareket eder. Bu yüzden titanyum alaşımından poroz kaplı total eklem implantı tasarlarırken çok dikkat edilmesi gerekmektedir.[13]

2.2.2 Biyoseramikler

Biyoseramikler, alümina ve hidroksiapatit gibi polikristalin yapıli seramik, biyoaktif cam, biyoaktif cam seramikler veya polietilen–hidroksiapatit gibi biyoaktif kompozitler şeklinde hazırlanırlar. Bu malzemeler, inorganik malzemelerin önemli bir grubunu oluşturup sağlık sektöründe çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Gözlük camları, teşhis cihazları, termometreler, doku kültür kapları ve endoskopide kullanılan fiber optikler örnek olarak gösterilebilir. Biyoseramikler sert doku implantı olarak iskeletteki sert bağ dokusunun tamirinde veya yenilenmesinde kullanılabilirler. Dişçilikte de dolgu malzemelerinde çok sık kullanılıp, “diş seramikleri” olarak da adlandırılırlar.[15]

Bu malzemelere olan ihtiyaç, özellikle ilerleyen yaşa bağlı olarak ortaya çıkmaktadır. Çünkü, insanda kemik yoğunluğu ve dayanımı ,yaşlandıkça azalmakta ve kemik üreten hücreler, yani osteoblastların yeni kemik üretiminde ve kemikte oluşan mikro çatlakların kapanmasındaki etkinliği azalmaktadır.[12,15]



Şekil 4: Biyoseramikler

(<https://www.ceramtec.com/ceramic-materials/biolox>)

Biyoseramiklerin Dokular İle Etkileşimi

Canlı dokuya yerleştirilen tüm malzemeler, bu dokudan tepki alırlar ve bu tepki de doku-implant ara yüzeyinde oluşur. İmplant malzemeye olan doku tepkisi dört grupta incelenebilir:

- Malzeme toksik ise, çevresindeki doku ölür.
- Malzeme toksik değil ve biyoinert ise, değişik kalınlıklarda fibröz doku oluşumu gerçekleşir.
- Malzeme toksik değil ve biyoaktif ise, doku implant ara yüzeyinde bağlanma gerçekleşir.
- Malzeme toksik değil, fakat çözünür yapıdaysa, çevresindeki doku implantın yerini alır.[23]

Tablo 1: Biyoseramiklerin doku tepkisine göre sınıflandırılması

İmplant Türü	Doku Cevabı	Örnek
Gözeneksiz, inert ve yoğun seramikler	Çok ince fibröz doku oluşumu (morfolojik sabitleme)	Alümina, Zirkonya
Gözenekli, inert seramikler	Gözenek içerisinde doku büyümesi (biyolojik sabitleme)	Hidroksiapatit (HA)
HA ile kaplanmış metaller Gözeneksiz, biyoaktif seramikler	Doku-implant ara yüzey bağlanması (biyoaktif sabitleme)	Biyoaktif camlar Cam seramikler HA
Rezorbe olan seramikler	Emilme	Trikalsiyum fosfat Biyoaktif camlar

(Gümüşderelioğlu M. Biyomalzemeler. Bilim ve Teknik Yeni Ufuklara, Tübitak 2002;7;1-23)

Alümina ve zirkonya, çok iyi mekanik uygunluk sağlayacak şekilde dokuya yerleştirilirse (morfolojik sabitleme) ara yüzeyde hareket oluşmaz ve klinik açıdan başarılı sonuçlar elde edilmiş olur. Ancak, bu tür implantlar ara yüzeyde hareket olacak şekilde yerleştirildiklerinde, fibröz kapsül birkaç yüz mikrometre kalınlığa ulaşabilir ve implant çok çabuk gevşer. Bu durum klinik açıdan başarısızlıkla sonuçlanmaya neden olur.[16,23]

Biyoseramik Türleri:

a) Alümina (Al_2O_3):

Alümina hidrofilik özelliği en yüksek seramik olarak bilinir. Bu yüzden en iyi yağlama sağlayarak sürtünmeyi azaltır. Yüzeyi iyi parlatıldığında sürtünme kat sayısı çok düşer ve bu yüzeyler UHMWPE ile kullanıldığında pürüzsüz çalışma yüzeyi sağlar. Sürtünme iki yüzey arasında yağlı bir film yüzeyinde meydana gelir. İdeal koşullarda bu film kalınlığı ince ve kesintisiz olmalıdır. Yüksek yoğunluk ve yüksek saflığa (>%99.5) sahip alümina, iyi korozyon ve aşınma direnci, yüksek dayanımı ve iyi biyoyumluluk özelliğinden dolayı ortopedi uygulamalarında kullanılır. Kırılganlık dezavantajına sahip olduğu için yük taşıyan yerlerde kullanılmaları uygun değildir.[12,55]

b) Zirkonya (ZrO_2):

Uygulamalarda zirkonya oksit seramik olarak en iyi mekanik özelliklere sahiptir. Zirkonya da, alümina gibi bulunduğu fiziksel ortam üzerinde inert etki gösterir. Alümina ile karşılaştırıldıklarında zirkonyumun aşınma direnci daha düşüktür. Zirkonya içerisinde uranyum, toryum gibi yarılanma ömrü çok uzun olan radyoaktif elementler bulunur. Bu elementleri yapıdan ayırmak çok zor ve pahalı işlemler gerektirir. Radyoaktivite alfa ve gama etkileşimi olarak ortaya çıkar ve alfa parçacıkları, yüksek iyonlaştırma kapasitesine sahip oldukları için, yumuşak ve sert doku hücrelerini tahrip etme olasılıkları vardır.[12,15]

c) Cam Seramikler (Hidroksiapatit):

İmplantların vücut içinde fiksasyonunu artırmak için biyomalzemelerin yüzeyleri cam seramiklerle kaplanır, çünkü seramik ile kemik arasında ara yüzey bağlantısı vardır. Cam seramiklerin kullanılmasıdaki amaç ise hangi formda iseler bunun kemik tarafından elde edilmesi ve vücut içerisinde emilebilmesidir. Hidroksiapatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ kemiğin yapısına en uygun malzemedir. Cam seramiklerin dayanıklılığı; sıcaklığına, bulunduğu ortama, yapısındaki Ca ve PO_4 oranının değişmesine bağlıdır. Biyoaktif seramiklerin en önemli özelliklerinden biri kemik dokuya bağlanma yetenekleridir.[17] Hidroksiapatit, biyouyumluluğu oldukça yüksek olan biyoseramiklerden biridir. Farklı doku tipleri ile uyumluluğunun yanı sıra kemik, yumuşak ve kas dokusuna yapışma özelliği vardır. [18,19] Bu özelliklerinden dolayı implantlarda hızlı iyileşmenin gerektirdiği bölgelerde oldukça kullanışlıdır fakat düşük gerilme (tensile) gücüne sahip olması, gevrek yapıda olması ve darbelere karşı zayıf olması nedeniyle mekanik özellikler bakımından zayıflıkları mevcuttur.

Hidroksiapatit genelde titanyum alaşımları, paslanmaz çelik ve CoCrMo alaşımları gibi metalleri kaplamada kullanılan bir malzemedir. Mükemmel bir biyouyumluluğu olmakla beraber metallerin mekanik özelliğini de arttırmaktadır.[20] Hidroksiapatit kaplamalar vücut sıvısı ve implant arasında bariyer görevi görmekle birlikte kemik-implant ara yüzeyindeki kimyasal bağların şekillenmesini ve kemik gelişimi için gerekli olan yüzeyin oluşmasını sağlar.[21]

Biyoseramiklerin avantajları

Seramiklerin korozyon direnci, iyi aşınma özellikleri ve elektriksel yalıtkanlıkları gibi büyük avantajları vardır. Sürtünme dirençleri yüksektir, biyouyumludurlar ve hidrofilik özelliklerinden dolayı aşınma dirençleri çok iyidir ve vücut sıvıları içinde etkilenmezler. Seramik implantların en ilgi çekici özelliklerinden biri, doku için zehir etkisi oluşturmamalarıdır.[13]

Biyoseramiklerin dezavantajları

Seramik malzemeler basınç kuvvetine dayanıklı ancak aşırı kırılğan, gevrek ve çatlamaya hassastırlar.[13]

2.2.3 Polimerik Biyomalzemeler

Polimerler, içerisinde karbon bulunan, uzun organik molekül zincirlerinden oluşurlar. Birçoğu kristal yapıda değildir. Fakat kristal olan ve olmayan yapıyı bir arada bulunduran türleri de vardır. Polimerlerin özelliklerini belirleyen hususlar aşağıda belirtilmiştir:

- Kimyasal yapıları (polimerleri yapmak için kullanılan monomerler)
- Fiziksel yapı (monomerlerin birbirlerine bağlanma tarzları)
- İsoomerizm (bazı polimerlerde belli atomların mümkün olan farklı yönelmeleri)
- Molekül ağırlığı (polimeri yapmada kullanılan monomerlerin sayısı)
- Cristallinity (polimer zincirlerinin düzenli atomik diziler halinde paketlenmesi)

Polietilen (PE), poliüretan (PU), politetrafloroetilen (PTFE), poliasetal (PA), polimetilmetakrilat (PMMA), polietilenteraftalat (PET), silikon kauçuk (SR), polisülfon (PS), polilaktik asit (PLA) ve poliglikolik asit (PGA) gibi tıbbi uygulamalarda kullanılan polimerler, çok değişik bileşimlerde ve şekillerde (lif, film, jel, boncuk, nanopartikül) hazırlanabilmeleri sebebiyle biyomalzeme olarak geniş bir kullanım alanına sahiptirler.[12,13]



Şekil 5: Polimerik Biyomalzemeler

(Semih S. Tüm yönleriyle diş hekimliğinde implantoloji. Ege Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Bitirme Tezi, 2005)

Polimerik Biyomalzeme Türleri

a) Polimetilmetakrilat (PMMA)

“PMMA (polimetil metakrilat), hidrofobik, doğrusal yapıda bir zincir polimeridir. Oda sıcaklığında camsı halde bulunur. Lucite ve Plexiglas ticari isimleriyle tanınır. Işık geçirgenliği, sertliği ve kararlılığı nedeniyle göziçi lensler ve sert kontakt lenslerde kullanımı yaygındır. Yumuşak kontakt lenslerse, aynı ailenin bir başka polimerinden hazırlanırlar. Yumuşak kontakt lensler, poli(HEMA)’nın az miktarda etilenglikoldimetakrilat (EGDMA) ile çapraz bağlanmasıyla hazırlanırlar. Çapraz bağlanma, sulu ortamda polimerin çözünmesini engeller ve bu durumdaki polimer “şişmiş hidrojel” olarak adlandırılır”. [Biyomalzemeler. Bilim ve Teknik Yeni Ufuklara, Tübitak 2002;7;1-23.]

“Kemik çimentosu denildiğinde akla ilk gelen, polimetilmetakrilat (PMMA) maddesinden yapılmış akrilik kemik çimentosudur ve bu madde yaklaşık olarak 60 yıldan fazla bir süredir özellikle ortopedi alanında çok sık kullanılmaktadır. Yaygın kullanım alanları arasında total eklem protezlerinin yanı sıra, eklem ve kemik rekonstrüksiyonları, kırık tespiti ve osteoporoza bağlı vertebra kırıklarının tedavisi yer almaktadır. Kırık tedavisinde dolgu amaçlı kullanılabilen kemik çimentoları arasında kalsiyum fosfat bazlı kemik çimentoları ön plana çıkmaktadır”. [Kemik çimentosu. TOTBİD Dergisi 2011;10(2):103-108] Son zamanlarda kemik çimentosuna antibiyotik ekleyip vücut içindeki tepkisini inceleyen çalışmaların sayısı da artmaktadır.

b) Hidrojeller

“Hidrojeller, suda şişebilen, çapraz-bağlı polimerik yapılara denir. Bir ya da daha çok sayıda monomerin polimerizasyon reaksiyonu ile hazırlanırlar. Ana zincirler arasında hidrojen bağları veya van der Waals etkileşimleri gibi bağlanmalar mevcuttur. Bu nedenle çözünmezdirler. Hidrojeller, tıbbi uygulamalar açısından sahip oldukları üstün özellikler nedeniyle son yıllardır ilgi odağı durumundadırlar. Tıbbi uygulamalarda en yaygın olarak kullanılan hidrojel, çapraz-bağlı p-HEMA (dimetilaminoetilmetakrilat kopolimeri) dir. Sahip olduğu su içeriği nedeniyle, doğal dokulara büyük benzerlik

gösterir. Normal biyolojik reaksiyonlarda inert'tir. Bozunmaya dirençlidir, vücut tarafından emilmez, ısıyla steril edilebilir, çok değişik şekil ve formlarda hazırlanabilir. Hidrojellerin ilk uygulaması, kontakt lensler olarak ortaya çıkar. Mekanik kararlılıklarının oluşu, yüksek oksijen geçirgenliği ve uygun kırınım indisine sahip oluşları, kontakt lenslerde kullanılmalarının temel nedenidir. Hidrojellerin diğer uygulamaları ise yapay tendon materyalleri, yara iyileşmesinde biyoyapışkan madde, yapay böbrek zarları, yapay deri, estetik cerrahide malzeme olarak kullanımları şeklinde sıralanabilir. Son yıllardaki en önemli uygulamalardan biriyse eczacılık alanında, kontrollü ilaç salan sistemlerdeki kullanımlarıdır". [Biyomalzemeler. Bilim ve Teknik Yeni Ufuklara, Tübitak 2002;7;1-23]

c) Polietilen (PE)

Tıbbi uygulamalarda en çok yüksek-yoğunluklu polietilen (PE) kullanılır. Çünkü, düşük yoğunluklu PE sterilizasyon sıcaklığına dayanamadan erir. PE, tüp formundaki uygulamalarda, çok yüksek molekül ağırlıklı olanı ise yapay kalça protezlerinde kullanılır. Malzemenin sertliği iyi olup yağlara dirençlidir ve ucuzdur.[12,16]

Tıpta kullanılan polimerlerin yaygın klinik uygulamaları ve tipleri şöyledir[12]:

Kulak ve Kulak Parçaları: Akrilik, polietilen, silikon, poli (vinilklorid) (PVC)

Takma Diş: Akrilik, ultra yüksek molekül ağırlıklı polietilen (Ultra WPE), epoksi.

Yüz Protezi: Akrilik, PVC, poliüretan (PU)

Soluk Borusu: Akrilik, silikon, naylon

Kalp ve Kalp Bileşenleri: Polyester, silikon, PVC.

Kalp Hızlandırıcısı: Polietilen, acetal

Akciğer, Karaciger ve Böbrek Parçaları: Polyester, Polyaldehit, PVC.

Yemek Borusu Parçaları: Polietilen, Polipropilin (PP), PVC

Kan Damarları: PVC, Polyester.

Biyolojik Olarak indirgenebilir Dikişler: PU

Sindirim Sistemi Parçaları: Silikon, PVC, naylon.

Parmak Eklemleri: Silikon, UHMWPE.

Kemikler ve Eklem Yerleri: Akrilik, naylon, silikon, PU, PP, UHMWPE

Diz Eklemi: Polietilen

Polimerik biyomalzemelerin avantajları

Polimerlerin protez malzemesi olarak değişik yerlerde kullanımı, II. Dünya Savaşı sonrası yapılan araştırmalar ve ihtiyaçlardan sonra hızla artmış ve tercih edilmesinde pek çok avantajlı yanı etken olmuştur. Mekanik ve fiziksel yapısı geniş bir aralıkta değişen polimer malzemelere, ince iplik, şeffaf film, kalın levha, blok yada profil gibi çok değişik şekiller istenilen kolaylıkla verilebilir ve maliyetleri de çok düşüktür.[16,23]

Polimerik biyomalzemelerin dezavantajları

Polimerler, ortopedi alanındaki uygulamalar için mekanik dayanımları zayıf olup sıvıları yapısına alarak şişebilir ya da ortama istenmeyen zehirli parçacıklar (monomerler, antioksidanlar gibi) salgılayabilirler. Daha da önemlisi, sterilizasyon işlemleri (otoklavlama, etilen oksit, Co radyasyonu) sırasında polimerlerin özellikleri olumsuz yönde etkilenebilir.[23]

2.2.4 Kompozit Biyomalzemeler

Kompozit malzeme, farklı kimyasal yapıdaki iki ya da daha fazla sayıda malzemenin, sınırlarını ve özelliklerini koruyarak çok fazlı malzemedan oluşumu olarak tanımlanır. Buna bağlı olarak kompozit malzemeler, kendisini oluşturan bileşenlerden birinin tek başına sahip olamadığı özelliklere sahip olurlar. Kompozit malzeme, "matris" olarak adlandırılan bir malzeme içerisine çeşitli güçlendirici malzemelerin katılmasıyla hazırlanır. Vücut içi uygulamalarda; matris olarak çeşitli polimerler, güçlendirici olaraksa çoğunlukla karbon, cam ya da polimer lifler, bazen de mika ve çeşitli toz seramikler kullanılabilir.[23]

Kemik ile metal ya da seramik implantın sertlik derecesinin birbirini tutmaması ortopedik uygulamalarda karşılaşılan en önemli problemlerden biridir. Kemik ve implanta binen yükün paylaşılması doğrudan bu malzemelerin sertliğiyle ilgilidir. İmplant ve buna bağlı olarak implantın sertlik derecesi, temasta olduğu dokularla aynı olacak şekilde seçilirse, kemikte oluşacak deformasyonlar engellenmiş olur. Kullanımdaki bu olumsuzlukları gidermek için, liflerle güçlendirilmiş polimerik malzemeler, yani polimer kompozit malzemeler alternatif olarak sunulmaktadır.

Kemik, seramik tipli kırılğan bir kafes sisteme sahip olup hidroksiapatit, kollajen ve yumuşak polimerik protein bir dokudan oluşan organik bir kompozisyonudur. İçerisindeki bu maddeler kemiğe üstün özellikler kazandırır ve bu kemik doku, mekanik ve biyolojik bakımdan mükemmel bir yapıya sahip olmuş olur.[24]

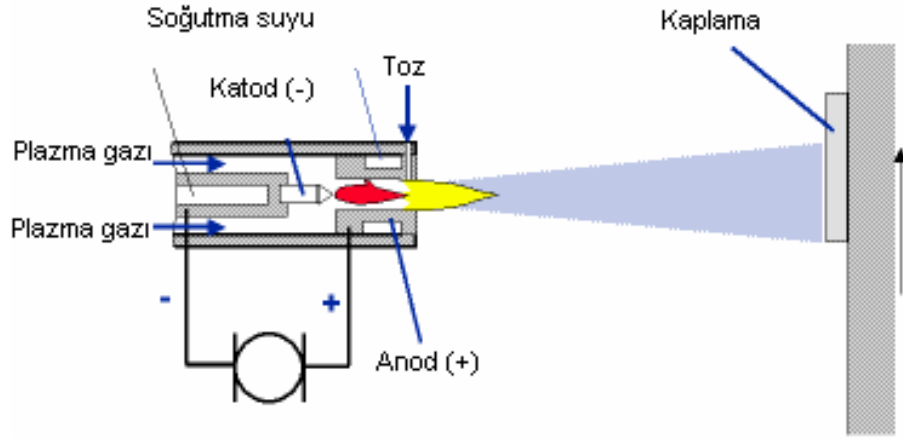
2.3 İnce Film Kaplama Yöntemleri

Mevcut durumda kullanımda olan implant malzemelerinden aynı anda aşınma, biyouyumluluk, osseointegrasyon, düşük elastisite modülü ve yüksek dayanım özelliklerinin karşılanması beklenmektedir. 316L paslanmaz çeliğin mukavemeti ve biyouyumluluğu yeterli seviyedeysen osseointegrasyonu, sertliği ve aşınma direnci düşüktür. Bu nedenle ön bir işlem ile mukavemeti artırılmış implant malzeme gruplarının üzerine aşınma direnci yüksek, biyouyumlu ve kemiğe bağlanma kapasitesi yüksek özellik kazandıracak bir yüzey işlemi uygulanır.[25]

Biyomedikal amaçlı kullanılan metallere ve alaşımlarına yüzey işlemlerinin uygulanmasını gerektiren değişik nedenler vardır. Bunlar, yüzey özelliklerinin optimize edilerek implant ve kemik dokusu arasında sağlıklı bir mekanik bağlanmanın gerçekleşmesi, üretim sırasında yüzeyde oluşan kirliliğin ve süreksizliklerin giderilerek yüzeyin homojenleştirilmesi, kemikle tam bütünleşme sağlayacak biçimde yüzeyin pürüzlendirilmesi, yüzeyin pasifleştirilerek korozyona karşı direncinin artırılması, sertlik artışı ile özellikle aşınma ve yorulmaya karşı direncin artırılması ve biyokimyasal olarak daha aktif bir yüzey elde edilmesi olarak sıralanabilir.[26,53] Bu amaçla, PVD, CVD gibi yöntemleri içeren buhar fazında kaplamalar, elektrokimyasal yöntemler (anodik oksidasyon, mikro ark oksidasyon) ve sol-jeli kapsayan kimyasal kaplamalarla plazma veya termal olarak yapılan püskürtmeyle gerçekleştirilen kaplama yöntemleriyle yetersiz olan osseointegrasyon, aşınma ve korozyon direnci gibi olumsuzluklar giderilebilir. Genellikle oksidasyon ve püskürtme yöntemleriyle büyütülen kaplamalar, poroz yapıya sahipken PVD ile büyütülenler ise daha sert, iyi bir adezyon ve daha yoğun bir yapı sergilerler. Bu tür kaplamaların tamamı hem korozyon direncini hem de aşınma direncini artırma yönünde etkiye sahiptir.[25,27]

2.3.1 Plazma Püskürtme Yöntemi

Plazma sprej ile kaplama işlemi, metallerin çeşitli tozlar vasıtasıyla kaplanarak aşınmaya, oksitlenmeye, korozyona ve ısıya dayanıklı hale getirilmesinde yaygın olarak kullanılan bir termal sprej kaplama yöntemidir. Bu yöntemle gerçekleştirilen ince kaplama sayesinde belirtilen özellikler elde edilir ve ana malzemenin üstün özelliklerinden tokluk ve kolay şekillendirilebilme özellikleri de korunmuş olur. Böylece plazma sprej kaplama, metal ve seramiklerin üstün özelliklerinin yeni bir malzemede toplanmasına imkan sağlamaktadır. Plazma sprej yöntemiyle gerçekleştirilen seramik kaplı malzemeler birçok metalden daha iyi aşınma ve erozyon direncine sahiptirler.[27]



Şekil 6: Plazma püskürtme işlemi

(Sert Y. Plazma Püskürtme Tekniği ile Kaplanmış Tekstil Parçasının Aşınma Özelliklerinin İncelenmesi. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2007.)

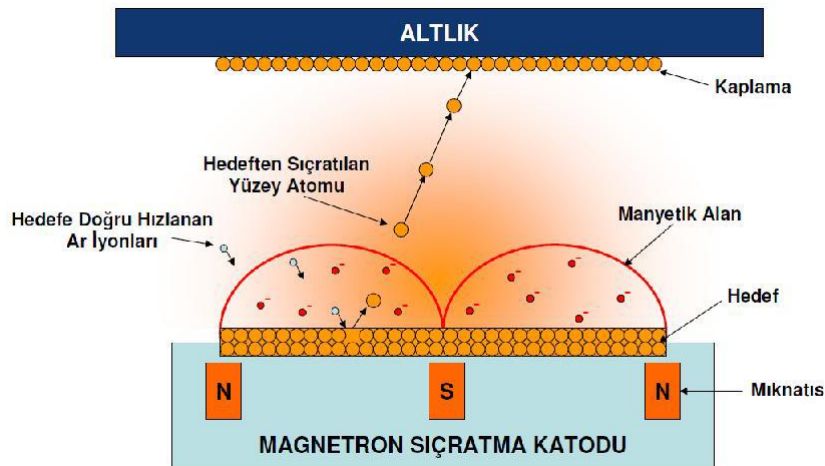
Plazma püskürtme kaplama yönteminde kaplama işlemi, kaplama malzemesi olarak kullanılan tozların yüksek sıcaklıklara (8.000-20.000°C) ısıtılmış bir plazma alevinde eritilerek önceden hazırlanmış ana malzeme yüzeylerine püskürtülmesinden ibarettir. Yüzeyi hazırlanmış parçalar plazma alevine dik olarak yerleştirilir ve sabitlenir. Plazmanın tabancadan çıkışı sırasında bir taşıyıcı gaz aracılığıyla metal tozları bu plazma huzmesi içine beslenir. Plazma alevi bu metal veya seramik tozlarını eriterek kaplanacak malzeme yüzeyinde kaplamayı oluşturur. Yoğun ve iyi kaliteli kaplamalar elde etmek için, püskürtülen tozların kaplanacak malzemeye dik olarak çarpması gerekmektedir. Püskürtme işlemi esnasında plazma tabancası elle veya otomatik

olarak kontrol edilir. El kontrollü tabancayla yapılan kaplama işleminde kaplama kalitesini, doğrudan tabancayı kullanan operatörün el becerisi belirler. Ayrıca kaplama malzemesinin püskürtme parametrelerinin de kaplama tabakalarının özelliklerinin belirlenmesinde büyük ölçüde etkisi vardır.[27,28,29]

2.3.2 Manyetik Alanda Sıçratma Yöntemi

Bu kaplama yönteminde, plakanın önünde bulunan bir plazma içerisinde oluşturulan enerjik iyonlar hedefi bombardıman etmektedir. Bombardıman işlemi ile hedef atomlar kopartılmakta veya sıçratılmaktadır. Daha sonra bu atomlar ince bir film olarak kaplanacak yüzey üzerinde birikmektedirler. Ayrıca iyon bombardımanının bir sonucu olarak ikincil elektronlar oluşur. Bunlar hedef yüzeyinden yayılmaktadır ve oluşan bu elektronlar, plazmanın sürdürülmesinde önemli bir rol oynamaktadırlar.[30]

Magnetron ile kaplama işleminde temel prensip; ikincil elektron hareketi, hedef yüzeyine paralel olarak düzenlenmiş bir manyetik alan tarafından hedef etrafına doğru zorlanmaktadır. Mıknatısların bir kutbu hedefin merkezine yerleştirilmiş olup, ikinci kutup ise, bir mıknatıslar halkası oluşturacak şekilde hedefin dış kenarı etrafına yerleşmiştir. Bu şekilde elektronlar tuzağa düşürülerek, iyonlaşma için gerekli olan elektron-atom çarpışması işleminin olasılığı büyük ölçüde artırılmış olur.[31]



Şekil 7: Manyetik alanda sıçratma işlemi

(Çalışkan H, Kurbanoglu C, Çolak O. Yüksek Güç Darbeli Magnetron Sıçratma ile Kaplama Üretimi ve Kesici Takımlar Üzerinde Uygulamaları. Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi Cilt: 7, No: 4, 2010 (57-71))

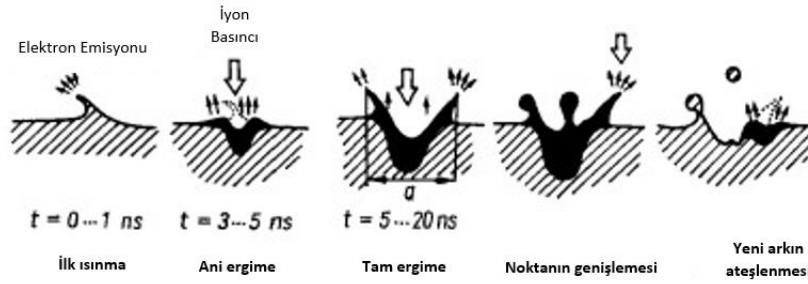
Bir magnetronun iyonlaşma verimliliği arttığında, hedef bölgesinde yoğun bir plazma oluşarak daha yüksek sıçratma oranları ile hedefin iyon bombardımanı artar ve böylece altlık numune üzerinde daha yüksek biriktirme oranlarının elde edilmesi sağlanır. Ayrıca, magnetron sıçratma ile elde edilen artan iyonlaşma verimliliği, genellikle 10^{-3} gibi düşük çalışma basınçlarında ve -500V gibi daha düşük çalışma voltajlarında deşarjın sürdürülmesine müsaade eder.[30,31]

Ancak, magnetron sıçratma işleminin de bazı sınırlılıkları vardır. Bunlar; düşük biriktirme oranı, plazmadaki düşük iyonlaşma verimliliği ve yüksek altlık ısıtma etkileri olarak sıralanabilir. Fakat günümüzde magnetron sıçratmanın gelişimi ile bu sınırlamaların üstesinden gelinmiştir.[31]

2.3.3 Katodik Ark Fiziksel Buhar Biriktirme (CAPVD) Yöntemi

Katodik ark yöntemini daha doğru olarak tanımlamak ve katodik parlak boşalma temeline dayanan yöntemlerden ayrılmasını sağlamak için katodik noktasal ark şeklinde ifade etmek daha uygundur. Katodik ark oldukça küçük bir nokta şeklindedir ve katottan çıkan bir ağaç görünümündedir. Bu yöntemde meydana gelen arklar yüksek akım, düşük voltaj arkları olarak nitelendirilir. Şekil 8'de katot yüzeyinde arkın sebep olduğu ergime ve buharlaşma gösterilmiştir. Her bir noktadaki elektrik boşalması yaklaşık olarak 10-20 ns sürmekte ve ardından hemen komşu bölgede yeni bir ark tetiklenmektedir. Bu şekilde katot yüzeyinde noktasal arklar 10-100 m/s mertebesinde bir hızla gelişi güzel hareket etmektedirler. Buharlaşan hedef malzemesi büyük ölçüde iyonize olur ve iyonlaşma derecesi hedef malzemenin türüne göre değişmektedir. Ergime sıcaklığı düşük malzemelerde %20 iyonlaşma gözlemlenirken yüksek ergime sıcaklığına sahip metallerde %100 iyonlaşma gözlemlenebilir. Örneğin titanyum hedef malzemede %90'a varan iyonlaşma dereceleri elde edilmektedir. Hedef üzerinde ergiyen noktanın çapı 1-20 μm boyutundadır. Bu teknikte nispeten küçük hedef malzemeleri kullanılabilir çünkü hedef malzeme üzerinde çok küçük bir noktadan malzeme kaldırılabilir ve böylece kaplama kamarasının daha esnek bir şekilde tasarlanabilmesi mümkün olur. Bu kaplama tekniğinin başka bir teknolojik avantajı ise kaynak malzeme üzerinde kütleli bir ergime söz konusu olmadığı için

kaynak malzemenin kaplama kamarası içerisinde kamaranın tavanı gibi değişik yerlere konumlandırılabilmesidir ve bu sayede altlık hareketlerinin azaltılabilmesidir. CAPVD ile kaplamada endüstriyel uygulamalarda 10^{-4} Pa basınç değerlerinde çalışılmaktadır. Reaktif kaplamalarda ise 10^{-2} -10 Pa arası reaktif gaz basınçları kullanılmaktadır.[36]

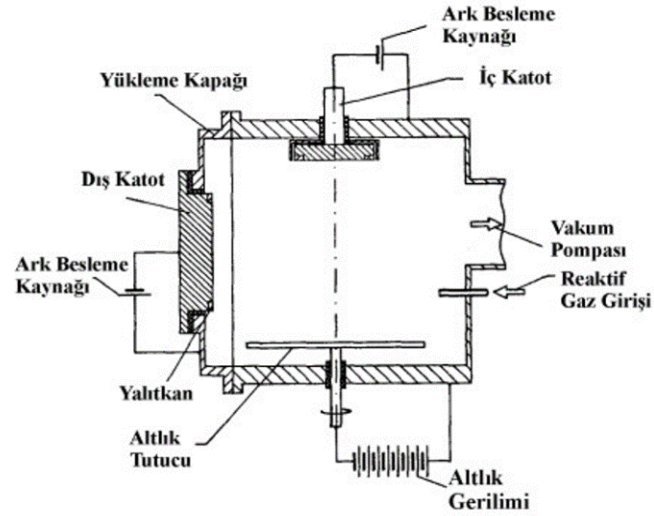


Şekil 8: Katodik noktadaki oluşumların aşamaları

(Keleşoğlu E. Sert kaplamalar üretim teknikleri ve özellikleri. İstanbul, 2011)

“Ark akımı arttırıldığında ark ikiye ve üçe dallanmaktadır. Bu durumun meydana geldiği akım yoğunluğu değeri büyük ölçüde katot malzemesinin türüne bağlı olan karakteristik bir değerdir. Her bir ark dalı bir diğerini püskürterek katot yüzeyinde dengeli bir dağılım gösterirler. Genel olarak kullanılan kaplamalarda ark voltajı 15-30 V mertebesinde, akım değerleri ise 50-100 A aralığında değişmektedir. Bu akım değeri ark noktası dikkate alındığında 10^{12} A/m² mertebesinde bir akım yoğunluğuna denk gelmektedir. Bu akım yoğunluğunun %90 kadarı elektron akımı tarafından, %10 kadarı da plazmadan katoda ivmelendirilen iyonlar tarafından oluşturulmaktadır.” [Keleşoğlu E. Sert kaplamalar üretim teknikleri ve özellikleri. İstanbul, 2011]

Katodik arkın ateşlenmesi normalde iki şekilde yapılabilir; ark devresi mekanik olarak katot yüzeyine değdirilir ya da katodu yalıtan tutucunun üzerine ince bir metal film yerleştirilir. Bu ince metal film istenildiği zaman kullanılmak üzere katot ile tetikleme elektrotu arasında iletken bir köprü görevi görerek gerektiğinde bir elektronik anahtar yardımıyla anot ile katot arasında bir anlık kısa devre oluşmasını sağlar.[34,36]



Şekil 9: Katodik ark ünitesinin şematik görünümü

(Keleşoğlu E. Sert kaplamalar üretim teknikleri ve özellikleri. İstanbul, 2011)

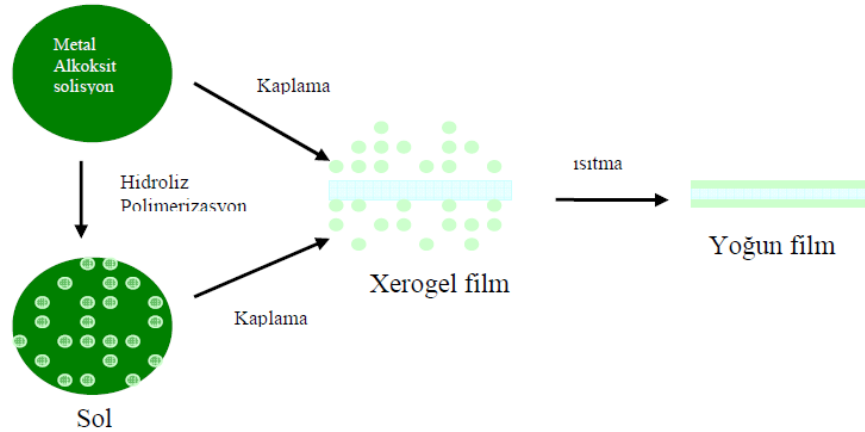
Şekil 9’da bir katodik ark kaplama ünitesinin şematik resmi görülmektedir. Bu tür düzeneklerde anodik potaların kullanıldığı işlemlerin aksine katot istenilen doğrultuya yönlendirilebilir. Metal tozların veya alaşımların sıcak preslenmesi ile oluşturulan karışımların katot olarak kullanılmasıyla tek bir kaynaktan kaplama yapılması mümkün kılınmaktadır. Bazı durumlarda altlık numune üzerinde üretilen kaplamaların bileşimleri katot malzemesininkinden farklı olabilmektedir ancak böyle durumlarda altlık gerilimi uygulanarak belirli bir düzeltme işlemi gerçekleştirilebilmektedir.[35,36]

2.3.4 Sol-Jel Yöntemi

Sol-jel yöntemi seramik ve cam malzemeler elde etmek için oldukça kullanışlı ve kolay bir yöntemdir. Genel olarak sol-jel sürecinde sistem sıvı fazdan (sol) katı faza (jel) geçiş yapar. Bu yöntemle oldukça saf ve küresel biçimli tozlar, ince film kaplamalar, seramik fiberler, mikro gözenekli inorganik zarlar, aşırı gözenekli aerogel malzemeler gibi seramik ve cam malzemeler üretmek mümkündür. “Sol” için başlangıç malzemeleri inorganik metal tuzları ya da metal inorganik bileşenlerdir. Bir sol-jel sürecinde genellikle ana malzeme, çözücü içinde çözünüp bir seri hidroliz ve polimerizasyon tepkimeleri ile koloidal bir yapı olan “sol”e dönüşür. Koloidal yapılar heterojen ile homojen yapılar arasındadır. Çözülen tanecikler çok küçük tanecikler olmasa da çökme meydana gelmez ve çözücünden ayrılmazlar. “Sol” üzerinde devam

eden süreçler sonunda farklı formlarda seramik malzemeler üretilebilir. İnce filmler ise bir alt tabaka üzerine "sol" ün döndürme, püskürtme, daldırma kaplama yöntemleri ile kaplanmasıyla üretilir. Şekil 10'da görüldüğü üzere "sol" bu alt tabaka üzerine kaplandığında ıslak jel (xerojel) haline dönüşür ve daha sonra sıcaklık uygulanması ve kurutma ile yoğun jel haline geçerek ince film haline gelir.[37]

Sol-jel yönteminde saf bir kaplama elde edilir ve elde edilen filmlerin kalınlığı yüzeyin her yerinde aynıdır. Bu yöntemde kullanılan alet ve malzemeler çok basittir ve bu yöntemin birçok avantajı vardır. Yüzey geometrisine bakmadan her türlü geometrik şekle sahip malzemeler üzerine bu yöntemle kaplama yapılabilir. Enerji tasarrufu sağlar, hazırlanan ortamla etkileşimde bulunmaz. Ancak bu avantajlarının yanında bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Bunlardan bazıları; malzemenin maliyeti fazlalığı, kaplama sırasında malzeme kaybının fazla olması ve kullanılan kimyasalların sağlığa zararlı olabilmesi.[37]



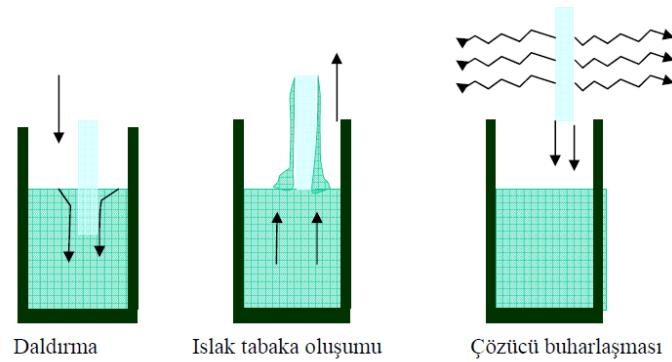
Şekil 10: Sol-jel işlemi

(<http://www.chemat.com/chemattechnology>)

Sol-Jel Daldırma Yöntemi:

Bu yöntem, Şekil 11'de görüldüğü üzere atmosferik durumlarda ve kontrol altındaki sıcaklıklarda bir alt tabakanın belirlenmiş bir hızda hazırlanan çözeltinin içine daldırılıp geri çekilmesiyle kaplama yapılan bir yöntemdir. İyi bir kaplama için daldırma sırasında alt tabakanın sarsıntısız ve oldukça düzgün hareketi sağlanmalıdır. İnce ve düzgün kaplama akıcı bir yüzeye, alt tabakanın minimum titreşimine ve doğru hız

kontrolü gibi faktörlere bağlıdır. Kaplama kalınlığı ise çekiş hızı, katının kalınlığı ve sıvının akışkanlığına bağlı olarak değişir. Alkol gibi çözücülerle yapılan kaplamalarda, süzülme safhasına gerek duyulmaz. Akışkanlar mekaniği gereği, hareket halindeki taşıyıcı, "sol" e daldırıldığı an kaplama alanı üzerinde "sol" ihtiva eden bir sınır tabaka oluşur. Kaplama ve süzülme aşamasında bahsedilen sınır tabaka, iç ve dış tabaka olmak üzere ikiye ayrılır. İç tabaka taşıyıcı ile birlikte hareket ederken dış tabaka ters yöne doğru hareket ederek sol'e geri döner. Filmin kalınlığı ise aşağı ve yukarı hareket eden tabakaları birbirinden ayıran ana akıntının şiddetine bağlıdır. Film oluşumu yönlerinden başlıca kuvvetler; yukarı hareket eden taşıyıcının sıvı ile oluşturduğu sürtünme kuvveti, taşıyıcıya tutunmaya çalışan solun yüzey gerilimi, yerçekimi kuvveti, kaplama alanına ulaşan sol'un eylemsizlik momenti ve ayırıcı ya da birleştirici basınç olarak sıralanabilir.[38]



