

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İNCE TiO<sub>2</sub> ve Ag/TiO<sub>2</sub> FİLMLEİN SOL-JEL YÖNTEMİ İLE CoCrMo  
ALAŞIMININ YÜZEYİNE KAPLANMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Aysun DEMİRTAŞ**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Malzeme Mühendisliği Programı**

**HAZİRAN 2012**



**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İNCE TiO<sub>2</sub> ve Ag/TiO<sub>2</sub> FİLMLEİN SOL-JEL YÖNTEMİ İLE CoCrMo  
ALAŞIMININ YÜZEYİNE KAPLANMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Aysun DEMİRTAŞ  
(506101402)**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Malzeme Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENÖĞLU**

**HAZİRAN 2012**



İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506101402 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Aysun DEMİRTAŞ**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "**İNCE TiO<sub>2</sub> ve Ag/TiO<sub>2</sub> FİLMERİN SOL-JEL YÖNTEMİ İLE CoCrMo ALAŞIMININ YÜZEYİNE KAPLANMASI**" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :**      **Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENÖĞLU**      .....

İstanbul Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri :**      **Prof. Dr. Eyüp Sabri KAYALI**      .....

İstanbul Teknik Üniversitesi

**Prof. Dr. Sakin ZEYTİN**      .....

Sakarya Üniversitesi

**Teslim Tarihi :**      **04 Mayıs 2012**

**Savunma Tarihi :**      **06 Haziran 2012**



*Anneannem ve Aileme,*



## ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca tez yönetimimi üstlenen, fikir, bilgi ve deneyimlerinden çalışmamın her aşamasında yararlandığım, her zaman desteğini gördüğüm değerli hocam Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENOĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım sırasında yardım ve desteklerini esirgemeyen, görüş ve önerilerinden faydalandığım değerli hocalarım Prof. Dr. E. Sabri KAYALI, Doç. Dr. Murat BAYDOĞAN ve Yrd. Doç. Dr. Erdem ATAR'a içten teşekkürlerimi sunarım.

Deneylelerdeki yardımları ve tezin oluşturulmasındaki önerileri için Araştırma Görevlisi Onur MEYDANOĞLU'na ve Araştırma Görevlisi Faiz MUHAFFEL'e teşekkür ederim. Biyoaktivite testlerim sırasında, deneyimleri ile yol gösteren ve deneyler sırasında bana yardım eden arkadaşım Dilek TEKER'e teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca verdiği fikir, destekleri ve yardımları için çok sevgili arkadaşım Y. Müh. Kudret SOLUM, Müh. Tuncay TURAN, Müh. Berk AYGÜN, Müh. Ceren BEGÜM'e, Müh. Mehmet Akif ÜNAL'a, Müh. Zühra İNANIR ve Müh. Nihan TAŞKIN'a sonsuz teşekkür ederim. Tez yazım aşamasında karşılaştığım sorunların çözümünde desteklerini esirgemeyen Y. Müh. Berkay KAVAS ve Müh. Melda KÖKSEL'e ve yüksek lisans dönemi boyunca birlikte çalıştığım tüm arkadaşlarıma ayrıca teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca ders ve tez aşamamda her konuda destek ve yardımlarını esirgemeyen ev arkadaşlarım Y. Müh. Dilay ERDOĞAN, Müh. Didem OVALI ve Y. Müh. Elif EZGİ'ye sonsuz teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca beni her zaman destekleyen ve bana hep güvenip inanan babam Hasan DEMİRTAŞ'a, uzun süren üniversite hayatım boyunca rahat edebilmem için her türlü fedakarlığı yapan bana her zaman sabır ve anlayış gösteren annem Ayşe DEMİRTAŞ'a, hem maddi hem de manevi destek veren abilerim Ali ve Aykut DEMİRTAŞ'a, ablalarım Meral ve Ümmühan DEMİRTAŞ'a tüm kalbimle teşekkür eder, ailemin yeni üyesi Nehir DEMİRTAŞ'a sevgilerimi sunarım.

Mayıs 2012

Aysun DEMİRTAŞ  
(Malzeme Mühendisi)



## İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER .....	ix
KISALTMALAR .....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY .....	xix
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. BİYOMALZEMELER .....</b>	<b>3</b>
2.1 Biyomalzemelerin Uygulamaları .....	5
2.2 Biyomalzemelerden Beklenen Temel Özellikler .....	5
2.2.1 Biyouyumluluk.....	6
2.2.2 Kemiğe yakın elastik ve mekanik özellikler .....	7
2.2.3 Biyoaktivite .....	7
2.2.4 Korozyon direnci.....	7
2.2.5 Uygun tasarım ve üretim.....	8
2.3 Biyomalzemelerin Sınıflandırılması .....	8
2.3.1 Metalik biyomalzemeler .....	9
2.3.1.1 Paslanmaz çelikler.....	11
2.3.1.2 Titanyum ve alaşımları.....	12
2.3.1.3 Kobalt alaşımları .....	14
2.3.2 Seramik biyomalzemeler.....	14
2.3.3 Polimerik esaslı biyomalzemeler .....	16
2.3.4 Kompozit biyomalzemeler .....	17
<b>3. KOBALT ALAŞIMLARI.....</b>	<b>19</b>
3.1 Kobalt Krom Alaşımlarının Biyouyumluluğu.....	25
3.2 Kobalt Esaslı Biyomalzemeler Üzerine Uygulanan Yüzey İşlemleri .....	27
<b>4. SOL-JEL YÖNTEMİ .....</b>	<b>33</b>
4.1 Sol-Jel Yönteminde Kullanılan Yöntemler .....	35
4.1.1 Metal alkoksitler .....	35
4.1.2 Alkoller .....	35
4.1.3 Katalizörler.....	35
4.2 Sol-Jel Oluşumu .....	36
4.2.1 Hidroliz reaksiyonu .....	36
4.2.2 Yoğunlaştırma reaksiyonu .....	36
4.2.3 Jelleşme.....	37
4.3 Sol-Jel Film Kaplama Yöntemleri.....	37
4.3.1 Daldırarak kaplama yöntemi .....	39
4.3.2 Döndürerek kaplama yöntemi .....	43
4.3.3 Püskürterek kaplama yöntemi .....	44
4.3.4 Termoforez yöntemi.....	45

4.3.5 Elektroforez yöntemi.....	46
4.3.6 Yerleştirme yöntemi.....	46
4.3.7 Karışık yöntem .....	46
4.4 Sol-Jel Yöntemini Etkileyen Faktörler .....	46
4.4.1 Hidroliz ve yoğunlaşma hızı .....	46
4.4.1.1 Elektronegatiflik.....	46
4.4.1.2 Alkoksit gruplarının sterik etkisi.....	47
4.4.1.3 Metal alkoksitlerin molekül yapısı.....	47
4.4.1.4 pH.....	47
4.4.1.5 Kurutma.....	47
4.5 Sol-Jel Yönteminin Uygulama Alanları .....	47
<b>5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>49</b>
5.1 Altlıkların Hazırlanması .....	49
5.2 Solüsyonun Hazırlanması.....	49
5.3 Filmlerin Kaplanması .....	50
5.4 Karakterizasyon Çalışmaları .....	51
5.4.1 Sol - Jelin karakterizasyonu .....	51
5.4.2 Kaplamanın karakterizasyonu .....	51
5.4.2.1 Kaplamanın Yapısal Karakterizasyonu .....	51
5.4.2.2 Biyoaktivite Deneyleri .....	52
5.4.2.3 Antibakteriyellik Deneyleri.....	55
<b>6. DENEYSEL SONUÇLAR.....</b>	<b>57</b>
6.1 Sol-Jelin Karakterizasyonu.....	57
6.2 Kaplamanın Karakterizasyonu .....	60
6.2.1 Solüsyonda bekleme süresinin kaplama özelliklerine etkisi.....	60
6.2.2 Kaplamanın yapısal karakterizasyonu.....	62
6.2.3 Biyoaktivite incelemeleri .....	65
6.2.4 Antibakteriyellik incelemeleri.....	70
<b>7. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>71</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>73</b>
<b>EKLER.....</b>	<b>79</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>81</b>

## KISALTMALAR

<b>SEM</b>	: Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
<b>EDS</b>	: Enerji Dispersif Spektrometresi
<b>SBF</b>	: Yapay Vücut Sıvısı (Simulated Body Fluid)
<b>XRD</b>	: X-ışınları Difraksiyonu
<b>DTA</b>	: Diferansiyel Termal Analiz
<b>FTIR</b>	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
<b>EIS</b>	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
<b>AFM</b>	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
<b>EIS</b>	: Diferansiyel Termal Analizi
<b>HCA</b>	: Hidroksi karbona apatit
<b>HA</b>	: Hidroksiapatit
<b>BSA</b>	: Sığır Albümini Serumunu
<b>HMK</b>	: Hacim Merkezli Kübik
<b>FCC</b>	: Yüzey Merkezli Kübik
<b>ASTM</b>	: Amerikan Malzeme Test Birliği
<b>HIP</b>	: İzostatik Presleme
<b>PVD</b>	: Fiziksel Buhar Biriktirme
<b>PACVD</b>	: Plazma Aktif Kimyasal Buhar Biriktirme
<b>DLC</b>	: Elmas Benzeri Karbon
<b>PBS</b>	: Fosfat Tampon Salinesi
<b>E.coli</b>	: Escherichia coli



## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

Çizelge 2.1: İnsan vücudunda implant olarak kullanılan doğal ve sentetik malzemeler .....	4
Çizelge 2.2 : İmplant alaşımlarının mekanik özellikleri ve insan kemiği .....	9
Çizelge 2.3 : İmplant metallerinin tipik mekanik özellikleri .....	10
Çizelge 2.4 : İmplantlarda kullanılan paslanmaz çeliklerin kimyasal kompozisyonları .....	11
Çizelge 2.5 : Titanyum ve alaşımlarının mekanik özellikleri .....	13
Çizelge 2.6 : Biyoseramiklerin doku ile etkileşimlerine göre sınıflandırılmaları ve biyoseramik örnekleri .....	14
Çizelge 2.7 : Polimerik biyomalzemelerin mekanik özellikleri .....	17
Çizelge 3.1 : Döküm ve dövme kobalt esaslı alaşımların tipik özellikleri .....	19
Çizelge 3.2 : CoCr alaşımlarının kimyasal kompozisyonları .....	20
Çizelge 3.3 : Biyomedikal uygulamalarda kullanılan Co alaşımlarının uluslar arası standartlardaki gösterilişi .....	24
Çizelge 3.4 : Kobalt esaslı alaşımla temas eden dokunun analizi .....	26
Çizelge 4.1 : Farklı silikon alkoksitler için jelleşme süreleri .....	47
Çizelge 5.1 : Standart F75 CoCrMo alaşımının kimyasal bileşimi .....	49
Çizelge 5.2 : Kan plazması, SBF ve 1.5X SBF'nin iyon konsantrasyonları .....	53
Çizelge 5.3 : 1 litre 1.5X Tas-SBF hazırlamada kullanılan kimyasal miktarları .....	53
Çizelge 6.1 : Belirli sürelerde SBF testine tabi tutulan standart F75 CoCrMo alaşımının SEM görüntüleri ve EDS analizleri .....	66
Çizelge 6.2 : Belirli sürelerde SBF testine tabi tutulan TiO <sub>2</sub> kaplı numunelerin SEM görüntüleri ve EDS analizleri .....	67
Çizelge 6.3 : Belirli sürelerde SBF testine tabi tutulan Ag/TiO <sub>2</sub> kaplı numunelerin SEM görüntüleri ve EDS analizleri .....	68



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1 : İnsan vücudunda biyoseramikler.....	16
Şekil 3.1 : Büyük bir tane boyutu artı tane sınırı ve matris karbürlerini gösteren döküm CoCrMo ASTM F75 alaşımının mikroyapısı .....	21
Şekil 3.2 : (A) Dentritik yapıyı ve iri tane boyutunu gösteren döküm CoCrMo ASTM F75 alaşımı yapay kalça sapı kesitinin metalografik olarak parlatma ve dağlanması sonucu makrofotosu (B) A'da ki ile aynı CoCrMo ASTM F75 kalça sapının kırık yüzeyinin makrofotosu .....	22
Şekil 4.1 : Sol-jel yönteminin şekilsel gösterimi .....	33
Şekil 4.2 : Jelleşmede oluşan mekanizmalar .....	37
Şekil 4.3 : İnce film hazırlama yöntemleri .....	38
Şekil 4.4 : Daldırma yönteminin aşamalarının şematik gösterimi.....	40
Şekil 4.5 : Kaplama sırasında oluşan kuvvet çizgileri.....	41
Şekil 4.6 : Sol-Jel daldırarak kaplama .....	41
Şekil 4.7 : Döndürerek kaplama yönteminin aşamaları.....	44
Şekil 4.8 : Püskürterek kaplama yönteminin aşamaları.....	45
Şekil 5.1 : KSV marka dip-coater cihazı .....	50
Şekil 5.2 : Profilometre yardımıyla hassas kalınlık ölçümü. ....	52
Şekil 5.3 : Yapay vücut sıvısı hazırlama akış diyagramı. ....	54
Şekil 5.4 : SBF içine daldırılan CoCrMo alaşımının apatitle kaplanmasında kullanılan basit düzenek. ....	54
Şekil 5.5 : Escherichia coli bakteri kolonisi .....	55
Şekil 6.1 : TiO <sub>2</sub> jel tozuna ait DTA/TG grafiği. ....	57
Şekil 6.2 : TiO <sub>2</sub> jelinden elde edilen tozların belli sıcaklıklardaki XRD paternleri... 58	
Şekil 6.3 : TiO <sub>2</sub> ve Ag/ TiO <sub>2</sub> tozlarının XRD paterni incelemesi. ....	59
Şekil 6.4 : TiO <sub>2</sub> ve Ag/ TiO <sub>2</sub> tozlarının FTIR incelemeleri.....	59
Şekil 6.5 : Solüsyonda bekleme süresiyle kaplama kalınlığı ve yüzey pürüzlülüğü değişim grafiği. ....	61
Şekil 6.6 : Solüsyonda bekleme süresiyle yüzey temas açısı değişim grafiği. ....	61
Şekil 6.7 : (a) CoCrMo alaşımı (b) TiO <sub>2</sub> kaplamalı ve (c) Ag/TiO <sub>2</sub> kaplamalı numunelerin ıslatma açısı görüntüleri. ....	62
Şekil 6.8 : TiO <sub>2</sub> kaplamaların (a) 5 sn ve (b) 20 sn bekleme sürelerinde x1000 büyütmedeki yüzey görüntüleri.....	63
Şekil 6.9 : Ag/TiO <sub>2</sub> kaplamaların (a) 5 sn ve (b) 20 sn bekleme sürelerinde x1000 büyütmedeki yüzey görüntüleri.....	63
Şekil 6.10 : TiO <sub>2</sub> kaplamaların 5 sn ve 20 sn bekleme sürelerinde x1000 büyütmedeki EDS analizleri .....	64
Şekil 6.11 : Ag/TiO <sub>2</sub> kaplamaların 5 sn ve 20 sn bekleme sürelerinde x1000 büyütmedeki EDS analizleri.....	64
Şekil 6.12 : Çizik deneyi sonucu görülen kesişme bölgeleri. ....	65
Şekil 6.13 : Bir ay SBF sıvısında bekletilmiş TiO <sub>2</sub> ve Ag/ TiO <sub>2</sub> kaplı numunelerin FTIR incelemeleri .....	69

**Şekil 6.14** : Numunelerin antibakteriyellik özelliklerinin belirlenmesi (a)  $\text{TiO}_2$  (b)  
Ag/ $\text{TiO}_2$  ..... 70

## İNCE TiO<sub>2</sub> ve Ag/TiO<sub>2</sub> FİMLERİN SOL-JEL YÖNTEMİ İLE CoCrMo ALAŞIMININ YÜZEYİNE KAPLANMASI

### ÖZET

Kobalt alaşımları ortopedik uygulamalarda özellikle kalça protezlerinde ve vücut içinde kullanılan plakalarda en fazla tercih edilen üç temel metalik biyomalzemelerden birisi haline gelmiştir. Bunun temel sebebi de iyi aşınma direncine, yüzeyindeki Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tabakası sayesinde iyi korozyon direncine, implant gövdesinin ihtiyaç duyduğu yüksek yorulma direncine sahip olmasıdır. Bununla birlikte, ortopedik implant CoCr alaşımlarının korozyon dirençleri yüksek olmasına rağmen, yüzeydeki pasif oksit tabakasının her zaman stabil olmamasından dolayı vücut sıvısına doğru krom ve kobalt iyonlarının salınımının gerçekleştiği tespit edilmiştir. Özellikle vücut içerisinde salınan krom iyonlarının toksik, alerjik ve kanser yapıcı etkisi bulunmaktadır. Ayrıca kobalt alaşımlarının sürtünme etkisi ile oluşan aşınma ürünleri dokuya doğru geçiş yaparak implantın ömrünü azaltmaktadır. Bu zararlı metal iyonları ve aşınma kalıntılarının dokulara geçişini azaltmak veya durdurmak için biyomalzemelerin yüzeylerine ince film kaplamalar uygulanır.

Bu çalışmanın amacı biyouyumluluğu titanyum alaşımlarına nazaran düşük olan CoCrMo alaşımının yüzey özelliklerinin geliştirilmesidir. Çalışmada bu amaçla, ortopedik uygulamalarda kullanılan metalik implant CoCrMo alaşımının yüzeyi sol-jel daldırma yöntemi kullanılarak TiO<sub>2</sub> ve Ag/TiO<sub>2</sub> ince filmleri ile kaplanmıştır. İlk olarak hazırlanan solüsyonun termal karakterizasyonu yapılmıştır. Buradan yola çıkılarak kaplamanın yapılacağı ara ve ana tavlama sıcaklıkları tespit edilmiştir. Belirlenen bu sıcaklıklarda hazırlanan kaplamaların kaplama kalınlığı, yüzey pürüzlülüğü ve yüzey temas açısı gibi yüzey özellikleri üzerine solüsyonda bekleme süresinin etkisi incelenmiştir. Ayrıca, biyoaktivite ve antibakteriyellik testleri de yapılmıştır. İnce filmin yapısal analizleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dispersif spektrometresi (EDS) ile incelenmiştir. Ortopedik CoCrMo alaşımlarının yüzeyinde oluşturulan TiO<sub>2</sub> ve Ag/TiO<sub>2</sub> ince film kaplamaların biyouyumluluğunu belirlemek amacıyla biyoaktivite testi uygulanmıştır. Biyoaktivite testi sonrası numuneler üzerinde SEM, EDS ve FTIR analizleri yapılmıştır. Antibakteriyel testleri ise Escherichia coli bakterisi ile gerçekleştirilmiştir.

Yapılan test ve analizlerin sonucunda, standart F75 CoCrMo alaşımı yüzeyinde oluşturulan TiO<sub>2</sub> ince film kaplamaların kalınlıkları, solüsyonda bekleme süresinin artmasıyla 92 nm'den 325 nm'ye, gümüş (Ag) ilavesi yapılan numunelerde ise kaplama kalınlıkları, aynı bekleme süresinde 92 nm'den 157 nm'ye yükselmiştir. Aynı şekilde kaplamaların yüzey pürüzlülüklerinde de artış gözlenmiştir. Her iki kaplamada da bekleme süresi ve gümüş miktarına bağlı olarak temas açısı değerlerinde düzenli bir değişim görülmüştür. Filmlere uygulanan çizik testleri sonucunda altlık malzeme yüzeyinde oluşturulan ince filmlerin altlığa iyi derecede yapıştığı belirlenmiştir. Yapılan biyoaktivite deneyleri sonucunda, altlık malzeme de apatit kaplamanın oluştuğu fakat yüzeye iyi tutunmadığı, TiO<sub>2</sub> ve Ag/TiO<sub>2</sub> kaplı numunelerde kaplamanın yüzeyden ayrılmadığı sadece gümüş ilaveli numunelerde

kaplamanın geç oluştuğu tespit edilmiştir. Ayrıca,  $TiO_2$  içerikli solüsyona yeter miktarda gümüş bileşeni ilave edilerek CoCrMo alaşımına antibakteriyel özellik kazandırılmıştır.

## **COATING THIN TiO<sub>2</sub> AND Ag/TiO<sub>2</sub> FILMS ON SURFACE OF THE CoCrMo ALLOY BY SOL-GEL METHOD**

### **SUMMARY**

Developments and applications that started with transfer of science and technology to biomedical industry has brought many innovations. Usage of implant that reached out 1960s serves various purposes. Medical implants in aims of dentistry and biomedical were started in the modern sense in 1960. Implants which are formed of various shape and size and are produced from various materials such as metallic or artificial is applied to human body. Artificial materials are desired for their physical, mechanical, chemical and electrical properties for applications in orthopedics. Biomaterials are selected carefully for various areas of body which serves various usages. Therefore, many researches have been conducted on various metals and alloys to manufacture implants in the most economical way. For implants that used in orthopedic applications must meet the requirement as the combination of optimum strength and fatigue resistance. These research activities were generally carried out with stainless steel, titanium alloys and cobalt chromium alloys which are in the class of metallic biomaterials.

CoCr alloys which are so-called vitalium steel originally were used in dentistry as an alternative of gold until the beginning of the 1930s. And then used in orthopedic applications as hip prostheses and the plates. In general two basic types of CoCr alloys are used. These are cast CoCr alloys and forging CoCr alloys. Each of these two groups contains more than 20% chromium. Chromium provides to increase resistance by forming a passive oxide film layer on the surface.

Cobalt alloys exhibit good wear resistance, good corrosion resistance in body fluids and high fatigue resistance. Despite of high corrosion resistance of alloys, release of the chromium and cobalt ions in the body were reported due to the instability of passive surface oxide layer. Chromium and cobalt ion enrichment in body fluids lead toxic allergic and cancerous effects. In addition, wear debris formed as a result of the friction of cobalt alloys tends to reduce the service life of the implants.

Biocompatibility is considered as the most important feature in biomaterials, allowing the surrounding tissue to differentiate normally and preventing undesired reactions (such as infection and blood clot). Hydroxyapatite (HA), chemical formula Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH, is considered as the artificial structural template on implants for the mineral phase of bone, dentin and enamel. HA is a calcium phosphate based bioceramic and mostly used in clinics for making artificial bone surface due to its biocompatibility and bioactivity properties. While HA structures are biocompatible and bioactive, their mechanical strength is drastically lower than most of other biomaterials. For this reason, it is difficult to apply HA structures on implant applications which need higher strength. Especially, orthopedically and dental implants should achieve higher strength. Bioceramics are generally coated on the metals which endure higher strength and are biocompatible. These coatings usually are developed in simulated body fluid (SBF).

In recent years, sol-gel method is used widely for homogeneous coating and powders production. Hydrolyze of starting material, condensation of sol forming gel network, removal of solvent system are the basic stages of sol-gel method. The main advantages of sol-gel process are adjustable and flexible types of catalysts, solvents, changeable microstructure, materials and temperature of reactions.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  are produced at low temperatures by sol-gel method. These materials are produced as fiber or powder at various forms and sizes as monolithic material at a range of macron and nano size.

Properties of thin film which produced by sol-gel method are easily changed by deposition conditions, thickness of oxide film and type of material. Residual stress which formed during preparation of oxide film, effects density and other mechanical properties.

By the means of sol-gel method, metal oxides are deposited on the surface of the medical alloy and desired phases can be obtained by post heat treatment.  $\text{TiO}_2$  which is a highly biocompatible oxide can be deposited to desired surfaces via sol-gel method.  $\text{TiO}_2$  is a highly attractive material due to its desired properties such as biocompatibility and photocatalytic behaviour.

The aim of this study was to enhance bioactivity and antibacterial properties of CoCrMo alloy in terms of surface modification. In this study with this purpose, the surface of CoCrMo alloy was coated with thin films of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Ag/TiO}_2$  by using sol-gel dip method.

First, for using in the coating process  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Ag/TiO}_2$  sols were prepared. Polished and cleaned CoCrMo samples were immersed in the sols in normal atmospheric conditions. Samples were dipped into solution by 200 mm/min. They were treated in solution for 5 and 20 seconds. Samples pulled out from sol after dipping process and they held at  $130^\circ\text{C}$  for 10 minutes in normal atmospheric conditions. This process was repeated 5 times in total. After the last layer coated, samples were sintered at  $450^\circ\text{C}$  for one hour.

The characterization studies were conducted on sol and the coatings. During the characterization of the solution, in order to gain the gel, a solvent inside the sol has been removed. Thermal analysis applied to gel with  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  gradually temperature rising between  $50\text{-}700^\circ\text{C}$ . After thermal analysis the gel is turned to dust and kept at determined temperatures for one hour then analyzed at X-ray diffractometer.

Structural characterization studies of the coatings, consisted microstructure examinations, thickness measurements, roughness measurements, wettability measurements, scratch tests, bioactivity tests and antibacterial tests.

Nowadays CoCrMo medical alloys are used frequently in production of dentistry implants and artificial joints. In this study,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Ag/TiO}_2$  thin films were deposited on CoCrMo alloy for 5 and 20 seconds treatment time via Sol-Gel method. The results are shown below:

1. Some reactions were observed at  $110$ ,  $280$ ,  $390$ ,  $450$  and  $540^\circ\text{C}$  temperatures. Two of these reactions were endothermic ( $110$  and  $390^\circ\text{C}$ ), and three of them were exothermic reaction ( $280$ ,  $450$  and  $540^\circ\text{C}$ ). XRD patterns of  $250$  and  $350^\circ\text{C}$  treated samples showed that structure was amorphous, anatase phase started to crystallization at  $450^\circ\text{C}$  and through  $750^\circ\text{C}$  completely transformed to rutile phase. According to FTIR results, expected Ti-O ties are observed in the structure.

2. The examinations showed that the coating thickness and surface roughness of the samples increased while surface wettability was decreasing via increasing treatment time for TiO<sub>2</sub> and Ag/TiO<sub>2</sub> coated samples which treated for 5 and 20 s in Sol-Gel Method. In addition, presence of silver in solution increased the coating thickness and surface roughness however silver content decreased also surface wettability drastically.
3. Investigations on thin film TiO<sub>2</sub> and Ag/TiO<sub>2</sub> coated CoCrMo alloys showed that 5 s coated samples started to crack slightly however no porosities were seen on the surface by SEM. Contrary to 5 s coated samples, both TiO<sub>2</sub> and Ag/TiO<sub>2</sub> coatings cracked clearly on the surface and the cracks got longer on the surface.
4. The scratch tests conducted on coated CoCrMo alloy and the test results briefly showed that there were no worn or thrown among the surface of the coating which scratch lines come across 90° on the surface. As a result, it is clear that the bonds between the coating and substrate were strong enough to hold the coated samples together.
5. Bioactivity tests showed that apatite clusters formed on uncoated substrate however they were bonded to the surface loosely. Although TiO<sub>2</sub> and Ag/TiO<sub>2</sub> coated surfaces showed strong binding to the substrate, thin films just occurred lately for surface coated with Ag samples. FTIR results also support the apatite formation on the coated surfaces.
6. After the antibacterial test, the antibacterial properties were easily seen on the samples with silver addition however others did not show any antibacterial properties. Finally, it is clearly shown that silver addition to the solution created high antibacterial properties on the surface of the samples. Silver content and solubility in the solution were the important parameters for the antibacterial properties. Silver content and solubility would be increased in the solution as a recommendation for the future aspects and studies.



## 1. GİRİŞ

Teknolojinin tıp bilimine transferi ile başlayan, gelişmeler ve uygulamalar, protezlerde pek çok yeniliği de ardından getirmiştir. Özellikle yeni nesil biyomalzemeler, vücuttaki fonksiyonel dokuların tamir ve değişimine güç ve cesaret vermektedir. Biyomalzemelerin, kullanım yerlerinin gerektirdiği ve hayati önem arz eden mekanik ve fiziksel özellikleri sağlaması şarttır. Ortopedik uygulamalarda kullanılan implantların, en uygun mukavemet ve yorulma dayancına sahip, vücuda uyumluluk gösteren metallere veya alaşımlardan en ekonomik şekilde üretimi için çeşitli malzemeler ve üretim yöntemleri kullanılarak çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar genellikle metalik biyomalzeme olan paslanmaz çelik, titanyum alaşımları ve kobalt krom alaşımları ile gerçekleştirilmektedir.

1930'ların başına kadar vityum çeliği olarak adlandırılan Co-Cr alaşımları başlangıçta altının alternatifi olarak diş hekimliğinde kullanılmıştır. Daha sonra ortopedik uygulamalarda özellikle kalça protezlerinde ve vücut içinde kullanılan plakalarda en fazla kullanılan üç temel metalik biyomalzemelerden birisi haline gelmiştir. Genel olarak Co-Cr alaşımlarının iki temel tipinden söz edilir. Bunlar dökme CoCr alaşımları ile dövme CoCr alaşımlarıdır. Her 2 grupta %20'den fazla krom içerir. Krom, yüzeyde pasif bir oksit film tabakası oluşturarak direncin artmasını sağlar. Fakat, yüzeydeki pasif oksit tabakasının her zaman stabil olmamasından dolayı vücut sıvısına doğru krom ve kobalt iyonlarının salınımının gerçekleştiği tespit edilmiştir. Özellikle salınan krom iyonları toksik, alerjik ve vücut içerisinde kanser yapıcı etkide bulunmaktadır. Bu zararlı metal iyonlarının dokulara geçişini azaltmak veya durdurmak için biyomalzemelerin yüzeylerine ince film kaplamalar uygulanır.

İnce film kaplama yöntemleri fiziksel ve kimyasal olmak üzere ikiye ayrılır. Kimyasal bir yöntem olan sol-jel yöntemi ile birlikte yüzey istenilen metal oksitle oda sıcaklığında kaplanabilirken, yapılan ısı işlemi ile birlikte, yüzeyde istenilen fazın elde edilmesi mümkündür. Biyoyumlu bir metal oksit olan  $TiO_2$ 'i, sol-jel yöntemi ile istenilen bir yüzeyi (metal, cam vb.) kaplamak mümkündür.  $TiO_2$  hem

biyouyumlu olması hem de fotokatalitik özellik göstermesinden ötürü biyomalzeme olarak kullanılmasını cazip kılmaktadır.

Yapılan bu çalışmayla, biyouyumluluğu titanyum alaşımlarına nazaran daha düşük olan CoCrMo alaşımının yüzeyini sol-jel daldırma yöntemi kullanılarak TiO<sub>2</sub> ince filmiyle kaplayıp biyouyumluluğu arttırılırken, gümüş takviyeli TiO<sub>2</sub> ince filmi ile kaplayarak da antibakteriyel özellik kazandırılmış biyomalzemeler elde etmek hedeflenmiştir.

## 2. BİYOMALZEMELER

Teknolojik ilerlemelerin çok hızlı yaşandığı günümüzde, insan hayatının ve sağlığının sahip olunan en önemli varlık olduğu düşünülürse, bu teknolojinin en fazla insan sağlığı için kullanılmasının gerekliliği kaçınılmazdır [1]. Bu gelişmelere paralel olarak malzeme biliminde de çok hızlı ilerlemeler kaydedilmiş ve biyomalzeme terimi ortaya çıkmıştır. Birçok farklı tanımı olmasına karşın en geniş anlamda biyomalzemeler, canlı vücudunda bulunan dokuların görevini yerine getiremediği veya destek gerektirdiği durumlarda kullanılan doğal ya da sentetik malzemelerdir [1, 2].

