

Bu tez çalışması 107M563 numaralı proje ile TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BIOMİMETİK YÖNTEMLE HİDROKSİAPATİT KAPLAMA

Fikriye Nur AKAN

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Aysel BÜYÜKSAGİŞ

KİMYA ANABİLİM DALI

HAZİRAN 2011

TEZ ONAY SAYFASI

Fikriye Nur AKAN tarafından hazırlanan “**BİOMİMETİK YÖNTEMLE HİDROKSİAPATİT KAPLAMA**” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 20/06/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği**/oy çokluğu ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Aysel BÜYÜKSAĞIŞ

Başkan : Doç. Dr. Yılmaz YALÇIN
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, İmza

Üye : Yrd. Doç. Dr. Levent ÖZCAN
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, İmza

Üye : Yrd. Doç. Dr. Aysel BÜYÜKSAĞIŞ
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, İmza

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun
...../...../..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....
Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Mevlüt DOĞAN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Biomimetik Yöntemle Hidroksiapatit Kaplama

Fikriye Nur AKAN

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Aysel BÜYÜKSAĞIŞ

Bu araştırmada Ti, Ti6Al4V ve AISI 316L östenitik paslanmaz çelik paslanmaz çelik altlıklar üzerine hidroksiapatit (HAP) kaplamalar biomimetik yöntemle elde edilmiştir. Ek olarak Ti, Ti6Al4V ve AISI 316L östenitik paslanmaz çelik paslanmaz çelik altlıklara üç farklı ön yüzey işlemi (HNO_3 , anodik polarizasyon, 5 N NaOH-1 N HCl) uygulanmıştır. Bütün ön yüzey işlemleri HAP kaplamanın yüzeyde tutunmasında etkili olmuştur. Kaplamasız ve HAP kaplı örneklerin korozyon davranışları Ringer ve % 0,9 NaCl çözeltilerinde incelenmiştir. Biomimetik yöntemde vücut sıvısına benzer çözelti (SBF) 1,5xSBF ve 3xSBF olarak hazırlanmıştır. Altlıklar SBF çözeltilerine, farklı zamanlar (14, 21 ve 35 gün) için daldırılmıştır. Biomimetik yöntem ile elde edilen HAP kaplamalar korozyonu önlemede etkili olmamışlardır. Kaplamaların yüzey yapıları SEM, EDX ve FTIR ile karakterize edilmiştir. SEM görüntülerinde kaplamada açık porlar, porlar arası bağlantılar görülmektedir. Bu da osteointegrasyonu arttırmaktadır. HAP kaplı örneklerin yüzeylerinin EDX analizlerinde yüzeyde Ca, O ve P olduğu gözlenmiştir. Ek olarak FTIR analizinden tüm kaplı yüzeylerde karakteristik PO_4^{3-} , O-H gerilme absorpsiyon bantları tespit edilmiştir.

2011, 118 sayfa

Anahtar Kelimeler: Biomimetik, hidroksiapatit, korozyon, Ti implantlar, AISI 316L östenitik paslanmaz çelik .

ABSTRACT

Msc. Thesis

Fikriye Nur AKAN

**Afyon Kocatepe University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry**

Supervisor: Ass. Prof. Dr. Aysel BÜYÜKSAĞIŞ

In this research, hydroxyapatite (HAP) coatings have been coated on Ti and Ti6Al4V alloy and AISI 316L östenitik paslanmaz çelik stainless steel substrates by biomimetic methods. Additionally, three different pre-treatment processes (HNO_3 , anodic polarization, 5 N NaOH-1 N HCl) have been applied to Ti, Ti6Al4V alloy and AISI 316L östenitik paslanmaz çelik stainless steel substrates. All pre-treatment processes are effective on clinging of HAP coating to the surface. The corrosion behaviours of uncoated and HAP coated samples are examined in Ringer and 0,9% NaCl. The simulation body fluid (SBF) is prepared as 1,5xSBF and 3xSBF in biomimetic method. The substrats were immersed in SBF solutions, immersing for different times (14,21,35 days). HAP coatings obtained by the biomimetic method have not been effective in preventing corrosion. The surface structures of the coatings were characterized by SEM, EDX and FTIR. It is seen in SEM images that open pores and attachments among pores have been observed in the coating, which increases osteointegration. It is noted in EDX analyses of the surfaces of the HAP coated substrates that there is Ca, O and P on the surface. Additionally, it is seen in FTIR analysis, characteristic PO_4^{3-} , O-H stretching absorption bands have occurred in all the coated surfaces.

2011, 118 p

Keywords: Biomimetic, hydroxyapatite, corrosion, Ti implants, AISI 316L austenitic stainless steel

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Aysel BÜYÜKSAGIŞ yönetiminde hazırlanarak Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur.

Tezin seçiminde, hazırlanmasında ve çalışmamın her aşamasında yardım ve ilgisini esirgemeyen ve her konuda bilgi ve tecrübesinden istifade ettiğim değerli danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Aysel BÜYÜKSAGIŞ' a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım boyunca laboratuvar imkânı sağlayan tüm Kimya bölümü öğretim elemanlarına teşekkürü bir borç bilirim.

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (MAG-107M563 nolu proje) tarafından desteklenmiştir.

Tez çalışmamda ve tüm hayatım boyunca her zaman bana sabırla destek olan ve yardımlarını esirgemeyen aileme ayrıca Ali TOLU' ya sonsuz teşekkürler.

Fikriye Nur AKAN
AFYONKARAHİSAR, Haziran 2011

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1 Biyomalzemeler	2
2.1.1 Biyofonksiyonellik ve Biyouyumluluk	3
2.2 Biyomalzemelerin Sınıflandırılması	5
2.2.1 Metalik biyomalzemeler	6
2.2.1.1 Çelikler	8
2.2.1.2 Titanyum ve Titanyum Alaşımları	9
2.2.2 Seramik Biyomalzemeler	11
2.2.3 Polimerik Biyomalzemeler	14
2.2.4 Kompozit Biyomalzemeler	16
2.3 Hidroksiapatit (HAP)	16
2.3.1 Hidroksiapatit (HAP) Kaplama Yöntemleri	19
2.3.1.1 Biomimetik Yöntem	19
2.4 Korozyon	34
2.4.1 Korozyon Hızı	37
2.4.2 Korozyon Hızını Belirleme Yöntemleri	38
2.4.3 Korozyon Türleri	44
2.4.4. Biyomalzemelerde Görülen Korozyon Türleri	45
2.4.4.1 Homojen Dağılımlı (Genel) Korozyon	46
2.4.4.2 Galvanik Korozyon	47
2.4.4.3 Aralık Korozyonu	48
2.4.4.4 Çukur (Pitting) Korozyonu	49
2.4.4.5 Seçimli Korozyon	50

2.4.4.6 Tanelerarası Korozyon	51
2.4.4.7 Gerilmeli Çatlak Korozyon	52
2.4.4.8 Erozyon Korozyon	54
2.4.4.9 Yorulmalı Korozyon	55
2.4.4.10 Yüksek Sıcaklık Korozyon	55
2.4.5 Metal İmplantların Korozyonu	56
2.4.6 Korozyonun Önlenmesi	59
2.4.6.1 Yüzey Kaplama	59
3.MATERYAL ve METOT	61
3.1 Kullanılan Elektrotlar	61
3.2. Substratlara Uygulanan Ön Yüzey İşlemleri	62
3.3. Kullanılan Elektrolitlerin Hazırlanması	64
3.4. Biomimetik HAP Kaplama Deneysel Çalışmaları	64
3.5. Deneylerde Kullanılan Cihazlar	66
3.6. Elektrokimyasal Deneyler	67
3.7. Yüzey ve Yapı Analizleri	67
4. DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMA	69
4.1 SEM Analizleri	69
4.2. EDX Analizleri	73
4.3 FTIR Analizleri	82
4.4 Elektro Kimyasal Çalışmalar	86
5. SONUÇLAR	104
6. KAYNAKLAR	105

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

1. Simgeler

β_a	anodik Tafel eğimi
β_c	katodik Tafel eğimi
E_{kor}	Korozyon potansiyeli
i_{kor}	Korozyon hızı
pH	pH değeri
mM	mili molar
F	Faraday sabiti
M	metalin mol kütlesi
R_p	polarizasyon direnci
Mpy	yılda mil olarak korozyon hızı
K Ω	kilo Ohm

2. Kısaltmalar

SBF	simulation of body fluid
HAP	Hidroksiapatit
SEM	taramalı elektron mikroskobu
EDX	enerji dağılımlı X ışınları
FTIR	Fourier transform İnfrared Spektroskopisi
ASTM	American Society for Testing and Materials
XRD	X-ışını kırınımı
HNO ₃ ÖYİ	nitrik asit ön yüzey işlemi
ÖYİ	Ön yüzey işlemi
TRIS	tri (hidroksimetil)-amino metan
BA ÖYİ	baz-asit ön yüzey işlemi
Anodik ÖYİ	anodik ön yüzey işlemi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Kemiğe entegre olmuş ve fibroz dokulu kemiğe entegre olmamış implant şekli	8
Şekil 2.2 Doğal kemik dokusunun ve HAP yapısının SEM görüntüleri a) kemik b) HAP	17
Şekil 2.3. Titanyum altlık üzerine HAP Kaplama işlemi aşamaları ve apatit oluşumu	20
Şekil 2.4 SBF’de NaOH ve ısıtma işlemi görmüş titanyum metali üzerinde apatit oluşum mekanizmasının sistematik temsili görüntüsü	22
Şekil 2.5 Klorür ile zenginleştirilmiş ortamda korozyon oluşumu	34
Şekil 2.6 Tafel ekstrapolasyonu ile korozyon hızının bulunması	40
Şekil 2.7 Lineer polarizasyon yöntemi ile R_p bulunması	41
Şekil 2.8 Metal/çözelti arayüzeyindeki potansiyel dağılımı (a. Şematik) ve ara yüzeyin elektronik eşdeğeri olan devre şemaları, (b kabul edilen şema, c önerilen yeni şema).	42
Şekil 2.9 Şematik kompleks diyagram	44
Şekil 2.10 Galvanik korozyon mekanizması	47
Şekil 2.11 Aralık korozyonu	48
Şekil 2.12 Çukur korozyonu mekanizması	50
Şekil 2.13 Ferritik lamel grafitli dökme demirde görülen seçici korozyon	51
Şekil 2.14 Paslanmaz çelikte meydana gelen tane sınırlarında krom-karbür ($Cr_{23}C_6$) çökmesi	51
Şekil 2.15 AISI 316 östenitik paslanmaz çelikteki gerilmeli tanelerarası çatlak korozyonu	53
Şekil 2.16 Yoğunlaştırıcı tip duvarlarında meydana gelen erozyonlu korozyon	54
Şekil 3.1 Deney elektrodu	62
Şekil 3.2 Deney düzeneği	66
Şekil 3.3 Deney elektrodunun şematik gösterimi	67
Şekil 3.4 SEM cihazı	68
Şekil 4.1 Ti6Al4V alaşımının 35 gün 3xSBF ‘de bekleme sonrası Ringer ve %0,9 NaCl çözeltilerinde korozyon deneylerinden sonraki yüzey görüntüleri	69
Şekil 4.2 Saf Ti’un 35 gün 3xSBF ‘de bekleme sonrası Ringer çözeltilerinde korozyon deneylerinden sonraki yüzey görüntüleri	70
Şekil 4.3 Ti6Al4V alaşımının Ringer çözeltilerinde korozyon deneylerinden sonraki yüzey görüntüleri a) 21 gün, HNO_3 ön yüzey işlemleri	71
Şekil 4.4 Saf Ti’un 14 günlük 3xSBF’de bekleme sonrası korozyon deneylerinden sonraki yüzey görüntüleri	72

Şekil 4.5 Anodik ön yüzey işlemli Ti6Al4V alaşımının Ringer çözeltisinde korozyon deneyi sonrası EDX spektrumu (35 gün, 3xSBF)	73
Şekil 4.6 HNO ₃ ön yüzey işlemli Ti6Al4V alaşımının %0,9 NaCl çözeltisinde korozyon deneyi sonrası EDX spektrumu (35 gün, 3xSBF)	74
Şekil 4.7 HNO ₃ ön yüzey işlemli Ti6Al4V alaşımının Ringer çözeltisinde korozyon deneyi sonrası EDX spektrumu (35 gün, 3xSBF)	74
Şekil 4.8 BA ön yüzey işlemli Ti6Al4V alaşımının %0,9 NaCl çözeltisinde korozyon deneyi sonrası EDX spektrumu (35 gün, 3xSBF)	75
Şekil 4.9 BA ön yüzey işlemli saf Ti'un Ringer çözeltisinde korozyon deneyi sonrası EDX spektrumu (35 gün, 3xSBF)	75
Şekil 4.10 BA ön yüzey işlemli 3xSBF'de 35 gün bekleyen saf Ti için Ringer çözeltisinde korozyon deneyi sonrası EDX spektrumu	77
Şekil 4.11 HNO ₃ ön yüzey işlemli 3xSBF'de 35 gün bekleyen saf Ti için Ringer çözeltisinde korozyon deneyi sonrası EDX spektrumu	78
Şekil 4.12 Anodik ön yüzey işlemli 3xSBF'de 35 gün bekleyen saf Ti için Ringer çözeltisinde korozyon deneyi sonrası EDX spektrumu	78
Şekil 4.13 BA ön yüzey işlemli 3xSBF'de 14 gün bekleyen saf Ti için Ringer çözeltisinde korozyon deneyi sonrası EDX spektrumu	79
Şekil 4.14 HNO ₃ ön yüzey işlemli 3xSBF'de 21 gün bekleyen Ti6Al4V için Ringer çözeltisinde korozyon deneyi sonrası EDX spektrumu	80
Şekil 4.15 BA ön yüzey işlemli 3xSBF'de 14 gün bekleyen Ti6Al4V için Ringer çözeltisinde korozyon deneyi sonrası EDX spektrumu	80
Şekil 4.16 HNO ₃ ön yüzey işlemli 3xSBF'de 14 gün bekleyen Ti6Al4V için Ringer çözeltisinde korozyon deneyi sonrası EDX spektrumu	81
Şekil 4.17 Anodik ön yüzey işlemli saf Ti'un 35 gün 3xSBF biomimetik HAP kaplama sonrası Ringer çözeltisinde çalışılmış yüzeyin FTIR spektrumu	83
Şekil 4.18 Anodik ön yüzey işlemli Ti alaşımının 35 gün 3xSBF biomimetik HAP kaplama sonrası Ringer çözeltisinde korozyon deneyi sonrası yüzeyin FTIR spektrumu	83
Şekil 4.19 HNO ₃ ön yüzey işlemli Ti alaşımının 35 gün 3xSBF biomimetik HAP kaplama sonrası Ringer çözeltisinde korozyon deneyi sonrası yüzeyin FTIR spektrumu	84
Şekil 4.20 BA ön yüzey işlemli Ti alaşımının 35 gün 3xSBF biomimetik HAP kaplama sonrası Ringer çözeltisinde çalışılmış yüzeyin FTIR spektrumu	85

Şekil 4.21 Ti alaşımı için 35 gün 3xSBF biomimetik HAP kaplama sonrası Ringer çözeltisindeki Tafel eğrileri	86
Şekil 4.22 Ti alaşımı için 35 gün 3xSBF biomimetik HAP kaplama sonrası % 0,9 NaCl çözeltisindeki Tafel eğrileri	86
Şekil 4.23 Saf Ti 35 gün 3xSBF biomimetik HAP kaplama sonrası Ringer çözeltisindeki Tafel eğrileri	87
Şekil 4.24 316 LSS 35 gün 3xSBF biomimetik HAP kaplama sonrası Ringer çözeltisindeki Tafel eğrileri	87
Şekil 4.25 316 L SS için 35 gün 3xSBF biomimetik HAP kaplama sonrası % 0,9 NaCl çözeltisindeki Tafel eğrileri	88
Şekil 4.26 Aktif bölgede demir yüzeyinde Fe_3O_4 olduğu dış tabakada ise Fe_2O_3 oluşumunun şematik gösterimi.	92

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Biyomalzemelerin avantaj, dezavantaj, uygulama ve örnekleri	3
Çizelge 2.2 İmplant cihazlarda kullanılan doğal ve sentetik malzemeler	5
Çizelge 2.3 Metalik biyomalzemelerin mekanik özellikleri	7
Çizelge 2.4 İmplant-doku arayüzey ilişkisini etkileyen faktörler	12
Çizelge 2.5 Korozyon türleri	46
Çizelge 2.6 Çeşitli alaşımlarda gerilimli korozyon çatlamasına yol açan ortamlar	53
Çizelge 3.1 Ti6Al4V alaşımının bileşimi	61
Çizelge 3.2 AISI 316L östenitik paslanmaz çeliğin bileşimi	61
Çizelge 3.3 Kan plazması, 1,5xSBF, 3xSBF'nin içeriği	64
Çizelge 4.1 35 gün 3xSBF biomimetik HAP kaplama korozyon deneyleri sonucu EDX kantitatif element analizleri (% Atom)	76
Çizelge 4.2 Biomimetik HAP kaplanmış Ti alaşım ve saf Ti'un 3xSBF'de Ringer çözeltisinde korozyon deneyleri sonucu EDX kantitatif element analizleri (% Atom)	82
Çizelge 4.3 Biomimetik yöntemle 3xSBF ortamında AISI 316L östenitik paslanmaz çelik paslanmaz çelik için Ringer ve % 0,9 NaCl çözeltilerindeki korozyon karakteristikleri	89
Çizelge 4.4 Biomimetik yöntemle 1,5xSBF ortamında AISI 316L östenitik paslanmaz çelik paslanmaz çelik için Ringer ve %0,9 NaCl çözeltilerindeki korozyon karakteristikleri	90
Çizelge 4.5 Biomimetik yöntemle 3xSBF ortamında Ti için Ringer ve %0,9 NaCl çözeltilerindeki korozyon karakteristikleri	95
Çizelge 4.6 Biomimetik yöntemle 1,5xSBF ortamında Ti için Ringer ve %0,9 NaCl çözeltilerindeki korozyon karakteristikleri	96
Çizelge 4.7 Biomimetik yöntemle 3xSBF ortamında HAP kaplı Ti alaşımı için Ringer ve %0,9 NaCl çözeltilerindeki korozyon karakteristikleri	98
Çizelge 4.8 Biomimetik yöntemle 1,5xSBF ortamında Ti alaşımı için Ringer ve %0,9 NaCl çözeltilerindeki korozyon karakteristikleri	99

1.GİRİŞ

Kemik yerine vücuda takılan metallere implant denir. Ti ve alaşımları; birçok dental ve ortopedik uygulamalar için seçilen implant malzemelerdir. Bu malzemeler biyouyumluluk, iyi korozyon direnci ve mükemmel mekanik özellikler gibi birçok avantajlara sahiptirler. Bununla birlikte kemiğin tepkisi ve implant başarısı yüzeyin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. İmplantların vücutla uyumunu kolaylaştırmak için, implant üzerine kalsiyum fosfat (Ca-P) kaplamalar yapılmaktadır.

Ca-P malzemeler biyoaktifdir ve kemik ile direkt bağlantıyı destekler. Bütün biyoaktif malzemeler kalsiyum fosfat esaslı olarak 1990'larda geliştirilmiştir. Kemik benzeri apatitler daha sonra geliştirilmiştir (Lin and Yen 2006, Bigi *et al.* 2005, Wei and Zhou 2009). Bunlardan birisi de hidroksiapatitdir (HAP). HAP biyoaktif malzemelere yakın ve bioaktiflik, biouyumluluk kemik doku büyümesini azaltma yeteneği gibi mükemmel özelliklere sahiptir (Lin and Yen, S.K. 2006, Bigi *et al.* 2005, Wei and Zhou 2009, Bharati *et al.* 2005, Lee *et al.* 2005). Vücut içine implantasyondan sonra HAP ($\text{Ca}(\text{OH})_4(\text{PO}_4)_{10}$) doğal kemik ile güçlü bağlar yapar, yaşayan kemik ile benzer kimyasal, mineralojik yapısı, kristalografik yapısı ile yeni kemik oluşumunu destekler. Bununla birlikte mekanik dayanıklılığının az olması dezavantajdır (Fan *et al.* 2009).

Bu çalışmada Ti, Ti6Al4V alaşımı ve 316L paslanmaz çelik altlıklar üzerine vücut sıvısına benzer (simulation of body fluid= SBF) çözeltilerde biomimetik yöntemle hidroksiapatit (HAP) kaplamalar yapılmıştır. SBF çözeltileri 3xSBF ve 1,5 SBF olacak şekilde hazırlanmıştır. HAP kaplamalar çalkalamalı su banyosunda sıcaklık 37 °C, çalkalama hızı 80 rpm ve pH'ı 7,4 olacak şekilde 14, 21, 35 günlük inkubasyon sürelerinde oluşturulmuştur. Ayrıca Ti, Ti6Al4V alaşımı ve 316L paslanmaz çelik substratlar üzerine üç farklı ön yüzey işlemi (HNO_3 , anodik polarizasyon, 5 N NaOH- 1 N HCl (BA)) uygulanmıştır. Kaplamasız ve HAP kaplı örneklerin korozyon davranışları Ringer ve % 0,9 NaCl çözeltilerinde incelenmiştir. HAP kaplı örneklerin korozyon deneyleri sonrası yüzey analizleri taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımları X-ışınları (EDX), Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) yöntemleriyle incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Biyomalzemeler

Biyomalzemeler, insan vücudundaki canlı dokuların işlevlerini yerine getirmek amacıyla kullanılan doğal ya da sentetik malzemeler olup, sürekli olarak veya belli aralıklarla vücut akışkanlarıyla (örneğin kan, tükürük salgısı) temas etmektedirler.

Biyomalzemeler, yalnızca implant olarak değil, ekstrakorporeal cihazlarda (vücut dışına yerleştirilen ama vücutla etkileşim halindeki cihazlar), çeşitli eczacılık ürünlerinde ve teşhis kitlerinde de yaygın olarak kullanılır. Günümüzde, yüzlerce firma tarafından çok sayıda biyomalzeme üretilmektedir. 2700'ü aşkın çeşitte tıbbi cihaz, 2500 kadar farklı teşhis ürünü ve yaklaşık 39.000 civarında değişik eczacılık ürünü, bu teknolojinin en büyük pazarını oluşturmaktadır. Ancak, halen biyomalzemedan kaynaklanan aşılamamış sorunlar da vardır. Bunların çözümünde, doku mühendisliği ve gen tedavisi, alternatif yaklaşımlar sunmaktadır. Özellikle nanoteknoloji, bilişim teknolojileri ve fabrikasyon yöntemlerindeki gelişmelere paralel olarak daha mükemmel biyomalzemelerin geliştirilmesi hedeflenmektedir (Kurgan 2005).

Biyomalzemeler temel olarak tıbbi uygulamalarda kullanılmalarına karşın, biyoteknolojik alandaki kullanımları da göz ardı edilmemelidir. Bunlar arasında hücre teknolojisinde hücre ve hücresel ürün üretiminde destek malzeme olarak, atık su arıtımında adsorban malzeme olarak, biyosensörlerde, biyoayırma işlemlerinde, enzim, doku, hücre gibi biyoaktif maddelerin immobilizasyonunda (tutulmasında) ve biyoçiplerdeki kullanımları sayılabilir (Pasinli 2004). Biyomalzemelerin kullanım alanları aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır:

- ❖ hastalıklı veya hasar görmüş kısımların yerine (diyaliz, protezler),
- ❖ iyileşmeye yardımcı olması (ameliyat ipliği, vidalar, teller),
- ❖ fonksiyonelliği artırması (lens, kalp pili, işitme cihazı),
- ❖ kozmetik problemleri düzeltmesi (diş teli, deri implantasyonu, silikon),
- ❖ tedaviye yardımcı olması (katater, direnaja),
- ❖ teşhise yardımcı olması (biyoalgılayıcılar, endoskopi, enjektör),

- ❖ fonksiyon bozukluklarını düzeltmesi (omurga fiksatorleri) dir.

Biyomalzemelerin avantaj, dezavantaj, uygulama ve örnekleri Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Biyomalzemelerin avantaj, dezavantaj, uygulama ve örnekleri

	avantaj	dezavantaj	uygulama	örnek
metal ve alaşımlar	çok sağlam, dayanıklı, biçimlendirilebilir	ağır, aşınabilir	kemik kaplama, diş teli	titanyum, paslanmaz çelik, Co-Cr ve Ti alaşımları
seramikler	biyoinert, biyoaktif, biyobozunur	kırılgan, dayanıklı değil, esnek değil, sündürülemez	kalça eklemi, kemik dolgusu, biyoimplantların kaplanması, kemik doku mühendisliği	alüminyum, zirkonyum, hidroksiapatit, biyocam, TCP
polimerler	esnek, yüzeyi modifiye edilebilir, kimyasal fonksiyonel gruplara seçimli	güçlü değil, bazı malzemelere karşı toksik	kemik vidası, çivisi, kemik dolgusu, kemik ilaç salım sistemleri	kollojen, jelatin, kitosan, alginat, PLA, PGA, PLGA, PMMA
kompozitler	güçlü, tasarım esnekliği, mekanik güvenilirliği fazla	Üretim yöntemine göre farklıdır	orta kulak implantları, tüm kemik ilaç salım sistemleri	HAP/kolojen, HAP/jelatin, HAP/kitosan HAP/PLLA
Nanokompozitler	geniş yüzey alanı, yüksek yüzey aktivitesi, güçlü, tasarım esnekliği		ortopedi, doku mühendisliği ve ilaç salım sistemlerinde yaygın	nano-HAP/kolojen, nano-HAP/jelatin, nano-HAP/kitosan nano-HAP/PLLA

2.1.1 Biyofonksiyonellik ve Biyouyumluluk

a) Biyofonksiyonellik

Biyomalzemelerden beklenen fonksiyonlar, biyofonksiyonelliğin parametreleri olarak tanımlanır. Biyomalzemelerin kullanımının ihtiyaç haline geldiği durumlar aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- ❖ doğumdan gelen büyük arazlar (gross congenital defectler),
- ❖ fonksiyonel eksiklikler,
- ❖ fonksiyonel sonuçlarla gelişimsel arazlar,
- ❖ dokulardaki geri dönüşümsüz değişikliklere öncülük eden hastalıklar,
- ❖ dokunun derece derece kaybı,
- ❖ iyileşene kadar geçici desteğe ihtiyaç duyan doku zedelenmesi,
- ❖ ilaçları kontrollü verme arzusu,
- ❖ psikolojik problemler ve estetik sebepler olarak sıralanabilir.

b) Biyouyumluluk

Biyomalzemeler, insan vücudunun çok değişken koşullara sahip olan ortamında kullanılırlar. Örneğin vücut sıvılarının pH değeri farklı dokulara göre 1 ila 9 arasında değişir. Günlük aktivitelerimiz sırasında kemiklerimiz yaklaşık 4MPa, tendonlar ise 40-80 MPa değerinde gerilime maruz kalır. Bir kalça eklemindeki ortalama yük, vücut ağırlığının 3 katına kadar çıkabilir, sıçrama gibi faaliyetler sırasında ise bu değer vücut ağırlığının 10 katı kadar olabilir. Vücudumuzdaki bu gerilimler ayakta durma, oturma ve koşma gibi faaliyetler sırasında sürekli tekrarlanır. Biyomalzemelerin tüm bu zor koşullara dayanıklı olması gerekir. Geçmişte gerek tahta, kauçuk gibi doğal malzemelerin, gerekse altın, cam gibi yapay malzemelerin biyomalzeme olarak kullanımı deneme yanılma yoluyla yapılmıştır. Vücudun bu malzemelere verdiği cevaplar son derece farklı olmuştur. Belirli koşullar altında, bazı malzemeler vücut tarafından kabul görürken, aynı malzemeler, koşullar değiştiğinde vücut tarafından reddedilmiştir. Son 30 yıl içinde biyomalzeme/doku etkileşimlerinin anlaşılması konusunda önemli bilgiler elde edilmiş bulunmaktadır. Özellikle canlı ve cansız

malzemeler arasında çok büyük farklılıklar olduğu saptanmış durumdadır. Araştırmacılar, “biyomalzeme” ve “biyouyumluluk” terimlerini, malzemelerin biyolojik performanslarını belirtmek için kullanmışlardır. Biyouyumluluk; uygulama sırasında malzemenin vücut sistemine uygun cevap verebilme yeteneği olarak tanımlanmıştır. Biyouyumluluk, bir biyomalzemenin en önemli özelliğidir. Biyouyumlu, yani ‘vücutla uyuşabilir’ bir biyomalzeme, kendisini çevreleyen dokuların normal değişimlerine engel olmayan ve dokuda istenmeyen tepkiler (iltihaplanma, pıhtı oluşumu, vb) meydana getirmeyen malzemedir. Yüzey uyumluluğu, bir biyomalzemenin vücut dokularına fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak uygun olmasıdır. Yapısal uyumluluk ise, malzemenin vücut dokularının mekanik davranışına sağladığı optimum uyumdur. İmplant cihazlarda kullanılan doğal ve sentetik malzemeler Çizelge 2.2’de verilmektedir.

Çizelge 2.2 İmplant cihazlarda kullanılan doğal ve sentetik malzemeler

uygulama alanı	malzeme türü
iskelet sistemi eklemler kırık kemik uçlarını tespitite kullanılan ince metal levhalar kemik dolgu maddesi kemikte oluşan flekil bozukluklarının tedavisinde yapay tendon ve bağlar diş implantlar	titanyum titanyum-alüminyum-vanadyum alaşımları paslanmaz çelik, kobalt-krom alaşımları poli (metil metakrilat) (PMMA) hidroksiapatit teflon, poli (etilen teraftalat) titanyum, alümina, kalsiyum fosfat.
kalp-damar sistemi kan damarı protezleri kalp kapakçıkları Kataterler	poli (etilen teraftalat), teflon, poliüretan paslanmaz çelik, karbon silikon kauçuk, teflon, poliüretan
organlar yapay kalp	Poliüretan
duyu organları iç kulak kanalında göz içi lensler kontakt lensler kornea bandajı	platin elektrotlar PMMA, silikon kauçuk, hidrojeller silikon-akrilat, hidrojeller kolajen, hidrojeller

2.2. Biyomalzemelerin Sınıflandırılması

Biyomalzemeler; metaller, seramikler, polimerler ve kompozitler olmak üzere dört gruba ayrılırlar. Tıbbi uygulamalarda kullanılan biyomalzemeleri; sert doku yerine kullanılacak biyomalzemeler ve yumuşak doku yerine kullanılacak biyomalzemeler olarak iki grupta da toplamak da mümkündür.

Ortopedik ve diş implantları, genelde birinci grup kapsamına giren metal ve seramiklerden hazırlanırken, kalp-damar sistemi ve genel plastik cerrahi malzemeleri polimerlerden üretilir. Ancak, böyle bir gruplandırma her zaman geçerli değildir. Örneğin, bir kalp kapakçığı polimer, metal ve karbondan hazırlanabilir; bir kalça protezi de metal ve polimerlerin kompozitlerinden oluşabilir.

2.2.1.Metalik Biyomalzemeler

Metalik implantlar biyouyumluluklarının düşük olması, korozyona uğramaları, dokulara göre çok sert olmaları ve yüksek yoğunlukları nedeniyle alerjik doku reaksiyonlarına sebep olabilmektedir. Metal iyonu salınımı gibi dezavantajlarına rağmen, kristal yapıları ve sahip oldukları güçlü metalik bağlar nedeniyle üstün mekanik özellikler taşıyan; titanyum ve titanyum alaşımları, paslanmaz çelikler, altın ve kobalt gibi metal ve metal alaşımlarının biyomalzeme alanındaki payı büyüktür. Bir yandan ortopedik uygulamalarda eklem protezi ve kemik yenileme malzemesi olarak kullanılırken, diğer yandan yüz-çene cerrahisinde, diş implantında ya da kalp-damar cerrahisinde yapay kalp parçaları, kateter, vana ve kalp kapakçığı olarak da kullanılmaktadırlar. Teşhis ve tedavi amaçlı kullanılan biyomedikal cihazların üretiminde de metalik biyomalzemeler tercih edilmektedir (Gümüşderelioğlu 2002). Metalik implantlar 1900'den önceki yıllardan beri ortopedide kullanılmaktadır (Helse *et al.* 1998). Bunlara titanyum ve alaşımları, paslanmaz çelik, Co-Cr örnek olarak verilebilir. Yük taşıma özellikleri ile istenilen yerlerde kullanılabilirler. Paslanmaz çelik ve Co-Cr alaşımlarının elastik modülleri doğal kemikten on kat daha yüksektir. Günümüzde titanyum ve alaşımları büyük ölçüde yük taşıyıcı ortopedik uygulamalarında kullanılmaktadır. Bu

malzemelerin elastik modülleri doğal kemikten beş kat daha büyük olduğu Çizelge 2.3’de verilmiştir (Helse *et al.* 1998).

Çizelge 2.3 Metalik biyomalzemelerin mekanik özellikleri (Helse *et al.* 1998)

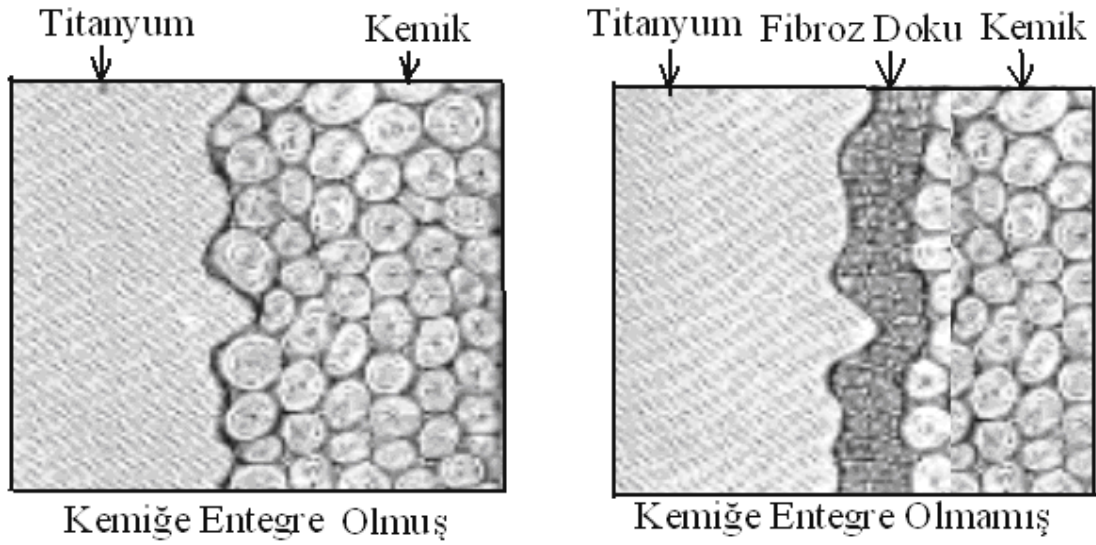
biyomalzeme	yoğunluk (gr.cm ⁻³)	Young’s Modülü (GPa)	Sertlik Vickers (kg.mm ⁻²)	kırılma mukavemeti (MPa)	basma mukavemeti (MPa)	yorulma mukavemeti (MPa)
Ti	4.5	110	120-200	300-740	550	240
Ti6Al4V alaşımı	4.8	120	310	860-1140	860	280-600
316 paslanmaz çelik	7.9	190	130-180	500-950	600	260-280
CoCr alaşımları	8.3	210	300-400	665-1277	655	200-300

İnsan vücudunda kullanılmak üzere geliştirilen ilk metal, “vanadyum çeliği” olup, kemik kırıklarında plaka ve vida olarak kullanılmıştır. Protez üretiminde kullanılan, demir, krom, kobalt, nikel, titanyum, tantal, molibden, niobyum ve tungsten gibi çok sayıda metal, az miktarda kullanılmak koşuluyla canlı vücuduna uygunluk göstermektedir. Vücut içerisinde fazla miktarda bulunması zararlı olan bu metaller, metabolizmik faaliyetler sırasında da oluşabilmektedir.

Metal protezlerin biyoyumumluluğu, vücut içerisinde (in-vivo) korozyona uğramalarıyla ilgilidir. Korozyon metallerin, çevreleriyle istenmeyen kimyasal reaksiyona girerek oksijen, hidroksit ve diğer başka bileşikler oluşturarak bozunmasıdır. İnsan vücudundaki akışkan; su, çözünmüş oksijen, protein, klorür ve hidroksit gibi çeşitli iyonlar içerir. Bu nedenle, insan vücudu biyomalzeme olarak kullanılan metaller için oldukça korozif bir ortamdır. Malzeme, korozyon sonucunda zayıflar, daha da önemlisi korozyon ürünleri doku içerisine girerek hücrelere zarar verebilirler. Bu yüzden in-vivo kullanılacak metal protezlerin, serum, tükürük veya farklı sentetik tampon çözeltiler içinde test edilmeleri gereklidir (Gümüşderelioğlu 2002).

Metal implant ile doku arasında yetersiz bir bağlanma olması durumunda osteointegrasyon sınırlaması vardır. Dokuyla olan bağlantısını iyileştirmek için HAP kaplı titanyum alaşımlar büyük ölçüde ortopedik cerrahi işlemlerinde kullanılmaktadır

(Cheng and Roscoe 2005, Gordina *et al.* 2005). İnsan vücuduna takılan metalik implant malzemeler 37 °C sıcaklık, yaklaşık 7,4 pH'ta fizyolojik vücut sıvısı içinde çözülmüş gazlar (oksijen, karbondioksit gibi), iyonlar (klorür, hidroksit gibi), hücre ve proteinler gibi oldukça korozif olan maddeler ile kimyasal reaksiyona girerek korozyona uğrarlar. Metalik implant malzemeler korozyon sonucunda zayıflar ve doku içerisine bırakılan metal iyonları kaşıntı, kızarıklık, iltihaplanma gibi istenmeyen rahatsızlıklara yol açarak vücuda zarar verirler. Soy metallerin (altın gibi) ise korozyon direnci diğer metallere oranla daha yüksektir (Black and Hastings 1998, Helse and Breme 1998). Kemiğe entegre olmuş ve fibroz dokulu kemiğe entegre olmamış implant Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1 Kemiğe entegre olmuş ve fibroz dokulu kemiğe entegre olmamış implant şekli
(Black and Hastings 1998, Helse and Breme 1998).

2.2.1.1 Çelikler

İki türü bulunur. Demir, karbon ve eser miktarda fosfor, silisyum ve mangandan oluşan çelik, karbon çeliği olarak adlandırılır. %1'den daha düşük karbon içeriğine sahip ve

diğer metaller ve ametalleri de içerecek şekilde hazırlanan çelikse alaşım çeliğidir. Bu gruptaki çelikler, karbon çeliğine göre daha pahalıdırlar ve işlenmeleri de daha zordur. Ancak, korozyon ve ısıl dirençleri çok daha yüksektir. Alaşım çelikleri; alüminyum, krom, kobalt, bakır, kurşun, mangan, molibden, nikel, fosfor, silisyum, kükürt, titanyum, tungsten ve vanadyum içerebilirler. Alüminyum, aşınmaya karşı direnci artırırken, yüksek miktarlarda eklenen krom, korozyon direncini ve ısıl direnci artırır. Bu tür çelikler, “paslanmaz çelik” olarak adlandırılır.

Biyomalzeme olarak yaygın kullanılan paslanmaz çelik 316L olarak bilinir. “L”, karbon içeriğinin düşük olduğunu belirtmek için eklenmiştir. Bu çelik, 1950’li yıllarda 316 paslanmaz çeliğin karbon içeriği ağırlıkça %0,08’den %0,03’e düşürülerek hazırlanmıştır. 316L’nin % 60-65’i demir olup, %17-19 krom ve %12-14 nikelden oluşur. Yapısında az miktarda azot, mangan, silisyum, kükürt, fosfor ve molibden de bulunur (Gümüşderelioğlu 2002).

2.2.1.2 Titanyum ve Titanyum Alaşımları

En çok kullanılan titanyum alaşımı Ti6Al4V’dir. Bu alaşımın ana elementleri alüminyum (%5.5~6,5) ve vanadyum (%3,5~4,5)’dur. Titanyumun bu alaşımı kemiğe en yakın yoğunluğa ve elastisite modülüne sahiptir. Titanyumun biyomalzeme üretiminde kullanımı 1930’lu yılların sonlarına dayanır.

