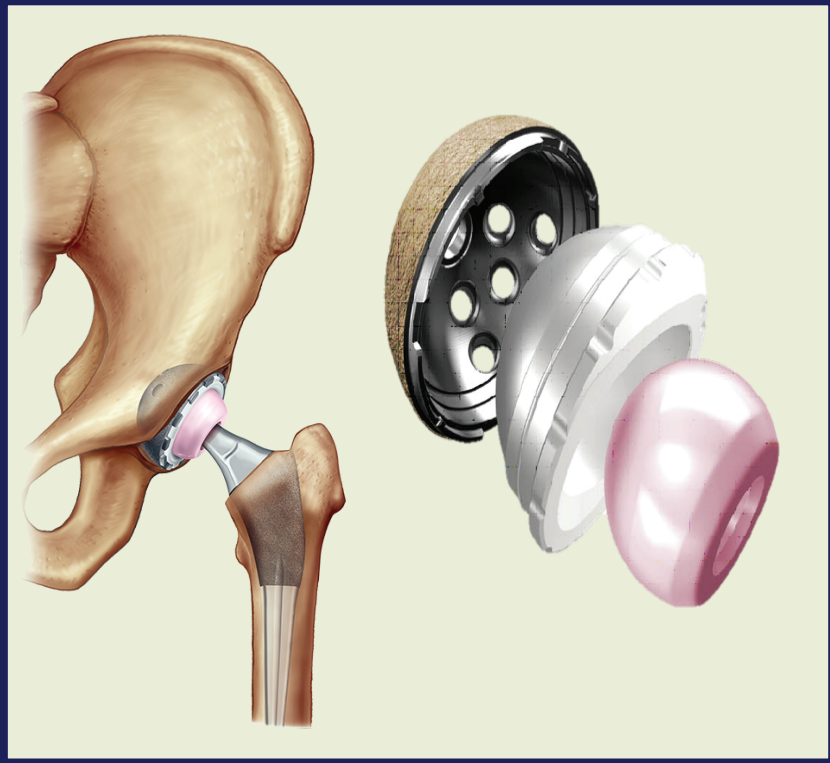


METALİK BİYOMALZEMELERİN İMPLANT AMACIYLA KULLANIMINDA KALSİYUM FOSFAT ESASLI BİYOSERAMİKLERİN KULLANIMI: CoCrMo ÜZERİNE HAP UYGULAMA ÖRNEĞİ

Dr. Pınar KÖYMEN ÇAĞAR



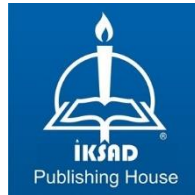
**METALİK BİYOMALZEMELERİN İMPLANT AMACIYLA
KULLANIMINDA KALSİYUM FOSFAT ESASLI
BİYOSERAMİKLERİN KULLANIMI: CoCrMo ÜZERİNE HAP
UYGULAMA ÖRNEĞİ**

Dr. Pınar KÖYMEN ÇAĞAR

EDİTÖR

Dr. Candan ŞEN ELKOCA

DOI: <https://dx.doi.org/10.5281/zenodo.10207579>



Copyright © 2023 by iksad publishing house
All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, distributed or
transmitted in any form or by
any means, including photocopying, recording or other electronic or mechanical
methods, without the prior written permission of the publisher,
except in the case of
brief quotations embodied in critical reviews and certain other
noncommercial uses permitted by copyright law. Institution of Economic
Development and Social
Researches Publications®
(The Licence Number of Publicator: 2014/31220)
TÜRKİYE TR: +90 342 606 06 75
USA: +1 631 685 0 853
E mail: iksadyayinevi@gmail.com
www.iksadyayinevi.com

It is responsibility of the author to abide by the publishing ethics rules.

Iksad Publications – 2023©
ISBN: 978-625-367-431-1
Cover Design: İbrahim KAYA
November / 2023
Ankara / Türkiye
Size = 16 x 24 cm

ÖN SÖZ

Metalik biyomalzemeler, vücuda implante edilen protezlerin üretiminde geniş kullanım alanına sahiptir. Birçok diş protezi ve ortopedik protezler; Ti alaşımları, Co-Cr alaşımları ve östenitik paslanmaz çelik gibi mekanik dayanımı yüksek ve biyoinert metalik malzemelerden yapılmaktadır. Bunlar; yüksek mukavemetleri, biyoyumlulukları ve yüzeylerinde oluşan pasif krom oksit tabakası sayesinde sağlanan korozyon dayanımları nedeniyle ortopedik implantlar ve diş implantları olarak kullanılırlar. Metalik biyomalzemeler biyoyumlu olmasına rağmen biyoaktif olmadıkları için kemik dokularına iyi yapışma, bütünleşme özelliği göstermemektedir. Kemikle mekanik bütünleşmenin, sabitlenmenin sağlanması için, metaller biyoaktif seramiklerle kaplanmalıdırlar.

Kalsiyum fosfat (CaP) esaslı biyoseramikler implant olarak kullanılacak metalik biyomalzeme yüzeylerinin kaplanmasında kullanılır. CaP bileşiklerinin kemiklere tutunma özelliği yüksektir fakat mekanik dirençleri yeterli değildir. CaP bileşiklerinden biri olan hidroksiapatit [(HAP), $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)(\text{OH})_2$] kemik ve diş gibi vücudun doğal sert dokularındaki biyolojik apatite olan kimyasal ve yapısal benzerliği nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Metalik implantlar korozyon direncini, biyoyumunu, biyoaktifliğini arttırmak ve osseointegrasyon sağlamak için ince HAP tabakası ile kaplanabilmektedir. Böylece kemik dokularının metalik implantı sarması ve hızlı bütünleşme sağlanır. Sentetik HAP kemikteki apatite benzerliği nedeniyle medikal alanda birçok yönde kullanılır. Metalik implantlar üzerine HAP kaplamak için pek çok çeşitli yöntem uygulanmaktadır. Bunların arasında elektrokimyasal yöntem; kolay uygulanışı, düşük proses sıcaklığı, karmaşık şekiller üzerine uniform kaplama yapabilme özelliği ve kaplama kalınlığının kolayca kontrol edilebilmesi nedeniyle ilgi çekmektedir.

Bu kitapta metalik biyomalzemeler ve CaP bileşikleri irdelenmiş, CoCrMo esaslı metal implant yüzeylerinin HAP tabakası ile kaplanması ile ilgili bir uygulama örneği ele alınmıştır.

Bu kitabın biyomalzemeler konusunda çalışma yapan araştırmacılara rehberlik edeceği düşünülmektedir. Literatür verileri ile genişletilmiş olan kitap, Prof. Dr. Ahmet ÇAKIR'ın danışmanlığında, 2009 yılında tamamlanan “Co bazlı implant malzemeler üzerine HAP filmlerinin üretilmesi ve fiziksel ve mekanik özelliklerinin incelenmesi” adlı yüksek lisans tez çalışmasından türetilmiştir.