Bilimsel anlamda yeni bir alan olmasına karşın, uygulama açısından biyomalzeme kullanımı tarihin çok eski zamanlarına kadar uzanmaktadır. Mısır mumyalarında bulunan yapay göz, burun ve dişler bunun en güzel kanıtlarıdır. 2000 yıl önce altın diş protezlerinin kullanıldığına dair daha çok kanıt vardır. Ayrıca bronz ve bakır implantların da milat öncesinde kullanıldığı bilinmektedir. Bakır iyonunun vücudu zehirleyici etkisine karşın 19. yüzyıl ortalarına kadar daha uygun malzeme bulunamadığından bu implantların kullanımı devam etmiştir. 19. yüzyıl ortasından itibaren yabancı malzemelerin vücut içerisinde kullanımına yönelik ciddi ilerlemeler kaydedilmiştir. Örneğin 1880’de fildişi protezler vücuda yerleştirilmiştir. İlk metal protez, vityum alaşımından 1938’de üretilmiştir. 1960’lara kadar kullanılan bu protezler, metal korozyona uğradığında ciddi tehlikeler yaratmıştır. 1972’de alümina ve zirkonya isimli iki seramik yapı herhangi bir biyolojik olumsuzluk yaratmaksızın kullanılmaya başlanmış, ancak inert yapıdaki bu seramikler dokuya bağlanamadıklarından çok çabuk zayıflamışlardır. Aynı yıllarda Hench tarafından geliştirilen biyoaktif seramikler (örneğin biyocam ve hidroksiapatit) ile bu problem çözülmüş bulunmaktadır [3]. İlk başarılı sentetik implantlar, iskeletteki kırıkların tedavisinde kullanılan kemik plaklarıdır. Bunu 1950’de kan damarlarının değişimi ve yapay kalp kapakçıklarının geliştirilmesi, 1960’lar da kalça protezleri izlemiştir. Kalp ile ilgili cihazlarda esnek yapıli sentetik bir polimer olan poliüretan kullanılırken, kalça protezlerinde paslanmaz çelik öne geçmiştir. Bunun yanında, ilk

olarak 1937’de diş hekimliğinde kullanılmaya başlanan polimetilmetakrilat ve yüksek molekül ağırlıklı polietilen de kalça protezi olarak kullanılmıştır. II. Dünya Savaşından sonra, paraşüt bezi damar protezlerinde kullanılmıştır. 1970’lerde ilk sentetik, bozunur yapıdaki ameliyat ipliği, poliglikolik asit’ ten üretilmiştir. Kısacası, son 30 yılda 40’ı aşkın metal, seramik ve polimer, vücudun 40’dan fazla değişik parçasının onarımı ve yenilenmesi için kullanılmıştır [4].

İlk uygulamaları 1960’lı yıllara kadar uzanan implant kullanımı günümüzde çok değişik amaçlara hizmet etmektedir. Diş hekimliği ve tıbbi amaçlı implant uygulamaları modern anlamda 1960’lı yıllarda kullanıma girmiştir [5]. Günümüz ortopedi uygulamalarında farklı maksatlar için çok değişik şekil ve boyutlarda metalik veya metal dışı malzemelerden üretilen implantlar insan vücuduna uygulanmaktadır. Biyolojik olmayan yapay malzemeler kendilerinden beklenen fiziksel, mekanik, kimyasal ve elektriksel özelliklerine bağlı olarak bazı ortopedik uygulamalarda kullanılır [6]. Kullanılan biyomalzemenin vücut içerisinde kullanıldığı bölgeye göre özenle seçilmesi gerekmektedir [7]. Çizelge 2.1’de insan vücudunun farklı bölgelerinde hangi alaşımların kullanıldığı görülmektedir.

**Çizelge 2.1:** İnsan vücudunda implant olarak kullanılan doğal ve sentetik malzemeler [8].

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

## 2.1 Biyomalzemelerin Uygulamaları

İnsan vücudunda kullanılan biyomalzemeler iki farklı amaçla kullanılırlar. Birincisi geçici olarak insan vücuduna yerleştirilen ve sonrasında alınan, ikincisi ise kalıcı olarak yerleştirilip herhangi bir organ ya da dokunun görevini üstlenen biyomalzemelerdir [9].

- Geçici Uygulamalar (Çok kısa ve kısa süreli uygulama)
  - Cerrahi ekipmanlar
  - Kırılan kemiği sabitlemek için kullanılan teller, plakalar, vidalar
- Kalıcı Uygulamalar
  - İmplantlar (Dişler, omurga kafesi)
  - Eklem implantları
  - Anevrizma mandalları
  - Anevrizma halkaları
  - Kalp stentleri
  - Vidalar

## 2.2 Biyomalzemelerden Beklenen Temel Özellikler

İmplant uygulamalarında ortaya çıkabilecek başarısızlıklar yeniden operasyon gerektirdiğinden bu aygıtların uzun süreli güvenilirliği çok önemlidir [10]. Yerleştirildiği bölgedeki dokular tarafından kabul edilmediği durumda, malzeme vücutta toksik etkiye neden olur ve çevre dokular da zarar görür [11]. Kullanılan malzemeler iyi mekanik özellikler, korozyon direnci, vücuda uyumluluk ve üstün sürünme ve aşınma karakteristikleri sergilemelidirler. Sözü edilen mekanik özellikler yeterli gerilme ve akma dayanımları, şekil alabilirlik, elastiklik modülleri ve yorulma dayanımını içermektedir. Bu malzemeler milyonlarca çevrime maruz kalabileceklerinden yorulma dayanımı özel bir önem taşır [10].

İnsan vücudunun iç ortamı proteinler içeren bir oksijenli tuz çözeltisi olduğu için uzun süreli korozyon direnci gerekmektedir. Ayrıca implant malzemesi herhangi bir zıt doku reaksiyonuna (alerji) sebep olmamalıdır; böyle bir soruna sebep olacak malzeme kullanılamaz. Bahsedilen eklemlerin sürtünme ve aşınma karakteristikleri en önemli özelliklerdendir. İmplantın, sürtünmeye ve yüke maruz kalan kısımlarının bir yüzü genellikle ultra yüksek molekül ağırlıklı polietilen ve diğer yüzü iyi

parlatılmış metalden yapılır. Biyoimplantlar olarak kullanılmaya yönelik metalik malzemelerden uygulamada ve üretimde beklenen temel özellikler şunlardır [10];

- Uygulama için yeterli statik dayanımı, yorulma dayanımı ve aşınma direncine sahip olmalıdır.
- Toksik madde oluşturmamalı, alerjiye yol açmamalı, kanserojen madde içermemeli ve steril olmalıdır.
- Fizyolojik ortamda korozif olmamalıdır.
- İçinde bulunduğu dokuyla, kemikle veya vücut sıvılarıyla reaksiyona girmemelidir.
- Radyografik olarak görüntülenebilmelidir.
- Uzun ömürlü olmalı, performansını uzun süre korumalıdır.
- Seri üretime elverişli olmalıdır.

### **2.2.1 Biyouyumluluk**

Biyomalzemeler için en önemli özellik biyouyumluluktur. Yani biyomalzemedeki kendisini çevreleyen dokularla uyum içinde olması ve dokuların gelişimine engel olmaması, dokuda iltihap ve pıhtı oluşturmaması beklenir [9]. Araştırmacılar, “biyomalzeme” ve “biyouyumluluk” terimlerini, malzemelerin biyolojik performanslarını belirtmek için kullanmaktadırlar. Biyouyumlu olan malzemeler, biyomalzeme olarak adlandırılır ve biyouyumluluk; uygulama sırasında malzemenin vücut sistemine uygun cevap verebilme yeteneği olarak tanımlanır. Biyouyumluluk, bir biyomalzemenin en önemli özelliklerinden biridir. Biyouyumlu, yani ‘vücutla uyuşabilir’ bir biyomalzeme, kendisini çevreleyen dokuların normal değişimlerine engel olmayan ve dokuda istenmeyen tepkiler (iltihaplanma, pıhtı oluşumu, vb.) meydana getirmeyen malzemedir [12]. Wintermantel ve Mayer bu terimi biraz genişleterek biyomalzemenin yapısal ve yüzey uyumluluğunu ayrı ayrı tanımlamışlardır. Yüzey uyumluluğu, bir biyomalzemenin vücut dokularına fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak uygun olmasıdır. Yapısal uyumluluk ise, malzemenin vücut dokularının mekanik davranışına sağladığı optimum uyumdur [13].

Biyoyumluluğu yüksek malzemeler bedene yerleştirilerek, fonksiyonunu veya görevini gerçekleştiremeyen doku ya da organların yerine kullanılırlar. İmplant malzeme bünyeye yerleştirildiğinde, doku implant malzemesini ya tam anlamıyla kabul eder, ya da tam anlamıyla reddeder veya bazı komplikasyonlar yaratarak bünye

içerisinde tutar. Bir biyomalzemedan beklenen, hiçbir komplikasyona sebep vermeden bünye tarafından kabul edilmesidir [14].

### **2.2.2 Kemiğe yakın elastik ve mekanik özellikler**

Biyomalzeme olarak kullanılacak bir implantın biyouyumluluk özelliğinin yanında, insan kemiği ile benzer karakteristiklere sahip olması gerekmektedir. Günlük aktivitelerimiz sırasında kemiklerimiz yaklaşık 4 MPa, tendonlar ise 40-80 MPa değerinde gerilime maruz kalır. Bir kalça eklemindeki ortalama yük, vücut ağırlığının 3 katına kadar çıkabilir, sıçrama gibi faaliyetler sırasında ise bu değer vücut ağırlığının 10 katı kadar olabilir. Vücudumuzdaki bu gerilimler ayakta durma, oturma ve koşma gibi faaliyetler sırasında sürekli tekrarlanır. Kemik ya da eklem görevi görecek bir implantın mekanik olarak bu zor çalışma koşullarına karşı dayanıklı olması beklenmektedir [4].

Tüm metaller belli bir döngüsel bir gerilim sonrasında kırılırlar. Yılda 106 döngü göz önüne alınırsa bunun yanısıra önemli ölçüde gerilim ve korozyon çevrede olduğu için kemik protezlerindeki yorulma hasarları hiçbir zaman önemini yitirmez. Bu nedenle implant malzemesi üretim ve tasarımda dikkat edilecek konuların başında yorulma dayanımı gelir. Bir implant tasarlanırken seçilen malzemenin vücuda karşı güvenilirliği hesaplanırken insan vücudundaki gerilimler iyi bilinmelidir [10].

### **2.2.3 Biyoaktivite**

Biyoaktivite, malzemenin arayüzeyinde oluşan özel bir biyolojik tepkime sayesinde, malzeme ile doku arasında bağ oluşması olarak açıklanabilir. Biyoaktivitesi yüksek malzemelerden olan biyoseramiklerin en belirgin özelliği, insan vücudunda bulunan kolojen doku lifleriyle biyolojik etkileşime girerek, yüzeylerinde hidroksi karbona apatit (HCA) tabakası oluşturmalarıdır. İmplant olarak kullanılan biyoaktif yapı üzerinde görülen HCA tabakası, hem fiziksel hem de kimyasal açıdan insan kemiğinin yapısına birebir benzerdir. İmplantın, doku ile arayüzeyde bağ oluşturmasının temel nedeni de bu benzerlik olarak açıklanabilir [15].

### **2.2.4 Korozyon direnci**

Korozyon, cerrahi operasyonlarda dikkat edilmesi gereken en önemli konulardan biridir. Özellikle metalik malzemeler, yüksek döngülü gerilimler ve korozyon direnci yüksek sıvılardan kolayca etkilenirler. Bünyedeki ortamlar metaller için yüksek

korozyon koşulları oluşturacak dinamik bir ortamdır. İmplant olarak insan vücuduna yerleştirilen metaller korozyona uğradığında, korozyon sonucu oluşan ürünler vücut için büyük tehlike taşırlar. Bu açıdan, biyomedikal alanda insan vücudunda kullanılacak malzemelerin korozyon direncinin mümkün olduğunca yüksek olması istenmektedir. Ayrıca doku implant ara yüzeyinde yalıtılarak uygulanmış toksik implantlar korozyon sonrasında alerjik ve kanserojen tepkimelere girebilirler. Sonuç olarak uygulanan malzemelerin mümkün olduğunca korozyona meydan vermeyecek şekilde uygulanması büyük zorunluluktur. Ayrıca malzeme üretiminden sonra bu tepkimelerin klinik deneylerle mutlaka test edilmesi gerekir [9, 10].

### **2.2.5 Uygun tasarım ve üretim**

Biyomalzemeler için, yukarıda sıralanan özelliklerin yanı sıra doğru tasarım yapılmış olması da büyük önem taşımaktadır [9]. Ortopedik implant malzemelerinden beklenen biyolojik uyumluluktan sonra en önemli özellik kemik ile mekanik özelliklerinin benzeşmesidir. Meydana gelebilecek bir yükleme karşısında kemikle benzer davranış sergilemesi için malzemenin elastikliği çok önemlidir. Bu kriteri sağlayan mükemmel bir malzeme bile doğru tasarlanmazsa beklenmedik hasarlara neden olabilir [16]. İşte bu nedenle, biyomalzemeler kullanım şekline ve yerine göre gerekli fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri taşıırken aynı zamanda o bölgeye uygun tasarıma sahip olmalıdır [14].

### **2.3 Biyomalzemelerin Sınıflandırılması**

Günümüzde kullanılan biyomalzemeler metalik, polimer, seramik ve kompozit malzemeler olmak üzere 4 ana gruba ayrılırlar [17]. Her bir grup istenilen amaçlar doğrultusunda levha, tel halde veya kaplama olarak kullanılabilir [1]. Tıbbi uygulamalarda kullanılan biyomalzemeleri; sert doku yerine kullanılacak biyomalzemeler ve yumuşak doku yerine kullanılacak biyomalzemeler olarak iki grupta da toplamak da mümkündür [3].

Ortopedik protezler ve diş protezleri sert doku yerine kullanılan biyomalzemelerden olup genellikle metal ve seramiklerden üretilirler. Kalp-damar sistemi ve genel plastik cerrahide kullanılan biyomalzemeler ise polimer esaslı malzemelerden üretilmektedir [18].

### 2.3.1 Metalik biyomalzemeler

Metalik biyomalzemeler kas-iskelet sistemimizin mekanik koşullarına en iyi uyum gösteren malzemelerin başında gelirler. Biyouyumluluklarının düşük olması, korozyona uğramaları, dokulara göre çok sert olmaları, yüksek yoğunlukları ve alerjik doku reaksiyonlarına neden olabilecek metal iyonu salımı gibi dezavantajlarına rağmen, kristal yapıları ve sahip oldukları güçlü metalik bağlar nedeniyle üstün mekanik özellikler taşıyan metal ve alaşımlarının biyomalzeme alanındaki payı çok büyüktür. Bir yandan ortopedik uygulamalarda eklem protezi ve kemik yenileme malzemesi olarak kullanılırken, öte yandan çene cerrahisinde, diş implantlarında, kalp damar cerrahisinde de kullanılmaktadırlar. Bu açıdan, biyomalzemenin dayanım mukavemeti, yorulması, yüzey korozyonu, dokulara karşı alerjik reaksiyon özellikleri ve biyolojik uyumluluğu üstünde en fazla durulan konulardır [19].

İnsan vücudunda kullanılmak üzere geliştirilen ilk metal “Sherman-Vanadyum Çeliği”dir. Biyomalzeme üretiminde kullanılan demir, bakır, krom, kobalt, nikel, titanyum, tantal, molibden ve vanadyum gibi çok sayıda metal, az miktarda kullanılmak koşuluyla canlı vücuduna uygunluk gösterir [20]. Vücut içerisinde fazla miktarda bulunması zararlı olan bu metaller metabolizmik faaliyetler sırasında da oluşabilirler [21]. Yaygın olarak kullanılan implant malzemelerinin mekanik özelliklerinin insan kemiğinkilerle karşılaştırmalı gösterimi Çizelge 2.2’de ve metal alaşımlarının kendi aralarında mekanik özelliklerinin karşılaştırılması da Çizelge 2.3’de görülmektedir.

**Çizelge 2.2 :** İmplant alaşımlarının mekaniksel özellikleri ve insan kemiği [22].

Malzeme	Çekme Mukavemeti (MN/m) <sup>2</sup>	Akma Mukavemeti (MN/m) <sup>2</sup>	Vickers Sertliği (H <sub>v</sub> )	Elastiklik Modülü (GN/m) <sup>2</sup>	Yorulma Limiti (GN/m) <sup>2</sup>
316L Paslanmaz Çelik (Tavlanmış)	650	280	190	211	0,28
Dövme Co-Cr Alaşımları	1540	1050	450	541	0,49
Dökme Co-Cr Alaşımları	690	490	300	241	0,30
Ti-6Al-4V	1000	970	-	121	-
İnsan Kemiği	137,3	-	26,3	30	-

**Çizelge 2.3 : İmplant metallerinin tipik mekanik özellikleri [23].**

Malzeme	ASTM Standartı	Forma Sokulmuş Şekli	Elastiklik Modülü (GPa)	Akma Gerilmesi (MPa)	Kopma Gerilmesi (MPa)	Çatlak Oluşumu (10 <sup>7</sup> çevrim R:-1) (MPa)
Paslanmaz Çelik	F745	Tavlanmış	190	221	483	221-280
	F55, F56, F138, F139	Tavlanmış	190	331	586	241-276
		%30 Soğuk İşlenmiş	190	792	930	310-448
		Soğuk İşlenmiş	190	1213	1351	820
Co-Cr Alaşımları	F75	Döküm Tavlanmış	210	448-517	655-889	207-310
		*P/M HIP	253	841	1277	725-950
	F799	Sıcak Dövülmüş	210	896-1200	1399-1586	600-896
	F90	Tavlanmış	210	448-648	951-1220	(belirlenmemiş)
		%44 Soğuk İşlenmiş	210	1606	1896	586
	F562	Sıcak Dövülmüş	232	965-1000	1206	500
		Soğuk İşlenmiş Yaşlandırılmış	232	1500	1795	689-793 (Boyuna YüklenmeR:0,05 30 Hz.)
Ti Alaşımları	F67	%30 Soğuk İşlenmiş 4.Derece	110	485	760	300
	F136	Dövülmüş Tavlanmış	116	896	965	620
		Dövülmüş Isıl İşlem Görmüş	116	1034	1103	620-689

\*P/M HIP: Toz Metalurjisiyle üretilmiş, Sıcak Preslenmiş

Metal protezlerin biyoyumluluğu, vücut içerisinde (*in-vivo* environment) korozyona uğramalarıyla da yakından ilgilidir [24]. Korozyon, metallerin çevreleriyle istenmeyen bir kimyasal reaksiyona girerek oksijen, hidroksit ve diğer başka bileşikler oluşturarak bozunmasıdır. İnsan vücudundaki akışkan, su, çözülmüş oksijen, protein, klorür ve hidroksit gibi çeşitli iyonlar içerir [25]. Bu nedenle, insan vücudu biyomalzeme olarak kullanılan metaller için oldukça korozif bir ortamdır. Malzeme, korozyon sonucunda zayıflar, daha da önemlisi korozyon ürünleri doku içerisine girerek hücrelere zarar verebilirler. Bu yüzden *in-vivo* kullanılacak metal protezlerin, serum, tükürük veya farklı sentetik tampon çözeltiler içinde test edilmeleri gereklidir [26]. Metalik biyomalzemeler saf metal veya alaşım elemanlarına göre; paslanmaz çelikler, CoCr alaşımları ve titanyum alaşımları olarak sınıflandırılırlar.

### 2.3.1.1 Paslanmaz çelikler

Çelikler genel olarak iki ana gruba ayrılırlar. Demir, karbon, silisyum, manganez ve az miktarda fosfor ve kükürttten oluşan çelik, karbon çeliği olarak adlandırılır. % 1'den daha düşük karbon içeriğine sahip ve diğer metaller ve ametalleri de içerecek şekilde hazırlanan çelik ise alaşımlı çelik olarak isimlendirilir. Bu gruptaki çelikler, karbon çeliğine göre daha pahalıdır ve işlenmeleri de daha zordur. Ancak, korozyon ve ısıl dirençleri çok daha yüksektir. Alaşımlı çelikler; alüminyum, krom, nikel, kobalt, manganez, molibden, silisyum, titanyum, tungsten, vanadyum ve az oranda da bakır, kükürt ve fosfor içerebilirler. Alüminyum, aşınmaya karşı direnci artırırken, yüksek miktarlarda eklenen krom, korozyon direncini ve ısıl direnci artırır. % 11 ve üzerinde krom içeren çelikler, "paslanmaz çelik" olarak adlandırılırlar [27]. Çizelge 2.4'de implantlarda kullanılan paslanmaz çeliklerin kimyasal kompozisyonları görülmektedir.

**Çizelge 2.4 :** İmplantlarda kullanılan paslanmaz çeliklerin kimyasal kompozisyonları [23].

Malzeme	ASTM Standartı	Genel/Geleneksel Adı	Kompozisyon (Ağırlıkça %)	Notlar
Paslanmaz Çelik	F55 ( çubuk, tel )	AlSi 316LVM	60-65 Fe	F55, F56 kesin olarak 0,03' den daha az P, S içerir
	F56 ( levha, şerit )	316L	17-19 Cr	
	F138 ( çubuk, tel )	316L	12-14 Ni	
	F139 ( levha, şerit)	316L	2-3 Mo	
Paslanmaz Çelik	F745	Dökme Paslanmaz Çelik	60-65 Fe	F138, F139 kesin olarak 0,025'den az P ve 0,01' den az S içerir
			Max 2,0 Mn	
			Max 0,5 Cu	
			Max 0,03 C	
			Max 0,1 N	
			Max 0,025 P	
Paslanmaz Çelik	F745	Döküm 316L	Max 0,75 Si	LVM: Düşük Ergime Sıcaklığı
			Max 0,01 S	
			17-19 Cr	
			12-14 Ni	
			2-3 Mo	
			Max 0,06 C	
			Max 2,0 Mn	
			Max 0,045 P	
			Max 1,0 Si	
			Max 0,03 S	

Biyomalzeme olarak yaygın kullanılan paslanmaz çelik 316L olarak bilinir. “L”, karbon içeriğinin düşük olduğunu belirtmek için eklenmiştir. Bu çelik, 1950’li yıllarda 316 paslanmaz çeliğin karbon içeriği, ağırlıkça % 0.08’den % 0.03’e düşürülerek hazırlanmıştır. 316L’nin, % 60-65’i demir olup, % 17-19 krom ve % 12-14 nikelten oluşur. Yapısında az miktarda azot, mangan, silisyum, kükürt, fosfor ve molibden de bulunur [28]. 316L’nin paslanmaz özelliğini, metal yüzeyinde oluşan ve yaklaşık 2 nm kalınlığındaki krom oksit tabakası sağlar. İmplant kalitesindeki paslanmaz çelikler vücut ısısına ve sıvısına dirençlidir. Manyetik olmayan bu çelikler biyoinerttir, çevre doku ile reaksiyona girmez. Alaşımın Ni miktarı artırılarak da korozyon direnci artırılabilir. Fakat çevre dokularda oluşan Ni hassasiyeti nedeniyle paslanmaz çelik implantlar alerjik reaksiyonlara sebep olabilirler [29].

Paslanmaz çeliklerde korozyon dayanımını etkileyen ana alaşım elamanı Cr’dur ve Cr’un min. % 11 olması gerekmektedir. Krom aktif olmayan bir elementtir. Fakat krom ve krom alaşımlarının % 30 nitrik asitli solüsyonlara karşı korozyon dayanımı mükemmeldir [4].

### **2.3.1.2 Titanyum ve alaşımları**

Titanyumun, biyomalzeme üretiminde kullanımı 1930’lu yılların sonlarıdır. Fiziksel ve kimyasal açıdan üstün özellikler gösteren titanyum, 316 paslanmaz çelik ve kobalt alaşımlarına göre daha hafif bir malzemedir. Özgül ağırlığı  $4,5 \text{ gr/cm}^3$ , ergime sıcaklığı  $1680^\circ\text{C}$  olan ve  $882^\circ\text{C}$ 'ye kadar hexagonal yapıya sahip, daha sıcak olduğunda HMK yapıya sahip allotropik bir malzemedir [30, 31]. Saf metalde oksitlenmenin ilerlemesini ve korozif kimyasal maddelerle tepkimeyi engelleyici katı bir oksit tabakası oluşturması sonucu, titanyum korozyona karşı direnç kazanmıştır [32]. Titanyumun, inert özellikte olması, nontoksit yapısı, antimagnetik özelliği, hafif olması, mekanik özelliklerinin iyi oluşu, rahatlıkla küçük boyutlu numunelerin üretilmesi, biyokompatibilesinin yüksek olması, korozyona karşı dirençli olması, elastiklik modülünün kemiğinkine çok yakın olması gibi özellikleri, titanyumun ortopedik uygulamalarda biyomalzeme olarak kullanılmasını sağlamaktadır [33]. Biyomalzeme olarak kullanılan titanyum ve alaşımlarının mekanik özellikleri Çizelge 2.5’de verilmektedir.

Uluslararası ASTM, dört çeşit ticari saf titanyumu ve Ti6Al4V, “Ti6Al4V ekstra az boşluklu” ve TiAlNb olmak üzere, üç titanyum alaşımını standart olarak

tanımlamaktadır [35]. Günümüzde biyomalzeme olarak en yaygın kullanılan titanyum alaşımı ise Ti6Al4V'dur. Bu alaşım Ti6Al4V alaşımı ağırlıkça % 5.5-6.5 alüminyum, % 3.5-4.5 vanadyum ve geri kalan miktarda titanyumdan oluşur [1]. Titanyumun bu alaşımı kemiğe en yakın yoğunluğa ve elastik özelliğine sahiptir [3].

**Çizelge 2.5 :** Titanyum ve alaşımlarının mekanik özellikleri [34].

MEKANİK ÖZELLİK ALAŞIM	Çekme Dayanımı (MPa)	Akma Dayanımı (MPa)	Uzama (%)	Daralma (%)	Elastiklik Modülü (GPa)	Alaşım Tipi
Saf Ti 1. Cins	240	170	24	30	102,7	$\alpha$
Saf Ti 2. Cins	345	275	20	30	102,7	$\alpha$
Saf Ti 3. Cins	450	380	18	30	103,4	$\alpha$
Saf Ti 4. Cins	550	485	15	25	104,1	$\alpha$
Ti-6Al-4V ELİ (Tavlanmış)	860-965	795-875	10-15	25-47	101-110	$\alpha+\beta$
Ti-6Al-4V (Tavlanmış)	895-930	835-869	6-10	20-25	110-114	$\alpha+\beta$
Ti-6Al-7Nb	900-1050	880-950	8,1-15	25-45	114	$\alpha+\beta$
Ti-5Al-2,5Fe	1020	895	15	35	112	$\alpha+\beta$
Ti-5Al-1,5B	925-1080	820-930	15-17	36-45	110	$\alpha+\beta$
Ti-15Su-4Nb-2Ta- 0,2Pd (Tavlanmış) (Yaşlandırılmış)	860 1109	790 1020	21 10	64 39	89 103	
Ti-15Su-4Nb-4Ta- 0,2Pd (Tavlanmış) (Yaşlandırılmış)	715 919	693 806	28 18	67 72	94 99	$\alpha+\beta$
Ti13Nr13Zr (Yaşlandırılmış)	973-1037	836-908	10-16	27-53	79-84	$\beta$
TMZF (Ti-12Mo- 6Zr2Fe) (Tavlanmış)	1060- 1100	700-1060	18-22	64-73	74-85	$\beta$
Ti15Mo (Tavlanmış)	874-851	544-736	21-10	82	78-81	$\beta$
Tiadyne 1610 (Yaşlandırılmış)	852	838	25	48	80	$\beta$
Ti-15Mo-5Zr-3Al (ST) (Yaşlandırılmış)	852 1060- 1100	838 1000-1060	25 18-22	48 64-73	80	$\beta$
21 RX (Tavlanmış) (Ti-15Mo-2,8Nb-0,2Si)	979-999	945-987	16-18	60	83	$\beta$
Ti 35,3Nb 5,1Ta 7,1Zr	596,7	547,1	19	68	55	$\beta$
Ti 29Nb 13Ta 4,6Zr (Yaşlandırılmış)	911	964	13,2	-	80	$\beta$

Titanyum ve titanyum alaşımları kemik içi ve suberiostal implant olarak 25 yılı aşkın bir süredir tercih edilmektedir. Kemik içi implant uygulamalarında çubuk, destek verici ya da yassı kemik şeklinde saf veya alaşımlı olarak kullanılır [9].

### 2.3.1.3 Kobalt alaşımları

İmplant malzemesi olarak kullanılan kobalt esaslı alaşımlar bölüm 3’de ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

### 2.3.2 Seramik biyomalzemeler

Milyonlarca yıl öncesinde ateşin keşfiyle, kilin seramik çanak çömleğe dönüştürülmesi, insan topluluklarının göçebe avcılıktan yerleşik tarımsal yaşama geçişinde en büyük faktör olmuştur. Seramiklerin insan yaşamında yarattığı bir diğer büyük devrimse, geçtiğimiz 40 yılda vücudun zarar gören veya işlevini yitiren parçalarının tamiri, yeniden yapılandırılması ya da yerini alması için özel tasarımı seramiklerin geliştirilmesi ve kullanımıyla gerçekleşmiştir. Bu amaçla kullanılan seramikler, “biyoseramikler” olarak adlandırılır [3]. Biyoseramikler, yüksek korozyon ve sürtünme direncine sahip, alerjik ve kanserojen olmayan inorganik maddeler olmalarının yanı sıra vücut ile biyouyumluluğu yüksek ve yoğunluğu düşük malzemelerdir [36]. Biyomedikal uygulamalarda diz, kalça ve kas gibi yük taşıyan bölgelerde ve dişçilik endüstrisinde çenenin yeniden yapılandırılması ve çene kemiğinin sabitleştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Biyoseramikler doku ile etkileşimlerine göre biyoinert, biyoaktif ve biyobozunur seramikler olmak üzere üç ana gruba ayrılır. Biyoinert seramiklerin doku ile etkileşimleri mekanik bağ şeklindedir. Mekanik bağ biyoinert seramiğin dokuyu değiştirmeden doku ile bir arada bulunması anlamına gelmektedir. Biyoaktif seramikler kemikle ya da canlı organizmanın yumuşak dokusu ile kimyasal bağ yaparak etkileşirler. Biyobozunur seramikler ise biyolojik olarak bozunarak zamanla doku ile yer değiştirir. Çizelge 2.6’da biyoseramiklerin sınıflandırılmaları ve örnekleri görülmektedir.