Fiziksel ve kimyasal açıdan üstün özellikler gösteren titanyum, 316L paslanmaz çelik ve kobalt alaşımlarına göre daha hafif bir malzemedir. Titanyum yüksek sıcaklıklarda çok reaktif bir elementtir ve oksijen varlığı oldukça tehlikelidir. Bundan dolayı yüksek sıcaklık uygulamalarında inert bir atmosfer oluşturulur ya da vakum ortamında çalışılır.

Saf titanyum özgül ağırlığı $4,5 \text{ g.cm}^{-3}$, ergime sıcaklığı $1680 \text{ }^{\circ}\text{C}$ olan ve oda sıcaklığında sıkı dizilmiş hekzagonal kafes yapısına sahip bir metaldir. Adını Yunan mitolojisinin güçlü tanrıları Titanlardan alır. Saf metalde oksitlenmenin ilerlemesini ve korozyif kimyasal maddelerle tepkimeyi engelleyici katı bir oksit tabakası oluşturması sonucu,

titanyum korozyona karşı direnç kazanmıştır. Titanyum implant yüzeyinde oluşan oksit tabakasının, titanyum oksite (TiO_2) benzediği ve metal-oksit ara yüzeyindeki oksitlerin karışımını değiştirdiği rapor edilmiştir. Titanyumun elde edilmesi ve işlenmesi çok zor olduğundan metal olarak kullanılması çok özel alanlarla sınırlandırılmıştır. Titanyum mineralleri; rutil, anatas ve ilmenit'tir. TiO_2 (rutil ve anatas), tetragonal sistemde kristallenir. FeTiO_3 (ilmenit) ise trigonal sistemde kristallenir. Titanyumun avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- ❖ uzun süreli implantasyonda (deri içine yerleştirmede) en iyi biyouyumluluğa,
- ❖ enjekte edilen maddelerle birlikte, kimyasal reaksiyona girme olasılığı en az,
- ❖ manyetik olmadığından, MR (Magnetik Rezonans) için uyumluluğa,
- ❖ yoğunluğu düşük olduğundan dolayı, hafif ağırlığa,
- ❖ hipoalerjik (alerjik özelliği az),

özelliklerine sahiptir.

Son yıllarda titanyum ve titanyum alaşımlarının, medikal ve dental uygulamasında ciddi bir artış görülmektedir. Geleneksel olarak titanyum kullanımı uzay, uçak ve deniz sanayi alanlarında yoğunlaşmıştır. Metalin dayanıklı olması ve katı yapısı, düşük özgül ağırlığı ve göreceli hafif oluşu, yüksek ısılara dayanıklılığı ve korozyona karşı direnci kullanımın bu özel alanlarda yaygınlaşmasına neden olmuştur. Son otuz yılda metalin yeni işleme yöntemlerinin gelişimine paralel olarak biyomedikal ürünlerdeki kullanımı artmaktadır. Bugün titanyum ve alaşımları protez eklem, cerrahi splint, damar stentler ve bağlayıcıları, dental implant, krun köprü ve parsiyel protez yapımında kullanılmaktadır. Metalin mekanik özelliklerini geliştirmek için; örneğin, alüminyum, vanadyum ve demir gibi metallerle alaşımı yapılır. American Society for Testing and Materials (ASTM) dört çeşit ticari saf titanyumu ve üç titanyum alaşımını (Ti6Al4V , "Ti6Al4V ekstra az boşluklu" ve TiAlNb) standart olarak tanımlamaktadır. Titanyum çok reaktif bir metal olup korozyona karşı yüksek direncini, hızla oluşan bu koruyucu oksit tabakasına borçludur.

Yüksek reaksiyona meyilli olma özelliği aynı zamanda titanyumun arzu edilen birçok özelliğinin oluşumuna neden olmaktadır. Bunun sonucunda metal yüzeyinde yaklaşık 10 nm kalınlığında dirençli ve kararlı oksit katmanı oluşur. Bu oksit katmanı kıymetli metallerde olduğu gibi yüksek biyouyumlu bir yüzey ve korozyona karşı direnç özelliği sağlar. Ayrıca bu oksit katmanı porselene kaynaşma, polimere yapışma ve implantlarda plazma püskürtme veya çekirdek apatit ile kaplama yöntemlerine katkıda bulunmaktadır. Titanyum uzun süreden beri kemik içi implantı olarak kullanılmaktadır. Kemik içi implantlar; çubuk, post (direk) ve blade (çakmaktaşı ve obsidyen gibi sert taşlardan çıkartılan ve genelde eni boyunun en az iki katı olarak kabul edilen paralel kenarlı uzun parçalar) şeklinde saf veya alaşımlı titanyumdan yapılmaktadır. İmplant yüzeyindeki oksit tabakasının inert etkisi, fizyolojik sıvı, protein, sert ve yumuşak dokunun metal yüzeyini kavramasını sağlar.

Canlı doku ve implantın statik ve fonksiyonel olarak birleşme işlemine "osteointegrasyon (osteointegration)" denilmektedir. "biyo-integrasyon (Bio-integration)"; biyoaktif bir yüzeyde kemik gelişiminin desteklenen kemik ile implant arasındaki bağ oluşumunun güçlendirilmesidir. Biyoaktivite lifli doku arasına girmeksizin bir malzemenin canlı dokuya bağlanma özelliğidir. Kemikle bağlanması iyi olan ve doku tarafından kabul edilirliliği yüksek olan titanyum, yerleştirildikten sonra vücudun bir parçası haline gelir. Bu da implanta maksimum dayanım sağlamaktadır (İnt. Kay.1).

2.2.2 Seramik Biyomalzemeler

Seramiklerin yüksek basma gerilimleri, sertlikleri aynı zamanda yüksek biyouyumlu olması ve dokuya cevap vermeleri gibi özellikleri vardır. Biyoseramikler dokuya cevap vermelerine göre üç sınıfa ayrılır. Sırasıyla; biyoinert (alümina, zirkonya), biyoaktif (HAP ve biyocam), biyoçözünür (tri kalsiyum fosfat (TCP)). Alümina 1970'de üstün biyouyumluluğu, korozyon direnci, sertliği, yorulma direncinden dolayı klinik olarak ilk kez kullanılmıştır. Zirkonya 1985'den beri hem saf formunda hem de yitriya ile kararlı formda ortopedik uygulamalarda kullanılmıştır. Zirkonya alüminadan daha yüksek kırılma dayanımı sergilemektedir. Alümina ve zirkonya kalça bağlantılarının femoral başlarında

daha çok kullanılmaktadır. Bu tür biyoseramikler dokuyla bağlantılarda cevap vermemektedir. Çünkü termodinamik kararlılıklarından dolayı çevresindeki dokularla biyolojik ve kimyasal olarak reaksiyona girmezler. Bu nedenle özellikle biyoaktif HAP ve biyocam sıklıkla kemik doku nakli altlığı olarak biyokompozit ve biyometaller üzerinde kaplanmış olarak kullanılırlar. HAP, ara yüzeyde doku ile güçlü etkileşim, bağlanma biyoaktifliğinden dolayı, osteointegrasyon sağlamaktadır. Buna rağmen çok az biyoçözünürdür. TCP büyük ölçüde kemik doku naklinde biyoçözünür olarak kullanılmaktadır. Çözünür biyoseramikler, çözünür olmasıyla yeni kemik dokusunun büyümesi için iskeletini oluşturmaktadır. Tamamıyla çözüldükten sonra devamında sadece yeni kemik dokusuna izin verirler. Buna rağmen TCP'un çözünme oranı önceden tahmin edilememektedir. TCP'nin dezavantajı ise zayıf mekanik özelliklere (kırılganlık, düşük sertlik) sahip olmasıdır. Bu nedenden dolayı sadece taşıyıcı ortopedik uygulamalarında düşük miktarda kullanılırlar.

Tüm bunlara rağmen seramiklerin birçok avantajları vardır. Bunlar, biyouyumlulukları, kolay uygulanabilir olmaları, kolay şekillenebilir olmaları, toksik olmamaları ve doku ile kolay bağ oluşturmaları, kanserojen ve tahriş edici olmamalarıdır (Billotte 2000).

- **Biyoseramiklerin Dokular ile Etkileşimi**

Canlı dokuya yerleştirilen tüm malzemeler, bu dokudan tepki alırlar. Bu tepki doku-implant ara yüzeyinde oluşur ve Çizelge 2.4' te sıralanan çeşitli faktörlere bağlıdır.

Çizelge 2.4 İmplant-doku arayüzey ilişkisini etkileyen faktörler

doku tarafı	implant tarafı
doku tipi	implant tarafı
doku yaşı	implant faz sayısı
doku sağlığı	faz sınırları
doku içi kan sirkülasyonu	yüzey morfolojisi
ara yüzey hareketliliği	yüzey gözenekliliği
ara yüzey kan sirkülasyonu	kimyasal reaksiyon
boyutlar arası uygunluk	boyutlar arası uygunluk
mekanik yükleme	mekanik yükleme

Bu faktörlere bağılı olarak implant malzemeye olan doku cevabının dört türünden bahsedilebilir:

- ❖ malzeme zehirliyse, çevresindeki doku ölür.
- ❖ malzeme zehir değıil ve biyoinertse, değıişik kalınlıklarda fibroz doku oluşumu gerçekleşir.
- ❖ malzeme zehir değıil ve biyoaktifse, doku doku-implant ara yüzeyinde bağlanma gerçekleşir.
- ❖ malzeme zehir değıil, fakat çözünür yapıdaysa, çevresindeki doku, implantın yerini alır.

Biyoseramiklerin türüne bağılı olarak gözlenen doku cevapları farklı olur. Ayrıca Çizelge 2.4'te yer alan diğıer faktörlerin de bu cevaplardaki etkisi unutulmamalıdır. Seramik implantların en ilgi çekici özelliklerinden biri, doku için zehir etkisi oluşturmamalarıdır.

Dokuların çok karşılaşılan bir tepkisi de, dokunun implant çevresinde ipliksi bir kapsül üretmesidir. Bu ipliksi doku, organizma tarafından implanta karşı bir duvar örmek için veya implantı izole etmek için üretilir. Kısacası, bir çeşit korunma mekanizmasıdır ve implant, zamanla ipliksi doku ile tamamen kaplanarak doku yüzeyinden uzaklaştırılır. Metaller ve çok sayıda polimer, bu çeşit bir tepkiye neden olurlar. Alümina ve zirkonya gibi hemen hemen inert sayılabilecek seramikler de, ara yüzeyde ipliksi doku oluşumuna neden olurlar. Ancak, optimum koşullarda bu doku son derece incedir. Kimyasal reaktifliğı çok yüksek olan metal implantlarda ise daha kalın ara yüzey tabakaları oluşur. Ara yüzeydeki uyumluluk ve hareketlilik de tabakanın kalınlığını büyük ölçüde etkiler. Üçüncü bir doku tepkisiyse, implantla doku arasındaki ara yüzeyde bağlanmanın gerçekleşmesidir. Bu yüzey, “biyoaktif yüzey” olarak adlandırılır. Bağlanma, implantla doku arasındaki hareketliliğı engeller, ayrıca implantın vücut tarafından dışlanması da engellenmiş olur. Dördüncü tür etkileşimdeyse, implant malzeme, onarım işlemi tamamlandığında çözünür ve kendisini çevreleyen doku tarafından emilerek yok edilir. Bu nedenle emilebilir cinsten biyomalzeme

kullanıldığında, bu malzemenin vücut sıvılarınca kimyasal açıdan parçalanabilir yapıda olmasına dikkat edilmelidir.

2.2.3. Polimerik Biyomalzemeler

Polimer; küçük, tekrarlanabilir birimlerin oluşturduğu uzun zincirli moleküllere denir. Tekrarlanan birimler, “mer” olarak adlandırılır. Senteze başlarken kullanılan küçük molekül ağırlıklı birimlere ise “monomer” adı verilir. Polimerizasyon sırasında, monomerler doygun hale gelerek (zincir polimerizasyonu) veya küçük moleküllerin yapıdan ayrılmasıyla (H_2O veya HCl) değişir ve “mer” halinde zincire katılırlar. Polimerlerin özellikleri, yapı taşları olan monomerlerden büyük farklılık gösterir. Bu nedenle, uygulama alanına yönelik olarak uygun biyomalzeme seçimi, biyotıp mühendisi tarafından dikkatlice yapılmalıdır. Nişasta, selüloz, doğal kauçuk ve DNA (genetik materyal) doğal polimerler grubuna girerler.

Günümüzde çok sayıda sentetik polimer bulunur. Genellikle monomerler, karbon ve hidrojen atomlarından oluşurlar ve bu durumda polimer yapısı uzun hidrokarbon zincirine sahiptir. Bu tür monomerlerin en basiti “etilen”dir ($H_2C=CH_2$) ve oluşturduğu polimer de “polietilen” olarak adlandırılır. Çok sayıda etilen molekülü yapılarındaki çift bağın açılması sonucu, kovalent bağlarla bağlanarak polietilen zincirini oluştururlar. Genellikle “polimer” denildiğinde akla gelen, bu hidrokarbon zincirine sahip “organik polimerler” dir. Ancak, hidrojen ve karbon atomlarından başka atomlardan meydana gelen polimerler de vardır. Örneğin, silisyum (Si), azot (N), ya da fosfor (P) atomlarından oluşan polimer zincirleri de olur ve bu tür polimerler “inorganik polimerler” olarak adlandırılır. Polimer zincirleri; doğrusal yapıda, yani düz bir çizgi halinde olabileceği gibi, “dallanmış” yapıda da olabilirler. Bu yapılar, polimer ana zincirine diğer zincirlerin yan dal olarak bağlanmasıyla oluşurlar. Bu yan dallar başka bir ana zincirle bağlandığıdaysa, “çapraz bağlı” polimerler oluşur. Dallanma, polimerlerin uygun çözücülerdeki çözünürlüğünü zorlaştırır, çapraz-bağlı yapılar çözünmeyip, sadece yapılarına çözücüyü alarak şişerler. 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. Çapraz bağlanma, sulu ortamda polimerin çözünmesini engeller ve bu durumdaki polimer “şişmiş hidrojel” olarak adlandırılır. Tıbbi uygulamalarda yüksek-yoğunluklu polietilen (PE) kullanılır. Çünkü alçak yoğunluklu PE sterilizasyon sıcaklığına dayanamaz. PE, tüp formundaki uygulamalarda ve kateterlerde, çok yüksek molekül ağırlıklı olanıysa yapay kalça protezlerinde kullanılır. Malzemenin sertliği iyidir, yağlara dirençlidir ve ucuzdur. Polipropilen (PP), PE’e benzer, ancak daha sert olur. Kimyasal direnci yüksek ve çekme dayanımı iyidir. PE’ nin yer aldığı uygulamalarda PP’de kullanılabilir. 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 30 yıldır ilgi odağı durumundadırlar.

Tıbbi uygulamalarda en yaygın olarak kullanılan hidrojel, çapraz-bağlı PHEMA, sahip olduğu su içeriği nedeniyle, doğal dokulara büyük bir benzerlik gösterir. Normal biyolojik reaksiyonlarda inerterdir. Bozunmaya dirençlidir, vücut tarafından emilmez, ısıyla steril edilebilir, çok değişik şekil ve formlarda hazırlanabilir. Hidrojellerin ilk uygulaması, kontakt lens uygulamalarıdır. Mekanik kararlılıklarının iyi oluşu, yüksek oksijen geçirgenliği ve uygun kırınım indisine sahip oluşları, kontakt lenslerde kullanılmalarının başlıca temel nedenleridir. Hidrojellerin diğer uygulamaları; yapay tendon materyalleri, yara-iyileşmesinde biyoyapışkan madde, yapay böbrek zarları, yapay deri, estetik cerrahide malzeme olarak sıralanabilir.

Son yıllardaki en önemli uygulamalardan biriye eczacılık alanında, kontrollü ilaç salın sistemlerdeki kullanımlardır. Örnek olarak insülin salınımı verilebilir. İnsülin salınımının kontrolü, glikoz seviyesinde artma olduğunda daha fazla insülin salabilen akıllı hidrojellerin yardımıyla başarılabilmektedir. Pek çok glikoz-cevaplı hidrojel sistemi, pH’a duyarlı polimerlerden (HEMA-dimetilaminoetil metakrilat kopolimeri) hazırlanmaktadır. Hidrojellerin ileri uygulamalarından biri de yapay kasların

geliştirilmesidir. Elektrokimyasal uyarıları mekanik işe çeviren akıllı hidrojel, insan kas dokusu işlevi görebilir. Bu özellikten yararlanarak yapay kaslar yapılmaktadır. Fizikokimyasal uyarılara karşı tersinir büzülme ve genişleme kabiliyeti olan polimerik jeller, ileri robotiklerin geliştirilmesinde gereklidir. Biyoteknolojik uygulamalarda da, özellikle biyoaktif proteinlerin ayrılmasında hidrojellerden faydalanılmaktadır.

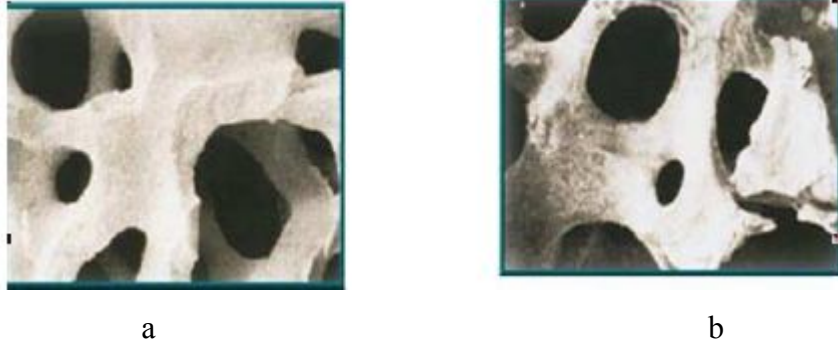
2.2.4. Kompozit Biyomalzemeler

“Kompozit”, farklı kimyasal yapıdaki iki ya da daha fazla sayıda malzemenin, sınırlarını ve özelliklerini koruyarak oluşturduğu çok fazlı malzeme olarak tanımlanabilir. Dolayısıyla kompozit malzeme, kendisini oluşturan bileşenlerden birinin tek başına sahip olamadığı özelliklere sahip olur. Kompozit malzeme, “matris” olarak adlandırılan bir malzeme içerisine çeşitli güçlendirici malzemelerin katılmasıyla hazırlanır. Matris olarak çeşitli polimerler, güçlendirici olarak çoğunlukla cam, karbon ya da polimer lifler, bazen de mika ve çeşitli toz seramikler kullanılır (İnt. Kay.2).

2.3 Hidroksiapatit (HAP)

Biyoseramiklerden biri olan ve klinikte en çok kullanılan; hidroksiapatit [$\text{HAP: Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$], kemik, diş ve diş minesi dokusunun inorganik yapısını oluşturan kalsiyum fosfat esaslı bir seramik olup, biyouyumluluğu nedeniyle yapay kemik olarak çeşitli protezlerin yapımında, çatlak ve kırık kemiklerin onarımında ve metalik biyomalzemelerin kaplanmasında kullanılmaktadır. Kalsiyum fosfat temelli bir biyoseramik, doğal kemiği oluşturan mineralin yapısal benzeri, biyoaktif, biyoinert, osteoiletken (kemik oluşumuna izin verme özeliği), vücut ile uyumlu olduğundan dolayı HAP tercih edilir.

Hidroksiapatit kaplamaların yaygınlaşması, kaplama teknikleri açısından önem arz ettiği gibi biomimetik uygulamaların günlük hayata entegre olması açısından da önemlidir. Doğal kemik dokusunun ve HAP yapısının SEM görüntüleri Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2 Doğal kemik dokusunun ve HAP yapısının SEM görüntüleri a) kemik b) HAP

Biomimetik (doğadan ilham alan teknoloji) söz konusu olduğunda biyomalzemeler de ilk sıralarda anılması gereken kavramlardan birisidir. HAP'ın en önemli özellikleri arasında mükemmel biyolojik uyumluluğu önde gelir. HAP, sert dokularla direk kimyasal bağ kurar. HAP partiküllerinin ya da gözenekli blokların kemiğe yerleştirilmesinde; yeni doku, 4±8 haftada şekillenir.

HAP'ın gözenekli yapısı; hücrelerin, gözeneklerin içine doğru büyümesinden dolayı, dokuların implanta nüfuz etmesini sağlar. Ayrıca HAP'ın yapısındaki gözenekler, bir kanallar sistemi gibi davranıp, kemik yapıya kanın ve diğer önemli vücut sıvılarının ulaşmasını sağlar. HAP'ın emilimi yılda % 5-10 hızıyla gerçekleşir. Yapılan deneylerde HAP implantların, öncelikle fibrovasküler doku ile kaplandığını ve zamanla bu dokudaki olgun lamellerin, kemiğe dönüştüğü tespit edilmiştir (Yetkin 2001). HAP'ın osteokondüktif özellikleri de implantların kemiğe sıkı yapışmasına ortam ve olanak sağlar. Ayrıca HAP'nın lokal büyüme faktörlerine, özellikle kemik proteinlerine karşı kuvvetli kimyasal bağlanma eğilimi olduğu saptanmıştır (Bajpai 1990). Toksik olmayan HAP özellikleri ile (Capello 1997) meydana gelebilecek vücut reaksiyonlarını minimuma indirger.

HAP ilk kez (Hayek 1963) tarafından kimyasal çöktürme yöntemi kullanılarak sentezlenmiş olup, daha sonra, su-bazlı kalsiyum ve fosfat tuzları içeren çözeltilerden kimyasal çöktürme veya asit-baz titrasyonu gibi yöntemlerle elde edilmiştir (Taş 2000a). Üretim yöntemi, biyoseramiğin sert doku değişimi ya da doku ve protezlerin birleştirilmesinde kullanılacak olmasına göre farklılık gösterir. Sert doku yer değişimlerinde, çevre dokuların protezlere nüfuzu ve tutturulması için belirli oranda gözenekli olması istense de, gerekli olan en önemli

özellik dayanıklı olmasıdır. Fakat protezin mukavemetinin, çevre kemik dokusunun direncinden çok fazla olması, gerilme yığılması (stress shielding) denilen probleme neden olur.

Biyoseramik malzemelerin direnci, tamamen yoğunluğuyla doğru orantılıdır. Eğer bir biyoseramiğin direncinin artması isteniyorsa, yoğunluk arttırıcı işlemlerden geçirilmelidir. Doku ve implant birleşimlerinde; gözeneklilik, dokunun gelişimi ve biyoseramiğin implant ile birleşmesi açısından önemlidir. Gözenekli malzemeler, yüksek alan/hacim oranına sahiptirler, bu da biouyumluluğu sağlar (Taş 1998, Oktar 2002). Gözenekli kalsiyum fosfat seramiklerin üretilmesi üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Gözenekli seramik implantların en büyük avantajı; kemik, seramik malzemenin gözenekleri içerisinde büyüdüğünde, oluşan ara yüzeyin mekanik açıdan yüksek kararlılığa sahip olmasıdır. Gözenekli implantlar, kemik oluşumu için yapı iskelesi olarak da kullanılırlar. Mercanların mikro yapısı, kontrollü gözenek büyüklüğüne sahip seramiklerin oluşturulması açısından en ideal malzeme olmaktadır. Gözenekli malzemeler, her zaman için yığın formlarında daha zayıftır ve artan gözenekliliğe bağlı olarak, malzemenin dayanımı daha da azalmaktadır. Gözenekler dokuların iç büyümesine de izin verirler. Dolayısıyla protezin desteklenme ve korunması sağlanır. Ayrıca, gözenekler bir kanal sistemi gibi davranarak, kemik içerisine kan ve diğer vücut sıvılarının ulaşımını sağlarlar. Fakat gözenekliliğin fazla olması mukavemeti düşürdüğünden optimum bir oran kullanılmalıdır. Gözenekli biyoseramik üretiminde yaygın olarak, katılaştırıcı birleştirme ve damlatmalı döküm olmak üzere iki yöntem kullanılmaktadır. Doku birleştirmelerinde sık kullanılan bu yöntemlerin dışında, polimerik sünger metodu, köpük metodu, organik katık ekleme, jel ve kayma döküm, direkt konsolidasyon ve hidroliz yardımcı katılaştırma gibi yöntemlerde kullanılmaktadır. Taş (1998, 2000a), kalsiyum HAP'ı nano boyutlarda yüksek kimyasal homojenlikte, biomimetik koşullarda yürütülen özgün bir kimyasal sentez yöntemi ile elde etmiştir. Bu amaçla di-amonyum hidrojen fosfat tuzları, SBF çözeltisinde uygun oranlarda çözülmüştür. Deney şartları insan vücut sıcaklığı olan 37 °C ve pH değeri 7.4 olarak alınmıştır.

Weng (1997), HAP üretmek için etilen glikol çözeltisi ve bütanol çözeltisi kullanmıştır. İşlem sırasında kullanılan, asetik asit ve amonyum nitrat, dengeleyici ve oksitleyici olarak görev yapmıştır. Bu yöntem HAP'ın hazırlanma prosesini potansiyel olarak tanımlamaktadır (Taş

2001). Kırılma tokluklarının artırılması HAP seramiklerin elyaflar ile güçlendirilmesi amaçlanmıştır. HAP elyaflar, ergitilmiş tuz sentezi (ETS) yöntemini kullanarak üretilmiştir (Pasinli 2004).

Kalça eklem protezlerindeki gibi metal implantlar üzerine kaplama, HAP'ın önemli uygulamalarından biridir. İmplant takılan 324 hasta üzerinde yapılan 8 yıllık bir araştırma sonucunda, hastaların %3'ünde femoral gözden geçirme rapor edilmiştir (Capello 1998). Benzer sonuçlar (Geesink 1997) tarafından da rapor edilmiştir (118 kalça protezi 8 yıl takip edilmiş ve %98' lik bir başarı elde edilmiştir). Bu çalışmalarda, implant üzerinde kemik iç büyümesinin arttığı sonucuna varılmıştır. Kaplamadan iyi bir sonuç almak için, kaplama kalınlığı, malzemenin kimyasal kompozisyonu ve metalin yüzey pürüzlülüğü anahtar faktördür (Hamadouche 2000). Metal yüzeyine HAP kaplama uygulaması; kimyasal bağlanma yolu ile kemik/implant sabitlenmesini elde etmek için metalik malzemelerin mekanik özellikleri ile HAP'ın yüksek biyouygunluğu ve biyoaktifliğini birleştirmektir (Ward 1996). Metalik biyomalzemelerin HAP ile kaplanmasında, ince bir HAP tabakası biyoaktivite sağlar.

2.3.1 Hidroksiapatit (HAP) Kaplama Yöntemleri

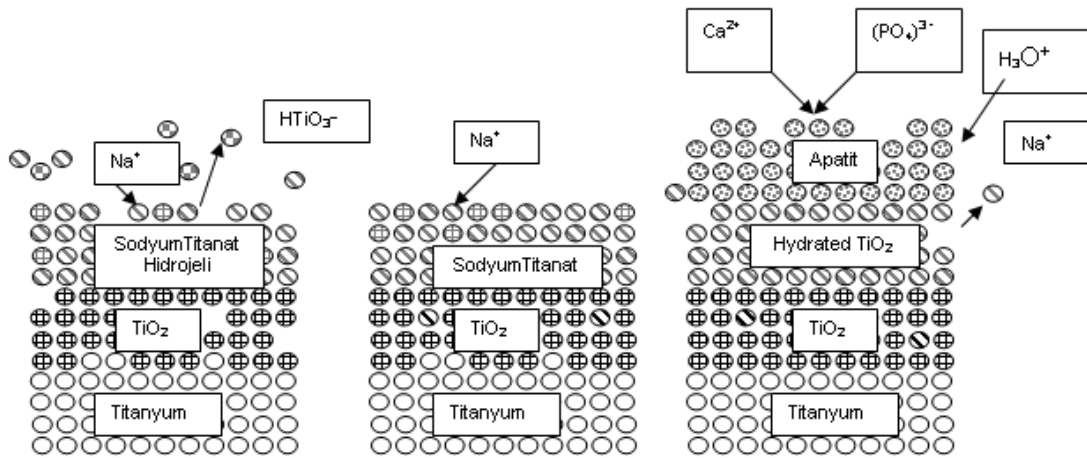
Günümüzde implant malzemelerin seramik malzemelerle kaplanmasında çok çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bunlara; biomimetik, CVD (chemical vapour deposition- kimyasal buhar biriktirme), PVD (physical vapour deposition-fiziksel buhar biriktirme), ion beam, lazer, plazma spreyleme, vakum plazma, HVOF (high velocity oxygen fuel thermal spray process- yüksek hızlı oksijen yakıt termal sprey prosesi) , dipping (daldırma), sol gel, elektroforez yöntemleri verilebilir.

2.3.1.1 Biomimetik Yöntem

Kokubo *et al.* (1999); Biomimetik apatit-metal ve apatit-polimer kompozitlerin hazırlanması amacıyla geliştirilen bir prosestir. Bir dizi metaller ve organik polimerler biyolojik olarak, aktif kemik benzeri apatit oluşumunu başlatmak için, Si-OH, Ti-OH

veya Ta-OH gibi yüzey fonksiyonel grupları ile kimyasal işlem veya fiziksel adsorpsiyon yoluyla birleşirler. Substratların, SBF ve 1.5xSBF derişimde hazırlanan çözeltilere daldırılmasıyla, yüzeyde yoğun ve homojen kemik benzeri bir apatit tabakasının oluştuğu gözlenmiştir. Bu şekilde hazırlanan apatit-metal ve apatit-polimer kompozitlerin yapay kemikler için çok faydalı olduğu düşünülmektedir.

İmplantların insan mekanizmasına uyumunu ve uygunluğunu görmek için geliştirilen suni malzemeler in-vivo yöntemler (yaşayan hayvan organizmasında) ve in-vitro testler (SBF) ile test edilmektedir. In vitro testlerde malzeme hücre kültürlerinin varlığında ve yokluğunda kan plazmasının simule edilmiş inorganik kısmının sulu çözelti etkilerine maruz bırakılır. Yüzey ile çözelti etkileşimleri incelenir. Biomimetik yöntem metalik malzemeler varlığında genel olarak alkali veya asit çözeltilerinde kimyasal işlemi içerir. Bu işlemi takiben malzeme SBF içerisine daldırılır, biouyumlu malzemenin biyoaktivitesi için ilk adımdır (Altındış 2006). Şekil 2.3'te titanyum substrat üzerine HAP kaplama işlemi aşamaları ve apatit oluşumu şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.3 Titanyum substrat üzerine HAP Kaplama işlemi aşamaları ve apatit oluşumu

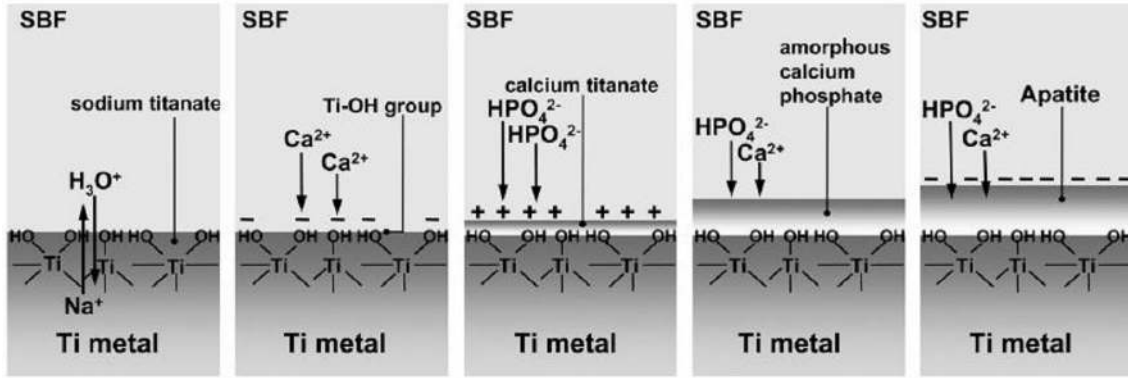
a) kimyasal işlem b) ısıl işlem c) SBF içinde bekletme (Pasinli *et al.* 2010)

Proses 37 °C sıcaklık 7,4 pH'ta süper doymuş HAP içeren SBF'lerden kalsiyum fosfatın heterojen çekirdeklenmesini esas alır. SBF insan vücut sıvısının kimyasal analizine göre ayarlanıp hazırlanmıştır. İyon derişimleri insan kan plazmasının inorganik bileşenlerine

çok yakındır (Kokubo *et al.* 1991). Yaşayan kemikle sentetik malzemenin bağ yapabilmesi için malzeme yaşayan vücuda implant edildiği zaman yüzeyinde kemik benzeri apatit oluşumu gereklidir. Bu yüzden in-vivo apatit oluşumu insan kan plazmasına (Kokubo 2005) yakın iyon derişimleri ile SBF içinde yeniden üretilebilir. Dahası malzemenin in-vivo kemik bioaktivitesi SBF içerisinde onun yüzeyi üzerinde apatit oluşumu tahmin edilebilir. Çeşitli tipte biomalzemelerin in vivo kemik biyoaktivitesi SBF’ de apatit oluşturulması ile değerlendirilebilir (Ün 2008).

Biomimetik çöktürme fizyolojik sıvı (sentetik vücut sıvısı SBF) içine daldırılan substratlar yüzeyinde apatit oluşturma ya da basit apatit oluşturma prosesidir. Vücut sıcaklığında yapılır. Bioaktif yüzey işlevselleştirme (BSF) planları bioaktif seramik fazlar elde etmek için implant malzemelerin yüzeyleri üzerine yüzey modifikasyonuna izin verir. Substrat yüzeyinde bioaktif seramikler üretebilmek için, substrat yüzeyine ön yüzey işlemi yapılmalıdır. Ti metalinin kimyasal yüzey değişimi SBF’nin mükemmel bir örneğidir. Titanyumun ön yüzey işlemi olarak, sodyum hidroksit içine daldırılması bioaktif titanat yüzeyi oluşumu için ya da bioaktif titanyum yüzeyi oluşumunu destekler. Fizyolojik sıvıda kalsiyum iyonlarının toplam reaksiyonları titanyum yüzeyi üzerinde apatit katmanı oluşumuna sebep olacak şekilde serbest bırakılır. Biomimetik çöktürme yönteminde düşük sıcaklıkta çöktürme ve adım adım kaplama tekniği yöneme ilginç bir özellik katmaktadır.

Ancak bu proses zaman alıcı, zor ve fizyolojik sıvının pH ayarı oldukça zordur. Şekil 2.4’te SBF’de NaOH ve ısıtılmış titanyum metali üzerinde apatit oluşum mekanizmasının sistematik temsili görüntüsü verilmiştir.



Şekil 2.4 SBF’de NaOH ve ısıtılmış titanyum metali üzerinde apatit oluşum mekanizmasının sistematik temsili görüntüsü (Kokubo *et al.* 2009).

Şekil 2.4’te, TiO_2 yüzeyi üzerinde adsorplanan OH^- grupları çekirdeklenme prosesi için çok önemli bir rol oynar. Çünkü Ca^{2+} ’nin adsorpsiyonu apatit çekirdeklenmesinin başlamasına destek olur. TiO_2 /çözelti arayüzeyi pozitif polarizlenmiş titanyum ve negatif polarizlenmiş oksijen siteleri ile dipolar bir yapıya sahiptir. SBF’de OH^- , TiO_2 yüzeyi üzerine adsorplanabilir ve katı-sıvı arayüzeyinde Ti-OH oluşturabilir. Etrafındaki çözeltinin pH’ına bağlı olarak Ti-OH grupları arayüzeyde pH değişiminin sonucu olarak asidik veya bazik olabilir. pH’ı 7,4 olan fizyolojik ortamda yüzey deprotonlanmış asidik hidroksitler varlığı nedeniyle hafif negatif yüklenmiştir. Bir çok çalışma rapor etmiştir ki in vitro biyoaktif titanya kimyasal adsorplanmış OH^- grubu ve negatif yüklü anatasa (TiO_2) bağlanabilir. Anatas TiO_2 yüzeyi fiziksel ortamda negatif yüklü olarak davranır. SBF çözeltisinde; pozitif yüklü Ca^{2+} iyonları birleşerek yüzeyi pozitifleştirir ve bu yapı daha sonra negatif yüklü fosfat iyonları ile birleşerek amorf kalsiyum fosfatı oluşturur. Bu kalsiyum fosfat aynı zamanda apatite dönüşür. Çünkü apatit vücut ortamında kararlı fazdadır (Kunze *et al.* 2008, Lin and Yen 2006).

Barriere *et al.* (1999); Çalışmalarında farklı SBF çözeltilerinde, Mg^{+2} ve CO_3^{-2} iyonlarının etkilerini incelemişlerdir. Bu çalışmada farklı Ca-P kaplamalar iki adım da biriktirilmiştir. Temizleme ve asit ile dağlamadan sonra ilk olarak Ti6Al4V alaşımı SBF çözeltisine daldırılmıştır. İnce amorf karbonatlanmış Ca-P tabakası metal yüzeyinde birikmiştir. İkinci olarak daldırılmış ince Ca-P kaplanmış Ti6Al4V farklı iyonlar içeren başka bir SBF çözeltisine daldırılmıştır. Karbonatlanmış ince amorf Ca-P kaplı örnekler

ile daha hızlı Ca-P katmanı oluşturulmuştur. Sadece Ca^{+2} ve HPO_4^{-2} iyonlarını içeren SBF çözeltisinin epitaxiallyden oktakalsiyum fosfat tabakası substrat üzerinde olarak büyümüştür. SBF içine HCO_3^{-2} eklenmesi β -karbonatlı apatit tabakanın oluşumuna neden olmuştur.

Shi et al. (2000); Bu makalede, Ca^{2+} ve HPO_4^{2-} içeren süper doygun çözeltilerde, NaOH ön yüzey işlemlili titanyum kaplamaların yüzeyine apatit tabakalarının sentezlenmesi için biomimetik yöntem kullanılmıştır. Biomimetik apatit tabakaların morfolojisi, bileşimi ve yapısı; SEM, EDS, XRD ve FTIR teknikleriyle araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, kemikte bulunan benzer oryantasyon ve bileşimdeki apatit tabakalarının biomimetik açıdan sentezlenebileceğini göstermektedir. NaOH işlemi ile plazma püskürtmeli titanyum kaplamalar üzerinde oluşturulan lifli ve ağ biçimli Na-Ti-O bileşiğinin, kemik benzeri apatitin çekirdeklenmesi ve büyümesinde etkili olduğu düşünülmüştür. Kemik benzeri apatit tabakasının biomimetik sentezi biyoaktif implant yüzeyleri elde etmede etkin bir yol olabilir.

Bigi et al. (2005); Ti6Al4V substratlar, süper doygun Ca/P çözeltisine daldırılarak birkaç saat içinde homojen HAP kaplama oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Hatta aynı substrat için 1,5 SBF’de (simulation body fluid) 14 gün beklemek gerektiğini tespit etmişlerdir. Küresel kümeler içeren HAP kaplama ince katmanlardan oluşmuş bir yapı sergilemektedir. Kaplamanın kalınlığı artan zaman ile artmaktadır.

Lee et al. (2005); Çalışmalarında HAP kaplamanın kristalliğinin artması için ısı işlemi kullanmanın korozyon direncini arttırdığını belirtmişlerdir. Ti alaşımını üzerine CaO-SiO₂ esaslı cam içeren ve içermeyen 5xSBF çözeltisi içinde biomimetik yöntemle hidroksiapatit kaplama yapmışlardır. SBF içinde çalışmaları karşılaştırmak için elektrokimyasal testler ve daldırma testleri yapmışlardır. 30 gün SBF çözeltisine daldırılan ısı işlemli kaplamalarda, işlemsiz yüzeylerin tersine apatit tortulanma tabakası gözlenmemiştir. Bununla birlikte in vitro elektrokimyasal testler ısı işlemli kaplamalar için daha iyi korozyon direnci göstermiştir.

