

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ti6Al4V ALAŞIMININ İÇYAPI VE YÜZEY
ÖZELLİKLERİNİN CaP BİLEŞİKLERİ İLE
DOYURULMUŞ Mg İÇERİKLİ MAO
FİMLERİNİN OLUŞUMUNA ETKİSİ

Serhan KÖKTAŞ

Ağustos, 2015
İZMİR

**Ti6Al4V ALAŞIMININ İÇYAPI VE YÜZEY
ÖZELLİKLERİNİN CaP BİLEŞİKLERİ İLE
DOYURULMUŞ Mg İÇERİKLİ MAO
FİLMLERİNİN OLUŞUMUNA ETKİSİ**

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

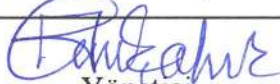
Serhan KÖKTAŞ

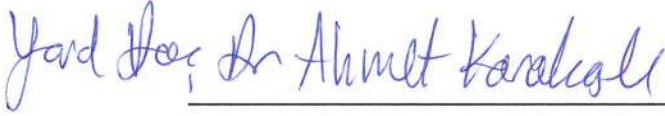
**Ağustos, 2015
İZMİR**

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

SERHAN KÖKTAŞ, tarafından PROF. DR. AHMET ÇAKIR yönetiminde hazırlanan “Ti6Al4V ALAŞIMININ İÇYAPI VE YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN CaP BİLEŞİKLERİ İLE DOYURULMUŞ Mg İÇERİKLİ MAO FİLMLERİNİN OLUŞUMUNA ETKİSİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ahmet ÇAKIR


Yönetici



Jüri Üyesi





Jüri Üyesi



Prof.Dr. Ayşe OKUR

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Öncelikle, Yüksek Lisans eğitimim ve tez çalışmalarım boyunca her zaman desteğiyle yanımda olan değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. Ahmet ÇAKIR’a yaptığı katkılardan dolayı teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım boyunca bana sıkılmadan ve yorulmadan yardımcı olan bütün bölüm akademik ve teknik personeline teşekkür eder, özellikle tüm tez sürecinde bana gerek deneyimleriyle, gerek maddi manevi destekleriyle yardımcı olan Dr. Güler UNGAN’a, Arş. Gör. Kadir Cihan TEKİN’e, Arş. Gör. Ahmet Çağrı KILINÇ’a *teşekkür* ederim.

Son olarak bütün süreçte beni yalnız bırakmayan ve desteklerini hiç esirgemeyen aileme ve eşim Didem’e sonsuz teşekkür ederim.

Serhan KÖKTAŞ

Ti6Al4V ALAŞIMININ İÇYAPI VE YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN CaP BİLEŞİKLERİ İLE DOYURULMUŞ Mg İÇERİKLİ MAO FİMLERİNİN OLUŞUMUNA ETKİSİ

ÖZ

Doğal kemik yapısında bulunan hidroksiapatit fazı ve yine kemik yapısında bulunan pek çok iyonun yüzey modifikasyonları ile metalik malzemelerin üzerine kaplanması veya yüzeyde oluşturulması günümüzde uygulanan yöntemlerdir. Bu çalışmada, biyomedikal uygulamalarda en çok kullanılan metalik malzemelerden biri olan Ti6Al4V alaşımı altlık olarak kullanılmış olup, termal işlemler ile malzeme iç yapısının değiştirilmesiyle yüzey aktivitesi de değiştirilmiştir. Isıl işlem ile elde edilen aktif yüzeylerin, yüzey modifikasyonları ile daha biyouyumlu ve biyoaktif özellik göstermesi amaçlanmıştır. Yüzey modifikasyon yöntemlerinden mikro ark oksitleme (MAO) yöntemi kullanılarak altlık yüzeyinde gözenekli ve kararlı seramik oksit tabakası, magnezyum katkılı kalsiyum fosfatlı elektrolit yardımı ile oluşturulmuş ve oluşan tabakanın malzeme yapısıyla nasıl değişim gösterdiği incelenmiştir. Magnezyum' un ise Ti6Al4V alaşım yüzeyinde oluşan titanium oksit ile birleştirilmesinin biyouyumluluk özelliğini geliştirdiği. MAO ile oluşturulmuş Mg dope edilmiş gözenekli tabakanın, kemik ile implantın sıkıca kaynaşmasına olanak sağladığı bilinmektedir.

Elde edilen kaplamaların faz tanımlamaları Rigaku D-max-2200-PC XRD (X-ray diffractometer) ile; yüzey morfolojileri ve elementel analizler JEOL-JJM 6060 model SEM ve EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy) sistem eklentisi ile; yüzey pürüzlülükleri ise XP2 yüzey profilometresi (Ambios XP2 Stylus Profiler) ile belirlenmiştir. Kaplamaların elektrokimyasal karakterizasyonları Gamry Reference 3000 model Potansiyostat/Galvanostat ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda yaşlandırma ısıl işlemi ile elde edilen yapıların in-vitro biyoaktivite testlerinde daha hızlı HAp tabakası oluşumu gözlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Ti6Al4V, mikroyapı, mikro-ark oksitleme, titanyum oksit biyomalzeme, yüzey özellikleri



EFFECT OF MICROSTRUCTURE AND SURFACE PROPERTIES OF Ti6Al4V ALLOY ON THE FORMATION OF Mg DOPED MAO FILMS IMPREGNATED WITH CaP COMPONENTS

ABSTRACT

Coating or forming of hydroxyapatite phase integrated with most ions that exist in natural bone structure on metallic materials by surface modifications are most applied methods. In this work, Ti6Al4V alloy which is one of the most widely used metallic materials in biomedical applications was used as substrate. Microstructure of this material was modified with the aid of thermal processes. By this means the surface structure of material was also modified. Subsequent to these processes, it is expected that surface modification methods applied on different microstructure would yield more compatible surface to body environment. Porous and stable ceramic oxide layer was formed on surface of substrate with the aid of electrolyte including magnesium doped calciumphosphate by using micro arc oxidation (MAO) method, one of the most practiced surface modification methods. MAO modified layer was studied to see if there was an alternation depending on material structure. Combining magnesium with titanium oxide formed on surface of Ti6Al4V alloy, is known to improve biocompatibility and bioactivity. MAO modified porous layer with high adhesion to the surface is reported to provide a suitable interface btw. Bone and implant surface for the bone cells to grow.

Phase characterization of formed coatings was determined by Rigaku D-max-2200-PC XRD (X-ray diffractometer); surface morphologies and elemental analyses were determined by JEOL-JJM 6060 model SEM and EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy); surface roughness was determined by XP2 surface profilometry (Ambios XP2 Stylus Profiler). Electrochemical characterizations of coatings were made by Gamry Reference 3000 model Potentiostat/Galvanostat. As a result of this study materials that have aged structure have better bioactivity, and materials MAO processed in $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ current density have higher adhesion properties.

Keywords: Ti6Al4V, microstructure, micro-arc oxidation, biomaterial, titanium oxide, surface properties



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	xi
TABLolar LİSTESİ	xiv

BÖLÜM BİR – GİRİŞ 1

BÖLÜM İKİ –TEOTİK ALTYAPI 3

2.1 Biyomalzemeler.....	3
2.1.1 Biyomalzemelerin özellikleri.....	4
2.1.1.1 Biyouyumluluk.....	5
2.1.1.2 Biyoaktivite	5
2.1.1.3 Osseointegrasyon.....	7
2.1.1.4 Mekanik Özellikler.....	8
2.1.1.5 Korozyon Direnci	9
2.1.1.6 Aşınma Direnci.....	12
2.1.2 Biyomalzemelerin Sınıflandırılması	13
2.1.2.1 Seramikler	13
2.1.2.2 Polimerler	14
2.1.2.3 Kompozitler.....	15
2.1.2.4 Metaller	16
2.1.2.4.1Kobalt-Krom (Co-Cr) Temelli Alaşımlar.....	16
2.1.2.4.2 Paslanmaz Çelikler	17
2.1.2.4.3 Saf Titanyum ve Titanyum Alaşımları	18
2.1.2.4.3.1 Titanyum Alaşımlarının Faz Yapıları.....	20

2.1.2.4.3.1.1 α Titanyum Alaşımları	22
2.1.2.4.3.1.2 $\alpha + \beta$ Titanyum Alaşımları	23
2.1.2.4.3.1.3 β Titanyum Alaşımları	25
2.1.2.4.3.2 Titanyum Alaşımlarının Isıl İşlemleri	26
2.1.3 Biyomalzeme Olarak Ti6Al4V Alaşımı	30
2.2 Biyomalzemelerin Yüzey Modifikasyonları	31
2.2.1 İyileşme Sürecinde Biyomalzeme Arayüzeyleri.....	31
2.2.2 Yüzey Modifikasyonlarının Sınıflandırılması	32
2.2.2.1 Fizikokimyasal Yüzey İşlemleri.....	32
2.2.2.2 Kimyasal Yöntemler.....	33
2.2.2.3 Topografik Yöntemler	33
2.2.2.4 Yüzey Kaplama Teknolojileri	34
2.2.3 Mikro Ark Oksitleme (MAO).....	36
2.2.3.1 MAO Temelleri ve Çalışma Prensipleri.....	36
2.2.3.2 Biyomalzemeler Alanında MAO Prosesi	39
BÖLÜM ÜÇ – DENEYSEL ÇALIŞMALAR	40
3.1 Numunelerin Hazırlanması.....	40
3.1.1 Altlıkların Hazırlanması.....	40
3.1.2 Altlık Yüzeylerinin Hazırlanması	41
3.2 Mikro-ark Oksitleme (Kaplama) Çalışmaları.....	42
3.3 Karakterizasyon İşlemleri.....	43
3.3.1 Optik Mikroskop Görüntüleri	43
3.3.2 Vickers Sertlik Ölçümleri	43
3.3.3 Islatılabilirlik Testleri.....	43
3.3.4 X-ışınları Kırınımı (XRD)	44
3.3.5 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Saçılım Spektrometresi (EDS)	44
3.3.6 X-ışınları Fotoelektron Spektrometresi (XPS).....	45
3.3.7 Profilometre (Yüzey pürüzlülükleri).....	45
3.3.8 Kaplama Kalınlığı Ölçümleri.....	45

3.3.9 Korozyon Ölçümleri	45
3.3.10 Kazıma Tetsi	46
3.3.11 FTIR Analizi	46
BÖLÜM DÖRT – DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	47
4.1 Isıl İşlem Çalışmaları.....	47
4.2 Mikro Ark Oksitleme (MAO) Yöntemi ile Kaplama Çalışmaları	58
4.2.1 Optimizasyon Çalışmaları.....	59
4.2.2 Üretilen Kaplamalar	70
4.3 Kaplamaların Mekanik Özellikleri	75
4.4 Korozyon çalışmaları	78
4.4.1 Isıl İşlem Sonrası Korozyon Deneyleri.....	79
4.4.2 MAO Kaplamalar Sonrası Korozyon Deneyleri.....	82
4.5 İn-Vitro SBF Biyoaktivite Çalışmaları.....	84
4.5.1 I Günlük SBF Çalışmaları.....	84
4.5.2 VII. Günlük SBF Çalışmaları	86
4.5.3 XIV. Günlük SBF Çalışmaları	88
BÖLÜM BEŞ – SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	93
5.1 Genel Sonuçlar	93
5.2 Öneriler.....	94
KAYNAKLAR.....	95

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 İmplantın değişimini gerektiren durumların temel sebepleri.....	3
Şekil 2.2 Osseointegrasyonun şematik çizimi.....	8
Şekil 2.3 Bazı alaşımların taklit vücut sıvısı içerisinde yeniden koruyucu oksit tabakası oluşturma süreleri (milisaniye).....	10
Şekil 2.4 Metal-elektrolit arayüzeyinde elektrokimyasal çift tabakanın yapısı ve elektriksel potansiyel dağılımı.....	11
Şekil 2.5 İmplant metallerin 37°C’de Hank çözeltisindeki kırılma potansiyelleri.....	12
Şekil 2.6 Biyomalzemelerin sınıflandırılması.....	13
Şekil 2.7 Titanyum alaşımlarının mikroyapıları (500x). (a) Tavlanmış α alaşımı. (b) Tavlanmış Ti6Al4V $\alpha + \beta$ alaşımı. (c) Tavlanmış β alaşımı. (d) Ti6Al4V, 1650°C’de ısıtma işlemi görüp su verilmiş martensit yapısı	19
Şekil 2.8 α ve β kristal yapıları	21
Şekil 2.9 Alaşım elementlerinin faz diyagramına etkisi	21
Şekil 2.10 Titanyum alaşımının tavlama ısıtma işlemi (a), hızlı soğutma sonrası iğnemsiz yapı (b), ve yavaş soğutma sonrası plakalı mikroyapısı (c).	23
Şekil 2.11 $\alpha + \beta$ alaşımı olan Ti6Al4V için (a) faz diyagramı, (b) 1°/dk ile soğutma, (c) 8000°/dk ile soğutma ve (d) sıcak haddeleme sonrası eşeksenli mikroyapıları	25
Şekil 2.12 β alaşımlarının mikroyapı örnekleri. (a) TNTZ alaşımının 1000°C’de homojenleştirme tavlama sonrası 790°C’de 3 saat çözeltiye alınmış ve suda su verilmesi sonucu oluşan mikroyapı, (b) Ti-15Mo alaşımının 600°C’de 1 saat yaşlandırılması sonucu oluşan intermetalik bileşikler ile eşeksenli mikroyapı ve (c) Ti-Cr faz diyagramı.....	26
Şekil 2.13 $\alpha + \beta$ alaşımlarının sıcak hadde sonrası tavlama.....	28
Şekil 2.14 İkili faz oluşumu ya da yaşlandırma ısıtma işleminde kullanılan rota ve ikili fazın mikroyapısı.	28
Şekil 2.15 $\alpha + \beta$ alaşımlarının tavlama ısıtma işlemi örneği.....	29
Şekil 2.16 β tavlama ısıtma işlemi ve ısıtma işlem sonrası oluşan yaşlandırılmış malzemenin optik mikyografı	29

Şekil 2.17 Malzeme yüzey özelliklerinin yüzey enerjisine etkisi ve yüzey enerjisinin osseointegrasyona etkisi	31
Şekil 2.18 Şematik olarak fiziksel ve fizikokimyasal yüzey işlemleri.....	32
Şekil 2.19 MAO sisteminde kullanılan donanım.	37
Şekil 2.20 MAO sisteminin basamakları.	38
Şekil 2.21 Anot yüzeyinde oluşan filmin akım-voltaj değişimi ve filmin yapısal değişimi.	39
Şekil 3.1) 15 numaralı ısıtma işlemi ait ısıtılabilirlik test görüntüsü (a) ve temas açısının ısıtmaya etkisi (yukarıdan aşağıya); zayıf, iyi ve tam ısıtma(b)	44
Şekil 4.1 Referans numunelere ait mikroyapılar. (a) 1a - birincil α ve Widmanstätten yapısı, (b) 1b - 1a'ya göre daha az haddelenmiş (çap16mm)yapı, taneleri daha büyük ve (c) 1K numunesine ait kumlanmış yüzeyin SEM görüntüsü (x500).....	49
Şekil 4.2 1a numunesinin 5000 büyütmede alınan SEM görüntüsü.	50
Şekil 4.3 Fırında soğutma uygulanmış ısıtma işlemlerin mikroyapıları (a) 2 ve (b) 3 numaralı ısıtma işlemler iki fazlı yapıda, (c) 4, (d) 5 ve (e) 6 numaralı ısıtma işlemler ise sadece Widmanstätten yapısında bulunmaktadır.	51
Şekil 4.4. Havada soğutma işlemi uygulanan numuneler (a) 7, (b) 8, (c) 9 numaralı ısıtma işlemler	53
Şekil 4.5 Suda su verme işlemi uygulanan numuneler	53
Şekil 4.6 Temin edilmiş ve kumlama uygulanmış alaşımın XRD spektrumları.....	55
Şekil 4.7 Fırında soğutma ısıtma işlemine tabi tutulan numunelerin XRD spektrumları	56
Şekil 4.8 Havada soğutma ısıtma işlemine tabi tutulan numunelerin XRD spektrumları	57
Şekil 4.9 Suda su verme ısıtma işlemine tabi tutulan numunelerin XRD spektrumları..	58
Şekil 4.10 Mg/Ca/P oranlarının (% at.) bar grafiği olarak gösterimi.	61
Şekil 4.11 Y3 numunesine ait MAO esnasında oluşan voltaj - zaman eğrisi	62
Şekil 4.12 Farklı süre ve akım yoğunluklarında MAO uygulanmış 1a kodlu malzemelerin XRD analizi kırınım görüntüleri.	63
Şekil 4.13 MAO sonrasında numunelerin 2.500 büyütmedeki yüzey morfolojileri ..	65

Şekil 4.14 Yüksek akım uygulanan kaplamalardaki farklılık gösteren bölgelerin x10.000 büyütmedeki SEM görüntüleri	67
Şekil 4.15. MAO Sonrasında numunelerin kesitlerinden alınan görüntüler (x1500)	67
Şekil 4.16 MAO kaplama işlemi sonrasında oluşan oksit tabakasının kesit yüzeyinden görüntüsü SEM (x1500)	69
Şekil 4.17 MAO kaplama sonrası elde edilen yüzeylerin x1000 büyütmedeki SEM görüntüleri	72
Şekil 4.18 XPS sonuçlarının değerlendirilmesi ile elde edilen Mg/Ca/P atomik yüzdelерinin bar grafiğı şeklinde gösterimi ve birbirleri aralarındaki oranları	74
Şekil 4.19 X1 numunesine uygulanan kazıma testinde oluşan kritik bölgelerin SEM görüntüleri (x300).....	76
Şekil 4.20 X1 ve Y1 MAO kaplamalı numunelere ait kazıma testlerinden elde edilen veriler.....	77
Şekil 4.21 Yüksek Akımla (Y1) yapılan kaplamaya ait kazıma izi (optik mikroskop x30 büyütme).....	78
Şekil 4.22 1a-15 numaralı ısıl işlemlere ait korozyon potansiyelleri.....	80
Şekil 4.23 1a-15 ısıl işlemlerini görmüş numunelere ait Tafel eğrileri.....	81
Şekil 4.24 Yüksek akımda ve düşük akımda MAO işlemi uygulanmış numunelere ait Tafel eğrileri	83
Şekil 4.25 Çökelme olan 11-Y1 ve 15-Y1 numunelerine ait SEM görüntüleri	85
Şekil 4.26 7 gün SBF sıvısında bekletilen numunelere ait SEM görüntüleri.....	87
Şekil 4.27 14 gün SBF sıvısı içinde bekleyen numunelerin SEM görüntüleri	89
Şekil 4.28 14 gün SBF sıvısı içerisinde bekleyen numunelerin XRD sonuçları.....	91
Şekil 4.29 14 gün boyunca SBF içerisinde bekletilen numunelerin FTIR spektrumları	92

TABLÖLER LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1 Biyoaktif malzemelerin sınıflandırılması.	6
Tablo 2.2 Biyoaktif malzemeler ve uygulama alanları.	6
Tablo 2.3 Bazı implant malzemelerinin ve insan kemiğinin mekanik özellikleri.....	9
Tablo 2.4 Biyoseramiklerin malzemelerin biyo-özelliklerine göre sınıflandırılmaları ve biyoseramik örnekleri	14
Tablo 2.5 Bazı Co-Cr alaşımlarının mekanik özellik gereksinimleri	17
Tablo 2.6 Ti ve alaşımlarının mekanik özellikleri ve faz yapıları	18
Tablo 2.7 Alfa ve beta fazlarını kararlı hale getiren başlıca elementler	21
Tablo 2.8 Biyomalzemelerin yüzeylerinin geliştirilmesinde kullanılan fiziksel ve kimyasal yöntemler.	35
Tablo 3.1 Uygulanan termal işlemler.....	40
Tablo 3.2 Zımparalanmış ve kumlanmış yüzeylerin yüzey pürüzlülük değerleri.....	41
Tablo 3.3 MAO uygulama parametreleri.	42
Tablo 3.4 MAO çözeltisinde kullanılan kimyasalların molar ve ağırlıkça derişimleri.	42
Tablo 4.1 Farklı ısı ve yüzey işlemler sonrasında malzemelerin tane boyutu ortalamları, temas açıları (sırasıyla saf su ve MAO elektroliti için) ve sertlik değerleri.....	47
Tablo 4.2 MAO elektrolitinin içeriği	49
Tablo 4.3 Şekil 4.2'deki 1 ve 2 numaraları ile işaretli bölgelerin EDS sonuçları	50
Tablo 4.4. Referans numunelerin EDS analiz sonuçları. 1d numunesine bakıldığında Al ₂ O ₃ bilye kalıntılarının varlığı görülmektedir.....	56
Tablo 4.5. Yapılan çalışmada kullanılan akım, voltaj, süreler, kaplama kalınlıkları ve XPS sonuçları.	60
Tablo 4.6 Yapılan kaplamaların ortalama yüzey pürüzlülüğü değerleri.....	63
Tablo 4.7 SEM görüntülerindeki farklılık gösteren alanlardan alınan EDS sonuçları	66
Tablo 4.8 MAO kaplamaların yüzeyden içeriye doğru yapılan EDS sonuçları. Temsili olarak gösterilen Şekil 4.17'deki dikdörtgen kutular içerisinden alınan verilerdir	69

Tablo 4.9 MAO çalışmaları ile elde edilen numunelerin tanımlanması	72
Tablo 4.10 MAO uygulanan numunelerin yüzeylerinden alınan XPS verileri.....	74
Tablo 4.11 Kaplama kalınlığı, SBF sıvısı ve pürüzlülük değerleri.....	75
Tablo 4.12 düşük akım ve yüksek akım için kazıma testi sonuçları.....	77
Tablo 4.13 1a-15 numaralı ısıt işlemlerin Tafel eğrilerinden elde edilen korozyon değerleri.....	79
Tablo 4.14 MAO işlemi uygulanmış numunelerin Tafel eğrilerinden elde edilen veriler	82
Tablo 4.15 Çökelme olan 11-Y1 ve 15-Y1 numunelerinden alınan EDS sonuçları..	84
Tablo 4.16 7 gün boyunca SBF sıvısı içerisinde bekleyen numunelere ait EDS sonuçları (Şekil 4.24'teki kırmızı dikdörtgen içinden alınan sonuçlardır.)	88
Tablo 4.17 14 gün SBF içerisinde bekleyen numunelerin EDS analiz sonuçları	90

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

Biyomalzemeler çok uzun zamanlardan beri insan vücudunda bulunan dokuların iyileştirilmesi için ya da onlar ile yer değiştirebilmek için kullanılan malzemelerdir. Bu malzemelerin insan yaşamına ve konforuna zarar vermeden işlevlerini yerine getirebilmesi için bazı koşulları karşılaması gerekmektedir. Bu gereksinimlere örnek olarak biyouyumluluk, biyoaktivite, korozyon direnci, mekanik ve kimyasal özellikleri, zehirlilik, sito-uyumluluk verilebilir. Bu ve benzeri gereksinimleri karşılayabilmek için her dokuyu ayrı ayrı değerlendirmek ve malzeme seçimini bu gereksinimlere göre yapmak, gelişen teknoloji ile hem daha mümkün hem de çalışmalar açısından daha merak çekici hale gelmiştir.

Dünya üzerinde çeşitli amaçlarla farklı metalik biyomalzemeler kullanılsa da dental ve ortopedik uygulamalarda en çok kullanılan malzemelerin titanyum ve alaşımları olduğu bilinmektedir. Titanyum alaşımları içerisinde en çok kullanılan malzeme ise %50'lik kullanım Ti6Al4V alaşımı'dır.

Titanyum alaşımlarının ortopedik ve dental uygulamalarda biyouyumluluk, korozyon direnci ve özgül mukavemetleri açısından değerlendirildiğinde diğer metalik implant alaşımlarına göre daha üstün özelliklere sahip olduğu için daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu alaşımlar arasında saf titanyum ve Ti6Al4V ELI alaşımı en çok kullanılan alaşımlardır. Son zamanlarda alüminyum ve vanadyum içeriğinin vücuda zararlı olmasından ötürü farklı alaşımlar geliştirilse de hala en çok kullanılan, temini kolay ve fiyat olarak uygun olan saf titanyum alaşımı ve Ti6Al4V alaşımları olduğu görülmektedir.

Titanyum alaşımları aynı zamanda üstün mekanik özellikleri de bulunmaktadır. Örnek verilecek olursa çentikli yorulma dayanımı, minimum elastisite modülüsü gibi (stres kalkanı oluşumu riskini azaltmak için). Çalışmalarda kullanılan Ti6Al4V alaşımı da α ve β fazlarının varlığından kaynaklı yüksek mukavemete sahiptirler. β fazı HMK (hacim merkezli kübik) kristal yapıya sahip iken α fazı HSP (hegzagonal

sıkı paket) yapıya sahiptir ve bu iki fazlı yapı malzeme mukavemetinin ısıtılma işlemi yardımı ile farklı mukavemetlere getirilebilmesini sağlamaktadır.

Titanyum alaşımlarının biyolojik davranışlarına bakacak olursak, malzemelerin doku ile yaptığı tepkimeler malzemeden salınan iyonlara bağlı olacaktır. Böyle bir durumda tepkimeye giren alaşım elementlerinin zehirleyici özelliklerinin bulunmaması gerekmektedir. Bu yüzden toksik olduğu iddia edilen alüminyum ve vanadyumun toksik etkisinin giderilmesi ve malzemenin biyouyumluluğunun geliştirilmesi için yüzey modifikasyonu uygulanarak titanyum oksit tabakası oluşturulması gerekmektedir.

Yüzey modifikasyonları açısından titanyum ve alaşımları ile önceden yapılan çalışmalara bakıldığında mikro ark oksitleme (MAO) işleminin malzemenin biyoaktivite ve biyouyumluluk özelliklerini geliştirdiği bilinmektedir.

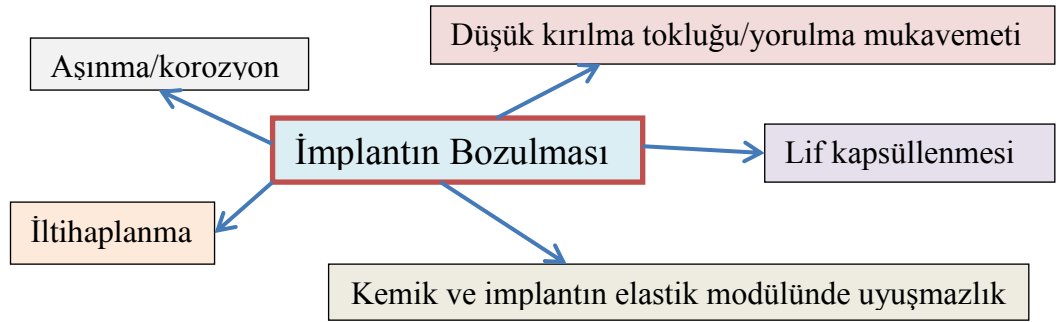
Çalışmanın amacı, farklı ısıtılma işlemleri uygulayarak malzemenin yüzey özelliklerini geliştirmek ve Mg takviyeli elektrolit ile elde edilen CaP bileşikli oksit tabakası biyoaktivitesinin en yüksek olduğu ısıtılma işlemleri belirlemektir. SBF (simulated body fluid) sıvısı içerisinde uygulanan in-vitro testlerin sonuçlarına bakıldığında yaşlandırılmış numunelere uygulanan MAO işlemine ait numunelerin yüzeyleri SEM, XRD ve FTIR analizleri ile incelendiğinde HAp ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) fazının daha hızlı ve yoğun bir şekilde çökelediği görülmüştür. Bu yaşlandırma işlemleri öncesinde ise çözeltiye alma sıcaklığı olan 980°C 'nin üstünde yapılan (1050°C 'de) ısıtılma işleminin en iyi sonuçlara sahip olduğu görülmüştür.

BÖLÜM İKİ

TEORİK ALTYAPI

2.1 Biyomalzemeler

Biyomalzeme terim olarak incelendiğinde yapay ya da doğal yollarla elde edilen ve zarar görmüş doku, organ gibi yapıların yerini alacak veya onarımında kullanılacak ve yaşam fonksiyonlarını eskisi gibi yerine getirebilmesini sağlayacak olan malzeme grubuna verilen isimdir (Williams, 1987). Biyomalzeme denilince akla gelen temel yapılar şu şekilde sıralanabilir: Yapay damarlar, kontak lensler, biyoçözünür dikişler, kulak, burun kıkırdakları, kalça protezleri, dental implantlar, kemik plakaları, çiviler, diş dolguları, seramik diş kaplamalar, kemik çimentosu, dental reçineler. Biyomalzemelerin üretimi için seçilecek malzeme, kullanılacak bölgeye, kullanım koşullarına ve yerine konulacak dokunun özelliklerine uygun bir şekilde seçilmesi gerekir. Biyomalzemeler uygun bir şekilde tasarlanmadıkları takdirde çeşitli yollardan hasara uğrarlar ve bu hasarların ya da istenmeyen durumların önüne geçmek için implant yenilemekten başka çare kalmaz. Şekil 2.1’de tekrar implant uygulamanın temel nedenleri gösterilmektedir.



Şekil 2.1 İmplantın değişimini gerektiren durumların temel sebepleri (Geetha, Singh, Asokamani ve Gogia, 2009).

Öncelikle biyomalzemelerin tarihine bakılacak olursa bu insan vücudu üzerinde bulunmuş en eski implantın 9000 yaşındaki “Kennewick Man”ın kalçasında bulunan bir mızrak ucu olduğu bilinmektedir. Bu malzemenin vücutta yıllarca kaldığı, insanın yeteneklerine zarar vermeden yaşamına devam edebilmesi yabancı malzemeler ile

insanın nasıl baş edebildiğini, zarar görmeden yaşantısına devam edebildiğini göstermektedir. Diğer bir biyomalzeme ise 5000 yıldır devam eden bir gelenek ve artık sanat denilebilir, dövme. İnsan derisine zerk edilen karbonun vücut ile sürekli temasta bulunması ve insana zarar vermeden o malzeme ile beraber yaşanılması yine biyomalzemelere önemli bir örnek teşkil ediyor. Aynı zamanda MS.600'lü yıllarda mayalıların moda amaçlı dişlerini sedefli deniz kabuğu implantasyonu yaptığı ve bizim bugün osseointegrasyon dediğimiz şeye ulaşmış oldukları söylenmektedir (Ratner, 2012).

Tabii ki sağlık amacıyla yapılan çalışmalara bakılacak olursa MS. 200 yılında fransızların dental implant olarak dökme demir kullanmış olmaları ve hatta bu malzeme ile osseointegrasyonun sağlanmış olması bilinmektedir (Crubezy, Murail, Girard ve Bernadou, 1998).

19. yy ortalarına dek çalışmalar ilerlemiş ve artık insan üzerinde yapılan bu implantasyon işlemleri için önceden hayvanlar üzerinde (şu an in vivo denilen) biyouyumluluk çalışmaları yapılmaya başlanmıştır. İlk örnek olarak köpekler üzerinde 1829 yılında altın, gümüş, kurşun ve platin numuneler H. S. Levert tarafından denenmiştir. Zamanla malzemenin vücut içerisinde verdiği reaksiyonlar ve mekanik özellikleri de göz önüne alınarak çalışmalar ilerletilmiş ve malzemeler vücutta kullanılmaya başlanmıştır. Böylelikle biyomalzemelere yeni sınıflar da katılarak (polimerik ve kompozit biyomalzemeler) temel olarak şu andaki görünümünü kazanmıştır.

2.1.1 Biyomalzemelerin Özellikleri

Biyomalzemeler sahip olması gereken özellikleri 6 temel başlıkta toplayabiliriz. Bunlar biyouyumluluk, biyoaktivite, osseointegrasyon, mekanik özellikler, korozyon direnci ve aşınma direnci olarak gösterilebilir. Bu özelliklerin her biri malzemenin vücuttaki doku ile bütünleşmesi ve kullanım ömrünün uzun olabilmesi için gerekli özelliklerdir.

2.1.1.1 Biyouyumluluk

İmplant olarak kullanılan biyomalzemenin herhangi bir iltihap oluşturmaması, zehirli olmaması beklenir. Bu durumda insan vücuduna takılan biyomalzemelerin problemsiz ve başarılı bir şekilde vücuda zarar vermeden işlevini görmesine biyouyumluluk denir (Williams, 2008). Biyomalzemelerde biyouyumluluğu etkileyen en önemli faktörlerden biri vücudun malzemeye gösterdiği tepki diğeri ise malzemenin bozunuma uğramasıdır ki buna malzemenin vücuda gösterdiği tepki de denebilir. Vücut, bağışıklık sistemi ile gösterdiği tepkide malzemeyi kabul edip, malzemenin yüzeyinde sürekli bir iltihaplanmaya sebep olmuyor, malzeme ile vücut bütünleşebiliyor ise uygun bir tepki göstermiştir denilebilir. Aynı zamanda malzeme vücut ile bütünleşirken, bütünleşme esnasında malzeme yüzeyinden elektrokimyasal ve/veya mekanik olaylar sonucunda iyonların vücut sıvısı, kan ya da dokuya karışma durumu ortaya çıkar. Bu durum malzemenin zehirleyici etkilerinin olması veya biyoaktif özellikleri bulunmasına göre olumlu ya da olumsuz etkilere sebep olabilir. Örneğin çinko birçok enzim ve aminoasidin kimyasal olarak içeriğinde bulunup biyomalzemedan gelen Zn^{+} iyonları protein üretimine katkı sağlarken, arsenik ve kadmiyum gibi ağır metallerin çinko bağlı yapılardan çinkonun ayrılmasına, vücuttaki bazı organların fonksiyonlarının bozulmasına ve hatta daha da ileriye giderek kansere sebebiyet verdiği biliniyor (Plum, Rink ve Haase, 2010).

2.1.1.2 Biyoaktivite

Biyoaktif malzemelerin keşfi aslen konak doku (biyomalzemenin içine yerleştirildiği canlı doku) ile implant arasındaki arayüzeyde kuvvetli bir fiziksel bağın oluşmasına ilişkilendirilir, bu da genellikle konak kemik dokusu ve implant malzemesi arasında oluşan bağın çevresindeki doku ile bütünleşmesini amaçlar (Hench, Splinter, Allen ve Greenlee, 1971). Biyoaktif malzemenin tanımına bakılacak olursa ‘doku ile malzeme arasında bağların oluşumu ile sonuçlanan, biyolojik bir tepkinin ortaya çıkmasını sağlayan malzemeler’ olarak tanımlandığı görülür (Hench ve West, 1996). Son zamanlarda biyoaktivite genellikle

biyomalzemelerin biyolojik sistem ile olumlu yönde olan etkileşim kurma yeteneğine işaret etmektedir ve aşağıdaki işlevlere sahip olması beklenmektedir.

- Hücre türemesi ve yayılmasını teşvik etmek,
- Doku yenilemesini ve iyileşmesini teşvik etmek,
- Vücudun aktif ve etkili bir şekilde iyileştirebilmesi ve organın fonksiyonlarını tekrar yerine getirebilmesi için biyoaktif moleküllerin salınımını sağlamak.

Geleneksel biyomalzeme uygulamalarının dışında artık biyomedikal mühendisliğinde, özellikle doku ve yapay organ alanlarında biyoaktif biyomalzeme kullanımı, artık en önemli kıstaslardan biri haline gelmiştir. Tablo 2.1’de biyoaktif malzemelerin sınıflandırılması ve Tablo 2.2’de biyoaktif malzemeler ve uygulama alanları gösterilmektedir.

Tablo 2.1 Biyoaktif malzemelerin sınıflandırılması.

Aktif Yüzeye Sahip Biyomalzemeler	Boyoaktivitesi Olan Doğal Biyopolimerler
Biyolojik Tepki Veren Nano-yapılı Yığın Biyomalzemeler	Biyoaktif Molekülleri Olan Biyomalzemeler
BİYOAKTİF MALZEMELER	

Tablo 2.2 Biyoaktif malzemeler ve uygulama alanları.

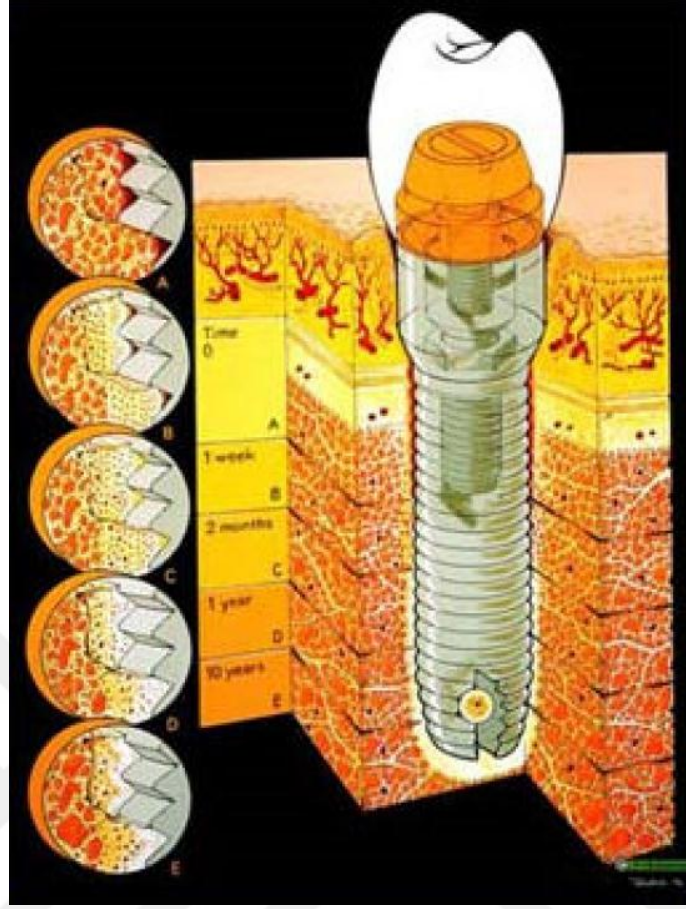
Biyoaktif Malzemeler	Uygulama Alanı	Medikal Uygulamaları
HAp (hidroksiapatit) Biyocam TCP (tri-kalsiyum fosfat) HAp/TCP Metal/polimer içerikli biyoaktif moleküller	Sert doku tamiri (ortapedi)	Kemik problemi tamiri Kemik nakli Eklem değişimleri Kemik değişimi Dental uygulamalar
Kolajen Kitosan Jelatin HAp/kolajen/kitosan n-HAp/kolajen	Yumuşak doku	Estetik büyütme ameliyatları Yaralı doku tamiri Tendon ve bağların tamiri

Tablo 2.2 Biyoaktif malzemeler ve uygulama alanları (devamı)

DBM – demineralize kemik harcı Biyobozunur polimer + HAp + hücreler Biyobozunur polimer + biyocam	Doku mühendisliği	Kemik bağlantılarının tamiri
---	-------------------	---------------------------------

2.1.1.3 Osseointegrasyon

“Osseointegrasyon” terimi ilk kez 1983 yılında Branemark tarafından canlı kemik dokusunun implant malzemenin yüzeyi ile direk teması olarak tanımlanmış, klinik olarak da operasyon sonrası fonksiyonel yüklemeler esnasında istenmeyen belirtiler vermeyen birleştirmelerin sağlanması ve korunması anlamına gelmektedir (Albrektsson, ve Johansson, 2001). Osseointegrasyon kavramı ilk olarak kemik ve implantın bağlanması işaret etse de, kemiğin implant ile sabitlenmesinin ters bir tepki göstermeyen diğer metallerin yardımıyla da elde edilebileceği gösterilmiştir (Wenz, Bartsch, Wolfart, ve Kern, 2008). Böylece osseointegrasyon terimi artık şu anki halini alarak kemik-implant temas yüzeyinin ya da başka bir deyişle implantın kemik veya başka bir doku ile birleşebilme kapasitesi olarak yerini almıştır. Tabi ki kemik dokusu ve implantın birbiri arasında iyi bir şekilde bütünleşmesi implantın verimliliğini ve ömrünü önemli ölçüde etkileyecektir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 Osseointegrasyonun şematik çizimi (Sáenz de Viteri ve Fuentes, 2013).

