

CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ BİR TAMPON ORTAMINDA Ti6Al4V ALAŞIMLARININ
ÜZERİNE BİRİKTİRİLEN HİDROKSİAPATİT
KAPLAMALARIN KIRILMA VE AŞINMA DAVRANIŞLARININ
İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

İbrahim AYDIN

Anabilim Dalı : Makine Mühendisliği

Programı : Konstrüksiyon ve İmalat

MANİSA 2013

CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ BİR TAMPON ORTAMINDA Ti6Al4V ALAŞIMLARININ
ÜZERİNE BİRİKTİRİLEN HİDROKSİAPATİT
KAPLAMALARIN KIRILMA VE AŞINMA DAVRANIŞLARININ
İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

İbrahim AYDIN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 20.12.2012

Tezin Savunulduğu Tarih : 23.01.2013

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Hakan ÇETİNEL (CBÜ)

2.Danışman : Yard. Doç. Dr. Ahmet PASİNLİ (Ege Üni.)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Hasan YILDIZ (Ege Üni.)

Prof. Dr. Ahmet TÜRK (CBÜ)

Doç. Dr. Mümin KÜÇÜK (Ege Üni.)

Yard. Doç. Dr. Halit DOĞAN (CBÜ)

MANİSA 2013

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER	i
ŞEKİL LİSTESİ	iii
TABLolar LİSTESİ	xi
KISALTMA VE SEMBOLLER LİSTESİ	xiii
TEŞEKKÜR	xiv
TÜRKÇE ÖZET	xv
ABSTRACT	xvii
1.GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1 Hidroksiapatit	5
2.2. Ti6Al4V ve kemiğin özellikleri	6
2.3. Biyomimetik yöntemle kaplama işlemi hakkında genel bilgi	10
3.DENEYSEL ÇALIŞMA	12
3.1 İmplant malzeme seçimi	12
3.2. Kaplamanın hazırlanışı	12
3.3. Mekanik testler	23
3.3.1. Yüzey pürüzlülük ölçümleri	23
3.3.2. Kaplama kalınlığı ölçümleri	24
3.3.3. Aşınma deneyleri	24
3.3.4. Vickers indentasyon testleri	26
3.3.5. Scratch (Kazıma) testleri	29
3.4 Metalografik İnceleme	30
3.4.1. SEM	30
3.4.2. EDS	31
3.4.3. XRD	31
4. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA	32

4.1 Kaplama sonuçları	32
4.2. Metalografik inceleme sonuçları	33
4.2.1. SEM analizi	33
4.2.2. EDS analizi	48
4.2.3. XRD analizi	51
4.3. Mekanik test sonuçları.....	54
4.3.1. Yüzey pürüzlülüğü ölçüm sonuçları.....	54
4.3.2. Kaplama kalınlığı ölçüm sonuçları	55
4.3.3. Aşınma deney sonuçları	56
4.3.3.1. Aşınma deneyi sonrası mikroskopik inceleme sonuçları	66
4.3.4. Scratch (Kazıma) test sonuçları	84
4.3.5. Vickers indentasyon test sonuçları.....	93
4.3.6. Kırılma tokluğu sonuçları	98
4.3.7. Ca/P oranının belirlenmesi.....	101
4.3.8. Genel Değerlendirme.....	102
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	103
6. KAYNAKLAR.....	104
ÖZGEÇMİŞ.....	112

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1. Kemik dokusu ve hidroksiapatitin yapısı	6
Şekil 2.2. Biyomimetik metot ile kalsiyum fosfat kaplamanın iş akış şeması	14
Şekil 3.1. CaP Kaplama işleminde kullanılan kimyasallar	16
Şekil 3.2. Zımparalama ve parlatma cihazı (Buehler-Metaserv R-31301)	16
Şekil 3.3. Çalkalamalı ve ısıtılmalı su banyosu (Nüve St-402).....	17
Şekil 3.4. Hassas terazi (Sartorius GC803S)	17
Şekil 3.5. Ultrasonik banyo (Bandalin-Sonorex).....	18
Şekil 3.6. Isıtılmalı karıştırıcı (Labart SH-5)	18
Şekil 3.7. Ph-metre (Sartorius Documeter)	19
Şekil 3.8. Isıl işlem fırını (Nabertherm N50)	19
Şekil 3.9. Etüv (Nüve-Sterilizer).....	20
Şekil 3.10. Kaplama öncesi yüzey hazırlığı yapılmış numuneler.....	20
Şekil 3.11. Altlıkların kostik banyosundaki görüntüsü	21
Şekil 3.12. Malzemelerin kaplama öncesi etüv de bekletme aşaması.....	21
Şekil 3.13. Yüzey işlemleri bitmiş malzemelerin çalkalama banyosundaki görüntüleri.....	22
Şekil 3.14. Malzemelerin YBS içindeki görüntüleri	22
Şekil 3.15. Malzemelerin kaplama işlem sonrası görüntüleri	23
Şekil 3.16. Yüzey pürüzlülük ölçüm cihazı (Mitutoyo surfest SJ-301).....	23
Şekil 3.17. Dijital kaplama kalınlığı ölçüm cihazı (Mitutoyo DIGI-DERM 1100).....	24
Şekil 3.18. CSM Instruments Tribometer (Aşınma cihazı)	24
Şekil 3.19. CSM Instruments Tribometer (Aşınma cihazında aşındırma işlemi)	25
Şekil 3.20. YBS'de bekletme sürelerine bağlı olarak gruplandırılmış kaplamaların aşınma deney sonrası görüntüleri.....	25
Şekil 3.21. Aşınma yolu.....	26
Şekil 3.22. Vickers indentasyon işlemi uygulaması	26
Şekil 3.23. Digital Display microhardness test cihazı (HVS-1000)	27
Şekil 3.24. Nano indentasyon cihazı deney şartları	28

Şekil 3.25. Nano indentasyon cihazı (IBIS DME-DS 95 Series).....	28
Şekil 3.26. CaP kaplamaların nano indentasyon cihazında görüntüleri.....	29
Şekil 3.27. CSM micro scratch test cihazı (CSM MST 02-04830)	29
Şekil 3.28. CSM makro scratch test cihazı (CSM revetest makro).....	30
Şekil 3.29. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) (QUANTA 250 FEG).....	30
Şekil 3.30. X Işınları kırınım cihazı (XRD) (Philips X'Pert Pro).....	31
Şekil 4.1. YBS'de 24 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (100X)	34
Şekil 4.2. YBS'de 24 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (1000X)	35
Şekil 4.3. YBS'de 24 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (2500X)	35
Şekil 4.4. YBS'de 24 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (5000X)	36
Şekil 4.5. YBS'de 24 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (10000X)	36
Şekil 4.6. YBS'de 24 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (20000X)	37
Şekil 4.7. YBS'de 24 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (100000X)	37
Şekil 4.8. YBS'de 48 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (100X)	38
Şekil 4.9. YBS'de 48 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (1000X)	38
Şekil 4.10. YBS'de 48 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (2500X)	39
Şekil 4.11. YBS'de 48 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (5000X)	39
Şekil 4.12. YBS'de 48 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (10000X)	40

Şekil 4.13. YBS'de 48 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (20000X)	40
Şekil 4.14. YBS'de 48 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (100000X)	41
Şekil 4.15. YBS'de 72 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (100X)	41
Şekil 4.16. YBS'de 72 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (1000X)	42
Şekil 4.17. YBS'de 72 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (2500X)	42
Şekil 4.18. YBS'de 72 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (5000X)	43
Şekil 4.19. YBS'de 72 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (10000X)	43
Şekil 4.20. YBS'de 72 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (100000X)	44
Şekil 4.21. YBS'de 96 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (100X)	44
Şekil 4.22. YBS'de 96 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (1000X)	45
Şekil 4.23. YBS'de 96 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (2500X)	45
Şekil 4.24. YBS'de 96 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (5000X)	46
Şekil 4.25. YBS'de 96 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (10000X)	46
Şekil 4.26. YBS'de 96 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (100000X)	47
Şekil 4.27. YBS'de a) 24 saat b) 48 saat c) 72 saat d) 96 saat bekletme sürelerinde oluşturulmuş kaplamaların SEM görüntüleri.....	48
Şekil 4.28. YBS'de 24 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeylerinin EDS analiz sonuçları	49

Şekil 4.29. YBS'de 48 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeylerinin EDS analiz sonuçları	49
Şekil 4.30. YBS'de 72 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeylerinin EDS analiz sonuçları	50
Şekil 4.31. YBS'de 96 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeylerinin EDS analiz sonuçları	50
Şekil 4.32. YBS'de 24 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların XRD analiz sonuçları	52
Şekil 4.33. YBS'de 48 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların XRD analiz sonuçları	52
Şekil 4.34. YBS'de 72 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların XRD analiz sonuçları	53
Şekil 4.35. YBS'de 96 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların XRD analiz sonuçları	53
Şekil 4.36. CaP kaplanmış malzemelerin kaplama yüzeylerinin pürüzlülük değerlerinin YBS'de bekletme sürelerine bağlı olarak değişiminin grafiksel dağılımı.....	54
Şekil 4.37. CaP kaplamaların ortalama kaplama kalınlıklarının YBS'de bekletme süresine bağlı olarak değişimi	56
Şekil 4.38. YBS'de farklı bekletme sürelerinde oluşturulmuş CaP kaplamaların 3 ve 5N yük altında 20m ilerleme sonucunda oluşan aşınma miktarlarının grafiksel dağılımı	57
Şekil 4.39. YBS'de farklı bekletme sürelerinde oluşturulmuş CaP kaplamaların 3 ve 5N yük altında 20m ilerleme sonucunda oluşan sürtünme katsayılarının grafiksel dağılımı	58
Şekil 4.40. YBS'de 24 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların 3N ve 5N yük altında yola bağlı aşınma miktarlarındaki değişimleri	59
Şekil 4.41. YBS'de 48 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların 3N ve 5N yük altında yola bağlı aşınma miktarlarındaki değişimleri	59
Şekil 4.42. YBS'de 72 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların 3N ve 5N yük altında yola bağlı aşınma miktarlarındaki değişimleri	60
Şekil 4.43. YBS'de 96 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların 3N ve 5N yük altında yola bağlı aşınma miktarlarındaki değişimleri	60
Şekil 4.44. YBS'de farklı bekletme sürelerinde oluşturulan kaplamaların, 3N yük altında, 20 m aşınma yolu boyunca, aşınma miktarlarının değişimlerinin grafiksel dağılımları.....	61

Şekil 4.45. YBS'de farklı bekletme sürelerinde oluşturulan kaplamaların, 5N yük altında, 20 m aşınma yolu boyunca, aşınma miktarlarının değişimlerinin grafiksel dağılımları.....	61
Şekil 4.46. YBS'de 24 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların 3N yük altında yola bağlı sürtünme katsayılarındaki değişimleri	62
Şekil 4.47. YBS'de 24 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların 5N yük altında yola bağlı sürtünme katsayılarındaki değişimleri	63
Şekil 4.48. YBS'de 48 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların 3N yük altında yola bağlı sürtünme katsayılarındaki değişimleri	63
Şekil 4.49. YBS'de 48 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların 5N yük altında yola bağlı sürtünme katsayılarındaki değişimleri	64
Şekil 4.50. YBS'de 72 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların 3N yük altında yola bağlı sürtünme katsayılarındaki değişimleri	64
Şekil 4.51. YBS'de 72 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların 5N yük altında yola bağlı sürtünme katsayılarındaki değişimleri	65
Şekil 4.52. YBS'de 96 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların 3N yük altında yola bağlı sürtünme katsayılarındaki değişimleri	65
Şekil 4.53. YBS'de 96 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların 5N yük altında yola bağlı sürtünme katsayılarındaki değişimleri	66
Şekil 4.54. YBS'de 24 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların 3N yük altında aşınma deney sonrası SEM görüntüleri ve EDS analiz sonuçları	68
Şekil 4.55. YBS'de 24 Saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların 5 N yük altında aşınma deney sonrası SEM görüntüleri ve EDS analiz sonuçları	69
Şekil 4.56. YBS'de 48 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların 3 N yük altında aşınma deney sonrası SEM görüntüleri ve EDS analiz sonuçları	70
Şekil 4.57. YBS'de 48 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların 5 N yük altında aşınma deney sonrası SEM görüntüleri ve EDS analiz sonuçları	71
Şekil 4.58. YBS'de 72 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların 3N yük altında aşınma deney sonrası SEM görüntüleri ve EDS analiz sonuçları	72
Şekil 4.59. YBS'de 72 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların 5 N yük altında aşınma deney sonrası SEM görüntüleri ve EDS analiz sonuçları	73
Şekil 4.60. YBS'de 96 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların 3 N yük altında aşınma deney sonrası SEM görüntüleri ve EDS analiz sonuçları	74

Şekil 4.61. YBS'de 96 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların 5 N yük altında aşınma deney sonrası SEM görüntüleri ve EDS analiz sonuçları	75
Şekil 4.62. YBS'de 24 saat bekletme süresinde oluşturulmuş kaplamaların 3N yük altında uygulanan aşınma deney sonrası aşınma yüzeylerinin SEM görüntüleri a)100X b)400X c)1000X	76
Şekil 4.63. YBS'de 24 saat bekletme süresinde oluşturulmuş kaplamaların 5N yük altında uygulanan aşınma deney sonrası aşınma yüzeylerinin SEM görüntüleri a)100X b)400X c)1000X	77
Şekil 4.64. YBS'de 48 saat bekletme süresinde oluşturulmuş kaplamaların 3N yük altında uygulanan aşınma deney sonrası aşınma yüzeylerinin SEM görüntüleri a)100X b)400X c)1000X	78
Şekil 4.65. YBS'de 48 saat bekletme süresinde oluşturulmuş kaplamaların 5N yük altında uygulanan aşınma deney sonrası aşınma yüzeylerinin SEM görüntüleri a)100X b)400X c)1000X	79
Şekil 4.66. YBS'de 72 saat bekletme süresinde oluşturulmuş kaplamaların 3N yük altında uygulanan aşınma deney sonrası aşınma yüzeylerinin SEM görüntüleri a)100X b)400X c)1000X	80
Şekil 4.67. YBS'de 72 saat bekletme süresinde oluşturulmuş kaplamaların 5N yük altında uygulanan aşınma deney sonrası aşınma yüzeylerinin SEM görüntüleri a)100X b)400X c)1000X	81
Şekil 4.68. YBS'de 96 saat bekletme süresinde oluşturulmuş kaplamaların 3N yük altında uygulanan aşınma deney sonrası aşınma yüzeylerinin SEM görüntüleri a)100X b)400X c)1000X	82
Şekil 4.69. YBS'de 96 saat bekletme süresinde oluşturulmuş kaplamaların 5N yük altında uygulanan aşınma deney sonrası aşınma yüzeylerinin SEM görüntüleri a)100X b)400X c)1000X	83
Şekil 4.70. Kaplamaların Scratch testi sonrası yüzey fotoğrafları YBS'de a) 24 Saat(5X) b) 48 Saat(5X) c) 72 Saat(5X) d) 96 saat(5X) bekletme sürelerinde oluşturulmuş kaplamalar	84
Şekil 4.71. YBS'de 24 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların Scratch test işlem esnasında uygulanan yükler altında oluşan sürtünme kuvveti ve sürtünme katsayılarının değişimi	85
Şekil 4.72. YBS'de 24 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların Scratch test işlem esnasında uygulanan yük altında oluşan batma derinliklerin değişimi	85

Şekil 4.73. YBS'de 48 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların Scratch test işlem esnasında uygulanan yükler altında oluşan sürtünme kuvveti ve sürtünme katsayılarının değişimi	86
Şekil 4.74. YBS'de 48 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların Scratch test işlem esnasında uygulanan yük altında oluşan batma derinliklerin değişimi	86
Şekil 4.75. YBS'de 72 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların Scratch test işlem esnasında uygulanan yükler altında oluşan sürtünme kuvveti ve sürtünme katsayılarının değişimi	87
Şekil 4.76. YBS'de 72 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların Scratch test işlem esnasında uygulanan yük altında oluşan batma derinliklerin değişimi	87
Şekil 4.77. YBS'de 96 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların Scratch test işlem esnasında uygulanan yükler altında oluşan sürtünme kuvveti ve sürtünme katsayılarının değişimi	88
Şekil 4.78. YBS'de 96 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların Scratch test işlem esnasında uygulanan yük altında oluşan batma derinliklerin değişimi	88
Şekil 4.79. Kaplamaların scratch testi sonrası yüzey fotoğrafları YBS'de a) 24 Saat(5X) b) 48 Saat(5X)	89
Şekil 4.80. YBS'de 24 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların Scratch test işlem esnasında uygulanan yükler altında oluşan sürtünme kuvveti ve sürtünme katsayılarının değişimi	90
Şekil 4.81. YBS'de 24 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların Scratch test işlem esnasında uygulanan yük altında oluşan batma derinliklerin değişimi	90
Şekil 4.82. YBS'de 48 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların Scratch test işlem esnasında uygulanan yükler altında oluşan sürtünme kuvveti ve sürtünme katsayılarının değişimi	91
Şekil 4.83. YBS'de 48 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların Scratch test işlem esnasında uygulanan yük altında oluşan batma derinliklerin değişimi	91
Şekil 4.84. Scratch Test sonrası kaplamalarda oluşan kritik yük değerleri	92
Şekil 4.85. YBS'de bekletme süresine bağlı olarak CaP kaplamanın vickers sertlik değerlerinin değişimi	94

Şekil 4.86. YBS'de bekletme süresine bağlı olarak CaP kaplamanın elastise modül değerlerinin değişimi	95
Şekil 4.87. YBS'de 24 saat bekletme süresinde oluşturulan CaP kaplamaların 2mN yük altında gerçekleşen yükleme-boşaltma eğrileri	95
Şekil 4.88. YBS'de 48 saat bekletme süresinde oluşturulan CaP kaplamaların 2mN yük altında gerçekleşen yükleme-boşaltma eğrileri	96
Şekil 4.89. YBS'de 72 saat bekletme süresinde oluşturulan CaP kaplamaların 2mN yük altında gerçekleşen yükleme-boşaltma eğrileri	96
Şekil 4.90. YBS'de 96 saat bekletme süresinde oluşturulan CaP kaplamaların 2mN yük altında gerçekleşen yükleme-boşaltma eğrileri	97
Şekil 4.91. İndentasyon işlemi sonrasında kaplama yüzeyinde oluşan iz (YBS' de 24 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama).....	98
Şekil 4.92. İndentasyon işlemi sonrasında kaplama yüzeyinde oluşan iz (YBS' de 48 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama).....	99
Şekil 4.93. İndentasyon işlemi sonrasında kaplama yüzeyinde oluşan iz (YBS' de 72 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama).....	99

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. İnsan kan plazması ve YBS' nin iyon konsantrasyonu	3
Tablo 2.1. HA'nın mekanik özellikleri	5
Tablo 2.2. Ti6Al4V malzemeye ait kimyasal kompozisyon	7
Tablo 2.3. Ti6Al4V malzemeye ait mekanik özellikleri	7
Tablo 2.4. Metalik biyomalzemelerin implant özelliklerinin karşılaştırılması	7
Tablo 2.5. Titanyumun element olarak mekanik özellikleri	8
Tablo 2.6. İskelet dokularının mekanik özellikleri	8
Tablo 2.7. Kemik doku seviyesinde kortikal kemiğin mekanik özellikleri	9
Tablo 2.8. Basma, çekme ve burulma testlerinden elde edilen insan femur kemiklerinin mekanik özellikleri	9
Tablo 2.9. İmplant uygulamalarında kullanılan malzemeler ve uygulanacak alanlar	10
Tablo 3.1. Ti6Al4V malzemeye ait kimyasal kompozisyon	12
Tablo 3.2. Ti6Al4V malzemeye ait mekanik özellikleri	12
Tablo 3.3. YBS sıvısındaki inorganik tuzlar ve miktarları	13
Tablo 3.4. Tezde hazırlanan YBS'nin iyon konsantrasyonu	13
Tablo 4.1. CaP kaplanmış malzemelerin kaplama yüzeylerinin kaplama süresine bağlı pürüzlülük değerleri değişimi	54
Tablo 4.2. CaP kaplamaların ortalama kaplama kalınlıkları	55
Tablo 4.3. YBS'de farklı bekletme sürelerinde oluşturulmuş CaP kaplamaların 3N ve 5N yük altında 20m ilerleme sonucunda oluşan aşınma miktarları	57
Tablo 4.4. CaP kaplamalara uygulanan yük karşılığında belirlenen sürtünme katsayıları	58
Tablo 4.5. CaP kaplama yüzeylerine nano-indentasyon cihazında uygulanan 2mN yük altında oluşan ortalama batma derinlikleri	93

Tablo 4.6. CaP kaplama yüzeylerinin vickers sertliği ve elastise modül değerlerinin YBS’de bekletme süresi ile değişimi.....	94
Tablo 4.7. CaP kaplama yüzeylerine uygulanan yük neticesinde oluşan çatlak mesafesi	97
Tablo 4.8. YBS’de farklı sürelerde bekletilerek oluşturulan CaP kaplamaların kırılma tokluk Değerleri.....	100
Tablo 4.9. YBS’de farklı bekleme sürelerinde oluşturulmuş kaplamaların Ca/P oranları.....	101
Tablo 4.10. Sitrik asit – Sodyum Sitrat ve Laktik asit – Sodyum Laktat tampon sistemleri kullanılarak hazırlanan kaplamaların sonuçlarının karşılaştırılması	102

KISALTMA VE SEMBOLLER LİSTESİ

Kısaltmalar

BSED : Büyük Alan için Belirlenmiş Dedektör

CaP : Kalsiyum Fosfat

EDS : Elementel Analiz

ETD : Everhart-Thornley Detektor (İkincil Elektron Dedektörü)

HA : Hidroksiapatit

SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu

YBS : Yapay Beden Sıvısı

XRD : X Işınları Kırınım Cihazı

Semboller

C : Çatlak Uzunluğu

E : Elastise Modülü

Ht : Batma Derinliği

HV : Vickers Sertlik

K_{IC} : Kırılma Tokluğu

Lc : Kritik Yük

μ : Sürtünme Katsayısı

P : Yük

RA : Yüzey Pürüzlülüğü

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim ve tez çalışmam süresince bilgi ve tecrübelerini esirgemedi beni her zaman destekleyen, değerli tez danışmanım Sayın Doç.Dr. Hakan ÇETİNEL'e; ikinci danışmanım Sayın Yard.Doç.Dr. Ahmet PASİNLİ' ye, çalışma sürecimde her zaman yanımda olan, bilgi, deneyim ve tecrübelerini hiçbir zaman esirgemeyen, çalışmamda emeği geçen Sayın Prof.Dr. Mithat YÜKSEL'e teşekkürü borç bilirim.

Sevgi ve hoşgörülerini eksik etmeden ilerlediğim yolda tüm güçleri ile beni destekleyen aileme, eşim Sinem AYDIN ve kızım Eda AYDIN' a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Öğr.Gör. İbrahim AYDIN

YENİ BİR TAMPON ORTAMINDA Ti6Al4V ALAŞIMLARININ ÜZERİNE BİRİKTİRİLEN HİDROKSİAPATİT KAPLAMALARIN KIRILMA VE AŞINMA DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

ÖZET

Bu tezde yeni bir tampon ortamında Ti6Al4V alaşımlarının üzerinde oluşturulan kalsiyum fosfat (CaP) esaslı Hidroksiapatit (HA) $[HA:Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ kaplamaların kırılma ve aşınma davranışlarının incelenmesi amaçlanmıştır. Çalışmada, literatürde ilk defa insan vücudunda toksik etki göstermeyecek olan sitrik asit - sodyum sitrat tampon sistemi kullanılarak hazırlanan Yapyay Beden Sıvısı (YBS) çözeltisi içerisinde CaP kaplama işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada CaP kaplama işlemlerinde altlık malzemesi olarak 10 mm x 10 mm x 1.2 mm ebatlarında kare ve ASTM F 1044-99 ve F 1658-95 standartlarına uygun olarak $\varnothing 19 \times 25.4$ mm, $\varnothing 28 \times 25.4$ mm boyutlarında hazırlanan Ti6Al4V alaşımlı implant malzemeler kullanılmıştır.

Çalışmada Ti6Al4V alaşımlı implant malzemeler önce zımparalanmış, sonra deterjanlı su ve saf su, daha sonra da aseton ile yıkanmıştır. Son olarak da ultrasonik banyoda temizlenen malzemeler aktifleştirmek için 5M NaOH + H₂ O₂ karışımı içeren alkali çözeltisinde etüvde 40 °C de 24 saat bekletilmiştir. Daha sonra alkali çözelti aktarılmış ve malzemeler saf su ve asetonla yıkanarak etüvde 60°C'de 24 saat kurumaya bırakılmıştır. Kuruma sonrasında tüm malzemeler alüminyum folyo ile sarılarak 600°C'de 1 saat ısıtılma işlemine tabi tutulup, soğutulularak stabilize edilmiştir. Stabilize olmuş olan malzemeler 37 °C de pH=7,4 de YBS çözeltisi içinde ayrı ayrı 12, 18, 24, 48, 72 ve 96 saat bekleme sürelerinde çalkalama işlemine tabi tutularak biyomimetik yöntemle kaplama işlemleri gerçekleştirilmiştir. İşlem sonunda malzemeler saf su ile yıkanmış ve 60 °C de 24 saat kurutulmuştur.

Ti6Al4V malzeme yüzeyine sitrik asit – sodyum sitrat tamponu kullanılarak hazırlanan YBS çözeltisi içerisinde farklı sürelerde oluşturulan HA kaplamalar, aşınma deneyine tabi tutulmuş; sürtünme katsayıları ve aşınma miktarları belirlenmiştir. Ayrıca kaplamaların, kalınlıkları, yüzey pürüzlülük, mikrosertlik, elastise modül değerleri belirlenmiş ve kırılma toklukları hesaplanmıştır. Kaplama tabakalarının yüzeye bağlanma mukavemetlerini ölçmek için de (scratch) çizme test cihazından yararlanılmıştır. Kaplamaların mikroyapıları ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiş ve cihazdaki ETD ve BSED dedektörleri yardımı ile de kaplama yüzeylerinin elementel analizleri (EDS) belirlenmiştir. Ayrıca X-ışını kırınım cihazı (XRD) kullanılarak da kaplamaların içerdiği fazlar ve bu fazların konsantrasyonları belirlenmiştir.

Çalışma sonucunda YBS'de 12, 18, 24, 48, 72 ve 96 saatlik bekletme sürelerinde oluşturulan kaplamalarda gerekli analizler yapılmıştır. Yapılan bu analizlerin sonuçlarına göre tüm metalografik incelemelerde YBS'de 12, 18, 24, 48, 72 ve 96 saatlik bekletme sürelerinde oluşturulan kaplamalarda HA olduğu tespit edilmiştir. Gerçekleştirilen mekanik testlerden elde edilen sonuçlarda ise, farklı bekleme sürelerinde üretilen kaplamalar birbirleriyle karşılaştırıldığında; YBS' de 12 ve 18 saatlik sürelerde kaplamaların bağlanma kuvvetinin yeterli olmadığı, 24 ve 48 saatlik bekletme sürelerinde oluşturulan kaplamaların başarılı sonuçlar verdiği belirlenmiştir. Kaplamaların en önemli özelliklerinden biri olan yüzeye bağlanma dirençleri incelendiğinde YBS'de 48 saatlik bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların daha başarılı olduğu yapılan scratch test sonucunda daha yüksek çizilme mukavemeti göstermesinden anlaşılmıştır.

Literatürde, ilk defa kan plazmasındaki iyon değerleri ile tam benzerlik gösteren ve laktik asit – sodyum laktat tampon sistemi kullanılarak hazırlanan YBS reçetesi Pasinli ve arkadaşları tarafından uygulanmıştır. Bu çalışmada ise yine dünyada ilk defa uygulanan sitrik asit – sodyum sitrat tampon sistemi kullanılarak kan plazmasındaki iyon değerleri ile benzer olan bir YBS

Anahtar Kelimeler: Biyomalzemeler, Kalsiyum Fosfat Kaplama (CaP), Apatit Kaplama, Hidroksiapatit (HA), Yapay Beden Sıvısı (YBS), Ti6Al4V, İmplant.

AN INVESTIGATION OF FRACTURE AND WEAR BEHAVIOR OF HA COATINGS DEPOSITED ONTO Ti6Al4V ALLOYS IN A NEW ENVIRONMENT

ABSTRACT

The objective of this thesis is to investigate the fracture and wear behaviour of calcium phosphate based hydroxyapatite (HA) [$\text{HA:Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$] coatings that were deposited on to Ti6Al4V substrate in a new buffer environment. In this research, CaP coating processes were carried out by using citric acid-sodium citrate buffer system that would not show any toxic effect on human body and by preparing the solution of SBF (SBF-Synthetic/Simulated Body Fluids).

In this research, 10 mm x 10 mm x 1.2 mm of square material as the substrate and $\varnothing 19 \times 25.4$ mm, $\varnothing 28 \times 25.4$ mm of implants made of Ti6Al4V alloys in accordance with ASTM F 1044-99 and F 1658-95 standards were used.

In this study, Ti6Al4V alloy implants were grounded before, cleaning with detergent and distilled water, and then he washed with acetone. At the same time, the materials cleaned in ultrasonic bath were kept in the oven in the solution of 5M NaOH + H_2O_2 for one day and left for drying at 60°C for 24 hours. Then they were cooled after being kept at 600°C for one hour. Synthetic body solution (SBS) of 2 liter having pH~7,4 was prepared at 37 °C after these processes. Then the materials were coated by biomimetic method by shaking separately for 12, 18, 24, 48, 72 and 96 hours at 37 °C. Then the materials were washed up with distilled water and dried at 60 °C for 24 hours. Coatings at different intervals were carried out separately. Materials were tested mechanically and metallographically after coating processes.

Ti6Al4V surface of the material, using citric acid-sodium citrate buffer solution in the SBF solution, the different durations of HA coatings were subjected to wear test, the friction coefficients and wear behaviour were determined. In addition, coating, thickness, surface roughness, hardness, fracture toughness were determined and elastic modules were calculated. Stracth test device was used to measure the resistance against adherence of coating plates on to the surface. Besides, the micro structures of coatings were monitored with scanning electron microscopy (SEM), elemental analysis of coating surfaces were carried out by using ETD and BSED dedectors, the phases that coatings contain and their concentrations were determined by using X-ray diffraction (XRD) device.

In conclusion, coatings 12, 18, 24, 48, 72, and 96-hour soaking period in the SBF are created, the necessary analyzes were carried out. The presence of hydroxyapatite was determined in metallographic tests performed to the coatings obtained in SBS environment by keeping for 12, 18, 24, 48, 72 and 96 hours. The results of the mechanical tests, SBF coatings formed in the 12 and 18 hour periods, binding forces were not sufficient. According to the results from the mechanical tests, more successful results were obtained from the coatings obtained in SBS environment by keeping for 24 and 48 hours, to their counterparts. Besides, better results were obtained in scratch test for the coatings obtained in SBF environment and kept for 48 hours with respect to resistance to the adherence onto the surface, which is one of the most important characteristics.

As a result of the research, all the values in blood plasma that were obtained first time by Pasinli et al. in worldwide literature were also achieved in this study. In this new buffer system, more successful results were obtained with SBS solution prepared with citric acid-sodium citrate buffer system that would not show any toxic effect on human body and stronger resistance values to adherence of coatings were also detected.

Keywords: Biomaterials, Calcium Phosphate Coating (CaP), Apatite Coating, Hydroxyapatite (HA), Synthetic Body Solution (SBS), Ti6Al4V, Implant.

1.GİRİŞ

İmplantasyonda kullanılan biyomalzemeler; metaller, seramikler, polimerler ve kompozitler olmak üzere dört ana gruba ayrılırlar (Gümüşderelioğlu ve ark., 2002). Ortopedik ve dental uygulamalarda kullanılan seramik malzemeler biyoyumluluk özelliği gösterir. Seramik olarak ifade edilen bu malzemeler dokularla benzerlik sağlayan avantajlara sahiptir. Bu özellikleri sağlayan en iyi malzeme ise HA' dır (Hsieh et al, 2001). İnsan vücudundaki sıvılar, su, çözülmüş oksijen, protein, klorür ve hidroksit gibi çeşitli iyonlar içermektedir (Taş, 2000). Bu nedenle; insan vücudu, implant olarak kullanılan metaller için oldukça korozif bir ortamdır. Malzemeler, korozyon sonucunda zayıflar. Ayrıca, korozyon ürünleri doku içerisine girerek hücrelere zarar verebilirler. Bu yüzden *in-vivo* kullanılacak metal implantların, serum, tükürük veya farklı sentetik tampon çözeltiler içinde test edilmeleri gereklidir (Noort, 1987). Bununla birlikte metalik biyomalzemelerin, biyoyumluluklarının düşük olması, dokulara göre çok sert olmaları, yüksek yoğunlukları ve alerjik doku reaksiyonlarına neden olabilecek metal iyonu salımı gibi dezavantajları vardır (Pasinli, 2004).

Metal yüzeyine HA kaplama uygulaması; kimyasal bağlanma yolu ile kemik/implant sabitlemesi elde etmek için metalik malzemelerin mekanik özellikleri ile HA'nın yüksek biyoygunluğu ve biyoaktifliğini birleştirmektir (Ward et al, 1996). Özellikle implantların dokulara biyoaktif olarak sabitlenmesi, ortopedik protezlerin ömrünün uzamasında çok etkili olmaktadır. Metalik biyomalzemelerin HA ile kaplanması, ince bir HA tabakası biyoaktivite sağlar. Metallerin biyoaktivitesini artırmak için yapılan bir çok çalışma, kimyasal ve ısı ileme ile oluşmuş amorf sodyum titanat tabaka kalınlığının yaklaşık 1 µm olduğunu göstermiştir [Li et al, 1994; Kim et al, 1997].

Kalça eklem protezlerindeki gibi metal implantlar üzerine HA kaplanması, HA'nın en önemli uygulamalarından biridir. Poli-metilmetakrilat (PMMA)'nın kullanımında oluşan komplikasyondan kaçınmak için bir fiksasyon (sabitleme) aracı olarak femur (büyük bacak kemiği) protezlerinde ve kapsüllerinde HA kaplama geniş bir şekilde kullanılmaktadır (Willert et al, 1990). Capello ve arkadaşları bir araştırmada; 8 yıllık takip sonucunda 324 implantta % 3'lük bir femoral gözden geçirme rapor edilmiştir (Capello et al, 1998). Benzer sonuçlar Geesing ve arkadaşları tarafından da rapor edilmiştir (Geesing et al, 1997). Bu çalışmalarda, implant üzerinde kemik iç büyümesinin arttığı sonucuna varılmıştır. Kaplamadan iyi bir sonuç almak için, kaplama kalınlığı, malzemenin kimyasal kompozisyonu ve metalin yüzey pürüzlülüğü anahtar faktördür (Hamadouche et al, 2000). HA kaplamalı metaller iyi sabitleme sağlasa da, HA ile metal arasındaki yapışma dayanımının düşüklüğü, HA tabakasının metal yüzeyinden kaybına neden olabilmektedir. Ayrıca, kaplama sırasında oluşacak yüksek sıcaklık da, gerek kaplama gerekse de kaplanacak malzemede yapısal değişikliklere neden olmaktadır (Weng and Baptista, 1999). Kaplamanın *in-vivo* (canlı ortamda) stabilitesi, direkt

olarak malzemenin kristal özellikleri ile ilgilidir. Bu özellikler, kaplamadaki kristal HA yüzdesidir. Başarılı bir kaplama için malzeme ve kaplama yönteminin iyi seçilmesi gereklidir.

Bu kaplamaların hazırlanmasında çeşitli yöntemler mevcuttur. Daldırma yöntemiyle kaplama, püskürtme yöntemiyle kaplama, pulsed lazer çöktürme, elektroforetik kaplama, plazma sprej ve HVOF (High Velocity Oxy-Fuel) gibi termal sprej kaplama, sol-jel ve biyomimetik teknikleri uygulanmaktadır. Plazma püskürtme yöntemi bu yöntemler içinde ticari yönden önde gelmektedir. Bu yöntemle kaplamalar 50 μm ile 200 μm kalınlık aralığında uygulanabilmektedir (Chai et al, 1998). Bu kaplama ile ilgili kristalleşme, kaplamanın yapışması ve kaplamanın kompozisyonu gibi bazı temel problemler vardır (Lopatin et al, 1998). Son zamanlarda alternatif metot olarak kullanılan sol-jel yönteminde elde edilen kaplamalar 1 μm ' den daha incedir. Bu yöntemin avantajları; yüksek vakum ve sıcaklık gerektirmemesi, metal üzerine kolayca yapışması, değişik boyut ve şekillerde oldukça geniş bir aralıkta uygulanabilmesidir. Biyomimetik metot ile ilgili çeşitli araştırmacıların görüşleri şöyledir; Yan ve arkadaşları metal implantların yüzeyinde, ince bir apatit tabakası oluşturmak için Tris-HCl tampon sistemi ortamında biyomimetik metodun kullanımının; iyi adhezyon (yapışma), üniform kalınlık ve düşük üretim maliyetleri yönünden klinik uygulamalarda, iyi bir alternatif olarak sunmaktadır (Yan et al, 1997). Bu alanda Kokubo ve arkadaşları ilk defa YBS içinde farklı biyomalzemeler üzerine Tris-HCl tampon sistemi ortamında HA kaplama çalışmalarını yapmıştır (Kokubo et al, 1999). Taş, Kokubo'nun hazırlamış olduğu YBS' deki; bazı iyon değerlerinde değişiklik yaparak, kan plazmasındaki iyon konsantrasyonuna daha yakın olduğunu iddia ettiği YBS de yeni bir reçete uygulayarak insan vücut sıcaklığı olan 37°C ve yine insan kanı pH değeri olan 7.4 şartlarını sağlayan biyomimetik koşullarda yüksek kimyasal ve saflıkta seramik tozlar olarak Kalsiyum HA'yı elde etmiştir (Taş, 2000; Taş and Bhaduri, 2004). Burada da yine Tris-HCl tampon sistemi kullanılmıştır. Kokubo uyguladığı reçetede, insan kan plazmasındaki 103.0 mM olan Cl^- miktarını 147.8 mM olarak hazırlayabilmiştir. Taş ise Kokubo'nun hazırlamış olduğu HCO_3^- ve Cl^- miktarında değişiklik yaparak kan plazmasındaki iyon konsantrasyonuna daha yakın YBS'yi elde ettiğini belirtmiştir. Taş, Cl^- miktarını 125.0 mM olarak bildirmiştir. Ancak çalışmada ortamın pH'ını 7,4'e indirmek amacıyla daha sonraki HCl ilaveleride dikkate alınmadığında $\text{Cl}^- > 150.0$ mM olmaktadır. Yine Sepahvandi ve arkadaşları da yaptıkları çalışmada insan kan plazmasındaki 103.0 mM olan Cl^- miktarını 147.8 mM olarak hazırlayabilmiştir (Sepahvandi et al, 2011). Faure ve arkadaşları ise kan plazmasındaki iyon değerlerinin pek çoğuna çalışmalarında ulaşamamışlardır (Faure et al, 2009). Li ve arkadaşları ise çalışmalarında uyguladıkları reçetede Cl^- değerini yakalamışlar fakat kan plazmasında bulunan Ca^{2+} ve HPO_4^{2-} değerlerine tam olarak ulaşamamışlardır (Li, 2003). Xiaobo ve arkadaşları ise HCO_3^- değeri dışında kan plazmasındaki tüm iyon değerlerini yakalayabilmişlerdir (Xiaobo et al, 2009). Pasinli ve arkadaşları ise yeni bir reçete ile kan plazmasında bulunan Cl^- iyonu 103

mM olarak ve diğer tüm iyonları da literatürde ilk defa tam olarak içerecek şekilde yeni bir YBS sıvısı hazırlayarak Ti6Al4V malzemesi yüzeyine Ca HA kaplamışlardır (Pasinli et al, 2010). Bu uygulama için ayrıca patent almışlardır (Pasinli et al, 2009). Bu çalışmaya kadar HA kaplama için yapılan tüm çalışmalarda ortam pH'sı Tris ve HCl ile 7,4'e ayarlanmıştır. Bu çalışmada ise literatürde ilk defa Tris-HCl dışında yeni bir tampon ortamı kullanılmıştır. Kullanılan bu tampon sistemi, insan vücudunda yorgunluk anında kaslarda oluşan laktik asit birikimi dikkate alınarak düşünülmüş ve laktik asit – sodyum laktat şeklinde uygulamaya konulmuştur. Bu sayede YBS hazırlanmasında yine literatürde ilk defa klorür değeri 103 mM olan ve diğer tüm iyonların kan plazması değerleri ile örtüştüğü bir çalışma reçetesi ortaya konmuştur. Konuyla ilgili çeşitli araştırmacıların uyguladığı reçeteler Tablo 1.1.'de gösterilmiştir. Araştırmacıların kan plazmasında örtüşmediği değerleri tabloda koyu renkle ifade edilmiştir.

Tablo 1.1. İnsan kan plazması ve YBS' nin iyon konsantrasyonu

İyon	Kokubo (mM)	Taş (mM)	Sepahvandi ve ark. (mM)	Faure ve ark. (mM)	Li ve ark. (mM)	Xiaobo ve ark. (mM)	Pasinli ve ark. (mM)	Tezdeki Değerler	İnsan Kan Plazması (mM)
Na	142.0	142.0	142.0	154.56	142.0	142	142.0	142.0	142.0
Cl ⁻	147.8	125.0	147.8	120.5	103.0	103.0	103.0	103.0	103.0
HCO ₃ ⁻	4.2	27.0	4.2	44.0	27.0	10	27.0	27.0	27.0
K ⁺	5.0	5.0	5.0	5.37	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Mg ²⁺	1.5	1.5	1.5	0.8	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Ca ²⁺	2.5	2.5	2.5	1.82	6	2.5	2.5	2.5	2.5
HPO ₄ ²⁻	1.0	1.0	1.0	1.0	2.4	1.0	1.0	1.0	1.0
SO ₄ ²⁻	0.5	0.5	0.5	0.8	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

* (Tabloda koyu yazılan değerler insan kan plazmasına göre sapma göstermektedir.)

Bu tezde ise insan vücudunda toksik etki göstermeyecek olan sitrik asit - sodyum sitrat tampon sistemi kullanılarak yeni bir YBS çözeltisi hazırlanmıştır. Sitrik aside canlı dokularda Ca-Sitrat tuzu halinde rastlanmaktadır (Arndt ve Ergenel, 1950). Vücutta büyük molekülü yağ asitlerinin yanmasında ara ürün olarak oluşmaktadır. Limon tuzu veya limon asidi olarak da isimlendirilmektedir. Hazırlanan bu yeni YBS çözeltisindeki iyonların tüm değerleri kan plazmasındaki iyonların değerleri ile tam uyum sağlamaktadır. Yapılan HA kaplamalar 37 °C ve pH=7,4 de gerçekleştirilmiştir. Yapılan HA kaplamaların yapışma mukavemetinin ise

önceki yapılan kaplamalara göre daha güçlü olduğu belirlenmiştir. Bu tezde uygulanan reçetedeki iyon değerleri yine Tablo 1.1.' de karşılaştırmak amacıyla verilmiştir.

HA kaplı total kalça protezlerini hastalar üzerinde kullanıp, kısa dönem takipleri sonrasında; HA kaplı olanların diğer tip kalça protezlerine göre belirgin bir üstünlüğü yoktur. Buna karşın, maliyet düşüklüğü nedeniyle ön plana çıkmaktadır (Solak ve ark., 1999). Ayrıca kemik çimentosu içine belli oranda HA karıştırılarak oluşan yapının *in-vivo* testler sonrasında biyouyumluluğu incelendiğinde HA içeren kemik çimentosunun biyolojik anlamda daha uyumlu olduğu ve gelecekte klinik uygulamalarda güvenle kullanılabileceği rapor edilmiştir (Şerbetçi ve ark., 2002).