Zhang et al. (2005); Gözenekli titanyumun, kalsiyum fosfatla (Ca-P) kaplanması, titanyumun kemik iletim yeteneğinin geliştirilmesinde etkin bir yöntemdir. Bu araştırma iki kaplama yönteminin etkinliğini araştırmaktadır: Sulu çözeltilerde biomimetik biriktirme (BD) ve elektrokimyasal biriktirme (ED). Titanyum yüzeyler, kaplama öncesinde asidik dağlama ve alkalikle işleme alınmıştır. Ca-P kaplamanın, kaplama öncesinde uygulanmasının etkileri de araştırılmıştır. Her iki biriktirme yöntemi, titanyumun iç gözenek yüzeylerinde Ca-P kaplamaları oluşturabilecek şekildedir. BD kaplamalar, ED kaplamalardan daha kalın ve daha homojendir. Diğer yandan ED, titanyum yüzeyin durumuna daha az hassastır ve kaplama biriktirmesinde daha hızlıdır. Ancak ED, titanyumun iç gözenek yüzeylerinde, BD ye göre, daha az homojen ve daha ince kaplama tabakaları oluşturmaktadır. Kaplamanın kristal yapısı, biriktirme yöntemine bakılmaksızın, oktokalsiyum fosfat (OCP)'dır. Biriktirme tabakalarındaki flake benzeri OCP kristallerinin morfolojisi, her iki biriktirme yönteminde birbirine benzer yapıların oluştuğunu göstermektedir, ancak ED'den sonra kristal flake'ler yırtılmaktadır.

Lin and Yen (2006); İmplantlar için titanyum ve titanyum alaşımları, ortopedik ve dental alanlarda, mükemmel korozyon dirençleri, iyi mekanik özellikleri ve biyolojik uygunlukları nedeniyle kullanılmaktadır. Ancak, biyoinert ve metalik iyon bırakımlarında, klinik başarısızlıkları halen büyük bir problem oluşturmaktadır. Bu sebeplerden ötürü, biyolojik malzemelerin yüzey özelliklerinin, biyolojik aktiviteyi ve korozyon direncini destekleyecek şekilde değiştirilmesi, yeni nesil ortopedik/dental implantların tasarımında temel hedeflerden birisi olmalıdır. Anataz TiO_2 kaplamanın katodik elektrokimyasal biriktirimi, saf titanyum substrat üzerinde başarıyla gerçekleştirilmiştir. 1 saat boyunca, 300 °C de tavlandıktan sonra, kaplama, anataz TiO_2 ye yoğunlaştırılmış ve kademeli olarak 500 °C de, rutil TiO_2 ye dönüştürülmüştür. Dinamik polarizasyon testleri, yoğun ve nanokristalin anataz TiO_2 kaplamanın, florid iyonunun yıpratıcılığını engellemek için korozyon direncini etkin bir şekilde geliştirdiğini göstermiştir. Daldırma testlerinde, anataz TiO_2 ve apatitin eşleşen yapısı, apatit oluşum yeteneğinde önemli bir rol oynamaktadır. Ek olarak, hücre kültürü sonuçları da, nanokristalin anataz TiO_2 'nin sadece hücre farklılaşmasını teşvik etmediğini, toksik olmamasının yanı sıra, aynı zamanda daha fazla biyoaktif olduğunu

göstermektedir. Açıkça, kristal yapı, yüzey morfolojisi ve korozyon direnci gibi malzeme özellikleri kemik entegrasyonunda önemli bir rol oynamaktadır.

Bigi et al. (2007b); Bu çalışma farklı yüzeylerin kemiksel entegrasyon yüzeyini araştırmak amacıyla yapılmıştır. Kaplanmamış ve hidroksiapatit (HAP) kaplı, nano yapıları $Ti_{13}Nb_{11}Zr$ alaşımının yüksek dereceli $Ti6Al4V$ ile karşılaştırılması için bir in vivo araştırma yapılmıştır. İnce bir tabaka nanokristalin üzerinde hızlı bir biomimetik birikimi elde etmek için yüksek oranda etkin bir model olan HAP, her iki substratı kaplamak için kullanılmıştır. Tavşan kortikal kemiğine silindirik pimler implante edilmiş ve histomorfometri ve mikro-sertlik testleriyle 4. ve 12. haftalarda değerlendirilmiştir. Sonuçlar, hafif süper doygun Ca/P çözeltisinin, Ti alaşımının yüzeylerinde nanokristalin HAP'ın hızlı birikimini kolaylaştırmıştır. HAP-kaplamalı $Ti_{13}Nb_{11}Zr$, 4 ve 12. haftalarda en yüksek kemik entegrasyon hızına sahiptir. Her iki HAP kaplamalı yüzey, 4. haftalardaki yerel yüzeylerden önemli oranda daha yüksek bir atomların birleşmesini zorlayan güç endeksi göstermiştir ($Ti_{13}Nb_{11}Zr$ -HA: 37%; $Ti6Al4V$ - HA: 26%). Mikrosertlik testi, HAP kaplamalı $Ti6Al4V$ yüzeye göre, HAP-kaplamalı $Ti_{13}Nb_{11}Zr$ de önemli oranda yüksek kemik mineralizasyon endeksini ve kemik yeniden modellenmesinde ve olgunlaştırılmasında Ti-Nb-Zr alaşımının sinerjik etkisinin olduğunu göstermiştir.

Forsgren et al. (2007); Ti plakalara, rutil TiO_2 yüzeyleri elde etmek için 800 °C' de ısıtma işlemi uygulanmıştır. Bu örnekler yüzeyde HAP çöktürmek için 7 gün fosfat tamponlu tuzlu çözeltiye daldırılmıştır. Rutil (TiO_2) yüzeyler yüksek bioaktif özellik göstermiştir. 7 gün daldırmadan sonra HAP tabakaları birkaç mikrometre kalınlıkta bulunmuştur.

Lu et al. (2007); Bu araştırma, nitrik asit işleminden (NT) geçen Ti yüzeylerde, simüle edilen fizyolojik koşullar altında, biomimetik kalsiyum fosfat (Ca-P) kaplama oluşumunu açıklamaktadır. Mevcut araştırmada, nitrik asit ön yüzey işlemi(NT), Ti örneklerinin Ca-P oluşumunu sağlamaları amacıyla Ti örneklerini işlemek için kullanılmıştır. NT parametrelerinin dikkatli seçimi sonrasında, Ca-P kaplamalar süper doygun kalsiyum fosfat çözeltisinde (SCPS) ve simüle edilen vücut sıvısında (SBF) nitrik asit işleminden geçirilmiş Ti yüzeylerde başarı ile oluşturulmuştur. NT öncesinde,

Ti örneği, yüzey pürüzlülüğünü arttırmak için karışık asit dağlama işleminden geçirilmelidir, çünkü pürüzlü yüzey, kaplamalar ve substratlar arasında iyi bir yapışma sağlamaktadır. Amorf Ca-P kaplamalar Ti yüzeylerde, NT Ti örneklerini SBF içerisine daldırarak oluşturulmuştur, bunun yanı sıra, oktokalsiyum fosfat (OCP) kaplamalar, 3 günlük daldırma sonrasında SCPS içerisinde oluşturulmuştur. Araştırma, ilk olarak nitrik asit işleminin sadece yüzey pasifleştirilmesi için değil, alkaline işleme ve iki kademe yöntemine bir alternatif olarak diğer bir biyoaktif işlem olduğunu göstermiştir. Deneysel sonuçlar aynı zamanda, bir titanyum yüzeyin klasik nitrik asit işleminin, Ti yüzeylerdeki titanyum oksit düzeyini arttırmadığını göstermiştir. Ancak, nitrik asit işlem süresinin uzatılması ve nitrik asit işleminin geliştirilmesi, simüle edilen fizyolojik ortamlarda, Ti yüzeyinin Ca-P oluşumunu sağlama yeteneğini arttırmada yardımcı olmaktadır. 60 °C’de 600 dakika NT işleminden geçen Ti örnekleri, biomimetik koşullarda en iyi Ca-P oluşumu yeteneğine sahip olmuşlardır.

Wong *et al.* (2007); NiTi numuneleri, kısıtlı ortamda AC gerilim kullanılarak kalsiyum ve fosfat iyonlarını içeren bir çözeltide (Ca-P çözeltisi) anodize edilmişlerdir. Anodize edilen numuneler daha sonra, hidrotermal olarak su içerisinde (numune A-W-NiTi) veya Ca-P çözeltisinde (numune A-CaP-NiTi) işleme tabi tutulmuşlardır. İnce film X-ray difraktometrisi (TF-XRD) analizi, hidrotermal işleme tabi tutulan numunelerin yüzeyinde anataz varlığını teyit etmiştir. Ancak bu durum anodize edilmiş numunelerde söz konusu değildir, bununla birlikte, hidroksiapatit (HAP) sadece A-CaP-NiTi’de belirlenmiştir. SEM kullanılarak yapılan kesitsel mikrogaf A-CaP-NiTi numunesinde oluşan modifiye yüzey tabakasının kalınlığının 200 nm olduğunu ortaya çıkarmıştır. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi, A-W-NiTi numunesinin ve A-CaP-NiTi yüzeyindeki Ni konsantrasyonlarının sırasıyla %0.3 ila %0.4 arasında olduğunu, bunların tek başına NiTi için olan değerden bir derece daha düşük olduğunu göstermiştir. Ca ve P, yüzey tabakasında anodize edilmiş NiTi ve numune A-CaP-NiTi’de mevcuttur, ancak XPS bileşim derinliği profillemesinin belirlediği gibi, numune A-W-NiTi’de ihmal edilebilir düzeydedir. Apatit oluşturma yeteneğini araştırmak amacıyla Kokubo, klasik SBF’de yapılan daldırma testlerinde apatitin gelişmesinin A-W-NiTi ve çok daha fazla olarak A-CaP-NiTi’de sağlandığını, ancak tek başına NiTi’de ve anodize edilmiş NiTi’de sağlanmadığını, bunun da, anataz ve HA varlığının,

apatit gelişimi için uygun olduğunu göstermiştir. Mevcut araştırmadaki numunelerin apatit oluşturma yetenekleri azalan sırayla şöyledir: tek başına NiTi < anodize-edilmiş NiTi < A-W-NiTi < A-CaP-NiTi. Hank çözeltisindeki polarizasyon testleri, anodizasyon sebebiyle oluşan korozyon direncinde önemli artışlar göstermiş ve hidrotermal işlemde ek artış sağlanmıştır. Bu araştırma, hidrotermal işlemi takiben yapılan anodizasyonun potansiyel olarak biyoaktif ve aynı zamanda korozyon dirençli yüzeylerin NiTi yüzey tabakasında oluşturulmasında basit bir yöntem olduğunu göstermektedir.

Xiao *et al.* (2007); HF çözeltisinde titanyum folyoların anodik oksidasyonu ile titania nanotüpler elde etmişlerdir. Titania nanotüpleri bioaktif yapmak için NaOH çözeltisi veya Ca(OH)_2 çözeltisi kullanılmıştır. İşlem görmüş örneklerde apatit oluşma yeteneği SBF çözeltisine daldırılarak incelenmiştir. Sonuçlar; yüzeyde titania nanotüp dizilimleri olmasının, NaOH ön yüzey işlemini 24 saatten 39 dakikaya indirmiştir. Ca(OH)_2 çözeltisi ile ön yüzey işlem, nanotüp duvarının en sonunda nano-tane kalsiyum titanat büyümesine sebep olmuştur. SBF’de in vitro daldırma ile yer değiştirme esnasında nano taneli kalsiyum titanatlar apatit faza dönüşmüştür.

Wei *et al.* (2007); Mikroark oksidasyonu (MAO), titanyum alaşım üzerinde Ca ve P içeren kaplamalar ve TiO_2 bazlı kaplamanın hazırlanması amacıyla kullanılmıştır. Alkali işlem, MAO kaplamanın yüzeyini değiştirmek ve kaplamanın apatit oluşturma yeteneğini arttırmak amacıyla kullanılmıştır. Kimyasal işlemde geçen MAO kaplaması modifiye bir tabaka sergiler ve Ti, Ca ve Na ana bileşenlerinden oluşmuştur. Modifiye MAO kaplaması 100 nm kalınlığında çok sayıda nano-flake içeren kaba ve gözenekli bir yapı gösterir. Alkali işlem süreci esnasında, MAO kaplamanın yüzeyindeki P, çözünmenin ana dinamik prosesini gösterir. Ancak Ca, hem çözünme hem de tekrar-birikme prosesini gösterir. Modifiye tabakanın oluşması şu mekanizma ile açıklanabilir: negatif yüklü HTiO_3^- iyonları; OH^- iyonlarının TiO_2 safhasındaki etkisi ile oluşturulurlar. HTiO_3^- iyonları alkali çözeltisinden sodyumu ve MAO kaplamadan kalsiyum ile birleşir. MAO kaplamanın apatit oluşturma yeteneği, basit kimyasal işlemle önemli oranda arttırılmaktadır. Alkali işlemde geçirilmiş MAO kaplamanın yüzeyi çok miktardaki Ti-OH gruplarını ve alkali işlemde geçmiş MAO kaplamanın

(Ca^{2+} , Na^+) iyonları ve simüle edilen vücut sıvısının (SBF) H_3O^+ iyonları arasındaki iyonik alışveriş tarafından oluşturulmaktadır. Ek olarak, alkali işleminden geçmiş MAO kaplamadan serbest bırakılan Ca^{2+} , SBF'nin süper doygunluğunu arttırmakta ve apatit oluşumunu teşvik etmektedir. Alkali işleminden geçmiş MAO kaplamanın ortaya çıkardığı apatit karbonat yapısına ve nanometre ölçeğinde gözenek ağına sahiptir.

Wei *et al.* (2008); Biomimetik apatit; mikroark (MAO) ön yüzey işlemlili, anataz tabanlı Ca ve P içeren kaplamalı Ti substratların SBF içinde bekletilmesiyle oluşturulmuştur. SBF daldırma sürecinde (0-96 saat), MAO kaplamadaki Ca ve P, SBF içerisinde çözünür ve MAO kaplamanın süper doygunluk derecesini artırır, bu da apatitin oluşmasına ve gelişmesine katkıda bulunur. 7 gün boyunca SBF daldırması sonrasında, MAO kaplamanın yüzeyi az bir miktar değişmiştir. 14 gün boyunca daldırılan tüm yüzey, apatit kaplama ile kaplanmıştır. Apatit karbonat yapısında, kontrollü kristallik ve gözenek ağları bulunmaktadır. Sonuçlar, elektrolit fosfat içeren ve EDTA-Ca şelat kompleksinde oluşan kaplamanın, iyi bir apatit oluşturma yeteneği olduğunu göstermektedir.

Ciobanu *et al.* (2008); Yaptıkları çalışmada NaOH ön yüzey işlemini kullanmışlardır. Ti yüzeyinde sodyum titanat oluşturmuşlardır. SBF'de sodyum titanat, Ti yüzeyinde Ti-OH grupları oluşturmak için Na^+ iyonlarını çözeltide bulunan H_3O^+ iyonları ile yer değiştirecek şekilde serbest bırakır. Bu Ti-OH grupları amorf kalsiyum titanat oluşturmak için SBF'de bulunan Ca^{2+} iyonları ile birleşir. Daha sonra bu kalsiyum titanat, amorf kalsiyum fosfat oluşturmak için çözeltide bulunan fosfat iyonları ile birleşir.

Shibli *et al.* (2008); Çinko fosfatın, potansiyel biyomedikal uygulamalarda güvenilir bir malzeme olması sebebiyle, mevcut araştırmada ortopedik uygulamalarda kullanılması için yüzeyinde ince bir tabaka oluşturacak şekilde modifiye edilmiştir. Saf substrat (316L SS) üzerinde, kalın Fe-Zn alaşım tabakalarının üzerinde ince bir ZnP tabakası geliştirilmiş ve hidroksiapatit (HAP) tabakası eklenip araştırılmıştır. Bileşimin, yüzey morfolojisi ve tabakalama sisteminin korozyon direnç özellikleri değerlendirilmiştir. ZnP ara tabakasından oluşan çok tabakalı sistemin kararlılığı, zorlu

fizyolojik ortama maruz bırakarak ve arkasından SBF içerisinde yeniden gelişmesine izin verilerek değerlendirilmiştir. Kaplama sistemi iyi bir kararlılık göstermiştir.

Bracci et al. (2009); Çalışmalarında birkaç saat içinde metalik implantlar üzerine nanokristal apatit oluşturan bir kalsiyum fosfat (CaP) kalsine çözeltisi geliştirilmişlerdir. CaP çözeltisine implantların biyolojik performansını geliştirmek için Sr^{+2} , Mg^{+2} , Mn^{+2} eklenerek çözelti modifiye edilmiştir. Sr^{+2} , Mg^{+2} , apatit oluşumunu azaltmıştır. Mn^{+2} varlığı apatit oluşumunu desteklemiştir.

Lee et al. (2009); Farklı kristallik derecelerindeki kalsiyum fosfat (CaP) ince filmleri, elektron ışın buharlaştırması yöntemi ile saf titanyum yüzeylerine kaplanmıştır. Apatit çekirdeklenmesi ve kaplama tabakasının büyümesinin detayları, kalsiyum klorit (DPBS) veya fibroconnectinli DPBS (DPBSF) içeren, Dulbecco fosfat tamponlu tuz çözeltilerinde (Dulbecco's Modified Eagle's Medium (DME)) araştırılmıştır. Numunelerin yüzeyleri alan emisyon tarama elektron mikroskopu, X-ışını difraksiyonu ve X ışını fotoelektron spektroskopisi ile incelenmiştir. Fibronektin ve kalsiyum iyonlarının (Ca^{2+}) konsantrasyonları sırasıyla bicichoninic asit yöntemi (BCA) ile ve kalsiyum assay kitinde (DICA-500) izlenmiştir. Apatit, ilk başta, CaP kaplanmış numunelerde en hızlı oranı ve en düşük kristal düzeyini sağlamış ve 15 dakika boyunca DPBS çözeltisine daldırılması sonrasında en yüksek Ca^{2+} konsantrasyonuna ulaşmıştır. 15 dakika sonra, Ca^{2+} konsantrasyonu kaplama tabakalarında apatit büyümesi ile azalmıştır. Tüm numuneler için DPBS çözeltilerindeki Ca^{2+} konsantrasyonu artan kristal ve daldırma süresi ile birlikte azalmış ve azami konsantrasyon artışına erişmiştir. DPBS çözeltilerinde fibronektin varlığı oluşumu geciktirmiş ve apatitin morfolojisini etkilemiştir. Titanyum yüzeyinde biriken apatit içerisine yerleştirilen fibronektin, osteoblast yapışmayı teşvik etmesi açısından biyolojik etkinliğini etkilememiştir.

Lluch et al. (2009); SBF'ye daldırmadan önce NaOH, HAP başlatma zamanını kısaltmak için tek başına etkin değildir. %15 ve %30 silika ile P(EMA-co-HEA)/ SiO_2 nanokompozitler etil metakrilat (EMA) ve hidroksietilakrilat (HEA) kopolimerizasyonu ile elde edilmiştir. Asit katalizli tetraetoksilan (TEOS) HAP çekirdeklenmesi başlatma süresini kısaltmak için uygulanmıştır. Kopolimer içine

sodyum karboksilatları eklemek silanol sınırlarında yüzey çekirdeklenme potansiyelini azaltır. Bioaktivite yalnız organik fazın yüzey karboksilat grupları nedeniyledir. Bioaktiviteyi geliştirmek için silika ağının kontrollü çözünürlüğü, NaOH işlem süresi azaltılarak yapılabilir.

Sun *et al.* (2008); Düşük sıcaklıkta, iki tabakalı bir kompozit kaplama Ti ve NiTi şekil hafızalı alaşımında (SMA) oluşturulmuştur. Kompozit kaplama ikili tabaka titanyumdan oluşmuştur. H₂O₂ oksidasyonu, sıcak su yaşlandırma tekniği ve oksidize edilen metallerin SBF içerisine daldırarak elde edilen tabaka apatit kullanılarak oluşturulmuştur. X-Işını difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve enerji saçıcı X ışını spektroskopisi (EDX) gibi çeşitli teknikler, farklı kaplama oluşum aşamalarında ve oluşan kaplamalarda numune yüzeylerini karakterize etmek için kullanılmıştır. Biyoaktif apatit/TiO₂ kaplamalar, NiTi SMA üzerinde oluşturulabilir ve metal substrat üzerine sıkıca bağlanabilir. Ancak, Ti ve NiTi, SMA substratlar üzerindeki kompozit kaplamanın oluşturulmasında farklılıklar vardır. Oluşan kompozit kaplamalar her iki metali biyoaktif hale getirerek kemikleri bağlayıcı olmaktadır.

Wei *et al.* (2009), P (T-P) içeren TiO₂ bazlı kaplamalar 200-400 V uygulanan gerilimde Ti6Al4V üzerinde mikroark oksidasyon (MAO) tekniğiyle, (NaPO₃)₆ ve NaOH içeren elektrolit içerisinde hazırlanmıştır. T-P kaplamaların yüzeyleri pürüzlü olmuş ve kalınlık, uygulanan gerilimin artması ile birlikte artmıştır. 200 V üzerinde, anataz yüzeyde bulunmuş ve 400 V'da rutil gözlenmiştir. Artan kaplama kalınlığı ile, O ve P konsantrasyonları artarken, Ti ve Al konsantrasyonları azalmıştır. Ti, O ve P elementleri, 300 V'da oluşan T-P kaplamanın yüzeyinde mikrogözeneklere homojen olarak dağılmıştır. Ancak, mikro-gözeneklerin iç kısımlarında yüksek bir Ti konsantrasyonu ve düşük bir O ve P konsantrasyonları vardır, bunun sebebi T-P kaplamadaki Ti, O ve P elementlerinin kademeli dağılımıdır. 300 V'ta oluşan T-P kaplamanın apatit oluşturma yeteneği, 28 ve 56 gün boyunca simüle edilen vücut sıvısına (SBF) daldırılarak değerlendirilmiştir. Sonuçlar, biomimetik apatitin, T-P kaplamanın yüzeyinde, 56 gün boyunca SBF'de daldırma sonrasında oluştuğunu göstermektedir. Diğer hücre deneyleri, T-P kaplamanın, yüzeyi MG63 hücre gelişimi için uygun hale getirdiğini göstermektedir.

Escada et al. (2010); Titanyum ve alaşımları, mükemmel korozyon dirençleri ve biyolojik uyumları ile diş hekimliğinde de kullanılmaktadır. Saf titanyum metalinin ve alaşımlarının, yaşayan bir vücutta kemik benzeri bir apatit tabakası oluşturdıkları gösterilmiştir. Bu araştırmanın amacı, kalsiyum fosfatların deneysel alaşım Ti-7,5Mo yüzeyinde gelişmesini değerlendirmektir. Bir ark-eritme fırını kullanarak saf titanyum ve molibdenden elde edilen ingotlar üretilmiştir. Daha sonra, bu ingotlar, 1100 °C’de bir saat ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur, numuneler suda soğutulmuş ve soğutulmuş malzeme üzerinde soğuk olarak çalışılmıştır. Ortam pürüzlülüğü (Ra), pürüzlülük ölçeği (1,3 ve 2,6 µm) ile ölçülmüştür ve her bir numune grubundan diskler kesilmiştir (13 mm çapında, 4 mm kalınlığında). Numuneler, yüzeyde apatit kaplaması oluşturmak üzere 7 ile 14 gün biomimetik yöntemlerle işlenmiştir. Daha sonra, yüzeyleri optik profilometre, tarama elektron mikroskopu(SEM) ve temas açısı ölçümleriyle karakterize edilmiştir. Sonuçlar, apatitin Ti-7,5Mo alaşımı yüzeyinde oluşabileceği ve Ra=2,6 µm pürüzlülüğüne sahip malzeme üzerinde daha tamamlanmış bir apatit tabakasının oluşacağını göstermiştir. Bu, daha düşük temas açılarında elde edilen apatit oluşumunu arttırmıştır.

Zhao et al. (2010); Bu çalışmada, 75,3± %3,8 oranındaki gözeneklilik içeren üç boyutlu olarak birbirlerinin arasında bağlantıları bulunan gözenekli titanyum substratlar, deney köpükleme yöntemiyle hazırlanmıştır. Asit-alkali veya alkali-ısıtılma yöntemiyle ön işlemden geçirildikten sonra süper doygun kalsiyum fosfat çözeltisine daldırılmıştır. Bu titanyumlar, iki ay boyunca köpeklerin uyluk kemiklerine yerleştirilip, hemitranskortikal olarak implante edilmiştir. Deneysel sonuçlar, asit-alkali ve alkali-ısıtılma işleminden geçirilmiş gözenekli titanyum üzerine biriktirilen yüzey apatit kaplamalarının farklı bir morfoloji ve kalınlığa sahip olduğunu göstermiştir. Ancak, histolojik ve histomorfometrik analiz, her iki tipteki apatit kaplamalı implantların, denek hayvanın kemiği ile mükemmel bir kemiksel entegrasyon sağladığını ve bunların kemiksel iletimininse önemli oranda farklı olmadığını göstermiştir. Bu çalışma, asit-alkali ve alkali-ısıtılma işlemlerin gözenekli titanyumun aktive edilmesinde aynı etkinliğe sahip olduğunu ve apatit kaplamalı gözenekli titanyumun, klinikte kullanıma potansiyelinin olduğunu göstermektedir.

Liu et al. (2010); Biyomedikal NiTi alaşımları, 30 dakika boyunca 400 V sabit gerilim altında sodyum alüminat ve sodyum hipofosfit içeren elektrolitler içerisinde mikro-ark oksidasyonu ile işleme alınmıştır. MAO işlemi geçirmiş NiTi'nin yüzeyinde ve kaplamasında gözenekli bir mikroyapı bulunmakta ve bu yapı sadece γ -Al₂O₃ fazından oluşmaktadır. Mikro-ark oksidasyonu ile hazırlanan seramik kaplama Al, Ti, Ni, O ve P' den oluşmaktadır, atomik konsantrasyon sırasıyla %26,98- %3,67- %3,33- %65.30 ve %0,72 dir. MAO işleminden geçirilmiş Al₂O₃ ile kaplanmış NiTi alaşımı vücut sıvısı (SBF) içerisine daldırılarak yüzeyde biomimetik yöntemle HAP kaplanması amaçlanmıştır. Al₂O₃ kaplanmış NiTi alaşımının yüzeyinde, 14 günde mükemmel bir apatit katmanı oluşmuştur artan daldırma süresi ile (28 gün) apatit oluşumu artmamıştır.

Yang et al. (2010); Oda sıcaklığında önceden kalsine edilmiş titanyum (PTi) plakalar üzerinde Ca-P kaplama için yeni bir elektro-biriktirme yöntemi sunulmuştur. Biomimetik kaplama morfolojisi tarama elektron mikroskopisi (SEM) ile incelenmiştir. Sonuçlar önceden kimyasal olarak kalsine edilmiş PTi yüzeyinde kalsiyum hidroksil ile fonksiyonel Ti-OH katmanının olduğunu göstermiştir. Ti-OH katmanı saf titanyum yüzeylerden daha düşük su temas açısı ve daha düşük yüzey enerjisi gösterir. PTi yüzeyinin doğası elektrokimyasal biriktirme prosesinde bioaktifliği ile biomimetik Ca-P katmanlar ile bağlantı kurmada yararlıdır. Dahası Ca-P biriktirmenin kristalizasyonu PTi substratlar için kaplamanın bağ dayanıklılığı daha sonraki işlemler ile önemli derecede geliştirilebilir. Sonuçlar yeni kaplama prosesini önermektedir. Biomedikal implant cihazları için uygulanabilir.

Yan et al. (2010); Mevcut araştırmada, mikro-gözeneklerle ve Ca-P-SR elementleri ile zenginleştirilmiş olan biyoaktif kaplamalar, mikroark oksidasyonu (MAO) ile gözenekli titanyumun oluşturmak için kullanılmıştır. Gözenek büyüklüğünün, gözenekli titanyumun MAO işleminde önemli bir rol oynadığı bilinmektedir. Gözenek büyüklüğü, 90 μ m'den küçük olan numunelerde, uygulama gerilimi ve işlem süresi ne olursa olsun, MAO kaplamalar, sadece yüzey bölgesinin yakınında oluşmuştur. Ortalama gözenek büyüklüğü 150 μ m olan numunelerde, MAO kaplamalar, derinlik boyunca, dış ve iç gözenek cidarlarında oluşmuştur. İşlem uygulanmayan titanyum ile karşılaştırıldığında, özgün yüzey alanı 460 kat artmıştır. Diğer araştırmalar, kaplamanın dış gözenek

cidarlarındaki gözenek büyüklüğünün, kalınlığının ve O, Ca, P ve SR elementleri miktarının, iç gözenek cidarlarından belirgin bir şekilde yüksek olduğunu belirlemişlerdir. Ek olarak, dış gözenek cidarlarındaki kaplama, anataz ve rutil TiO_2 ve diğer kompleks Ca-P-SR fazlarından oluşmaktadır. Gözenek cidarlarının farklı yerlerindeki kaplamaların farklı özelliklerine rağmen, MAO işlemlili gözenekli titanyum genel olarak iyi bir apatit oluşturuıcı özellik göstermiştir

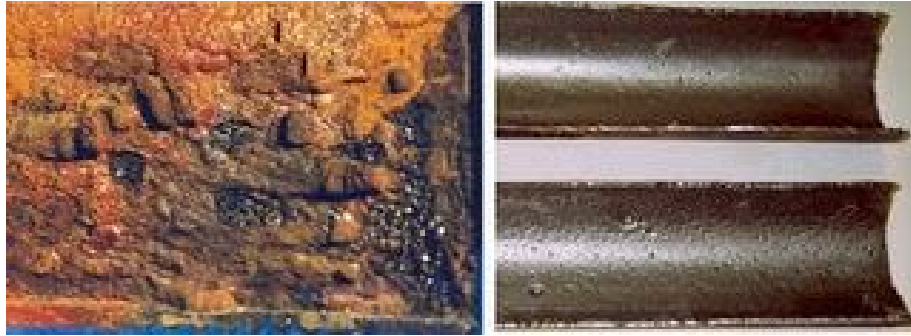
Zhau et al. (2010); Araştırmada, indirgenebilir biyolojik olarak uygun implant uygulamalarında ısıı işlemlili AZ91R magnezyum alaşıımının korozyon davranışı araştırılmıştır. Isıl işlemden geçirilmiş numunelerin korozyon direnci 37 °C sıcaklıkta SBF’de, daldırma ve elektrokimyasal testleri kullanarak araştırılmıştır. Isıl işlem, katodik b-Mg₁₇Al₁₂ fazı ve anodik a-Mg matrisi arasındaki mikrogalvanik korozyon davranışını önemli oranda etkilemiştir. T4 mikroyapısında, b-Mg₁₇Al₁₂ fazının çözünmesi katod-anot alanı oranını azaltmış, bu durumda a-Mg matrisindeki korozyonun hızlanmasına neden olmuştur. T6 mikroyapısındaki ince b-Mg₁₇Al₁₂, tanelerarası korozyona ve çukurlaşmaya sebep olmuş, ancak korozyon hızı, döküldüğü gibi ve T4 mikroyapılarından daha düşük olmuştur.

Ummethala et al. (2011); Döküm ve hızlı soğutma yoluyla üretilen yeni titanyum tabanlı α -alaşıımının (Ti-%0,5Si-%0,65C) elektrokimyasal davranışı doğrusal, Tafel potansiyodinamik polarizasyon testleri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Yüzey morfolojisi ex-situ SEM-EDS analizleri kullanılarak incelenmiştir. Deneysel sonuçlar, silikon ve karbonun titanyumun mekanik özelliklerini geliştirdiğini göstermiştir. Fosfat tamponlu çözeltide (PBS) polarizasyon testleri, Ti-Si-C alaşıımının ticari saflıkta Ti’ye eşdeğer ve Ti6Al4V’a göre mükemmel bir korozyon direncine sahip olduğunu (0.033 $\mu A\ cm^{-2}$ gibi düşük bir korozyon direnci) göstermiştir. Korozyon mekanizması, titanyum katı çözelti matrisinin seçici çözünmesi olarak tanımlanmıştır. EIS araştırmaları, alaşıımda pasif oksit filminin kararlı yapıda olduğunu göstermiştir. Ek olarak, in vitro biyoetkinlik testleri, önceden işlemden geçirilmiş alaşıımın 10xSBF çözeltisine daldırılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Daldırma esnasında oluşan mineral tabakanın kimyasal ve mikroyapısal karakterizasyonu, kalsiyum fosfat açısından zengin bir fazda ince, gözenekli, mikron ebatlı küresellerin

birikimini göstermiştir. Özet olarak, Ti-Si-C alaşımının genel özellikleri ve mükemmel in vitro elektrokimyasal ve mineralizasyon davranışı, yük taşıyan metalik implantlarda çok etkili olduğunu ortaya koymuştur.

2.4. Korozyon

Korozyon metallerin ortam ile kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyonu sonucu malzeme özelliklerinin olumsuz yönde etkilenmesidir. Kimyasal korozyon metalin içinde bulunduğu ortamdaki diğer bir elementle doğrudan elektron alışverişinin söz konusu olduğu bir reaksiyondur. Metal genellikle ortamdaki oksijene elektron verir ve reaksiyon sonucu metal oksit oluşur. Oksidasyon özellikle yüksek sıcaklıklarda belirgindir ve bu durumda oluşan korozyon ürününe teknik dilde “tufal” denir. Elektrokimyasal korozyonda konum olarak çoğunlukla farklı yerlerde oluşan iki kısmî reaksiyon vardır. Genel olarak bütün metallerde ve özellikle paslanmaz çeliklerde elektrokimyasal korozyon hasarlarına daha çok rastlanmaktadır. Klorür ile zenginleşmiş ortamda korozyon oluşumu Şekil 2.5’te verilmiştir.



Şekil 2.5 Klorür ile zenginleştirilmiş ortamda korozyon oluşumu

Teknikte kullanılan metallerin çoğu oksijen, su, sülfürlü bileşikler gibi birçok maddelere karşı büyük ilgi gösterirler. Bu gibi maddelerle tepkime vererek metalik doğalarını değiştirirler. Söz konusu değişim termodinamik olarak en kararlı bileşiklerine dönüşme eğilimlerinden kaynaklanır. Bilindiği gibi metaller doğada oksitleri, sülfürleri vb. gibi değişik bileşikleri halinde bulunurlar. Doğadaki bileşikleri en kararlı olanlarıdır.

Metal haline getirilirken uygulanan metalurjik işlemlerle doğaları değiştirilmiştir. Enerji kapasiteleri arttırılmış entropileri küçültülmüş ve bu şekilde metalik yapıyı sağlamak üzere enerji harcanmıştır (Erbil 1984, İnt.Kay.6).

Korozyon tepkimesinin elektrokimyasal yoldan yürüyebilmesi için; potansiyel farkı, elektronik ve elektrolitik iletkenler arasında yük transfer reaksiyonu ve sürekli bir akım iletimi yolu koşullarının bir araya gelmesi gerekir. Korozyon tepkimeleri, çoğu metallerin termodinamik kararsızlığı sonucu (Au, Pt, Ir ve Pd gibi soy metaller dışında) veya küçük dış akımların etkisiyle yürüdüğünden bir potansiyel farkı oluşmaktadır. Metal korozyonu ister anodik ister katodik tepkime ile denetlensin, çoğu hallerde hız, yük aktarım basamağı ile sınırlanır. Metal iyonları olduğu zaman elektrik devresi tamamlanarak sürekli bir akım yolu sağlanmış olur (Aksüt 1982).

Korozyonda anodik reaksiyon, metalin kendi iyonlarına yükseltgenmesi olup genel olarak aşağıdaki şekilde gösterilir:



Korozyonda yürüyen değişik katodik reaksiyonlar vardır. Asitli ortamlarda;



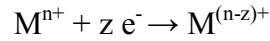
Nötr ve alkali ortamlarda ise, suyun indirgenmesi,



Oksijen indirgenmesi,

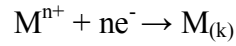


Metal iyonu indirgenmesi,



(2.6)

ve metal çökmesi reaksiyonundan oluşur



(2.7)

Korozyon metalin yapısal olarak zayıflamasına, faaliyetinin azalmasına neden olur. İkincisi korozyondan kaynaklanan ürünlerdir. Bu ürünlerde istenmeyen bir şekilde metal implantın temas ettiği dokuyla ve hatta implanttan uzak bölgelerde bile reaksiyona sebebiyet verir. Çünkü çevredeki dokuya bırakılan iyonlar implant gevşemesini içeren kemik hücrelerinin potansiyellerinin değişmesine, dokuda renk kaybına ve dokunun iltihaplanması gibi çok ciddi problemlere neden olmaktadır. Metal ve alaşımlar içinde bulunduğu ortam nedeniyle kimyasal veya elektrokimyasal tesirlerle dıştan içe doğru aşınarak korozyona uğrar. Korozyonla metalik malzemeler kısmen veya tamamen devre dışı kalabilir. Bu da insan hayatını tehlikeye atabilir. İnsan vücuduna takılan metalik implant malzemelerinde elektrokimyasal korozyon söz konusudur.

Metalik implantlar yüzeydeki korozyon klasik daldırma testleriyle ayırt edilememekte ve seçilememektedir. Örneğin; implant malzemesi olarak kullanılacak alaşım, uygun bir çözelti (kan, tuzlu su ya da zayıf asit) içerisinde 10 yıl süreyle bekletilecek olursa bu zaman zarfında alaşımda % 0,1'den daha az bir ağırlık değişimi olduğu yapılan araştırmalarda belirtilmiştir. Bu sebeple metalik implantı, kullanılacağı sürede uygun bir şekilde korumak için korozyon prosesleri geliştirilmeli veya hızlandırılmalıdır.

Korozyon prosesi olarak hızlı elektrokimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Birçok korozyon olayı bugün elektrokimyasal yöntemlerle açıklanabilmektedir. Kontrol edilen şartlar altında yapılan akım-potansiyel ölçümlerinden; korozyon hızı, kaplamalar, filmler, pasiflik ve oyuklanma eğilimleri hakkında birçok bilgi alınabilmektedir.

Anodik polarizasyon ile bir metal karakterize edilebilir. Pozitif yönde yapılan potansiyel taramasıyla anot gibi davranan bir metal, ya korozyona uğrayacaktır ya da yüzeyinde bir oksit kaplaması oluşturacaktır. Bu ölçümler metalin sıvı ortamdaki korozyon özelliklerini saptamak için kullanılır. Akım-potansiyel eğrileri bazen birkaç saat sürerken bazı durumlarda birkaç dakikada bitebilmektedir. Metalin pasiflik eğilimi ve inhibitör veya oksitleyicilerin metal üzerindeki etkileri kolaylıkla bu teknikle belirlenebilir. Değişik metal ve alaşımlarının korozyon özellikleri bu yöntemle karşılaştırmalı olarak öğrenilebilir. 60 yıldan fazla bir geçmişi olan ostenitik paslanmaz çeliklerinin vücut sıvısı içindeki korozyon dayanımları yetersizdir. Korozyon dayanımlarının uzatılmasına dair çalışmalar halen devam etmektedir. Ti ve Ti alaşımları ise uzun yıllardır insan vücudunda implant olarak kullanılmaktadır. Diğer implantlarla karşılaştırıldığında (örneğin paslanmaz çelik) daha iyi korozyon direnci ve biyouyumluluk göstermesine rağmen Ti ve alaşım elementlerinin (örneğin V, Zr, Al gibi) çözünmesi nedeniyle onların korozyonu hala sorun olmaktadır.

2.4.1. Korozyon Hızı

Korozyon hızı metalin birim zamanda çözünme miktarıdır.

Metallerin korozyon hızını etkileyen faktörler; ısı, tuzluluk, oksijen miktarı, suyun akış hızı, asitlik, elektrolit tipi, hava kirliliği, mikro-organizmalardır. Metal yüzeyinin her yanında aynı hızla çözünmenin olduğu koşullarda korozyon hızı kütle azalması olarak verilebilir. Kütle azalması da yüzey alanı ile ilgilidir. Korozyon hızı, aşağıdaki formülle verilebilir;

$$korozyonhızı = \frac{kütleazalması(mg)}{metalinyüzeyalanı(dm^2)} \times \frac{1}{zaman(gün)} \quad (2.8)$$

Derinlemesine korozyonlarda kütle azalması çok az önemsiz olmasına hatta bazı durumlarda ölçülemeyecek kadar az olmasına karşın metalin belirli bir yerden delinmesi sistemi kullanılamaz hale getirir. Bu nedenle korozyon hızını derinliğe ilerleme biçiminde vermek fazla anlamlıdır.

$$korozyonhızı = \frac{8760 \times 10 \times \Delta p}{A \times d \times t} \quad (2.9)$$

bağıntısıyla verilir.