Pınar KÖYMEN ÇAĞAR

İÇİNDEKİLER

ÖN SÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	iv
TABLolar LİSTESİ.....	vi
1 . BİYOMALZEMELER.....	7
1.1. Metaller:	15
1.2. Polimerler:.....	16
1.3. Seramikler:	19
1.4. Kompozitler:.....	25
2 . METAL ESASLI BİYOMALZEMELER	28
2.1- Ti ve Ti Esaslı İmplant Alaşımları	32
2.2- Paslanmaz Çelik İmplant Alaşımları	33
2.3- Co-Cr Esaslı İmplant Alaşımları	34
3. KALSİYUM FOSFAT ESASLI BİYOSERAMİKLER VE METALİK İMPLANTLARIN ÜZERİNE KAPLANMASI	42
4. CoCrMo ÜZERİNE HAP UYGULAMA ÖRNEĞİ.....	58
4.1. Numune Hazırlama.....	60
4.2. Çözelti Hazırlama	61
4.3. Galvanostatik Polarizasyon	64
4.3.1. 60, 70, 80 ve 90°C'deki II No'lu Çözeltide -0,5 , -1 ve -2,5 mA/cm ² Akım Yoğunluklarında Galvanostatik Polarizasyon Sonuçları	65
4.3.2. 60, 70, 80 ve 90°C'deki III No'lu Çözeltide -0,5 , -1 ve -2,5 mA/cm ² Akım Yoğunluklarında Galvanostatik Polarizasyon Sonuçları	74
4.4. Galvanodinamik Polarizasyon	83
4.5. Deneysel Sonuçlar	86
KAYNAKÇA	90

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. İnsan vücudu üzerinde kullanılan bazı biyomalzemeler.....	10
Şekil 1.2. Polimerlerin klinikteki genel uygulama alanları	17
Şekil 1.3. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması.....	26
Şekil 2.1. İnorganik biyomalzemelerin vücuttaki uygulama alanları.....	30
Şekil 2.2. Büyük bir tane boyutu artı tane sınırı ve matris karbürlerini gösteren döküm Co-Cr-Mo ASTM F75 alaşımının mikroyapısı.....	36
Şekil 2.3. (A) Dentritik yapıyı ve iri tane boyutunu gösteren döküm Co-Cr-Mo ASTM F75 alaşımı yapay kalça sapı kesitinin metalografik olarak parlatma ve dağlanması sonucu makrofotosu (B) A'daki ile aynı Co-Cr-Mo ASTM F75 kalça sapının kırık yüzeyinin makrofotosu.....	37
Şekil 3.1. Ca(OH) ₂ – H ₃ PO ₄ – H ₂ O sisteminde bazı CaP bileşiklerinin çözünürlük izotermi.....	47
Şekil 4.1. Elektrokimyasal hücre ve üç elektrotlu sistem.....	64
Şekil 4.2. Co ₂₈ Cr ₆ Mo alaşımı üzerine a)60°C, b) 70°C, c)80°C ve d) 90°C deki II. çözeltide -0,5 , -1 , -2,5 mA/cm ² akım yoğunluklarında yapılan galvanostatik kaplamalarda (E-t) eğrileri.....	67
Şekil 4.3. Co ₂₈ Cr ₆ Mo alaşımı üzerine a)60°C, b) 70°C, c)80°C ve d) 90°C deki II. çözeltide -0,5 , -1 , -2,5 mA/cm ² akım yoğunluklarında yapılan kaplamaların SEM görüntüleri ve EDS analizi ile belirlenen Ca/P oranları.....	68
Şekil 4.4. Co ₂₈ Cr ₆ Mo alaşımı üzerine a) 60°C, b) 70°C, c) 80°C ve d) 90°C deki II. çözeltide -0,5 , -1 , -2,5 mA/cm ² akım yoğunluklarında yapılan kaplamaların XRD analizleri.....	70
Şekil 4.5. Co ₂₈ Cr ₆ Mo alaşımı üzerine a) 60°C, b) 70°C, c) 80°C ve d) 90°C deki II. çözeltide -0,5 , -1 , -2,5 mA/cm ² akım yoğunluklarında yapılan kaplamaların FTIR analizleri.....	72
Şekil 4.6. Co ₂₈ Cr ₆ Mo alaşımı üzerine a)60°C, b) 70°C, c)80°C ve d) 90°C deki III. çözeltide -0,5 , -1 , -2,5 mA/cm ² akım yoğunluklarında yapılan galvanostatik kaplamalarda (E-t) eğrileri.....	76
Şekil 4.7. Co ₂₈ Cr ₆ Mo alaşımı üzerine a)60°C, b) 70°C, c)80°C ve d) 90°C deki III. çözeltide -0,5 , -1 , -2,5 mA/cm ² akım yoğunluklarında yapılan kaplamaların SEM görüntüleri.....	77
Şekil 4.8. Co ₂₈ Cr ₆ Mo alaşımı üzerine a)60°C, b) 70°C, c)80°C ve d) 90°C	

deki III. çözeltide -0,5 , -1 , -2,5 mA/cm ² akım yoğunluklarında yapılan kaplamaların XRD analizleri.....	79
Şekil 4.9. Co ₂₈ Cr ₆ Mo alaşımı üzerine a)60°C, b) 70°C, c)80°C ve d) 90°C deki III. çözeltide -0,5 , -1 , -2,5 mA/cm ² akım yoğunluklarında yapılan kaplamaların FTIR analizleri.....	81
Şekil 4.10. 80°C'deki III. çözeltide CoCrMo altlık üzerinde -0,5 ile -2,5 ve -0,5 ile -5 mA/cm ² arasında 7200 saniye ve 14400 saniye süre ile uygulanan galvanodinamik polarizasyonun a) akım yoğunluğu - potansiyel b) log akım-potansiyel eğrileri.....	84
Şekil 4.11. 80°C'deki III. çözeltide CoCrMo altlık üzerinde -0,5 ile -2,5 ve -0,5 ile -5 mA/cm ² arasında 7200 saniye ve 14400 saniye süre ile uygulanan galvanodinamik test sonucu elde edilen kaplamaların XRD analizi.....	85
Şekil 4.12. 80 °C'deki III. çözeltide -0,5 ile -2,5 ve -0,5 ile -5 mA/cm ² arasında 7200 saniye ve 14400 saniye süre ile uygulanan galvanodinamik polarizasyon sonucu elde edilen kaplamaların kazıma testi eğrileri.....	86

TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1. İnsan vücudunda implant olarak kullanılan doğal ve sentetik malzemeler.....	11
Tablo 1.2. Vücutta kullanılan biyomalzemeler, özellikleri ve klinik uygulamaları.....	12
Tablo 1.3. Biyomedikal uygulamalarda kullanılan seramikler.....	21
Tablo 1.4. Kalsiyum Fosfat bileşikleri.....	22
Tablo 1.5. Çöktürme değişkenlerine bağlı CaP oluşumları.....	24
Tablo 2.1. Metalik implantların tipik mekaniksel özellikleri.....	29
Tablo 2.2. Ti alaşımlarının özellikleri.....	33
Tablo 2.3. Biyomedikal uygulamalarda kullanılan Ti ve alaşımlarının ASTM ve UNS standart numarası.....	33
Tablo 2.4. İmplant kalitesindeki paslanmaz çeliklerin ASTM standart numarası ve kimyasal özellikleri.....	34
Tablo 2.5. İmplant olarak kullanılan CoCr alaşımlarının kimyasal bileşimi.....	38
Tablo 2.6. Döküm ve dövme kobalt esaslı alaşımların tipik özellikleri.....	40
Tablo 2.7. Metalik implantların ve kemik dış yüzeyinin karşılaştırmalı mekaniksel özellikleri	40
Tablo 3.1. Kalsiyum Fosfat bileşikleri.....	43
Tablo 4.1. İmplant kalitesindeki CoCrMo alaşımının (F75) kimyasal kompozisyonu.....	61
Tablo 4.2. İmplant kalitesindeki CoCrMo alaşımının (F75) mekaniksel özellikleri.....	61
Tablo 4.3. Elektrokimyasal yöntemle CaP filmi çöktürmek için kullanılan çözelti çeşitleri.....	62
Tablo 4.4. Kullanılan tüm çözeltilerin, uygulama sıcaklıklarındaki pH değerleri.....	63

1. BİYOMALZEMELER

Yaşam standartlarının artması ve teknolojinin gelişmesiyle orantılı olarak insanların yaşam süreleri de artmıştır. Bununla birlikte, yaşlılıkta kemik ve kıkırdak gibi dokular ve çeşitli organlar işlevini yerine getirmekte güçlük çekmeye başlamaktadır. Bunun sonucunda, çeşitli tıbbi ve cerrahi uygulamalarda biyomalzeme ihtiyacı artmaktadır.