**Çizelge 2.6 :** Biyoseramiklerin doku ile etkileşimlerine göre sınıflandırılmaları ve biyoseramik örnekleri [37].

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

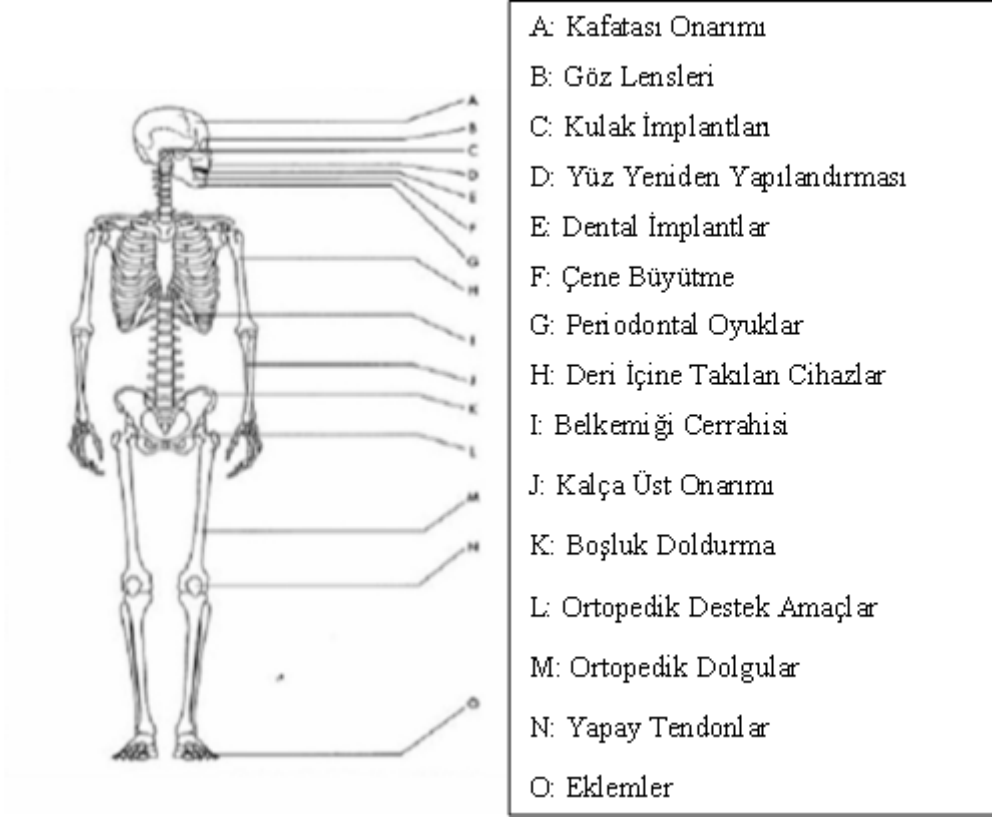
Biyoinert seramik grubuna giren alümina ( $Al_2O_3$ ) yüksek yoğunluk ve saflığa sahip olup, korozyon direnci, yüksek dayanımı ve iyi biyouyumluluk özelliklerinden dolayı, kalça protezleri ve diş implantlarının yapımında yaygın kullanım alanına sahiptir. Zirkonya da alümina gibi bulunduğu fiziksel ortama karşı inerttir. Çok yüksek bükülme direncine sahip olan zirkonya özellikle uyluk kemiği protezlerinde kullanılmaktadır. Vücut sıvısından etkilenip zamanla dayanımının düşmesi, kaplama özelliğinin zayıf oluşu ve potansiyel radyoaktif maddeler (uranyum ve toryum gibi) içermesi zirkonyanın dezavantajlarıdır.

Biyoaktif seramik malzemelerin en yaygın olarak kullanılan türü hidroksiapatittir (HA). HA kemik içerisinde doğal olarak bulunan kalsiyum fosfat seramiğidir. En önemli özelliği kemiğe en yakın özelliklere sahip biyomalzeme olmasıdır. Genellikle bir metalik implant üzerine kaplama şeklinde kullanılır. Ancak adezyon özelliğinin düşük olmasından dolayı kullanım süresi sınırlı kalmaktadır. Özellikle ortopedide ve diş implantlarında kullanılırlar.

Üçüncü grup biyoseramikler, biyobozunur seramikler olup trikalsiyum fosfat bu gruba örnek olarak verilebilir. Bu tür seramiklerin en önemli özelliği, bakteri veya diğer canlı organizmalar tarafından parçalanıp bozularak zamanla doku ile yer değiştirmeleridir [38].

Poroz özellik gösteren biyoseramik malzemeler diğer biyomalzemelere göre daha düşük mukavemet değerleri sergilerler ancak metalik implantlar üzerinde kaplama olarak kullanılmaları oldukça yararlıdır. Kaplama malzemesi, implantın çevre dokuların içerisine büyüyerek, dokuya mekanik olarak bağlanmasını poroz yüzeyi sayesinde gerçekleştirir [39].

İmplant kaplama malzemesi olarak doku ile kimyasal bağ yapabilen bir seramikle beraber mekanik bağ gücü yüksek olan bir seramiğin birlikte kullanılmasıyla hem mekanik özellikleri geliştirilmiş hem de dokuyla uyumlu implantasyon sağlanmış olur. Biyoseramiklerin insan vücudunda kullanıldığı bölgeler Şekil 2.1'de ayrıntılı olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.1 : İnsan vücudundaki biyoseramikler [40].

### 2.3.3 Polimerik esaslı biyomalzemeler

Polimer, küçük, tekrarlanabilir birimlerin oluşturduğu uzun-zincirli moleküllere denir. Tekrarlanan birimler, “mer” olarak adlandırılır. Senteze başlarken kullanılan küçük molekül ağırlıklı birimlere ise “monomer” adı verilir. Polymerizasyon sırasında, monomerler doymuş hale gelerek (zincir polimerizasyonu) veya küçük moleküllerin yapıdan ayrılmasıyla ( $H_2O$  veya  $HCl$ ) değişir ve “mer” halinde zincire katılırlar. Polimerlerin özellikleri, yapı taşları olan monomerlerden büyük farklılık gösterirler [3, 33]. Polietilen (PE), polüretan (PU), politetrafloroetilen (PTFE), poliasetal (PA), polimetilmetakrilat (PMMA), polietilenteraftalat (PET), silikon kauçuk (SR), polisülfon (PS), polilaktik asit (PLA) ve poliglikolik asit (PGA) gibi tıbbi uygulamalarda kullanılan polimerler, çok değişik bileşimlerde ve şekillerde (lif, film, jel, boncuk, nanopartikül) hazırlanabilmeleri nedeniyle biyomalzeme olarak geniş bir kullanım alanına sahiptirler [41]. Ancak, bazı uygulamalar için örneğin, ortopedik alanda mekanik özellikleri zayıf olup, sıvıları yapısına alarak şişebilir ya da istenmeyen zehirli ürünler (monomerler, antioksidanlar gibi) salgılayabilirler. Daha da önemlisi, sterilizasyon işlemlerinin (otoklavlama, etilen oksit, Co radyasyonu) polimer özelliklerini etkileyebilmesi polimerlerin biyomalzeme olarak

kullanımını sınırlandırmaktadır [28]. Çizelge 2.7’de polimerik biyomalzemelerin mekanik özellikleri görülmektedir.

**Çizelge 2.7 :** Polimerik biyomalzemelerin mekanik özellikleri [42].

<b>Malzeme</b>	<b>Elastik Modül (GPa)</b>	<b>Çekme Mukavemeti (MPa)</b>
Polietilen (PE)	0.88	35
Poliüretan (PU)	0.22	35
Politetrafloretillen (PTFE)	0.5	27.5
Poliasetal (PA)	2.1	67
Polimetilmetha akrilat (PMMA)	2.55	59
Polietilen terephtalat (PET)	2.85	61
Poliether etherketon (PEEK)	8.3	139
Silikon rubber (SR)	0.008	7.6
Polisülfan (PS)	2.65	7.5

Biyomalzeme olarak kullanılacak polimerlerin seçimi konusunda biyolojik ortamdaki davranışları rol oynamaktadır. Kalça protezi olarak kullanılacak bir polimerik biyomalzeme için yüksek yoğunluğa sahip polietilen seçilirken, kırık tedavisinde kullanılacak bir vidanın işlevini yerine getirip görevini tamamlamasının ardından yerleştirildiği noktada kendinden parçalanabilen (bozunma ürünleri toksik yapıda olmayan) polimer yapısında olması tercih edilir [14].

#### **2.3.4 Kompozit biyomalzemeler**

“Kompozit”, farklı kimyasal yapıdaki iki ya da daha fazla sayıda malzemenin, sınırlarını ve özelliklerini koruyarak oluşturduğu çok farklı malzeme olarak tanımlanabilir. Dolayısıyla kompozit malzeme, kendisini oluşturan bileşenlerden birinin tek başına sahip olamadığı özelliklere sahip olur [3]. Kompozitler de sürekli faz olarak da tanımlanabilen ana malzemeye “matriks” denir. Kompoziti oluşturmak amacıyla matriks içine ilave edilen süreksiz fazlara “takviye faz” denir. Genellikle takviye faz matriksten daha sert olur. Biyomedikal kompozitlerde genel olarak kullanılan ana takviye fazları; karbon fiber, polimer fiber, seramik ve camdır. Uygulama alanına bağlı olarak takviye fazı inert veya absorbe edici olabilir [23].

İmplant olarak kullanılacak malzemeler hem vücudun fizyolojik ve mekanik yükünü taşıyabilmeli hem de herhangi bir toksik etki yaratmamalıdır. Malzemelerin bu özellikleri aynı anda taşıyabilmeleri için geliştirilen kompozitler, fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikler açısından farklılık gösteren polimerlerin, seramiklerin ve metallerin birleşiminden oluşmaktadırlar. Kompozit malzemelerin geliştirilmesinin amacı, elementel olarak zayıf özelliklerdeki malzemelerin bir arada kullanılıp, gelişmiş özelliklerde malzemeler üretmektir [43].

### 3. KOBALT ALAŞIMLARI

1930'ların başına kadar vityum çeliği olarak adlandırılan Co-Cr alaşımları başlangıçta altının alternatifi olarak diş hekimliğinde kullanılmıştır. Daha sonra ortopedik ürünlerde özellikle kalça protezlerinde ve vücut içinde kullanılan plakalarda en fazla kullanılan üç temel metalik biyomalzemelerden birisi haline gelmiştir. Genel olarak Co-Cr alaşımlarının iki temel tipinden söz edilir. Bunlar dökülebilir CoCrMo alaşımı ile sıcak dövme ile üretilen CoNiCrMo alaşımıdır [1].

Kobalt-Krom-Molibden alaşımı uzun yıllardan beri dişçilikte ve son zamanlarda yapay eklem üretiminde kullanılmaktadır. F75 ve F799 alaşımları içerik olarak neredeyse eşdeğerdir. İkisinde de % 58-69 arası kobalt, % 26-30 krom vardır. Bu ikisi arasındaki ana farklılık işleme aşamasıdır. F90 ve F562 diğerlerine göre daha az krom ve kobalt bulundurur. F562'de fazladan nikel vardır. Kobalt-Nikel-Krom-Molibden alaşımı daha yeni bir malzemedir. Fazla yük altındaki eklemlerde (diz ve kalça gibi) ve protezlerde kullanılır. Bu tür alaşımların bileşimleri, temel olarak ağırlıkça % 65 kobalt ve geri kalan kromdan oluşur. Daha iyi tanecik elde etmek için yapıya molibden eklenir. Kobalt içeren alaşımların elastisite modülü çeliğinkinden daha büyüktür. F90'da da fazladan tungsten vardır. Çizelge 3.1 ve 3.2'de Co-Cr esaslı alaşımların kimyasal kompozisyonları ve mekanik özellikleri verilmiştir [44].

**Çizelge 3.1 : Döküm ve dövme kobalt esaslı alaşımların tipik özellikleri [45].**

ASTM standart no	Durum	Elastisite Modülü	Akma Mukavemeti	Çekme Mukavemeti	Yorulma Limiti (10 <sup>7</sup> çevrimde, R=-1)
		GPa	MPa	MPa	MPa
F75	Döküm Tavlınmış P/M HIP	210	448-517	655-889	207-310
		253	841	1277	725-950
F799	Sıcak Dövlmüő	210	896-1200	1399-1586	600-896
F90	Tavlınmış, %44 Soğuk İşlenmiş	210	448-648	951-1220	586
		210	1606	1896	
F562	Sıcak Dövlmüő, Soğuk İşlenmiş, Yaşlandırılmış	232	965-1000	1206	500
		232	1500	1795	686-793

**Çizelge 3.2 : CoCr alaşımlarının kimyasal kompozisyonları [19].**

IMPLANT ELEMENT	CoCrMo (F75)		CoCrWNi (F90)		CoNiCrMo (F562)		CoNiCrMoWFe (F563)	
	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.
Cr	27,0	30,0	19,0	21,0	19,0	21,0	18,0	22,0
Mo	5,0	7,0	-	-	9,0	10,5	3,0	4,0
Ni	-	2,5	9,0	11,0	33,0	37,0	15,0	25,0
Fe	-	0,75	-	3,0	-	1,0	4,0	6,0
C	-	0,35	0,05	0,15	-	0,025	-	0,05
Si	-	1,0	-	2,0	-	0,15	-	1,0
Mn	-	1,0	-	2,0	-	0,15	-	1,0
W	-	-	14,0	16,0	-	-	3,0	4,0
P	-	-	-	-	-	0,015	-	-
S	-	-	-	-	-	0,01	-	0,01
Ti	-	-	-	-	-	1,0	0,5	3,5
Co	SABİT							

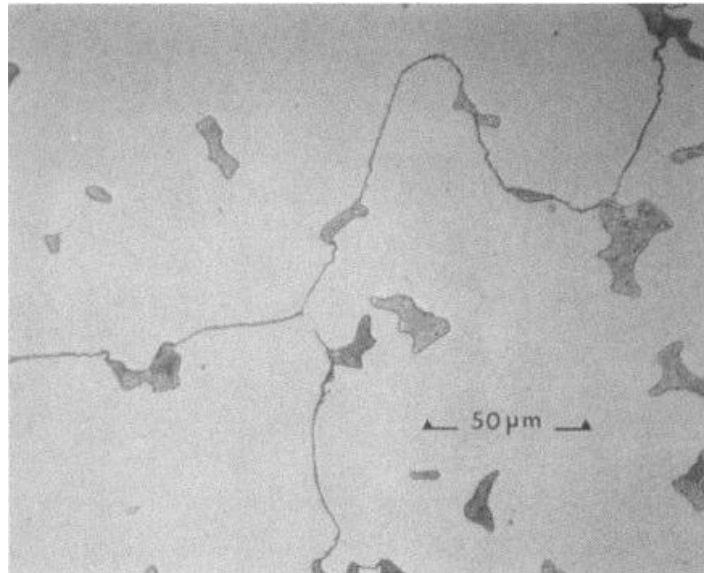
ASTM, CoCr alaşımlarını cerrahideki uygulamalarına göre 4 gruba ayırmıştır. Bunlar;

- CoCrMo (F75)
- CoCrWNi (F90)
- CoNiCrMo (F562)
- CoNiCrMoWFe (F563), alaşımlarıdır [31,33].

Bunlar dişçilikte, yapay eklemlerde, kalp valfinde, kalça ve dizde protez sapı olarak kullanılırlar. Kalça protezi için hassas döküm yoluyla şekillendirilen ASTM F75 alaşımı kullanılır. İyi aşınma direncine, yüzeyindeki  $Cr_2O_3$  tabakası sayesinde vücut sıvısı içinde iyi korozyon direncine, implant gövdesinin ihtiyaç duyduğu yüksek yorulma direncine sahiptir. Bu alaşım uzay ve biyomedikal implant endüstrilerinde uzun zamandır kullanılmaktadır. İlk zamanlarda döküm F75 alaşımı kalça protezinin hem gövde hem top (baş), hem de acetabulum sap kısmı için kullanılmakta idi. Daha sonra dövme ve toz metalurjisi ile üretilmiş Co alaşımları geliştirilerek ve sap kısmının yorulma ömrü arttırılmıştır [31].

F75 alaşımı 1350-1450°C'lerde erir ve istenilen şekli vermek için (örneğin yapay kalça kemikleri için kalça sapları, ağız implantları, takma diş köprüsü gibi); son şekle yakın olarak balmumundan yapılan ve özel bir seramikle kaplanan kalıba dökülür. Balmumu yandıktan sonra seramik kalıp kalır. Metal katılaştığında, seramik kalıp kırılır. Hassas döküm ile implant özelliklerine güçlü şekilde etkisi olan en az üç mikroyapısal oluşum oluşabilir [46].

**1. Döküm F75 alaşımı,** kobaltca zengin bir matris ( $\alpha$  fazı) ve interdentritik ve tane sınırı karbürlerinden (öncelikle M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, M:Co, Cr veya Mo olabilir) oluşur. Aynı zamanda interdentritik kobalt ve molibdenca zengin sigma intermetalieği ve Co-esaslı  $\gamma$  fazları da bulunabilir. Toplamda  $\alpha$  ve karbür fazlarının miktarı yaklaşık olarak sırasıyla % 85 ve % 15'dir fakat denge dışı soğutma ile çekirdeklenmiş bir mikroyapı oluşabilir. Bu durumda dentritler kromca fakirleşmiş kobaltca zengin hale gelirken interdentritik bölgeler özünence (Cr, Mo ve C) zengin hale gelir ve karbürler içerir. Kromca fakir bölgeler mikroyapının geri kalan kısmına oranla anodik hale geldiği için bu istenmeyen elektrokimyasal bir durumdur. (Sonradan sinterleme ile gözenekli-kaplama yapılacaksa bu yine istenmeyen bir durumdur.) İşlem sonrası 1225°C'de 1 saat yapılacak çözelti-tavlama ısı ışlemleri bu durumun etkisini hafifletebilir [46]. şekil 3.1'de Co-Cr-Mo ASTM F75 alaşımının mikroyapısı görölmektedir.



**şekil 3.1 :** Büyük bir tane boyutu artı tane sınırı ve matris karbürlerini gösteren döküm ASTM F75 CoCrMo alaşımının mikroyapısı [46].

2. Döküm işlemi sırasında katılaşma sadece dentrit oluşumuyla sonuçlanmaz, oldukça büyük bir tane boyutu oluşumu ile de sonuçlanabilir. Tane boyutu ve akma mukavemeti arasındaki ilişkiyi açıklayan Hall-Petch eşitliğine göre akma mukavemetini düşürdüğü için bu durum istenmez. Hassas döküm ile üretilen bir kalça sapının dentritik büyüme yönleri ve büyük tane çapı (yaklaşık 4mm) Şekil 3.2.A'da rahatlıkla görülebilir [46].

Hall-Petch eşitliği:

$$\sigma_y = \sigma_i + kd^{-m} \quad (3.1)$$

$\sigma_y$  : akma gerilmesi

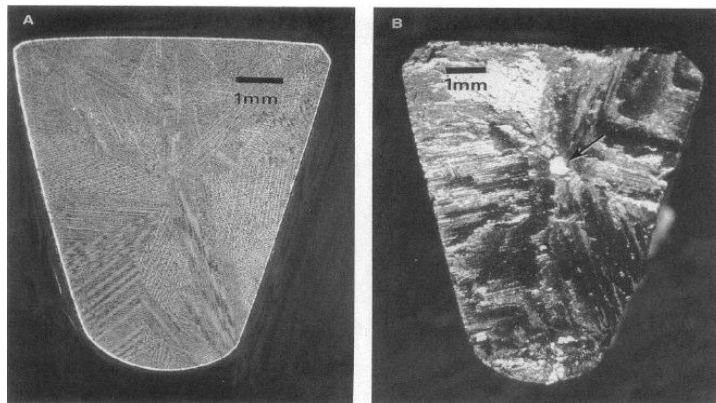
$\sigma_i$  : dislokasyon ve tane arasındaki sürtünme gerilmesi

d: tane çapı

k: tane sınırları boyunca oluşan deformasyonun gelişmesi ile ilişkili sabit

m: yaklaşık 0,5

3. Döküm hataları ortaya çıkabilir. Şekil 3.2.B yapay bir kalça sapının ortasındaki bir inklüzyonu göstermektedir. Inklüzyon seramik kalıp (investment) malzemesinin tahminen metal katılaşırken kopup kalıbın iç kısmında sıkışıp kalan bir partiküldür. Bu durum vücut içinde implant aletinin kırılmasına yol açar. Bu olay büyük bir olasılıkla gerilim konsantrasyonlarının ve yorulma çatlakları bölgelerinin seramik inklüzyonla etkileşimi nedeniyle meydana gelmiştir. Benzer nedenlerden dolayı dökümlerin katılaşması esnasındaki metal büzülmesinden de kaçınılması gerekir [46].



**Şekil 3.2 :** (A) Dentritik yapıyı ve iri tane boyutunu gösteren döküm CoCrMo ASTM F75 alaşımı yapay kalça sapı kesitinin metalografik olarak parlatma ve dağlanması sonucu makrofotosu (B) A'da ki ile aynı CoCrMo ASTM F75 kalça sapının kırık yüzeyinin makrofotosu [46].

Döküm F75 ile ilgili bu problemlerden kaçınmak için, toz metalurjisi yöntemleri alaşımın mikroyapısını ve mekanik özelliklerini geliştirmek için kullanılmaya başlanmıştır. Örneğin sıcak izostatik presleme (HIP) F75 alaşımının küçük boyutlu tozu sıkıştırılır ve uygun basınç ve sıcaklık şartları altında (yaklaşık 100 MPa'da 1100°C'de 1 saat) sinterlenir ve son şekline dövülerek getirilir. Tipik mikroyapı döküm malzemesine göre daha küçük bir tane boyutu (yaklaşık 8 µm) gösterir. Tekrar, Hall-Petch eşitliğine göre düşünürsek bu mikroyapı döküm alaşımına göre daha yüksek akma ve daha iyi çekme ile yorulma özellikleri verir. Genel olarak HIP'in döküm F75'e karşı gelişmiş özellikleri, hem küçük tane boyutu hem de sertleşme etkisine sahip daha küçük boyutlu karbür dağılımı sağlaması sonucu ortaya çıktığı söylenebilir [46].

Son zamanlarda medikal uygulamalarda plastik ve kompozit malzemeler, Co alaşımı kullanımını ikinci plana atsa da plastiğin kötü aşınma özeliği dolayısıyla Co alaşımı kullanımı devam etmektedir [47].

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

Kobalt alaşımlarında % 10 kadar krom ilavesinin anodik akım yoğunluğunu azaltmak için yeterli olduğu bilinmektedir. Kobalt alaşımları bölgesel korozyona (oyuklanma veya aralık korozyonuna) ve çatlaktaki klorür saldırısına karşı oldukça dirençlidir ve korozyon direnci krom, molibden ve tungsten içerikleri tarafından belirlenir. Genellikle bölgesel korozyon dirençleri, klorür çözeltilerindeki elektrokimyasal testlerle ölçülür. Vücut ortamında tüm yüksek alaşımlı metallerde olduğu gibi, galvanik korozyon meydana gelir, ancak demir esaslılara göre galvanik korozyona daha az hassastır. Hanawa ve arkadaşları CoCrMo alaşımı üzerinde, OH<sup>-</sup> iyonları içeren çeşitli biyolojik ortamlarda, yaklaşık 2,5 nm kalınlığında krom oksit tabakasının oluştuğunu belirtmişlerdir [31, 33].

Titanyumun kobalta üstünlüğü elastik modülünün düşük ve biyouyumunun daha yüksek olmasıdır. Sıkça kullanılan titanyum ve kobalt metallerine karşı osteoblastik yanıt ilk 12 saatte metale doğru hücresel uzantıların belirmesi şeklinde olur. Osteoblastlar Ti alaşımı üzerinde, Co alaşımı üzerindeki kıyasla daha az yayılırlar. Yani Co yüzeyinde osteoid dokusu daha hızlı oluşur [48].

Co-Cr alaşımları düşük ısı iletkenliğe sahip olmaları, yüksek kesme dayanımı ve yüksek deformasyon sertleşmesi gösterdiklerinden ve sert intermetalik bileşikler içerdikleri için işlenebilirlikleri pahalıdır. Yüksek kesme güçlerinin uygulanması gerekmektedir. Co-Cr alaşımlarının talaşlı şekillendirilmesinde genellikle tungsten karbür takımlar kullanılır. Seramik kaplı karbürler, bor nitrürler ve yüksek hızlı çeliklerde kullanılabilir [10]. Çizelge 3.3’de biyomedikal uygulamalarda kullanılan Co alaşımlarının uluslararası standartları görülmektedir.

**Çizelge 3.3 :** Biyomedikal uygulamalarda kullanılan Co alaşımlarının uluslararası standartlardaki gösterilişi [15].

Kimyasal Bileşim	Almanya DIN	İngiltere BSI	Fransa AFNOR	ISO	A.B.D. ASTM	Japonya JIS
Co29Cr5Mo (Döküm)	5832-4 13912-1	7252- Part 4	Project S94-054	5832/ IV	F75	T6115
Co29Cr5Mo (Döküm ve T/M)	5832-12	7252- Part 12	Project S94-053	5832/ XII	F799	T6104
Co20Cr15W10Ni	5832-5	7252- Part 5	Project S90-406	5832/ V	F90	-
Co20Cr35Ni10Mo	5832-6	7252- Part 6	NFISO 5832-6	5832/ VI	F562	-
Co20Cr16Ni16Fe7Mo (Dövme ve Döküm)	5832-7	7252- Part 7	Project S94-057	5832/ VII	F1058	-
Co20Cr20Ni5Fe3Mo3W	5832-8	7252- Part 8	Project S94-058	5832/ II	F563	-

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

küçük olması durumunda mekanik bağlanma ve kemiğin implant içine büyüme oranının belirgin olarak arttığı gösterilmiştir [31].

### **3.1 Kobalt Krom Alaşımlarının Biyouyumluluğu**

Bu alaşımların canlı dokudaki toksik etkisini incelemek, çok sayıda elementi içermesi nedeniyle kolay değildir. Kist-toksitler metal iyonlarının dokularda zamanla birikmesinden kaynaklanan bir problemdir. Genellikle inceleme Co, Cr, Ni, Mo için yapılır. Bunlardan kobalt aşırı bir toksik element değildir. Bunun dokuda tutulması veya atılması kolayca anlaşılabilir. Serbest kobaltın fonksiyonel olarak açıkça ifade edilmesi de mümkün olmamaktadır. Yapılan araştırma uygulamalarında verilen kobalt diyetinin % 80'i vücuttan geri atılmaktadır. Düşük kobalt seviyesinde ise kanda iki zıt etki tespit edilmiştir. Kobay farelere ve insanlara enjekte edilen solüsyon halindeki kobalt; farelerde anemiye sebep olduğu halde insanlarda bunun tam tersi olarak alyuvarların oluşumuna destek olmaktadır. Bu fark anlaşıldıktan sonra kobalt anemi tedavisinde destek olarak kullanılmaktadır. Fakat düşük seviyede değil de yüksek dozdaki kobalt ise kalp kaslarında yerleşip, bu kasların fonksiyonunu bozmasına rağmen ani zehirlenmeler nadirdir. Kobaylarda kullanılan saf kobalt protezin ise bir müddet sonra hayvanın kalp kaslarında kobalt elementinin birikmesine neden olduğu görülmüştür. At serumu içine enjekte edilen kobalt tozunun süspansiyon olarak verildiği kobaylarda da kötü huylu çizgili kas tümörlerine rastlanmıştır. Krom elementinin kanda düşük düzeyde yayıldığı durumda bir zararı olmadığı halde miktar arttıkça toksik etkisinin arttığı görülmüştür. Ağız yoluyla alınan krom bileşikleri vücutta düşük düzeyde emilirler. Kromun bağışıklık sistemini yaygın olarak kuşatmasına rağmen dokulardaki yaygınlık oranı aşırı değişkendir ve normal seviyeyi tespit etmek oldukça güçtür.

Krom ağız yoluyla yüksek dozda alındığında böbrek ve kalp ile ilgili şoklara neden olabilmektedir. Cilt ile direkt temasından da ülserler meydana gelebilmektedir. Solunum yoluyla alınması halinde akciğer kanserleri yapmaktadır. Vücut hassasiyetini artırdığı konusunda da tartışmalar vardır.

Negatif yüklü krom iyonlarının plazma zarından dokuya serbestçe geçme kabiliyetine sahip olduğu canlı üzerinde yapılan deneylerden sonra anlaşılmıştır.

Molibden elementinin yeryüzü kabuğundaki düşük oranına rağmen kullanım yaygınlığı oldukça değişkendir. Hayvanlarda kesin toksik etkisi görülmüştür. Yüksek dozdaki kullanımda bağırsakların bozulması, koma haline ve kalbin soka girmesine dahi neden olabilmektedir. Ayrıca kalsiyum ve fosforun vücut tarafından emilimini önleyerek osteoporozu hızlandırdığı bilinmektedir.

Nikel ise hayvan dokularına geniş oranda yayılmış sınırlı biyolojik aktiviteye sahip ana elementlerdendir. Kandaki normal nikel seviyesi 5 µg/l iken bu oranın artması durumunda, özellikle böbrekteki konsantrasyonunun artmasının ardından hipofiz bezi, dalak ve ciltte de seviye artmaktadır. Nikelin etkisi ile bu organlarda kanser oluşumunun yanısıra, vücut genelinde de yüksek hassasiyet gelişmektedir.

Sonuç olarak, kobalt esaslı alaşımların kan ya da dokulardaki yüksek konsantrasyonu toksik etkiye sebep olmaktadır. Protez takıldıktan sonra dokularda metal seviyesinin arttığı bilinmektedir. Fakat korozyonun düşük olmasından dolayı olumsuz etkinin alt seviyede olduğu tahmin edilmektedir. Dokularda biriken metaller toksik etki yapacak kadar üst seviyelere ulaşmasa da bunların potansiyel etkileri göz önünden uzak tutulmamalıdır.

Kobalt esaslı protez malzemelere karşı dokuların savunma mekanizmasının oluşturduğu kapsül, paslanmaz çelik için oluşturulan kapsüle göre daha ince olmaktadır. Kobalt esaslı bu alaşımlara direk temas eden dokularda incelemelere yönelik bir araştırmanın sonuçları Çizelge 3.4'de görülmektedir. Bu çalışmada, deney hayvanlarında 16 hafta süreyle takılı kalan protezlere temas eden, yakın dokulardan alınan numunelerin incelenmesi sonucu, Co, Cr ve Mo oranları daha önce alınan normal dokularla karşılaştırıldığında metal iyonlarının dokuya geçtiği, rakamlardan da açıkça anlaşılmaktadır [44].

**Çizelge 3.4 :** Kobalt esaslı alaşımla temas eden dokunun analizi [44].

<b>Metaller</b>	<b>Co</b>	<b>Cr</b>	<b>Mo</b>
<b>Dokunun Durumu</b>			
Normal Doku	3,7 ppm	2,9 ppm	1,8 ppm
Protezle temas halindeki doku	67 ppm	76,7 ppm	11,5 ppm

### 3.2 Kobalt Esaslı Biyomalzemeler Üzerine Uygulanan Yüzey İşlemleri

Kobalt alaşımları implant parçası olarak özellikle ortopedik implantlarda geniş bir kullanım alanına sahiptir. CoCrMo alaşımlarının yüzeylerinde oluşan ince, pasif krom ve küçük oranlardaki kobalt ile molibden oksit filmler sayesinde korozyon dirençleri çok yüksektir. Biyouyumlulukları da bu dirençle bağlantılıdır. Alaşımın yüzeyinde oluşan bu film metal iyonlarının çözünmesini engeller fakat insan vücudunda her zaman stabil değildirler. Bu genel bir kanıdır ki medikal metalik materyallerde korozyon çok ciddi bir problemdir. Yüzey değiştiren eklemlerde performans, uzun süreli mukavemet ile yaşam ömrü için korozyon ve aşınma dirençleri çok önemlidir. Bu özellikleri geliştirmek için CoCrMo alaşımları çeşitli materyallerle kaplanmıştır. Bunlar krom nitrit, titanyum nitrit, zirkonyum oksit, karbür, borür ve TiN/AlN'dir.