8760 = Bir yılın saat olarak karşılığı

ΔP = Kütle kaybı (g)

t = Metalin korozi ortamda bulunduğu zaman (saat)

A = Metalin korozi ortam etkisinde bulunan toplam yüzey alanı (cm²)

d = Metalin yoğunluğu (g.cm⁻³)

değerlerini ifade etmektedir.

2.4.2. Korozyon Hızını Belirleme Yöntemleri

Metal ve alaşımların korozyona karşı dirençlerini birbirleriyle karşılaştırabilmek için her birinin korozyon hızı nicel olarak verilebilmelidir. Korozyon hızı bir metalin birim zamandaki çözünme miktarıdır. Bölgesel korozyonun söz konusu olduğu sistemlerde korozyon hızı, korozyonun derinlemesine ilerleme biçiminde verilebilir. Korozyon hızının en kısa sürede ölçülmesi elektrokimyasal yöntemlerle mümkün olmakta olup bu yöntemlerde hız, akım yoğunluğu olarak verilmektedir (Erbil 1984). Korozyon hızını belirleme yöntemleri kütle kaybı yöntemi, Tafel ekstrapolasyonu yöntemi, lineer polarizasyon yöntemi, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, gaz ölçüm yöntemi,

harmonik analiz (HAP), elektrokimyasal gürültü (EN) ve sıfır direnç ammetry (ZRA) v.s. şeklinde sıralanabilir (Heitz *et al.* 1983, Erbil 1984, Aksüt 1989, Üneri 1998, Erol 2008).

a) Kütle kaybı yöntemi

Kütle kaybindan korozyon hızı belirlenirken çözünmenin homojen olması ve korozyon ürünlerinin ya tamamen çözünür veya uygun bir çözeltide çözünerek metal yüzeyinden uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu yöntemde korozyon akımı Faraday yasası ile aşağıdaki gibi bulunabilir:

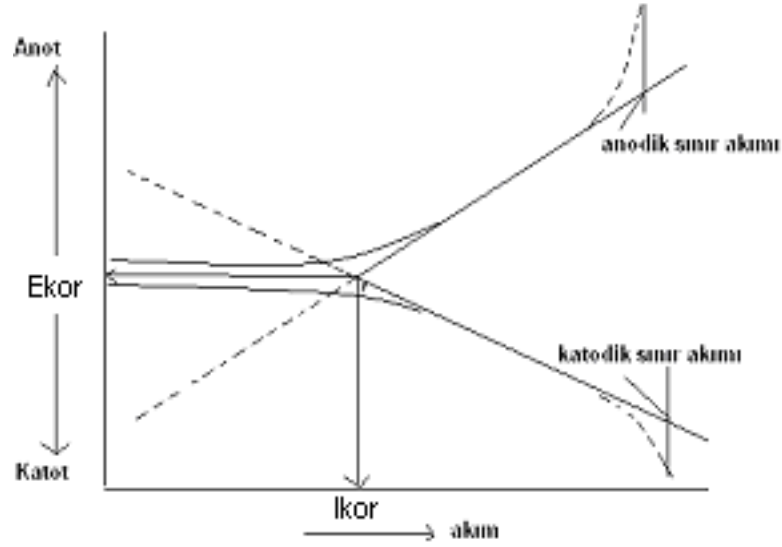
$$i_{kor} = \frac{\Delta m.F.n}{\Delta t.M} \quad (2.10)$$

Burada Δm kütle kaybı, F Faraday sabiti, n söz konusu metalin çözeltiye geçme değeri, M metalin mol kütlesi, Δt ise zaman aralığını gösterir. Kütle kaybı yöntemiyle korozyon hızının bulunması elektrokimyasal yöntemlere göre daha uzun zaman gerektirir (Büyüksağış 2003).

b) Tafel ekstrapolasyonu yöntemi

Potansiyostatik ve galvanostatik yöntemle, korozyon potansiyelinden başlayarak anodik ve katodik yönde çizilen, yarı logaritmik akım-potansiyel eğrilerinin çizgisel bölgelerinin korozyon potansiyeline ekstrapole edilmesiyle korozyon hızı yani korozyon akımı belirlenir. Kısa sürede gerçekleştirilen bu yöntem, tek bir indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonu içeren sistemlere uygulanabilir.

Anodik ve katodik Tafel bölgeleri bir arada elde edilemediği zaman ise sadece birinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu ile de korozyon hızı bulunabilir. Tafel ekstrapolasyonu ile korozyon hızının bulunması (Büyüksağış 2003) Şekil 2.6'da gösterilmiştir.



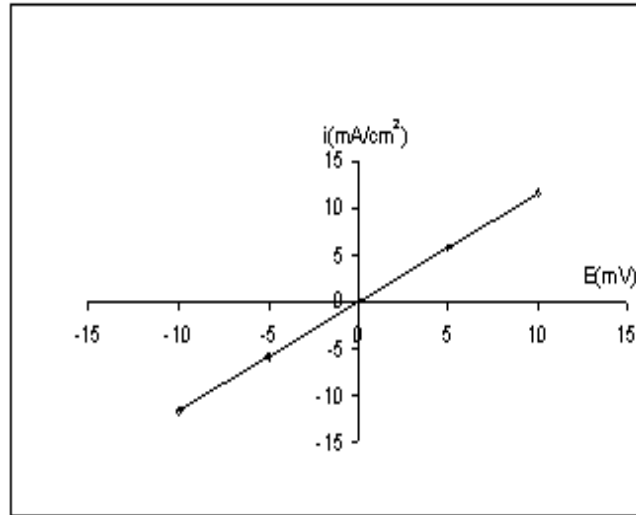
Şekil 2.6 Tafel ekstrapolasyonu ile korozyon hızının bulunması (Büyüksağış 2003)

c) Lineer polarizasyon yöntemi

Korozyon potansiyeli dolayındaki doğrusal akım-potansiyel eğrisinin eğiminden polarizasyon direnci bulunup, Stern- Geary eşitliğinde yerine konarak korozyon hızı belirlenebilir.

$$i_{kor} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,303(\beta_a \cdot \beta_c)} \left(\frac{\Delta I}{\Delta E} \right) = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,303(\beta_a \cdot \beta_c)} \left(\frac{1}{R_p} \right) = \frac{B}{R_p} \quad (2.11)$$

Burada i_{kor} korozyon akımı, β_a ve β_c ise anodik ve katodik Tafel doğrularının eğimleridir. Korozyon potansiyeli dolayındaki akım-potansiyel eğrisinin eğiminin $(\Delta I / \Delta E)$ tersi ise R_p polarizasyon direncidir. Şekil 2.7 Lineer polarizasyon yöntemi ile R_p bulunması gösterilmiştir.



Şekil 2.7 Lineer polarizasyon yöntemi ile R_p bulunması (Büyüksağış 2003)

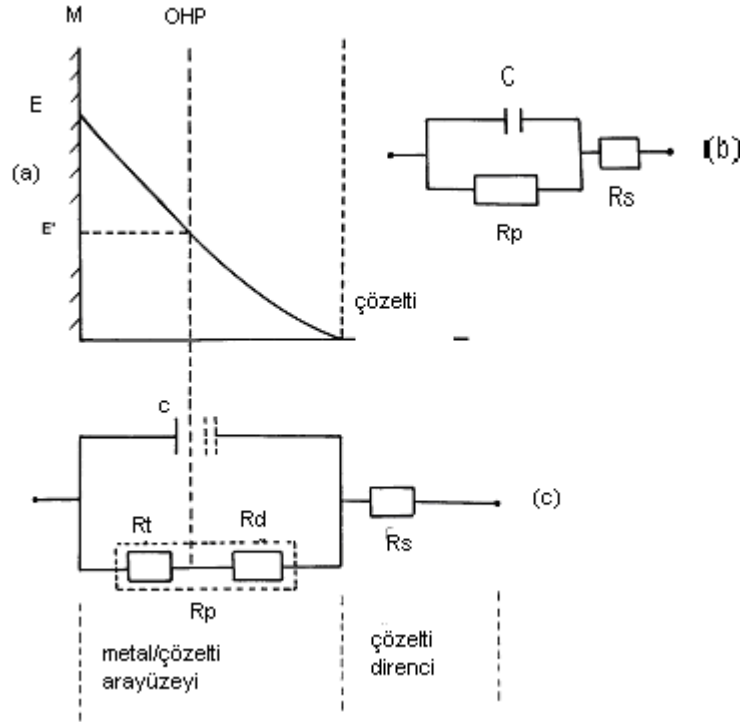
d) Alternatif akım empedans ölçme tekniği

Son yıllarda geniş kullanım alanı bulan alternatif akım empedans ölçme tekniği ile korozyon hızı belirlenebildiği gibi, kaplamaların korozyon direnci, dielektrik ölçümleri, elektroorganik sentezde adsorpsiyon ve desorpsiyon mekanizmaları saptanabilir. AC yöntemi ile metal yüzeyine uygulanan küçük genlikli alternatif akım yüzey yapısını fazla değiştirmeyeceğinden daha doğru sonuç vermesi beklenmektedir. Ayrıca yüksek dirençli ortamlarda da ölçme yapılabilmesi, diğer yöntemlere göre bir üstünlük sağlamaktadır. Yöntemin özü, metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan çift tabakanın uygulanan alternatif akım ile, impedansının ölçülmesine dayanmaktadır. Yöntemin uygulanmasında, çift tabaka kapasitesi ve metal yüzeyi ile çözeltinin iç kısmı arasındaki dirençlerden oluşan bir “elektronik eşdeğer devre” tasarlanarak polarizasyon direnci belirlenmeye çalışılmakta olup yöntemin esası aşağıda kısaca açıklanmıştır.

Basit bir korozyon sisteminde metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan elektrokimyasal çift tabakanın (Şekil 2.8.a) C kapasiteli bir kondansatöre eşdeğer olduğu varsayılarak Şekil 2.8.b’deki elektronik eşdeğer devre verilmektedir. Şekil 2.8.b’deki devreye göre toplam impedans (Z) aşağıdaki şekilde hesaplanabilir.

$$Z = R_s + \frac{R_p}{1 + jWCR_p} \quad (2.12)$$

(2.12) bağıntısında R_s çözelti direncini, W alternatif akım frekansını ($W=2\pi f$) göstermektedir ve $j=(-1)^{1/2}$ 'dir. (2.13) bağıntısının düzenlenmesi ile,



Şekil 2.8 Metal/çözelti arayüzeyindeki potansiyel dağılımı(a. Şematik) ve arayüzeyin elektronik eşdeğeri olan devre şemaları, (b kabul edilen şema, c önerilen yeni şema).

M: Metal, E: Metalin elektrolit içindeki potansiyeli, E' : Zeta potansiyeli, OHP: Dış Hemholtz tabakası, C: Çift tabakanın kapasite eşdeğeri, R_t : Yük transfer direnci, R_p : Polarizasyon direnci, R_s : Çözelti direnci

$$Z = R_s + \frac{R_p}{1 + (WCR_p)^2} - j \frac{WCR_p^2}{1 + (WCR_p)^2} \quad (2.13)$$

bağıntısı elde edilir. Son bağıntının sağ tarafındaki ilk iki terim gerçek impedans (Z'), son terim ise kompleks impedans (Z'') olarak tanımlanmaktadır.

(2.13) bağıntısının sağ tarafındaki terimlerini,

$$Z' = R_s + \frac{R_p}{1 + (WCR_p)^2} \quad (2.14)$$

$$Z'' = -\frac{WCR_p^2}{1 + (WCR_p)^2} \quad (2.15)$$

olarak yazıp (2.14) ve (2.15) bağıntıları arasında W yok edilirse aşağıdaki yarım daire denklemi elde edilir.

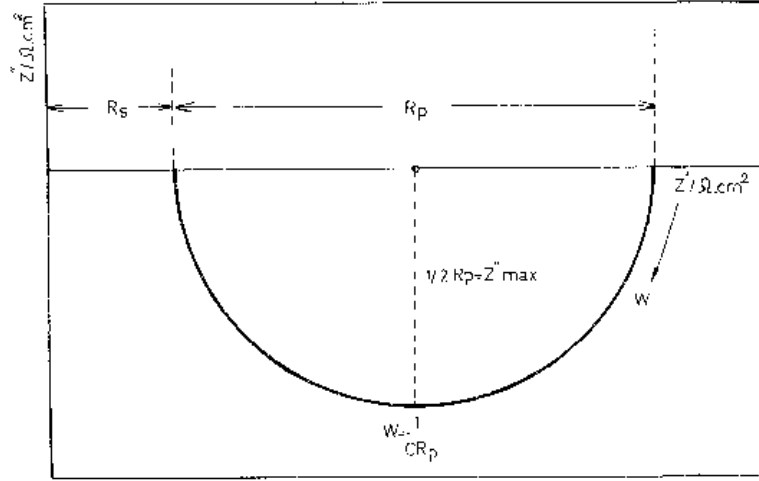
$$\left[Z' - \left(R_s + \frac{R_p}{2} \right) \right]^2 + (Z'')^2 = \left(\frac{R_p}{2} \right)^2 \quad (2.16)$$

(2.16) bağıntısının ifade ettiği geometrik şekil, Şekil 2.5’de gösterilmiştir. Şekil 2.5’den kolayca görülebileceği gibi (2.15) eşitliği yardımıyla,

$$R_s + R_p = \lim_{W \rightarrow 0} (Z') \quad (2.17)$$

$$R_s = \lim_{W \rightarrow \infty} (Z') \quad (2.18)$$

bağıntıları yazılarak kompleks diyagramdan çözelti direnci (R_s) ile polarizasyon direncini (R_p) belirlemek olanaklı olmaktadır. Ancak, teorik olarak elde edilen (2.16) bağıntısına göre yarım daire olması gereken deney sonuçları gerçekte sağlanamamaktadır. Literatürde bu sapmalar bazı düzeltme faktörleri ile giderilmeye çalışılmış ancak mantıklı bir düzeltme faktörü henüz önerilmemiştir (Erbil 1987). Şematik kompleks diyagramı Şekil 2.9 da verilmiştir.



Şekil 2.9 Şematik kompleks diyagram

e) Analitik Yöntemler

Korozyon hızı belirlemelerinde çokça uygulanan bir yöntemdir. Çözelti içindeki korozyon ürünlerinin miktarının tayinine dayanır. Korozyon ürünlerinin miktarı zamana bağlı olarak artacağından, belirli zaman aralığındaki analiz değerlendirilir.

Analitik yöntemlerden uygun olanı seçilerek ürünlerin analizi ayrı ayrı yapılabilir. Koroziif ortama eklenen inhibitörün metal yüzeyinde adsorplananı dışında, çözeltide kalanı analiz edilerek sonuca ulaşılabilir.

2.4.3 Korozyon Türleri

Malzemede korozyona bağlı hasar başlıca üç biçimde gerçekleşir: genel korozyon, noktasal korozyon ve korozyon çatlak. Genel korozyon bütün yüzeyi etkilerken, noktasal korozyonda krater (pitting) ya da iğne şeklinde yerel çukurlar oluşur veya yüzeyin altı oyulur. Genel korozyonda metal çözünmesi yavaşlar ve ortaya çıkan korozyonun neden olduğu maddelerden ötürü kolaylıkla fark edilerek önlem alınabilir. Ancak ulaşılamayan iç boşluklarda görünümün bozulması izlenemeyeceğinden tehlikeli olabilir. Noktasal korozyonda ise ortaya çıkan korozyonun yarattığı maddeler fark edilmeyecek kadar azdır, bundan dolayı parça delinip sızma gibi bir belirti görülmeden

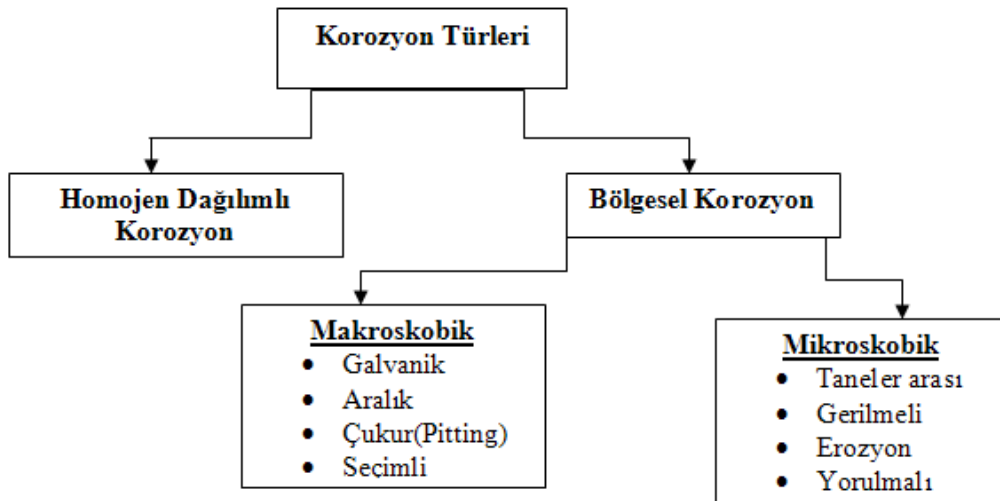
fark edilmez. Bu duruma gelindiğinde ise sistemin bütününde dolaylı oluşacak hasar, korozyon hasarının kendisinden çok daha ağır sonuçlara yol açabilir.

Korozyon çatlakları ise en tehlikeli korozyon biçimi olup, noktasal korozyon gibi çok zor fark edilir. Mekanik zorlama altındaki çatlak uçlarında çentik etkisiyle oluşan gerilme yığılmaları ile kesit daralması sonucu ortaya çıkan aşırı zorlama, kırılmaya yol açabilir. Korozyon çatlaklarının hem tane sınırlarından hem de tane içlerinden ilerlemesi mümkündür.

2.4.4. Biyomalzemelerde Görülen Korozyon Türleri

Sürekli olarak veya belirli aralıklarla vücut akışkanlarıyla (örneğin kan, tükürük salgısı) temas eden biyomalzemeler zamanla korozyona uğramaktadır. Değişik ortamlarda oluşan korozyon olayları birbirlerinden oldukça farklılık arz etmektedir. Bu sistemlerde çoğunlukla oluşan korozyon türleri aşağıda verilmiştir. Biyomalzemelerde çok sık görülen korozyon çeşitleri Çizelge 2.5'te verilmiştir.

Çizelge 2.5 Korozyon türleri (Bülbül 2009)



2.4.4.1 Homojen Dağılımlı (Genel)

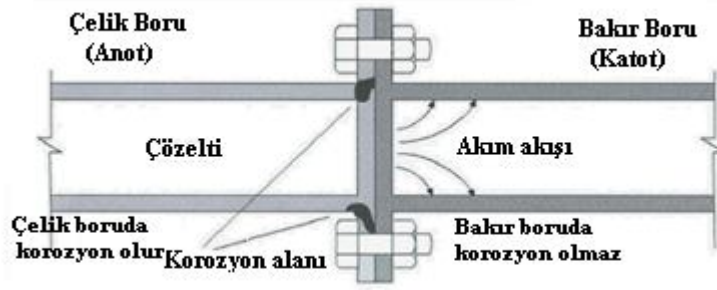
Sıvılarda veya kirli ortamlarda, metal yüzeylerinde kimyasal bir etki ile atmosferik şartlarda oluşan en basit ve en yaygın korozyon şekline homojen (genel) dağılımlı korozyon denir. Bu korozyonda uzun süreler için hesaplanan ortalama korozyon hızlarının her yerde aynı olduğu kabul edilmektedir. Eşit dağılımın başlıca kaynağı anodik ve katodik çevrelerin sürekli olarak yer değiştirmeleridir. Homojen dağılımlı korozyonun yol açtığı metal kaybı diğer korozyon türlerine oranla çok daha yüksektir. Buna karşın en az korkulan korozyon türü olduğunu belirtmek gerekir. Çünkü dağılımlı korozyonun hızı basit laboratuvar deneyleri ile saptanabilir (Gürlek 2009).

Metalin yüzeyinde bir renk değişimi ve matlaşma şeklinde kendini göstermektedir. Demirin paslanması, bakırın renginin matlaşması, nikel yüzeylerinin sislenmesi, gümüşteki kararırma homojen dağılımlı korozyon tipine örnek verilebilir. Bu tür korozyon sonucunda yüzeyde kaba ve dalgalı bir görünüş meydana gelmekte ve parlatma ve zımparalama işlemleri ile bu tür korozyon yüzeyden temizlenebilir (Çolak 2010).

2.4.4.2 Galvanik Korozyon

Aralarında potansiyel farkı olan iki metal aynı elektrolitin içerisinde bulunuyorsa ve ikisi arasında bir elektrik temas olacak şekilde yerleştirilmişse, bu iki metal arasında bir potansiyel oluşur. Anot olan metalden, katot olana doğru elektron akımı gerçekleşirken anot metalinde çözünme meydana gelir. Bu tip korozyona galvanik korozyon denir. Örneğin, alüminyum alaşımlı bir malzemenin üzerine arada herhangi bir izolasyon malzemesi kullanmadan paslanmaz çelik veya titanyum malzeme monte edildiğinde zamanla alüminyum malzemenin üzerinde korozyon meydana gelecektir. Bu nedenle farklı metaller bir arada kullanılmamalıdır ve iki farklı metal arasında elektron transferini önlemek için ipek bant, amyant, macun gibi izolasyon malzemeleri kullanmak gerekir. Şekil 2.10'da galvanik korozyonun mekanizması verilmiştir. Aynı metalden yapılmış alaşımlar arasında dahi üretim işlemlerine bağlı potansiyeller olabilir

ve bu durumlarda galvanik korozyon ortaya çıkabilmektedir (Küçükıldırım 2008, Schweitzer 2007, Gürlek 2009, Bülül 2009, Çolak 2010).



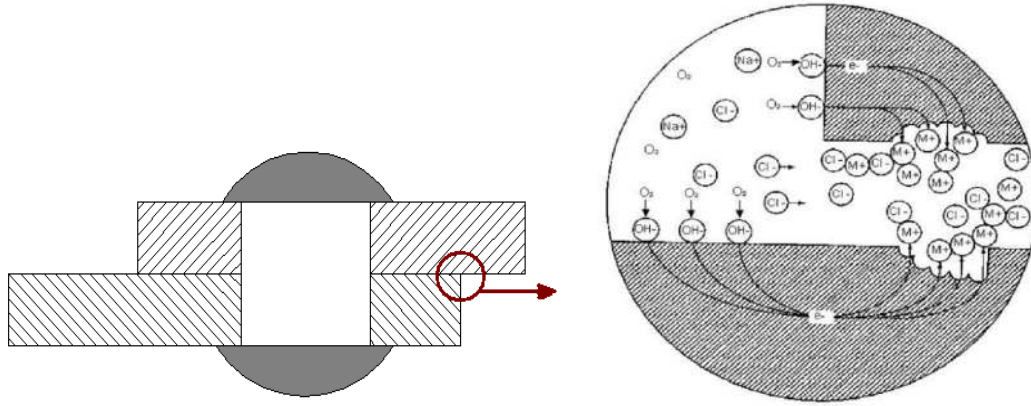
Şekil 2.10 Galvanik korozyon mekanizması (Roberge 1999, Schweitzer 2007, İnt. Ky.6).

Galvanik bir hücrede korozyon hızı, yürütücü kuvvet olan anot ve katot arasındaki potansiyel farkına bağlıdır. Ancak bu fark, polarizasyon nedeni ile zamanla azalır. Polarizasyon genellikle katot bölgesinde görülür. Galvanik korozyon hızına aynı zamanda, çevre elektrolitin iletkenliği ve katot/anot yüzey alanının oranı da etki yapar. Eğer elektrolitin iletkenliği yüksek ise korozyon geniş bir alanda kendini gösterir. İletkenliğin düşük olması halinde iki metalin temas ettiği bölgede dar bir alanda şiddetli olarak ortaya çıkar. Katot/anot yüzey alanı oranı da pratikte büyük önem taşır. Bu oranın büyük olması yani büyük bir katot yüzeyine karşı anot yüzey alanının küçük olması, anot akım yoğunluğunun artmasına ve dar bir bölgede şiddetli korozyon oluşmasına neden olmaktadır (Bülül 2009).

2.4.4.3 Aralık Korozyonu

Çoğu kez korozif ortamda metal yüzeylerinde yarıklar, aralıklar içinde ya da metal yüzeylerindeki örtülmüş yerlerde şiddetli yerel korozyon olur. Bu tip korozyonlar, genel olarak dar bölgelerdeki durgun çözeltiler ile conta yüzeyleri, yüzeydeki birikintiler, cıvata ve perçin başlarının altındaki aralıklarla ilgilidir. Bu nedenle bu tip korozyonlara aralık korozyonu bazen de birikinti korozyonu ya da conta korozyonu denir (Eren 2005). Aralık korozyonu makine parçalarının montajında kesinlikle yok edilemeyen dar

bölgeler ve aralıklar içinde başlar. Bu tür dar bölgelerin oluşumuna ilişkin bir örnek Şekil 2.11’de verilmiştir (Gürlek 2009, Bülbül 2009)



Şekil 2.11 Aralık korozyonu (Bülbül 2009)

O₂’nin az olduğu yer anot, çok olduğu yer katot olarak davranarak korozyon gerçekleşir (Şekil 2.11). Bir alaşımın homojen olmaması korozyonu hızlandırır. Böyle bir durumda, aynı metalin rastgele farklı bölgelerinde anodik, başka bölgelerinde katodik alanlar oluşabilir. Aralık korozyonun oluşma mekanizması, metalin çözünmesi ve oksijenin hidroksil (OH⁻) iyonuna indirgenmesi ile olur (Eşitlik 2.22) (Küçükyıldırım 2006, Çolak 2010).

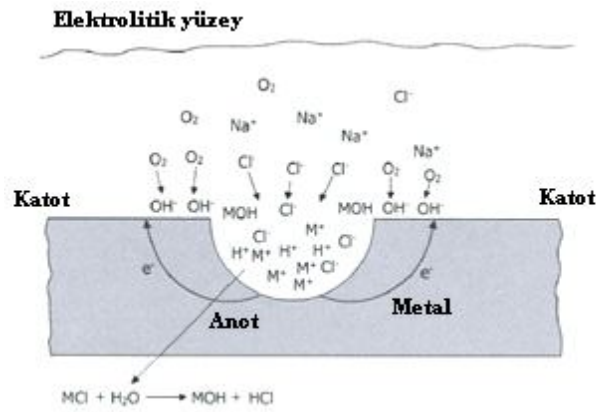


2.4.4.4 Çukur (Pitting) Korozyonu

Durgun çözeltilerdeki metal yüzeyinde bazı noktaların çeşitli sebeplerle daha aktif hale gelerek mikro çukurlar haline dönüşmesi ve otokatalitik mekanizma ile giderek büyümesi olayına çukur korozyon denir (Şekil 2.12). Çukurlaşma belirli bir ortamda, metalin potansiyeli, metal oksit filminin anodik çözünme (çukurlanma) potansiyelini geçtiğinde gerçekleşir. Bu tip korozyon olayında anot ve katot bölgeleri birbirinden kesin şekilde ayrılmıştır. Çukurun dibi bir anot görevi görürken, çukur ağzındaki yüzeyler katot görevi görmektedirler. İyonik akım elektrolitten geçerken, elektronik akım metalden

geçer (Bülbül 2009). Korozyon sonucu çukur gittikçe derinleşerek metalin o noktadan kısa sürede delinmesine neden olur. Bu nedenle çukur korozyonu en tehlikeli korozyon türüdür. Çukur korozyonu, alüminyum ve magnezyum alaşımlarında ve Cl^- ve Br^- iyonları içeren ortamlarda sıkça görülmektedir. İlk belirtisi yüzeyde toplanan ve kabaran beyaz ve gri tozumsu yığıntılardır. Bu yığıntılar temizlendikten sonra küçük oyuklar veya boşluklar görülebilir. Çukurlar baştan küçük olmasına rağmen zamanla büyür. Çukur korozyonunun oyukları parça kalınlığı uygun ise kazınarak temizlenebilir (Çolak 2010). Çukur korozyonuna uğramış ya da uğrama eğilimli olan malzemeler kesinlikle fabrika ya da donanım için kullanılmamalıdır (Küçükyıldırım 2006, Schweitzer 2007).

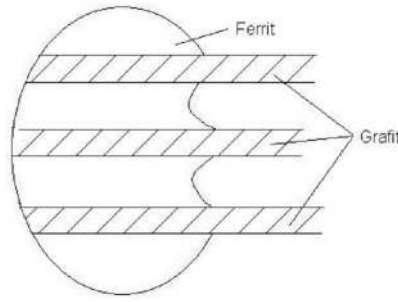
Çukurcukların çapı, derinliği ve sıklığı malzeme ve ortama bağlı olarak değişir. Toplam metal kaybı homojen dağılımlı korozyonun aksine çok küçüktür. Ancak parçalar kısa zamanda delinerek kullanılmaz hale gelirler. Ayrıca, çukurcuk diplerinde oluşan mekanik gerilim yoğunlaşması direnç kaybı yanında korozyonlu yorulma ve gerilimli korozyon olarak tanınan çatlama olaylarını başlatabilir. Bozucu etkisi, yaygınlığı ve kontrolündeki güçlükler nedeni ile çukurcuk korozyonu en korkulan korozyon türlerinin başında gelir (Gürlek 2009). Bu yüzden malzeme seçiminde, malzemenin kullanılacağı ortam iyi analiz edilip daha sonra malzeme seçimi yapılmalıdır. Yüzeyin parlatılması, çoğu kez çukurcuk korozyonuna önemli etki yapar (Bülbül 2009, İnt. Ky. 6).



Şekil 2.12 Çukur korozyonu mekanizması (Roberge 1999).

2.4.4.5 Seçimli Korozyon

Alaşımlarda belirli bir metal veya belirli bir faz üzerinde yoğunlaşarak çözünmelerine yol açan korozyon türüne seçimli korozyon denir. Elektrokimyasal gerilim dizisinde birbirlerinden çok uzak metallere oluşan alaşımlar seçici korozyona uğrarlar. Örneğin, altın-gümüş alaşımı seyreltik nitrik asit çözeltisi içine daldırıldığında gümüşün çözündüğü ve geriye sadece saf altının kaldığı görülür. Ferritik lamel grafitli dökme demirde potansiyel farktan dolayı ferritin anodik, grafitin ise katodik bölge oluşturacağından ferrit korozyona uğrar ve grafit iskeleti açıkta kalması olayı ve bakır-çinko alaşımlarında görünen çinko kaybı, seçimli korozyon için verebileceğimiz önemli örneklerdir (Gürlek 2009, Bülbül 2009, Çolak 2010, İnt. Ky. 6).

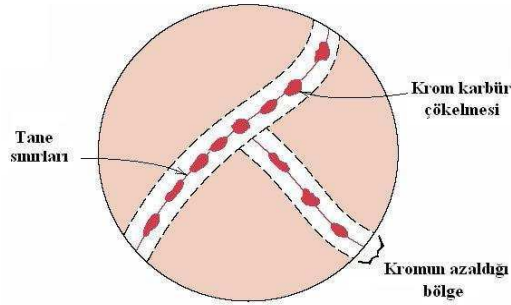


Şekil 2.13 Ferritik lamel grafitli dökme demirde görülen seçici korozyon (Çolak 2010).

2.4.4.6 Tanelerarası Korozyon

Tanelerarası korozyonun temel sebebi; tane sınırlarının amorf olmasından dolayı potansiyelinin daha düşük olması ve bu potansiyel farkından dolayı element kayıplarının oluşmasıdır. Tanelere göre tane sınırları daha aktif yapıya sahip olduklarından dolayı iki farklı ortam oluşturur. Tanelerarası korozyonun en tipik örneği paslanmaz çeliklerde görülür (Şekil 2.14). Paslanmaz çelikler yüksek sıcaklıkta ısıtılma işlemine tabi tutulursa veya kaynak yapılırsa, bünyesindeki Cr, C ile reaksiyona girer ve karbürleri (Cr_{23}C_6) oluşturur. Karbürlerin (Cr_{23}C_6) kendisi korozyona uğramaz. Oluşan bu karbürler tane sınırlarına çöker, dolayısıyla tane sınırı Cr'ca fakirleşir ve bu bölgeler

Cr'ca zengin tane içleri ile bir galvanik çift oluşturarak bu bölgeleri korozyon açısından zayıf bir hale getirir (Eren 2005, Bülbül 2009, Çolak 2010, İnt. Ky.6).



Şekil 2.14 Paslanmaz çelikte meydana gelen tane sınırlarında krom-karbür (Cr_{23}C_6) çökmesi (İnt. Ky.6).

Tane sınırları korozyonu özellikle östenitik paslanmaz çeliklerde ve alüminyum-bakır alaşımlarında görülür. Aynı zamanda ferritik ve iki fazlı paslanmaz çeliklerde çok sınırlı koşullar altında bu tür korozyona duyarlık gösterirler (Eren 2005, Gürlek 2009).

Tanelerarası korozyon, gözle tespit edilemediğinden en tehlikeli korozyon tiplerinden birisidir. Tane sınırları korozyonunun en belirgin özelliği çok küçük ağırlık kaybına karşın, korozyon hızının tane sınırları yakınında çok yüksek değerlere ulaşabilmesidir. Bundan dolayı parçaların kısa sürede tüm kesit alanı boyunca korozyona uğrayarak bozulmalarına yol açar. Taneler bütünlük ve şekillerini korur iken, taneler arası bağ bozunmaya uğrar. Bunun sonucu olarak metallere özgü bazı durumlarda önemli değişiklikler beklemek gerekir. Bunlardan en önemlisi korozyonun etken olduğu bölgelerde mekanik dayanmanın sıfıra inmesidir. Parçaların dış görünüm ve ölçülerinde önemli bir değişiklik görülmez. Bu koşullar tane sınırları korozyonunun izlemesini ve kontrol altına alınmasını güçleştirir (Gürlek 2009, Çolak 2010).

2.4.4.7 Gerilmeli Çatlak Korozyon

Gerilmeli korozyonun ortaya çıkabilmesi için, malzemeye çekme veya basma yönünde gerilme uygulanıyor olmalı, mevcut bir çatlak başlangıcı ve olayı destekleyici bir

elektrolit bulunmalıdır. Gerilme korozyonu çatlağı, malzeme ve elektrolite göre değişerek hem tanelerarasında hem de tane içinde, her türdeki malzemede oluşmaktadır. Şekil 2.15'te görüldüğü gibi gerilmeli korozyon, taneler arası korozyonun özel bir çeşidi olmasından dolayı hidrojen gevrekliği de denmektedir (Bülbül 2009, Çolak 2010).

Gerilimli korozyonun oluşabilmesi için gerekli koşulları şöyle özetleyebiliriz (Gürlek 2009):

- (1) duyarlı bir malzeme,
- (2) etken bir ortam,
- (3) çekme gerilimi,
- (4) zaman,

Çizelge 2.6'da çeşitli alaşımlarda gerilimli korozyon çatlamasına yol açan ortamlar verilmiştir.

Çizelge 2.6 Çeşitli alaşımlarda gerilimli korozyon çatlamasına yol açan ortamlar (Gürlek 2009).

alaşım	ortamlar
yüksek dayanımlı çelikler	klorürler
bakır alaşımları	amonyum iyonu, aminler
petrol sondaj çelikleri	hidrojen sülfür ve karbondioksit
paslanmaz çelikler (300 serisi, östenitik)	kaynar klorür, kaynar derişik hidroksitler
nikel alaşımları	sıcak derişik hidroksitler, hidroflorik asit buharı

Gerilimli korozyonun en önemli özelliğı kimyasal ve mekanik etkilerin birbirlerini destekler nitelikte gelişmeleridir. Bu nedenle aynı zamana rastlamayan korozif ve mekanik etkilerin toplamı gerilimli korozyon olarak nitelenemez. Gerilmeli korozyon uçaklarda perçinli birleştirmelerde, perçinler arasındaki gerilmiş yüzeylerde görülür. Korozyonu tespit etmek için yüzeye dikkatlice bakmak yeterlidir. Bazı ısıt işlemleri alüminyum alaşım parçalarında bu tip korozyonu önlemenin tek yolu püskürtmeli sertleştirme yüzeyi ile sıkıştırma stresli bir yüzey oluşturmaktır (Gürlek 2009, Çolak 2010, İnt. Ky.6).

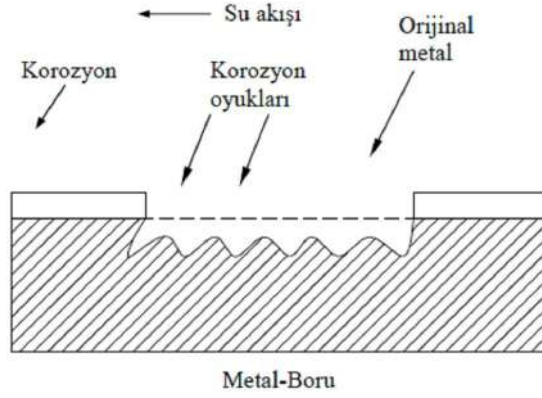


Şekil 2.15 AISI 316 östenitik paslanmaz çelikteki gerilmeli tanelerarası çatlak korozyonu (İnt Ky.6).

2.4.4.8 Erozyon Korozyon

Malzeme yüzeyi ile ortam arasındaki hız farkından dolayı oluşan bozunma türüne erozyon korozyonu denir. Erozyon etkisi yüksek akma hızlarında ve türbülans ve çarpma olaylarının fazla olduğu durumlarda çok fazla olur. Erozyonlu korozyon durağan koşullara oranla metal kayıp hızının önemli ölçüde artması ile kendini hissettirir. Örneğin hızlı aşınma ile iç basıncı tutamayacak ölçüde incelen borular çatlayarak görevlerini yapamayacak duruma gelirler. Metal kaybı metalin iyonlarına dönüşmesi veya yüzeyde oluşan oksit tabakalarının uzaklaştırılarak ortama karışması ile gerçekleşir. Şekil 2.16'de görüldüğü gibi bozunan yüzeylerin görünümü akım doğrultusuna yönelik fazla derin olmayan yumuşak engebelerden oluşur (Üneri 1998, Eren 2005, Schweitzer 2007, Gürlek 2009, Bülbül 2009).

Erozyon korozyonunu görüldüğü yerlere örnek olarak, gaz ve sıvıların pompalanması ve uzak mesafelere taşınmasında kullanılan teçhizat ve boru hatları, pompa gövdesi ve kanatları, valflar ve valf yuvaları, kazan ve kondenser boruları, türbin kanatları gibi erozyonlu korozyona uğrayacak şekilde görev yapan parçalar verilebilir (Gürlek 2009).



Şekil 2.16 Yoğunlaştırıcı tip duvarlarında meydana gelen erozyonlu korozyon (Bülbül 2009).

2.4.4.9 Yorulmalı Korozyon

Yorulma korozyonu, gerilmeli korozyon çatlama benzer şekilde, dinamik yükler ve metaldeki korozyonun etkisiyle oluşan çatlamlardır. Korozyon ortam olan ve dinamik yüklere maruz kalan tüm metallerde bu tür çatlamlar oluşur. Yorulma korozyonu iki aşamada olur. Birinci aşamada korozyon ortamının ve dinamik yüklerin etkisi ile metal yüzeyinde korozyon çukuru ve çatlak oluşmasıdır. İkinci aşamada ise çatlak oluşuktan sonra korozyon ortamının etkisi ortadan kalksa bile dinamik yükün etkisi ile çatlak ilerlemeye devam etmesi şeklinde olur (Çolak 2010, İnt. Ky. 6).

Yorulmalı korozyon katodik koruma ya da inhibitörlerle önlenabilir. Yorulma limitine kadar uygulanan gerilim altındaki periyodik hareketler yorulmalı korozyona neden olmamaktadır (Üneri 1998, İnt. Ky. 6).