Biyomalzemeler, insan vücudundaki sert veya yumuşak canlı dokuların işlevlerini yerine getirmek ya da desteklemek amacıyla kullanılan doğal ya da sentetik malzemeler olup, sürekli olarak veya belli aralıklarla kan ve lenf sıvısı gibi vücut akışkanlarıyla temas ederler. Çevre doku ile uyum gösterir ve dokularda pıhtılaşma, iltihaplanma ve benzeri istenmeyen tepkilere neden olmazlar. Bu malzemeler; biyoyumlu olmalıdır. Bir diğer deyişle fiziksel, kimyasal, biyolojik ve mekanik olarak vücut dokusuna uygun olmalıdır. Toksik ve kanserojen olmamalıdır. Kimyasal olarak inert ve kararlı olmalı, korozyona uğramamalıdır. Mekanik mukavemeti, yorulma ömrü, ağırlığı ve yoğunluğu uygun olmalıdır.

Biyomalzemeler; vücuda uygulandığında çevresindeki doku ile uyum gösterir ve dokularda pıhtılaşma, iltihaplanma ve benzeri istenmeyen tepkilere neden olmazlar (Wintermantel, 1996). Doğumdan itibaren uzuv eksikliği durumunda ya da zarar gören sert veya yumuşak dokuların değiştirilmesi, onarılması ve böylece hasarlı bölgedeki işlevlerin tekrar kazanılması ve telafisi amacıyla vücuda yerleştirilirler. Vücut sıvısıyla ve çevre dokular ile temas halindedirler. Vücut ortamında korozyona, artık gerilmelere, kullanım sırasında oluşan gerilmelere, ısı değişimlerine ve implantasyon sırasında malzeme yüzeyine uygulanan işlemlere dayanıklı olmalıdırlar. Biyomalzeme ve doku mühendisliği bilimleri açısından dikkate alınması gereken en önemli problem, malzeme tasarımı ve seçiminde biyoyumlu malzemelerin kullanılması gerekliliğidir (Yücel ve diğer., 2022). Biyoyumluluk, biyomalzemenin kullanım esnasında vücut ile doğru etkileşime geçebilmesi,

çevre dokuların işlevlerine engel olmaması, iltihaplanma oluşturmaması özellikleriyle tanımlanabilmektedir (Yücel ve diğer., 2022).

Biyomalzemeler, çok değişken koşullara sahip olan insan vücudu ortamında kullanılırlar. Vücut sıvılarının pH değeri farklı dokulara göre 1 ile 9 arasında değişir. Sert dokuların tedavisinde ya da yerine protez implante edilmesinde metalik biyomalzemeler kullanılır. Bunlar; Ti ve Ti esaslı alaşımlar, Co esaslı alaşımları, 316L paslanmaz çelik, altın ve tantaldir. Eklem protezi, kemik yenileme malzemesi, diş implantı olarak kullanılabilirler. Kemikle bağlanması iyi olan ve doku tarafından kabul edilirliliği yüksek olan metalik implant, yerleştirildikten sonra vücudun bir parçası haline gelir. Bu da implanta maksimum dayanım sağlamaktadır. Kemik, kollajen içerikli organik matris içinde bulunan apatit kristallerinden oluşan bir malzemedir. Doğal kemik yüzeyinde yaklaşık 100 nm büyüklüğünde pürüzler bulunmaktadır. Kemik doku hasarlarında kullanılan implantların yüzeylerinde de bu nano pürüzler bulunmalıdır. İmplant yüzeyi pürüzsüz olursa, vücudun implantı reddetme olasılığı artacaktır. Çünkü pürüzsüz yüzey, implant yüzeyini kaplayan ipliksel doku üretimini tetikleyecek ve oluşan bu tabaka kemik implant etkileşimini azaltarak implantın dayanımının azalmasına ve ileri aşamada enfeksiyona neden olabilecektir.

Kalça ve diz protezlerinin yüzeyinde nano büyüklükte parçacıkların oluşturulmasıyla, vücudun implantları reddetme riskinin azaltıldığı ve osteoblast (kemik büyümesini ve gelişimini sağlayan hücreler) üretiminin teşvik edildiği kanıtlanmıştır. Kemik vücut sıvısı ile dinamik denge içinde inorganik ve organik maddelerden oluşan canlı dokudur. Kemğin iskeletteki rolü dayanım, yıpranmaya direnç ve hafifliktir. Kemik; başlıca kollajen ve hidroksiapatitten oluşan bir seramik kompozittir. Kemik % 69 kalsiyum fosfat, % 20 kollajen, % 9 su ve % 2 organik madde içermektedir. Kollajen; kemik, deri ve bağ dokunun ana bileşeni olan jelatinimsi bir proteindir, biyoyumlu ve biyobozunurdur. İnsan kemiklerinin oluşum ve gelişim

süreçlerinde osteoblast, osteosit ve osteoklast diye isimlendirilen kemik hücreleri rol almaktadırlar. Osteoklastlar kemikleri, salgıladıkları tartrat-dirençli asit fosfataz (TDAF) enzimi ile aşındıran, erozyona uğratan hücreler olup, bu aşındırma ve yeniden biçimlendirme işlemi insan kemiklerinde, yaşlılık dönemine dek sürekli olarak gerçekleşmektedir. Kemikler canlılıklarını ve özellikle iç ve dış biyomekanik uyarılara duyarlı dinamik yapılarını buna borçludurlar. Osteoblastlar ve osteositler de yeni kemik oluşumundan sorumlu olan ve alkalın fosfataz (ALF) salgılayabilen hücrelerdir.

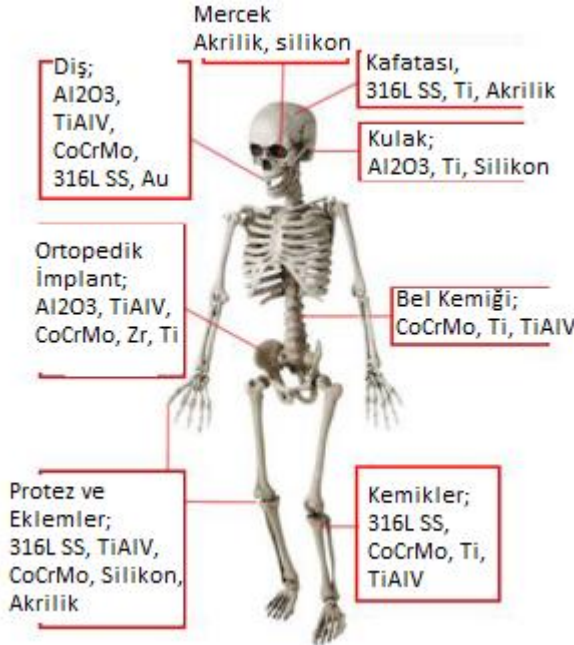
Biyomalzemelerin vücut içine implantasyonu, insan hayatını kurtarmak ve yaşam kalitesini yükseltmek için en etkili yaklaşımlardan biri olarak kabul edilmekte ve uygulanmaktadır. Bu nedenle biyomalzemelerin kullanımı yaygınlaşmaktadır. Ancak yine de bu malzemeler mekanik kararsızlık, enfeksiyon ve implante edilmiş biyomalzemelere karşı bağışıklık direncini düşüren reaksiyonlar, vücut sıvısı ile uzun süreli etkileşim sonucu korozyon ve sürtünme sonucu aşınma gibi belirli sınırlamalara neden olma eğiliminde olabilirler. Bu sebeple biyomalzemelerin vucüt içerisinde güvenli kullanımı konusunda geliştirilme ihtiyacı oldukça artmaktadır (Balıcı, Dağdelen, 2022)

Bazı biyomalzemeler vücutta enfeksiyona, ağrıya, hareket kaybına ve hatta iyon salınımı nedeniyle kansere sebep olabilir. Bu dezavantajların ortadan kaldırılması için çalışmalar devam etmektedir. Seramikler, plastikler, metaller ve kompozitler olmak üzere çeşitli biyomalzeme türleri vardır. Yüksek mekanik mukavemetinden, şekillendirilebilir oluşundan, korozyon dayanımından ve biyoyumluluğundan dolayı sert dokuların tedavisinde ya da implantasyonunda metalik biyomalzemeler kullanılır (Saklakoğlu ve Saklakoğlu, 2003).