2.1.1.4 Mekanik Özellikler

Biyomalzemelerin mekanik özelliklerine bakılacak olunduğunda temel ve çok önemli birkaç özelliğin dikkat çektiğini görebiliriz. Bunlar; sertlik, çekme ve basma mukavemetleri, işlenebilirlikleri, elastik modülü ve uzama miktarı olarak verilebilir. Bir implantın mekanik sebeplerden dolayı kırılması veya hasara uğraması malzemenin biyomekanik anlamda uygunsuzluğuna işaret eder. Bu yüzden malzemenin mekanik özellikleri ve kemik dokusunun mekanik özelliklerinin birbirine olabildiğince yakın olması beklenir. Örneğin kemiğin elastik modülü yükleme yönü ve kemik cinsine göre 4 ila 30 GPa aralığında iken (Black ve Hastings, 1998; Katz, 1980) dövme Co-Cr alaşımının elastik modülü 540 GPa civarlarındadır. Bu büyük farklılıktan dolayı malzeme ile kemik arasında gerilme kalkarı adı verilen durum ortaya çıkar ve kemik ile malzeme birbiri ile kemik dokusu zayıflayacağı için kaynaşamaz. Tablo 2.3'te bazı biyomalzemelerin ve kemiğin akma

ve çekme mukavemetleri, elastik modülleri ve kopma anındaki uzama değerleri verilmiştir. Biyomalzemelerin de işlenebilirlikleri önemli ölçüde biyomalzemenin ömrünü önemli ölçüde etkileyen bir faktördür.

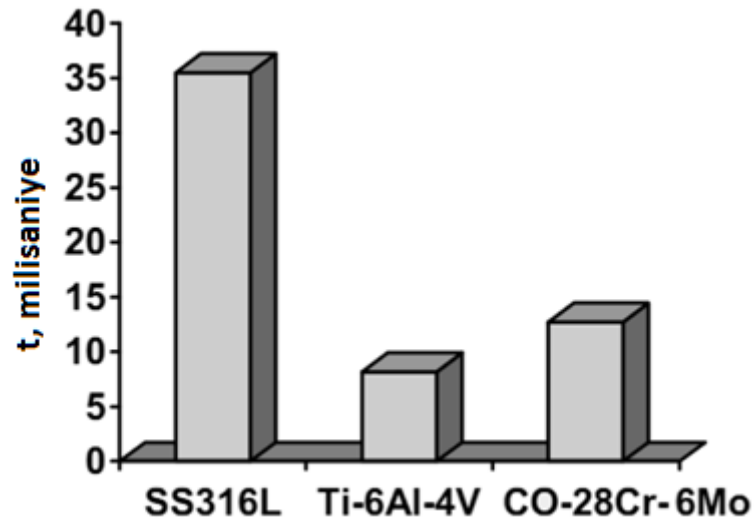
Tablo 2.3 Bazı implant malzemelerinin ve insan kemiğinin mekanik özellikleri (Ratner, Hoffman, Schoen ve Lemons, 2004)

Malzeme	Akma mukavemeti (MN/m ²)	Çekme mukavemeti (MN/m ²)	Kopma anındaki uzaması	Vickers sertlik (H _v)	Elastik modülü (GN/m ²)	Yorulma limiti (GN/m ²)
316L SS (tavlanmış)	280	650	45	190	211	0,28
Dövme Co-Cr alaşımı	1050	1540	9	450	541	0,49
Dökme Co-Cr alaşımı	490	690	8	300	241	0,30
Titanyum	470	710	30	-	121	0,30
Ti-6Al-4V	970	1000	12	-	121	-
İnsan kemiği	-	137,3	1,49	26,3	30	-

2.1.1.5 Korozyon Direnci

Metalik biyomalzemeler medikal uygulamalarda insan vücudunda en çok kullanılan malzeme sınıfını oluşturmaktadır. Bu durum metalik malzemelerin eşsiz mekanik, aşınma ve korozyon özellikleri ile tahtını yıllarca korumaya devam edecek gibi görünmektedir. Ancak yine sadece metalik malzemelere özgü korozyonun meydana gelmesi biyometallere ait bu durumun incelenmesini zorunlu kılmaktadır. Biyomalzemelerin korozyonu ilk olarak tabii ki metallerin ameliyatlarda kullanılmaya başlaması ile ele alınmaya başlanmıştır ve kemik kırıklarının tamiri, dental implantlar, vida ve plakaların kullanımı 20.yy'a hatta daha öncelerine dayanmaktadır (Bechtol, Fergeson ve Laing,1959; Witte, 2010). Dinamik bir yükleme altında, düzenli bir aşınma işlemine maruz kalan biyometaller aynı zamanda vücut sıvısı veya tükürük gibi fizyolojik ortamlarda elektrokimyasal saldırıya da uğramaktadırlar (Gilbert ve Mali, 2012).

Korozyon direnci ne kadar artarsa biyouyumluluk da o kadar yüksek olacaktır. Korozyon direnci metallerde iki farklı durumda sağlanmaktadır. Biri soy metallerin (örneğin Au, Ag, Pt) kullanımı, diğeri ise koruyucu oksit tabakasını oluşturmak için neredeyse hiçbir itici güce ihtiyaç duymayan metallerin (Co-Cr, Ti, Zr, Nb, Ta) kullanımı. İkinci durumdaki malzemelerin, yüzeyinde oluşan metal-oksit tabakası malzeme yüzeyinde korozyona karşı kinetik bir bariyer oluşturmaktadır. Eğer bu bariyer aşınma ya da başka bir şekilde bozulur ise bu durumda milisaniyeler içerisinde malzeme yüksek bir hızda oksitlenerek metali tekrar korumaya alır. Şekil 2.3’de biyomalzeme olarak kullanılan birkaç alaşımların tekrar koruyucu film oluşturma süreleri gösterilmektedir. Bu çalışmada demek oluyor ki geçen süre içerisinde ortama yayılan iyon miktarı SS 316L çeliğinde en çok, en az da Ti6Al4V alaşımında olmaktadır.

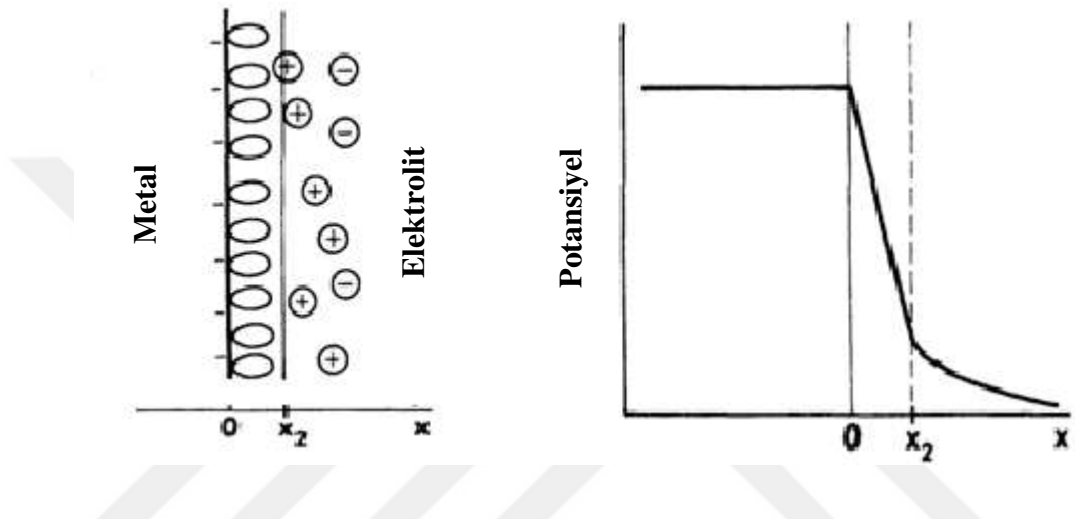


Şekil 2.3 Bazı alaşımların taklit vücut sıvısı içerisinde yeniden koruyucu oksit tabakası oluşturma süreleri (milisaniye) (Hanawa, 2003)

Korozyon temel olarak elektrokimyasal tepkimelerin elektrot yüzeylerinde meydana gelmesiyle oluşur. Burada tepkimeler elektrot-elektrolit arayüzeyindeki şarj transferi ile gerçekleşir ve iki temel reaksiyon meydana gelir: oksitleme ve redükleme. Oksitlenme esnasında ortama elektron salınırken redükleme esnasında ise ortamdan elektronlar alınmaktadır. Burada malzeme üzerinde seramik bir oksit tabakası oluşturmak çok önemlidir. Metal biyomalzeme ile elektrolit arasındaki

elektrokimyasal reaksiyonları azaltarak, malzemenin biyouyumlu/biyoaktif olmasını sağlamak gerekmektedir.

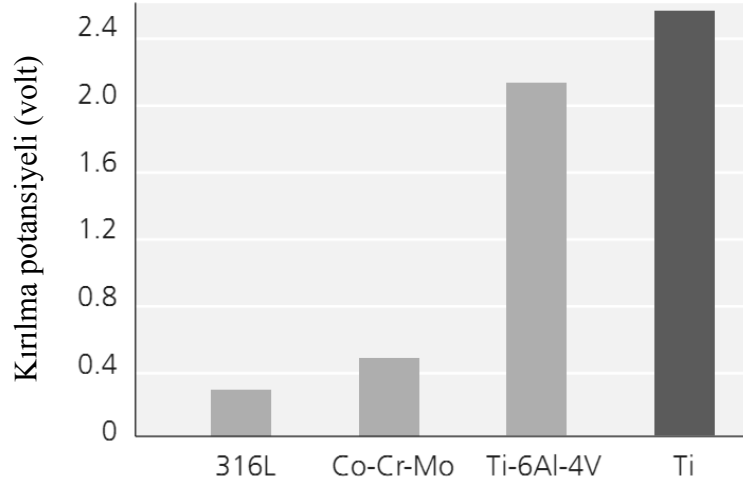
Biyometal ve elektrolit arayüzeyinde çok ince bir aralıkta (0.1 nm – 0.4 nm arasında) elektrokimyasal çift tabakanın meydana geldiği ve bu iki tabakanın uçlarının zıt yüklü olması nedeniyle kapasitansı çok yüksek bir kapasitör gibi davranmasının söz konusu olduğu ifade edilmiştir (Şekil 2.4) (Bagotsky, 2006).



Şekil 2.4 Metal-elektrolit arayüzeyinde elektrokimyasal çift tabakanın yapısı ve elektriksel potansiyel dağılımı.

Korozyon sonucunda malzemenin biyolojik sisteme olan etkisine genellikle metal yüzeyinden sisteme salınan parçacık veya iyonlar incelenerek açıklanır. Bu yüzden iyonik zehirlenme ve katı parçacıkların bölgesel olarak toplanması vücut üzerinde önemli etkilere yol açabilmektedir ve bu yüzden dikkatlice incelenmelidir. Tabi ki bu çalışmalar bazı durumlarda tek başına yeterli olmamaktadır. Örneğin in-vivo çalışmalarda yüksek hızlarda bozunuma uğrayan Mg alaşımlarının kemik oluşumunu hızlandırdığı görülmüştür (Witte, 2010; Witte ve Eliezer, 2012).

Yapılan bir çalışmada metalik biyomalzeme olarak kullanılan bazı alaşımlar arasında oyulma potansiyelinin, yani malzemenin belirli bir potansiyel farkı değerine kadar pasif yani koruyucu filmini dengede tutabilme yeteneği, en yüksek saf titanyumda ve titanyum alaşımında olduğu görülmektedir (Şekil 2.5).



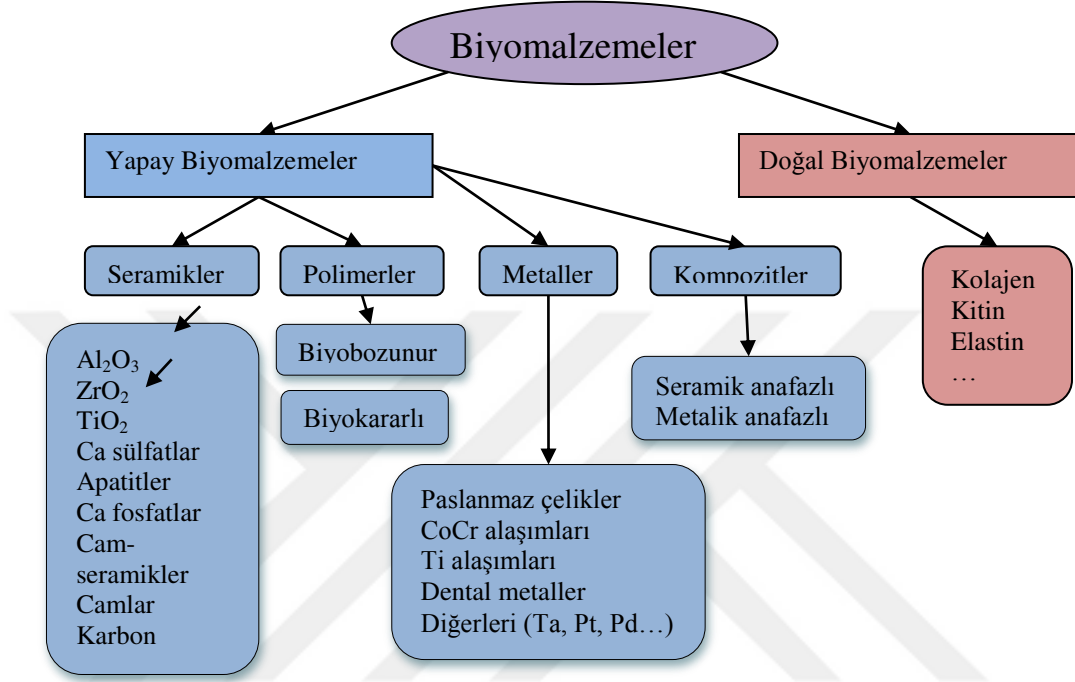
Şekil 2.5 İmplant metallerin 37°C’de Hank çözeltisindeki kırılma potansiyelleri (Disegi, 2008)

2.1.1.6 Aşınma Direnci

Aşınma terim olarak iki farklı malzemenin birbirleri ile teması esnasında sürtünme sonucu küçük parçacıkların kopmasıdır ve hareket veya herhangi bir eylem esnasında kullanılan bütün biyomalzemelerin doğasında meydana gelen bir durumdur. Özellikle başarılı geçen ameliyatların ardından, artan ve gençleşen hasta sayısı, fiziksel olarak daha aktif olduklarından, aşınma direnci daha yüksek ve daha uzun ömürlü biyomalzeme üretimine ihtiyaç yaratmıştır. Örneğin kalça protezinin hareketi esnasında temas yüzeylerinin ikisinde de aşınma meydana gelmektedir. Burada aşınmanın meydana gelmemesi için metal yüzeyinde biyoinert seramik kaplama ve karşı malzeme olarak da polietilen kap kullanılmaya başlanmıştır (Blunt, Bills, Jiang, Hardaker, ve Chakrabarty, 2009). Kaplama oluşturma sonucunda da metal-seramik arayüzünün iyi bir şekilde tutunması gerekmektedir yani kaplamanın yapışma özelliklerinin iyi olması gerekir. Aşınma direnci eklemel çalışan arayüzlerde, eklem çiftinin türlerine bağlı olarak değişir ki, seramik-seramik arayüzlerde 0,001 μm ile en düşüktür.

2.1.2 Biyomalzemelerin Sınıflandırılması

Yapay biyomalzemeler şekil 2.6’da da gösterildiği gibi, malzeme gruplarına göre 4 grup altında sınıflandırılır.



Şekil 2.6 Biyomalzemelerin sınıflandırılması (Vallet, 2001)

2.1.2.1 Seramikler

Seramik malzemeler geçtiğimiz 50 yıl içerisinde vücudun zarar gören bölgelerinde özellikle kemik dokusunun iyileşmesi amacıyla yoğunluklu olarak kullanılmaya başlamıştır. Biyoseramik malzemeler olarak isimlendirdiğimiz bu grup insan vücudunda çeşitli şekillerde değişik bölgelerde uygulanabilmektedir. Özellikle diş protez uygulamalarında ve ortopedik protezlerde kullanılmaktadır. Gelişen seramik bilgisi ve araştırmalarla elde edilen biyoseramikler artık hem biyouyumlu hem biyoaktif hale gelmiş durumdadır. Biyoseramikler en çok alümina, zirkonya, kalsiyum fosfat ve cam seramik formlarında bulunmaktadır. Tablo 2.4’te biyoseramik malzemelerin biyo-özelliklerine göre sınıflandırılması gösterilmektedir.

Tablo 2.4 Biyoseramiklerin malzemelerin biyo-özelliklerine göre sınıflandırılmaları ve biyoseramik örnekleri (Dubok, 2000)

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

Biyoseramiklerin Tablo 2.4'teki gibi özellikleri olmasının yanında mekanik olarak kırılgan ve düşük mukavemetli olmaları gibi kötü denilebilecek özellikleri bulunmaktadır (Williams, 1987; Niinomi, 2002). Bu yüzden mekanik özelliklerin yetersiz olduğu durumlarda gerekli mekanik özelliklerin sağlanabilmesi için metalik biyomalzemeler ile birlikte kullanılmaları gerekmektedir.

2.1.2.2 Polimerler

Polimer, küçük, tekrarlanabilir birimlerin oluşturduğu uzun-zincirli moleküllere denir. Tekrarlanan birimler, “mer” olarak adlandırılır. Senteze başlarken kullanılan küçük molekül ağırlıklı birimlereyse “monomer” adı verilir. Polimerlerin özellikleri, yapı taşları olan monomerlerden büyük farklılık gösterir.

Nişasta, selüloz, doğal kauçuk ve DNA (Deoksiribonükleik asit) (genetik materyal), doğal polimerler grubuna girerler. Günümüzde çok sayıda sentetik polimer de 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 (Korsacılar, 2012).

Polimerik biyomalzemeler elde edilmesi kolay olduğu kadar kimyasal, termal, fiziksel ve bunların sinerjik etkileriyle daha da hızlı bir şekilde bozunuma uğrayabilirler. Polimerin ısı yoluyla yapılan sterilizasyonu polietilen (PE) ya da

polimetilmetakrilat (PMMA) gibi düşük erime noktalı malzemeler için imkânsız olacaktır. Ya da daha düşük sıcaklıklarda uygulanan buhar sterilizasyonu (otoklav) işlemi düşük-yoğunluklu polimerler için uygulanamaz çünkü yüksek basınçlı su buharı malzemeyi bozunuma uğratacaktır. Mekanik olarak bakılacak olursa dinamik olarak yük altında kalan polimerik malzeme özellikle düzenli olarak kimyasal saldırıya uğruyorsa kolaylıkla bozunmaya uğrayacaktır. Vücut içerisinde bulunan malzeme ışığa, radyasyona, aşırı sıcaklık değişikliklerine (dış dışında) ve atmosferik gazlara maruz kalmasa da vücut ortamı da polimerik malzemeler açısından oldukça zarar verici durumdadır. Yukarıda sayılanlar dâhil, polimerik biyomalzemelerin en çok bozunuma uğrama nedenleri iyonik ve enzimatik saldırılardır (Park ve Lakes, 2007).

Tabii ki polimerik biyomalzemeler üretimi kolay olması ve esnek malzemeler oldukları için yumuşak doku ve kıkırdak gibi yerlerde en çok kullanılan malzeme sınıfına girer.

2.1.2.3 Kompozitler

Kompozit malzemeler 2 ya da daha fazla bileşenden meydana gelen malzemeler ya da fazlardır ve bu tür malzemelerde birbirinden farklı özelliklere sahip olan bileşenlerin iyi özelliklerinin birleştirilerek tek başlarına olduklarından daha üstün özelliklere sahip malzemeleri elde etmek amaçlanır. Doğada buna örnek olarak gösterilebilecek en yakın malzeme kemik dokusudur denilebilir. Kemikte mineraller güçlendirici etki yaratırken kolajenler de matris fazı olarak görev almaktadırlar.

Homojen malzemelerle kıyaslandığı zaman kompozit malzemeler çok sayıda avantaj sağlamaktadırlar. Ancak, biyomalzemeler açısından bakıldığı zaman bileşenlerin hepsinin biyouyumlu olması gerekir ve bileşenlerin arayüzeylerinden vücut ortamından kaynaklı hiçbir şekilde bozunum meydana gelmemelidir. Günümüzde kullanılan kompozitler, dental dolgu malzemeleri, karbon fiber katkılı kemik çimentosu gibi uygulamalarda mekanik özelliklerin iyileştirilmesi yönünde kullanılmaktadır. Gözenekli implantlar ise başlangıçta tek malzemeli yapıda

bulunurken, canlı dokunun gözenekli malzemenin gözeneklerinin içerisine ilerleyerek büyümesi ile kompozit yapı sergiler. Bunun için sert dokularda metalik implantlar gözenekli yapılırken, yumuşak dokularda poliüretan ve polyester gibi polimerik biyomalzemeler kullanılmaktadır (Park ve Lakes, 2007).

2.1.2.4 Metaller

Metalik malzemeler seramik ve polimer gibi malzemelere göre çekme yüküne dayanıklı malzemelerdir. Başka bir ifade ile yüksek mekanik özellikleri ile ön plana çıkarlar. Özellikle metalik biyomalzemelerin dinamik yükler altındaki dayanıklılığı, değişken yükler altında çalışacak yapısal malzemeler açısından çok büyük önem taşımaktadır. Bunlara örnek olarak da kalça ve diz protezleri, plakalar, çiviler ve dental implantlar örnek gösterilebilir. Metalik malzemelerin mekanik özellikleri dışında korozyon direnci, biyouyumluluk, biyotutunurluk gibi gereksinimleri de karşılaması gerekmektedir. Metalik biyomalzemelerin biyouyumlulukları genellikle metallerin oluşturduğu ve herhangi bir hasar durumunda hızlıca yenilenen pasif oksit tabakalarının varlığına dayanır (Breme ve Biehl, 1998).

Yapısal Metalik biyomalzemeler kendi içinde 3 temel gruba ayrılırlar. Kobalt-krom alaşımları, paslanmaz çelikler, titanyum ve titanyum alaşımları. Bunların dışında da dental dolgu malzemeleri ve Ni-Ti şekil hafızalı alaşımlar da biyo-metaller arasında bulunmaktadır.

2.1.2.4.1 Kobalt-Krom (Co-Cr) Temelli Alaşımlar. Co-Cr esaslı alaşımlar iki farklı grupta bulunurlar. Bunlar döküm ve dövme alaşımlarıdır. Bu iki biyomedikal amaçlı grup da %20'nin üzerinde krom miktarına sahiptir, çünkü korozyon direnci (2.1.1.5) bölümünde de bahsedilen pasif oksit tabakası oluşturarak yüzeyde iyi bir direnç sağlanmalıdır. Dövme alaşımları döküm alaşımlarına göre daha düşük krom miktarı gerektirirler ve krom yerine molibden ve ya tungsten ilave edilir. YMK yapısını koruması için de belirli miktarlarda nikel, demir veya mangan ilaveleri yapılmalıdır (Breme ve Biehl, 1998).

Biyomalzeme olarak döküm alaşımları dental uygulamalarda, yapay bağlantı yerlerinde ve dövme alaşımlar ağır yükler altındaki protez gövdelerinde kullanılmaktadır (Kaya, 2011).

Co-Cr temelli en çok kullanılan bazı alaşımların mekanik özellikleri Tablo 2.5'te gösterilmiştir.

Tablo 2.5 bazı Co-Cr alaşımlarının mekanik özellik gereksinimleri (ASTM, 2000)

	Çekme mukavemeti (MPa)	Akma mukavemeti (%0.2 ofset) (MPa)	Yorulma mukavemeti (MPa)	Minimum uzama (%)	Minimum kesit daralması (%)	Elastik modülü (GPa)
Co28Cr6Mo (F75) döküm	655	450	310	8	8	210
Co20Cr15W10Ni (F90) tavlınmış	860	310	-	30	-	210
Co28Cr6Mo (F1537) tavlınmış	897	517	-	20	20	210
Co35Ni20Cr10Mo (F562) tavlınmış	793	241	340	50	65	232

2.1.2.4.2 Paslanmaz Çelikler. Ortopedik implantlarda en yaygın kullanılan paslanmaz çelik alaşımı ASTM F138 standardındaki 316 çeliğidir (ASTM, 2000). Korozyon özelliklerinin artırılması için içerisindeki karbon miktarının azaltılması ile 316L çeliği ismini almıştır. Karbon miktarının yüksek olmasıyla karbon krom ile birleşerek krom karbür fazı ortaya çıkaracak ve bu kırılğan ve tane sınırlarında toplanan bileşik çeliğin korozyon direncini düşürecektir. Paslanmaz çeliğin temel alaşım elementi kromdur ve malzemenin korozyon direncini yükseltir. Etkili bir paslanmaz çelik üretmek için en az %11 Cr içerikli alaşım olması gerekir. Böylece malzeme yüzeyinde daha aktif ama koruyucu oksit tabakası sağlayan krom bariyer görevi gören kromoksit tabakasını oluşturabilir. Ortopedik çalışmalarda en çok kullanılan alaşımlar östenitik paslanmaz çeliklerdir. Özellikle 316 ve 316L tipi alaşımlar deformasyonla kolaylıkla sertleştirilebildikleri için bu uygulamada kullanılmaktadırlar. Demir içerikli alaşımlarda östenitik faz manyetik olmadığı için korozyon açısından da diğer fazlara göre daha avantajlıdır. Aynı zamanda az miktarda molibden katılması, alaşımı tuzlu sularda oyukçuk korozyonuna karşı da korur (Park ve Lakes, 2007).

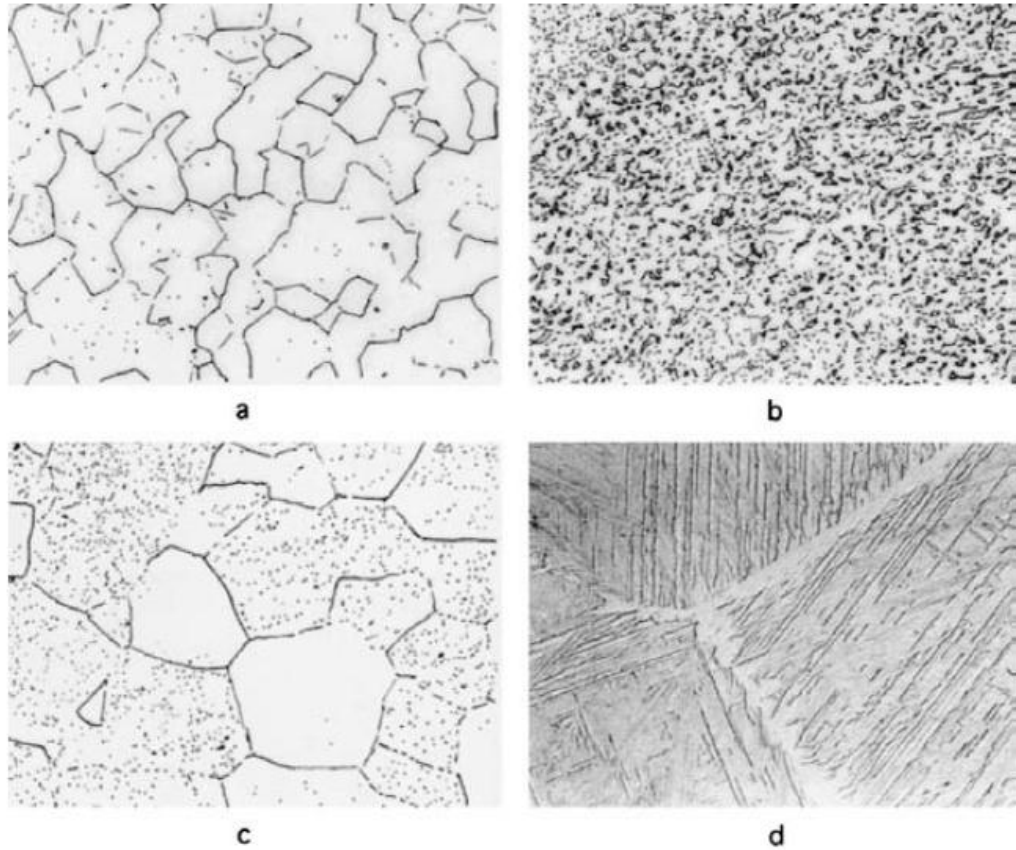
2.1.2.4.3 *Saf Titanyum ve Titanyum Alaşımları.* Titanyumun, biyomalzeme üretiminde kullanımı 1930’lu yılların sonlarıdır. Fiziksel ve kimyasal açıdan üstün özellikler gösteren titanyum, paslanmaz çelik ve kobalt alaşımlarına göre daha hafif bir malzemedir. Saf metalde oksitlenmenin ilerlemesini ve korozif kimyasal maddelerle tepkimeyi engelleyici katı bir oksit tabakası oluşturması sonucu, titanyum korozyona karşı direnç kazanır. Titanyumun elde edilmesi ve işlenmesi çok zor olduğundan metal olarak kullanılması çok özel alanlarla sınırlandırılmıştır. Buna karşılık gerek titanyum mineralleri gerekse titanyum oksidin (TiO₂) geniş kullanım alanları vardır (Park ve Lakes, 2007).

Tablo 2.6 Ti ve alaşımlarının mekanik özellikleri ve faz yapıları (Niinomi, 1998)

Özellik Alaşım	Çekme Mukavemeti (MPa)	Akma Mukavemeti (MPa)	Uzama %	Daralma %	Elastik Modülü (GPa)	Alaşım Fazları
Saf Ti 1. Cins	240	170	24	30	103	α
Saf Ti 2. Cins	345	275	20	30	103	α
Saf Ti 3. Cins	450	380	18	30	103	α
Saf Ti 4. Cins	550	485	15	25	104	α
Ti-6Al-4V ELI (Tavlanmış)	860-965	795-875	10-15	25-47	110	$\alpha + \beta$
Ti-6Al-4V (Tavlanmış)	895-930	835-869	6-10	20-25	114	$\alpha + \beta$
Ti-6Al-7Nb	900-1050	880-950	8-15	25-45	114	$\alpha + \beta$
Ti-5Al-2,5Fe	1020	895	15	35	112	$\alpha + \beta$
Ti-5Al-1,5B	925-1080	820-930	15-17	36-45	110	$\alpha + \beta$
Ti13Nb13Zr (Yaslandırılmış)	973-1037	836-908	10-16	27-53	79-84	β
TMZF (Ti-12Mo- 6Zr2Fe) (Tavlanmış)	1060-1100	700-1060	18-22	64-73	74-85	β
Ti15Mo (Tavlanmış)	874-951	544-736	10-21	82	78-81	β
Ti-15Mo-5Zr-3Al (ST) (Yaslandırılmış)	852 1060-1100	838 1000-1060	25 18-22	48 64-73	80	β
21 RX (Tavlanmış) (Ti-15Mo-2,8Nb-0,2Si)	979-999	945-987	16-18	60	83	β

Titanyumun, inert özellikte olması, nontoksit yapısı, antimanyetik özelliği, hafif olması, mekanik özelliklerinin iyi oluşu, rahatlıkla küçük boyutlu numunelerin üretilmesi, biyoyumluluğunun yüksek olması, korozyona karşı dirençli olması, elastisite modülünün diğer metal alaşım tiplerine göre kemiğinkine yakın olması gibi özellikleri, titanyumun ortopedik ve dental uygulamalarda biyomalzeme olarak kullanılmasını sağlamaktadır (Ungan, 2009). Titanyum ve alaşımlarının genel mekanik özellikleri ve faz yapıları Tablo 2.6’da gösterilmektedir.

Son yıllarda titanyum ve titanyum alaşımlarının, medikal ve dental uygulamasında ciddi bir artış görülmektedir. Geleneksel olarak titanyum kullanımı uzay, uçak ve denizcilik sanayi alanlarında yoğunlaşmıştır. Metalin, dayanıklılık ve rijit yapısı, düşük özgül ağırlığı ve göreceli hafif oluşu, yüksek ısılara dayanıklılığı ve korozyona karşı direnci kullanımının 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 sabitleyici, damar stentleri ve bağlayıcıları, dental implant, krun köprü ve parsiyel protez yapımında kullanılmaktadır. Metalin mekanik özelliklerini geliştirmek ve faz yapılarını değiştirmek için; örneğin, alüminyum, vanadyum ve demir gibi metallerle alaşımlaması yapılır (Ungan, 2009). Şekil 2.7’de α , $\alpha + \beta$ ve β alaşımlarına ait mikroyapı örnekleri bulunmaktadır.



Şekil 2.7 Titanyum alaşımlarının mikroyapıları (500x). (a) Tavlanmış α alaşımı. (b) Tavlanmış Ti6Al4V $\alpha + \beta$ alaşımı. (c) Tavlanmış β alaşımı. (d) Ti6Al4V, 1650°C’de ısıtılmış ve su verilmiş martensit yapısı (Park ve Kim, 2002)

Titanyum yüksek aktivitesinden dolayı hızlı bir şekilde pasif oksit tabakası oluşturur ve oluşan bu tabakanın korozyona dayanıklı ve biyouyumlu yapısı titanyumu diğer metalik alaşımlar içerisinde en çok tercih edilir hale getirmiştir. Özellikle metal işleme teknolojisinin de ilerlemesiyle zor işlenen titanyumun daha kolay işlenebilir hale gelmesinin bu durumda önemli bir payı bulunmaktadır. İmplant malzemesi olarak kullanılan saf veya alaşımlı titanyumun yüzey oksit tabakası biyouyumlu olduğu için kemik dokusu ile daha hızlı bir şekilde osseointegrasyon sağlanmaktadır.

2.1.2.4.3.1 Titanyum Alaşımlarının Faz Yapıları. Titanyum alaşımları, α , $\alpha + \beta$ alaşımları ve β alaşımları olmak üzere başlıca üç grupta toplanmaktadır. α alaşımlarının tüm yapısını α fazı oluştururken, β alaşımlarının yapısında büyük ölçüde β fazı bulunmaktadır ve bu yapıya çözündürme sıcaklığından itibaren soğutarak ulaşılabilir. $\alpha + \beta$ alaşımları ise oda sıcaklığında hem α hem de β fazını içermektedir. Yapısında β fazından çok daha fazla α fazı içeren alaşımlara da yakın-alpha alaşımlar denilmektedir, "süper-alfa" veya "lean-beta" isimleri de bu alaşımlar için kullanılabilir.

α alaşımlarının temel alaşım elementi alüminyumdur ancak bazı α alaşımlarında ve çoğu ticari titanyum alaşımlarında küçük miktarlarda β fazını kararlaştıran elementler de bulunmaktadır. Benzer şekilde, β alaşımları da yapısında malzemenin dayanımını artıran küçük miktarlarda α fazını kararlaştıran elementler bulundurmaktadır.

Bunların yanı sıra titanyum içerisinde çözünen hidrojen, oksijen, karbon ve azot gibi katkıların mekanik özelliklere önemli ölçüde etki ettiği de bir gerçektir. Hidrojen, azot ve oksijen titanyum içerisinde yüksek çözünürlüğe sahiptir ancak güçlü karbür oluşturma etkisinden dolayı karbonunki düşüktür. Şekil 2.8’de α ve β fazlarının kristal yapıları ve Tablo 2.7’de bu fazları kararlı hale getiren alaşım elementleri gösterilmektedir ve Şekil 2.9’de alaşım elemanlarının faz diyagramına etkisi görülmektedir.



(α) Sıkı Düzen Hegzagonal yapı (SDH)



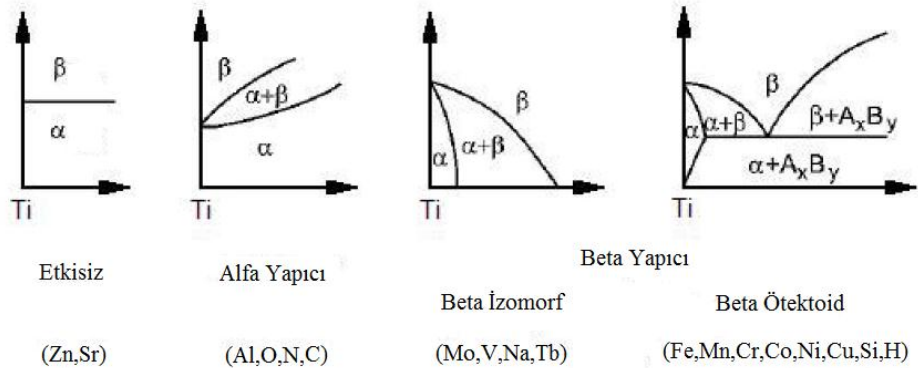
(β) Hacim Merkezli Kübik yapı (HMK)



Şekil 2.8 α ve β kristal yapıları (Leyens ve Peters, 2003)

Tablo 2.7 Alfa ve beta fazlarını kararlı hale getiren başlıca elementler (Leyens ve Peters, 2003)

Alfa Fazının Stabilizatörleri	Beta Fazının Stabilizatörleri
Alüminyum Oksijen Nitrojen	Molibden Vanadyum Demir Krom Mangan

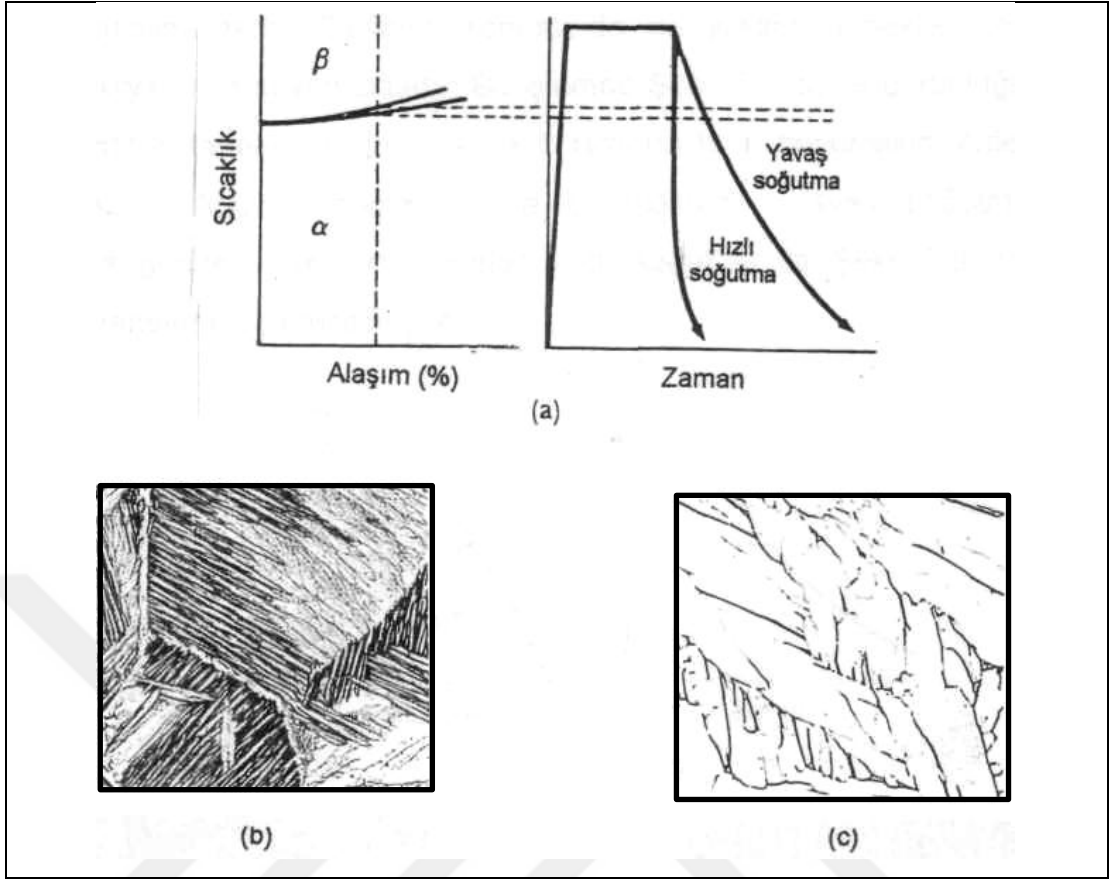


Şekil 2.9 Alaşım elementlerinin faz diyagramına etkisi (Leyens ve Peters, 2002)

2.1.2.4.3.1.1 α Titanyum Alaşımları. Alüminyum, kalay veya zirkonyum içeren α alaşımları daha çok yüksek sıcaklık ya da çok soğuk ortamlarda tercih edilmektedir. α fazı zengin olan alaşımlar, β alaşımlarına göre yüksek sıcaklıklarda sürünmeye karşı genellikle daha dayanıklıdır. Çok düşük miktarda ara yer atomu içeren α alaşımları, sünekliğini ve tokluğunu çok düşük sıcaklıklarda dahi sürdürmektedir.