2.4.4.10 Yüksek Sıcaklık Korozyon

Yüksek sıcaklıklarda metal ile hava veya oksijen arasında meydana gelen reaksiyonlar sonucu oluşan korozyon türüdür. Bu tür korozyon olayları bazen kuru korozyon, tabaka oluşumu ve kararma gibi adlarla ifade edilmektedir. Aşağı yukarı bütün metal ve alaşımlar yüksek sıcaklıklarda hava ile reaksiyona girdiklerinden, oksidasyon direnci önem kazanmaktadır. Bu tür korozyon olaylarında metal yüzeyi üzerinde katı bir reaksiyon ürün filmi oluşur. Bu nedenle reaksiyonun devam edebilmesi için metal veya ortamın veya her ikisinin birden bu tabakada difüzyonlanması gerekir. Oksit, sülfür veya halojenür tabakaları içinden atomlardan ziyade genellikle iyonlar göç eder. Bu nedenle reaksiyon ürünü bir elektrolit olarak düşünülebilir. Genellikle bütün metaller yüksek sıcaklıkta oksidasyona uğrarlar. Genellikle bu tabaka oksijenin metal yüzeyine ulaşım henüz oksitlenmeyen metalik kısma etki etmesine bir ölçüde engel olur. Bazı metallerde bu oksit tabakası koruyucu olmayabilir. Pilling ve Bedworth bunun metal ve oksidinin yoğunlukları ile ilgili olduğunu göstermişlerdir. Reaksiyon sonucu oluşan belli bir oksit miktarı, kendisini meydana getiren metalden daha büyük bir hacim kaplıyorsa, bu tabaka koruyucu özellik gösteriyor demektir. Aksi takdirde gözenekli yani metali korumayan bir tabaka meydana gelecek demektir. Pilling- Bedworth kuralı şöyle ifade edilebilir; bir metal oksidinin hacmi ile aynı metalin kendi hacmi arasındaki oran 1'e ne kadar yakınsa tabaka o kadar koruyucudur. Yani bu oran 1'den küçükse tabaka koruyucu olmayacaktır. Aynı oran 1'den fazlaca büyükse bu defa da meydana gelen tabaka gerilimler etkisiyle çatlayabilen bir tabaka olacaktır ki netice de böyle bir oksit tabakası da metal için koruyucu olmaz. Bu araştırmalara göre en ideal oran 1'dir. Demir için bu değer 1,77 ve titanyum için 1,95'dir. Bu nedenle demir ve titanyum üzerinde oluşan oksitler koruyucu değildir. Pilling ve Bedworth kuralı kaba bir yaklaşımdır. Çünkü oksidin koruyucu olup olmadığı aynı zamanda, tabakanın iyi yapışıp yapışmadığına, yüksek ergime noktasına sahip olup olmadığına, düşük buhar basınçlı olup olmadığına, kırılkan olup olmadığına, düşük elektrik iletkenliğine sahip olup olmadığına, metal iyonları ve oksijen için düşük difüzyon katsayısına sahip olup olmadığına bağlı olarak değişecektir.

TiO₂ negatif yük taşıyıcı yarı iletken oksit özelliği göstermektedir. Bu tip oksitlerde, oksit kafesinin ara yer bölgelerinde aşırı metal iyonları yer alır. Bunlar oksidasyon esnasında, elektronlarla birlikte oksit yüzeyine göç ederler.

2.4.5 Metal İmplantların Korozyonu

Bir metal korozif ortama konulduğunda üç şekilde davranabilir; korozyona uğrayabilir, çözeltiden hiç etkilenmez (bağışıklık) veya pasifleşebilir. Eğer korozyon meydana geliyorsa metalin çözeltiye geçme olayı gerçekleşecektir. Bağışıklık koşulu durumunda metal potansiyeli, metalin çözeltiye geçmesini önleyecek kadar düşüktür. Pasifleşmede metalin potansiyeli, metalin üzerini koruyucu bir film tabakası oluşturacak kadar artar. Bu koruyucu film çevre ile direkt teması önlemektedir (Bayramoğlu 2000).

a) AISI 316L Östenitik Paslanmaz Çeliğin Korozyonu

Paslanmaz çelikler pasifleşebilen alaşımlardır ve bu çeliklerde pasifleşmeyi sağlayan asıl metal kromdur. Bilindiği gibi bütün paslanmaz çelikler esas olarak demir alaşımıdır. Eğer yüzeyde pasif film oluşmaz ise paslanmaz çeliklerde aynen diğer demir alaşımları gibi korozyona uğrayabilirler.

Paslanmaz çeliklerde görülen krom karbürü çökmesi, bu çeliklerin taneler arası korozyon dayanımı bakımından hassaslaşmalarına yol açmaktadır. Bunun yanı sıra özellikle hızlı soğuma şartlarında tane içlerine ince dağılmış şekilde çökelen katı eriyiklerin, mekanik dayanım yanı sıra korozyon dayanımını da olumsuz yönde etkilediği bilinmektedir.

Tanelerarası korozyonun önlenmesi krom karbür oluşumunun azaltılması yada engellenmesinden geçer. Alaşımın karbon içeriğinin düşürülmesi seçeneklerden biridir. Karbon miktarının %0,08'den %0,02'ye düşürülmesiyle, krom karbürün çökme kinetiğinde 0,1'den 100 saate kadar bir artış görülmektedir. Bir diğer seçenek, çeliğe molibden eklenmesidir. Molibden eklenmesi, çeliğin tanelerarası korozyona duyarlı hale

getirecek ısıtma işlem sürecinin uzamasına neden olur. Diğer bir yöntem de, oluşmuş olan karbürleri yüksek sıcaklıkta çözündürerek, hızlı soğutma ile tekrar oluşmalarını önlemektir. Ayrıca kromdan daha iyi karbür yapıcıları (titanyum veya niobyum gibi) sisteme ilave etmek de oldukça yaygındır. Titanyum veya niobyum karbon ile reaksiyona girerek kendi karbürlerini oluştururlar ve krom karbür oluşumu için gerekli olan serbest karbon miktarını düşürürler.

Ayrıca paslanmaz çeliklerde sıcak çatlak oluşumu gerçekleşir. Sıcak çatlamanın temel nedeni; S ve P gibi elementlerin oluşturduğu ve tane sınırlarında toplanma eğilimi yüksek olan düşük erime sıcaklığına sahip metalik bileşimlerdir. Bu bileşimler, eğer kaynak dikişinde bulunuyorsa, tane sınırlarına doğru yayılırlar ve kaynak dikişi soğurken, çekme gerilmeleri oluştuğunda çatlamaya neden olurlar.

b) Titanyum ve Alaşımlarının Korozyonu

Titanyum, oda sıcaklığında hegzagonal α (alfa) evresi olarak isimlendirilen kristal bir yapıya sahiptir. 882,5°C'da bu evre başka bir kristal yapıya dönüşür ve merkezde toplanmış kübik yapı β (beta) evresi oluşur. Alfa ve beta evreleri artan ve azalan ısı değerleri ile yer değiştirebilir. Farklı metaller veya elementler eklenerek yüksek ısı evresi oda sıcaklığında sabitleştirilebilir.

Titanyum alaşımları α , β ve $(\alpha+\beta)$ alaşımları olarak ayrılabilir. Alfa evresini sabitleştiren elementler; alüminyum, zirkonyum, kalay, indiyum, galyum, bakır ve hafniyumdur. Beta evresini sabitleştirenler ise; vanadyum, molibden, niobyum, tantalyum, demir ve kromdur. Bununla birlikte, saf titanyum kristal yapısı içerdiği elementlerle çözülebilir. Bu elementler titanyumun mekanik özellikleri üzerinde önemli rol oynar. Ayrıca oksijen, azot ve hidrojen de iyonik kristal yapıyı etkiler.

Titanyum yaklaşık 1700 °C gibi bir erime noktasına sahiptir. Yüksek erime ısısı ve kimyasal tepkimesi, titanyum ve titanyum alaşımların dökümünü ancak özel şartların yerine getirilmesi ile mümkün kılar. Titanyumun dökülebilirliğini kısıtlayan bir problemde, silika bağlı ve fosfat bağlı kaplanmış elementler ile kimyasal reaksiyona

girerek döküm yüzeyinde “ α evresi” adı verilen oldukça sert ve kırılgan bir reaksiyon tabakası meydana getirmesidir.

Yüksek sıcaklıklarda titanyum; hidrojen, oksijen ve nitrojen ile reaksiyona girer. Eğer iyi kontrol edilmemiş vakum ortamında döküm yapılır ise titanyumun yüzeyi oksijenden zengin, sert, 100 μ m kalınlığına kadar çıkabilen alfa tabakası ile bulaşır. Bu tabaka, dayanıklılığı ve çekilebilirliği olumsuz etkilerken çatlakların oluşmasına neden olur. Bu nedenle, santrifüj ve vakum basıncının birlikte kullanıldığı geliştirilmiş döküm teknikleri ile birlikte titanyum oksitten daha kararlı oksit içeren özel kaplama kullanılması gerekir. Bu amaçla içerisine magnezyum oksit, alüminyum oksit ya da kalsiyum oksit eklenmiş fosfat bağlı kaplamalar kullanılır.

Titanyumun korozyon direncinin düştüğü durumlar da vardır. Örneğin düşük pH ve florür iyonlarının korozyon hızını artırdığı bulunmuştur. Titanyum alaşımları geometrik yapılarında dar aralıklar bulunduğu durumlarda klorür, bromür, florür veya sülfat içeren çözeltiler içinde bölgesel saldırıya maruz kalabilirler. Bu aralıklarda oluşan titanyum klorür dengesizdir ve hidrolize olup korozyon ürünleri olarak hidroklorik asit ve titanyum oksit/hidroksit oluşturmaya eğilimlidir. Bu aralıklardaki kısıtlı miktardaki çözelti nedeniyle, çok düşük pH değerleri ortaya çıkabilmektedir. Bu koşullar, alaşım direnci ve sıcaklığa bağlı olarak, çok hızlı ve aktif lokalize bir korozyon oluşması için uygun bir ortam hazırlar. Oksijen, klorür, demir ve bakır gibi çözünmüş ve oksidasyona yol açan iyonlar, açık titanyum yüzeylerinde genel korozyonu etkili biçimde inhibe etme eğiliminde olmalarına rağmen, aralık korozyonunu hızlandırırlar.

2.4.7 Korozyonun Önlenmesi

Korozyonu önlemek veya korozyondan korunmak için birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden bazıları;

a) saf metal kullanımı,

- b) alaşım elementi katma,
- c) ısıı ışlem,
- d) uygun tasarım,
- e) katodik koruma,
- f) korozyon önleyicisi (inhibitör) kullanımı,
- g) yüzey kaplama,

şeklinde sıralanabilir. Tez çalışmasında biomimetik yöntemle hidroksiapatit kaplama yapıldığı için korozyon önleme yöntemlerinden yüzey kaplama hakkında bilgi verilecektir.

2.4.7.1 Yüzey Kaplama

Yüzey kaplamaları; metal kaplamalar ve metal olmayan kaplamalar olmak üzere iki gruba ayrılabilir.

a) Metal kaplamalar

Metal kaplamalar sıcak daldırma, elektrokaplama, difüzyon ve mekanik kaplama gibi yöntemlerle yapılır. Pratikte korozyona karşı en çok çinko ya da alüminyum kaplama kullanılır. Sıvı metale daldırma yöntemi, esas olarak eliğın çinko, kalay, kadmiyum, alüminyum veya kurşun ile kaplanması için uygulanır ve bu yöntemin çok geniş uygulama alanı vardır.

Galvanizasyon olarak bilinen çinko kaplama, daha çok elik malzemelere uygulanır. Atmosfere açık ortamda kullanılan çatı malzemeleri, levhalar, tel ve tel ürünleri, elik sacdan üretilen malzemeler, borular, buhar kazanları ve yapı çelikleri genelde çinko kaplanır. eliğın ısıya ve korozyona karşı dayanımını artırmak için de alüminyum kaplama kullanılır. Çinko kaplama yerine bazen kadmiyum kaplama kullanılır, ancak bu kaplama atmosfere açık ortamlarda çinko kaplama kadar iyi sonuç vermez. Bazı makine parçalarının veya çeşitli aletlerin korozyon ve aşınma dirençlerini artırmak ve görünümünü iyileştirmek için de krom kaplama yapılır. Krom kaplama daha çok

otomobil parçalarına, su tesisatlarına, metal eşyalara ve çeşitli aletlere uygulanır. Nikel kaplamalar esas olarak krom, gümüş, altın ve rodyum kaplamaların altında bir tabaka olarak kullanılır. Nikel korozyona karşı dayanıklıdır, ancak atmosferden etkilenecek matlaşır. Bakır kaplama, özellikle çinko esaslı dökümlerde, nikel ve krom kaplamaların altında kullanılır.

b) Metal olmayan kaplamalar

Boya ve organik maddeler içeren metal olmayan diğer kaplamalar, esas olarak parça yüzeylerinin korunması ve görünümlerinin iyileştirilmesi için kullanılır. Boya, malzeme yüzeyinde koruyucu bir film oluşturur ve bu film çatlamadığı veya soyulmadığı sürece metal malzemeyi korozyondan korur.

Metal malzemelerin içerisinde bulundukları ortamla reaksiyona girmeleri sonucunda da yüzeylerinde toz veya oksit filmi oluşur. Bu tür filmler de koruyucu kaplama görevi yaparlar.

3.MATERYAL ve METOT

3.1 Kullanılan Elektrotlar

Bu çalışmada, çalışma elektrotu olarak AISI 316L östenitik paslanmaz çelik, saf titanyum ve Ti6Al4V alaşımı, karşılaştırma elektrotu olarak doygun kalomel elektrot (DKE) ve karşıt elektrot olarak da platin tel kullanılmıştır. Deneylerde elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel eğrilerindeki tüm potansiyeller DKE'a karşı ölçülmüş ve sonuçlarda bu elektroda göre verilmiştir. Ti6Al4V alaşımının kompozisyonu Çizelge 3.1'de verilmiştir. AISI 316L östenitik paslanmaz çeliğin kompozisyonu Çizelge 3.2'de verilmiştir (ASTM F-67-89, ASTM F-136-184).

Çizelge 3.1 Ti6Al4V alaşımının bileşimi

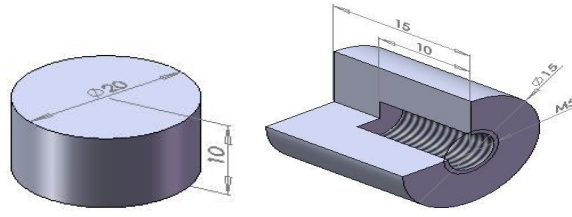
	%C	%Fe	%N ₂	%O ₂	%Al	%V	%H ₂	%Ti
Ti6Al4V	<0,08	< 0,25	< 0,05	< 0,2	5,5-6,76	3,5-4	< 0,015	DENGE

Çizelge 3.2 AISI 316L östenitik paslanmaz çeliğin bileşimi

% C	% Mn	% Si	% P	% S	% Cr	% Mo	% Ni	% N
0,03	2	0,75	0,045	0,03	16-18	2-3	10-14	0,10

Altlıklar aşağıdaki şekilde hazırlanmıştır:

a) İçi dolu silindir çubuk şeklinde saf titanyum, titanyum alaşımı ve 316 L paslanmaz çelik alınmıştır. Bu implant metaller boyu 150 mm olacak şekilde kesilmiştir ve her birinden çalışma altlıkları hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çalışma altlıklarına aşağıda şekilde verildiği gibi çapı 5 mm olacak şekilde vida açılmıştır. Kullanılan deney elektrodu Şekil 3.1' de verilmiştir.



Şekil 3.3 Deney elektrodunun şematik gösterimi

b) Çalışma altlıkları 120, 200, 400, 600, 800, 1000, 1200'lük zımpara kâğıtları ile zımparalandıktan sonra saf su ile yıkanmış, sıra ile aseton, alkol ve çift distile suda 15 dakika ultrasonik banyoda yüzeyleri temizlenmiştir. Sonra 40 °C'de etüvde 1 saat kurutulmuştur.

3.2. Altlıklara Uygulanan Ön Yüzey İşlemleri

Ti6Al4V, saf Ti ve AISI 316L östenitik paslanmaz çelik altlıklar üzerine üç farklı ön yüzey işlemi uygulanmıştır. Altlıklara ön yüzey işleminin uygulanmasının nedeni yüzey pürüzlülüğünü artırarak hidroksiapatitin yüzeyde tutunmasını kolaylaştırmaktır. Ayrıca Ti6Al4V, saf Ti yüzeyleri genellikle oksit kaplı olduğundan reaksiyona girmezler. Bunların yüzeyinin aktif hale getirilmesi için de ön yüzey işlemi uygulanmalıdır (Yang *et al.* 2010). Ön yüzey işlemleri aşağıda maddeler halinde açıklanmıştır:

a) Baz- asit ön yüzey işlemi (BA ÖYİ)

Yüzeyi kurutulan çalışma altlıkları 5 N NaOH çözeltisinde 60 °C'de 12 saat ve sonra 25 °C'de 12 saat bekletilmiştir. Daha sonra iki defa çift distile su ile 15 dakika ultrasonik banyoda yıkanmıştır. Yüzeyi temizlenen altlıklar etüvde 40 °C'de 1 saat kurutulduktan sonra 1 N HCl'de 12 saat 60 °C'de 12 saat 25 °C'de sıcaklıkta bekletilmiştir. Daha sonra iki defa çift distile su ile 15 dakika ultrasonik banyoda yıkanmıştır. Substratların yüzeyi HAP kaplama için gözenekli hale getirilmiştir. Yüzeyi temizlenen altlıklar etüvde 40 °C'de 1 saat kurutulmuştur. Altlıkların yüzeyi HAP kaplama için gözenekli hale getirilmiştir. Yüzeyi hazırlanan altlıklar kilitli torbalara konup desikatörde saklanmıştır (Lakstein *et al.* 2009, Blackwood and Seah 2009, Eliaz *et al.* 2009)

b) Anodik polarizasyon ön yüzey işlemi (Anodik ÖYİ)

İmplant malzemeler üzerine 1 N HCl ortamında anodik polarizasyon yapılarak malzemenin HAP kaplama öncesi gözenekli bir yapıda olması sağlanmıştır. Anodik polarizasyon 1 N HCl içinde değişik şartlar uygulanarak optimum yüzey gözenekliliği elde edilmiştir. Bunlar;

1 V'da	1 dak, 3 dak, 5 dak
5 V'da	1 dak, 3 dak, 5 dak
3 V'da	1 dak, 3 dak, 5 dak

Olarak denenmiş optimum süre 300 s ve gerilim değeri 5 V olarak tespit edilmiştir. Daha sonra iki defa çift distile su ile 15 dakika ultrasonik banyoda yıkanmıştır. Altlıkların yüzeyi HAP kaplama için gözenekli hale getirilmiştir. Yüzeyi temizlenen altlıklar etüvde 40 °C'de 1 saat kurutulmuştur. Yüzeyi hazırlanan altlıklar kilitli torbalara konup desikatörde saklanmıştır.

c) Nitrik asit ön yüzey işlemi (HNO₃ ÖYİ)

Çalışma altlıkları 120, 400, 600, 800, 1000, 1200'lük zımpara kağıtları ile zımparalandıktan sonra saf su ile 15 dakika ultrasonik banyoda yıkanmıştır. Daha sonra 30 °C'de ultrasonik banyoda teknik nitrik asit ile 20 dakika ön yüzey işlemi uygulanmıştır. Sonra aseton, alkol ve çift distile suda 15 dakika ultrasonik banyoda yüzeyleri temizlenmiştir. 40 °C'de etüvde 1 saat kurutulmuştur. Yüzeyi hazırlanan altlıklar kilitli torbalara konup desikatörde saklanmıştır (Kannan *et al.* 2004)

3.3. Kullanılan Elektrolitlerin Hazırlanması

Deneyisel çalışmalarda kullanılan bütün kimyasallar Merck proanaliz saflıktadır. Elektrolit olarak kullanılan çözeltilerin tümü KMnO₄ üzerinden ikinci kez distillenen su ile hazırlanmıştır. AISI 316L östenitik paslanmaz çelik, saf titanyum ve Ti6Al4V

alaşımının elektrokimyasal davranışları Ringer çözeltisinde ve % 0,9 NaCl ortamlarında incelenmiştir. Ringer çözeltisi; 8,6 g.L⁻¹ NaCl, 0,66 g.L⁻¹ CaCl₂.2H₂O, 0,6 g.L⁻¹ KCl içeren fizyolojik bir sıvıdır. 14, 21, 35 günlük inkubasyon sürelerinde altlıklar SBF çözeltisi içinde bekletilmiştir. SBF çözeltileri 1,5SBF ve 3xSBF olacak şekilde hazırlanmıştır. Kan plazması, 1,5xSBF, 3xSBF'nin bileşimi Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.3 Kan plazması, 1,5xSBF, 3xSBF'nin bileşimi

İyonlar	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Cl ⁻	HCO ⁻³	HPO ₄ ⁻²	SO ₄ ⁻²
kan plazması (mM)	142	5,0	2,5	1,5	103,8	27,0	1,0	0,5
1,5xSBF (mM)	213	7,5	3,75	2,25	155,7	40,5	1,5	0,75
3xSBF (mM)	426	15	7,5	4,5	311,4	81	3,0	1,5

3.4. Biomimetik HAP Kaplama Deneysel Çalışmaları

Biomimetik yöntemle HAP kaplamanın iş şeması aşağıda maddeler halinde verilmiştir:

- Yüzeyi kaplanmamış ve yüzeyi kaplanmış deney altlıklarında elektrokimyasal çalışmalar yapılmıştır.
- SBF çözeltileri 1,5xSBF ve 3xSBF olacak şekilde hazırlanmıştır.
- Kaplanacak altlıklara NaOH- HCl (BA), HNO₃ ve anodik ön yüzey işlemleri tek tek uygulanmıştır. Her bir yüzey işleminden sonra altlıklar etüvde 40 °C' de 1 saat kurutulmuş steril kahverengi cam şişelere konulmuştur.
- SBF çözeltisinin pH'ı 7,4 olacak şekilde 0,1 M TRIS ve 0,1 M HCl çözeltileri ile ayarlanmıştır. TRIS ayrıca çözeltinin kimyasal kararlılığını desteklemek için de kullanılmıştır (Ciobanu *et al.* 2009, Kannan *et al.* 2005, Krupa *et al.* 2003, Balamurugan *et al.* 2007, Ding *et al.* 2003, Taş 2000, Lluch *et al.* 2009, Barriere *et al.* 1999, Rigo *et al.* 2004). SBF çözeltilerinin pH değerleri Hanna marka pH

metre kullanılarak ayarlanmıştır. SBF’de bakteri üremesini engellemek için 20 mg.L⁻¹ olacak şekilde çözeltiye NaN₃ ilave edilmiştir (Jalota *et al.* 2006, Jonasova *et al.* 2004).

- e) Her bir cam şişeye 3 adet deney elektrotu konulmuştur. Saf Ti ve Ti alaşımının yüzey alanları 2,0096 cm² olduğu için numune başına 25 mL SBF çözeltisi eklenerek toplamda 75 mL eklenmiştir. Çelik elektrodun yüzey alanı 0,785 cm² olduğu için toplamda 40 mL SBF eklenmiştir (Liuch *et al.* 2009, Sanchez-Salcedo *et al.* 2009, Oliveria *et al.* 2009, Jonasova *et al.* 2004).
- f) Cam şişeler çalkalamalı su banyosuna konularak banyonun sıcaklığı 37 °C olacak şekilde ve çalkalama hızı 80 rpm olacak şekilde ayarlanmıştır (Li *et al.* 2002)
- g) 1,5xSBF ve 3xSBF olacak şekilde çözeltiler hazırlanıp sıcaklık 37 °C ve pH=7,4 olacak şekilde 14, 21, 35 günlük inkubasyon süreleri ile kaplamalar yapılmıştır. 14, 21 ve 35 günlük deneylerde her iki günde bir SBF çözeltisi değiştirilerek pH 7,4 ve çözelti sıcaklığı 37 °C olacak şekilde (Kannan *et al.* 2005, Krupa *et al.* 2003, Balamurugan *et al.* 2007, Ding *et al.* 2003, Taş 2000, Liuch *et al.* 2009, Barrere *et al.* 1999, Rigo *et al.* 2004) 1,5xSBF ve 3xsSBF hazırlanarak şişelere eklenmiştir
- h) Kaplama sonrası örnekler çift distile su ile yıkanıp etüvde 40 °C’de 3 saat kurutulmuş ve kül fırınında 850 °C’de 1 saat sinterlenmiştir.
- i) Korozyon deneyleri Ringer ve %0,9 NaCl çözeltilerinde yapılmıştır. Korozyon deneyleri sonrası yüzey görüntüleri SEM mikroskobu ile yüzeydeki elementlerin kantitatif analizi de EDX yöntemiyle belirlenmiştir.

3.5. Deneylerde Kullanılan Cihazlar

Gamry Reference 600 Potansiyostat/Galvanostat ZRA ve Echem Analyst Soft Program deneysel çalışmalarda kullanılmıştır. Şekil 3.2 akım-potansiyel eğrilerinin elde edilmesinde kullanılan deney düzeneğini göstermektedir.



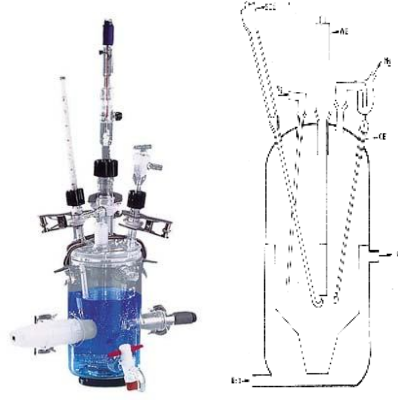
Şekil 3.2 Deney düzeneği

Doygun kalomel elektrot ve çalışma elektrotu arasındaki potansiyel düşüşünü önlemek için, DKE bir Lugin-Haber kapileri yardımıyla çalışma elektroduna yaklaştırılmıştır. Kaplamasız ve HAP kaplı altlıklar deney çözeltisine daldırılmış ve yaklaşık 60 dakika bekletildikten sonra akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Potansiyodinamik yöntemle akım-potansiyel eğrileri 1 mV.s^{-1} 'lik tarama hızında elde edilmiştir.

3.6. Elektrokimyasal Deneyler

Potansiyodinamik yöntem kullanılarak söz konusu alaşımların sulu ortamdaki akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Bu çalışmada belirlenen korozyon karakteristikleri korozyon hızı (i_{kor}), polarizasyon direnci (R_p) korozyon potansiyeli (E_{kor}), anodik ve katodik Tafel eğimleri (β_a ve β_c) ve % inhibisyon değerleridir.

Korozyon hızları, akım-potansiyel eğrilerinin anodik ve katodik Tafel bölgelerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu ile bulunmuştur. Deneysel çalışmalarda kullanılan deney hücresi Şekil 3.3’ te verilmiştir.



Şekil 3.3 Deney hücresi

3.7. Yüzey ve Yapı Analizleri

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafları Afyon Kocatepe Üniversitesi TUAM Elektron Laboratuvarında bulunan LEO 1430 VP marka SEM mikroskobunda çekilmiştir. EDX analizleri incelemeleri (SEM mikroskobuna bağlı Röntec EDX cihazı ve Quantax soft program) de bu örnekler üzerinde gerçekleştirilmiştir. SEM yüzey analizinde kullanılan cihaz Şekil 3.4’ te verilmiştir.



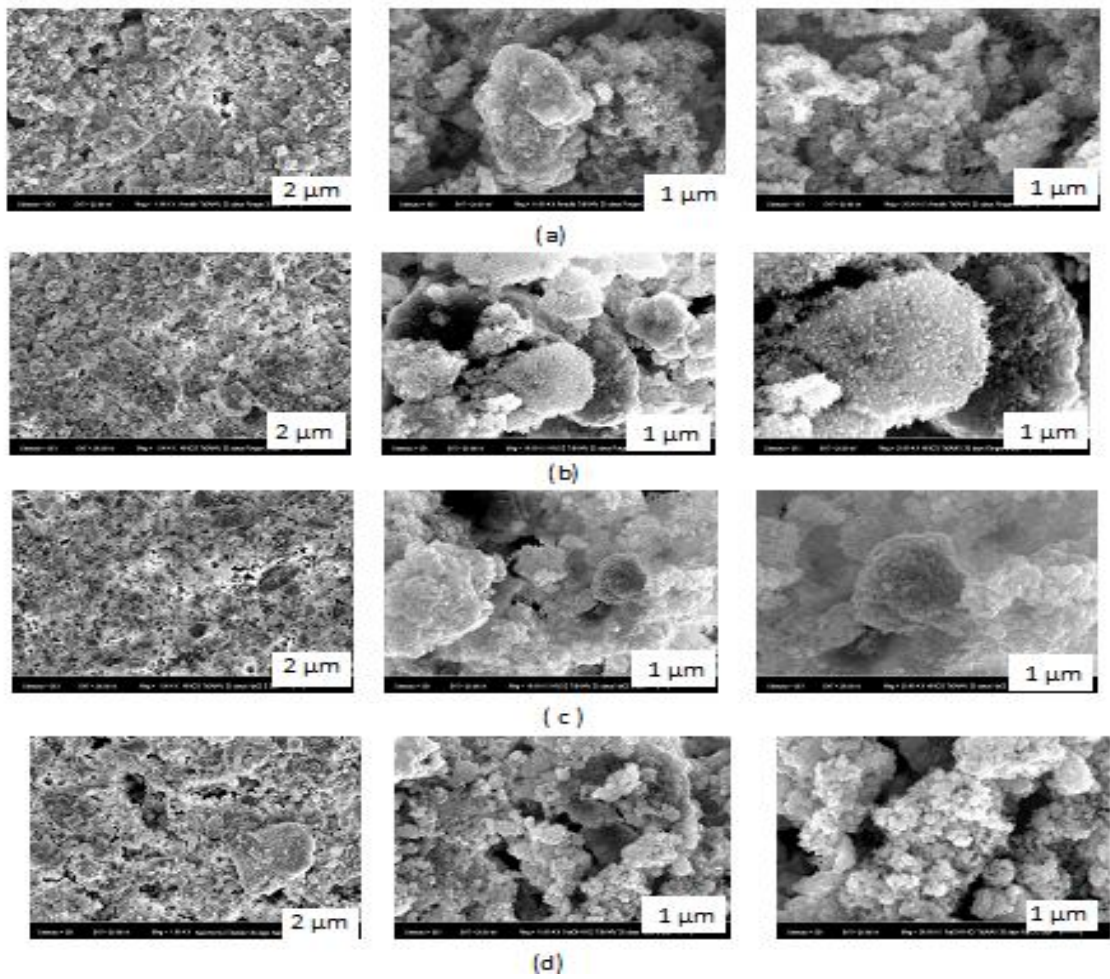
Şekil 3.4 SEM cihazı

FTIR analizleri Perkin Elmer BX-II Spektrum cihazında $4000-400\text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda yapılmıştır. Altlık üzerinde oluşan hidroksiapatit kaplamalar yüzeyden spatula ile kazınarak alınmış KBr peleti şekline getirilerek spektrumu çekilmiştir.

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

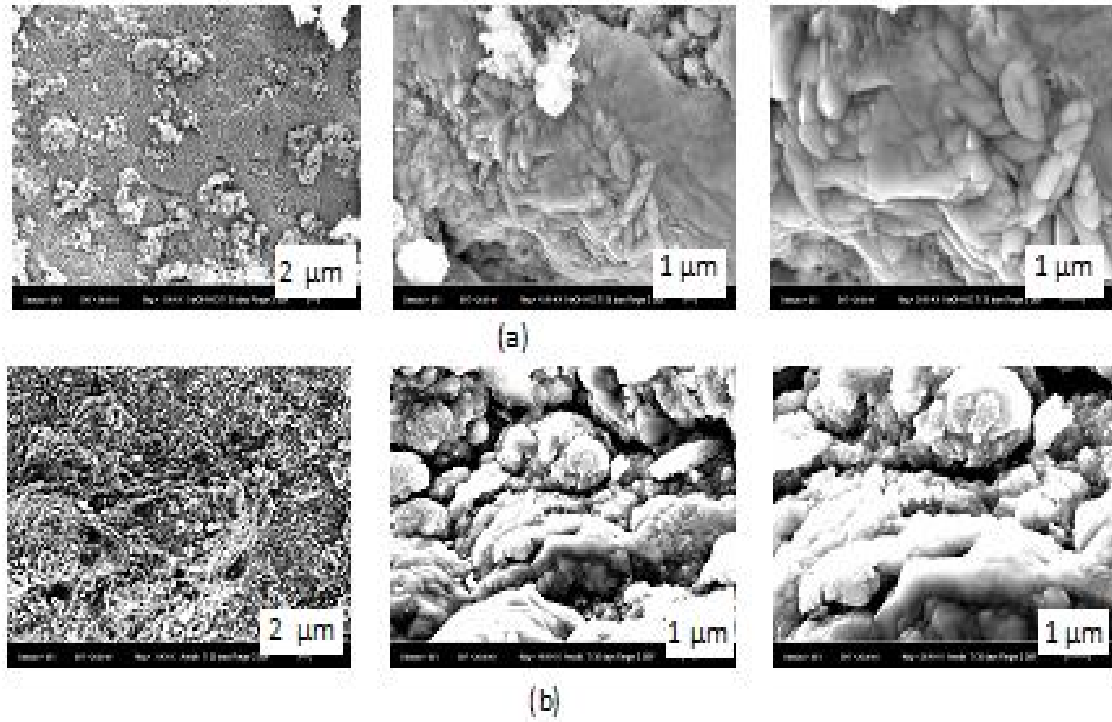
4.1 SEM Analizleri

35 gün 3xSBF’de biomimetik olarak oluşturulan HAP kaplamaların korozyon deneyleri sonrası SEM görüntüleri alınmıştır. Ti6Al4V alaşımının Ringer ve % 0,9 NaCl çözeltilerinde korozyon deneylerinden sonraki yüzey görüntüleri Şekil 4.1’ de verilmiştir.



Şekil 4.1 Ti6Al4V alaşımının 35 gün 3xSBF ‘de bekleme sonrası Ringer ve %0,9 NaCl çözeltilerinde korozyon deneylerinden sonraki yüzey görüntüleri a) Ringer (anodik ÖYİ) b) Ringer (HNO₃ ÖYİ) c) NaCl (HNO₃ ÖYİ) d) NaCl (BA ÖYİ)

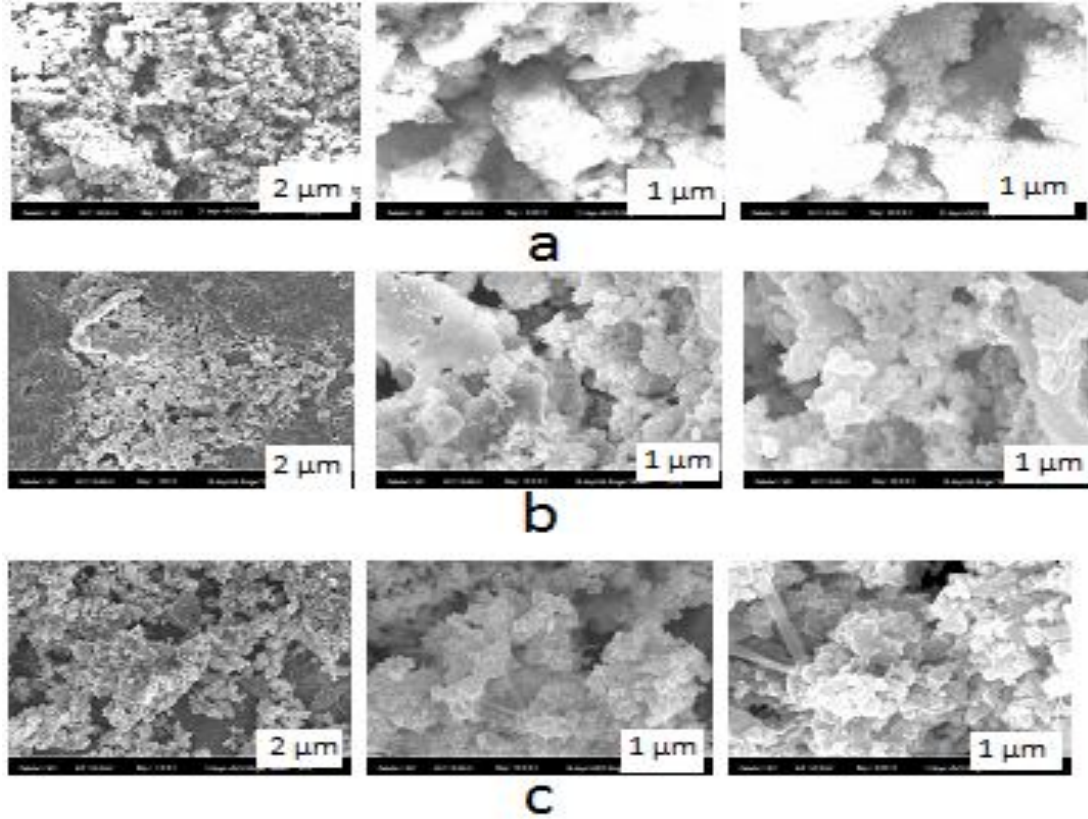
Şekil 4.1 incelendiğinde Ti6Al4V alaşımının yüzeyinde biomimetik HAP kaplama oluştuğu gözlenmektedir. HAP kaplamalar sol-gel yöntemi ile elde edilen HAP kaplamalarla benzerlik göstermektedir (Çiftçi 2009). HAP örnekleri üzüme benzeyen toplanmış karnabaharlar gibi görünmektedir. 3xSBF’de bulunan tuzların oluşturduğu tortu ile birleşen katlı karnabahar görüntüleri oluşmuştur (Liuch vd. 2009). Biomimetik yöntemle HAP kaplı saf Ti’ların SEM görüntüleri Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2 Saf Ti’un 35 gün 3xSBF’de bekleme sonrası Ringer çözeltisinde korozyon deneylerinden sonraki yüzey görüntüleri a) Ringer (BA ÖYİ) b) Ringer (anodik ÖYİ)

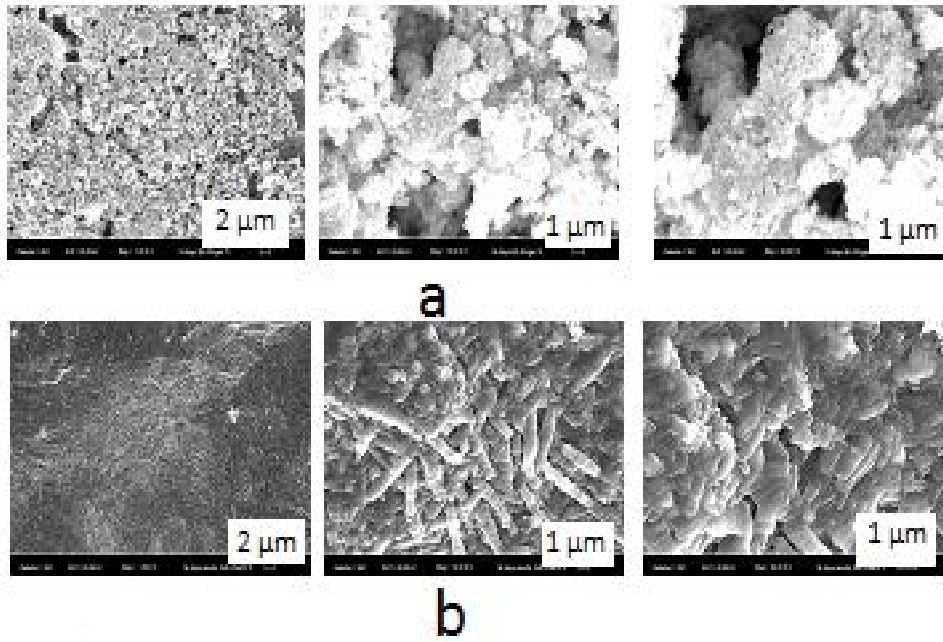
Şekil 4.2 incelendiğinde yüzeyde HAP kaplamalar oluşmuştur. Ama Ti alaşımı yüzeyin de oluşan HAP kaplamalar daha iyi olmuştur. Bazı çalışmalarda in vitro biyoaktif titanyum yüzeyinin SBF’de bulunan OH⁻ grubunu kimyasal olarak adsorpladığı ve negatif yüklü anatas TiO₂ oluşturduğu belirtilmektedir. Anatas TiO₂ yüzeyi fiziksel çevrede daha hızlı negatif yüklü iyonları taşır. Ca-P kaplamalar doğasında oldukça gözeneklidir ve örneklerin yüzey kabalığını önemli derecede artırır. Bu nedenle yüzey topoğrafyasında tam bir değişime katkıda bulunurlar (Lin and Yen 2006).