Şekil 11: Sol-jel daldırma yöntemi

(Hasançebi Ö. Sol-gel yöntemiyle hazırlanan bakır oksit ince filmlerin elektriksel, yapısal ve optiksel özelliklerinin incelenmesi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2006)

2.4. Mikro Ark Oksidasyon Yöntemi (MAO)

Anodik oksitlenme prensibine dayanan Mikro Ark Oksidasyon (MAO) yöntemi son yıllarda yeni bir yüzey kaplama işlemi olarak çok yaygın bir şekilde araştırma, uygulama ve kullanım alanı bulmuştur.[39,44,50]

Özellikle Mg, Ti, Al gibi malzemeler ve bunların alaşımlarının yüzeylerinde MAO işlemi ile kaplama oluşturulmasına imkan tanınmaktadır. Bu yöntemde kaplanmak istenen malzeme bir elektrolit içerisine daldırılarak alaşımların plazma kimyası ve elektrokimyasal reaksiyonların sinerjistik etkisi ile oluşan plazma boşalmaları sayesinde

malzeme yüzeyinin kalın, sert, korozyon ve aşınmaya karşı dirençli bir tabaka ile kaplanması sağlanır. MAO prosesinin diğer bir avantajı ise malzemenin yüzey geometrisine bakılmaksızın karmaşık yüzey geometrisine sahip parçaların bile tüm yüzeylerinin aynı kalınlık ve özelliklere sahip sert, aşınma ve korozyona dirençli filmler ile kaplanmasına imkan tanınmasıdır.[39,40]

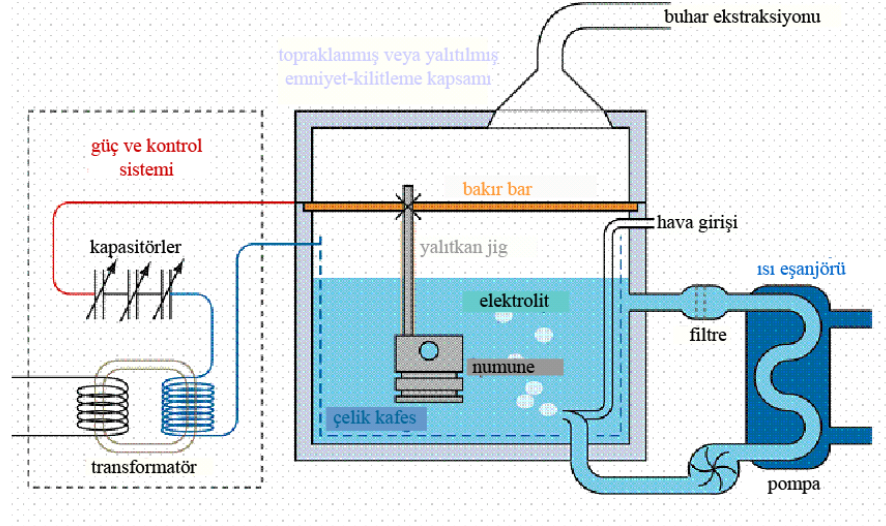
MAO ile kaplama prosesinde elde edilen kaplamaların kalınlığı, sertliği, aşınma ve korozyon direnci gibi özellikleri; elektrolit sıcaklığı, elektrolit bileşimi, kaplama süresi gibi faktörlere bağlıdır. Literatürde yapılan bir çok araştırmanın sonucuna göre bu değişkenlerin yanında, altlık malzemenin türü ve kimyasal içeriğinin çok daha önemli bir parametre olduğu görülmektedir.[41,42,43,44]

Mikro ark oksidasyon metodu her tür alüminyum alaşım ve bileşenleri başta olmak üzere titanyum malzemelerin de üzerindeki koruyucu kaplamaların kullanım ömürlerini defalarca artırmak amacıyla kullanılır. MAO ile elde edilen seramik oksit kaplamalar aynı derecede kusursuz ve mükemmel özelliklere sahip olur. Basit şekilde anlatılırsa; MAO için alüminyum veya titanyum numune daha önceden hazırlanmış alkali elektrolitik solüsyona daldırılır. Alkali elektrotlar anot filmin özelliklerini oluşturur ve yüksek güç doğru akım kontrollü şekilde uygulanmış olur. Alüminyum veya titanyum malzeme yüzeyinde, mikro arklama suretiyle yüksek voltaj ve akım sayesinde yoğun plazma oluşturulur ve oluşan bu yoğun plazma Al veya Ti modeli oksitler. Oksit film alt yüzeyin oksitlenmesi ile oluşur ve böylece MAO işlemi ile kalın kaplamalar üretilmiş olur. Diğer kaplama yöntemleriyle parça iç yüzeylerinde eşit ve düzenli bir kaplama oluşmuyorken MAO yöntemiyle iç yüzeylerde daha uzun ömürlü kaplamalar elde edilebilir.[45,46,47]

Mikro ark oksidasyon işlemi; güç kaynağı, elektrolit banyosu, anot, katot ve soğutma sisteminden oluşan elektrolitik bir hücre kullanılarak gerçekleştirilen ve anodik oksidasyona benzeyen elektrolitik esaslı bir yüzey işlemidir. Genellikle, bazik karakterli elektrolitlerin kullanıldığı işlemde, güç kaynağının anot kısmına (pozitif kutup) oksitlenecek malzeme, katot kısmına (negatif kutup) ise kullanılacak malzeme (genellikle paslanmaz çelik) bağlanır. Sistemde anot ile katot arasına voltaj ya da akım

uygulanması sonucu numune yüzeyinde oksit oluşumu başlar.[48] MAO işlemin başlangıcında, numune yüzeyi anodik oksidasyonda olduğu gibi oksitlenmeye başlarken, uygulanan voltaj bozunum voltajı olarak adlandırılan kritik değeri geçtiğinde malzeme yüzeyinde ark oluşumu ile birlikte mikro ark oksidasyon süreci de başlamış olur.[49]

Proseste kullanılan sistem Şekil 12'de gösterilmektedir.



Şekil 12: MAO yönteminde kullanılan donanım

(Seyfioğlu A. Plazma Elektrolitik Oksidasyon Yöntemi İle Malzemelerin Yüzeylerinin Sertleştirilmesi)

MAO işleminde sulu çözeltinin homojenliğini sağlamak için karıştırıcı kullanılmaktadır. MAO sürecinde metal numune yüzeyinde plazma oluşumu gerçekleştiğinden sulu çözeltideki sıcaklık artışlarını azaltmak için çift cidarlı tank hedef içerisinden soğutma suyu dolaştırılarak sistemin daima optimum sıcaklıkta çalışması sağlanır.[50]

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1 Araştırmanın Tipi

Araştırma implant malzeme olarak kullanılan 316L paslanmaz çeliğin biyouyumluluk özelliklerinin geliştirilmesi üzerinedir. Araştırma tamamen deneysel olup üç farklı ince film kaplama tekniği denenmiştir ve ileriki aşamalarda da hücre kültürü deneyleri yapılması planlanmaktadır.

3.2 Araştırmanın Yeri ve Zamanı

Araştırmada ince film kaplama tekniklerinden Plazma püskürtme yöntemi İzmir Çiğli A.O.S.B.'de DEKA firmasında, Katodik Ark Biriktirme yöntemi İstanbul Teknik Üniversitesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde, Sol-jel ve Mikro Ark Oksidasyon metodu Dokuz Eylül Üniversitesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde, numune hazırlama işlemleri için Dokuz Eylül Sağlık Bilimleri Enstitüsü Biyomekanik Anabilim Dalı Biyomekanik Laboratuvarı ile Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Numune Hazırlama Laboratuvarı kullanılmıştır. Ayrıca numune hazırlama ve kumlatma işlemleri için sanayiden çeşitli firmalardan destek alınmıştır. Tez çalışmaları 10.04.2013 tarihinde başlamış olup 15.04.2015 tarihinde tamamlanmıştır.

3.3 Araştırmanın Evreni ve Örneklemi/Çalışma Grupları

Araştırma, özellikle ortopedi alanında kullanılan 316L paslanmaz çelik implant malzemelerin yüzeylerinin biyouyumluluk açısından geliştirilmesine yöneliktir. Çalışma grubu olarak 3 farklı kaplama yöntemi (plazma püskürtme, sol-jel ve katodik ark fiziksel buhar biriktirme) ve 2 farklı (silindir ve plaka) numune grubu kullanılmıştır.

3.4 Çalışma Materyali

İnsan vücudunda kullanılacak olan metal ve metal alaşımlarının biyouyumluluğunun ve mekanik özelliklerinin iyi olması tercih edilir. Bu sebeple, bu çalışmada 316L paslanmaz çelik numuneler kullanılmıştır. Kaplama işlemlerinde ise TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO_2 kullanılmıştır. Araştırma, BAP projesi kapsamında desteklenmiş

olup kullanılan tüm malzemeler ve numune kaplama işlemleri projeden temin edilmiştir. Deneylerde kullanılan 316 L paslanmaz çelik çubuk boru ve saç plaka, Mikro Ark Oksidasyon işlemi için kullanılan çözelti hazırlama kimyasalları BAP projesi kapsamında 10.04.2013-11.08.2014 tarihleri arasında alınmıştır.

3.5 Araştırmanın Değişkenleri

Araştırmadaki değişkenler; 316L paslanmaz çeliğini ince film kaplamadaki farklı yöntemler ve kaplama işlemlerinde kullanılan farklı elementlerdir. Kaplama işlemlerinde TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO_2 kullanılmıştır.

3.6 Veri Toplama Araçları

3.6.1 Numune Hazırlama İşlemi

Araştırma boyunca iki farklı şekil ve boyutlarda numune kullanılmıştır. İlk numune 10 mm yüksekliğinde 16 mm çapında silindir şeklinde 316 L paslanmaz çeliktir. Bu numune ile titanyum kaplama işlemi sonrasında mikro ark oksidasyon çalışmalarında başarılı sonuçlar elde edilememesinden dolayı kullanılan numunenin şekli ve boyutları değiştirilmiştir. İkinci olarak kullanılan numune 1.5 mm kalınlığında 50 mm x 20 mm boyutlarında plaka şeklinde 316 L paslanmaz çeliktir.

Her iki farklı numunelerin zımparalama ve parlatma işlemleri Metkon marka Forcipol 1V model cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Numuneler 200mm tane boyutlu SiC zımpara kağıdı ile başlanıp sırasıyla 400-800 ve 1200 SiC grit ile yaklaşık 15 dakika boyunca zımparalanmıştır.

Zımparalanmış 316 L paslanmaz çelik numuneler; organik maddeler, yağ, aşındırıcı partikül artıklarından arındırılmak amacıyla asetonda, oda sıcaklığında, 15 dakika boyunca ultrasonik banyoda temizlenmiştir. Daha sonra, bu numuneler tekrar %10'luk ultrasonik banyo deterjanı kullanılarak 40°C'de 5 dakika ultrasonik banyo ile temizlenmiştir. Numuneler saf su ile yıkandıktan sonra izopropil alkol ile 2 dakika daha ultrasonik banyoda yıkanarak kurutma aleti ile kurutulmuştur. Kumlama, dağlama ve

TiO₂ kaplama işlemleri yapılacak zımparalanmış paslanmaz çelik numuneler oksitlenme ve nemden korunmaları amacıyla bu işlemler yapıldıktan sonra desikatörde muhafaza edilmiştir. [51]

3.6.2 Plazma Püskürtme Yöntemi ile Kaplama İşlemi

Bu metot kapsamında titanyum kaplama amacıyla hazırlanan numuneler 10 mm yüksekliğinde ve 16 mm çapında toplam 3 adet 316 L paslanmaz çelik olup plazma püskürtme ile kaplama işleminden sonra yüzeylerinde mikro ark oksidasyon yüzey modifikasyon yönteminin uygulanması amaçlanmıştır.

Kaplama işlemleri İzmir Çiğli’de bulunan DEKA firmasının plazma sprej sistemleri kullanılarak yapılmıştır. Sistem bir gaz besleme ünitesi, toz besleme ünitesi ve plazma sprej tabancasından oluşmaktadır. Kaplama işlemi numunelerin sadece ön yüzeylerine uygulanmıştır, numunelerin kaplanması istenmeyen kısımları ısıya dayanıklı bir bant ile izole edilmiş ve basınçlı hava ile soğutma işlemi uygulanmıştır.

Üç numunenin;

Bir tanesi % 13 TiO₂ , % 87 Al₂O₃

Bir tanesi % 40 TiO₂ , % 60 Al₂O₃

Bir tanesi % 76 ZrO₂, % 22 MgO₂ karışımları ile kaplanmıştır.



Şekil 13: Plazma püskürtme ve MAO yöntemiyle kaplanmış numuneler

3.6.3 Sol-jel Yöntemiyle Kaplama İşlemi

Bu metot kapsamında titanyum kaplama amacıyla hazırlanan numuneler 10 mm yüksekliğinde ve 16 mm çapında toplam 7 adet 316 L paslanmaz çelik olup sol-jel yöntemi ile kaplama işleminden sonra yüzeylerinde mikro ark oksidasyon yüzey modifikasyon yönteminin uygulanması amaçlanmıştır.

Kaplama işlemleri Dokuz Eylül Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'ndeki imkanlardan yararlanılarak yapılmıştır. Numunelerin bütün yüzeyi sol-jel daldırma yöntemiyle kaplanmıştır. Numuneler sol-jel çözeltisine beşer kere daldırıldıktan sonra yaklaşık 2 saat bekletilerek numunenin üzerindeki fazlalığın süzülmesi ve homojen bir dağılım elde edilmesi sağlanmıştır. Bu süre sonunda 500°C'de 1 saat tavlanaarak beş katlı SiTiZr, TiZr, SiTi, SiZr, Ti, Zr ve üç kat Ti iki kat Zr olmak üzere TiZr ile kaplı ince filmler elde edilmesi amaçlanmıştır.[37,53]



Şekil 14: Sol-jel yöntemiyle kaplanmış numuneler



Şekil 15: Sol-jel ve MAO yöntemiyle kaplanmış numuneler

3.6.4 Katodik Ark Fiziksel Buhar Biriktirme (CAPVD) Yöntemi ile Kaplama İşlemi

Bu metot kapsamında titanyum kaplama amacıyla iki farklı numune hazırlanmıştır. Birincisi 10 mm yüksekliğinde ve 16 mm çapında toplam 5 adet silindir şeklinde 316 L paslanmaz çeliktir. İkincisi ise 1.5 mm kalınlığında 50 mm x 20 mm boyutlarında, 10 tanesi kumlanmış ve 10 tanesi kumlanmamış olmak üzere toplam 20 adet plaka şeklinde 316 L paslanmaz çeliktir. Numunelerin kumlama işlemi İzmir’de Tıpmec firmasında 9 bar basınç altında püskürtme tabancası kullanılarak 350-500 mikron arasında tane iriliğine sahip Al_2O_3 ile yapılmıştır. Katodik Ark Fiziksel Buhar Biriktirme yöntemi ile kaplanmış 20 adet plaka şeklindeki numunelerin 6 tanesinin (3 kumlu, 3 kumsuz) yüzeylerinde mikro ark oksidasyon yüzey modifikasyon yönteminin uygulaması yapılmıştır. Diğer numuneler farklı testlerde kullanılmak üzere saklanmıştır.



Şekil 16: CAPVD kaplama yönteminde kullanılan silindir ve plaka şeklindeki numuneler

Numunelerin katodik ark fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile kaplama işlemi İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’nde yapılmıştır. İlk denemede numuneler 5 mikron kalınlığında ince bir tabaka ile kaplanmıştır.[52] Fakat bu numunelerde mikro ark oksidasyon işlemi yapılırken başarısız sonuçlar elde edildiği için diğer numuneler 10-15-20 mikron gibi üç farklı tabaka ile kaplanıp mikro ark oksidasyon yöntemiyle yüzey modifikasyonu denenmiştir.

Bu yöntemde buharlaştırılacak malzeme (katot) ve vakum çemberinin duvarları arasında 20V-300V arasında düşük voltaj ve 100A-200A arasında yüksek akım özelliğine sahip potansiyel uygulanmaktadır. Başlangıçta, tetikleme ile kısa devre yapılarak, anot ile katot arasında akım geçişi oluşturulur ve katot yüzeyindeki çok küçük alanlarda sıcaklığı 2500°C'ye kadar çıkan ark izi oluşturulur. Bununla beraber, katotun önünde oluşturulan yüksek elektron akışı ile buharlaşan atomların iyonizasyonu sağlanmaktadır. Buharlaştırma işlemi sırasında, kaplama malzemesinin (katot) iyi soğutulmadığı durumlarda, film kalitesini bozan ve droplet adı verilen büyük sıvı kütlelerinin yüzeyden kopması söz konusu olmaktadır.[32]



Şekil 17: CAPVD ile kaplanmamış kumlu ve kumsuz numuneler



Şekil 18: CAPVD ile kaplanmış kumlu ve kumsuz numuneler

3.6.5 Mikro Ark Oksidasyon İşlemi

Plazma Püskürtme, Sol-Jel ve Katodik Ark Fiziksel Buhar Biriktirme yöntemleriyle yüzeylerinde yaklaşık 10, 15 ve 20 mikron titanyum kaplama oluşturulan 316 L paslanmaz çelik malzemelerin kaplama işlemlerinden sonra yüzeylerinde mikro ark oksidasyon yüzey modifikasyon yönteminin uygulaması yapılmıştır. MAO çalışmaları Dokuz Eylül Üniversitesi Malzeme ve Metalurji Mühendisliği Bölümü'nde yapılmıştır.

Üç farklı metotla kaplanan numunelerin yüzeyleri MAO işlemi için ultrasonik banyoda 5 dakika süre ile temizlenip kurutulmuştur.

MAO işleminde kullanmak üzere kalsiyum asetat ve kalsiyum gliserofosfat içeren 1 litre çözelti hazırlanmıştır. 1 litre çözelti hazırlamak için 8,92 gram (0,0564 mol/L) kalsiyum asetat ve 1,429 gram (0,0068 mol/L) kalsiyum gliserofosfat kullanılmıştır.



Şekil 19: Numunelerin temizlendiği ultrasonik banyo

Hazırlanan her 1 litre çözelti 3 adet numune için kullanılmıştır. Plazma püskürtme ve sol-jel ile kaplanan numunelere uygulanan MAO işleminde yukarıda bahsedilen çözelti kullanılmıştır. Fakat MAO işleminden olumlu sonuçlar alınamadığı için bir süre sonra solüsyon hazırlamada Huan Z. ve ark.[52]'nın kullandığı 0,04 mol/L tri-sodyum fosfat kullanılmıştır.

Numuneler, MAO işlemi için bakır kabloya lehimlendikten sonra iletkenlikleri kontrol edilmiştir. Deney düzeneği hazırlandıktan sonra numuneler tek tek MAO yapılmak üzere daha önce hazırlanmış olan çözeltiye daldırılıp düzeneğin kapağı kapatılmıştır.



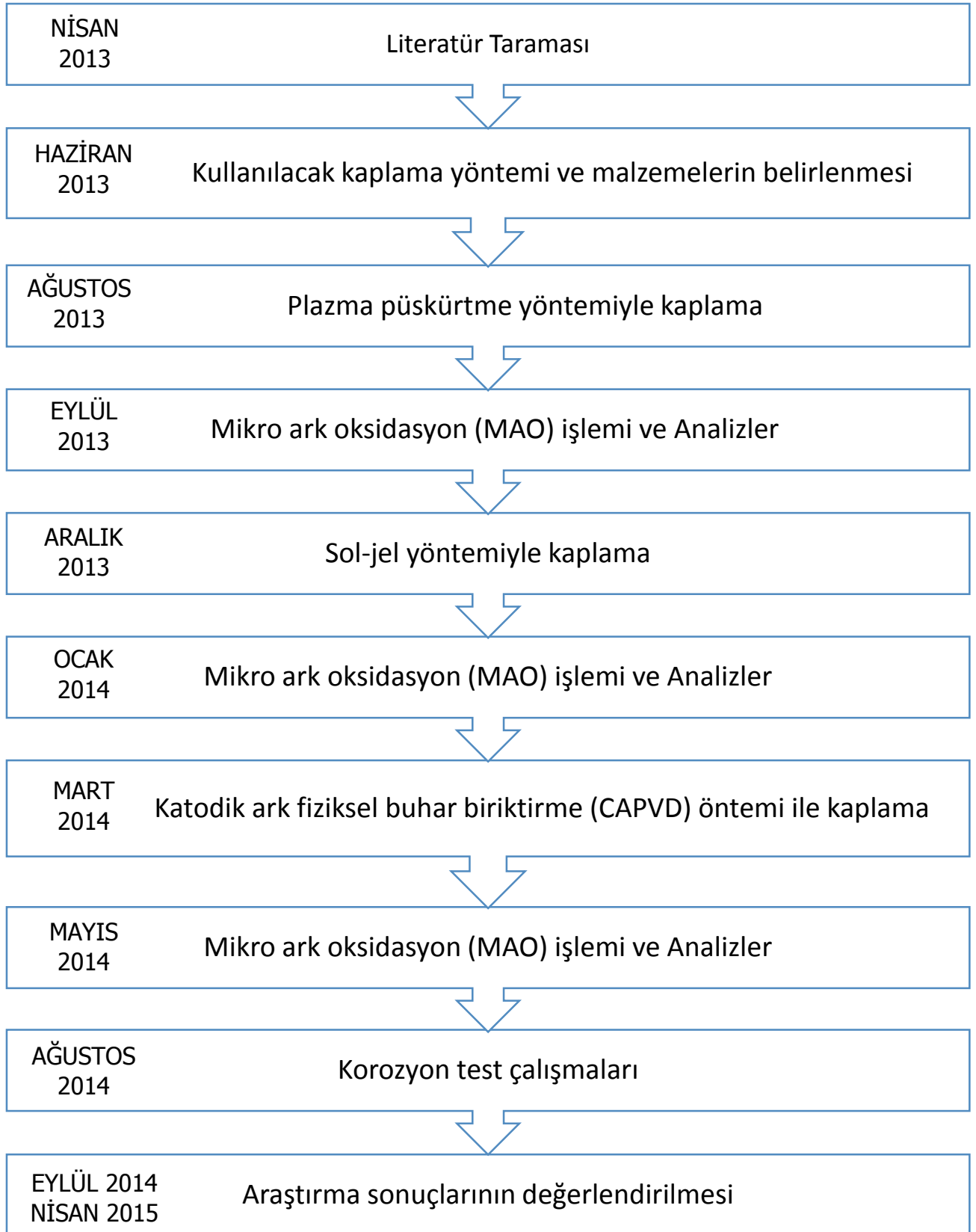
Şekil 20: MAO işleminin yapıldığı deney düzeneği

Huan Z. ve ark. [52] çalışmalarında MAO yönteminde devreden 5A/dm² akım geçecek şekilde düzenek kurmuşlardır. Kullandığımız numunelerin yüzey alanının 20cm² olduğu hesaplanırsa kurduğumuz devreden 1-1.5 Amper akım geçecek şekilde sisteme giriş yaptık. Sistemden geçecek akımı ayarladıktan sonra her bir numune için MAO işlemi yaklaşık 5 dakika sürmüş olup oksidasyon süreci boyunca voltaj değerleri kaydedilmiştir. MAO işlemi bittikten sonra numunelerin yüzeyleri temizlenip yüzey analizleri (SEM,EDS, Optik incelemeler) için hazır duruma getirilmiştir.



şekil 21: MAO Yöntemi

3.7 Araştırma Planı ve Takvim



3.8 Verilerin Değerlendirilmesi

Çalışma için herhangi bir istatistiksel analiz yapılmamıştır.

3.9 Araştırmanın Sınırlılıkları

Çalışmada 316L paslanmaz çelik yüzeyi tamamen yalıtkan TiO₂ ince film tabaka ile kaplanamamıştır. Bu sebeple numune yüzeylerine MAO işlemi uygulanamamıştır. Üç farklı kaplama tekniği ve iki farklı numune çeşidi kullanılmasına rağmen istenilen kaplama elde edilememiştir. Çalışmanın devamı için farklı ince film kaplama teknikleri kullanılabilir.

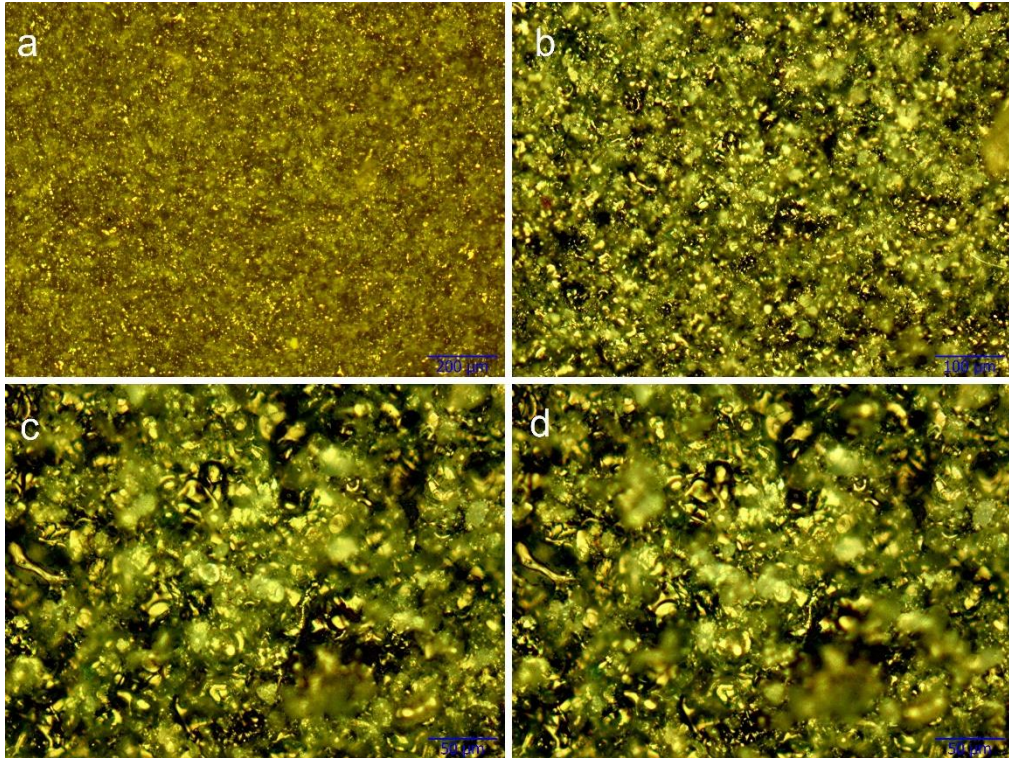
3.10 Etik Kurul Onayı

Çalışmanın etik kurul onayı, Dokuz Eylül Üniversitesi Girişimsel Olmayan Araştırmalar Etik Kurulu'ndan 28.03.2013 tarih ve 962-GOA protokol numarası ile "316L İmplant Malzeme Yüzeyinin Mikro Ark (MAO) ve Plazma Püskürtme Yöntemleri Kullanarak Seramik Filmlerle Modifikasyonu ve Yüzey Filmlerinin Karakterizasyonu " başlığıyla alınmış olup daha sonra tez başlığı "316L İmplant Malzeme Yüzeyinin Biyouyumluluk Özelliklerinin Geliştirilmesi " olarak değiştirilmiştir.

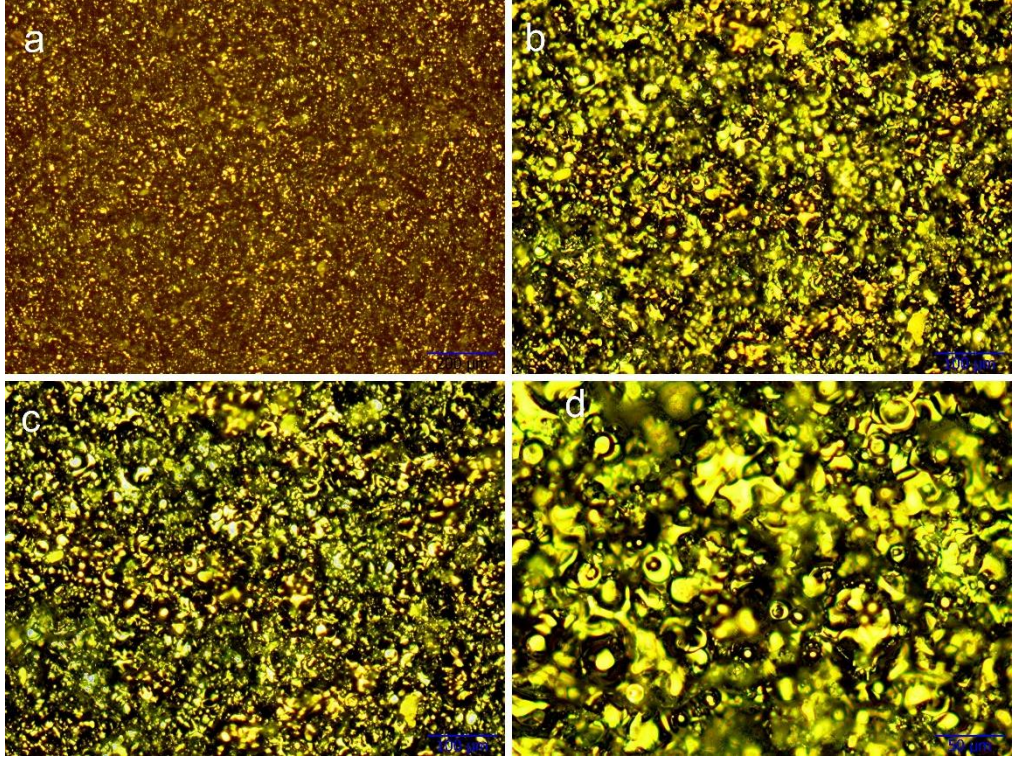
4. BULGULAR

Araştırmamızda ince film kaplama teknikleri kullanılarak kaplanmış 316 L paslanmaz çelik numunelerin yüzeyleri mikro ark oksidasyon (MAO) işleminden önce ve sonra olmak üzere SEM, XRD, EDS ve optik mikroskop ile incelenmiştir. Plazma püskürtme ile yapılan kaplama ve ardından yapılan MAO yüzey modifikasyonundan sonra yapılan çalışma optik mikroskop, Sol-jel metoduyla yapılan kaplama ve ardından yapılan MAO yüzey modifikasyonundan sonra yapılan çalışma SEM ve EDS, Katodik Ark Fiziksel Buhar Biriktirme ile kaplama yöntemi ve sonrasında yapılan MAO yüzey modifikasyonu işleminden sonra yapılan çalışmalarda SEM, XRD, EDS ve optik mikroskop ile yüzey analizleri yapılmıştır. Katodik Ark Fiziksel Buhar Biriktirme yönteminin ikinci denemesinde 10, 15 ve 20 μm kalınlık ile kaplanmış kumlu ve kumsuz numunelerin yüzey profilleri çıkarılmıştır.

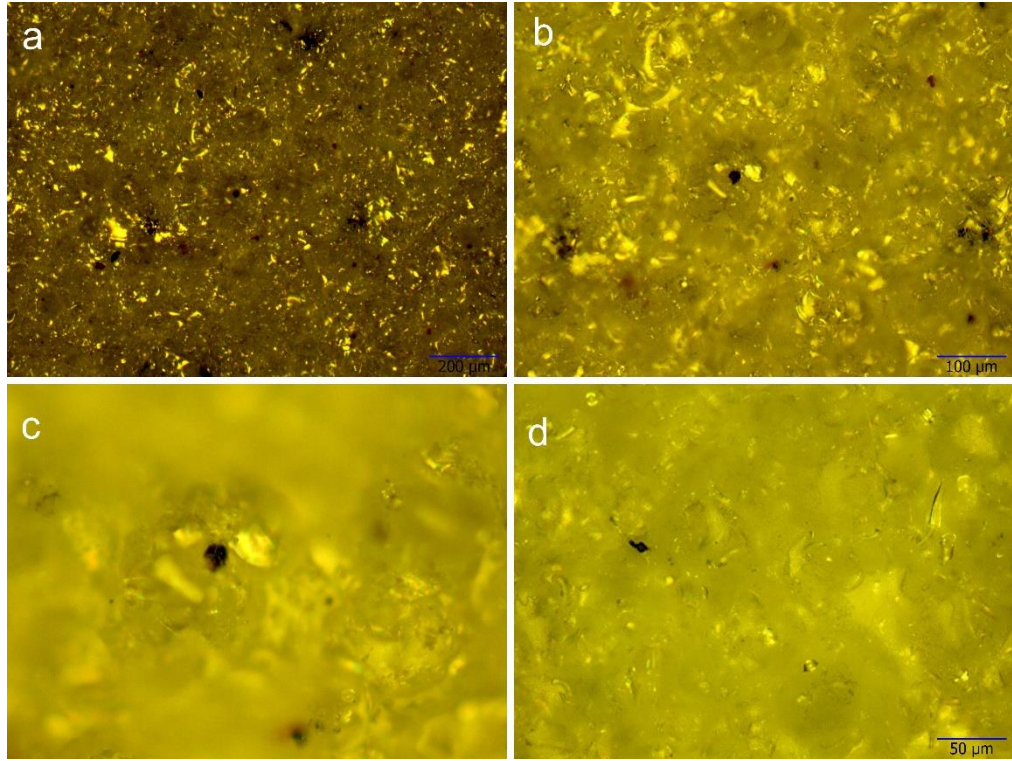
4.1 Plazma Püskürtme ve MAO ile Kaplanmış 316L Paslanmaz Çelik Yüzeylerine Ait Bulgular



Şekil 22: % 13 TiO_2 , % 87 Al_2O_3 kaplamanın (a) x50; (b) x100; (c) x200; (d) x200 büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri



Şekil 23: % 40 TiO_2 , % 60 Al_2O_3 kaplamanın (a) x50; (b) x100; (c) x100; (d) x200 büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri

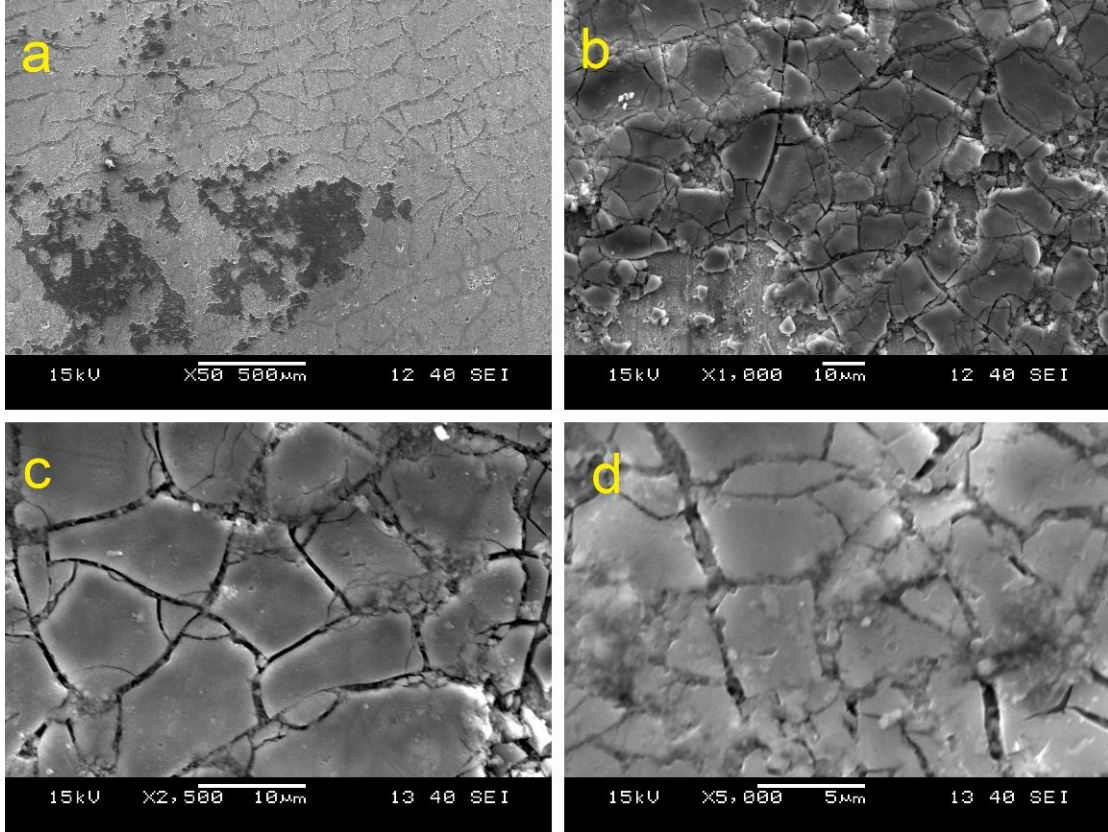


Şekil 24: % 76 ZrO_2 , % 22 MgO_2 kaplamanın (a) x50; (b) x100; (c) x200; (d) x200 büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri

4.2 Sol-jel Yöntemi ve MAO ile Kaplanmış 316 L Paslanmaz Çelik Yüzeylerine Ait Bulgular

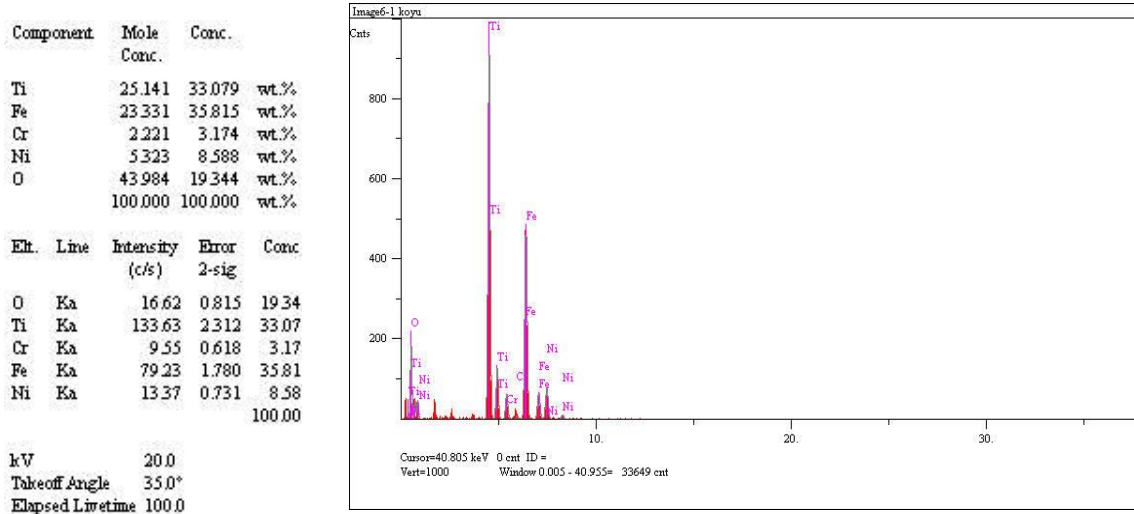
4.2.1 Yalnız Ti ile Kaplı Numuneye Ait Bulgular

SEM Görüntüleri:



Şekil 25: Paslanmaz çelik üzerine Sol-jel ve MAO yöntemiyle Ti kaplamanın (a) x50; (b) x1000; (c) x2500; (d) x5000 büyütmedeki SEM görüntüleri