Bu materyalden yapılmış ortopedik implantlardan zamanla vücuda elektrokimyasal korozyon ve kimyasal çözünme yoluyla Co, Cr ve Mo iyonları salınır, korozyon yorulması ve sürtünme korozyonu gibi elektrokimyasal proseslerin ve aşınmanın artışı sebebiyle zamanla implant başarısız olur. Eklem protezlerinin performansı korozyon ve aşınma dirençleri ile bağlantılıdır. Bu nedenle implantların yüzey özelliklerini geliştirmek için çalışmalar yapılmaya bağlanmıştır [49].

Y. Yang ve arkadaşları, plazma sprey yöntemini kullanarak implant CoCrMo alaşımının yüzeyini yüksek aşınma dirençli  $ZrO_2$  (4% $CeO_2$ ) ve  $ZrO_2$  (3% $Y_2O_3$ ) ile kaplamıştır ve sonra kaplamaların aşınma, morfolojik ve yapısal özelliklerini değerlendirmişlerdir. Kaplanan numunelerin karakterizasyonu, X-ışını kırınımı, SEM, yüzey pürüzlülüğü, sertlik ve aşınma direnci ölçülerek yapılmıştır. Yaptıkları deneyler sonucunda, XRD paternleri, kaplamalarda basit tetragonal faz olduğunu, SEM görüntüleri de kaplamaların kaba, gözenekli ve erimiş olduğunu ortaya koymuştur. Altlık malzemeler ve kaplamalar arasında önemli bir farklılık gözlemlemeyip, kaplamaların ortalama yüzey pürüzlülüğü başlangıç toz boyutu ve altlık malzemeyle ilişkilendirmişlerdir. Ortopedik CoCrMo alaşımının aşınma direnci arttırılmıştır. Sonuç olarak, yüksek aşınma direnci, yüksek eğilme mukavemeti ve kırılma tokluğu ile biyouyumluluğu zirkonya seramikleri, en iyi eklem protezi malzemelerinden yapmıştır [50].

Ö. Çağlar, fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemi ile ortopedik CoCrMo alaşımının yüzeyini TiN ile kaplamış ve ıslanabilirlik karakteristiklerini incelemiştir. CoCrMo alaşımlarını 550°C'de 6 saat kaplamış ve oluşan TiN kaplı tabakanın mikroyapısı, yüzey pürüzlülüğü, kalınlığı ve kompozisyonu XRD, AFM ve SEM cihazları ile incelemiştir. Islanma çalışmaları, kontak açısı ve yüzey gerilim ölçümleri test sıvısı olarak saf su ve simule vücut sıvısı kullanarak yapmıştır. Kaplanmış ve kaplanmamış CoCrMo alaşımlarının kontak açısı sesil damla metodu ile incelemiş ve test sıvılarının yüzey gerilimi değerleri halka metodu ile ölçmüştür. Yapılan deneyler sonucunda, SEM analizleri, kolon büyütme ile düzgün TiN kaplanmış tabakaları göstermişken; XRD sonuçları, PVD kaplı TiN filmlerinin (111) oryantasyonuna sahip olduğunu göstermiştir. AFM sonuçları, kaplanmamış yüzeylerle kıyaslandığında, TiN kaplı yüzeyler için daha yüksek pürüzlülük değerlerini göstermiştir. Deneysel sonuçların TiN kaplanmış örnekler için kontak açısı değerlerinin kaplanmamışlardan daha düşük olduğunu göstermesi, kaplanmış tabakanın daha iyi ıslandığı fikrini oluşturmuştur. Kontak açısı ve yüzey gerilim değerlerine dayanarak adezyon enerjisi değerleri hesaplandığında ve TiN kaplı tabakaların kaplanmamış CoCrMo alaşımı ile kıyaslandığında daha iyi tutunabilme niteliğine sahip olduğunu bulmuştur. Kaplanmamış örneklerin düz yüzeyleri ile kıyaslandığında, TiN kaplı örneklerin kontak açılarının düşüklüğü kaplanmış yüzeylerin daha pürüzlü olmasına bağlamıştır. Ayrıca, EDX analiz sonuçlarına göre kaplanmış ve kaplanmamış alaşımlar karşılaştırıldığında, daha iyi ıslanabilirlik karakteristiklerine sahip TiN kaplı CoCrMo alaşımını etkileyen diğer bir faktörün de yüzey oksijen içeriği olabileceği kanaatine varmıştır [51].

Q. Wang ve ekibi, implant malzemelerden CoCrMo alaşımının mikroyapısı ve aşınma özellikleri üzerine plazma nitrasyon yönteminin etkilerini incelemişlerdir. Kaplamaların mikroyapısı, 3D profil, SEM ve XRD ile karakterize edilirken, aşınma özellikleri, % 25 bovin serumu solüsyonunun yağlaması altında incelenmiştir. Yapılan deney sonuçlarına göre, bütün nitrat kaplanmış numuneler, yoğun nano-kristal yapılarıyla sert CrN ve Cr<sub>2</sub>N fazlarının oluşumuna bağlı olarak yüzey sertliklerinin önemli derecede arttığını bulmuşlardır. Nitrülenmiş yüzeylerde, CrN ve Cr<sub>2</sub>N fazlarının sert nitür oluşumu için aşınma direncinin iyileştiği gerçeğini bilmektedirler. Sonuç olarak, Q. Wang ve arkadaşları, plazma nitrasyon işleminin

CoCrMo alaşımı üzerinde sert, kalın ve aşınma direnci yüksek kaplamalar üretmek için gelecek vaat eden bir yöntem olduğunu söylemişlerdir [52].

C. Valero Vidal ve arkadaşları, CoCrMo alaşımının yüzeyine elektrokimyasal yöntemle adsorpsiyon edilen sığır albümini serumuna (BSA) sıcaklık ve protein konsantrasyonunun etkisini incelemiştir. Bunun için, katodik ve anodik potansiyodinamik eğrileri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi kullanılarak 298-333K sıcaklık aralığında çeşitli konsantrasyonlarda ki sığır albümini serumu (BSA) içeren ve içermeyen 0,14 M NaCl içinde biyomedikal CoCrMo alaşımının korozyon davranışını incelemişlerdir. Çalışılan bütün sıcaklıklarda, CoCrMo yüzeyine sığır albümini serumu (BSA) başarılı bir şekilde adsorpsiyon edilmiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) çalışmaları, yüzey yükü yoğunluğunu belirlemek ve protein adsorpsiyonunu sonuçlandırmak için yürütölmüş sonuç olarak da adsorbe edilen protein miktarı ile doğrudan orantılı olduğu gösterilmiştir [53].

P. Köymen Çağar, CoCrMo esaslı implant yüzeylerini elektrokimyasal çöktürme yöntemiyle HAP tabakası ile kaplamış ve bu kaplamaların fiziksel ve mekaniksel özelliklerini incelemiştir. HAP ve CaP tabakalarının karakterizasyonu, taramalı elektron mikroskopu (SEM), enerji ve dağılım spektrometresi (EDS), X-ışınları difraktometresi (XRD), görüntü analiz sistemi optik mikroskop ve FTIR ile gerçeleştirilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda, metal altlık üzerine çöktürölen filmin, düşük sıcaklıklardaki derişik çözeltilerde Brushite, yüksek sıcaklıktaki seyreltik çözeltilerde ise HAP olduğu görölmüşür. Uygulanan elektrokimyasal yöntemle bağlı olarak altlık üzerine çöktürölen filmin morfolojisi değişmiştir. Düşük sıcaklıktaki seyreltik çözeltilerde iletkenliğin zayıf olması nedeniyle kaplamaların yüzeyi örtme özelliğinin azaldığı fakat pH artışı ile birlikte hidrojen çıkışının yavaşlayacağı varsayımı doğrulanıp, CoCrMo altlık yüzeyinde 80 ve 90°C'ler de homojen kaplamalar elde edilmiştir. Çözelti sıcaklığının artmasıyla kristal boyutunun küçöldüğu ve filmin yapısal bütönlüğünün arttığı, XRD pik şiddetleri ve elektrot potansiyellerinin pozitif yönde ötelenmesi ile ortaya konulmuştur [31].

C.V. Falub ve ekibi, plazma-aktif kimyasal buhar biriktirme (PACVD) yöntemini kullanarak biyomedikal CoCrMo alaşımının üzerinde oluşturulan elmas benzeri karbon (DLC) ince filmlerin yapışma in-vitro çalışmalarını incelemiştir. Yüksek çözönlöklü ve taramalı transmisyon elektron mikroskopu, enerji ayırmalı X-ışını spektroskopisi ve X-Ray fotoelektron spektroskopisi ara yüzeyde ortalama Me:C

stokiyometrisi 2:1 olarak şekillenmiş 5 nm kalınlığında karbür tabakası görmüşlerdir. Fakat oluşturulan film ve implant ara yüzeyinde Co karbürlerin kararsızlığından dolayı fosfat tampon salinesi (PBS) içinde CoCrMo alaşımının DLC kaplanmadığı görülmüştür [54].

D. Mu ve arkadaşı, CoCrMo alaşımının yüzeyini kutu sementasyon yöntemiyle 8 saat boyunca 850, 900 ve 950°C'ler de ticari LSB tozu kullanarak borla kaplayıp yüzey özelliklerini incelemişlerdir. Bu çalışma, vücut sıvısında oluşan kobalt ve krom toksitlerini engellemek için yapılmıştır. Oksidasyon öncesi ve sonrası borlanmış CoCrMo alaşımının yüzey özelliklerini, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-ışınları kırınımı (XRD) ile karakterize edilmiştir. XRD çalışmalarında, 8 saat 950°C üretilen borür tabakasında Co<sub>2</sub>B ve CrB fazları görülmüştür. Borlama sıcaklığına bağlı olarak, borür tabakasının kalınlığının 2 ile 11 µm arasında değiştiği bulunmuştur. Borlanmış CoCrMo alaşımının borlanmamışa göre daha üstün oksidasyon direnci gösterdiğini ispatlanmıştır. Deney sonuçlarına göre, implantın yüzeyinde oluşan metal borür daha yüksek sertlik, korozyon direnci ve 950°C ye kadar yüksek sıcaklık oksidasyon direnci gibi mükemmel yüzey özellikleri sağlanmıştır. Bu da implantın servis ömrünü birkaç kat artırır [55].

C. Valero Vidal ve ekibi başka bir çalışmalarında, açık devre ölçümleri, potansiyodinamik polarizasyon, potansiyostatik testleri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yoluyla yapay vücut sıvısında biyomedikal CoCrMo alaşımının elektrokimyasal davranışı üzerinde pH etkisini incelemişlerdir. Ayrıca havalandırma koşulları ve sığır serum albümin (BSA) içeriği de analiz edilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda, CoCrMo alaşımının genel korozyon davranışının çözelti pH'ına bağlı olduğu ve böylece sığır serum albümin (BSA) ve havalandırma koşullarının etkisinin, çözelti pH'ı ile ilgili olduğunu bulmuşlardır. Sığır serum albüminin (BSA) oksijeni giderilmiş ortamda pH 3'de hiçbir etkisi olmadığı gözlemlenmiştir. Aksine, pH 7,4'de sığır serum albüminin (BSA) fark edilir etkisini görmüşlerdir. Sonuç olarak, pH 10'da sığır serum albüminin (BSA) etkisi oksijenli solüsyon içerisinde anlamlıdır demişlerdir [56].

O. Öztürk ve arkadaşları, yapay vücut sıvısı içerisinde metal iyonu salınımını yapan ortopedik implant olan CoCrMo alaşımı üzerine azot iyonu aşılama tabakalarının etkinliğini araştırmışlardır. Azot iyonu aşılama tabakalarının mikroyapıları, fazları ve kalınlıkları kesitsel taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını kırınımı ve Bragg-

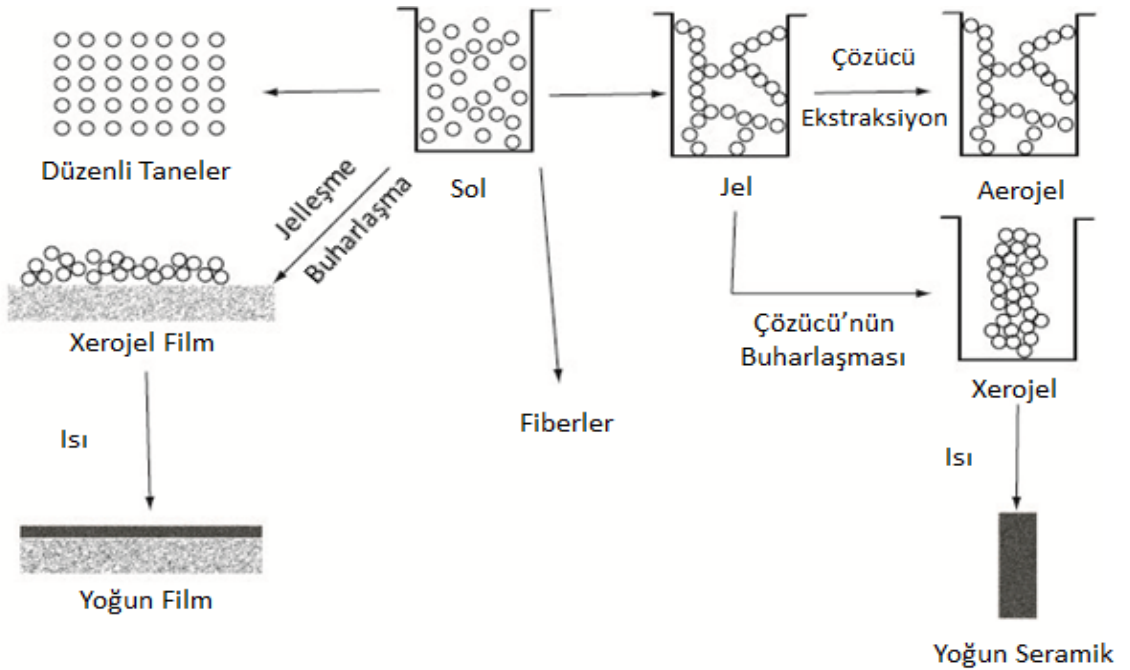
Brentano ile incelenmiştir. Deney sonuçlarına göre, SEM analizleri azot aşılınmış katmanların kalınlığını 150 ile 450 nm aralığında, X-ışınları analizleri de yüzey sıcaklığına bağlı olarak  $\gamma_N$  fazı, yüksek azot konsantrasyonlu Co bazlı FCC fazı ve (Co, Cr, Mo)<sub>2+x</sub>N nitrür fazı oluşmuştur. Sonuç olarak, CoCrMo alaşımlarının geliştirilmiş aşınma özelliklerini, yüzeyde oluşan özel bir mikroyapıya ve aşılınmış kalın azot tabakasının oluşumuna bağlamışlardır [57].

L. Reclaru ve ekibi, CoCrMo implant malzemelerini vakum plazma sprey yöntemi veya sinterlemeyle kaba titanyum ile kaplayıp korozyon davranışını inceleyip, kaplanmamış malzeme ile karşılaştırmışlardır. Açık devre potansiyeli, korozyon akımı ve polarizasyon direnci elektrokimyasal teknikleri ile belirlenmiştir. Deney sonuçlarına göre, titanyum kaplı numune örnekleri arasında sinterleme ile oluşturulanların en dirençli olduğunu bulmuşlardır. Ancak, mutlak bir ölçekte, hepsi kaplanmamış CoCrMo'den daha düşük korozyon direnci göstermiştir [58].



#### 4. SOL-JEL YÖNTEMİ

Son yıllarda, sol-jel (solution-gelation) prosesi, kimyasal olarak homojen kaplamaların ve tozların üretilmesi için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu prosesin temel kademeleri; homojen bir sol oluşturmak için başlangıç maddelerinin hidrolizini, jel ağı oluşturmak için solün kondensasyonunu ve sistemdeki çözücülerin uzaklaştırılmasını içermektedir. Sol-jel prosesinin en büyük avantajı, malzemenin mikroyapısının, katalistin türü, çözücünün türü, reaksiyonun sıcaklığı gibi parametreler ile ayarlanabiliyor olmasıdır. Sol-jel yöntemini kullanarak,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  gibi metal oksit esaslı malzemeleri çok daha düşük sıcaklıklarda üretmek mümkündür. Oksit esaslı bu malzemeler, çeşitli şekillerde ve boyutlarda monolitik malzemeler olarak, nm mertebelerinden mikron mertebelerine kadar değişebilen farklı kalınlıklarda ince filmler olarak, fiber ya da toz olarak üretilbilirler [59]. Sol-jel prosesinin evreleri ve elde edilen sonuç ürünler Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1 : Sol-jel yönteminin şekilsel gösterimi [60].

Kaynaklarda sol-gel kavramına ilk defa 1846 yılında rastlamaktayız. 1939'da SiO<sub>2</sub> ile ilgili bir çalışma, bu yöntem kullanılarak hazırlanan ikinci yayındır. 1953'den sonra otomobil dikiz aynalarında kullanılarak yaygın hale gelmiştir. Sol-jel yönteminden, 1964 yılından itibaren yansıtımayıcı yüzeyler hakkında çalışmalar için faydalanılmış ve verim sağlanmıştır [61].

Bilindiği gibi sol, sıvı içerisinde kolloidal katı taneciklerinin kararlı bir süspansiyonudur. Bu katı tanecikler arası Van Der Waals ve elektriksel itme kuvvetlerinin etkisi yerçekimi kuvvetinden daha fazla olduğu için solü oluşturan malzemelerin dibe çökmesi olmaz. Eğer çözelti içerisinde ki molekül genişleyerek büyük bir boyuta ulaşırsa bu maddeye jel denir [60,62].

Uygulama kolaylığı açısından önemli bir kaplama yöntemi olarak ön plana çıkan sol-jel yönteminin avantajları şunlardır [63]:

- Kaplanan filmin mikro yapısının (boşluk hacmi, boşluklu yapının boyutu, yüzey alanı) kolaylıkla kontrol edilmesine olanak tanır.
- Saf ve homojen filmler düşük ısılarda hazırlanabilir.
- Gerekli alet ve makine çok basittir.
- Kaplanan malzemenin her yerinde aynı kalınlık elde edilebilir.
- Saf kaplama elde edilebilir.
- Farklı başlangıç maddeleri kullanılabilir.
- Hava kirliliğine sebep olmaz.
- Enerji tasarrufu sağlar.
- Hazırlanan ortamla etkileşimde bulunmaz.
- Sinterleme sıcaklığı kontrol edilebilir.
- Her türlü geometriye sahip malzemelere uygulanabilir.

Sol-jel yönteminin mevcut dezavantajları ise:

- Malzeme maliyeti fazladır.
- Kaplama işlemi uzun sürmektedir.
- Filmlerde karbon çökeltisi kalır.
- Kaplama sonucunda küçük gözenekler kalmaktadır.
- Kullanılan malzeme sağlığa zararlı olabilmektedir.
- İşlem sırasında malzeme kaybı fazladır.

Bunlara rağmen, bu metotta mükemmel homojenlik ve mikro yapının detaylı bir şekilde incelenmesine olanak sağlaması bu metodun en iyi avantajıdır.

#### **4.1 Sol-Jel Yönteminde Kullanılan Yöntemler**

Sol-jel prosesinde başlangıç malzemesi olarak metal alkoksitler, çözücü olarak alkoller ve reaksiyon hızındaki değişiklikler için katalizörler kullanılır.

##### **4.1.1 Metal alkoksitler**

Metal alkoksitler kolaylıkla su ile tepkimeye girebildikleri için sol-jel bileşimlerini hazırlamada en iyi başlangıç malzemeleri olarak bilinirler. Her metal, alkoksit oluşturabilir [64]. Alkoksitlerin kullanılmasının üç önemli nedeni vardır [65].

- Destilasyon ile safsızlıklarından kolayca ayrılabilen uçucu bileşiklerdir.
- Alkol gibi organik çözücülerde çözünürler.
- Isıtma veya hidroliz ile oksitlenirler.

Genel olarak  $M(OR)_x$  formülüyle gösterebiliriz. Burada M, kaplanacak metal malzemeyi, R,  $CH_3$ (metil)- $C_2H_5$ (etil) gibi alkil grubunu ve x'de metalin değerine göre değişen valans durumunu gösterir. Metal alkoksitler, içerdikleri yüksek elektro negatif OR grubu nedeniyle reaksiyona katılımları yüksektir. OR'de ki alkil grupları değiştirmekle fiziksel özelliklerde farklılıklar sağlanır [61].

##### **4.1.2 Alkoller**

Bir alkil veya başka bir moleküle OH grubu ekleyerek oluşturulan moleküllere alkol denir. Alkollerin  $C_nH_{2n+1}OH$  genel yapıları olup 'n' sayısı değişerek farklı türleri oluşur. n; 1 değerini aldığımda  $CH_3OH$  metanol (metil alkol), 2 değerinde  $C_2H_5OH$  etanol (etil alkol) ve 3 değerinde  $C_3H_7OH$  propanol (propil alkol) adını alır. Sol-jel yönteminde alkoller çözücü olarak kullanılır ve metal oksitlerle reaksiyona girerler [61, 66].

##### **4.1.3 Katalizörler**

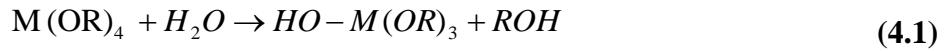
Solüsyon içerisinde reaksiyona girmeden sadece reaksiyon hızını arttıran malzemelere katalizör denir. Sol-jel yönteminde kullanılan katalizörler asit ve baz olmak üzere ikiye ayrılırlar [61].

## 4.2 Sol-Jel Oluşumu

Sol-jel prosesinde solün hazırlanması hidroliz, yoğunlaştırma ve jelleşme basamaklarıyla oluşur. Metal alkoksitlerin hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları jel üretiminde kimyasal temeli oluşturur. Ayrıca jelleşme aşamasında ki farklı polimer yapılarına hidroliz ve yoğunlaşma hızlarındaki farklar neden olmaktadır [67].

### 4.2.1 Hidroliz reaksiyonu

Hidroliz reaksiyonu,



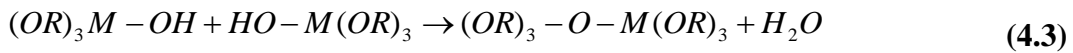
şeklinde yazılabilir. Burada  $ROH$ , bir alkol grubudur. Hidroliz tepkimeleri su ve katalizör (alkol) miktarına bağlı olarak tüm OR grupları OH olana kadar devam edebilir. Yeterli alkol ve su olursa;



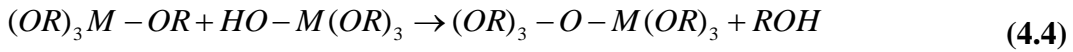
olur. Hidroliz hızını etkileyen faktörler; Su miktarı, katalizör tipi, çözücü derişimi ve sıcaklıktır [30].

### 4.2.2 Yoğunlaştırma reaksiyonu

Bu reaksiyonda, hidrolize uğrayan iki malzeme, oksijen köprüsü ile bağlanırlar.



Bileşenlerden biri hidrolize uğramamışsa reaksiyon



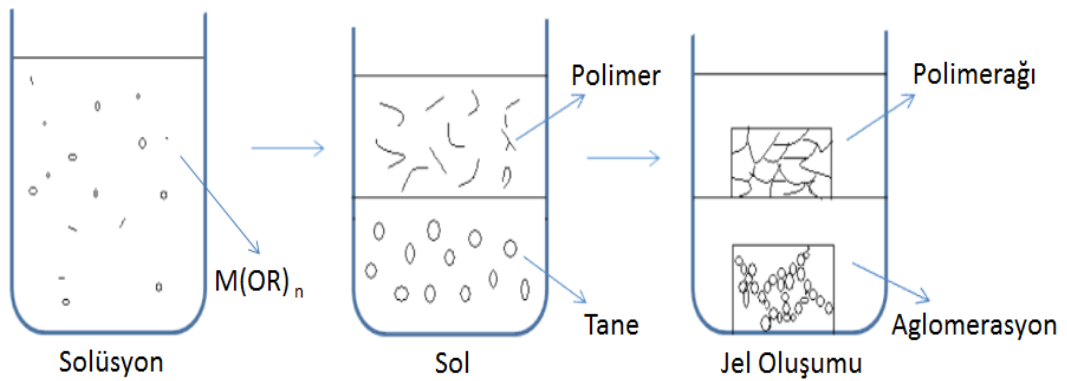
şeklinde gerçekleşir ki reaksiyon sonucu çıkan ürünler hidrolize uğramış olurlar. Bu ürünler tekrar birleşerek yoğunlaştırma reaksiyonunu meydana getirirler [61, 67].

Yoğunlaştırma tepkimesi ile büyük silikon bazlı moleküller elde etmek mümkündür. Bu olaya polimerizasyon denilir. Polimeri genel olarak büyük çaplı bir moleküldür ve monomerlerden oluşmuştur [60, 66].

### 4.2.3 Jelleşme

Jelleşme, koloidal sistemlerde taneciklerin birbirleriyle etkileşimi sonucu meydana gelir ve bu etkileşim ürünün temel özelliklerini belirler. Metal-organik sistemlerde ise, jelleşme ardışık kimyasal tepkimelerle polimerik yapının oluşması sonucu meydana gelir [64].

Jelleşme olayı hidroliz ve yoğunlaştırma tepkimelerinin oluşması ile gerçekleşmektedir. Genelde sistemde oluşan tepkimeler daha karmaşık yapıda olup, aynı anda çeşitli tepkimeler oluşmaktadır. Sol-jel prosesinde oluşan tepkimelerin kontrol edilmesiyle, jelleşme olayının da kontrolü mümkün olmaktadır. Tepkime hızına ve şekline bağlı olarak, oluşan jellerin ve dolayısıyla da son ürünün mikroyapısı kontrol edilebilmektedir [59]. Ayrıca su/alkoksit oranı da büyük önem taşımaktadır. Çözücünün seçimi de reaksiyonun tam olarak gerçekleşmesi açısından önemlidir. pH değerleri ve ortamın sıcaklığı da jelleşme noktasının tespitinde önemli bir rol oynar [65]. Sol-jel yöntemindeki jelleşme oluşumu Şekil 4.2’de gösterilmiştir.

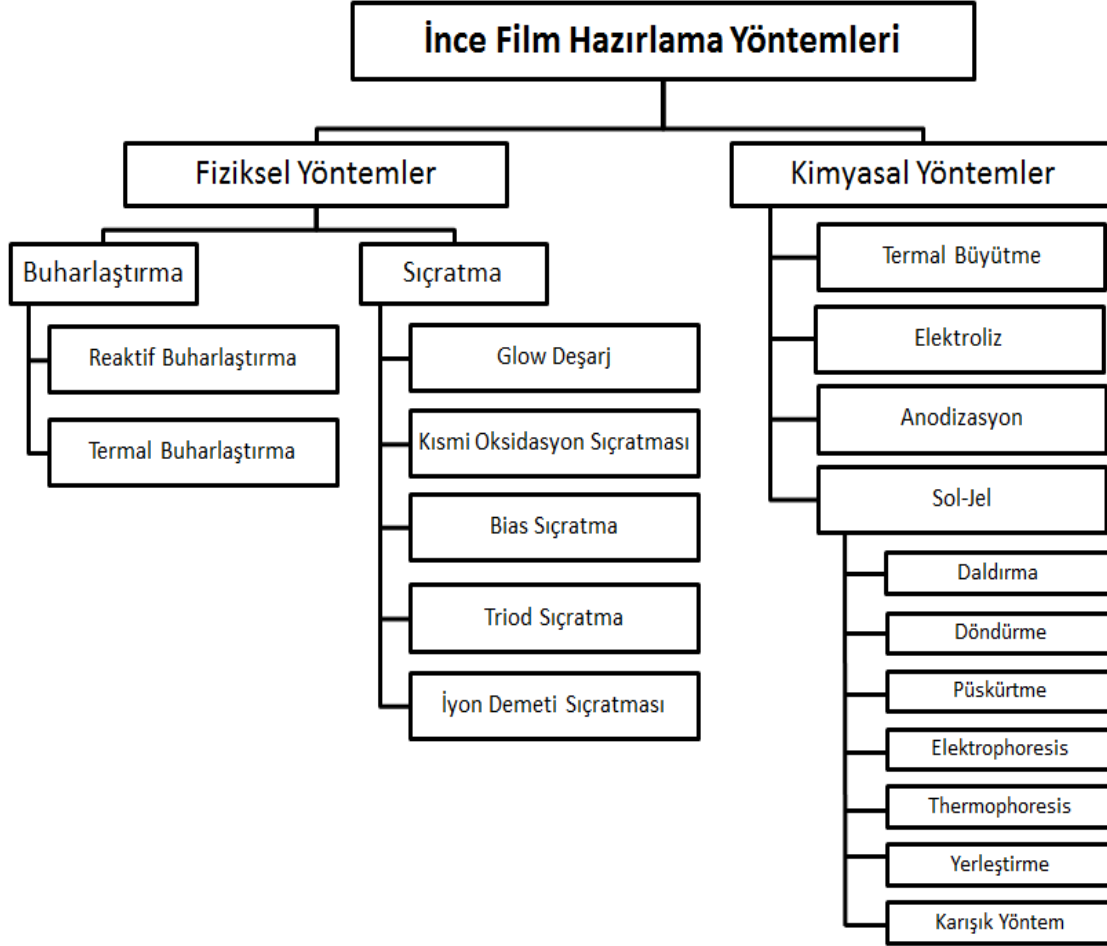


Şekil 4.2 : Jelleşmede oluşan mekanizmalar [60].

### 4.3 Sol-Jel Film Kaplama Yöntemleri

Sol-jel film kaplama yöntemiyle oluşturulan ince filmler “üç boyutlu malzemenin kalınlık boyutu sıfıra yaklaşırken ortaya çıkan iki boyutlu limit halidir” şeklinde tanımlanır. Filmin özellikleri seçilen kaplama yöntemine, kaplama şartlarına, filmin kalınlığına ve malzeme cinsine göre değişir. Filmin hazırlanışı sırasında oluşacak “iç gerilmeler” filmin başta yoğunluğu olmak üzere diğer özelliklerini de etkiler. Çok ince filmler, süreksiz bir yapıda olup kalınlıkları 50-300 Å iken orta kalınlıkta ki filmler, kütsel özelliğe daha yakın özellikte olup kalınlıkları 300-3000 Å aralığındadır. Boşluklu yapıda ki kalın filmler ise dayanıksız, mekanik dayanıklılığı

azalan ve buğulu görünümdeydir. Film özellikleri sadece film kalınlığının bir fonksiyonu olmayıp film malzemesinin, seçilen kaplama yönteminin ve film oluşumu sırasında ki yöntem şartlarının da fonksiyonudur [49, 67]. İnce film hazırlama yöntemleri Şekil 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.3 : İnce film hazırlama yöntemleri [67].

İnce film hazırlama yöntemleri ikiye ayrılır; fiziksel yöntemler, bir malzemenin buharlaştırılması esasına dayanırken kimyasal yöntemler, kimyasal reaksiyonlara, elektrik akımına ve termal etkiye göre yapılırlar. Kimyasal bir yöntem olan sol-jel film kaplama yönteminde daldırarak kaplama, döndürerek kaplama ve püskürterek kaplama yöntemleri yaygın olarak kullanılır. Bu yöntemde film kalınlığını kaplama parametreleri ve sıvı viskozitesi etkiler [60, 62].