İmplantlarda istenmeyen gevşeme olayları oluşmaktadır. Bunların nedenlerinden bir tanesi stress shielding adı verilen ve elastisite farkına bağlı olarak protez civarında ortaya çıkan gerilme kalkanıdır (Prendergast, 1997). Kemik çimentosu (PMMA) ile takılmış olan bir kalça protezlerinde gerilme kalkanından kaynaklanan kemik erimesi, çimentoda ve kemik ile protez arasında yüksek kayma gerilmelerinin oluşmasına sebep olmaktadır. Bu durum protez ile femur arasındaki yük transfer mekanizmasının bir sonucudur. Fizyolojik olarak yük transferi femur boyunca aksel olarak gerçekleşirken, bu olay protezde sapın başından sonuna kadar ara yüzeydeki kayma gerilmeleri ile iletilmektedir. Son zamanlarda sonlu elemanlar modeli, kemik çimentosu ile implant arayüzeyindeki kayma gerilmelerinin teorik olarak hesaplanmasında önem kazanmıştır. Bunun nedeni ise yük taşıyan implant malzemelerde kayma gerilmelerinin yorulma ömrünün belirlenmesinde önemli olmasıdır. Sonlu elemanlar metodu, ortopedik alanda değişik nedenlerle yaygın olarak kullanılır hale gelmiştir. Protezlerin tasarımı ve ön klinik analizleri bunlardan birisidir (Prendergast, 1997).

2. GENEL BİLGİLER

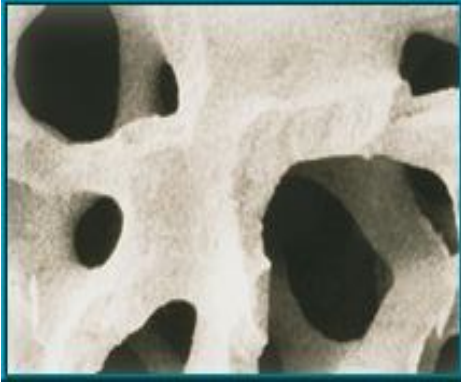
2.1 Hidroksiapatit (HA)

Kemik dokusunun inorganik yapısını oluşturan kalsiyum fosfat esaslı HA, tıp ve dişçilikte kullanılan bir biyoseramik malzeme olup, biyouyumluluğu nedeniyle yapay kemik olarak çeşitli protezlerin yapımında, çatlak ve kırık kemiklerin onarımında ve metalik biyomalzemelerin kaplanmasında kullanılmaktadır. HA'nın biyouygunluğu, Bajpai ve arkadaşları (1985) ve Piattelli ve arkadaşları (1994) tarafından deneylerle kanıtlanmıştır. Bu deneylere dayanarak 1983 yılından beri HA kullanılmaktadır. HA hekzagonal rombik kafes yapısında olup, birim hücre boyutları; $a=b=9.432^{\circ}\text{Å}$ ve $c=6.881^{\circ}\text{Å}$ 'dur. İdeal Ca/P oranı 10/6 ve hesaplanan yoğunluğu 3.219 gr/cm^3 'tür (Tirrell and Kokkoli, 2001). HA'nın mekanik özelliklerine ait değerler, Tablo 2.1.'de verilmiştir (Billotte, 2000).

Tablo 2.1. HA'nın Mekanik Özellikleri (Pasinli, 2004)

Elastisite modülü (GPa)	4.0–117
Bası mukavemeti (MPa)	294
Eğilme mukavemeti (MPa)	147
Sertlik (GPa)	3.43
Poisson oranı	0.27
Yoğunluk (teorik, g/cm^3)	3.16

İnsan kemiklerinin kortikal ve trabeküler kısımlarının matrisleri iki fazdan oluşmaktadır: Bunlar kalsiyum HA ve Tri-kalsiyum fosfat [$\text{TCP:Ca}_3(\text{PO}_4)_2$]. Asıl faz olan doğal kalsiyum HA, kortikal kemiklerde %50'den az olmamak üzere gözenekli bir yapı oluşturur. Diğer yandan, trabeküler kemikler ise %75'in üzerinde gözeneklilikte bir kafese sahiptirler. İnsan kemiklerindeki gözeneklerin boyutları, 100 ile 500 μm aralığında değişmekte ve doğal kemik iliği ile doldurulmuşlardır. Kemikler, dentin, diş minesi, HA, protein, diğer organik maddeler ve su içeren doğal kompozitlerdir. Diş minesi, bu dokular arasında en çok mineral içeren ve en sert dokudur. Kemik dokusunun mukavemeti, bütün bileşenlerinin ayrı ayrı mukavemetlerinden daha büyüktür. Kemik yapısındaki kallojen, esnek yapısıyla, HA'nın gevrek kırılmasını önlerken, HA' da sertliğiyle kallojenin plastik deformasyon bölgesine girmesini engeller. Doğal kemik dokusu ile HA'nın yapısı arasındaki benzerlik Şekil 2.1.'de verilen SEM görüntülerinden de anlaşılmaktadır (Pasinli ve Aksoy, 2009).



a) Kemik



b) HA

Şekil 2.1. Kemik dokusu ve Hidroksiapatitin yapısı (Pasinli ve Aksoy, 2008)

HA'nın osteokondüktif özellikleri de implantların kemiğe sıkı yapışmasına ortam ve olanak sağlar. Ayrıca HA'nın lokal büyüme faktörlerine, özellikle kemik proteinlerine karşı kuvvetli kimyasal bağlanma eğilimi olduğu saptanmıştır (Bajpai and Fuchs, 1985). HA toksik olmaması (zehir etkisi olmayan) nedeniyle vücutta meydana getirebileceği vücut reaksiyonları da minimumdur (Capello et al, 1997).

2.2. Ti6Al4V ve Kemiğin Özellikleri

Geleneksel olarak titanyum kullanımı uçak, uzay ve deniz sanayi alanlarında yoğunlaşmıştır. Metalin, dayanıklılık ve rijit yapısı, düşük özgül ağırlığı ve göreceli hafif oluşu, yüksek sıcaklıklara dayanıklılığı ve korozyona karşı direnci kullanımın bu özel alanlarda yaygınlaşmasına neden olmuştur. Son yıllarda titanyum ve titanyum alaşımlarının medikal ve dental uygulamasında ciddi bir artış görülmektedir (Pasinli, 2004).

Titanyumun alaşımlarının avantajları;

Uzun süreli implantasyonda (deri için yerleştirmede) en iyi uyumluluk.

Enjekte edilen maddelerle birlikte, kimyasal reaksiyona girme olasılığı en azdır.

Manyetik olmadığından, MR (Mağnetik Rezonans) için uyumludur.

Yoğunluğu düşük olduğundan dolayı, düşük ağırlıktadır.

Hipoalerjiktir (alerjik özelliği az).

Titanyum alaşımları çok reaktif bir metal olup, korozyona karşı yüksek direncini, hızla oluşan koruyucu oksit tabakasına borçludur. Kimyasal kompozisyonu Tablo 2.2.' de mekanik özellikleri de Tablo 2.3.'de verilmiştir.

Tablo 2.2. Ti6Al4V malzemeye ait kimyasal kompozisyon (ASTM, F-67-89, 1992)

Element	Ti	N	C	H	Fe	O	Al	V	Diğer.
%	Kalanı	0.05	0.08	0.0125	0.25	0.13	5.5-6.5	3.5-4.5	0.1-0.4

Tablo 2.3. Ti6Al4V malzemeye ait mekanik özellikleri (ASTM, F-136-84, 1992)

Malzeme	Akma Gerilmesi (MPa)	Çekme Gerilmesi (MPa)	Uzama Oranı %	Büzülme Oranı %
Ti6Al4V	883	960	13	50

Titanyum, 316L paslanmaz çelik ve kobalt alaşımlarına göre daha hafiftir. En çok Ti6Al4V alaşımı kullanılmaktadır. Titanyumun biyolojik uygunluğu, korozyon direncinin yüksek oluşu ve elastisite modülünün kemiğin elastisite modülüne yakın olması sebebi ile uzun ömürlü implantlara imkan sağlamaktadır. Yoğunlukları düşük (4.5 g/cm^3) olup ısıl işlemle özellikleri iyileştirilebilir. Metalik biyomalzemelerin implant olarak özelliklerinin karşılaştırılması Tablo 2.4.'de görülmektedir (Güven ve Delikanlı, 2006).

Tablo 2.4. Metalik biyomalzemelerin implant özelliklerinin karşılaştırılması

Özellikler	Paslanmaz Çelik	Kobalt-Krom	Titanyum Alaşımı
Sertlik	<i>Yüksek</i>	<i>Orta</i>	<i>Düşük</i>
Dayanım	<i>Orta</i>	<i>Orta</i>	<i>Yüksek</i>
Korozyon Dayanımı	<i>Düşük</i>	<i>Orta</i>	<i>Yüksek</i>
Biyouyumluluk	<i>Düşük</i>	<i>Orta</i>	<i>Yüksek</i>

Metalik implantların mukavemeti ve elastisite modülü, kemiğin mukavemetinden çok daha yüksektir (Gümüşderelioğlu, 2002; Biehi and Breme, 2001). Metalik biyomalzemelerin elastisite modülleri çok yüksek (316L paslanmaz çelikte 200 GPa, titanyumda 110 GPa)

seviyelerde iken, insan kemiğin de bu değer 10-15 GPa dır (Çakır, 1995; Bilçen ve Kurt, 2005). Titanyumun element olarak mekanik özellikleri Tablo 2.5.'de verilmiştir.

Tablo 2.5. Titanyumun element olarak mekanik özellikleri (Donachie, 2000)

Ti elementinin özellikleri	Değeri
Elastisite modülü (GPa)	120
Çekme mukavemeti (MPa)	240
Sertlik (HRB)	70-74
Poisson oranı	0,361
Yoğunluk (gr/cm ³)	4,51
Ergime noktası (°C)	1668
Isıl iletkenlik (W m ⁻¹ K ⁻¹)	11,4 (oda sıcaklığında)
Elektrik iletkenliği	%3 Bakıra göre (%100)
Hesaplanmış atom çapı (metre)	176 10 ⁻¹²
Kristal Kafes Yapısı (α-β)	< 882,5 ise Sıkı Paketlenmiş >882,5 ise Hegzagonal-HMK

İskelet dokularının mekanik özellikleri de Tablo 2.6.'da verilmiştir.

Tablo 2.6. İskelet dokularının mekanik özellikleri (Uğuz ve Arıdağ, 1999)

Özellik	Kabuk Kemik	Süngerimsi Kemik	Eklem Yeri Kıkırdığı	Tendon
Basma Mukavemeti (MPa)	100-200	2-12	--	--
Eğilme Mukavemeti (MPa)	50-150	10-20	10-40	80-20
Hasar Şekil değişimi (%)	1-3	5-7	15-50	10
Elastise Modülü (GPa)	7-30	0,05-0,5	0,001-0,01	1
Kırılma Tokluğu K _{IC} (MPa m ^{1/2})	2-12	--	--	--
Referans	(Bonfield, 1984)	(Audekereke, 1984)	(Kempson, 1982)	(Butler, 1984)

Kemik doku seviyesinde kortikal kemiğin mekanik özellikleri Tablo 2.7.'de görülmektedir. Basma, çekme ve burulma testlerinden elde edilen insan femur kemiklerinin mekanik özellikleri de Tablo 2.8.'de verilmiştir.

Tablo 2.7. Kemik doku seviyesinde kortikal kemiğin mekanik özellikleri (Yuehuei et al, 2000)

Tür	Kemik	Numune Boyları	Mukavemet (MPa)	Elastise Modülü (GPa)	Referans
İnsan	Kortikal	2x5x50 mm kiriş	181	15,5	Keller, 1990
		3x3x30 mm kiriş	10,3-238	9,82-15,7	Keller, 1990
		2x3,4x40 mm kiriş	142-170	9,1-14,4	Curry, 1997

Tablo 2.8. Basma, çekme ve burulma testlerinden elde edilen insan femur kemiklerinin mekanik özellikleri (Yuehuei et al, 2000)

Tür	Kemik	Numune Boyları	Mukavemet (MPa)	Elastisite Modülü (GPa)	Referans
Basma Testi					
İnsan	Femur	2x2x6mm dumbbell	167-215	14,7-19,7	Reilly, 1974
		2x2x6mm dumbbell	179-209	115,4-18,6	Burstein, 1976
		3mm çap,silindirik	205-206	--	Cezayirlioğlu,1985
		3mm çap,silindirik	192-213	--	Cezayirlioğlu,1985
Çekme Testi					
İnsan	Femur	3,8x2,3x76mm dumbbell	66-107	10,9-20,6	Evans, 1951
		2x2x6mm dumbbell	107-140	11,4-19,7	Reilly, 1974
		2x2x6mm dumbbell	120-140	15,6-17,7	Burstein, 1976
		3mm çap, silindirik	133-136	--	Cezayirlioğlu,1985
Burulma Testi					
İnsan	Femur		53	--	Hazama, 1956
		2x2x6mm dumbbell	--	3,1-3,7	Reilly, 1974
		3x3x6mm dumbbell	65-71	--	Reilly, 1975
		3mm çap,silindirik	68-71	--	Cezayirlioğlu, 1985

İmplantasyon işleminin doğru yapılmasında kemiğin mekanik ve fiziksel özelliklerinin iyi anlaşılması gerekmektedir (Yalçın, 2007). Tablo 2.9'da implant uygulamalarında kullanılan malzemeler ve uygulanacak alanlar ifade edilmiştir.

Tablo 2.9. İmplant uygulamalarında kullanılan malzemeler ve uygulanacak alanlar (Zeren ve ark., 2001)

Uygulanacak Alan	İmplant Malzemesi
İskelet Sistemi Eklemeler Kırık kemik ucu tamirati Kemik dolgu malzemesi Yapay tendon ve bağlar Diş İmplantları	Titanyum ve Ti alaşımları Paslanmaz çelik, kobalt krom alaşımları Poli-metilmetakrilat (PMMA) Teflon, polietilen Tereftalat Titanyum, alümina
Kalp Damar Sistemi Kan damarı protezleri Kalp kapakçıkları	Polietilen Teraftalat, teflon, poliüretan Titanyum, paslanmaz çelik, karbon
Organlar Yapay Kalp	Poliüretan
Duyu Organları İç kulak kanalında	Platin elektrotlar PMMA, silikon kauçuk

2.3. Biyomimetik Yöntemle Kaplama İşlemi Hakkında Genel Bilgi

HA ilk kez Taş (2000) tarafından kimyasal çöktürme yöntemi kullanılarak sentezlenmiş olup, daha sonra, su-bazlı kalsiyum ve fosfat tuzları içeren çözeltilerden kimyasal çöktürme veya asit-baz titrasyonu gibi yöntemlerle elde edilmiştir (Pasinli ve Aksoy, 2008). Üretim yöntemi, biyoseramiğin sert doku değişimi ya da doku ve protezlerin birleştirilmesinde kullanılacak olmasına göre farklılık gösterir. Başarılı bir HA kaplaması için malzeme ve kaplama yönteminin iyi seçilmesi gerekmektedir.

HA kaplama işlemleri için çeşitli yöntemler vardır. Fakat biyomimetik metot ile metal yüzeyinin HA kaplanması, plazma ve diğer metotlarla karşılaştırıldığında fiyat ve kolay üretiminden dolayı, ince ve dirençli biyoaktif tabakanın, gözenekli yapılar ve vidalarda dahil olmak üzere implantın yüzey morfolojisini değiştirmemesinden dolayı, bütün implantlara uygulanabilecek bir yöntemdir (Pasinli ve Aksoy, 2008).

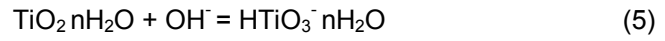
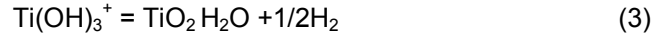
Biyomimetik metotla HA üretim yöntemi; biyoyumlu ortamda (insan vücut sıcaklığı 37°C ve pH=7.4 şartlarında) kimyasal çöktürme (*in situ*) metodu kullanılarak YBS içinde CaP kaplama işlemi; YBS' nin hazırlanması, kimyasal işlem, ısıtım işlem ve YBS içinde bekletme

aşamalarından oluşmaktadır. Yarı kararlı tampon çözelti olarak bilinen ve iyon konsantrasyonu açısından, insan kan plazmasına eşdeğer kimyasal yapıda olan yapay beden sıvısı YBS; NaCl, NaHCO₃, KCl, Na₂HPO₄·2H₂O, MgCl₂·6H₂O, Na₂SO₄, (CH₂OH)₃CNH₂, HCl, CaCl₂·H₂O kimyasalları kullanılarak hazırlanmaktadır.

Metal yüzeyinde apatit oluşum mekanizması şu şekildedir: Titanyum metali, genellikle pasif bir titanyum oksit tabakası ile kaplı olduğundan dolayı kimyasal açıdan dayanıklıdır. Alkali sulu çözelti içinde şu şekilde tepkimeye girer: öncelikle pasif titanyum tabakası olan TiO₂;



tepkimesini verir. Daha sonra alt tabakadaki Ti,



tepkimesini verir.

Negatif yüklü olan HTiO₃⁻·nH₂O, pozitif sodyum iyonlarını elektrostatik olarak bağlar. Daha sonra yüzeyde apatit çekirdeklenmesini başlatacak, kimyasal ve ısıtma işlem süreci devreye girer.

İşlem esnasında malzeme yüzeyi önce fiziksel olarak (aşındırma ile) temizlenmektedir. Malzeme üzerindeki yağ lekeleri önce aseton ve saf su ile yıkandıktan sonra ultrasonik banyoda temizlenmekte ve daha sonra kimyasal işlem uygulanmaktadır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1 İmplant Malzeme Seçimi

Kaplama işleminde implant yapımında yaygın olarak kullanılan Ti6Al4V altlık malzemesi seçilmiştir. Tablo 3.1.'de kimyasal kompozisyonu ve Tablo 3.2.'de mekanik özellikleri verilmiş olan kaplama altlık malzemesi olarak 10x10x1.2 mm ebatlarında kare ve ASTM F 1044-99 ve F 1658-95 standartlarına uygun olarak $\varnothing 19 \times 25.4$, $\varnothing 28 \times 25.4$ mm boyutlarında hazırlanan Ti6Al4V malzemeleri kullanılmıştır.

Tablo 3.1. Ti6Al4V malzemeye ait kimyasal kompozisyon (ASTM F 1044-99)

Element	Ti	N	C	H	Fe	O	Al	V	Y	Diğer.
%	Kalanı	0.003	0.005	<.0005	0.1	0.09	6.21	3.87	<.001	<.3

Tablo 3.2. Ti6Al4V malzemeye ait mekanik Özellikleri (ASTM F 1658-95)

Malzeme	Akma Gerilmesi (MPa)	Çekme Gerilmesi (MPa)	Uzama Oranı %	Büzülme Oranı %
Ti6Al4V	883	960	13	50

3.2. Kaplamanın Hazırlanışı

Çalışmada Ti6Al4V alaşımlı implant altlıklar önce zımparalanmış, sonra sırasıyla deterjanlı su, saf su ile, aseton ve tekrar saf su ile yıkanmıştır. Daha sonrada ultrasonik banyoda temizlenen altlıklar 100 mL 5M NaOH + 0.5 mL %30'luk H_2O_2 çözeltisi içine yerleştirilmiş ve aktiveştirmek için etüvde 40 °C'de 1 gün bekletilmiştir. Daha sonra NaOH+ H_2O_2 çözeltisi aktarılmış ve altlıklar saf su ve asetonla yıkanarak, etüvde 60 °C'de 24 saat kurumaya bırakılmıştır. Kuruma sonrasında malzemeler alüminyum folya içinde 600 °C'de 1 saat bekletilip soğutulmuştur. YBS sıvısı olarak Tablo 3.3.'de 2L çözelti için miktarları verilen tuzların ilk altısı tartılıp 2L'lik bir beherde 1,5 L saf su içinde, manyetik karıştırıcıda karıştırılarak çözünmüştür. 37 °C'ye ısıtılan çözeltiye 1M sitrik asit çözeltisinden azar azar eklenerek çözelti pH'ı önce 8'e düşürülmüş, sonra 7 ve 8 nolu tuzlar ilave edilerek ve tekrar sitrik asit eklenerek çözelti pH'ı 7,4'e düşürülmüş ve saf su ilavesiyle çözelti hacmi 2L'ye

tamamlanmıştır (Bu işlemde eklenen sitrik asit toplamı 5mL'dir). 600 °C'de ısıtılıp soğutulan malzemeler, 37°C 'de ayrı ayrı 12, 18, 24, 48, 72 ve 96 saat bekleme sürelerinde YBS çözeltisi içinde çalkalama işlemine tabi tutularak biyomimetik yöntemle kaplama işlemleri gerçekleştirilmiştir. İşlem sonunda kaplanmış malzemeler saf su ile yıkanmış ve 60 °C de 24 saat kurutulmuştur. Bu farklı sürelerde yapılan kaplama işlemlerinin hepsi ayrı ayrı YBS çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Kaplama işlemleri sonrasında HA kaplı malzemeler çeşitli mekanik ve metalografik testlere tabi tutulmuştur.

Tablo 3.3. YBS sıvısındaki inorganik tuzlar (toplam hacim= 2 L) ve miktarları

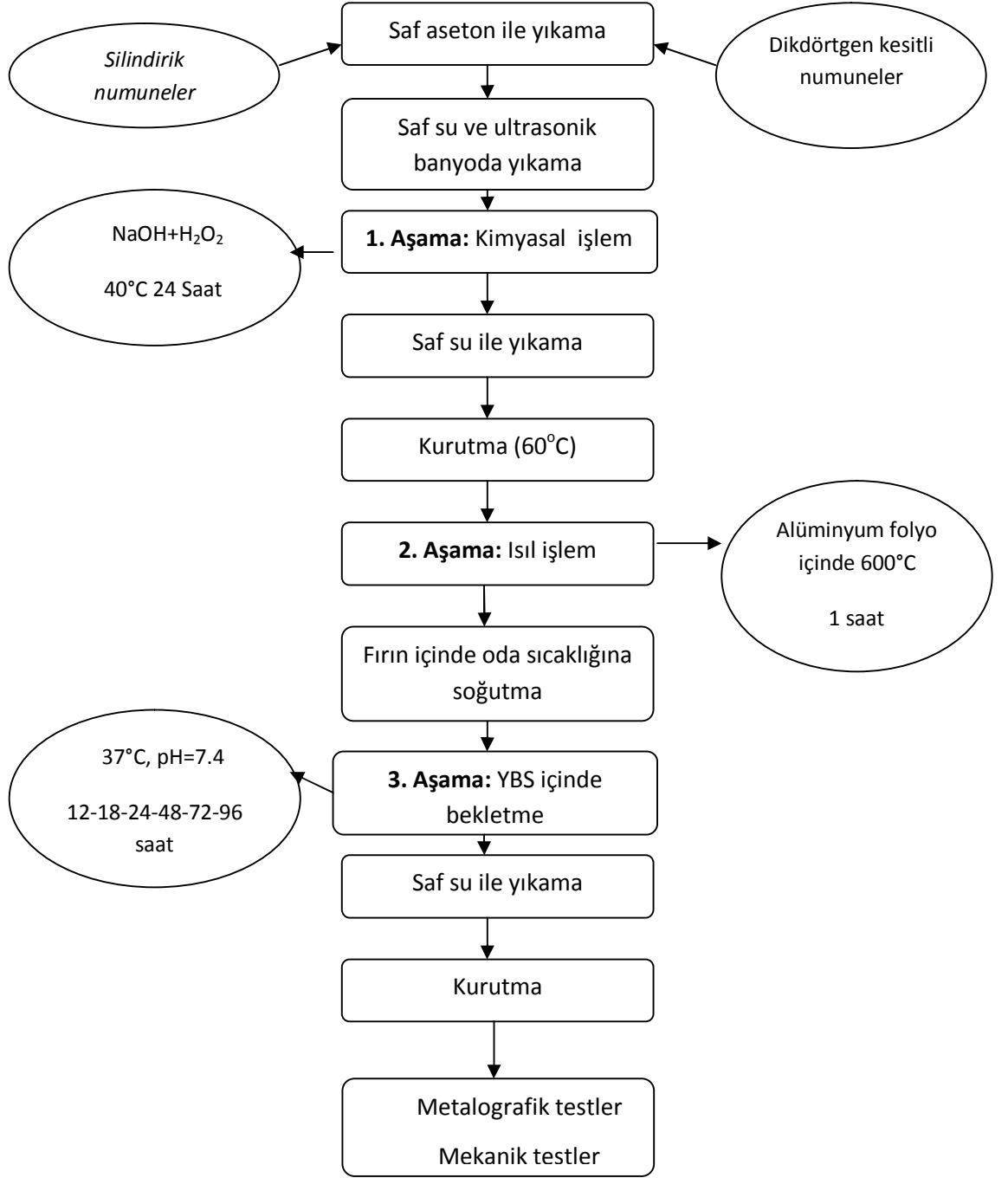
Kimyasal madde	Miktar (mg)
1. KCl	746,0
2. NaCl	10519,2
3. Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O	356,0
4. Na ₂ SO ₄	142,0
5. NaHCO ₃	4536,6
6. C ₃ H ₄ (OH)(COOH) ₃ Na3 5,5H ₂ O trisodyum sitrat	5238,4
7. CaCl ₂ ·2H ₂ O	735,2
8. MgCl ₂ ·6H ₂ O	610,0
9. C ₃ H ₄ (OH)(COOH) ₃ : sitrik asit pH = 7,4	(1M) (192,12g/L)

YBS çözeltisi hazırlanmasında kullanılan kimyasallar merck firmasının ürünleridir. Tablo 3.3.' de miktarları verilen bu tuzlarla hazırlanan 2 L YBS'nin iyon konsantrasyonları insan kan plazmasındaki değerlerle aynı olup Tablo 3.4. 'de verilmiştir.

Tablo 3.4. Tezde hazırlanan YBS'nin iyon konsantrasyonu

İyon	Na	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻
İnsan Kan Plazması (mM)	142.0	103.0	27.0	5.0	1.5	2.5	1.0	0.5
Tezdeki Değerler	142.0	103.0	27.0	5.0	1.5	2.5	1.0	0.5

Bu tezde gerçekleştirilen kalsiyum fosfat kaplama için kullanılan akış şeması Şekil 2.2.'de verilmiştir.



Şekil 2.2. Biyomimetik metot ile kalsiyum fosfat kaplamanın iş akış şeması

Kimyasal işlem aşamasında; metal yüzeyinde apatit oluşum mekanizmasından hareket ederek, deney numuneleri temizlendikten sonra, yüzeylerin aktifleştirilmesi için kostik + H_2O_2 banyosunda $40^\circ C$ sıcaklıkta 24 saat tutularak sodyum titanat hidrojelii yapı oluşması sağlanmıştır. Literatürde yalnız NaOH ile yapılan yüzey aktifleştirme işlemlerinde hazırlanan reçeteler başarılı olmuştur. Pasinli ve arkadaşları ise NaOH' e ek olarak H_2O_2 katınca, aktifleştirmenin daha başarılı olduğunu ve daha kısa sürede gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Bu çalışmada da bu nedenle aktifleştirme için NaOH+ H_2O_2 kullanılmıştır. Kostik banyosundan alınan numuneler, bol damıtık su ile yıkanıp, etüvde $60^\circ C$ kurutma ve olgunlaşmaya bırakılmıştır.

Isıl işlem aşaması, numunenin sıcaklık kontrollü bir fırında, $5^\circ C/dak.$ hızla ısıtılarak $600^\circ C$ 'ye çıkarılması, bu sıcaklıkta 1 saat tutulması ve tekrar oda sıcaklığına soğutulması adımlarından oluşmaktadır. Isıl işlem sonucunda, yüzeyde bulunan sodyum titanat hidrojelii, suyu alınmış ve stabil sodyum titanata ($Na_2Ti_5O_{11}$) ve rutile-anatase (TiO_2)'ye dönüşmüştür. Oluşan bu yapı, yüzeyde apatit çekirdeklenmesini tetiklemektedir (Pasinli, 2004).

YBS içinde bekletme aşaması; kimyasal ve ısıl işleminden geçirilmiş numuneler, YBS içine daldırılıp çalkalanarak metal yüzeyindeki Na-titanatlı yapıda bulunan Na^+ iyonlarının, YBS içinde bulunan H_3O^+ iyonları ile yer değiştirmesi sonrasında, apatit oluşumu için gerekli olan Ti-OH zemini oluşmuş olur ki YBS içinde bulunan Ca^{+2} iyonları ile PO_4^{-3} iyonlarının yüzeye bağlanabileceği aktif merkezlerin ortaya çıkması sağlanmıştır. Kalsiyum titanatın oluşma mekanizması; negatif yüklü Ti-OH grupları ile pozitif yüklü Ca iyonlarının, elektrostatik etkileşimi ile açıklanmaktadır. Ti-OH gruplarından dolayı titanyum üzerinde kalsiyumfosfat oluşması varsayılmaktadır. Bu durum, implantın kemik ile bağlanmasına (*osseointegration*) yol açmaktadır. Yüzeyde oluşan apatit, YBS içindeki kalsiyum ve fosfat iyonlarını tüketeceği için, çözeltiye peristaltik pompa ile devamlı taze YBS çözeltisi beslenmiştir. Ayrıca, değişik atmosferlerde oda sıcaklığında hızlı kaplama prosesleri geliştirilmiştir.

Literatürde bu güne kadar pH ayarlanmasında Tris – Tris HCl ve Laktik asit - sodyum laktik asit - baz sistemleri kullanılmıştır. Bu çalışmada yeni düşünceyle Sitrik asit – Sodyum sitrat tampon sistemi kullanılmıştır. Sitrik asit, trikarboksilli asit olduğu için apatitin yüzeye daha başarılı bir şekilde bağlanacağı düşünülmüş ve kullanılmıştır.

Kaplama işlem öncesi ve işlem esnasında her aşamada iş akışının makro görüntüleri, dijital fotoğraf makinesi kullanılarak alınmıştır. CaP kaplama işlemlerinde kullanılan cihazların, malzemelerin ve kimyasalların makroskobik görüntüleri Şekil 3.1. - 3.15.' de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. CaP kaplama işleminde kullanılan kimyasallar



Şekil 3.2. Zımparalama ve parlatma cihazı (Buehler-Metaserv R-31301)



Şekil 3.3. Çalkalamalı ve ısıtmalı su banyosu (Nüve St-402)



Şekil 3.4. Hassas terazi (Sartorius GC803S)



Şekil 3.5. Ultrasonik banyo (Bandalin-Sonorex)



Şekil 3.6. Isıtmalı karıştırıcı (Labart SH-5)



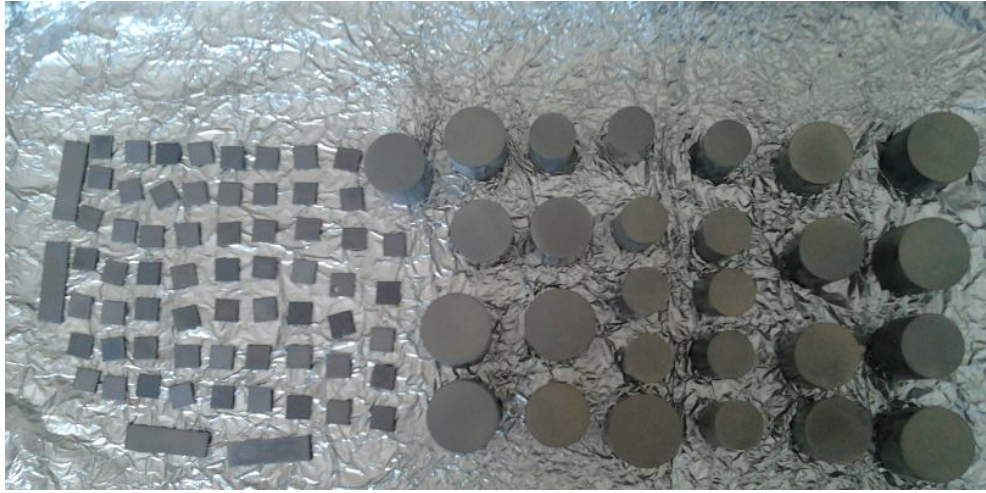
Şekil 3.7. pH-metre (Sartorius Documeter)



Şekil 3.8. Isıl işlem fırını (Nabertherm N50)



Şekil 3.9. Etüv (Nüve-Sterilizer)



Şekil 3.10. Kaplama öncesi yüzey hazırlığı yapılmış numuneler



Şekil 3.11. Altlıkların kostik banyosundaki görüntüsü



Şekil 3.12. Malzemelerin kaplama öncesi etüv de bekletme aşaması



Şekil 3.13. Yüzey işlemleri bitmiş malzemelerin çalkalama banyosundaki görüntüleri



Şekil 3.14. Malzemelerin YBS içindeki görüntüleri



Şekil 3.15. Malzemelerin kaplama işlem sonrası görüntüleri

3.3. Mekanik Testler

3.3.1. Yüzey pürüzlülük ölçümleri

Kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri Celal Bayar Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümünde bulunan (Ra) Mitutoyo Surftest SJ-301 cihazı ile μm cinsinden ölçülmüştür. Tarama mesafesi (L) 2,5mm ve işlem süresi 10 saniyedir. Her bir kaplama yüzeyine on kez uygulama yapılmış ve bu uygulamaların ortalaması alınmıştır. Şekil 3.16.'da Mitutoyo Surftest SJ-301 marka yüzey pürüzlülük ölçüm cihazı görülmektedir.



Şekil 3.16. Yüzey Pürüzlülük Ölçüm Cihazı (Mitutoyo Surftest SJ-301)

3.3.2. Kaplama Kalınlığı Ölçümleri

Cap kaplamaların kalınlığı Dokuz Eylül Üniversitesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Labaratuarında bulunan Mitutoyo DIGI-DERM 1100 Digital Coating Gage marka cihazla (Şekil 3.17.) her bir kaplama yüzeyine beş kez uygulama yapılmış ve bu uygulamaların ortalaması alınmıştır.



Şekil 3.17. Dijital Kaplama Kalınlığı Ölçüm Cihazı (Mitutoyo DIGI-DERM 1100)

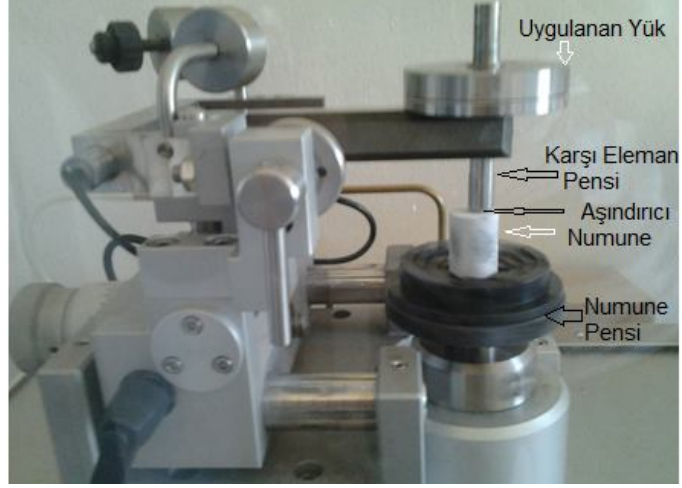
3.3.3. Aşınma Deneyleri

Kaplamaların aşınma davranışını tespit etmek için bölümümüzde mevcut olan Şekil 3.18.'de görülen CSM Instruments Tribometer marka aşınma cihazı kullanılmıştır. Karşı eleman olarak 6mm çapında 100Cr6 bilya kullanılmıştır. Aşındırma işlemi; 1cm/sn hızda 5m, 10m, 15m ve 20m ilerleme ile 3N ve 5N değerlerinde yük uygulanarak gerçekleştirilmiştir.



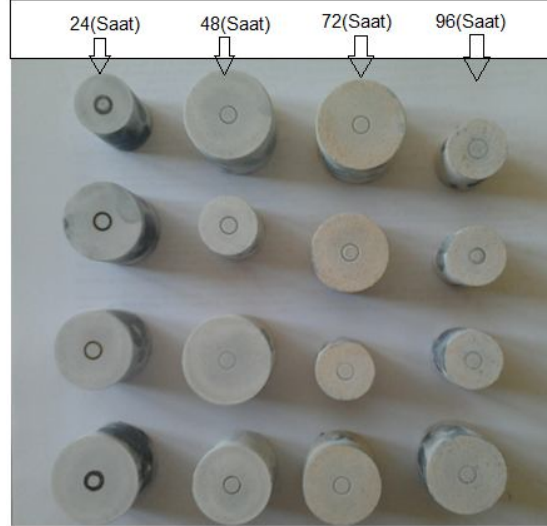
Şekil 3.18. CSM Instruments Tribometer (Aşınma Cihazı)

YBS çözeltisinde 24, 48, 72 ve 96 saat bekletme sürelerinde oluşturulmuş kaplamaların yüzeyleri, ayrı ayrı 3N ve 5N yük altında aşınma deneyine tabi tutulmuştur. Kaplamaların aşınma cihazında, işlem esnasındaki görüntüsü Şekil 3.19.'da gösterilmiştir.



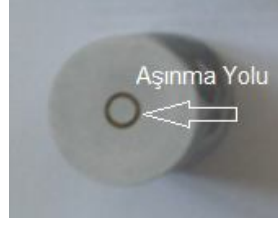
Şekil 3.19. CSM Instruments Tribometer (Aşınma Cihazında Aşındırma İşlemi)

Kaplamaların aşınma deney sonrası görüntüleri de Şekil 3.20.'de verilmiştir.



Şekil 3.20. YBS'de bekletme sürelerine bağlı olarak gruplandırılmış kaplamaların aşınma deney sonrası görüntüleri

Şekil 3.21.'de, aşınma deney sonrası kaplama yüzeylerinde oluşan aşınma yolu görülmektedir.

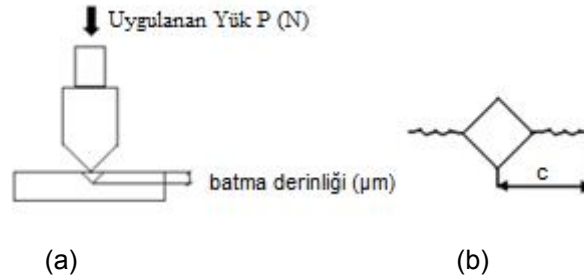


Şekil 3.21. Aşınma yolu

3.3.4. Vickers İndentasyon Testleri

Kaplamaların kırılma tokluğunun belirlenmesinde “R-Curve” ve “İndentasyon Fracture Toughness” (Vickers sertlik cihazında) gibi farklı metotlar kullanılmaktadır. Gerek numune hazırlama, gerekse deneyin yapılışı diğer metotlara göre daha kolay olduğu için “Vickers İndentasyon” metodu tercih edilmektedir (Neil, 1983; Kim and Kim, 1990). Vickers İndentasyon metodu ile Zhang ve arkadaşları Ti6Al4V malzemesi yüzeyine yapmış oldukları hydroxyapatite fluoridated kaplamanın (Zhang et al, 2008), Mohammadi ve arkadaşları Ti6Al4V malzemesi yüzeyine yapmış oldukları plasma-sprayed HA kaplamanın (Mohammadi et al, 2007), Bharati ve arkadaşları Ti6Al4V malzemesi yüzeyine yapmış oldukları HA kaplamanın, kırılma tokluk değerlerini hesaplamışlardır (Bharati et al, 2009).

Bu yöntemde, sertlik ölçme cihazının elmas piramit ucu (Şekil 3.22.a), kaplamanın yüzeyine belli bir yük ile uygulanmıştır. Yükün uygulandığı malzemelerin yüzeyinde Şekil 3.22.b'de görülen iz ve bu izin köşelerindeki çatlaklar oluşur ve izin köşegenler arası uzunlukları ve çatlakların boyları ölçülür ve “6” nolu eşitlik yardımı ile kırılma tokluğu hesaplanır (Mohammadi et al, 2007; Bharati et al, 2009; Ponton and Rawlings, 1989).



Şekil 3.22. Vickers indentasyon işlemi uygulaması

a) Kaplama üzerine uygulanan yük (P) b) Kaplamada oluşan çatlak mesafesi (c)

$$K_{IC} = \alpha \left[\frac{E}{H} \right]^{1/2} \left[\frac{P}{C^{3/2}} \right] \quad (6)$$

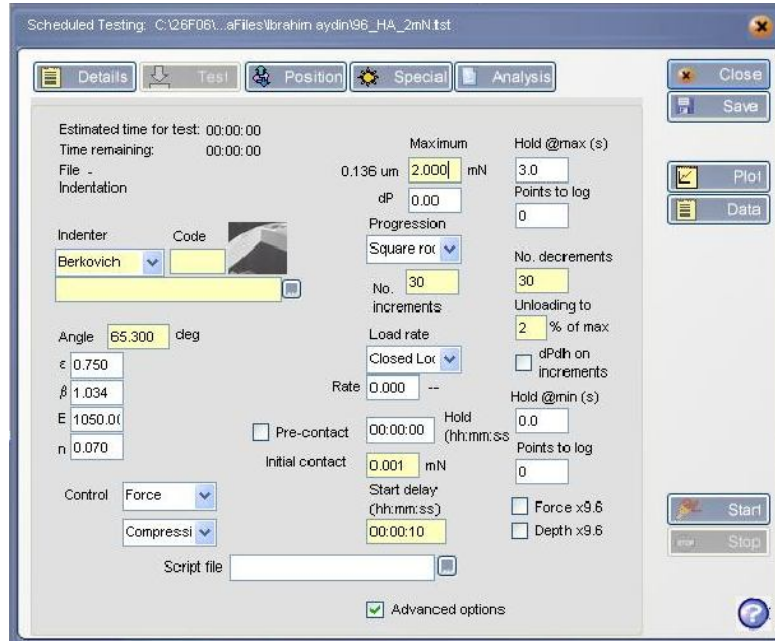
Kırılma tokluğu denklemine göre, P uygulanan yük (Sekil 3.22.a), E elastise modülü, H Vickers sertliği ve C ise çatlak boyunu (Sekil 3.22.b) ifade etmektedir. Denklemden α değeri literatürden 0.016 olarak alınmıştır (Dukino and Swain, 1992; Chen and Bull, 2006; Shikimaka and Grabco, 2008).

Kaplamaların üzerine Ege Üniversitesi Ege MYO'da bulunan HVS-1000 Digital Display Microhardness Tester cihazı ile Sekil 3.22.a'da görüldüğü gibi 0,245 N yük uygulanmıştır. Bunun sonucunda malzeme yüzeyinde Sekil 3.22.b'de görüldüğü gibi bir çatlak oluşmuş ve oluşan çatlak (C) uzunluğu ölçülmüştür. Kullanılan cihaz Şekil 3.23'de gösterilmiştir.



Şekil 3.23. Digital display microhardness test cihazı (HVS-1000)

Kaplamaların mikrosertlik ve elastise modülü belirleme işlemleri Dokuz Eylül Üniversitesi Elektronik Malzemeler Üretimi ve Uygulama Merkezi (EMUM)'da bulunan IBIS Nanoindentation System DME-DS 95 Series AFM Test cihazında (Deney şartları Şekil 3.24.'de gösterilen) Berkovich marka tip uç ile 2mN yük altında 2µm batma derinliğinde indentasyon işlemi her bir numune için 5 kez gerçekleştirilmiş ve bu sonuçların ortalaması alınarak malzemelerin mikrosertlik ve elastise modül değerleri belirlenmiştir.