Malzemelerin vücuda implantasyonu, milattan önce 2000'li yıllarda, demir, ahşap ve fil dişinin insan dişi tedavisinde kullanımı ile başlamıştır (Yapıcı ve

diğer, 2022) Mısır, Roma, Çin ve Aztek medeniyetleri, ahşap, altın ve fil dişini, vücuttaki kusurların onarımında kullanmışlardır. Ayrıca Mısır'da yaraların sarılmasında ketenin, diş uygulamalarında ise kabuklu deniz canlılarından elde edilen sedefin kullanıldığı bilinmektedir (Yücel ve diğer, 2022).

Hastalık durumunda ya da oluşan hasarların tedavilerinde biyoyumlu malzemeler insan vücudunun çeşitli bölgelerinde plaka, diş dolguları, vida, çivi, protez, dikişler, iğneler, yapay kalp kapakları, kemikler, omuz, kalça, bilek gibi implant malzemeleri olarak kullanılabilir. Kullanılan biyomalzemenin vücut içerisinde kullanıldığı bölgeye göre özenle seçilmesi gerekmektedir (Tas, 2007). İnsan vücudu üzerinde kullanılan bazı biyomalzemeler Şekil 1.1'de ve Tablo 1.1'de verilmiştir (Balcı, Dağdelen, 2022)



Şekil 1.1: İnsan vücudu üzerinde kullanılan bazı biyomalzemeler (McGivney, 2010)

Tablo 1.1: İnsan vücudunda implant olarak kullanılan doğal ve sentetik malzemeler (Hench ve Wilson, 1984)

Uygulama Alanı	Malzeme Türü
İskelet Sistemi Eklemler Kırık kemik uçlarının tespitinde kullanılan ince metal levhalar Kemik dolgu maddesi Kemik şekil bozukluğu tedavisi Yapay tendon ve bağlar Diş implantları	Ti6Al4V alaşımı Paslanmaz çelik, CoCr alaşımları, PMMA Hidroksiapatit Teflon Ti, Alümina, Teflon, Poliüretan
Kalp Damar Sistemi Kan damarı protezleri Kalp kapakçıkları Kataterler	Teflon, Poliüretan Paslanmaz çelik, karbon Silikon kauçuk, teflon, Poliüretan
Organlar Yapay kalp	Poliüretan
Duyu Organları İç kulak kanalı Göz içi lensler Kontakt lensler Kornea bandajı	Platin elektrotlar PMM, Silikon, Kauçuk, Hidrojeller Silikon, Akriyatlar, Hidrojeller Kolajen, Hidrojeller

Tablo 1.1'den de görüldüğü gibi, metaller, seramikler, plastikler ve kompozitler olmak üzere çeşitli biyomalzeme türleri, vücut içerisinde çeşitli uygulama alanları bulmaktadır (Hench ve Wilson, 1984). Geçmişte tahta, kauçuk, altın ve cam gibi malzemeler biyomalzeme olarak kullanılmıştır. Mısır'daki mumyalarda yapay göz, diş ve burun olduğu belirlenmiştir. İnsan vücudunda ilk olarak kemik kırıklarında 1938 yılında vanadyum çeliği kullanılmıştır. Fakat korozyon nedeniyle ciddi sağlık sorunlarına yol açmıştır. 1972'de Alümina ve Zirkonya kullanılmaya başlanmış fakat biyoinert oldukları için kemik dokusuyla bütünleşme sağlayamamışlardır. Ardından biyocam, Hidroksiapatit gibi biyoseramikler Hench tarafından geliştirilmiştir (Hench, 1991; Park ve Kim, 2000).

İlk başarılı sentetik protezler iskeletteki kırıkların tedavisinde kullanılan kemik plakalarıdır. Bunu 1950'lerde kan damarlarının değişimi ve yapay kalp vanalarının geliştirilmesi, 1960'larda da kalça protezleri izlemiştir. Kalp ile ilgili cihazlarda esnek yapılı sentetik bir polimer olan poliüretan kullanılırken,

kalça protezlerinde paslanmaz çelikler tercih edilmiştir. İlk olarak 1937’de diş hekimliğinde kullanılmaya başlanan (PMMA) Polimetilmetakrilat ve yüksek molekül ağırlıklı Polietilen de kalça protezi olarak kullanılmıştır. II. Dünya Savaşından sonra poliamid, damar protezlerinde kullanılmıştır. 1970’lerde ilk sentetik, bozunur yapıdaki ameliyat ipliği, Poliglikolikasitden üretilmiştir. Kısacası, Tablo 1.2.’de de verildiği gibi, son yıllarda 40’ı aşkın metalik, seramik ve polimerik biyomalzeme, vücudun çeşitli kısımlarının onarımı ve yenilenmesi için kullanılmıştır.

Tablo 1.2: Vücutta kullanılan biyomalzemeler, özellikleri ve klinik uygulamaları (Barrere, 2008)

Kompozisyon	Tür	Köken	Klinik Uygulama	Özellik
Kalsiyum fosfat	Seramik	Sentetik	Kemik tedavisinde, yük olmayan bölgelerde	Biyoaktif Biyouyumlu
Silika esaslı kalsiyum fosfat	Cam seramik	Sentetik	Kemik tedavisinde, yük olmayan bölgelerde	Biyoaktif Biyouyumlu
Alümina	Seramik	Sentetik	Eklem tedavisinde	Yüksek çekme mukavemeti, yorulma mukavemeti, yağlayıcı
Ti alaşımı	Metal	Sentetik	Kemik tedavisinde, yük taşıyan bölgelerde	Biyoaktif, yüksek korozyon ve yorulma direnci, düşük elastisite modülü
Paslanmaz çelik	Metal	Sentetik	Kemik tedavisinde, yük taşıyan bölgelerde	Uzun süreli uygulamalarda korozyif

CoCr alaşımı	Metal	Sentetik	Kemik tedavisinde, yük taşıyan bölgelerde	Biyoaktif, yüksek korozyon ve yorulma direnci
PMMA	Polimer	Sentetik	Kemik tedavisinde, yük taşıyan bölgelerde, kemik dolgu malzemesi	
Polyester	Polimer	Sentetik	Kemik sabitleyici, yumuşak doku tedavisi	
UHMW PE	Polimer	Sentetik	Kıkırdak tedavisinde, yük taşıyan bölgelerde	Yağlayıcı
Polianhidrit	Polimer	Sentetik	Sert ve yumuşak doku tedavisinde	Erozyon dayanımı, kararlı
Polietilen glikol	Polimer	Sentetik	Sert ve yumuşak doku tedavisinde	Enjekte edilebilir, çözülebilir
Mercan	Mineral	Doğal (deniz)	Kemik dolgu maddesi	Yüksek iletkenlik, çözülebilir
Kollajen	Kompozit	Doğal	Sert ve yumuşak doku tedavisinde	
Chitosan	Polisakkarit	Doğal	Sert ve yumuşak doku tedavisinde	Kıkırdak proteinine çok benzer yapıda

Korozyon direnci; biyomalzemelerin biyouyumluluklarını, etkiler. Korozyon direnci yüksek olan implant malzemenin biyouyumluluğu da

yüksektir. Korozyona uğrayan implant iyon salınımı nedeniyle sağlık sorununa, hatta kansere neden olur. Ayrıca implant hasara uğrar. Bu nedenle malzemenin vücuda implantasyonundan önce elektrokimyasal yöntemle malzemenin vücut sıvısı içindeki korozyon davranışı tespit edilmelidir. Bununla birlikte bazı biyomalzemeler vücutta enfeksiyona, ağrıya, hareket kaybına sebep olabilir. Bu dezavantajların ortadan kaldırılması için çalışmalar devam etmektedir.

İmplantlar; hasarlı dokuya sahip olan insanların yaşam süresini ve kalitesini arttırmaktadır fakat tüm implantların belli bir kullanım ömrü vardır. Biyomalzeme konusundaki araştırmalar, vücudun kendini yenileme kapasitesini kullanacak veya artıracak yöne kaymalıdır. Böylelikle doğal dokuların yeniden yapılanmasını sağlayacak biyomalzemelerin kullanılabilir protezlerin kullanım süresi artırılacaktır.