Sol-jel metodu, cam, seramik, metal ve plastik gibi çok çeşitli altlıkların kaplanabilmesine imkân veren kullanışlı bir yöntemdir. Sol-jel metodunun düşük sıcaklık prosesi olması ısıtmaya dirençli olmayan altlıklara film uygulanabilmesine

imkân tanımaktadır [68]. Sol-jel uygulamaları genel olarak aşağıdaki temel yöntemlerle gerçekleştirilir;

- Daldırarak kaplama yöntemi
- Döndürerek kaplama yöntemi
- Püskürterek kaplama yöntemi
- Elektroforez yöntemi
- Yerleştirme yöntemi
- Termoforez yöntemi
- Karışık yöntem

#### **4.3.1 Daldırarak kaplama yöntemi**

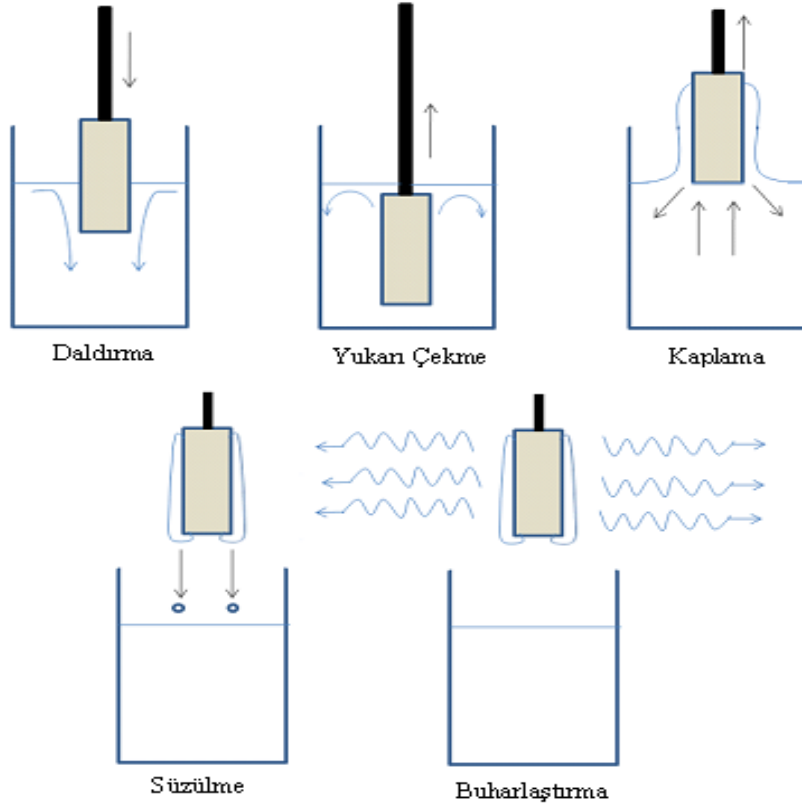
Bu metot genelde optik filmlerin kaplanmasında ve saydam tabakaların üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır [69]. Daldırarak kaplama metodu, kontrollü sıcaklık ve atmosferik koşullar altında, kaplanacak numunenin hazırlanan çözelti içerisinde belirli bir hız ile daldırılması ve aynı hızla çıkarılması esasına dayanır [59, 63].

Daldırma ile kaplama metodu beş aşamada gerçekleşir. Bu aşamalar Şekil 4.4' de gösterilmiştir. Daldırma aşamasında taşıyıcı sabit bir hızla solün içine daldırılır. Yukarı çekme aşamasında, daldırıldığı hızla beklenmeden yukarı çekilir. Kaplama aşamasında, yerçekimi kuvveti, sol ile taşıyıcı arasında ki sürtünme kuvveti ve solün taşıyıcıya tutunmasından oluşan yüzey gerilimi etken kuvvetlerdir. Süzülme aşamasında yine bu kuvvetlerin etkisi altında bazı sol damlacıkları da taşıyıcı kenarlarından süzülerek yüzeyi terk eder. Buharlaştırma aşamasında taşıyıcı üzerinde kalan fazla sol damlacıkları buharlaşarak uçar. Bu aşamalar sonunda yüzey üzerinde kalan sol, fırınlama işleminden sonra film haline dönüşür [61].

Daldırma metodunun avantajları olarak [63];

- Düzgün bir kaplama elde edilmesi
- Kaplama kalınlığının, kolayca kontrol edilebilmesi
- Çok katlı kaplama yapılabilmesi
- Kaplanacak cismin geometrisi ne olursa olsun aynı özellikte kaplama edilebilmesi sayılabilir.

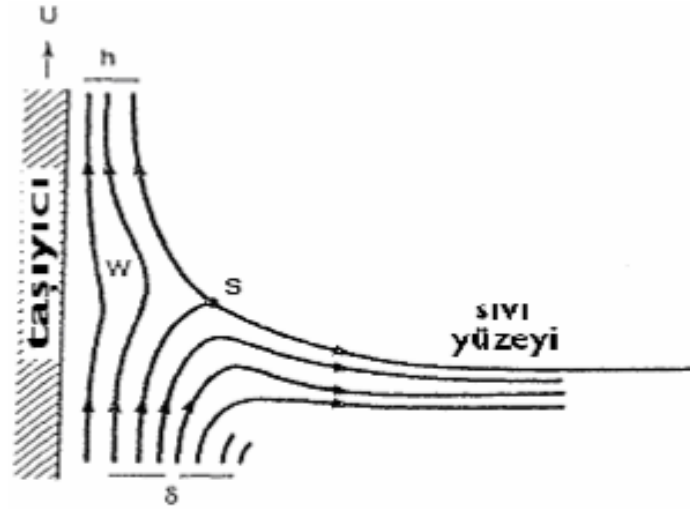
Kaplama kalınlığı, temel olarak altlık malzemenin çekilme hızına, katı içeriğine ve sıvının viskozitesine (sıvının akmaya karşı gösterdiği direnç) bağlıdır [70].



**Şekil 4.4 :** Daldırma yönteminin aşamalarının şematik gösterimi [60].

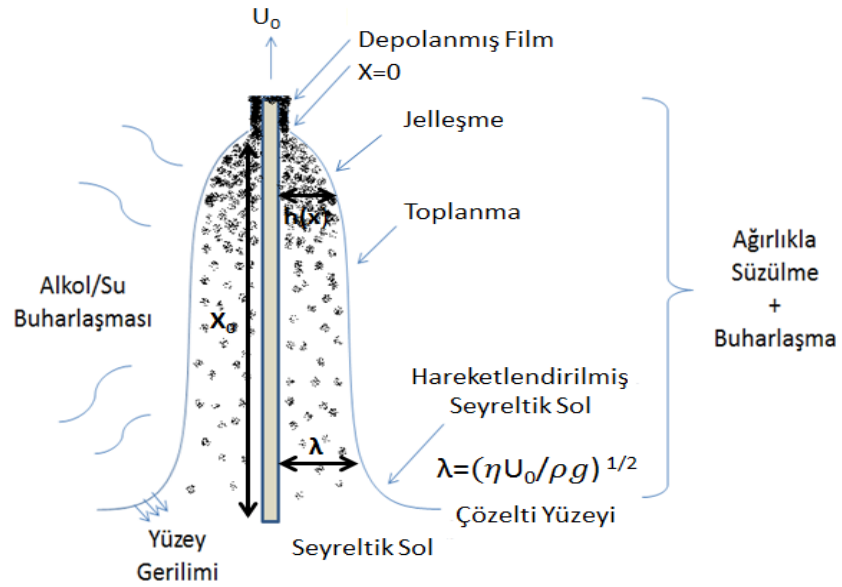
Alkol gibi uçucu çözücüler kullanılarak yapılan kaplamalarda süzülme safhasına gerek yoktur [63]. Hareket halinde olan taşıyıcı, çözeltiliye daldırıldığı an akışkanlar mekaniği gereği kaplama bölgesinden dışarıya çıkarken sıvının bir kısmını dışarıya sürükler ve alan üzerinde çözelti ihtiva eden bir sınır tabaka oluşur. Süzülme aşamasında, kaplama aşamasında meydana gelen sınır tabaka iç tabaka ve dış tabaka olmak üzere ikiye ayrılır. İç tabaka taşıyıcı ile birlikte yukarı hareket ederken, dış tabaka ters yöne doğru hareket ederek çözeltiliye geri döner. Yukarı ve aşağı hareket eden bu iki tabakayı ayıran ana akıntı (streamline çizgisi) şiddeti film kalınlığını belirler. Film kalınlığını ve ana akıntıyı (streamline'i) belirleyen başlıca altı kuvvet vardır [63, 71]. (Şekil 4.5) Bu kuvvetler şunlardır;

- Viskozite nedeniyle hareketli taşıyıcının yukarı doğru çekilme kuvveti.
- Yerçekimi kuvveti.
- Sıvının konkav eğrisinde yüzey gerilimi bileşke kuvveti.
- Kaplama bölgesine gelen sıvının sınır tabakasının eylemsizlik kuvveti.
- Yüzey gerilim gradyanı.
- Ayırma ve birleştirme basıncı (kalınlığı  $1\mu\text{m}$ 'den ince filmler için çok önemli).



Şekil 4.5 : Kaplama sırasında oluşan kuvvet çizgileri [73].

Daldırılarak kaplamada kullanılan solüsyon altlık malzemenin bütün yüzeyine homojen olarak dağılır. Fakat kaplanacak altlık malzeme çözültiden geri çekilirken sistemin titreşimsiz olması gerekir. Daldırma işlemi esnasında yüzey ve solüsyon sıcaklığı sabit olmalıdır. Hareketli altlık malzeme, sıvı banyosu üzerinde oluşan sınırlanmış sıvı mekanik tabakalarını sıvı banyosu içerisinde hareket ettirir. Şekil 4.5’de görülmektedir. Kaplanan altlık malzeme üzerinde biriken sıvıda henüz buharlaşma ve kuruma olmadan önce akışkan film ucu,  $x=0$  olarak isimlendirilen, iyi tanımlanmış kuruma çizgisindedir [72]. Şekil 4.6’da görülmektedir.



Şekil 4.6 : Sol-Jel daldırarak kaplama [72].

Sıvının viskozitesi (  $\eta$  ) ve taşıyıcının hızı (  $u$  ) yeteri kadar büyükse kaplanan filmin kalınlığı (  $h$  ) viskoz sürüklenme hızı  $\propto (\eta u h)$  ile yerçekimi kuvveti (  $\rho g h$  ) dengeleyen kalınlık olarak adlandırılır.

$$h = c_1 \left( \frac{\eta u}{\rho g} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.5)$$

Bu denklemdaki  $c_1$  orantı sabiti olup Newton sıvıları için 0,8 değerini alır. Eğer taşıyıcı hızı ve sıvının viskozitesi yeteri kadar büyük değil ise kalınlık Landau-Levich bağıntısı ile belirlenir. Bu bağıntıda dengeleme viskoz sürüklenme hızı sıvı-buhar yüzeyindeki gerilim oranı ( $\gamma_{LV}$ ) denkleme katılarak elde edilir [73]:

$$h = 0,94 \left( \frac{\eta u}{\gamma_{LV}} \right)^{\frac{1}{6}} \left( \frac{\eta u}{\rho g} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.6)$$

Bağıntı tekrar düzenlendiğinde,

$$h = 0,94 \frac{(\eta u)^{\frac{2}{3}}}{\gamma_{LV}^{\frac{1}{6}} (\rho g)^{\frac{1}{2}}} \quad (4.7)$$

şeklini alır [63].

Kalınlığı hesaplamaya yarayan bu denklemlerin uygulanabilirliği konusunda yapılan çeşitli deneyler, uygulanabilirliğin zayıf olduğunu göstermektedir. Deney ile teori arasında farklar ideal olmayan serbest yüzey davranışlarından meydana gelebilir. Her iki durumda da oluşan film, teorinin gösterdiğinden daha kalındır [63]. Bu sorunun sebepleri şöyle sıralanabilir [73]:

- Buharlaşma etkisinin bağıntılarda gösterilmemesi,
- Viskozitenin sabit olmaması,
- Her sıvının Newton sıvısı olmaması ( $c_1$  değerinin sabit olmaması).

Bütün bu etkiler filmlerin gerçekte daha kalın olması ile sonuçlanır. Daldırma işlemi ile kaplanan filmlerde buharlaşma oranı, film yüzeyindeki gaz fazının, yüzeyin dışına doğru yayılma oranı ile orantılıdır. Sol-gel film kaplamalarında kaplamanın katılaştırılması buharlaştırma sayesinde olur [63]. Buharlaştırma süresince en önemli faktör film yüzeyinden uzağa yayılan buharın difüzyon aralığıdır [63, 73]. Difüzyon

aralığı çok ince bir tabaka ( $\sim 1\text{mm}$ ) içindeki gazın hareketine bağlıdır. Çünkü oluşan ufak bir konveksiyon, difüzyonu çok fazla değiştirir [73]. Buharlaşma oranı ( $m$ ),

$$m = k(p_e - p_i) \quad (4.8)$$

olarak ifade edilir [63]. Buradaki ( $k$ ) ampirik kütle geçiş katsayısı (deneysel olarak ölçülmüş kütle transfer katsayısı),  $p_e$  yüzeyde denge durumunda oluşan basınç,  $p_i$  yüzeyden 1mm uzaktaki kısmi basınçtır.

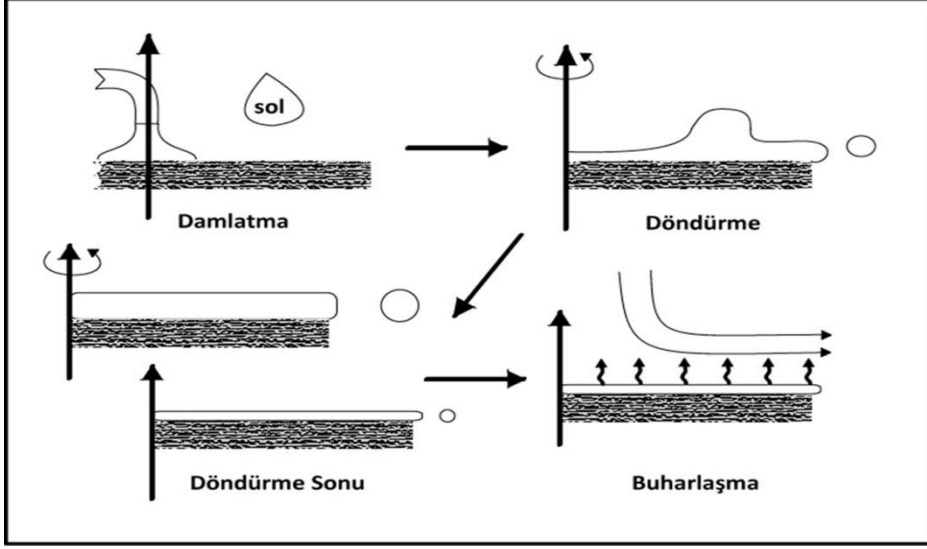
Bağıntıda da görüldüğü gibi buharlaşma oranı sıvının derinliğine bağlı değildir. Fakat işlem boyunca taşıyıcı hareketli olduğundan buharlaşma oranı üzerinde azda olsa etkilidir. Uygulamada taşıyıcı hareketinin buharlaşma oranı üzerinde etkisi  $k$ ,  $p_e$  ve  $p_i$  değerlerine göre çok küçük olduğundan ihmal edilebilir [73].

#### 4.3.2 Döndürerek kaplama yöntemi

Döndürerek kaplama prosesinde, öncelikle, altlık üzerine uygun miktarda çözelti damlatılır. Çözelti, normalde, bir pipet yardımıyla altlığın merkezine uygulanır. Döndürerek kaplama prosesinde altlık, kaplama alanına dik bir eksen etrafında döner. Döndürme işleminin başlaması ile birlikte çözelti altlığın merkezinden kenarlara doğru yayılır. Eğer çözelti kenarlara uygulandıysa, döndürme esnasında çözelti kenarlardan altlığın merkezine doğru yayılır. Döndürerek kaplama yöntemi, mikroelektronik endüstrisi için geliştirilmiştir. Bu yöntem, bazı sınırlamalarla birlikte, sol-jel kaplamaların hazırlanmasında, hızlı ve kullanışlı bir yöntemdir. Bu kaplama yöntemi ile nanometre mertebelerinden mikron mertebelerine kadar değişen geniş bir aralıkta film kalınlıkları elde etmek mümkündür. İdeal bir sistemde, kaplama kalınlığı, dönme hızının karekökü ile ters orantılıdır:

$$\text{Kalınlık} \propto [1/\text{hız}]^{1/2} \quad (4.9)$$

Bu eşitliğe bağlı olarak, ince kaplamalar yüksek dönme hızlarında, kalın kaplamalar ise düşük dönme hızlarında elde edilebilir. Kaplama kalınlığı, aynı zamanda, kaplama çözeltisinin konsantrasyonunu değiştirerek de değiştirilebilir [74]. Şekil 4.7'de döndürerek kaplama yönteminin aşamaları görülmektedir.



Şekil 4.7 : Döndürerek kaplama yönteminin aşamaları [60].

Döndürerek kaplama yönteminin, diğer kaplama yöntemlerine göre avantajlarından bazıları aşağıda özetlenmiştir [74]:

- Geniş altlıklar için bile, çok az çözelti kullanılır ve çözelti geri kazanılamaz.
- Proses çok hızlıdır.
- Proses, çok katlı uygulamalar için uygun bir prosestir. Altlık, uygulamalar arasında, kaplama ekipmanı içerisinde bırakılabilir.
- Her türlü ticari ekipman mevcuttur.

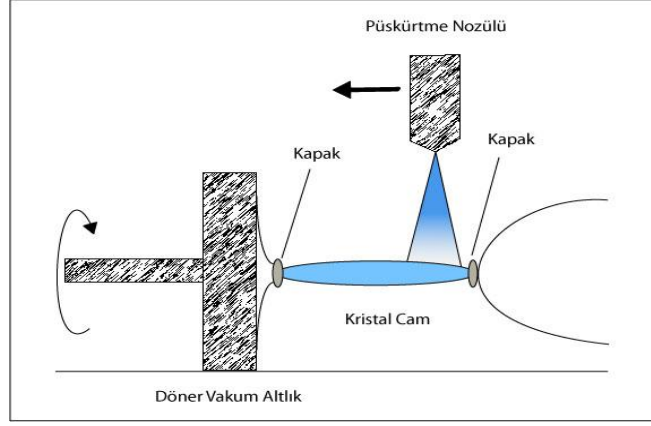
Yöntemin bazı dezavantajları ise aşağıdaki gibidir [74]:

- Gerçekte, sadece, yuvarlak altlıklar için uygundur.
- Temiz tutmak zordur.
- Geniş altlıkların (>8) homojen olarak kaplanması zordur.
- Solventin hızlı buharlaşması durumunda homojen kaplamaların elde edilememesi, bu problemi çözmek için, yüksek kaynama noktalı solventlerin kullanılması durumunda ise istenilen film kalınlığının elde edilmesinin zorlaşmasıdır.

### 4.3.3 Püskürterek kaplama yöntemi

Bu yöntemde çözeltinin basınçlı şekilde nozülde püskürtülmesiyle atomizasyona benzer şekilde üretilen ince damlacıklar bir altlık yüzeyine püskürtülmek suretiyle

kaplama yapılır. Sıcak ya da soğuk olan altlık yüzeyine ulaşan sıvı damlacıkların yüksek reaktiviteleri nedeniyle sürekli bir film oluşur. Çözücünün buharlaşmasıyla oluşan film kurumaya başlar ve son olarak ısı parçalanma ile kaplama elde edilir. Şekil 4.8’de püskürterek kaplama yönteminin aşamaları görülmektedir.



**Şekil 4.8 :** Püskürterek kaplama yönteminin aşamaları [75].

Püskürtme kaplama tekniğinin avantajları;

- Yüksek üretim hızı
- Karmaşık şekil kaplama kolaylığı
- Düşük maliyet
- Ucuz ekipman maliyeti
- Sürekli proses olmasıdır.

Püskürterek kaplama yönteminin yukardaki avantajlarının yanında kalınlığın her zaman homojen olamaması ve tekrarlanabilir kalınlık problemleri nedeniyle kısıtlamalara da sahiptir.

Bu teknik endüstride genellikle organik vernikler, preslenmiş cam, lamba veya cam kaplar gibi gelişigüzel şekillendirilmiş cam formların kaplanması geçerlidir [75].

#### **4.3.4 Termoforez yöntemi**

Kaplama olarak kullanılacak malzemeden hazırlanan çözeltiye taşıyıcı daldırılır. Çözelti içerisinde ki bölgeler arasında sıcaklık farkı uygulanarak parçacıkların sıcaktan soğuğa doğru hareket etmeleri sağlanır. Tanecikler termal enerji alarak, kazandıkları hızla kaplanacak yüzeye çarpıp yapışırlar. Bu nedenle Termoforez ile hazırlanan filmler, daldırma ile hazırlanan kaplamalara kıyasla daha büyük bir

yoğunluğa sahiptir. Bu yöntemin elektroforez ile kaplama yönteminden üstün tarafı iletken bir taşıyıcıya ihtiyaç duymamasıdır [60].

#### **4.3.5 Elektroforez yöntemi**

İletken malzemelere uygulanan bu yöntemde, hazırlanan çözeltiye dışarıdan bir elektrik alan uygulanır. Elektrik alan etkisiyle çözelti içerisindeki yüklü parçacıklar harekete geçirilir ve katot ya da anotta toplanır. Film kalınlığı elektrik alanın uygulanma zamanı ile değiştirilebilir [60].

#### **4.3.6 Yerleştirme yöntemi**

Parçacıklı sistemlere uygulanan yerleştirme yönteminde, taşıyıcı yatay olarak yerleştirilir ve bu taşıyıcı üzerine belli bir yükseklikten parçacıklar dökülür. Çözücüler buharlaşırken parçacıklar konveksiyon ve gravitasyon etkisi ile taşıyıcı üzerine çökerek film oluşturlar. Burada film kalınlığını, taşıyıcı ile çözeltinin dökülme yüksekliği arasındaki mesafe tayin eder. Bu yöntemde film kalınlığının kurutma ile incilmesi daldırarak ve döndürerek kaplama yöntemlerinden farklıdır [60].

#### **4.3.7 Karışık yöntem**

Bu yöntemde, her tabaka farklı bir yöntem ile kaplanır. Örneğin; döndürerek kaplama yapılmış bir katmanın üstüne yerleştirme yöntemi ile kaplama yapılabilir [60].

### **4.4 Sol-Jel Yöntemini Etkileyen Faktörler**

#### **4.4.1 Hidroliz ve yoğunlaşma hızı**

Hidroliz ve yoğunlaşma hızı, son ürünün parçacık boyutunu etkiler. Hidroliz ve yoğunlaşma hızını etkileyen faktörler [65];

##### **4.4.1.1 Elektronegatiflik**

Metal atomlarının koordinasyon sayısı ile ilgili bir özellik olup, bu sayı arttıkça elektronegatiflik artar. Örnek olarak;  $Ti(OEt)_4$  bileşiğinin hidroliz hızı,  $Si(OEt)_4$  ile karşılaştırıldığında beş katı daha fazladır. Buna bağlı olarak, Silikon oksit için jelleşme süresi titanyum alkoksitin jelleşme süresinden çok daha fazla olur.

#### 4.4.1.2 Alkoksit gruplarının sterik etkisi

Metal alkoksitlere bağlı OR grubunun boyutu arttıkça hidroliz hızı azalır. Daha küçük boyuttaki OR gruplarının, su moleküllerine yönelmesi daha kısa zamanda gerçekleşir. Çizelge 4.1' de farklı silikon alkoksitler için jelleşme süreleri verilmiştir.

**Çizelge 4.1** : Farklı silikon alkoksitler için jelleşme süreleri [65].

Alkoksit	Jelleşme Süresi (saat)
Si(OMe) <sub>4</sub>	44
Si(OEt) <sub>4</sub>	242
Si(OBU) <sub>4</sub>	550

#### 4.4.1.3 Metal alkoksitlerin molekül yapısı

Merkezdeki metal iyonunun koordinasyon sayısı arttıkça hidroliz hızı düşer. Alkoksitler, oligomer oluşturmaya yönelirler. Buna bağlı olarak hidroliz hızı düşer. Bu reaksiyonlarda daha çok tercih edilen farklı oksitleri (TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi) olduğu için n-Bütoksit ve n-Propoksittir. Bunlar geniş alkoksil grupları içerdiğinden, oligomer oluşumunu engellemez.

#### 4.4.1.4 pH

Hidroliz ve yoğunlaşma olayları çözeltilerin pH'ından etkilenir. Asidik ortamda, yoğunlaşma, hidrolize göre daha yavaştır. Oluşan çapraz bağlantı zayıftır. pH arttıkça, gözenek hacmi ve oksit yüzey alanı, yoğunlaşma oranı, jelin gözenekliği artar. pH artışı, gözenek boyutunda artışa neden olur.

#### 4.4.1.5 Kurutma

Bu işlemden gözeneklerde tutulan çözücü giderilir. Çözücü buharlaştıkça bir sıvı-buhar ara yüzeyi bir gözenek içinde gelişir ve beraberinde oluşan yüzey gerilimi gözenegin katı duvarlarında çeker. Farklı büyüklükteki gözeneklere etkiyen farklı kılcal basınçla birlikte kurutma sırasında gözenek yapısı çöker.

### 4.5 Sol-Jel Yönteminin Uygulama Alanları

Sol-jel prosesinin çeşitli özellikleri (metal-organik öncü birimler, organik çözücülerin ve düşük sıcaklığın kullanımı) inorganik bir yapı grubuna "hassas" organik moleküllerin katılabilmesini sağlamaktadır. Bu çeşit organik moleküller

malzemelere, mekanik özellikler, film ve elyafları oluşturma kolaylığı, gözeneklerin kontrol edilebilmesi, hidrofilik/hidrofobik oranının ayarlanabilmesi gibi bazı yeni özellikler kazandırabilmektedir. Aynı şekilde malzemenin inorganik kısmının da malzemenin bazı (mekanik ve ısısal direnç, optik indeksinin değişimi, elektrokimyasal, elektriksel ya da magnetik) özelliklerini geliştirilebilir ya da açığa çıkarılabilir. Sadece bunları düşünülmesi bile sol-jel prosesinin çok geniş bir bileşenler yelpazesi sunduğu görülebilir [30].

Sol-jel yönteminin uygulama alanlarından bazıları aşağıda belirtilmiştir [76].

- Metal üzerine yapılan sol-jel kaplamalar, genellikle oksidasyonu önlemek veya korozyona karşı korumayı arttırmak amacıyla yapılmaktadır. Korozyon ve oksidasyonu önlemeden başka amaçlar içinde kaplamalar yapılmaktadır. Örneğin, paslanmaz çeliğin yüzeyi florür içerikli zirkonyum veya silisyum bileşikleriyle kaplanarak yüzeyin su itici özelliğe sahip olması sağlanabilir.
- İleri teknoloji seramiklerinin üretilmesinde sol-jel yönteminin kullanılmasının avantajı moleküler seviyede homojenlik sağlanması ve düşük sıcaklıkların uygulanabilmesidir. Sol-jel ile mikrondan daha küçük boyuta sahip seramikler üretilmektedir.
- Sol-jel yöntemi ile üretilen nanofiltrasyon membranların üstünlüğü, organik membranların kullanılmadığı yüksek sıcaklıklarda kullanılabilmesi ve daha sonra kolaylıkla rejenere edilebilmesidir. Ayrıca sol-jel yöntemiyle gazların birbirinden ayrılmasında kullanılacak membranlar da elde edilebilmektedir.
- Sol-jel prosesinde kullanılan çıkış maddelerinden birçok elektrokimyasal amaçlarla kullanılan malzemeler sentezlenebilmektedir. Bu malzemeler süper kapasitörlerden değişik birçok sensörlere kadar uzanmaktadır.
- Sol-jel yöntemi ile farklı kırılma indekslerine ve mekanik özelliklere sahip optik malzemeler sentezlenebilmektedir. Çeşitli cam yüzeylerine uygulanan kaplamalarla yüzeyin aşınmaya olan direnci arttırılmaktadır. Ayrıca, ışık karşısında ki davranışı değiştirilebilmektedir.
- Sol-jel yöntemi ile elde edilen kaplamalar çeşitli yüzeylere (polikarbonat, cam, alüminyum) anti-statik özellik kazandırılarak yüzeyin toz tutması önlenmektedir.

## 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada özellikle dişçilikte ve ortopedik uygulamalarda kullanılan ve kimyasal bileşimi Çizelge 5.1’de verilen F75 Kobalt-krom-molibden alaşımı sol-jel daldırma tekniği ile solüsyon içerisinde 5 ve 20 sn bekletilerek titanyum dioksit (TiO<sub>2</sub>) ve gümüş katkılı titanyum dioksit (Ag/TiO<sub>2</sub>) kaplanmıştır. Elde edilen filmler 450°C fırınlanmıştır. Hazırlanan kaplamaların yapısal özellikleri ile biyolojik özellikleri belirlenmiş, solüsyonda bekleme süresinin etkisi incelenmiştir.

**Çizelge 5.1 :** Standart F75 CoCrMo alaşımının kimyasal bileşimi.

<b>Cr:</b> 27-30 %	<b>Mo:</b> 5-7 %	<b>Ni:</b> <0,5 %	<b>Fe:</b> <0,75 %	<b>C:</b> <0,35 %
<b>Si:</b> < 1 %	<b>Mn:</b> <1 %	<b>W:</b> <0,2 %	<b>P:</b> <0,02 %	<b>S:</b> <0,01 %
<b>N:</b> <0,25 %	<b>Al:</b> <0,1 %	<b>Ti:</b> <0,1 %	<b>B:</b> <0,01 %	<b>Co:</b> Balance

### 5.1 Altlıkların Hazırlanması

Bu çalışmada altlık olarak kimyasal bileşimi çizelge 5.1’de verilen F75 CoCrMo alaşımı kullanılmıştır. Numuneler 12 mm çaplı çubuktan 5 mm et kalınlığında kesilmiştir. Kesilen bu numuneler zımparalanıp, koloidal elmas çözeltisi ile parlatılmıştır. Parlatma işleminden sonra numunelere temizleme işlemleri uygulanmıştır. Temizleme işleminde ilk olarak deterjan ile yıkanmış ve durulanmıştır. Daha sonra sırasıyla saf su, aseton ve etanol ile ultrasonik banyoda 10’ar dakika temizlenmiş ve yüzeylerine el değmeden hava üfletilerek hızlı bir şekilde kurutulmuştur.

### 5.2 Solüsyonun Hazırlanması

Kaplama işleminde kullanılmak üzere TiO<sub>2</sub> ve gümüş katkılı Ag/TiO<sub>2</sub> solları hazırlanmıştır. 179 ml etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) bir beherde karıştırılırken içine sırasıyla 4

ml asetil aseton (acetylaceton,  $C_5H_8O_2$ ), 2 ml saf su ve 14 ml titanyum butoksit (Titanium (IV) n-butoxide,  $(C_{16}H_{36}O_4Ti)$ ) ilave edilmiştir. Kimyasalların eklenmesinden sonra sol bir saat daha karıştırılıp, normal atmosferik koşullarda 24 saat dinlendirilmiştir. Katkı maddesi olarak seçilen gümüş, sülfadiazin şeklinde 0,1 gr miktarında doğrudan solüsyona ilave edilmiştir ve karıştırılmaya devam edilmiştir.