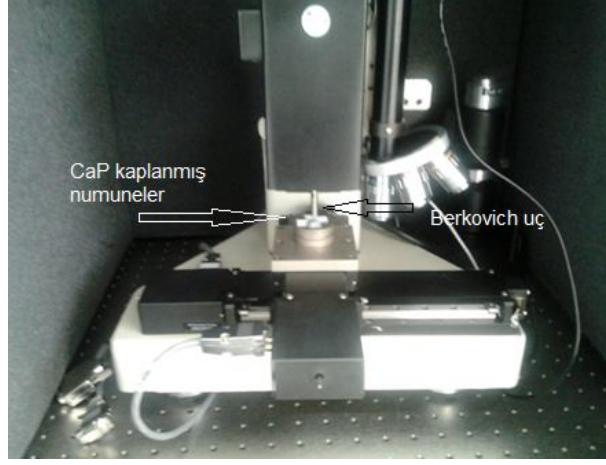


Şekil 3.24. Nano indentasyon cihazı deney şartları

Deneyde kullanılan nano-indentation cihazının görüntüsü Şekil 3.25'de ve kaplamaların cihazdaki görüntüsünde Şekil 3.26.'da verilmiştir.



Şekil 3.25. Nano indentasyon cihazı (IBIS DME-DS 95 Series)



Şekil 3.26. CaP kaplamaların nano indentasyon cihazında görüntüleri

3.3.5. Scratch (Kazıma) Testleri

Kaplama tabakalarının yüzeye bağlanma dirençlerini ölçmek için Atılım Üniversitesi Boren Bor Kaplama Yetkinlik Merkezi İktisadi Kamu Kuruluşu bünyesinde bulunan CSM Micro Scratch Tester MST 02-04830 cihazıyla 4mm/dk hızda, 2 mm mesafede 0,03 N – 30 N aralığında yük (Şekil 3.27.) ve CSM Instruments- Revetest Makro Scratch Tester (Şekil 3.28.) cihazıylada aynı deney şartlarında, 0,5 N – 100 aralığında yük uygulanarak çizme test (scratch) işlemi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.27. CSM micro scratch test cihazı (CSM MST 02-04830)



Şekil 3.28. CSM makro scratch test cihazı (CSM instruments- revetest)

3.4 Metalografik İnceleme

3.4.1. SEM (Scanning Electron Microscope)

Kaplanmış numunelerin mikroyapı incelemeleri İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkezinde bulunan QUANTA 250 FEG model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.29.'da QUANTA 250 FEG model taramalı elektron mikroskobu görülmektedir.



Şekil 3.29. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) (QUANTA 250 FEG)

3.4.2. EDS

Kaplanmış numunelerin mikroyapı incelemeleri İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkezinde bulunan QUANTA 250 FEG model Taramalı Elektron Mikroskopunda (Şekil 3.29.) ETD ve BSED dedektörleri kullanılarak yapıların elementel içeriği belirlenmiştir.

3.4.3. XRD

Kaplanmış numunelerin İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkezinde bulunan Philips X'Pert Pro X Işınları Kırınım Cihazı (XRD) (Cu – x ışını tüpüne sahip) kullanılarak kaplamaların içerdiği fazlar ve bu fazların konsantrasyonu hakkında bilgi almak amaçlı gerçekleştirilmiştir. Cihaz Şekil 3.30.'da gösterilmiştir.



Şekil 3.30. X Işınları kırınım cihazı (XRD) (Philips X'Pert Pro)

4. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1.Kaplama Sonuçları

Bu çalışmada, literatürde ilk defa Pasinli ve arkadaşları tarafından laktik asit-sodyum laktat tampon sistemi ortamında hazırlanan ve patenti alınan kan plazmasındaki tüm değerler aynı bileşimde olan YBS çözeltisinden sonra bu kez sitrik asit-sodyum sitrat tampon sistemi ortamında yine literatürde ilk defa insan plazmasındaki tüm değerleri aynı olan YBS hazırlanarak Ti6Al4V alaşımı yüzeyine HA kaplaması yapılmıştır. Burada kullanılan tampon çözeltide insan vücudu için toksik değildir. Bu yeni YBS çözeltisi ile daha başarılı kaplama sonuçları elde edilmiş ve kaplamaların yapışma mukavemetinin daha güçlü olduğu belirlenmiştir.

Biyometrik metot ile ilgili çeşitli araştırmacıların görüşleri şöyledir; Yan ve arkadaşları metal implantlarda, ince bir apatit tabakası oluşturmak için Tris-HCl tampon sistemi ortamında biyometrik metodun kullanımını; iyi adhezyon (yapışma), üniform kalınlık ve düşük üretim maliyetleri nedeni ile klinik uygulamalarda, bir alternatif olarak sunmaktadır (Yan et al, 1997). Bu alanda Kokubo ve arkadaşları ilk defa YBS içinde farklı biyomalzemeler üzerine Tris-HCl tampon sistemi ortamında HA kaplama çalışmalarını yapmıştır (Kokubo et al, 1999). Taş, Kokubo'nun hazırlamış olduğu YBS' deki; bazı değerlerde değişiklik yaparak , kan plazmasındaki iyon konsantrasyonuna daha yakın olduğunu iddia ettiği YBS elde etmiş ve insan vücut sıcaklığı olan 37°C ve yine insan kanı pH değeri olan 7.4 şartlarını sağlayan biyometrik koşullarda yüksek kimyasal homojenlik ve saflıkta seramik tozlar olarak Kalsiyum HA'yı elde etmiştir (Taş, 2000; Taş and Bhaduri, 2004). Burada da yine Tris-HCl tampon sistemi kullanılmıştır. Kokubo insan kan plazmasındaki 103.0 mM olan Cl^- miktarını 147.8 mM olarak hazırlayabilmiştir. Taş ise Kokubo'nun hazırlamış olduğu HCO_3^- ve Cl^- miktarında değişiklik yaparak kan plazmasındaki iyon konsantrasyonuna daha yakın YBS'yi elde ettiğini belirtmiştir. Taş, Cl^- miktarını 125.0 mM olarak bildirmiştir. Ancak çalışmada ortamın pH'ını 7,4'e indirmek amacıyla daha sonraki HCl ilavelerini dikkate almadığı için gerçek Cl^- değeri 125.0 mM' ın çok üzerinde olmaktadır. Yine Sepahvandi ve arkadaşları da yaptıkları çalışmada insan kan plazmasındaki 103.0 mM olan Cl^- miktarını 147.8 mM olarak hazırlayabilmiştir (Sepahvandi et al, 2011). Faure ve arkadaşları ise kan plazmasındaki değerlerin pek çoğunu çalışmalarında yakalayamamışlardır (Faure et al, 2009). Li ve arkadaşları çalışmalarında Cl^- değerini yakalamışlar fakat kan plazmasında bulunan Ca^{2+} ve HPO_4^{2-} değerlerini tam olarak yakalayamamışlardır (Li, 2003). Xiaobo ve arkadaşları HCO_3^- değeri dışında kan plazmasındaki tüm değerleri yakalayabilmişlerdir (Xiaobo et al, 2009). Pasinli ve arkadaşları ise yeni bir düşünce ile kan plazmasındaki tüm iyonları aynı bileşimde hazırlarken Cl^- iyonunu da literatürde ilk defa tam olarak 103 mM olacak şekilde hazırlamışlardır (Pasinli et al, 2010). Bu uygulama için ayrıca patent almışlardır (Pasinli et al,

2009). Bu araştırmalara kadar HA kaplama için yapılan tüm çalışmalarda ortam pH'sı Tris ve HCl ile 7,4'e ayarlanmış, bu gurubun çalışmalarında ise literatürde ilk defa Tris-HCl dışında yeni bir tampon ortamı kullanılmıştır. Kullanılan bu tampon sistemi, insan vücudunda yorgunluk anında kaslarda oluşan laktik asit birikimi dikkate alınarak düşünülmüş ve laktik asit – sodyum laktat şeklinde uygulamaya konulmuştur. Bu sayede YBS hazırlanmasında yine literatürde ilk defa klorür değeri 103 mM ile diğer tüm iyonların kan plazması değerleri ile örtüştüğü bir çalışma reçetesi ortaya konmuştur. Konuyla ilgili çeşitli araştırmacıların uyguladığı reçeteler Tablo 1.1.'de gösterilmiştir. Araştırmacıların kan plazmasında örtüşmediği değerleri tabloda koyu renkle ifade edilmiştir.

Bu tez kapsamındaki çalışmada ise biyomimetik yöntemle yine literatürde ilk defa insan vücudunda toksik etki göstermeyecek olan sitrik asit - sodyum sitrat tampon sistemi kullanılarak insan kan plazmasındaki tüm iyon değerleri aynı olan YBS zeltisi hazırlanıp CaP kaplama işlemleri gerçekleştirilmiş ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

4.2. Metalografik İnceleme Sonuçları

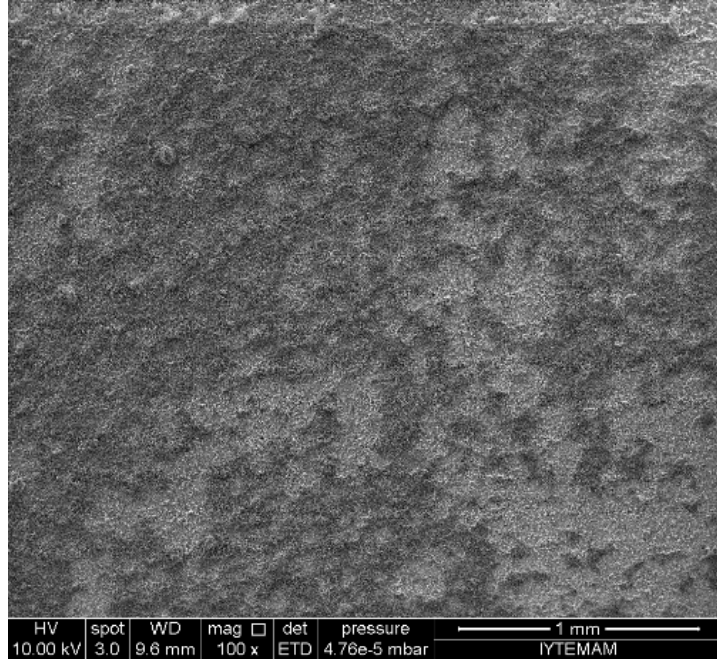
4.2.1. SEM (Scanning Electron Microscope)

Kaplanmış numunelerin SEM'de yapılan mikroyapı incelemelerinden elde edilen sonuçlar şekil 4.1. – 4.26.'da verilmiştir. şekil 4.27.'de YBS'de 24, 48, 72 ve 96 saat bekletme sürelerinde oluşturulmuş CaP kaplamaların 5000X büyütülmüş resimleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

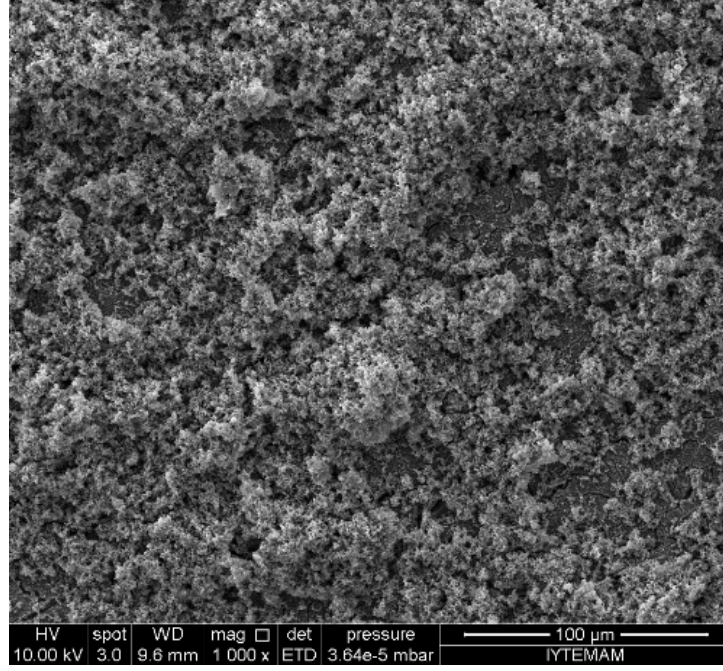
şekil 4.1 - 4.27' de elde edilen SEM görüntüleri incelendiğinde, yüzeyde 1-2µm boyutlarında tanecikler bulunmakta ve küçük taneciklerin yapışma, büyük tanelerin ise kaplamanın homojenliği açısından önemli olduğu sonucuna varılmıştır. YBS çözeltisinde bekletme süresine bağlı olarak kaplamanın kalınlığının ve porozitenin arttığı görülmektedir. şekillerdeki 100X büyütmelerde (şekil 4.1. - 4.8. - 4.15. - 4.21.) porozitenin 96 saatlik bekletme süresinde daha büyük olduğu net bir şekilde görülmektedir. Yüzey pürüzlülük değerleri de bunu desteklemektedir (şekil 4.36.). Bununla birlikte 24 saatlik bekletme sonrasında çekirdeklenmenin tamamlanması ile CaP tanecikleri artmakta ve yüzeydeki HA tabakası, daha üniform bir hal almaktadır (şekil 4.1.-4.7.). Kaplamada görülen çatlaklar, çözeltinin yoğunluğuna ve kaplama kalınlığına bağlı olarak bu sürecin doğal sonucu olarak görülmektedir. 2500X büyütmeli görüntülerde (şekil 4.3.-4.10.-4.17.-4.23.); kaplama kalınlığını daha az olduğu (7-8 µm) 24 saatlik bekletme süresinde yüzeyde çatlaklar belirgin olarak görülmekte iken kaplama kalınlığının (şekil 4.37.) artması ile çatlaklar daha az olduğu görülmektedir. 100X büyütmeli SEM görüntülerindeki yapı incelendiğinde; 48 saatlik bekletme sresinden sonra kaplama kalınlığına bağlı olarak porozitenin arttığı, yüzeyde

oluşan gözenekli yapının artmasından anlaşılmaktadır. Buna bağlı olarak yüzeyde oluşan CaP tanelerinin birbirine olan bağlanma dayanımının azaldığı da anlaşılmaktadır. Şekil 4.84 deki scratch sonuçları bunu desteklemektedir.

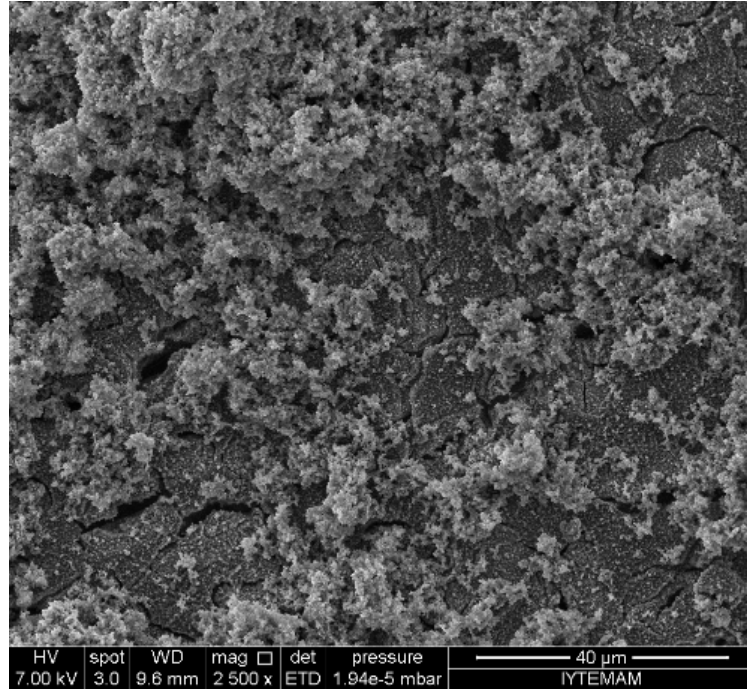
Küresel apatit tanelerinin büyüklüğünün YBS çözeltisinde bekletme süresine bağlı olarak arttığı SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır. HA'lı yapıların yüzeyde homojen ve yoğun bir şekilde oluştuğuda SEM görüntülerinden açıkça görülmektedir.



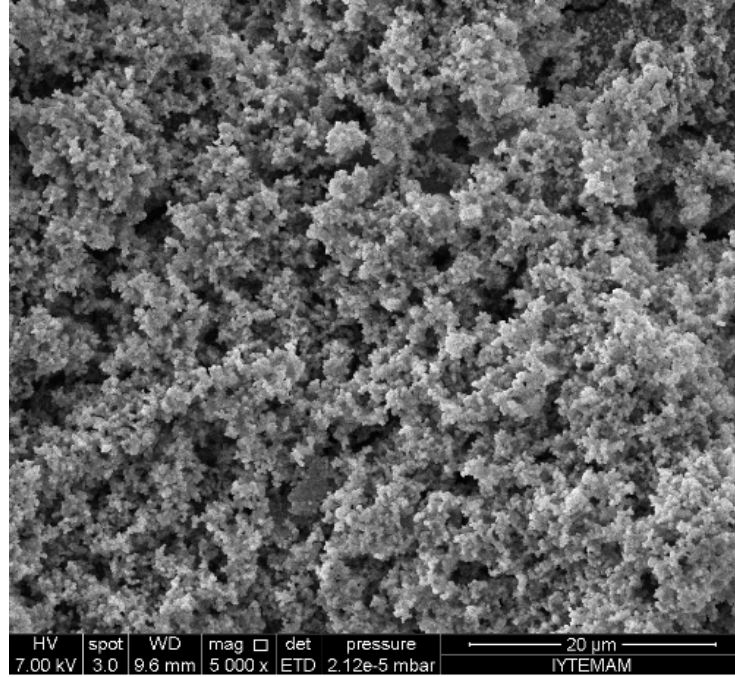
Şekil 4.1. YBS'de 24 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (100X)



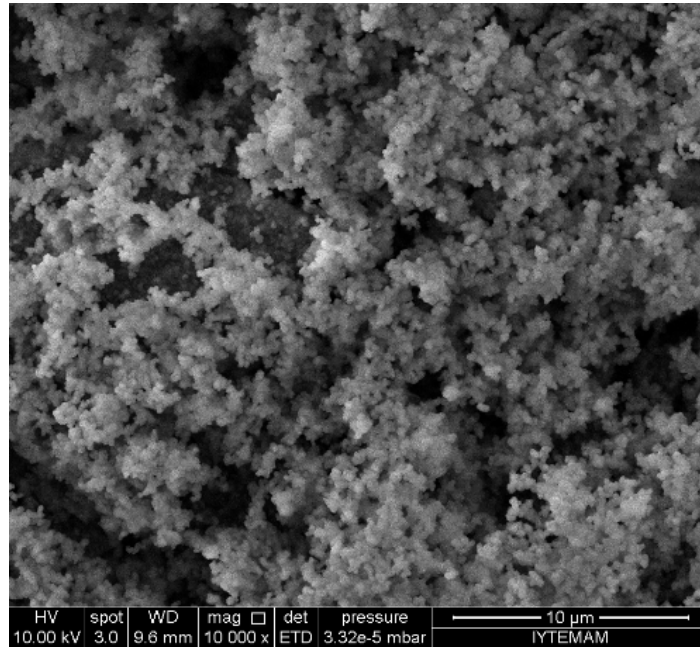
Şekil 4.2. YBS'de 24 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (1000X)



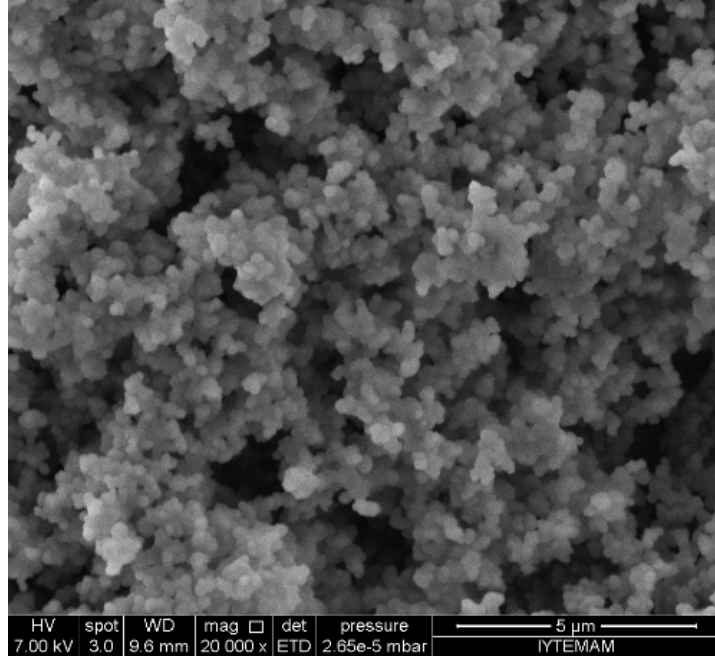
Şekil 4.3. YBS'de 24 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (2500X)



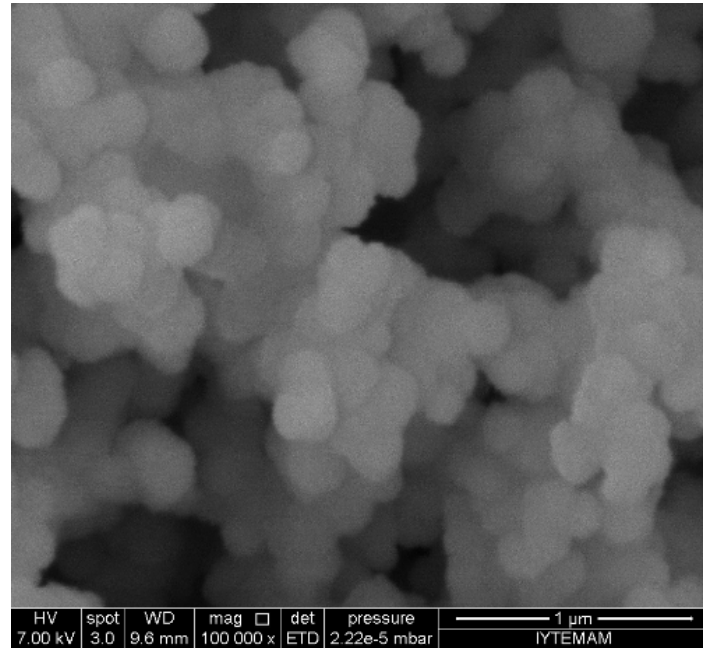
Şekil 4.4. YBS'de 24 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (5000X)



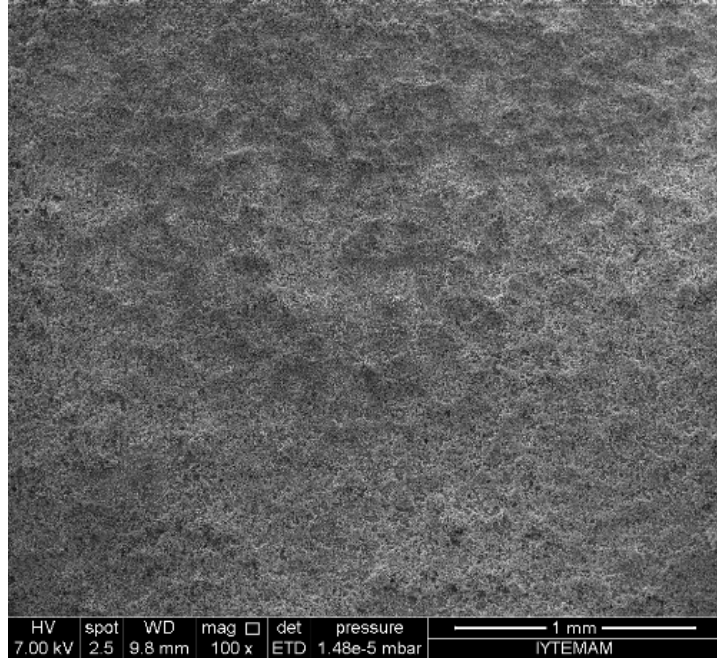
Şekil 4.5. YBS'de 24 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (10000X)



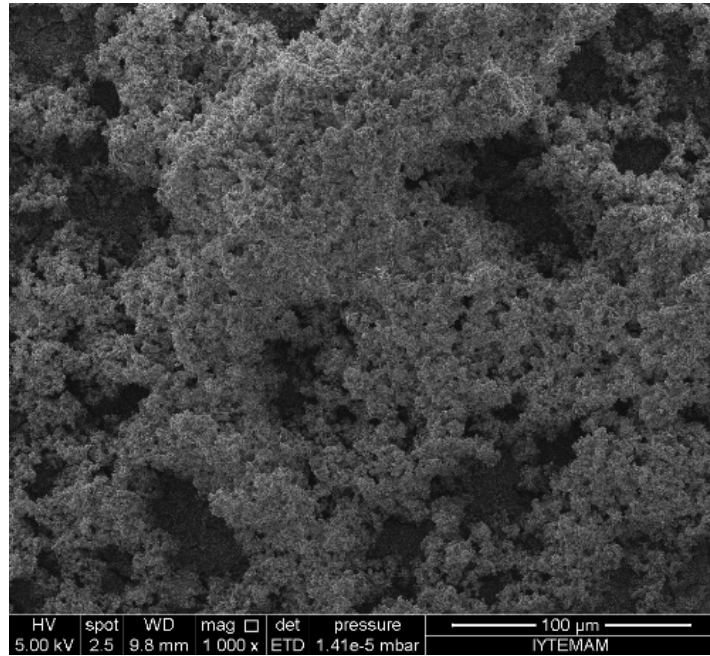
Şekil 4.6. YBS'de 24 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (20000X)



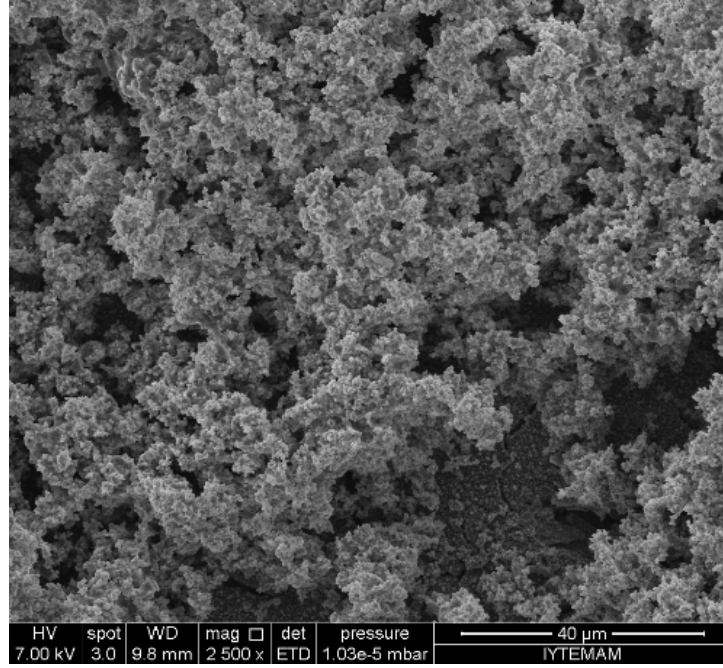
Şekil 4.7. YBS'de 24 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (100000X)



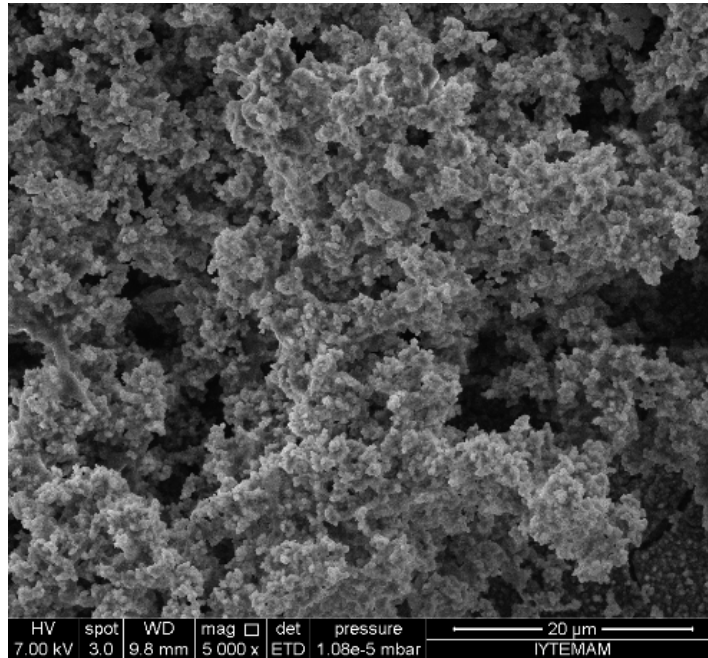
Şekil 4.8. YBS'de 48 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (100X)



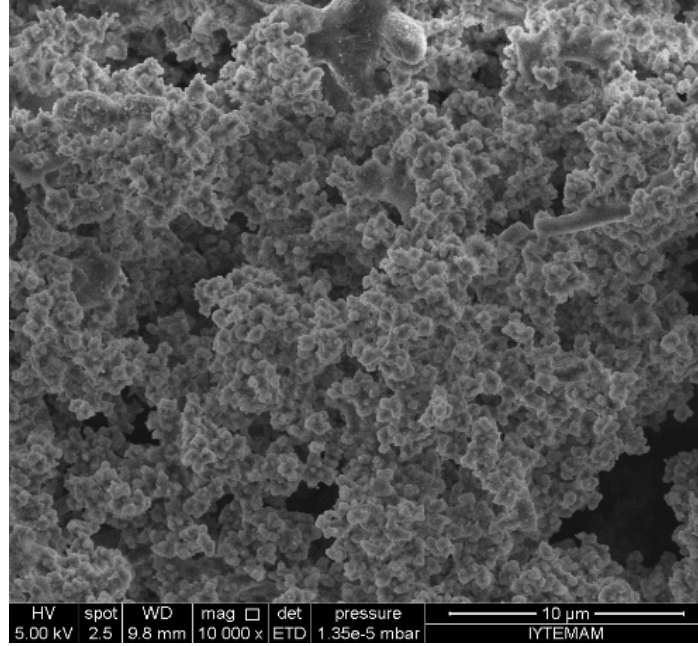
Şekil 4.9. YBS'de 48 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (1000X)



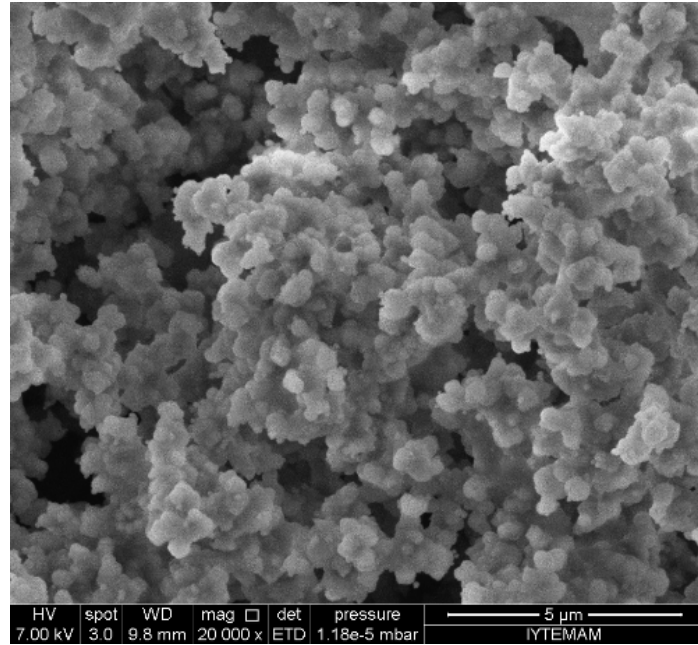
Şekil 4.10. YBS'de 48 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (2500X)



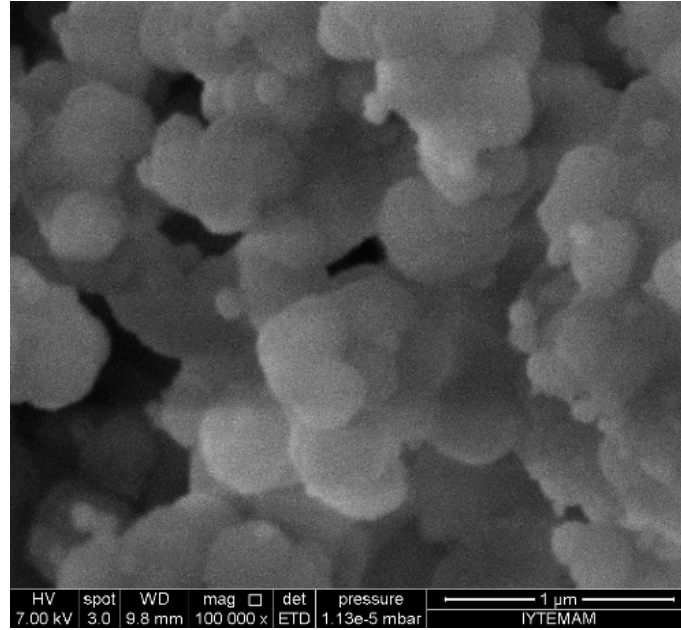
Şekil 4.11. YBS'de 48 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (5000X)



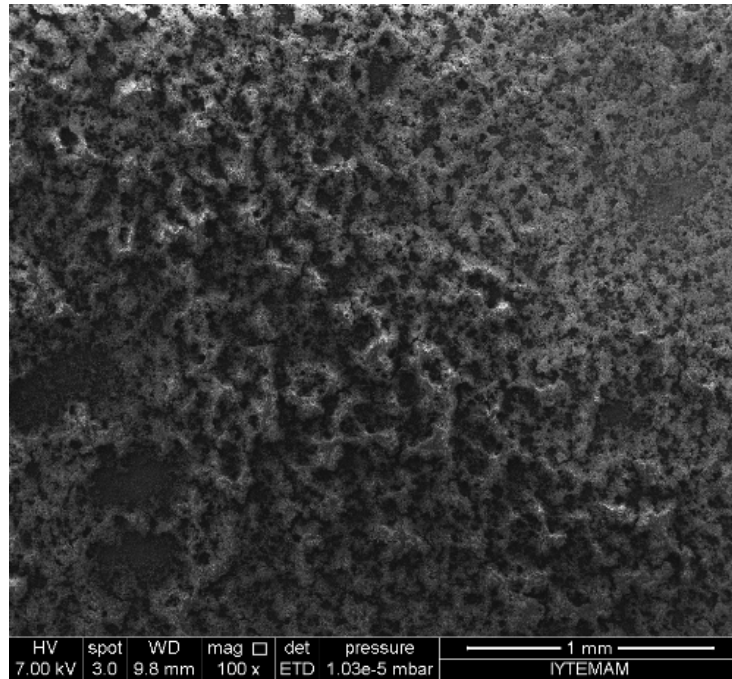
Şekil 4.12. YBS'de 48 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (10000X)



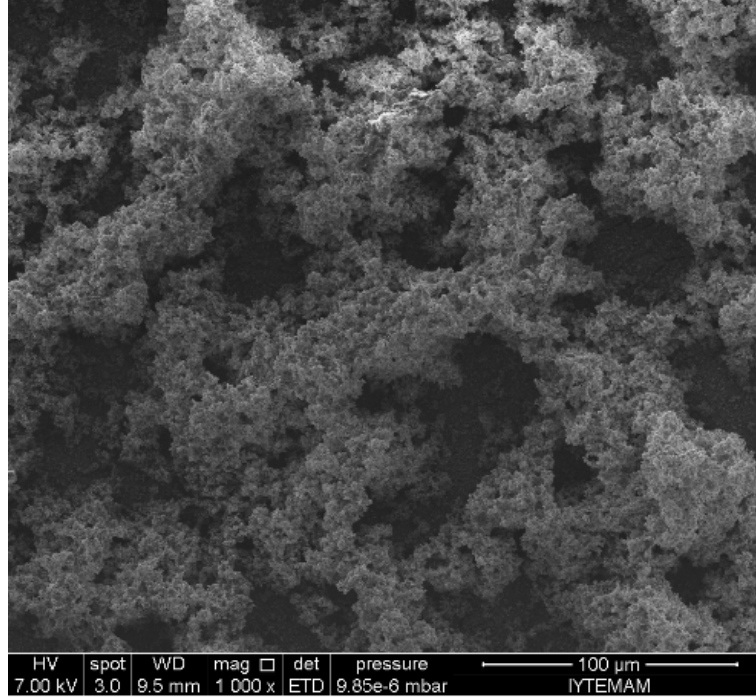
Şekil 4.13. YBS'de 48 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (20000X)



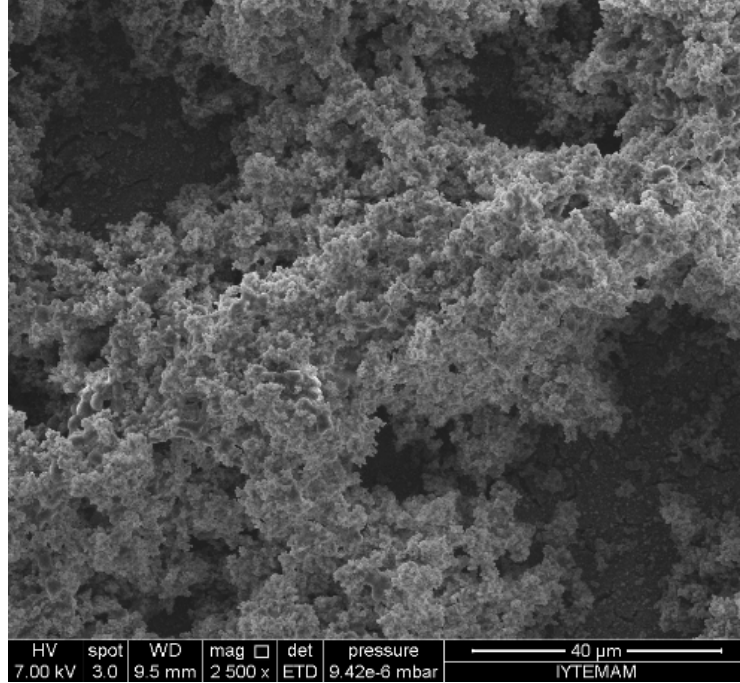
Şekil 4.14. YBS'de 48 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (100000X)



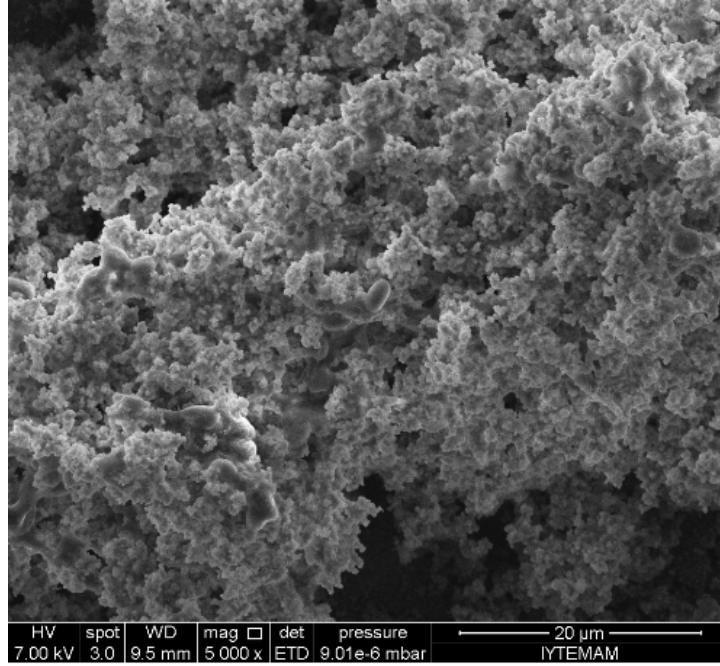
Şekil 4.15. YBS'de 72 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (100X)



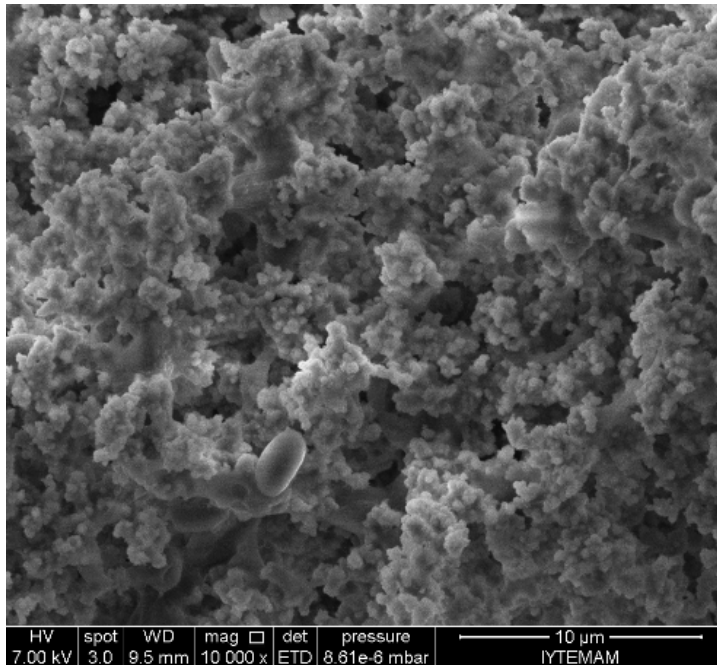
Şekil 4.16. YBS'de 72 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (1000X)



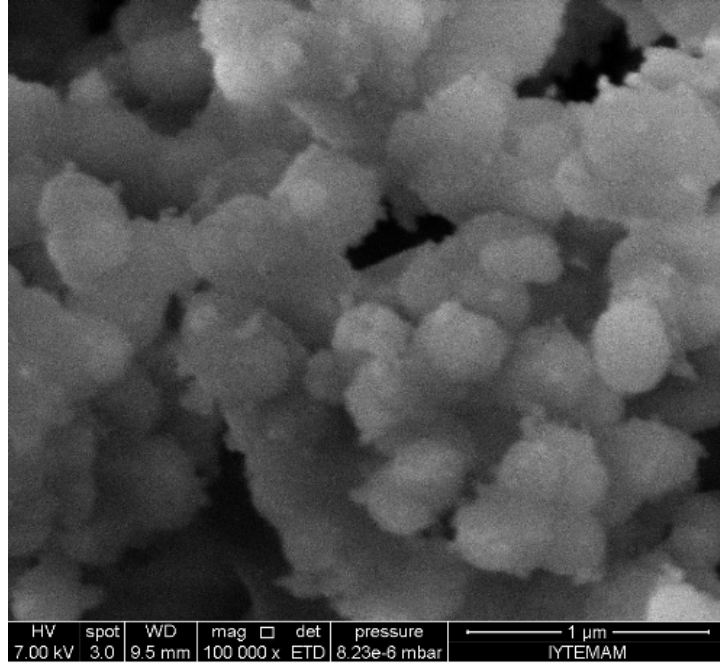
Şekil 4.17. YBS'de 72 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (2500X)



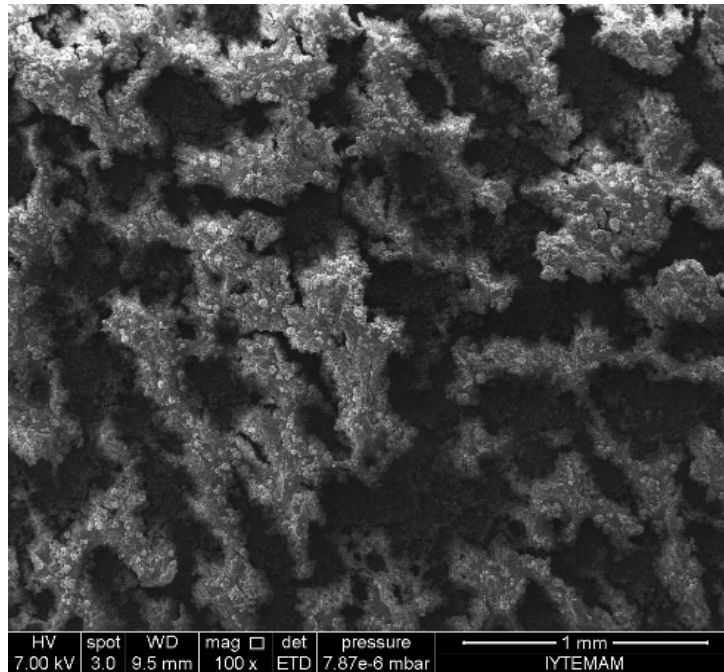
Şekil 4.18. YBS'de 72 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (5000X)