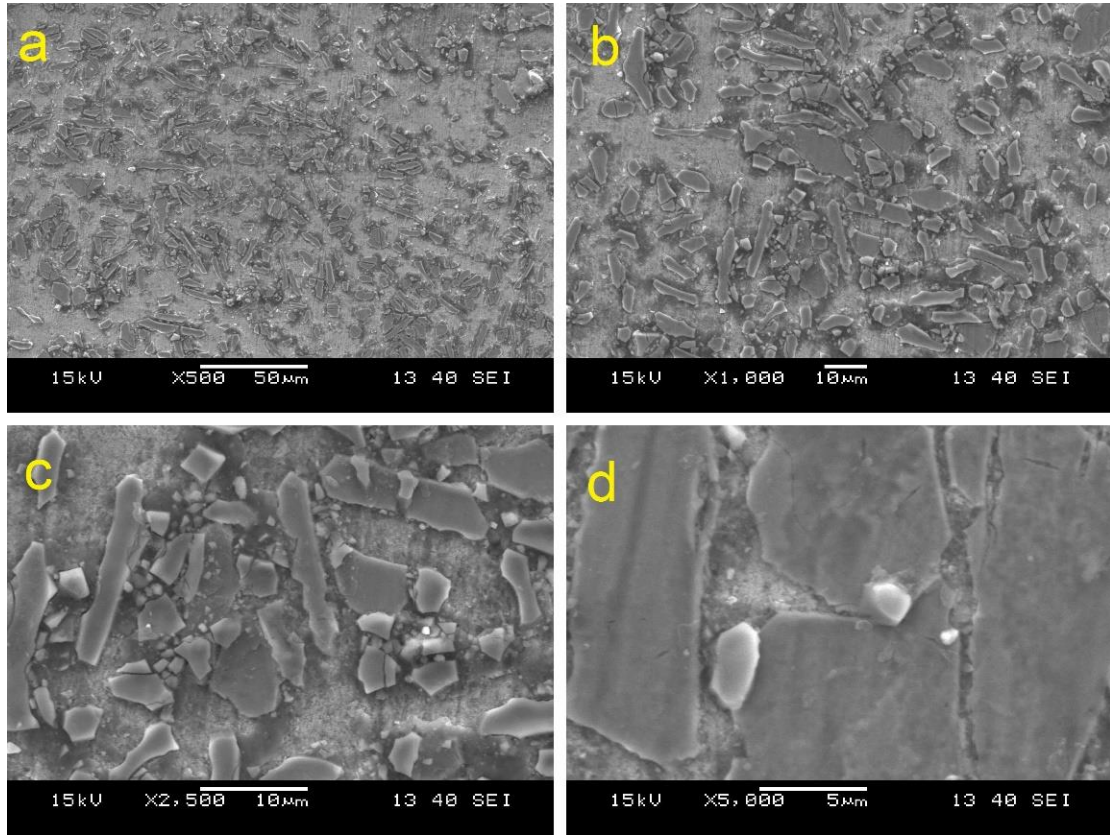
EDS analizi:



Şekil 26: Sol-jel yöntemiyle yalnız Ti kaplı numuneye ait EDS analiz sonuçları

4.2.2 Yalnız Zr ile Kaplı Numuneye Ait Bulgular

SEM Görüntüleri:



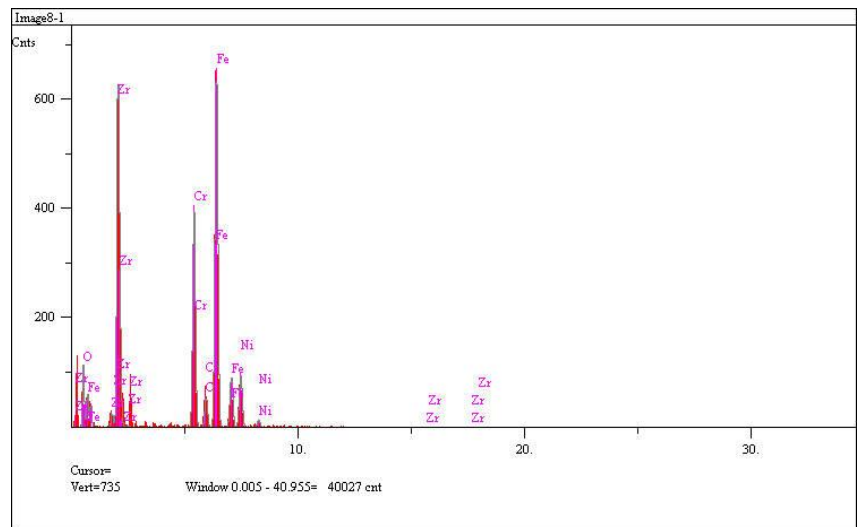
Şekil 27: Paslanmaz çelik üzerine Sol-jel ve MAO yöntemiyle Zr kaplamanın (a) x500; (b) x1000; (c) x2500; (d) x5000 büyütmedeki SEM görüntüleri

EDS Analizi:

Component	Mole Conc.	Conc.	
O	21919	6.542	wt. %
Cr	15270	14.812	wt. %
Fe	36099	37.607	wt. %
Ni	7284	7.976	wt. %
Zr	19428	33.062	wt. %
	100.000	100.000	wt. %
			Total

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc
O	Ka	10.55	0.649	6.542 wt. %
Cr	Ka	60.75	1.559	14.812 wt. %
Fe	Ka	108.91	2.087	37.607 wt. %
Ni	Ka	16.33	0.808	7.976 wt. %
Zr	La	70.02	1.674	33.062 wt. %
				100.000 wt. %

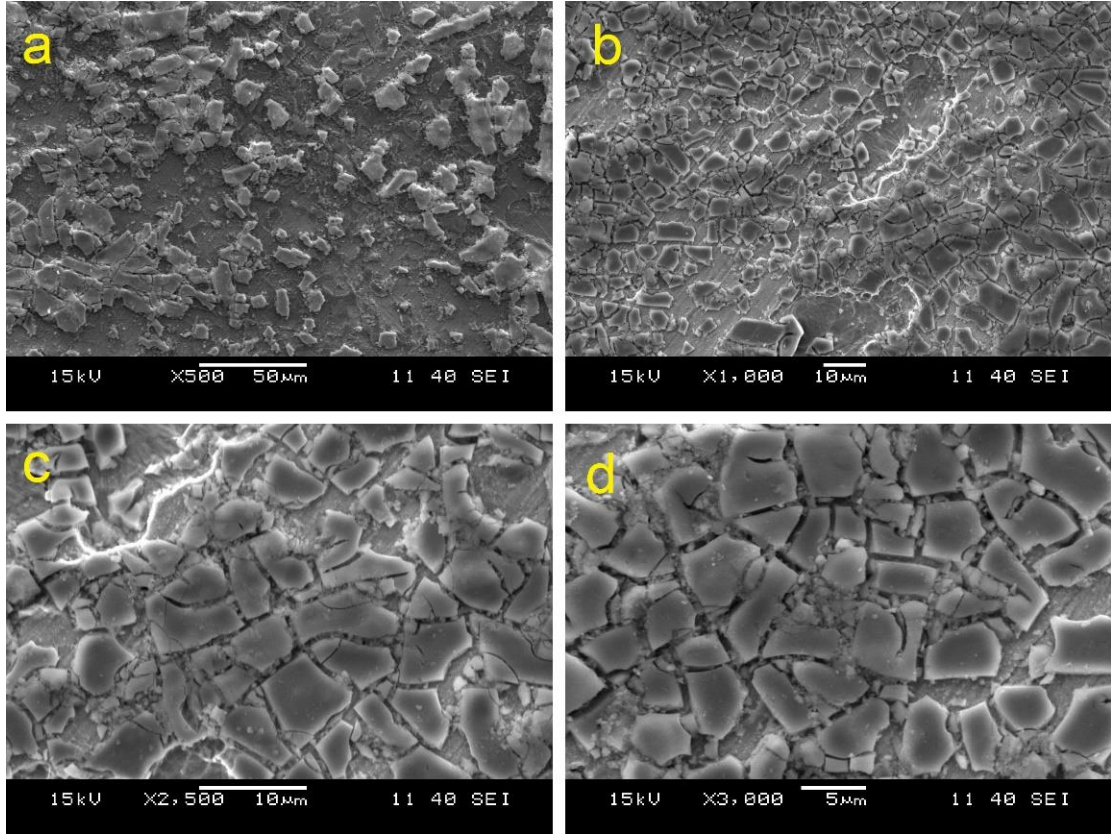
kV 20.0
Takeoff Angle 35.0°
Elapsed Livetime 100.0



Şekil 28: Sol-jel yöntemiyle yalnız Zr kaplı numuneye ait EDS analiz sonuçları

4.2.3 Ti ve Zr ile Kaplı Numuneye Ait Bulgular

SEM Görüntüleri:



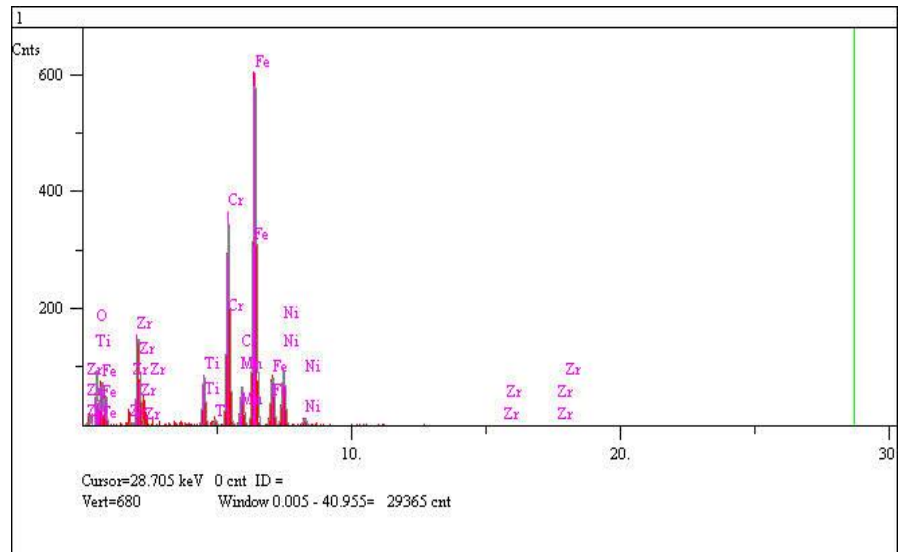
Şekil 29: Paslanmaz çelik üzerine Sol-jel ve MAO yöntemiyle Ti ve Zr kaplamanın (a) x500; (b) x1000; (c) x2500; (d) x3000 büyütmedeki SEM görüntüleri

EDS Analizi:

Component	Mole Conc.	Conc.	
C	10.491	2.741	wt. %
Fe	39.032	47.420	wt. %
Cr	15.024	16.994	wt. %
Mn	1.218	1.456	wt. %
Ni	8.753	11.177	wt. %
O	16.796	5.846	wt. %
Zr	5.642	11.197	wt. %
Ti	3.043	3.169	wt. %
	100.000	100.000	wt. %

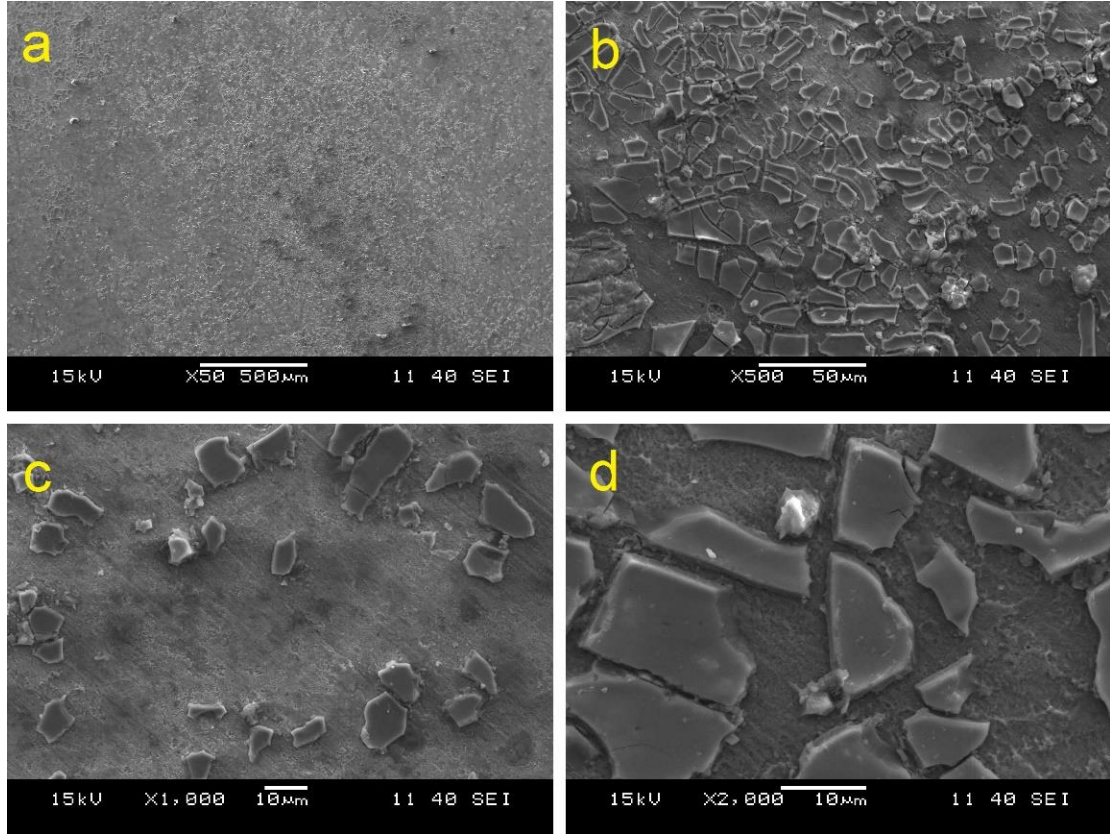
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Con
C	Ka	1.51	0.246	2.7
O	Ka	8.55	0.585	5.8
Ti	Ka	12.20	0.698	3.1
Cr	Ka	53.26	1.460	16.9
Mn	Ka	3.62	0.381	1.4
Fe	Ka	99.94	1.999	47.4
Ni	Ka	16.23	0.806	11.1
Zr	La	16.58	0.814	11.1
				100.0

kV	20.0
Takeoff Angle	35.0°
Elapsed Livetime	100.0



Şekil 30: Sol-jel yöntemiyle Ti ve Zr kaplı numuneye ait EDS analiz sonuçları

4.2.4 Üç kat Ti ve iki kat Zr ile Kaplı Numuneye Ait Bulgular SEM Görüntüleri:



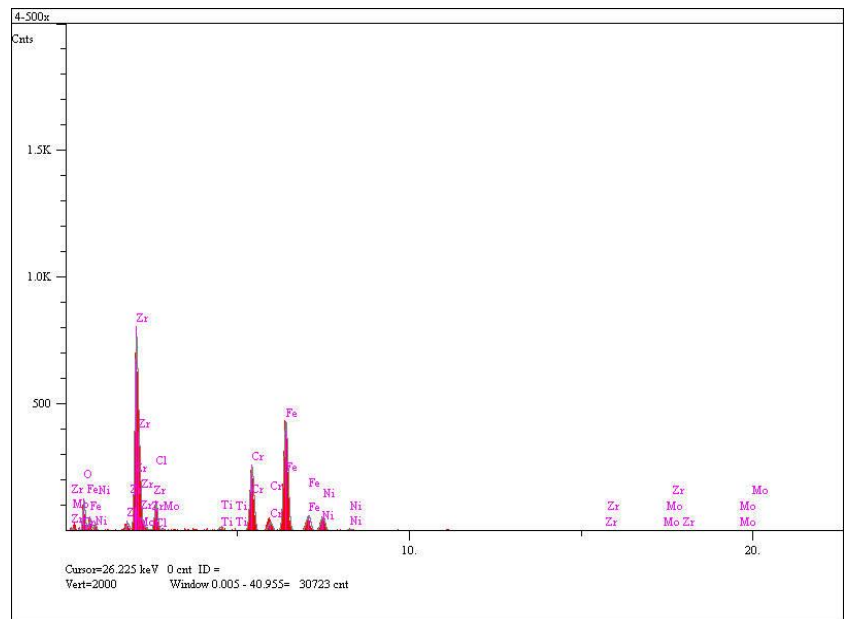
Şekil 31: Paslanmaz çelik üzerine Sol-jel ve MAO yöntemiyle üç kat Ti ve iki kat Zr kaplamanın (a) x50; (b) x500; (c) x1000; (d) x2000 büyütmedeki SEM görüntüleri

EDS Analizi:

Component	Mole Conc.	Conc.	
Fe	36.579	36.410	wt.%
Zr	21.293	34.622	wt.%
Cr	13.982	12.959	wt.%
Ni	7.498	7.844	wt.%
Ti	0.599	0.511	wt.%
O	15.884	4.530	wt.%
Cl	3.709	2.344	wt.%
Mo	0.456	0.781	wt.%
	100.000	100.000	wt.%
			Total

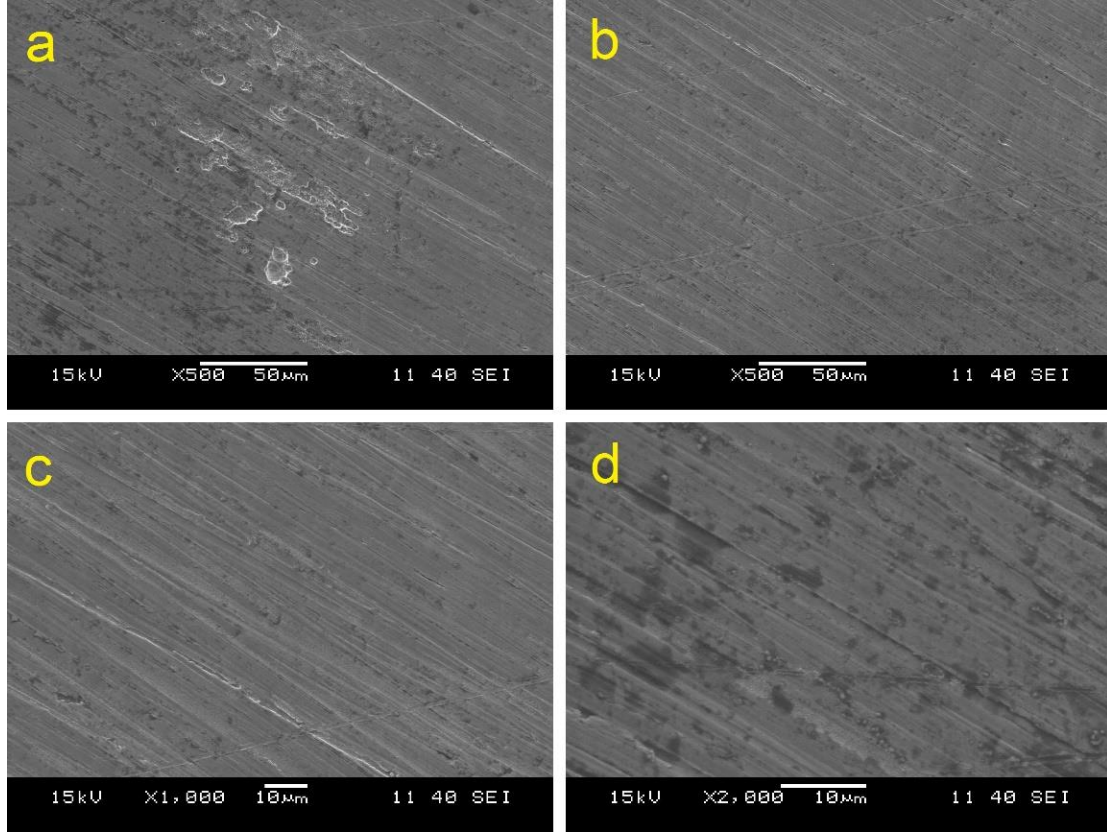
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	
O	Ka	10.31	0.642	4.530	wt.%
Cl	Ka	12.37	0.703	2.344	wt.%
Ti	Ka	1.92	0.277	0.511	wt.%
Cr	Ka	37.11	1.218	12.959	wt.%
Fe	Ka	67.31	1.641	36.410	wt.%
Ni	Ka	9.04	0.601	7.844	wt.%
Zr	La	76.89	1.754	34.622	wt.%
Mo	La	1.57	0.251	0.781	wt.%
				100.000	wt.%
					Tot

kV	15.0
Takeoff Angle	35.0°
Elapsed Livetime	100.0



Şekil 32: Sol-jel yöntemiyle 3 kat Ti ve 2 kat Zr kaplı numuneye ait EDS analiz sonuçları

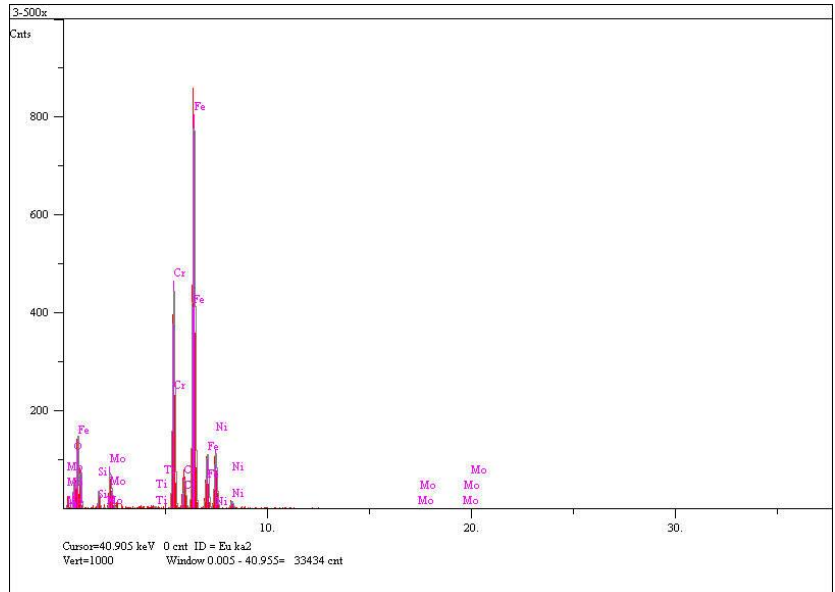
4.2.5 Si ve Ti ile Kaplı Numuneye Ait Bulgular SEM Görüntüleri:



Şekil 33: Paslanmaz çelik üzerine Sol-jel ve MAO yöntemiyle Si ve Ti kaplamanın (a) x500; (b) x500; (c) x1000; (d) x2000 büyütmedeki SEM görüntüleri

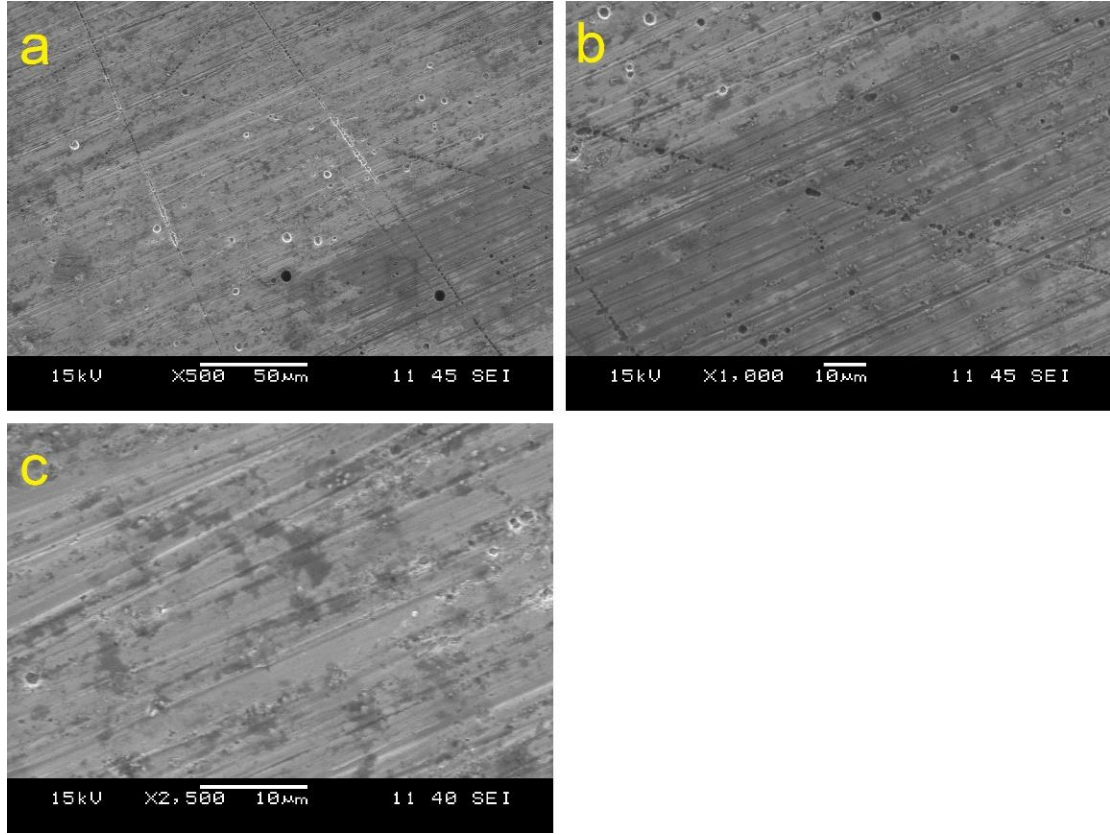
EDS Analizi:

Component	Mole Conc.	Conc.		
Fe	60.629	61.716	wt. %	
Cr	19.345	18.335	wt. %	
Ni	13.922	14.894	wt. %	
Ti	0.172	0.150	wt. %	
O	2.749	0.802	wt. %	
Mo	2.000	3.498	wt. %	
Si	1.184	0.606	wt. %	
	100.000	100.000	wt. %	
			Total	
El.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc.
O	Ka	3.44	0.371	0.802 wt. %
Si	Ka	4.10	0.405	0.606 wt. %
Ti	Ka	0.75	0.173	0.150 wt. %
Cr	Ka	68.50	1.655	18.335 wt. %
Fe	Ka	133.82	2.314	61.716 wt. %
Ni	Ka	19.50	0.883	14.894 wt. %
Mo	La	9.02	0.601	3.498 wt. %
				100.000 wt. %
				Total
kV	15.0			
Takeoff Angle	35.0°			
Elapsed Livetime	100.0			



Şekil 34: Sol-jel yöntemiyle Si ve Ti kaplı numuneye ait EDS analiz sonuçları

4.2.6 Si ve Zr ile Kaplı Numuneye Ait Bulgular SEM Görüntüleri:



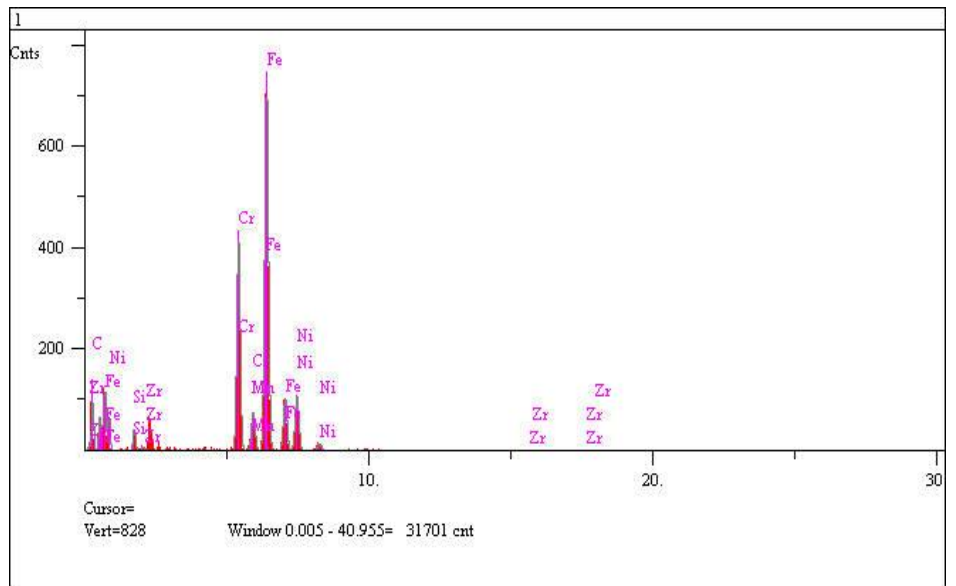
Şekil 35: Paslanmaz çelik üzerine Sol-jel ve MAO yöntemiyle Si ve Zr kaplamanın (a) x500; (b) x1000; (c) x2500 büyütmedeki SEM görüntüleri

EDS Analizi:

Component	Mole Conc.	Conc.
C	39.442	13.466 wt.%
Fe	32.407	51.443 wt.%
Si	1.417	1.131 wt.%
Cr	11.641	17.205 wt.%
Mn	0.862	1.346 wt.%
Ni	6.978	11.641 wt.%
O	7.035	3.199 wt.%
Zr	0.220	0.570 wt.%
	100.000	100.000 wt.%

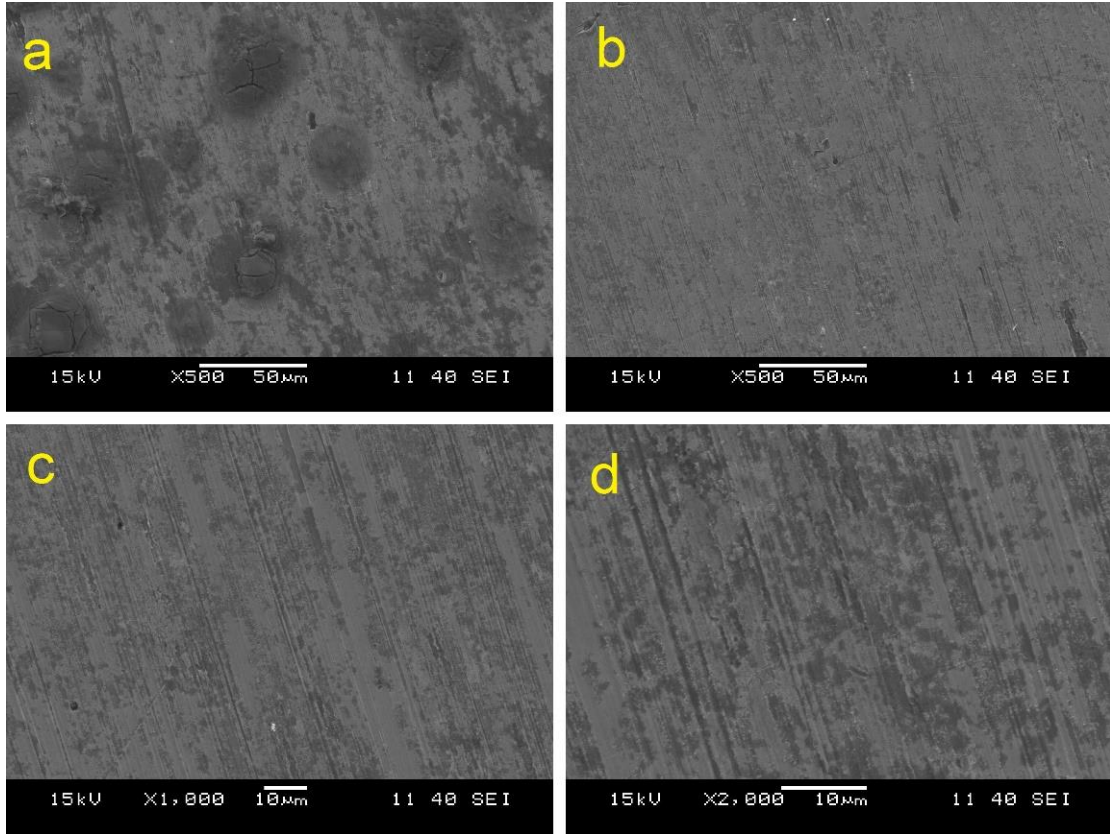
Elk.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Con
C	Ka	9.33	0.611	13.4
O	Ka	5.80	0.482	3.1
Si	Ka	4.75	0.436	1.1
Cr	Ka	63.22	1.590	17.2
Mn	Ka	3.75	0.387	1.3
Fe	Ka	119.50	2.186	51.4
Ni	Ka	18.35	0.857	11.6
Zr	La	0.92	0.192	0.5
				100.0

kV 20.0
Takeoff Angle 35.0°
Elapsed Livetime 100.0



Şekil 36: Sol-jel yöntemiyle Si ve Zr kaplı numuneye ait EDS analiz sonuçları

4.2.7 Si, Ti ve Zr ile Kaplı Numuneye Ait Bulgular Sem Görüntüleri:



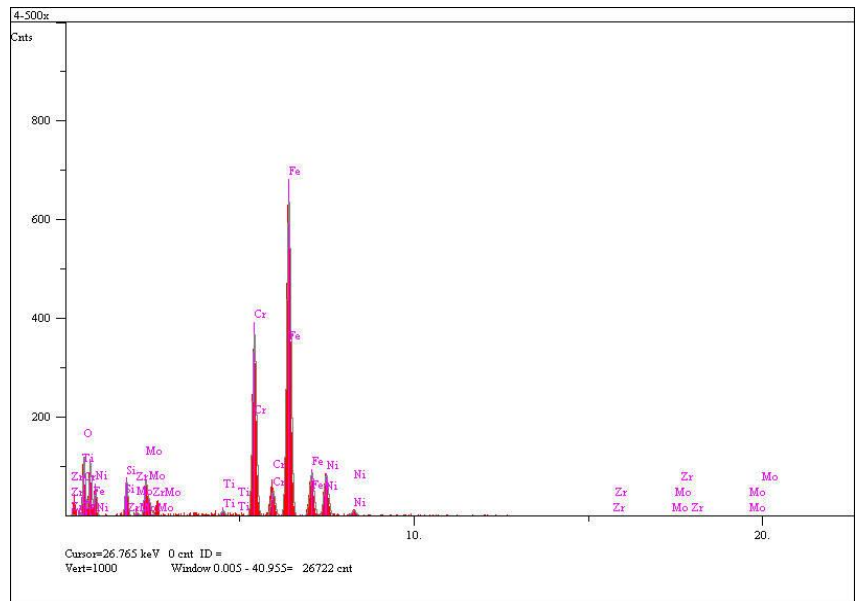
Şekil 37: Paslanmaz çelik üzerine Sol-jel ve MAO yöntemiyle Si, Ti ve Zr kaplamanın (a) x500; (b) x500; (c) x1000; (d) x2000 büyütmedeki SEM görüntüleri

EDS Analizi:

Component	Mole Conc.	Conc.	
Fe	54.357	58.803 wt. %	
Cr	18.547	18.681 wt. %	
Ni	11.782	13.396 wt. %	
Ti	0.426	0.395 wt. %	
O	10.075	3.122 wt. %	
Mo	2.149	3.995 wt. %	
Zr	0.130	0.230 wt. %	
Si	2.533	1.378 wt. %	
	100.000	100.000 wt. %	Total

El.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc
O	Ka	10.43	0.646	3.122 wt. %
Si	Ka	7.47	0.547	1.378 wt. %
Ti	Ka	1.54	0.248	0.395 wt. %
Cr	Ka	54.45	1.476	18.681 wt. %
Fe	Ka	100.53	2.005	58.803 wt. %
Ni	Ka	13.88	0.745	13.396 wt. %
Zr	La	0.44	0.132	0.230 wt. %
Mo	La	8.15	0.571	3.995 wt. %
			100.000 wt. %	Tot

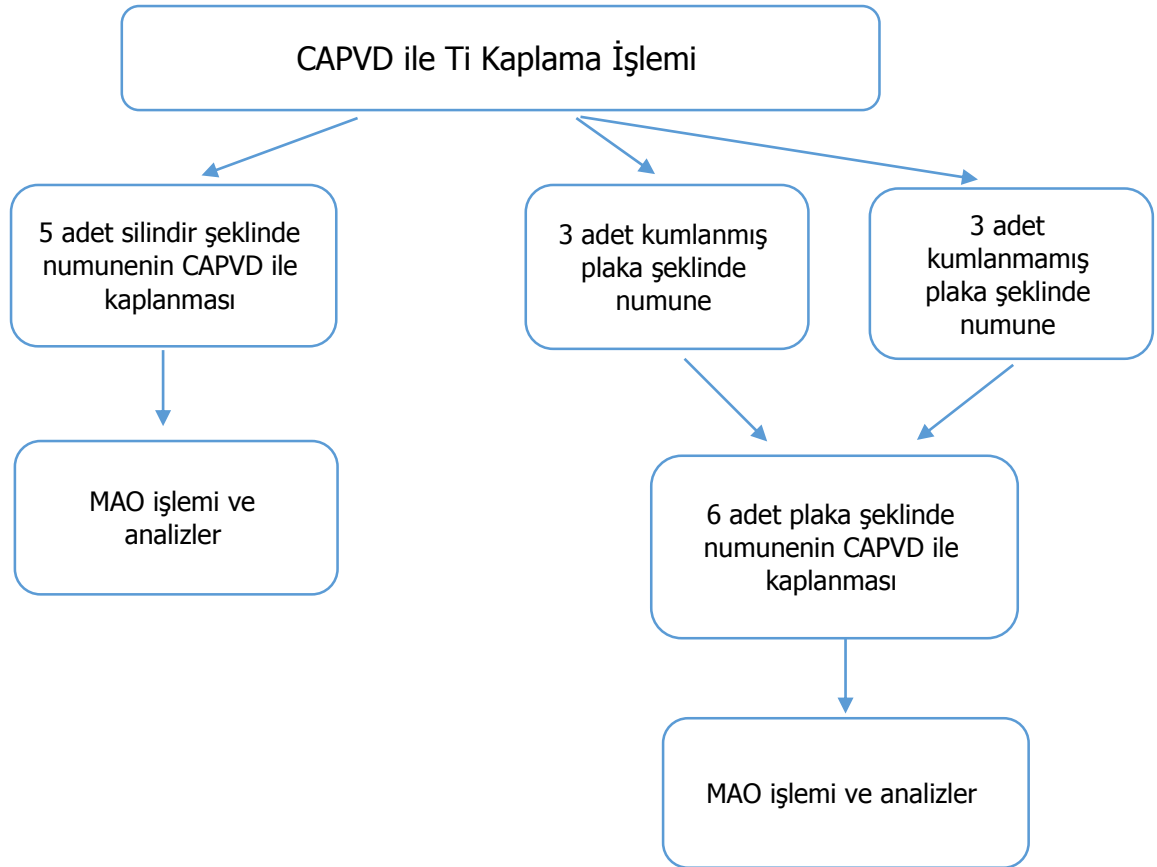
kV	15.0
Takeoff Angle	35.0°
Elapsed Livetime	100.0



Şekil 38: Sol-jel yöntemiyle Si, Ti ve Zr kaplı numuneye ait EDS analiz sonuçları

4.3 CAPVD ve MAO ile Kaplanmış 316 L Paslanmaz Çelik Yüzeylerine Ait Bulgular

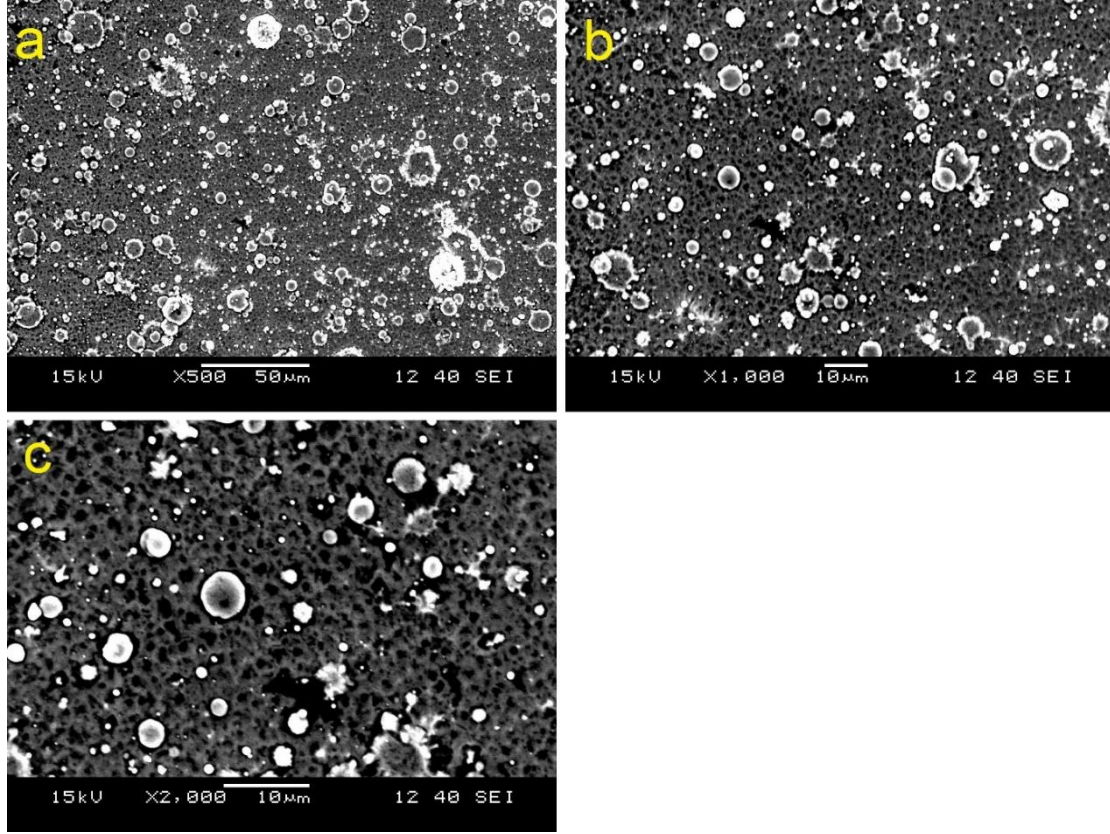
Bu kısımda yapılan çalışmalar için iki farklı numune hazırlanmıştır. Birincisi 10 mm yüksekliğinde ve 16 mm çapında toplam 5 adet silindir şeklinde 316 L paslanmaz çeliktir. İkincisi ise 1.5 mm kalınlığında 50 mm x 20 mm boyutlarında, yüzeylerinde mikro ark oksidasyon yüzey modifikasyonu yöntemi uygulanmış 3 tanesi kumlanmış ve 3 tanesi kumlanmamış olmak üzere toplam 6 adet plaka şeklinde 316 L paslanmaz çeliktir. Numunelerin kumlama işlemi İzmir’de Tıpmad firmasında 9 bar basınç altında püskürtme tabancası kullanılarak 350-500 mikron arasında tane iriliğine sahip Al_2O_3 ile yapılmıştır.