### 5.3 Filmlerin Kaplanması

Parlatılmış ve temizlenmiş CoCrMo altlıklar, normal atmosferik koşullarda ( $22^{\circ}C$  ve % 35-40 nem) kaplama işlemine tabi tutulmuştur. Kaplama işleminde Şekil 5.1’de ki bilgisayar kontrollü KSVLMX2 Dip-Coater cihazı kullanılmıştır. Numuneler 200 mm/dak hızla sole daldırılmış ve sol içinde 5 saniye ve 20 saniye olmak üzere 2 farklı bekleme süresinden sonra yine aynı hızla solden çıkarılmıştır. Daldırma işleminden sonra solden çıkan numuneler normal atmosferik koşullarda  $130^{\circ}C$ ’de 10 dakika bekletilmiştir. Bu işlem toplamda 5 kez tekrarlanmıştır. Son kat kaplama işleminden sonra numuneler  $450^{\circ}C$  sıcaklıkta bir saat boyunca sinterlenmiştir.



Şekil 5.1 : KSV marka dip-coater cihazı.

## **5.4 Karakterizasyon Çalışmaları**

Sol-jel yöntemi ile kaplanan F75 CoCrMo alaşımının karakterizasyon çalışmaları iki aşamadan oluşmaktadır. Bu çalışmalar ilk olarak hazırlanan solün karakterizasyonu ve daha sonra kaplamanın karakterizasyonu şeklinde gerçekleştirilmiştir.

### **5.4.1 Sol - Jelin karakterizasyonu**

Kaplama yapılmak üzere hazırlanan solüsyonun karakterizasyon çalışmaları sırasında sol içindeki çözücüler uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen jel önce DTA cihazında 50-700°C'lerde 10°C/dak'lık sıcaklık artış hızıyla termal analiz yapılmıştır. Termal analizin ardından jel toz haline getirilip tespit edilen sıcaklıklarda birer saat bekletildikten sonra X-ışınları cihazında analiz yapılmıştır. Daha sonra 450°C'de sinterlenerek elde edilen TiO<sub>2</sub> ve Ag/TiO<sub>2</sub> tozlarının XRD ve FTIR incelemeleri yapılmıştır. XRD incelemeleri X-ışınları cihazında CuK $\alpha$  tüp kullanılarak, 20-90° arasında 2°'lik artışlar ile tarama yapılarak gerçekleştirilirken, FTIR incelemeleri, 400 ile 4000 cm<sup>-1</sup> dalga boyları arasında gerçekleştirilmiştir.

### **5.4.2 Kaplamanın karakterizasyonu**

Termal analiz sonuçlarına göre yapılan kaplamaların karakterizasyon çalışmaları yapısal karakterizasyon ve biyoaktivite deneyleri şeklinde yapılmıştır.

#### **5.4.2.1 Kaplamanın yapısal karakterizasyonu**

Sol-jel yöntemi ile CoCrMo alaşımlarının yüzeylerinde oluşan filmlerin yapısal karakterizasyonu mikroyapı fotoğrafı, kalınlık ölçümü, pürüzlülük ölçümü, ıslatma açısı ölçümü ve çizik testi ile yapılmıştır.

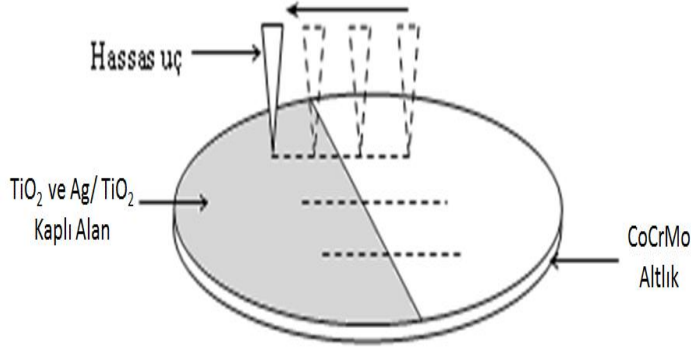
#### **Mikroyapı incelemeleri**

Altlıkların yüzeyinde oluşan filmlerin yüzeyleri EDS ve SEM çalışmaları Hitachi marka TM1000 model taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir.

#### **Kalınlık ve pürüzlülük ölçümü**

Yüzeyde oluşturulan TiO<sub>2</sub> filmlerin pürüzlülük ölçümleri Veeco Dektak 6M Stylus yüzey profilometresi ile belirlenmiştir. Pürüzlülük ölçümlerinde, kaplanan yüzey 2000  $\mu$ m ölçüm aralığında, 5 mg yük altında taranmıştır. Kaplama kalınlıkları, numune yüzeylerinin yarısı film ile kaplandıktan sonra, her bir numune yüzeyinde

kaplanmayan bölgeden kaplanan bölgeye doğru üç farklı yön üzerinden 65,5 µm ölçüm aralığında ve 5 mg yük veri toplanmış ve elde edilen kalınlık değerlerinin ortalaması alınmıştır. Yapılan profilometre çalışması şematik olarak Şekil 5.2’de görülmektedir.



Şekil 5.2 : Profilometre yardımıyla hassas kalınlık ölçümü.

### Islatma açısı ölçümü

Islatma açılarının belirlenmesinde KSV CAM200 optik ölçüm cihazı kullanılmıştır. Filmlerin üzerine 5 µl saf su damlatılıp, damla ile yüzey arasındaki açı ölçülmüştür. Bu yöntem ile su damlasının film yüzeyini ıslatma kabiliyeti belirlenmiştir.

### Çizik yapışma testleri

Kaplamaların altlık malzemesine yapışma özelliğinin incelenmesi amacıyla çizik testi uygulanmıştır ve Eriksen marka çizik testi cihazı ile belirlenmiştir. Numuneler yüzeyinde birbirini dik kesecek şekilde çizikler oluşturulmuş ve daha sonra kuvvetli bir bantla kaplama hızlıca çekilip kesişen bölgelerdeki yapışma özellikleri incelenmiştir.

### 5.4.2.2 Biyoaktivite deneyleri

İnsan kan plazması taklit edilerek hazırlanan belirli iyon oranlarına sahip sulu çözeltiler yapay vücut sıvısı olarak adlandırılmıştır. SBF’ler, uygun yüzeyler üzerinde apatit mineralini “biyomimetik” olarak oluşturma yeteneğine sahiptirler. Bu çalışmada, S. Jalota ve arkadaşları tarafından geliştirilen ve “1.5X Tas-SBF” olarak adlandırılan “hızlandırılmış” yapay vücut sıvısı kullanılmaktadır [77]. Kullanılan 1.5X SBF kan plazmadaki iyonların 1.5 katını içermektedir. Çizelge 5.2’de kan plazması, SBF ve 1.5X SBF’nin iyon konsantrasyonlarının karşılaştırılması yapılmıştır.

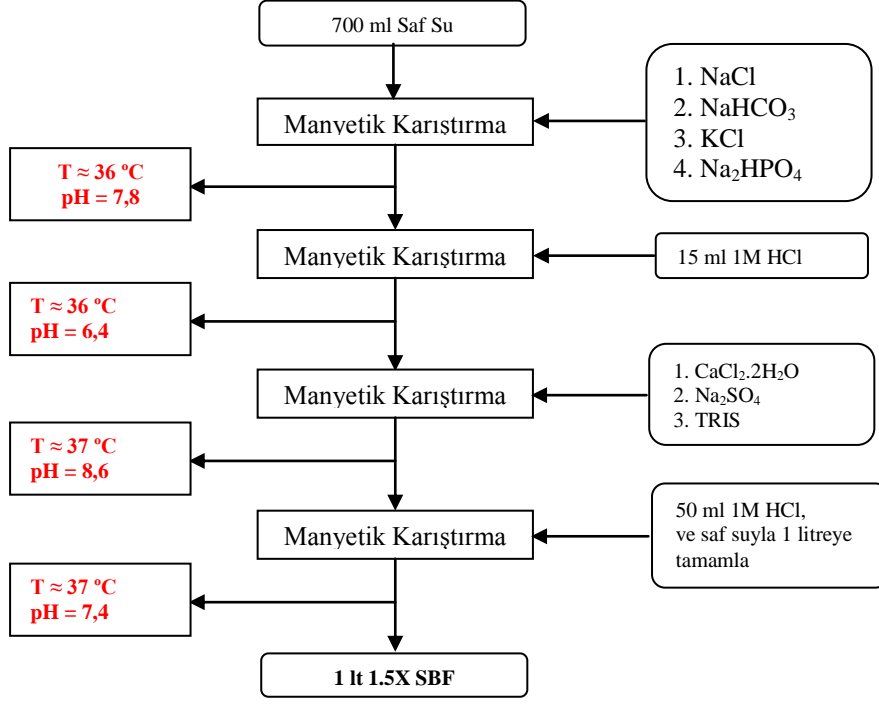
**Çizelge 5.2 :** Kan plazması, SBF ve 1.5X SBF'nin iyon konsantrasyonları [77].

İYON	KAN PLAZMASI (mM)	SBF (mM)	1.5X SBF (mM)
Na <sup>+</sup>	142.0	142.0	213.0
K <sup>+</sup>	5.0	5.0	7.5
Ca <sup>2+</sup>	2.5	2.5	3.75
Mg <sup>2+</sup>	1.5	1.5	2.25
Cl <sup>-</sup>	103.0	125.0	187.5
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	27.0	27.0	40.5
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.0	1.0	1.5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.5	0.5	0.75

Çözelti hazırlanırken, her aşamada ortamın sıcaklığı fizyolojik sıcaklık değeri olan 36–37°C'ye yakın olacak şekilde tutulmuş, pH değerleri ölçülmüştür. Çözeltinin pH ayarı HCl ve Tris-hidroksimetil-aminometan kullanılarak yapılmıştır. 1 lt SBF hazırlamak için öncelikle 700 ml su 36°C'ye ısıtılır ve SBF hazırlamak için gerekli olan kimyasallar sırayla suya eklenir. Çizelge 5.3'de 1.5X Tas-SBF hazırlanmasında kullanılan kimyasalların miktarları görülmektedir. Hazırlanan çözelti üzerine 36°C'de su eklenerek çözelti 1 lt'ye tamamlanır. Hazırlama süresince çözelti manyetik balık yardımıyla karıştırılır. Hazırlanan SBF'nin pH değeri 7,4 ve ortalama insan vücut pH değerine yakındır. Şekil 5.3'de 1 litre 1.5X SBF hazırlama akış diyagramı görülmektedir. Yapay vücut sıvısı hazırlanması esnasında kullanılan malzemelerin, çözeltiye eklenme sırası ve SBF aşırı doygun bir çözelti olduğundan sıcaklık ve pH kontrolü önemlidir. SBF hazırlandıktan hemen sonra kullanılabilceği gibi SBF'ler soğutucu içerisinde 5°C sıcaklıkta ağzı sıkıca kapatılmış bir kap içerisinde en fazla 1 ay muhafaza edilebilirler. Soğutucuda muhafaza edilen SBF' ler tekrar kullanıldığında yine 36°C'ye kadar ısıtılmıştır.

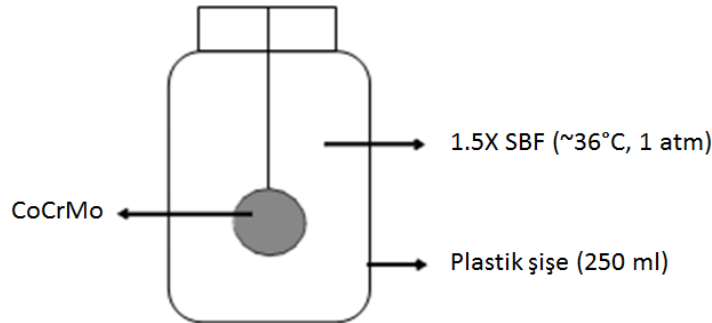
**Çizelge 5.3 :** 1 litre 1.5X Tas-SBF hazırlamada kullanılan kimyasal miktarları [77].

SIRA	MALZEME	MİKTAR
1	NaCl	9,8184 gr
2	NaHCO <sub>3</sub>	3,4023 gr
3	KCl	0,5591 gr
4	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,2129 gr
5	MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,4574 gr
6	1 M HCl	15 ml
7	CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,5513 gr
8	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,1065 gr
9	TRIS*	9,0855 gr
10	1 M HCl	50 ml



**Şekil 5.3 :** Yapay vücut sıvısı hazırlama akış diyagramı.

Kaplama işleminde genellikle taze olarak hazırlanmış SBF kullanılmıştır. Yüzeyleri  $TiO_2$  ve  $Ag/TiO_2$  kaplı numuneler, 250 ml'lik plastik (PP) kapalı şişe içinde, yaklaşık  $36^\circ C$  sıcaklıkta sabit tutulan SBF içine dik olarak daldırılarak apatit oluşumu için belirli süre bekletilmiştir. Şekil 5.4'de SBF içine daldırılan CoCrMo numunelerin apatitle kaplanmasında kullanılan basit düzenek görülmektedir. Kaplama işlemi boyunca SBF içerisindeki iyonların azalmasından dolayı her iki günde bir, yapay vücut sıvısı tazelenerek ortamın iyon konsantrasyonunun orijinal değerlerine dönmesi sağlanmıştır. Kaplama işlemi sonunda yapay vücut sıvısından çıkarılan numuneler, saf suyla yıkandıktan sonra nemli ortamda kurutulularak SEM, EDS ve FTIR analizi ile karakterize edilmiştir.



**Şekil 5.4 :** SBF içine daldırılan CoCrMo alaşımının apatitle kaplanmasında kullanılan basit düzenek.

### 5.4.2.3 Antibakteriyellik deneyleri

Antimikrobiyal aktivite testi için *Escherichia coli* bakterisi kullanılmıştır. *Escherichia coli*, memeli hayvanların kalın bağırsağında yaşayan faydalı bakteri türlerinden biridir. Bu bakteri, bağırsakta hastalık oluşturmada üreyip çoğalır. Bakteri çubuk şeklinde olup, boyutları 1-2 µm uzunluğunda ve 0.1-0.5 µm çapındadır. Yaygın bir bakteri olmasından dolayı *E. coli* mikrobiyolojide sıkça çalışılmıştır ve moleküler biyolojide bir gereç haline gelmiştir. Şekil 5.5’ de *E.coli* bakteri kolonisi görülmektedir.



Şekil 5.5 : *Escherichia coli* bakteri kolonisi.

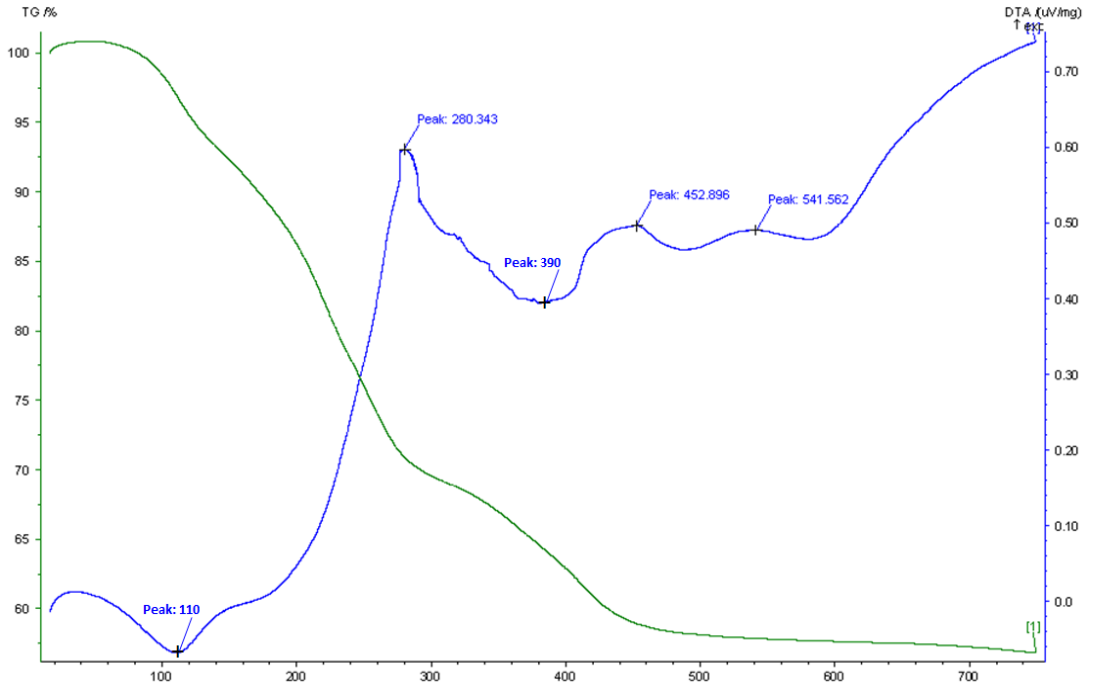
Bu çalışmada, gümüş katkılı  $TiO_2$  ince filmin disk difüzyon yöntemi kullanılarak *E.coli* bakterisine karşı antimikrobiyal etkisi incelenmiştir. İlk olarak, 20 ml agar steril petri kabına dökülmüş ve oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Kuruma tamamlandıktan sonra 0.1 ml *E.coli* bakteri kültürü steril drigalski spatula kullanılarak besi ortamına yayılmıştır. Standart F75 CoCrMo alaşımı yüzeyine kaplanmış gümüş katkılı  $TiO_2$  ince film petri kabına bütün yüzey temas edecek şekilde konulmuş ve 37°C’de 24 saat inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyondan sonra numune etrafındaki beyaz zon büyüklüğüne ve temizliğine göre antibakteriyel aktivite belirlenmiştir.



## 6. DENEYSEL SONUÇLAR

### 6.1 Sol-Jelin Karakterizasyonu

Bu çalışmada üretilen  $TiO_2$  jelin karakterizasyonu için önce hazırlanan solüsyon içerisindeki çözücüler uçurulmuş ve kalan jelin DTA'sı çekilmiştir. Buradan yola çıkarak kaplamanın yapılacağı ara ve ana tavlama sıcaklıkları tespit edilmiştir. Şekil 6.1'de  $TiO_2$  jel tozuna ait DTA/TG analizi görülmektedir. DTA analiz sonucuna göre 110, 280, 390, 450 ve 540°C dolaylarında bir takım pikler görülmüştür. Bu piklerden 2 tanesi endotermik (110 ve 390°C) ve 3 tanesi de (280, 450 ve 540°C) ekzotermiktir.

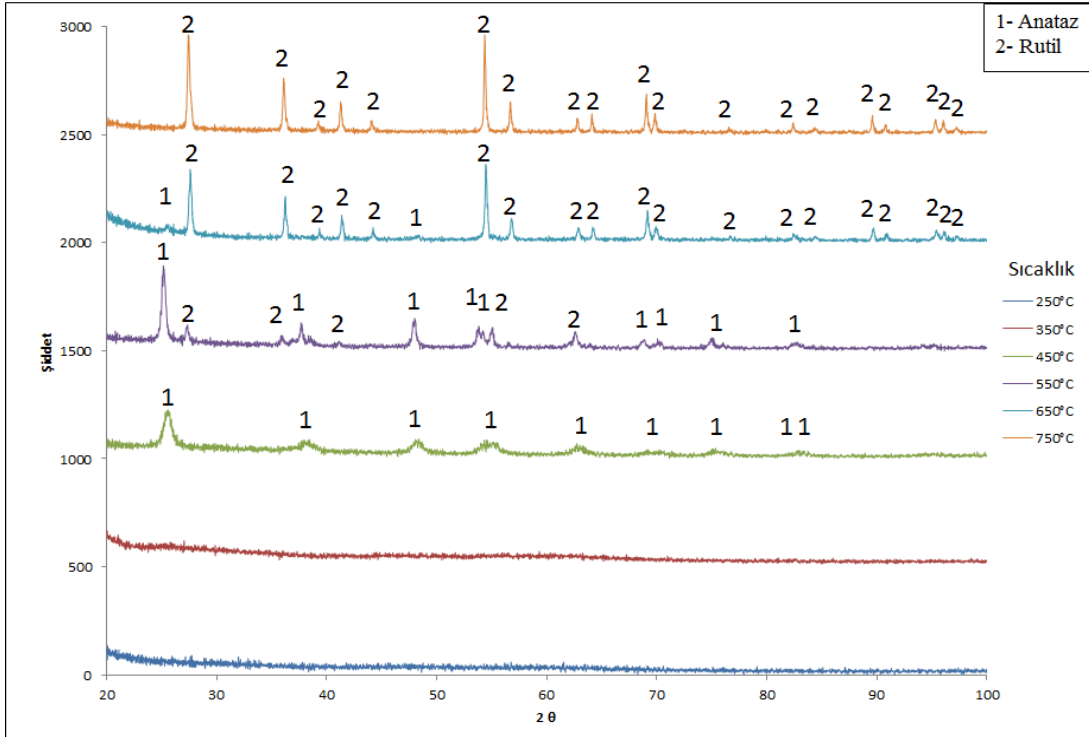


Şekil 6.1 :  $TiO_2$  jel tozuna ait DTA/TG grafiği.

110°C'de ki endotermik reaksiyon, ana kütle kaybı ile ilişkili olup  $TiO_2$  jelindeki çözücülerin ve yüzey suyunun uzaklaşması sonucu gerçekleşmiştir. 280°C'de küçük bir ekzotermik pik elde edilmiştir [78]. 390°C'de görülen pik gerçekleşmiş şiddetli bir endotermik reaksiyon olduğunu göstermektedir. Bu süreçte Ti-O-Ti bağlarının oluşumu ve Ti-OH bağlarının parçalanıp yanmasıyla yüzeyden serbest enerjinin

açığa çıkması ile ilişkilidir. 450°C’de ki ekzotermik reaksiyon amorf yapıdaki TiO<sub>2</sub> jelinin anataz fazına geçtiğini gösterir. 540°C’de ki son ekzotermik pikte TiO<sub>2</sub> jelinin anataz fazından rutil fazına kristalleşmesi ile ilgili olduğu düşünülmüştür [79]. Gümüş katkılı TiO<sub>2</sub> jelin karakterizasyon çalışmaları Y. Gönüllü [80] tarafından yapıp, gümüşün kristalleşme sıcaklığına bir etkisi olmadığı görüldüğü için incelenmemiştir.

Gerçekleşen ekzotermik reaksiyonların analizi için TiO<sub>2</sub> jeli 250, 350, 450, 550, 650 ve 750°C’de ki sıcaklıklarda bir saat bekletildikten sonra hava ortamında soğutulmuş ve XRD analizine tabi tutulmuştur. Şekil 6.2’de belirlenen sıcaklıklarda bekletilmiş jelin XRD paternleri görülmektedir.

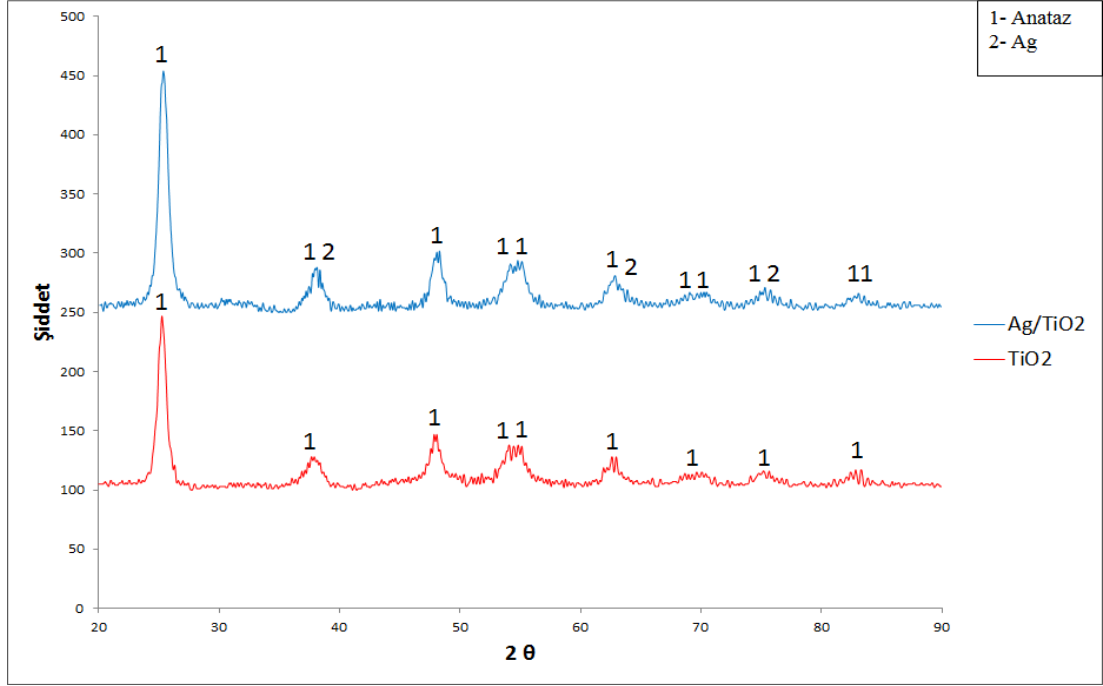


Şekil 6.2 : TiO<sub>2</sub> jelinden elde edilen tozların belli sıcaklıklardaki XRD paternleri.

Şekil 6.2’de ki XRD analiz sonucuna göre 250 ve 350°C’de pik görülmediği için TiO<sub>2</sub> jelinin amorf yapıda olduğu tespit edilmiştir. 450°C’de anataz fazının kristalleşmeye başladığı, 550°C’de ise anataz kristal yapısının kristalleşmeye devam ettiği ve rutil kristal yapısının oluşmaya başladığı gözlemlenmiştir. 650°C’de rutil yapısının kristalleşmeye devam ettiği ve son olarak 750°C’de yapının anataz fazından tamamen rutil fazına dönüştüğü görülmüştür.

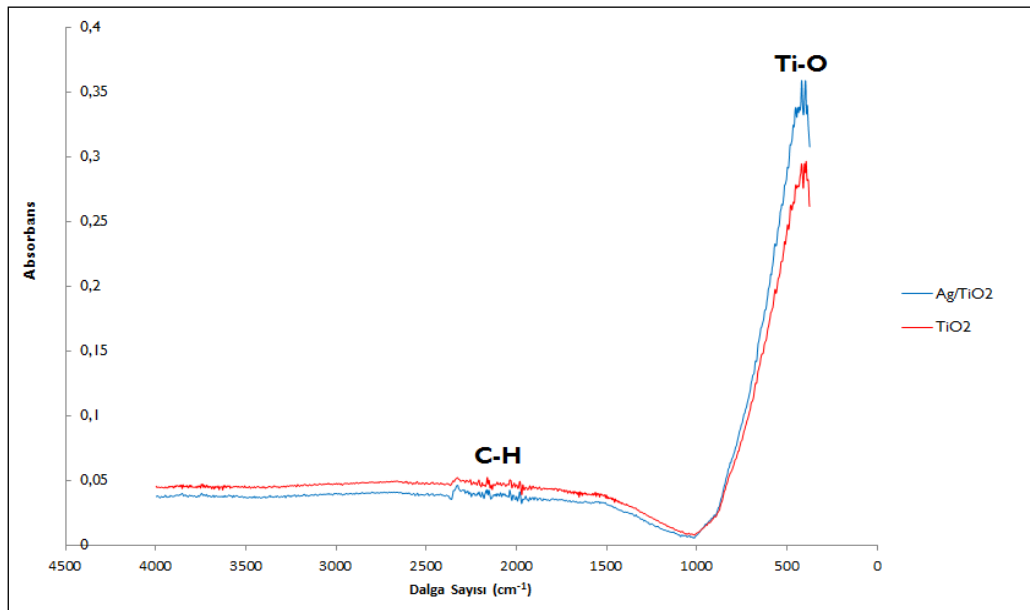
Şekil 6.3’de 450°C’de tavlanan TiO<sub>2</sub> ve gümüş katkılı TiO<sub>2</sub> tozlarının XRD paternleri görülmektedir. XRD incelemeleri sonucunda TiO<sub>2</sub> kaplamaların yüzeyde

anataz yapısına sahip olduğu tespit edilmiştir. Gümüş katkılı  $TiO_2$  kaplamaların yapısında ise anataz ve gümüş görülmektedir. Anataz ve gümüş piklerinin birbiri üzerine çakıştığı yapılan hassas XRD incelemeleri sonucunda tespit edilmiştir. Gümüş ilavesi ile  $TiO_2$  kaplamaların yüzeyinde ki anataz piklerinin şiddetinde bir miktar artış olmuştur.



Şekil 6.3 :  $TiO_2$  ve  $Ag/TiO_2$  tozlarının XRD paterni incelemeleri.

450°C’de sinterlenerek hazırlanan  $TiO_2$  ve gümüş katkılı  $TiO_2$  tozların FTIR incelemeleri de Şekil 6.4’de görülmektedir.



Şekil 6.4 :  $TiO_2$  ve  $Ag/TiO_2$  tozlarının FTIR incelemeleri.

Yapılan FTIR incelemeleri sonucunda, 2400 ile 1900  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı arasında ki bantta C-H bağlarının etkileştiği görülmektedir. Bu bağların solüsyondan geldiği düşünülmektedir. 500 ile 400  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı arasında istediğimiz Ti-O bağları oluşmuştur. Gümüş katkılı ve katkısız FTIR sonuçları karşılaştırıldığında, birbiri ile örtüşen eğriler elde edilmiştir. Bunun sebebi olarak gümüşün metalik halde olması ve bir bağ oluşturmamasıdır. Şekil 6.4’de elde edilen FTIR spektrumu, literatürde verilen FTIR spektrumu ile uyum göstermektedir [81].

## **6.2 Kaplamanın Karakterizasyonu**

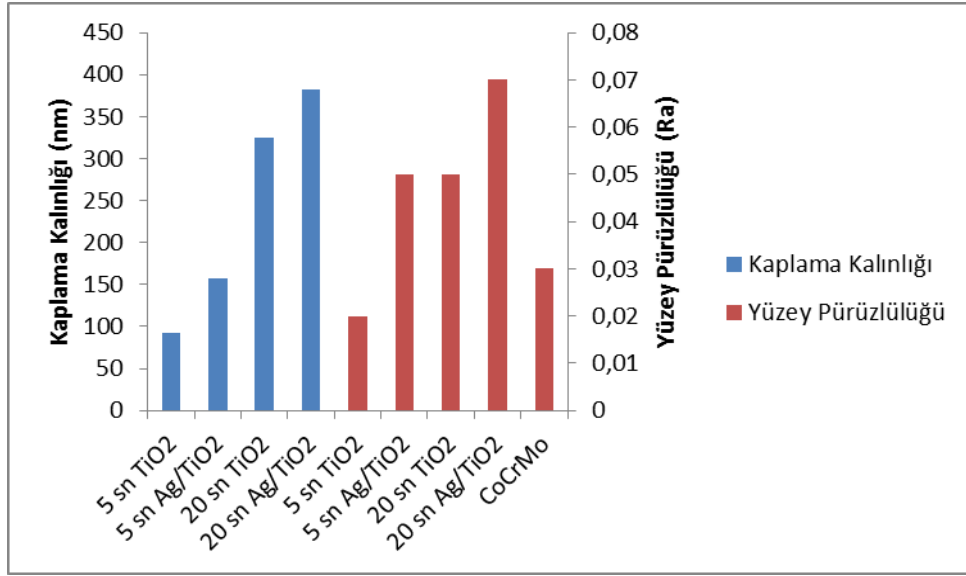
Sol-jel yöntemi ile CoCrMo alaşımı yüzeyinde 450°C’de sinterlenerek üretilen ince  $\text{TiO}_2$  ve Ag/ $\text{TiO}_2$  film kaplamaların karakterizasyon sonuçları aşağıdaki başlıklar altında verilmektedir.