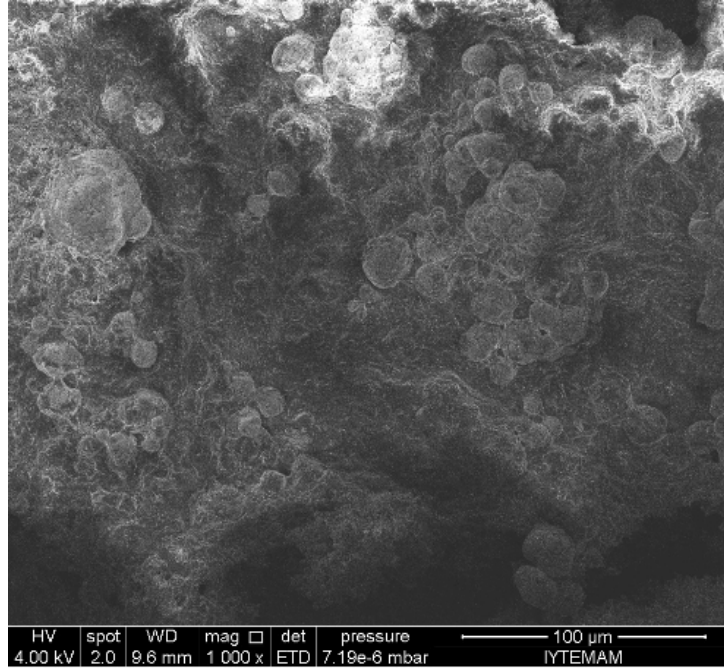
Şekil 4.19. YBS'de 72 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (10000X)



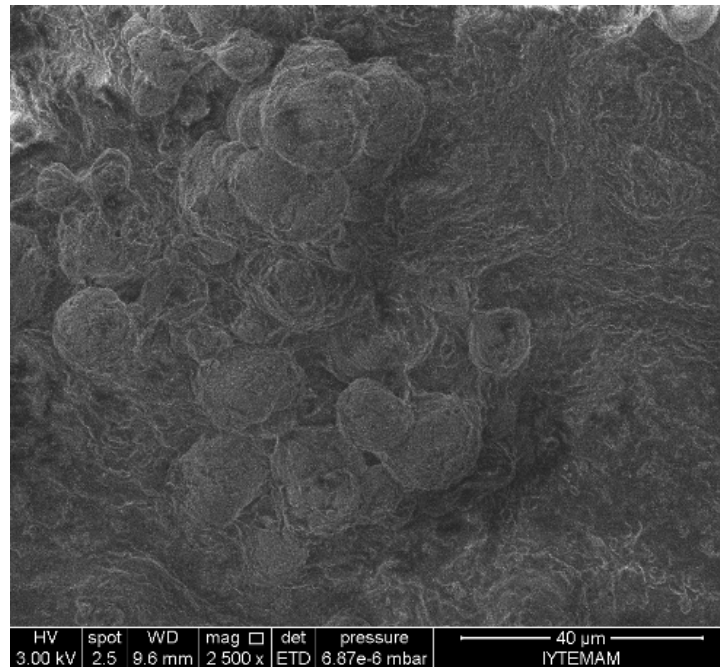
Şekil 4.20. YBS'de 72 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (100000X)



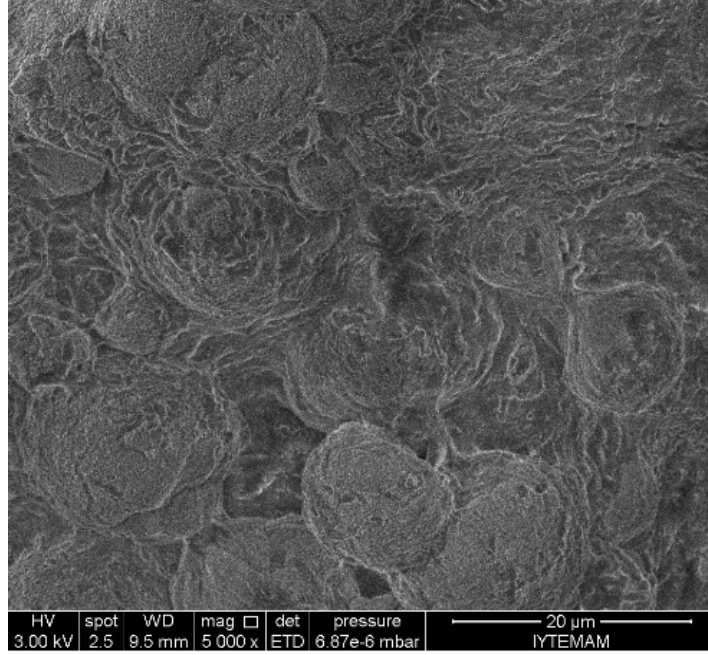
Şekil 4.21. YBS'de 96 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (100X)



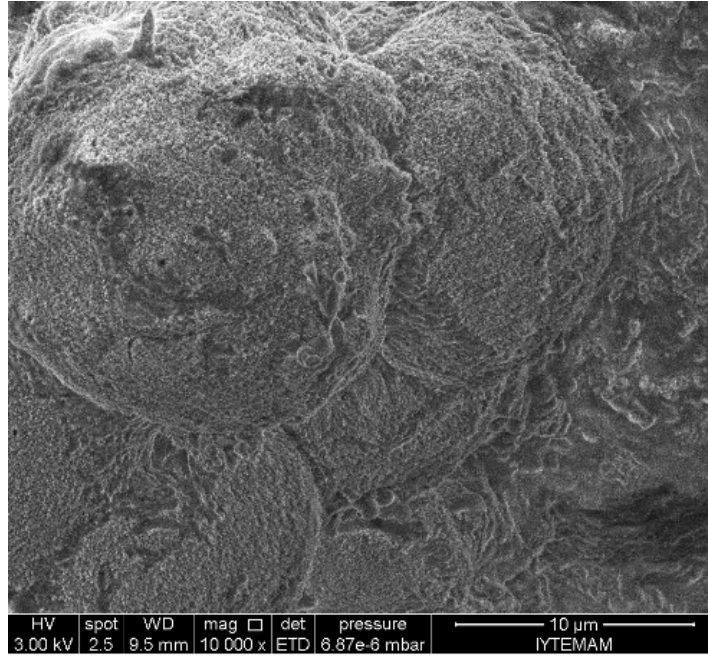
Şekil 4.22. YBS'de 96 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (1000X)



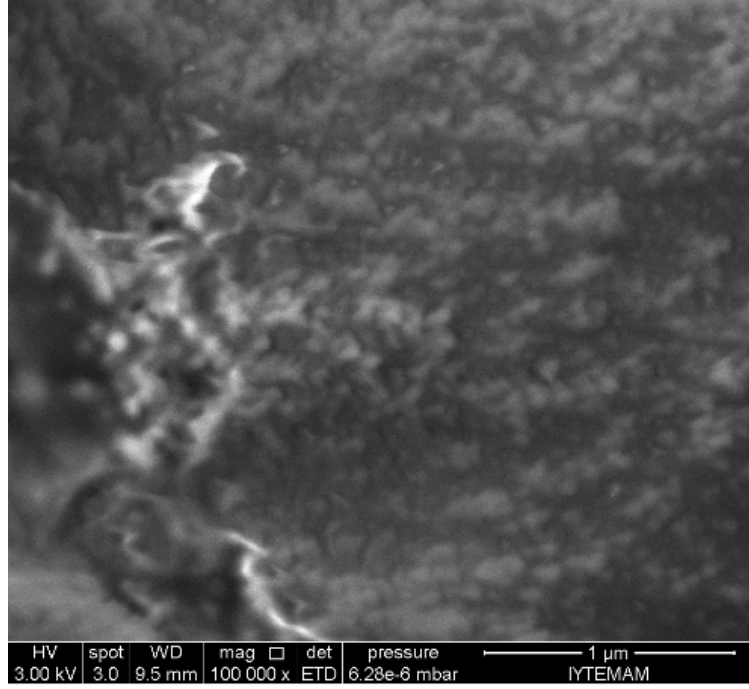
Şekil 4.23. YBS'de 96 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (2500X)



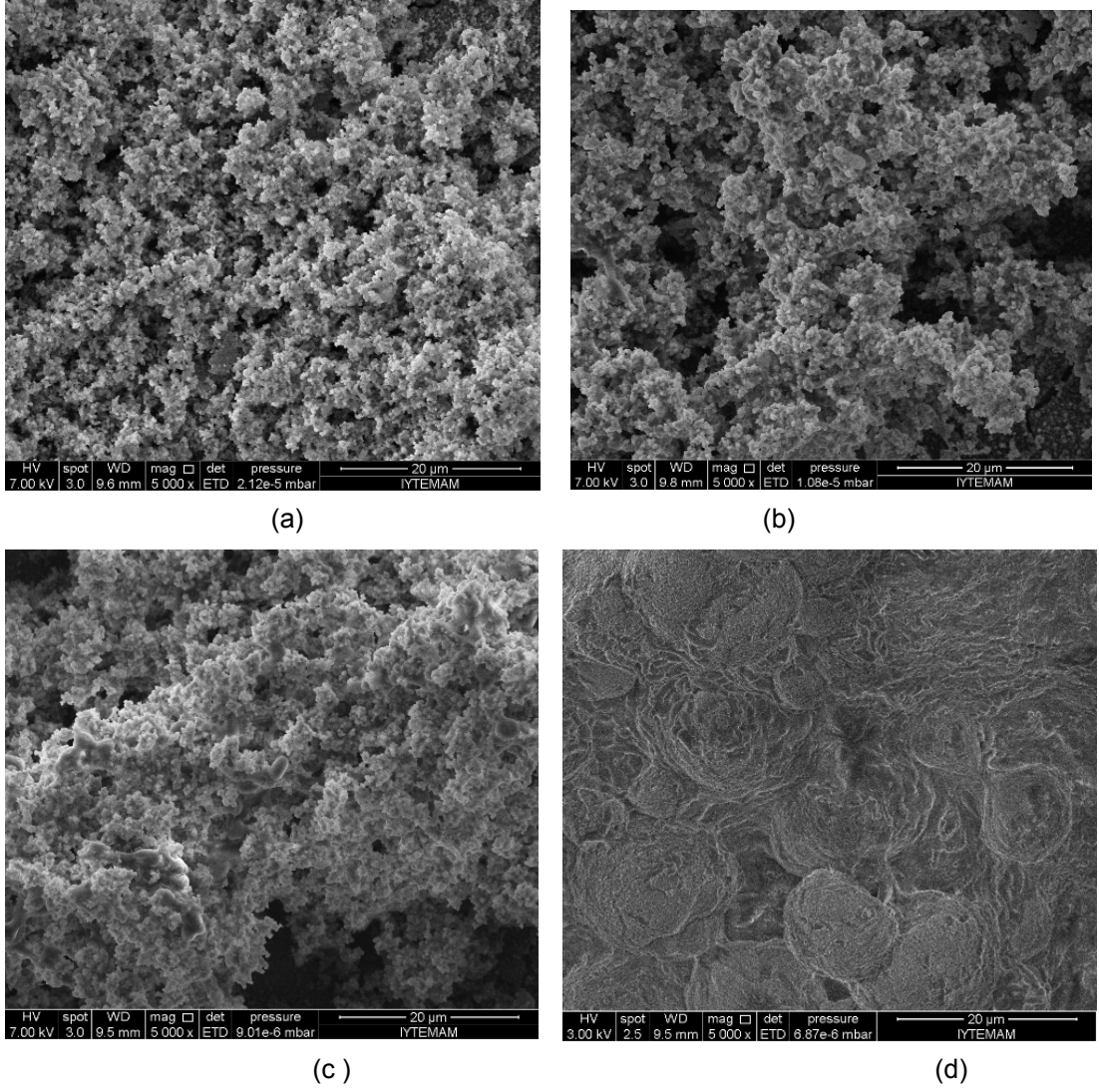
Şekil 4.24. YBS'de 96 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (5000X)



Şekil 4.25. YBS'de 96 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (10000X)



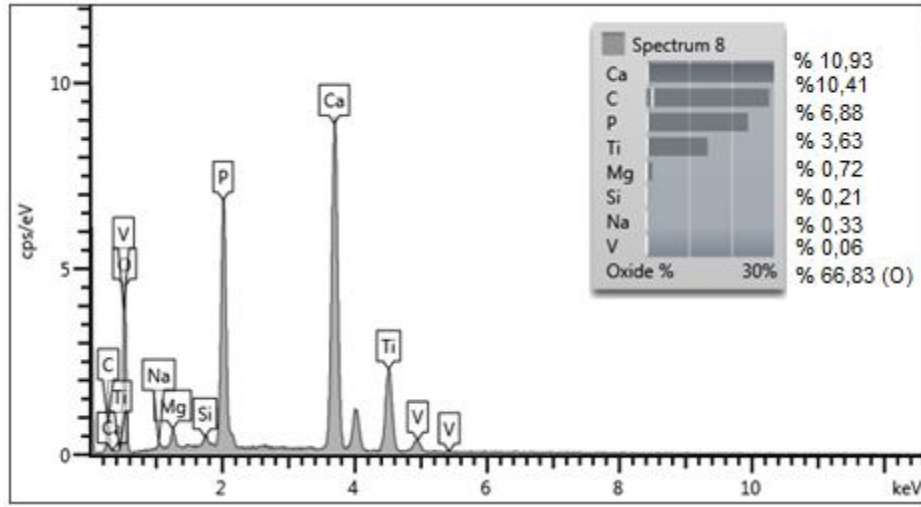
Şekil 4.26. YBS'de 96 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (100000X)



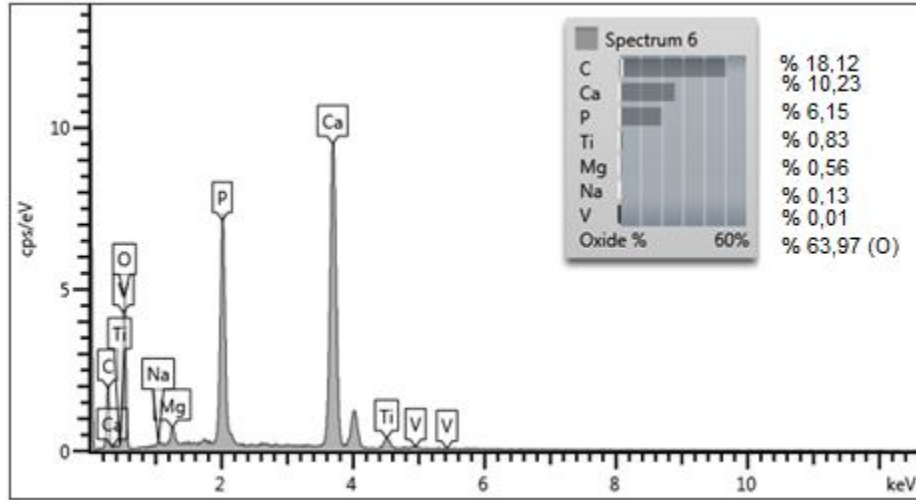
Şekil 4.27. YBS’de a)24 saat b)48 saat c)72 saat d) 96 saat bekletme sürelerinde oluşturulmuş kaplamaların SEM görüntüleri (5000X)

4.2.2. EDS

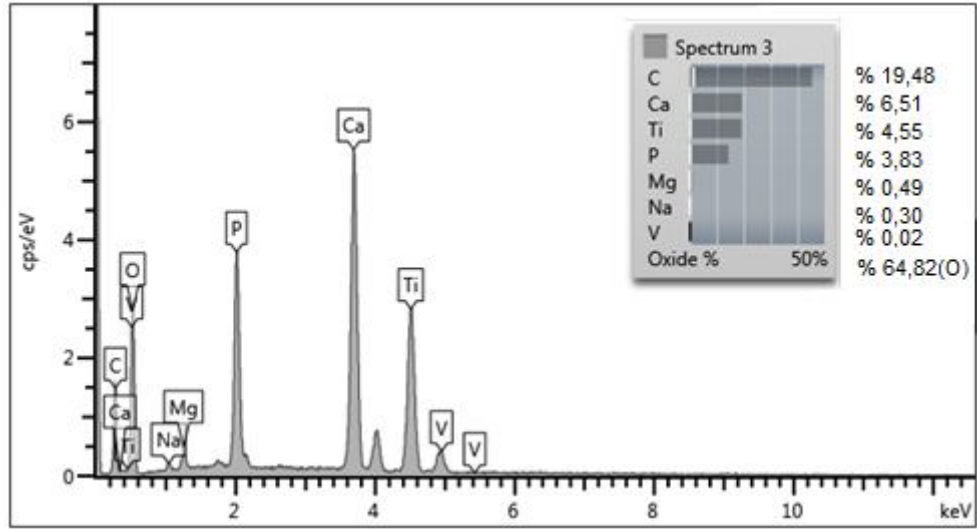
Kaplanmış numunelerin QUANTA 250 FEG model Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak yapıların elementel içeriği (EDS) belirlenmiş sonuçları, Şekil 4.28. – Şekil 4.31. ‘de verilmiştir. EDS sonuçlarına bakıldığında, Ca ve P yoğunluğunun YBS çözeltisinde 24 saatlik bekleme süresince oluşturulan kaplamalarda daha yoğun olduğu saptanmıştır (Şekil 4.28.). Bu yoğunluğun YBS çözeltisi içerisinde bekleme süresine bağlı azaldığı görülmüştür. 96 saatlik bekletme süresinde yüzeyde oluşan CaP’ nin gözenekli yapısından dolayı Ca ve P oranı düşük olduğu Şekil 4.31.’de görülmektedir.



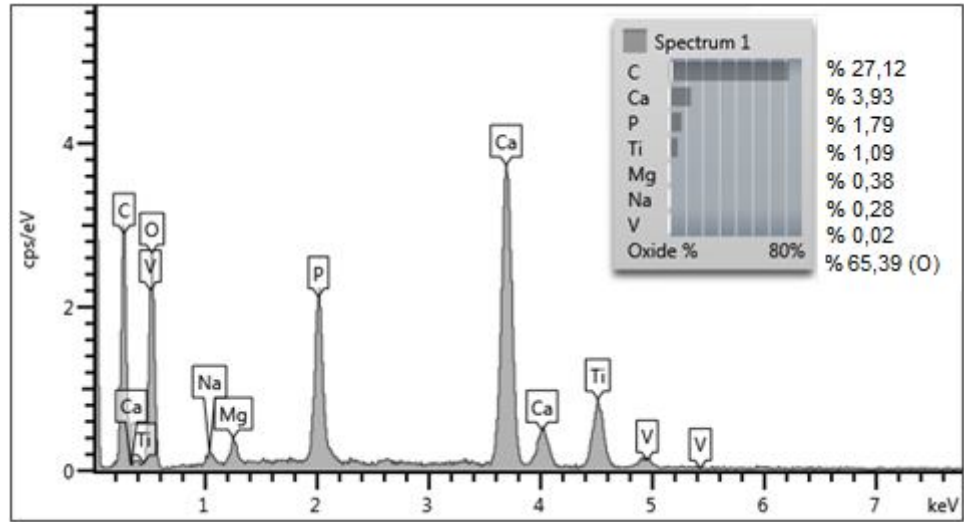
Şekil 4.28. YBS'de 24 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeylerinin EDS analiz sonuçları



Şekil 4.29. YBS'de 48 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeylerinin EDS analiz sonuçları



Şekil 4.30. YBS'de 72 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeylerinin EDS analiz sonuçları



Şekil 4.31. YBS'de 96 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama yüzeylerinin EDS analiz sonuçları

4.2.3. XRD Analizi

Philips X'Pert Pro X Işınları Kırınım Cihazı (XRD) kullanılarak, CaP kaplamaların, içerdiği fazlar ve bu fazların konsantrasyonu hakkında bilgi almak için gerekli analizler yapılmış ve sonuçlar Şekil 4.32. – 4.35. 'de verilmiştir.

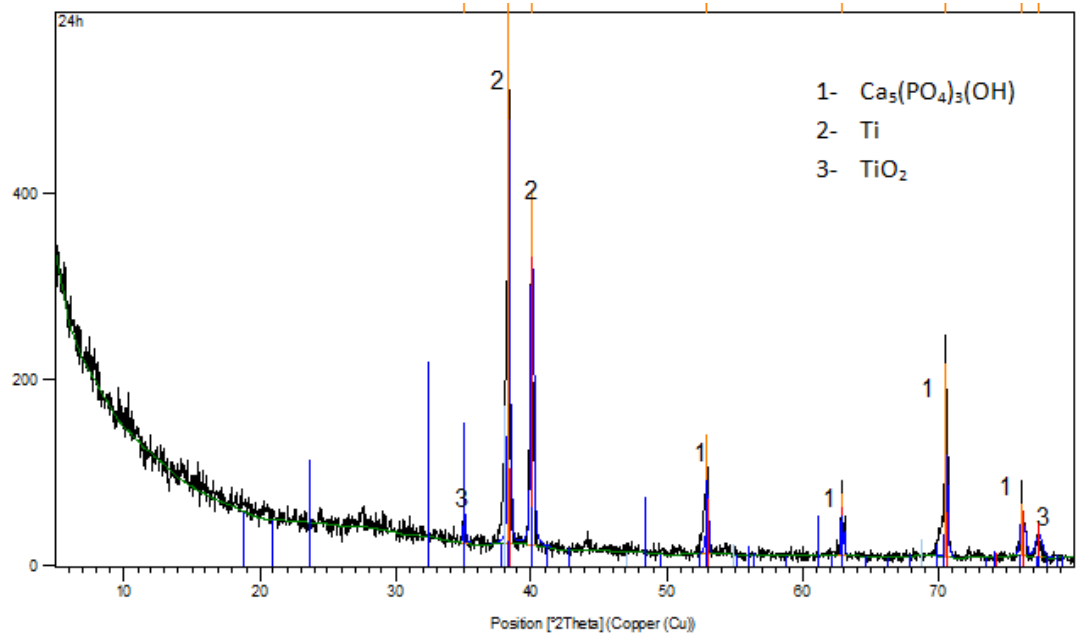
YBS çözeltisinde 24 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların XRD analiz sonuçlarında, titanyum oksit kristalleri (100) $2\theta = 35,04^\circ$, (201) $77,31^\circ$ pik noktalarında titanyum kristalleri (002) $38,3^\circ$ piki, (101) $40,09^\circ$ pik noktalarında, HA kristalleri ise sırasıyla (102) $53,90^\circ$ piki, (110) $62,88^\circ$ (103) $70,53^\circ$ piki, (112) $76,12^\circ$ pik noktalarında oluşmuştur.

YBS çözeltisinde 48 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların XRD analiz sonuçlarında, titanyum oksit kristalleri (100) $2\theta = 34,87^\circ$ pik ve (112) $77,13^\circ$ pik noktalarında, titanyum kristalleri (002) $38,17^\circ$ ve (101) $39,93^\circ$ pik noktalarında, HA kristalleri ise sırasıyla (102) $52,79^\circ$ piki, (110) $62,80^\circ$ piki, (103) $70,43^\circ$ piki ve (201) $76,01^\circ$ pik noktalarında oluşmuştur.

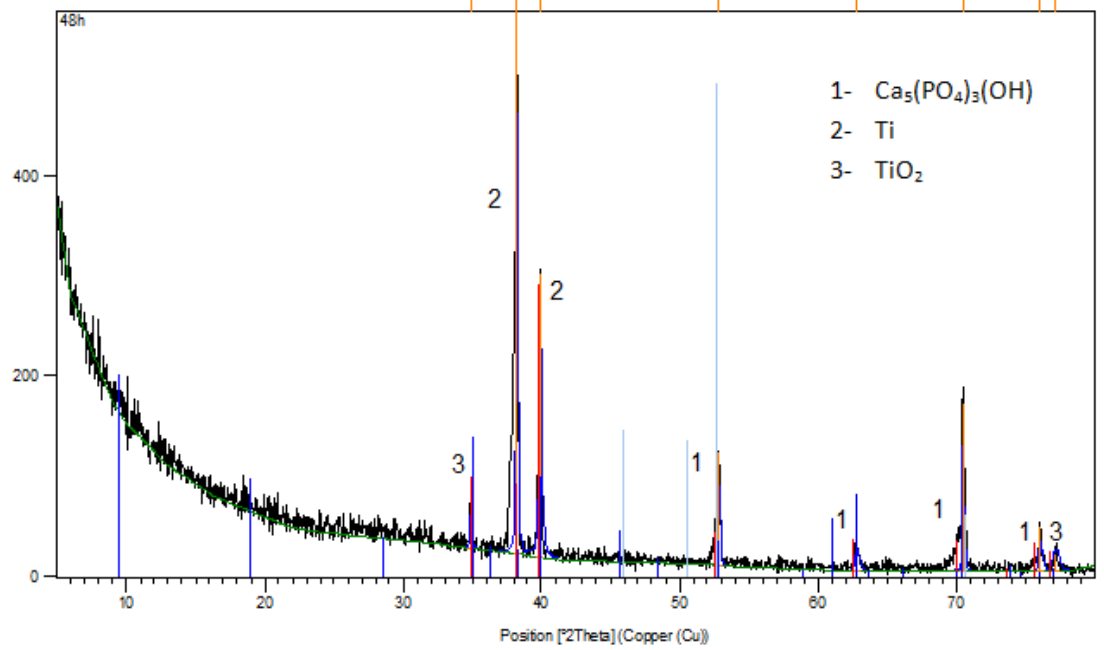
YBS çözeltisinde 72 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların XRD analiz sonuçlarında, titanyum oksit kristalleri (112) $2\theta = 76,05^\circ$ pik noktalarında, titanyum kristalleri (002) $2\theta = 38,24^\circ$ piki, (101) $40,02^\circ$ pik noktalarında, HA kristalleri ise sırasıyla (102) $52,89^\circ$ piki, (110) $62,84^\circ$ piki ve (103) $70,49^\circ$ pik noktalarında oluşmuştur.

YBS çözeltisinde 96 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların XRD analiz sonuçlarında, titanyum oksit kristalleri $2\theta = (006) 34,93^\circ$ ve (110) $35,96^\circ$ pik noktalarında, titanyum kristalleri, (104) $29,46^\circ$ piki, (113) $38,99^\circ$, (101) $40,49^\circ$ ve (101) $43,38^\circ$ pik noktalarında, HA kristalleri ise sırasıyla (211) $52,80^\circ$ piki, (119) $62,83^\circ$ piki, (0210) $70,46^\circ$ piki ve (128) $76,67^\circ$ pik noktalarında oluşmuştur.

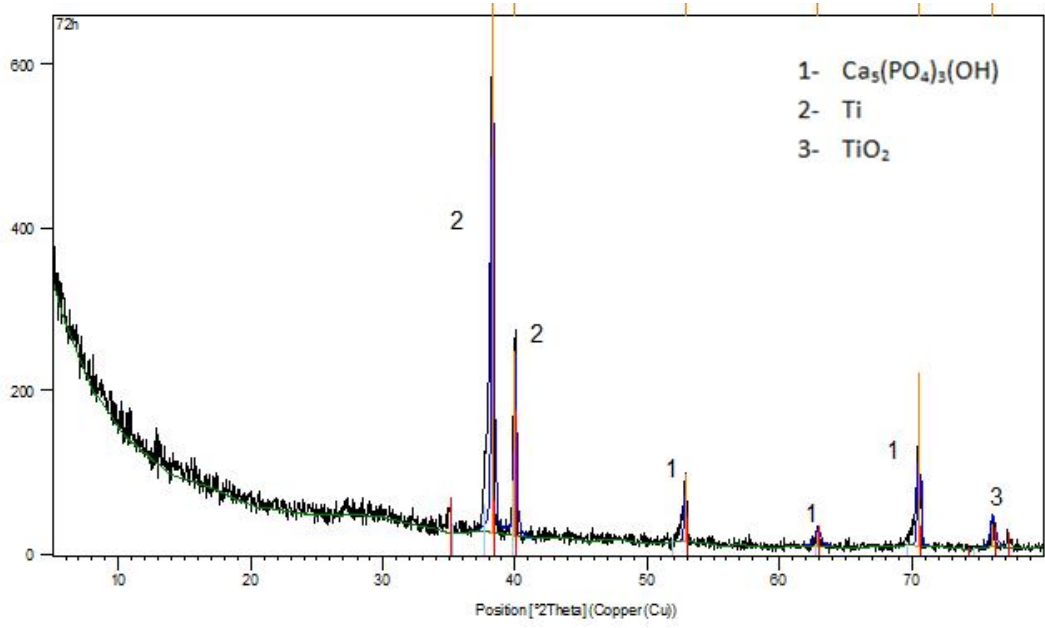
Pasinli ve arkadaşları (2010) farklı derişimlerdeki YBS çözeltisi içinde bekleterek yüzeyi HA kaplanmış Ti6Al4V alaşımlarının XRD sonuçlarında titanyum kristallerinin (011) $2\theta = 20,26^\circ$ piki, (010) $35,25^\circ$ piki, (002) $38,47^\circ$ piki ve (012) $53,20^\circ$ pik noktasında oluştuğunu; HA kristalleri ise sırasıyla (002) $25,70^\circ$, (210) $29,32^\circ$, (211) $32,14^\circ$, (310) $40,34^\circ$, ve (113) $43,30^\circ$ pik noktalarında oluştuğunu çalışmalarında rapor etmişlerdir. Takadama ve arkadaşları (2001) yapmış oldukları biyomimetik çalışma sonucunda XRD analizlerinde; Ti piklerine ilaveten sırası ile $2\theta = 23,31^\circ$ ve 48° 'deki pikleri, sodyum titanata ($\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$) ve rutile (TiO_2) kristallerine yorumlamışlardır. Kim ve arkadaşları (1996-1997) piklerin başlangıcını amorf sodyum titanat olarak, 48 saat YBS'de bekletme sonrasında oluşan yeni pikleri apatit olarak yorumlamış ve 72 saatin sonunda apatit pikinin yoğunluğunun arttığını rapor etmiştir. Barrere ve arkadaşları (2002) yüksek konsantrasyonlu (5YBS) solüsyonlarında 24 saatlik bekletmeden sonra kaplamanın $2\theta = 32,06^\circ$ 'deki pik noktasında (211), (112), (300) ve (202) HA kristallerinin oluştuğunu çalışmalarında rapor etmişlerdir.



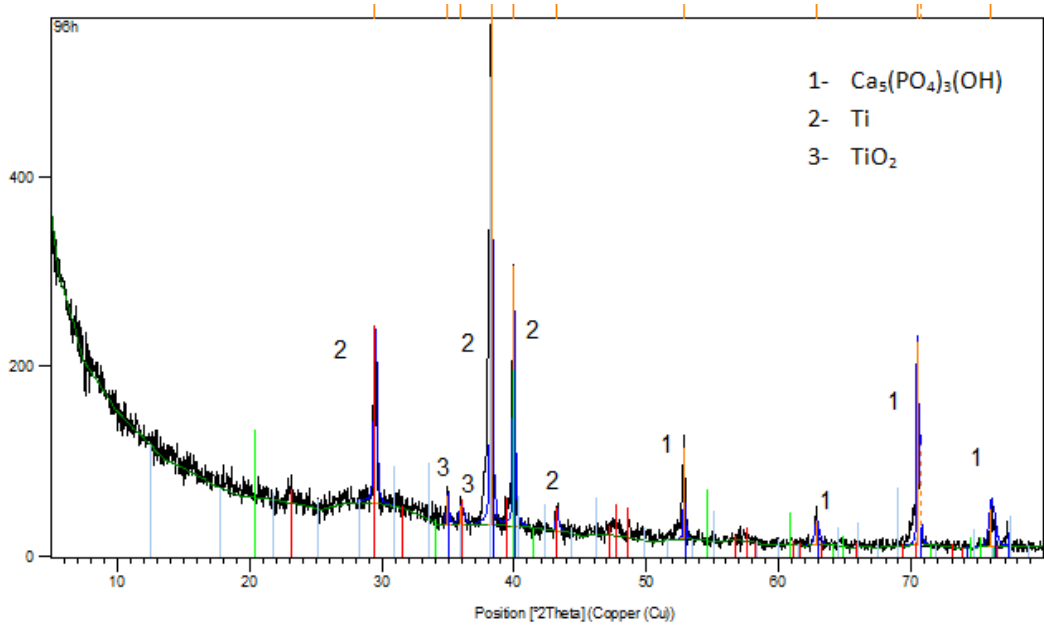
Şekil 4.32. YBS'de 24 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların XRD analiz sonuçları



Şekil 4.33. YBS'de 48 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların XRD analiz sonuçları



Şekil 4.34. YBS'de 72 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların XRD analiz sonuçları



Şekil 4.35. YBS'de 96 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların XRD analiz sonuçları

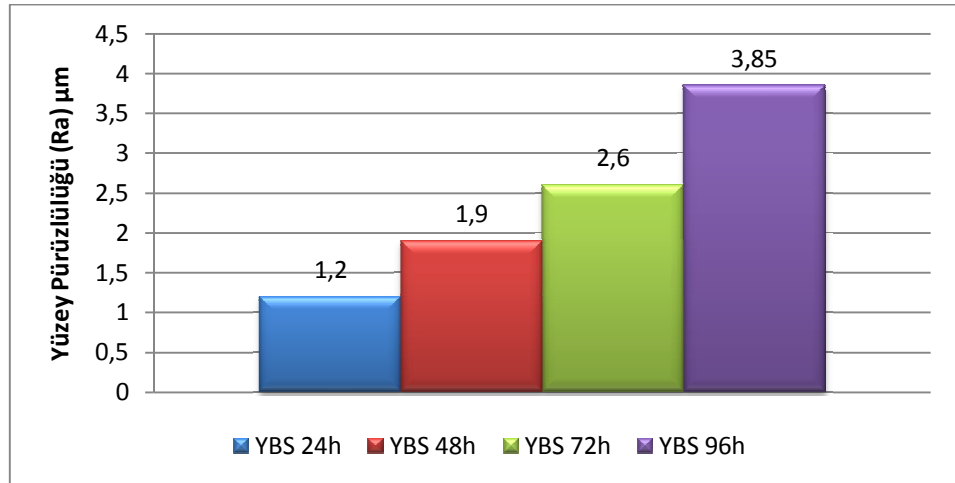
4.3. Mekanik Test Sonuçları

4.3.1. Yüzey Pürüzlülüğü Ölçüm Sonuçları

Kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri (Ra) Mitutoyo Surftest SJ-301 cihazı ile μm cinsinden ölçülmüştür. Tarama mesafesi (L) 2,5mm ve işlem süresi 10 saniyedir. Her bir kaplama yüzeyine on kez uygulama yapılmış ve bu uygulamaların ortalaması alınmış ve Tablo 4.1.'de verilmiştir. Tablo 4.1. incelendiğinde YBS'de bekletme süresine bağlı olarak kaplamaların yüzey pürüzlülüğünün arttığı Şekil 4.36.'deki grafikten açıkça görülmektedir.

Tablo 4.1. CaP kaplanmış malzemelerin kaplama yüzeylerinin kaplama süresine bağlı pürüzlülük değerleri değişimi

CaP Kaplama Süresi (YBS'de) (Saat)	Yüzey Pürüzlülüğü (Ra) (μm)
24 saat	1,20 $\pm$ 0,132
48 saat	1,90 $\pm$ 0,061
72 saat	2,60 $\pm$ 0,133
96 saat	3,85 $\pm$ 0,355



Şekil 4.36. CaP kaplanmış malzemelerin kaplama yüzeylerinin pürüzlülük değerlerinin YBS'de bekletme sürelerine bağlı olarak değişiminin grafiksel dağılımı

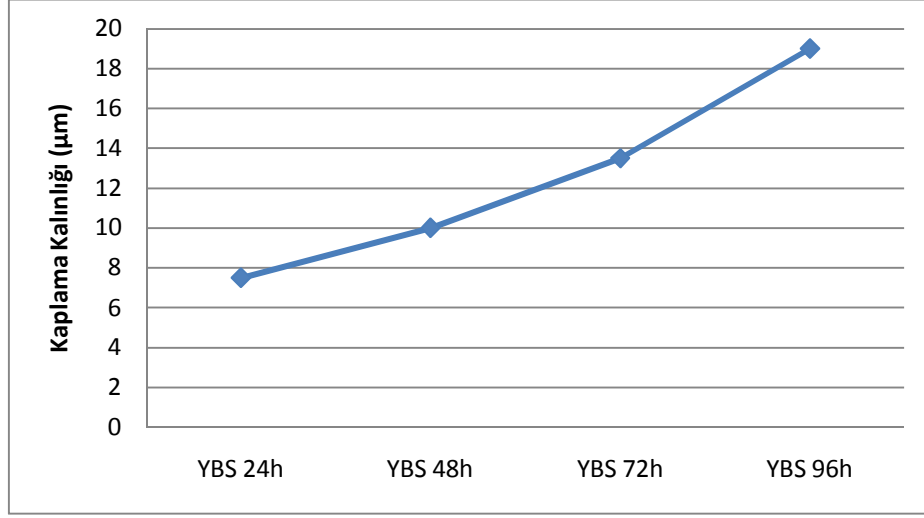
Pasinli (2004), yüzey pürüzlülük değerlerini konsantrasyona bağlı olarak, 1YBS, 1,5YBS, 3YBS için yaklaşık, 1,8-2,0 μm , 2,0-2,4 μm , ve 2,0-2,8 μm arasında ölçtüğünü çalışmasında rapor etmiştir. Hayakawa ve arkadaşları (2002) çalışmalarında titanyum malzeme yüzeyine yapmış oldukları CaP kaplamanın ortalama yüzey pürüzlülüğünü $R_a=1,3\mu\text{m}$, olarak ölçmüşlerdir. Yoshinari ve arkadaşları (2002) titanyum malzeme yüzeyine yapmış oldukları CaP kaplamanın ortalama yüzey pürüzlülüğünü $R_a=1,1\mu\text{m}$ olarak belirtmişlerdir. Citeua ve arkadaşları (2005) çalışmalarında titanyum malzeme üzerine yaptıkları CaP kaplamanın ortalama yüzey pürüzlülüğünü $R_a=1,57\mu\text{m}$ olarak bulmuşlardır. Xiaobo ve arkadaşları (2009) çalışmalarında hazırladıkları CaP kaplamaların yüzey pürüzlülük değerlerini 0,23 – 1,21 μm aralığında ölçtüklerini çalışmalarında belirtmişlerdir. Literatürde ilk defa yeni bir tampon sistemi kullanarak YBS’de 24, 48, 72 ve 96 saat bekletme sürelerinde oluşturduğumuz kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri Tablo 4.1’de verildiği gibi sırasıyla, ~1,20, ~1,90, ~2,60 ve ~3,85 μm olarak ölçülmüştür. YBS çözeltisinde bekletme süresine bağlı olarak pürüzlülük değerlerinde artış olduğu Şekil 4.36.’da gösterilmiştir.

4.3.2. Kaplama Kalınlığı Ölçüm Sonuçları

Kaplamaların kalınlığı Mitutoyo DIGI-DERM 1100 Digital Coating Gage marka cihazla her bir kaplama yüzeyine beş kez uygulama yapılmış ve bu uygulamaların ortalaması alınmıştır. Bu değerler Tablo 4.2.’de verilmiştir. Kaplama kalınlığı ölçüm sonuçlarına bakıldığında YBS’de bekleme süresine bağlı olarak kaplama kalınlıklarında artış olduğu Şekil 4.37.’de görülmektedir.

Tablo 4.2. CaP kaplamaların ortalama kaplama kalınlıkları

CaP Kaplama Süresi (YBS’de) (Saat)	Kaplama Kalınlığı (μm)
24 saat	7,5 $\pm 0,232$
48 saat	10,1 $\pm 0,326$
72 saat	13,5 $\pm 0,339$
96 saat	19,2 $\pm 0,432$



Şekil 4.37. CaP kaplamaların ortalama kaplama kalınlıklarının YBS'de bekletme süresine bağlı olarak değişimi

Şimşek ve arkadaşları (1997) çalışmalarında YBS içinde kalınlığı 10 ile 100 µm aralığında değişen hidroksiapatit tabaka oluşturdıklarını çalışmalarında rapor etmişlerdir. Li ve arkadaşları (2002) basit bir biyomimetik yöntemle NaH_2PO_4 kullanarak, yüksek kalsiyum ve fosfat iyon konsantrasyonlu çözeltiye NaHCO_3 ekleyip, çözeltiyi doymun hale getirmiş ve 24 saat sonra numune yüzeyinde yaklaşık 40 µm kalınlığında kaplama oluştuğunu ifade etmiştir. Yan ve arkadaşları (1997) biyomimetik metodu kullanarak 15 – 20 µm kalınlığında CaP kaplama elde ettiğini çalışmalarında belirtmişlerdir. Pasinli ve arkadaşları (2004) biyomimetik metod kullanarak 1YBS, 1,5YBS, ve 3YBS için yaklaşık, 6,78, 8,93 ve 19,13 µm kalınlığında HA kaplamalar elde etmişlerdir. Nagano ve arkadaşları (1996) biyomimetik yöntem ile 20 µm kalınlığında apatit tabakası oluşturdıklarını çalışmalarında rapor etmişlerdir. Literatürde ilk defa yeni bir tampon sistemi kullanarak YBS'de 24, 48, 72 ve 96 saat bekletme sürelerinde oluşturduğumuz kaplamaların kalınlıkları, Tablo 4.2.'de görüldüğü gibi, 7-8 µm, 9-11 µm, 13-14 µm ve 18-20 µm olarak ölçülmüştür. Çözeltide bekletme süresine bağlı olarak doğru orantılı bir şekilde kaplama kalınlığında artış olduğu Şekil 4.37.'de görülmektedir.

4.3.3. Aşınma Deney Sonuçları

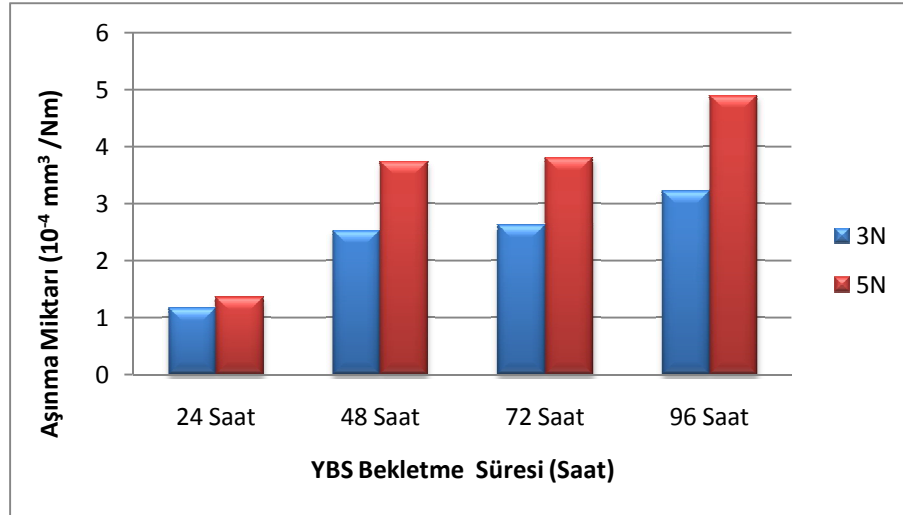
CaP kaplamalar CSM Instruments Tribometer marka aşınma cihazında, 6mm çapında 100 Cr6 karşı eleman ile çalıştığında 3N ve 5N yük altında oluşan aşınma miktarları ve sürtünme

katsayıları belirlenmiş ve sonuçlar Tablo 4.3. – Tablo 4.4.'de verilmiştir. 3N ve 5N yük altında oluşan aşınma miktarları ve sürtünme katsayılarının grafik dağılımı ise Şekil 4.38. ve Şekil 4.39.'da verilmiştir.

Tablo 4.3. ve Tablo 4.4. incelendiğinde YBS'de 24 saatlik bekleme süresinde oluşturulan kaplamaların diğerlerine göre aşınma miktarının daha az olduğu ve sürtünme katsayısının ise daha fazla olduğu görülmektedir. Aşınma miktarı ve sürtünme katsayısının YBS'de bekleme süresine bağlı olarak doğru orantılı bir şekilde değiştiği de Şekil 4.38. ve Şekil 4.39.'de net bir şekil de anlaşılmaktadır.