4.3.1 CAPVD ile Kaplı Silindir Şeklindeki Numunelere Ait Bulgular

1. Numuneye Ait MAO İşlemi Öncesi Bulgular

SEM Görüntüleri:



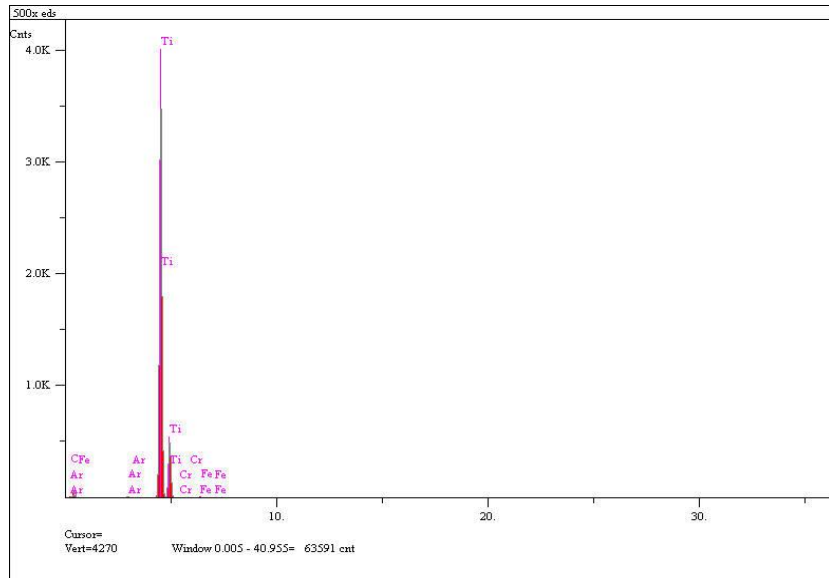
Şekil 39: Paslanmaz çelik üzerine CAPVD yöntemiyle Ti kaplamanın (a) x50; (b) x1000; (c) x2000 büyütmedeki SEM görüntüleri

EDS Analizi:

Component	Mole Conc.	Conc.	
Ti	96.242	98.344	wt. %
Fe	0.475	0.566	wt. %
C	2.937	0.753	wt. %
Cr	0.159	0.177	wt. %
Ar	0.188	0.160	wt. %
	100.000	100.000	wt. % Total

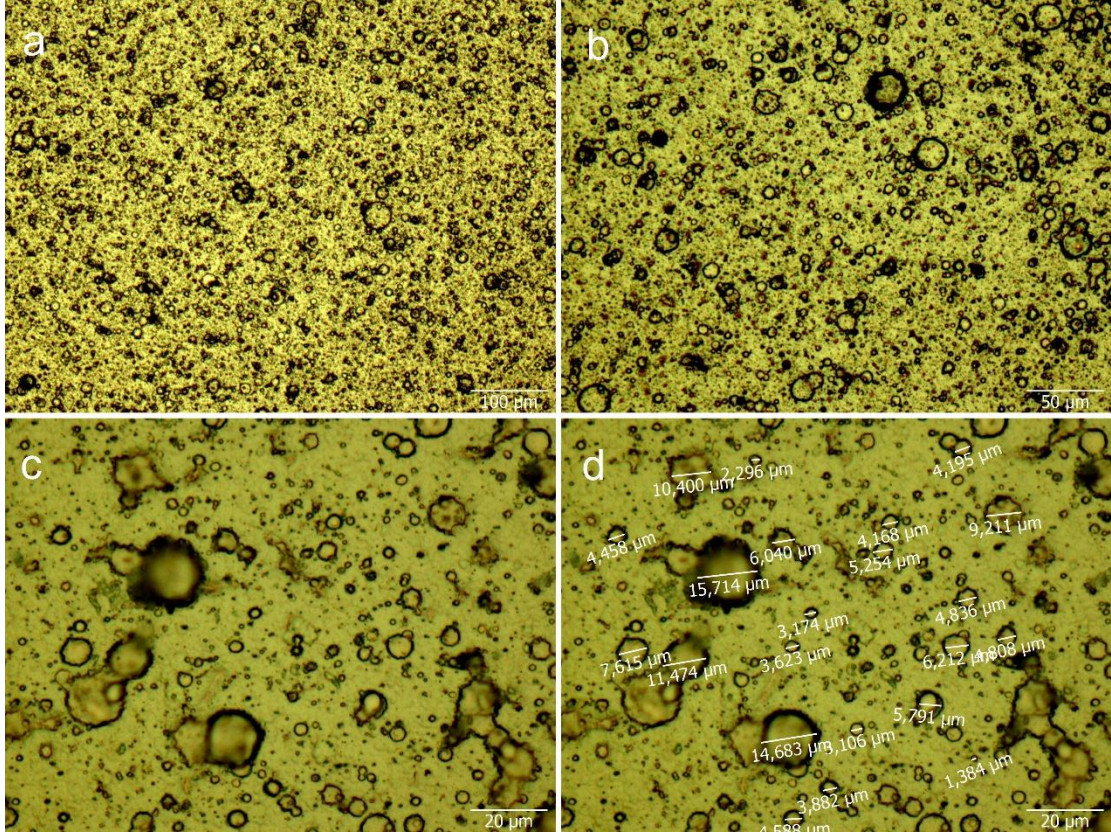
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc
C	Ka	1.08	0.208	0.753 wt. %
Ar	Ka	1.45	0.241	0.160 wt. %
Ti	Ka	510.65	4.519	98.344 wt. %
Cr	Ka	0.57	0.151	0.177 wt. %
Fe	Ka	1.52	0.246	0.566 wt. %
				100.000 wt. % Total

kV	20.0
Takeoff Angle	35.0°
Elapsed Livetime	100.0



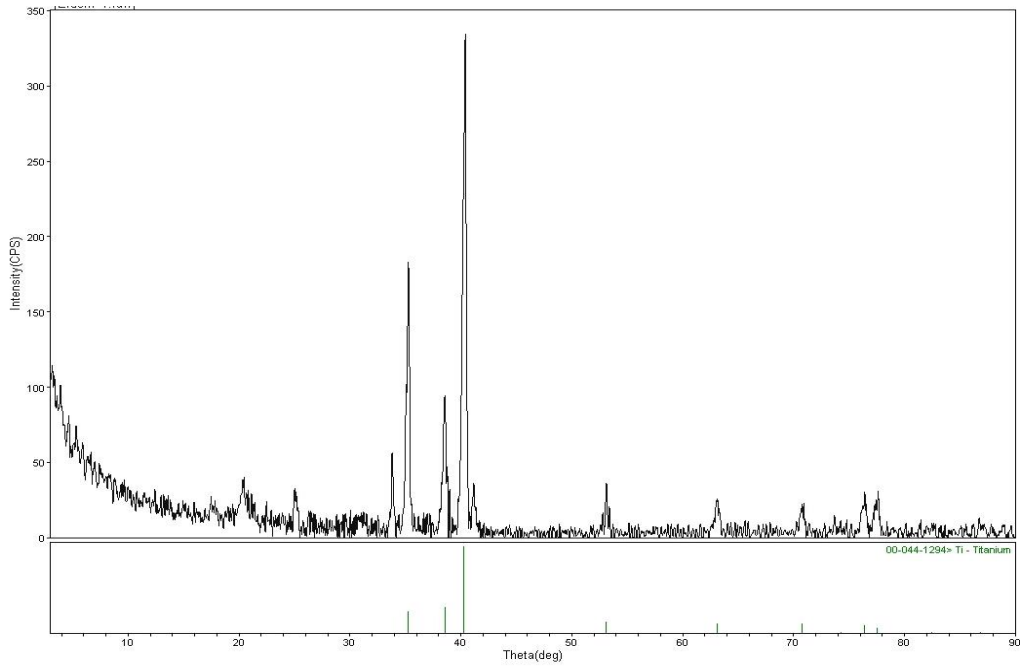
Şekil 40: CAPVD ile Ti kaplı silindir şeklindeki 1. numunenin MAO işlemi öncesi EDS analiz sonuçları

Optik İnceleme:



Şekil 41: Paslanmaz çelik üzerine CAPVD yöntemiyle Ti kaplamanın (a) x100; (b) x200; (c) x500; (d) x500 büyütmedeki optik görüntüleri ve gözenek boyutları

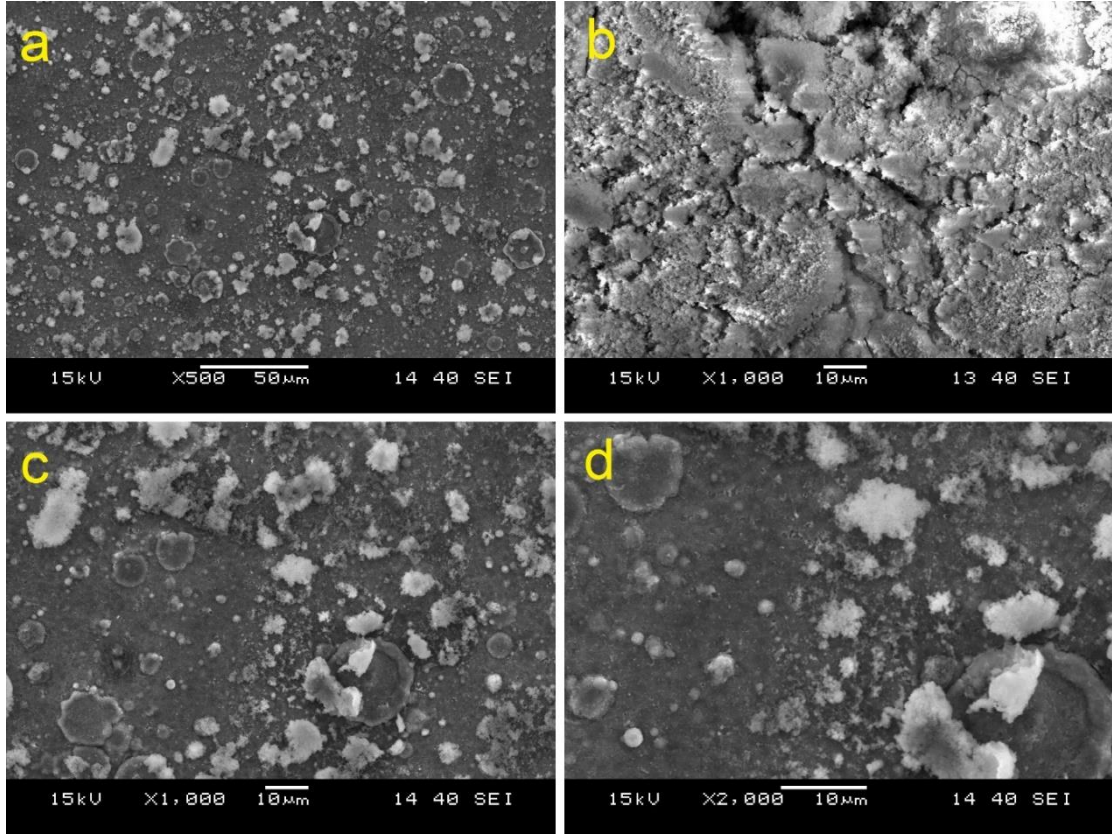
XRD Analizi:



Şekil 42: CAPVD ile Ti kaplı silindir şeklindeki 1. numunenin MAO işlemi öncesi XRD analiz sonuçları

1. Numuneye Ait MAO İşlemi Sonrası Bulgular

SEM Görüntüleri:



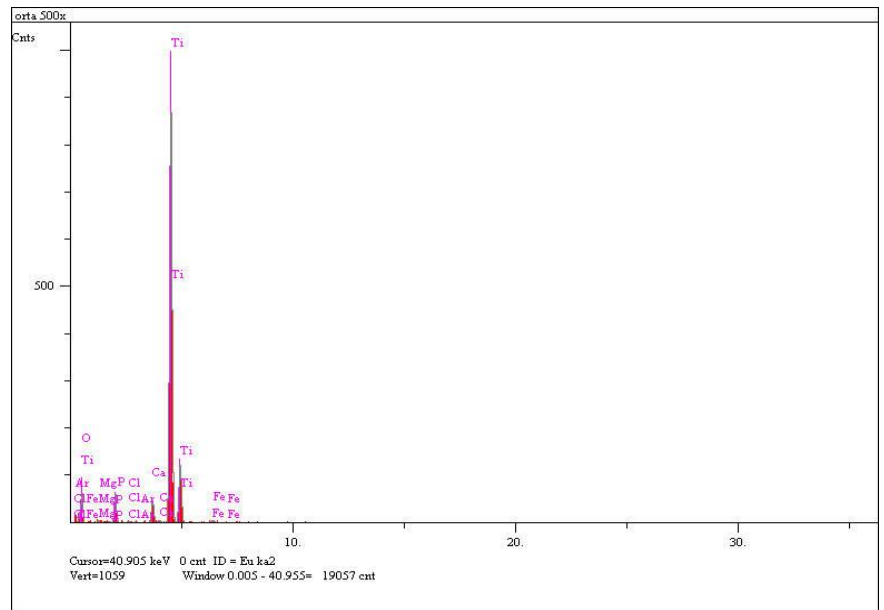
Şekil 43: Paslanmaz çelik üzerine CAPVD ve MAO yöntemiyle Ti kaplamanın (a) x500; (b) x1000; (c) x1000; (d) x2000 büyütmedeki SEM görüntüleri

EDS Analizi:

Component	Mole Conc.	Conc.	
Fe	0.741	1.143	wt. %
Ti	59.213	78.355	wt. %
Cl	0.168	0.165	wt. %
Si	0.184	0.143	wt. %
Ar	0.189	0.208	wt. %
P	2.645	2.265	wt. %
Ca	2.018	2.236	wt. %
Mg	0.322	0.216	wt. %
O	34.521	15.268	wt. %
	100.000	100.000	wt. %
			Total

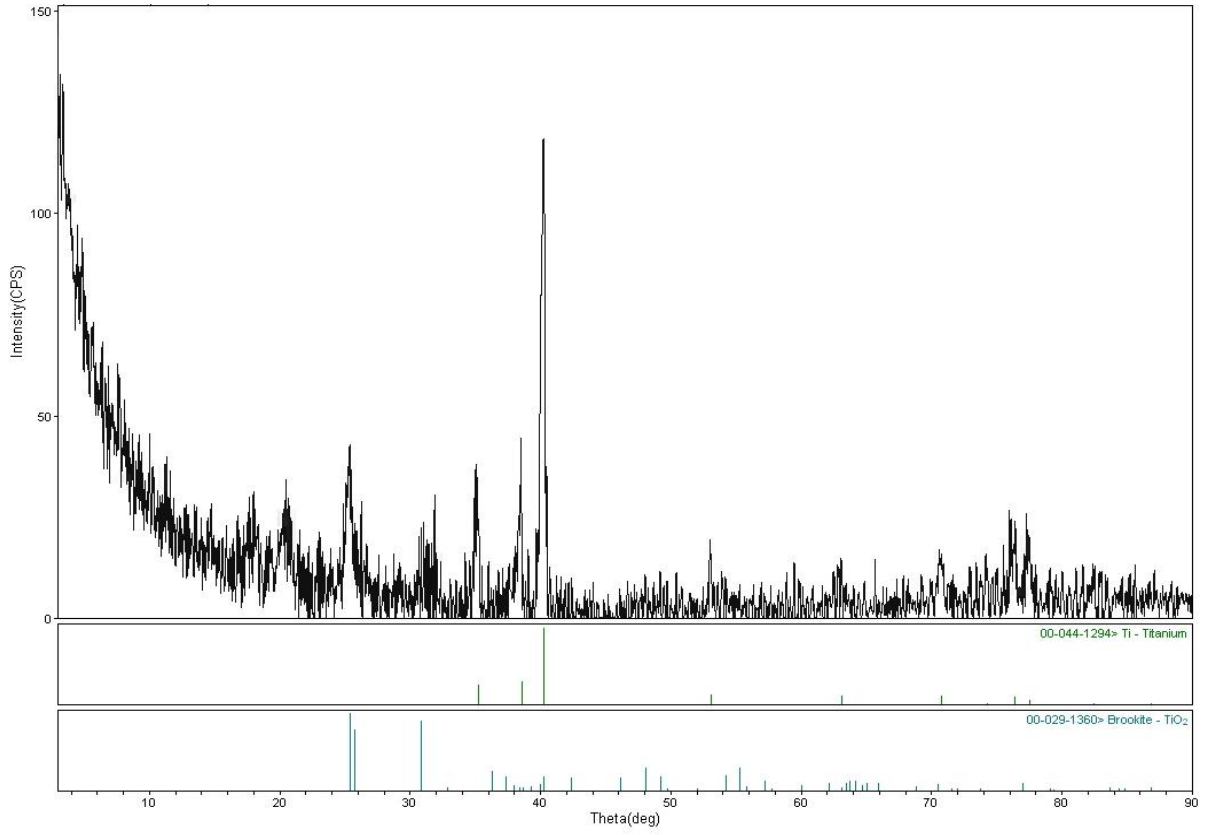
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	
O	Ka	5.43	0.466	15.268	wt. %
Mg	Ka	0.55	0.149	0.216	wt. %
Si	Ka	0.45	0.134	0.143	wt. %
P	Ka	7.10	0.533	2.265	wt. %
Cl	Ka	0.51	0.143	0.165	wt. %
Ar	Ka	0.59	0.154	0.208	wt. %
Ca	Ka	6.49	0.510	2.236	wt. %
Ti	Ka	127.77	2.261	78.355	wt. %
Fe	Ka	0.86	0.185	1.143	wt. %
				100.000	wt. %
					Total

kV	15.0
Takeoff Angle	35.0°
Elapsed Lifetime	100.0



Şekil 44: CAPVD ile Ti kaplı silindir şeklindeki 1. numunenin MAO işlemi sonrası EDS analiz sonuçları

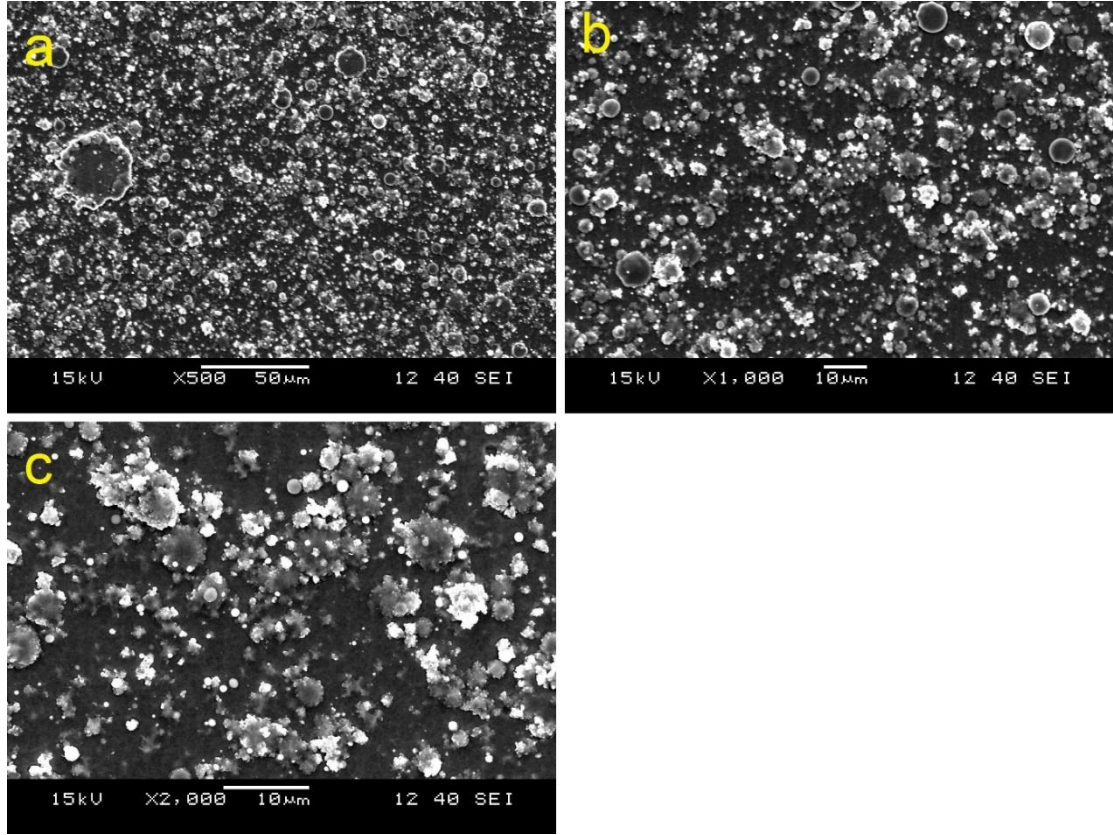
XRD Analizi:



Şekil 45: CAPVD ile Ti kaplı silindir şeklindeki 1. numunenin MAO işlemi sonrası XRD analiz sonuçları

2. Numuneye Ait MAO İşlemi Öncesi Bulgular

SEM Görüntüleri:



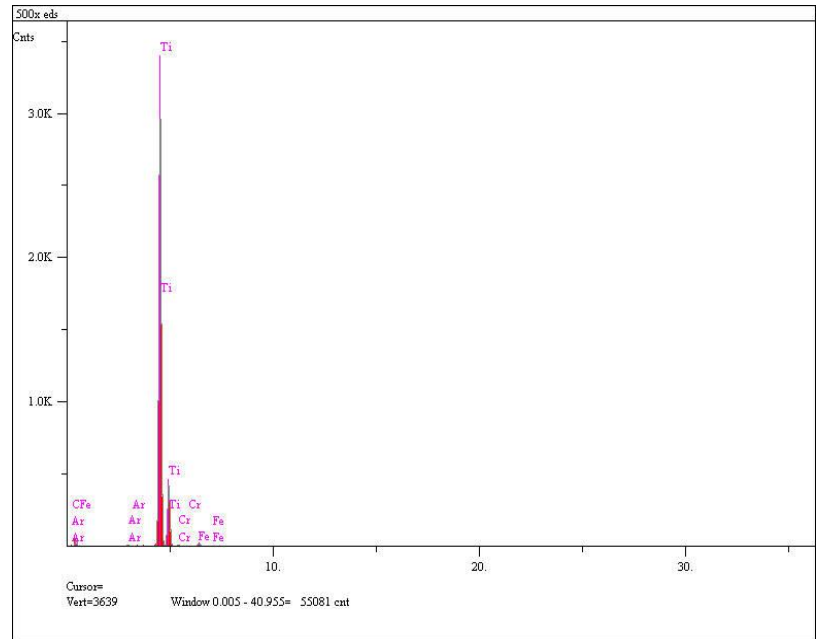
Şekil 46: Paslanmaz çelik üzerine CAPVD yöntemiyle Ti kaplamanın (a) x500; (b) x1000; (c) x2000 büyütmedeki SEM görüntüleri

EDS Analizi:

Component	Mole Conc.	Conc.	
C	1.442	0.365	wt. %
Ar	0.207	0.174	wt. %
Fe	1.294	1.522	wt. %
Cr	0.554	0.607	wt. %
Ti	96.503	97.332	wt. %
	100.000	100.000	wt. % Total

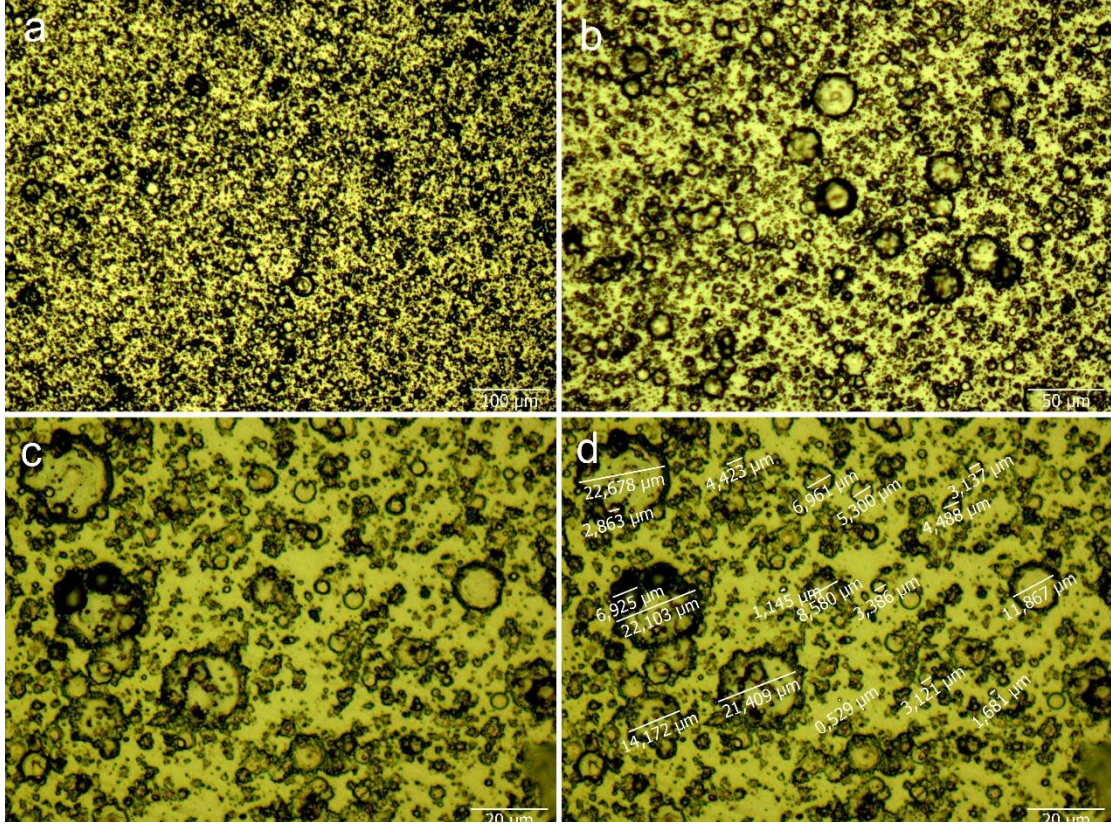
El.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	
C	Ka	0.45	0.134	0.365	wt. %
Ar	Ka	1.35	0.233	0.174	wt. %
Ti	Ka	435.97	4.176	97.332	wt. %
Cr	Ka	1.71	0.261	0.607	wt. %
Fe	Ka	3.52	0.375	1.522	wt. %
				100.000	wt. % Total

kV	20.0
Takeoff Angle	35.0°
Elapsed Livetime	100.0



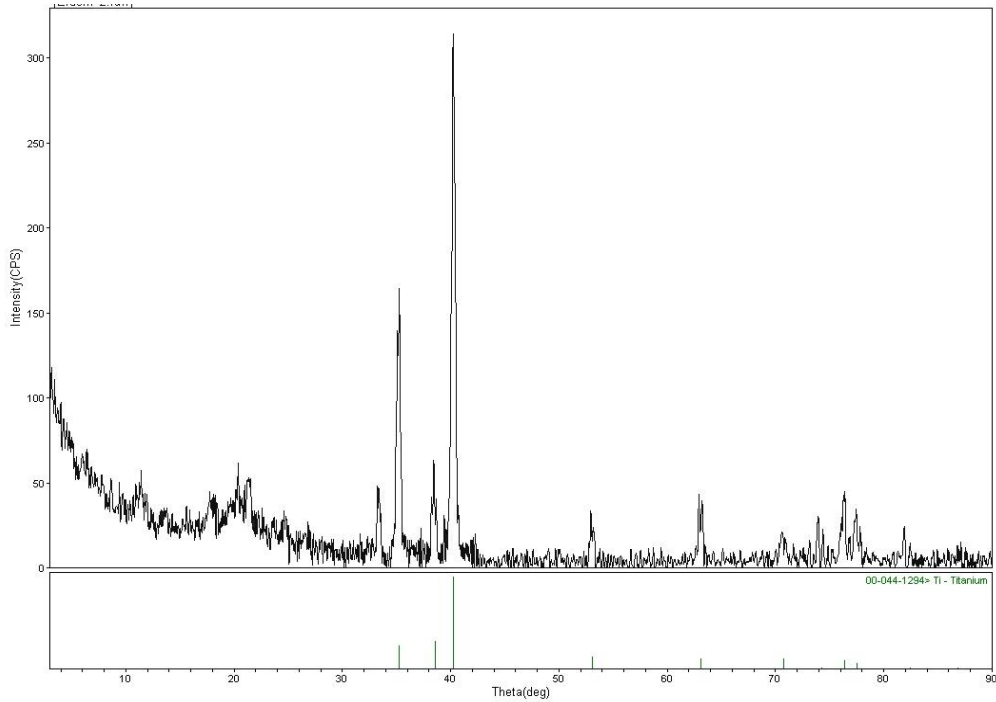
Şekil 47: CAPVD ile Ti kaplı silindir şeklindeki 2. numunenin MAO işlemi öncesi EDS analiz sonuçları

Optik İnceleme:



Şekil 48: Paslanmaz çelik üzerine CAPVD yöntemiyle Ti kaplamanın (a) x100; (b) x200; (c) x500; (d) x500 büyütmedeki optik görüntüleri ve gözenek boyutları

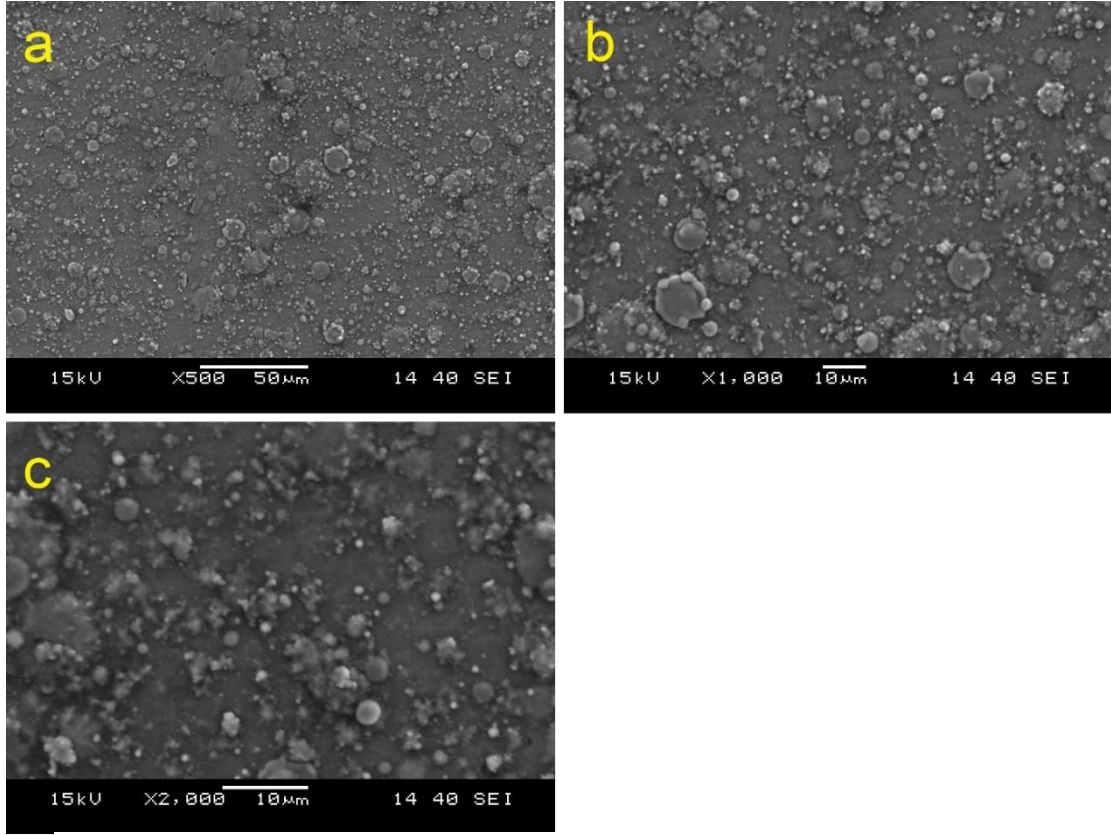
XRD Analizi:



Şekil 49: CAPVD ile Ti kaplı silindir şeklindeki 2. numunenin MAO işlemi öncesi XRD analiz sonuçları

2. Numuneye Ait MAO İşlemi Sonrası Bulgular

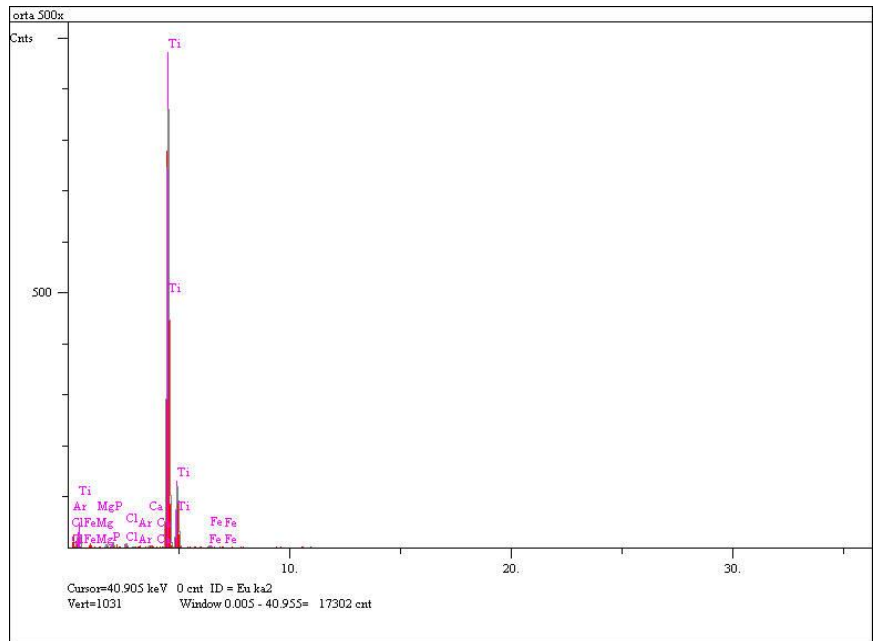
SEM Görüntüleri:



Şekil 50: Paslanmaz çelik üzerine CAPVD ve MAO yöntemiyle Ti kaplamanın (a) x500; (b) x1000; (c) x2000 büyütmedeki SEM görüntüleri

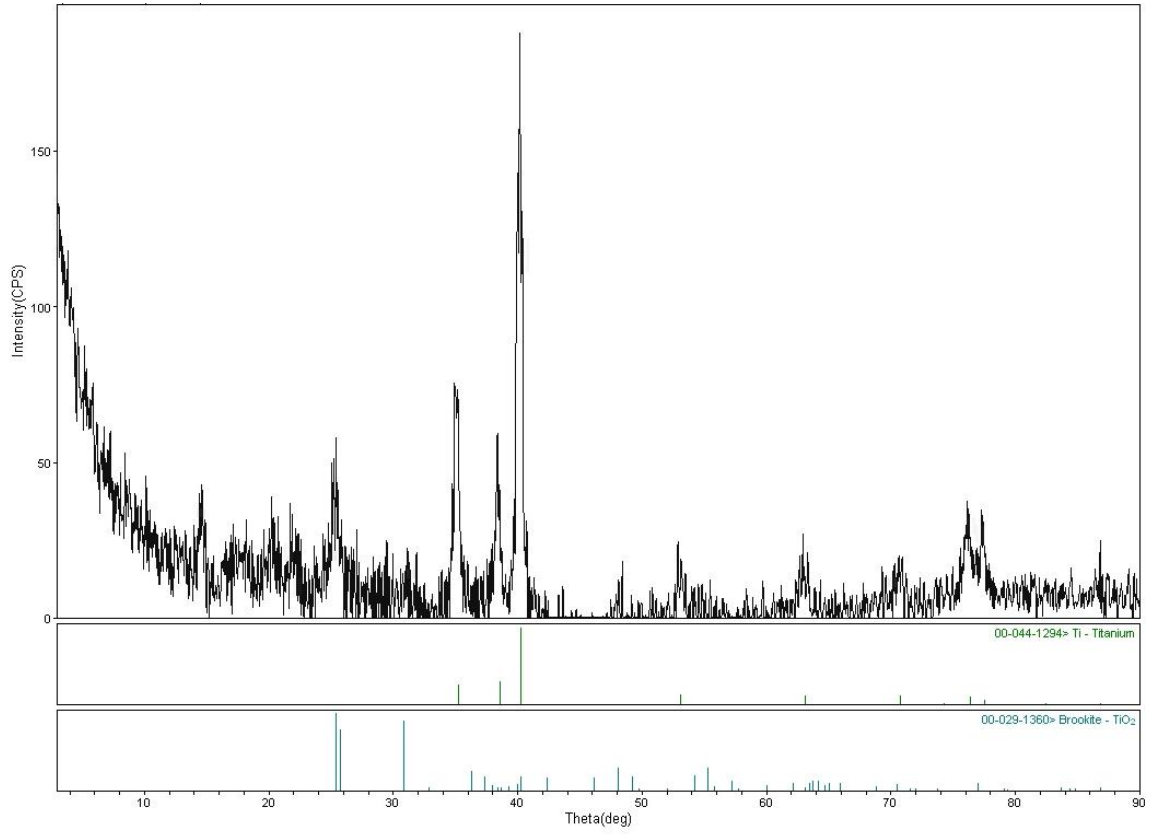
EDS Analizi:

Component	Mole Conc.	Conc.		
Fe	0.953	1.279	wt. %	
Ti	78.000	89.747	wt. %	
Cl	0.533	0.455	wt. %	
Si	0.483	0.326	wt. %	
Ar	0.148	0.142	wt. %	
Mg	0.128	0.074	wt. %	
O	18.859	7.253	wt. %	
Ca	0.260	0.251	wt. %	
P	0.636	0.473	wt. %	
	100.000	100.000	wt. %	
			Total	
El.	Line	Intensity (cps)	Error 2-sig	Conc.
O	Ka	2.00	0.283	7.253 wt. %
Mg	Ka	0.16	0.080	0.074 wt. %
Si	Ka	0.87	0.186	0.326 wt. %
P	Ka	1.27	0.225	0.473 wt. %
Cl	Ka	1.25	0.223	0.455 wt. %
Ar	Ka	0.36	0.120	0.142 wt. %
Ca	Ka	0.70	0.168	0.251 wt. %
Ti	Ka	126.44	2.249	89.747 wt. %
Fe	Ka	0.82	0.181	1.279 wt. %
				100.000 wt. %
				Total
kV	15.0			
Takeoff Angle	35.0°			
Elapsed Lwtime	100.0			