### **6.2.1 Solüsyonda bekleme süresinin kaplama özelliklerine etkisi**

Bu bölümde, solüsyon içerisinde farklı bekleme sürelerinde daldırılıp 450°C’de sinterlenerek üretilen ince  $\text{TiO}_2$  ve Ag/ $\text{TiO}_2$  filmlerin, kaplama kalınlığı, yüzey pürüzlülüğü ve yüzey temas açısına solüsyonda bekleme süresinin etkisi incelenmiştir.

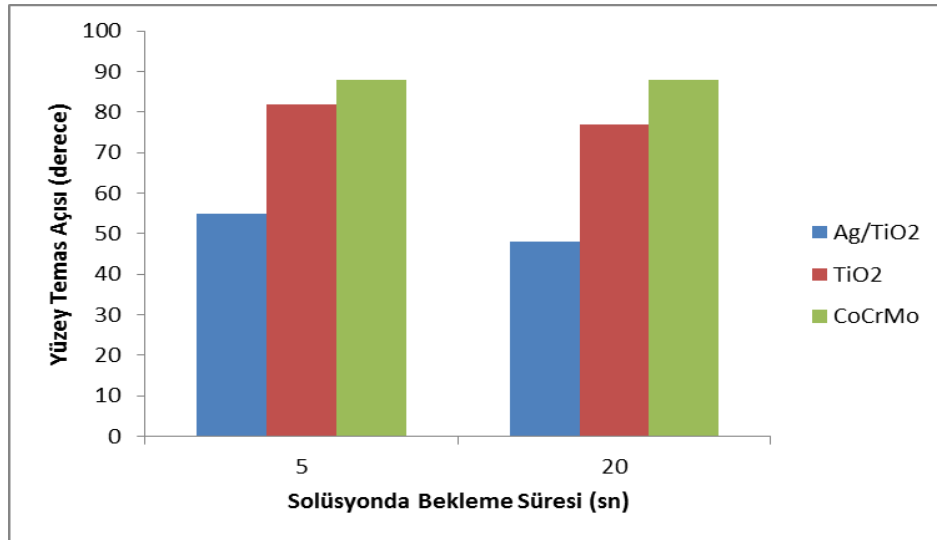
Yapılan kaplama kalınlığı ve yüzey pürüzlülüğü ölçümlerine ait sonuçlar Şekil 6.5’de görülmektedir. Artan bekleme süresi ile birlikte kaplama kalınlığında ve yüzey pürüzlülüğünde de belli bir artış olmaktadır. Kaplama kalınlığı  $\text{TiO}_2$  ince film kaplamalarda başta 92 nm iken, artan bekleme süresi ile 325 nm’ye çıkmıştır. Aynı şekilde Ag/ $\text{TiO}_2$  ince filmlerin kalınlığı başta 157 nm iken, artan bekleme süresi ile 383 nm’ye çıkmıştır. Ayrıca, yapılan gümüş ilavesi ile aynı bekleme süresinde  $\text{TiO}_2$  ince film kaplı numunelerde kaplama kalınlığı 92 nm iken, Ag/ $\text{TiO}_2$  kaplı numunelerde 157 nm ölçülmüştür. Aynı şekilde, Y. Gönüllü tarafından 316L üzerine kaplanan  $\text{TiO}_2$  kaplamalara gümüş ilavesi ile birlikte kaplama kalınlığının arttığı görülmektedir [80]. Yüzey pürüzlülüğü ise ilk başta  $\text{TiO}_2$  ince film kaplamalarda 0,02 Ra iken artan bekleme süresi ile 0,05 Ra’ya yükselmiştir. Aynı şekilde gümüş takviyeli kaplamalarda da artan bekleme süresi ile yüzey pürüzlülüğü artmıştır. Ayrıca yapılan gümüş ilavesi ile aynı bekleme süresinde gümüş ilaveli kaplamalarda daha yüksek pürüzlülük ölçülmüştür. Gümüş ilavesiyle artan kalınlıkla beraber

pürüzlülükte de gözle görülür bir artış olmuştur. Gümüş ilavesi ile kalınlıkta olduğu gibi pürüzlülükte de kayda değer bir artış gözlemlenmiştir.



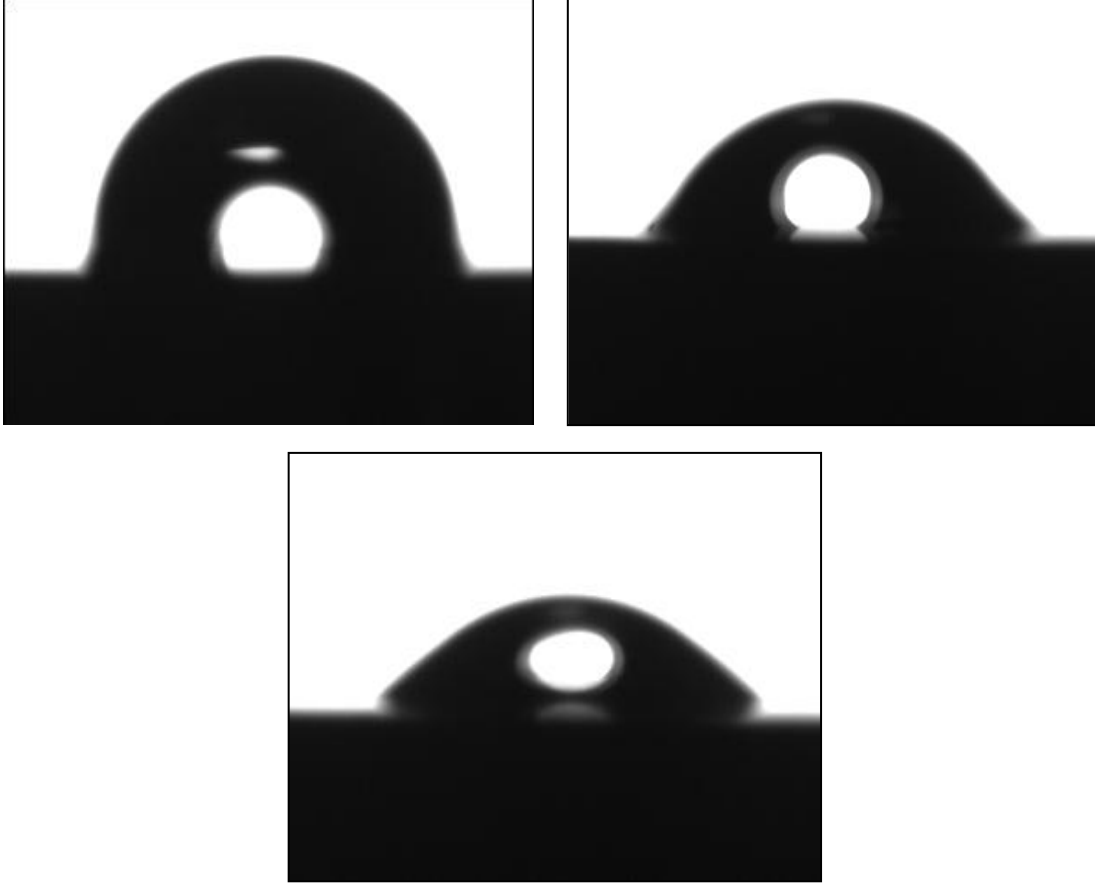
**Şekil 6.5 :** Solüsyonda bekleme süresiyle kaplama kalınlığı ve yüzey pürüzlülüğü değişim grafiği.

Kaplama yapılmış numunelerin yüzeylerine saf su damlatılarak ölçülen ıslatma açısı değerleri şekil 6.6'da görülmektedir. Yapılan ölçümler sonucunda, beklenildiği gibi artan yüzey pürüzlülüğü değeriyle ıslatma temas açısında bir düşüş olmaktadır. Gümüş ilaveli solüsyonla kaplanan numunelerde bu düşüş iyice gözlemlenmektedir.



**Şekil 6.6 :** Solüsyonda bekleme süresiyle yüzey temas açısı değişim grafiği.

Şekil 6.7’de de yüzey temas açısı ölçümleri esnasında CoCrMo, TiO<sub>2</sub> kaplı, Ag/TiO<sub>2</sub> kaplı numunelerde saf su damlasının yüzeyde çekilen ıslatma durumu fotoğrafları verilmiştir. Bu fotoğraflarda, CoCrMo alaşımının yüzeyinde bulunan saf suyun temas açısı büyük olduğu için ıslanabilirliğinin çok az olduğunu, Ag/TiO<sub>2</sub> kaplı numunenin temas açısı küçük olduğu için ıslanabilirliğinin yüksek olduğunu söyleyebiliriz.



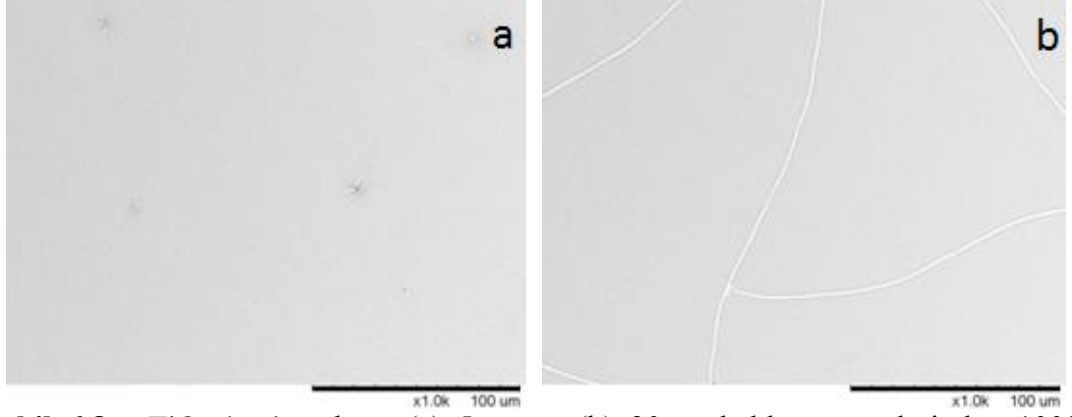
**Şekil 6.7 :** (a) CoCrMo alaşımı (b) TiO<sub>2</sub> kaplamalı ve (c) Ag/TiO<sub>2</sub> kaplamalı numunelerin ıslatma açısı görüntüleri.

Ek çizelge A.1’de sol-jel yöntemiyle CoCrMo alaşımının yüzeyinde oluşturulan kaplamaların yüzey özellikleri; kaplama kalınlığı, pürüzlülük ve yüzey temas açılarının sayısal değerleri görülmektedir.

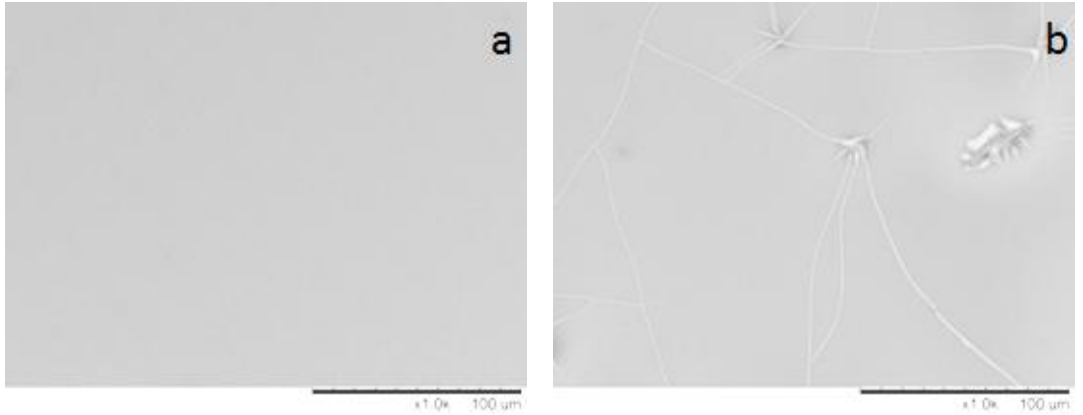
### 6.2.2 Kaplamanın yapısal karakterizasyonu

Belirlenen sinterleme sıcaklığında ve farklı solüsyonda bekleme sürelerinde hazırlanan kaplamaların yapısal karakterizasyonu yapılmıştır. TiO<sub>2</sub> ve Ag/TiO<sub>2</sub> ince filmlerin 1000 büyümedeki SEM görüntüleri şekil 6.8 ve 6.9’da verilmiştir. Yapılan SEM incelemelerinde 5 sn’lik kaplama sürelerinde kaplamalarda küçük çatlak başlangıçlarına rastlanılmıştır fakat herhangi bir porozite görülmemiştir. Fakat 20

sn'lik kaplama sürelerinde hem  $TiO_2$  hemde  $Ag/TiO_2$  ince film kaplamalarda çatlaklar büyüüp ilerlemiştir. Buraya kadar yapılan çalışmalar incelendiğinde 20 sn bekleme süresinde hazırlanan kaplamalarda çatlak oluşumundan dolayı 5 sn bekleme süresinde hazırlanan ince filmler ile deneysel çalışmalara devam edilmiştir.



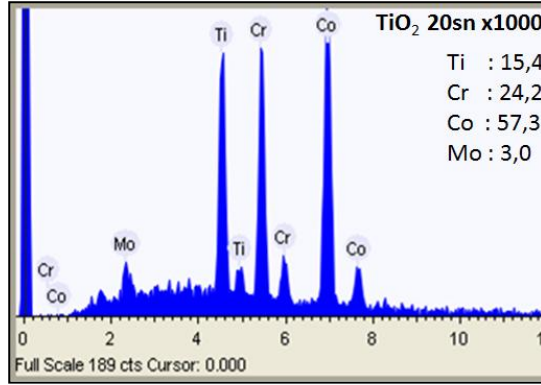
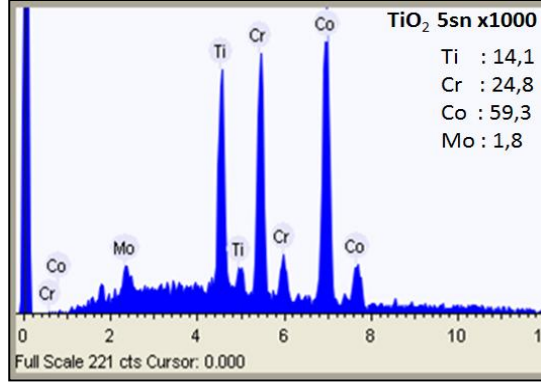
**Şekil 6.8 :**  $TiO_2$  kaplamaların (a) 5 sn ve (b) 20 sn bekleme sürelerinde x1000 büyütmedeki yüzey görüntüleri.



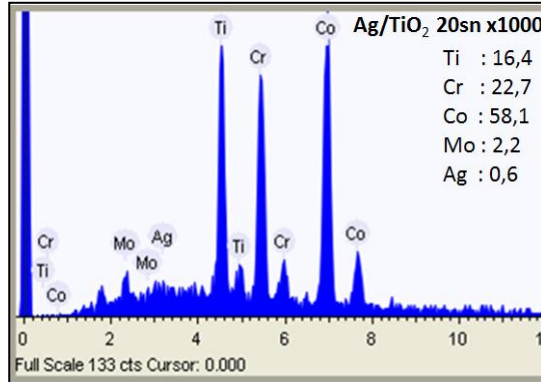
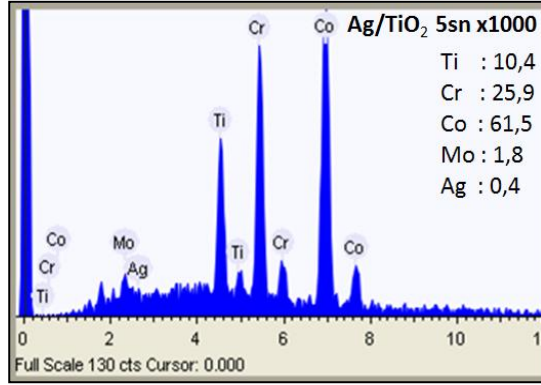
**Şekil 6.9 :**  $Ag/TiO_2$  kaplamaların (a) 5 sn ve (b) 20 sn bekleme sürelerinde x1000 büyütmedeki yüzey görüntüleri.

Şekil 6.8'de ki SEM görüntülerinin EDS analizleri şekil 6.10'da görülmektedir. Şekil 6.9'da ki SEM görüntülerinin EDS analizleri şekil 6.11'de görülmektedir. EDS analizinde  $TiO_2$  kaplamada Ti,  $Ag/TiO_2$  kaplamada Ti ve Ag piklerinin dışında altlık malzemenin bileşiminde bulunan Co, Cr ve Mo piklerine de rastlanmaktadır. Bunun sebebi olarak yüzeye gönderilen elektron şiddetinin fazla ve yüzeydeki kaplamanın ince olması sonucu altlık malzemedan analiz alması olarak düşünülmüştür.

CoCrMo alaşımı üzerinde oluşturulan kaplamaların yapışma özellikleri tespit edilirken numune yüzeyinde oluşturulan ve birbirini dik kesen çiziklerin kesişme bölgeleri incelenmiştir.

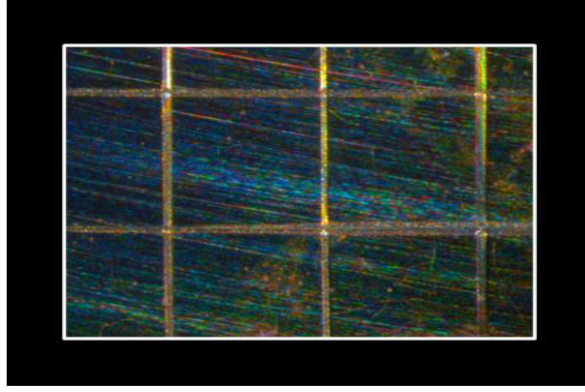


Şekil 6.10 : TiO<sub>2</sub> kaplamaların 5 sn ve 20 sn bekleme sürelerinde x1000 büyütmedeki EDS analizleri.



Şekil 6.11 : Ag/TiO<sub>2</sub> kaplamaların 5 sn ve 20 sn bekleme sürelerinde x1000 büyütmedeki EDS analizleri.

Şekil 6.12’de çiziklerin kesişme bölgeleri görülmektedir. Görüldüğü üzere kesişim bölgelerinde herhangi bir kalkma veya atma şeklinde belirgin bir hasar görülmemiştir. Kalkmaların ve atmaların görülmemesi oluşturulan kaplamaların CoCrMo altlığa yapışma özelliğinin çok iyi olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.12 : Çizik deneyi sonucu görülen kesişme bölgeleri.

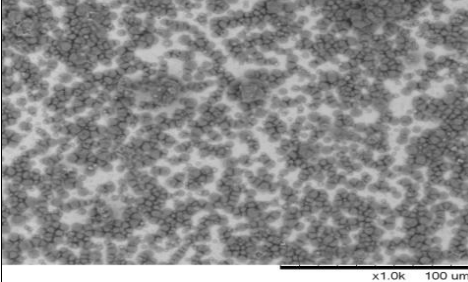
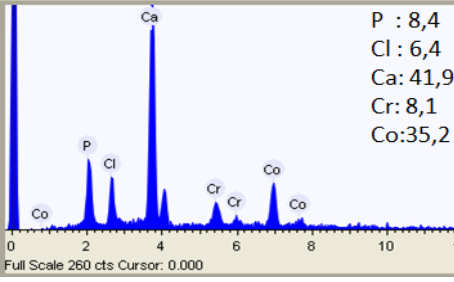
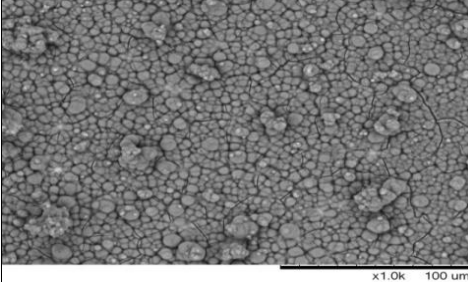
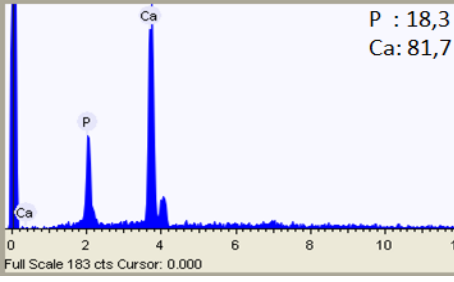
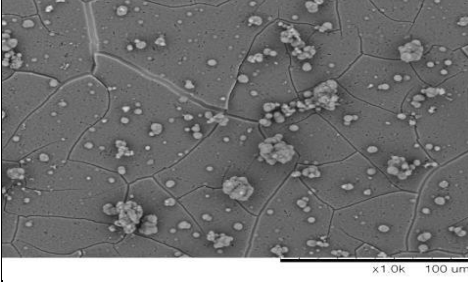
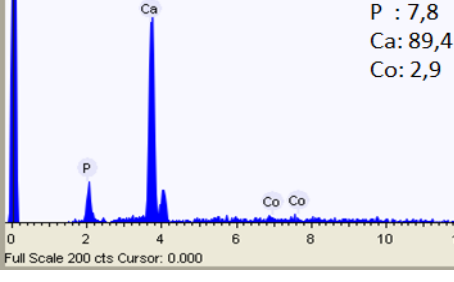
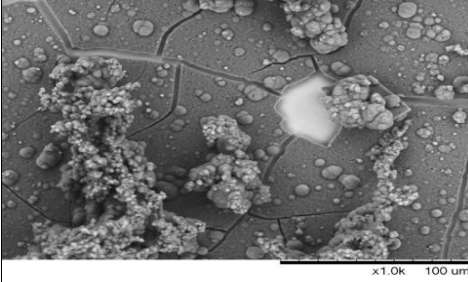
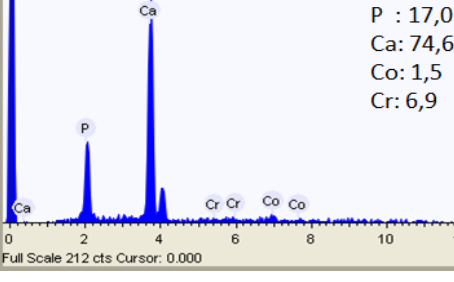
### 6.2.3 Biyoaktivite incelemeleri

Standart F75 CoCrMo alaşımı ve yüzeyleri  $TiO_2$  ve  $Ag/TiO_2$  kaplı numuneler toplamda bir ay süreyle yapay vücut sıvısı içinde bekletilmiştir. Daha sonra birinci hafta, ikinci hafta, üçüncü hafta ve dördüncü haftalarda numunelerin SEM görüntüleri alınmış ve EDS analizleri yapılmıştır.

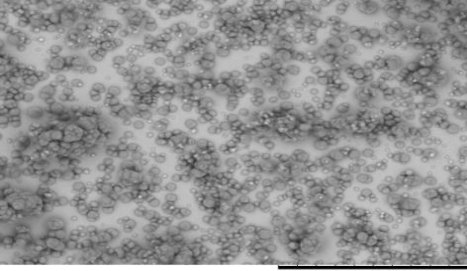
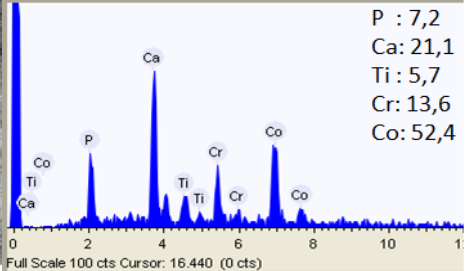
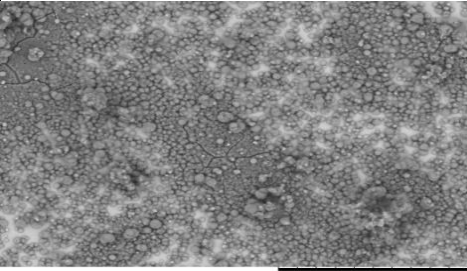
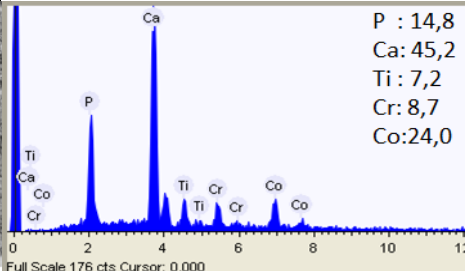
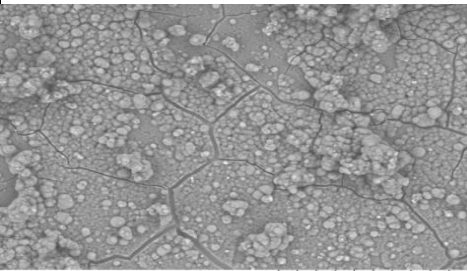
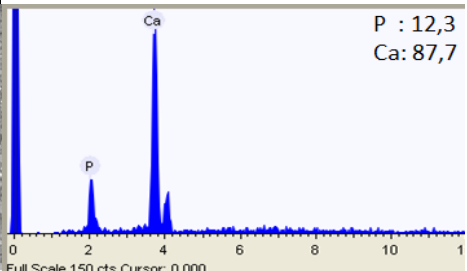
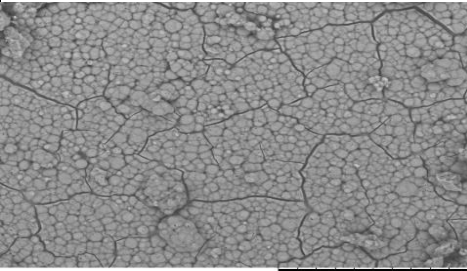
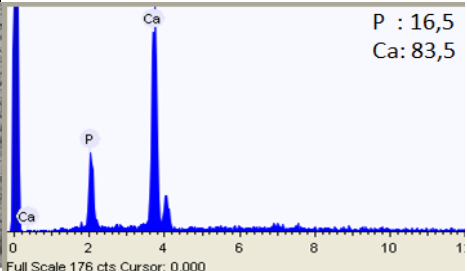
Kaplamasız CoCrMo alaşımına yapılan SEM görüntüleri ve EDS analizlerinin sonuçları çizelge 6.1’de görülmektedir. SEM sonuçları incelendiğinde, herhangi bir işleme tabi tutulmamış numunelerde ilk haftadan itibaren apatit çekirdeklenmesi’ nin başladığı görülmüştür. Numune yüzeylerinden alınan EDS analizlerinin sonucu da bu bulguyu desteklemektedir. İkinci haftada apatit kaplamanın tamamen yüzeyde olduğu görülürken, EDS analizleri sonucunda da yüzeyde sadece kalsiyum ve fosfor pikleri okunmuştur. Üçüncü haftada kaplama kalınlığının artmasıyla kaplamanın çatladığı ve dördüncü haftada apatit kaplamanın altlık malzemeye tutunamadığı ve yüzeyden kopmaya başladığı görülmektedir. Dört haftalık numunelere yapılan EDS analizi sonucunda da kalsiyum ve fosfor piklerinin yanı sıra altlık malzeme pikleri de görülmektedir.

$TiO_2$  ve  $Ag/TiO_2$  kaplı numunelere yapılan SEM görüntüleri ve EDS analizlerinin sonuçları çizelge 6.2 ve 6.3’de görülmektedir.

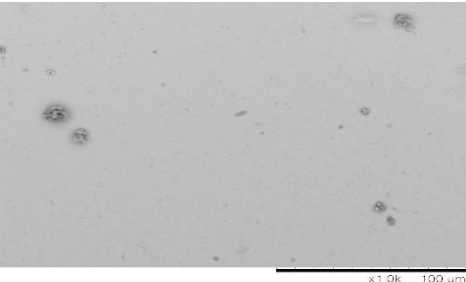
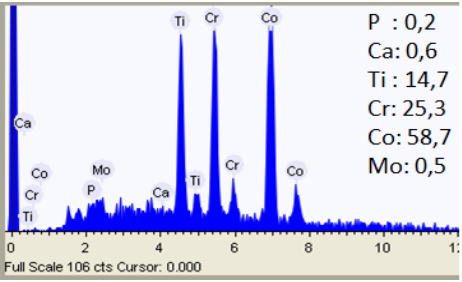
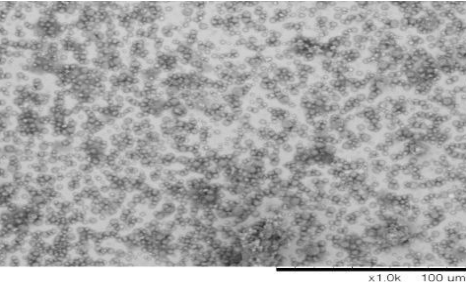
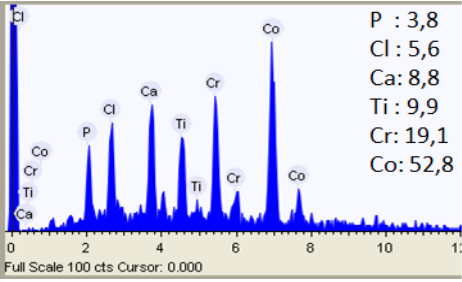
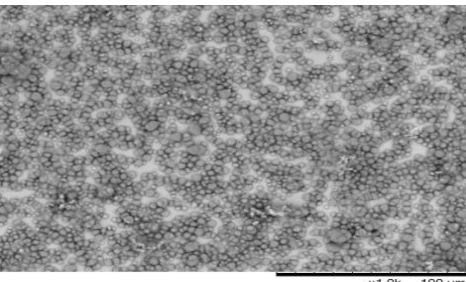
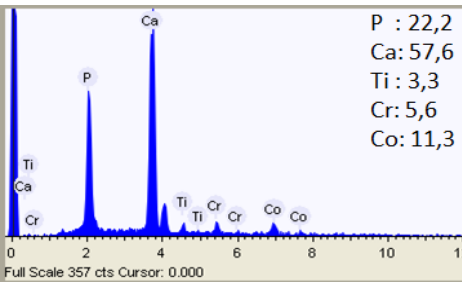
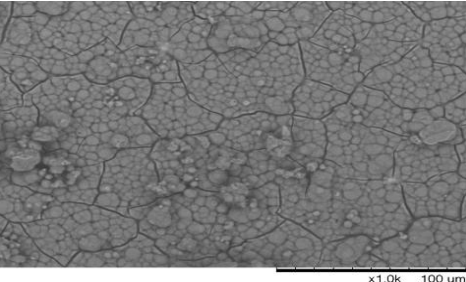
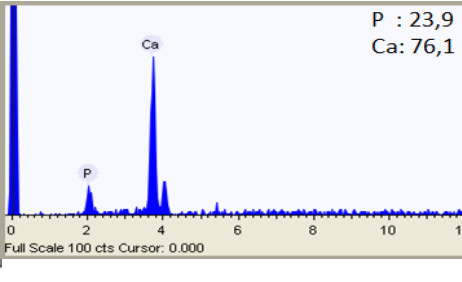
**Çizelge 6.1** : Belirli sürelerde SBF testine tabi tutulan standart F75 CoCrMo alaşımının SEM görüntüleri ve EDS analizleri.