Biyomalzemeler için tanımlanan bazı terimler;

- Biyoaktiflik: İmplant malzemelerin kemikle ya da canlı organizmanın yumuşak dokusu ile (lifli doku arasına girmeksizin) kimyasal bağ yaparak birleşmesidir.
- Biyoinertlik: İmplant malzemelerin doku ile etkileşimleri mekanik bağ şeklindedir. Mekanik bağ biyoinert malzemenin dokuyu değiştirmeden doku ile bir arada bulunması anlamına gelir.
- Biyobozunurluk: İmplant malzeme zamanla bozunup doku ile yer değiştirir.
- Biodegradable: İmplant veya kaplamanın bakteri ya da diğer organizmalar tarafından parçalanabilme yeteneğidir.
- Osteoentegrasyon: Canlı doku ve implantın statik ve fonksiyonel olarak birleşmesidir.
- Bio-integrasyon: Biyoaktif bir yüzeyde kemik ile implant arasındaki bağın gelişiminin sağlanmasıdır.

Biyomalzemeler, çeşitli vücut parçalarının ve hatta organların yerine kullanılmaları nedeniyle son birkaç on yılda büyük ilgi görmüş ve yoğun

araştırmalara konu olmuştur. Bunların kullanımı ve güvenilirliklerinin ve yaşam sürelerinin iyileştirilmesi şüphesiz insan yaşamının kalitesini birden fazla açıdan artıracaktır. (Tansuğ, 2008)

Biyomalzeme olarak kullanılan implant ya da protezler 7000 yıldan daha da eski bir tarihe dayanmaktadır. Antik çağda, yapay bir dişi, komşu olan diğer dişlere bağlamak için altın teller temel bir iskele olarak kullanılmıştır. 1900'lerin başında ise kemik plakaları; kemik kırıklarını onarmak ve iyileşmelerini hızlandırmak için başarıyla kullanılmıştır. 1950'ler ve 1960'larda, kalça eklemleri ve yapay kalp kapakçıkları kullanılarak; kan damarı uygulamalarında kullanımları yaygın hale gelmiştir. Şekil 2'de temel olarak kullanılan metal, polimer ve seramik malzemelerin biyomedikal uygulamalardaki tarihini göstermektedir (Balcı ve Dağdelen, 2022).

Yaygın olarak kullanılan bazı biyomalzeme türleri temel olarak aşağıdaki gibi sınıflandırabilir;

1.1. Metaller:

Bir biyomalzeme sınıfı olarak metaller, yük taşıyan implantlar için (eklem ve kalça protezleri gibi) en yaygın olarak bilinen yapı iskelesidir. Örneğin ortopedik ameliyatlardan bazıları metalik implant kullanma seçeneğini elinde ön planda tutar. Bu malzeme grupları; basit teller, vidalar, kırık tespit plakaları, kalça, ayak bilekleri, dizler, omuzlar, eklem protezleri gibi çeşitlilik gösterir. Dahası kalp damar cerrahisinde, çene cerrahisinde ve diş malzemeleri olarak kullanılan çoğu tıbbi implant uygulamalarında metalik implantlar tercih edilmektedir. Kristal yapıları ve mekanik özellikleri metallerin biyoyumlu malzeme olarak kullanılmasında onlara avantaj kazandırırken, sert ya da yüksek yoğunluklu olmaları, kullanımlarını dezavantaja çevirebilir. Tıbbi cihaz uygulamalarında en yaygın olarak kullanılan metaller ve alaşımlar; paslanmaz çelik (316L SS), titanyum ve

alaşımları, kobalt esaslı alaşımlar ve tantal esaslı alaşımlardır (Balcı ve Dağdelen, 2022).

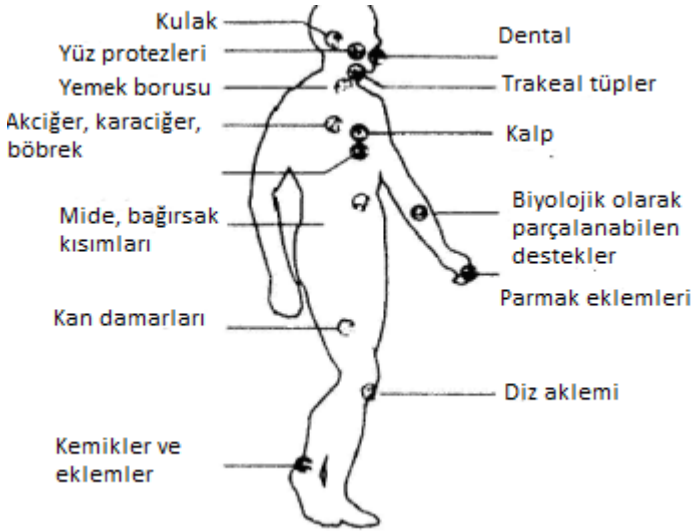
1.2. Polimerler:

Polimerler; küçük moleküllerin (merlerin) birbirini tekrarlamasından oluşan uzun zincirli moleküllerden oluşurlar. Uzun zincir yapısından dolayı yüksek molekül ağırlıklarına sahiptirler. Küçük molekül ağırlıklı bileşiklere göre daha karmaşıklardır (Şen ve Özmen, 2022). Bu zincirler ana madde olarak C, N, O, Si içerir. Şekil 2.5’de biyomedikal amaçla kullanılan polimer çeşitleri gösterilmiştir. Vücutta kullanılan bazı biyopolimer çeşitleri ve bunların özellikleri aşağıda kısaca anlatılmıştır.

- ❖ Polimetilmetakrilat (PMMA) ışığı geçirir, tok ve kararlı yapıya sahiptir.
- ❖ Poliakrilat özellikle sert kontak kas yapımında ve eklem protezlerinin sertleştirilebilmesinde kullanılır. Dişçilik ve yüz protezlerinde de oldukça yaygındır. Bunun nedeni polikrilatların mükemmel fiziksel ve renklendirilebilme özellikleri ve fabrikasyonlarının kolay olmasıdır.
- ❖ Polietilen (PE) yüksek yoğunluğa ve tok yapıya sahiptir. Yağ geçisine direnç gösterir. Göreceli olarak düşük maliyet ile elde edilebilir. Özellikle kulak ve diz protezlerinde kuvvete maruz yüzeylerin bulunduğu bölgeler için vazgeçilmezdir.
- ❖ Polipropilen (PP) polietilene benzer. Rijittir yani şekil değişimine direnç gösterir. Yüksek kimyasal dirence ve çekme mukavemetine sahiptir. Özellikle parmak eklemlerinde kullanılır.
- ❖ Politetrafloroetilen (PTFE) Teflon adıyla bilinir. Isıl ve kimyasal kararlılığı yüksektir. Hidrofobiktir yani su tutmaz. Yağlayıcı özelliğe sahiptir. Bu tip polimerler yüksek düzeyde kristal yapıdadır (%94). Düşük yoğunluğa, elastisite modülüne, çekme mukavemetine ve

sürtünme katsayısına ve yüzey gerilimine sahiptirler. Yapay damar üretiminde kullanılırlar.

- ❖ Polivinilklorür (PVC) sert ve gevrek bir malzemedir. Fakat plastikleyici ilavesi ile esnek ve yumuşak hale gelir. Vücut içinde uzun süreli uygulamalarda kullanılabilir.
- ❖ Polidimetilsiloksan (PDMS) çok esnek yapıdadır. Kararlıdır. Isıl geçiş sıcaklığı düşüktür.
- ❖ Poliamid (PA) naylon olarak bilinir. Fiber oluşturma kapasiteleri yüksektir. Ameliyat ipliği veya yara örtü malzemeleri olarak kullanılırlar.
- ❖ Kauçuk, oda sıcaklığında uzunluğu belirli bir zorlama sonucu iki katına çıkabilen ve tekrar bir kuvvetle eski haline gelebilen bir malzemedir. Poliüretanlar termoplastiklerdir, implantların kaplamasında kullanılır.