$\alpha + \beta$ alaşımları ve β alaşımlarının aksine; α alaşımları kararlı α fazına sahip olduklarından ısıtılma işlemi ile sertleştirilememektedir. Ancak, soğuk bir işlem sonrası oluşan artık gerilmeleri yok etmek için yeniden kristalleşme tavlama veya sadece tavlama işlemi yapılabilmektedir. Dövülebilme kabiliyetleri çok düşüktür ve dövme sıcaklık aralığı $\alpha + \beta$ alaşımları veya β alaşımlarından daha dardır. Dövme sırasında oluşan yüzey çatlakları veya merkezde kırılmalar bunu açıkça göstermektedir. Böyle bir oluşumu önlemek için de dövme işleminde deformasyon miktarının daha küçük seçilmesi ve malzemenin sık sık ısıtılması gerekmektedir.

α alaşımlarının mikroyapısı, tavlama sonrası soğutma hızına bağlı olarak farklılık göstermektedir. Şekil 2.10'dan da görülebileceği gibi malzemeyi hızlı soğutmak iğnemsiz α 'nın, fırında soğutmak ise plakalı α 'nın hakim olduğu bir içyapıyı ortaya koymaktadır.



Şekil 2.10 Titanyum alaşımının tavlama ısııl işlemi (a), hızlı soğutma sonrası iğnemsı yapı (b), ve yavaş soğutma sonrası plakalı mikroyapısı (c) (Moiseyev, 2006).

2.1.2.4.3.1.2 $\alpha + \beta$ Titanyum Alaşımları. Bu alaşımlar, α fazını kararlı hale getiren veya α içinde çözünebilen bir ya da daha fazla element ile β fazını kararlı hale getiren bir ya da daha fazla elementleri yapısında bulundurmaktadır. α ve β fazını kararlı hale getiren elementlerin uygun bir şekilde ayarlanmasıyla oda sıcaklığında α ve β fazlarının karışımı olan bir mikroyapı elde edilebilmektedir. Tavlama sonrasında da yüksek süneklik, homojenlik ve yüksek mukavemet sağlanmaktadır (Berberich ve ark., 2000).

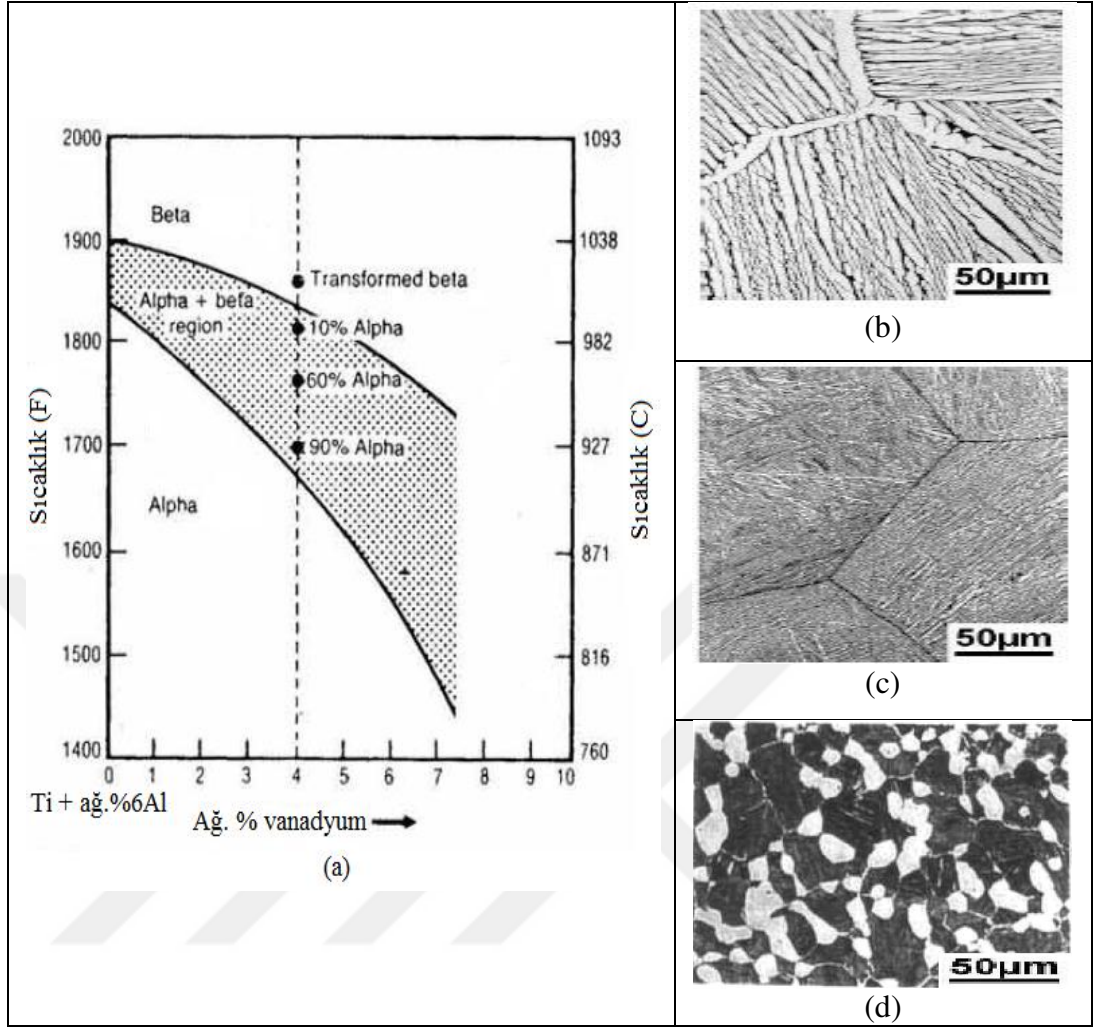
En yaygın kullanılan $\alpha+\beta$ alaşımı Ti6Al4V'dur. 1950'lerde geliştirilmiştir ve bilinen ilk titanyum alaşımları arasında gösterilmektedir. Dengeli özellikleri nedeniyle Ti6Al4V alaşımı en sık kullanılan titanyum malzemeler arasındadır. Yaygın kullanımı özellikle havacılık sanayinde önemli bir ölçüt olan en çok test edilmiş, denenmiş ve geliştirilmiş titanyum alaşımı olmasını sağlamıştır. Diğeri

yaygın kullanıma sahip $\alpha+\beta$ alaşımları; yüksek mukavemet amaçlı geliştirilmiş Ti-6Al-6V-2Sn, yüksek mukavemet ve yüksek tokluğa sahip Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo, gaz türbin motorlarında 400°C'a kadar olan sıcaklıklarda kullanılmak için geliştirilmiş Ti-6Al-2Sn-2Zr-2Mo-2Cr alaşımlarıdır (Fujii, 1998).

Bu alaşımlardan yüksek mukavemet değerleri elde etmek için ısıtım işlemi uygulanabilmektedir. Bu yüzden $\alpha+\beta$ alaşımları 350-400°C arasındaki sıcaklıklarda ve özellikle yüksek mukavemet gerektiren uygulamalarda kullanılabilmektedir (Fujii, 1998).

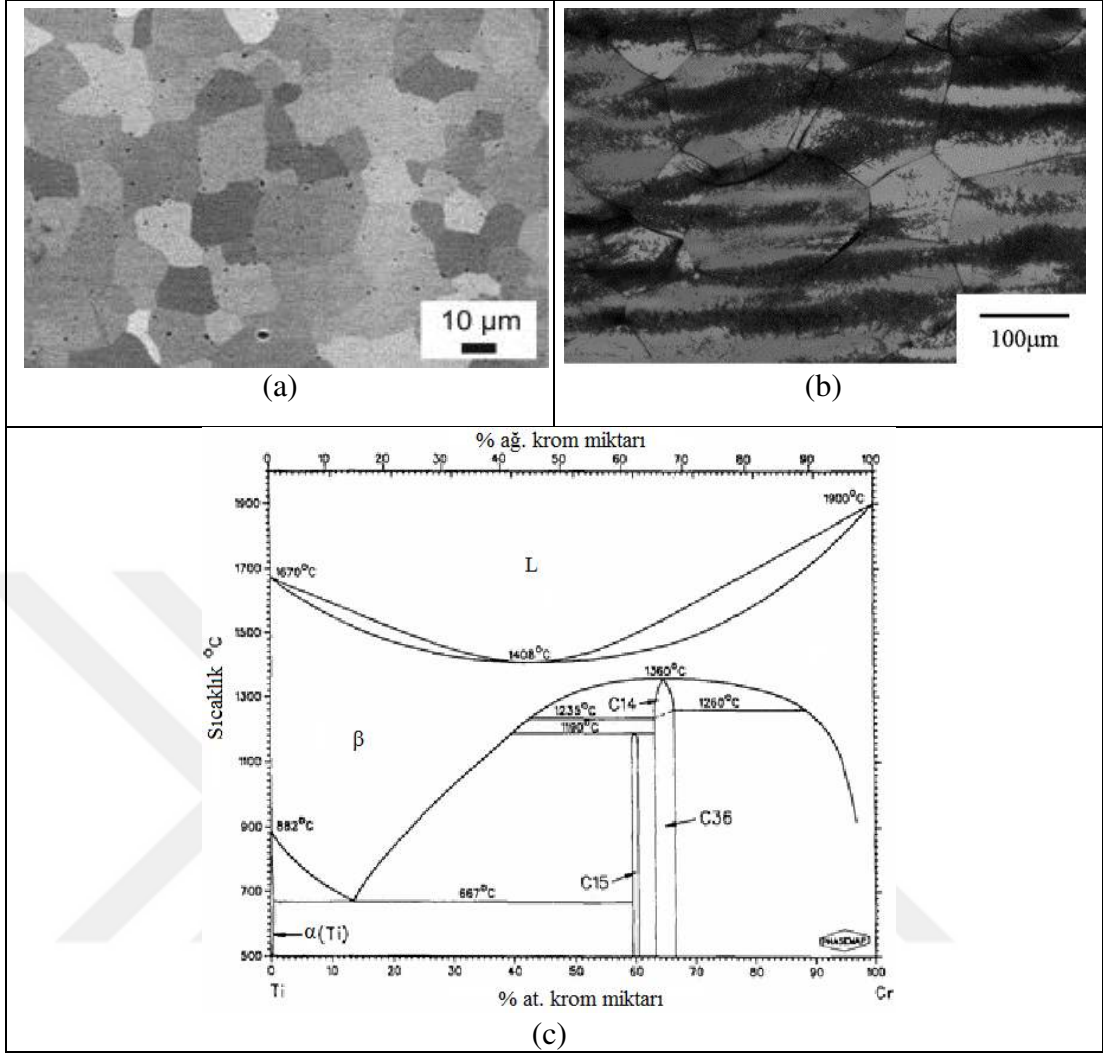
Mukavemet artışı için, alaşım ilk olarak yarı kararlı doymuş hale getirilmek üzere çözeltiye alma sıcaklığından (yaklaşık 1000°C'den) hızla soğutulmakta ve daha sonra yaklaşık 500°C'de yaşlandırılmaktadır. Bu esnada aşırı doymuş yapı içerisinde α ve β fazlarının homojen bir biçimde çökmesi sağlanır ve mukavemet artışı gözlenir (Lütjering ve Williams, 2003).

Şekil 2.11'da Ti6Al – V faz diyagramı bulunmaktadır ve bulunmaktadır $\alpha+\beta$ alaşımına ait mikroyapı örnekleri gösterilmektedir.



Şekil 2.11 α + β alaşımı olan Ti6Al4V için (a) faz diyagramı(38) (Akyol S., 2007), (b) 1°/dk ile soğutma, (c) 8000°/dk ile soğutma (Lütjering ve Williams, 2003) ve (d) sıcak haddeleme sonrası eşeksenli mikroyapıları (Donachie, 1988)

2.1.2.4.3.1.3 β Titanyum Alaşımları. Yapılarında yüksek miktarda β yapıcı elementler (V, Mo ve Cr gibi) bulunduran bu grup alfa fazına göre daha yüksek sertlik, mukavemet ve sıcak işlenebilirliğiyle bilinirler. Özellikle yüksek sıcaklık çalışmalarında tercih edilirler ve yeni yeni biyomalzemelerde de Ti-15Mo ve Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (TNTZ) (Şekil 2.12) gibi β titanyum alaşımları kullanılmaya başlanmıştır.



Şekil 2.12 β alaşımlarının mikroyapı örnekleri. (a) TNTZ alaşımının 1000°C'de homojenleştirme tavlaması sonrası 790°C'de 3 saat çözeltiye alınmış ve suda su verilmesi sonucu oluşan mikroyapı (Narita, Niinomi ve Nakai, 2014), (b) Ti-15Mo alaşımının 600°C'de 1 saat yaşlandırılması sonucu oluşan intermetalik bileşikler ile eşeksensli mikroyapı (Min ve ark., 2010) ve (c) Ti-Cr faz diyagramı (Murray, 1981)

2.1.2.4.3.2 Titanyum Alaşımlarının Isıl İşlemleri. Titanyum alaşımlarına uygulanan ısı işlemler 3 farklı amaca yöneliktir. Bunlar:

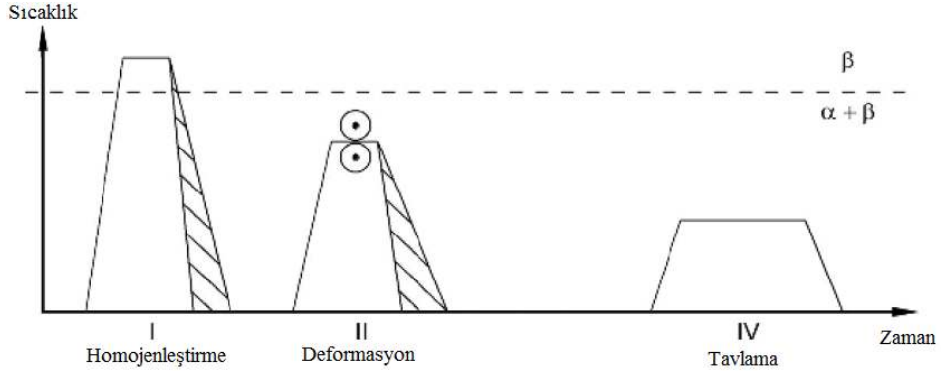
1. Gerilim giderme amacıyla uygulanan gerilim giderme tavlaması,
2. Süneklik, işlenebilirlik, korozyon direnci ve yapısal kararlılık için uygulanan tavlama işlemi,
3. Mukavemet artırmaya yönelik uygulanan çözeltiye alma ve yaşlandırma işlemi.

Bu ısıt işlemlerin her biri alaşımların farklı özelliklerde istenmesinden ya da farklı metalürjik özelliklerinden dolayı bütün titanyum alaşımlarına uygulanamayabilir.

Gerilim giderme tavlama titanyum alaşımlarında malzemenin mukavemetini veya sünekliğini olumsuz olarak etkilememektedir. Gerilim giderme tavlama dövme, plastik şekillendirme veya kaynak işlemi ile oluşan kalıntı gerilmelerin giderilmesi amacıyla uygulanmaktadır. Artık gerilmelerin giderilmesi ile de Bauschinger etkisi gibi istenmeyen durumların önüne geçilir.

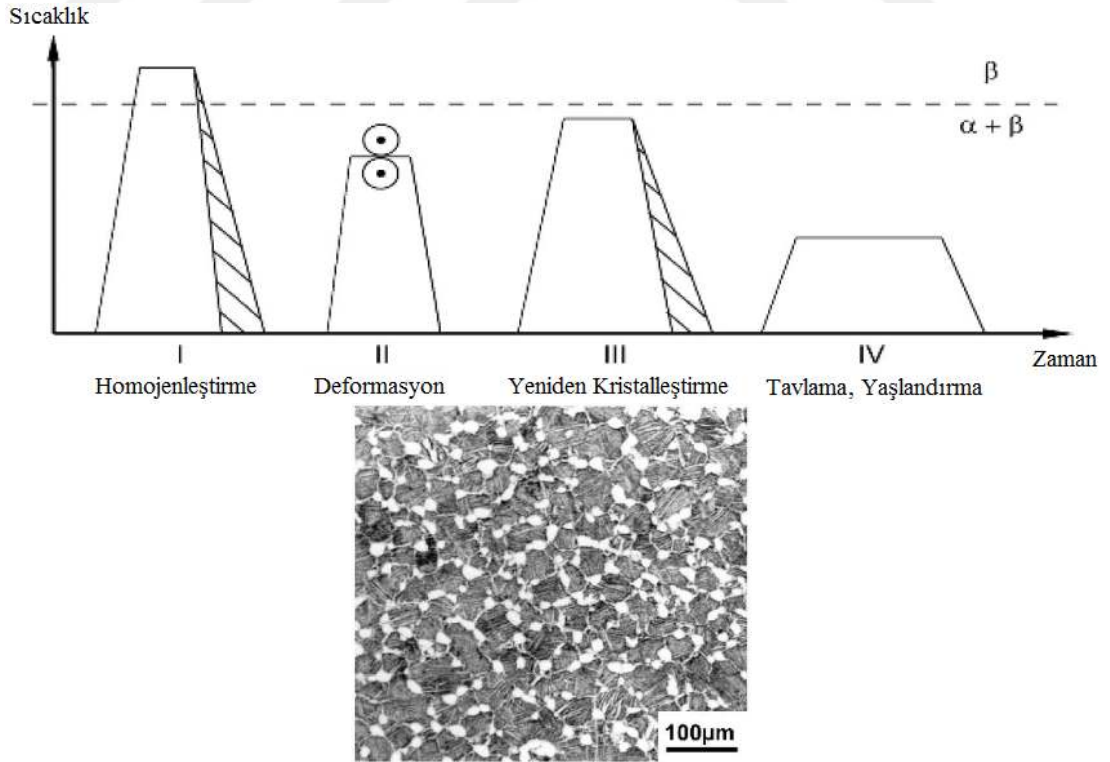
Gerilim giderme tavlama için seçilen sıcaklık ve süre metalürjik esaslar dikkate alınarak yapılır. Her alaşım için bu değerler faz diyagramları ve TTT diyagramları ayrı ayrı göz önüne alınarak belirlenir. Etkin bir gerilim giderme tavlamasında düşük sıcaklık uzun süre ya da yüksek sıcaklık kısa süre dengesini oturtmak gerekir. Titanyum ve alaşımları için 500-750°C tavlama sıcaklığı ve 15dk-8saat aralığındaki tavlama süreleri kullanılır. Ardından gelen soğutma hızının ise çok kritik bir önemi yoktur. Sadece 480°C ile 300°C arasında artık gerilme yüklenmemesi için fırında veya havada soğutma tercih edilmelidir (Donachie, 1988). Aşırı miktarda yeniden kristalleştirilmiş malzemeyi işlemek ya da soğuk şekillendirmek zor olacaktır (Moiseyev, 2006).

Tavlama işlemi ise üç farklı şekilde yapılmaktadır. Bunlar hadde tavlama, yeniden kristalleştirme tavlama ve β tavlama. Bazı uygulamalarda ikili hatta üçlü tavlama işlemleri uygulanır. Ancak bu tür uygulamalar daha çok çözeltiye alma ve yaşlandırma ısıt işleminde kullanılır.



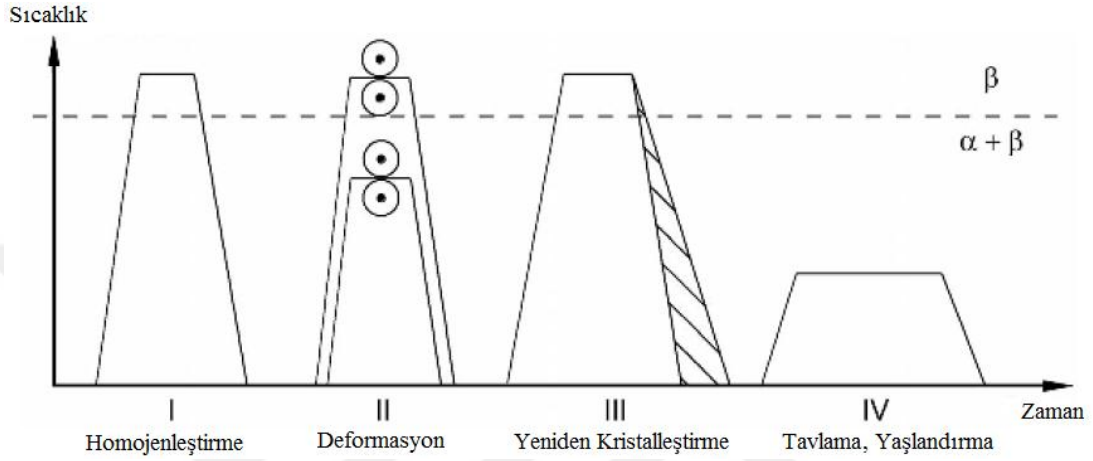
Şekil 2.13 $\alpha + \beta$ alaşımlarının sıcak hadde sonrası tavlama (Lütjering ve Williams, 2003)

Hadde tavlama (Şekil 2.13) yüksek miktarda deforme olan malzemede çok az bir miktar sıcak ya da soğuk şekillendirme izi kalır, tam bir tavlama değildir. Şekil 2.14'te ise ikili faz oluşumu için uygulanan standart ısıtma işlemi uygulanmaktadır. Bu işlemde I. adımda β bölgesinde homojenleştirme işlemi yapılmakta, II. adımda $\alpha + \beta$ bölgesinde deformasyon gerçekleştirilmekte, III. adımda yine $\alpha + \beta$ bölgesinde yeniden kristalleştirme yapılmakta ve son adımda (IV) gerilim giderme tavlama ya da yaşlandırma ısıtma işlemi ile tamamlanmaktadır.



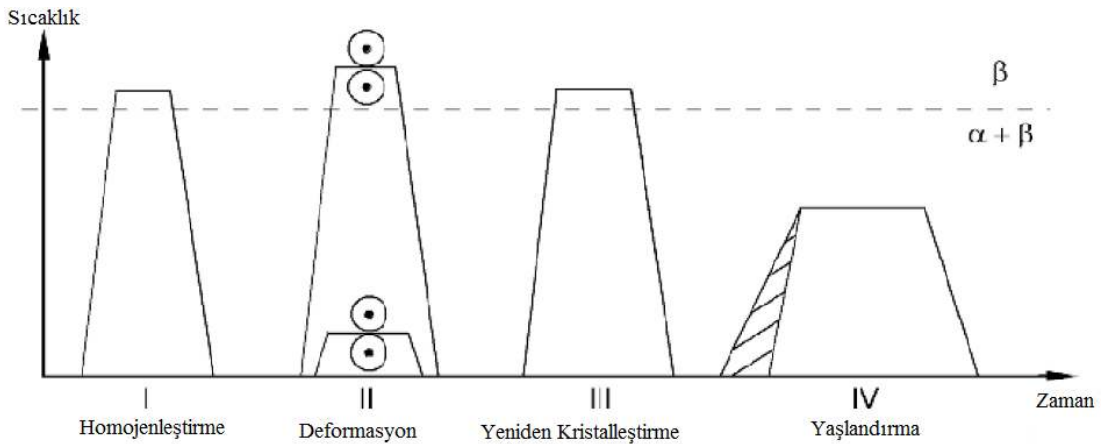
Şekil 2.14 İkili faz oluşumu ya da yaşlandırma ısıtma işlemi için kullanılan rota ve ikili fazın mikroyapısı (Lütjering ve Williams, 2003).

Yeniden kristalleştirme tavlamasında ise tokluğun artırılması amaçlanır ve $\alpha + \beta$ bölgesinin üst kısımlarında belirli bir süre tutulup yavaşça soğutulması ile yapılır. β tavlaması ise malzeme β bölgesine ısıtılarak bir süre bu bölgede bekletilir ve soğutulur (Donachie, 1988). Şekil 2.15'te lamelli $\alpha + \beta$ yapısı elde etmek için kullanılan standart bir tavlama ısıtıl işlemi rotası verilmektedir.

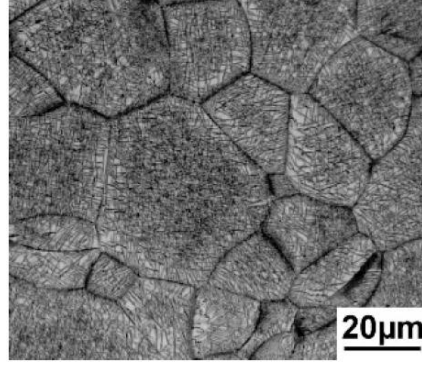


Şekil 2.15 $\alpha + \beta$ alaşımlarının tavlama ısıtıl işlemi örneği (Lütjering ve Williams, 2003).

$\alpha + \beta$ ve β alaşımlarında uygulanan çözeltiye alma ve yaşlandırma ısıtıl işleminde ise geniş yelpazede bir mukavemet elde etmek mümkündür. Bu da yüksek sıcaklıkta kararlı olan β fazının oda sıcaklığındaki yarı kararlı halde bulunması ve bu fazın kararlılık seviyesinin değiştirilmesi ile sağlanır. Bu işlem aslında bir 'kararlılaştırma' işlemidir (Donachie, 1988). Şekil 2.16'da β alaşımlarına uygulanan β tavlaması ısıtıl işleminde izlenen yol gösterilmektedir.



Şekil 2.16 β tavlaması ısıtıl işlemi ve ısıtıl işlem sonrası oluşan yaşlandırılmış malzemenin optik mikrofotografisi (Lütjering ve Williams, 2003).



Şekil 2.16 β tavlama ısıtma işlemi ve ısıtma işlem sonrası oluşan yaşlandırılmış malzemenin optik mikroskobu (Lütjering ve Williams, 2003) (devamı)

2.1.3 Biyomalzeme Olarak Ti6Al4V Alaşımı

Ti6Al4V alaşımı dünya üzerinde en çok kullanılan titanyum alaşımıdır. Metalik titanyum üretiminin %50'den fazlası bu alaşımın üretiminde kullanılmaktadır ve alüminyum α fazını sabitleyen alaşım elementi iken vanadyum da β fazının sabitlenmesi için kullanılmaktadır. Böylelikle $\alpha + \beta$, iki fazlı bir yapıya sahip ve mekanik özellikleri hem α hem β alaşımından daha gelişmiş olmaktadır.

Ti-6Al-4V'da alüminyum katkısı alaşımda katı çözelti sertleşmesi sağlamaktadır. Al miktarı %6 veya daha altında tutulmalıdır çünkü ikincil alfa olarak bilinen (α_2) sıralı DO₁₉ (Hegzagonal Sıkı Paket) fazının korunması gerekir ki bu faz da gerilmeli korozyon çatlakları (GKÇ) oluşumunu azaltır. Vanadyum elementi α fazı içerisinde çözünürlüğü düşük olduğu ve α tarafından kabul edilmediği için β fazının küçük bölgelerinde yoğunlaşır ve β fazı da α fazının etrafında düzenli bir dağılım gösterir (Williams, 1986).

Bu iki fazın birbirleri arasındaki hareketi için çok yüksek miktarda difüzyon olması gerektiğinden fazlar büyümeye karşı kararlı bir yapıya sahiptir. Bu sayede Ti6Al4V alaşımı diğer alaşımlara kıyasla oldukça küçük tane boyutlarına sahiptir.

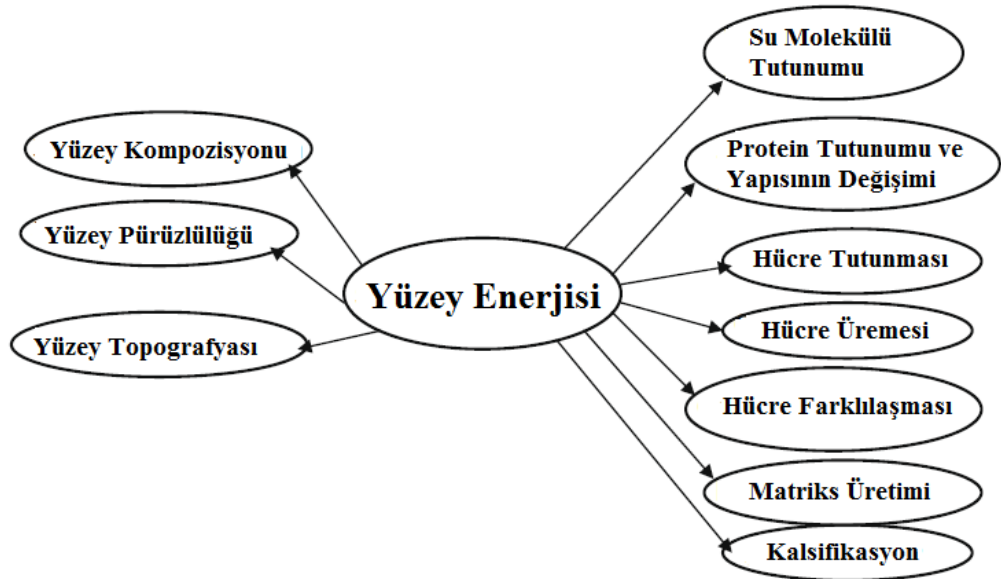
Kullanılan bütün biyomalzemeler arasında Titanyum ve alaşımları yüksek mukavemet, düşük yoğunluk (yüksek özgül mukavemet), korozyona dayanıklı, vücut ortamında tamamen inert davranan ve yüksek biyouyumluluğa sahip olmaları

sayesinde malzeme seçimi açısından olumlu yönleri sahiptir. Özellikle tane boyutu küçüldükçe yüzey enerjisi artacağından implant yüzeyine tutunan hücre sayısı artacaktır.

2.2 Biyomalzemelerin Yüzey Modifikasyonları

2.2.1 İyileşme Sürecinde Biyomalzeme Arayüzeyleri

Hücre aktivitesini destekleyen 3 boyutlu yapısal malzemelerden fonksiyonel mekanik desteklere kadar, biyomalzemelerin iyileştirme süreçlerinin her birinde çok önemli rolleri bulunmaktadır. Biyomalzemenin kütsel özellikleri malzemenin biyolojik performansının belirlenmesinde kritiktir (Ratner ve ark., 2004). Vücudun biyomalzeme arayüzeyine uyguladığı biyolojik tepki, tamamen malzemenin yüzey özelliklerine, özellikle de yüzeykimyası ve yapısına bağlıdır. Bu yüzden biyomalzeme yüzeylerinin modifikasyonu, malzemelerin malzeme-doku arayüzeyinin biyofonksiyonelliğini artırmak için hassas ve önem taşıyan bir konu haline gelmiştir. Şekil 2.17’de yüzey enerjisini etkileyen faktörler ve yüzey enerjisinin etkilediği reaksiyonlar gösterilmektedir.



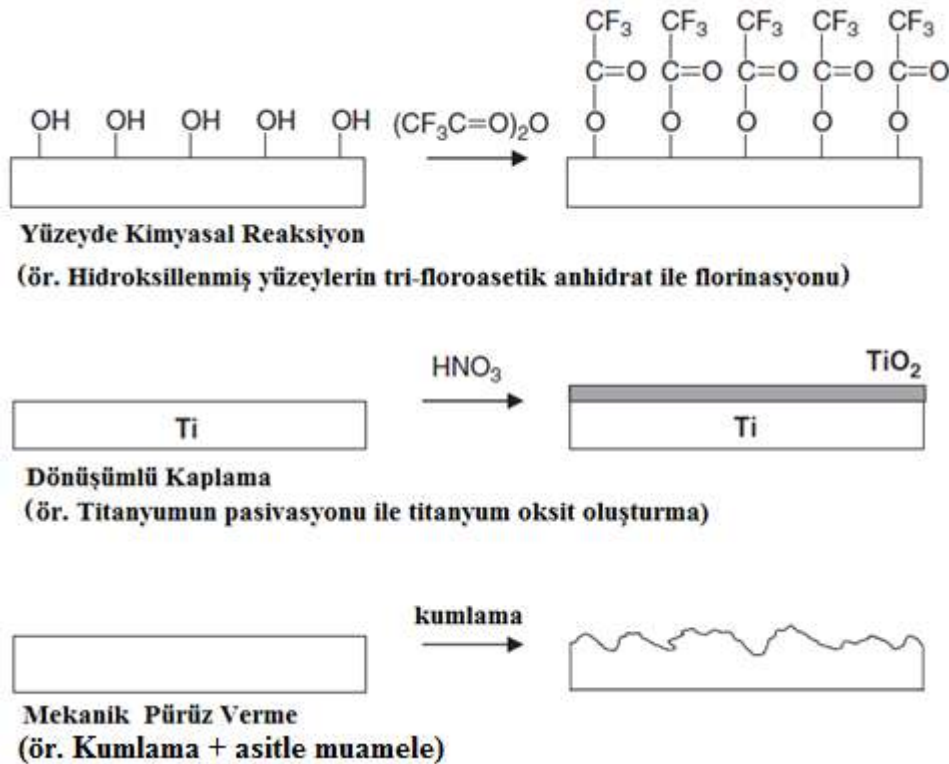
Şekil 2.17 Malzeme yüzey özelliklerinin yüzey enerjisine etkisi ve yüzey enerjisinin osseointegrasyona etkisi (Geetha, Singh, Asokamani ve Gogia, 2009).

2.2.2 Yüzey Modifikasyonlarının Sınıflandırılması

Yüzey modifikasyonları açısından her türlü malzeme grubuna göre çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Hücre yışma özelliğinden, osseointegrasyonun sağlanmasına kadar malzeme yüzeyinin geliştirilmesi için iki temel sınıflandırma yapılabilir. Bunlardan birincisi fizikokimyasal yüzey işlemleri, ikincisi ise yüzey kaplama işlemleridir.

2.2.2.1 Fizikokimyasal Yüzey İşlemleri

Fizikokimyasal yüzey işlemlerinde malzeme yüzeyindeki atomların, bileşiklerin ya da moleküllerin değişimi meydana gelmektedir. Şekil 2.18’de fizyokimyasal yüzey işlemleri şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.18 Şematik olarak fiziksel ve fizikokimyasal yüzey işlemleri (García, 2011).

2.2.2.2 Kimyasal Yöntemler

Yüzey kimyası biyomalzemenin yüzey ıslatılabilirliği, ve yüzey enerjisi gibi önemli özellikleri etkileyen bir faktördür. Yüzey kimyasını değiştirmenin hücre davranışlarını etkilediği kanıtlanmıştır (Anselme, Ploux ve Ponch, 2010). Kimyasal yöntemler arasında UV/lazer ışın yayma ve dağlama gibi yüzeyin temizlenmesi, değiştirilmesi ya da yüzey gruplarıyla çapraz bağlar oluşturarak yüzeyin geliştirilmesi amaçlanır. Bu uygulamalar ile yüzey aktivitesi artırılarak ya da azaltılarak istenilen özellikler elde edilmeye çalışılır.

Metal yüzeyi ile reaksiyon oluşturarak oksitçe zengin bir tabaka oluşturmak malzemede korozyon direnci, pasivasyon, aşınma ve tutunma özelliklerini geliştirici bir durumdur. Örneğin titanyum ve alaşımlarının nitrik asitleme işlemi ile elde edilen titanyum oksit tabakası biyomalzemeye mükemmel bir biyouyumluluk kazandırır. İyonların demet halinde hızlandırılarak metal veya seramik yüzeylerinin geliştirilmesi için uygulanmaktadır (örneğin azotun iyonlaştırılarak titanyum yüzeyine yerleştirilmesi ile aşınma direnci önemli ölçüde yükseltilir). ‘Ion Beam Implantation’ yöntemi ile titanyum yüzeyine azot veya borun ve karbonun paslanmaz çeliğe implantasyonu ile aşınma direnci ve yorulma ömrü geliştirilir (García, 2011).

2.2.2.3 Topografik Yöntemler

Yüzey morfolojisi ve topografyası hücre ile malzeme yüzeyi temas halindeyken hücre tutunmasını ve çoğalmasını önemli ölçüde etkiler. Hücre boyutlarında düşünüldüğünde, hücre morfolojisi, tutunması, çoğalması ve türemesi konusunda büyük rol oynar. Hücrelerin veya okunun implant arayüzeyine gösterdiği tepki de yine malzeme yüzeyinin topografyasından etkilenir. Örneğin Wennerberg’in (1998) yapmış olduğu çalışmada 25, 75 ve 250 μm boyutlarındaki küresel kumlar ile yapılan kumlama sonrası, sırasıyla 1.14, 1.45 ve 2.01 μm yüzey pürüzlülüğüne sahip implantlar üretilmiş ve kemik-implant bağ kurma özellikleri incelenmiştir. 25 ve 75 μm ’lik kumlar ile 250 μm ’lik kumlara göre daha iyi tutunma olduğunu görülmüştür. Bu çalışmada görülmüştür ki yüzey pürüzlülüğü belirli bir noktaya kadar

istenmektedir. Ancak belirli sınırı geçen yüzey pürüzlülüklerinde yüzeyin aşırı pürüzlü olduğu ve dokunun gelişimine ters etki ettiği anlaşılmaktadır. Yapılan başka bir çalışmada ise 1-1.5 μm 'lık yüzey pürüzlülüğüne sahip olan biyomalzemelerin en uygun sonuçlar verdiğini, daha yüksek olması durumunda malzeme yüzeyinin implant sabitleme işlemi esnasında zarara uğradığı rapor edilmiştir (Wennerberg ve Albrektsson, 2000).

Sonuç olarak yüzey topografyasının değişimiyle aşağıdaki dört unsur etkilenmektedir (Ungan, 2014).