SBF Test Süresi	SEM Görüntüleri	EDS Analizi Sonuçları
1. Hafta		 <p>P : 8,4 Cl : 6,4 Ca : 41,9 Cr : 8,1 Co : 35,2</p>
2. Hafta		 <p>P : 18,3 Ca : 81,7</p>
3. Hafta		 <p>P : 7,8 Ca : 89,4 Co : 2,9</p>
4. Hafta		 <p>P : 17,0 Ca : 74,6 Co : 1,5 Cr : 6,9</p>

**Çizelge 6.2 :** Belirli sürelerde SBF testine tabi tutulan TiO<sub>2</sub> kaplı numunelerin SEM görüntüleri ve EDS analizleri.

SBF Test Süresi	SEM Görüntüleri	EDS Analizi Sonuçları
1. Hafta		 P : 7,2 Ca: 21,1 Ti : 5,7 Cr: 13,6 Co: 52,4
2. Hafta		 P : 14,8 Ca: 45,2 Ti : 7,2 Cr: 8,7 Co: 24,0
3. Hafta		 P : 12,3 Ca: 87,7
4. Hafta		 P : 16,5 Ca: 83,5

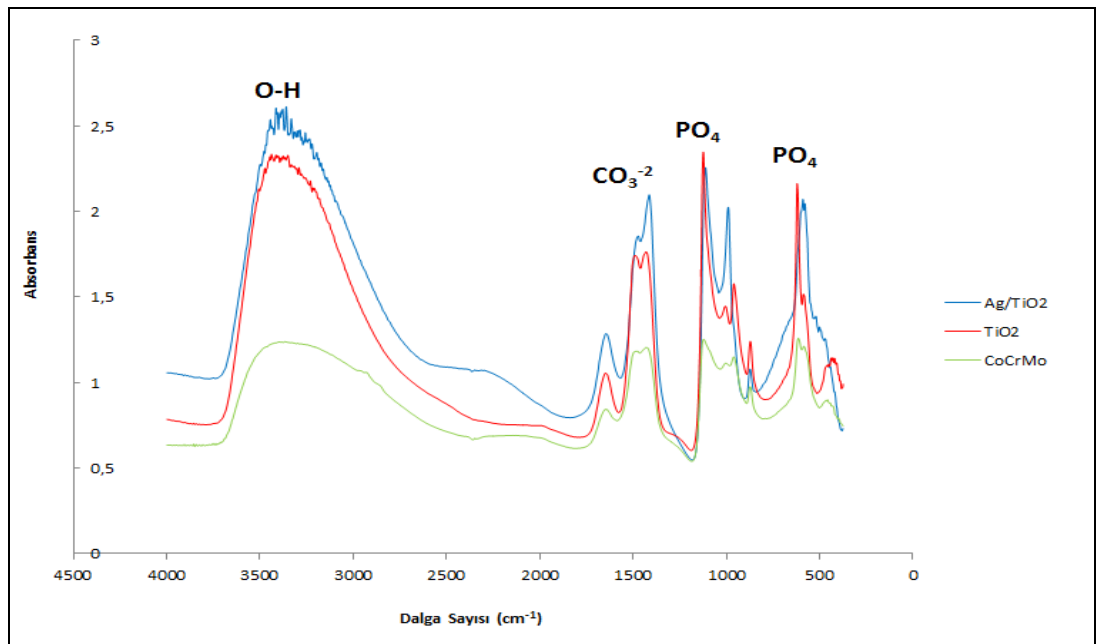
**Çizelge 6.3 :** Belirli sürelerde SBF testine tabi tutulan Ag/TiO<sub>2</sub> kaplı numunelerin SEM görüntüleri ve EDS analizleri.

SBF Test Süresi	SEM Görüntüleri	EDS Analizi Sonuçları
1. Hafta		 <p>P : 0,2 Ca: 0,6 Ti : 14,7 Cr: 25,3 Co: 58,7 Mo: 0,5</p>
2. Hafta		 <p>P : 3,8 Cl: 5,6 Ca: 8,8 Ti : 9,9 Cr: 19,1 Co: 52,8</p>
3. Hafta		 <p>P : 22,2 Ca: 57,6 Ti : 3,3 Cr: 5,6 Co: 11,3</p>
4. Hafta		 <p>P : 23,9 Ca: 76,1</p>

TiO<sub>2</sub> kaplı numunelere yapılan biyoaktivite deneyleri sonucunda çekilen SEM görüntüleri incelendiğinde, ilk haftadan itibaren apatit çekirdeklenmesi' nin başladığı görülmektedir. Numune yüzeylerinden alınan EDS analizlerinin sonucu da bu bulguyu desteklemektedir. İkinci haftada çekirdeklenmenin devam ettiği ve üçüncü haftada apatit kaplamanın bütün yüzeyde oluştuğu görülmektedir. Dördüncü haftada da apatit kaplama kalınlığının artmasıyla kaplamanın çatladığı fakat yüzeyden herhangi bir kopma olmadığı tespit edilmiştir. Yapılan EDS incelemeleri de SEM görüntülerini desteklemektedir.

Ag/TiO<sub>2</sub> kaplı numunelere yapılan biyoaktivite deneyleri sonucunda çekilen SEM görüntüleri incelendiğinde ise ilk haftada yüzeyde kayda değer bir apatit çekirdeklenmesi görülmemektedir. İkinci haftadan sonra çekirdeklenmenin başladığı ve üçüncü haftada çekirdeklenmenin ilerlediği tespit edilmiştir. Dördüncü haftada da apatit kaplamanın yüzeyde tamamen oluştuğunu, gümüş ilave edilen kaplamalarda apatitin büyümesine geciktirici bir etkisi olduğunu göstermektedir. EDS sonuçları da SEM görüntülerini desteklemektedir.

Bir ay SBF sıvısında bekletilerek CoCrMo alaşımı, TiO<sub>2</sub> ve Ag/TiO<sub>2</sub> kaplı numunelerin yüzeyinde oluşturulan kalsiyum ve fosfor içeren bileşiğin bağ yapıları hakkında bilgi edinmek üzere FTIR analizine tabi tutulmuştur. Şekil 6.13'de SBF deneyi sonrası numunelerin FTIR analiz sonuçları görülmektedir.



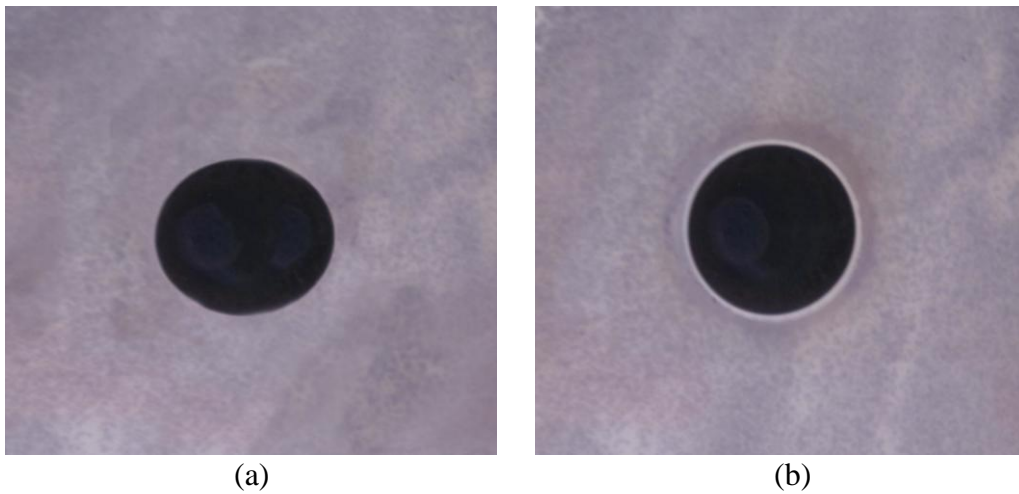
**Şekil 6.13:** Bir ay SBF sıvısında bekletilmiş TiO<sub>2</sub> ve Ag/TiO<sub>2</sub> kaplı numunelerin FTIR incelemeleri.

O-H gerinim moduna ait geniş bir bant 3200-3500  $\text{cm}^{-1}$  aralığında görülürken, titreşim moduna ait bir pik 1600  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı civarında elde edilmiştir. Karbonat gruplarının varlığı da,  $\text{CO}_3^{-2}$  'ye ait 1300-1500  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki pikten anlaşılmaktadır. Böylece, SBF içinde mineralleşerek meydana gelen katının “kemiğe benzer” apatit veya bir başka deyişle, karbonatlı kalsiyum fosfat (hidroksikarbonapatit) olduğu anlaşılmaktadır.  $\text{PO}_4^{-3}$  gruplarına ait pikler, 400-1000  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığındaki değerlerde elde edilmiştir. Şekil 6.13’de elde edilen FTIR spektrumu, literatürde verilen FTIR spektrumu ile uyum göstermektedir [82].

#### 6.2.4 Antibakteriyellik incelemeleri

Antibakteriyel özellik kazandırmak için gümüş takviyesi yapılan  $\text{TiO}_2$  kaplamalı numuneler gram pozitif E.coli bakterileri ortamında test edilmiştir. Kaplanmış numuneler bir gün önce hazırlanan petri kabı içerisindeki bakteri besiyerinin bütün yüzey temas edecek şekilde petri kabının tam ortasına yerleştirilmiştir. Daha sonra petri kabı 37°C’de 24 saat inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyondan sonra numune etrafındaki beyaz zon oluşumu antibakteriyel aktiviteyi göstermektedir.

Şekil 6.14’de  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{Ag/TiO}_2$ ’ye ait antibakteriyel test sonuçları görülmektedir. Gümüşün anti bakteriyel özelliğinin daha iyi görülebilmesi için gümüş ilaveli ve ilavesiz  $\text{TiO}_2$  kaplamalı numuneler kıyaslanmıştır. Gümüş takviyesi yapılmış  $\text{TiO}_2$  kaplı numune etrafında bakteri oluşumunun engellendiği numune etrafında oluşan beyaz renkteki etki alanından açıkça görülmektedir. Gümüş takviyesi olmayan  $\text{TiO}_2$  kaplı numunelerde ise herhangi bir anti bakteriyel özellik gözlemlenmemiştir.



Şekil 6.14 : Numunelerin antibakteriyellik özelliklerinin belirlenmesi (a)  $\text{TiO}_2$  (b)  $\text{Ag/TiO}_2$

## 7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Uzun yıllardan beri dişçilikte ve son zamanlarda yapay eklem üretiminde kullanılan kobalt krom molibden (CoCrMo) alaşımı sol-jel daldırma tekniği ile TiO<sub>2</sub> ve Ag/TiO<sub>2</sub> ince filmleri ile 5 ve 20 sn solüsyonda bekletilerek kaplanmış ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

**1.** Kaplama yapmak için hazırlanan TiO<sub>2</sub> içerikli solüsyona yapılan termal analiz çalışmaları sonucunda 110, 280, 390, 450 ve 540°C’de ki sıcaklıklarda bir takım reaksiyonlar görülmüştür. Bu reaksiyonlardan 2 tanesi endotermik (110 ve 390°C) ve 3 tanesi de (280, 450 ve 540°C) ekzotermiktir. Solüsyona yapılan XRD çalışmalarında da 250 ve 350°C’de amorf yapı görülürken, 450°C’de anataz fazının kristalleşmeye başladığı ve 750°C’de tamamen rutil fazına dönüştüğü görülmüştür. FTIR sonuçlarına göre de yapıda istediğimiz Ti-O bağları görülmüştür.

**2.** Sol-jel daldırma yöntemiyle, solüsyonda 5 ve 20 sn bekletilerek TiO<sub>2</sub> ve Ag/TiO<sub>2</sub> kaplanan CoCrMo alaşımları kendi içinde değerlendirildiğinde, artan bekleme süresi ile birlikte kaplama kalınlığı ve yüzey pürüzlülüğünün arttığı, yüzey temas açısının azaldığı görülmüştür. Ayrıca gümüş ilavesi ile kaplama kalınlığının daha da arttığı buna istinaden yüzey pürüzlülüğünün artıp temas açısının azaldığı bulunmuştur.

**3.** İnce TiO<sub>2</sub> ve Ag/TiO<sub>2</sub> filmleriyle kaplı CoCrMo alaşımlarına yapılan SEM incelemelerinde 5 sn’lik kaplama sürelerinde kaplamalarda küçük çatlak başlangıçlarının oluştuğuna fakat herhangi bir porozite görülmediğine fakat 20 sn’lik kaplama sürelerinde hem TiO<sub>2</sub> hemde Ag/TiO<sub>2</sub> ince film kaplamalarda çatlakların büyüüp ilerlediği görülmüştür.

**4.** CoCrMo alaşımı üzerinde oluşturulan kaplamaların çizik testi sonucunda, birbirini dik kesen çiziklerin kesişim bölgelerinde herhangi bir kalkma veya atma şeklinde belirgin bir hasar görülmemesi kaplamaların altlığa yapışma özelliğinin çok iyi olduğu sonucunu ortaya koyar.

**5.** Yapılan biyoaktivite deneyleri sonucunda, altlık malzeme de apatit kaplamasının oluştuğu fakat yüzeye iyi tutunmadığı, TiO<sub>2</sub> ve Ag/TiO<sub>2</sub> kaplı numunelerde

kaplamanın yüzeyden ayrılmadığı sadece gümüş ilaveli numunelerde kaplamanın geç olduğu tespit edilmiştir. FTIR sonuçları da, yüzeyde apatit oluştuğunu göstermektedir.

**6.** Yapılan antibakteriyel test sonucunda, gümüş takviyeli TiO<sub>2</sub> kaplı numunelerde anti bakteriyel özellik gözlenirken, gümüş ilavesi olmayan numunelerde herhangi bir etki görülmemiştir. Sonuç olarak, gümüşün antibakteriyel özelliği yapılan bu çalışmayla desteklenmiş olup, gümüşün solüsyon içindeki miktarı ve çözünürlüğünün anti bakteriyellik özellik açısından etkili parametreler olacağı düşünülmektedir. Bu sebeple bundan sonra yapılacak çalışmalarda, gümüşün solüsyon içerisindeki miktarı ve çözünürlüğü artırılarak anti bakteriyel özelliğinin artacağı düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

- [1] **Yetim, F.** (2009). Biyomalzeme Olarak Kullanılan AISI316L Paslanmaz Çelik ve Ti6Al4V Alaşımının Plazma ile Nitrürleme Davranışı, Ti-DLC İnce Film Kaplama ile Karşılaştırılması Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- [2] **Williams, D.F.** (1996). Implantable materials and infection, *Injury*, **27**, p. S-S.
- [3] **Çiftçi, N.** (2009). Sol-jel Yöntemiyle 316 LSS ve Ti İmplant Malzemelerinin Üzerine Hidroksiapatit (HAP) Kaplamaların Üretilmesi ve Korozyon Davranışlarının Biyomalzeme Olarak Kullanılan AISI316L Paslanmaz Çelik ve Ti6Al4V Elektrokimyasal Yöntemle İncelenmesi Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.
- [4] **Gümüşderelioglu, M.** (2002). Biyomalzemeler, *Bilim ve Teknik Dergisi TÜBİTAK*, Temmuz Sayısı, s. 2-4, 23.
- [5] **Zeren, A.** (2001). Total Kalça Artroplastisinde Kullanılan İmplantların Mekanik Özellikleri, *Metal Dünyası*, **98**, 12-18.
- [6] **Long, M. and Rack, H.J.** (1998). Titanium Alloys in Total Joint Replacement, A Material Science Perspective, *Biomaterial*, **19**, 1621-1639.
- [7] **Taş, A.C.** (2007). Ortopedik ve Dental Kalsiyum Fosfat Çimentoları *TÜBA Günce Dergisi*, **36**, 23-25.
- [8] **Hench, L.L. and Wilson, J.** (1984). Surface active biomaterials, *Science*, **226**, 630-636.
- [9] **Zümrüt, Z.** (2009). Tam Faktöriyel Deney Tasarımı Tekniği ile Hidroksiapatit Kaplı Titanyum İmplant Malzemelerin Mekanik Özellikleri Üzerine Parametrelerin Etkisi Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [10] **Cömert, I.** (2005). Biyomalzemelerin Gelişimine Toz Metalurjisinin Etkisi Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [11] **Hench, L. L. and Wilson, J.** (1993). An Introduction to Bioceramics, Chapter 1, p. 4, World Scientific, Singapore.
- [12] **Park, J.B. and Kim, Y.K.** (2000). Metallic Biomaterials, *The Biomedical Engineering Handbook*, Second Edition, CRC Press LLC.
- [13] **Mayer, J., Giorgetta, S., Koch, B., Wintermantel, E., Padscheider, J., Spescha, G., Karger-Kocsis, J. and Chuang, Y.** (1993). Characterization of thermal oxidized carbon fiber surfaces by ESCA, wetting techniques and scanning probe microscopy and the interaction with polyethylenmethacrylate: Development of a biocompatible composite material, presented at *Interfacial Phenomena in Composite*

Materials, Biocompatible Materials Science and Engineering, **17**, 83-91.

- [14] **Keskin, A.O.** (2000). Hidroksiapatit Seramiklerin Mekanik Özelliklerinin Zirkonya İlavesi ile Geliştirilmesi Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [15] **Black, J. and Hastig, G.** (1998). Handbook of Biomaterial Properties, Chapman and Hall Publication, London.
- [16] **Niimi, M.** (2002). Recent Metallic Materials For Biomedical Applications, Metallurgical and Materials Transactions; Warrendale, 477-486.
- [17] **Çelen, G.** (2010). Tanelerin Biyopolimerik Biyomalzemelerde Kullanımının Araştırılması, Muğla Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Muğla.
- [18] **Park, J.B. and Lakes, R.S.** (1992). Biomaterials An Introduction, Second Edition, Plenum Press, USA.
- [19] **John, B.P and Young, K.K.** (2000). Metallic Biomaterials, Biomedical Engineering Handbook, Unit:37.
- [20] **Black, J.** (1992). Biological Performance of Materials, Fundamentals of biocompatibility, 2nd ed. New York: M. Dekker, Inc.
- [21] **Ayhan, H.** (2002). Biyomalzemeler, Hacettepe Üniversitesi, Bilim Teknik Dergisi, 17 s.
- [22] **Hansen, D.C.** (2008). Metal Corrosion in The Human Body: The Ultimate Bio-Corrosion Scenario, The Electrochemical Society Interface, Summer.
- [23] **Ratner, B.D., Hoffman, A.S., Schoen, F.J. and Lemons, J.E.** (1996). Biomaterials Science An Introduction Materials in Medicine.
- [24] **Williams, D.F.** (1982). Biocompatibility in Clinical Practice, Boca Raton, F.L: CRC Press.
- [25] **Tas, A.C.** (2000). Synthesis of biomimetic Ca- hydroxyapatite powders at 37°C in synthetic body fluids, Biomaterials, 21, s. 1429–1438.
- [26] **Browne, M. and Gregson, P.J.** (1993). Surface modification of titanium alloy implants, Biomaterials, 15, 11, s. 894-898.
- [27] **Er, Y.** (2008). Nikel-Krom-Molibden Alaşımından, Üç Boyutlu Gözenekli Bir İmplant Üretimi ve İn-Vivo Şartlarda Biyoyumunun Araştırılması Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [28] **Pasinli, A.** (2004). Biyomedikal Uygulamalarda Kullanılan Biyomalzemeler, Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi, Sayı 4, s. 25-34.
- [29] **Soto, J.N.A., Cora, N.C. and Irizarry, J.F.** (2005). Mechanics of biomaterials: orthopedics'. Applications of Engineering Mechanics in Medicine.
- [30] **Ergün, Y.** (2010). Titanyum Yüzeyine Sol-Jel ve Biyomimetik Yöntemleriyle İnce Film Şeklinde Hidroksiapatitin kaplanması ve Karakterizasyonu Doktora Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.
- [31] **Çağar, K.P.** (2009). Co Bazlı İmplant Malzemeler Üzerine HAP Filmlerinin Üretimi ve Fiziksel ve Mekaniksel Özelliklerinin İncelenmesi

Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

- [32] **ASTM**, (1992). Mechanical Properties of Ti and Its Alloys, F136-84, p.55.
- [33] **Ungan, G.G.** (2009). Titanyum Bazlı İmplant Malzemeler Üzerine HAP Filmlerinin Üretilmesi ve Korozyon Özelliklerinin İncelenmesi Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [34] **Niinomi, M.** (1998). Mechanical properties of biomedical titanium alloys, *Materials Science and Engineering*, s. 231-236.
- [35] **Davidson, J.A., Mishra, A.K., Kovacs, P. and Poggie, R.A.** (1994). New Surf. Hardened, Low Modul., Corros. Resist. Ti Alloy For Total Arthroplasty, *Biomedical Materials Engineering*, 4, 231-243.
- [36] **Bose, S., Darsell, J., Yang, L., Sarkar, D.K., and Bandyopadhyay, A.,** (2000). Processing, biocompatibility and biomechanical testing of porous alumina ceramics, *Bioceramics: Materials and Applications III*, *Ceramic Transactions*, 110, 167-168.
- [37] **Dubok, V.A.** (2000). Bioceramics -Yesterday, Today, Tomorrow, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **39**, 381-394.
- [38] **Yıldız, F.** (2009). Farklı Yüzey İşlemlerinin Metalik İmplant Malzemeler Üzerine Etkileri Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- [39] **Bonfield, W. and Taner E.** (1997). Hydroxyapatite Composite Biomaterials- Evolution and applications, *Materials World*, **5**, No.1, 18-20.
- [40] **Evcin, A.**, Seramik biyomalzemeler, Ders notu, Kocatepe Üniversitesi, Afyon.
- [41] **Lee, H.B., Khang, G. and Lee, J.H.** (2000). *Polymeric Biomaterials, The Biomedical Engineering Handbook: Second Edition*, CRC Press LLC.
- [42] **Murugan, R. and Ramakrishna, S.** (2004). Nanostructured Biomaterials, In Nalwa HS, Editor *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 7, California: American Scientific Publishers, pp. 595-613.
- [43] **Rogier, R. and Pernot, F.** (1992). Phosphate Glass-Ceramic-Cobalt-Chromium Composite Materials, *Journal of Material Science*, 27, 2914-2921.
- [44] **Gökçek, I.E.** (2006). Ortopedik İmplant ve Protez Tasarımı İçin Biyomalzemelerin Mekanik Özelliklerinin Araştırılması Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak.
- [45] **Davis, J.R., Davis and Associates** (2003). *Handbook of Materials For Medical Devices*.
- [46] **Buddy, D.R., Allan, S.H., Frederick, J.S. and Jack, E.L.** (1996). *Biomaterials Science An Introduction*, *Materials in Medicine*.
- [47] **Klarstrom, D. and Crook, P.** (2001). *Co Alloys: Properties and Applications*, Elsevier Science Ltd.

- [48] **Shah, A.K., Sinha, R.K., Hickok, N.J. and Tuan R.S.** (1999). High-resolution Morphometric Analysis of Human Osteoplastic Cell Adhesion On Clinically Relevant Orthopedic Alloys, *Bone*, 24(5), 499-506.
- [49] **Solum, K.** (2010). CoCrMo Alaşımının Sol-Jel Yöntemi ile Yüzey Modifikasyonu Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [50] **Yang, Y., Ong, J.L. and Tian, J.** (2002). Deposition of Highly Adhesive ZrO<sub>2</sub> Coating on Ti and CoCrMo Implant Materials Using Plasma Spraying, *Biomaterials*, 24(2003), 619-627.
- [51] **Çağlar, Ö.** (2007). Structural Investigation and Wettability of PVD TiN Coated CoCrMo Orthopedic Alloy Yüksek Lisans Tezi, İzmir İleri teknoloji Enstitüsü Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [52] **Wang, Q., Zhang, L. and Dong, J.** (2010). Effects of Plasma Nitriding on Microstructure and Tribological Properties of CoCrMo alloy Implant Materials, *Journal of Bionic Engineering*, 7(2010), 337-344.
- [53] **Vidal, V., Juan, O. and Munoz, I.** (2010). Adsorption of Bovine Serum Albumin on CoCrMo Surface: Effect of Temperature and Protein Concentration, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 80(2010),1-11.
- [54] **Falub, C.V., Müller, U., Thorwarth, G., Wojtan, M., Voisard, C. and Hauert R.** (2011). Study of the Adsorption Process of Bovine Serum Albumin on Passivated Surfaces of CoCrMo Biomedical Alloy, *Acta Materialia*, 59(2011), 4678-4689.
- [55] **Mu, D. and Shen, B.** (2010).Oxidation Resistance of Boronized CoCrMo Alloy, *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 28(2010), 424-428.
- [56] **Vidal, V. and Munoz, I.** (2011). Effect of Physico-Chemical Properties of Simulated Body Fluids on the Electrochemical Behaviour of CoCrMo Alloy, *Electrochimica Acta*, 56(2011), 8239-8248.
- [57] **Öztürk, O., Türkan, U. and Eroğlu, A.** (2005). Metal Ion Release From Nitrogen Ion Implanted CoCrMo Orthopedic Implant Material, *Surface & Coatings Technology*, 20(2006), 5687-5697.
- [58] **Reclaru, L., Eschler, P., Lerf, R. and Blatter, A.** (2005). Metal Ion Release From Nitrogen Ion Implanted CoCrMo Orthopedic Implant Material, *Biomaterials*, 26(2005), 4747-4756.
- [59] **Şam, D.E.** (2007). Saf ve Katkılı TiO<sub>2</sub> Filmlerin Optik, Yapısal ve Fotoaktivite Özellikleri Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [60] **Brinker, C.J. and Scherer, G.W.** (1990). Sol-gel science - the physics and chemistry of sol-gel processing, Academic Pres Inc, New York.
- [61] **Özbey P.E.** (2004). Sol-Gel Yöntemiyle Hazırlanan SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Esaslı Yansıtımayıcı Kaplamalar Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [62] **Jones, R.W.** (1989). *Fundamental Principles of Sol-Gel Technology*, Institute of Metals, London.

- [63] **Taşkın, D.** (2006). Sol-Gel Metoduyla Hazırlanan Metaloksit Filmlerin Yapısal ve Elektriksel Karakterizasyonu Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [64] **Çelebican, Ö.** (2009). Sol-Jel Yöntemiyle Biyoaktif Cam Malzemelerin Üretimi Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [65] **Kaya, T.** (2006). Sol-Jel Yöntemi ile  $ZrO_2-Al_2O_3$  Seramik Kompozit Oksit Üretimi, Karakterizasyonu ve  $ZrO_2$ 'nin Parametrik Etkilerinin İncelenmesi Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [66] **Klein, L.C.** (1988). Sol-Gel Technology For Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes, Park Ridge: Noyes Publications.
- [67] **Özler, B.F.** (2007). Titanyum ve Alaşımlarının Sol-Jel Daldırma Yöntemiyle Yüzey Modifikasyonu Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [68] **Sakka, S.** (1996). Sol-gel coating for optical and electronic application in structure and bonding, in Optical and Electronic Phenomena in Sol-Gel Glasses and Modern Application, 1-49, Jorgensen, R. & Reisfeld, R., Springer Publication, New York.
- [69] **Dislich, H.** (1984). Coatings on glass, in Glass Science and Technology 2, 52-282, Uhlmann, D.R. & Kreidl, N.J., Academic Press, New York.
- [70] **Mennig, M. and Schmidt, H.** (2000). Wet coating technology for glass, Short Course, 3<sup>rd</sup> International Conference on Coatings on Glass, Maastricht, October 29-November 2.
- [71] **Kaya, Ö.** (2002). Characterization of  $TiO_2$  Thin Films Prepared by Sol-Gel Processing Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [72] **Akyüz H.** (2008). Sol-Jel Yöntemiyle Hazırlanan Seramik İnce Filmlerin Dielektrik Özellikleri Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa.
- [73] **Bardakçı, S.** (2007). Sol-jel Yöntemi İle Hazırlanan  $TiO_2$  İnce Filmleri optik Özelliklerinin Belirlenmesi Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [74] **Thomas, I.M.** (1994). Optical Coating Fabrication, in Sol-Gel Optics Processing and Applications, 141-158, Klein, L.C., Kluwer Academic Publishers, London.
- [75] **Evcin, A.** (2006). Kocatepe Üniversitesi Kaplama Teknikleri Ders Notları, <http://www.kimmuh.com/evcin/coating/coating8.pdf> 04/12/2011
- [76] **Gün, M.** (2002). Yapı Malzemelerinin Sol-Jel Yöntemi İle Su İtici Kaplanması Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Antalya.
- [77] **Jalota, S., Bhaduri, B. and Tas, A. C.** (2006). "Effect of Carbonate Content and Buffer Type on Calcium Phosphate Formation in SBF Solutions", Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 17, 697-707.

- [78] **Süslü, A., Özdemir, M., Tekmen, Ç. Ve Çelik, E.** (2009).“Gümüş Katkılı TiO<sub>2</sub> Nanofiberlerin Elektro-Eğirme Yöntemi ile Üretilmesi ve Karakterizasyonu, Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi, 10, 277–284.
- [79] **Picquart, M., Escobar-Alarcon, L., Torres, E., Lopez, T. and Haro-Poniatowski, E.** (2002).“Structural Study of Lithium Titanium Mixed Oxides Prepared by Sol-Gel Process”, Journal of Materials Science, 37, 3241–3249.
- [80] **Gönüllü, Y.**, (2009).”Ortopedik İmplant Malzemesi Olarak Kullanılan Östenitik Paslanmaz Çeliğin Sol-jel Tekniği ile Yüzey Özelliklerinin Geliştirilmesi” Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [81] **Shivaraju, H.P., Byrappa K., Vijay Kumar T.M.S., Ranganathaiah C.**, (2010). Hydrothermal Synthesis and Characterization of TiO<sub>2</sub> Nanostructures on the Ceramic Support and their Photo-catalysis Performance, 9, 37-50.
- [82] **Teker, D.**, (2010).”Hidrotermal Ön-İşlem Yapılmış Titanyum Yüzeyinin Yapay Vücut Sıvısı (SBF) Yardımıyla Apatit Mineraliyle Kaplanması” Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.

## **EKLER**

### **EK A: Sayısal Sonuçlar**

## EK A

**Çizelge A.1** : CoCrMo numuneninin ve kaplanan numunelerin yüzey özelliklerinin sayısal değerleri.

Kaplama	Kaplama Kalınlığı (nm)	Pürüzlülük (Ra)	Yüzey Temas Açıları (°)
CoCrMo	-	0,03	88
5 sn TiO <sub>2</sub>	92	0,02	82
20 sn TiO <sub>2</sub>	325	0,05	77
5 sn Ag/TiO <sub>2</sub>	157	0,05	55
20 sn Ag/TiO <sub>2</sub>	383	0,07	48

## ÖZGEÇMİŞ



**Ad Soyad:** Aysun DEMİRTAŞ

**Doğum Yeri ve Tarihi:** Kdz. Ereğli, 1986

**Adres:** Rıfıkı Tongsir Cad. Saadet Apt. No:57 İdealtepe/İSTANBUL

**E-Posta:** a.demirtas86@hotmail.com

**Lisans:** Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü – Malzeme Bilimi ve Mühendisliği

**Mesleki Deneyim ve Ödüller:** Yalın Mekatronik (01-06-2011 / 30-03-2012)

**Yayın ve Patent Listesi:** Durdu S., Bayramoğlu S., **Demirtaş A.**, Usta M., Üçışık A.H., Characterization of AZ31 Mg Alloy Coated by Plasma Electrolytic Oxidation, Vacuum (2012), doi:10.1016/j.vacuum.2012.01.009.