Şekil 51: CAPVD ile Ti kaplı silindir şeklindeki 2. numunenin MAO işlemi sonrası EDS analiz sonuçları

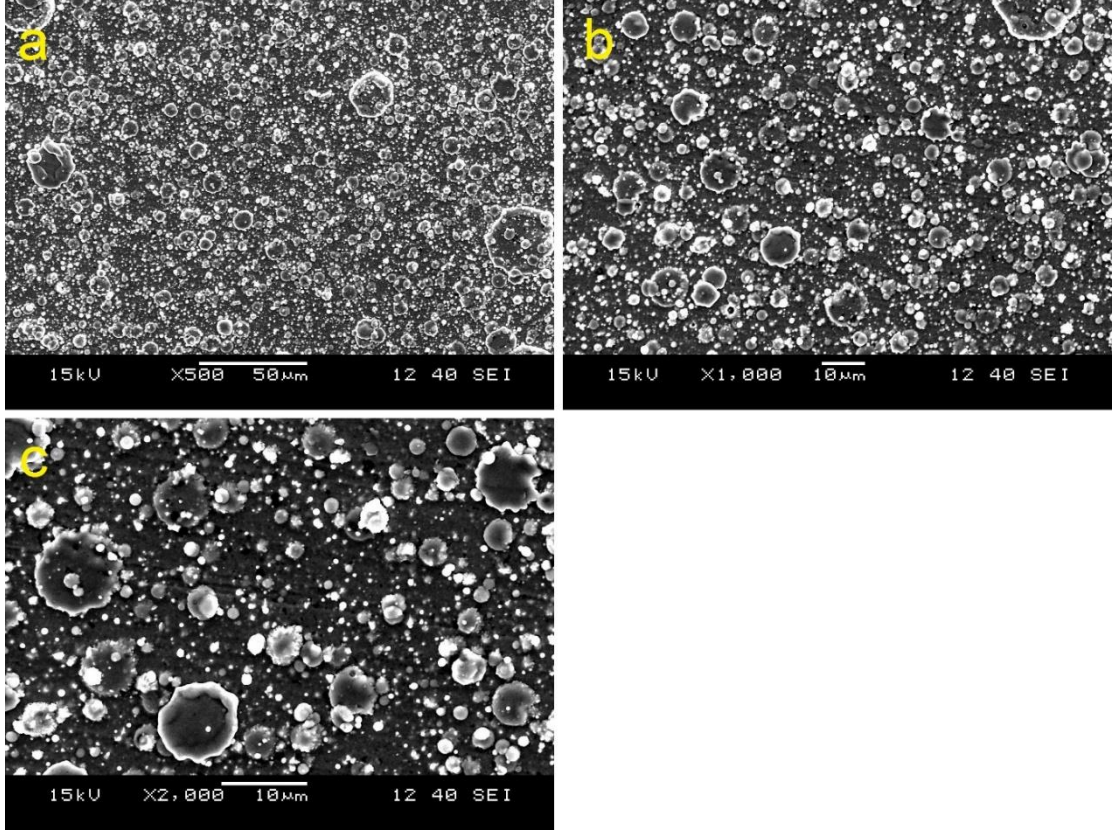
XRD Analizi:



Şekil 52: CAPVD ile Ti kaplı silindir şeklindeki 2. numunenin MAO işlemi sonrası XRD analiz sonuçları

3. Numuneye Ait MAO İşlemi Öncesi Bulgular

SEM Görüntüleri:



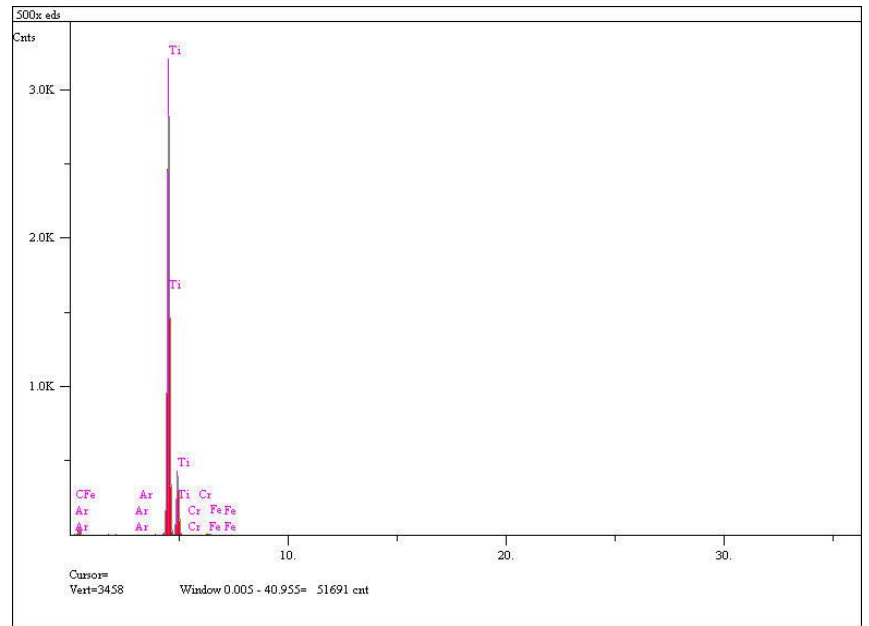
Şekil 53: Paslanmaz çelik üzerine CAPVD yöntemiyle Ti kaplamanın (a) x500; (b) x1000; (c) x2000 büyütmedeki SEM görüntüleri

EDS Analizi:

Component	Mole Conc.	Conc.	
Ar	0.077	0.065	wt. %
C	1.724	0.438	wt. %
Fe	0.660	0.779	wt. %
Cr	0.143	0.158	wt. %
Ti	97.395	98.560	wt. %
	100.000	100.000	wt. % Total

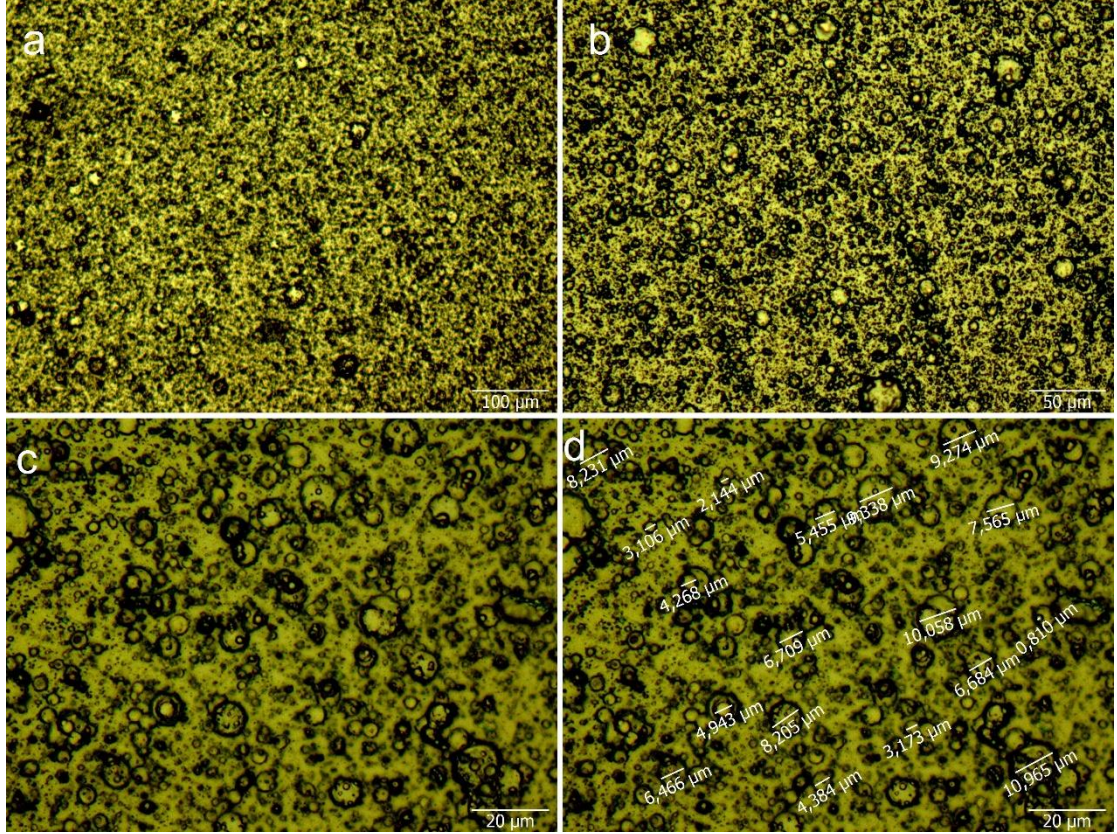
Elt.	Line	Intensity (cts)	Error 2-sig	Conc	
C	Ka	0.51	0.143	0.438	wt. %
Ar	Ka	0.49	0.141	0.065	wt. %
Ti	Ka	415.04	4.074	98.560	wt. %
Cr	Ka	0.42	0.129	0.158	wt. %
Fe	Ka	1.70	0.260	0.779	wt. %
				100.000	wt. % Total

kV 20.0
Takeoff Angle 35.0°
Elapsed Livetime 100.0



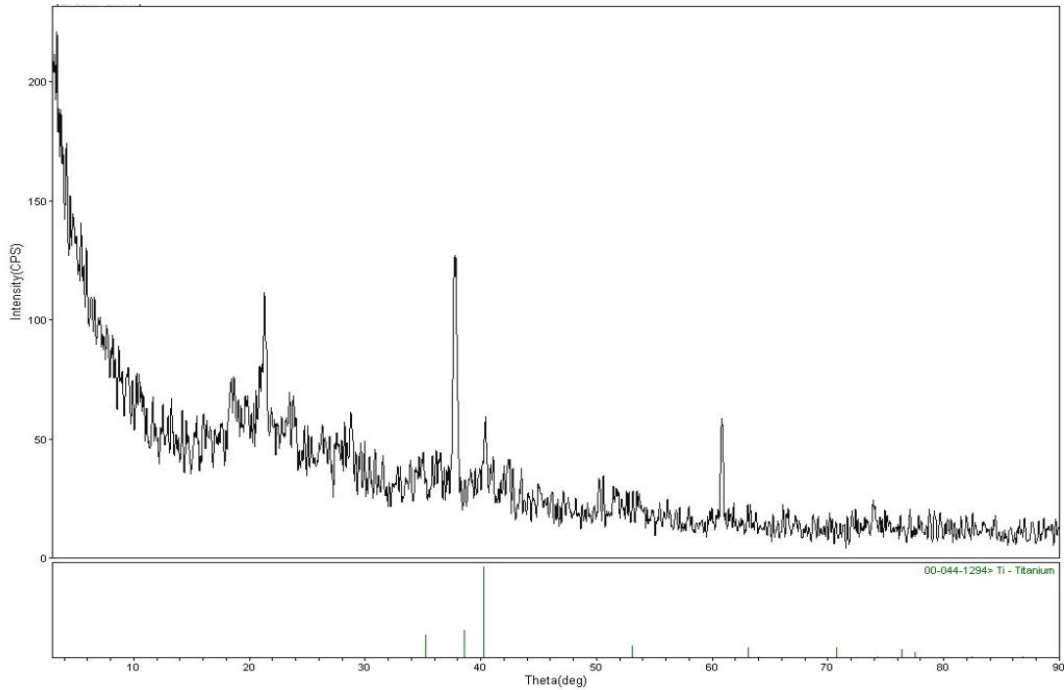
Şekil 54: CAPVD ile Ti kaplı silindir şeklindeki 3. numunenin MAO işlemi öncesi EDS analiz sonuçları

Optik İnceleme:



Şekil 55: Paslanmaz çelik üzerine CAPVD yöntemiyle Ti kaplamanın (a) x100; (b) x200; (c) x500; (d) x500 büyütmedeki optik görüntüleri ve gözenek boyutları

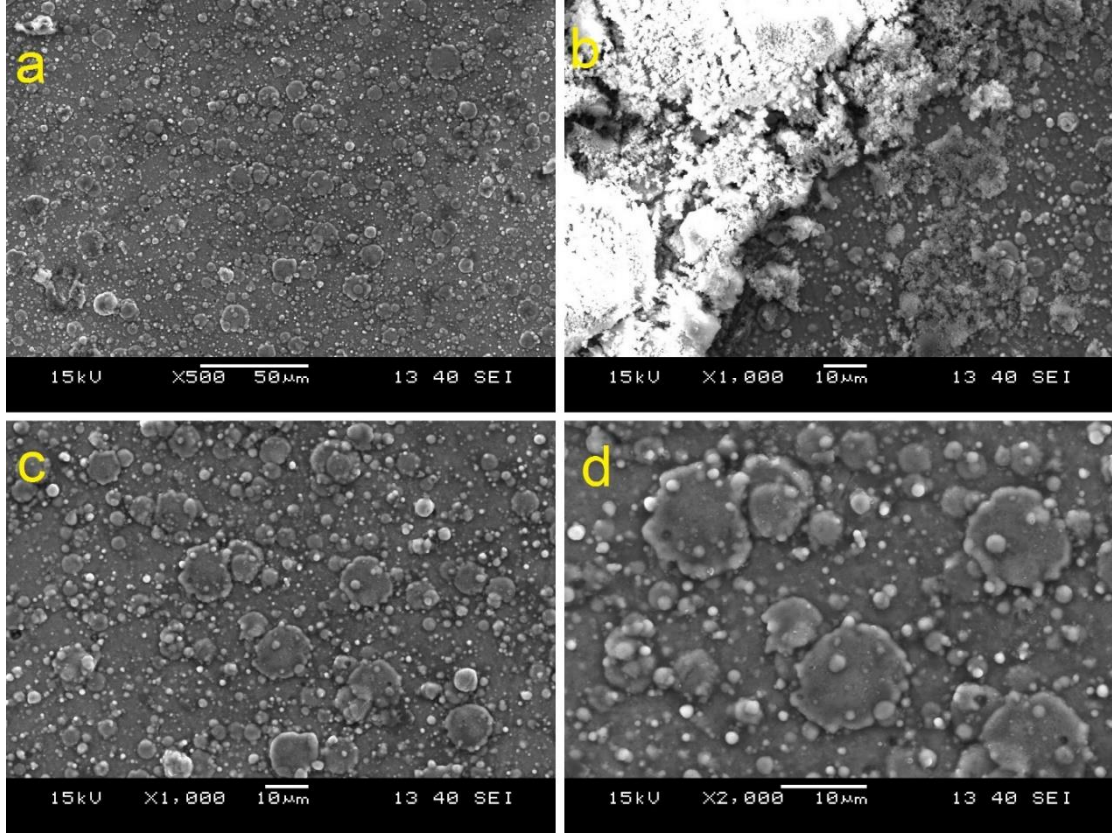
XRD Analizi:



Şekil 56: CAPVD ile Ti kaplı silindir şeklindeki 3. numunenin MAO işlemi öncesi XRD analiz sonuçları

3. Numuneye Ait MAO İşlemi Sonrası Bulgular

SEM Görüntüleri:



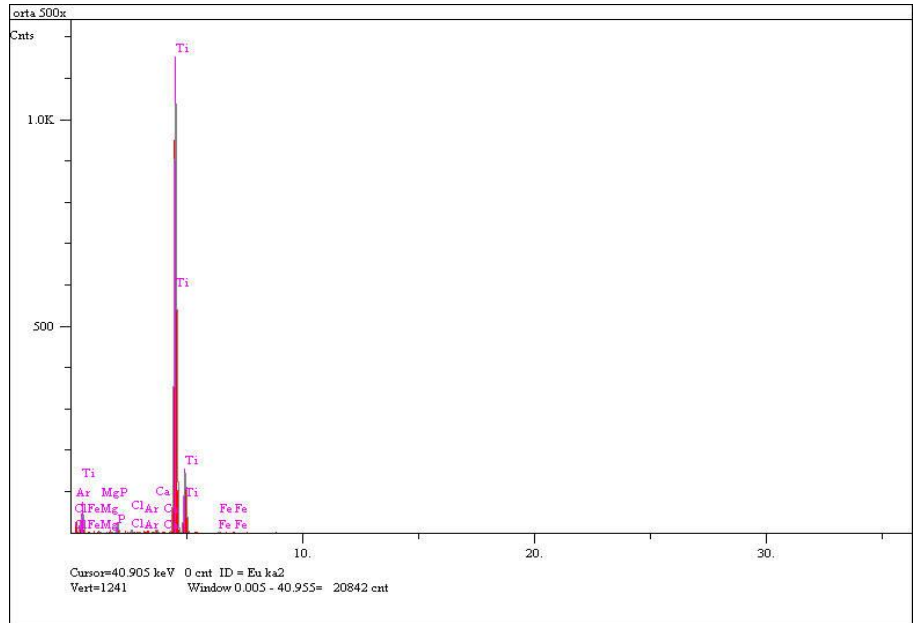
Şekil 57: Paslanmaz çelik üzerine CAPVD ve MAO yöntemiyle Ti kaplamanın (a) x500; (b) x1000; (c) x1000 : (d) x200 büyütmedeki SEM görüntüleri

EDS Analizi:

Component	Mole	Conc.	
	Conc.		
Fe	0.371	0.531	wt. %
Ti	70.664	86.619	wt. %
Cl	0.299	0.271	wt. %
Si	0.198	0.142	wt. %
Ar	0.107	0.110	wt. %
Mg	0.270	0.168	wt. %
O	26.643	10.916	wt. %
Ca	0.401	0.412	wt. %
P	1.048	0.831	wt. %
	100.000	100.000	wt. %
			Total

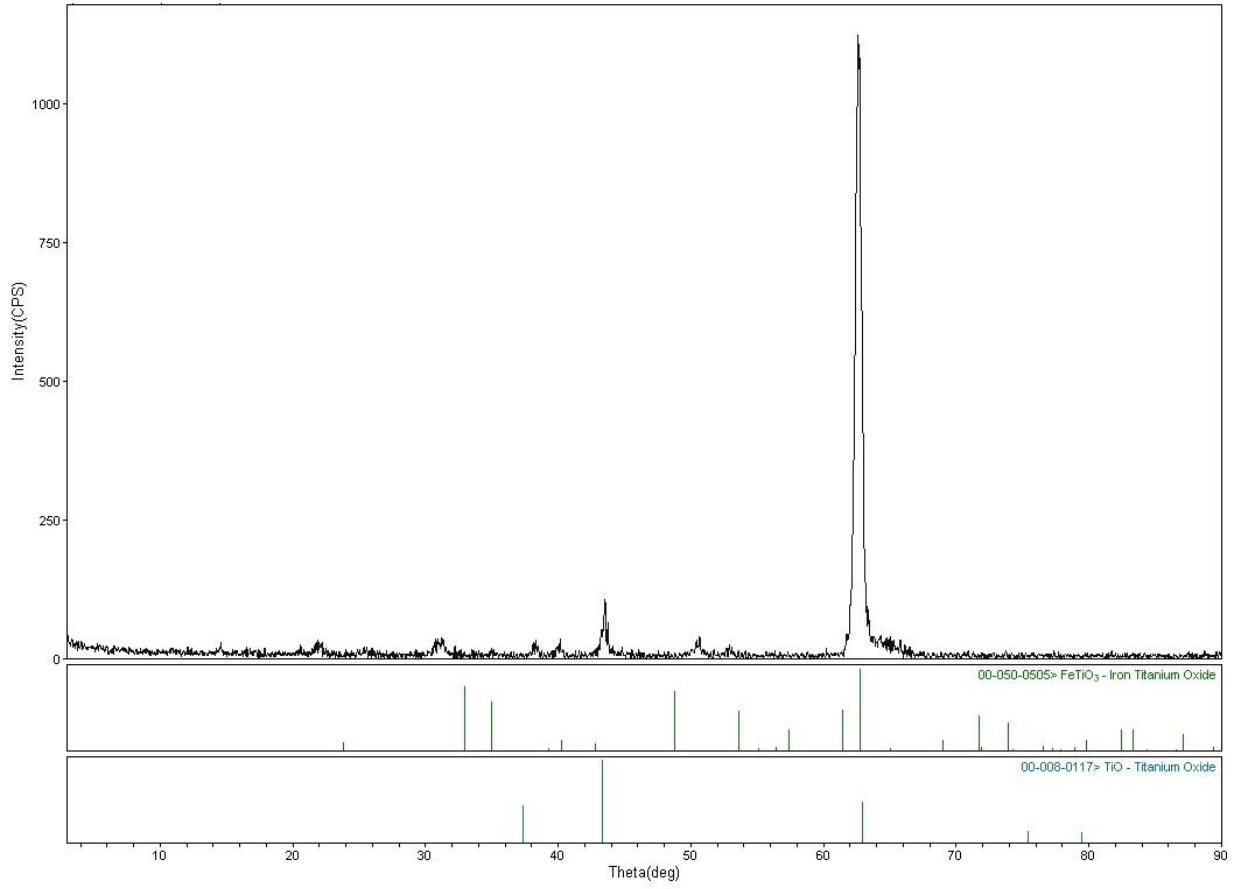
El.	Line	Intensity	Error	Conc.
		(cts)	2-sig	
O	Ka	3.89	0.395	10.916 wt. %
Mg	Ka	0.46	0.135	0.168 wt. %
Si	Ka	0.48	0.138	0.142 wt. %
P	Ka	2.80	0.334	0.831 wt. %
Cl	Ka	0.93	0.193	0.271 wt. %
Ar	Ka	0.35	0.118	0.110 wt. %
Ca	Ka	1.41	0.238	0.412 wt. %
Ti	Ka	152.77	2.472	86.619 wt. %
Fe	Ka	0.43	0.131	0.531 wt. %
				100.000 wt. %
				Total

kV	15.0
Takeoff Angle	35.0°
Elapsed Livetime	100.0



Şekil 58: CAPVD ile Ti kaplı silindir şeklindeki 3. numunenin MAO işlemi sonrası EDS analiz sonuçları

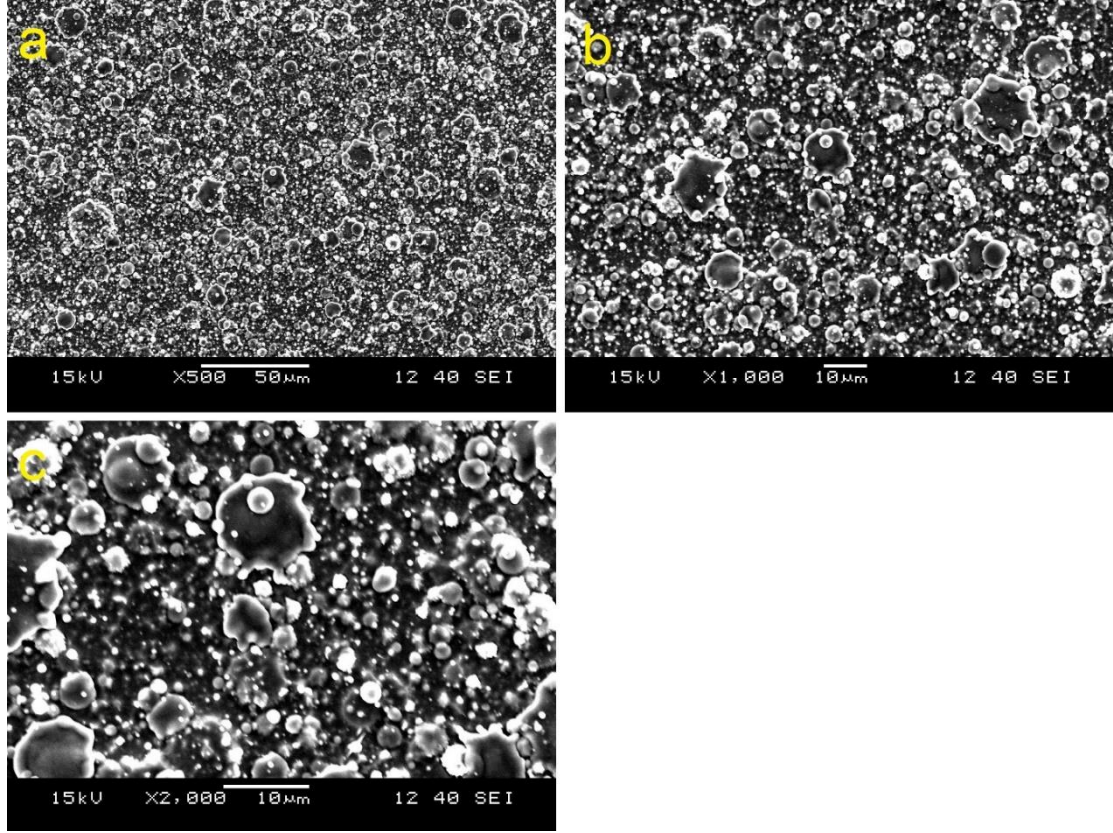
XRD Analizi:



Şekil 59: CAPVD ile Ti kaplı silindir şeklindeki 3. numunenin MAO işlemi sonrası XRD analiz sonuçları

4. Numuneye Ait MAO İşlemi Öncesi Bulgular

SEM Görüntüleri:



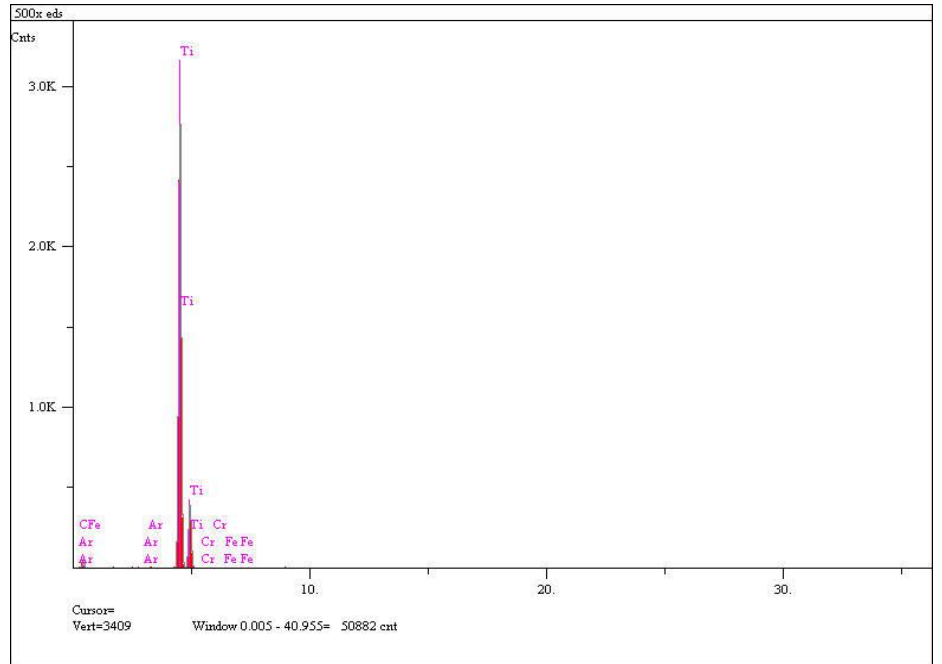
Şekil 60: Paslanmaz çelik üzerine CAPVD yöntemiyle Ti kaplamanın (a) x500; (b) x1000; (c) x2000 büyütmedeki SEM görüntüleri

EDS Analizi:

Component	Mole Conc.	Conc.	
Ar	0.083	0.071	wt. %
C	2.402	0.613	wt. %
Fe	0.386	0.458	wt. %
Cr	0.092	0.101	wt. %
Ti	97.037	98.756	wt. %
	100.000	100.000	wt. % Total

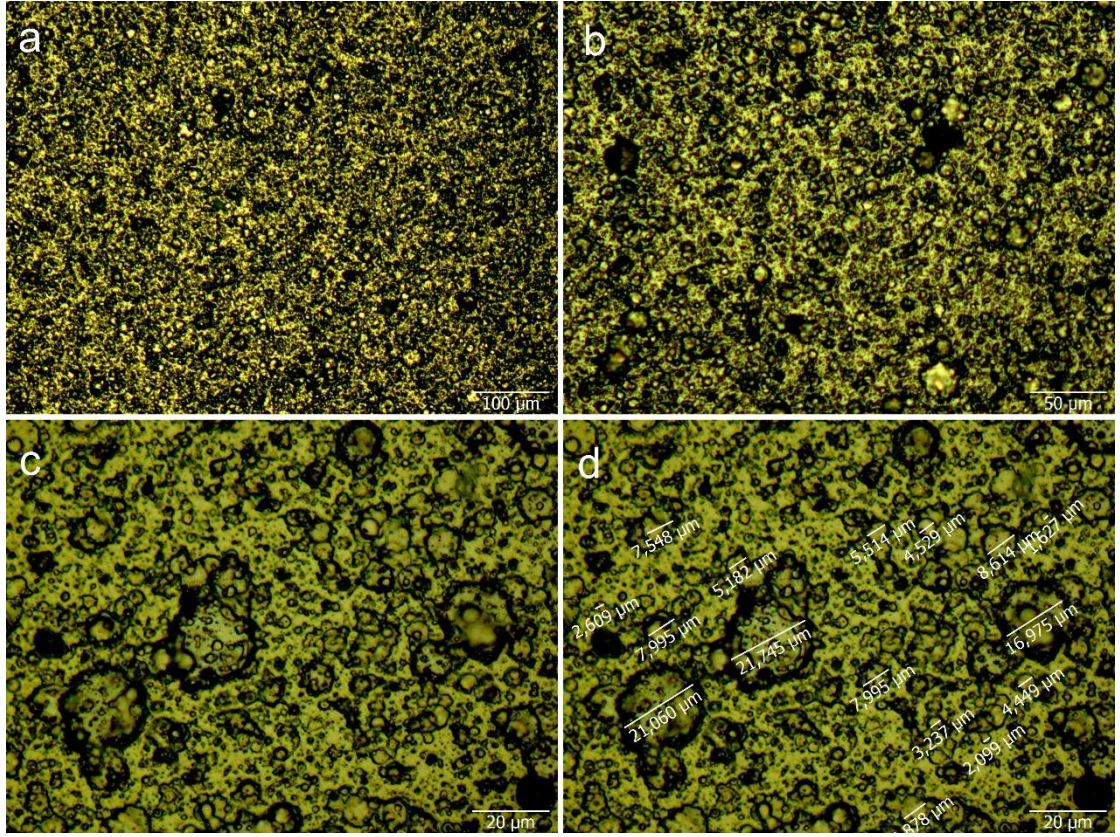
El.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	
C	Ka	0.70	0.168	0.613	wt. %
Ar	Ka	0.52	0.144	0.071	wt. %
Ti	Ka	407.17	4.036	98.756	wt. %
Cr	Ka	0.26	0.102	0.101	wt. %
Fe	Ka	0.98	0.198	0.458	wt. %
				100.000	wt. % Total

kV	20.0
Takeoff Angle	35.0°
Elapsed Livetime	100.0



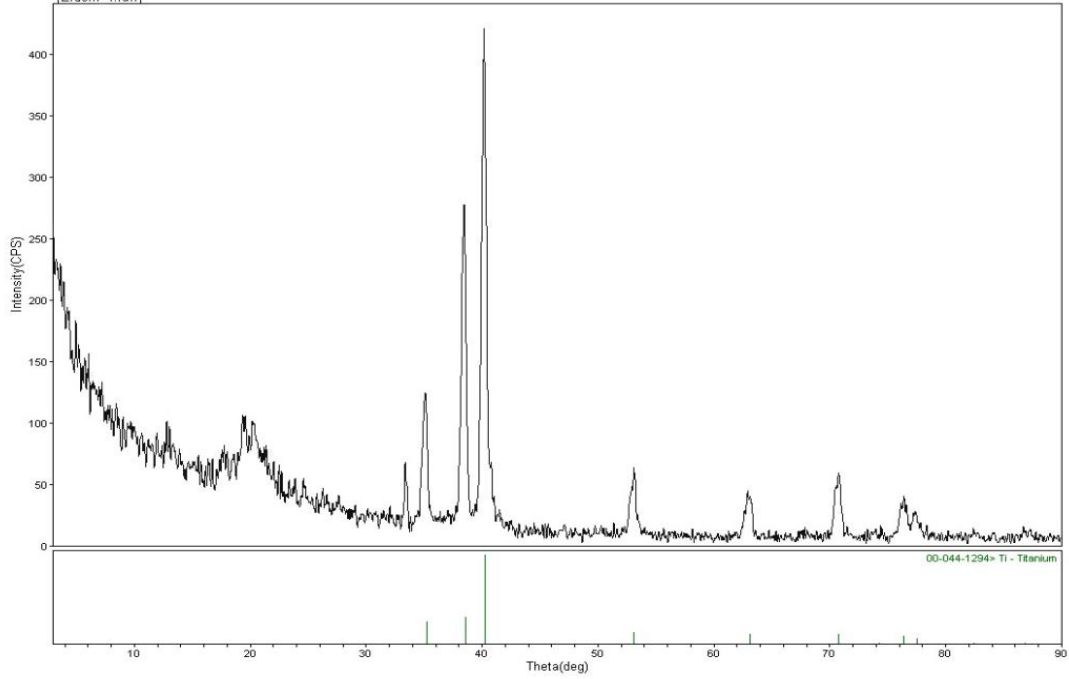
Şekil 61: CAPVD ile Ti kaplı silindirik şeklindeki 4. numunenin MAO işlemi öncesi EDS analiz sonuçları

Optik İnceleme:



Şekil 62: Paslanmaz çelik üzerine CAPVD yöntemiyle Ti kaplamanın (a) x100; (b) x200; (c) x500; (d) x500 büyütmedeki optik görüntüleri ve gözenek boyutları

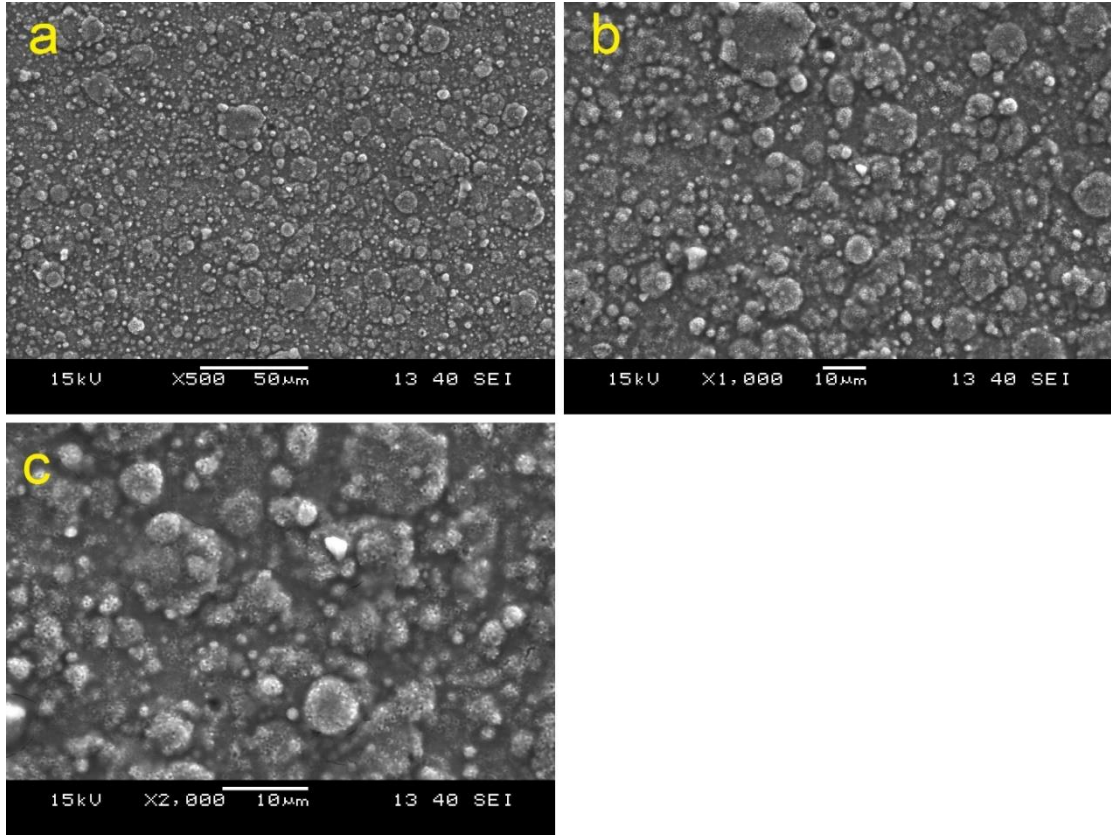
XRD Analizi:



Şekil 63: CAPVD ile Ti kaplı silindir şeklindeki 4. numunenin MAO işlemi öncesi XRD analiz sonuçları

4. Numuneye Ait MAO İşlemi Sonrası Bulgular

SEM Görüntüleri:



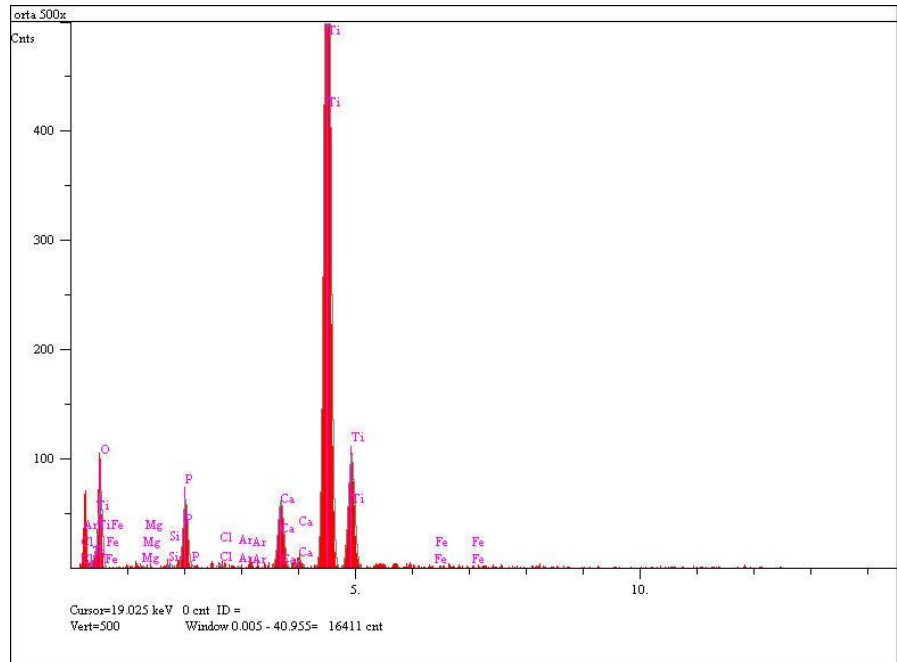
Şekil 64: Paslanmaz çelik üzerine CAPVD ve MAO yöntemiyle Ti kaplamanın (a) x500; (b) x1000; (c) x2000 büyütmedeki SEM görüntüleri

EDS Analizi:

Component	Mole Conc.	Conc.	
Fe	0.152	0.249 wt. %	
Ti	52.898	74.288 wt. %	
Cl	0.169	0.176 wt. %	
Si	0.200	0.165 wt. %	
Ar	0.073	0.086 wt. %	
Mg	0.173	0.124 wt. %	
O	40.817	19.160 wt. %	
Ca	2.770	3.257 wt. %	
P	2.746	2.496 wt. %	
	100.000	100.000 wt. %	Total