Tablo 4.3. YBS'de farklı bekleme sürelerinde oluşturulmuş CaP Kaplamaların 3N ve 5N yük altında 20m ilerleme sonucunda oluşan aşınma miktarları

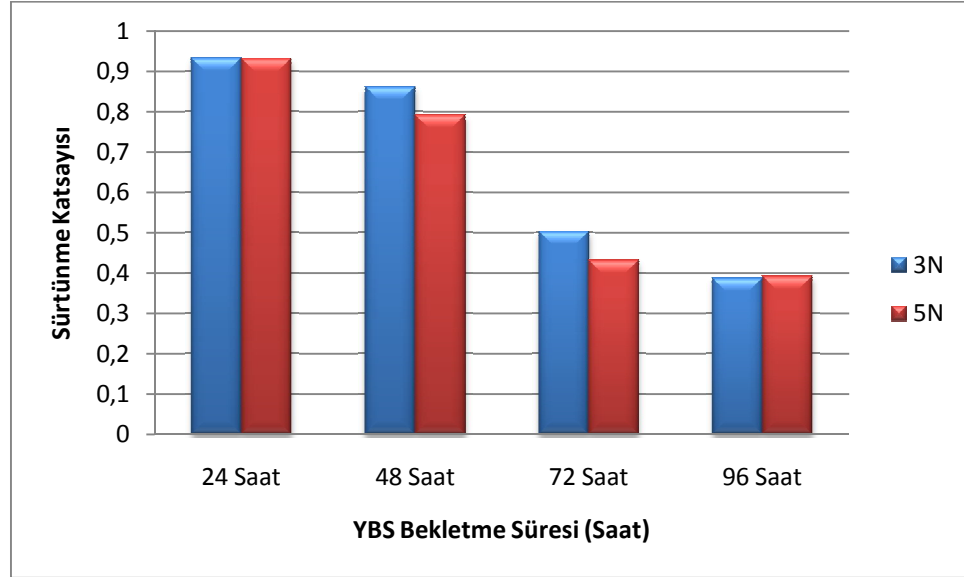
	Uygulanan Yük (N)	
	3	5
CaP Kaplama Süresi (YBS'de) (Saat)	Aşınma Miktarı ($10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$)	
24 saat	1,164	1,363
48 saat	2,528	3,739
72 saat	2,622	4,811
96 saat	3,223	4,891



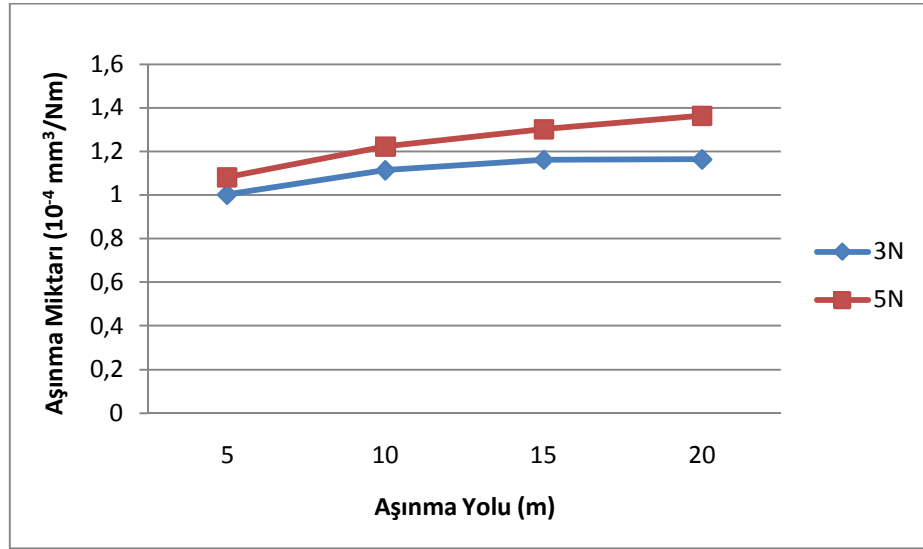
Şekil 4.38. YBS'de farklı bekleme sürelerinde oluşturulmuş CaP kaplamaların 3 ve 5N yük altında 20 m ilerleme sonucunda oluşan aşınma miktarlarının grafiksel dağılımı

Tablo 4.4. CaP kaplamalara uygulanan yük karşılığında belirlenen sürtünme katsayıları

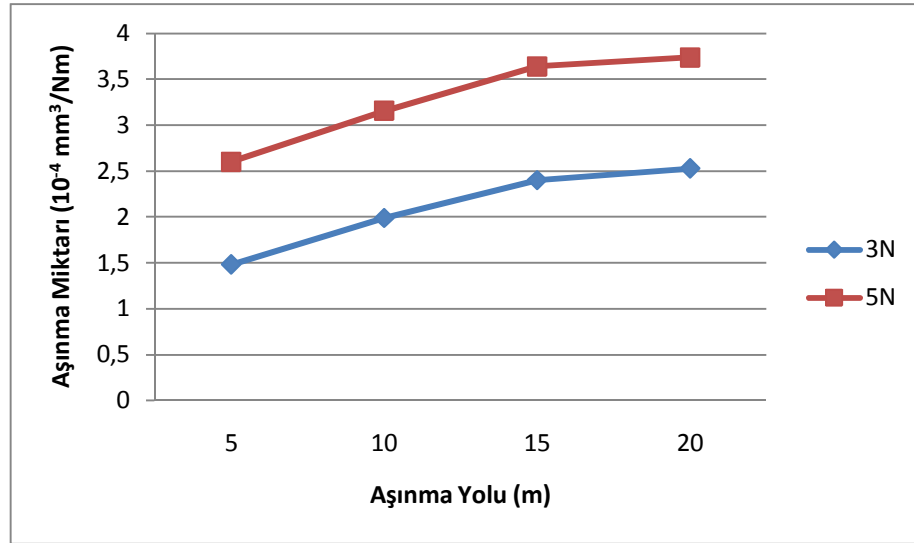
	Uygulanan Yük (N)	
	3	5
CaP Kaplama Süresi (YBS'de) (Saat)	Sürtünme Katsayısı	
24 saat	0,933	0,932
48 saat	0,861	0,792
72 saat	0,503	0,432
96 saat	0,387	0,391

**Şekil 4.39.** YBS'de farklı bekletme sürelerinde oluşturulmuş CaP kaplamaların 3N ve 5N yük altında 20 m ilerleme sonucunda oluşan sürtünme katsayılarının grafiksel dağılımı

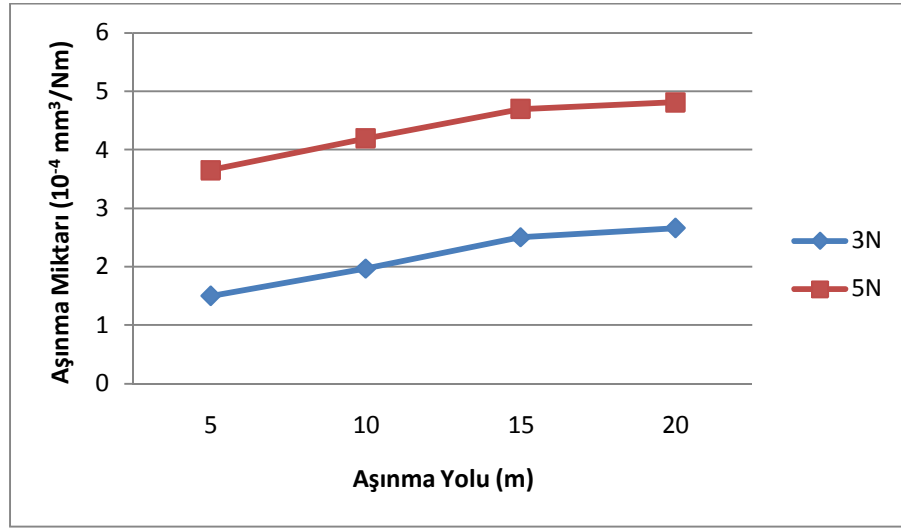
Kaplamaların 5m, 10m, 15m ve 20m mesafede oluşan aşınma miktarlarına bağlı değişimleri Şekil 4.40. ve 4.43.' de verilmiştir. Uygulanan yüke bağlı olarak aşınma miktarında artış olduğu yapılan test sonuçlarında görülmektedir. Çetinel ve arkadaşları (2006), Uyulgan ve arkadaşları (2004), Kusoglu ve arkadaşları (2005), Ak ve arkadaşları (2004), kaplama yüzeylerinde yapmış oldukları aşınma deney sonuçlarında, yüke bağlı olarak aşınma miktarlarında artış olduğunu çalışmalarında rapor etmişlerdir.



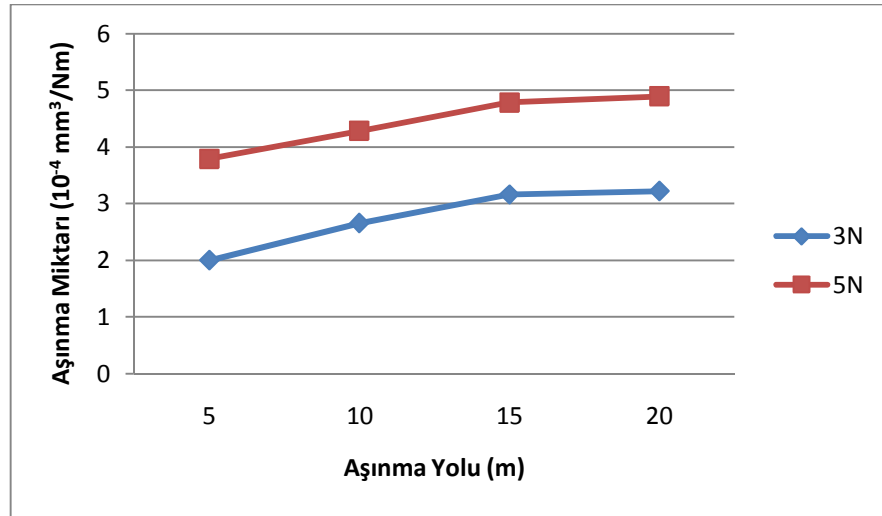
Şekil 4.40. YBS'de 24 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların 3N ve 5N yük altında yola bağlı aşınma miktarlarındaki değişimleri



Şekil 4.41. YBS'de 48 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların 3N ve 5N yük altında yola bağlı aşınma miktarlarındaki değişimleri



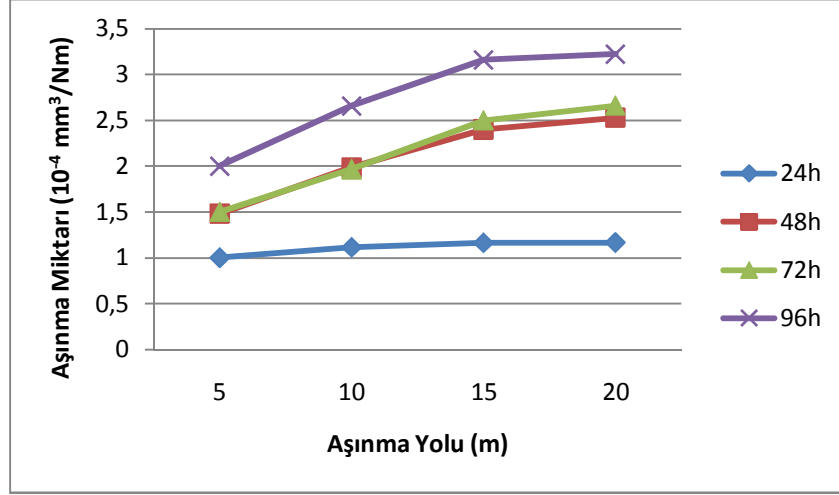
Şekil 4.42. YBS'de 72 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların 3N ve 5N yük altında yola bağlı aşınma miktarlarındaki değişimleri



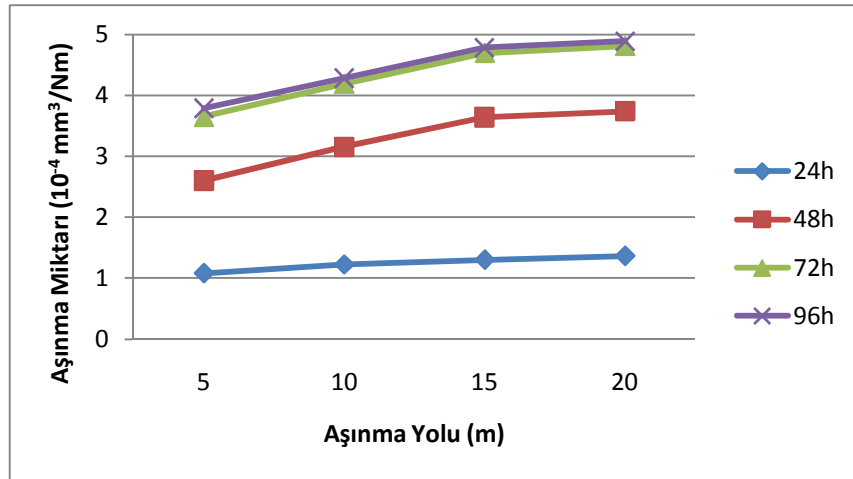
Şekil 4.43. YBS'de 96 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların 3N ve 5N yük altında yola bağlı aşınma miktarlarındaki değişimleri

YBS'de farklı bekletme sürelerinde oluşturulan kaplamaların, 3N ve 5N yük altında, 20m aşınma yolu boyunca, aşınma miktarlarının değişimlerinin grafiksel dağılımları Şekil 4.44. ve 4.45.' de verilmiştir. Yola ve uygulanan kuvvete bağlı olarak aşınma miktarlarında artış olduğu şekillerden açıkça görülmektedir. Aşınma miktarları kaplama esnasında çözelti

içerisinde bekletme süresine bağlı olarak artmaktadır. 3N yük altında 48 saat ve 72 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamalar birbirine benzer sonuç vermekte fakat 5N yük altında da çözeltide 72 saat ve 96 saat bekletilerek oluşturulan kaplamalar birbirlerine benzer sonuç vermektedir. Aşınma miktarındaki artışın hızının 15 m ilerlemeden sonra 5 m ve 10 m mesafeye göre azaldığı Şekil 4.44.-4.45.'de görülmektedir.



Şekil 4.44 YBS'de farklı bekletme sürelerinde oluşturulan kaplamaların, 3N yük altında, 20m aşınma yolu boyunca, aşınma miktarlarının değişimlerinin grafiksel dağılımları

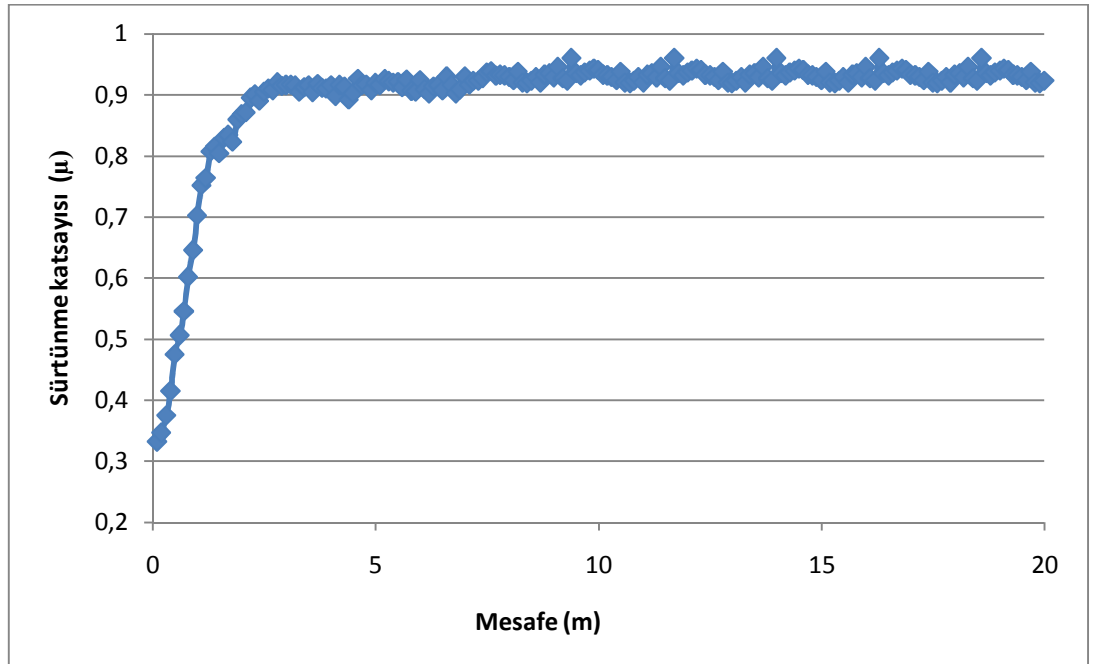


Şekil 4.45. YBS'de farklı bekletme sürelerinde oluşturulan kaplamaların, 5N yük altında, 20m aşınma yolu boyunca, aşınma miktarlarının değişimlerinin grafiksel dağılımları

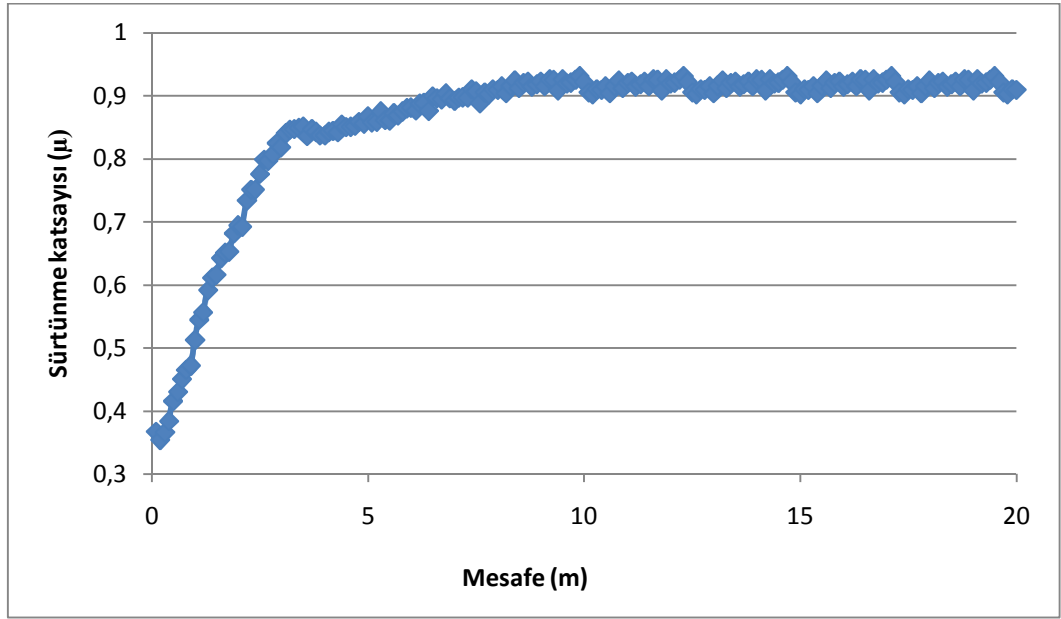
Kaplamaların aşınma deney esnasında 5 m, 10 m, 15 m ve 20 m mesafelerde sürtünme katsayılarının değişimi şekil 4.46. - 4.53.'de verilmiştir.

YBS çözeltisinde bekletme süresi artınca CaP yapının kohezif yapışması azalmakta olduğu aşınma ve scratch deney sonuçlarından anlaşılmaktadır (Şekil 4.84.). Bu yüzden YBS çözeltisinde 24 saat bekletilerek oluşturulan CaP kaplamanın aşınma miktarı diğerlerinden daha düşüktür. Aşınmaya maruz yerlerde kullanılacak CaP kaplamalarda YBS çözeltisinde 24 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların tercih edilmesinin avantaj sağlayacağı düşünülmektedir.

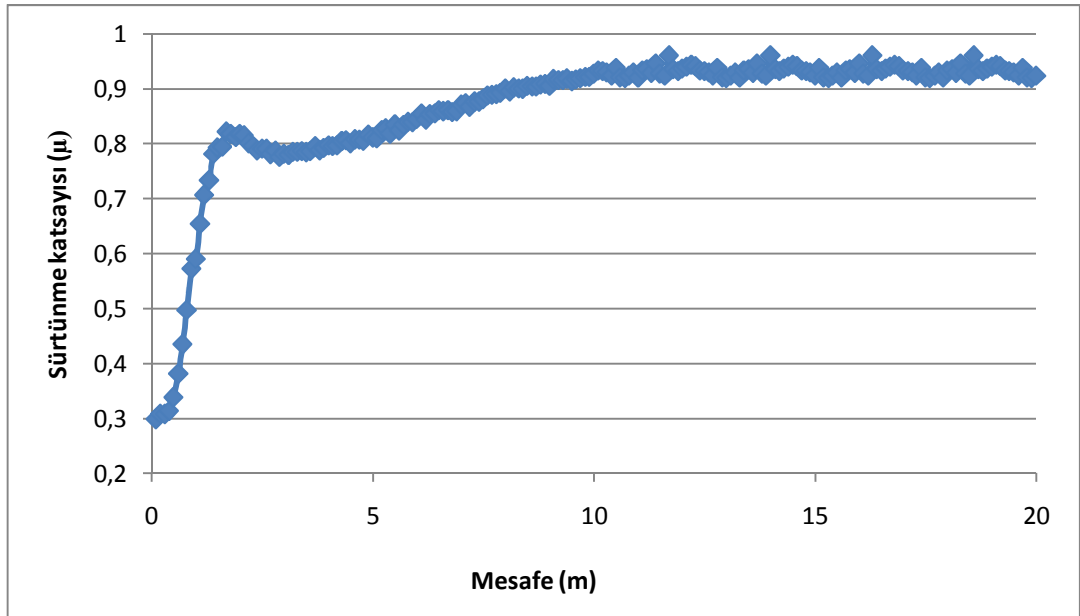
YBS çözeltisinde 24 saat bekletilerek oluşturulan kaplamanın sürtünme katsayısının yüksek çıkması, yüzeydeki CaP'li yapının molekülleri arasındaki kohesif bağların daha güçlü olduğu ve Ti6Al4V alaşımlı altlık olarak kullanılan malzemeye daha kuvvetli olarak bağlandığını göstermektedir. Bu yapı kaymaya, hareket etmeye karşı mukavemet gösterdiğinden dolayı yüzeyden kazınarak aşınmıştır (Şekil 4.54.-4.57.).



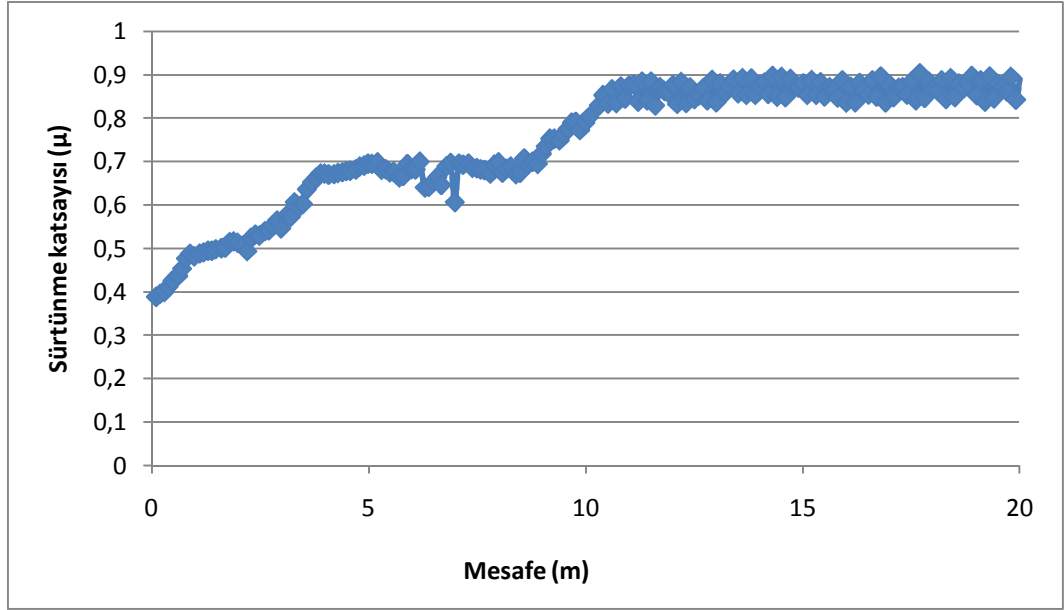
Şekil 4.46. YBS'de 24 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların 3N yük altında yola bağlı sürtünme katsayılarındaki değişimleri



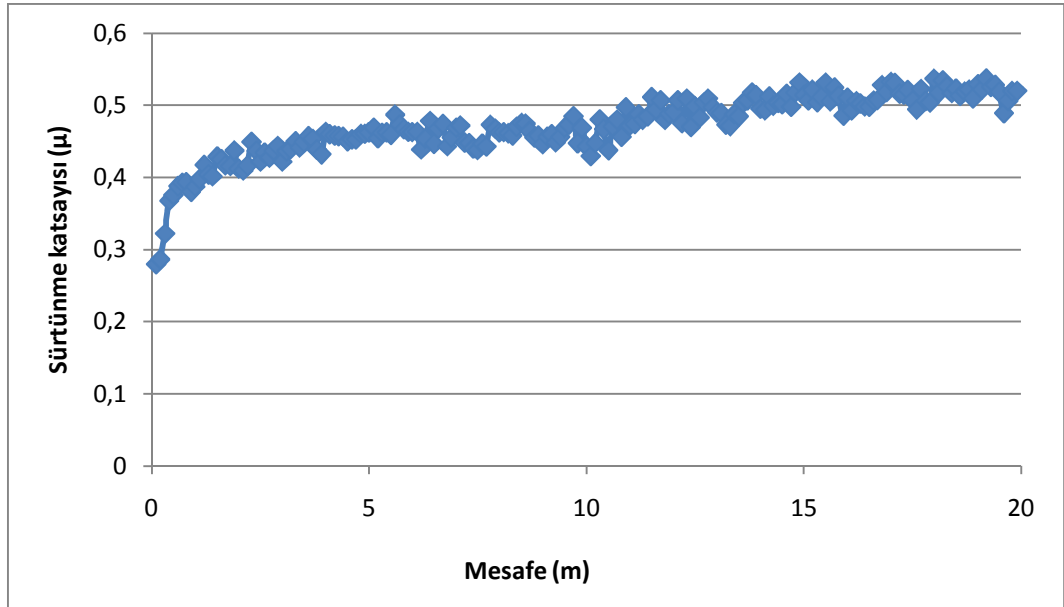
Şekil 4.47. YBS'de 24 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların 5N yük altında yola bağlı sürtünme katsayılarındaki değişimleri



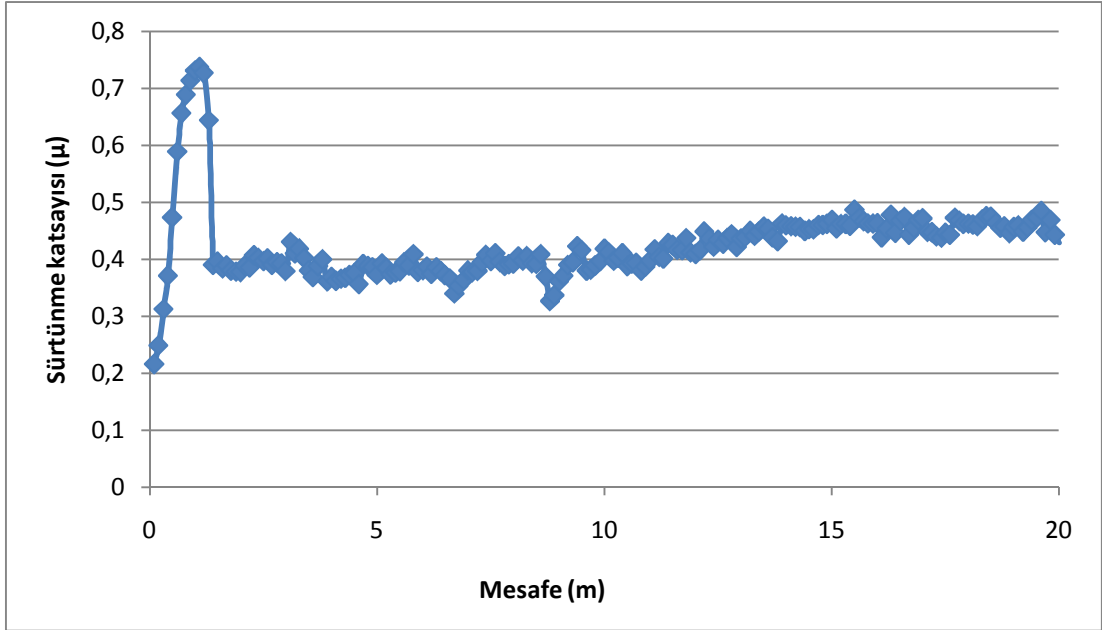
Şekil 4.48. YBS'de 48 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların 3N yük altında yola bağlı sürtünme katsayılarındaki değişimleri



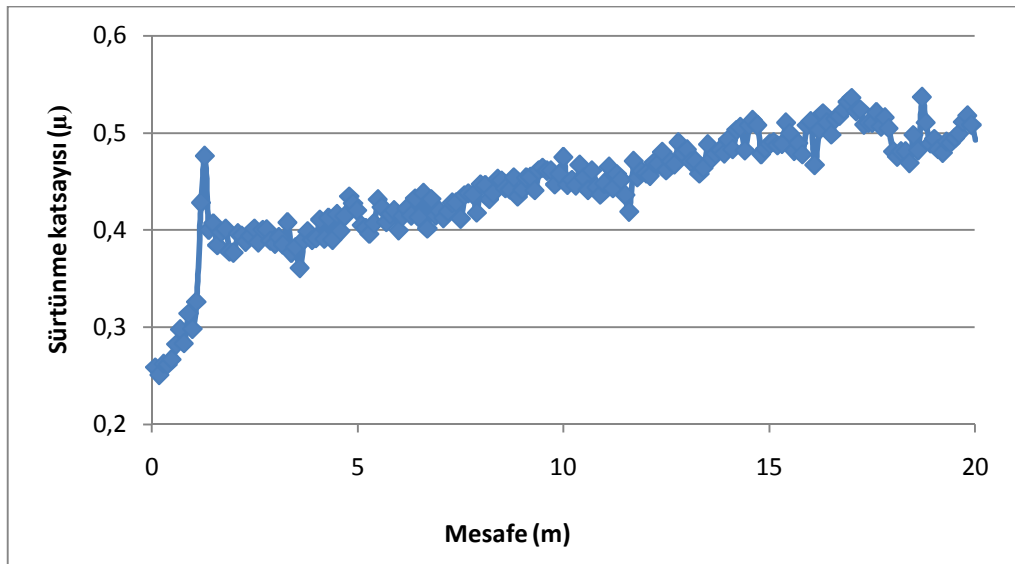
Şekil 4.49. YBS'de 48 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların 5N yük altında yola bağlı sürtünme katsayılarındaki değişimleri



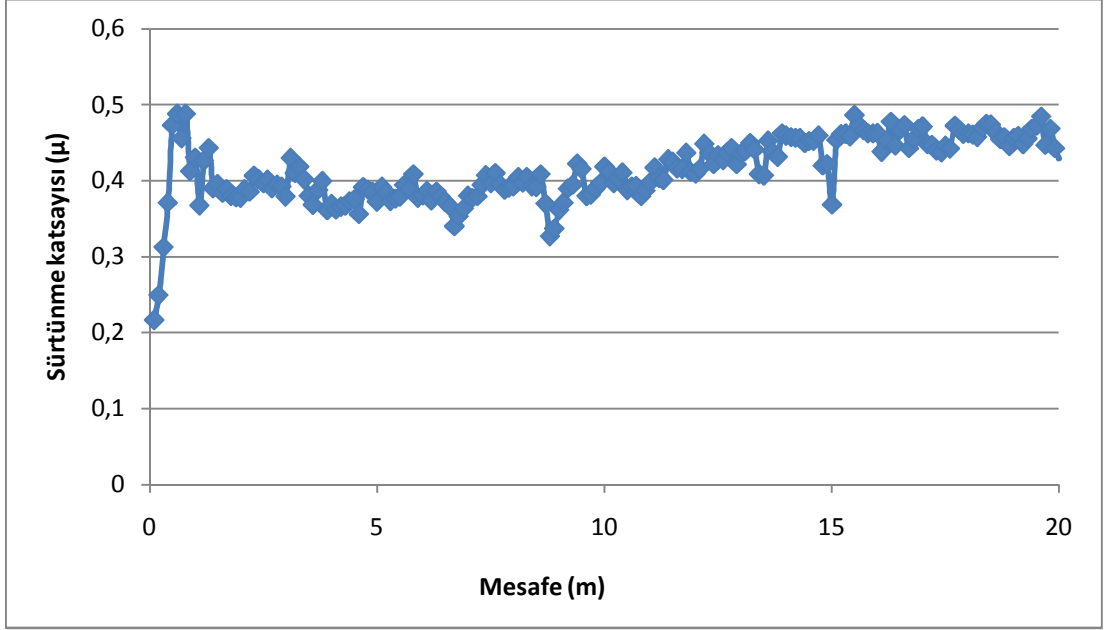
Şekil 4.50. YBS'de 72 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların 3N yük altında yola bağlı sürtünme katsayılarındaki değişimleri



Şekil 4.51. YBS'de 72 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların 5N yük altında yola bağlı sürtünme katsayılarındaki değişimleri



Şekil 4.52. YBS'de 96 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların 3N yük altında yola bağlı sürtünme katsayılarındaki değişimleri



Şekil 4.53. YBS'de 96 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların 5N yük altında yola bağlı sürtünme katsayılarındaki değişimleri

4.3.3.1. Aşınma Deneyi Sonrası Mikroskobik İnceleme Sonuçları

Kaplanmış numunelerin aşınma deney sonrası mikroyapılarının incelenmesi QUANTA 250 FEG model Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak gerçekleştirilmiş ve yine bu cihazda aşınma öncesi ve sonrası kaplamalarda oluşan yapının elementel içeriği (EDS) belirlenmiş ve sonuçlar Şekil 4.54. – 4.61. 'de verilmiştir.

Aşınma deneylerinde uygulanan yük neticesinde kaplama yüzeylerinde yüke bağlı olarak, plastik deformasyon, çukur, çatlak, çizik ve aşınma izleri oluşmaktadır (Çetinel et al, 2004-2006), (Uyulgan et al, 2003), (Kusoglu et al, 2005). Ayrıca yapılan bu araştırmalarda; uygulanan yükün artmasıyla birlikte çatlak ve çukurların da arttığı, kaplamanın kırılmasından dolayı çukurların gerçekleştiği rapor edilmiştir.

Aşınma deney öncesi ve sonrası mikroyapılar incelendiğinde YBS'de 24 ve 48 saatlik bekleme sürelerinde oluşan kaplamaların yüzeyden kazındığını fakat YBS'de 72 ve 96 saatlik bekleme sonucu oluşturulan kaplamaların pimin sürtünmesi esnasında yüzeye ezilerek yapıştığı yani yüzeyden kazınıp atılmadığı Şekil 4.54. – 4.61.' de görülmektedir. Yapıda aynı zamanda aşınma yüzeyinde çatlaklar yük miktarına bağlı olarak oluşmuştur (Şekil 4.62. - 4.69.).

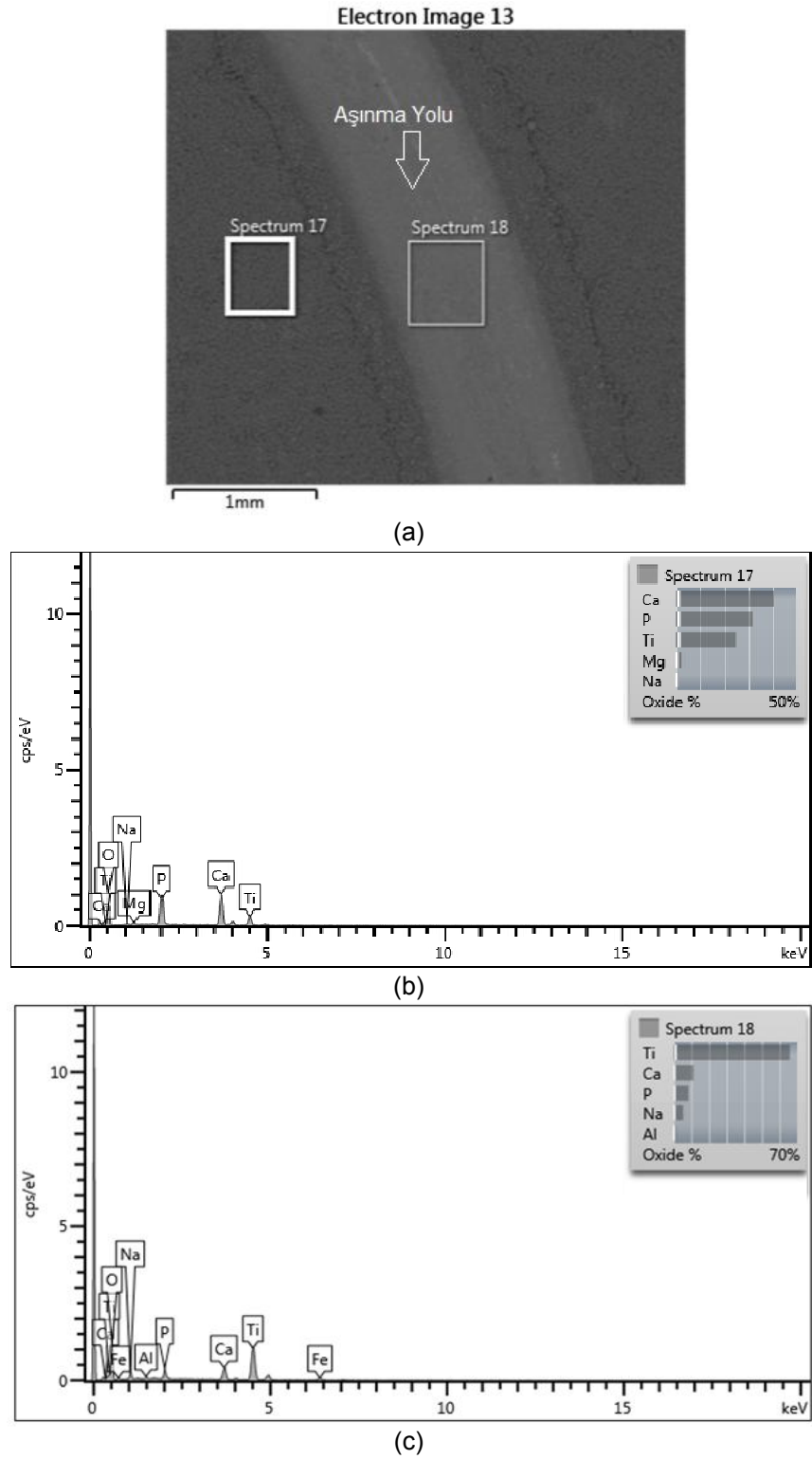
CaP yapısı gevrek olduğu için çekme gerilmesine karşı dayanımı düşüktür. Kaplama kalınlığı artınca CaP yapının Ti6Al4V malzeme yüzeyine yapışma dayanımı scratch test sonuçlarındanda anlaşıldığı gibi zayıflamaktadır. Aynı zamanda kohezif dayanımda olduğu için aşınmada kuvvet artınca kaplama kalınlığına bağlı olarak çatlaklarda ve çatlak boylarında artış olduğu SEM görüntülerinden açıkça görülmektedir (Şekil 4.62.-4.69.). Bu sebeple, aşınmaya maruz yerlerde kullanılacak CaP kaplamaların kaplama kalınlığının daha ince olması avantajlı olacağı düşünülmekte, kaplama kalınlığının artması dezavantaj olarak görülmektedir.

YBS çözeltisinde 24 saat bekletilerek oluşturulan kaplamanın sürtünme katsayısının yüksek çıkması, yüzeydeki CaP'li yapının molekülleri arasındaki kohesif bağların daha güçlü olduğu ve Ti6Al4V alaşımlı altlık olarak kullanılan malzemeye daha kuvvetli olarak bağlandığını göstermektedir. Bu yapı kaymaya, hareket etmeye karşı mukavemet gösterdiğinden dolayı yüzeyden kazınarak aşınmıştır (Şekil 4.54.-4.57.). YBS çözeltisinde bekletme süresi arttıkça yapının porozitesi artış göstermekte ve mukavemetini kaybeden CaP parçacıkları ezilerek yüzeye yapıştığı Şekil 4.58.-4.61.'de açıkça görülmektedir. Aşınma yolunun farklı büyütmelemlerle alınan görüntüleri Şekil 4.62.-4.69.' da verilmiştir. Şekillerde (b), (a)'nın büyütülmüş görüntüsü, (c)'de (b)'nin büyütülmüş görüntüsünü göstermektedir. Şekiller incelendiğinde; YBS çözeltisinde 24 saat bekletilerek oluşturulan kaplama yüzeyinde 3 N yük altında çatlaklar, 5 N yük altında ise daha küçük ve yoğun çatlaklarla beraber çukurların olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.62.-63.).

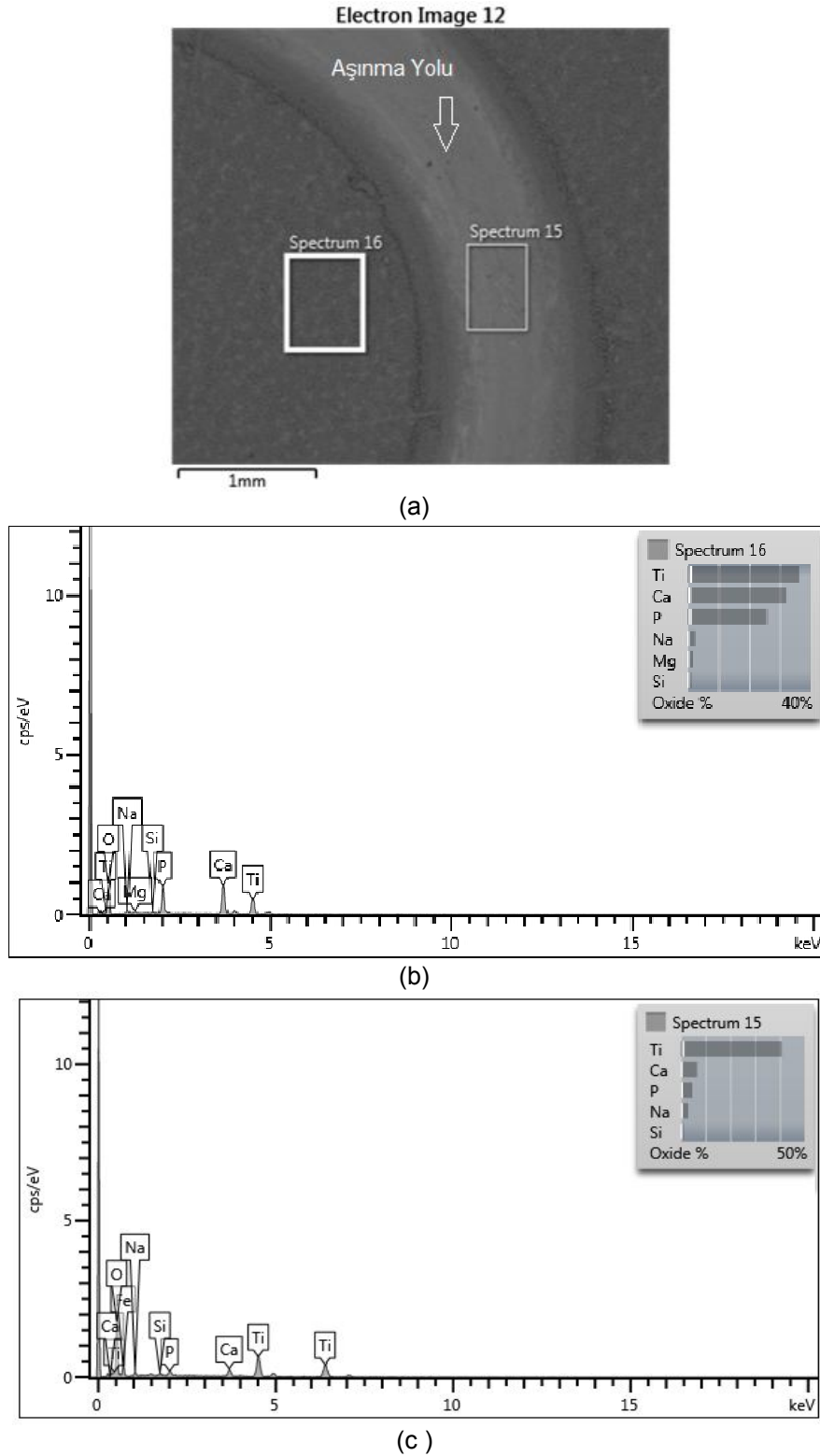
YBS çözeltisinde 48 saat bekletilerek oluşturulan kaplama yüzeyinde 3 N yük altında çatlak, çizik ve çukurlar, 5 N yük altında ise daha küçük ve yoğun çatlaklar gözlemlenmiştir (Şekil 4.64.-65.).