Şekil 1.2: Polimerlerin klinikteki genel uygulama alanları (Rosato, 1983)

Şekil 1.2.'de insan vücudu üzerinde işaretlenen bölgelerde kullanılan polimer çeşitleri şunlardır:

Kulak ve kulak bileşenleri: akrilik, polietilen, silikon, polivinilklorür (PVC)

Takma diş: akrilik, ultra yüksek molekül ağırlığına sahip polietilen (UHMWPE), epoksi

Yüz protezi: akrilik, polivinilklorür (PVC), poliüretan (PUR)

Soluk borusu: akrilik, silikon, naylon

Kalp ve kalp bileşenleri: polyester, silikon, polivinilklorür (PVC)

Kalp atışı düzenleyicisi: polietilen (PE)

Akciger, böbrek, karaciğer bileşenleri: polyester, polialdehit, polivinilklorür (PVC)

Yemek borusu: polietilen (PE), polipropilen (PP), polivinilklorür (PVC)

Damar: polivinilklorür (PVC), polyester

Biyočözünür bileşenler: poliüretan (PUR)

Bagırsak: silikon, naylon, polivinilklorür (PVC)

Parmak eklemleri: silikon, ultra yüksek molekül ağırlığına sahip polietilen (UHMWPE)

Kemik ve eklemler: akrilik, naylon, silikon, poliüretan (PUR), polipropilen (PP), ultra yüksek molekül ağırlığına sahip polietilen (UHMWPE)

Diz eklemleri: polietilen (PE) (Rosato, 1983)

Tıp alanında biyomalzeme olarak çeşitli polimerler kullanılmaktadır. Yüzlerce çeşit polimerik malzeme üretilmesine karşılık bunların çok azı medikal uygulamalar (protez, dental, implant, pansuman malzemeleri) için kullanılır. Tek kullanımlıktan başka uzun süreli kullanımlara kadar üretilen çeşitleri vardır. Bu tür biyomalzemelerin uygulamalarda sıklıkla Polistiren (PS), Polietilentereftalat (PET), Politetrafluoretilen (PTFE), Poliüretan (PU), Polietilen (PE) gibi malzemeler kullanılmaktadır. Uygulamaları genellikle yüz protezlerinden, kalp bileşenlerine (yapay kalp ve kalp destek cihazları gibi), protezlere, sonda, yapay damar dokuları, kalça ve

diz eklemlerine kadar uzanır. Ayrıca, çeşitli işlevler için tıbbi yapıştırıcıların, sızdırmazlık maddelerinin ve kaplamalar üzerine hazırlanmasına polimerik biyomalzemeler de eklenir. Polimerlerin fiziksel davranışı; cilt, tendon, kırıkta ve damar duvarlarının yanı sıra ilaç dağıtımı vb. için yararlı olan yumuşak doku gibi yapılara yakın bir benzerliğe sahip olmasıdır. Eklem protezlerinin yerine polietilen, kırık tespitinde ise sütün, vida ve plaklarda polikaprolakton kullanımı polimerik biyomalzeme türlerine örnek olarak verilebilir (Balcı ve Dağdelen, 2022).

1.3. Seramikler:

Seramikler, inorganik malzemelerdir. Metal ve metal olmayan bir veya daha fazla sayıda elementin (C, H, N, O) bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Bu konuda verilen en yaygın örnek alüminadır. Alüminyum (Al) bir metal malzemedir. Alüminyumun oksijenle bir araya gelmesiyle oluşan oksit ise seramik yapıya sahiptir ve Alümina (Al_2O_3) adıyla bilinmektedir.

Seramikler;

- ❖ Yüksek sıcaklıklara dayanıklılık göstermesi,
- ❖ Yüksek kimyasal kararlılık göstermesi,
- ❖ Sert olması,
- ❖ Metallere göre ortalama % 40 daha hafif olması,
- ❖ Hammadde bulunmasındaki kolaylık ve metale göre ucuz olması,
- ❖ Erozyona ve aşınmaya dayanıklı olması,
- ❖ Oksitlenmeye karşı yüksek direnç göstermesi,
- ❖ Düşük sürtünme katsayısına sahip olması,
- ❖ Yüksek basma kuvvetine sahip olması gibi nedenlerden dolayı kullanılırlar.

Vücutun zarar gören veya işlevini yitiren organlarının onarımı, yeniden yapılandırılması veya yerini alması amacıyla özel olarak tasarlanan

seramiklere biyoseramikler denilmektedir. Korozyon dayanımı yüksektir. Alerjik ve kanserojen değildir. Biyouyumludur ve yoğunlukları düşüktür. Biyoseramikler, polikristalin yapıli seramik (örneğin alümina ve hidroksiapatit), biyoaktif cam, biyoaktif cam seramikler veya biyoaktif kompozitler (örneğin polietilen– hidroksiapatit) şeklinde hazırlanabilmektedir. Alümina, zirkonya gibi seramikler biyo inert, hidroksiapatit biyoaktif, kalsiyum sülfat, kalsiyum fosfat yapıları ise biyobozunur seramiklere örnek olarak verilebilir (Terzioğlu ve diğer, 2022). Zirkonya ilk olarak ortopedik protezlerde alümina ve titanyum protezlerin yerine kalça protezi olarak kullanılmış, ardından dental protezlerde zirkonya kullanımı yaygınlaşmıştır (Terzioğlu ve diğer, 2022). İnorganik malzemelerin önemli bir grubunu oluşturan bu malzemeler, sağlık sektöründe çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Bunlar arasında, gözlük camları, teshis cihazları, termometreler, doku kültür kapları ve endoskopide kullanılan fiber optikler örnek olarak verilebilir. Ayrıca sert doku implantı olarak iskeletteki sert bağ dokusunun tamiri veya yenilenmesinde ve dişçilikte dolgu malzemesi olarak da yaygın bir biçimde kullanılırlar. Bu malzemelere olan gereksinim, özellikle ilerleyen yaşa bağlı olarak ortaya çıkmaktadır. Çünkü kemik yoğunluğu ve dayanımı azalmakta ve kemik üreten hücreler, yani osteoblastların yeni kemik üretiminde ve kemikte oluşan mikro çatlakların kapanmasındaki üretkenliği azalmaktadır.

Genel olarak seramik malzemeler günümüze kadar diş hekimliğinde tedavi edici malzeme olarak kullanılmıştır. Bu malzemeler; kronlardan, çimentolardan ve protezlerden oluşur. Gözlük camları, termometreler ve bazı tıbbi cihazların yapımında kullanılabilirler. Bazı seramikler ise; yapı iskeleleri, kemik onarımı ve eklem değiştirmek için yapısına ve fiziksel davranışlarına uyumlu birçok alanlarda kullanılmıştır. Bununla birlikte, düşük kırılma toklukları bu malzemelerin yük taşıyan uygulamalarda kullanımını sınırlamaktadır. Biyouyumlu malzeme olarak kullanılan bazı seramikler

alümina (Al_2O_3), zirkonya (ZrO_2), biyoglass ($Na_2OCaOP_2O_3-SiO$) seramiklerdir (Balcı ve Dağdelen, 2022).