3xSBF’ de 21 ve 14 gün bekletildikten sonra biomimetik olarak oluşturulan HAP kaplamaların korozyon deneyleri sonrası SEM görüntüleri alınmıştır. Ti6Al4V alaşımının Ringer ve %0,9 NaCl çözeltilerinde korozyon deneylerinden sonraki yüzey görüntüleri Şekil 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.3. Ti6Al4V alaşımının Ringer çözeltilerinde korozyon deneylerinden sonraki yüzey görüntüleri a) 21 gün HNO₃ ön yüzey işlemli, b) 14 gün BA ön yüzey işlemli, c) 14 gün HNO₃ ön yüzey işlemli

Şekil 4.3 a, b, c incelendiğinde Ti6Al4V alaşımının yüzeyinde biomimetik HAP kaplama olduğu gözlenmektedir. HAP kaplamalar sol-gel yöntemi ile HAP kaplamalarla benzerlik göstermektedir (Çiftçi 2009, Büyüksağış 2009a, Büyüksağış 2009b, Büyüksağış 2010a, Büyüksağış 2010b, Lluch *et al.* 2009). Biomimetik yöntemle 14 gün 3xSBF’de bekleyen HAP kaplı saf Ti’ların korozyon deneyleri sonrası SEM görüntüleri Şekil 4.4’de verilmiştir.



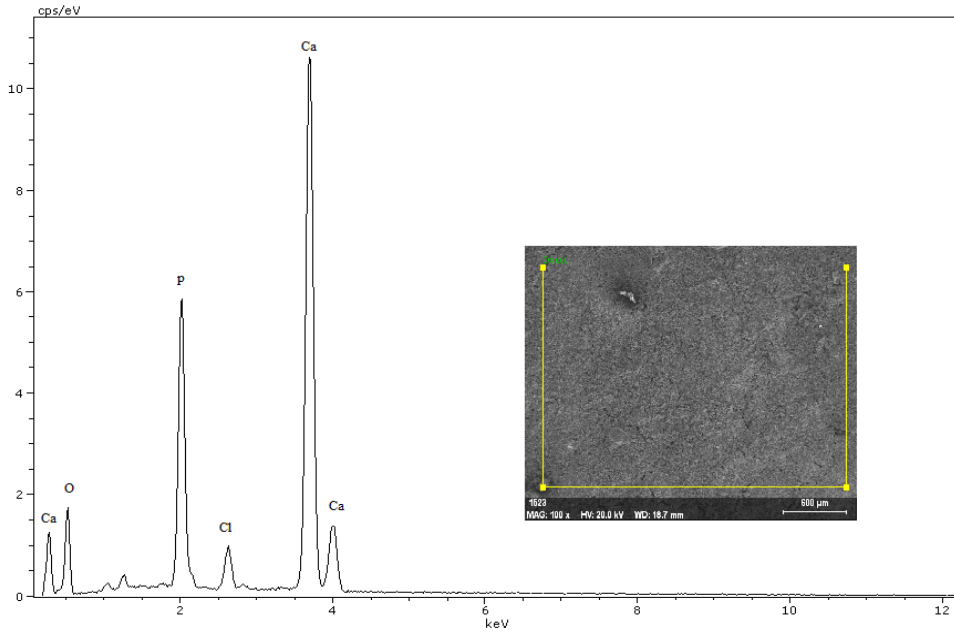
Şekil 4.4 Saf Ti'un 14 günlük 3xSBF'de bekleme sonrası korozyon deneylerinden sonraki yüzey görüntüleri a) Ringer (BA ÖYİ) b) % 0,9 NaCl çözeltisi (anodik ÖYİ)

Şekil 4.4 a, b incelendiğinde yüzeyde HAP kaplamalar oluşmuştur. Ama Ti alaşımı yüzeyinde oluşan HAP kaplamalar daha iyi olmuştur. Saf Ti SEM görüntüleri Forsgren *et al.* 2007 ile benzerlik göstermektedir. Nitrik asit ön yüzey işlemi ile artan yüzey kabalığı kaplamanın yapışmasını ve iyi tutunmasını sağlamaktadır (Lu *et al.* 2007). Elde edilen sonuçlar apatit kaplamaların tercihli yönlendiğini ve bileşiminin iyon bileşimi ve çözeltinin derişimine bağlı olarak biomimetik olarak sentezlenebilen kemik yapısında olduğu tespit edilmiştir. Çekirdeklenme ve kemik benzeri apatit büyümesinden sorumlu olan lifli ve ağ benzeri Na-Ti-O bileşiği NaOH ön yüzey işlemli titanyum kaplamaların yüzeylerinde oluşmuştur. Bu kemik benzeri apatit katmanının biomimetik sentezi implantların bioaktif yüzeylerini üretmek için etkili bir yol olabilir (Shi *et al.* 2001).

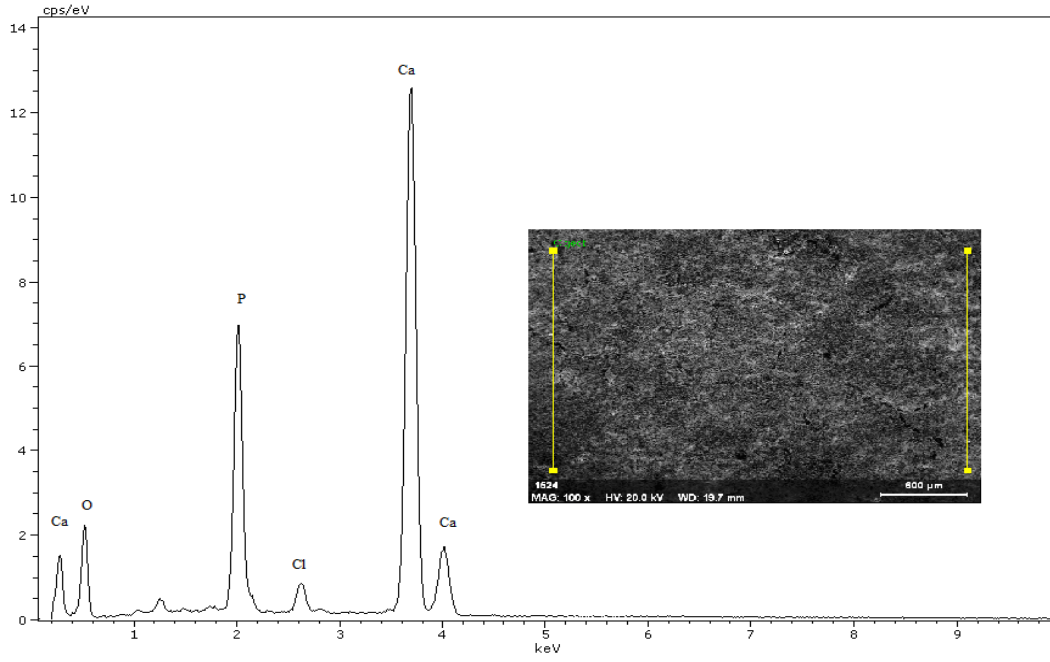
4.2. EDX Analizleri

35 gün 3xSBF’de biomimetik HAP kaplanan örneklerin Ringer ve %0,9 NaCl çözeltilerinde korozyon çalışmaları yapılmıştır. İnsan kan plazmasında Ca/P molar oranı 2,5’ dur. Diğer taraftan aynı molar oran insanın extracellular, intracellular ve cerebrospinal vücut akışkanlarında $1,556$, $1,316 \times 10^{-3}$ ve $5,20$ olabilmektedir. SBF karbonat çökelmesine karşı stokiyometrik değildir, zayıf kristallenme özelliğine sahiptir veya nanokristal apatit benzeri kalsiyum fosfat ile süper doymuştur (Jalota *et al.* 2006).

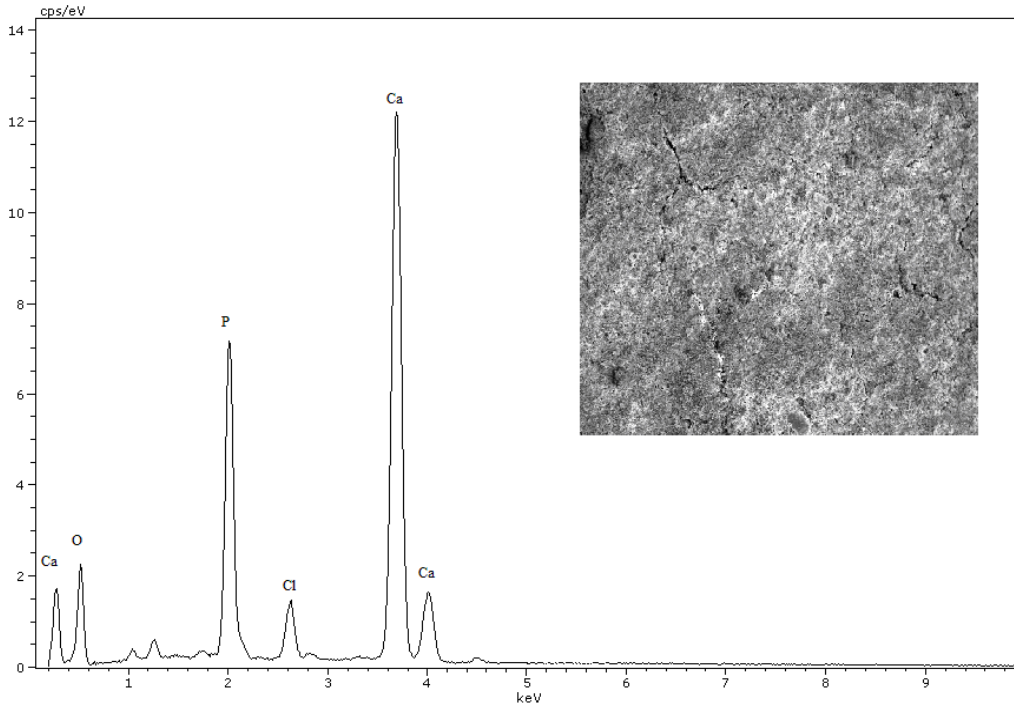
Korozyon çalışmaları sonrası SEM görüntüleri alınan yüzeylerde EDX spektrumları alınmıştır. EDX spektrumları Şekil 4.5-4.9’da verilmiştir.



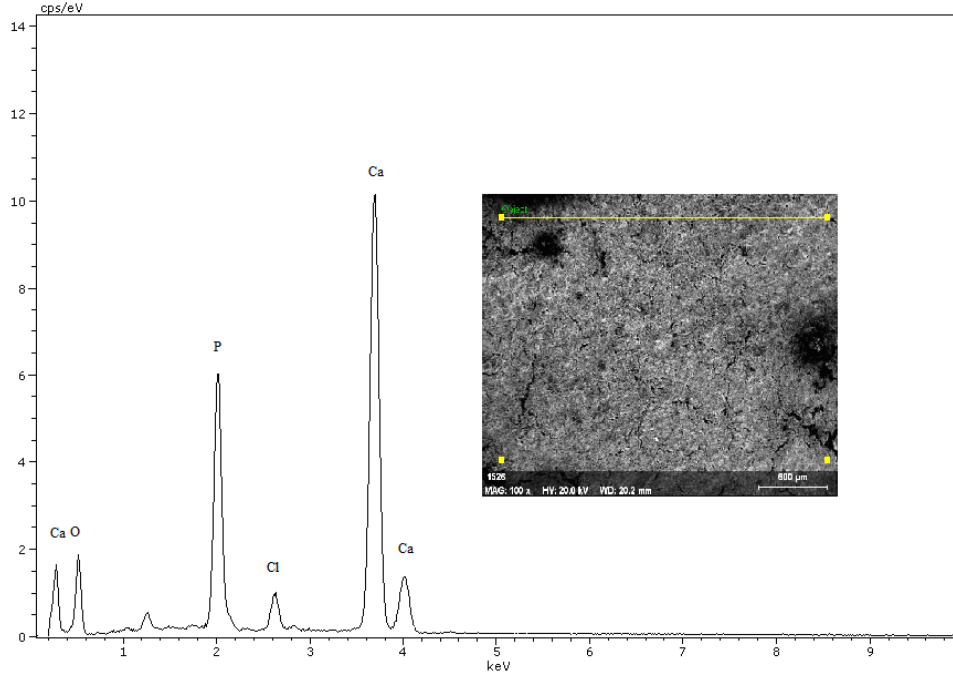
Şekil 4.5 Anodik ön yüzey işlemleri Ti6Al4V alaşımının Ringer çözeltisinde korozyon deneyi sonrası EDX spektrumu (35 gün, 3xSBF)



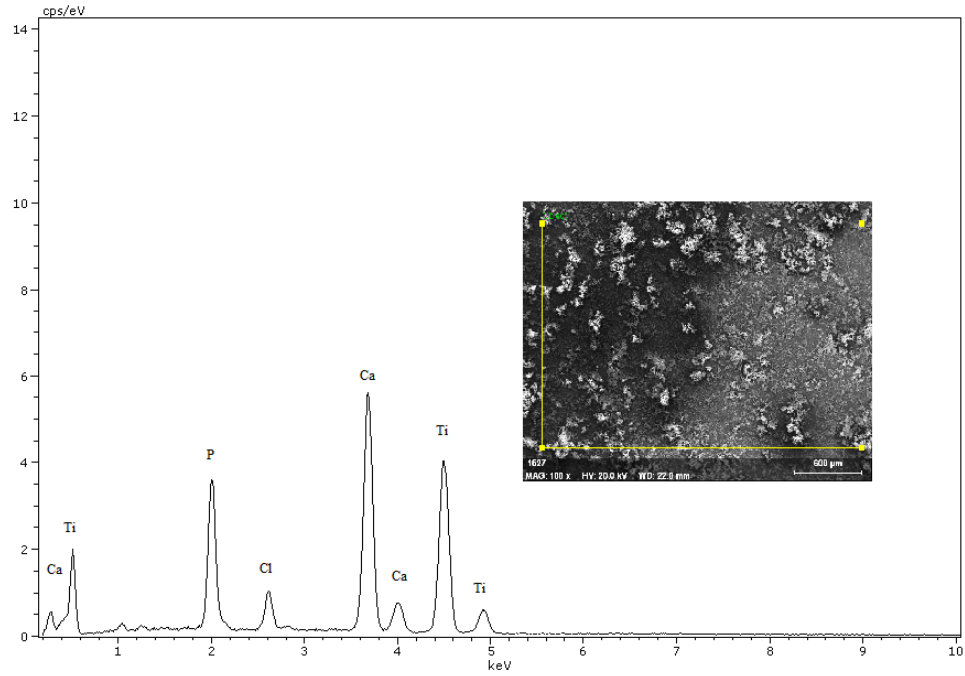
Şekil 4.6 HNO₃ ön yüzey işlemlili Ti6Al4V alaşımının %0,9 NaCl çözeltisinde korozyon deneyi sonrası EDX spektrumu (35 gün, 3xSBF)



Şekil 4.7. HNO₃ ön yüzey işlemlili Ti6Al4V alaşımının Ringer çözeltisinde korozyon deneyi sonrası EDX spektrumu (35 gün, 3xSBF)



Şekil 4.8 BA ön yüzey işlemlili Ti6Al4V alaşımının %0,9 NaCl çözeltisinde korozyon deneyi sonrası EDX spektrumu (35 gün, 3xSBF)



Şekil 4.9 BA ön yüzey işlemlili saf Ti'nin Ringer çözeltisinde korozyon deneyi sonrası EDX spektrumu (35 gün, 3xSBF)

Şekiller 4.5- 4.9 incelendiğinde büyük piklerin Ca, O ve P olduğu gözlenmektedir. Bu kaplamanın Ca-P fazından oluştuğunu göstermektedir. Na ve Mg varlığı bunların apatit ile birleştiğini göstermektedir. Küçük pik halinde Ti bulunması kaplamanın yeterince kalın olmadığını ve EDX ışınının yüzeye kadar gittiğini göstermektedir (Bharati *et al.* 2005). Bu sonuç da biomimetik kaplamada neden korozyonun arttığını da göstermektedir. Elde edilen spektrumların kantitatif % atom değerleri çizelge 4.1’de verilmiştir.

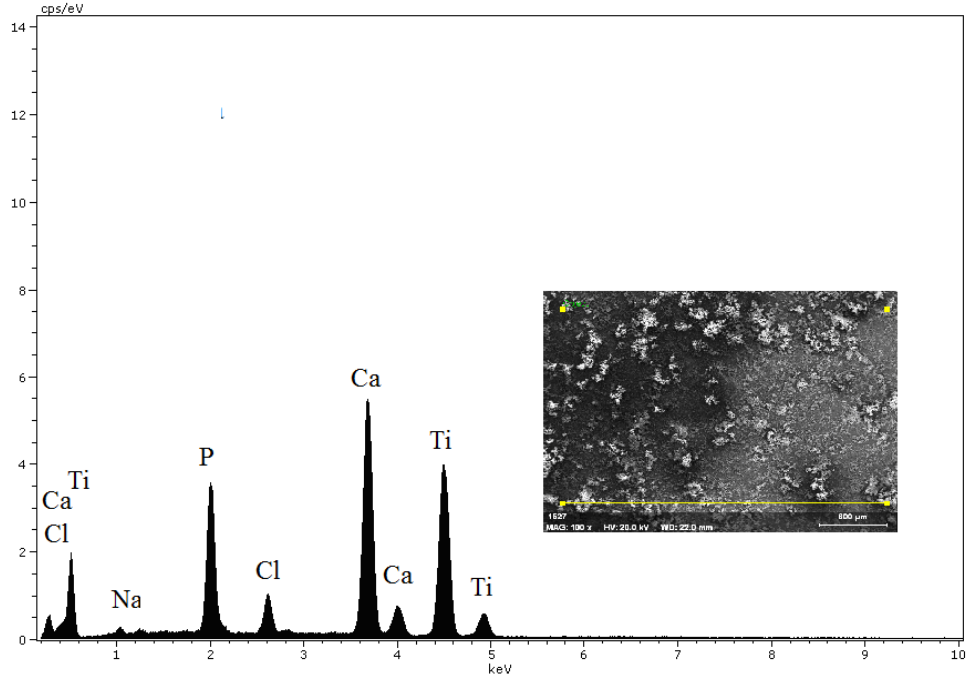
Çizelge 4.1. 35 gün 3xSBF biomimetik HAP kaplama korozyon deneyleri sonucu EDX kantitatif element analizleri (% atom)

	Substrat	O	Na	Mg	P	Cl	Ca	Ti	Ca/P
Ringer çözeltisi	Ti6Al4V (anodik ÖYİ)	62,12	0,38	0,54	11,05	1,44	24,47	---	2,21
	Ti6Al4V (HNO ₃ ÖYİ)	63,29	0,70	0,83	10,91	1,88	22,28	0,12	2,04
% 0,9 NaCl çözeltisi	Ti6Al4V (HNO ₃ ÖYİ)	63,48	---	0,58	10,91	1,03	24,01	---	2,20
	Ti6Al4V (BA ÖYİ)	61,99	---	1,11	11,74	1,58	23,57	---	2,01
Ringer Çözeltisi	Ti (BA ÖYİ)	---	2,25	---	21,92	4,74	34,20	36,89	1,56

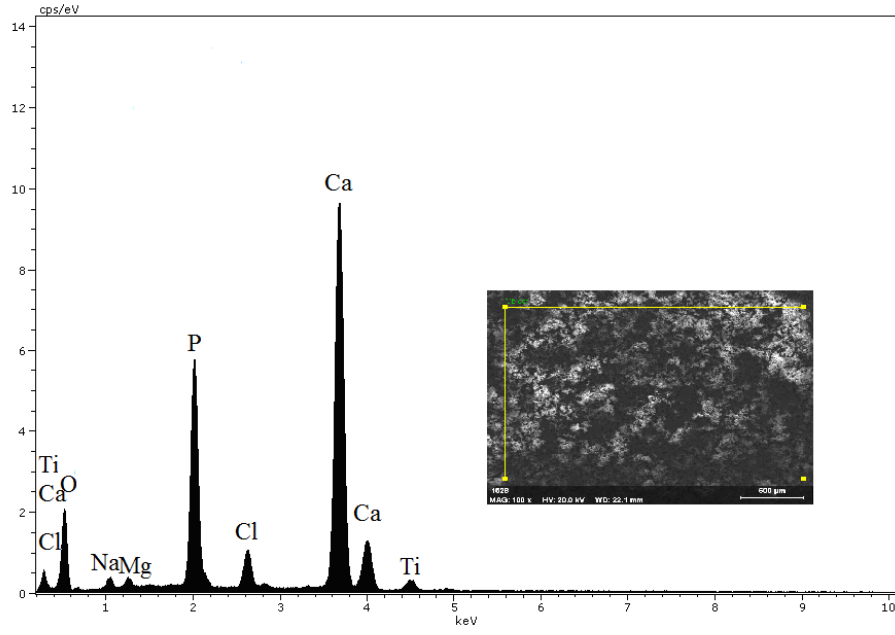
Şekiller 4.5- 4.9 ve Çizelge 4.1 incelendiğinde Ti6Al4V alaşımının yüzeyinde özellikle Ca, O, P, Cl iyonlarının olduğu gözlenmektedir. Yüzeylerde Ca, O, P oluşumu HAP oluştuğunu göstermektedir. Cl⁻ varlığı ise 3xSBF çözeltisi, %0,9 NaCl ve Ringer çözeltisinin bileşiminde gelmektedir. Cl⁻ oluşan HAP kaplamaların korozyon direncini azaltmaktadır. Yüzeyde gözenekli bir yapı oluşturarak korozyonu arttırmaktadır.

Çizelge 4.1 incelendiğinde Ringer çözeltisi ortamlarında Na⁺ görünmektedir. Özellikle BA ön yüzey işlemi görmüş saf Ti’de en yüksek miktardadır. Burada yüksek olmasının nedeni NaOH-HCl (BA) ön yüzey işlemi görmüş olmasına bağlanabilir. Örneklerin yüzeyi NaOH-HCl ön işlemi ile kısmen hidratize olmuşlar ve yüzeylerde Na⁺ içeren gruplar oluşmuştur. Bu gruplar içinde bulunan Na⁺ iyonu SBF’de bulunan Ca²⁺ iyonları ile yer değiştirmektedir (Liuch *et al.* 2009). Ca/P oranı 2’den yüksek ise kararlı Ca-P bileşikler oluşmaz. Bu sonuç ilk adım olarak Ca²⁺ ve Mg²⁺ iyonlarının titanyum yüzeyi ile birleştiğini göstermektedir (Jonasova *et al.* 2004).

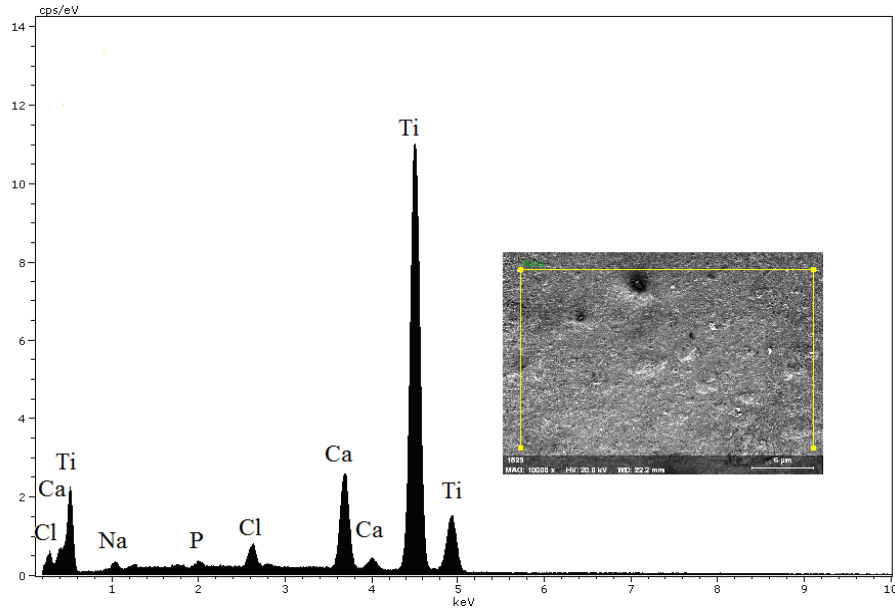
14 ve 35 gün 3xSBF bekleme sonrasında korozyon çalışmaları sonrası SEM görüntüleri alınan yüzeylerde EDX spektrumları alınmıştır. Saf Ti için EDX spektrumları Şekil 4.10-4.13’de verilmiştir.



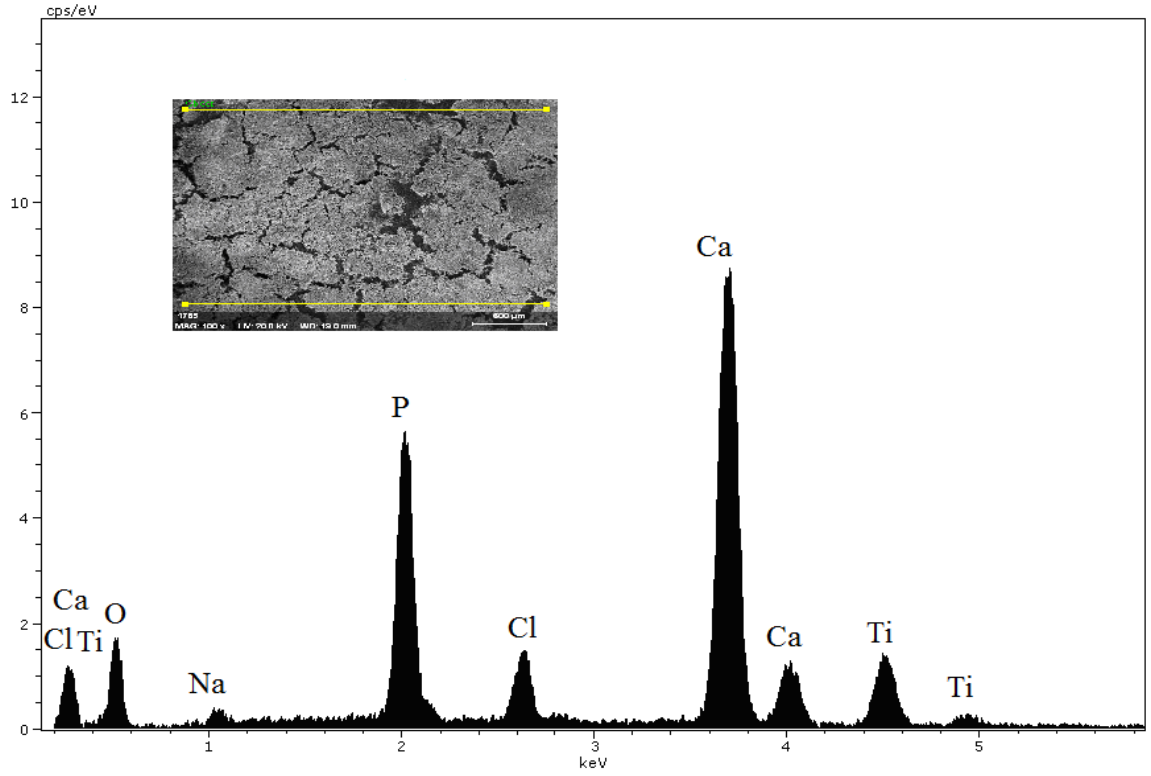
Şekil 4.10 BA ön yüzey işlemlili 3xSBF’de 35 gün bekleyen saf Ti için Ringer çözeltisinde korozyon deneyi sonrası EDX spektrumu



Şekil 4.11 HNO_3 ön yüzey işlemlili 3xSBF’de 35 gün bekleyen saf Ti için Ringer çözeltisinde korozyon deneyi sonrası EDX spektrumu

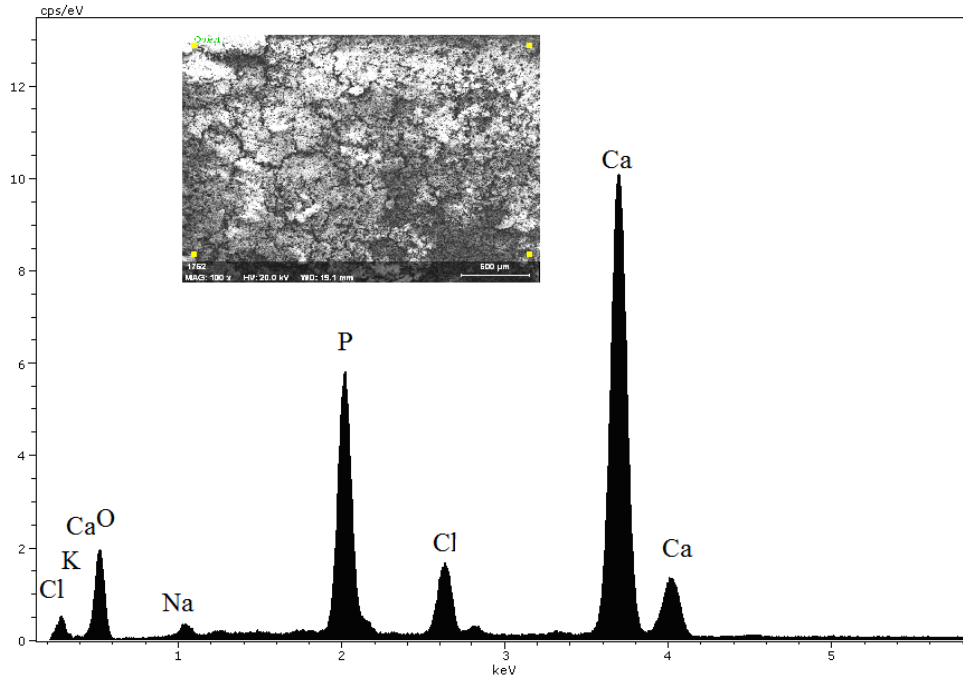


Şekil 4.12 Anodik ön yüzey işlemlili 3xSBF’de 35 gün bekleyen saf Ti için Ringer çözeltisinde korozyon deneyi sonrası EDX spektrumu

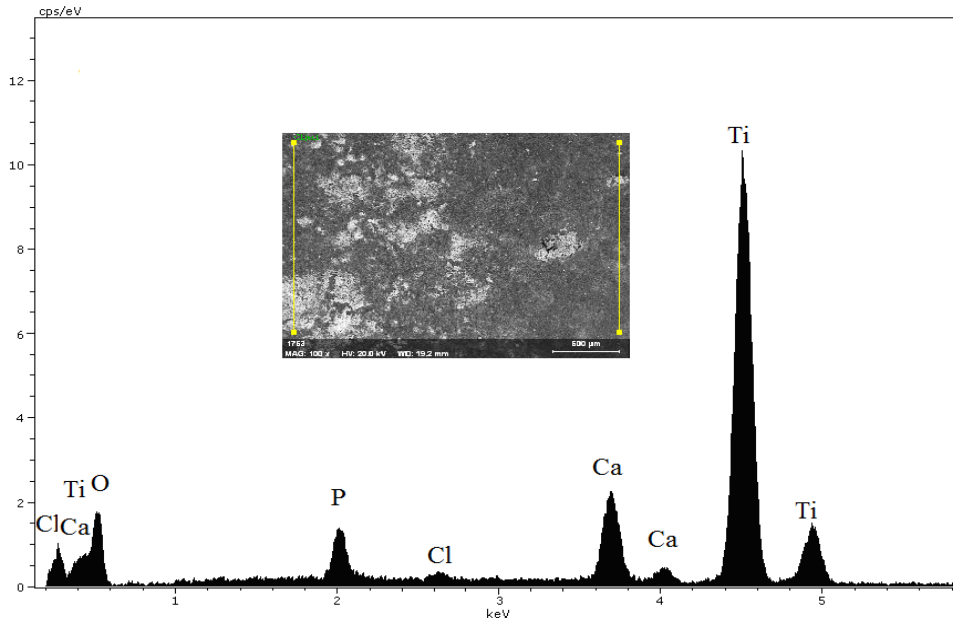


Şekil 4.13 BA ön yüzey işlemlili 3xSBF’de 14 gün bekleyen saf Ti için Ringer çözeltisinde korozyon deneyi sonrası EDX spektrumu

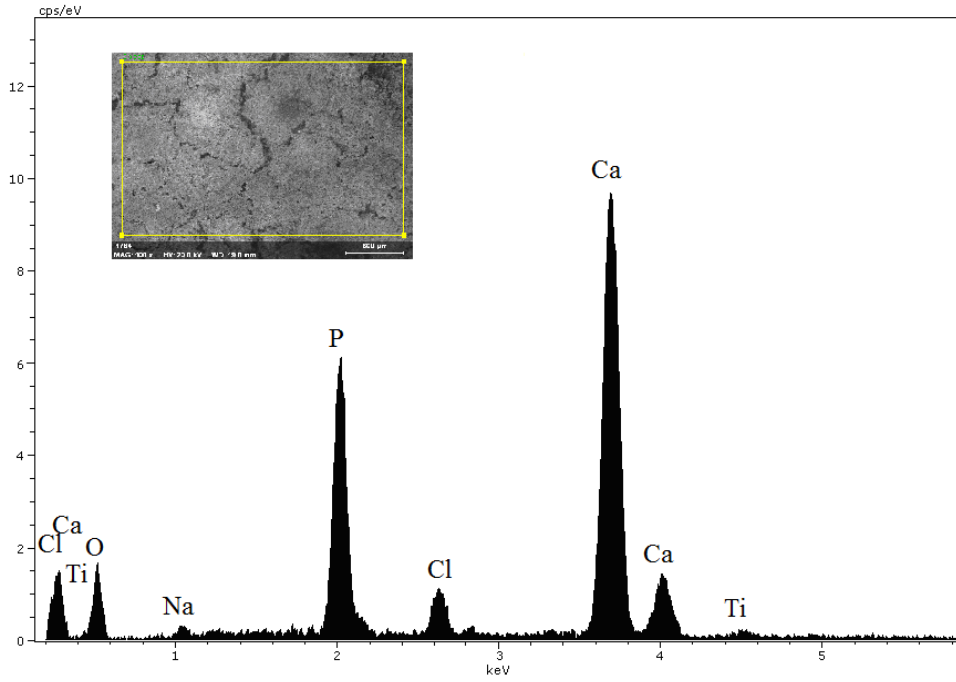
Şekiller 4.10-4.13 incelendiğinde, şekiller 4.5-4.9’la benzerliği gözlenmiştir. Yani oluşan büyük piklerin Ca, O ve P varlığının Ca-P fazından oluştuğunu göstermektedir. Na varlığı bunların apatit ile birleştiğini desteklemektedir. Bu sonuçta biomimetik kaplamada neden korozyonun arttığını da anlaşılmaktadır. Ti alaşım için EDX spektrumları Şekil 4.14- 4.16’de verilmiştir.



Şekil 4.14 HNO₃ ön yüzey işlemlili 3xSBF’de 21 gün bekleyen Ti6Al4V için Ringer çözeltisinde korozyon deneyi sonrası EDX spektrumu



Şekil 4.15 BA ön yüzey işlemlili 3xSBF’de 14 gün bekleyen Ti6Al4V için Ringer çözeltisinde korozyon deneyi sonrası EDX spektrumu



Şekil 4.16 HNO₃ ön yüzey işlemlı 3xSBF’de 14 gün bekleyen Ti6Al 4V için Ringer çözeltisinde korozyon deneyi sonrası EDX spektrumu

Şekiller 4.14-4.16 incelendiğinde Ti6Al4V alaşımının yüzeyinde özellikle Ca, O, P, Cl⁻ iyonlarının olduğu gözlenmektedir. Yüzeylerde Ca, O, P oluşumu HAP oluştuğunu göstermektedir. Cl⁻ varlığı ise 3xSBF çözeltisi, %0,9 NaCl ve Ringer çözeltisinin bileşiminden gelmektedir. Cl⁻ oluşan HAP kaplamaların korozyon direncini azaltmaktadır. Yüzeyde gözenekli bir yapı oluşturarak korozyonu arttırmaktadır. Elde edilen spektrumların kantitatif % atom değerleri Çizelge 4.2’ de verilmiştir.

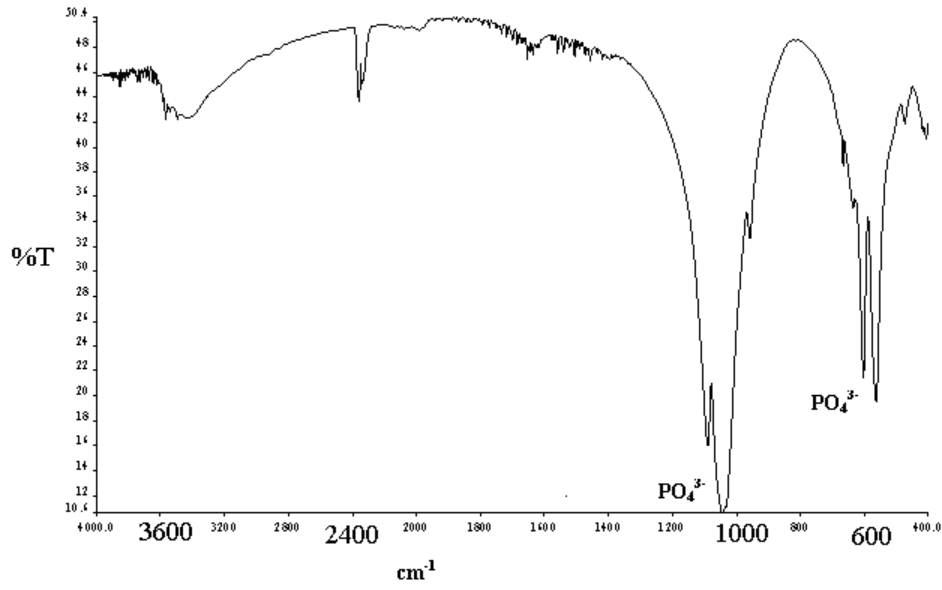
Çizelge 4.2. Biomimetik HAP kaplanmış Ti alaşımları ve saf Ti'nin 3xSBF'de Ringer çözeltisinde korozyon deneyleri sonucu EDX kantitatif element analizleri (% atom)

3xSBF		O	Na	Mg	P	Cl	Ca	Ti	Ca/P
21 gün	Ti6Al4V (HNO ₃ ÖYİ)	65,15	0,59	---	10,05	2,59	21,60	----	2,15
14 gün	Ti6Al4V (HNO ₃ ÖYİ)	46,17	0,23	---	10,31	1,35	17,17	0,19	1,66
	Ti6Al4V (BA ÖYİ)	58,30	---	---	3,33	---	4,89	33,47	1,47
35 gün	Ti (anodik ÖYİ)	---	3,27	---	0,10	2,44	11,35	82,84	
	Ti (HNO ₃ ÖYİ)	63,99	1,30	0,66	11,10	1,63	20,67	0,65	1,86
	Ti (BA ÖYİ)	--	2,25	---	21,92	4,74	34,20	36,89	1,56
14 gün	Ti (BA ÖYİ)	46,80	0,93	---	9,89	2,25	16,76	3,21	1,69

Çizelge 4.2 incelendiğinde Ringer çözeltisi ortamlarında Na görünmektedir. Ca/P oranı 2'den yüksek ise kararlı Ca-P bileşikleri oluşmaz. Bu sonuç ilk adım olarak Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarının titanyum yüzeyi ile birleştiğini göstermektedir (Jonasova *et al.* 2004).

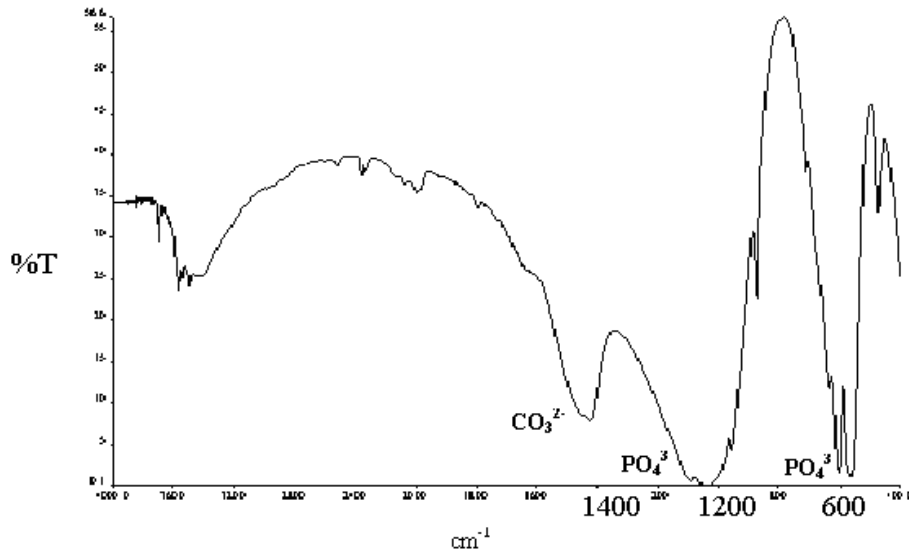
4.3 FTIR Analizleri

Biomimetik HAP kaplama sonrası Ti alaşımları ve saf Ti'de %0,9 NaCl ve Ringer çözeltisinde korozyon deneyleri yapılmıştır. Korozyon deneyleri sonrası yüzeyden alınan biomimetik HAP kaplamaların (35 gün 3xSBF çözeltisi sonrası) FTIR analizleri Şekil 4.17-4.20'de verilmiştir.