- İmplantın kemik ile temas ettiği yüzey alanı,
- Hücre yapışması
- İmplant yüzeyinde bulunan kemik miktarı
- İmplant ile kemik arasındaki biyomekanik etkileşim

Sonuç olarak fizikokimyasal yöntemler arasından genellikle uygulanan kumlama, zımparalama, parlatma, işleme, gibi fiziksel ve dağlama, asit işlemi ve alkali işlemi gibi kimyasal uygulamalar ile malzeme yüzeyinde belirli topografik ve kimyasal özellikler elde edilebilmektedir.

2.2.2.4 Yüzey Kaplama Teknolojileri

Kaplama stratejileri altlık malzemenin yüzeyinde altlıktan farklı bir kompozisyonda temas yüzeyi, katmanı yaratma üzerine kurulur. Bu yöntemlerden en bilinenleri buhar biriktirme, anotlama gibi uygulamalardır. Yüzeyde istenilen kompozisyon ve pürüzlülük değerlerini yakalamak için işlem parametreleri ile istenildiği gibi oynanarak malzemede gerek duyulan yüzey özellikleri elde edilebilir. Tablo 2.8'da fiziksel ve kimyasal olarak uygulanan kaplama yöntemlerinden bazıları gösterilmektedir.

Tablo 2.8 Biyomalzemelerin yüzeylerinin geliştirilmesinde kullanılan fiziksel ve kimyasal yöntemler (Ungan, 2014).

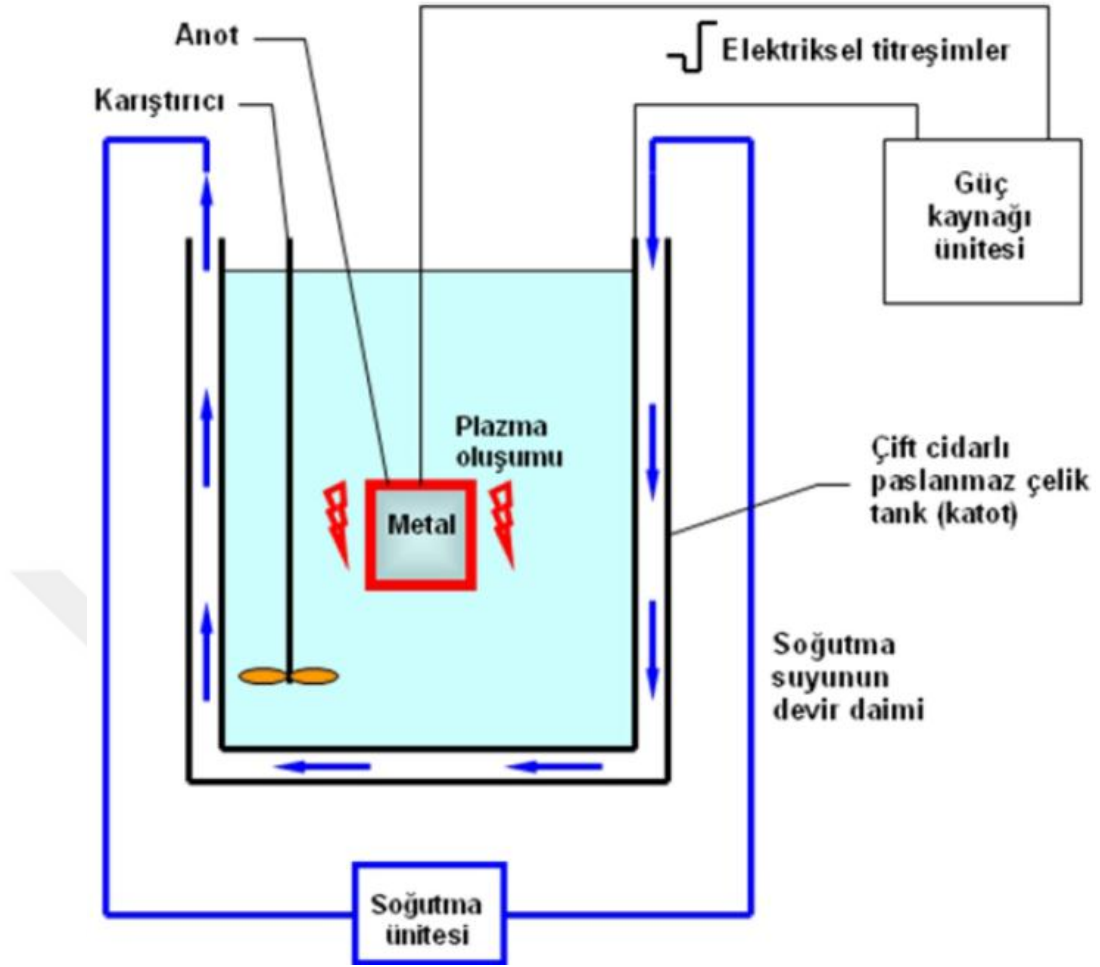
Yüzey Modifikasyonu	Modifiye Katman	Kompozisyonu ve Topografisi	Amaç
A. Fiziksel Yöntemler			
Plazma İşlemi	~10 nm’lik modifiye edilmiş film veya ~µm’lik ince film kaplama		Yüzey kompozisyonunu değiştirerek korozyon, aşınma ve biyouyumluluk özelliklerinin geliştirilmesi
İyon implantasyonu		-TiN ya da TiN _x , Ca ve/veya P katkılı TiO ₂ -Topografyada dikkat çekici bir değişiklik yoktur	
Plazma püskürtme		-Kalsiyum fosfat kaplamalar -Gözenekli yüzeyler	
Plazma sıçratma		-Kalsiyum fosfat ince filmleri -Düzgün yüzeyler	
Fiziksel buhar biriktirme (PVD)	~1 µm’lik TiN, TiC, TiCN, elmas ve elmas benzeri karbon kaplama	-TiAlN ve WC/C	Aşınma, korozyon ve kan uyumluluğunun geliştirilmesi
Buharlaştırma, İyon kaplama, püskürtme			
B. Kimyasal Yöntemler			
Alkali işlemi	~1 µm’lik katman	-Düzensiz ve gözenekli sodium dititanat ve TiO ₂	Biyouyumluluk, biyoaktivite ve kemik yalıtkanlığının geliştirilmesi
Anodik oksidasyon	~10 nm - 40 µm’lik elektrolitten gelen iyonla ile birlikte oluşturmuş TiO ₂ katmanı	-S, P veya Ca/P katkılı TiO ₂ -Düzgün ya da pürüzlü yüzeyler	Özel yüzey topografisi üreterek korozyon, biyouyumluluk, biyoaktivite ve kemik yalıtkanlığının geliştirilmesi
Kimyasal buhar biriktirme (CVD)	~1 µm’lik TiN, TiC, TiCN, elmas ve elmas benzeri karbon kaplama	-TiC ve TiN ince film kaplamalar	Aşınma, korozyon ve kan uyumluluğunun geliştirilmesi

2.2.3 Mikro Ark Oksitleme (MAO)

2.2.3.1 MAO Temelleri ve Çalışma Prensipleri

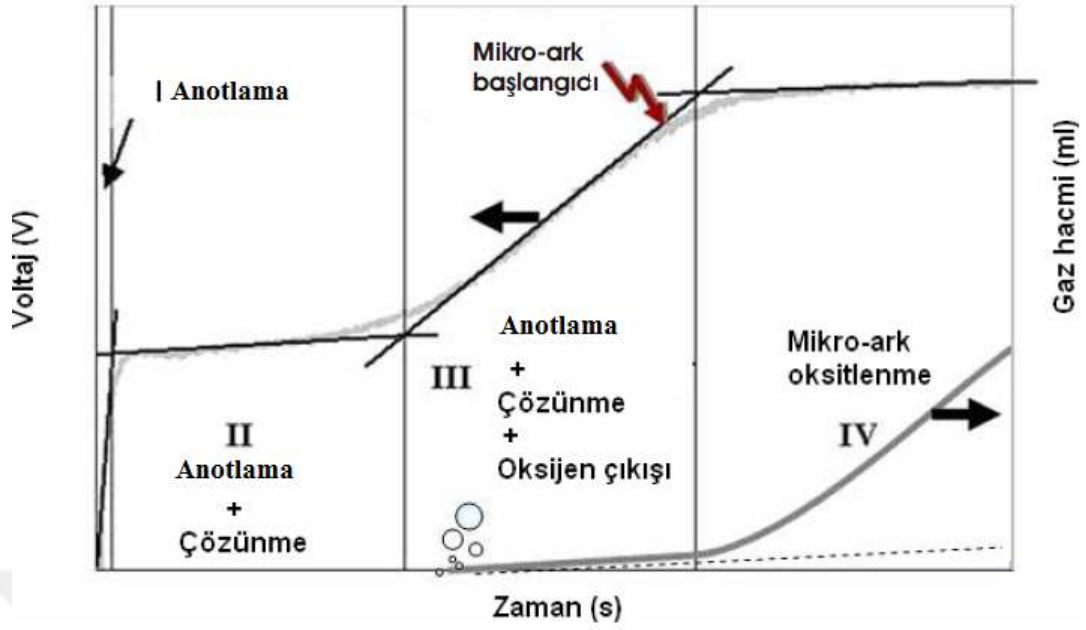
Mikro ark okistleme işlemi diğer bir adıyla plazma elektrolitik oksitleme (PEO), bilinen anodik oksitleme işlemi ile aynı prensibe göre çalışır. MAO yönteminde sadece valf metaller olarak adlandırılan sınıftaki metaller kullanılabilir (Ti, Al, Zr ve Mg gibi). Malzemeye anodik olarak uygulanan akımda malzeme direnç göstererek oksit oluşturur, katodik olarak uygulanan akımda malzemeden akımın geçişine izin verilir, yani tek yönlü bir akım geçişi sağlanır ve anodik yönde uygulanan akım sayesinde yüzeyde düzenli ve kalın bir oksit tabakası elde edilmesi sağlanır. Bu işlemde anodik oksileme işlemine göre tek fark potansiyel değerleri o kadar yükselir ki elektriksel deşarj meydana gelir. Açılan deşarj kanalları içinde bölgesel sıcaklık ve basınç aniden çok yüksek değerlere ulaşır ve burada oluşan oksitler sinterlenerek yüzeyde homojen bir oksit tabakası oluşturur.

MAO sürecinde bir elektrolit içerisine daldırılan metalin, plazma kimyası ve elektrokimyasal reaksiyonların sinerjistik etkisi ile oluşan plazma boşalmaları sayesinde yüzeyde kalın, sert, aşınmaya ve korozyona karşı dirençli bir yüzey kaplaması elde edilir. Bu işlemin bir diğer güzel yanı ise, malzeme geometrik açıdan ne kadar karmaşık olursa olsun, elektrolit ile temas halinde olan bütün yüzeyler eşit kalınlık ve morfolojiye sahip olurlar. Maskeleme yöntemi ile de yüzey yalıtılarak istenilen bölgelerin kaplanması sağlanabilir. Bu da MAO işlemini diğer bütün yöntemlerden üstün bir teknik haline getirir. Şekil 2.19'da MAO işleminde kullanılan sistem gösterilmektedir (Tekin, Çakmak ve Malayoğlu , 2008).



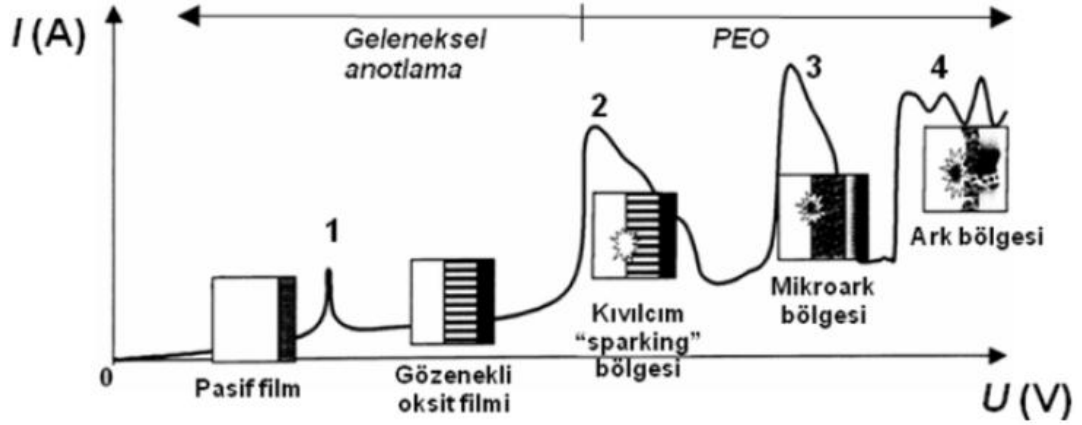
Şekil 2.19 MAO sisteminde kullanılan donanım.

MAO'nun temel prensipleri incelendiğinde sistemin dört basamaktan oluştuğu gözlenmiştir. Bunlar Şekil 2.20'de de gösterildiği üzere, anotlama, anotlama ve anodik çözünme, anotlama anodik çözünme ve oksijen çıkışı ve son olarak mikro ark oksitlenme olarak gösterilmiştir (Snizhko ve ark., 2004).



Şekil 2.20 MAO sisteminin basamakları.

MAO uygulamasında akım-voltaj karakteristiklerine bakılacak olursa (Şekil 2.21), normal koşullarda 1 noktasına kadar Ohm yasasına uygun bir şekilde davranış gösterdiği görülür ve bu noktadan sonra çözünme meydana gelmeye başlar. Bu 1 değeri pratikte malzemenin korozyon potansiyeline denk gelmektedir. 1 ve 2 noktaları arasında pasifleşme ve gözenekli bir oksit film oluşur ki, burada bilinen anotlama işlemi ile elde edilen tabaka elde edilir. 2 noktasına gelindiğinde oksit tabaka içerisinde elektrik alan kuvveti kritik değeri aşar ve bu değerlerin ilerisinde artık darbe veya tünelleme iyonlaşması meydana gelerek oksit film kırılır. Bu durumda oksit film yüzeyinde kıvılcımlar gözlenir ve bu olay oksit filmin büyümesine yardımcı olur. 3 noktasında darbe iyonlaşması, termal iyonlaşma süreci ile birleşerek daha yavaş ancak daha büyük ark-deşarjları oluşturur. 3 ve 4 aralığında kalınlaşan oksit tabakasının çoğunda negatif yük artışı ile termal iyonlaşma engellenir. 4. bölgede mikron boyuttaki arkların gücü artar ve tabakanın içerisine ilerleyerek filmin termal kırılmasına ve böylece hasara uğramasına neden olabilir (Tekin ve ark., 2008).



Şekil 2.21 Anot yüzeyinde oluşan filmin akım-voltaj değişimi ve filmin yapısal değişimi (Yerokhin, Nie, Leyland, Matthews ve Dowsey, 1999).

2.2.3.2 Biyomalzemeler Alanında MAO Prosesi

Endüstriyel uygulamalarda MAO kaplamalı ürünler havacılık, biyomedikal elektronik, mühendislik araçları ve enerji malzemeleri gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. MAO ile kaplanmış titanyum ve alaşımları özellikle biyolojik alanlarda çokça kullanılmaktadır. Çünkü elde edilen gözenekli titanyum oksit tabakası biyoaktif özellik göstermekte ve bu da malzemenin yüzey özelliklerini olumlu yönde etkilemektedir (Han, Hong ve Xu, 2003).

Ca ve P iyonları ihtiva eden elektrolitin kullanıldığı bir çalışmada MAO sonrasında yapılan incelemelerde elde edilen seramik TiO_2 kaplama içerisinde Ca ve P iyonlarının çökelmiş olduğu ve hidrotermal işlem uygulandığında HAp fazının ($Ca_5(PO_4)_3(OH)$) oluştuğu gözlenmiştir. Ardından yapılan inceleme ile tabaka boyunca Ca^{+2} ve PO_4^{+} iyonlarının kolaylıkla kaplamanın içerilerine kadar difüze olduğu anlaşılmıştır (Liu, Wang, Shimizu, Igarashi ve Zhao, 2005).

BÖLÜM ÜÇ

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Numunelerin Hazırlanması

3.1.1 Altlıkların Hazırlanması

Numuneler 1m uzunluğunda 10 ve 16mm çapında Bağ - San (TR) firmasından temin edilmiştir. Uzun çubuklar olduğu için öncelikle her ısıl işlem optimizasyonu için 5cm'lik parçalar hazırlandı. Kesme işlemini Streuers Labatom-5 model kesme cihazıyla ve titanyum gibi metalleri kesmek için Akasel marka kesme diskleri kullanılmıştır.

Isıl işlemler, numunelerin oksitlenmemesi için, atmosfer kontrollü kuvars camlı tüp fırında içerisinden argon gazı geçirilerek, atmosfer kontrolünde yapılmıştır. Isıl işlemler 1a olarak tanımlanan 10mm'lik çubuklardan elde edilen numunelere uygulanmıştır. Tablo 3.1'de Yapılan termomekanik ve termal işlemler gösterilmektedir.

Tablo 3.1 Uygulanan termal işlemler

Numune Kodu	Uygulanan Termomekanik veya Isıl İşlem
1a	Temin edilmiş hali (10 mm)
1b	Temin edilmiş hali (16 mm)
1K	1a numunesine kumlama uygulaması
2	900°C'de 1 saat bekletme + Fırında soğutma
3	950°C'de 1 saat bekletme + Fırında soğutma
4	1000°C'de 1 saat bekletme + Fırında soğutma
5	1050°C'de 1 saat bekletme + Fırında soğutma
6	1100°C'de 1 saat bekletme + Fırında soğutma
7	1000°C'de 1 saat bekletme + Havada soğutma
8	1050°C'de 1 saat bekletme + Havada soğutma
9	1100°C'de 1 saat bekletme + Havada soğutma
10	950°C'de 1 saat bekletme + Suda Su verme
11	950°C'de 1 saat bekletme + Suda Su verme + 5 saat 675°C'de yaşlandırma
12	950°C'de 1 saat bekletme + 650°C'ye Fırında soğutma + 650°C Suda Su verme
13	1000°C'de 1 saat bekletme + Suda Su verme
14	1050°C'de 1 saat bekletme + Suda Su verme
15	1050°C'de 1 saat bekletme + Suda Su verme + 5 saat 675°C'de yaşlandırma

3.1.2 Altlık Yüzeylerinin Hazırlanması

Parçalardan optik mikroskop, elektron mikroskobu görüntüleri Vickers sertliği, XRD analizleri için ayrı ayrı numuneler, yapılan ısıt işlemler sonrasında, 1cm'lik uzunluklarda tekrar kesilmiştir ve malzemelerin düz yüzeylerinin kolayca zımparalanabilmesi için 25mm'lik kalıplarda polyester kalıba alınmıştır. Zımparalama işleminde ise 60 – 2000 kum SiC zımpara “kullanılmıştır. Her zımpara değişiminde numuneler 90° çevrilerek 2000 kuma kadar getirilmiştir. Bütün yüzeyler 2000 kum zımpara ile zımparalandıktan sonra kaplama işlemine hazır hale getirmek için keskin yüzeylerden 0.5mm'lik pah kırılmıştır.

2000 kum zımpara ile hazırlanmış olan yüzeylerin bir bölümüne karşılaştırma amaçlı olarak kumlama işlemi uygulanmıştır. Kumlama işlemleri yapılmadan önce numunelerin düz yüzeylerinin kumlanması için numuneler akrilik kalıba alınmıştır. Altlık yüzeylerinde G. UNGAN'ın doktora çalışmasındaki (2014) optimizasyon çalışmaları kullanılarak makro pürüzlülük elde edilmiştir. Bu çalışmada 100µm ve 300µm çapındaki Al₂O₃ kumlarla kumlanan numuneler ile asitle dağlama yapılmış ve yapılmamış örnekler elde edilmiştir. Elde edilen numunelere uygulanan hücre kültürü testlerinden ulaşılan sonuçlara göre dağlama yapılmamış 100µm'lik kum ile yapılan kumlama numuneleri ile en iyi sonuca ulaşılmıştır. Kumlama işlemleri Özel Teknoloji Diş Hastanesi'nde (Karaman/Türkiye) yapılmıştır. Aynı şekilde artan kum boyutu ile hücre tutunmasının azaldığı belirtilmiştir (Mustafa, 2000).

Elde edilen farklı yüzeylerin pürüzlülükleri Tablo 3.2de gösterilmektedir.

Tablo 3.2 Zımparalanmış ve kumlanmış yüzeylerin yüzey pürüzlülük değerleri.

Yüzey Tipi	Ra (µm)	Rz (µm)	Rq (µm)	Rt (µm)
Zımparalanmış (2000 SiC)	0,21	1,35	0,26	1.92
Kumlanmış (100µm Al₂O₃)	0,78	4,60	1,00	7.69

3.2 Mikro-ark Oksitleme (Kaplama) Çalışmaları

Farklı yüzey pürüzlülükleri ve mikroyapıya bağlı ıslatılabilirlik değerlerine göre numune yüzeylerine MAO yöntemi ile kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Mikro ark oksitleme işlemi, diğer adıyla plazma elektrolitik oksitleme (PEO), sabit akım kullanılarak, Keronite çift kutuplu mikro ark oksitleme aparatı (KT-G2 20kW-25L) ile yapılmıştır. İşlem farklı sabit akım değerleri kullanılarak optimize edilmeye çalışılmıştır. Kaplamalar sıcaklığı 30°C'yi geçmeyen, numune başına 400ml sıvı çözeltiler kullanılarak yapılmıştır. Tablo 3.3'de uygulanan akım yoğunluğu ve akım uygulama süreleri verilmiştir.

Tablo 3.3 MAO uygulama parametreleri.

Sıra No.	Süre (dk)	Akım Yoğunluğu (A/cm ²)	Maksimum Voltaj (V)
X1	3	0,2	205
X2	5	0,2	233
X3	10	0,2	244
Y1	3	0,5	228
Y2	5	0,5	239
Y3	10	0,5	257
Z1	3	1	278
Z2	5	1	361
Z3	10	1	455

MAO işleminde Ca, P ve Mg içerikli bir TiO₂ tabakası oluşması için farklı derişimlerde kimyasallar kullanılmıştır. Kimyasal olarak elektrolite kalsiyum asetat (CaA), kalsiyum glisero fosfat (CaGP) ve magnezyum asetat (MgA) kimyasallarının karışımından hazırlanmış olup, derişimleri Tablo 3.4'de verilmiştir.

Tablo 3.4 MAO çözeltilisinde kullanılan kimyasalların molar ve ağırlıkça derişimleri.

Elektrolit	Konsantrasyon [Mol/L]			Konsantrasyon [g/L]		
	CaA	CaGP	MgA	CaA	CaGP	MgA
MAO elektroliti	0,0564	0,0068	0,1128	8,920	1,429	24,191

3.3 Karakterizasyon İşlemleri

Karakterizasyon çalışmaları ısıtma işlemleri sonrasında, MAO işlemi optimizasyonunda, MAO kaplamalarında, ve in-vitro SBF çalışmalarında yapılmıştır. Yapılan çalışmalar esnasında altlık malzeme ve uygulanan kaplama işlemleri ile ilgili kapsamlı veri elde edilmesi sağlanmıştır.

3.3.1 Optik Mikroskop Görüntüleri

Zımparalama işlemi tamamlandıktan sonra numunelere metalografik inceleme için parlatma işlemi uygulanmıştır. 2000 kuma kadar zımparalanmış numuneler, 1µm'lik kadife keçe ve 0.05µm'lik koloidal silika parlatma sıvısı ile parlatılmıştır. Bu işlemin ardından da dağlama çözeltisi olarak Kroll dağlayıcısı (92ml H₂O, 6ml HNO₃, 2ml HF) kullanılmıştır. Ti6Al4V alaşımına ait yapılan bütün ısıtma işlemleri sonrasında Olympus GX 51 model metal mikroskobu ile tane boyutları, faz oranları ve faz yapıları incelenmiştir.

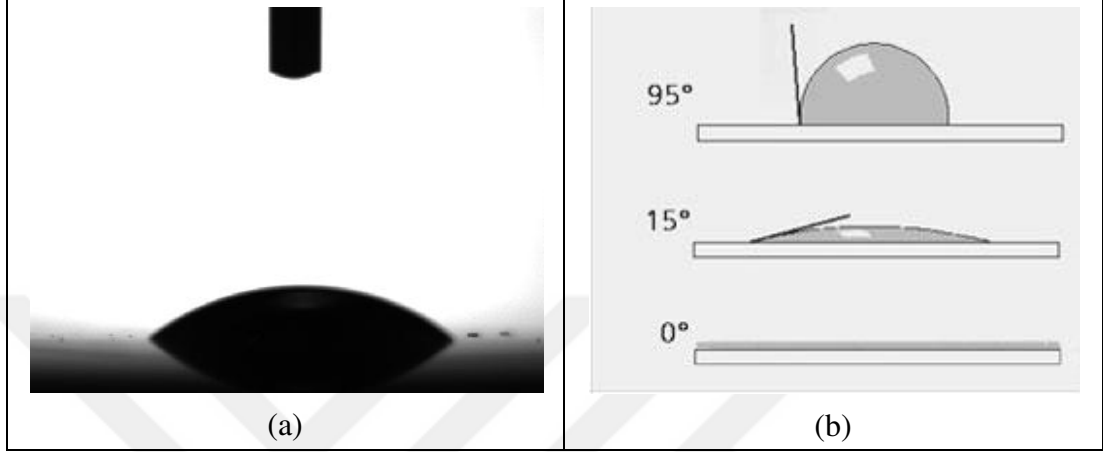
3.3.2 Vickers Sertlik Ölçümleri

Isıtma işlemleri sonrasında genel sertlik ölçümleri için makro vickers, kumlanmış ve kaplanmış numunelerde yüzey sertliklerinin belirlenmesinde ise mikro vickers sertlik ölçümleri yapılmıştır. Shimadzu HMV 2 mikro sertlik ölçüm sistemi kullanılarak uygulanan deneylerde makro Vickers olarak 1 kg'lık yük kullanılırken (HV₁), mikro Vickers deneylerinde 0.025 kg'lık yük kullanılmıştır (HV_{0.025}).

3.3.3 İslatılabilirlik Testleri

Yüzey ıslatılabilirlik çalışmaları video temelli ve bilgisayar kontrollü temas açısı ölçüm sistemi olan PHOENIX-300 Automatic ile yapılmış (İzmir Katip Çelebi Üniversitesi'nde) ve sonuçlar Tekno-Tip (TT) yazılımı ile değerlendirilmiştir. Malzemelerin yüzey enerjilerinin hesaplanabilmesi için saf su ve MAO elektroliti ile ayrı ayrı yüzey gerilimi ölçümleri tansiyometre yardımıyla yapılmıştır. MAO

yöntemiyle yapılan kaplama çalışmaları sonrasında ise biyoaktivite çalışmaları için SBF (synthetic body fluid) ile MAO yöntemiyle kaplanan oksit tabakasının arasındaki temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Şekil 3.1’de ıslatılabilirlik testi esnasında elde edilen görüntü ve temas açısının ıslatmaya etkisi gösterilmektedir.



Şekil 3.1) 15 numaralı ısıtma işlemi ait ıslatılabilirlik test görüntüsü (a) ve temas açısının ıslatmaya etkisi (yukarıdan aşağıya); zayıf, iyi ve tam ıslatma(b)

3.3.4 X-ışınları Kırınımı (XRD)

Isıl işlemler görmüş yapıların, MAO yöntemi ile elde edilen oksit tabakalarının ve in vitro biyoaktivite çalışmaları sonucunda elde edilen yapıların faz analizleri X-ışınları Kırınımı Difraktometresi yardımıyla (XRD/Rigaku D/Max-2200/PC) yapılmıştır. X-ışını difraksiyon çalışmaları Cu-K α ($\lambda=1,5406$ Å) ışıması, 4°/dk. tarama hızı ve 1,44 kW güç kullanılarak yürütülmüştür.

3.3.5 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Saçılım Spektrometresi (EDS)

Numunelerin yüksek büyütmelelerdeki yüzey morfolojileri, kaplama morfolojisi ve kesit görüntüleri için taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır (SEM/Jeol-JSM 6060). SEM cihazına bağlı IXRF System-500 Enerji Saçılım Spektrometre (EDS) dedektörü ile alınan görüntülerin ilgili bölgelerdeki elemental analizleri yapılmıştır.

3.3.6 X-ışınları Fotoelektron Spektrometresi (XPS)

EDS modülünün hassas sonuçlar verememesinden ötürü MAO kaplamaların yüzeylerindeki Ca/P Mg/Ca gibi oranların belirlenmesinde hassasiyeti yüksek XPS ölçümleri yapılmıştır. Bu çalışmalar X-ışınları Fotoelektron Spektrometresi (XPS/Thermo Scientific /K-Alpha Spectrometer) kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler Al-K α (1486,6 eV) ışıması kullanılarak yürütülmüştür. Yüksek vakum ve olabildiğince temiz yüzey gerektiği için öncelikle iyi bir kurutma yapılmış ve yüzey kirliliklerinin giderilmesi için ölçümlerden önce 5'er dakikalık iyon dağlama işlemi yapılmıştır.

3.3.7 Profilometre (Yüzey pürüzlülükleri)

Numunelerin zımparalama ve kumlama işlemleri sonrasında ve ayrıca yapılan MAO kaplamaları sonrasında oluşan yüzey pürüzlülüklerinin ölçümleri için XP2 yüzey pürüzlülüğü ölçüm cihazı (Ambios) kullanılmıştır. Yüzey pürüzlülüklerinin ölçümünde her koşuldaki örnekten 3 adet ve her örneğin farklı bölgelerinden 3'er adet ölçüm alınmıştır.

3.3.8 Kaplama Kalınlığı Ölçümleri

Kaplama kalınlığı ölçümleri Mitutoyo marka Digiderm 1100 model kaplama kalınlığı ölçüm cihazı ile demir dışı metaller modülü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerden önce yüzeyi 2000 grit zımpara ile zımparalanmış alaşım metali üzerinden kalibrasyonu yapılmış, kalınlık ölçümleri alınan 10 değerın ortalaması olarak hesaplanmıştır.

3.3.9 Korozyon Ölçümleri

Gamry Reference 3000 potansiyostat/galvanostat/ZRA korozyon ölçüm sisteminde ısıtıl işlem ve MAO sonucu elde edilen numunelere izotonik sodyum klorür (%0,9) çözeltisi içerisinde önce 1 saatlik korozyon potansiyeli ölçümü ardından açık

devre potansiyeline göre $\pm 0,2$ volt aralıklarında $0,167\text{mV/sn}$ tarama hızı ile Tafel ekstrapolasyonu deneyleri gerçekleştirilerek korozyon davranışları değerlendirilmiştir. Kaplama öncesi ve sonrasında yüzeyin aktifliğinin korozyona etkisi belirlenmeye çalışılmıştır. Üç elektrotlu hücre sisteminde grafit çubuk yardımcı elektrot olarak, doymuş kalomel elektrot ise referans elektrot olarak kullanılmıştır.

3.3.10 Kazıma Tetsi

Kazıma testlerinde malzemelerin yüzeyine uygulanan MAO işlemi ile elde edilen kaplamaların yüzey tutunurlukları, başka bir deyişle malzeme ile kaplama arasındaki bağın kuvveti hesaplanmaktadır. Aynı zamanda kaplamanın sürtünme katsayısı, kalınlığı gibi bilgiler de bu testler yardımı ile elde edilebilmiştir. Kazıma testlerinde CSM marka ‘Micro Scratch Tester (ODTÜ-Merlab)’ kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar ise ASTM C1614-05 standardına göre değerlendirilmiştir (ASTM, 2000).

Kazıma deneylerinde $0,1\text{N}$ ile 10N yük aralığında, 5N/dk yükleme hızıyla artan yükleme modunda deneyler gerçekleştirilmiştir. Kazıma ucu olarak Rockwell tipi $100\mu\text{m}$ çaplı elmas batıcı uç kullanılmıştır.

3.3.11 FTIR Analizi

FTIR cihazı $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığındaki kızılötesi ışığı kullanarak organik madde tayini yapabilmektedir. Yüzde geçirgenlik (%T), yüzde soğurma (%A), yüzde yansıtma (%R) değerlerine bağlı olarak maddenin karakteristik analiz pikleri elde edilmesi ve buna bağlı olarak numune içerisindeki madde hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlayabilmektedir. Belirli ölçüm hazırlıkları tamamlandıktan sonra maddenin tayini kolay ve kısa bir süre içerisinde yapılabilir. Çalışmada FTIR testleri $700\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ dalga boylarında çalışılmış olup SBF çözeltisi içerisinde yapılan in-vitro biyouyumluluk deney sonuçlarının incelenmesi amacıyla kullanılmıştır.

BÖLÜM DÖRT

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 Isıl İşlem Çalışmaları

Uygulanan ısı işlemler temel olarak 4 ana grupta toplanmıştır. Bunlar;

- FS → Fırında Soğutma
- HS → Havada Soğutma
- SS → Suda Su Verme
- K → Kumlama
- Y → Yaşlandırma

Bu işlemler malzemenin sahip olduğu faz yapısı ve mikroyapısının değiştirilmesi için planlandığı için farklı sıcaklıklarda ve birbirlerinin kombinasyonları olarak planlanmıştır. Uygulanan ısı işlemlerin sonrasında malzemelerin yüzey enerjilerindeki farklılıkların tespiti için temas açısı ölçümleri yapılmıştır.

Uygulanan ısı işlemlere göre (bkz. Tablo 4.1) malzemedeki tane boyutu ortalaması, saf su ve mikro-ark oksitleme (MAO) işleminde kullanılacak olan Mg, Ca ve P içerikli elektrolit (bkz. Tablo 4.3) ile ölçülen temas açıları ve sertlik değerleri Tablo 4.1’de gösterilmiştir. Ayrıca numune kodlamaları da aynı tablo üzerinde verilmektedir.

Tablo 4.1 Farklı ısı ve yüzey işlemler sonrasında malzemelerin tane boyutu ortalamaları, temas açıları (sırasıyla saf su ve MAO elektroliti için) ve sertlik değerleri.

Numune Kodu	Ortalama Tane Boyutu (µm)	Temas Açısı (saf su ile)	Temas Açısı (MAO elektroliti ile)	Vickers Sertlik Değeri (HV ₁)
1a	1,249	47,77	41,50	294,8
1b	3,362	56,51	53,35	304,6
1K	1,249	90,89	86,51	529,1
2	3,246	59,30	55,60	286,4
3	14,934	62,94	59,90	285,6

Tablo 4.1 Farklı ısıt ve yüzey işlemler sonrasında malzemelerin tane boyutu ortalamaları, temas açıları (sırasıyla saf su ve MAO elektroliti için) ve sertlik değerleri. (devamı)

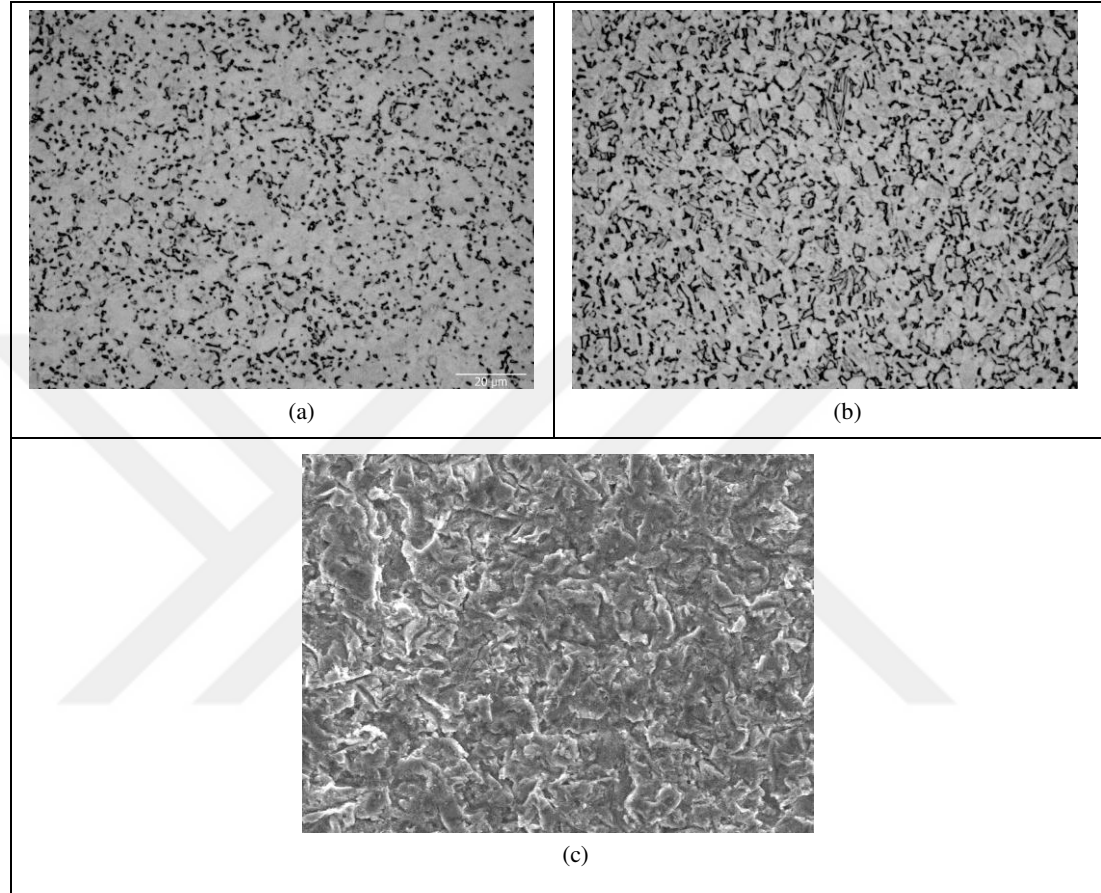
4	247	69,83	61,36	319,0
5	373	66,73	58,79	307,2
6	409	61,30	57,11	306,2
7	120	51,65	46,80	317,2
8	619	53,56	48,91	334,6
9	1692	57,16	50,72	321,8
10	8,952	50,41	54,02	336,2
11	8,952	49,91	46,49	344,1
12	10,319	60,64	58,78	306,0
13	1327	62,30	60,39	357,6
14	2219	61,93	59,77	357,4
15	2219	59,28	57,40	361,8

Bu tablodan görüleceği gibi farklı ısıt işlemler sayesinde farklı tane boyutu ortalamaları elde edilmiştir. Tane boyutlarına bağlı olarak biyomalzemede yüzey aktivitesinin önemli ölçüde etkilendiği bilinmektedir. Uygulanan işlemler arasında temas açısını en çok etkileyen işlemin kumlama olduğu dikkat çekmektedir. Ancak burada kumlama işleminin temas açısı yönünden malzemenin ıslatılabilirliğini azalttığı da altını çizmek gerekir. Bu husus lar dikkate alındığında MAO işlemi esnasında yüksek yapışma mukavemeti sağlanırken ıslatılabilirliğin de yüksek olması, yani temas açısının düşük olması beklenir. Böylece ıslatılabilirliği yüksek olan yüzeyin daha iyi kaplanabileceği düşünülebilir. Aynı şekilde biyoaktivitede temel olarak malzeme ile dokunun işbirliği içinde olması gerektiği düşünülürse temas açısının yüksek olması yani ıslatılabilirliğin düşük olması biyomalzemenin biyoaktivitesini olumsuz etkileyecektir. Tablo 4.1 incelendiğinde yaşlandırma işleminin hem sertliği artırdığı hem de temas açısını düşürdüğü görülmektedir.

Temas açılarına dayanarak inceleme yapılacak olursa en iyi ıslatmaları 1a,7,8,10 ve 11 numaralı malzemeler sağlamıştır. Şekil 3.1(b)'de görüleceği gibi ıslatma açısı düşük olan malzemeler yüzeyi daha iyi ıslatacağı için kaplama esnasında malzeme yüzeyinde daha kaliteli kaplamalar oluşabilecektir. Bu yüzden daha aktif olan yüzeylerin kaplama için tercih edilmesi gerekecektir.