Tablo 1.3: Biyomedikal uygulamalarda kullanılan seramikler

Seramik	Kimyasal Formül	Özellik
Alümina	Al_2O_3	Biyoinert
Zirkonnya	ZrO_2	Biyoinert
Biyocam	$Na_2OCaOP_2O_2-SiO$	Biyoaktif
Hidroksiapatit (yüksek sıcaklıkta sinterlenmiş)	$Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$	Biyoaktif
Hidroksiapatit (düşük sıcaklıkta sinterlenmiş)	$Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$	Biyoaktif
Trikalsiyum fosfat	$Ca_3(PO_4)_2$	Biyouyumlu

Alümina doğada toz halinde bulunur ve toz parçacıkları ne kadar küçükse, malzemenin mukavemeti o kadar yüksek olur. Genel olarak sert bir malzemedir. Düşük sürtünme katsayısına sahiptir. Bu sayede eklemlerde kullanılır. Fakat kolay kırılması gibi bir dezavantaja sahiptir. Alümina, diz protezlerinde, kalça protezlerinde, diş implantlarında kullanılmaktadır. Alümina ilk kez 1930 yılında biyomalzeme olarak kullanılıp patentlenmiştir. 1965 yılında ise alüminalı vidalı diş implantı için patent alınmıştır. Cam seramikleri polikristal yapılu seramiklerdir. İmplant için üretilen cam seramikleri iki çeşittir. Bunlar Biyoglass ve Ceravital'dır. Cam seramikleri kırılındır. Çekme mukavemetleri kemiğin dörtte üçü kadardır. Biyoyumluluğu bozmamak için, bileşik oranında yapılabilecek değişiklik sınırlıdır. Dolayısıyla mekanik özellikler iyileştirilemez. Bu nedenle eklem malzemesi olarak kullanılamaz. Diş protezi veya dolgu malzemesi olarak kullanılır. Biyoseramikler arasında sentetik kalsiyum fosfatlar, kemik içerisinde bulunan mineral ile yapı ve kompozisyon açısından çok benzer oldukları için ilgi çekerler. Bu gruba alfa, beta tri-kalsiyum fosfat, tetra kalsiyum fosfat, okta-kalsiyum fosfat hidroksiapatit dâhildir. Bu malzemeler, ortopedik kaplamalar ve diş implantlarında, yüz kemiklerinde, kulak kemiklerinde, kemik defektlerinin rekonstrüksiyonunda, kalça ve diz

protezlerinde ‘kemik tozu’ olarak uzun yıllardan beri kullanılmaktadır. Sentetik kalsiyum fosfatlar diş ve kemik gibi biyolojik kalsifiye dokulara kimyasal olarak yüksek benzerlik göstermektedir. Bu nedenle biyouyumlulukları ve biyoaktiviteleri yüksektir. Bu özelliklerinden dolayı kalsiyum fosfat bileşikleri implant olarak kullanılmakla birlikte metalik implantlar üzerine kaplama olarak da kullanılmaktadır. CaP bileşikleri hafiftir ve kimyasal kararlılıkları yüksektir fakat mekanik dayanımları düşüktür. Bunun sonucu olarak da kaplama amacıyla kullanımı yaygındır. Kalsiyum seramiklerin sinterlenmesi, genellikle 1000-1500°C’ de gerçekleşir ve sinterlemeyi, yapının istenilen geometride sıkıştırılması izler. Gözenekli seramik implantların; kemik, seramik malzemenin gözenekleri içerisinde büyüdüğünde, oluşan ara yüzeyin mekanik açıdan yüksek kararlılığa sahip olması gibi büyük bir avantajı vardır. Doğal kemik minerali içinde mevcut olan CaP bileşiklerinin atomsal Ca/P oranları 1.0- 1,6 arasında değişmektedir ve sıcaklığa, empüriteye ve su varlığına bağlı olarak, Tablo 1.4’de görüldüğü gibi farklı faz yapısına sahiptirler. Aşağıdaki tabloda çeşitli CaP esaslı biyoseramikler; kimyasal formülleri, faz isimleri ve Ca/P oranlarıyla birlikte verilmiştir.

Tablo 1.4: Kalsiyum fosfat bileşikleri (Liu, 2002)

Kimyasal İsim	Kısaltma	Kimyasal Formül	Faz	Ca/P Oranı
Amorf kalsiyum fosfat	ACP	-	--	-
Dikalsiyum fosfat	DCP	CaHPO ₄	Monetite	1,00
Dikalsiyum fosfat dihidrat	DCPD	CaHPO ₄ .2H ₂ O	Brushite	1,00
Oktakalsiyum fosfat	OCP	Ca ₈ (PO ₄) ₆ .5H ₂ O		< 1,5
Trikalsiyum fosfat	α-TCP	Ca ₃ (PO ₄) ₂		1,5
Trikalsiyum fosfat	β-TCP	Ca ₃ (PO ₄) ₂	Whitlockite	1,5
Hidroksiapatit	HAP	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	Hydroxyapatite	1,67
Tetrakalsiyum fosfat monoksit	TTCP	Ca ₄ O(PO ₄) ₂	Hilgenstockite	2,00

Seramik biyomalzemeler vücut sıvısıyla temasa geçtiklerinde, termodinamik kararlılıklarına göre belli hızlarla çözünür ve vücuda iyon sularlar. Biyolojik bozunma hızı; yüzey alanını artması (toz > gözenekli katı > yoğun katı), kristalinitenin düşmesi, kristal hatalarının azalması, kristal ve tane boyutunun azalması ve HAP bileşeni içindeki CO_3^{2-} , Mg^{2+} ve Sr^{2+} iyonlarının artması ile artar (Noort, 1987). Kristalinite oranı yüksek olan HAP'ın kararlılığı yüksektir dolayısıyla çözünme hızı çok düşüktür (Barrere ve diğer, 2008). CaP esaslı seramiklerden bazılarının çözünme hızları aşağıdaki gibidir.

ACP > DCPD > TTCP > α -TCP > β -TCP >> HAP

Seramiklerin mekanik mukavemetleri, sert dokuların yerine yenisinin implante edilmesi için yetersizdir. Gerekli mekanik mukavemeti metalik implantlar sağlar fakat metalik implantların biyoaktifliği yeterli değildir. Bu nedenle kimyasal olarak alkalilerle işlenmedikçe veya CaP seramikleri ile kaplanmadıkça biyoaktif özellikleri yoktur. Metalik implant üzerine biyoaktif seramik kaplayarak hem metalin sağladığı yüksek mukavemet, hem de seramiğin sağladığı biyoaktivite özelliklerini bir arada elde etmek mümkündür. Ancak bu filmlerin kararlılığı ve performansı uygulamada zorluklar çıkarmaya devam etmektedir. Özellikle bu filmlerin işlevselliği önünde duran engellerin başında kaplamanın kristallik özelliklerine bağlı olarak vücuttaki çözünme davranışları gelmektedir. CaP kaplamaları üzerinde son yıllarda yapılan çalışmalar yüksek derecede kristalli kaplamaların amorf tabakalara göre daha az çözüneceğini göstermiştir (Begic ve diğer., 2003; Klarstrom ve Crook, 2001). Bu bakımdan CaP kaplamaların kristal durumunu kontrol altına alarak çözünme davranışlarını denetleyebilmek, üzerinde yoğun çalışılan bir husustur. Çeşitli çözelti ortamlarındaki elektrolitik çöktürme işlemlerinde, özellikle Ti ve alaşımları üzerinde, CaP esaslı kaplamalar sentezlemeye çalışılır. Bu çalışmalarda akım yoğunluğu, potansiyel, çözelti kimyası, çözelti konsantrasyonu, işlem sıcaklığı ve çöktürme zamanı gibi

işlem parametreleri kontrol edilmeye çalışılır. Bu kontrollerin amacı kaplamanın yapısal ve morfolojik özelliklerini iyileştirmektir (Mudali ve diğer., 2003; Tas, 2000). Bazı kaplama parametrelerinin oluşturulan CaP bileşikleri üzerindeki etkileri Tablo 1.5’de görülmektedir.