YBS çözeltisinde 72 saat bekletilerek oluşturulan kaplama yüzeyinde 3 N yük altında büyük boyutlu çatlaklar ve çatlaklar arası yarıklar, 5 N yük altında ise daha küçük ve yoğun çatlakların olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.66.-67.).

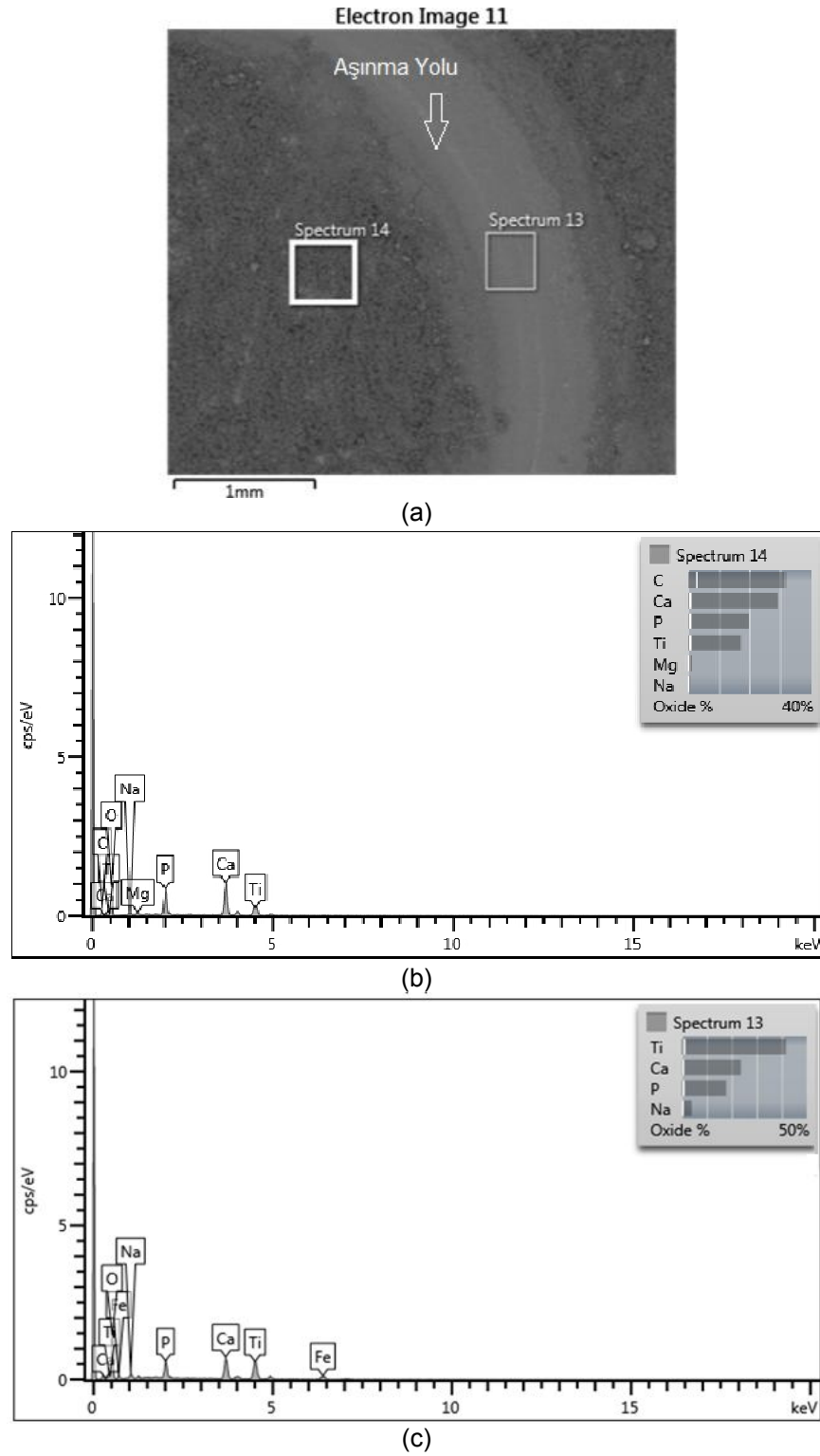
YBS çözeltisinde 96 saat bekletilerek oluşturulan kaplama yüzeyinde 3 N yük altında büyük çatlaklar ve yüzeye yapışan parçacıklar, 5 N yük altında ise daha küçük ve yoğun çatlakların olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.68.-69.). Genel olarak bakıldığında uygulanan yükün artış miktarına bağlı olarak çatlak boyutunun küçülüp, yoğunluğunun arttığı ve 24 saat bekletilerek oluşturulan kaplama yüzeyinde kırılmanın artması sonucu çukurlar olduğu gözlemlenmiştir. Plastik deformasyon sonucu oluşan çatlaklar aşınma doğrultusunda oluşmaktadır. Aşınmamış yüzeydeki poroziteler daha fazla olduğu için kopan patiküllerin porozitenin içine girdiği gözlemlenmektedir. Aşınma sonrası kaplama yüzeylerinin EDS analizleri incelendiğinde; YBS de farklı bekletme sürelerinde oluşturulmuş tüm kaplamalarda CaP' li yapının bulunduğu Şekil 4.54.-4.61.'de görülmektedir



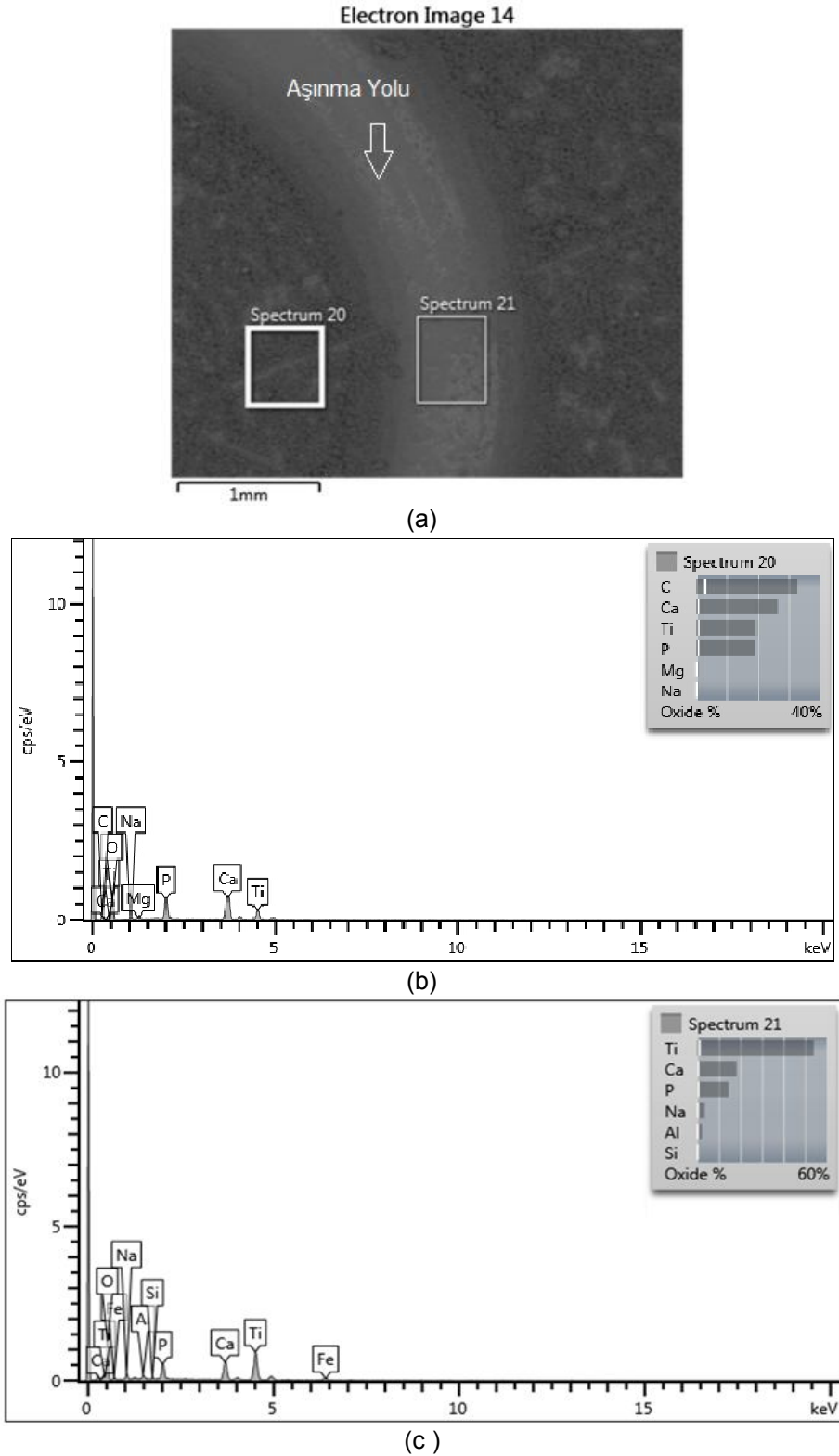
Şekil 4.54. YBS'de 24 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların 3N yük altında aşınma deney sonrası SEM görüntüleri ve EDS analiz sonuçları a)SEM görüntüsü b)Aşınmamış yüzey EDS analiz c) Aşınmış yüzey EDS analiz sonuçları



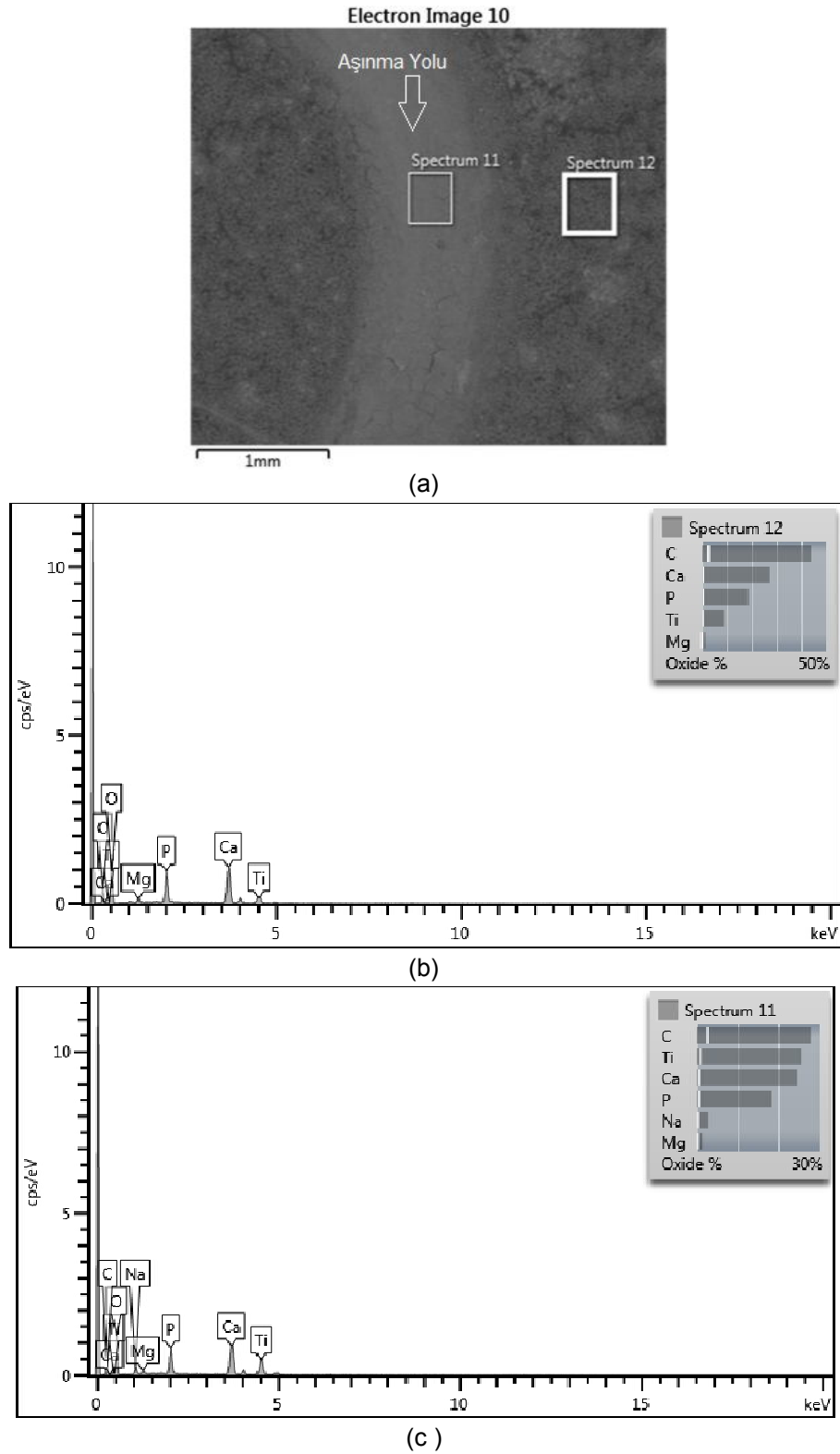
Şekil 4.55. YBS'de 24 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların 5N yük altında aşınma deney sonrası SEM görüntüleri ve EDS analiz sonuçları a)SEM görüntüsü b)Aşınmamış yüzey EDS analiz c) Aşınmış yüzey EDS analiz sonuçları



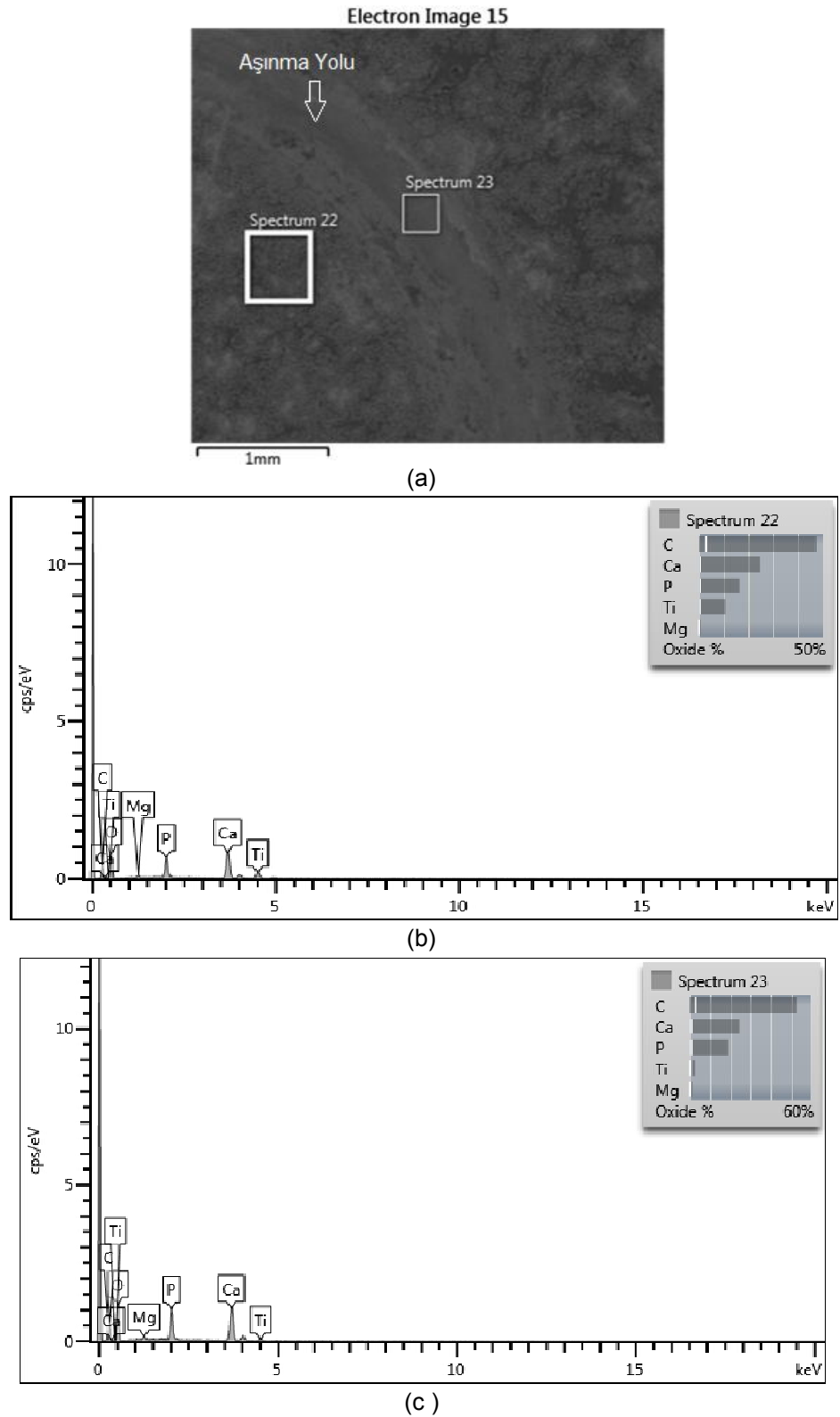
Şekil 4.56. YBS'de 48 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların 3N yük altında aşınma deney sonrası SEM görüntüleri ve EDS analiz sonuçları a) SEM görüntüsü b) Aşınmamış yüzey EDS analiz c) Aşınmış yüzey EDS analiz sonuçları



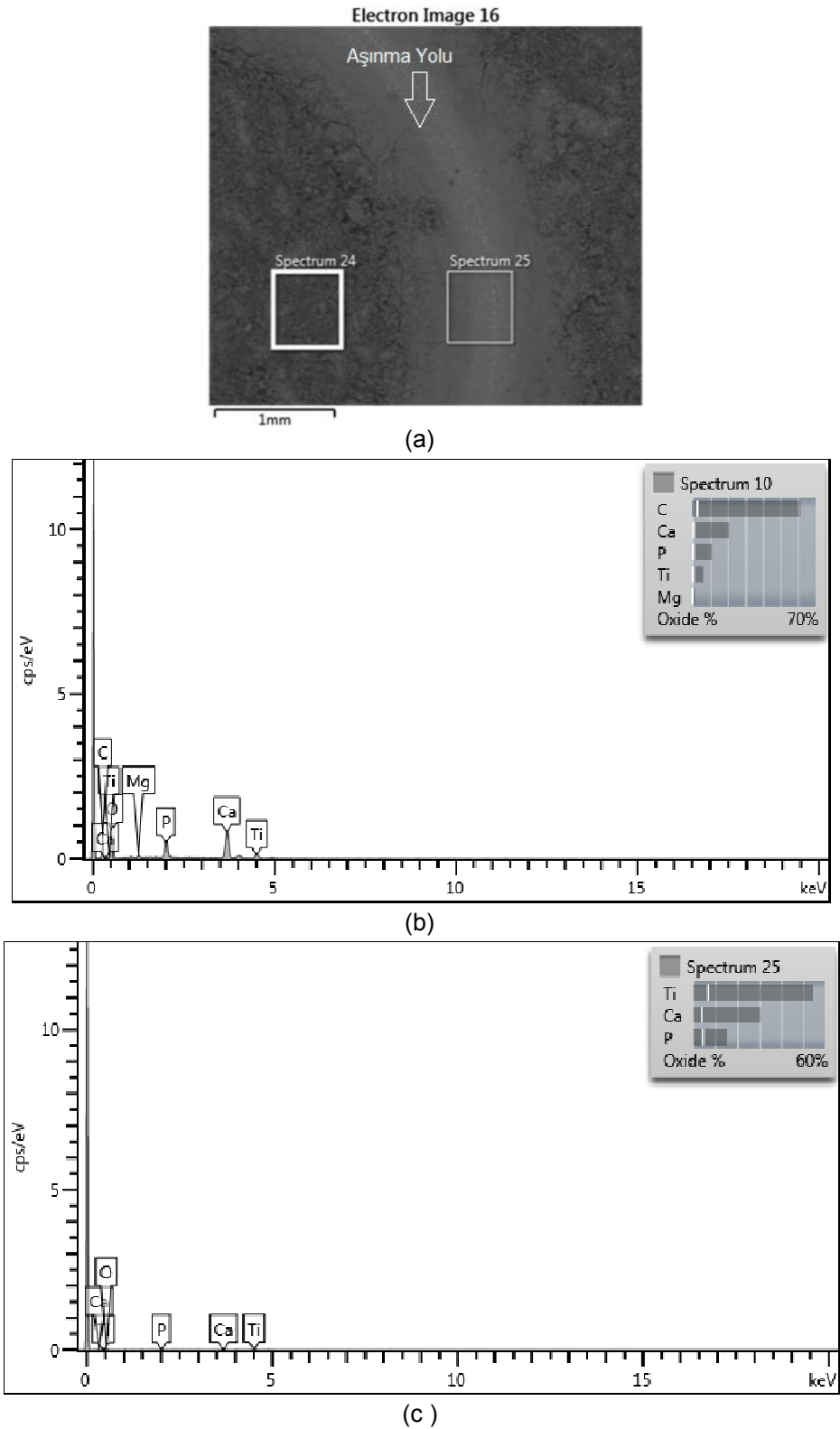
Şekil 4.57. YBS'de 48 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların 5N yük altında aşınma deney sonrası SEM görüntüleri ve EDS analiz sonuçları a)SEM görüntüsü b)Aşınmamış yüzey EDS analiz c) Aşınmış yüzey EDS analiz sonuçları



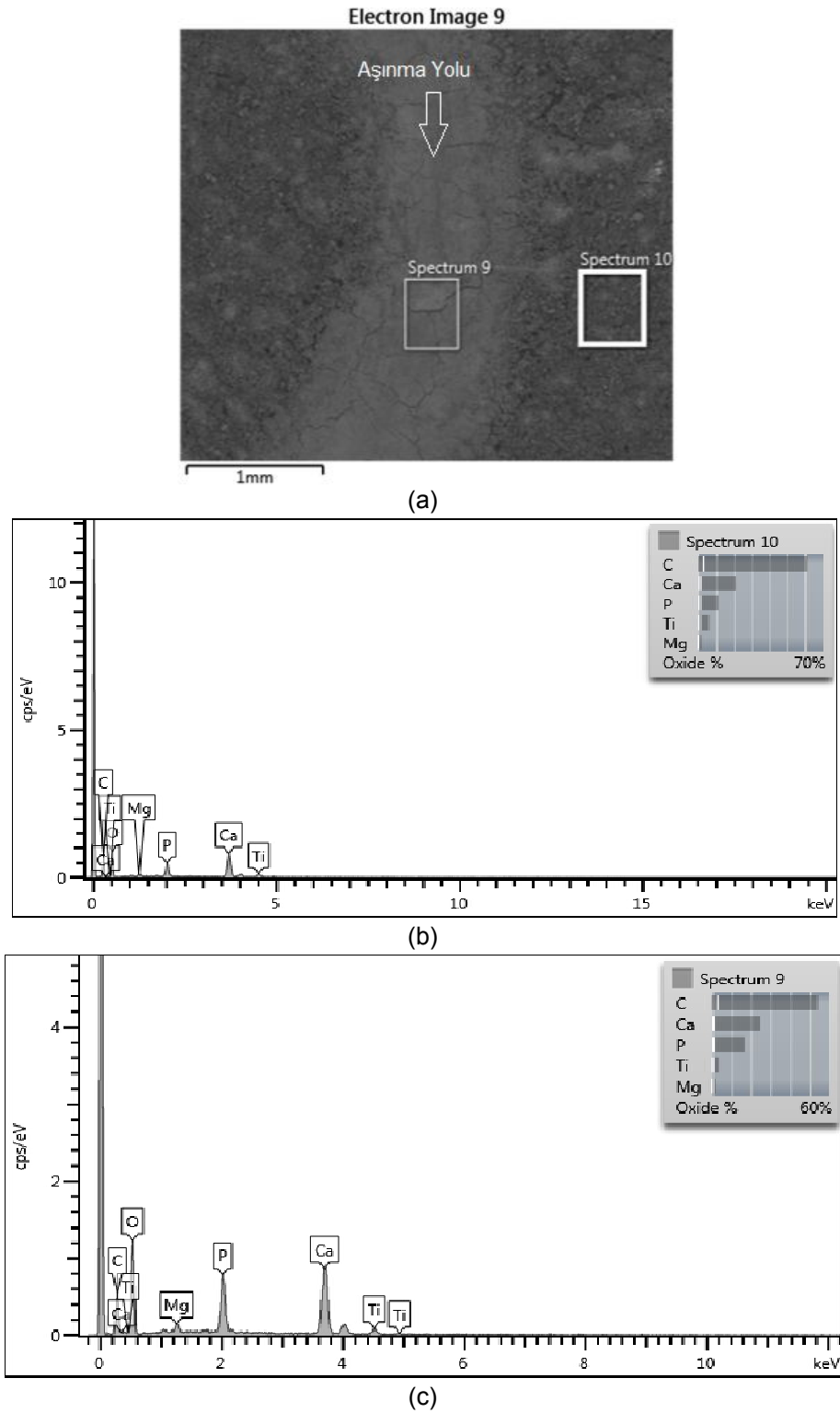
Şekil 4.58. YBS’de 72 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların 3N yük altında aşınma deney sonrası SEM görüntüleri ve EDS analiz sonuçları a)SEM görüntüsü b)Aşınmamış yüzey EDS analiz c) Aşınmış yüzey EDS analiz sonuçları



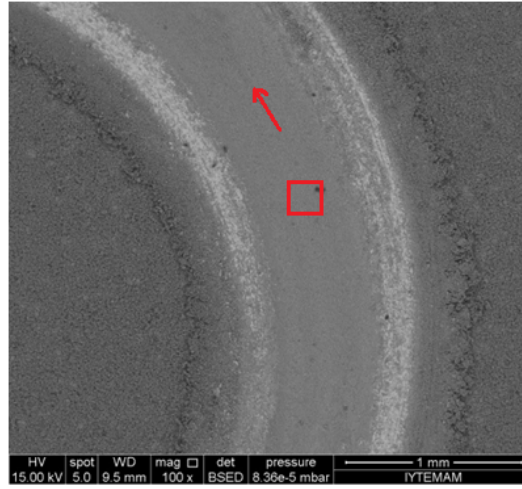
Şekil 4.59. YBS’de 72 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların 5N yük altında aşınma deney sonrası SEM görüntüleri ve EDS analiz sonuçları a)SEM görüntüsü b)Aşınmamış yüzey EDS analiz c) Aşınmış yüzey EDS analiz sonuçları



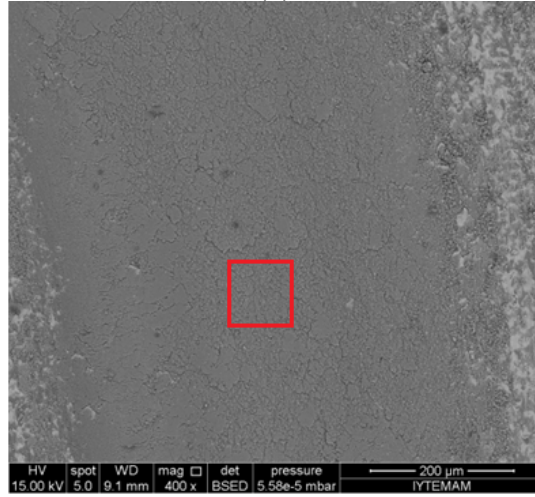
Şekil 4.60. YBS'de 96 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların 3N yük altında aşınma deney sonrası SEM görüntüleri ve EDS analiz sonuçları a)SEM görüntüsü b)Aşınmamış yüzey EDS analiz c) Aşınmış yüzey EDS analiz sonuçları



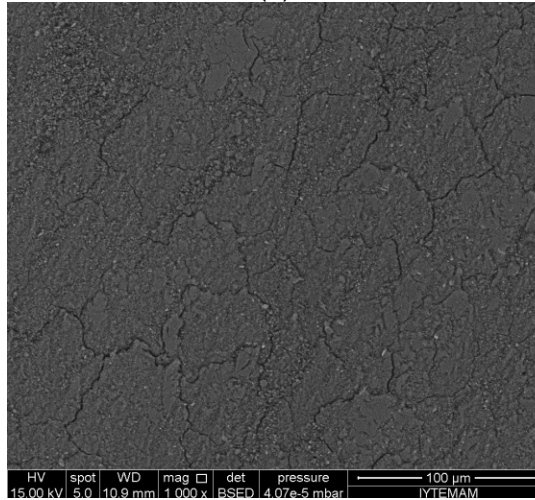
Şekil 4.61. YBS'de 96 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların 5N yük altında aşınma deney sonrası SEM görüntüleri ve EDS analiz sonuçları a)SEM görüntüsü b)Aşınmamış yüzey EDS analiz c) Aşınmış yüzey EDS analiz sonuçları



(a)



(b)



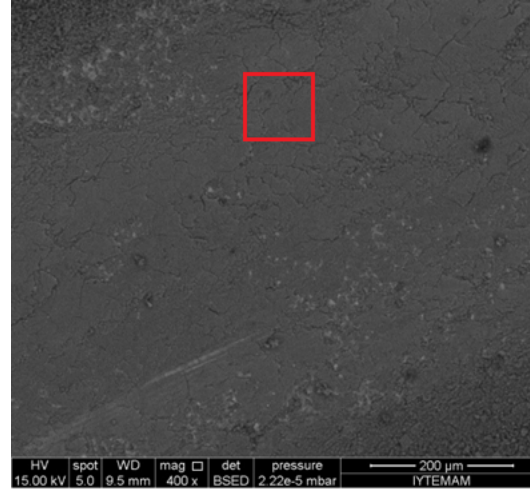
(c)

Şekil 4.62. YBS'de 24 saat bekletme süresinde oluşturulmuş kaplamaların 3N yük altında uygulanan aşınma deney sonrası aşınma yüzeylerinin SEM görüntüleri

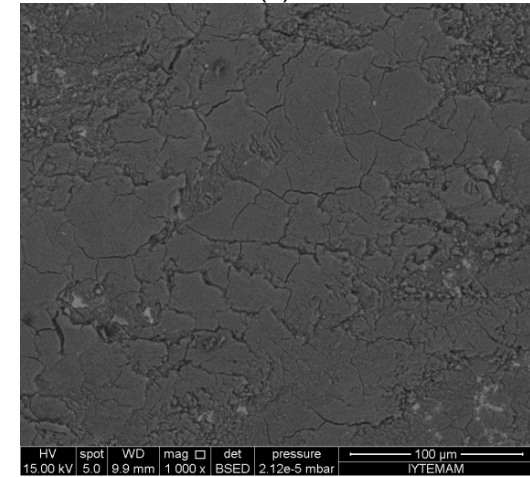
a)100X b)400X c)1000X



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.63. YBS'de 24 saat bekleme süresinde oluşturulmuş kaplamaların 5N yük altında uygulanan aşınma deney sonrası aşınma yüzeylerinin SEM görüntüleri

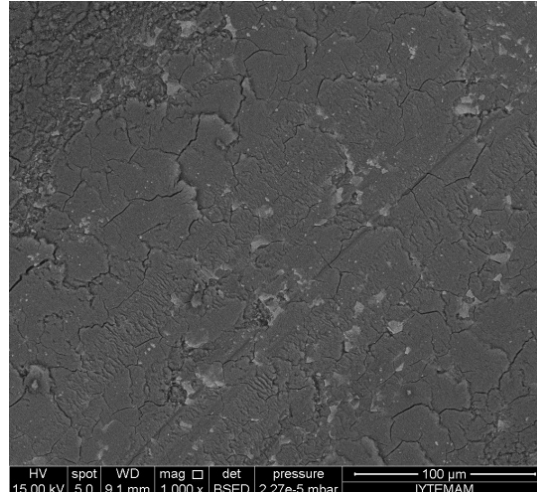
a)100X b)400X c)1000X



(a)



(b)



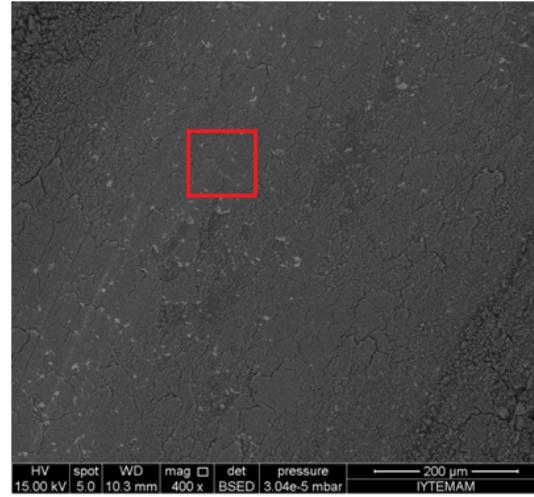
(c)

Şekil 4.64. YBS'de 48 saat bekletme süresinde oluşturulmuş kaplamaların 3N yük altında uygulanan aşınma deney sonrası aşınma yüzeylerinin SEM görüntüleri

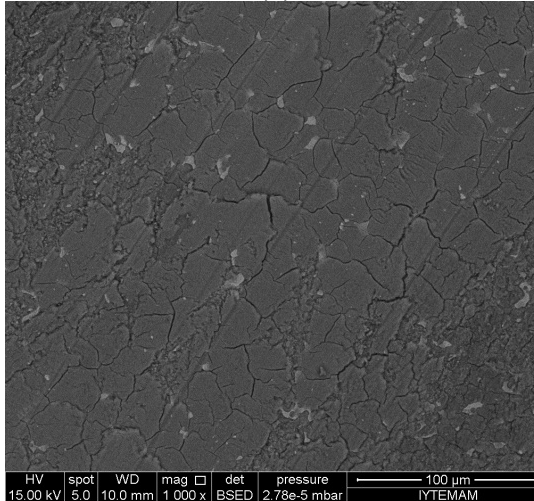
a)100X b)400X c)1000X



(a)



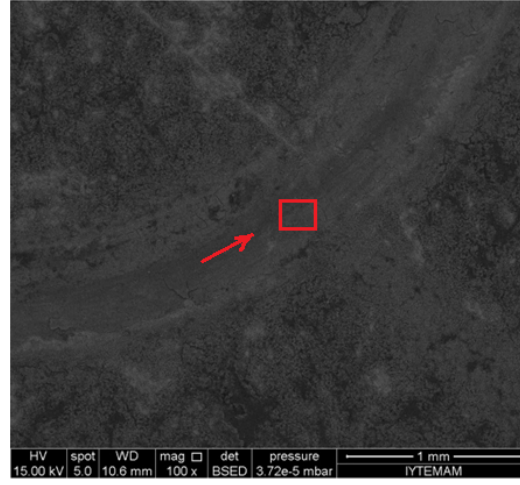
(b)



(c)

Şekil 4.65. YBS'de 48 saat bekleme süresinde oluşturulmuş kaplamaların 5N yük altında uygulanan aşınma deney sonrası aşınma yüzeylerinin SEM görüntüleri

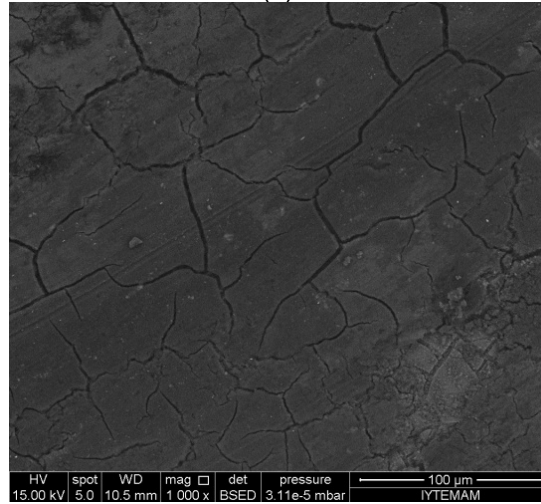
a)100X b)400X c)1000X



(a)



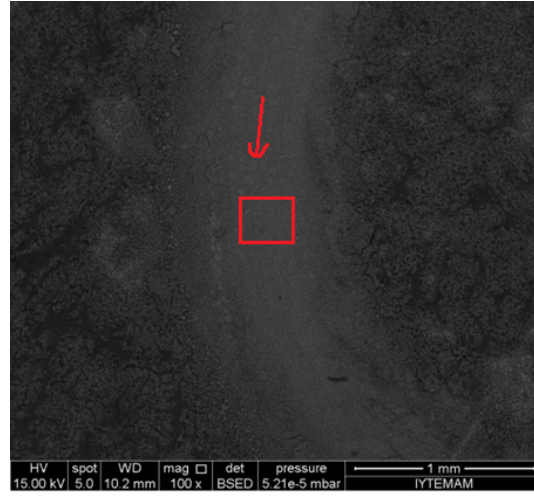
(b)



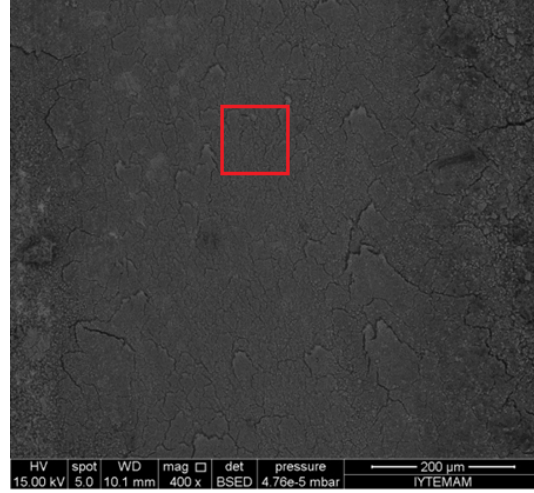
(c)

Şekil 4.66. YBS'de 72 saat bekleme süresinde oluşturulmuş kaplamaların 3N yük altında uygulanan aşınma deney sonrası aşınma yüzeylerinin SEM görüntüleri

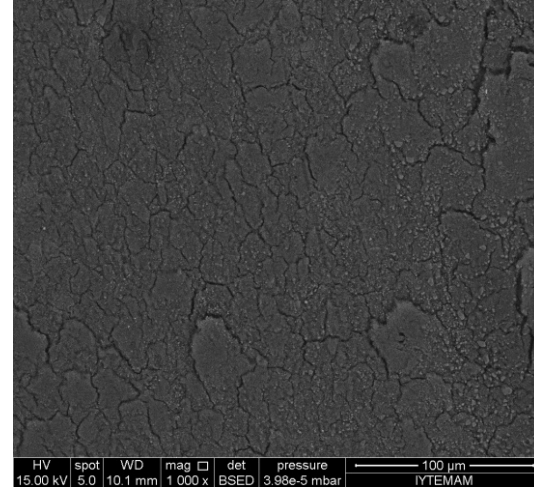
a)100X b)400X c)1000X



(a)



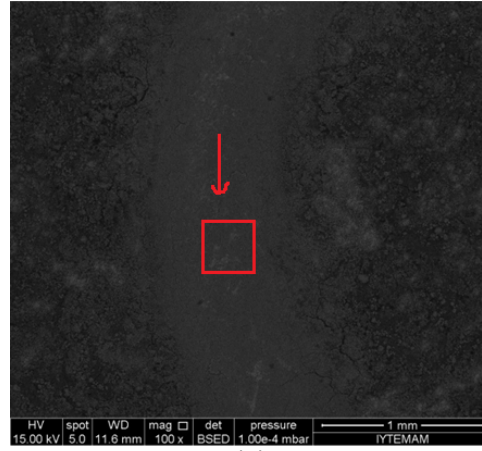
(b)



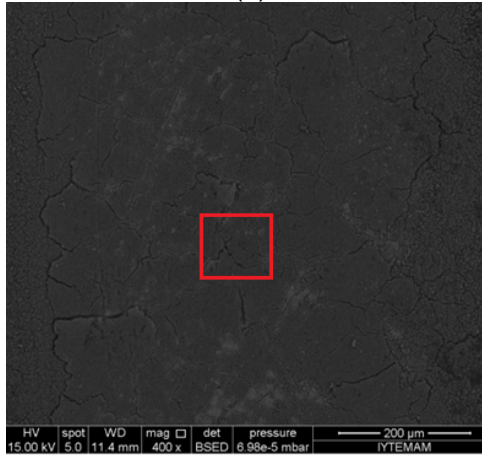
(c)

Şekil 4.67. YBS'de 72 saat bekleme süresinde oluşturulmuş kaplamaların 5N yük altında uygulanan aşınma deney sonrası aşınma yüzeylerinin SEM görüntüleri

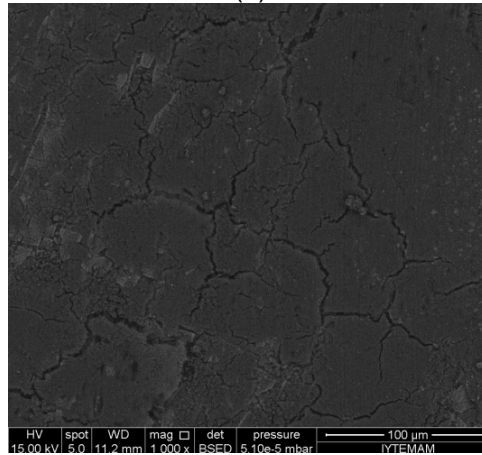
a)100X b)400X c)1000X



(a)

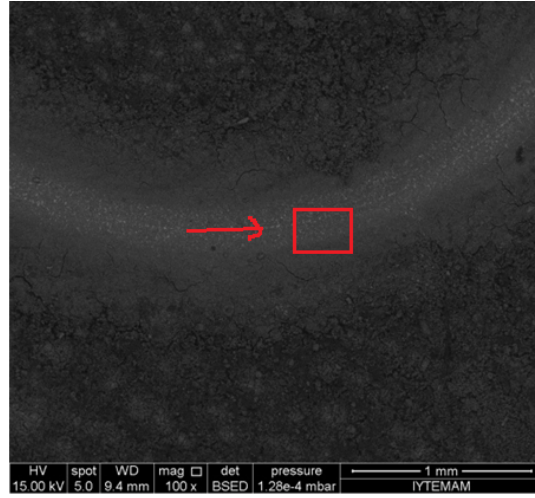


(b)

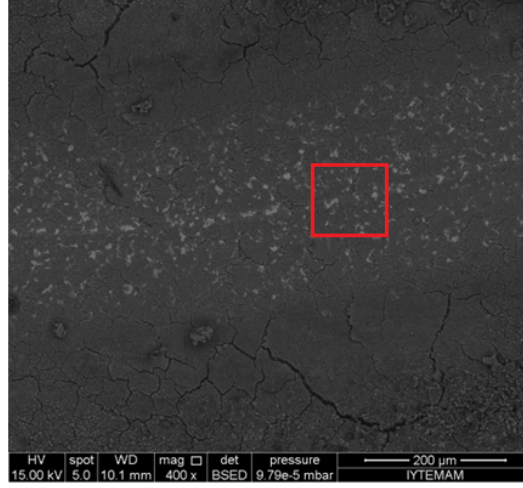


(c)

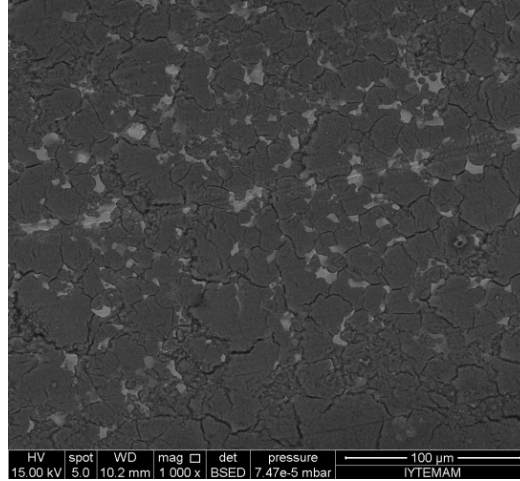
Şekil 4.68. YBS'de 96 saat bekleme süresinde oluşturulmuş kaplamaların 3N yük altında uygulanan aşınma deney sonrası aşınma yüzeylerinin SEM görüntüleri
a)100X b)400X c)1000X



(a)



(b)



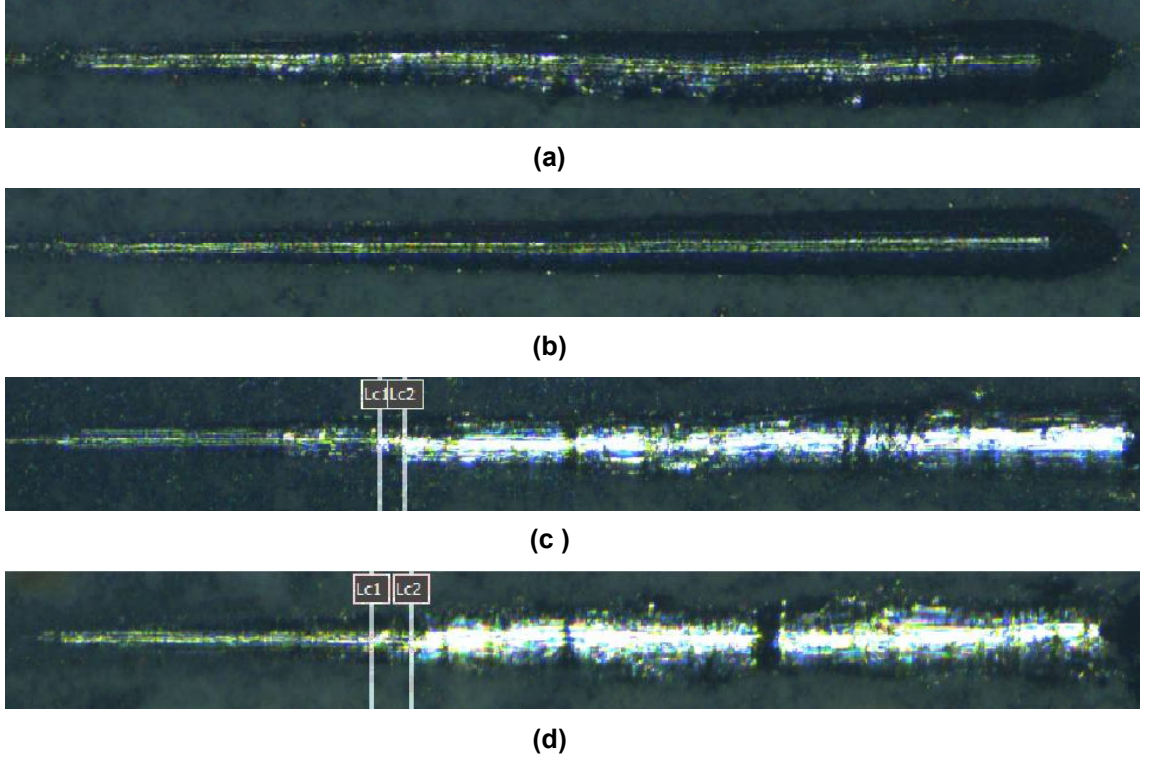
(c)

Şekil 4.69. YBS'de 96 saat bekleme süresinde oluşturulmuş kaplamaların 5N yük altında uygulanan aşınma deney sonrası aşınma yüzeylerinin SEM görüntüleri
a)100X b)400X c)1000X

4.3.4. Scratch (Kazıma) Test Sonuçları

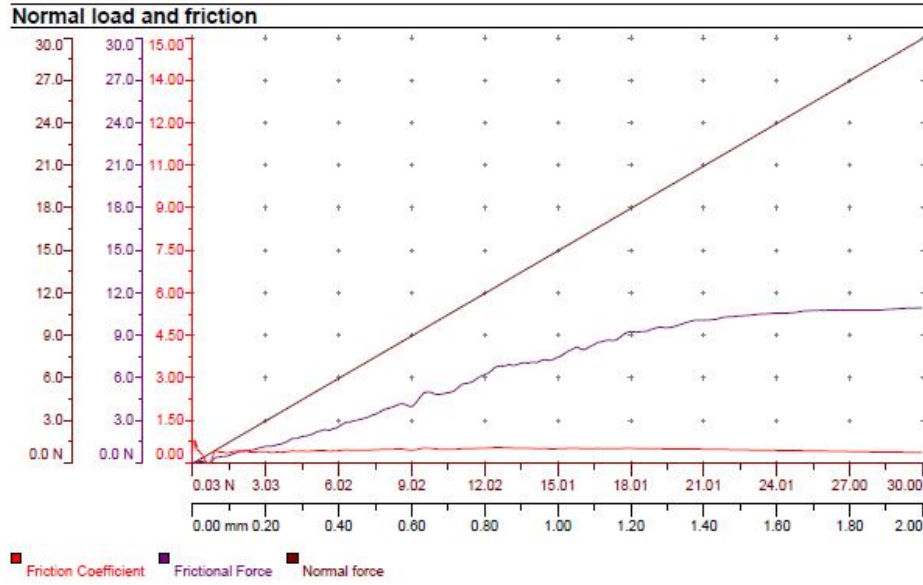
Kaplama tabakalarının yüzeye bağlanma mukavemetlerini ölçmek için Atılım Üniversitesi Boren Bor Kaplama Yetkinlik Merkezi İktisadi Kamu Kuruluşu Bünyesinde bulunan CSM Micro Scratch Tester MST 02-04830 ve CSM Instruments- Revetest Makro Scratch Tester test cihazlarından yararlanılmıştır.