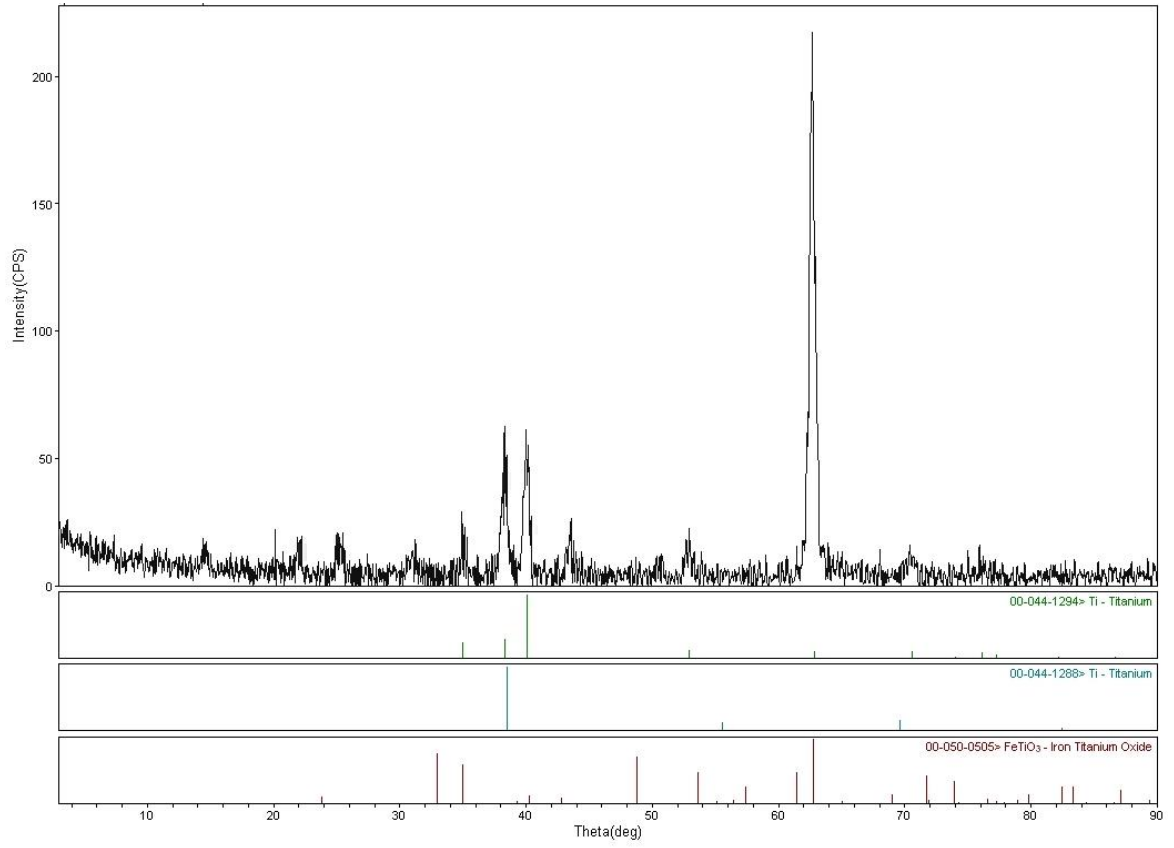
El.	Line	Intensity (cts)	Error 2-sig	Conc
O	Ka	6.08	0.493	19.160 wt. %
Mg	Ka	0.27	0.105	0.124 wt. %
Si	Ka	0.45	0.134	0.165 wt. %
P	Ka	6.76	0.520	2.496 wt. %
Cl	Ka	0.47	0.137	0.176 wt. %
Ar	Ka	0.21	0.091	0.086 wt. %
Ca	Ka	7.94	0.564	3.257 wt. %
Ti	Ka	103.98	2.039	74.288 wt. %
Fe	Ka	0.16	0.080	0.249 wt. %
				100.000 wt. % Total

kV	15.0
Takeoff Angle	35.0°
Elapsed Lirtime	100.0



Şekil 65: CAPVD ile Ti kaplı silindir şeklindeki 4. numunenin MAO işlemi sonrası EDS analiz sonuçları

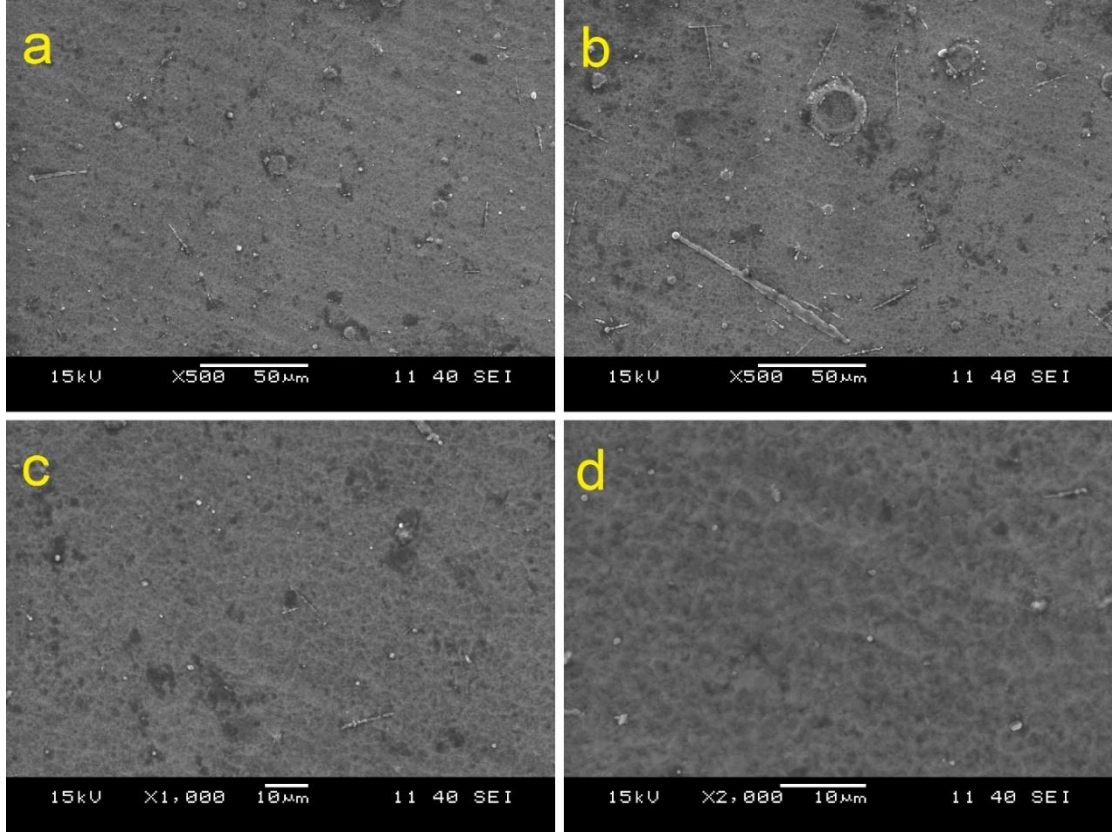
XRD Analizi:



Şekil 66: CAPVD ile Ti kaplı silindir şeklindeki 4. numunenin MAO işlemi sonrası XRD analiz sonuçları

5. Numuneye Ait MAO İşlemi Öncesi Bulgular

SEM Görüntüleri:



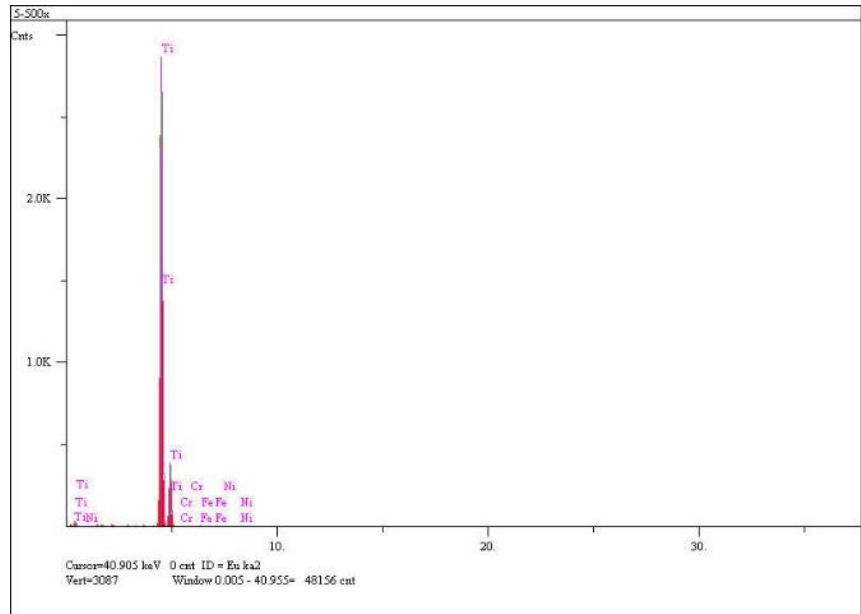
Şekil 67: Paslanmaz çelik üzerine CAPVD yöntemiyle Ti kaplamanın (a) x500; (b) x500; (c) x1000; (d) x2000 büyütmedeki SEM görüntüleri

EDS Analizi:

Component	Mole Conc.	Conc.	
Fe	0.482	0.561	wt. %
Cr	0.135	0.147	wt. %
Ni	0.504	0.617	wt. %
O	0.056	0.019	wt. %
Ti	98.823	98.657	wt. %
	100.000	100.000	wt. %
			Total

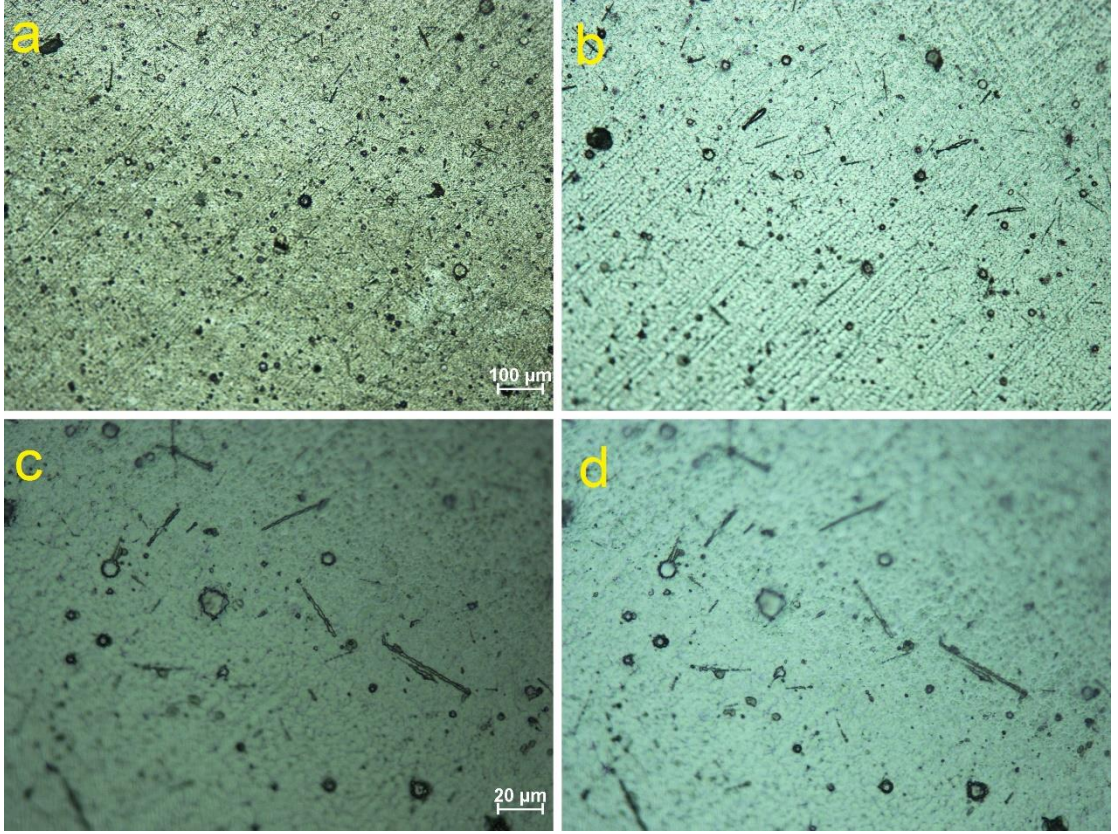
El.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc.
O	Ka	0.01	0.023	0.019 wt. %
Ti	Ka	390.76	3.953	98.657 wt. %
Cr	Ka	0.37	0.121	0.147 wt. %
Fe	Ka	1.01	0.201	0.561 wt. %
Ni	Ka	0.73	0.171	0.617 wt. %
				100.000 wt. % Tot

kV	15.0
Takeoff Angle	35.0°
Elapsed Livetime	100.0



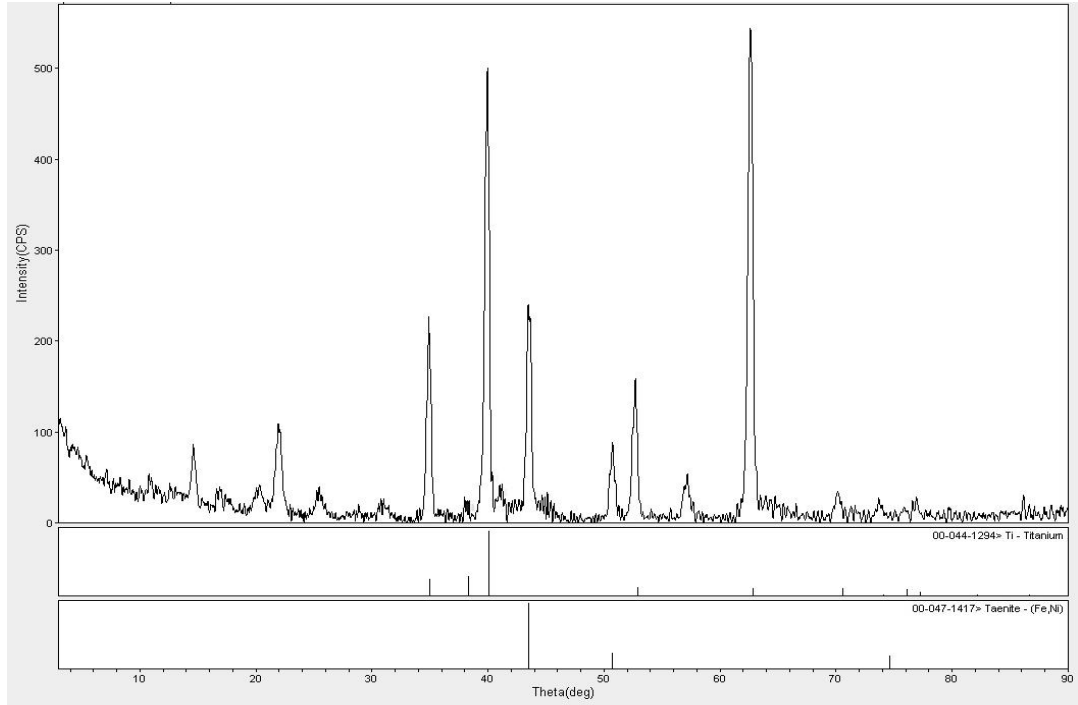
Şekil 68: CAPVD ile Ti kaplı silindirik şeklindeki 5. numunenin MAO işlemi öncesi EDS analiz sonuçları

Optik İnceleme:



Şekil 69: Paslanmaz çelik üzerine CAPVD yöntemiyle Ti kaplamanın (a) x100; (b) x200; (c) x500; (d) x500 büyütmedeki optik görüntüleri

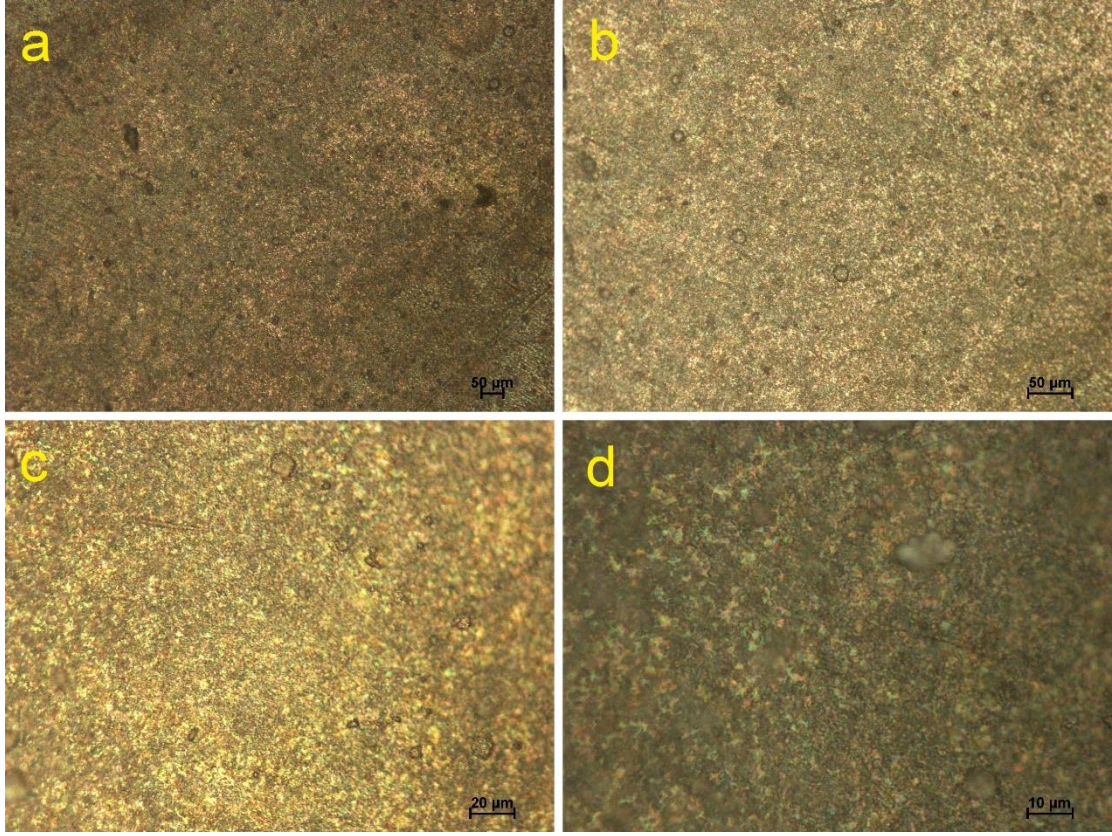
XRD Analizi:



Şekil 70: CAPVD ile Ti kaplı silindir şeklindeki 5. numunenin MAO işlemi öncesi XRD analiz sonuçları

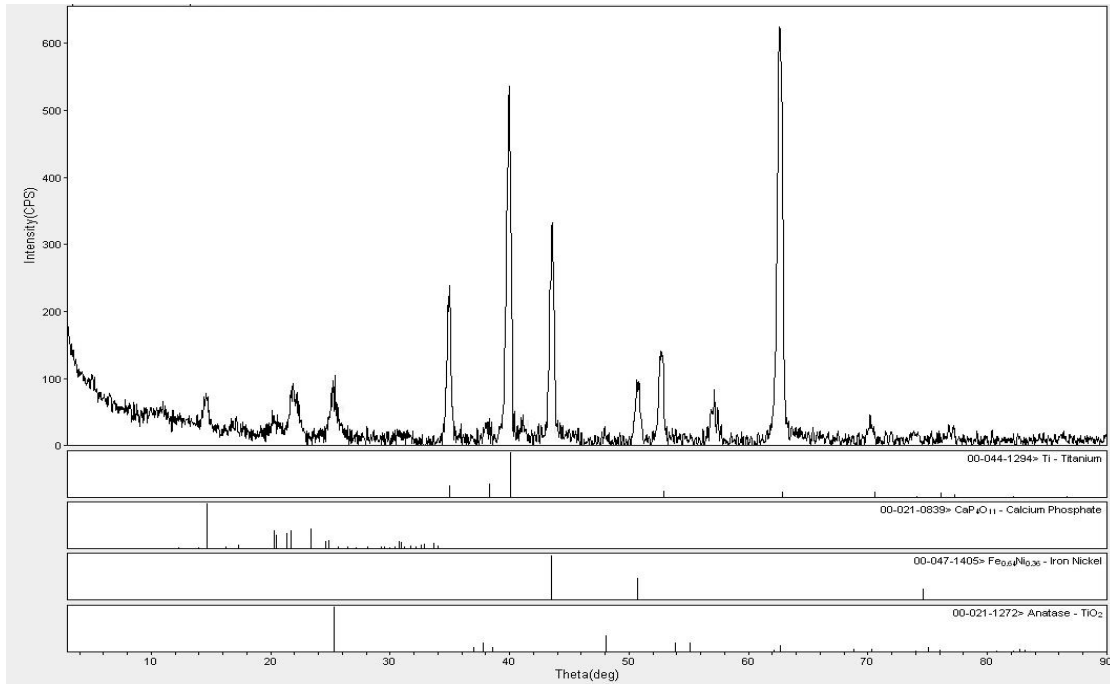
5. Numuneye Ait MAO İşlemi Sonrası Bulgular

Optik İnceleme:



Şekil 71: Paslanmaz çelik üzerine CAPVD ve MAO yöntemiyle Ti kaplamanın (a) x50; (b) x100; (c) x200; (d) x1000 büyütmedeki optik görüntüleri

XRD Analizi:



Şekil 72: CAPVD ile Ti kaplı silindir şeklindeki 5. numunenin MAO işlemi sonrası XRD analiz sonuçları

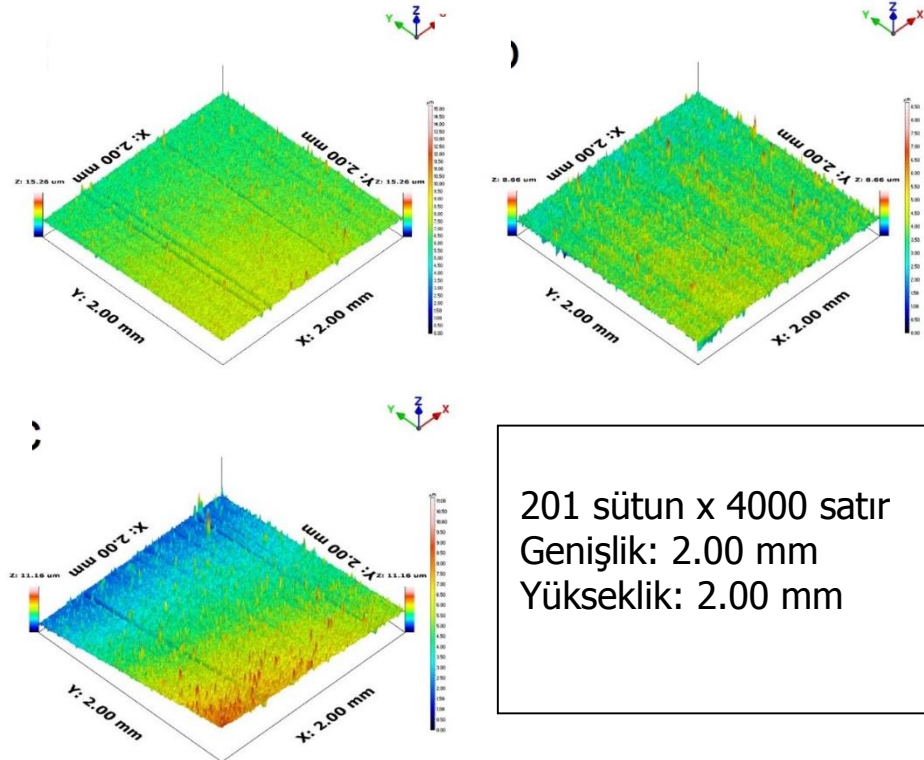
4.3.2 CAPVD ile Kaplı Plaka Şeklindeki Numunelere Ait Bulgular

Katodik Ark Fiziksel Buhar Biriktirme ile Ti kaplanmış silindir şeklindeki numunelere MAO ile yüzey modifikasyonu işlemi bir önceki kısımda denenmişti ve başarılı olunamamıştı. Bu başarısızlık sebebiyle numunenin şekli sebebiyle yalıtkanlığın yeteri kadar sağlanamadığı düşünülmüştür ve bu kısımda 1.5 mm kalınlığında 50 mm x 20 mm boyutlarında plaka şeklinde numuneler hazırlanmıştır. Hazırlanan plaka şeklindeki numunelerin bir kısmı kumlanmıştır.

Bu, farklı şekil ve boyutlarda hazırlanıp CAPVD ile Ti kaplanan numuneler önceki çalışmalarda olduğu gibi MAO ile yüzey modifikasyonu işlemine tabi tutulmuştur. Fakat elde edilen sonuçlar bir önceki bölümde silindir şeklinde olan numunelerin sonuçlarına benzer çıkmış olup sadece bir numunede istenilen sonuca yaklaşılmıştır. Genel anlamda istenilen MAO ile yüzey modifikasyonu işleminin neden başarılı sonuçlar vermediği araştırılmak istenilip numunelerin yüzey profili, pürüzlülüğü ve kesit kalınlıkları incelenmiştir.

4.3.2.1 Kumlanmamış Numunelere Ait Bulgular

Yüzey profilleri:

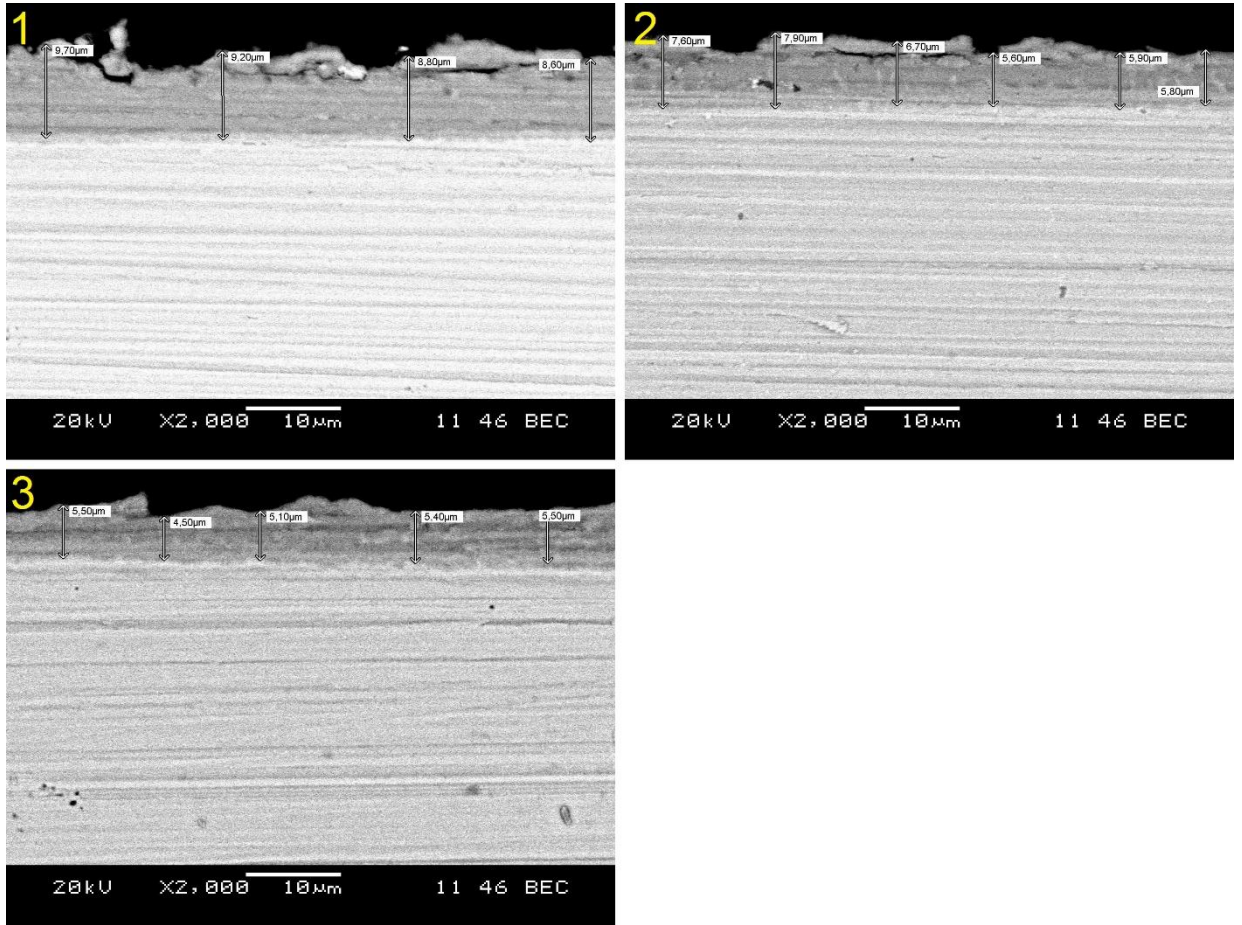


Şekil 73: CAPVD ve MAO ile Ti kaplanmış kumsuz numunelere ait yüzey profil göstergeleri

Tablo 2: Kumlanmamış numunelere ait yüzey pürüzlülük değerleri

Numune sayısı	Ortalama Pürüzlülük (μm)
1	0,60
2	0,42
3	1,25

Kesit Kalınlık Ölçümleri:



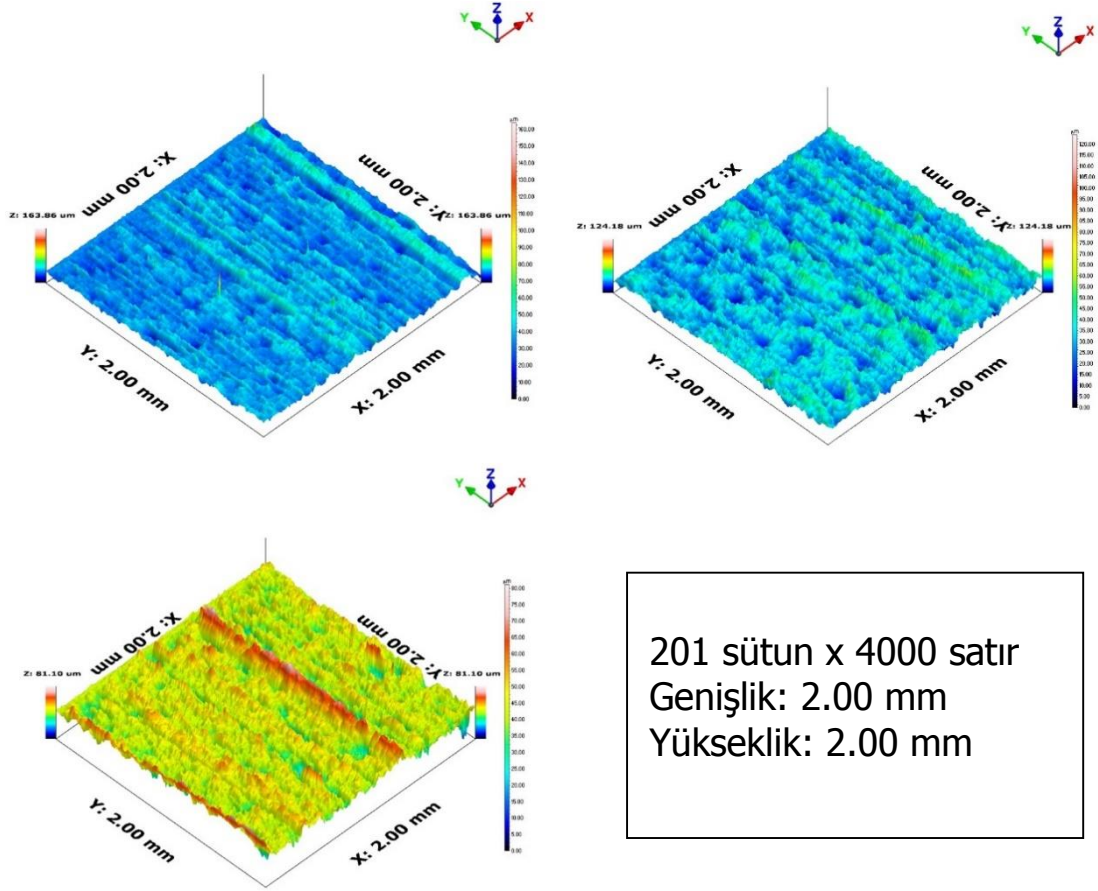
Şekil 74: Kumlanmamış ve CAPVD ve MAO ile kaplanmış numunelerin kesitleri

Tablo 3: Kumlanmamış numunelerin ortalama Ti kaplama kalınlık değerleri

1. Numune	9,07 μm
2. Numune	6,58 μm
3. Numune	5,20 μm

4.3.2.2 Kumlanmış Numunelere Ait Bulgular

Yüzey profilleri:

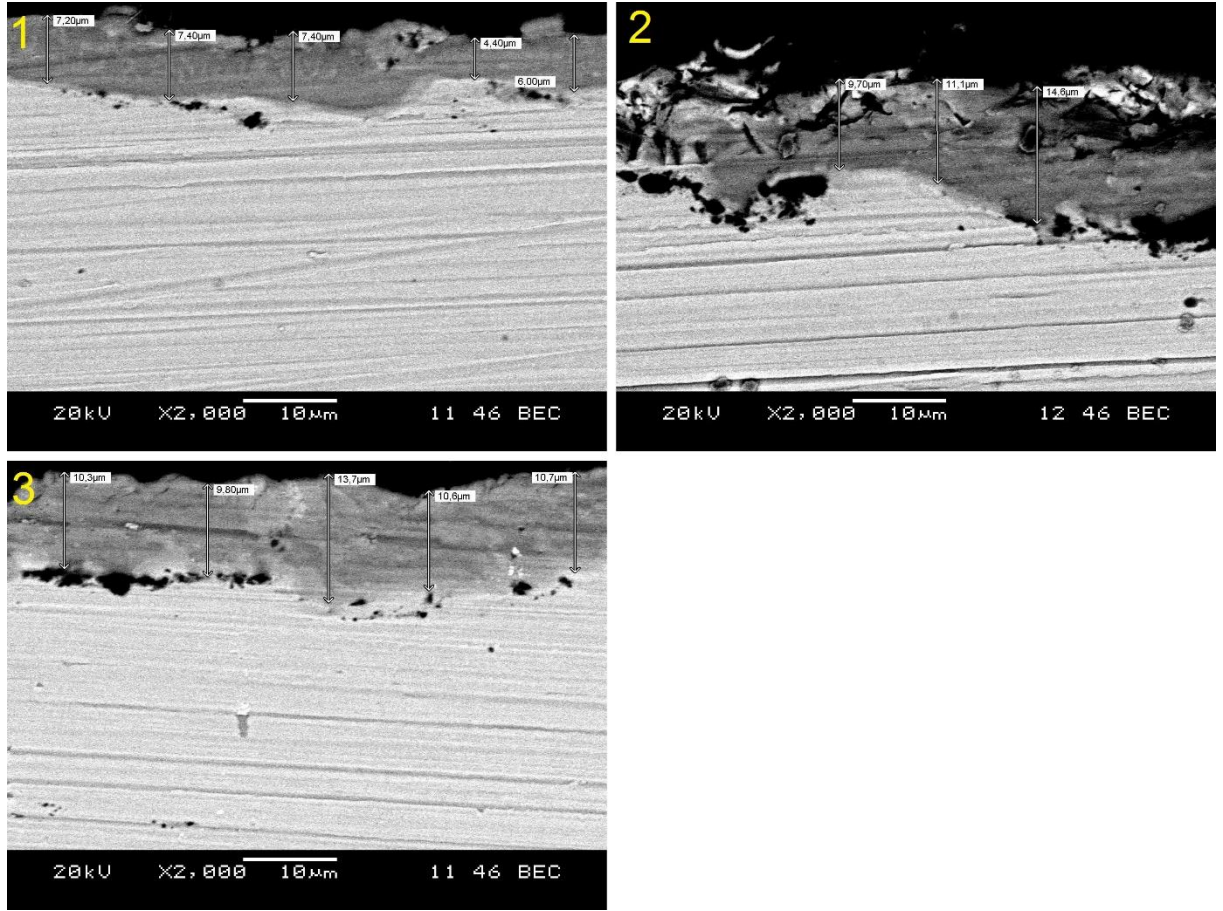


Şekil 75: CAPVD ve MAO ile Ti kaplanmış kumlu numunelere ait yüzey profil göstergeleri

Tablo 4: Kumlanmış numunelere ait yüzey pürüzlülük değerleri

Numune sayısı	Ortalama Pürüzlülük (μm)
1	5,21
2	5,88
3	5,25

Kesit Kalınlık Ölçümleri:



Şekil 76: Kumlanmış ve CAPVD ve MAO ile kaplanmış numunelerin kesitleri

Tablo 5: Kumlanmış numunelerin ortalama Ti kaplama kalınlık değerleri

1. Numune	6,48 µm
2. Numune	11,8 µm
3. Numune	11,02 µm

4.4 Korozyon Test Sonuçları

Daha önce Ti kaplama ve MAO işleminde kullanılan numunelerden rastgele seçilerek aşağıdaki gibi verilen numune örneklerinin döngüsel polarizasyon (CP) taraması yapılmıştır.

Numune 1: İşlem görmemiş 316L numune

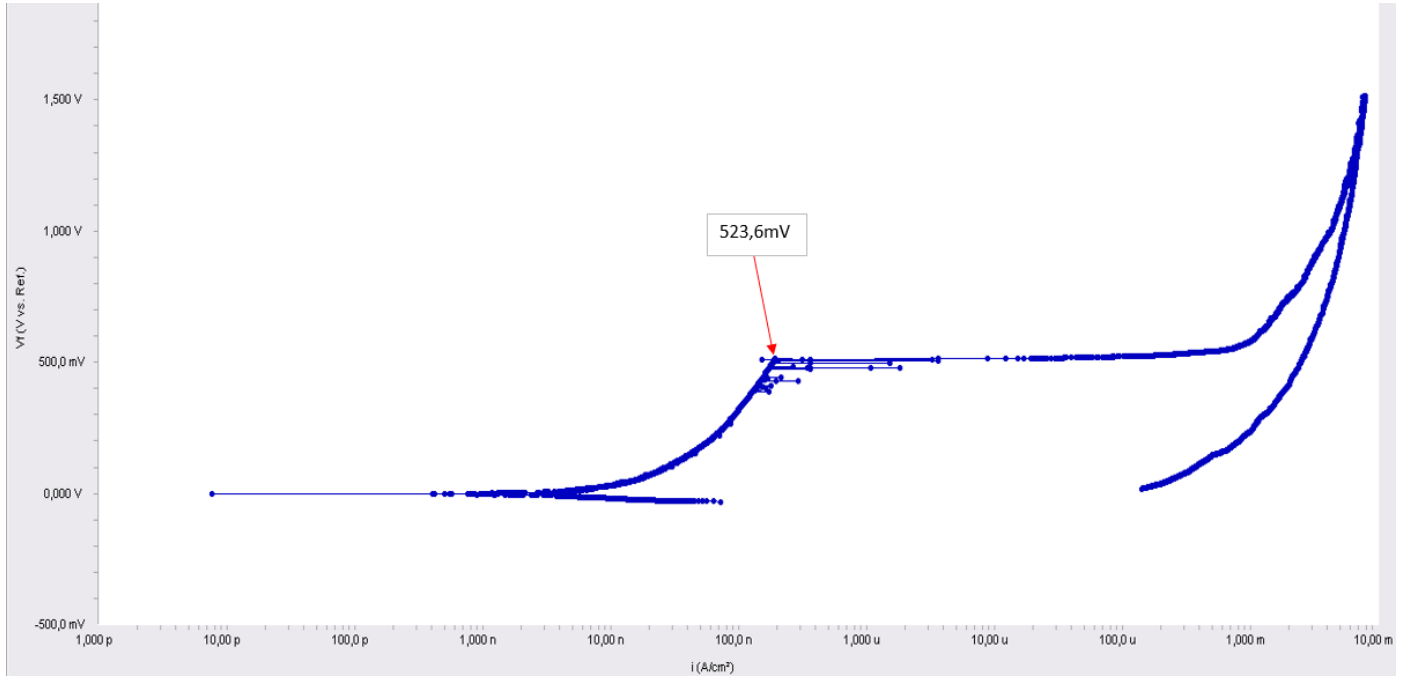
Numune 2: CAPVD ile Ti kaplanmış ve MAO uygulanmış numune

Numune 3: Kumlanmış + CAPVD ile Ti kaplanmış ve MAO uygulanmış numune

Numune 4: Sadece kumlama işlemi görmüş numune

Korozyon tarama hızı tüm numuneler için 0.17 mV/s olarak belirlenmiştir. Test sonrasında çukurcuk (pitting) potansiyel ve açık devre potansiyel değerleri bulunmuştur.