Tablo 4.2 MAO elektrolitinin içeriği

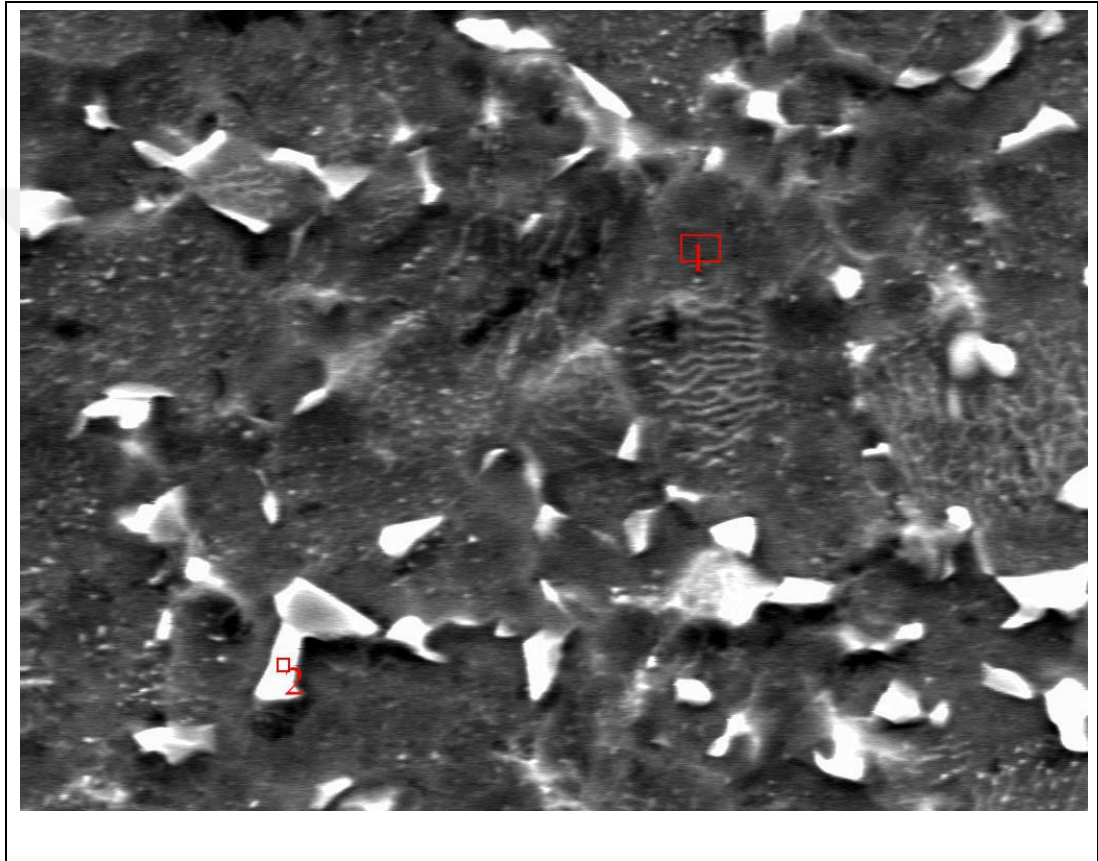
Elektrolit	Konsantrasyon [Mol/L]			Konsantrasyon [g/L]		
	CaA	CaGP	MgA	CaA	CaGP	MgA
MAO Çözeltisi	0,0564	0,0068	0,1128	8,920	1,429	24,191



Şekil 4.1 Referans numunelere ait mikroyapılar. (a) 1a - birincil α ve Widmanstätten yapısı, (b) 1b - 1a'ya göre daha az haddelenmiş (çap16mm)yapı, taneleri daha büyük ve (c) 1K numunesine ait kumlanmış yüzeyin SEM görüntüsü (x500)

Şekil 4.1'de 1a, 1b 1K numaralı malzemelerin 500 büyütmelerdeki görüntüleri verilmektedir. Mikroyapılardan da görüleceği gibi tane yapıları iki fazlı olup birincil α ve Widmanstätten yapısına sahiptir. Satın alındığı haliyle haddeleme sonrası tavlama yapıldığı için yeniden kristalleşme meydana gelmiş taneler oldukça küçük boyutlardadır. Bu durumu aynı zamanda EDS yöntemi ile de α dengeleyici olan Al elementinin α fazında fazla olduğunu, β dengeleyici olan V elementinin β fazında daha fazla olduğunu görmekteyiz (bkz. Tablo 4.3). 1a ile 1b arasındaki haddeleme miktarı, sonrasındaki tavlama işlemini etkileyerek tane boyutundaki farklılıklara yol

açmış, ancak tane yapısında herhangi bir farklılık bulunmamaktadır. 1K numunesine ise standart olarak biyomalzeme yüzeylerine uygulanan kumlama işlemi uygulanmıştır (Şekil 4.1 (c)). Kumlama işlemi için 100µm'lik alümina bilyeler kullanılmış olup XRD (bkz. Tablo 4.4) ve (bkz. Şekil 4.6) EDS sonuçlarında da görüleceği gibi ultrasonik banyoda 15dk temizleme sonrasında bile hala yüzeyde alümina kalıntılarının varlığı görülmüştür.



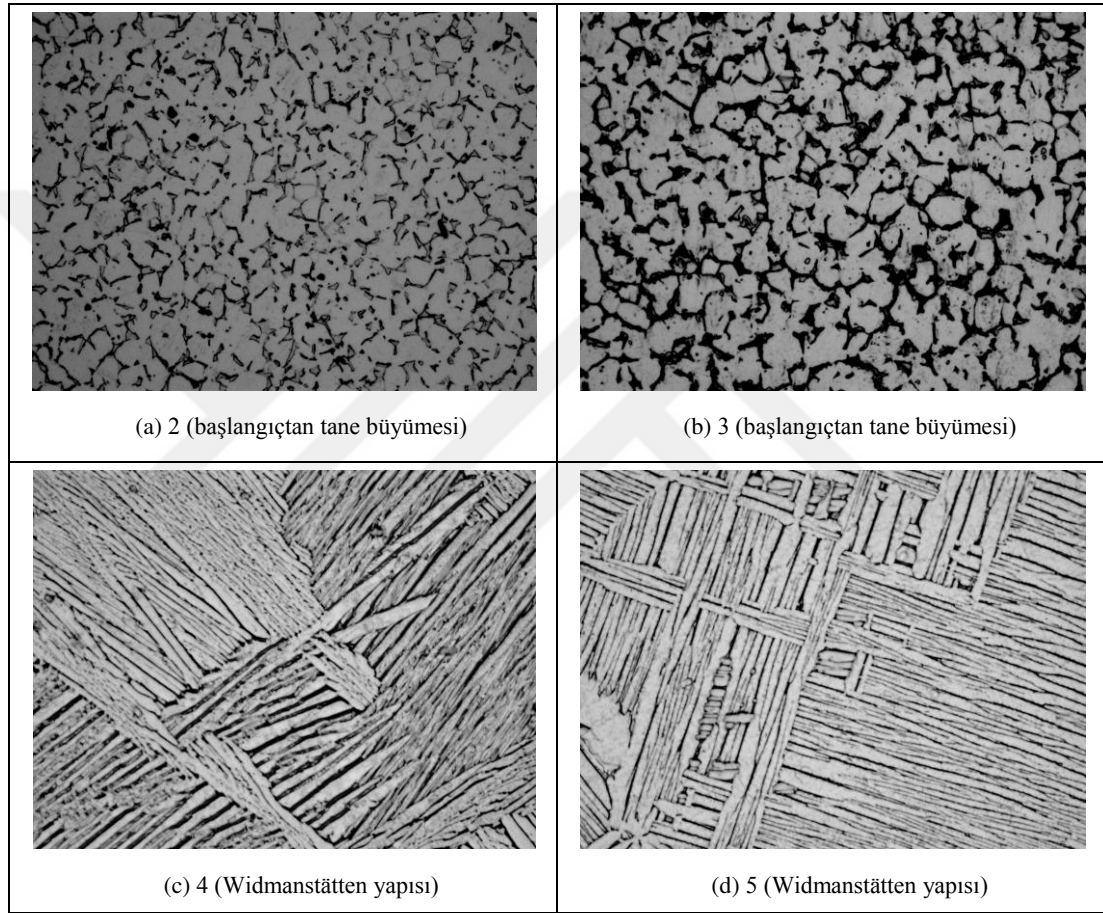
Şekil 4.2 1a numunesinin 5000 büyütmede alınan SEM görüntüsü.

Tablo 4.3 Şekil 4.2'deki 1 ve 2 numaraları ile işaretli bölgelerin EDS sonuçları

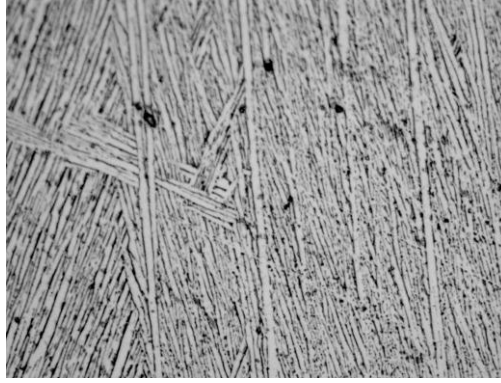
Element EDS No	Ti	Al	V
1	90,537	8,373	1,090
2	85,070	5,557	9,373

Şekil 4.3'te fırında soğutma işlemine tabi tutulan 2-6 numaralı ısıt işlemlerin sonrasında elde edilen mikroyapılar görölmektedir.

2 ve 3. numunelerde yapılan ısıt işlem, çözeltiye alma sıcaklığı olan 980°C 'nin altında olduğu için ısıt işlemler sonrasında yapılan mikro yapı analizlerinden de göröleceğı üzere sadece tane büyümesi meydana gelmiştir.



Şekil 4.3 Fırında soğutma uygulanmış ısıt işlemlerin mikroyapıları (a) 2 ve (b) 3 numaralı ısıt işlemler iki fazlı yapıda, (c) 4, (d) 5 ve (e) 6 numaralı ısıt işlemler ise sadece Widmanstätten yapısında bulunmaktadır.



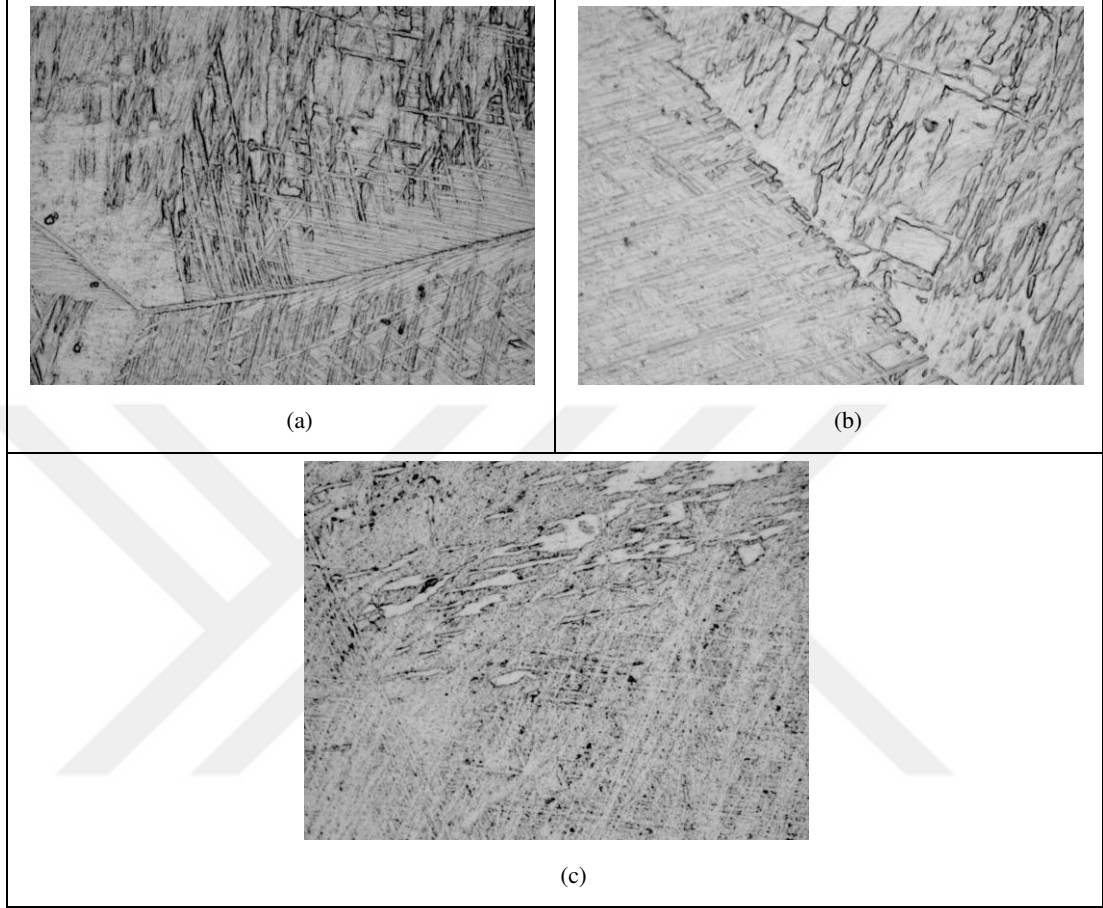
(e) 6 (Widmanstätten yapısı)

Şekil 4.3 Fırında soğutma uygulanmış ısıt işlemlerin mikroyapıları (a) 2 ve (b) 3 numaralı ısıt işlemler iki fazlı yapıda, (c) 4, (d) 5 ve (e) 6 numaralı ısıt işlemler ise sadece Widmanstätten yapısında bulunmaktadır. (devamı)

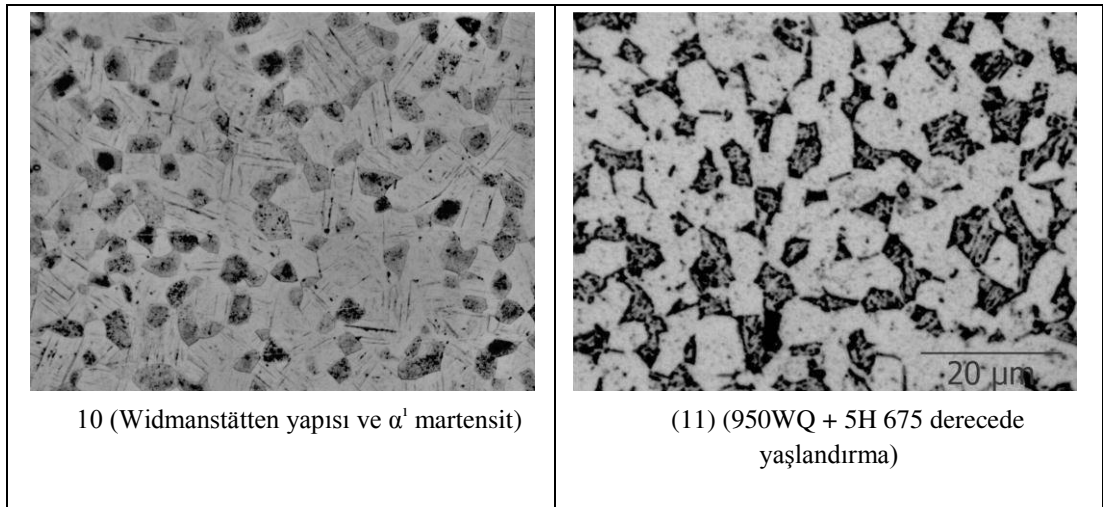
4, 5 ve 6. numunelerde ise malzemelere uygulanan ısıt işlemler çözeltiye alma sıcaklığının üstüne çıkarak %100 β bölgesine giriyor ve bu bölgeden yapılan fırında soğutma işlemi malzemenin tamamen Widmanstätten yapısında olmasını sağlamaktadır. Bu yapı α fazının β içerisinden çökelerken hızlı bir şekilde çökebilmesi için plakalar halinde oluşmasıdır ve koyu renkli beta plakaları ile yan yana dizilmeleri şeklinde görülürler. Çözeltiye alma işleminden kaynaklı tane boyutları oldukça yüksek büyüklüklere çıkmaktadır. Aynı zamanda ortalama tane boyutları da uygulanan çözeltiye alma sıcaklığı ile doğru orantılı olarak büyümüştür.

7, 8 ve 9. numunelerde ise fırında soğutma ve suda su verme işlemlerine göre ortalama bir soğutma hızı ile yapılan havada soğutma işlemi sonucunda oluşan mikroyapılar yine birbirleri ile benzerlik göstermektedir (Şekil 4.4). β fazı içerisinden tane sınırlarında çökelen birincil α fazı ve daha sonrasında tane içlerinde kararlı halindeki mikroyapıya benzeyen ancak soğutma hızından kaynaklı daha az β fazı içeren sepet dokusu olarak bilinen yapı elde edilmiştir. Lamelli yapının oluşumuna göre daha hızlı soğutma hızlarında α taneleri β tanelerine paralel bir şekilde büyümenin yanında aynı zamanda dikey olarak da büyür ve birbirinin içinden geçiyormuş gibi görünen bu yapıya sepet dokusu yapısı denir. Tane boyutları yine fırında soğutmada olduğu gibi ısıt işlem sıcaklığı ile orantılı olarak yükselmiştir,

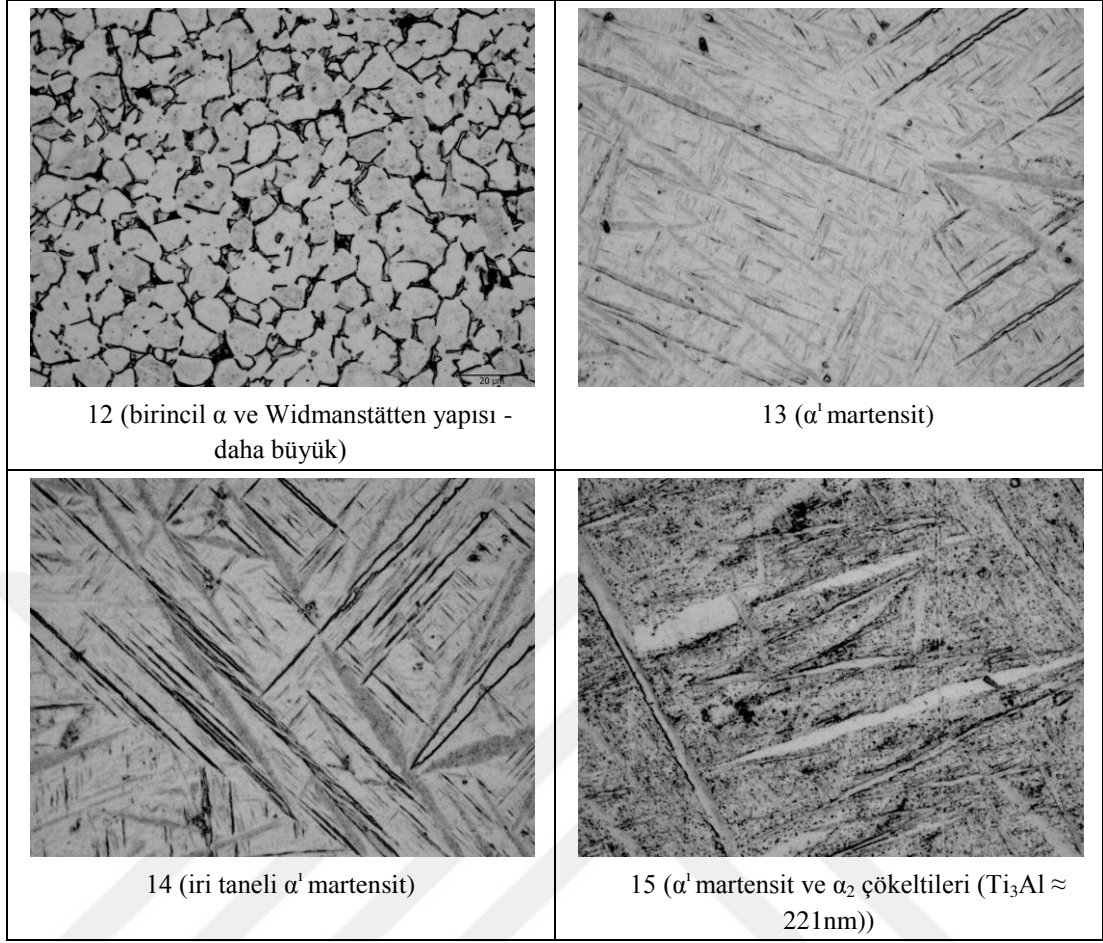
ancak yukarıdaki şekilden de görüleceği gibi lameller daha ince bir oluşum göstermiştir.



Şekil 4.4. Havada soğutma işlemi uygulanan numuneler (a) 7, (b) 8, (c) 9 numaralı ısıt işlemler



Şekil 4.5 Suda su verme işlemi uygulanan numuneler

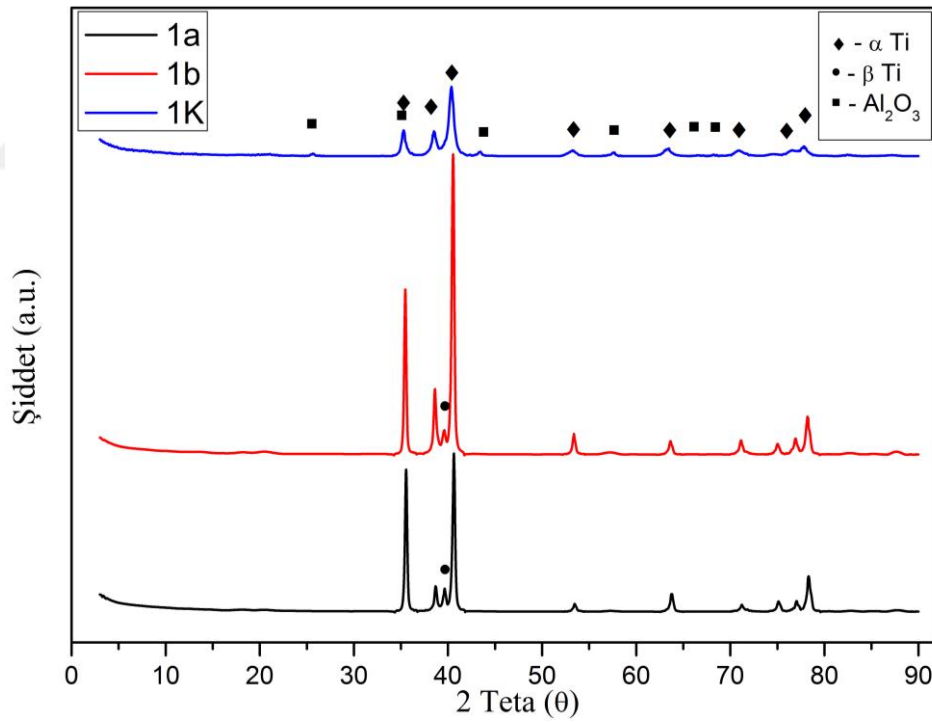


Şekil 4.5 Suda su verme işlemi uygulanan numuneler (devamı)

10. numuneye bakılacak olursa küresel taneler olarak bulunan birincil α ve martensitik α fazlarının bulunduğu görülmektedir (Şekil 4.5). Martensitik yapıdan bahsetmeden önce malzemelerin kristal yapılarından da bahsetmek gerekecektir, çünkü α ve α' martensit yapıları birbirleri ile aynı yani hegzagonal sıkıpaket (HSP) yapısında bulunmaktadır. Bu durum XRD'analizlerinde faz eşleştirmeleri yaparken karşımıza çıkmaktadır. β taneleri ise hacim merkezli kübik (HMK) ve α_2 (Ti_3Al) çökeltileri ise yine α ile aynı şekilde düzenli HSP yapısına sahiptir. Martensitik yapı çözeltiye alınmış olan 13, 14 ve 15. numunelere göre daha ince yapıda bulunmaktadır, çünkü faz yapısında bulunan birincil α taneleri tanelerin büyümesini engellemiştir. 12. Numuneye uygulanan ısıtma işlemde numune 650°C 'den su verme işlemine maruz bırakıldığı için birincil α ve ince yapılı Widmanstätten yapısına sahiptir. Tablo.1'deki sertlik değerlerine de bakacak olursak eğer herhangi bir martensitik dönüşüm olmadığı gözlenmektedir.

13, 14 ve 15. numunelerde ise yapımız temel olarak martensitiktir ve 15. numunede yaşlandırmadan ötürü 221nm ortalama boyutlarında α_2 (Ti_3Al) çökeltileri bulunmaktadır.

Isıl işlemler sonucu elde edilen farklı tane yapılarının sahip olduğu x-ışınları kırınımı (XRD) verileri Şekil 4.6 - 9'da gösterilmektedir. Referans numuneleri olarak belirlediğimiz 1a-K numunelerine bakıldığında (Şekil 4.6) 1a ve 1b numuneleri birebir aynı olup α ve β fazlarından oluştuğu görülmektedir. Ancak 1K numunesinde yüzey işlemi olarak uygulanan kumlama sonrasında temizleme işlemi olarak 15 dakikalık etanol ve aseton karışımı içerisinde ultrasonik temizleme yapılmasına rağmen yüzeydeki Al_2O_3 bilye kalıntıları halen görülmektedir. EDS sonuçları da incelendiği zaman alüminyum ve oksijen miktarlarının yüksek olduğunu göstermektedir (bkz. Tablo 4.4).

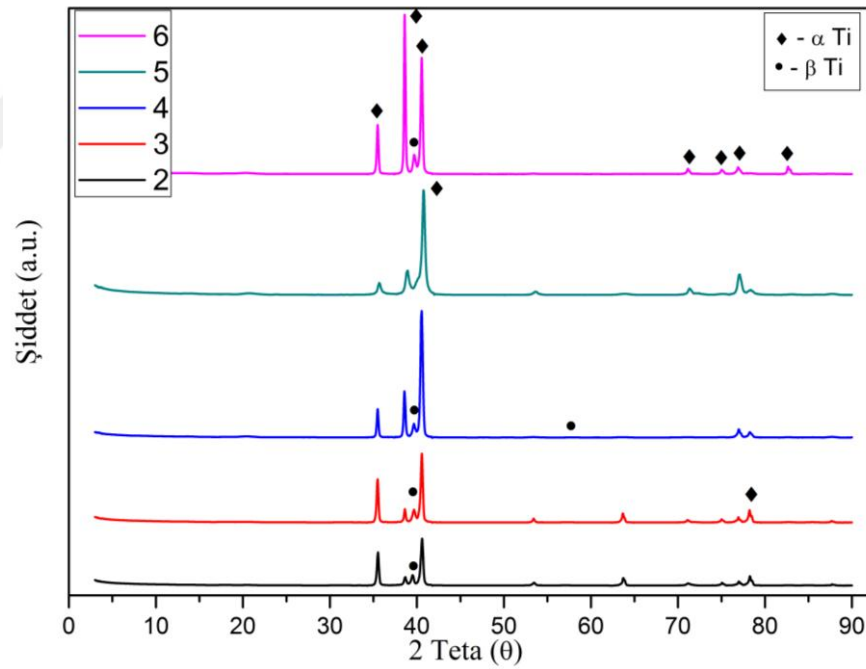


Şekil 4.6 Temin edilmiş ve kumlama uygulanmış alaşımın XRD spektrumları

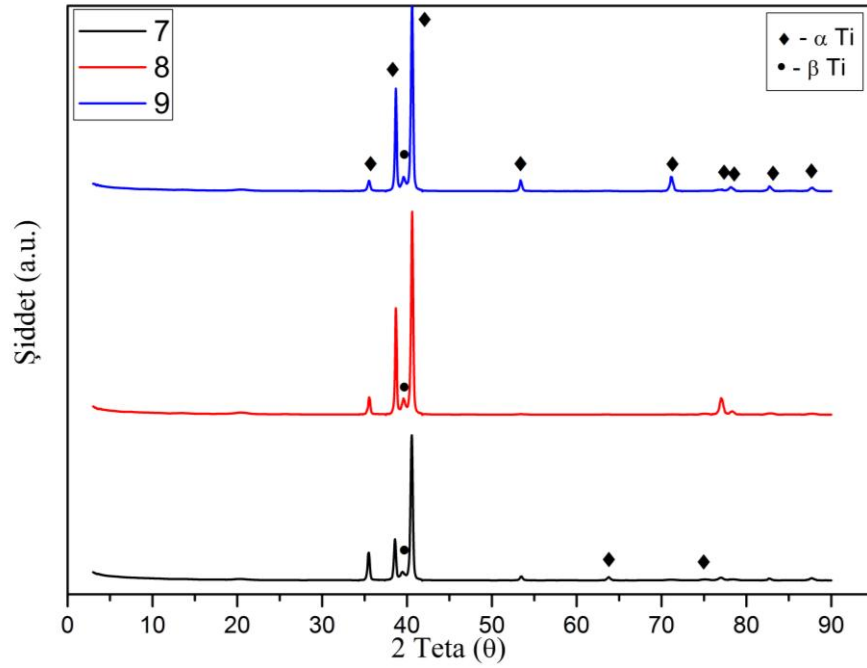
Tablo 4.4. Referans numunelerin EDS analiz sonuçları. 1d numunesine bakıldığında Al_2O_3 bilye kalıntılarının varlığı görülmektedir.

Element Numune Kodu	Ti	Al	V	O
1a	89,895	7,232	2,872	0
1b	90,007	7,300	2,693	0
1K	66,593	21,758	3,355	8,294

2, 3 ve 4. numunelerde α ve β fazları olduğu görülmektedir. Ancak 5. numunede β fazı görülmemektedir. Bu durum β fazının oranının düşük olması ve fazın şiddetinin düşük olmasından kaynaklanabilir, çünkü 6, 7, 8 ve 9. numunelerde benzer faz yapılarında olmasına rağmen β fazının varlığı az da olsa görülmektedir (Şekil 4.7 ve Şekil 4.8).

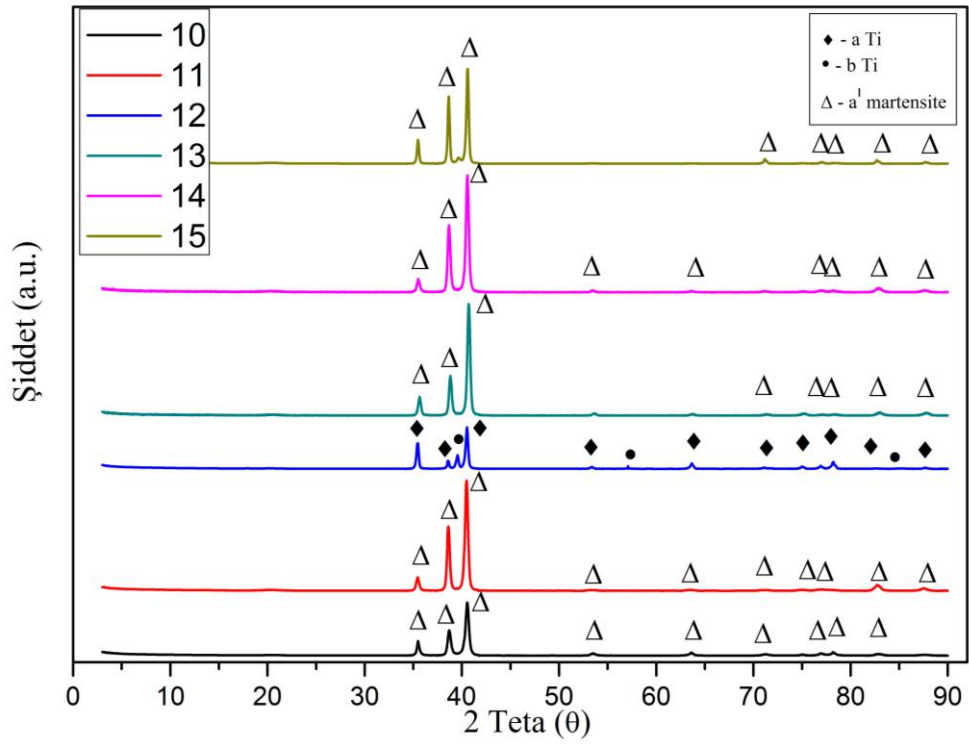


Şekil 4.7 Fırında soğutma ısıtma işlemine tabi tutulan numunelerin XRD spektrumları



Şekil 4.8 Havada soğutma ısıtma işlemine tabi tutulan numunelerin XRD spektrumları

Şekil 4.9'a bakılacak olursa, 10. numunede yapının α' martensit yapısına döndüğü görülmektedir. Bu yapıda aynı zamanda birincil α fazının da var olduğu dikkat çekmektedir. XRD spektrumlarında α ve α' fazları birbirleri ile aynı kafes yapısı ve parametrelerine sahip olduğu için üst üste örtüşmektedir, bu yüzden bu fazları XRD yardımıyla birbirinden ayırmak mümkün değildir. 11. numuneye 10 numuneye uygulanan ısıtma işlemin üzerine yaşlandırma işlemi uygulanmıştır. Ancak XRD analizinde, optik incelemede görülen yaşlandırma sonucu oluşan α_2 (Ti_3Al) çökeltilerinin varlığı görülememektedir. Bu durum çökeltilerin çok küçük boyutlarda ve hacimce az bölge kaplamasına dayandırılabilir. 12. numunede β miktarının diğer numunelere göre daha fazla olduğu görülmektedir. Burada XRD sonucu ile optik mikroskop görüntülerini birleştiren yapı $\alpha + \beta$ olduğu görülüyor. Kalan diğer 13, 14 ve 15. numunelerin ise tamamen martensitik yapıda bulunduğu optik mikroskop incelemelerinden anlaşılmaktadır.



Şekil 4.9 Suda su verme ısıtılmasına tabi tutulan numunelerin XRD spektrumları

4.2 Mikro Ark Oksitleme (MAO) Yöntemi ile Kaplama Çalışmaları

MAO çalışmalarında işlem parametrelerinin belirlenmesi için öncelikle optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Optimizasyon çalışmalarında uygulanacak akım yoğunluğu ve akımın uygulama süresinde değişiklikler uygulanarak optimum değerler yakalanmaya çalışılmıştır. Elektrolit olarak kullanılan Ca/P/Mg iyonları içerikli Tablo 3.4'te belirtilen çözelti kullanılmıştır (Ungan, 2014). Optimizasyon çalışmaları sonrasında, uygulanan ısıtılma işlemleri arasında seçilen 5 farklı mikroyapıya ve 2 farklı MAO parametresi ile toplam 10 çeşit kaplama yapılmış olup, kaplamalara sentetik vücut sıvısı (SBF) ile olan temas açısı ölçümleri, XRD, SEM, EDS, XPS, sertlik ve kazıma karakterizasyonları yapılarak, elde edilen oksit tabakasının özellikleri belirlenmiştir.

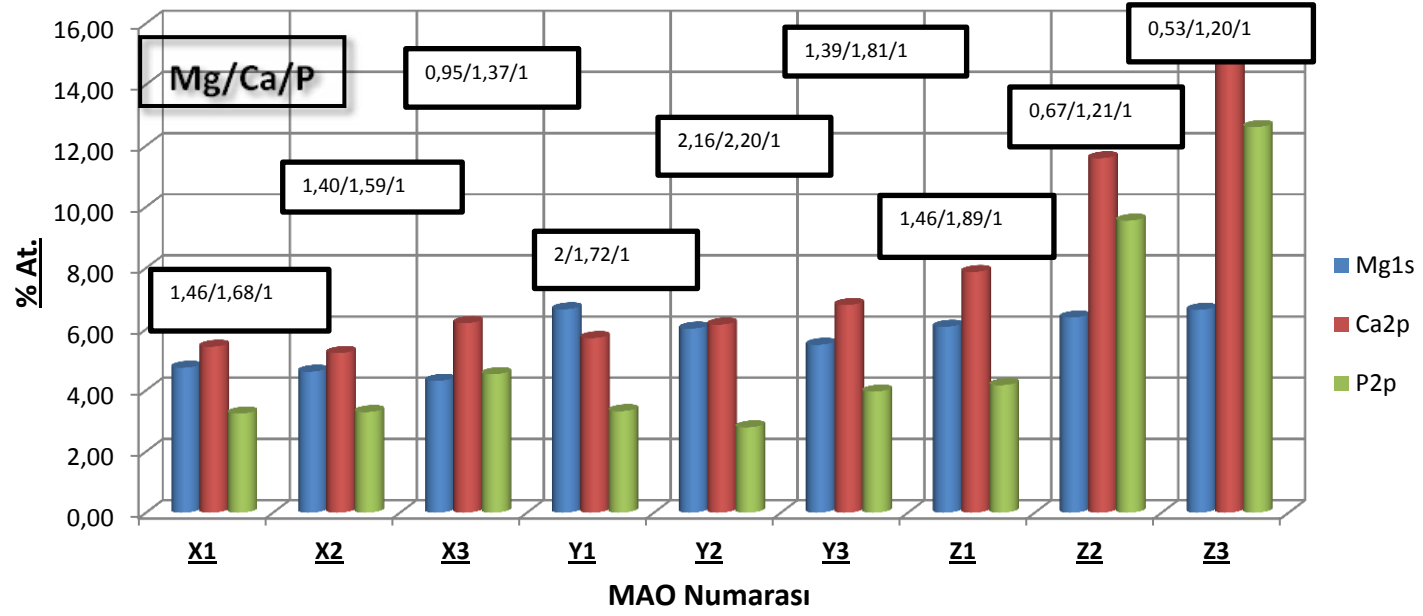
4.2.1 Optimizasyon Çalışmaları

MAO optimizasyonu sürecinde farklı akım yoğunlukları ve farklı sürelerde kaplama çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalar esnasında elde edilen kaplamaların Mg/Ca/P oranları öncelikli olmak üzere, kesit görüntüleri, oluşturdukları fazlar ve kaplamaların yüzeyden içeriye doğru olan elemental değişimleri dikkate alınarak optimizasyon süreci değerlendirilmiştir.

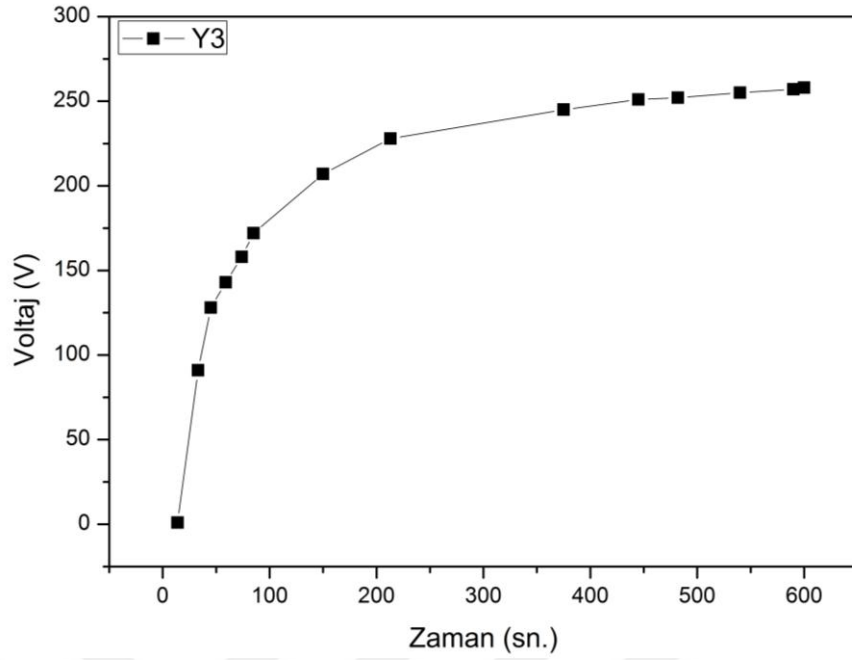
Referans malzemelere uygulanan MAO işlemlerinin çalışma parametreleri ve elde edilen kaplamaların XPS sonuçları Tablo 4.5'te verilmektedir. Malzemelerin üzerinde oluşturulan oksit tabakası kalınlıkları, akım ve süre artışı ile doğrusal olmasa da artış göstermiştir. XPS sonuçlarına bakılarak elde edilen Mg/Ca/P (% at.) oranları ise Şekil 4.10'te verilmiştir. Bu sonuçlara göre malzeme yüzeyinde oluşturulan oksit tabakası içerisinde HAp fazındaki 1,67 olan Ca/P oranına en yakın oran X1 ve Y1 numunelerinde yakalanmıştır.