YBS 'de farklı bekletme sürelerinde oluşturulmuş kaplamalara CSM Micro Scratch Test cihazı ile 0,03N – 30N aralığında yükler 4 mm/dak hızda uygulanmış ve kaplama yüzeylerinde 2 mm mesafesinde çizme işlemi gerçekleştirilerek kritik yükler (Lc) belirlenmiştir. Bu işlem sonucunda kaplamaların yüzeylerinde oluşan çiziklerin görüntüleri Şekil 4.70.'de verilmiştir. İşlem sonrası yüzeyden tamamen kalkmış kaplamalar şekillerde Lc (Kritik Yük) olarak belirtilmiştir. Yük esnasında kaplamanın kazınıp altlık malzemesinin görüldüğü andaki yük değeri kritik yük olarak verilmiştir.

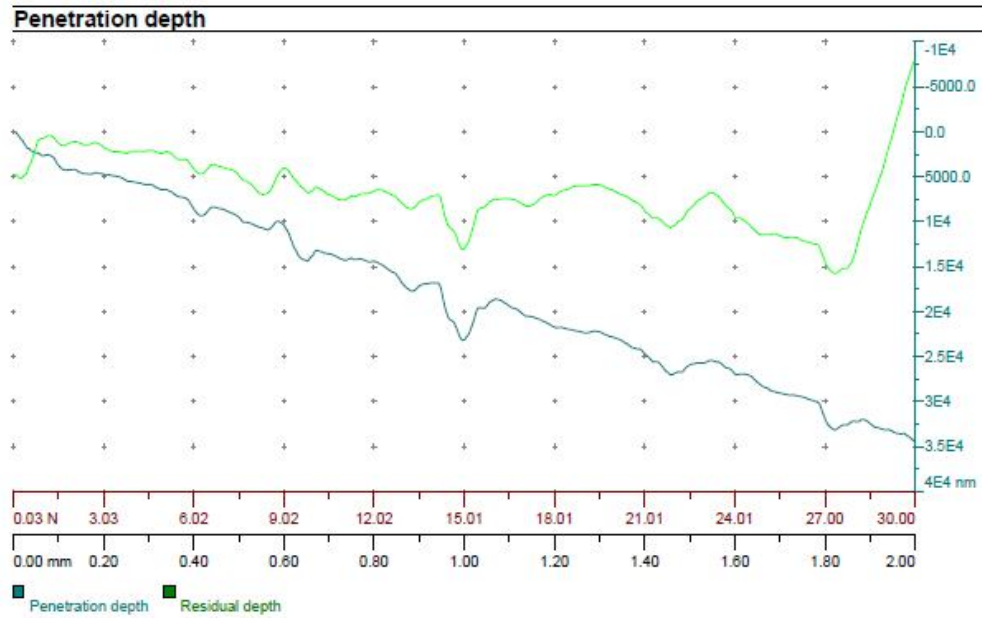


Şekil 4.70. Kaplamaların scratch testi sonrası yüzey fotoğrafları YBS'de a) 24 Saat (5X) b) 48 Saat (5X) c) 72 Saat (5X) d) 96 saat (5X) bekletme sürelerinde oluşturulmuş kaplamalar

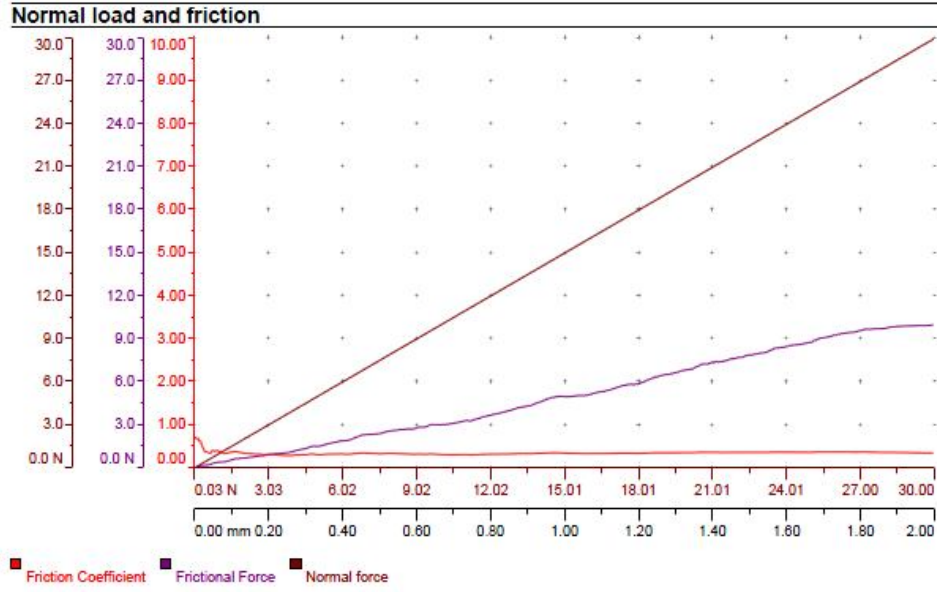
Şekil 4.71. - Şekil 4.78. 'de kaplamalara Scratch testi işlem esnasında uygulanan 0,03 - 30N yük aralığında oluşan sürtünme katsayıları ve sürtünme kuvvetleri ve bu yükler altında oluşan batma derinlikleri grafiksel olarak ifade edilmiştir.



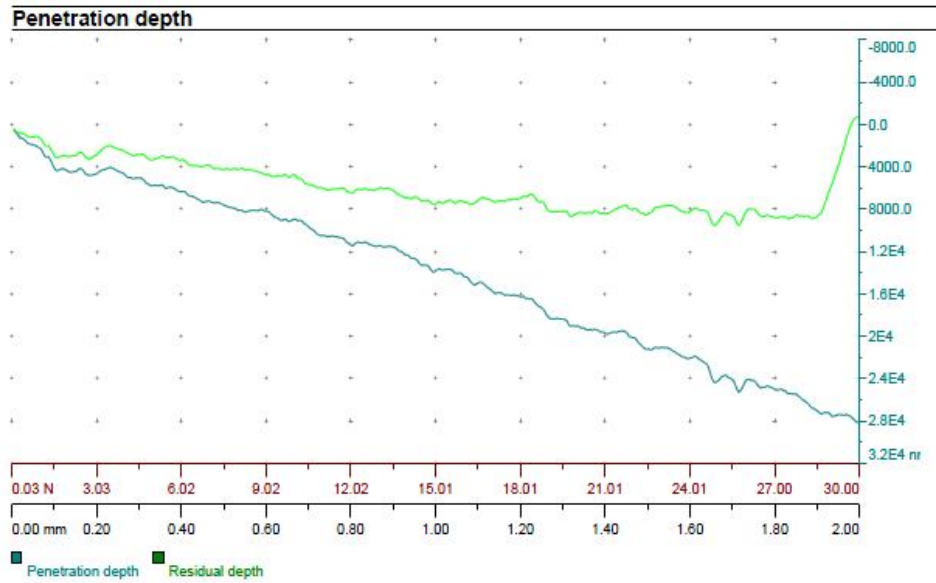
Şekil 4.71. YBS'de 24 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların Scratch test işlem esnasında uygulanan yükler altında oluşan sürtünme kuvveti ve sürtünme katsayılarının değişimi



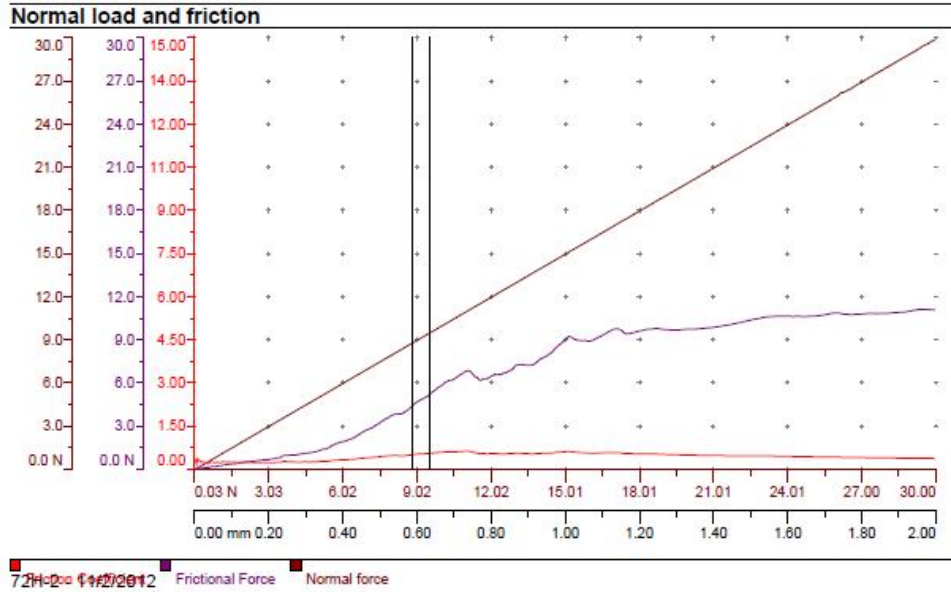
Şekil 4.72. YBS'de 24 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların Scratch test işlem esnasında uygulanan yük altında oluşan batma derinliklerinin değişimi



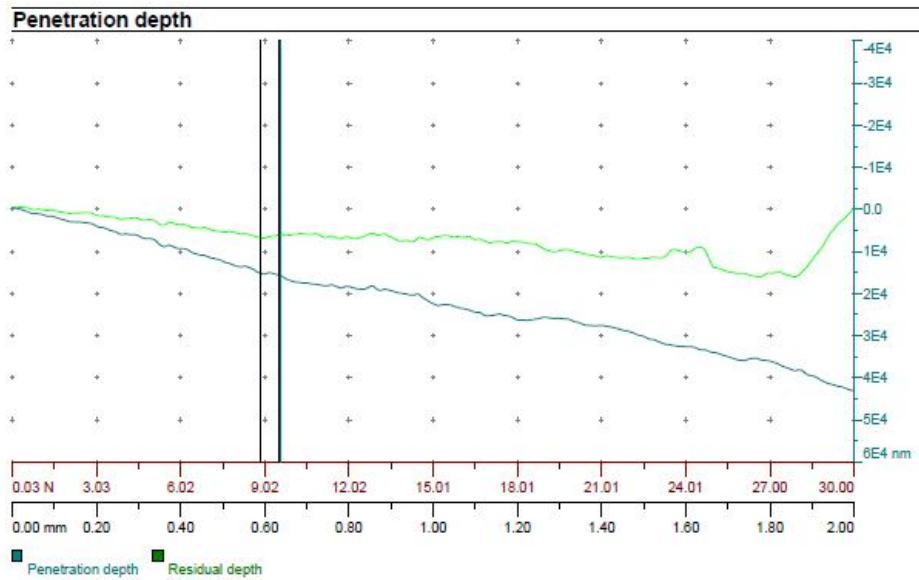
Şekil 4.73. YBS'de 48 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların Scratch test işlem esnasında uygulanan yükler altında oluşan sürtünme kuvveti ve sürtünme katsayılarının değişimi



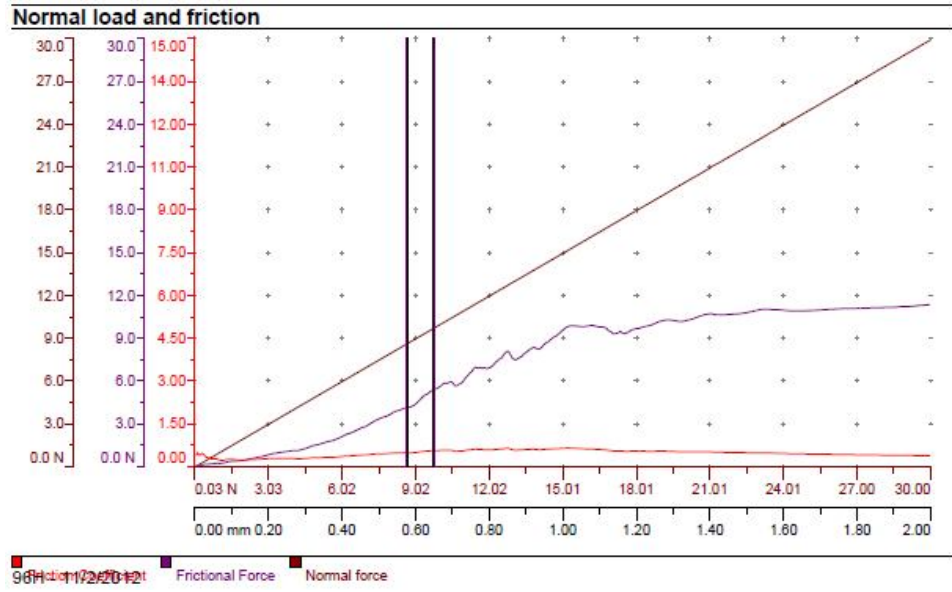
Şekil 4.74. YBS'de 48 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların Scratch test işlem esnasında uygulanan yük altında oluşan batma derinliklerinin değişimi



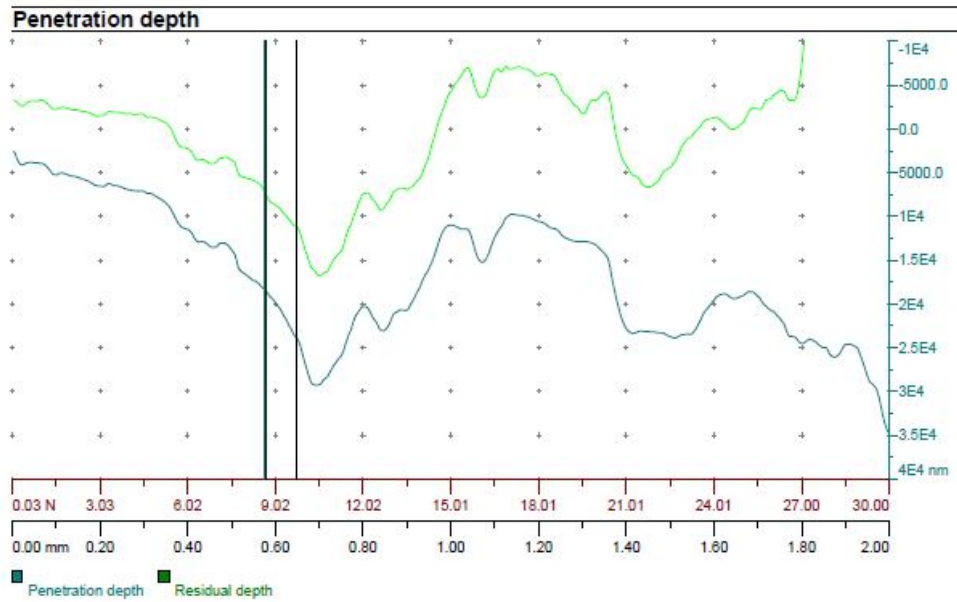
Şekil 4.75. YBS'de 72 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların Scratch test işlem esnasında uygulanan yükler altında oluşan sürtünme kuvveti ve sürtünme katsayılarının değişimi



Şekil 4.76. YBS'de 72 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların Scratch test işlem esnasında uygulanan yük altında oluşan batma derinliklerinin değişimi

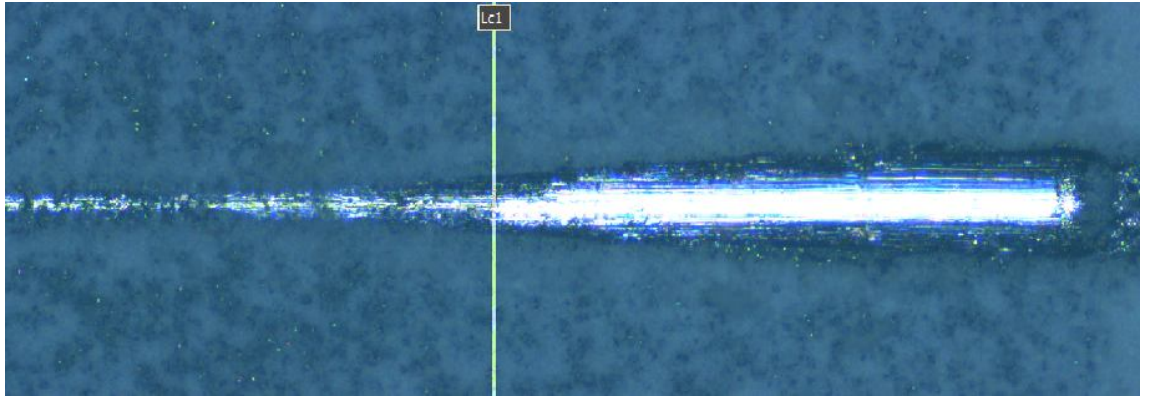


Şekil 4.77. YBS'de 96 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların Scratch test işlem esnasında uygulanan yükler altında oluşan sürtünme kuvveti ve sürtünme katsayılarının değişimi

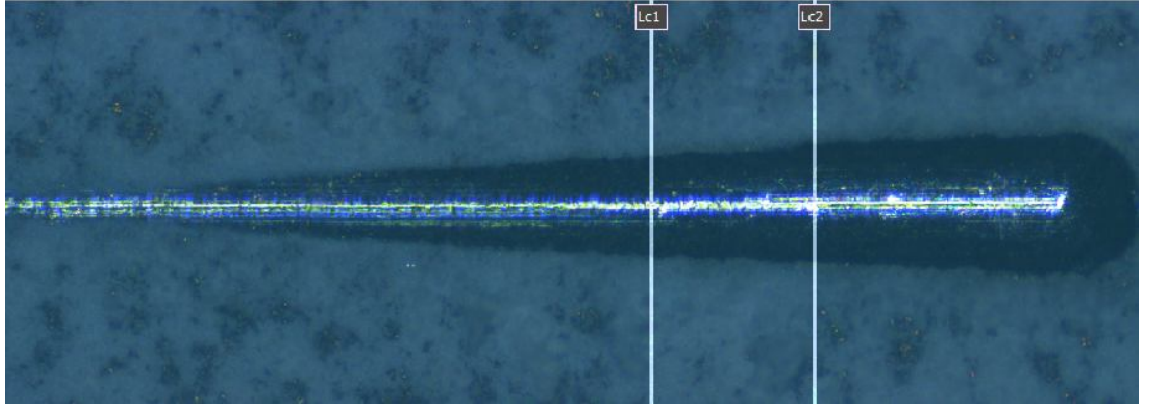


Şekil 4.78. YBS'de 96 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların Scratch test işlem esnasında uygulanan yük altında oluşan batma derinliklerinin değişimi

CSM Micro Scratch Test cihazı ile 0,03N – 30N aralığında yapılan işlem sonrasında YBS'de 24 saat ve 48 saat bekleme sürelerinde oluşturulmuş kaplamalarda Ti6Al4V malzeme yüzeyine inilemediğinden kritik yük belirlenememiştir. Bu cihazın maksimum yükleme kapasitesi 30N olduğundan dolayı bu iki kaplamaya aynı şartlarda CSM Instruments-Revetest Makro Scratch Test cihazında 0,5N – 100N yük aralığında scratch işlemi tekrar uygulanmış ve işlem sonrası yüzey fotoğrafları Şekil 4.79.'da verilmiştir.



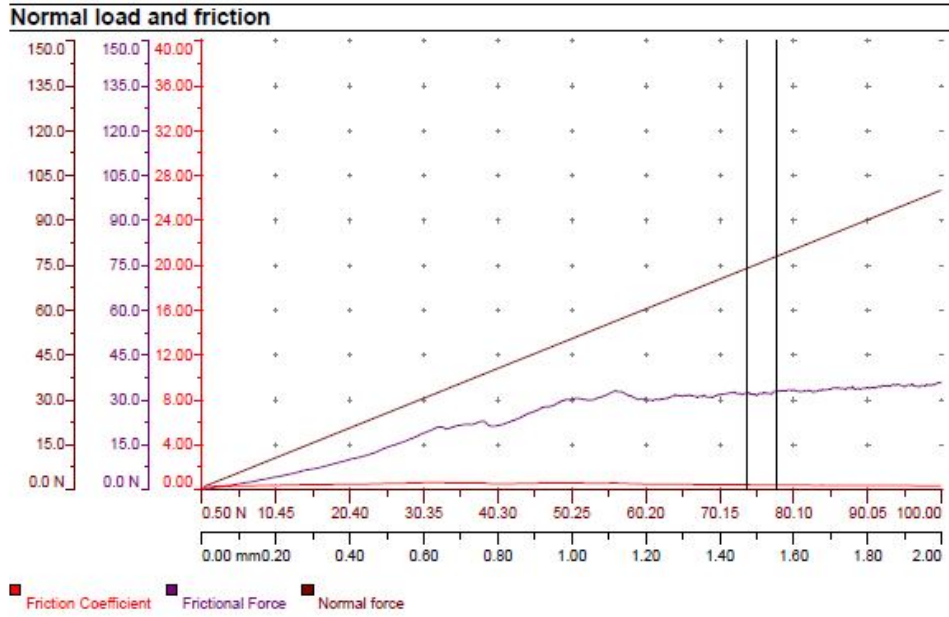
(a)



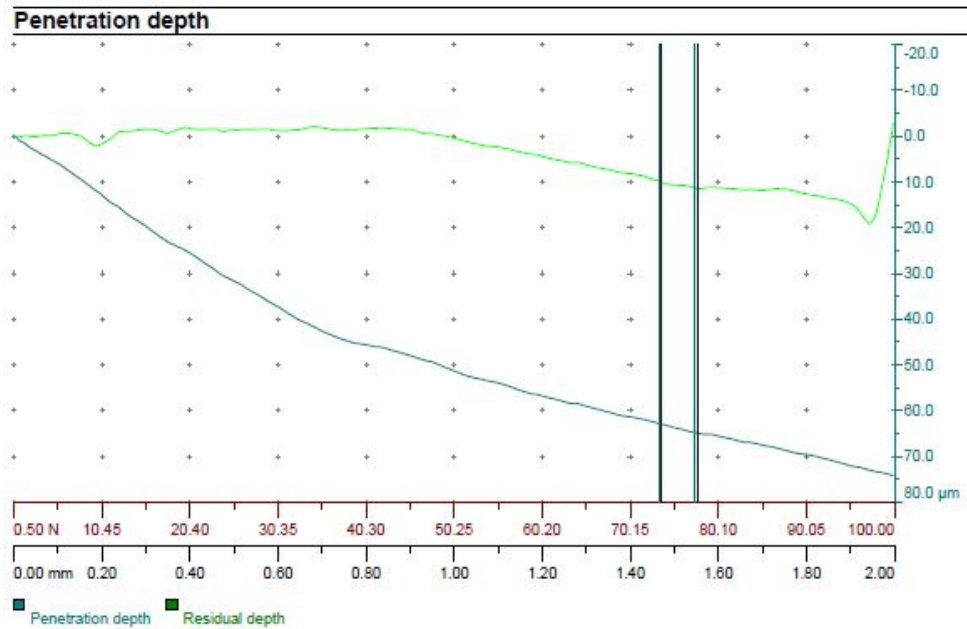
(b)

Şekil 4.79. Kaplamaların scratch testi sonrası yüzey fotoğrafları YBS'de a) 24 Saat (5X)
b) 48 Saat (5X) bekletme sürelerinde oluşturulmuş kaplamalar

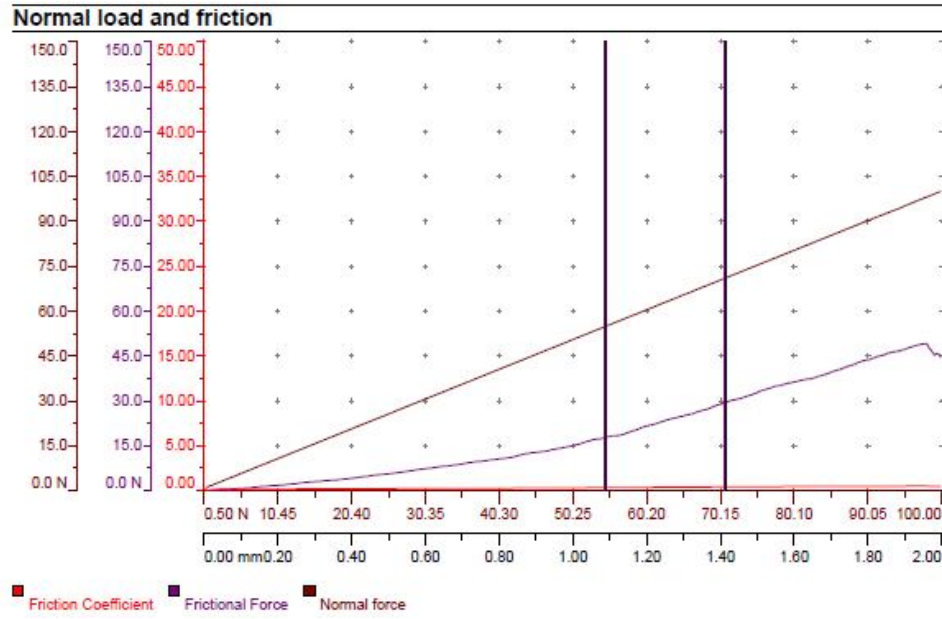
Şekil 4.80.- Şekil 4.89. 'da kaplamalara Scratch testi işlem esnasında uygulanan 0,5N- 100N yük aralığında oluşan sürtünme katsayıları ve sürtünme kuvvetleri ve bu yükler altında oluşan batma derinlikleri grafiksel olarak verilmiştir.



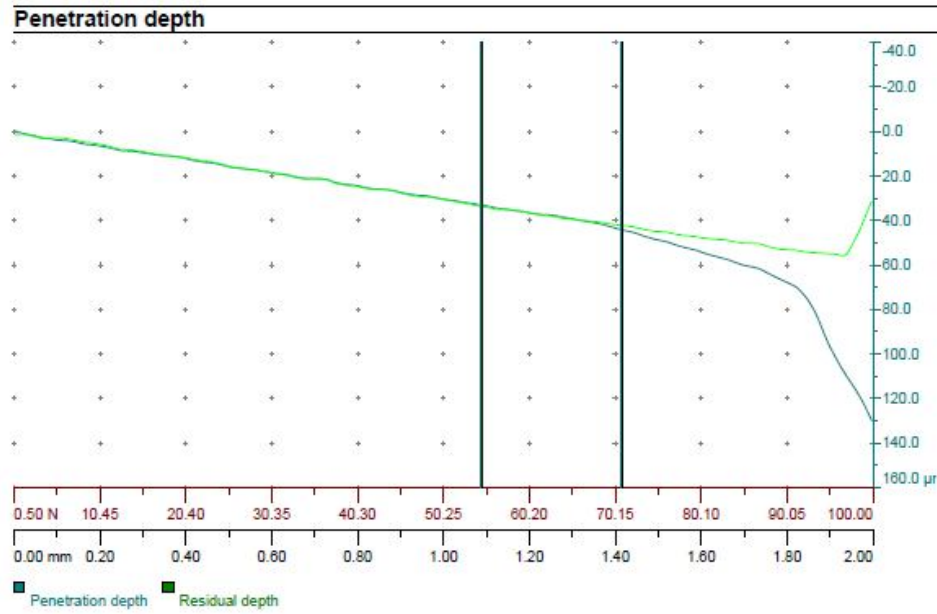
Şekil 4.80. YBS'de 24 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların Scratch test işlem esnasında uygulanan yükler altında oluşan sürtünme kuvveti ve sürtünme katsayılarının değişimi



Şekil 4.81. YBS'de 24 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların Scratch test işlem esnasında uygulanan yük altında oluşan batma derinliklerinin değişimi

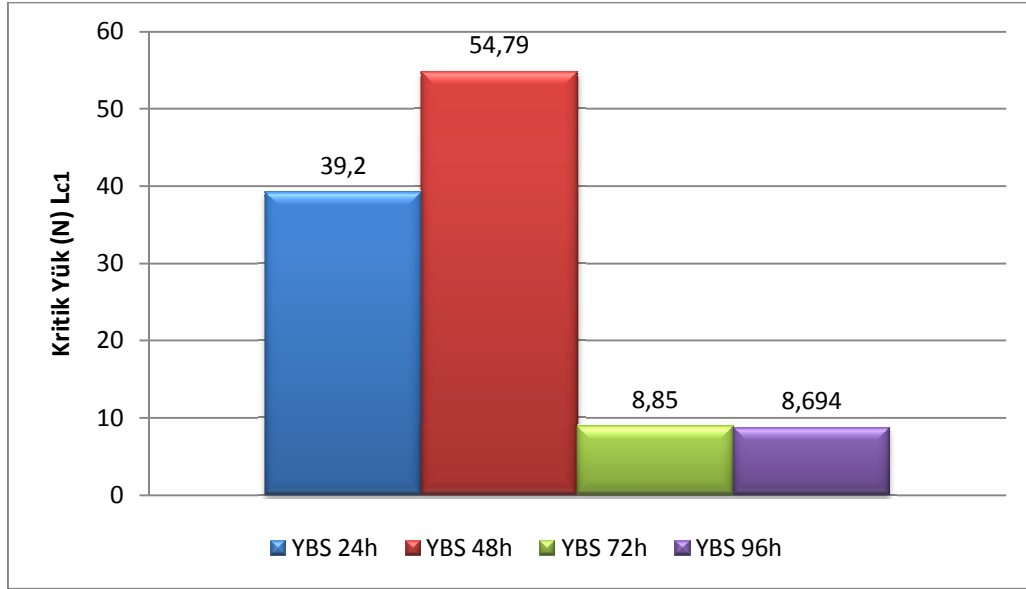


Şekil 4.82. YBS'de 48 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların Scratch test işlem esnasında uygulanan yükler altında oluşan sürtünme kuvveti ve sürtünme katsayılarının değişimi



Şekil 4.83. YBS'de 48 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların Scratch test işlem esnasında uygulanan yük altında oluşan batma derinliklerinin değişimi

Kaplamalara yapılan Scratch işlemleri sonrasında YBS'de 48 saat bekletme sürelerinde oluşturulmuş kaplamaların yüzeye bağlanma mukavemetlerinin daha yüksek olduğu saptanmıştır. YBS'de farklı bekletme sürelerinde oluşturulan bu dört farklı kaplama yüzeylerinde scratch test sonrası belirlenen kritik yükler Şekil 4.84.'de görülmektedir.



Şekil 4.84. Scratch test sonrası kaplamalarda oluşan kritik yük değerleri

Kui ve arkadaşları (2009) çalışmalarında oluşturdukları HA kaplamaların yüzeye yapışmada kritik yük değerlerinin 390 – 478 mN aralığında değiştiğini rapor etmişlerdir. Xiang ve arkadaşları (2011) hazırladıkları HA kaplamaların kritik yük değerlerini 27,85 mN ve 68,74 mN olarak çalışmalarında bildirmişlerdir. Dunstan ve arkadaşları (2012) hazırladıkları CaP kaplamada kritik yük değerini 2,4 N olarak ve Pasinli (2004) hazırladığı HA kaplamanın kritik yük değerini 8 mN olarak ifade etmişlerdir.

Literatürde ilk defa sitrik asit-sodyum sitrat tampon sistemi kullanarak hazırladığımız CaP kaplamaların scratch testi ile yüzey yapışma mukavemetleri incelendiğinde; Şekil 4.84'de YBS'de 24 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların yaklaşık 39,2 N kuvvete, 48 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamaların 54,79 N kuvvete, 72 ve 96 saatin ise 8,85 N ve 8,69 N kuvvete kadar mukavemet gösterdiği görülmektedir. Literatürle kıyaslandığında, yeni tampon sistemi ile hazırlamış olduğumuz YBS çözeltisi içerisinde oluşturduğumuz kaplamaların yapışma mukavemetinin diğer çalışmalara göre çok daha yüksek olduğu görülmüştür.

İmplantasyon işlemlerinde çeşitli tip, boy ve büyüklüklerde vidalar kullanılmaktadır. Eğer implantasyon işleminde büyük ebatla ve moment gerektiren bir vidalama işlemi yapılacaksa, kaplamanın implant malzemesine yapışkanlığı oldukça önemli olduğundan, tüm kemik tiplerinde yapışması en iyi olan YBS'de 48 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplamalar tercih edilmelidir.

4.3.5. Vickers indentasyon test sonuçları

Kaplamaların mikrosertlik ve elastise modülü belirleme testleri, Dokuz Eylül Üniversitesi Elektronik Malzemeler Üretimi ve Uygulama Merkezi (EMUM)'da bulunan nano-indentation test cihazında yapılmıştır. Berkovich tip uç ile 2mN yük altında 2µm batma derinliğinde indentasyon işlemi her bir numune için 5 kez gerçekleştirilmiş ve bu sonuçların ortalaması alınarak malzemelerin sertlik ve elastise modül değerleri belirlenmiştir. Deney sonuçları Tablo 4.5. ve Tablo 4.6. 'da verilmiştir.

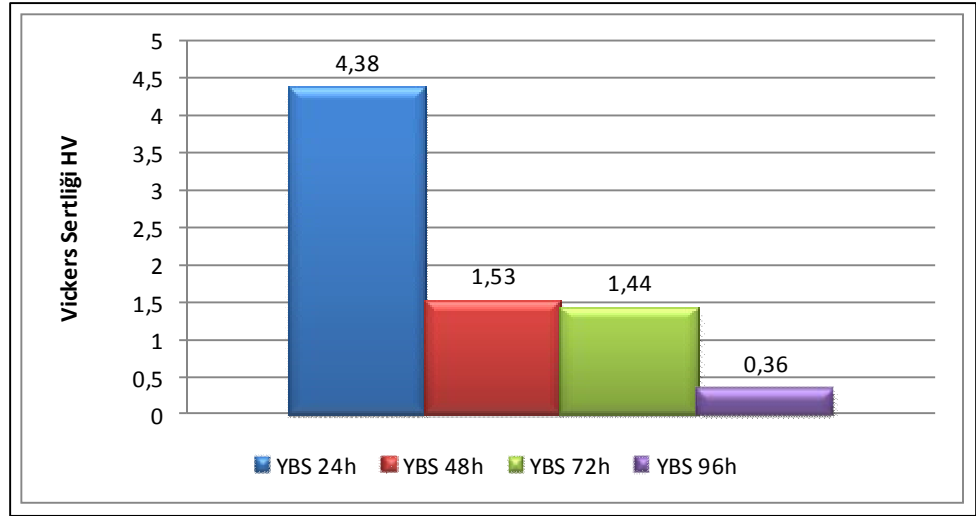
Tablo 4.5. CaP kaplama yüzeylerine nano-indentasyon cihazında uygulanan 2mN yük altında oluşan ortalama batma derinlikleri

CaP Kaplama Süresi (YBS'de) (Saat)	<i>Maksimum Yükteki Ortalama Batma Derinliği [ht]</i> (µm)
24 saat	1,55
48 saat	2,34
72 saat	2,69
96 saat	5,036

Tablo 4.6. CaP kaplama yüzeylerinin vickers sertliği ve elastise modül değerlerinin YBS'de bekletme süreleri ile değişimi

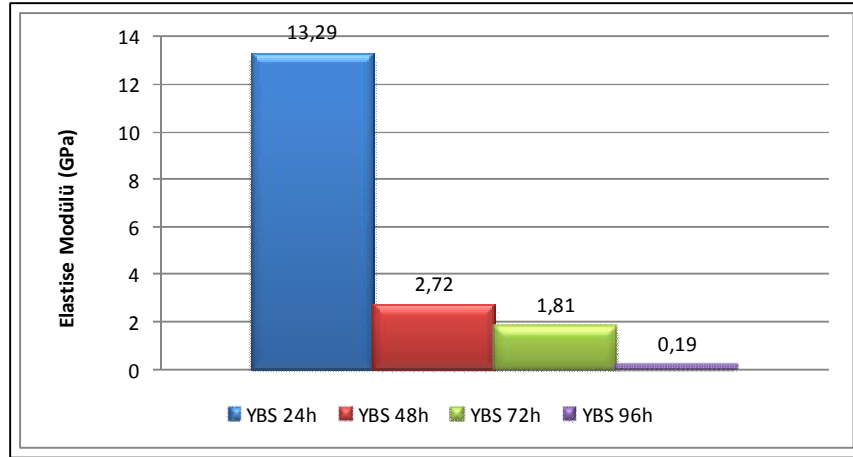
CaP Kaplama Süresi (YBS'de) (Saat)	Vickers Sertliği (GPa)	Elastisite. Modülü [E] (GPa)
24 saat	4,38	13,29
48 saat	1,53	2,72
72 saat	1,44	1,81
96 saat	0,36	0,19

YBS'de bekletme süresine bağlı olarak Vickers Sertlik değerlerinin azaldığı Şekil 4.85.' de görülmektedir.



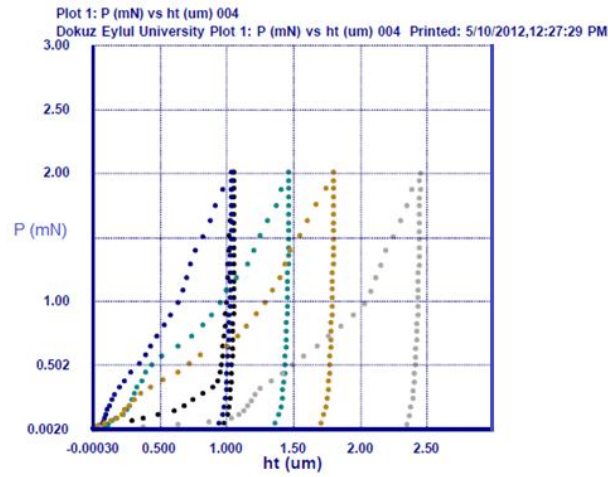
Şekil 4.85. YBS'de bekletme süresine bağlı olarak CaP kaplamanın vickers sertlik değerlerinin değişimi

YBS'de bekletme süresine bağlı olarak elastise modül değerlerinin değişimini gösteren grafik Şekil 4.86.'da verilmiştir. YBS'de bekletme süresine bağlı olarak elastise modül değerlerinin azaldığı Şekil 4.86.'da görülmektedir.