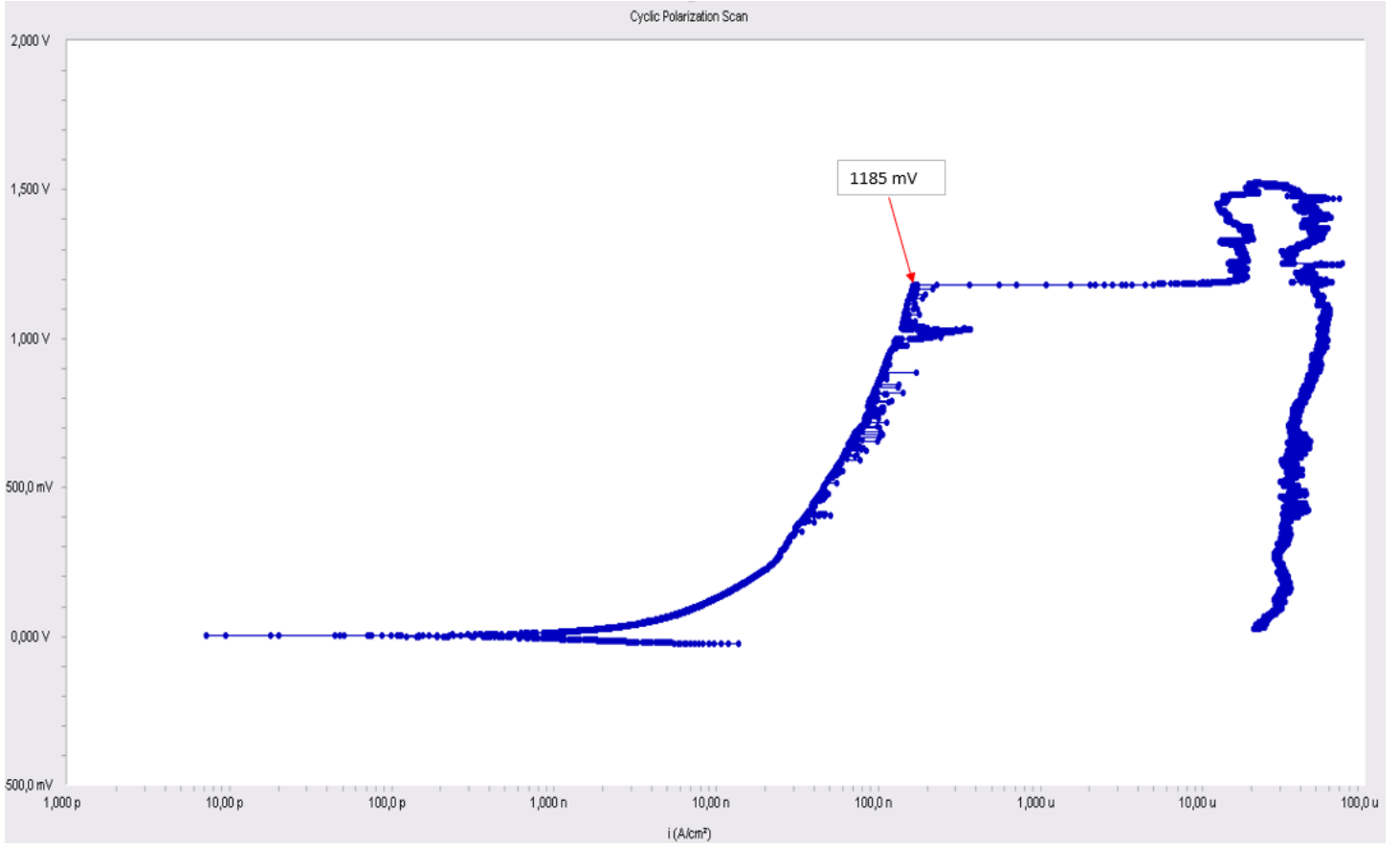
4.4.1 Numune 1' in CP sonucu



Şekil 77: 316L numunenin CP grafiği

Hiçbir işleme maruz bırakılmamış 316L paslanmaz çelik numune için pitting potansiyeli 523,6 mV ve açık devre potansiyeli 16,9 mV olarak ölçülmüştür.

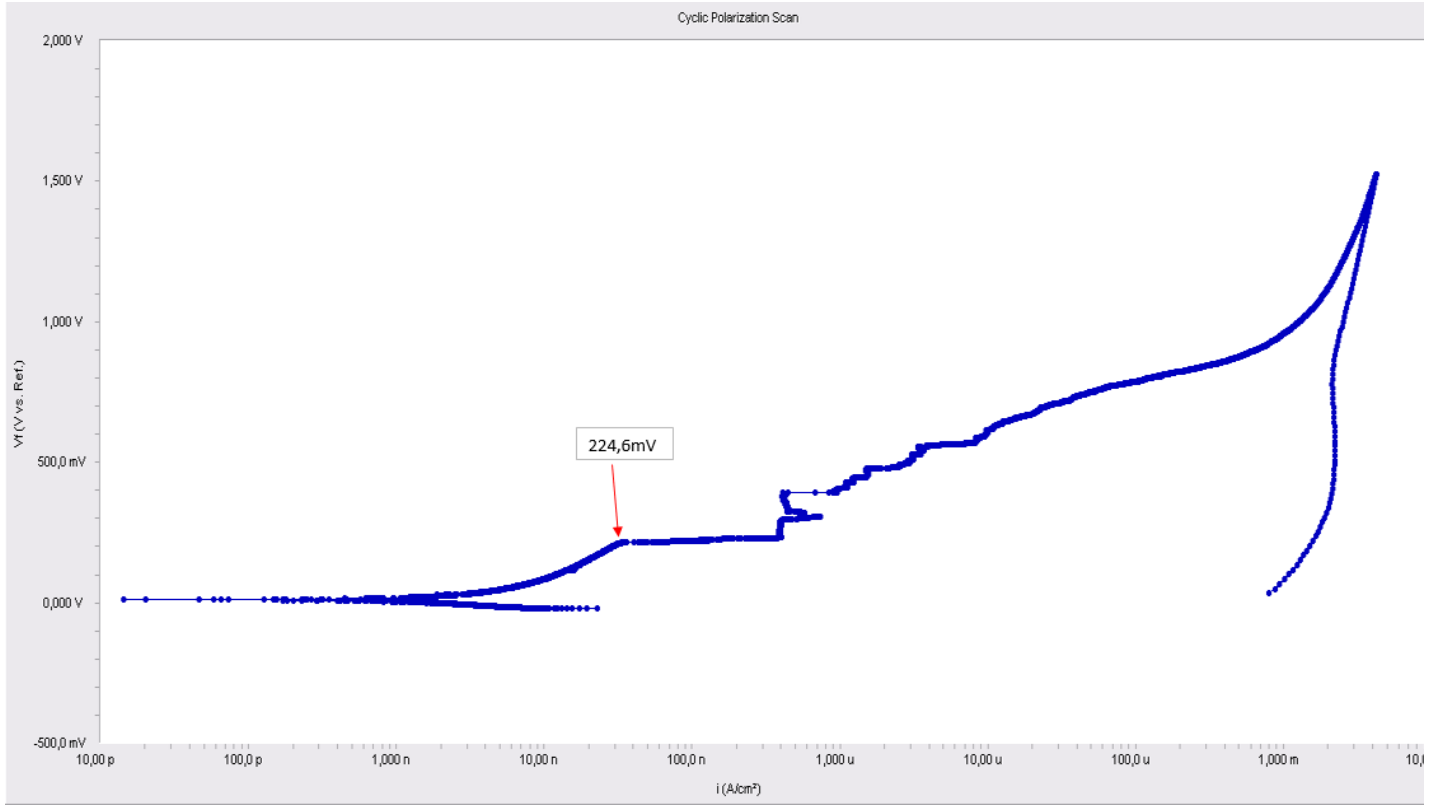
4.4.2 Numune 2' nin CP sonucu



Şekil 78: CAPVD ile Ti kaplanmış ve MAO uygulanmış numunenin CP grafiği

CAPVD ile 9,07 μm Ti kaplanmış ve MAO uygulanmış numune için pitting potansiyeli 1185 mV ve açık devre potansiyeli 16,9 mV olarak ölçülmüştür. Bu numunenin yüzey pürüzlülüğü 0,60 μm ' dir.

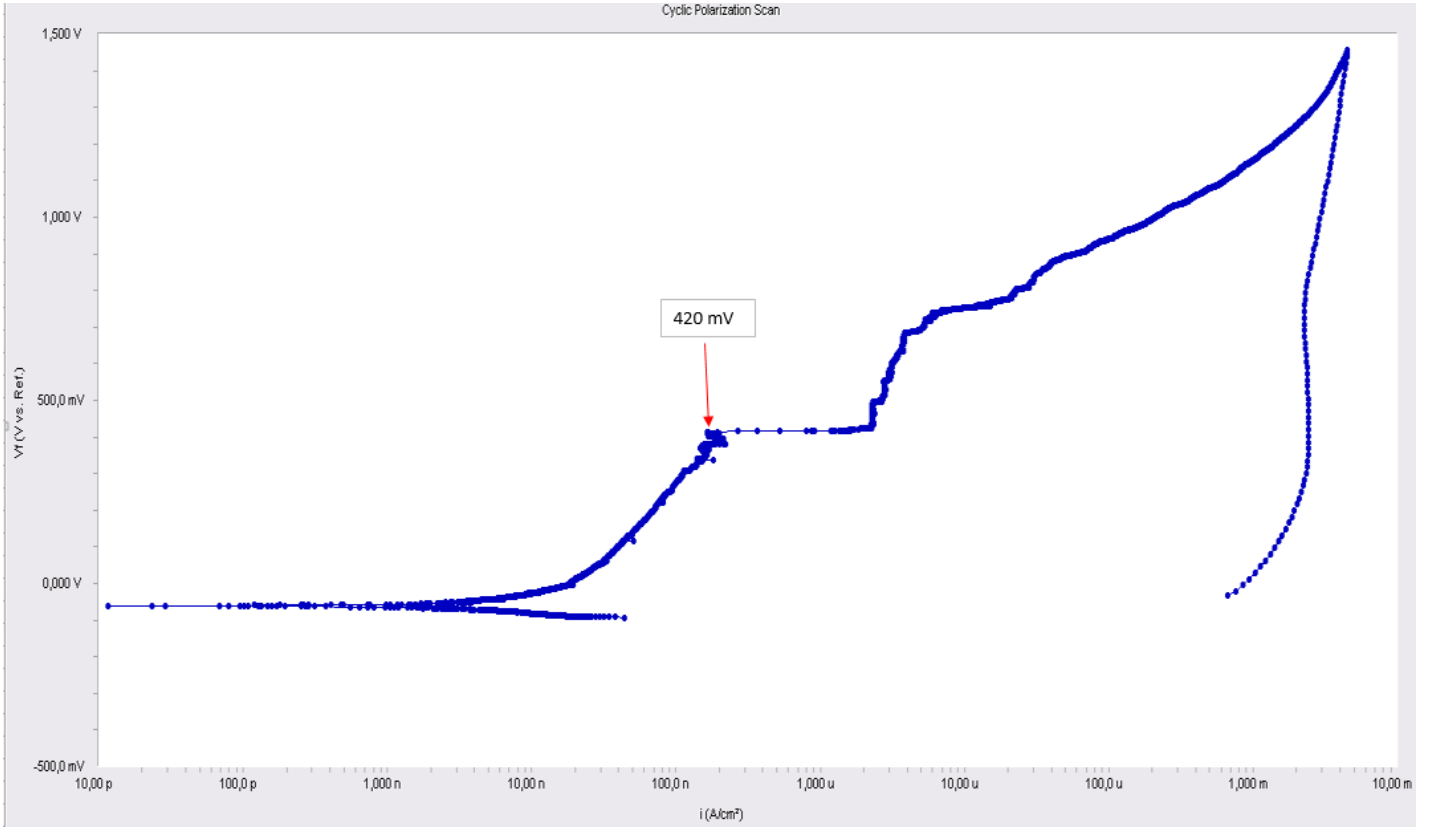
4.4.3 Numune 3' nin CP sonucu



Şekil 79: Kumlanmış ve CAPVD ile Ti kaplanmış ve MAO uygulanmış numunenin CP grafiği

9 bar basınç altında püskürtme tabancası kullanılarak 350-500 mikron arasında tane iriliğine sahip Al_2O_3 ile kumlanmış ve CAPVD yöntemi ile 11 μ m kalınlığında Ti kaplama ve MAO işlemi uygulanmış numune için pitting potansiyeli 224,6 mV ve açık devre potansiyeli 26,7 mV olarak ölçülmüştür. Bu numunenin yüzey pürüzlülüğü 5,25 μ m' dir.

4.4.4 Numune 4' ün CP sonucu



Şekil 80: Sadece kumlama işlemi görmüş numunenin CP grafiği

Sadece 9 bar basınç altında püskürtme tabancası kullanılarak 350-500 mikron arasında tane iriliğine sahip Al_2O_3 ile kumlama işlemi görmüş 316L numune için pitting potansiyeli 420 mV ve açık devre potansiyeli - 43,9 mV olarak ölçülmüştür.

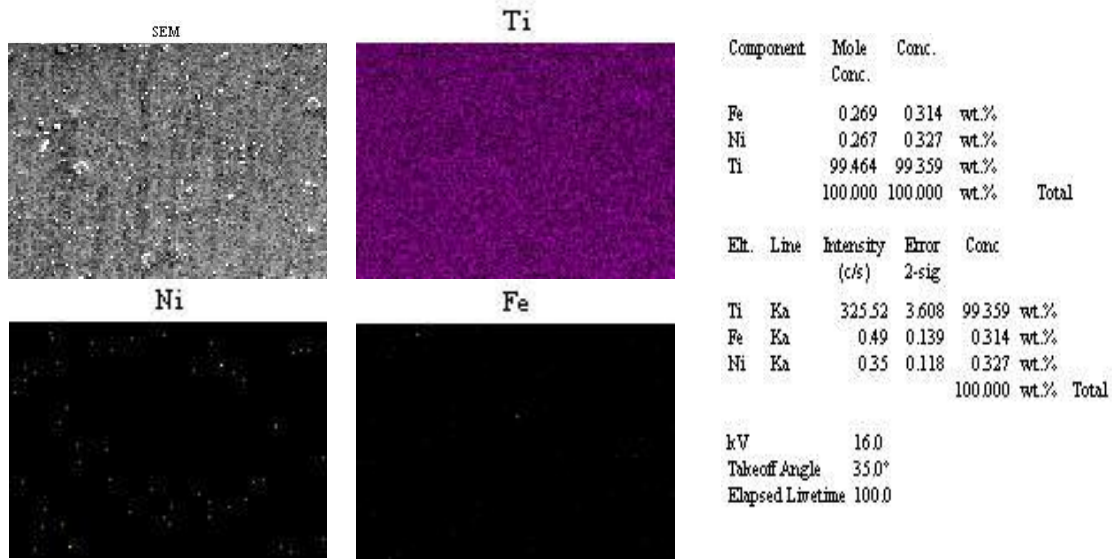
Korozyon testleri sonucunda görüldüğü gibi en düşük pitting potansiyeli kumlanmış numunelerde çıkmıştır. 316L paslanmaz çeliğin pitting potansiyeli 523,6 mV iken aynı numunenin pitting potansiyeli CAPVD ile Ti kaplanıp MAO işlemi uygulanınca 1185 mV' a çıkmıştır. Kumlama işlemine maruz bırakılan numunelerin yüzey pürüzlülüğü arttığı için pitting potansiyelleri düştüğü sonucuna varılabilir.

4.5 Elementel Analizler

Şekil 72’de görüldüğü üzere CAPVD ile Ti kaplı ve MAO uygulanmış paslanmaz çelik numunelerin XRD sonuçlarında demir ve nikel elementlerine rastlanılmıştır. Bu yüzden MAO uygulamada istenilen sonucun elde edilememesinin nedenlerini araştırmak için plaka şeklinde numunede ve CAPVD ile kaplı MAO uygulama sırasında voltaj değerinin 155V’ a kadar çıktığı silindir şeklindeki 5. numunenin yüzeyinde ve kesitinde çizgi (line) ve elementel haritalama (mapping) analizleri yapılmıştır.

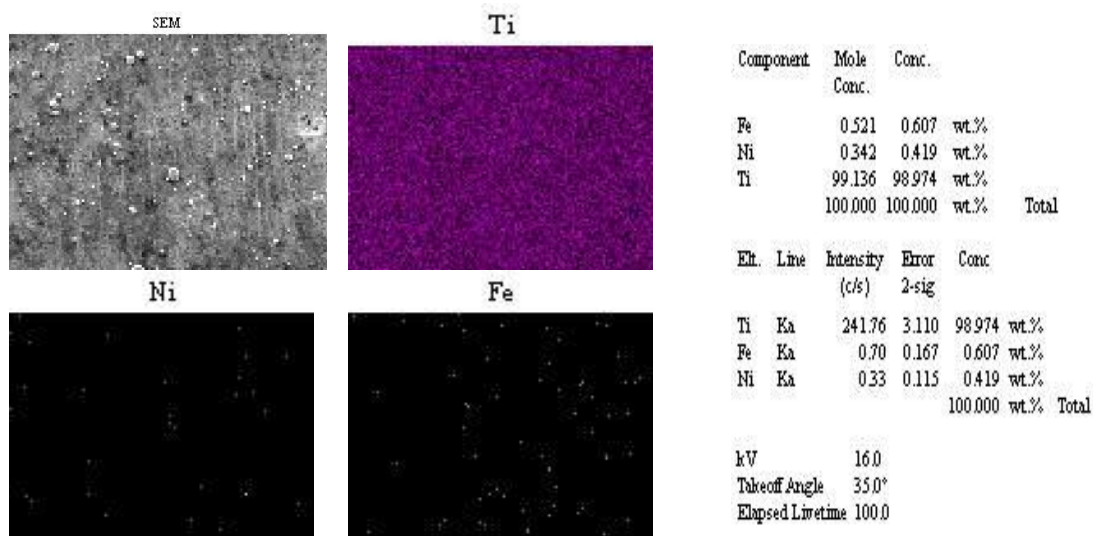
4.5.1 Plaka Şeklindeki Numunenin Yüzeyindeki Analizler

MAO yapılmadan önce:



Şekil 81: Plaka şeklindeki numunenin MAO yapılmadan önceki elementel haritalama analizi

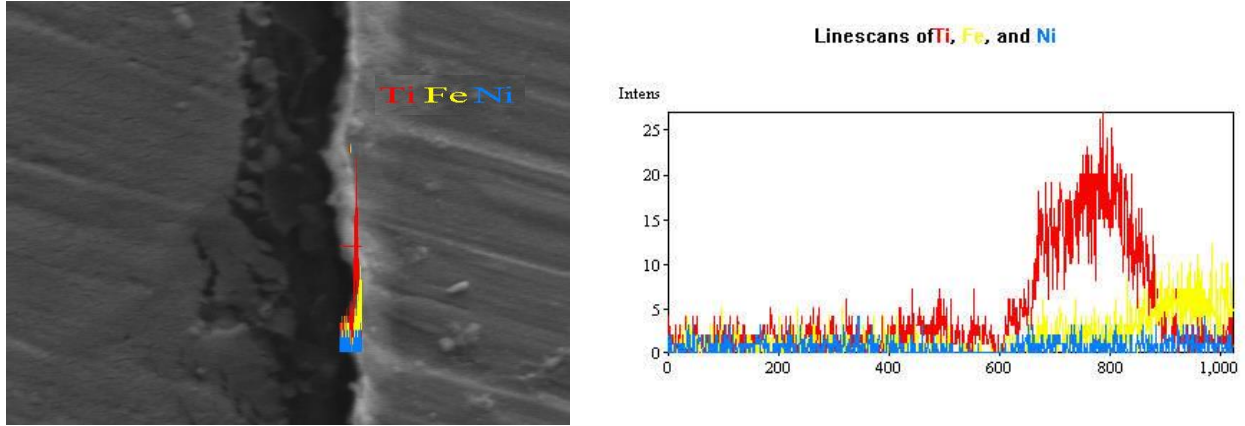
MAO yapıldıktan sonra:



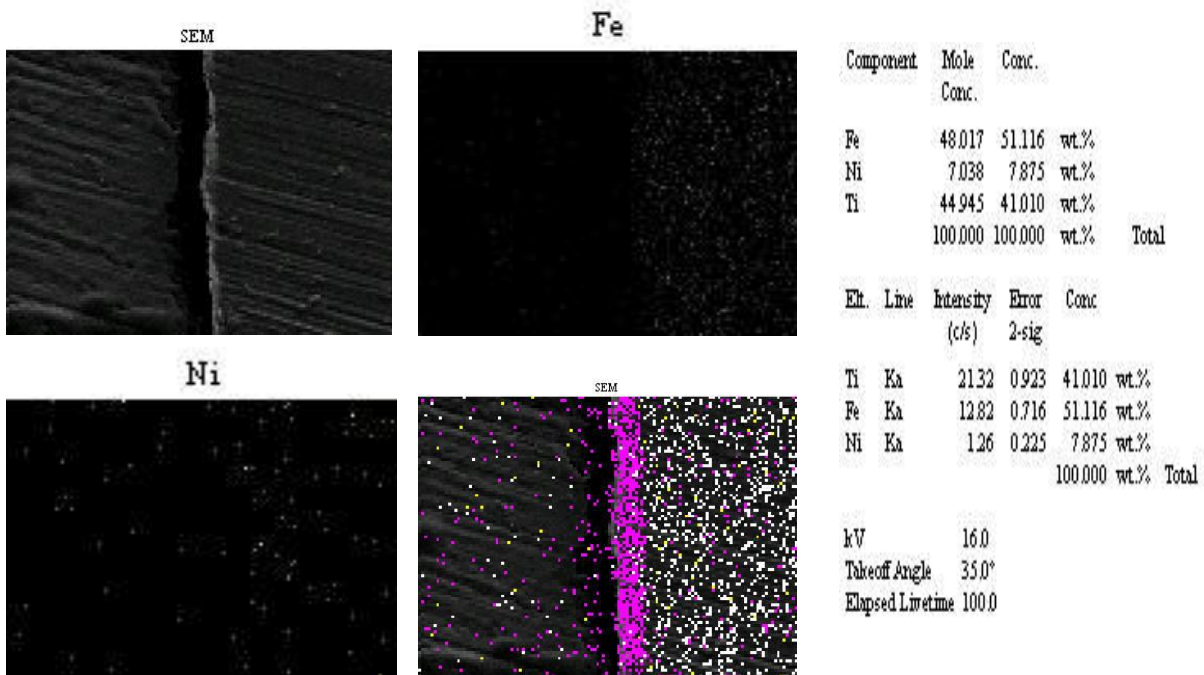
Şekil 82: Plaka şeklindeki numunenin MAO yapıldıktan sonraki elementel haritalama analizi

4.5.2 Plaka Şeklindeki Numunenin Kesitindeki Analizler

Aşağıdaki gibi SEM’de 2000 büyütmede görüntüsü alınan plaka şeklindeki numunenin kesitinde Ni ve Fe elementlerinin varlığı araştırılmıştır. MAO işleminin gerçekleşmesi için tamamen yalıtkan bir TiO₂ kaplamanın olup olmadığı gözlemlenmiştir.



Şekil 83: Plaka şeklindeki numunenin kesitindeki çizgi (line) analizi

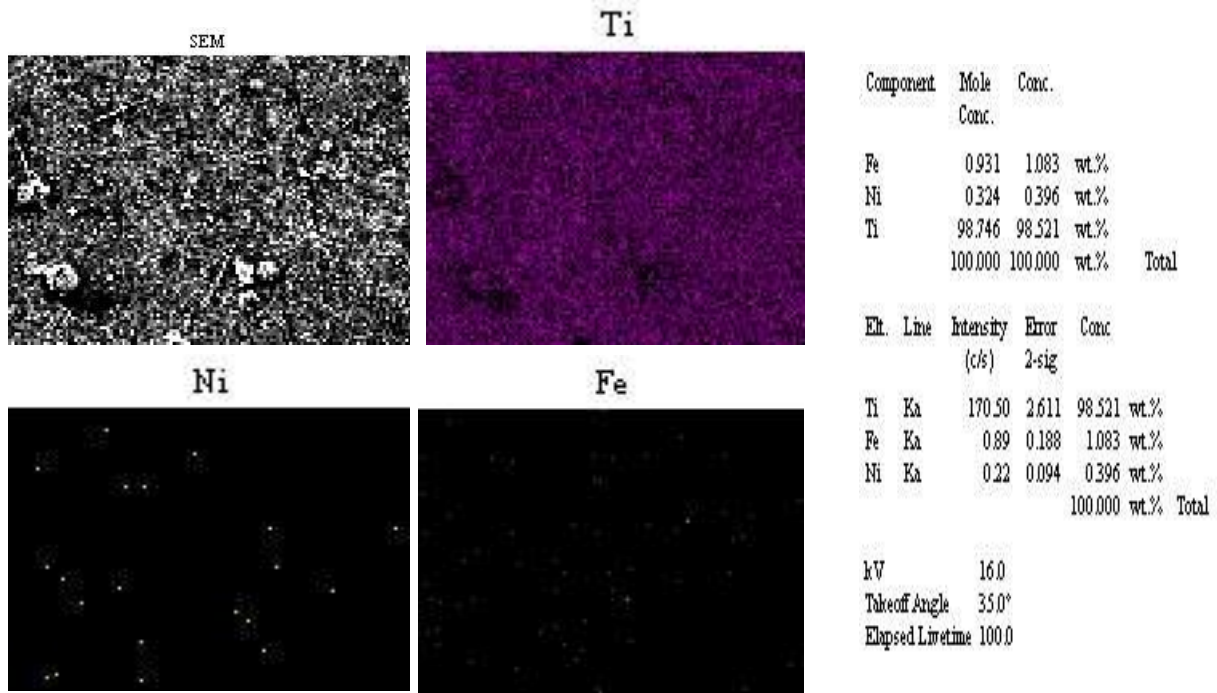


Şekil 84: Plaka şeklindeki numunenin kesitindeki elementel haritalama analizi

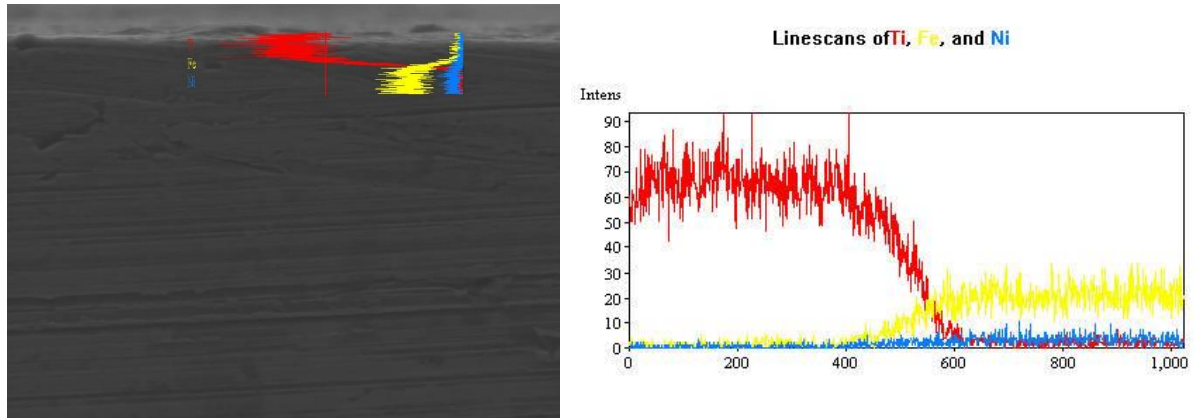
Analizlerden de görüldüğü üzere 316L paslanmaz çelik üzerinde tamamen yalıtkan TiO₂ kaplama görülememektedir. Yüzeyde ve kesitte az da olsa Ni ve Fe elementleri bulunmaktadır.

4.5.3 Silindir Şeklindeki Numunenin Yüzeyindeki Analizler

Ti kaplama yapıldıktan sonra MAO uygulama sırasında istenilen sonuca en çok yaklaşılmış silindir şeklindeki 5. numunenin de yüzeyinde elementel haritalama (mapping), kesitinde çizgi (line) analizi yapılmıştır.



Şekil 85: Silindir şeklindeki numunenin yüzeyindeki elementel haritalama analizi



Şekil 86: Silindir şeklindeki numunenin kesitindeki çizgi (line) analizi

MAO uygulamada potansiyelin 150V'a kadar çıktığı silindir şeklindeki numune incelendiğinde onun da yüzeyine doğru gidildikçe Fe ve Ni elementleri gözlemlenmiştir.

5. TARTIŞMA

Metallerin, sağlamlıkları, şekillendirilebilir olmaları ve aşınmaya dayanıklı olmaları birçok uygulamada tercih nedeni olmakla birlikte biyouyumluluklarının az olması, korozyona uğrayabilmeleri, dokulara göre çok sert olmaları, yoğunluklarının yüksek olması ve metal iyonu vererek alerjik doku reaksiyonlarına sebep olmaları kullanım alanlarını sınırlamaktadır.[7] Titanyum ve titanyum alaşımları ise üstün biyomekanik özelliklere sahip olup inert malzemedir. Toksik olmaması, vücut içinde alerjik reaksiyon oluşturmaması, doku içinde renk değiştirmemesi, manyetik özelliğe sahip olmaması, küçük boyutlu implantların rahatlıkla üretilebilmesi açısından titanyum ortopedide kullanım alanını oldukça artırmaktadır. Bu çalışmada paslanmaz çeliğin kolay işlenebilirliği ve ucuzluğu, seramik biyofilmlerin aşınma, korozyon ve biyoaktivite gibi avantajlarından ayrı ayrı yararlanılıp, yüzey özellikleri gelişmiş, ortopedide daha güvenli olarak kullanılabilecek paslanmaz biyomalzeme yüzeylerinin elde edilmesi ve paslanmaz çeliğin biyoaktivitesinin hızlandırılması amaçlanmıştır.

Bu amaca yönelik olarak 316 L paslanmaz çelik malzeme öncelikle ince film titanyum ile kaplanıp daha sonra elde edilen yüzeylerin korozyona ve aşınmaya karşı olan direncini artırmak amacıyla mikro ark oksidasyon (MAO) yüzey modifikasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Piyasada birçok ince film kaplama yöntemleri olsa da bu çalışmada numuneler; plazma püskürtme, sol-jel ve katodik ark fiziksel buhar biriktirme yöntemleri ile titanyum kaplanmıştır ve her kaplamanın SEM görüntüleri, EDS analizleri, optik mikroskop incelemeleri ve XRD paternleri incelenmiştir. İnce film ile titanyum kaplanmış olan 316 L paslanmaz çelik malzemeler MAO işlemine tabi tutulmuştur. MAO süreci boyunca, biyoaktiviteyi artırmak ve ileride yapılması planlanan çalışmalarda implant yüzeyinde kemik dokusu hücrelerinin büyümesini teşvik etmek amacıyla kalsiyum asetat ve kalsiyum gliserofosfat tuzları kullanılmıştır. Kalsiyum asetat ve beta gliserofosfat içeren elektrolitik çözeltilerde yapılan anodik oksidasyon ile malzemeler yüzeyinde kalsiyum ve fosfat iyonlarınca zengin oksit yapı elde edilmektedir.[53] Normal şartlarda paslanmaz çelik malzemelere uygulanamayan MAO işlemi paslanmaz çelik malzeme yüzeyindeki TiO_2 tabaka vasıtasıyla gerçekleştirilmek istenmiştir.

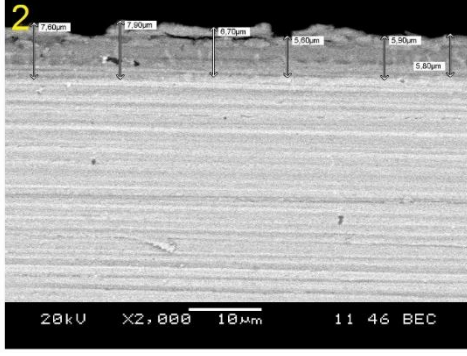
Çalışmamızda numune yüzeylerinde zımparalama işlemlerinden arda kalabilecek SiC taneciklerinin yüzey kirlenmesi oluşturmamasını engellemek, kaplama ve kumlama işlemi sırasında oluşabilecek yüzey kirlenmesini engelleyebilmek amacıyla; numunelerin yüzey temizlik işlemlerinin gerçekleştirilmesinde ultrasonik banyo ile çözücü solüsyon olarak etanol ve izopropil alkol kullanılmıştır.

Çalışmada kaplama amacıyla öncelikle 10 mm yüksekliğinde ve 16 mm çapında silindir şeklinde numuneler 316 L paslanmaz çelik numuneler kullanılmıştır. İnce film kaplama işleminden sonra MAO ile yüzey modifikasyonu süreci boyunca istenilen başarılı sonuçlara ulaşılamayınca metotta bir takım değişikliklere gidilmiştir.

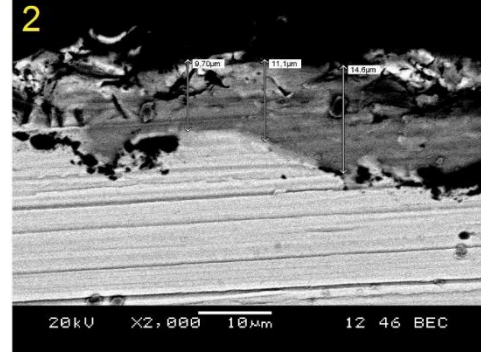
Literatürde Huan Z. ve ark. [52] çalışması haricinde paslanmaz çelik üzerine MAO ile yüzey modifikasyonu işleminde başarılı olunan bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Huan Z. ve ark. [52] yaptıkları çalışmada 50 mm x 20 mm boyutlarında plaka şeklinde paslanmaz çelik üzerinde magnetron püskürtme yöntemini kullanarak 5 mikron kalınlığında ince bir titanyum film oluşturmuş ve ardından MAO işlemlerinde istedikleri sonucu elde etmişlerdir. MAO çözeltisi olarak ise tri-sodyum fosfat kullanmışlardır. Çalışmamızda bu yöntemlerden yola çıkarak öncelikle numunenin şekil ve boyutunu daha sonra da MAO işleminde kullandığımız çözeltiyi değiştirerek tüm işlemleri sırasıyla yeniden uyguladık ve sonuçları tekrar inceledik.

Ayrıca CAPVD ile kaplı silindir şeklindeki numunelerin MAO çalışmaları sonunda yapılan SEM, EDS ve XRD analizleri neticesinde; 1. ve 3. numunenin SEM görüntülerinde (bkz. Şekil 43 ve Şekil 57) tuz tabakaları çok net şekilde görülmektedir. Bu tabakaların MAO çözeltilerinden (Kalsiyum fosfat ve kalsiyum gliserofosfat) kaldığı tahmin edilmektedir.

CAPVD ve MAO ile kaplama yönteminin ikinci kısmında kullanılan kumlu ve kumsuz numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde; Şekil 87’de kumlanmamış numunelerin kesitlerinin daha düzgün ve doğrusal, Şekil 88’de ise kumlanmış olanların daha dağınık ve girintili çıkıntılı olduğu görülmektedir. Burada beklenildiği gibi kumlanmış numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri (ortalama 5,44 μm) kumlanmamış numunelere göre (ortalama 0,76 μm) çok daha yüksek çıkmıştır.



Şekil 87: Kumlanmamış numunenin SEM görüntüsü



Şekil 88: Kumlanmış numunenin SEM görüntüsü

Korozyon testleri sonucunda görüldüğü gibi numunelerin yüzey pürüzlülüğü ortalama $0,76 \mu\text{m}$ ' den ortalama $5,44 \mu\text{m}$ 'ye kadar artınca pitting potansiyelleri 1185 mV ' dan $224,6 \text{ mV}$ ' a düşmektedir. Kumlama işlemi sonrasında numunelerin yüzeylerinde çukurcuklar oluşmakta (bkz. Şekil 76) ve bu da döngüsel polarizasyon değerinde azalmaya sebep olmaktadır. Kumlama olmamış numunelerin ise doğal olarak yüzey pürüzlülüğü daha düşüktür ve buna bağlı olarak pitting potansiyeli (1185 mV) daha yüksek çıkmıştır. Korozyon testine göre CAPVD ile kaplı kumlama yapılmamış numunede MAO uygulamada başarısız olursa da numunenin korozyona karşı direnci $523,6 \text{ mV}$ 'dan 1185 mV 'a kadar artmıştır.

Yüzeyi Ti ile kaplanan 316L paslanmaz çelik numunelerde MAO işleminin gerçekleşmesi için tamamen yalıtkan bir TiO_2 kaplamanın olup olmadığı çizgi (line) ve elementel haritalama (mapping) analizlerinde gözlemlenmiştir. Şekil 72'de görüldüğü üzere CAPVD ile Ti kaplı ve MAO uygulanmış paslanmaz çelik numunelerin XRD sonuçlarında demir ve nikel elementlerine rastlanılmıştır. 316L paslanmaz çeliğin içeriğinde Fe, Ni, C, Cr gibi korozyona dirençli elementler bulunmaktadır fakat bu elementler iletken olduğundan çalışmamızda MAO uygulayabilmek için numunenin kaplama kısmında bu tür elementlerin varlığı istenmemektedir. Bu yüzden analizlerde numunelerin yüzeyinde ve kesitinde Fe ve Ni elementlerinin varlığı araştırılmıştır.

Elementel haritalama (mapping) analizi sonuçlarına göre; Şekil 89'da görüldüğü gibi CAPVD ile Ti kaplı numunede MAO uygulanmadan önce yüzeyde $\%0.314 \text{ Fe}$ ve $\%0.327 \text{ Ni}$ elementleri bulunurken, Şekil 90'da görüldüğü üzere MAO uygulandıktan sonra $\%0.607 \text{ Fe}$ ve $\%0.419 \text{ Ni}$ elementleri bulunmaktadır. MAO yapılmadan önce Ni

oranı fazlayken MAO yapıldıktan sonra Fe oranı daha yüksek çıkmıştır. Bu da göstermektedir ki yüzeyde tamamen yalıtkan bir TiO₂ tabaka oluşmamış, MAO sırasında sıcaklık arttıkça Fe ve Ni elementleri kaplamaya doğru difüze olarak kaplama ve altlık numune arasında iletken ince kılcal aralar oluşturarak MAO' nun tamamlanmasını engellemiştir.

Component	Mole Conc.	Conc.		
Fe	0.269	0.314	wt.%	
Ni	0.267	0.327	wt.%	
Ti	99.464	99.359	wt.%	
	100.000	100.000	wt.%	Total

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	
Ti	Ka	325.52	3.608	99.359	wt.%
Fe	Ka	0.49	0.139	0.314	wt.%
Ni	Ka	0.35	0.118	0.327	wt.%
				100.000	wt.%
					Total

kV	16.0
Takeoff Angle	35.0°
Elapsed Livetime	100.0

Şekil 89: CAPVD ile kaplı numunenin MAO yapılmadan önceki elementel analizi

Component	Mole Conc.	Conc.		
Fe	0.521	0.607	wt.%	
Ni	0.342	0.419	wt.%	
Ti	99.136	98.974	wt.%	
	100.000	100.000	wt.%	Total

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	
Ti	Ka	241.76	3.110	98.974	wt.%
Fe	Ka	0.70	0.167	0.607	wt.%
Ni	Ka	0.33	0.115	0.419	wt.%
				100.000	wt.%
					Total

kV	16.0
Takeoff Angle	35.0°
Elapsed Livetime	100.0

Şekil 90: CAPVD ile kaplı numunenin MAO yapıldıktan sonraki elementel analizi

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada 316L paslanmaz çelik yüzeyi, Mikro ark oksidasyon (MAO) sürecini gerçekleştirebilmek için ince bir titanyum tabaka ile kaplanmıştır. İnce film titanyum kaplama işlemi Plazma Püskürtme, Sol-Jel ve Katodik Ark Fiziksel Buhar Biriktirme (CAPVD) yöntemleri kullanılarak uygulanmıştır.