Tablo 4.5 Yapılan çalışmada kullanılan akım, voltaj, süreler, kaplama kalınlıkları ve XPS sonuçları.

MAO No.	Süre (dk)	Akım Yoğunluğu (A/cm ²)	Maksimum Voltaj (V)	Kaplama Kalınlığı (μm)	O1s	Ti2p	Mg1s	Ca2p	P2p	Al2p	C1s
X1	3	0,2	228	6,5	51,32	16,73	4,74	5,43	3,24	5,09	11,18
X2	20	0,2	243	19	49,42	15,44	4,61	5,22	3,29	4,51	17,51
X3	30	0,2	244	22	48,45	13,83	4,31	6,20	4,53	4,08	18,60
Y1	3	0,5	228	6,5	51,32	16,73	6,65	5,71	3,32	5,09	11,18
Y2	5	0,5	239	8	51,52	16,48	6,02	6,15	2,79	3,48	13,56
Y3	10	0,5	257	11	50,56	15,61	5,49	6,79	3,76	4,11	13,48
Z1	3	1	278	10	49,09	13,86	6,08	7,87	4,17	3,97	14,96
Z2	5	1	361	11	47,69	5,95	6,38	11,59	9,55	1,78	17,06
Z3	10	1	455	23	47,73	2,29	6,63	15,12	12,61	0,00	15,62



Şekil 4.10 Mg/Ca/P oranlarının (% at.) bar grafiği olarak gösterimi.



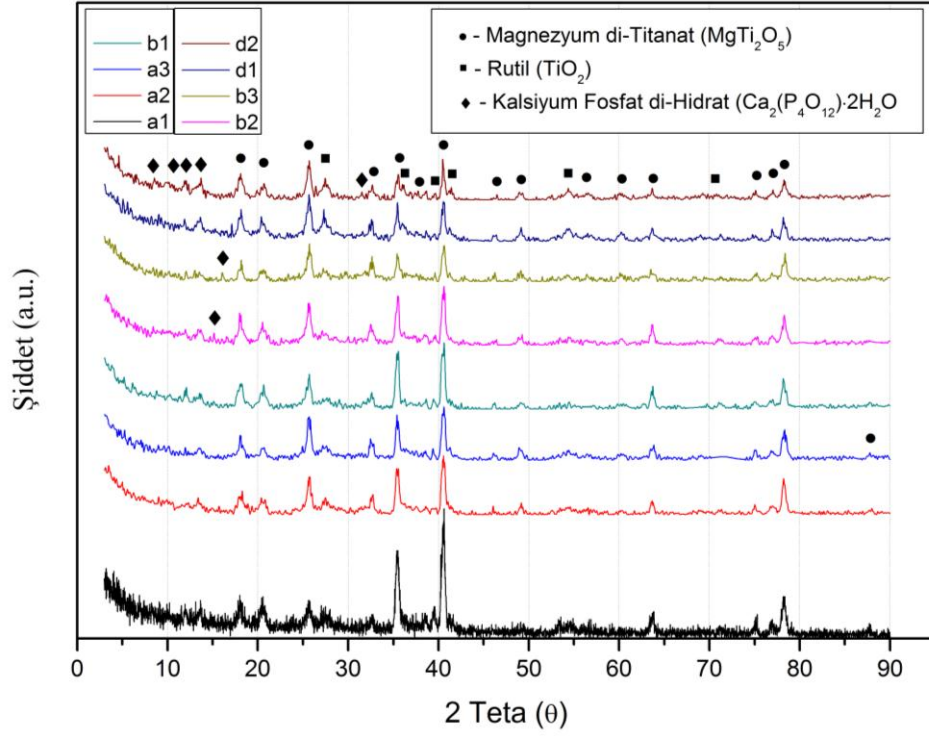
Şekil 4.11 Y3 numunesine ait MAO esnasında oluşan voltaj - zaman eğrisi

Cihaz ayarlanan akım değerine ortalama 1 dakika sonra ulaşmıştır, ulaşılan akım değerinin koruyabilmek için düzenli olarak voltaj değerini artırmaya çalışmaktadır (bkz. Şekil 4.11).

MAO optimizasyon sürecinde standart olarak 1a numunelerine yapılan oksitlemelerin XRD sonuçlarına bakılacak olduğunda temel olarak malzeme yüzeyinde oluşan titanyum oksit fazının **magnezyum dititanat** ve **rutil** kristallerinden oluştuğu Şekil 4.12’te görülmektedir. Elektrolit içerisinde bulunan diğer iyonlardan kalsiyum ve fosfor ise yüzeyde **kalsiyum fosfat di-hidrat** yapısında bulunmaktadır. Elektrolitteki iyonların yüzeyde birikmesi ile oluşan bu kalsiyum fosfat fazı biyoaktivite açısından büyük önem taşımaktadır, çünkü doku ile etkileşim esnasında malzeme ile doku arasında dokunun yapısına benzeyen bir kalsiyum fosfat fazının varlığı kemik dokusunun sahip olduğu HAp fazının malzeme yüzeyinde oluşumunu pozitif yönde etkileyecektir.

Malzemelerin yüzey pürüzlülükleri, SEM görüntüleri ile desteklenerek incelendiğinde homojen bir yapıda oldukları görülmektedir. Normal olarak akım ve

süre değerleri arttıkça yüzey pürüzlülüklerinin (Ra) de arttığı Tablo 4.6’da anlaşılmaktadır.



Şekil 4.12 Farklı süre ve akım yoğunluklarında MAO uygulanmış 1a kodlu malzemelerin XRD analizi kırınım görüntüleri.

Tablo 4.6 Yapılan kaplamaların ortalama yüzey pürüzlülüğü değerleri.

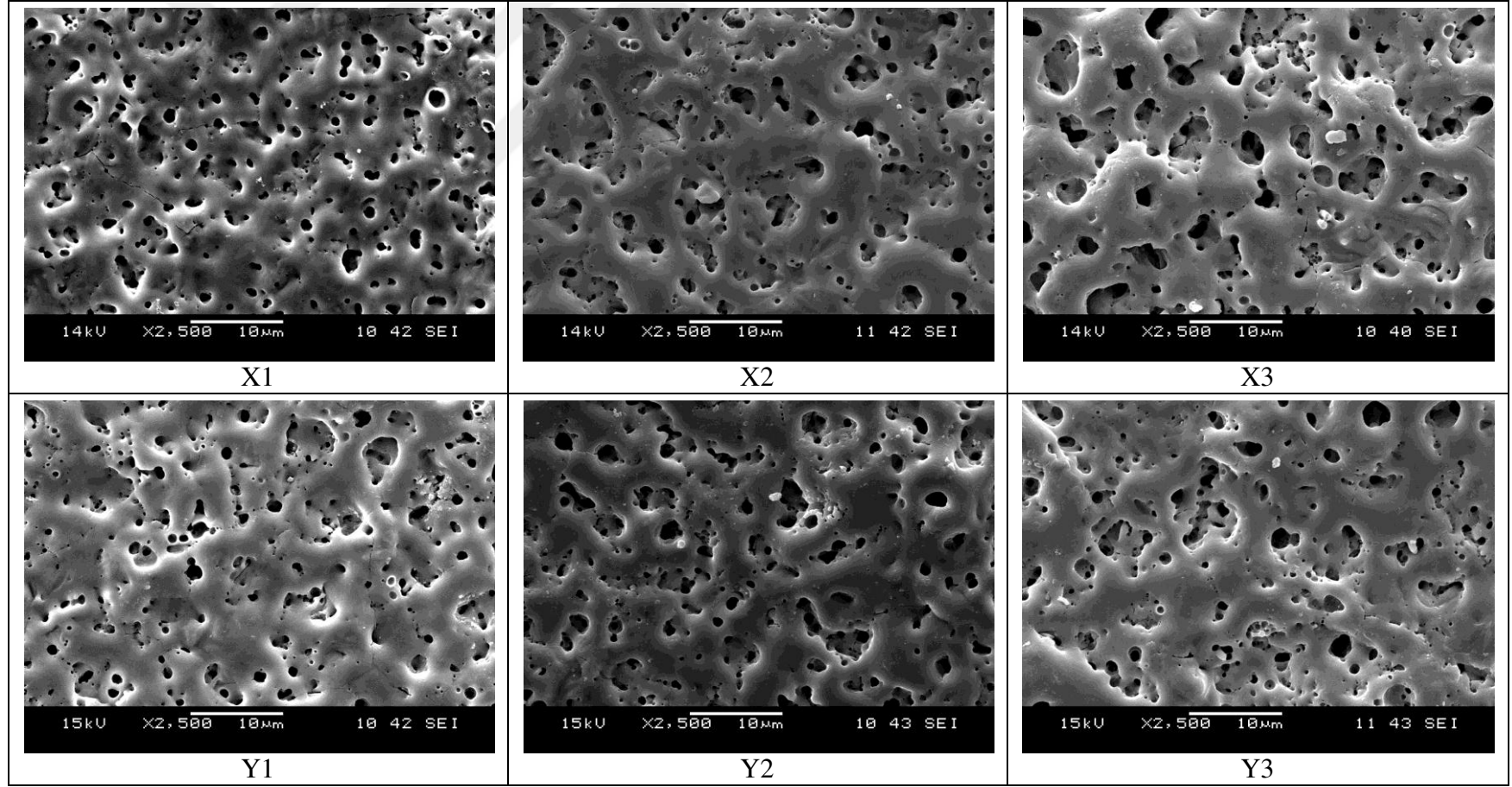
	X1	X2	X3	Y1	Y2	Y3	Z1	Z2	Z3
Süre (dk.)	3	20	30	3	5	10	3	5	10
Akım yoğunluğu (A/cm²)	0,2	0,2	0,2	0,5	0,5	0,5	1	1	1
Ra (um)	0,38	0,93	0,88	0,43	0,64	0,92	0,34	0,98	1,80
Rz (um)	3,08	6,80	6,24	3,23	4,56	6,86	3,25	7,37	15,08

Şekil 4.13.’de kaplamalara yapılan SEM analizleri ile elde ettiğimiz yüzey morfolojilerine bakıldığında, Z1 ve Z3 numunelerinin diğer kaplamalardan farklılık gösterdiğini kolaylıkla söylenebilir. Z3 numunesi için ise yüksek büyütmelerde baktığımızda benzer şekilde farklılıklar olduğu görülmektedir (Şekil 4.14). Burada bilinen gözenekli yapıdaki MAO kaplamaların yanında Z1, Z2 ve Z3 kodlu

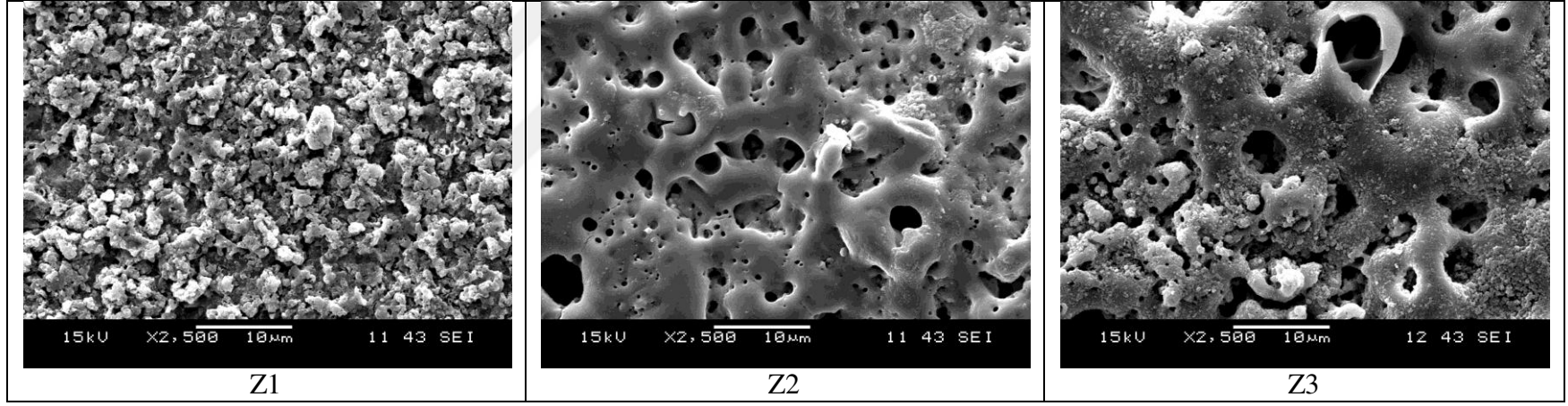
numunelerde Ca ve P iyonlarının yüzeyde daha çok çökelen bölgeler olduğu yapılan EDS sonuçlarından görülebilir (Tablo 4.7.).

Şekil 4.13'den de görüleceği gibi genel olarak kaplama morfolojileri birbirlerine benzer yapıda olmakla beraber Z kodlu kaplamalarda genel olarak daha büyük gözeneklerin bulunduğu olması dikkat çekiyor. Bu durum kaplama mukavemetini önemli ölçüde etkileyecektir. Ancak yapışma mukavemetlerinin daha detaylı incelenebilmesi için kaplamalara kazıma deneylerinin yapılması gerekmektedir.

Tablo (4.8)'de BEI (geri saçılmış elektron görüntülemesi) modunda çekilen görüntülerden (Şekil 4.15 ve 4.16) alınan EDS analizleri bulunmaktadır. Sonuçlardan da görüleceği gibi Alaşımında bulunan Al ve V miktarının yapılan MAO işlemi ile altlıktan yüzeye doğru azeldiği görülmektedir. Bu durum toksik olduğu düşünülen bu elementlerin doku ile temasını oldukça azaltmaya yaramıştır. Tam tersi şekilde, çözeltide bulunan Mg, Ca, ve P iyonlarının altlıktan yüzeye doğru ilerledikçe konsantrasyonlarının arttığı görülmektedir. Bu durum da biyoaktif olan Mg ve Ca-P bileşiklerinin doku ile etkileşimi halinde osseointegrasyonun daha etkili olmasını sağlayacaktır.



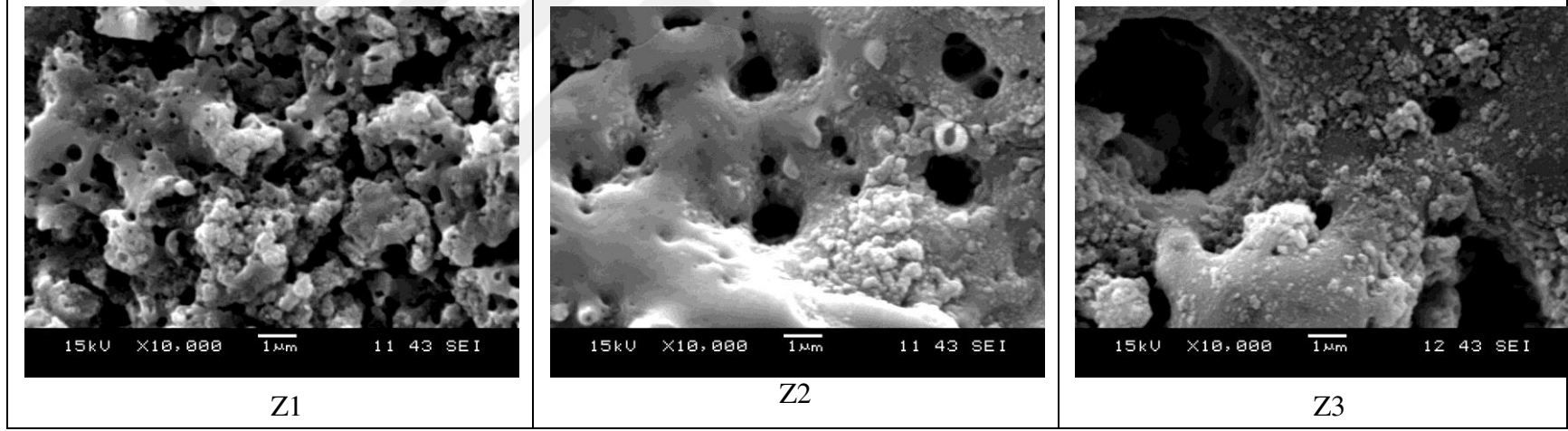
Şekil 4.13 MAO sonrasında numunelerin 2.500 büyütmedeki yüzey morfolojileri



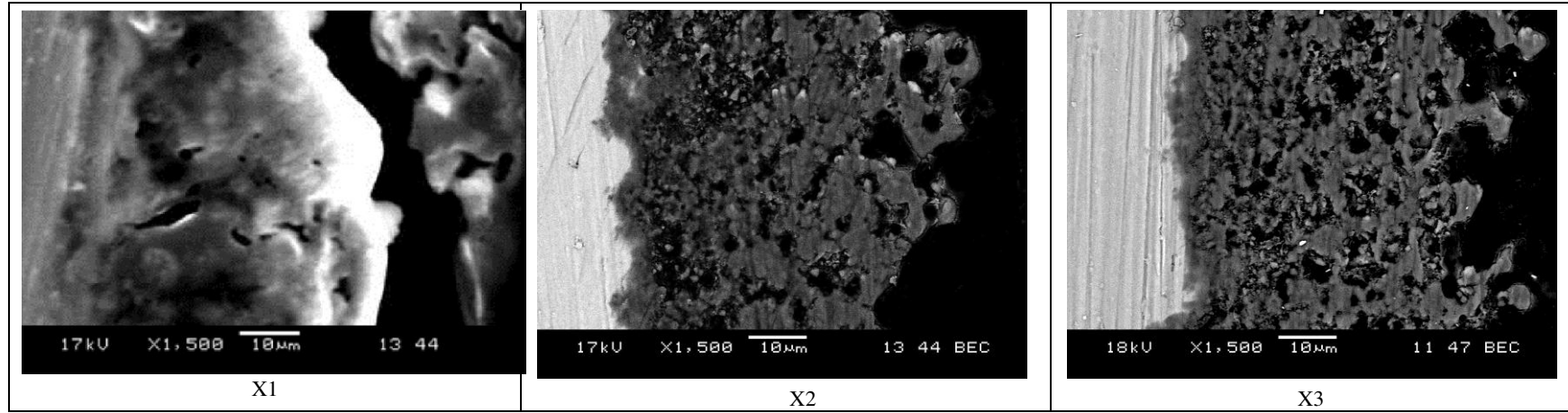
Şekil 4.13 MAO sonrasında numunelerin 2.500 büyütmedeki yüzey morfolojileri (devamı)

Tablo 4.7 SEM görüntülerindeki farklılık gösteren alanlardan alınan EDS sonuçları

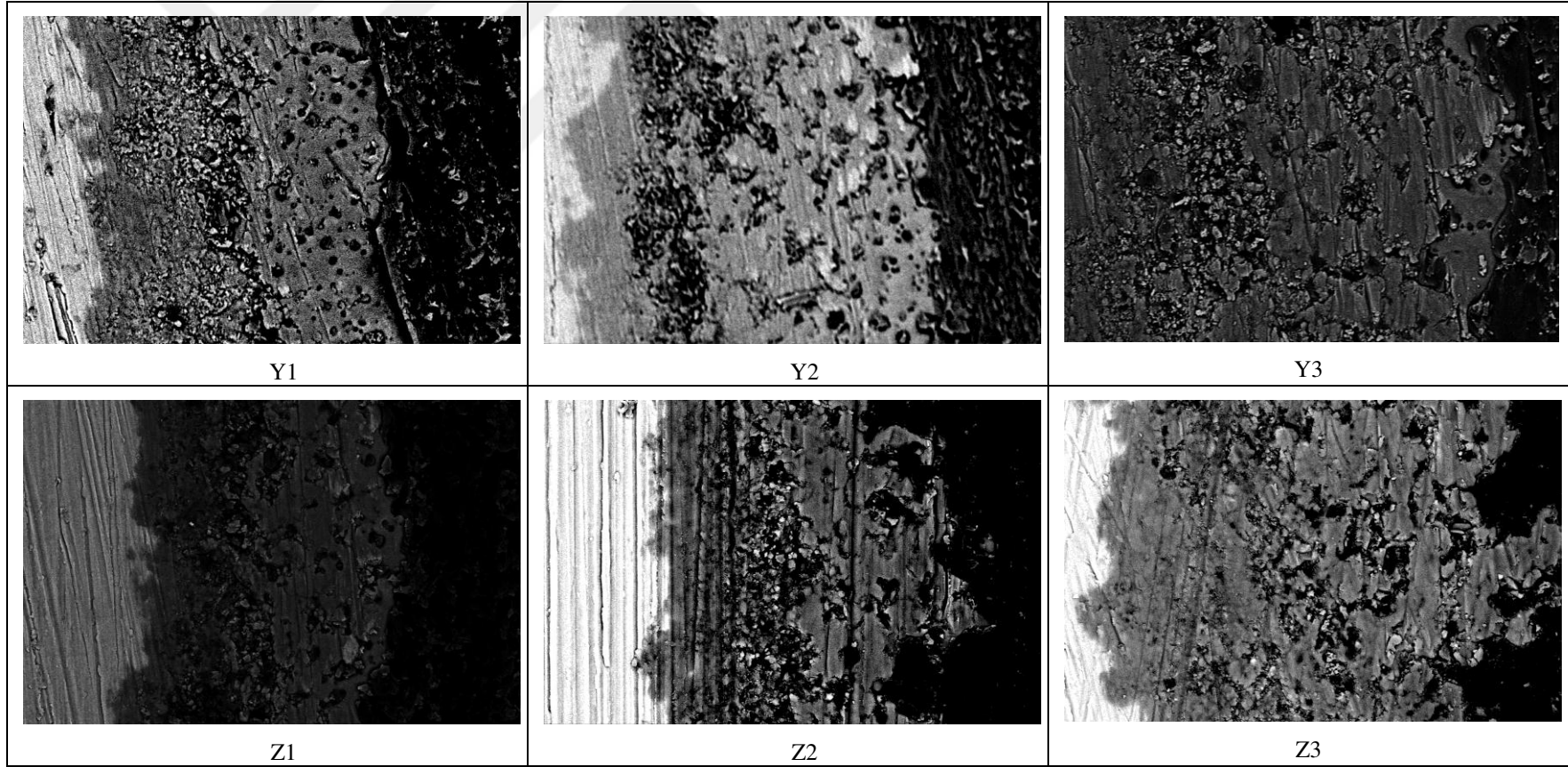
Sıra No.	Mg	Al	P	Ca	Ti	O	V
Z1	8,931	2,619	22,457	32,863	20,114	11,764	1,252
Z2	11,709	1,701	19,108	16,712	35,530	14,350	0,889
Z3	9,477	0	33,142	41,867	4,527	10,655	0,333



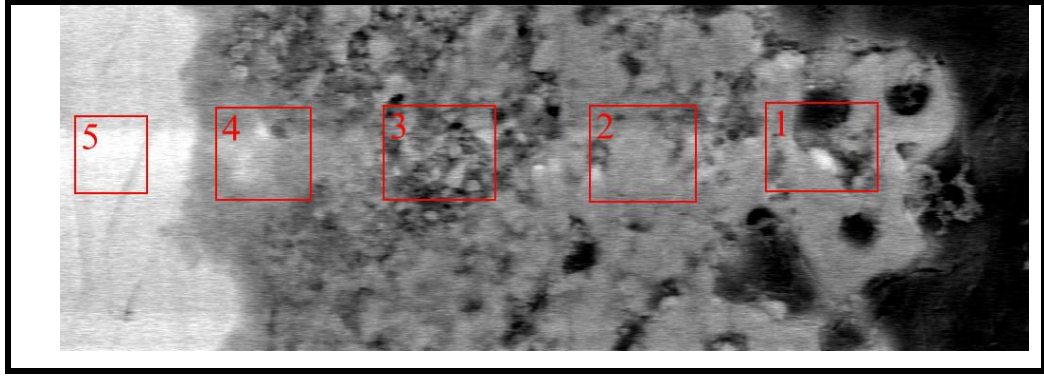
Şekil 4.14 Yüksek akım uygulanan kaplamalardaki farklılık gösteren bölgelerin x10.000 büyütmedeki SEM görüntüleri.



Şekil 4.15 MAO Sonrasında numunelerin kesitlerinden alınan görüntüler (x1500)



Şekil 4.15 MAO işlemi sonrasında numunelerin kesitlerinden alınan görüntüler (x1500) (devamı)



Şekil 4.16 MAO kaplama işlemi sonrasında oluşan oksit tabakasının kesit yüzeyinden görüntüsü SEM (x1500)

Tablo 4.8 MAO kaplamaların yüzeyden içeriye doğru yapılan EDS sonuçları. Temsili olarak gösterilen Şekil 4.17'deki dikdörtgen kutular içerisinde alınan verilerdir

Element EDS Kodu	Ti	Al	V	O	Mg	Ca	P
X1-1	77,092	2,191	2,725	0	4,707	4,924	5,360
X1-2	66,670	3,302	2,714	0,733	4,098	6,798	7,030
X1-3	61,561	5,691	2,759	0	5,228	8,448	7,166
X1-4	79,163	7,914	2,814	0	1,472	4,465	4,173
X1-5	87,283	8,493	2,920	0,448	0,061	0,116	0,679
X2-1	78,756	2,891	1,495	2,155	5,672	5,153	3,878
X2-2	79,284	3,328	1,800	1,757	5,125	4,534	4,172
X2-3	79,499	2,644	2,520	2,221	4,146	3,815	5,155
X2-4	87,193	4,064	2,498	1,821	0,779	0,590	3,054
X2-5	94,119	4,385	0,994	0	0,040	0,051	0,411
X3-1	75,713	3,164	1,411	4,546	5,738	4,827	4,600
X3-2	73,378	2,658	1,880	5,145	6,127	5,135	5,677
X3-3	74,863	3,002	1,922	2,974	5,860	5,304	6,076
X3-4	82,084	4,089	2,633	0	2,665	2,296	6,232

Tablo 4.8 MAO kaplamaların yüzeyden içeriye doğru yapılan EDS sonuçları. Temsili olarak gösterilen Şekil 4.17'deki dikdörtgen kutular içerisinde alınmış verilerdir (devamı)

X3-5	91,721	4,672	2,000	0,910	0,057	0,079	0,562
Y1-1	67,003	4,601	1,955	5,598	8,312	5,379	7,151
Y1-2	69,541	4,784	2,019	7,168	6,458	6,976	5,054
Y1-3	73,779	5,851	2,719	8,414	1,159	1,036	7,043
Y1-4	82,431	5,944	3,471	0,455	0,944	1,054	5,701
Y1-5	88,754	5,578	4,038	0	0,146	0,118	1,366
Y2-1	42,394	0,927	1,750	32,362	4,316	4,402	13,579
Y2-2	45,162	4,524	1,900	19,337	10,313	6,977	11,786
Y2-3	49,468	5,541	0,336	18,316	11,146	4,396	10,897
Y2-4	51,411	4,787	2,137	14,592	9,079	4,597	13,398
Y2-5	41,973	4,439	2,036	16,928	8,799	4,923	20,903
Y3-1	68,672	4,138	2,167	5,890	6,550	5,881	6,701
Y3-2	64,602	3,504	1,723	7,534	8,055	7,003	7,579
Y3-3	69,008	3,855	2,112	5,213	7,009	4,491	8,312
Y3-4	71,518	3,550	3,072	4,422	1,225	3,051	13,163
Y3-5	83,631	5,408	2,527	4,935	0,130	0,183	3,186
Z1-1	70,734	2,484	1,922	4,038	6,283	7,971	6,568
Z1-2	70,811	2,882	2,156	4,165	5,959	6,882	7,145
Z1-3	70,382	2,194	2,039	6,548	8,136	3,364	7,337
Z1-4	86,624	3,559	2,192	2,513	0,316	3,559	4,280
Z1-5	91,317	4,221	3,543	0	0,057	0,198	0,664
Z2-1	59,110	2,154	2,269	2,234	13,272	10,954	10,007
Z2-2	67,083	2,500	1,687	6,780	6,425	8,287	7,238
Z2-3	61,589	2,874	2,408	3,372	7,888	10,529	11,340

Tablo 4.8 MAO kaplamaların yüzeyden içeriye doğru yapılan EDS sonuçları. Temsili olarak gösterilen Şekil 4.17’deki dikdörtgen kutular içerisinde alınmış verilerdir (devamı)

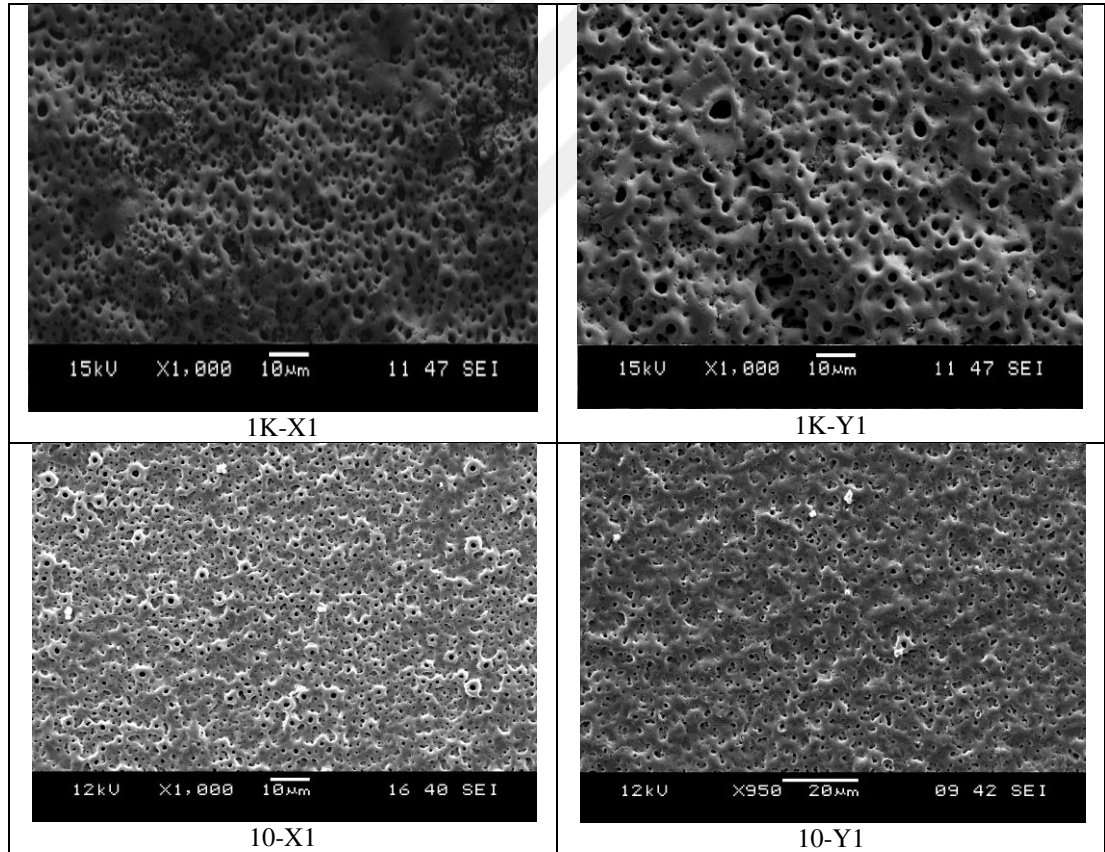
Z2-4	75,365	2,832	4,085	3,288	1,585	3,135	9,709
Z2-5	91,666	4,482	3,194	0	0,006	0,101	0,550
Z3-1	46,833	2,122	1,273	4,644	16,630	12,720	15,778
Z3-2	55,690	2,485	1,299	5,709	12,149	11,570	11,099
Z3-3	60,679	3,206	1,148	6,502	8,962	10,010	9,492
Z3-4	80,039	3,910	2,918	0	0,968	2,197	3,910
Z3-5	90,600	4,962	3,443	0	0,036	0,173	0,786

4.2.2 Üretilen Kaplamalar

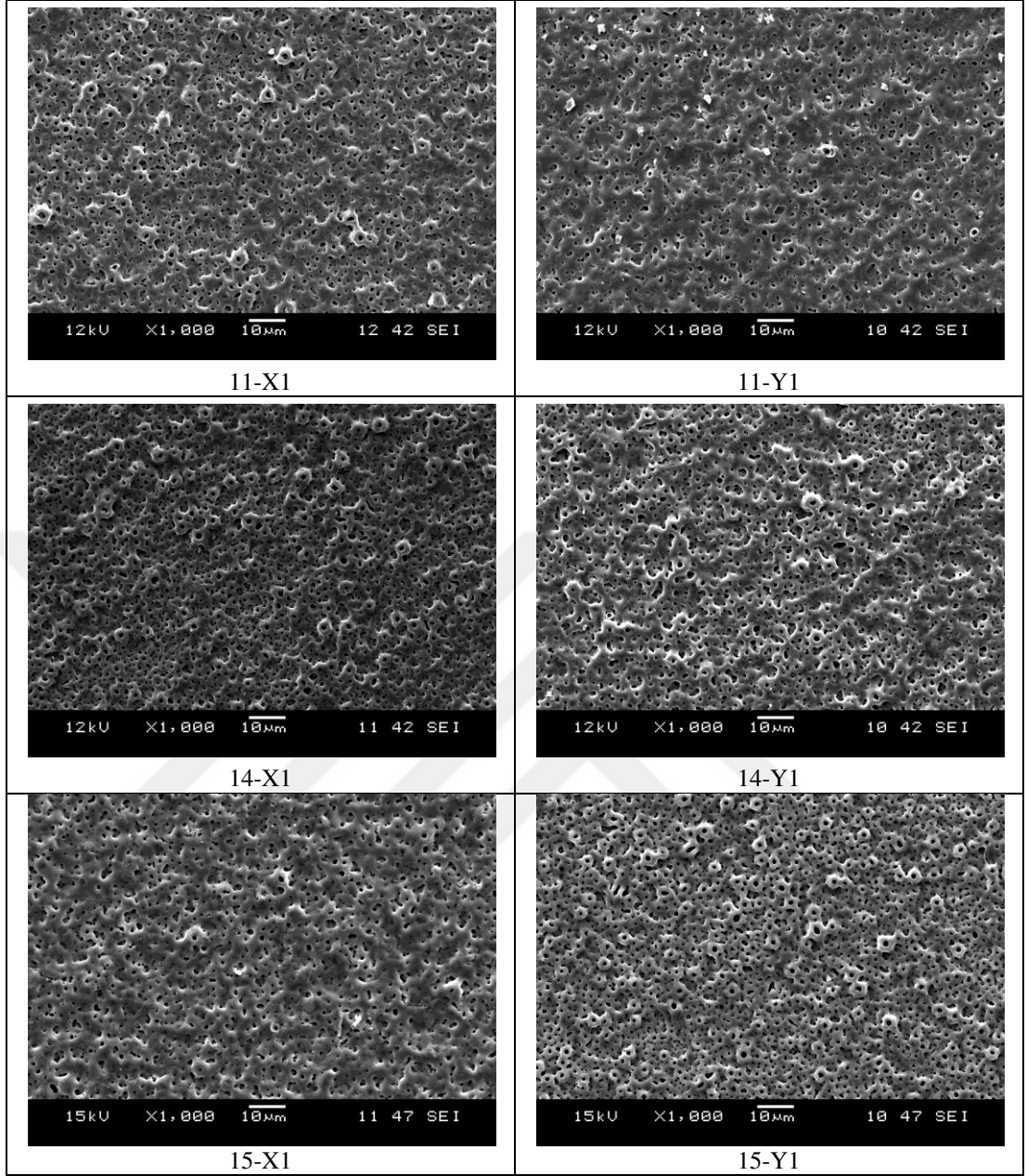
Optimizasyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar doğrultusunda karar verilen X1 ve Z1 kodlu kaplamaların yüzeydeki Ca/P oranlarına, SEM görüntülerine ve XRD sonuçlarına bakılarak en uygun işlem parametrelerine sahip olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda ısıtma işlemi çalışmaları esnasında elde edilen farklı mikroyapılar arasından öncelikli olarak korozyon ve ısıtma özelliklerine dikkat edilerek seçilen 1d, 10, 11, 14, 15 numaralı numuneler de dikkate alındığında temel olarak 10 çeşit kaplama yapılmasına karar verilmiştir. Yapılan çalışmalar sonrasında elde edilen kaplamalara SEM, EDS, XPS ve XRD analizleri yapılarak karakterizasyonları yapılmıştır ve yüzey pürüzlülükleri, kaplama kalınlıkları belirlenmiştir. Kaplamaları mekanik olarak incelemek için ise kazıma ve sertlik deneyleri yüksek ve düşük akım kaplamalar için ayrı ayrı uygulanmıştır. Uygulanan MAO işlemi sonucu elde edilen numuneler Tablo 4.9’deki gibi tanımlanmıştır.

Tablo 4.9 MAO alışmaları ile elde edilen numunelerin tanımlanması

Isıl İşlemi	Düşük Akım Uygulanmış Numuneler (X1)	Yüksek Akım Uygulanmış Numuneler (Y1)
1K - Temin edilmiş numuneye kumlama işlemleri	1K-X1	1K-Y1
10 - 950°C’de 1s bekletme + suda su verme	10-X1	10-Y1
11 - 950°C’de 1s bekletme + suda su verme + 5s 675°C’de yaşlandırılmış	11-X1	11-Y1
14 - 1050°C’de 1s bekletme + Suda Su verme	14-X1	14-Y1
15 - 1050°C’de 1s bekletme + suda su verme + 5s 675°C’de yaşlandırılmış	15-X1	15-Y1



şekil 4.17 MAO kaplama sonrası elde edilen yüzeylerin x1000 büyütmedeki SEM görüntüleri

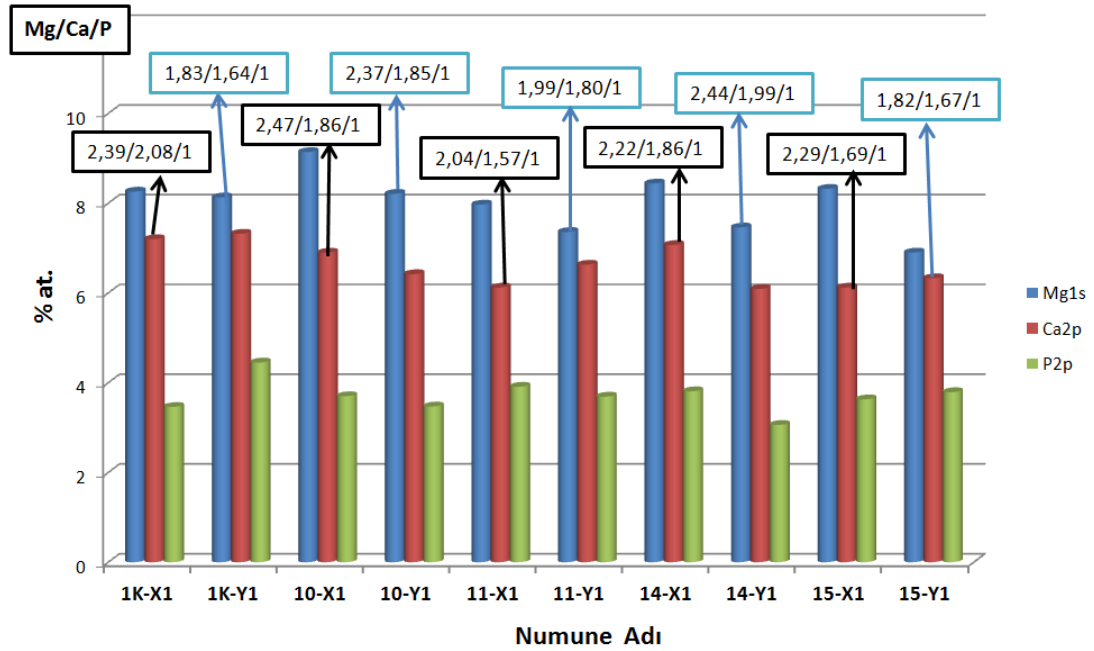


Şekil 4.17 MAO kaplama sonrası elde edilen yüzeylerin x1000 büyütmedeki SEM görüntüleri (devamı)

Kaplama yüzeylerinin SEM görüntülerine bakıldığında, homojen bir şekilde gözenekli yapıyı elde ettiği görülmektedir. Isıl işlemlili numunelerin yanında kumlama görmüş olan numuneler kumlamadan kaynaklı olan pürüzlü yüzeylerini kaplama sonrasında da korumuşlardır (Şekil 4.17).