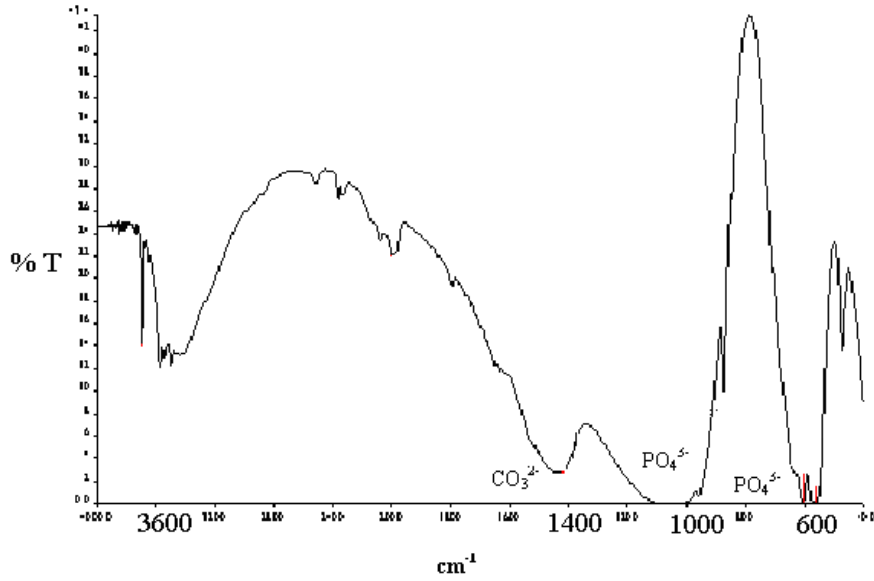
Şekil 4.17 Anodik ön yüzey işlemlili saf Ti'un 35 gün 3xSBF biomimetik HAP kaplama sonrası Ringer çözeltisinde çalışılmış yüzeyin FTIR spektrumu

3600-3000 cm^{-1} 'deki geniş band O-H gerilme bandıdır. 1089-1050 cm^{-1} 'deki şiddetli pik ise PO_4^{3-} grubunun pikidir. 604-564 cm^{-1} 'deki pik ise yine PO_4^{3-} grubuna ait piklerdir.

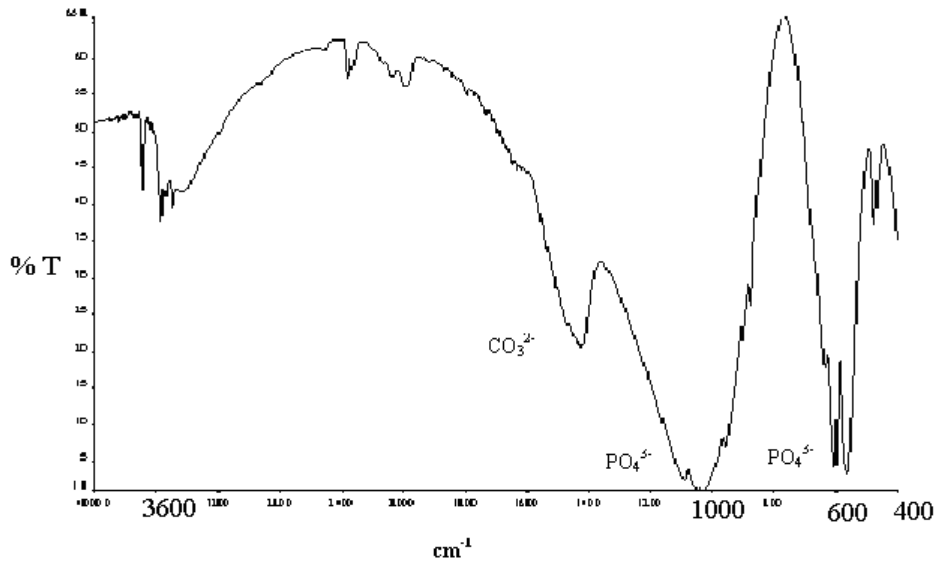


Şekil 4.18 Anodik ön yüzey işlemlili Ti alaşımının 35 gün 3xSBF biomimetik HAP kaplama sonrası Ringer çözeltisinde korozyon deneyi sonrası yüzeyin FTIR spektrumu

Şekil 4.18 ve 4.19'daki 3697 cm^{-1} 'deki keskin pik asosiyel olmamış O-H bandını göstermektedir. $3600\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ 'deki geniş band ise asosiyel olmuş O-H bandıdır. 1425 cm^{-1} 'deki pikin ise CO_3^{2-} grubuna ait olduğu düşünülmektedir. 1044 cm^{-1} 'deki ve $608\text{-}565\text{ cm}^{-1}$ 'deki piklerin PO_4^{3-} grubuna ait olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.19 HNO_3 ön yüzey işlemlili Ti alaşımının 35 gün 3xSBF biomimetik HAP kaplama sonrası Ringer çözeltisinde korozyon deneyi sonrası yüzeyin FTIR spektrumu

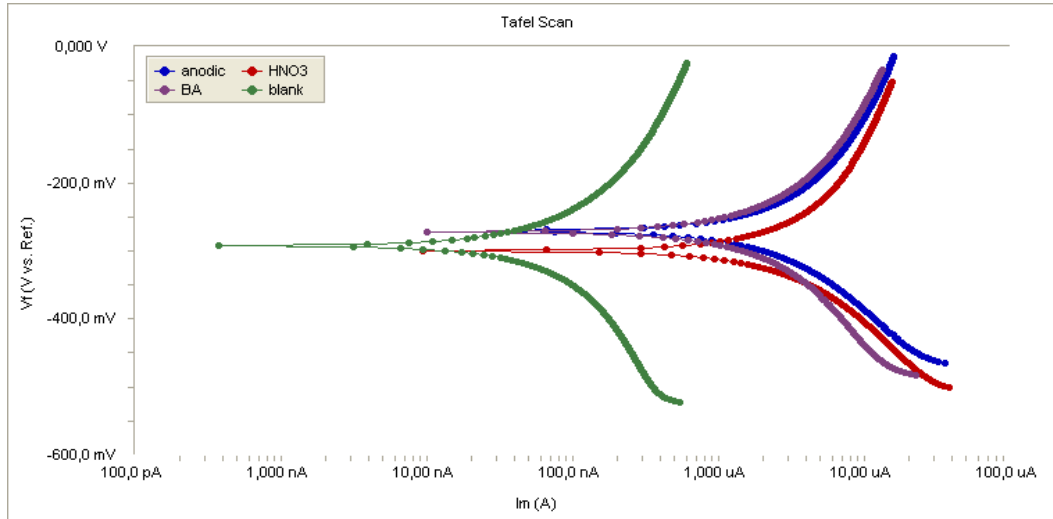


Şekil 4.20 BA ön yüzey işlemlili Ti alaşımının 35 gün 3xSBF biomimetik HAP kaplama sonrası Ringer çözeltisinde çalışılmış yüzeyin FTIR spektrumu

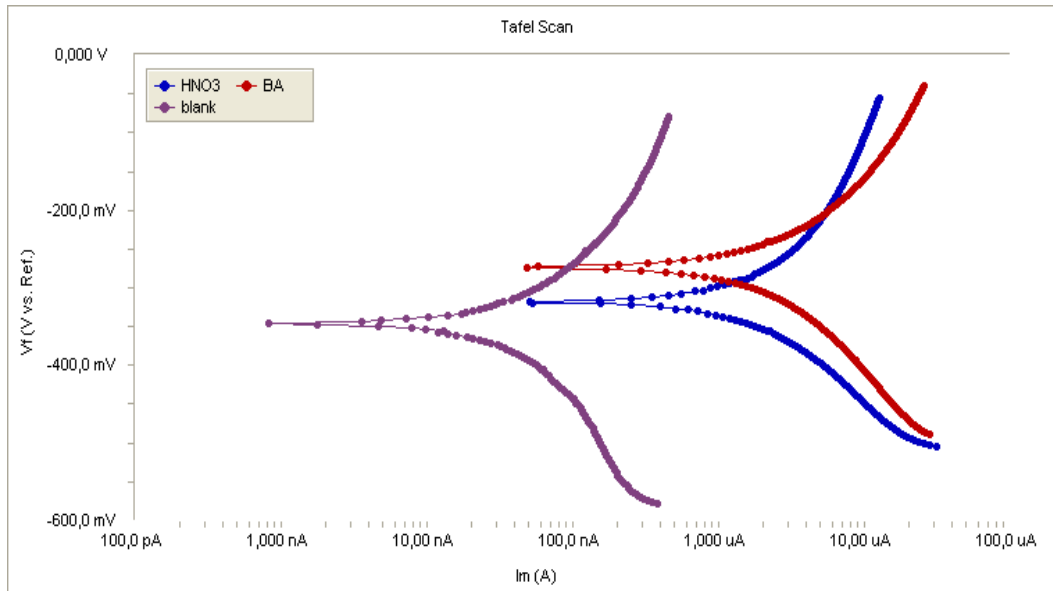
Özellikle Ringer çözeltisi çalışmaları sonucu yüzeyde HAP kaplamanın bozunmadığı görülmektedir. NaCl çözeltilerinde ise piklerde biraz değişiklik söz konusu olmasına rağmen HA piklerine benzer pikler olduğu gözlenmektedir.

4.4 Elektro Kimyasal Çalışmalar

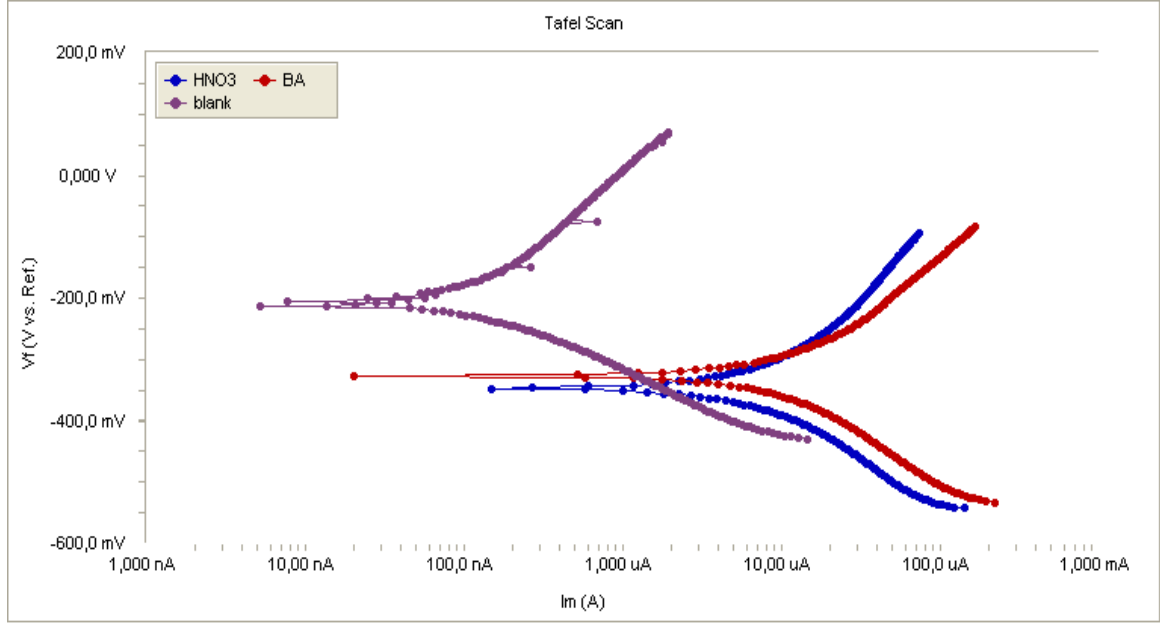
Kaplamasız ve anodik, BA ve HNO₃ ÖYİ HAP kaplı substratların (Ti alaşım, saf Ti ve 316L çelik) Ringer ve % 0,9 NaCl çözeltilerinde elde edilen Tafel eğrileri Şekil 4.21-4.25'te verilmiştir.



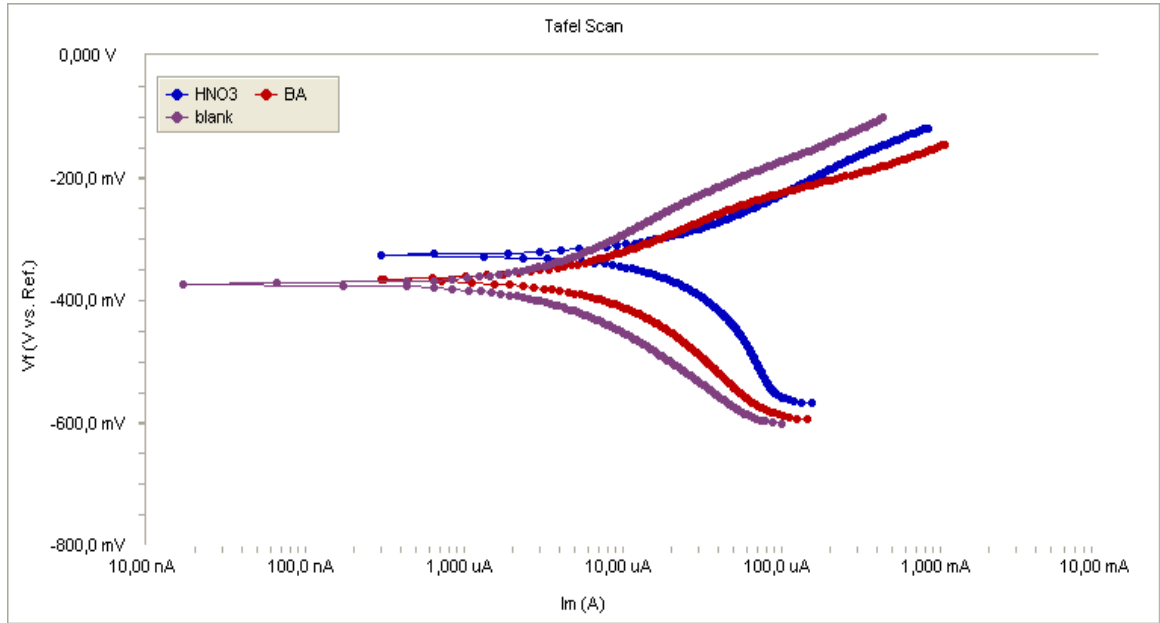
Şekil 4.21 Ti alaşımı için 35 gün 3xSBF biomimetik HAP kaplama sonrası Ringer çözeltisindeki Tafel eğrileri



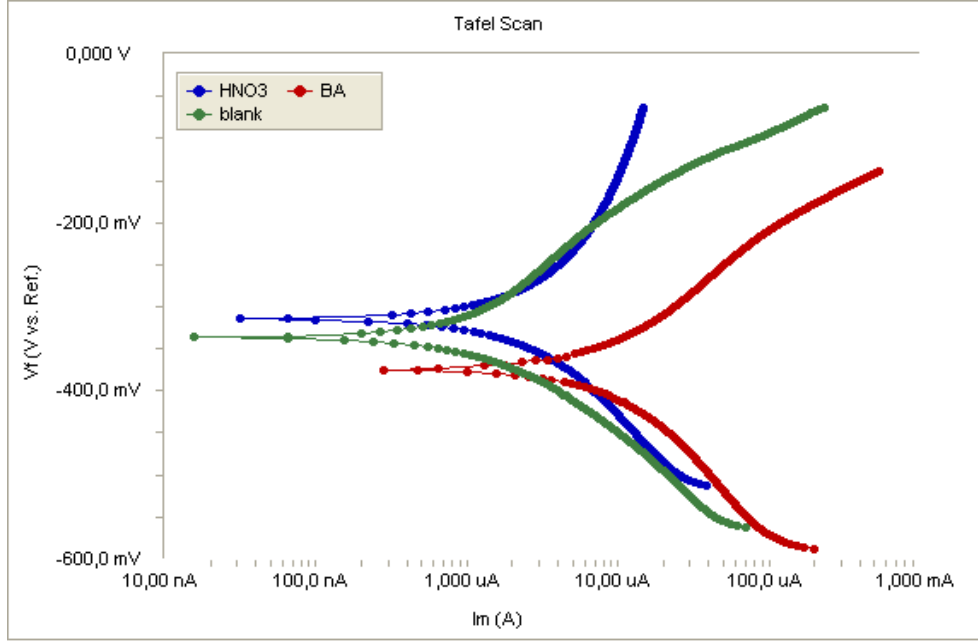
Şekil 4.22 Ti alaşımı için 35 gün 3xSBF biomimetik HAP kaplama sonrası % 0,9 NaCl çözeltisindeki Tafel eğrileri



Şekil 4.23 Saf Ti 35 gün 3xSBF biomimetik HAP kaplama sonrası Ringer çözeltisindeki Tafel eğrileri



Şekil 4.24 316 LSS 35 gün 3xSBF biomimetik HAP kaplama sonrası Ringer çözeltisindeki Tafel eğrileri



Şekil 4.25 316 L SS için 35 gün 3xSBF biomimetik HAP kaplama sonrası % 0,9 NaCl çözeltisindeki Tafel eğrileri

3xSBF ve 1,5xSBF’de 35, 21 ve 14 gün HAP kaplama sonrası Ti alaşım, saf Ti ve 316L çelik için Ringer ve % 0,9 NaCl çözeltilerinde elde edilen korozyon karakteristikleri Çizelgeler 4.3- 4.8’ de verilmiştir.

Çizelge 4.3 Biomimetik yöntemle 3xSBF ortamında AISI 316L östenitik paslanmaz çelik için Ringer ve % 0,9 NaCl çözeltilerindeki korozyon karakteristikleri

3xSBF	316LSS	Ön yüzey işlemi	$-E_{kor}$ (mV)	$\beta_a \times 10^3$ (V/decade)	$\beta_c \times 10^3$ (V/decade)	i_{kor} ($\mu A cm^{-2}$)	corr. rate (mpy)	R_p (k Ω)
Ringer çözeltisi	Kaplamasız	----	375	133	172	4,44	1,996	8,979
%0,9 NaCl çözeltisi	Kaplamasız	-----	322	188	116	1,27	0,57	29,75
35 Gün	Ringer Çözeltisi	HNO ₃	380	190,9	412,3	35,07	64,14	3,61
		Anodik	418,3	134,8	371,6	37,32	16,81	1,54
		BA	376,3	189,7	245,5	17,41	31,88	3,68
	%0,9 NaCl çözeltisi	HNO ₃	372	170,9	249,9	21,19	38,86	2,99
		Anodik	434,7	234,5	609,7	27,89	23,39	2,32
		BA	376,3	259,2	252,9	17,41	31,91	4,23
21 Gün	Ringer Çözeltisi	HNO ₃	362	288	322,8	53,29	23,98	3,48
		Anodik	320	386,1	496,4	60,34	27,15	2,53
		BA	279	364,6	476,9	53,89	24,25	3,67
	%0,9 NaCl çözeltisi	HNO ₃	393	413	565,9	83,03	47,7	1,76
		Anodik	343,3	235,35	322,65	57,77	26,02	1,35
		BA	364,3	221,85	398,467	66,2	29,89	2,06
14 Gün	Ringer Çözeltisi	HNO ₃	385,7	178,4	336,8	29,59	13,30	2,34
		Anodik	337,7	172,1	349,6	30,06	15,07	1,94
		BA	416	228,6	490	52,44	23,61	2,09
	%0,9 NaCl çözeltisi	HNO ₃	388	143,1	228,9	54,31	24,46	2,27
		Anodik	422,7	232,6	414,2	26,84	12,08	2,82
		BA	443	187,6	366,9	23,18	10,42	3,38

Çizelge 4.4. Biomimetik yöntemle 1,5xSBF ortamında AISI 316L östenitik paslanmaz çelik için Ringer ve %0,9 NaCl çözeltilerindeki korozyon karakteristikleri

1,5xSBF	316LSS	Ön yüzey İşlemi	-E _{kor} (mV)	$\beta_a \times 10^3$ (V/decade)	$\beta_c \times 10^3$ (V/decade)	i _{kor} (μAcm^{-2})	corr. rate (mpy)	R _p (k Ω)
Ringer Çözeltisi	Kaplamasız	----	375	133	172	4,44	1,996	8,979
%0,9 NaCl çözeltisi	Kaplamasız	-----	322	188	116	1,27	0,57	29,75
35 Gün	Ringer çözeltisi	HNO ₃	276,33	155,1	381,6	20,44	9,22	3,4
		Anodik	325	167,93	240,4	21,57	9,71	2,76
		BA	404	133,76	275,03	32,314	14,54	1,65
	%0,9 NaCl çözeltisi	HNO ₃	290,67	238,83	258,47	17,18	7,735	5,04
		Anodik	365,5	510,5	286,4	37,45	16,88	4,29
		BA	377,67	131,2	324,55	18,52	8,342	2,82
21 Gün	Ringer çözeltisi	HNO ₃	288,67	208,83	249,37	4,4586	5,14	5,67
		Anodik	323,33	188,27	255,7	13,367	6,02	9,78
		BA	343,67	114,3	169,4	9,399	4,23	6,96
	%0,9 NaCl çözeltisi	HNO ₃	286	298,6	229,43	13,12	5,819	6,61
		Anodik	384,67	143,5	275,4	27,46	18,18	2,61
		BA	324,3	126,9	235,07	13,06	5,88	5,62
14 Gün	Ringer çözeltisi	HNO ₃	350,67	240,6	303,2	30,96	51,73	1,79
		Anodik	314,67	148,4	175,15	13,29	4,02	5,58
		BA	383	250,7	414,03	40,26	20,8	2,75
	%0,9 NaCl çözeltisi	HNO ₃	249,33	126,25	144,03	13,12	5,908	2,35
		Anodik	316,67	213,47	396,03	34,21	24,24	2,65
		BA	368,33	134,7	459,93	47,77	28,19	2,75

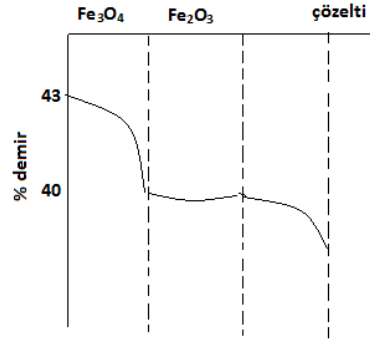
Çizelge 4.3'te 3xSBF ortamında Ringer çözeltisinde yapılan korozyon deneyleri sonucunda 14 günlük deneylerde korozyon hızları düşmüş, 21 günde artmış ve 35 gün bekleme sonrası azalmıştır. Aynı durum % 0,9 NaCl ortamında yapılan deneyler içinde geçerlidir. Biomimetik yöntemle HAP kaplamada 21 ve 35 gün bekleme sürelerinde substrat yüzeylerinde hidroksiapatit katmanı oluşmuştur. Biomimetik çalışmada yüzeyde oluşan kaplama içinde iyonların çözünürlüğü faz, kristallik, gözeneklilik ve malzemenin kalınlığını etkiler (Guo *et al.* 2003). Kalın kaplamalar, suyu tutmakta ve kaçışına izin vermemektedir. Bu da kaplama yüzeyinde çatlak oluşmasına neden olmaktadır (Escada *et al.* 2010).

Çizelge 4.4'te 1,5xSBF ortamında bekletilen substratlarda en düşük korozyon hızları Ringer ve % 0,9 NaCl çözeltilerinde BA ÖYİ substratlarda görülmektedir. Genel olarak 21 güne kadar korozyon hızı azalmakta, 21 gün sonra tekrar artmaktadır. SBF çok fazla klorür iyonları içermektedir. Bu Cl⁻ iyonları substrat yüzeyinde adsorplanarak yüzeye Ca ve P birikmesine engellemektedir. Buda substratın korozyonunu arttırmaktadır.

Ciobanu *et al.* (2008) yaptıkları çalışmada NaOH ön yüzey işlemini kullanmışlardır. Ti yüzeyinde sodyum titanat oluşturmuşlardır. SBF'de sodyum titanat Ti yüzeyinde Ti-OH grupları oluşturmak için Na⁺ iyonlarını çözeltide bulunan H₃O⁺ iyonları ile yer değiştirecek şekilde serbest bırakır. Bu Ti-OH grupları amorf kalsiyum titanat oluşturmak için SBF'de bulunan Ca²⁺ iyonları ile birleşir. Daha sonra bu kalsiyum titanat, amorf kalsiyum fosfat oluşturmak için çözeltide bulunan fosfat iyonları ile birleşir.

Çizelge 4.3 ve 4.4 incelendiğinde korozyon akımları kaplamasız örneklerle göre artmış ve polarizasyon direnci değerleri azalmıştır. 3xSBF ortamında AISI 316L östenitik paslanmaz çelik için i_{kor} değerleri Ti ve Ti6Al4V'dan oldukça yüksektir. Oksit film teorisine göre korozyon sonucu oluşan ürünler metal yüzeyini örterek, metali ortamdan ayırır. Böylece reaksiyon hızı yavaşlar. Pasivitenin adsorpsiyon teorisine göre metal yüzeyi kemisorpsiyonla O₂ veya pasifleştirici bir iyonla kaplanır. Bu şekilde oluşan tabaka yüzeye adsorbe olan su moleküllerini tutar. Bunun sonucunda da metalin hidratasyonu ile gelişen korozyon olayındaki anodik çözünme hızı yavaşlamış olur. Söz

konusu tabaka tek atomlu bir tabakadır. Nagayama ve Chen'e göre demir üzerinde oluşan film tabakası aşağıdaki gibidir. Aktif bölgede demir yüzeyinde Fe_3O_4 olduğu dış tabakada ise Fe_2O_3 olduğu Şekil 4.26'da gösterilmiştir (Şengil 1992).



Şekil 4.26 Aktif bölgede demir yüzeyinde Fe_3O_4 olduğu dış tabakada ise Fe_2O_3 oluşumunun şematik gösterimi.

Aktif bölgede



Pasif bölgede



Reaksiyonları gerçekleşmektedir. Klorür iyonları; demir, bakır ve paslanmaz çelik yüzeylerinde oluşan pasif film tabakasını bozar. Oksit film teorisine göre Cl^- oksit filminin gözeneklerinden nüfuz eder veya Cl^- oksit filmini kolloidal olarak disperse edebilir veya geçirgenliğini arttırabilir. Diğer taraftan adsorpsiyon teorisine göre Cl^- , çözülmüş O_2 veya OH^- 'a göre daha tercihli olarak metal yüzeyine adsorbe olur. Metal

yüzeyi ile temasta olan Cl^- iyonları metal iyonlarının hidratasyonunu artırır ve metal iyonlarının çözeltiye geçmesini hızlandırır. Böylece adsorbe olan oksijenin aksine Cl^- , metalin korozyonuna neden olmaktadır. Diğer bir ifadeyle adsorbe olan klorür iyonları, oksijen kaplı metalin anodik çözünmesinde üst gerilimi azaltır. Bu nedenle demir, krom ve paslanmaz çelik klorür iyonları içeren bir çözeltide anodik olarak pasive edilemez.

Sıvı metal döküm sırasında katılaştığı zaman, kristalleşerek atomlar belli bir düzene girerler. Bu düzenleme genellikle sıvı içinde birçok noktada birden başlar ve daha sonra bu kristal şebekeleri birleştirir. Ancak bu birleşme sırasında aralarındaki bağlanmalarda hatalar kendini gösterir. Böyle bir katılaşmanın sonucunda metal soğuduğu zaman örgü içinde kristal şebekelerinin birleşme hatlarında, uyumsuz bölgeler oluşacaktır. Bu bölgelere tane sınırları denir. Tane sınırları, çok yüksek enerjili alanlar olup, kimyasal olarak da çok aktiftirler. Bu nedenle, korozif ortamlarda, tane sınırları metalin diğer kısımlarından daha fazla korozyona uğrar. Metal asitle korozyona maruz bırakılırsa tane sınırları ortaya çıkar ve bu sınırlar optik mikroskop altında kolaylıkla görülebilir. İki veya daha çok metalin karışımlarından meydana gelen alaşımlar homojen veya heterojen karakterli olabilirler. Homojen alaşımlar katı çözeltilerdir. Yani alaşım elementleri birbiri içerisinde tam olarak çözünmüştür. Bu durumda alaşım tek fazlıdır. Düşük karbonlu çeliklerin bileşim ve yapıları tek düze değildir. Karbon, demirle demir karbür şeklinde birleşerek genellikle tünel şeklinde alaşımda ayrı bir faz oluşturur. Alaşımı oluşturan bileşenlerin çözünürlüğü sıcaklığa bağlıdır. Mesela demir karbür yüksek sıcaklıklarda demir içinde tam olarak çözünür. Bu nedenle çelik yüksek sıcaklıklarda ergitildiğinde nispeten homojen, katı bir çözelti karakteri kazanır. Bu arada aşırı doymuş çözeltilerden faz çöküşü gerçekleşebilir. Bileşenlerden biri veya daha fazlası katı çözeltiden ayrılarak çoğu kez tane sınırlarında çöker, paslanmaz çeliklerde tane sınırlarında Cr_{23}C_6 bileşeninin çöküşü buna bir örnektir.

Pratik bakımdan, birçok oyuklu korozyon olaylarına Cl^- iyonlarının sebep olduğu söylenebilir. Cl^- iyonunun neden olduğu oyuklu korozyonun mekanizması tam olarak açıklanamamıştır. Bu konuda getirilen en iyi açıklama serbest asit vermesi şeklinde olmuştur. Klorür, HCl 'ü meydana getirir.

18-8 paslanmaz çeliklerin çok dirençli olduğu bazı ortamlarda dahi taneler arası korozyon büyük problemler ortaya çıkarmaktadır. Bu elikler 510-787  C sıcaklık aralığında belli bir süre tutuldukları zaman tanelerarası korozyona karşı duyarlı hale gelirler. Tanelerarası korozyonun nedeni, tane sınırlarında Cr fakirleşmesidir. Paslanmaz elik üretebilmek için adi çeliğe %10 oranında krom katmak gerekebilir. Krom bu oranın altına düşerse paslanmaz çeliğin korozyona karşı direnci azalır. Paslanmaz çelikteki karbon miktarı % 0,02 veya daha yüksek oranlarda bulunuyorsa elik yukarıda sözü edilen duyarlı sıcaklık aralığında tutulduğu takdirde, tane sınırlarında $Cr_{23}C_6$ kilmesi olur. Böylece katı çözelti krom bakımından fakirleşmektedir. Bu fakirleşme bilhassa tane sınırlarına yakın, komşu alanlarda gerçekleşir. Krom karbürün çökeldiği tane sınırları korozyona dirençlidir. Krom karbür tanelerin etrafında film şeklinde büyür.

Çizelge 4.5 Biomimetik yöntemle 3xSBF ortamında Ti için Ringer ve %0,9 NaCl çözeltilerindeki korozyon karakteristikleri

3xSBF	Ti	Ön yüzey İşlemi	-E _{kor} (mV)	$\beta_a \times 10^3$ (V/decade)	$\beta_c \times 10^3$ (V/decade)	i _{kor} (μAcm^{-2})	Corr.rate (mpy)	R _p (k Ω)
Ringer Çözeltisi	Kaplamasız	----	231	80,4	29,73	0,015	0,005	257
%0,9 NaCl çözeltisi	Kaplamasız	-----	191	296	160	0,211	0,066	295,0
35 Gün	Ringer çözeltisi	HNO ₃	329,7	467,8	332,3	13,02	2,73	5,32
		Anodik	313	383,2	310	7,89	2,69	4,58
		BA	335,3	242,9	247,4	5,95	2,02	4,44
	%0,9 NaCl çözeltisi	HNO ₃	290	205,2	300,9	7,38	2,40	7,76
		Anodik	216,7	383,9	297,5	7,08	2,41	6,29
		BA	300	232,25	312,80	4,51	1,84	6,50
21 Gün	Ringer Çözeltisi	HNO ₃	247,3	339,9	248,9	6,89	2,34	5,09
		Anodik	234	230,75	296,8	6,49	3,72	4,89
		BA	235,5	368,9	255,7	2,79	5,68	8,38
	%0,9 NaCl çözeltisi	HNO ₃	206,7	365,9	178,4	7,9	1,33	6,73
		Anodik	213,3	319,2	195,8	18,13	7,14	2,19
		BA	228,67	107,7	241,3	9,34	3,172	1,95
14 Gün	Ringer Çözeltisi	HNO ₃	286,3	502,4	187,2	8,39	2,84	5,99
		Anodik	205,3	309,8	346,7	7,81	2,65	12,83
		BA	256	216,5	301,2	2,17	0,74	12,16
	%0,9 NaCl çözeltisi	HNO ₃	244	144,5	236,8	1,45	0,49	13,56
		Anodik	281,7	612,3	190,6	11,18	3,80	2,5
		BA	262,3	119,3	292,8	5,16	0,36	12,22

Çizelge 4.6. Biomimetik yöntemle 1,5xSBF ortamında Ti için Ringer ve %0,9 NaCl çözeltilerindeki korozyon karakteristikleri

1,5 xSBF	Ti	Ön yüzey İşlemi	-E _{kor} (mV)	$\beta_a \times 10^3$ (V/decade)	$\beta_c \times 10^3$ (V/decade)	i _{kor} (μAcm^{-2})	Corr.rate (mpy)	R _p (k Ω)
Ringer Çözeltisi	Kaplamasız	----	231	80,4	29,73	0,015	0,005	257
%0,9 NaCl çözeltisi	Kaplamasız	-----	191	296	160	0,211	0,066	295,0
35 Gün	Ringer çözeltisi	HNO ₃	259,3	419,9	330,3	5,17	3,26	7,42
		Anodik	241,67	150,2	164,4	1,79	0,61	9,11
		BA	209	320,2	206,95	7,08	2,41	6,78
	%0,9 NaCl çözeltisi	HNO ₃	235,3	427,9	268,5	4,08	3,65	9,92
		Anodik	247	293,9	225,1	6,89	2,342	5,94
		BA	238,3	233,5	347	5,26	5,76	8,38
21 Gün	Ringer çözeltisi	HNO ₃	193,67	320,57	282,27	2,57	3,45	6,52
		Anodik	206,67	466,1	431,47	4,54	3,156	6,62
		BA	198	437,13	407,7	5,07	1,72	10,82
	%0,9 NaCl çözeltisi	HNO ₃	230,67	310,6	311,53	7,11	2,41	7,47
		Anodik	227,33	526,87	533,23	8,15	2,77	10,35
		BA	246,33	308,85	333,35	7,71	2,62	5,75
14 Gün	Ringer çözeltisi	HNO ₃	314	463,7	408,8	9,61	3,26	6,9
		Anodik	261,7	341,2	385,3	1,35	0,34	8,38
		BA	208,33	307,43	330,07	6,991	4,84	4,88
	%0,9 NaCl çözeltisi	HNO ₃	372,7	208,3	174,6	0,98	2,23	5,67
		Anodik	213,7	235,4	387,5	2,47	2,47	4,25
		BA	214,5	409,9	468,5	12,5	4,25	3,7

Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6’ da, 3xSBF ortamında bekletilen substratlarda Ringer ve % 0,9 NaCl çözeltilerinde 21. güne kadar korozyon hızları azalmış, 35. günde tekrar artmıştır. Genelde 3xSBF ortamında klorür iyon derişimi 1,5xSBF’nin iki katı olduğu için, korozyon hızları daha yüksek bulunmuştur (BA ÖYİ örnekler hariç). Ti metaline NaOH ÖYİ yapıldığında, metalin yüzeyinde korozyon ürünü olarak sodyum titanat hidrojel tabakası oluşur. Substratlara uygulanan HNO₃ ÖYİ’de daha düzgün yüzey ve zımpara hataları bulunmaktadır. Asit ile dağlama (etching) Ti yüzeyinde oluşan doğal oksit yapısını uzaklaştırır (Sun and Wang 2009). Alkali çözeltilerde Ti üzerindeki TiO₂ yüzey pasif katmanı OH⁻ gruplarının korozyon saldırısıyla kısmen çözünür. Aşağıdaki reaksiyona göre negatif yüklü hidratlar oluşur. OH⁻ radikallerinin bölgesel korozyonu sonucu olarak gözenekli bir yapı oluşur (Türkan ve Güden 2010).



Çizelgeler 4.5- 4.6 incelendiğinde HAP kaplı elektrotların korozyon akım yoğunlukları kaplamasız Ti alaşım ve saf Ti’a göre oldukça yüksek olduğu gözlenmektedir. Ringer ve % 0,9 NaCl çözeltilerinde diğer ön yüzey işlemlerine göre BA ön yüzey işleminde korozyon akım yoğunlukları daha düşüktür. Biomimetik çalışmaların 14, 21 ve 35 günlük bekletme deneylerinde iyon derişimini sabit tutmak için SBF çözeltileri her iki günde bir yenilenmiştir (Ciobanu *et al.* 2008, Ciobanu *et al.* 2009, Lu *et al.* 2007).

Shi *et al.* (2001); NaOH ön yüzey işlemleri Ti yüzeyinde Ca⁺² ve HPO₄⁻² iyonları içeren süper doygun çözeltiler içinde biomimetik apatit oluşturmuşlardır. Deneysel sonuçlar apatit kaplamaların tercihli yönlendiğini ve bileşiminin iyon bileşimi ve çözeltinin derişimine bağlı olduğunu göstermiştir.

Korozyon deneyleri sonrası çelik yüzeyinde HAP kaplama kalmamıştır (Çizelge 4.3- 4.4). Bu nedenle 316 L paslanmaz çelik için SEM-EDX analizleri yapılamamıştır. Sol-gel yönteminde de 316L paslanmaz çeliğin korozyona karşı dirençli olmadığı gözlenmiştir (Büyüksağış 2009 a,b). Biomimetik yöntemde de aynı durum söz konusu olmuştur.