İlk olarak plazma püskürtme ile kaplama yöntemini seçip üç adet paslanmaz çelik numune belirli oranlardaki Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 ve MgO_2 tozlarını kullanarak bu yöntemle kaplanmıştır. Daha sonra numuneleri tek tek MAO işlemine tabi tutulmuştur. MAO işlemi sırasında belirli bir süre sonra 250-300 V' a kadar çıkması beklenen voltaj değeri maksimum 55 V' a kadar çıkmış olup - ve + gerilimler birbirine paralel olarak artmıştır. Plazma püskürtme ile kaplanan paslanmaz çeliğin yüzeyinde homojen olmayan bir kaplama mevcut olup yüzeyinde istenilenden daha büyük gözenekler gözlemlenmiştir. Bu sebeple ilk kaplama yönteminde değişikliğe gidilip sol-jel ve katodik ark fiziksel buhar biriktirme yöntemleri paralel olarak denenmiştir.

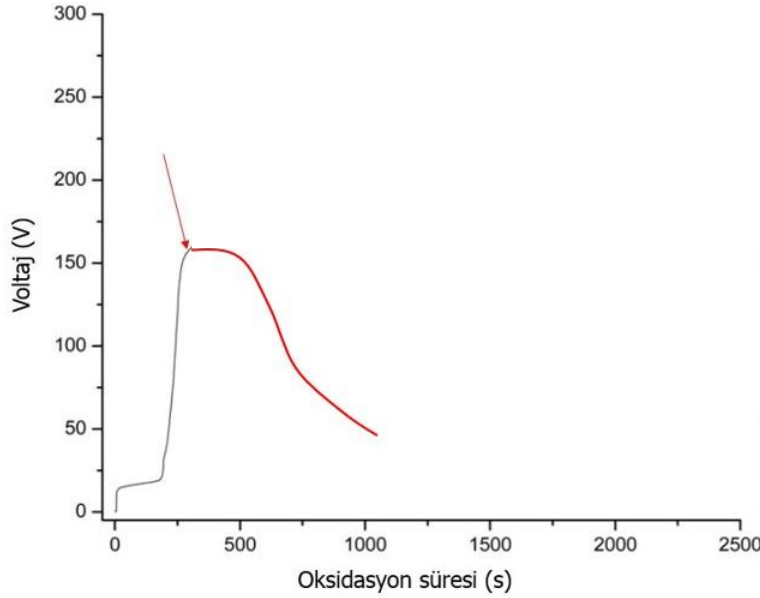
İkinci olarak ise sol-jel daldırma yöntemi uygulanmıştır. Bu kısımda TiZr, SiTi, SiZr, Ti, Zr gibi beş kat kaplamalı numuneler elde edilmiştir. Numunelerden biri beş kat Ti ve Zr karışımı, biri de üç kat Ti iki kat Zr karışımı sol-jel çözeltisine daldırılarak kaplama işlemi yapılmıştır. Daha sonra numunelere tek tek MAO ile yüzey modifikasyon işlemi uygulanmıştır. Bu yöntemde de MAO süresince sistemin gerilimi maksimum 76 V' a kadar çıkmış olup bu kısımda da - ve + gerilimler birbirine paralel olarak artmıştır. Bu olumsuz sonuçların ardından numunelerin hepsine SEM ve EDS analizleri uygulanmıştır. SEM görüntüleri sonucunda özellikle silisyum ile kaplı numunelerin çok iyi şekilde kaplanmadığı, altlık numunenin yüzeylerinde zımpara izlerinin kaldığı görülmüştür (bkz. Şekil 33, Şekil 35 ve Şekil37). SEM görüntüleri incelendiğinde beş kat Ti ve Zr karışımı, üç kat Ti iki kat Zr karışımı sol-jel çözeltisine daldırılarak kaplanan iki numune arasında yüzey morfolojisi açısından Şekil 29 ve Şekil 31' de görüleceği gibi benzer sonuçlara ulaşılmıştır. EDS analizleri sonucunda sol-jel yöntemiyle kaplı 316L paslanmaz çelik numunenin yüzeyinde Fe, Ni, Mo elementlerine rastlanılmıştır (bkz. Şekil 32, Şekil 34 ve Şekil 38). Bu da göstermektedir ki numunenin

yüzeyinde yalıtkan bir tabaka oluşturulamamış, gözlemlenen elementler iletkenliğe sebep olup MAO uygulamada başarısızlığa sebep olmaktadır.

Araştırmanın son kısmında, daha önce plazma püskürtme ve sol-jel metoduyla ince film kaplanan paslanmaz çelik malzemelerin MAO yüzey modifikasyonu aşamasında başarısız sonuçlar elde edildiği için ince film kaplama tekniği olarak katodik ark fiziksel buhar biriktirme (CAPVD) yöntemi kullanılmıştır. Bu kısımda ilk olarak çalışmanın önceki kısımlarında da kullanılan silindir şeklinde numuneler kullanılmış, istenilen sonuçlar elde edilmediği için daha sonra saç plaka şeklinde paslanmaz çelik numuneler kullanılmıştır. Plaka şeklinde kullanılan numunelerin bir kısmı kaplama işleminden önce kumlama işlemine tabi tutulmuştur. Ayrıca MAO aşamasında kalsiyum asetat ve kalsiyum gliserofosfat çözeltisi yerine Huan Z. ve ark.[52] 'nın kullandığı tri-sodyum fosfat çözeltisi kullanılmıştır. EDS (bkz. Şekil 40, Şekil 47, Şekil 54, Şekil 61 ve Şekil 68) ve XRD (bkz. Şekil 42, Şekil 49, Şekil 56, Şekil 63 ve Şekil 70) analizleri sonucunda numunelerin yüzeylerinin CAPVD yöntemi ile ortalama % 98,33 titanyum kaplandığı sonucuna varılmaktadır.

CAPVD ile kaplanan numunelerin MAO işlemi öncesi optik mikroskoptaki görüntüleri incelendiğinde ortalama tane boyutlarının 1. numunede 7,06 μm , 2. numunede 11,83 μm , 3. numunede 5,84 μm , 4. numunede ise 7,7 μm olduğu ve bunlarının ortalamasının ise 8.10 μm olduğu hesaplanmıştır. Bu gözlem ile istenilen 5-10 μm arası tane boyutlarına ulaşıldığı görülebilir.

CAPVD ile kaplanan numunelere diğer yöntemlerde de olduğu gibi MAO ile yüzey modifikasyon işlemi uygulanmıştır. Bu yöntemde Şekil 51'de de görüldüğü üzere MAO süresi boyunca belirli bir zaman sonra 250-300 V' a kadar çıkması beklenen voltaj değeri maksimum 155 V' a kadar çıkıp (5.numune) daha sonra birden 40-50 V değerlerine kadar düşmüştür. Bu kısımda da – ve + gerilimler birbirine paralel olarak artmıştır.



Şekil 91: MAO işlemi süresince oksidasyon süresine bağlı olarak değişen voltaj değerleri

MAO çalışmaları sonunda yapılan EDS ve XRD analizleri neticesinde;

1. numunede MAO öncesi %98,3 olan Ti tabakanın MAO sonrasında %78,3' e düştüğü TiO_2 tabakasının oluştuğu görülmektedir.
2. numunede MAO öncesi %97,3 olan Ti tabakanın MAO sonrasında %89,7' ye düştüğü ve burada da TiO_2 tabakasının oluştuğu görülmektedir.
3. numunede MAO öncesi %98,5 olan Ti tabakanın MAO sonrasında %86,6' ya düştüğü TiO ve FeTiO_3 tabakalarının oluştuğu görülmektedir.
4. numunede MAO öncesi %98,7 olan Ti tabakanın MAO sonrasında %74,2' ye düştüğü FeTiO_3 ve Ti tabakalarının oluştuğu görülmektedir.
5. numunede ise MAO sonrasında Ti, $\text{CaP}_{40,11}$, $\text{Fe}_{0,64}\text{Ni}_{0,36}$ ve TiO_2 tabakalarının oluştuğu görülmektedir.

CAPVD ve MAO ile kaplama yönteminin ikinci kısmında ise kumlu ve kumsuz numuneler kullanılmıştır. Bu kısımda da benzer sonuçlar alındığı için bu sefer numunelerin yüzey profillerine, pürüzlülüklerine ve kesit kalınlıkları incelenmiştir. Kumlanmamış numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri ortalama $0,76 \mu\text{m}$, kumlanmış numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri ise ortalama $5,45 \mu\text{m}$ çıkmıştır. Beklenildiği gibi kumlanmış numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri kumlanmamış numunelere göre çok daha yüksektir. Kesit kalınlıkları incelendiğinde ise kumlanmamış

numunelerinki 6,95 μm , kumlanmış numunelerinki ise 9,76 μm bulunmuştur. Burada da yüzeyde kumlanmanın sebep olduğu bir kalınlık artışı mevcut olduğu sonucu çıkarılmaktadır. SEM görüntüleri sonucunda kumlanmamış numunelerin kesitlerinin daha düzgün ve doğrusal (bkz. Şekil 74), kumlanmış olanların ise daha dağınık ve girintili çıkıntılı olduğu (bkz. Şekil 76) görülmektedir.

Korozyon testleri sonucunda görüldüğü gibi kumlama işlemi altlık numunenin yüzeyini bozmakta ve numune yüzeyinde oyukcuklar oluşturmaktadır. Buna bağlı olarak da istenilenin aksine pitting potansiyel değeri düşmektedir. Sonrasında yüzeyde homojen bir ince film kaplama elde edilmek isteniliyorsa kumlama işlemi bu durumu olumsuz etkilemektedir.

MAO uygulamadaki başarısızlığın sebepleri yüzeyde ve kesitte yapılan çizgi (line) ve elementel haritalama (mapping) analizleri ile araştırılmıştır. Analiz sonuçlarından da görüldüğü gibi (bkz. Şekil 83, Şekil 84, Şekil 85 ve Şekil 86) CAPVD ile Ti kaplanan 316L paslanmaz çelik numunelerin yüzeylerinde tamamen yalıtkan ince film TiO_2 tabaka oluşturulamamıştır. XRD, çizgi (line) ve elementel haritalama (mapping) analizleri sonucunda yüzeyde ve kesitte görülen Fe ve Ni elementleri kaplama ve altlık numune arasında iletkenliğe sebep olarak MAO işleminin tamamlanmasını engellemiştir. Bu sebeple TiO_2 ile kaplı 316L paslanmaz çelik numunelerde MAO uygulayabilmek için yüzeyin tamamen yalıtkan olması gerekmektedir. İletkenlikten arındırılmış bir yüzey elde edebilmek için kaplama yönteminin değiştirilmesi veya daha kalın kaplama tabakaları elde edilmesi faydalı olabilir.

Sonuç olarak çalışmanın başında belirtilen 316L paslanmaz çelik numuneler üzerine ince film Ti kaplama işlemi başarı ile gerçekleştirilmiştir fakat bunun üzerine uygulanan MAO işleminde hedeflenen sonuçlara çok yaklaşılmış olup tam olarak istenilen sonuçlar elde edilememiştir. Araştırmanın devamı açısından paslanmaz çelik numuneler; bu çalışmada denenen plazma püskürtme, sol-jel ve katodik ark fiziksel buhar biriktirme yöntemi haricinde magnetron sputtering, elektrokimyasal ya da ona benzer yöntemler kullanılarak Ti ince film ile kaplanıp tekrar MAO uygulama çalışmaları denenebilir. Paslanmaz çelik üzerine MAO ile yüzey modifikasyonu çalışmaları başarılı olduğu takdirde çalışma ileriye götürülerek hücre kültürü ve hayvan deneyi çalışmaları yapılabilir.

7. KAYNAKLAR

1. Yılmaz Y. Metalik biyomalzemeler. Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Semineri, 2011.
2. Semih S. Tüm yönleriyle diş hekimliğinde implantoloji. Ege Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Bitirme Tezi, 2005.
3. Huniler G. Oral implantolojide primer başarısızlık. Ege Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Bitirme Tezi, 2013.
4. Özalp Y, Özdemir N. Biomaterials and biocompatibility. J Fac Ank Phar 1996;25:51-75.
5. Gür AK, Taşkın M. Metalik biyomalzemeler ve biyouyum. Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları Dergisi 2004;2:106-13.
6. Kurt MM. 304L Paslanmaz çelik üzerine dlc (diamond like carbon) kaplanması: mekanik – tribolojik özelliklerinin araştırılması. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Yüksek Lisans Tezi, 2006.
7. Navarro M, Michiardi A, Castaño O, Planell JA. Biomaterials in orthopaedics. J R Soc Interface 2008;5:1137-58.
8. Özkurt B, Tabak AY. Metalik biyomateryaller ve metallozis. TOTBİD Dergisi 2011;10(2):83-86.
9. Köse N. Biyomalzemeler ve İmplantlara Biyolojik Yanıt. Ortopedi ve Travmatoloji Temel Bilimler ve Araştırma Okulu Kitabı Modül 1. Ankara:2010;1-10.
10. Çakır, A. İnsan vücudunda kullanılan metalik implantların dünü ve bugünü. 8th International Metallurgy and Materials Congrees, 1995.
11. Pekşen C, Doğan A. İmplant dayanımı. TOTBİD Dergisi 2011;10(2):122-128.
12. Gökçek EI. Ortopedik implant ve protez tasarımı için biyomalzemelerin mekanik özelliklerinin araştırılması. Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2006.
13. Wright TM, Li S. Biomaterials. In: Buckwalter JA, Einhorn TA, Simon SR, editors. Orthopaedic Basic Science. 2nd ed. American Academy of Orthopaedic Surgeons, Rosemont; 2000.
14. Bilgili, H. Kedi ve köpeklerin ekleme yakın ekstremite kemikleri kırıklarında osteosentez amacıyla mini-titanyum plakların kullanımı. Türk J. Vet Anim. Sci.Tübitak, 2002.
15. Pasinli A. Biyomedikal uygulamalarda kullanılan biyomalzemeler. Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi 2004;(4);25-34.
16. <http://tr.scribd.com/doc/55301763/Biyomalzemeler> ,2015.
17. Gary J. Cheng, Daniel Pirzada, Pravansu Mohanty, Amit Bandyopadhyay. Bioceramic coating of hydroxyapatite on titanium substrate with Nd-YAG laser. Materials Science and Engineering 2005;25:541– 547.
18. G. De Lange, C. De Putter, J. Oral Implantol 1993;19;123.
19. J.Black. Biological Performance of Materials. 3rd edR, Marcel Dekker. New York. 1999;444.
20. C. Ergun, R.H. Doremus, W.A. Lanford. Interface reaction/diffusion in hydroxylapatite-coated SS316L and CoCrMo alloys. Acta Materialia 2004;52:4767–4772.

21. Tracy BM, Doremus RH. Direct electron microscopy studies of the bone hydroxylapatite interface. J Biomed Mater Res 1984;18:719–26.
22. Marangoz S. Kemik çimentosu. TOTBİD Dergisi 2011;10(2):103-108.
23. Gümüşderelioğlu M. Biyomalzemeler. Bilim ve Teknik Yeni Ufuklara, Tübitak 2002;7;1-23.
24. Genç K, Budak M. Biyomalzeme ve biyokompozitler. Dumlupınar Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü Kompozit Malzemeler Dersi Sunumu, 2012-2013.
25. Pürçek G, Saray O, Hacısalihoğlu İ, Karaman İ ve ark. Yüksek dayanımlı ve biyouyumlu implant üretiminde yeni bir yaklaşım: aşırı plastik deformasyon ve yüzey işlemleri. TMMOB MMO Mühendis ve Makina Dergisi 2012;628(53);50-60.
26. Ballard WE. Metal spraying and the flame deposition of ceramics and plastics. Charles Griffin Fourth Edition, London, 1963;1-7.
27. Evcin A, Kepekçi DB, Barut I. Hidroksiapatit tozlarının plazma sprey yöntemiyle paslanmaz çelik üzerine kaplanması. 5. Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu (IATS'09), 13-15 Mayıs 2009, Karabük.
28. Sangham M, Nikitich J. Designing for optimum use of plasma coatings. Journal of Metals 1985;9;55-56
29. Smith RW, Knight R. Thermal spraying I: Powder consolidation from coating to forming. JOM 1995;47(8);32-39.
30. Rossnagel SM. Sputter Deposition, In: Opportunities of Innovation: Advanced Surface Engineering. (Sproul, W.D., and Legg, K.O.,-eds.), Technomic Publishing Co., Switzerland, 1995.
31. Kelly PJ, Arnell RD. Magnetron Sputtering: A Review of Recent Developments and Applications. Vacuum 2000;56;159-172.
32. http://tr.wikipedia.org/wiki/Fiziksel_Buhar_Biriktirme ,2015.
33. Mutlu B, Kurt M. Kırık kemik tedavilerinde kullanılan fiksatorlerin mekanik özellikleri ve üç değişik malzemeden yapılmış halka tipi fiksatorlerin mekanik testleri. Mühendis ve Makine 2005;543(46);29-38.
34. Evcin A. Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi Kaplama Teknikleri Ders Notları, 2006.
35. Mubarak A, Hamzah E, Toff MRM. Review of physical vapour deposition (pvd) techniques for hard coating. Jurnal Mekanikal 2005 Dec;20;42 – 51.
36. Keleşoğlu E. Sert kaplamalar üretim teknikleri ve özellikleri. İstanbul, 2011.
37. Hasaengebi Ö. Sol-gel yöntemiyle hazırlanan bakır oksit ince filmlerin elektriksel, yapısal ve optiksel özelliklerinin incelenmesi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2006.
38. Şener D. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan metal oksit ince filmlerin elektriksel, yapısal ve optiksel özelliklerinin incelenmesi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2006.

39. Huang P, Zhang Y, Xu K, Han Y. Surface modification of titanium implant by microarc oxidation and hydrothermal treatment. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2004 Aug;15;70(2):187-90.
40. Tang G, Zhang R, Yan Y, Zhu Z. Preparation of porous anatase titania film. *Materials Letters* 2004;58(12-13);1857–1860.
41. Yerokhin AL, Nie X, Leyland A, Matthews A, Dowey SJ. Plasma electrolysis for surface engineering. *Surf Coat Tech* 1999;122;73-93.
42. Liang J, Guo BG, Tian J, Liu HW, Zhou JF, Liu WM, Xu T. Effects of NaAlO₂ on structure and corrosion resistance of microarc oxidation coatings formed on AM60B magnesium alloy in phosphate-KOH electrolyte. *Surf Coat Tech* 2005;199;121-126.
43. Sun XT, Jiang ZH, Yao ZP, Zhang XL. The effects of anodic and cathodic processes on the characteristics of ceramic coatings formed on titanium alloy through the MAO coating technology. *Appl Surf Sci* 2005;252;441-447.
44. Krishna LR, Somaraju KRC, Sundararajan G. The tribological performance of ultra-hard ceramic composite coatings obtained through microarc oxidation. *Surf Coat Tech* 2003;163, 484-490.
45. Kalkancı NH. Mikro Ark Oksidasyon Teknolojisi ve Alüminyum Alaşımlı Malzemelere Uygulanması. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2004.
46. Yerokhin AL, Shatrov A, Samsonov V, Shashkov P, Pilkington A, Leyland A, Matthews A. Oxide ceramic coatings on aluminium alloys produced by a pulsed bipolar plasma electrolytic oxidation process. *Surf Coat Tech* 2005;199;150-157.
47. Liang J, Guo BG, Tian J, Liu HW, Zhou JF, Xu T. Effect of potassium fluoride in electrolytic solution on the structure and properties of microarc oxidation coatings on magnesium alloy. *Appl Surf Sci* 2005;252;345-351.
48. Günyüz M. Titanyum ve alaşımlarının mikro ark oksidasyon yöntemiyle kaplanması. I.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2007.
49. Sundararajan G, Krishna LR. Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating. *Surf. Coat. Technol* 2003;167;269–277.
50. Tekin KC, Çakmak E, Malayoğlu U. Plazma Elektrolitik Oksitlenme Yöntemiyle Hafif Metallerin Kaplanması. *Mühendis ve Makine* 2008;582(49);3-9.
51. Yenyol S. Saf titanyum implant yüzeylerinin değişik yöntemlerle modifikasyonu ve karakterizasyonu- in vitro çalışma. İstanbul Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 2006.
52. Huan Z, Fratila-Apachitei LE, Apachitei I, Duszczek J. Characterization of porous TiO₂ surfaces formed on 316L stainless steel by plasma electrolytic oxidation for stent applications. *J Funct Biomater* 2012;11;3(2);349-60.
53. Havıtcıoğlu H. İmplant malzemelerinin yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi. *TOTBİD Dergisi* 2011;10(2);178-183.

54. Demirel BŞ. İyon demeti destekli manyetik alanda sıçratma yöntemiyle (Ti,Mg)n ince filmlerin üretilmesi, yapısal ve biyoaktivite özelliklerinin belirlenmesi. İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2006.
55. Güven ŞY. Biyouyumluluk ve biyomalzemelerin seçimi. Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi 2014;2(3);303-311.
56. Aydın AT. İmplant malzemelerine karşı oluşan biyolojik yanıt. TOTBİD Dergisi 2011;10(2);114-121.

8. EKLER

Etik Kurul Raporu

KARAR BİLGİLERİ	Karar No:2013/11-10	Tarih: 28.03.2013
Prof.Dr.Ahmet ÇAKIR'ın sorumlusu olduğu "316 L İmplant Malzeme Yüzeyinin Mikro Ark Oksidasyon (MAO) ve Plazma Püskürtme Yöntemleri Kullanarak Seramik Filmlerle Modifikasyonu ve Yüzey Filmlerinin Karakterizasyonu" isimli klinik araştırmaya ait başvuru dosyası ve ilgili belgeler araştırmanın gerekçe, amaç, yaklaşım ve yöntemleri dikkate alınarak incelenmiş, etik açıdan çalışmanın gerçekleştirilmesinin uygun olduğuna oy birliği ile karar verilmiştir.		

ETİK KURUL BİLGİLERİ	
ÇALIŞMA ESASI	Dokuz Eylül Üniversitesi Girişimsel Olmayan Araştırmalar Etik Kurulu İşleyiş Yönergesi İy Klinik Uygulamaları Kılavuzu
ETİK KURUL ÜYELERİ	

Unvanı/Adı/Soyadı	Uzmanlık Alanı	Kurumu	Cinsi yet	Araştırma ile ilişkili mi?		İmza
Prof.Dr.Banu ÖNVURAL (Başkan)	Tıbbi Biyokimya	DEU Tıp Fakültesi Tıbbi Biyokimya Anabilim Dalı	Kadın	E ☐	H ☒	<i>Banu</i>
Prof.Dr..Besti ÜSTÜN (Başkan Yardımcısı)	Ph.D.Yüksek Hemşire	DEU Hemşirelik Fakültesi	Kadın	E ☐	H ☒	<i>Butu</i>
Prof.Dr.Kemal Kürşad GENÇ	Fizyoloji	DEU Tıp Fakültesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu	Erkek	E ☐	H ☒	<i>Katılmadı</i>
Prof.Dr.Ş.Reyhan UÇKU	Halk Sağlığı	DEU Tıp Fakültesi Halk Sağlığı A.D.	Kadın	E ☐	H ☒	<i>Ara</i>
Prof.Dr.Nejat SARIOSMANOĞLU	Kalp Damar Cerrahisi	DEU Tıp Fakültesi Kalp Damar Cerrahisi Anabilim Dalı	Kadın	E ☐	H ☒	<i>Katılmadı</i>
Prof.Dr.Ece BÖBER	Pediyatrik Endokrinoloji	DEU Tıp Fakültesi Çocuk Sağlığı ve Hastalıkları Anabilim Dalı	Erkek	E ☐	H ☒	<i>Katılmadı</i>
Prof.Dr.Hüseyin BASKIN	Mikrobiyoloji	DEU Tıp Fakültesi Mikrobiyoloji Anabilim Dalı	Erkek	E ☐	H ☒	<i>Katılmadı</i>
Prof.Dr.Vesile ÖZTÜRK	Nöroloji	DEU Tıp Fakültesi Nöroloji Anabilim Dalı	Kadın	E ☐	H ☒	<i>Katılmadı</i>
Prof.Dr.Bilgin CÖMERT	İç Hastalıkları (Yoğun Bakım B.D)	DEU Tıp Fakültesi İç Hastalıkları Anabilim Dalı	Erkek	E ☐	H ☒	<i>Katılmadı</i>
Prof.Dr.Mukaddes GÜNELİ	Tıbbi Farmakoloji	DEU Tıp Fakültesi Tıbbi Farmakoloji Anabilim Dalı	Kadın	E ☐	H ☒	<i>M. Öntürk</i>
Prof.Dr.Ayşe Aydan ÖZKÜTÜK	Mikrobiyoloji	DEU Tıp Fakültesi Mikrobiyoloji Anabilim Dalı	Kadın	E ☐	H ☒	<i>Katılmadı</i>
Doç.Dr.Nihal GELECEK	Fizik Tedavi ve Rehabilitasyon	DEU Fizik Tedavi ve Rehabilitasyon Yüksek Okulu	Kadın	E ☐	H ☒	<i>Güle</i>
Doç.Dr.Işıl TEKME	Histoloji ve Embriyoloji	DEU Tıp Fakültesi Histoloji ve Embriyoloji Anabilim Dalı	Kadın	E ☐	H ☒	<i>Katılmadı</i>
Uzm.Dr.Ahmet Can BİLGİN	Hukuk	DEU Tıp Tarihi ve Etik A.D	Erkek	E ☐	H ☒	<i>Katılmadı</i>
İhsan ÇELİKDEMİR	Sağlık mensubu olmayan üye	75. Yıl Özel İlköğretim Okulu Müdür Yrd.	Erkek	E ☐	H ☒	<i>Katılmadı</i>

KARAR BİLGİLERİ	Karar No:2013/15-10	Tarih: 25.04.2013
	Prof.Dr.Ahmet ÇAKIR'ın sorumlusu olduğu "316 L İmplant Malzeme Yüzeyinin Mikro Ark Oksidasyon (MAO) ve Plazma Püskürtme Yöntemleri Kullanarak Seramik Filmlerle Modifikasyonu ve Yüzey Filmlerinin Karakterizasyonu" isimli klinik araştırmaya ait sorumlu araştırmacı tarafından gönderilen 19.04.2013 tarihli dilekçeye ilişkin olarak; -Çalışma adının "316 L İmplant Malzeme Yüzeyinin Magnetron Püskürtme ve Mikro Ark Oksidasyon (MAO) Yöntemleri Kullanarak Seramik Filmlerle Modifikasyonu ve Yüzey Filmlerinin Karakterizasyonu" olarak değiştirilmesi ve protokolde ve araştırma yöntemindeki değişiklikler uygun bulunmuştur.	

ETİK KURUL BİLGİLERİ

ÇALIŞMA ESASI	Dokuz Eylül Üniversitesi Girişimsel Olmayan Araştırmalar Etik Kurulu İşleyiş Yönergesi İyi Klinik Uygulamaları Kılavuzu
ETİK KURUL ÜYELERİ	

Unvanı/Adı/Soyadı	Uzmanlık Alanı	Kurumu	Cinsi yet	Araştırma ile ilişkili mi?		İmza
Prof.Dr.Banu ÖNVURAL (Başkan)	Tıbbi Biyokimya	DEU Tıp Fakültesi Tıbbi Biyokimya Anabilim Dalı	Kadın	E ☐	H ☒	
Prof.Dr..Besti ÜSTÜN (Başkan Yardımcısı)	Ph.D.Psikiyatri Hemşireliği	DEU Hemşirelik Fakültesi	Kadın	E ☐	H ☒	
Prof.Dr.Ş.Reyhan UÇKU	Halk Sağlığı	DEU Tıp Fakültesi Halk Sağlığı A.D.	Kadın	E ☐	H ☒	
Prof.Dr.Nejat SARIOSMANOĞLU	Kalp Damar Cerrahisi	DEU Tıp Fakültesi Kalp Damar Cerrahisi Anabilim Dalı	Kadın	E ☐	H ☒	
Prof.Dr.Ece BÖBER	Pediyatrik Endokrinoloji	DEU Tıp Fakültesi Çocuk Sağlığı ve Hastalıkları Anabilim Dalı	Erkek	E ☐	H ☒	
Prof.Dr.Hüseyin BASKIN	Mikrobiyoloji	DEU Tıp Fakültesi Mikrobiyoloji Anabilim Dalı	Erkek	E ☐	H ☒	
Prof.Dr.Vesile ÖZTÜRK	Nöroloji	DEU Tıp Fakültesi Nöroloji Anabilim Dalı	Kadın	E ☐	H ☒	
Prof.Dr.Bilgin CÖMERT	İç Hastalıkları (Yoğun Bakım B.D)	DEU Tıp Fakültesi İç Hastalıkları Anabilim Dalı	Erkek	E ☐	H ☒	
Prof.Dr.Mukaddes GÜNELİ	Tıbbi Farmakoloji	DEU Tıp Fakültesi Tıbbi Farmakoloji Anabilim Dalı	Kadın	E ☐	H ☒	
Prof.Dr.Ayşe Aydan ÖZKÜTÜK	Mikrobiyoloji	DEU Tıp Fakültesi Mikrobiyoloji Anabilim Dalı	Kadın	E ☐	H ☒	
Doç.Dr.Nihal GELECEK	Fizik Tedavi ve Rehabilitasyon	DEU Fizik Tedavi ve Rehabilitasyon Yüksek Okulu	Kadın	E ☐	H ☒	
Doç.Dr.İşıl TEKMEK	Histoloji ve Embriyoloji	DEU Tıp Fakültesi Histoloji ve Embriyoloji Anabilim Dalı	Kadın	E ☐	H ☒	
Doç.Dr.Müge KIRAY	Fizyoloji	DEU Tıp Fakültesi Fizyoloji Anabilim Dalı	Kadın	E ☐	H ☒	
Uzm.Dr.Ahmet Can BİLGİN	Hukuk	DEU Tıp Tarihi ve Etik A.D	Erkek	E ☐	H ☒	
İhsan ÇELİKDEMİR	Sağlık mensubu olmayan üye	75. Yıl Özel İlköğretim Okulu Müdür Yrd.	Erkek	E ☐	H ☒	

KARAR BİLGİLERİ	Karar No:2014/10-16	Tarih: 10.03.2014
	Prof.Dr.Ahmet ÇAKIR'ın sorumlusu olduğu "316 L İmplant Malzeme Yüzeyinin Magnetron Püskürtme ve Mikro Ark Oksidasyon (MAO) Yöntemleri Kullanarak Seramik Filmlerle Modifikasyonu ve Yüzey Filmlerinin Karakterizasyonu" isimli klinik araştırmaya ait sorumlu araştırmacı tarafından gönderilen 04.03.2014 tarihli dilekçeye ilişkin olarak; -Çalışma adının "316 L İmplant Malzeme Yüzeyinin Biyouyumluluk Özelliklerinin Geliştirilmesi" olarak değiştirilmesi ve protokolde ve araştırma yöntemindeki değişiklikler uygun bulunmuştur.	

ETİK KURUL BİLGİLERİ

ÇALIŞMA ESASI	Dokuz Eylül Üniversitesi Girişimsel Olmayan Araştırmalar Etik Kurulu İşleyiş Yönergesi İyi Klinik Uygulamaları Kılavuzu
---------------	--

ETİK KURUL ÜYELERİ

Unvanı/Adı/Soyadı	Uzmanlık Alanı	Kurumu	Cinsi yet	Araştırma ile ilişkili mi?		İmza
Prof.Dr.Banu ÖNVURAL (Başkan)	Tıbbi Biyokimya	DEU Tıp Fakültesi Tıbbi Biyokimya Anabilim Dalı	Kadın	E ☐	H ☒	
Prof.Dr.Ş.Reyhan UÇKU (Başkan Yardımcısı)	Halk Sağlığı	DEU Tıp Fakültesi Halk Sağlığı A.D.	Kadın	E ☐	H ☒	
Prof.Dr.Nejat SARIOSMANOĞLU	Kalp Damar Cerrahisi	DEU Tıp Fakültesi Kalp Damar Cerrahisi Anabilim Dalı	Erkek	E ☐	H ☒	
Prof.Dr.Ece BÖBER	Pediyatrik Endokrinoloji	DEU Tıp Fakültesi Çocuk Sağlığı ve Hastalıkları Anabilim Dalı	Kadın	E ☐	H ☒	
Prof.Dr.Hüseyin BASKIN	Mikrobiyoloji	DEU Tıp Fakültesi Tıbbi Mikrobiyoloji Anabilim Dalı	Erkek	E ☐	H ☒	
Prof.Dr.Vesile ÖZTÜRK	Nöroloji	DEU Tıp Fakültesi Nöroloji Anabilim Dalı	Kadın	E ☐	H ☒	
Prof.Dr.Bilgin CÖMERT	İç Hastalıkları (Yoğun Bakım B.D)	DEU Tıp Fakültesi İç Hastalıkları Anabilim Dalı	Erkek	E ☐	H ☒	
Prof.Dr.Mukaddes GÜNELİ	Tıbbi Farmakoloji	DEU Tıp Fakültesi Tıbbi Farmakoloji Anabilim Dalı	Kadın	E ☐	H ☒	
Prof.Dr.Ayşe Aydan ÖZKÜTÜK	Mikrobiyoloji	DEU Tıp Fakültesi Tıbbi Mikrobiyoloji Anabilim Dalı	Kadın	E ☐	H ☒	
Prof.Dr.Nihal GELECEK	Fizik Tedavi ve Rehabilitasyon	DEU Fizik Tedavi ve Rehabilitasyon Yüksek Okulu	Kadın	E ☐	H ☒	
Doç.Dr.İşıl TEKMEK	Histoloji ve Embriyoloji	DEU Tıp Fakültesi Histoloji ve Embriyoloji Anabilim Dalı	Kadın	E ☐	H ☒	
Doç.Dr.Müge KIRAY	Fizyoloji	DEU Tıp Fakültesi Fizyoloji Anabilim Dalı	Kadın	E ☐	H ☒	
Doç.Dr.Şeyda Seren İNTEPELER	Hemşirelik Yönetimi	DEU Hemşirelik Fakültesi Hemşirelik Yönetimi A.D	Kadın	E ☐	H ☒	
Uzm.Dr.Ahmet Can BİLGİN	Hukuk	DEU Tıp Tarihi ve Etik A.D	Erkek	E ☐	H ☒	
İhsan ÇELİKDEMİR	Sağlık mensubu olmayan üye	75. Yıl Özel İlköğretim Okulu Müdür Yrd.	Erkek	E ☐	H ☒	

Dokuz Eylül Üniversitesi Girişimsel Olmayan Araştırmalar Etik Kurulu Karar Formu



ÖZGEÇMİŞ

(MSc) Erdem KUMTEPE

TC Kimlik No / Pasaport No:	531221151590
Doğum Yılı:	1988
Yazışma Adresi:	Dokuz Eylül Üniversitesi Biyomekanik Anabilim Dalı İnciraltı-İZMİR 35340 İzmir/Türkiye
Telefon:	0232 412 33 67-68
Faks:	0232 277 65 84
e-posta:	erdemkumtepe@gmail.com

EĞİTİM BİLGİLERİ

Ülke	Üniversite	Fakülte/Enstitü	Öğrenim Alanı	Derece	Mezuniyet Yılı
Türkiye	Dokuz Eylül Üniversitesi	Sağlık Bilimleri Enstitüsü	Biyomekanik	Yüksek Lisans	2011-2015
Türkiye	Ege Üniversitesi	Fen Fakültesi	Fizik	Lisans	2006-2011

YÜKSEK LİSANS TEZİ

316 L İmplant Malzeme Yüzeyinin Biyouyumluluk Özelliklerinin Geliştirilmesi

YAYINLARI

SCI, SSCI, AHCI indekslerine giren dergilerde yayınlanan makaleler

Karakaşlı A, Yıldız DV, **Kumtepe E**, Kızmazoğlu C, Havıçcioğlu H. ‘Biomechanical Comparison of Intact Lumbar Lamb Spine and Endoscopic Discectomized Lamb Spine’ Eklem Hastalıkları ve Cerrahisi Dergisi; 2013 Apr;24(1):33-8.

Başçı O, Karakaşlı A, **Kumtepe E**, Güran O, Havıçcioğlu H. ‘Combination of Anatomical Locking Plate And Retrograde Intramedullary Nail In Distal Femoral Fractures: Comparison of Mechanical Stability’ Eklem Hastalıkları ve Cerrahisi Dergisi; 2015 Apr;26(1):21-6.

SCI, SSCI, AHCI indekslerine girmeyen dergilerde yayınlanan makaleler

Karakaşlı A, Satoğlu İS, Kızmazoglu C, Sekik E, Yıldız DV, **Kumtepe E**. 'Biomechanical Comparison of Intact and Hemilaminectomized Discectomized Spine' The Journal of Turkish Spinal Surgery; 2015 Apr;26(2):95-100.

ULUSAL HAKEMLİ KONFERANS/SEMPOZYUMLARIN BİLDİRİ KİTAPLARINDA YER ALAN YAYINLAR

Ahmet Karakaşlı, Didem Venüs Yıldız, **Erdem Kumtepe**, Ceren Kızmazoğlu, Hasan Havıtcıoğlu 'Biomechanical Comparison of Intact Lumbar Lamb Spine and Endoscopic Discectomized Lamb' Uluslararası Katılımlı VI. Biyomekanik Kongresi, Sakarya, 2012.

Hasan Havıtcıoğlu, **Erdem Kumtepe**, Fatih Ertem 'Akıllı Telemetrik Halluks Valgus Ayakkabısı' Ortopedi-Travmatoloji, Biyomekanik Araştırmalarda İnovasyon ve Ar-Ge, İzmir, 13-14 Haziran 2013.

Onur Başçı, Ahmet Karakaşlı, Ortaç Güran, **Erdem Kumtepe**, Hasan Havıtcıoğlu 'Distal Femur Kırıklarında Kilitli Anatomik Plak ile Retrograd İntamedüller Çivinin Kombine Kullanımı: Mekanik Stabilitenin Karşılaştırılması' Uluslararası Katılımlı VII. Biyomekanik Kongresi, Isparta, 16-18 Ekim 2014.

Kaan Atalay, Mustafa Can Kosay, Burcu Kıvrak, Didem Venus Yıldız, **Erdem Kumtepe** 'Lumbosakral ve lumbopelvik posterior enstrumantasyonlarda sakroiliak tespitin alt vida gerinimine etkisi' 24. Ulusal Türk Ortopedi ve Travmatoloji Kongresi, Antalya, 12-16 Kasım 2014.

ULUSLARARASI HAKEMLİ KONFERANS/SEMPOZYUMLARDA YER ALAN YAYINLAR

Hasan Havıtcıoğlu, **Erdem Kumtepe**, Fatih Ertem 'Telemetric Hallux Valgus Shoes' European Orthopaedic Research Society 2014, Nantes- Fransa, 2-4 Temmuz 2014.-Sözlü Sunum.

Ahmet Karakaşlı, Onur Başçı, Onur Hapa, Cemal Dinçer, Vadiym Zhamilov, Erdem Kumtepe, Mustafa Güvencer, Hasan Havıtcıoğlu 'Biomechanical Comparison of Headless Antegrade Screw Versus Retrograde Cortical Screw For Coronoid Fracture Fixation' European Orthopaedic Research Society 2014, Nantes- Fransa, 2-4 Temmuz 2014.-Poster

İZLENİMCİ - KATILIMCI OLARAK KATILDIĞI ETKİNLİKLER

Uluslararası Katılımlı VI. Biyomekanik Kongresi, Sakarya, 27-29 Eylül 2012

Sağlıkta İnovasyon Üniversiteden Sanayiye- Eğitim Çalıştayı, İzmir, 16-17 Mayıs 2013

Ortopedi-Travmatoloji,Biyomekanik Araştırmalarda İnovasyon ve Ar-Ge, İzmir, 13-14 Haziran 2013

11th World Congress of the International Cartilage Repair Society, İzmir-Türkiye, 15-18 Eylül 2013

23. Ulusal Türk Ortopedi ve Travmatoloji Kongresi, Antalya, 29 Ekim-3 Kasım 2013

European Orthopaedic Research Society 2014, Nantes- Fransa, 2-4 Temmuz 2014

PROJELER

Osteokondral Kemik Defektlerinin Tedavisinde Çok Katlı (Plla/ Selüloz/ Chitin) Yapı İskelelerinin Geliştirilmesi. Dokuz Eylül Üniversitesi, BAP Projesi, Proje No: 2012.KB.SAG.035

316 L İmplant Malzeme Yüzeyinin Biyouyumluluk Özelliklerinin Geliştirilmesi. Dokuz Eylül Üniversitesi, BAP Projesi, Proje No: 2013.KB.SAG.058