Tablo 4.10 MAO uygulanan numunelerin yüzeylerinden alınan XPS verileri.

Numune No.	Elementlerin % at. Miktarları						
	O1s	Ti2p	Mg1s	Ca2p	P2p	Al2p	C1s
1K-X1	51,39	12,91	8,26	7,20	3,46	8,05	7,17
1K-Y1	48,23	11,26	8,13	7,32	4,45	6,70	13,12
10-X1	53,29	16,47	9,14	6,90	3,70	3,15	7,36
10-Y1	53,23	16,97	8,21	6,42	3,47	3,56	8,15
11-X1	51,98	16,70	7,97	6,12	3,91	4,44	7,85
11-Y1	51,82	17,00	7,36	6,63	3,69	3,57	8,96
14-X1	53,63	16,58	8,44	7,07	3,81	3,16	7,30
14-Y1	53,87	17,53	7,46	6,09	3,06	3,99	7,04
15-X1	53,51	16,89	8,32	6,12	3,63	4,03	6,65
15-Y1	54,69	17,68	6,90	6,33	3,79	3,65	6,20



Şekil 4.18 XPS sonuçlarının değerlendirilmesi ile elde edilen Mg/Ca/P atomik yüzdelerinin bar grafiği şeklinde gösterimi ve birbirleri aralarındaki oranları

Mg/Ca/P oranlarını ve yüzeydeki titanyum, alüminyum ve vanadyum miktarları hassas olarak belirlemek için uygulanan XPS sonuçlarına bakıldığında (Tablo 4.10 ve Şekil 4.18) numuneler arasında en yüksek alüminyum değerlerini kumlama işlemine tabi olan numunelerin sahip olduğu görülmektedir. Bu durum biyoyumlu olan TiO_2 miktarının daha düşük olduğunu gösterir. Ca/P oranı açısından bakılacak

olursa HAp fazının sahip olduğu 1,67 oranına en yakın olan numuneler sırasıyla 11-X1, 1K-Y1, 15-Y1 ve 15-X1 olduğu görülmektedir.

Yapılan kaplamaların kalınlıkları, SBF sıvısı ile temas açıları ve yüzey pürüzlülükleri Tablo 4.11’de verilmektedir. Buradan da anlaşılmaktadır ki kumlama ile malzeme yüzeyinde oluşturulan pürüzlülük değerleri kaplama sonrasında da yine yüksek değerlerde kalmıştır. Kaplama kalınlıkları ise düşük akımda biraz daha ince olacak şekilde yaklaşık olarak birbirlerine benzemektedir. Temas açısına bakıldığında ise SBF sıvısının en iyi ıslattığı numunelerin 11-X1, 11Y1 ve 15Y1 olduğu kolayca anlaşılmaktadır.

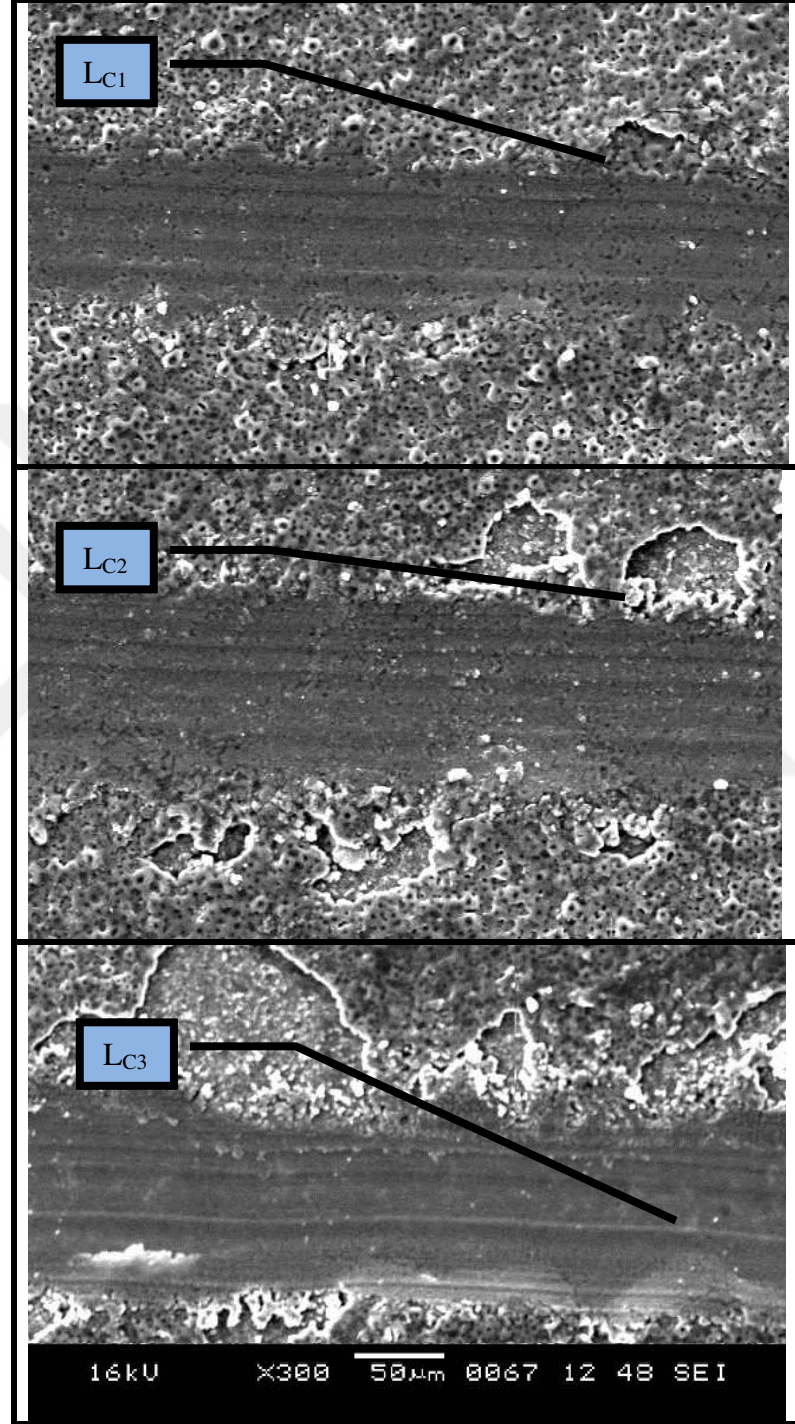
Tablo 4.11 Kaplama kalınlığı, SBF sıvısı ve pürüzlülük değerleri

Numune No.	Akım (A/cm ²)	Kaplama Kalınlığı (μm)	SBF Sıvısı ile Yaptığı Temas Açısı (derece)	Yüzey Pürüzlülük Değeri		
				Ra (μm)	Rz (μm)	Rq (μm)
1K-X1	0,2	6,5	69,18	1,93	9,72	2,45
1K-Y1	0,5	7,0	88,61	1,75	8,58	2,28
10-X1	0,2	5,3	75,44	0,32	2,03	0,30
10-Y1	0,5	6,2	76,99	0,32	2,02	0,41
11-X1	0,2	4,8	51,97	0,39	2,36	0,49
11-Y1	0,5	7,0	52,37	0,42	2,56	0,52
14-X1	0,2	5,5	60,60	0,38	2,42	0,47
14-Y1	0,5	6,0	65,28	0,41	2,34	0,52
15-X1	0,2	5,6	64,54	0,39	2,63	0,50
15-Y1	0,5	7,0	53,37	0,33	1,86	0,41

4.3 Kaplamaların Mekanik Özellikleri

Kaplamaların kazıma deneyleri yapılarak yapışma mukavemetleri belirlenmiştir. Yapışma mukavemeti temel olarak kaplama kalınlıkları ve kaplama parametrelerine bağlı olarak değişecektir. Bu yüzden kaplama parametresi olarak belirlenen düşük akım ve yüksek akım olarak tanımlayabileceğimiz X1 ve Y1 kaplamalarının kazıma değerleri incelenmiştir. İnceleme esnasında uygulanan yük ile kaplamada çatlak başlangıcına L_{C1} , çatlaktan daha ileriye gidip kaplamada kopmalar oluşmasına L_{C2} , ve kazıma sonucunda altlık metaline inilmesine L_{C3} ’e kadar olan kritik yük değerleri

belirlenmiştir. Şekil 4.19’da düşük akım ile yapılan X1 kaplamasının L_{C1} , L_{C2} ve L_{C3} kritik yüklerine ait SEM görüntüleri ve Tablo 4.12’te bu değerler gösterilmiştir.

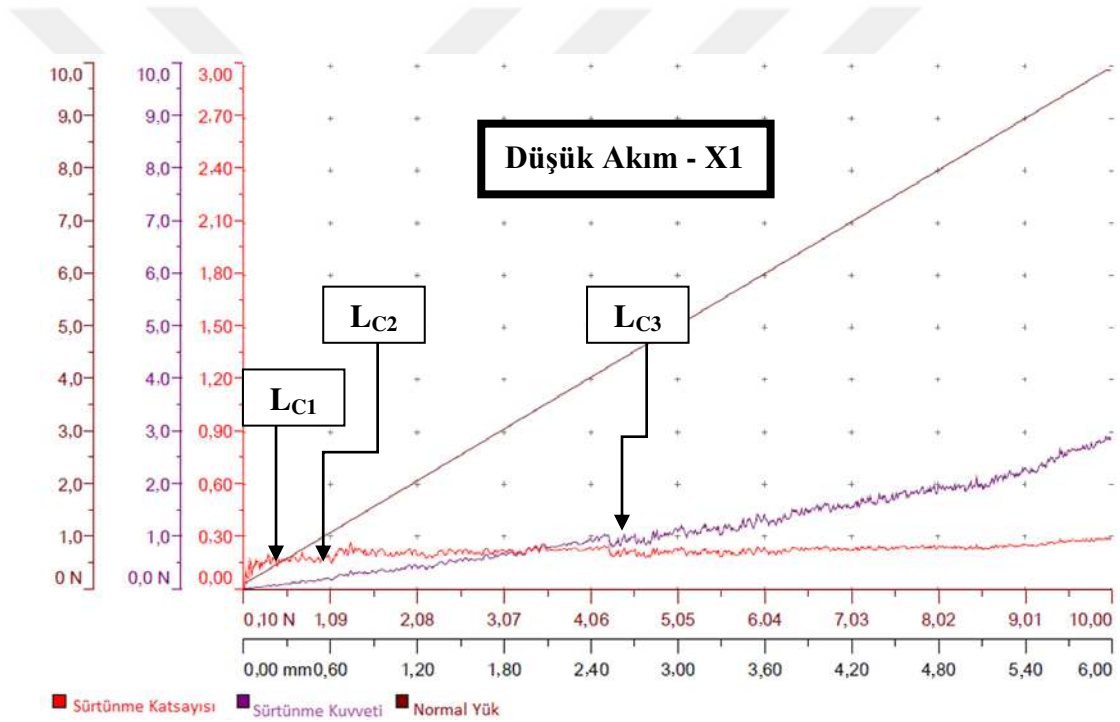


Şekil 4.19 X1 numunesine uygulanan kazıma testinde oluşan kritik bölgelerin SEM görüntüleri (x300)

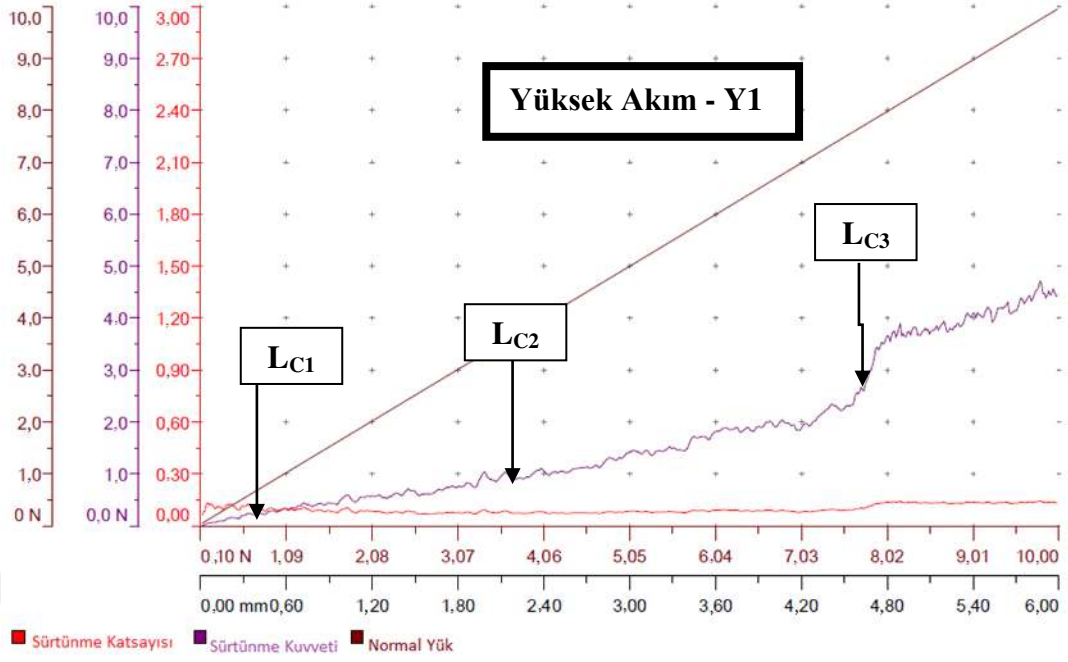
Sonuçlara bakıldığında (Şekil 4.20) yüksek akım ile yapılan kaplamanın düşük akımla yapılan kaplamaya göre çok daha dirençli olduğu görülmektedir. Yine de L_{C1} değerlerinin çok düşük olduğu ve bu yüzden kaplamanın kolayca çatladığı görülmektedir. Şekil 4.21’de ise kazıma izinin optik mikroskop görüntüsü verilmektedir.

Tablo 4.12 düşük akım ve yüksek akım için kazıma testi sonuçları.

Numune	L_{C1}	L_{C2}	L_{C3}
Düşük Akım	0,392N	0,921N	4,307N
Yüksek Akım	0,536N	3,410N	7,713N



Şekil 4.20 X1 ve Y1 MAO kaplamalı numunelere ait kazıma testlerinden elde edilen veriler



Şekil 4.20 X1 ve Y1 MAO kaplamalı numunelere ait kazıma testlerinden elde edilen veriler (devam)



Şekil 4.21 Yüksek Akımla (Y1) yapılan kaplamaya ait kazıma izi (optik mikroskop x30 büyütme)

Kaplamaların yüzey sertliklerine bakıldığında ortalama olarak $HRV_{0,025}$ cinsinden 880 Vickers sertlik değerine sahip oldukları belirlenmiştir.

4.4 Korozyon Çalışmaları

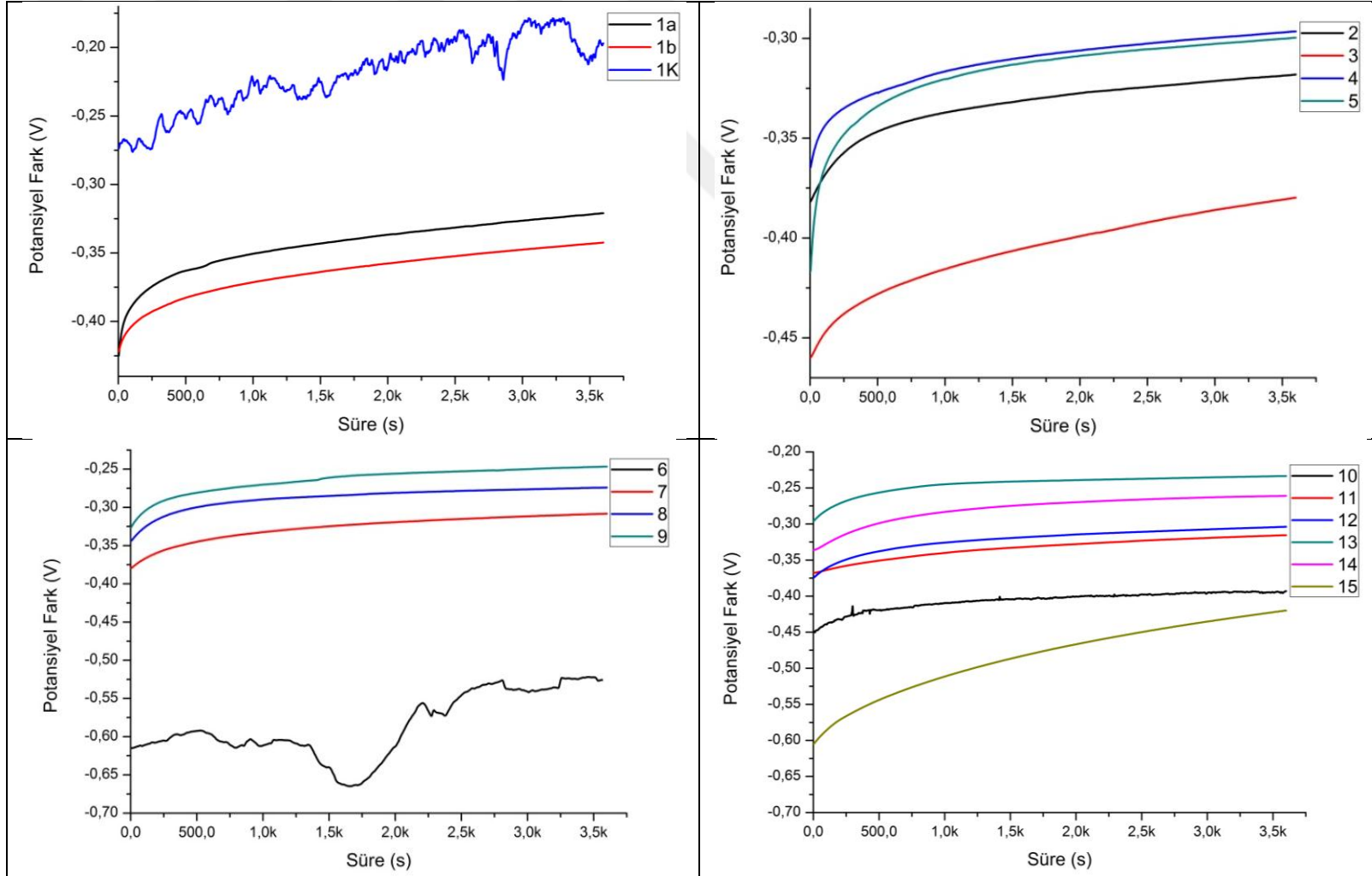
Korozyon çalışmaları ısıtıl işlem sonrası ve kaplama sonrası olarak iki başlık altında değerlendirilmiştir. Isıl işlem çalışmaları sonrasında meydana gelen yapısal farklılıkların malzemenin yüzeyinde elementel olarak bir değişiklik olmasa da bu yapısal değişikliklerin malzemeyi elektrokimyasal olarak nasıl etkilediği incelenmiştir. Kaplamaların ardından yapılan korozyon deneylerinde ise kaplama deney parametrelerinin korozyonu ne şekilde etkilediği belirlenmeye çalışılmıştır.

4.4.1 Isıl İşlem Sonrası Korozyon Deneyleri

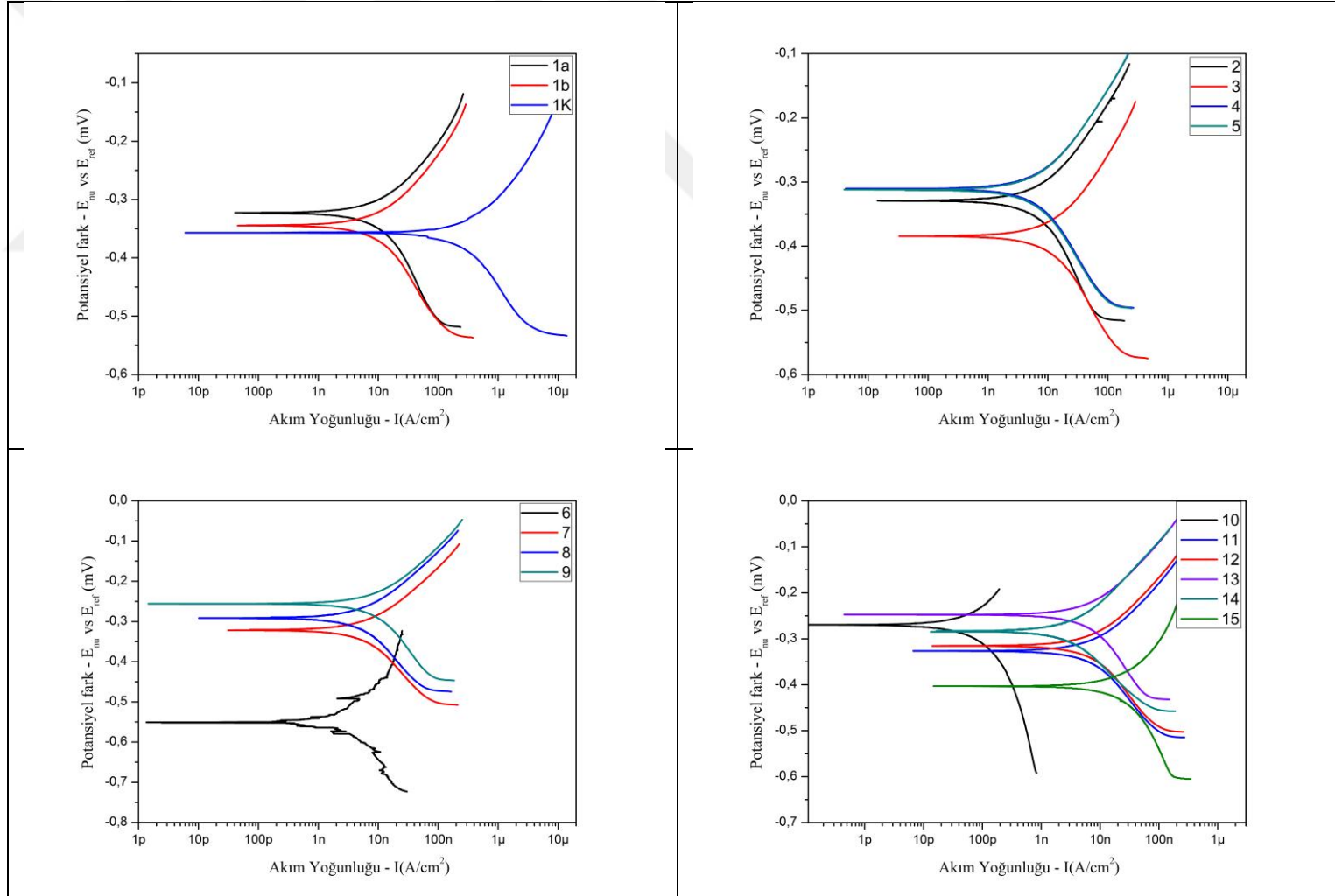
Tablo 4.13 1a-15 numaralı ısıt işlemlerin Tafel eğrilerinden elde edilen korozyon değerleri

No	Açıklama	Beta A V/decade	Beta C V/decade	I_{kor} (nA/cm ²)	E_{kor} (mV)	Korozyon Hızı (mpy)
1a	Temin Edilmiş (10 mm)	152,1e-3	276,6e-3	17,10 nA	-323,0	11,94e-3
1b	Temin Edilmiş (16 mm)	148,2e-3	235,9e-3	15,90 nA	-344,0	11,09e-3
1K	1-a + K	57,00e-3	83,00e-3	73 nA	-607,0	0,4069
2	900 1s + FS	162,8e-3	272,4e-3	11,60 nA	-329,0	8,113e-3
3	950 1s + FS	163,0e-3	223,1e-3	17,50 nA	-384,0	12,22e-3
4	1000 1s + FS	153,2e-3	204,5e-3	9,870 nA	-310,0	6,877e-3
5	1050 1s + FS	152,4e-3	201,0e-3	9,520 nA	-312,0	6,633e-3
6	1100 1s + FS	127,9e-3	93,90e-3	6,740 nA	-549,0	1,209e-3
7	1000 1s + HS	144,8e-3	220,3e-3	8,500 nA	-322,0	5,924e-3
8	1050 1s + HS	143,9e-3	218,6e-3	7,180 nA	-292,0	5,001e-3
9	1100 1s + HS	158,9e-3	275,6e-3	13,20 nA	-256,0	9,175e-3
10	950 1s + SS	1,918	2,314	1,130 nA	-270,0	785,6e-6
11	950 1s + SS 5s Yaşlandırılmış	259,8e-3	164,6e-3	4,320 nA	-284,0	41,54e-3
12	950 1s + FS + 650 SS	149,7e-3	472,8e-3	58,30 nA	-403,0	7,327e-3
13	1000 1s + SS	151,6e-3	219,2e-3	10,50 nA	-315,0	7,332e-3
14	1050 1s + SS	159,0e-3	254,1e-3	9,900 nA	-248,0	6,896e-3
15	1050 1s + SS 5s Yaşlandırılmış	144,3e-3	164,6e-3	4,320 nA	-284,0	3,011e-3

Isıl işlemler sonucunda malzemelerin mikroyapısında elde edilen değişikliklerin, malzemeyi korozyon açısından nasıl etkilediğini değerlendirildi. Şekil 4.22’de ısıt işlem sonrası malzemelerin korozyon potansiyelleri gösterilmektedir. Korozyon potansiyellerine bakıldığında 1d, 3, 6 ve 10 numaralı malzemelerin eğrilerinde diğer malzemelere göre bir miktar düzensizlik vardır. Ancak Tafel eğrilerine bakıldığında ise (Şekil 4.23) 10 numaralı malzemenin korozyon akım yoğunluğunun diğer numunelere göre düşük olduğu görülmektedir.



Şekil 4.22 1a-15 numaralı ısıl işlemlere ait korozyon potansiyelleri



Şekil 4.23 1a-15 ısıtışlemlerini görmüş numunelere ait Tafel eğrileri

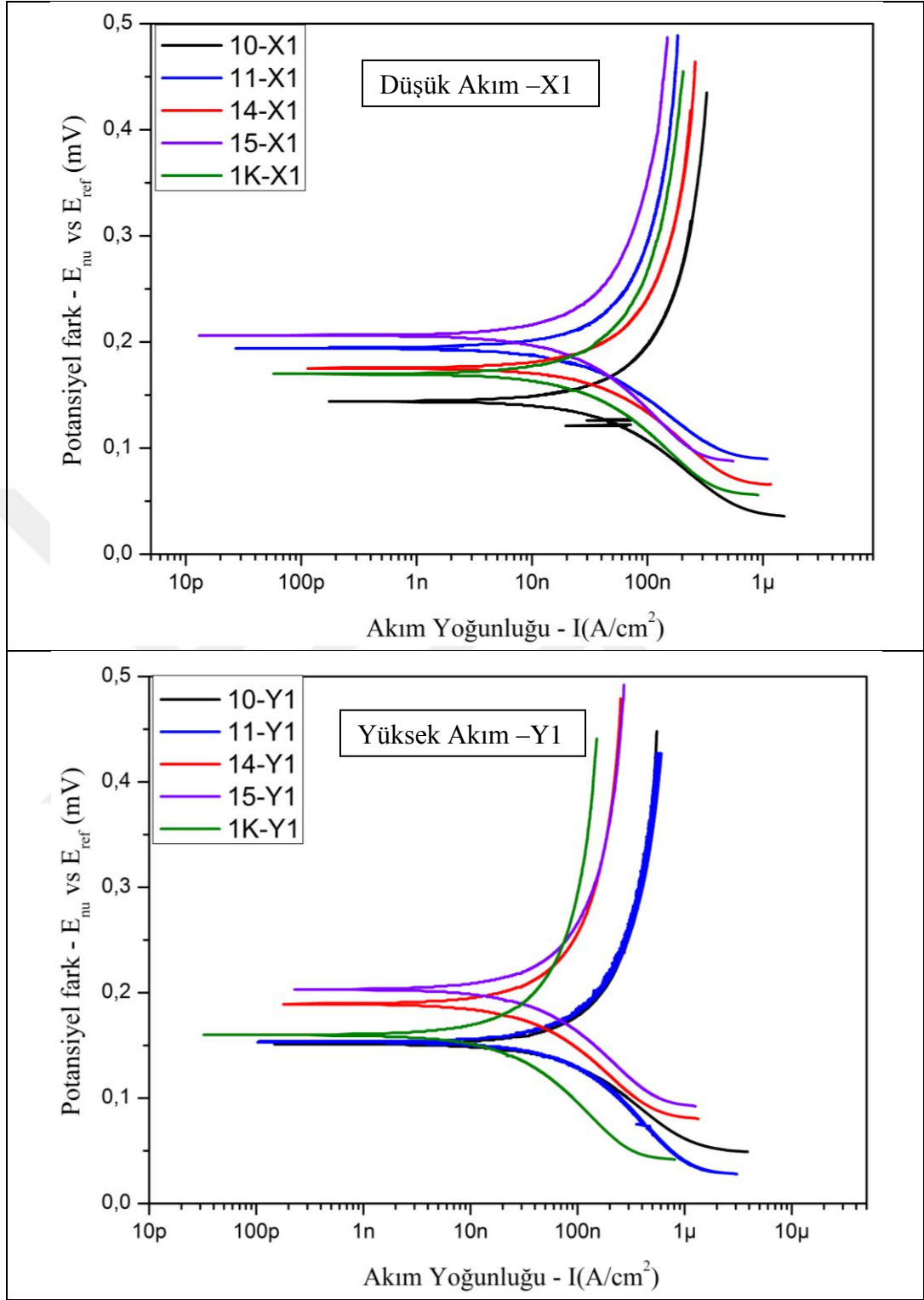
4.4.2 MAO Kaplamalar Sonrası Korozyon Deneyleri

Yapılan kaplamalar korozyon açısından incelendiği zaman korozyon potansiyeli ve Tafel eğrilerinden (bkz. Şekil 4.24) elde edilen değerlerinin (bkz. Tablo 4.14) genel olarak birbirine benzediği görülmektedir. Bu durumun, yüzeyde oluşan oksit tabakasının bütün numune yüzeylerinde birbirine benzemesinden ve farklı çözelti kullanılmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 4.14 MAO işlemi uygulanmış numunelerin Tafel eğrilerinden elde edilen veriler

No	Beta A V/decade	Beta C V/decade	I_{kor} (nA/cm ²)	E_{kor} (mV)	Korozyon Hızı (mpy)
1K-X1	3,85E-01	1,58E-01	107	144	7,64E-02
1K-Y1	4,29E-01	1,48E-01	197	151	1,41E-01
10-X1	4,63E-01	1,37E-01	68,3	194	4,87E-02
10-Y1	5,21E-01	1,98E-01	232	153	1,65E-01
11-X1	5,15E-01	1,66E-01	105	175	7,49E-02
11-Y1	4,69E-01	1,57E-01	97,1	189	6,93E-02
14-X1	7,83E-01	2,17E-01	76,2	206	5,43E-02
14-Y1	5,46E-01	1,68E-01	113	203	8,06E-02
15-X1	5,31E-01	1,71E-01	79,1	170	5,64E-02
15-Y1	6,49E-01	1,89E-01	71,8	160	5,12E-02

Tafel eğrilerine bakıldığında yine de en düşük akım ve en yüksek potansiyele sahip numunelerin 15 numaralı ısıtılma işlemi uygulanan kaplama işleminden elde edilen yüzeylerin sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.24).



Şekil 4.24 Yüksek akımda ve düşük akımda MAO işlemi uygulanmış numunelere ait Tafel eğrileri

4.5 İn-Vitro SBF Biyoaktivite Çalışmaları

İn – Vitro SBF çalışmalarını yaparken 1, 7 ve 14 günlük deneyler planlanarak sonucunda SEM, EDS, XRD ve FTIR karakterizasyonları yapılmıştır. Yüzeylerin zarar görmeden çökeltinin incelenmesi için öncelikle SEM incelemeleri yapılmıştır. Ardından XRD ve FTIR analizleri yapılarak karakterizasyonları tamamlanmıştır. 1 ve 7 günlük numunelerde XRD ve FTIR analizlerinde çökelmeler net olmadığı için yapılan denemelerde sadece kaplamaya ait sonuçlar alınmış bu yüzden XRD ve FTIR deneyleri sadece 14 günlük SBF çalışmalarında kullanılmıştır.

4.5.1 1 Günlük SBF Çalışmaları

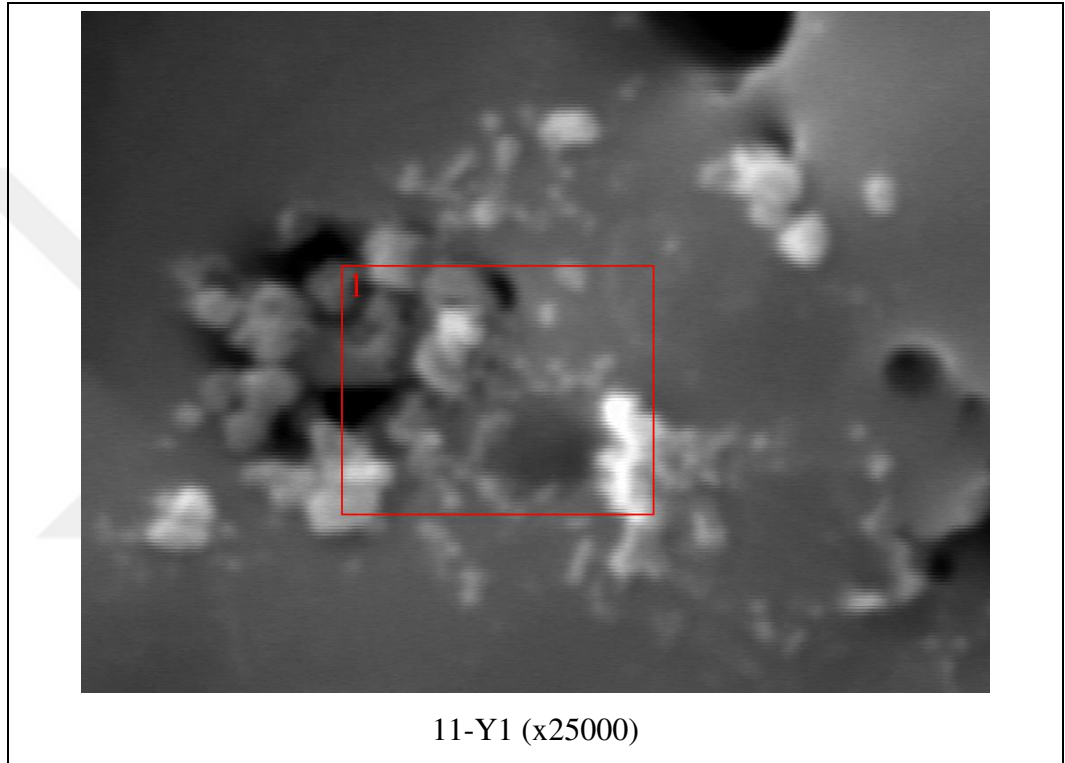
1 günlük SBF çalışmalarına bakacak olduğumuzda sadece 15Y numaralı numunede bölgesel olarak çökelmeler meydana gelmiştir. Diğer numuneler arasında ise sadece 11-Y1 numunesinde belirli belirsiz küçük çökelmeler görülmektedir. Tablo 4.15'te ise bu çökeltilerin olduğu bölgelerdeki EDS sonuçları verilmektedir ve Şekil 4.25'te bu numunelerde oluşan çökeltilerin SEM görüntüleri gösterilmektedir. EDS sonuçlarından da anlaşıldığı gibi çökeltilerin SBF kaynaklı kalsiyum fosfat tuzları olduğu anlaşılmaktadır. Diğer bütün numuneler MAO işlemi sonrası oluşan gözenekli yapıda bulunmaktadır (Şekil 4.17'deki gibi) ve çökelmeye dayalı herhangi bir görüntü bulunamamıştır.

Tablo 4.15 Çökelme olan 11-Y1 ve 15-Y1 numunelerinden alınan EDS sonuçları

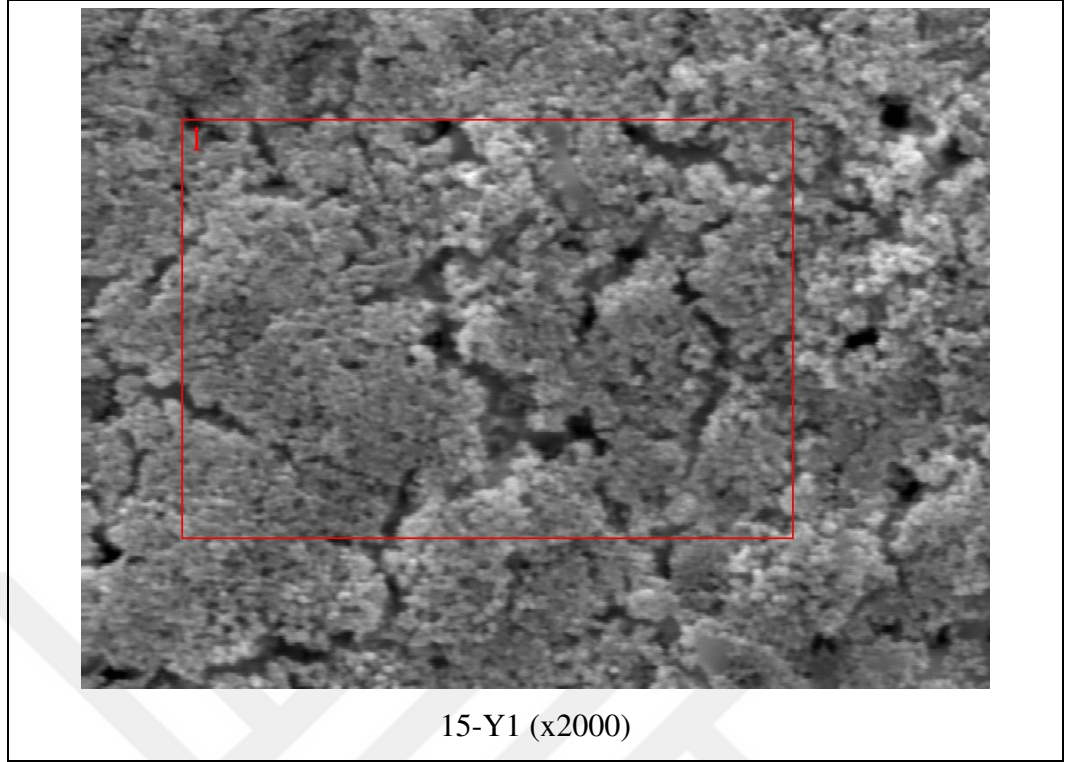
Numune No.	Elementlerin % ağırlık Miktarları				
	Ti	Mg	Ca	P	Al
11-Y1	53,447	11,535	15,512	11,860	2,300
15-Y1	60,001	4,802	10,241	13,633	11,009

Tablo 4.15'e bakıldığında yüzeyde bulunan kalsiyum ve fosfor miktarlarının yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Bu da yüzeydeki çökeltilerin kalsiyum fosfat tuzları olduğuna işaret etmektedir.