Çizelge 4.7. Biomimetik yöntemle 3xSBF ortamında HAP kaplı Ti alaşımı için Ringer ve %0,9 NaCl çözeltilerindeki korozyon karakteristikleri

3xSBF	Ti Alaşım	Ön yüzey İşlemi	-E _{kor} (mV)	$\beta_a \times 10^3$ (V/decade)	$\beta_c \times 10^3$ (V/decade)	i _{kor} (μAcm^{-2})	Corr.rate (mpy)	R _p (k Ω)
Ringer Çözeltisi	Kaplamasız	----	276	364	600	0,097	0,033	299
%0,9 NaCl çözeltisi	Kaplamasız	-----	351	410	5,75x10 ³	0,172	0,060	359
35 Gün	Ringer Çözeltisi	HNO ₃	307,3	283,3	194,8	1,73	0,60	13,44
		Anodik	258,7	289,9	253,3	2,42	0,84	12,43
		BA	309,3	450,2	267,1	3,48	1,22	11,74
	%0,9 NaCl çözeltisi	HNO ₃	316	428,5	252,9	2,22	0,81	14,2
		Anodik	251,3	415,9	319,2	5,87	2,14	5,59
		BA	293	295,1	244,5	1,65	0,58	16,55
21 Gün	Ringer Çözeltisi	HNO ₃	306,7	254,1	275,5	7,21	2,52	7,09
		Anodik	221,67	427,37	273,65	11,82	4,13	8,24
		BA	192	443,1	462	14,59	14,32	5,30
	%0,9 NaCl çözeltisi	HNO ₃	210,7	343,7	483,7	28,5	4,95	4,41
		Anodik	241,7	385,7	319,5	6,84	4,8	6,18
		BA	243,3	495,8	379,2	11,23	3,88	5,69
14 Gün	Ringer Çözeltisi	HNO ₃	259,3	263,0	264,5	4,06	1,42	10,40
		Anodik	243,7	410,3	272,9	6,34	2,21	5,91
		BA	279,3	710,8	205,5	9,14	3,1843	4,03
	%0,9 NaCl çözeltisi	HNO ₃	254	921,6	292,1	6,71	2,34	9,82
		Anodik	338,7	881,8	299,7	6,08	2,12	11,84
		BA	220,5	638,1	777	3,33	1,17	33,79

Çizelge 4.8. Biomimetik yöntemle 1,5xSBF ortamında Ti alaşımı için Ringer ve %0,9 NaCl çözeltilerindeki korozyon karakteristikleri

1,5xSBF	Ti Alaşım	Ön yüzey İşlemi	-E _{kor} (mV)	$\beta_a \times 10^3$ (V/decade)	$\beta_c \times 10^3$ (V/decade)	i _{kor} (μAcm^{-2})	Corr.rate (mpy)	R _p (k Ω)
Ringer Çözeltisi	Kaplamasız	----	276	364	600	0,097	0,033	299
%0,9 NaCl çözeltisi	Kaplamasız	-----	351	410	5,75x10 ³	0,172	0,060	359
35 Gün	Ringer Çözeltisi	HNO ₃	302,7	400,2	397,8	6,407	2,235	8,59
		Anodik	304,7	222,7	222,7	1,492	3,362	12,97
		BA	251,3	258,2	343,3	2,624	0,915	18,92
	%0,9 NaCl çözeltisi	HNO ₃	242,7	435,7	493,3	4,437	1,548	18,05
		Anodik	255,7	307,1	315,4	2,452	0,855	13,92
		BA	297	341,6	272,75	4,274	1,488	7,84
21 Gün	Ringer Çözeltisi	HNO ₃	184	612,26	243,05	3,45	1,21	16,27
		Anodik	250	159,77	254,13	2,63	0,92	8,21
		BA	220,33	359,15	435,83	6,19	2,16	11,65
	%0,9 NaCl çözeltisi	HNO ₃	333,5	563,8	432,45	8,61	5,93	5,97
		Anodik	299,33	522	660,25	7,37	3,58	13,46
		BA	211,67	222,267	289,6	1,28	0,45	14,03
14 Gün	Ringer Çözeltisi	HNO ₃	353	155,4	153,35	1,41	0,49	17,86
		Anodik	199,33	177,77	183,47	1,63	0,42	11,73
		BA	220	234,5	196,2	1,08	0,38	39,73
	%0,9 NaCl çözeltisi	HNO ₃	269,3	192,6	284,43	0,9305	0,32	20,32
		Anodik	294,67	299,1	147,3	1,719	3,19	8,95
		BA	263,33	495,95	321,5	4,565	1,07	15,34

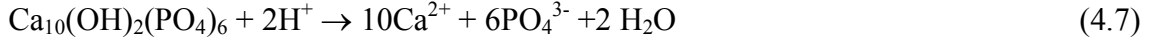
Forsgren et al. (2007); Ti plakalara, rutil TiO₂ yüzeyleri elde etmek için 800 °C' de ısıtım işlemi uygulanmıştır. Bu örnekler yüzeyde HA çöktürmek için 7 gün fosfat tamponlu tuzlu çözeltiye daldırılmıştır. Rutil (TiO₂) yüzeyler yüksek bioaktif özellik göstermiştir. 7 gün daldırmadan sonra HAP tabakaları birkaç mikrometre kalınlıkta bulunmuştur. Lu et al. (2007); HNO₃ ön yüzey işlemli Ti yüzeyleri üzerinde SBF çözeltisi içinde biomimetik Ca-P kaplamalar üretmiştir. En iyi Ca-P kaplamaları elde etmek için Ti örnekler 60 °C'de 10 saat nitrik asit ön yüzey işleminde tutulmuştur. Bracci et al.(2009); çalışmalarında birkaç saat içinde metalik implantlar üzerine nanokristal apatit oluşturan bir kalsiyum fosfat (CaP) kalsine çözeltisi geliştirilmiştir. CaP çözeltisine implantların biyolojik performansını geliştirmek için Sr⁺², Mg⁺², Mn⁺² eklenerek çözelti modifiye edilmiştir. Sr⁺², Mg⁺², apatit oluşumunu azaltmıştır. Mn⁺² varlığı apatit oluşumunu desteklemiştir.

Çizelge 4.7 ve 4.8 incelendiğinde HAP kaplı biomimetik örneklerde korozyon akımı kaplamasız yüzeye göre oldukça yüksektir. Ti için söylenenler burada da geçerlidir. BA ön yüzey işlemi korozyon akım yoğunluğu HNO₃ ön yüzey işleminden daha küçük çıkmıştır. Ti6Al4V ve saf Ti yüzeyleri daha iyi osteointegrasyon göstermek için iç bariyer ve dış gözenekli tabakadan oluşan iki tabakalı pasif film yapısı göstermektedir. Bu iki tabakalı pasif film kemik hücrelerinin vücut ortamında pasif filmin gözeneklerine göç etmesini sağlar. İmplant ile kemik arasında yapışmayı kuvvetlendirir ve bu aşamada kompakt iç bariyer tabakada implant malzemeyi korozyondan korumak için yardım eder (Karthega *et al.* 2007). HAP kaplama içinde gözenekler olduğu zaman metalik iletken ile elektrolit arasında iletken bir yol oluşur. HAP kaplama substrat ile çözeltinin etkileşimini önlemek için yarı iletken bir bariyer olarak davranır. Korozyon; su ve klorür iyonunun kaplama içine girmesi, iyonların kaplamadan geçmesi ile olur. HAP ve Ti6Al4V'un ara yüzeyinde elektrokimyasal reaksiyonlar devam eder.

Zhang *et al.* 2002; gözenekler içinde HA kaplamanın korozyon mekanizması iki adımdan oluşur ilk olarak korozyonun olduğu ara yüzey alanında H⁺ iyonları üretilir.



Bunu yüksek H^+ iyonu derişiminde HAP'nın çözünmesi takip eder.



Arayüzeyin bölgesel pH'ı çok düşüktür. Çünkü H^+ ara yüzeyin dışına gidemez ve HAP'nın çözünmesi katalitik olarak artar. Korozyon başladığında arayüzeydeki HAP'nın tamamı çözünene kadar bitmez. Çeşitli HAP kaplamaların korozyon direnci arasındaki fark farklı gözenek derecelerine sahip olmaları nedeni ile olmaktadır (Kwok *et al.* 2009). Ti alaşım ile kıyaslandığında kaplamasız yüzeyde korozyon akım yoğunluğu saf Ti'da düşük iken HNO_3 ve BA ön yüzey işlemlili saf Ti'ların korozyon akım yoğunlukları daha yüksek çıkmıştır.

Çizelge 4.7 ve 4.8 incelendiğinde HAP kaplama sonrası Ti alaşımının korozyonunun arttığı gözlenmektedir. Buda biomimetik HAP kaplamanın korozyonu önleyemediğini göstermektedir. Polarizasyon direnci değerlerine bakıldığında HAP kaplı örneklerin polarizasyon dirençlerinin oldukça küçük değerler olduğu anlaşılmaktadır. Biomimetik yöntemde korozyon akım yoğunlukları (i_{kor}) mikroamper(μA) 'dır. Sol gel yönteminde ise nanoamper(nA) olduğu görülmektedir. Sol gel yöntemi korozyonu önlemede biomimetik yöntemle göre daha etkili olmuştur (Büyüksağış 2009 a,b). Ringer çözeltisinde üç farklı ön yüzey işleminde en az korozyon akım yoğunluğu HNO_3 <anodik<BA şeklinde olmuştur. %0,9 NaCl çözeltisinde ise BA ön yüzey işleminde korozyon akım yoğunluğu daha küçüktür. TiO_2 yüzeyi üzerinde adsorplanan OH^- grupları çekirdeklenme prosesi için çok önemli bir rol oynar Çünkü Ca^{2+} 'nin adsorpsiyonu apatit çekirdeklenmesinin başlamasına destek olur. TiO_2 /çözelti arayüzeyi pozitif polarizlenmiş titanyum ve negatif polarizlenmiş oksijen siteleri ile dipolar bir yapıya sahiptir. SBF'de OH^- , TiO_2 yüzeyi üzerine adsorplanabilir ve katı-sıvı ara yüzeyinde Ti-OH oluşturabilir. Etrafındaki çözeltinin pH'ına bağlı olarak Ti-OH grupları ara yüzeyde pH değişiminin sonucu olarak asidik veya bazik olabilir. pH'ı 7,4 olan fizyolojik ortamda yüzey deprotonlanmış asidik hidroksitler varlığı nedeniyle hafif negatif yüklenmiştir. Birçok çalışma rapor etmiştir ki in vitro biyoaktif titanya kimyasal adsorplanmış OH^- grubu ve negatif yüklü anatas (TiO_2) bağlanabilir. Anatas TiO_2 yüzeyi fiziksel ortamda negatif yüklü olarak davranır. SBF çözeltisinde pozitif yüklü

Ca^{2+} iyonları birleşerek yüzeyi pozitifleştirir ve bu yapı daha sonra negatif yüklü fosfat iyonları ile birleşerek amorf kalsiyum fosfatı oluşturur. Bu kalsiyum fosfat aynı zamanda apatite dönüşür. Çünkü apatit vücut ortamında kararlı fazdadır (Kunze vd 2008, Lin ve Yen 2006). Biomimetik yöntemde korozyonun olması şu şekilde açıklanabilir. 3xSBF çözeltisi içinde Cl^- iyon miktarı 443,4 mM' dır. Bu oldukça yüksek bir değerdir. Cl^- iyonu koroziv bir iyon olduğu için korozyonun artmasında önemli olmuştur. Deney elektrotları 35 gün 3xSBF'de beklemiştir. Sol gel yönteminde ise deney elektrotlarına ön yüzey işlemi uygulandıktan sonra hemen HAP kaplama yapılmakta ve yüzey sinterlenmektedir. HAP solüsyonunda Cl^- iyonları bulunmadığı için yüzey korozyona uğramamıştır (Çiftçi 2009).

BA ön yüzey işleminin yüzeyde apatit oluşmasına katkısı aşağıdaki gibi sıralanabilir. Ti metalinin NaOH ile ÖYİ biyolojik ortamda apatit oluşturur. Metal Na^+ iyonlarını yüzeyden bırakır. Bu iyon değişim prosesinden geçerek sıvının etrafında sodyum titanat oluşturur. BA ön yüzey işleminden gelen hidroksit iyonları ile yüzeyde Ti-OH grupları oluşur. Ti-OH grupları apatit çekirdeklenmesine neden olur, akışkanın pH'ın artmasıyla apatit oluşumunu desteklemek için sodyum iyonlarını serbest bırakır (Faure *et al.* 2009).

Karanjai *et al.* (2008) yaptıkları çalışmada Ti-Ca-P kompozitler üzerinde Ti_2O_3 fazı ısı ile işlemle oluşturulmuştur. Kompozitte bulunan Ti_2O_3 fazı apatit çekirdeklenmesini arttırma yeteneğine sahiptir. Ek olarak biyoaktif fazları kompozit içinde mevcuttur. Kompozit SBF'ye daldırıldığında Ti_2O_3 ve SBF arasında aşağıdaki reaksiyon gerçekleşir.



Oluşan Ti-OH fonksiyonel grupları, apatit çekirdeklenmesi için daha düşük serbest enerjisi nedeniyle apatit oluşumu için tercih edilen spesifik siteler sağlarlar. SBF'nin sulu çözeltisinde Na^+ , HPO_4^{2-} , HCO_3^- , Ca^{2+} , Cl^- iyonları pH 7,4 'e ayarlandığında, iyonik kuvvet çözeltinin pH'ının artmasına neden olur.

Fan *et al.* (2009) yaptıkları çalışmada HA60/316LSS biokompozitler SBF'ye daldırılmıştır. SBF içinde Ca^{2+} iyonları kompozit yüzeyinin çözülmesiyle alınmıştır. Sonra OH^- birikir, pH'ın artmasının bir sonucu olarak Ca^{2+} ve H^+ iyonlarının yer değiştirmiştir. Yüzeyde OH^- birikimi apatit oluşumu için gereklidir. Kemik benzeri apatit oluşumunun mekanizmasına göre, başlangıçta SBF'ye daldırmada, biokompozit yüzeyler üzerinde Ca^{2+} ve P^{3-} iyonları çözünerek SBF'ye geçer. Ca^{2+} ve P^{3-} iyonlarının süper doygunluğu çok düşüktür. Bu nedenle apatit katmanı bölgesel iyon derişimin yüksek olduğu yerlerde birkaç kristal çekirdeği oluşur. Kristal çekirdek kendi etrafındaki çevreden iyonları adsorplar ve onların büyümesini geliştirir. Çünkü biokompozit yüzeyler üzerinde adsorpsiyon birbiriyle yarışır. Bu da apatit oluşumunun tercihli yönlenmesine neden olur.

5. SONUÇLAR

1-Biomimetik yöntemde, 35, 21,14 gün 3xSBF ortamında bekletilen 316L SS, Ti6Al4V ve saf Ti üzerinde biomimetik yöntemle HAP kaplama oluşturulmuştur.

2- HNO_3 ön yüzey işlemi ve özellikle BA ön yüzey işlemi kaplamanın yüzeye tutunmasında etkili olmuştur.

3- Biomimetik HAP kaplama korozyon deneyleri sonrası çekilen FTIR spektrumu ticari HA tozunun FTIR spektrumu ile hemen hemen aynı olduğu söylenebilir. Bu da yüzeyde HAP oluşumunu desteklemektedir.

4- Biomimetik yöntemde, HAP oluşumu BA ön işlem sonrası yüzeyde bulunan Na^+ iyonları SBF'deki H_3O^+ ile yer değiştirerek vücut akışkanı içine Na^+ iyonları bırakılır. Negatif yüklenmiş yüzey pozitif Ca^{2+} iyonları ile SBF içinde kalsiyum titanatlar oluşturur. Ca^{2+} birikiminin sonucu olarak yüzey tekrar pozitif yüklenir ve negatif yüklü posfat iyonları ile amorf kalsiyum fosfatlar oluşturması şeklinde olmuştur.

5- Biomimetik HAP kaplama sonrası SEM görüntülerinden de belli olduğu gibi kaplamada açık porlar, porlar arası bağlantılar görülmektedir. HAP'ın yapısının morfolojik olarak çok pürüzlü ve porlu olması kemik üreten hücrelerin tercihli olarak buraları kullanması açısından oldukça önemlidir.

6- Biomimetik HAP kaplamada ön yüzey işlemleri metallerin yüzeyini aşındırarak HAP kaplamaların yüzeye daha iyi tutunmasını sağlamıştır.

7- Biomimetik HAP kaplama sonrası HAP kaplı örneklerin yüzeylerinin EDX analizlerinde yüzeyde Ca, O ve P olduğu gözlenmiştir.

8- Biomimetik yöntemde HAP kaplamalar daha yoğun kalsiyum fosfat çözeltilerinde daha kısa süre bekletilerek yapılması korozyonu önleme ve zaman açısından daha etkili olabilir. Biomimetik kaplamalar inert atmosferde yapılabilir.

9- Sinterleme vakum ortamında gerçekleştirilirse HAP kaplamalar daha iyi olacaktır. Yüksek sıcaklık korozyonuna engel olunabilecektir.

6. KAYNAKLAR

- Aksüt, A.A., 1982, ‘‘İnhibitörler ve bunların korozyonu önleme mekanizması’’, Standart Ekonomik ve Teknik Dergi, Vol. 249 pp.18.
- Aksüt, A.A. 1989, Elektrokimyasal Test yöntemleri, SEGEM Yayınları, 66s., Ankara.
- Altındış, M. 2006, ‘‘Ca-P coating of porous sintered Ti6Al4V powder compacts using biomimetic and sol-gel methods’’ yüksek lisans tezi, İzmir.
- ASTM, F-67-89, p. 39, 1992. Chemical composition of Ti and its alloys
- ASTM, F-136-84, p. 55, 1992. Chemical composition of Ti and its alloys
- Balamurugan, A., Balossier, G., Kannan, S., Michel, J., Faure, J., Rajeswari, S., 2007, ‘‘Electrochemical and structural characterisation of zirconia reinforced hydroxyapatite bioceramic sol-gel coatings on surgical grade 316L SS for biomedical applications’’, Ceramics International, Vol. 33, pp. 605–614.
- Bajpai, P. K., Fuchs, C. M., and Mc. Cullum, D. E., 1988, ‘‘Development of Tricalcium Phosphate Ceramic Cements. In: Quantitative Characterization and Performance of Porous Implants for Hard Tissue Applications,’’ STMSTP 953, J. E. Lemons, Ed. pp. 377–388. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA.
- Bajpai, P. K., 1990. Ceramic Amino Acid Composites for Repairing Traumatized Hard Tissues. In: Handbook of Bioactive Ceramics, vol. II: Calcium Phosphate and Hydroxylapatite Ceramics. T Yamamuro, LL Hench, and J Wilson-Hench, Eds. pp. 255–270. CRC Press, Baton Raton, FL.

Barriere, F., Layrolle, P., Van Blitterswijk, C.A., De Groot, K., 1999, "Biomimetic Calcium Phosphate Coatings on Ti6Al4V: A Crystal Growth Study of Octacalcium Phosphate and Inhibition by Mg^{2+} and HCO_3^{2-} ", Bone, Vol. 25 (2), pp.107–111

Bayramoğlu, G. 2000, "Aluminyum ve Alüminyum Alaşımlarının Çeşitli Ortamlardaki Korozyonuna Fenolik Maddelerin Etkisi", Doktora Tezi, Ankara.

Bharati, S., Sinha, M K, Basu, D, 2005, "Hydroxyapatite coating by biomimetic method on titanium alloy using concentrated SBF", Bull. Mater. Sci., Vol. 28 (6), pp. 617–621

Bigi, A., Boanini, E., Bracci, Facchini, A., Panzavolta, S., Segatti, F., Sturb, L., 2005, "Nanocrystalline hydroxyapatite coatings on titanium:a new fast biomimetic method" Biomaterials, Vol. 26, pp. 4085–4089.

References and further reading may be available for this article. To view references and further reading you must [purchase](#) this article.

Bigi A., Boanini E., Capuccini C., Gazzano M., 2007, "Strontium-substituted hydroxyapatite nanocrystals" Inorganica Chimica Acta, Vol. 360, pp. 1009-1016.

Billotte, W. G., 2000, "Ceramic Biomaterials. The Biomedical Engineering Handbook", Edition.Ed.Joseph D.Bronzino Boca Raton:CRC Press LLC.

Black. J., 1988, "Ortopedic biometarials in research and practice.", New York:Churchill Livingston.

Black, J., Hastings, G. W., 1998, "Handbook of biomaterials properties.", London Chapman and Hall.

Blackwood D.J. and Seah K.W.H., 2009, Electrochemical cathodic deposition of hydroxyapatite: Improvements in adhesion and crystallinity, Materials Science and Engineering, C Vol. 29, pp. 1233-1238.

Bracci, B., Torricelli, P., Panzavolta, S., Boanini, E., Giardino, R., Bigi, A., 2009, "Effect of Mg^{2+} , Sr^{2+} , and Mn^{2+} on the chemico-physical and in vitro biological properties of calcium phosphate biomimetic coatings", Journal of Inorganic Biochemistry, Vol 103, pp. 1666–1674.

Bülbül Ş., 2009, "Yüksek alaşımlı çeliklerin %10 H_2SO_4 ve %10 HCl çözeltileri içerisindeki korozyon davranışlarının incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Karabük Üniversitesi ,Fen Bilimleri Enstitüsü, Karabük.

Büyüksağış, A., 2003. "Alümiyum-Bakır Alaşımlarının Korozyonuna İkili ve Üçlü Bağ İçeren Alkollerin Etkisi", Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Büyüksağış, A., 2009 "Electrochemical Polymerization of Aniline on Aluminum Electrode from an Oxalic Acid and H_2SO_4 Solutions", Protection of Metals and Physical Chemistry of Sur, Vol. 45(5), pp. 621–627.

Büyüksağış, A., 2009 "The Effect of 3-Methyl 1-Pentyn 3-ol on the Corrosion of Al-Si-Cu Alloys in Acid Solutions by Using SEM, EDX and AAS", Protection of Metals and Physical Chemistry of Sur, Vol. 45(3), pp. 342-352, 2009

Büyüksağış, A., 2010 "The Effect of alcohol on the corrosion of Al alloys in 1 N H_2SO_4 solution", Protection of Metals and Physical Chemistry of Sur, Vol. 46(1), pp. 134-138.

- Büyüksağış, A., 2010 “Corrosion Behaviour of Boro-Tempered Ductile Iron”, Protection of Metals and Physical Chemistry of Sur, Vol. 46(3), pp.346-351.
- Capello, W. N., D'Antonio, J. A., Finberg, J. R., Manley, M.T., 1997. “HA-coated total hip femoral components in patients less than fifty years old.” Jour. of Bone Joint Surg., Vol. 79A, pp. 1023-1029.
- Cheng, X. L., Filiagg, M., Roscoe, S. G., 2005, “Electrochemically assisted co-precipitation of protein with calcium phosphate coatings on titanium alloy” Biomaterials, Vol. 25, pp. 5395-5403.
- Ciobanu G., Carja G., Ciobanu O.,2008, “Structural characterization of hydroxyapatite layer coatings on titanium supports” Surface & Coatings Technology Vol. 202, pp. 2467–2470
- Ciobanu, G., Carja, G., Ciobanu, O., Sandu, I., Sandu, A., 2009, “SEM and EDX studies of bioactive hydroxyapatite coatings on titanium implants”, Micron, Vol. 40, pp. 143–146.
- Çolak, E., 2010, “İyon Nitrürlenmiş AISI 5140 Çeliğinin Korozyon Davranışının İncelenmesi ”, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi ,Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Çiftçi, N., 2009, “Sol-Gel Yöntemi ile 316 L SS ve Ti İmplant Malzemelerin Üzerine Hidroksiapatit(Hap) Kaplamaların Üretilmesi ve Korozyon Davranışlarının Elektrokimyasal Yöntemle İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi ,Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar.
- Ding, S.J.,Huang, T.H., Kao, C.T., 2003, “Immersion behavior of plasma-sprayed modified hydroxyapatite coatings after heat treatment”, Surface and Coatings Technology, Vol. 165, pp. 248–257

- Eliaz, N., Shmueli, S., Shur, I., Benayahu, D., Aronov, D., Rosenman, G., 2009, “The effect of surface treatment on the surface texture and contact angle of electrochemically deposited hydroxyapatite coating and on its interaction with bone-forming cells”, *Acta Biomaterialia*, Vol. 5, pp. 3178–3191.
- Erbil, M., 1984, “Korozyon I”, Segem Yayınları 270 s., Ankara.
- Erbil, M., 1987 “Alternatif akım (A.C.) impedansı yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesi” *Doğa*, Vol. 11(3), pp. 100-111.
- Eren, H., 2005, “Ferritik paslanmaz çeliğin korozyon davranışına karbür yapıcı alaşım elementlerinin etkilerinin incelenmesi”, *Doktora Tezi*, Fırat Üni., Fen Bil.Ens., Elazığ.
- Erol, S., 2008 " Afyonkarahisar jeotermal ısıtma sisteminde oluşan kabuklaşma ve korozyon problemlerinin tespiti ve çözüm örnekleri " *Yüksek Lisans Tezi*, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.
- Escada A.L.A., Rodrigues Jr D., Machado J.P.B., Alves Claro A.P.R., 2010 “Surface characterization of Ti-7.5Mo alloy modified by biomimetic method” *Surface & Coatings Technology*. Vol. 205, pp. 383–387.
- Fan X., Chen J., Zou J., Wan Q., Zhou Z., Ruan J., 2009, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, Vol. 19, pp. 347.
- Faure, J., Balamurugan, A., Benhayoune, H., Torres, P., Balossier, G., Ferreira, J.M.F., 2009, “Morphological and chemical characterisation of biomimetic bone like apatite formation on alkali treated Ti6Al4V titanium alloy”, *Materials Science and Engineering C*, Vol. 29, pp. 1252–1257.

- Forsgren, J., Svahn, F., Jarmar, T., Engqvist, H., 2007, "Formation and adhesion of biomimetic hydroxyapatite deposited on titanium substrates", *Acta Biomaterialia*, Vol. 3, pp. 980-984
- Geesink, R., Hoefnagels, N., 1997. Eight years' results of HA coated primary total hip replacement. *Acta. Orthop. Belg.* Vol. 63, pp. 72-75.
- Gordina, D. M., Glorianta, T., Gh. Nemtoib, R., Chelariuc, N., Aeleneid, A., Guilloua, D., 2005, *Ansela, Materials Letters*, Vol. 59, pp. 2936 – 2941
- Gu, Y.W., Khor, K.A., Cheang, P., 2003. "In vitro studies of plasma-sprayed hydroxyapatite/Ti-6Al-4V, composite coatings in simulated body fluid (SBF)", *Biomaterials*, Vol. 24, pp. 1603–1611.
- Gümüşderelioğlu, M., 2002, "Biyomalzemeler Bilim ve Teknik Dergisi", TÜBİTAK, Temmuz Özel Sayısı.
- Gürlek, Z.K., 2009, "Asidik ve bazik akımsız nikel kaplamaların korozyon davranışlarının incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi ,Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Hamadouche, M., Sedel, L., 2000. Ceramics in orthopaedics, *Reviwe article. The jour. of bone & joint surgery (Br)*, Vol. 82-B, pp 1095-1096.
- Hayek, E., and Newesly, H., 1963. Pentacalciummonohydroxyorthoph., *Inorg. Synth.*, Vol.7, pp. 63.
- Helse, J. A., Breme, H. J.,1998, "Metals as biomaterials.", Chishester:Wiley
- Heitz F., Gavach C., 1983," Ca^{2+} gramicidin a interactions and blocking effects on the ionic channel, *Biophys Chem*", Vol. 18, pp. 153-63.

- Jalota, S., Bhaduri, S. B. and Tas, C., 2007, "Osteoblast proliferation on neat and apatite-like calcium phosphate-coated titanium foam scaffolds" *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 27(3), pp. 432-440
- Jonasova L., Ullera F.A.M, Helebrant A., Strnad J., Greil P., 2004, Biomimetic apatite formation on chemically treated titanium, *Biomaterials* Vol. 25, pp. 1187–1194.
- Kannan, S., Balamurugan, A., Rajeswari, S., 2004, "H₂SO₄ as a passivating medium on the localised corrosion resistance of surgical 316L SS metallic implant and its effect on hydroxyapatite coatings", *Electrochimica Acta*, Vol. 49, pp. 2395-2403
- Kannan S., Balamurugan A., Rajaeswari S. Electrochemical characterization of hydroxyapatite coatings on HNO₃ passivated 316L SS for implant application, *Electrochimica Acta*, 50, 2065-2072, (2005).
- Karanjai , M., Sundaresan , R., Mohan, T.R.R., Kashyap, B.P., 2008, *Materials Science and Engineering C*, Vol. 28, pp. 1401.

References and further reading may be available for this article. To view references and further reading you must [purchase](#) this article.

- Karthega M., Raman V., Rajendran N., 2007, "Influence of potential on the electrochemical behaviour of β titanium alloys in Hank's solution" *Brief communication*, Vol. 3, pp. 1019-1023.
- Kayalı Y., 2011, "Borlanmış AISI 316L Paslanmaz Çeliğin korozyon ve aşınma davranışlarının incelenmesi" metal eğitim anabilim dalı doktora tezi Afyonkarahisar.

Kokubo, T. 1991, "Bioactive glass ceramics: properties and applications" *Biomaterials*, Vol. 12, pp. 155-163

Kokubo T., Kim H., Himeno T., Nakamura T., 2005, "Process and kinetics of bonelike apatite formation on sintered hydroxyapatite in a simulated body fluid" *Biomaterials*, Vol. 26, pp 4366-4373.

References and further reading may be available for this article. To view references and further reading you must [purchase](#) this article.

Kokubo, T., Matsushita, T., Takadama, H., Kizuki, T., 2009, "Development of bioactive materials based on surface chemistry", *Journal of European Ceramic Society*, Vol.29, pp.1267-1274.

Kokubo, T., Takadama, H., 2006, "How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity." *Biomaterials*, Vol. 27(15), pp. 2907–15.

Kokubo T., H.-M. Kim, F. Miyaji, H. Takadama, T. Miyazaki, 1999, "Ceramic-metal and ceramic-polymer composites prepared by a biomimetic process" *Department of Material Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshida, Sakyo-ku, Kyoto 606-01, Japan Part A*. Vol. 30, pp. 405–409.

Krupa, D., Baszkiewicz, J., Sobczak, J.W., Bilinski, A., Barcz, A. 2003, "Modifying the properties of titanium surface with the aim of improving its bioactivity and corrosion resistance" , *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 144, pp. 158-163.

Kunze J., Müller L., Macak J.M., Greil P., Schmuki P., Müller F.A, 2008, "Time-dependent growth of biomimetic apatite on anodic TiO₂ nanotubes" *Department*

of Materials Science, Institute for Glass and Ceramics – Biomaterials, University of Erlangen-Nuremberg, Henkestrasse 91, D-91054 Erlangen, Germany.

Kurgan, N., 2005, "T/M Paslanmaz Çelik İmplantların Üretimi Ve Teknolojik Özellikleri Üzerine Bir Araştırma", Doktora Tezi, C. B. Ü. Fen Bil. Enst., Manisa.

Küçükyıldırım, B.O., 2008, "Ortodontik Tellerin Farklı Ortamlardaki Korozyon Davranışlarının İncelenmesi ", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi ,Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Kwok, C.T. , Wong, P.K., Cheng, F.T. and Man, H.C., 2009, "Characterization and corrosion behavior of hydroxyapatite coatings on Ti6Al4V fabricated by electrophoretic deposition", Applied Surface Science, Vol. 255, pp. 6736–6744.

Lakstein, D., Kopelovitch, W., Barkay, Z., Bahaa, M., Hendel, D., Eliaz, N., 2009, "Enhanced osseointegration of grit-blasted, NaOH-treated and electrochemically hydroxyapatite-coated Ti–6Al–4V implants in rabbits", Acta Biomaterialia, Vol. 5, pp. 2258–226.

Lee,Y.P., Wang, C.K., Huang,T.S., Chen, C.C., Kao, C.T., Ding,S.J., 2005, "In vitro characterization of postheat-treated plasma-sprayed hydroxyapatite coatings" Surface & Coatings Technology, Vol. 197, pp. 367– 374.

Lee H.U., Jeong Y.S., Park S.Y., Jeong S.Y., Kim .G., Cho C.R., 2009, "Surface properties and cell response of fluoridated hydroxyapatite/TiO₂ coated on Ti substrate" Current Applied Physics, Vol. 9, pp. 528-533.

Li, F., Feng, Q. L., Cui, F. Z., Li, H. D., 2002, Schubert, H., Surface and Coatings Technology, Vol. 154, pp. 88.

- Lin, C.M., Yen, S.K., 2006, "Biomimetic growth of apatite on electrolytic TiO₂ coatings in simulated body fluid", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 26, pp. 54 – 64.
- Liu F., Xu F., Wang F., Zhao L., Shimizu T., 2010, "Biomimetic deposition of apatite coatings on micro-arc oxidation treated biomedical NiTi alloy" *Surface & Coatings Technology*, Vol. 204, pp. 3294–3299.
- Lu X., Zhao Z., Leng Y., 2007, "Biomimetic calcium phosphate coatings on nitric-acid-treated titanium surfaces", *Materials Science and Engineering*.
- Lluch, A. V., Ferrer, G.G., Pradas, M. M., 2009, "Surface modification of P(EMA-co-HEA)/SiO₂ nanohybrids for faster hydroxyapatite deposition in simulated body fluid", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Vol. 70, pp. 218–225.
- Oktar, F.N., Göler, G., Heybeli, N., Varol, R., 2002. insan disi kullanılarak gözenekli biyoseramik üretimi, *Deneysel Arastırma*, Vol. 13, No. 2, pp. 99-104.
- Oliveira, A.L., Costa, S.A., Sousa, R.A., Reis, R.L., 2009, "Nucleation and growth of biomimetic apatite layers on 3D plotted biodegradable polymeric scaffolds: Effect of static and dynamic coating conditions", *Acta Biomaterialia*, Vol. 5(5), pp. 1626-1638.
- Pasinli, A., 2004, "Biyomedikal Uygulamalarda Kullanılan Biyomalzemeler", *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi* Vol. 4, pp. 25-34.
- Pasinli A., Aksoy R.S., 2010 "Yapay Kemik Uygulamaları İçin Hidroksiapatit" *BiyoTeknoloji Elektronik Dergisi* Cilt: 1, No: 1, pp. 41-51.
- Rigo, E.C.S., Boschi, A.O., Yoshimoto, M., Allegrini Jr., S., Konig Jr., B., Carbonari, M.J., 2004, "Evaluation in vitro and in vivo of biomimetic ,hydroxyapatite

coated on titanium dental implants”, *Materials Science and Engineering C*, Vol. 24, pp. 647–651.

Roberge P.R., 1999, *Handbook of Corrosion Engineering*, Vols. 1–4, New York; McGraw-Hill.

Sánchez-Salcedo, S., Balas, F., Izquierdo-Barba, I., Vallet-Regí, M., 2009, “In vitro structural changes in porous HA/ β -TCP scaffolds in simulated body fluid”, *Acta Biomaterialia*, Vol. 5(7), pp. 2738-2751.

Schweitzer, P.A., 2007, “Fundamentals of Metallic Corrosion: Atmospheric and media corrosion of metals”, Chapter 1-6, 2th ed., New York: CRC press.

Shi J, Ding C, Wu Y, 2001, “Biomimetic apatite layers on plasma-sprayed titanium coatings after surface modification”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 137, pp. 97-103.

Shi J., Ding C., Wu Y., 2000, “Biomimetic apatite layers on plasma-sprayed titanium coatings after surface modification” *Surface and Coatings Technology*. Vol. 137. pp. 97-103.

Shibli S.M.A., Jayalekshmi A.C., 2008, “Development of phosphate inter layered hydroxyapatite coating for stainless steel implants” *Applied Surface Science* Vol. 254, pp. 4103–4110.

Sun T., Wang M., 2008, “Low-temperature biomimetic formation of apatite/TiO₂ composite coatings on Ti and NiTi shape memory alloy and their characterization” *Applied Surface Science* Vol. 255, pp. 396–400

Şahin, E. 2006, “Synthesis and characterization of hydroxyapatite-alumina-zirconia biocomposites” yüksek lisans tezi, İzmir.

Şengil, A., Korozyon, İTÜ Yayınları, Yayın no: 1501, 494 sayfa, Sakarya Mühendislik Fakültesi Matbaası

Taş A. C. and N. Kivrak, 1998, "Synthesis of Calcium Hydroxyapatite-Tricalcium Phosphate (HA-TCP) Composite Bioceramic Powders and Their Sintering Behavior," Journal of The American Ceramic Society, Vol. 81, pp. 2245-2252.

Taş, A. C., 1999, "Kalsiyum Fosfat Esaslı Biyoseramik Protez Malzemelerinin Üretimi", ODTÜ, Ankara.

Taş, A. C., 2000, "Synthesis of biomimetic Ca-hydroxyapatite powder at 37 °C in synthetic body fluids", Biomaterials, Vol. 21, pp.1429-1438.

Taş, C., 2000, "Combustion synthesis of calcium phosphate bioceramic powders" , Journal of the European Ceramic Society , Vol. 20, pp. 2389-2394.

Taş A. C., 2001, "Molten Salt Synthesis of Calcium Hydroxyapatite Whiskers," Journal of The American Ceramic Society, Vol. 84 (2), pp. 295-300

Turkan, U., Guden, M., 2010, The effect of surface treatment on CaP deposition of Ti6Al4V open cell foams in SBF solution, Ceramics International, Vol. 36, pp. 1805–1816.

Ummethala R., Despong F., Gelinsky M., Basu B., 2011, "In vitro corrosion and mineralization of novel Ti-Si-C alloy" Electrochimica Acta, doi: 10.1016/j.electacta.02.045

Ün, S., 2008, "Development of sol-gel derived hydroxyapatite-titania coatings" Y. Lisans tezi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü.

Üneri, S., 1998, Korozyon ve Önlenmesi, Korozyon Derneği Yayınları, 413 s.

- Yan Y., Sun J., Han Y., Li D., Cui K., 2010, "Microstructure and bioactivity of Ca, P and Sr doped TiO₂ coating formed on porous titanium by micro-arc oxidation" Surface & Coatings Technology Vol. 205, pp. 1702–1713.
- Yang X., Zhang B., Lu J., Chen J., Zhang X., Gu Z., 2010, "Biomimetic Ca–P coating on pre-calcified Ti plates by electrodeposition method" Applied Surface Science Vol. 256, pp. 2700–2704.
- Yetkin, H., 2001, "Ortopedi ve Travmatolojide Biomateryaller. 8th Biomedical Science and Technology Symposium (BiOMED8)", IL02, METU Ankara / TURKEY September 5–8.
- Zhang, Z., Dunn, M.F., Xiao, T.D., Tomsia, A.P., Saiz, E., 2002 "Nanostructured hydroxyapatite coatings for improved adhesion and corrosion resistance for medical implants, Nanotech & Biotech Convergence " Stamford, CT May 6-7, pp. 291–296.
- Zhang Q., Leng Y., Xin R., 2005, "A comparative study of electrochemical deposition and biomimetic deposition of calcium phosphate on porous titanium" Biomaterials Vol. 26, pp. 2857–2865.
- Ward, L.P., Strafford, K.N., Wilks, T.P., and Subramanian, C., 1996, "The role of refractory element based coating on the tribological and biological behaviour of orthopaedic implants.", Jour. of Materials Processing Technology, Vol. 56, pp. 364–374.
- Wei, D, Zhou, Y., 2009, "Preparation, biomimetic apatite induction and osteoblast proliferation test of TiO₂-based coatings containing P with a graded structure", Ceramics International, Vol. 35, pp. 2343–2350.
- Wei,D, Zhou Y., Jia D., Wang Y., 2007, "Characteristic and in vitro bioactivity of a microarc-oxidized TiO₂-based coating after chemical treatment" Acta

Biomaterialia 3, pp. 817–827. Institute for Advanced Ceramics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China.

Wei D., Zhou Y., Jia D., Wang Y., 2008, “Biomimetic apatite deposited on microarc oxidized anatase-based ceramic coating” *Ceramics International*, Vol. 34, pp.1139–1144.

Wei D., Zhou Y., 2009, “Preparation, biomimetic apatite induction and osteoblast proliferation test of TiO₂-based coatings containing P with a graded structure” *Ceramics International*, Vol.35 pp.2343-2350

Weng, W., and Baptista, J.L., 1997. A New Synthesis of Hydroxyapatite, *Jour. of the European Ceramic Society*, Vol. 17, pp. 1151-1156.

Wong M.H., Cheng F.T., Man H.C., 2007, “Characteristics, apatite-forming ability and corrosion resistance of NiTi surface modified by AC anodization” *Applied Surface Science* Vol. 253, pp. 7527–7534.

Xiao, X.F., Tian, T., Liu, R.F., She, H., 2007, “Influence of titania nanotube arrays on biomimetic deposition apatite on titanium by alkali treatment”, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 106, pp. 27–32

Zhao C.Y, Zhu X.D., Yuan T., Fan H.S, Zhang X.D., 2010 “Fabrication of biomimetic apatite coating on porous titanium and their osteointegration in femurs of dogs” *Materials Science and Engineering C*. Vol. 30, pp. 98–104.

Zhou W., Shen T., Aung N., 2010 “Effect of heat treatment on corrosion behaviour of magnesium alloy AZ91D in simulated body fluid” Contents lists available at ScienceDirect.School of Mechanical and Aerospace Engineering, Nanyang Technological University, Singapore.

İnternet Kaynakları

1. <http://www.library.cu.edu.tr>, 15.04.2011
2. <http://www.tubitak.gov.tr>, 10.05.2011
3. <http://www.metalurji.org.tr>, 11.04.2011
4. <http://www.yildiz.edu.tr>, 15.05.2011
5. <http://www.metaldünyası.com.tr>, 21.05.2011
6. <http://www.corrosion.org.tr>, 01.05.2011

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	Fikriye Nur AKAN
Doğum Yeri	İstanbul
Doğum Tarihi	06.09.1986
Yabancı Dili	İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise	Nişantaşı Anadolu Lisesi (2000-2004)
Lisans	Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü / Afyonkarahisar (2004-2008)

Yüksek Lisans

Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri
Enstitüsü / Afyonkarahisar (2008-2011)

ÖZGEÇMİŞ