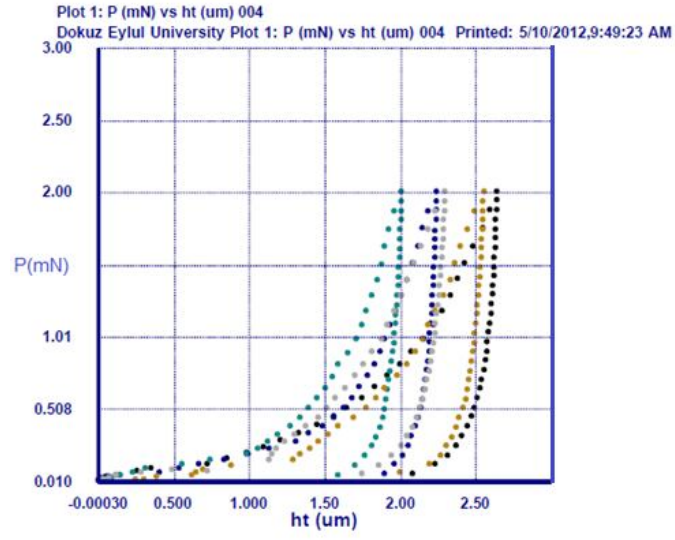


Şekil 4.86. YBS'de bekletme süresine bağlı olarak CaP kaplamanın elastise modül değerlerinin değişimi

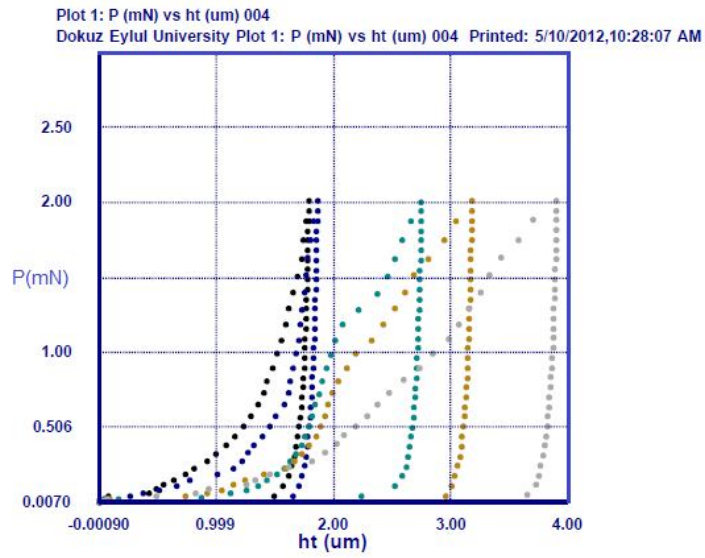
Nano-indentation test cihazında dört ayrı kaplama için beş kez 2mN yük uygulanmış ve bu uygulama esnasında oluşan yükleme-boşaltma eğrileri Şekil 4.87. – 4.90.'da verilmiştir.



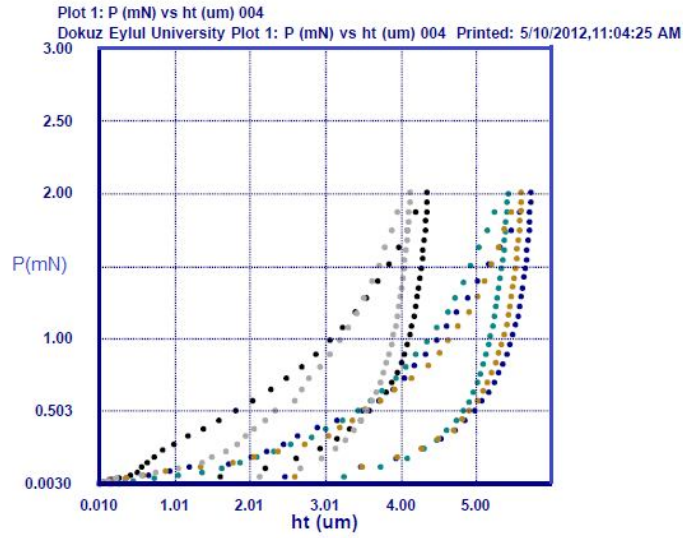
Şekil 4.87. YBS'de 24 saat bekletme süresinde oluşturulan CaP kaplamaların 2mN yük altında gerçekleşen yükleme-boşaltma eğrileri



Şekil 4.88. YBS'de 48 saat bekleme süresinde oluşturulan CaP kaplamaların 2mN yük altında gerçekleşen yükleme-boşaltma eğrileri



Şekil 4.89. YBS'de 72 saat bekleme süresinde oluşturulan CaP kaplamaların 2mN yük altında gerçekleşen yükleme-boşaltma eğrileri



Şekil 4.90. YBS'de 96 saat bekletme süresinde oluşturulan CaP kaplamaların
2mN yük altında gerçekleşen yükleme-boşaltma eğrileri

CaP kaplamaların üzerine Ege Üniversitesi Ege MYO'da bulunan HVS-1000 Digital Display Microhardness Tester cihazı ile Şekil 3.22.a'da görüldüğü gibi 0,245 N yük uygulanmıştır. Bunun sonucunda malzeme yüzeyinde Şekil 3.22.b'de görüldüğü gibi bir çatlak oluşmuş ve oluşan çatlak (C) uzunluğu ölçülmüştür. Uygulanan yük sonucu oluşan çatlak uzunlukları Tablo 4.7.'de ifade edilmiştir. Oluşan çatlakların SEM görüntüleri Şekil 4.91. - 93.'de verilmiştir.

Tablo 4.7. CaP kaplama yüzeylerine uygulanan yük (0,245N) neticesinde oluşan çatlak mesafesi

CaP Kaplama Süresi (YBS'de) (Saat)	Çatlak Mesafesi [C] (μm)
24 saat	10,01
48 saat	8,75
72 saat	7,79
96 saat	-----

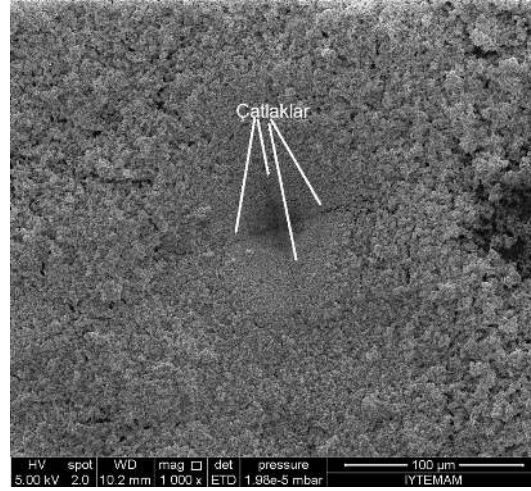
Metalik implant malzemelerin, elastisite modül ve sertlik değerleri çok yüksek iken, insan kemiğinde bu değerler düşüktür. Bu çalışmada implant malzeme üzerine yapılan HA kaplama işlemleri ile kemiğe yakın mekanik özellikler yakalanmıştır. İnsan kemiğinin her bölgesinde mekanik özellikler farklılık göstermektedir. Örneğin kabuk kemiğin elastise modül değeri 7-30 GPa (Bonfield, 1984) değerleri arasında iken süngerimsi kemikte bu değerler 0,05-0,5 (Audekerek and Martens, 1984), eklem yeri kırıkdağında 0,001-0,01 GPa (Kempson, 1982) ve tendon kemiğinde 1 GPa (Butler et al, 1984) seviyelerindedir. YBS'de farklı bekletme sürelerinde yaptığımız çalışmamız da, 24 saatlik bekletme süresinde oluşturduğumuz kaplamaların sertlik ve elastise modül değerleri diğerlerine göre oldukça yüksektir. Kemiğe yakın mekanik özellikler düşünülerek bir implantasyon işlemi gerçekleştirilecekse, kabuk kemikte YBS'de 24 saatlik bekletme süresinde gerçekleştirilen kaplamalar tercih edilmelidir. Fakat tendon kemiğinde implantasyon işlemi gerçekleştirilecekse YBS'de 48 saatlik bekletme sürelerinde oluşturulan kaplamalar tercih edilmesi önerilebilir.

4.3.6. Kırılma Tokluğu Sonuçları

Bu yöntemde, sertlik ölçme cihazının elmas piramit ucu, kaplamanın yüzeyine 0,245 N yük ile uygulanmıştır. Yükün uygulandığı malzemelerin yüzeyinde elmasın pramit ucu ve köşelerinde çatlaklar oluşmuştur. Oluşan çatlak boyları Şekil 3.22'de ifade edildiği gibi ölçülmüştür. CaP kaplama yüzeylerinde oluşan çatlakların SEM görüntüleri alınmış Şekil 4.91.-4.93.'de gösterilmiştir. 6 nolu eşitlik yardımıyla da kırılma tokluğu hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 4.8.'de verilmiştir. YBS'de çözeltisinde bekletme süresine bağlı olarak çatlak boylarında kısalma olduğu SEM fotoğraflarında görülmektedir.



Şekil 4.91. İndentasyon işlemi sonrasında kaplama yüzeyinde oluşan iz
(YBS'de 24 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama)



Şekil 4.92. İndentasyon işlemi sonrasında kaplama yüzeyinde oluşan iz
(YBS'de 48 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama)



Şekil 4.93. İndentasyon işlemi sonrasında kaplama yüzeyinde oluşan iz
(YBS'de 72 saat bekletme süresinde oluşturulan kaplama)

YBS'de 24, 48 ve 72 saatlik bekleme süresinde oluşturulan kaplamalarda bu mekanik testte çatlak oluşturulmuştur. YBS'de 96 saatlik bekletme süresince oluşturulan kaplamalarda

kaplama yüzeyi çok yumuşak ve pürüzlü olduğundan yüzeyde çatlak oluşturulamamıştır. Bu sebeple YBS'de 96 saatlik bekletme sürelerinde oluşan kaplamaların kırılma tokluk değerleri belirlenememiştir.

Tablo 4.8. YBS'de farklı sürelerde bekletilerek oluşturulan CaP kaplamaların kırılma tokluk değerleri

CaP Kaplama Süresi (YBS'de) (Saat)	Kırılma Tokluğu [K_{IC}] (MPa m ^{1/2})
24 saat	2,075
48 saat	1,97
72 saat	1,98
96 saat	--

Literatürde, HA kaplama yüzeylerinin hesaplanan kırılma tokluk değerleri incelendiğinde, Zhang ve arkadaşları (2008) Ti6Al4V kaplama yüzeyine yapmış olduğu HA kaplamaların kırılma tokluk değerlerini $\sim 0,12 - 0,31 \text{ MPa m}^{1/2}$, Aydın ve arkadaşları (2012) Ti6Al4V malzeme yüzeyine NaOH aktivasyon işlemi uygulayarak oluşturduğu kaplamanın kırılma tokluk değerini $0,39 \text{ MPa m}^{1/2}$, NaOH+H₂O₂ aktivasyon işlemi uygulanarak hazırladıkları kaplamanın kırılma tokluk değerlerini $0,43 \text{ MPa m}^{1/2}$, Marcelo ve arkadaşları (2003) hazırladıkları HA kaplamanın $1,18 \text{ MPa m}^{1/2}$, Tsui ve arkadaşları (1998) $0,23 - 1,20 \text{ MPa m}^{1/2}$ değerleri arasında, Li ve arkadaşları (2002) $0,49 - 0,67 \text{ MPa m}^{1/2}$ değerleri arasında, Mohammadi ve arkadaşları (2007) $0,99 - 1,27 \text{ MPa m}^{1/2}$ değerleri arasında ve Bharati ve arkadaşları (2009) ise $0,74 \text{ MPa m}^{1/2}$ olarak yapmış oldukları HA kaplama yüzeylerinin kırılma tokluk değerlerini çalışmalarında bildirmişlerdir.

Bonfield (1984) kabuk kemik üzerinde farklı bölgelerde hesapladığı kırılma tokluk değerlerini $2 - 12 \text{ MPa m}^{1/2}$ değerleri arasında olduğunu çalışmalarında belirtmişlerdir. Literatürde ilk defa tarafımızdan uygulanmış sitrik asit- sodyum sitrat tampon sistemi kullanılarak hazırlanmış olduğumuz CaP kaplamaların kırılma tokluk değerleri $1,98 - 2,075 \text{ MPa m}^{1/2}$ değerleri aralığında hesaplanmıştır. Literatürdeki çalışmalarla kıyaslandığında, diğer çalışmalara göre daha iyi bir kırılma tokluk değeri sağlandığı görülmüştür. Aynı zamanda Bonfield ve arkadaşlarının kemik üzerinde rapor ettiği kırılma tokluk değerlerine bakıldığında, kemiğe daha yakın bir kırılma tokluk değeri yakalanmış olduğu görülmüştür.

4.3.7. Ca/P Oranının Belirlenmesi

Kemik dokusunun inorganik yapısını oluşturan kalsiyum fosfat esaslı hidroksiapatit, ($\text{HA}:\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), hegzagonal rombik kafes yapısında olup, birim hücre boyları; $a=b=9.432^0 \text{ \AA}$ ve $c=6.882^0 \text{ \AA}$ 'dır. İdeal Ca/P oranı 10/6 (~1.66) ve hesaplanan yoğunluğu 3.219 gr/cm^3 tür (Park and Lakes, 1992; Engin and Taş, 1999; Lee et al, 2003). Tablo 4.9' da farklı bekletme sürelerinde oluşturulmuş CaP kaplamalara ait Ca/P oranları verilmiştir. Ca/P oranları kaplama yüzeylerinin EDS analiz sonuçlarında belirlenen Ca değerlerinin P değerlerine oranı sonucu hesaplanmıştır. İdeal Ca/P oranlarının çalışmamızda YBS çözeltisinde 48 saat bekletilerek oluşturulan kaplamada tam olarak yakalanmış olduğu Tablo 4.9.'da görülmektedir.

Tablo 4.9. YBS'de farklı bekleme sürelerinde oluşturulmuş kaplamaların Ca/P oranları

CaP Kaplama Süresi (YBS'de) (Saat)	Ca / P
24 saat	1,58
48 saat	1,66
72 saat	1,69
96 saat	2,19

Ca/P oranı ile kalsiyum fosfat seramikler HA [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ -HAP] ve diğer kalsiyum fosfat tuzları $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ -tetrakalsiyum fosfatlar ve $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - β -tri kalsiyum fosfatlar içeren farklı kararlı fazlar oluştururlar. HA mükemmel biyouyumluluğu ve biyoaktifliği nedeni ile kaplama olarak bir çok biyotıbbi uygulamada kullanılarak polimerin yapışmasını ve kemik oluşumunu artırmaktadır (Bogdanoviciene et al, 2006; Murugan and Ramakrishna, 2005).

Urist ve arkadaşları (1984) kalsiyum fosfat biyomateriyallerin, BMP (Kemik Morfogenetik Proteinler) taşıyıcısı olarak kullanılabileceğini çalışmalarında bildirmişlerdir. BMP'ler sert doku tamirinde kullanılabilen ve gelecek vaad eden proteinlerin başında gelmektedirler. Bununla birlikte dokulara direkt olarak implante edildiklerinde doku sıvıları tarafından kolayca çözülmektedirler (Yıldırım, 2007). Urist ve arkadaşlarına göre doğada BMP'ler için taşıyıcı sistemi, 1,66 Ca/P oranına sahip apatitik kalsiyum fosfat iskelet içinde gömülü olan bir ekstrasellüler matrise sahip kemik hücreleridir. Biyolojik olarak uyumlu olan, biyolojik proseslerle degrade edilebilen (Ca/P oranı 1,66 olan) BMP taşıyıcı olarak kullanılabileceğini çalışmalarında bildirmişlerdir.

Xiaobo ve arkadaşları (2009) Ti1200, Ti600, Ti240 ve Ti120 malzeme yüzeyleri üzerine YBS çözeltisi içerisinde CaP kaplama işlemleri yapmışlar ve Ca/P oranlarını sırasıyla, 1,70, 1,69, 1,72 ve 1,73 olarak hesaplamışlardır. 10xYBS çözeltisi içerisinde hazırladıkları CaP kaplamalarında Ca/P oranlarını sırasıyla 1,63, 1,65, 1,62 ve 1,67 olarak çalışmalarında rapor etmişlerdir. Despina ve arkadaşları (2001) çalışmalarında hazırladıkları HA kaplamanın Ca/P molar değişimini 1,65 olarak bildirmişlerdir. Pasinli ve arkadaşları (2010) çalışmalarında Ti6Al4V üzerine yapmış oldukları CaP kaplamanın da Ca/P oranını 1,26 olarak çalışmalarında belirtmişlerdir. Büyüksağış (2011) çalışmasında 316L paslanmaz çelik üzerine oluşturduğu HA kaplamanın Ca/P oranını 1,58, Ti6Al4V malzeme yüzeyine oluşturduğu HA kaplamanın Ca/P oranını ise 1,42 olarak hesaplamıştır. Literatürde ilk defa yeni tampon sistemiyle hazırladığımız YBS çözeltisinde, 24, 48, 72 saat bekletmek suretiyle oluşturduğumuz kaplamaların ideal Ca/P oranını tam olarak yakaladığımız Tablo 4.9.'da gösterilmiştir.

4.3.8. Genel Değerlendirme

Literatürde ilk defa kan plazmasıyla birebir uyum sağlayan YBS çözeltisi; laktik asit – sodyum laktat tampon sistemi kullanılarak hazırlanmıştır. Tez çalışmasında, sitrik asit – sodyum sitrat tampon sistemi kullanılarak literatürde ikinci kez insan kan plazmasıyla birebir uyum sağlayan YBS çözeltisi hazırlanmış ve daha başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Tablo 5.1' de her iki tampon sistemiyle hazırlanmış kaplamaların analiz sonuçları verilmiştir.

Tablo 4.10. Sitrik asit – Sodyum Sitrat ve Laktik asit – Sodyum Laktat tampon sistemleri kullanılarak hazırlanan kaplamaların sonuçlarının karşılaştırılması

	Tezdeki Sonuçlar	Pasinli ve ark.
Uygulanan Tampon Sistemi	Sitrik Asit Sodyum Sitrat	Laktik Asit Sodyum Laktat
Yüzey Aktifleştirme	NaOH+H ₂ O ₂	NaOH+H ₂ O ₂
Çözeltide Bekletme Süresi	24 Saat	24 Saat
SONUÇLAR		
Yapışma dayanımı	<i>Çok İyi</i>	İyi
Kırılma Tokluğu	<i>İyi</i>	Orta
Elastise Modülü	<i>İyi</i>	Ortanın Altı
Pürürlüklük	İyi	İyi
Kalınlık	benzer	benzer
Kan Plazması Uyum	Tam Uyumlu	Tam Uyumlu
Ca/P Oranı	İdeal (10/6)	İdeal (10/6)
SEM Değerlendirme	<i>Daha Yoğun</i>	Normal

*İyileştirmeler italik koyu renkle gösterilmiştir.

5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sonuç olarak çalışmamızda biyomimetik yöntemle, literatürde ilk defa insan vücudunda toksik etki göstermeyecek olan sitrik asit - sodyum sitrat tampon sistemi kullanılarak YBS çözeltisi hazırlanıp CaP kaplama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen bulgular aşağıda verilmiştir.

- 1.Bu tezde kullanılan sitrik asit-sodyum sitrat tampon sistemiyle daha başarılı HA kaplamalar oluşturulmuş,
- 2.Biyomimetik yöntemle HA kaplamalarda ideal bekletme süresi belirlenmiş,
- 3.Kaplamalarda çok daha güçlü yapışma direnci sağlanmış,
- 4.Kemiğe yakın elastise modül değerleri elde edilmiş,
- 5.Kemiğe yakın kırılma tokluk değerleri bulunmuş,
- 6.Kan plazmasıyla birebir uyum sağlanmış,
- 7.Kemiğin kabul edeceği ideal pürüzlülük değeri elde edilmiş,
- 8.Kaplamalarda daha homojen yapı sağlanmıştır.

Bu sonuçlar doğrultusunda, biyomimetik metotla kaplama yöntemlerinin, uygulama alanlarında artış sağlanacağı beklenmektedir. Bundan sonraki yapılacak çalışmalarda in-vivo test denemeleri, YBS içinde aşınma davranışlarının incelenmesi ve bu kaplamaların üretilmesiyle endüstriye aktarımı sağlanması öngörülmektedir.

6. KAYNAKLAR

1. Ak, N.F., Celik, E., Cetinel, H., Tekmen, C., and Soykan, H. S., 2004. Corrosive wear behaviours of HVOF-sprayed NiCr coatings on stainless steel substrates. Key Engineering Materials, Vol. 264-268, pp. 529-532, 2004.
2. Arndt, F., Ergenel, L., 1950. Denel organik kimya, Kutulmuş Basımevi, İstanbul, sf.282-292.
3. ASTM F1044-99, 1992. Standart test method for shear testing of Ca-P and metalliv coating.
4. ASTM F1658-95, 1992. Standart test method for shear testing of Ca-P and metalliv coating.
5. ASTM, F-136-84, p.55, 1992. Mechanical properties of Ti and its alloys.
6. ASTM, F-67-89, p.39, 1992. Chemical composition of Ti and its alloys.
7. Audekerek, V. R., Martens, M., 1984. Mechanical Properties of Cancellous Bone in Natural and Living Biomaterials, eds. G. W. Hasting and P.Ducheyne. (CRC Press, Boca Raton,FL), 89-98, 1984.
8. Aydın, İ., Çetinel, H., Pasinli, A., 2012. Determination of fracture toughness of calcium phosphate coatings deposited onto Ti6Al4V substrate by using indentation technique. 2nd International Advances in Applied Physics & Materials Science Congress, 26-29 April, Antalya, 2012.
9. Bajpai, P.K., Fuchs, C.M., 1985. Development of a hydroxyapatite bone grout. In: proceedings of the first annual scientific session of the academy of surgical research. San Antonio, Texas, Hall, C.W. Ed. p. 50-54, Pergamon Pres, New York, NY, 1985.
10. Barrere, F., Van Blitterswijk, C.A., Groot, K., Layrolle, P., 2002. Influence of ionic strength and carbonate on the Ca-P coating formation from SBFx5 solution. Biomaterials, 23, 1921-1930, 2002.
11. Bharati, S., Soundrapandian, C., Basu, D., Data, S., 2009. Studies on a novel bioactive glass and composite coating with hydroxyapatite on titanium based alloys: Effect of γ -sterilization on coating" Journal of the European Ceramic Society 29, 2527–2535, 2009.
12. Biehl, V., Breme,J., 2001. Metallic biomaterials. Mat.-wiss.u.Werkstofftech. 32,137-141, 2001.
13. Bilçen, M.,Kurt, M., 2005. Kırık kemik tedavilerinde kullanılan fiksatorlerin mekanik özellikleri ve üç değişik malzemeden yapılmış halk tipi fiksatorlerin mekanik testleri. Mühendis ve Makine, Cilt 46, Sayı: 543, 29-38, 2005.

14. Billotte, W.G., 2000. Ceramic biomaterials. The Biomedical Engineering Handbook: Second Edition. CRC Press LLC, 2000.
15. Bogdanoviciene, I., Beganskiene, A., Tonsuaadu, K., Glaser, J., Meyer, H.J., Kareiva, A., 2006. Calcium hydroxyapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ceramics prepared by aqueous sol-jel processing. *Materials Research Bulletin*, 41, 1754-1762, 2006.
16. Bonfield, W., 1984. Elasticity and viscoelasticity of cortical bone. in *Natural and Living Biomaterials*, eds. G.W. Hasting and P.Ducheyne(CRC Press, Boca Raton,FL), 43-60, 1984.
17. Burstein, A.H., Reilly, D.T., and Martens, M., 1976. Aging of Bone Tissue: Mechanical Properties., *J. Bone Joint Surg. Am.*, 58, 82-88, 1976.
18. Butler, D. L., Grood, E. S., Noyes, F. R., Zernicke, R. F., Bracket, K., 1984. Effects of structure and strain measurement techniques on the material properties of young human tendons and fascia. *J. Biomech.* 17,579-596, 1984.
19. Büyüksağış, A., 2010. 316L paslanmaz çelik ve Ti6Al4V alaşımı üzerine sol jel yöntemi ile hidroksiapatit(HAP) kaplanması. *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, Cilt.7(1), sf.1-11. ISSN-1304-4141, 2010.
20. Capello, W.N., D'Antonio, J.A., Manley, M.T., Feinberg, J.R., 1998. Hydroxyapatite in total hip arthroplasty: clinical results and critical issues. *Clin. Orthop.*; 355: 200-211,1998.
21. Capello, W.N., D'Antonio, J.A., Finberg, J.R., Manley, M.T., 1997. HA-coated total hip femoral components in patients less than fifty years old., *Jour. of Bone Joint Surg.*, 79A, 1023-1029, 1997.
22. Cetinel, H., Ozturk, H., Celik, E., Karlik, B., 2006. Artificial neural network-based prediction technique for wear loss quantities in Mo coatings. *Wear*, Vol: 261, pp. 1064-1068, 2006.
23. Cetinel, H., Uyulgan, B., Tekmen, C., Ozdemir, İ., Celik, E., 2003. Wear properties of functionally gradient layers on stainless steel substrates for high temperature applications. *Surface & Coatings Technology*, V. 174-175, pp. 1089-1094, 2003.
24. Cezayirlioğlu, H., Bahniuk, E., Davy, D.T., and Heiple, K.G., 1985. Anisotropic yield behavior of bone under combined axial force and torque. *Journal of Biomech.*, 18, 19-25, 1985.
25. Chai, C. S., Gross, K. A., Ben-Nissan, B., 1998. Critical ageing of hydroxyapatite sol-gel solutions. *Biomaterials*, vol. 19, pp. 2291-2296, 1998.
26. Chen, J. and Bull, S. J., 2006. Assessment of the toughness of thin coatings using nanoindentation under displacement control. *Thin Solid Films* 494, 1–7, 2006.

27. Citeau, A., Guicheux, J., Vinatier, C., Layrolle, P., Nguyen, T. P., Pilet, P., Daculsi, G., 2005. In vitro biological effects of titanium rough surface obtained by calcium phosphate grid blasting. *Biomaterials* 26 (2005) 157–165, 2005.
28. Curry, J.D., Foremen J., Laketic, I., 1997. Effects of Ionizing Radiation on the Mechanical Properties of Human Bone, *Journal of Orthopedic*. 15, 11-21.
29. Çakır, A., 1995. İnsan vücudunda kullanılan metalik implantların dünü ve bugünü. 8th. International Metallurgy and Materials Congrees, 1131-1137, 1995.
30. Despina D. Deligianni, Nikoleta D. Katsala, Petros G. Koutsoukos, Yiannis F. Missirlis., 2001. Effect of surface roughness of hydroxyapatite on human bone marrow cell adhesion, proliferation, dilentiation and detachment strength. *Biomaterials* (22) 87-96, 2001.
31. Donachie, M.J., 2000. Titanium a technical guide. The Material Information Society, Second Edition, USA, 381 s.,2000.
32. Dukino, D. R. and Swain, M. V., 1992. Comparative measurement of fracture toughness with berkovich and vickers indenters. *Journal of American Ceramic Society* 75, 3299–3304, 1992.
33. Dunstan Barnes, Scott Johnson, Robert Snell, Serena Best., 2012. Using scratch testing to measure the adhesion strength of calcium phosphate coatings applied to poly(carbonate urethane) substrates. *Journal of The Mechanical Behavior of Biomedical Materials* (6) 128-138, 2012.
34. Engin, N. Ö. ve Taş, C., 1999. Manufacture of macroporous calcium hydroxyapatite bioceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, (19) 2569-2572, 1999.
35. Evans, F.,G., and Lebow, M., 1951. Regional fiddereces in some of the physical propertied of the human femur, *journal of applied physiology.*, 3, 563- 567, 1951.
36. Faure, J., Balamurugan, A., Benhayoune, H., Torres, P., Balossier, G., Ferreira, J.M. F., 2009. Morphological and chemical characterisation of biomimetic bone like apatite formation on Ti6Al4V titanium alloy. *Mater. Sci. & Eng. C* (29), 1252-1257, 2009.
37. Geesink, R., Hoefnagels, N., 1997. Eight years' results of HA coated primary total hip replacement. *Acta. Orthop. Belg.*; 63: 72-75, 1997.
38. Gümüşderelioglu, M., 2002. Tıbbın gelecegi biyomalzemeler. *Bilim ve Teknik Dergisi*, 2-4, 2002.
39. Gümüşderelioglu, M., 2002. Biyomalzemeler. *Bilim ve Teknik Dergisi*, TÜBİTAK, Temmuz özel sayısı, 2002.

40. Güven, Ş.Y., Delikanlı, K., 2006. Metalik biyomalzemelerde son gelişmeler. TİMAK-Tasarım İmalat Analiz Kongresi. 362-368, Balıkesir, 2006.
41. H. Li, K.A. Khor,, P. Cheang., 2002. Young's modulus and fracture toughness determination of high velocity oxy-fuel-sprayed bioceramic coatings, Surface and Coatings Technology (155) 21–32, 2002.
42. Hamadouche, M., Sedel, L., 2000. Ceramics in orthopaedics, reviw article. The jour. of bone & joint surgery (Br), vol. 82-B: 1095-1096, 2000.
43. Hayakawa, T., Yoshinari, M., Kiba, H., Yamamoto, H., Nemoto, K., Jansen, J. A., 2002. Trabecular bone response to surface roughened and calcium phosphate (Ca-P) coated titanium implants. Biomaterials (23), 1025–1031, 2002.
44. Hazama, H., 1956. Study on the torsional strength of the compact substance of human beings. J. Kyoto Pref. Med. Univ., 60, s.167, 1956.
45. Hsieh, M., Perng, L., Chin, T., Perng, H., 2001. Phase purity of sol-gel-derived hydroxyapatite ceramic. Biomaterials, vol. 22, pp. 2601-2607, 2001.
46. Keller, T.S., Mao, Z., Spengler D.M., 1990. Young's modulus, bending strength, tissue mechanical properties of human compact bone, Journal of Orthopedic, Res. 8, 592-600, 1990.
47. Kempson, G. E., 1982. Relationship between the tensile properties of articular cartilage from the human knee and age. Annals of the Rheumatic Diseases 41, 508-511, 1982.
48. Kim, D.H. and Kim, C.H., 1990. Toughening behaviour of silicon carbide with additions of yttria and alumina. Journal of American Ceramic Society 73, 1431-1434, 1990.
49. Kim, H.M., Miyaji, F., Kokubo, T., and Nakamura, T., 1997. Effect of heat treat. on apatite-forming ability of Ti metal induced by alkali treat. Jour. of Mat. Scn. Mater. in medicine 8, 341-347, 1997.
50. Kim, H.M., Miyaji, F., Kokuba, T. And Nakamura, T., 1996. Preparation of bioactive Ti and its alloys via simple chem. surface treat. Jour. Biomed. Mater.Res., Vol.32, 409-417, 1996.
51. Kim, H.M., Miyaji, F., Kokuba, T. And Nakamura, T., 1997. Bonding strenght of bonelike apatite layer ot Ti metal substrate, Jour. Biomed. Mater.Res., Vol.38,121-127, 1997.
52. Kokubo, T., Kim, H. M., Miyaji, F., Takadama, H., Miyazaki, T., 1999. Ceramic–metal and 484 ceramic–polymer composites prepared by a biomimetic process. Compos Appl Sci Manufact, 30:405–9, 1999.

53. Kui Cheng, Changbao Ren, Wenjian Weng, Piyi Du, Ge Shen, Gaorong Han, Sam Zhang., 2009. Bonding strength of fluoridated hydroxyapatite coatings: A comparative study on pull-out and scratch analysis, *Thin Solid Films* (517), 5361–5364, 2009.
54. Kusoglu, İ. M., Celik, E., Cetinel, H., 2005. Wear behavior of flame sprayed Al₂O₃-TiO₂ coatings on plain carbon steel substrates. *Surface & Coatings Technology*, Vol:200, No:1-4, pp.1173-1177, 2005.
55. Lee, S., Whang, C. N., Lee, G.H., Cui, F. Z., Ito, A., 2003. Effects of ion beam assist on the formation of calcium phosphate film. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 206, 522–526, 2003.
56. Li, F., Q. L. Feng, F. Z. Cui, H.D. Li, and H. Schubert, 2002. A simple biomimetic method for calcium phosphate coating. *Surface & Coating Technology*, 154 (2002) 88–93, 2002.
57. Li, P., Kangasniemi, I., de Groot, K., Kokubo, T., 1994. Bonlike HA induction by a Gel-Derived Titania on a Titanium substrate. *jour. of Amer. Cer. Soc.*, 77, 5, 1307-1312, 1994.
58. Li, P.J., 2003. Biomimetic nano-apatite coating capable of promoting bone ingrowth. *J Biomed Mater Res A* 2003;6 6A(1):79–85, 2003.
59. Lopatin, C.M., Pizziconi, V., Alford, T.L., Laursen, T., 1998. Hydroxyapatite powders and thin films prepared by a sol-gel technique. *Thin Solid Films*, vol. 326, pp. 227–232, 1998.
60. Marcelo, Henrique. Prado da. Silva., Alexandra, Fernandes. Lemos., José, Maria da. Fonte. Ferreira., José, Domingos. Santos., 2003. Mechanical characterisation of porous glass reinforced hydroxyapatite ceramics – bonelike. *Materials Research*, Vol. 6, No.3, 321-325, 2003.
61. Mohammadi, Z., Ziaei-Moayyed, A.A., Mesgar, S.M., 2007. Adhesive and cohesive properties by indentation method of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings. *Applied Surface Science* 253, 4960–4965, 2003.
62. Murugan, R. and Ramakrishna, S., 2005. Development of nanocomposites for bone grafting. *Composites Science and Technology*, 65, 2385-2406, 2005.
63. Nagano, M., Kitsugi, T., Nakamura, T., Kokuba, T., Tanahashi, M., 1996. Bone bonding ability of an apatite coated polymer produced using a biomimetic method : A mechanical and histological study in vivo, *Jour. Of Biomedical Materials Res.*, Vol.32, 487-494, 1996.
64. Neil, N.A., 1983. Raw materials for refractories SiC and Si₃N₄. *Ceramic Engineering Science and Proceeding* 4 [1-2], 186-193, 1983.
65. Park, J.B., and Lakes, R.S., 1992. *Ceramic Implant Materials In: Biomaterials An Introduction*, 2nd ed., p 125. Pres, New York, 1992.

66. Pasinli, A., 2004. Hidroksiapatit biyoseramiklerin biyomedikal uygulamaları. Celal Bayar Üniversitesi Doktora Tez Çalışması, 2004.
67. Pasinli, A., Aksoy, R. S., 2009. Yapay kemik uygulamaları için hidroksiapatit. Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi, ISSN-1304-4141, 2009.
68. Pasinli, A., Yuksel, M., Celik, E., Sener, S., Tas, C.A., 2010. A new approach in biomimetic synthesis of calcium phosphate coatings using lactic acid-Na lactate buffered body fluid solution. *Acta Biomaterialia* 6, 2282-2288, 2010.
69. Pasinli, A., Yuksel, M., Havitcioglu, H., Tas, A. C., Aksoy, R. S., Celik, E., Yildiz, H., Toparli, M., Canatan, A., Sener, S., 2009. Calcium phosphate coating of Ti6Al4V by a n-lactate and lactic acid-buffered body fluid solution. PCT Patent; Appl. No: WO 2009/145741 A2, 2009.
70. Piattelli, A., Trisi, P., Passi, P., Piattelli, M., and Cordioli G.P., 1994. Histochemical and confocal laser scanning microscopy study of the bone-titanium interface: an experimental study in rabbits. *Biomaterials*, 15, 3, 194-200, 1994.
71. Ponton, C.B., Rawlings, R.D., 1989. Vickers indentation fracture test. Part 1 Review of literature and formulation of standardized indentation toughness equations. *Mater SCI Tech Ser* 5, 865-872, 1989.
72. Prendergast, P.J., 1997. Finite element models in tissue mechanics and orthopaedic implant design. *Clinical Biomechanics*, vol. 12, no. 6, pp. 343-366, 1997.
73. Reilly, D.T., and Burstein, A.H., 1975. The elastic and ultimate properties of compact bone tissue. *Journal of Biomechanics*, 8, 393-401, 1975.
74. Reilly, D.T., Burstein, A.H., and Frankel, V.H., 1974. The elastic modulus for bone. *Journal of Biomechanics*, 7, 271-280, 1974.
75. Sepahvandi, A., Moztarzadeh, F., Mozafari, M., Ghaffari, M., Raei, N., 2011. Photoluminescence in the characterization and early detection of biomimetic bone-like apatite formation on the surface of alkaline-treated titanium implant: State of the art. *Biointerfaces* 86, 390-396, 2011.
76. Shikimaka, O. and Grabco, D., 2008. Deformation created by Berkovich and Vickers indenters and its influence on surface morphology of indentations for LiF and CaF₂ single crystals. *Journal of Physics D: Applied Physics* 41, 1-6, 2008.
77. Simsek, F.A., 1997. Chemical preparation of calcium hydroxyapatite in synthetic body fluids at 37 °C and its use for coating some metal surfaces. M.Sc. Thesis, METU, Ankara, 1-107, 1997.

78. Solak, A.Ş., Aydın, E., Pestilci, F.İ., Akdoğan, M., Ersan, Ö., 1999. Hidroksiapatit kaplı total kalça protezleri ile kısa dönem takip sonuçlarımız. Jour. of arthroplasty and Arthroscopic Surgery, Vol. 10, No. 2, 117-122, 1999.
79. Şerbetçi, K., Orhun, S., Korkusuz, F., Hasırcı, N., 2002. Hidroksiapatit içeren kemik çimentosunun *in-vivo* biyouyumluluğu, Jour. of Arthroplasty & Arthroscopic surgery, Vol. 13, No. 4, 259-263, 2002.
80. Takadama, H., Kim, H.M., Kukuba, T., and Nakamura, T., 2001. TEM-EDX study of mechanism of bonelike apatite formation on bioactive titanium metal in simulated body Fluid. Jour. Of Biomed. Mater. Res., 57: 441-448, 2001.
81. Tas, A.C., Bhaduri, S. B., 2004. Rapid coating of Ti6Al4V at room temperature with calcium phosphate solution similar to 10_SBF. J Mater Res. 19:2742-9, 2004.
82. Taş, A.C., 2000. Synthesis of Biomimetic Ca-Hydroxyapatite Powders at 37°C in Synthetic Body Fluids. Biomaterials, 21, 1429-1438, 2000.
83. Tirrell, M., Kokkoli, E., 2001. The role of surface science in bioengineer materials, California, 2001.
84. Tsui, Y.C., Doyle, C., Clyne, T.W., 1998. Plasma sprayed hydroxyapatite coatings on titanium substrates Part 2: optimisation of coating properties, Biomaterials 19, pp. 2031-2043, 1998.
85. Uğuz, A., Arıdağ, K., 1999. Biyomalzeme olarak seramikler, Makine mühendisleri odası bilim günleri bildiriler kitabı, Denizli, 279-286, 1999.
86. Urist, M. R., Lietze, A., Dawson, E., 1984. β Tricalcium Delivery System for Bone Morphogenetic Protein. Clin Orthop., 187:227-280, 1984.
87. Uyulgan, B., Cetinel, H., Tekmen, Ç., Özdemir, İ., Çelik, E., 2003. Wear properties of Mo coatings. *Surface & Coatings Technology*, V. 174-175, pp. 1082-1088, 2003.
88. Van, N. R., 1987. Titanium: The implant mater. of Today. Jour. Mater. Sci., 22, 3801-3811, 1987.
89. Ward, L.P., Strafford, K.N., Wilks, T.P., and Subramanian, C., 1996. The role of refractory element based coating on the tribological and biological behaviour of orthopaedic implants. Jour. of Materials Processing Technology, 56, 364-374, 1996.
90. Weng, W., and Baptista, J.L., 1999. Preparation and character. of HA coatings on Ti6Al4V alloy by a Sol-Gel Method, Jour. of Amer. Cer. Soc., 82, 1, 27-32, 1999.
91. Willert, H.G., Bertram, H., Buchhorn, G.H., 1990. Osteolysis in alloarthroplasty of the hip: the role of bone cement fragmentation. Clin. Orthop. ; 258, 108-121, 1990.

92. Xiang, G., Yang, L., Fuzeng, R., Xiong, L., 2011. Integrity and zeta potential of fluoridated hydroxyapatite nanothick coatings for biomedical applications. *Journal of The Mechanical Behavior of Biomedical Materials* (4)1046-1056, 2011.
93. Xiaobo, C., Yuncang L., Peter, D. H., Cui'e, W., 2009. Microstructures and bond strengths of the calcium phosphate coatings formed on titanium from different simulated body fluids. *Materials Science and Engineering C* 29, 165-171, 2009.
94. Xiaobo, C., Yuncang, L., Peter, D.Hodgson., Cui'e, Wen., 2009. Microstructures and bond strengths of the calcium phosphate coating formed on titanium from different simulated body fluids. *Materials Science and Engineering C*. C29, 165-171, 2009.
95. Yalçın, B., 2007. Toz metalurjisi yöntemiyle imal edilen titanyum alaşımı implantların temel özelliklerinin araştırılması. Süleyman Demirel Üniversitesi Doktora Tezi, Isparta, 2007.
96. Yan, W.Q., Nakamura, T., Kawanabe, K., Nishiguchi, S., Oka, M., Kokubo, T., 1997. Apatite layer-coated Ti for use as bone bonding implants. *Biomaterials*, 18, 1185–1190, 1997.
97. Yan, W.Q., Nakamura, T., Kawanabe, K., Nishiguchi, S., Oka, M., Kokubo, T., 1997. Apatite layer-coated Ti for use as bone bonding implants, *Biomaterials*, 18, 1185–1190, 1997.
98. Yıldırım, S., 2007. Vital pulpa tedavilerinde kalsiyum fosfat biyomateryallerin yeri, *SÜ Dişhek Fak Dergisi*, 16:63-72, 2007.
99. Yoshinari, M., Oda, Y., Inoue, T., Matsuzaka, K., Shimono, M., 2002. Bone response to calcium phosphate-coated and bisphosphonate immobilized titanium implants. *Biomaterials* (23) 2879–2885, 2002.
100. Yuehuei, A. An, Draughn, R.A., 2000. Mechanical testing of bone and the bone implant interface. CRC Press, USA, 624 s., 2000.
101. Zeren, A., Zeren, M., Milcan, A., 2001. Total kalça artroplastisinde kullanılan implantların mekanik özellikleri. *Metal Dünyası*, 98, 12-18, 2001.
102. Zhang, S., Wang, Y.S., Zeng, X.T., Khor, K.A., Weng, W., Sun, D.E., 2008. Evaluation of adhesion strength and toughness of fluoridated hydroxyapatite coatings. *Thin Solid Films* 516, 5162–5167, 2008.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi: 15 Şubat 1978

Doğum Yeri: İzmir

Lise: İzmir Şemikler Lisesi

Lisans: Dumlupınar Üniversitesi Makine Eğitim (2004)

Yüksek Lisans: Dumlupınar Üniversitesi Makine Mühendisliği A.B.D. (2008)

Doktora: Celal Bayar Üniversitesi Makine Mühendisliği A.B.D. (2013)

Öğretim Görevlisi: Ege Üniversitesi Ege Meslek Yüksekokulu (2005 – 2010)

Öğretim Görevlisi: Celal Bayar Üniversitesi Manisa OSB MYO (2011 – devam)

Öğr. Gör. İbrahim AYDIN

Manisa, 2013