Şekil 4.25'e bakıldığında 11-Y1 numaralı numunede çökelme yeni yeni başlamış, ancak yüzeyde HAp formunda çökelme oluşmaya henüz başlamamıştır. 15-Y1 numunesine bakıldığında ise numune yüzeyinde kalsiyum fosfat çökelmeleri belirli bir düzene girmeye başlamış ve HAp kaplanmaya başlamıştır. Yüzeyde oluşmaya başlayan bu yuvarlak yapılı çökeltilerin birleşmesi ile ilerleyen zamanla numune yüzeyini tamamen saracaktır ve kalınlaşacaktır.



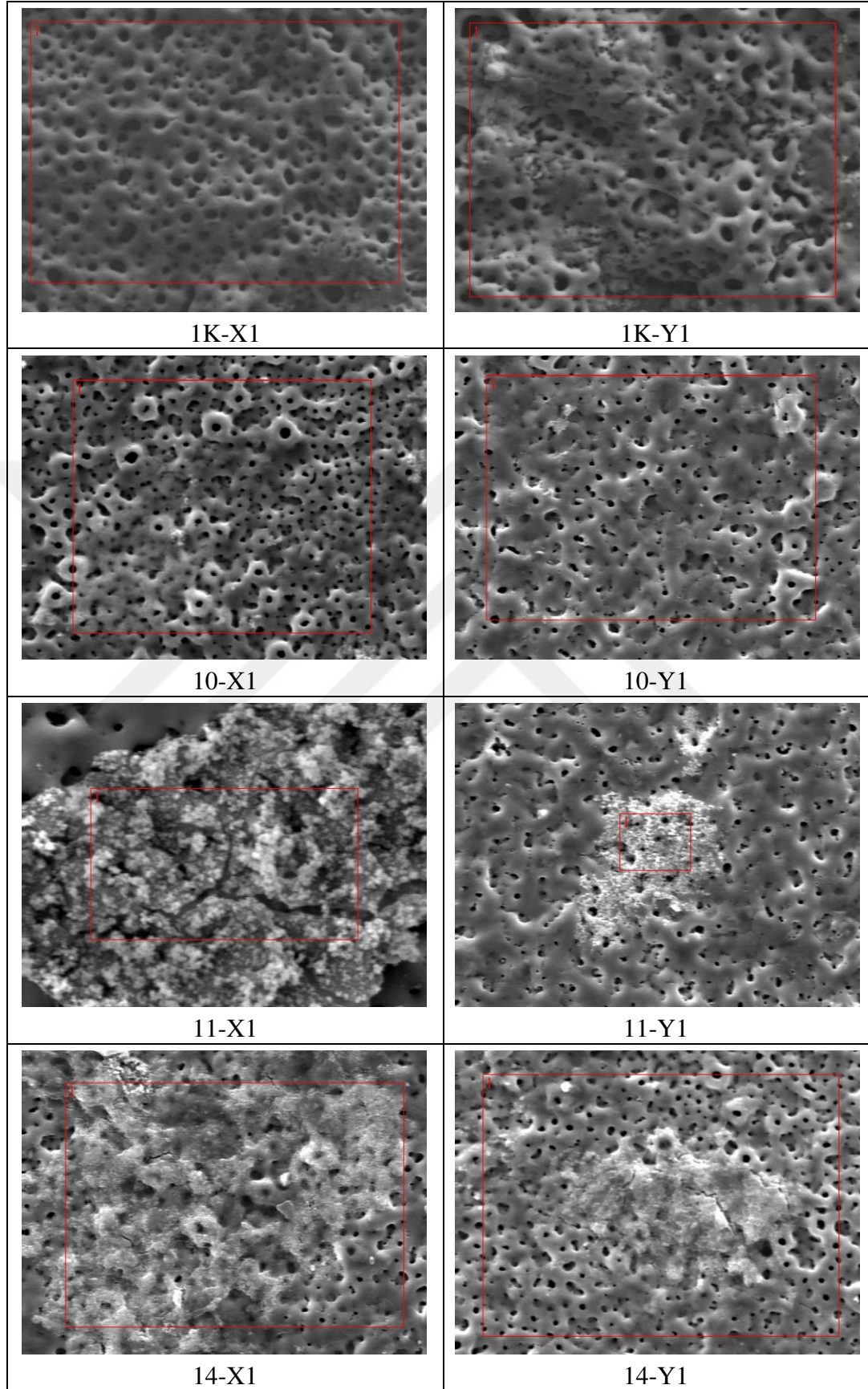
Şekil 4.25 Çökelme olan 11-Y1 ve 15-Y1 numunelerine ait SEM görüntüleri



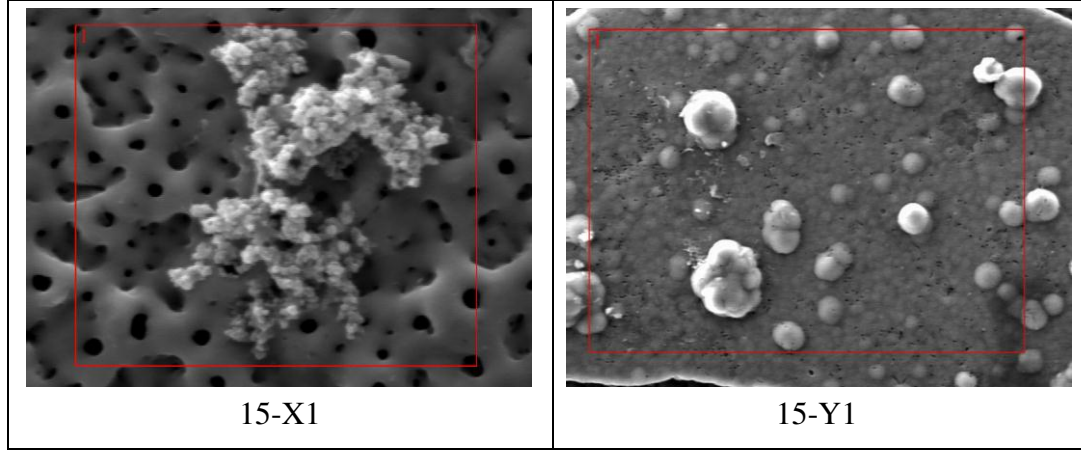
Şekil 4.25 Çökelme olan 11-Y1 ve 15-Y1 numunelerine ait SEM görüntüleri.

4.5.2 VII. Günlük SBF Çalışmaları

7 gün boyunca SBF içerisinde bekletilen numunelere bakıldığında genel olarak bütün numunelerde azar azar çökelmelerin olduğu görülmektedir. 11-X1 ve 15-Y1 numaralı numunelerde SEM görüntülerine bakıldığında diğerlerine göre daha belirgin bir şekilde çökelmelerin olduğu görülmektedir (Şekil 4.26). Çatlaklı olan çökeltilerin artık kalınlaşmaya başladığı ve orijinal formunu almaya başladığı görülmektedir. Tablo 4.16'teki EDS sonuçlarına bakıldığında 11-X1 ve 15-Y1 numunelerinin yüzeyinde HAp çökelmelerinin belirginleştiği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.26 7 gün SBF sıvısında bekletilen numunelere ait SEM görüntüleri



Şekil 4.26 7 gün SBF sıvısında bekletilen numunelere ait SEM görüntüleri (devamı)

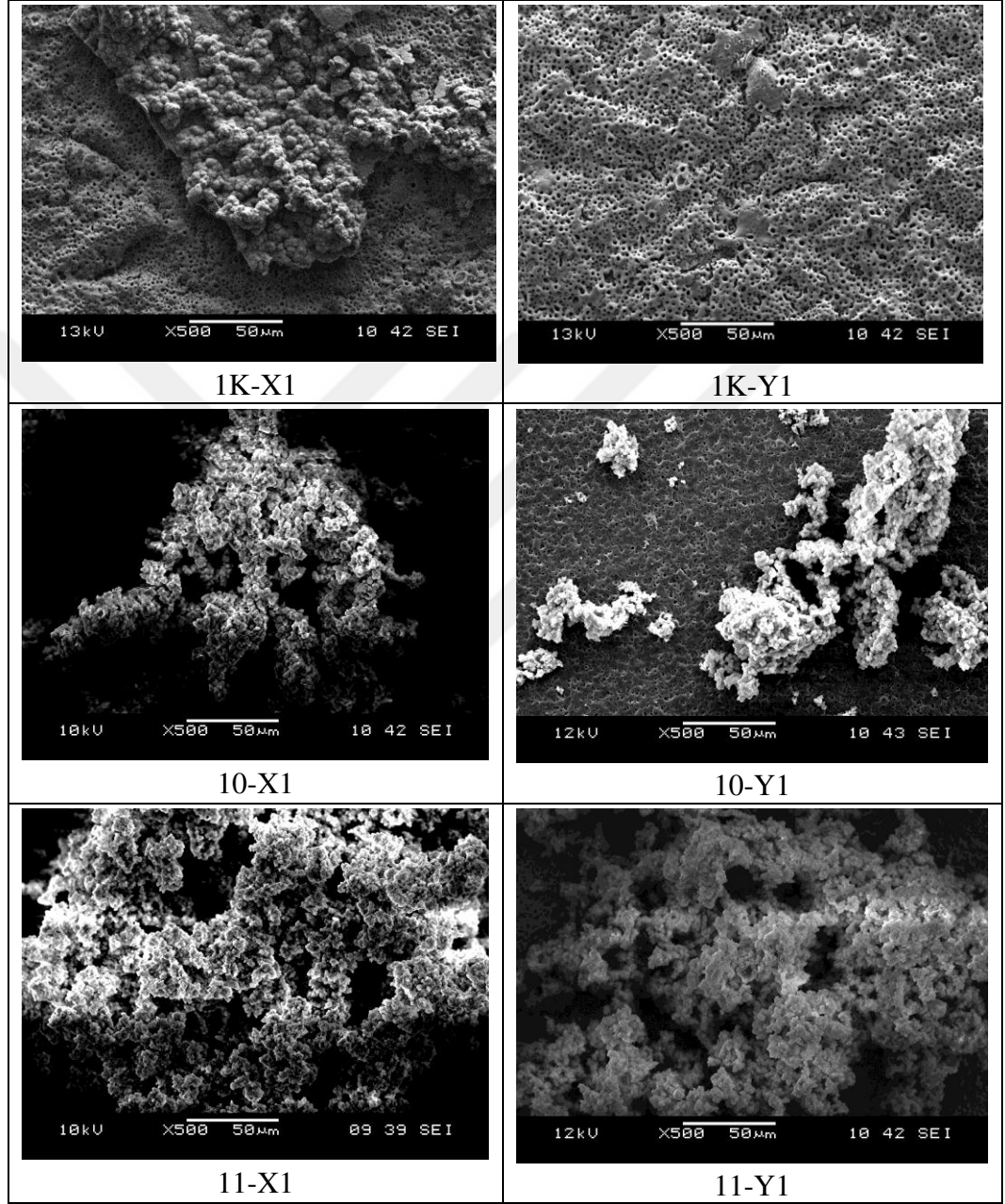
Tablo 4.16 7 gün boyunca SBF sıvısı içerisinde bekleyen numunelere ait EDS sonuçları (Şekil 4.24'teki kırmızı dikdörtgen içinden alınan sonuçlardır.)

Numune No.	Elementlerin % ağı. Miktarları				
	Ti	Mg	Ca	P	Al
1K-X1	54,575	9,415	6,208	6,949	16,646
1K-Y1	56,759	8,762	6,763	5,156	16,509
10-X1	72,278	5,655	4,298	5,468	5,440
10-Y1	72,200	6,123	4,759	5,797	4,358
11-X1	62,986	5,283	13,089	10,291	6,309
11-Y1	68,158	5,131	5,025	6,328	6,783
14-X1	67,647	4,868	6,812	9,232	5,379
14-Y1	72,338	5,286	6,030	8,245	5,464
15-X1	68,656	5,191	4,786	6,619	7,751
15-Y1	2,185	1,257	58,745	37,127	0,134

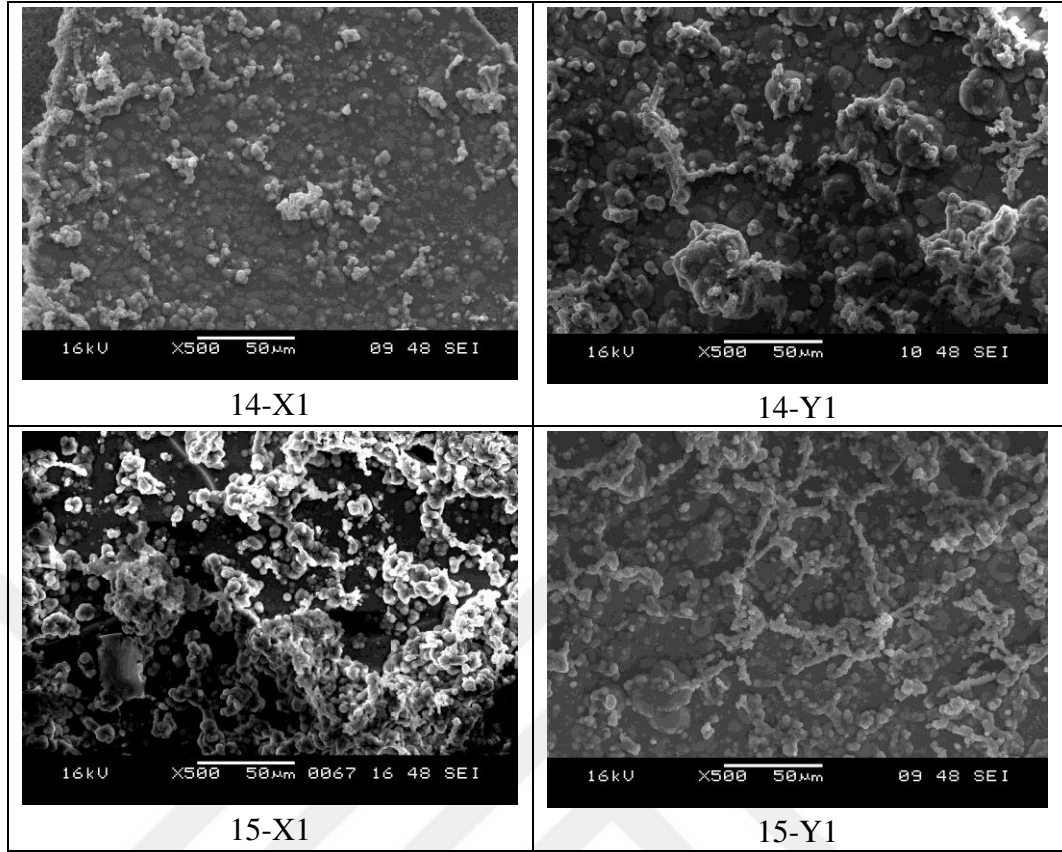
4.5.3 XIV. Günlük SBF Çalışmaları

14 günlük deneylerde SEM görüntülerine bakıldığında 11-X1, 11-Y1, 15-X1, 15-Y1 numaralı numunelerin yüzeylerinin neredeyse tamamen çökelen kalsiyum fosfat tuzları ile kaplandığı görülmektedir (Şekil 4.27). Özellikle kumlama yapılmış numunelerin yüzeylerinde birikme oldukça az olmuştur. elde edilen görüntülere bakıldığında sadece 1K-Y1 numunesi yüzeyinde çökeltme olmadığı gözlenmiştir. SBF çökeltlerinde zamanla 14-X1, 14-Y1, 15-X1 ve 15-Y1 numunelerinin SEM görüntülerinden de anlaşılacağı gibi yüzeyde çökelen tanelerin dallanma şeklinde birbirlerine bağlandıkları ve bu şekilde yükselmeye başladıkları görülmektedir ve bu

davranış istenilen bir durumdur. İnceleme esnasında 14 günlük numunelerde 11-X1, 11-Y1 ve 15-Y1 numunelerinin yüzeylerinin tamamını çökelen kalsiyum fosfat tuzları ile kaplandığı görülmüştür.



Şekil 4.27 14 gün SBF sıvısı içinde bekleyen numunelerin SEM görüntüleri



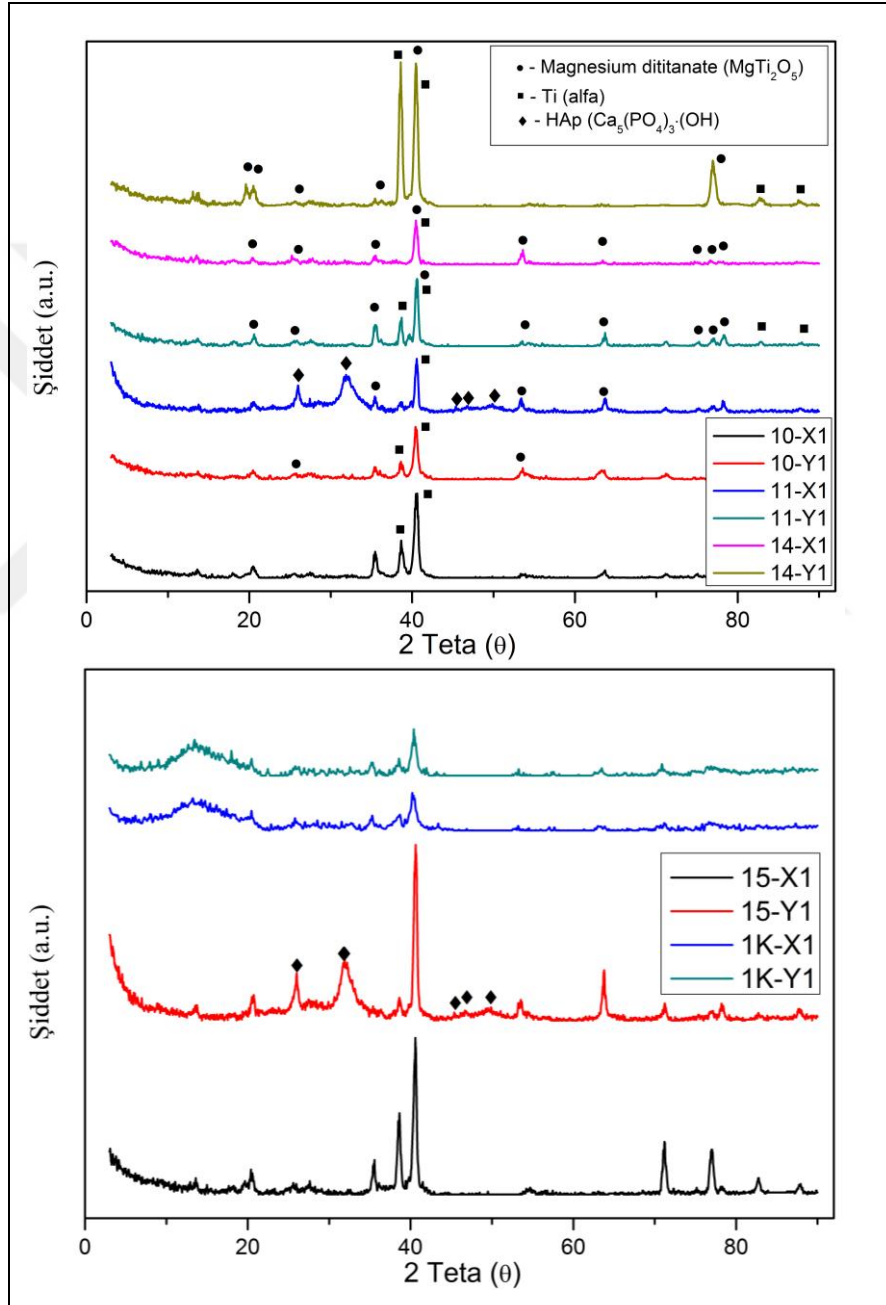
Şekil 4.27 14 gün SBF sıvısı içinde bekleyen numunelerin SEM görüntüleri (devamı)

Tablo 4.17 14 gün SBF içerisinde bekleyen numunelerin EDS analiz sonuçları

Numune No.	Elementlerin % ağırlık Miktarları				
	Ti	Mg	Ca	P	Al
1K-X1	22,466	4,409	30,083	25,122	6,554
1K-Y1	62,973	7,202	6,399	5,561	16,064
10-X1	38,469	2,756	31,676	19,795	1,439
10-Y1	59,952	4,454	16,212	13,110	3,153
11-X1	1,956	1,583	62,360	33,955	0,020
11-Y1	18,404	1,902	46,733	27,863	0,762
14-X1	1,135	2,370	54,770	36,588	0,008
14-Y1	0,881	1,860	59,388	35,738	0
15-X1	1,556	2,005	59,974	34,124	0,027
15-Y1	0,243	2,220	56,157	35,675	0

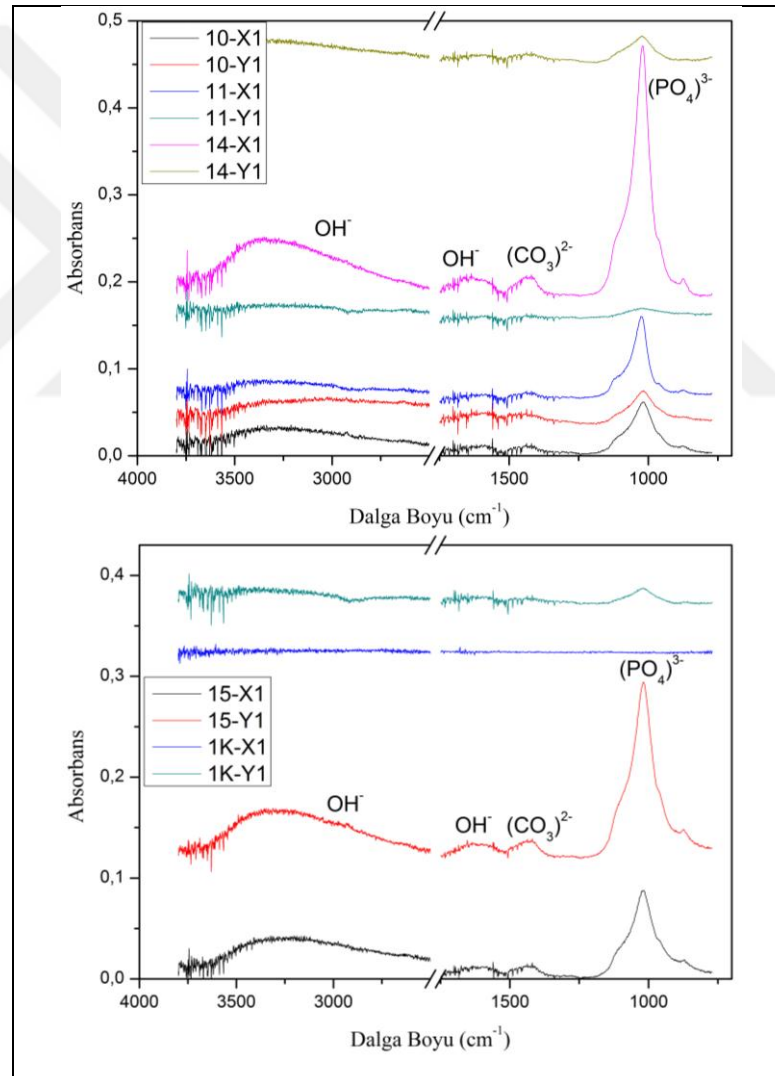
EDS sonuçları değerlendirildiğinde (Tablo 4.17) 1K-Y1 ve 10-Y1 numuneleri dışında bütün numunelerde kalsiyum fosfat çökeltilerinin yüzeydeki titanyum ve alüminyum miktarını oldukça azaltmış hatta 11-X1, 14-X1, 14-Y1, 15-X1 ve 15-Y1 numunelerinde neredeyse titanyum numunelerinde tamamen üzerini kaplamış olduğu görülmektedir.

XRD sonuçlarına bakıldığında, kaplama kalınlıklarının inceliğinden dolayı altlıktan da veri alındığını, bu yüzden sonuçlarda metalik α -Ti de bulunmaktadır. Ayrıca numunelerden 11-X1 ve 15-Y1 numunelerine dikkat edildiği zaman HAp fazının bulunduğu görülmektedir. MAO işlemi ile elde edilen oksit tabakası olan magnezyum di-titanat da aynı zamanda XRD sonuçlarına yansımıştır (Şekil 4.28).



Şekil 4.28 14 gün SBF sıvısı içerisinde bekleyen numunelerin XRD sonuçları

Kaplama yüzeylerindeki yapıda bulunan organik bağların incelenmesi için kullanılan FTIR yöntemi ile elde edilen verilere bakıldığında, (Şekil 4.29) 2500-3600 cm^{-1} ve 1550-1650 cm^{-1} dalga boyları arasında sudan kaynaklı oluşan OH^- bağlarına ait geniş bir bant bulunmaktadır. Bunun dışında karbonat bağlarının 1420-1460 cm^{-1} dalga boylarında varlığı görülmektedir. Fosfat bantlarının ise ν_2 (950 cm^{-1}) ve ν_3 (1050 cm^{-1}) salınımları görülmektedir (Müller ve Müller, 2006). Kumlama yapılmış numunelerde ve 11-Y1 numunesinde absorptans değerleri neredeyse yok denecek kadar düşük seviyelerdedir. Diğer numunelerin arasında ise en yüksek absorptans değerlerini 14-X1 ve 15-Y1 numunelerinin verdiği görülmektedir (Şekil 4.29).



Şekil 4.29 14 gün boyunca SBF içerisinde bekletilen numunelerin FTIR spektrumları

BÖLÜM BEŞ

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Genel Sonuçlar

1) Isıl işlemler sonucunda farklı mikroyapılar elde edilmiştir. Bu işlemler sonucunda yüzey enerjisi en yüksek olan yapı yaşlandırılmış numuneler ve başlangıç olarak gelen hadde tavlamaşı uygulanmış numunelerdir.

2) Kumlama uygulanmış numunelerin yüzey ıslatılabilirlikleri zımparalanmış numunelerden daha düşük olduğu ortaya çıkmıştır. Bunun en büyük sebebi yüzeyde artık olarak bulunan alümina kalıntılarının olduğu düşünülmektedir.

3) Yapılan kaplamalar arasında, yaşlandırılmış numunelerin (950 °C ve 1050°C’lerde çözeltiye alınmış numuneler), yine aynı sıcaklıklarda işlem görüp yaşlandırılmayan numunelerden SBF (simulated body fluid) sıvısı içerisinde daha aktif yüzeylere sahip olduğu ve bu sayede daha hızlı bir şekilde HAp ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) fazının çökmesini sağladığı görülmüştür. 1050°C’de 1 saat çözeltiye alınıp su verildikten sonra 5 saat 675°C’de yaşlandırılan ve ardından 0.5 A/cm² akım yoğunluğunda 3 dakika kaplanmış numune (15-Y1) ile 950°C’de 1 saat çözeltiye alınıp su verildikten sonra 5 saat 675°C’de yaşlandırılan ve ardından 0.2 A/cm² akım yoğunluğunda 3 dakika kaplanmış (11-X1) numunelerin biyouyumluluk açısından 14 güne kadar yapılan in-vitro deneylerde en iyi biyouyumluluk sonuçlarını verdiği anlaşılmıştır.

4) Yapışma mukavemeti açısından değerlendirildiğinde, MAO işlemi uygulanan numunelerde 0.5 A/cm² akım yoğunluğunda 3 dakikalık kaplama (Y1) parametresinin, 0.2 A/cm² akım yoğunluğunda 3 dakikalık kaplama (X1) parametresine göre daha yüksek yapışma mukavemetine sahip olduğu anlaşılmıştır.

5.2 Öneriler

1) Kumlama işlemleri sonrasında yüzeyde alümina artığı kalmaması için uygun bir temizleme yöntemi belirlenmelidir.

2) İn-vitro biyouyumluluk çalışmaları açısından 14 günlük çalışmaların daha uzatılması, 28 günlük numunelerin de üretilmesi biyouyumluluk çalışmalarından daha verimli sonuçlar alınmasına yardımcı olacaktır. Ayrıca in-vitro çalışmaların daha da ilerletilebilmesi için hücre kültürü çalışmaları yapılmalıdır.

3) 0,5 A/cm²'lik akım yoğunluğu ile kaplanan numunelerin kazıma mukavemetlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- Akyol, S. (2007). *Ti6Al4V titanyum alaşımasının işlenebilirliğinin ısıtma işlemiyle artırılması*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Albrektsson, T. ve Johansson, C. (2001). Osteoinduction, osteoconduction and osseointegration. *European Spine Journal*, 10(2), 96-101.
- Anselme, K., Ploux, L. ve Ponch, A. (2010). Cell/material interfaces: influence of surface chemistry and surface topography on cell adhesion. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 24, 831-852.
- ASTM (2000). *Annual book of ASTM standards*. West Conshohocken, PA: ASTM
- Bagotsky, V. S. (2006). *Fundamentals of electrochemistry* (1. Baskı). New Jersey: John Wiley & Sons.
- Bechtol, C. O., Fergeson, A. B. ve Laing, P. G. (1959). *Metals in engineering in bone and joint surgery*. Baltimore: William and Wilkins
- Berberich, F., Matz, W., Richter, E., Schell, N., Kreißig, U. ve Möller, W. (2000). Structural mechanisms of the mechanical degradation of Ti6Al4V alloys in situ study during annealing. *Surface and Coatings Technology*, (128-129), 450-454.
- Black, J. ve Hastings, G. W. (1998). *Handbook of biomaterials properties* (1. Baskı). London UK: Chapman and Hall Press.
- Blunt, L., Bills, P., Jiang, X., Hardaker, C. ve Chakrabarty, G. (2009). The role of tribology and metrology in the latest development of bio-materials. *Wear*, 266 (3-4), 424-431.

- Branemark, P. I. (1983). Osseointegration and its experimental background. *Journal of Prosthetic Dentistry*, 50 (3), 399-410.
- Breme, J. ve Biehl, V. (1998). Metallic Biomaterials. J. Black ve G. Hastings (Ed.), *Handbook of Biomaterial Properties* içinde (135-213). London: Chapman & Hall.
- Coşkun, M.K. (2011). *Biyomalzeme amaçlı Ti-6Al-4V alaşım tozlarının SPS ile sinterlenmesi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Crubezy, E., Murail, P., Girard, L. ve Bernadou, J. P. (1998). False teeth of the Roman world. *Nature*, 391, 29-30.
- Disegi, J. (2008). *Implant materials-unalloyed titanium* (6. Baskı). US: Synthes
- Donachie, M.J. (1988). *Titanium: A technical guide* (1. Baskı). Ohio: ASM International
- Dubok, V. A. (2000). Bioceramics-yesterday, today, tomorrow. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 39 (7-8), 381-394.
- Fujii, H. (1998). Strengthening of $\alpha + \beta$ titanium alloys by thermomechanical processing. *Materials Science and Engineering: A*, 243, 103-108.
- Geetha, M., Singh, A.K., Asokamani, R. ve Gogia, A.K. (2009). Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants. *Progress in Materials Science*, 54, 397-425.
- García, A. J. (2011). Surface modification of biomaterials. Atala A., Lanza R., Thomson J.A. ve Nerem R.M. (Ed.), *Principles of regenerative medicine* (2. Baskı) içinde (663-673). London: Elsevier Academic Press.

- Han, Y., Hong, S. H. ve Xu, K. (2003). Structure and in vitro bioactivity of titania-based films by micro-arc oxidation. *Surface and Coatings Technology*, 168(2-3), 249-258.
- Hanawa, T. (2003). Reconstruction and regeneration of surface oxide film on metallic materials in biological environments. *Corrosion Reviews*, 21(2-3), 161-181.
- Hench, L. L., Splinter, R. J., Allen, W. C. ve Greenlee, T. K. (1971). Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials. *Journal of Biomedical Materials Research*, 5(6), 117-141.
- Hench L. L. ve West J. K. (1996). Biological applications of bioactive glasses. *Life Chemistry Reports*, 13, 187-241.
- Jeremy, L., Gilbert, A. M. ve Sachin, A. M. (2012). Medical implant corrosion: electrochemistry at metallic biomaterial surfaces. N. Eliaz, (Ed.), *Degradation of implant materials* (1. Baskı) içinde (1-28). New York: Springer
- Kaya, A. (2011). *Physical and electrochemical characterization of co-deposited TiO₂ and MgO layer on Ti6Al4V by micro arc oxidation (MAO)*. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Korsacılar, D. (2012). *Metalik implant malzeme yüzeylerinin elektropolimerizasyon yöntemi ile sentetik hidrojel polimerle kaplanarak biyouyumluluğun artırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Leyens, C. ve Peters, M. (2002). *Titanium and titanium alloys*. Chichester: John Wiley & Sons
- Leyens, C. ve Peters, M. (2003). *Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications*. Weinheim: Wiley VCH.

- Liu, F., Wang, F., Shimizu, T., Igarashi, K. ve Zhao, L. (2005). Formation of hydroxyapatite on Ti-6Al-4V alloy by micro arc oxidation and hydrothermal treatment. *Surface and Coatings Technology*, 199(2-3), 220-224.
- Lütjering, G. ve Williams, J. C. (2003). *Titanium, engineering materials and processes* (2. Baskı). Newyork: Springer.
- Min, X.H., Emura, S., Nishimura, T., Zhang, L., Tamilselvi, S., Tsuchiya K. ve ark. (2010). Effects of α phase precipitation on crevice corrosion and tensile strength in Ti-15Mo alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 527 (6), 1480-1488.
- Moiseyev, V.N. (2006). *Titanium alloys: Russian aircraft and aerospace applications* (1. Baskı). Boca Raton: CRC Pres.
- Müller, L. ve Müller, F. A., (2006). Preparation of SBF with different HCO_3 content and its influence on the composition of biomimetic apatites. *Acta Biomaterialia*, 2(2), 181-189.
- Murray, J. L. (1981). The Cr-Ti (chromium-titanium) system, *Alloy Phase Diagrams*, 2 (2), 174-181.
- Mustafa, K., Wennerberg, A., Wroblewski, J., Lopez, S.B., Hansson, S. ve Arvidson, K. (2000). Attachment, proliferation, differentiation and production of TGF- β 1 by human osteoblast-like cells on different titanium surfaces. *Journal of Dental Research*, 79, 101.
- Narita, K., Niinomi, M. ve Nakai, M. (2014). Effects of micro- and nano-scale wave-like structures on fatigue strength of a beta-type titanium alloy developed as a biomaterial. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 29, 393-402.

- Niinomi, M. (1998). Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Materials Science and Engineering*, 243(1-2), 231-236.
- Niinomi, M. (2002). Recent metallic materials for biomedical applications. *Metallurgical and Materials Transaction A*, 33, 477-486.
- Park, J. B. ve Kim, Y. K. (2002). Metallic biomaterials. J. B. Park ve J. D. Bronzino, (Ed.), *Biomaterials: Principles and applications* içinde (1 – 21). Boca Raton FL: CRC Press.
- Park, J. ve Lakes, R.S. (2007). *Biomaterials An Introduction* (3. Baskı). New York: Springer Science Business Media
- Plum, L. M., Rink, L. ve Haase, H. (2010). The essential toxin: Impact of zinc on human health. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 7(4), 1342-1365
- Ratner, B. D., Hoffman, A. S., Schoen, F. J. ve Lemons, J. E. (2004). *Biomaterials science: An introduction to materials in medicine* (2. Baskı). Waltham USA: Elsevier Academic Press.
- Ratner, B. D. (2012). A history of biomaterials. Ratner B.D, Hoffman A.S, Schoen, F. J. ve Lemons, J. E. (Ed.), *Biomaterials Science: An introduction to materials in medicine* (3. Baskı). Academic Press, San Diego, 41-53
- Sáenz de Viteri, V., & Fuentes, E. (2013). Chapter 5: Titanium and titanium alloys as biomaterials. J. Gegner, (Ed.), *Tribology-Fundamentals and Advancements* (1. Baskı) içinde (155-181). United States: InTech
- Snizhko, L.O., Yerokhin, A.L., Pilkington, A., Gurevina, N.L., Misnyankin, D.O., Leyland, A. ve ark. (2004). Anodic processes in plasma electrolytic oxidation of aluminium in alkaline solutions. *Electrochimica Acta*, 49 (13), 2085-2095.

Tekin, K.C., Çakmak, E. ve Malayoğlu, U. (2008), Plazma elektrolitik oksitlenme yöntemiyle hafif metallerin kaplanması, *Mühendis ve Makine*, 49 (582), 3-9.

Ungan, G. G. (2009). *Titanyum bazlı implant malzemeler üzerine HAp filmlerinin üretilmesi ve korozyon özelliklerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.

Ungan, G. G. (2014). *Characterization of the Mg doped Ca-P compounds electrochemically deposited on MAO modified implant materials*. Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.

Vallet-Regí, M. (2001). Ceramics for medical applications. *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions*, 2, 97-108.

Wennerberg, A. (1998). The importance of surface roughness for implant incorporation. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 38 (5-6), 657-662.

Wennerberg, A. ve Albrektsson, T. (2000). Suggested guidelines for the topographic evaluation of implant surfaces. *International Journal of Oral and Maxillofacial Implants*, 15 (3), 331–344.

Wenz, H. J., Bartsch, J., Wolfart S. ve Kern, M. (2008). Osseointegration and clinical success of zirconia dental implants: A systematic review. *International Journal of Prosthodontics*, 21(1), 27-36.

Williams, J.C. (1986), Titanium: Alloying. M. B. Bever, (Ed.), *Encyclopedia of Materials Science and Engineering* (1. Baskı) içinde (5086 – 5089). United States: Pergamon Press.

Williams, D.F. (1987). Definition in Biomaterials. *Progress in Biomedical Engineering* (1. Baskı) içinde (67). Amsterdam: Elsevier.

Williams, D. F. (2008). On the mechanisms of biocompatibility. *Biomaterials*, 29(20), 1941-2953.

Witte, F. (2010). The history of biodegradable magnesium implants: a review. *Acta Biomaterialia*, 6 (5):1680–1692

Witte, F. ve Eliezer, A. (2012). Biodegradable metals. N. Eliaz, (Ed.), *Degradation of implant materials* (1. Baskı) içinde (93-109). New York: Springer.

Yerokhin, A.L., Nie, X., Leyland, A., Matthews, A. ve Dowey, S.J. (1999). Plasma electrolysis for surface engineering. *Surface and Coatings Technology*, 122 (2-3), 73-93.