Tablo 1.5: Çöktürme değişkenlerine bağlı CaP oluşumları (Noort, 1987)

Akım Yoğunluğu/ Voltaj	Malzeme	Ca/P oranı	pH	Sıcaklık °C	Zaman dk	Fazlar
2 -10 mA/cm ²	0,042M Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O 0,125M NH ₄ H ₂ PO ₄	0,336	4,4	60	20	OCP, CadHA
1-5 mA/cm ²	0,042M Ca(NO ₃) ₂ 0,025 M NH ₄ H ₂ PO ₄	1,68	4,5	60	30	B, OCP, TCP, HA
0,3-3 mA/cm ²	0,042M Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O 0,025 M NH ₄ H ₂ PO ₄	1,68	4,76	65	16,7	MCPhn, MCP, B, OCP, HA
1-3 V	0,042M Ca(NO ₃) ₂ 0,0,25 M NH ₄ H ₂ PO ₄	1,68	4,4	-	120	HA
4-10 V	0,04 M Ca(H ₂ PO ₄) ₂ .H ₂ O	0,5	3	0-60	60	B, TCP, HA
0,375 -6 mA/cm ² 0,3-1,2 V	0,167 M CaCl ₂ 0,1 M NH ₄ H ₂ PO ₄	0,33-1,67	4,6	25	60-300	B, HA

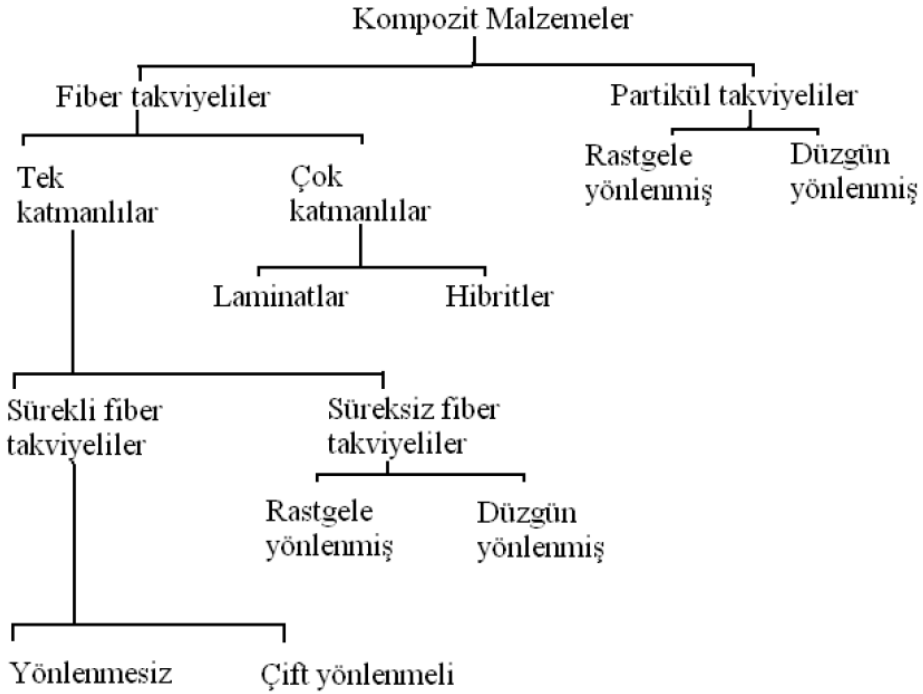
Doğal kemik minerali içinde Ca/P = 1 – 1,67 arasında değişen çeşitli CaP bileşikleri mevcut olmakla birlikte, kemik genel olarak kollajen içerikli organik matris içinde bulunan hidroksiapatit (HAP) kristallerinden oluşan bir malzemedir. Bir kalsiyum fosfat bileşiği olan HAP, 1,67 Ca/P oranına sahip olduğu için kemik ve dişlerdeki mineral yapılarla aynı kompozisyondadır. Diğer CaP bileşikleri ile kıyaslandığında fizyolojik koşullarda termodinamik kararlılıkları mevcuttur. Kimyasal formülü Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂’dir. Biyoaktiftir, kemik hücrelerinin implanta doğru büyümesini ve osseointegrasyonu sağlar. % 100 saf, kristalin hidroksiapatitin diğer kalsiyum fosfatlı bileşiklere göre en

az çözünürlüğe, en fazla kararlılığa ve en yüksek dayanıma sahip olduğu belirlenmiştir. Diğer kalsiyum fosfatların (özellikle trikalsiyum fosfat) gerek yalnız gerek kaplama malzemesi olarak kullanıldığı durumlarda hücre içi ve hücre dışı sıvısının asidik etkisiyle zamanla çözünebildiği görülmüştür. İmplant malzeme üzerine HAP kaplama uygulamalarında, kemik oluşturan hücreler (osteoblast) hidroksiapatit yüzey üzerine yapışmakta ve bunu takip eden kollojen ve kemik mineralleri direkt olarak yüzeyde büyümektedir. Hücrelerin yüzeye yapışmasını kolaylaştırmak için implant yüzeyinin pürüzlü olması tercih edilir.

HAP'ın mekanik mukavemeti düşük olduğundan dolayı yük taşıyan implant/protez uygulamalarında metal implantların üzerine kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadırlar. Ayrıca fazla dayanım gerektirmeyen kemik dolgu malzemesi uygulamalarında da oldukça yaygın şekilde kullanılmaktadırlar. Hidroksiapatit; 800- 1200°C gibi yüksek sıcaklıklarda karasız hale gelir ve yapısı bozulur.

1.4. Kompozitler:

Kompozitler iki veya daha fazla farklı atomik grubun biraraya gelmesinden oluşan malzemelerdir. Kompozitler, kendisini oluşturan malzemelerin özelliklerinden, bu malzemelerin yapıdaki yönlenmesinden, dağılımından ve etkileşimlerinden oldukça fazla etkilenir. Kompozitlerde sürekli faz olarak da tanımlanabilen ana malzemeye “matris” denir. Kompoziti oluşturmak amacıyla matris içine ilave edilen süreksiz fazlara “takviye faz” denir. Genellikle takviye faz matristen 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 (Ratner, 1996).



Şekil 1.3: Kompozit malzemelerin sınıflandırılması (Buddy, 1996)

Diş hekimliği alanında kompozit malzemeler, başarı ile kullanılmaktadır. Diş hekimliğinde en çok kullanılan biyomalzemeler restoratif malzemeler ve dental amalgamlardır. Karbon takviyeli polimer matrisli kompozitler ve karbon-karbon kompozitleri; mekanik ve fiziksel uyumlulukları nedeniyle eklem replasmanı ve kemik onarımı için büyük ilgi görmektedir. Bununla birlikte, kompozit malzemeler; protez uzuvlar için yaygın olarak kullanılma ve dayanımının yüksek, ağırlığının düşük olması nedeniyle tercih edilmektedir. Düşük yoğunluk/ağırlık ve yüksek mukavemet kombinasyonları bu tür uygulamalar için üstün yapı iskeleleri olmalarını ön plana çıkartmaktadır. Kompozit malzemelerin daha gelişmiş bir alt grubu nanokompozit malzemelerdir. Ortopedik protez implantlar için TiO_2 nano kaplamalar kullanılmıştır. Aşınma ve yıpranma etkisini kontrol etmek ve azaltmak için kalça ve diz eklemlerinin onarımında TiO_2 nanotüp esaslı kompozitlerin kullanımları oldukça yaygındır. Protez implantların yüzeyine

kaplanmış nano yapılı TiO₂, geliştirilmiş kemik mineralizasyonu üzerinde güvenli olduğu kanıtlanmış durumdadır. Genellikle yapılan klinik farmakolojik işlemlerde çeşitli manyetik nanoyapılar kullanılmaktadır. Hücrelerin biyokimyasal ve fizyolojik ortamını değiştirerek gelişmiş zar geçirgenliği ile yüklü parçacıkları hücreye taşıma işlevi görürler (Balcı ve Dağdelen, 2022). Bununla birlikte biyobozunur reçineler ve doğal fiberler ile üretilen yeşil kompozitler hem çevresel sürdürülebilirliğe katkı sağlamakta hem de biyobozunurluk özelliği nedeniyle biyomedikal uygulamalarda kullanılmaktadır. Yeşil kompozitler, hücre geçirgenliği, kolay şekil verilebilirlik, hücre desteğine büyüme faktörleri veya besin maddeleri gibi malzemeleri dahil etme olanağı sağlamak, biyobozunurluk gibi özellikler göstermektedir (Kalemtaş, 2022).

2 . METAL ESASLI BİYOMALZEMELER

Metalik biyomalzemeler, mekanik dayanımları ve iyi biyouyumlulukları nedeniyle yük taşıyan implantların yapımında tercih edilmektedir. Metallerin biyomalzeme amacıyla kullanımı, milattan önce 2000’li yıllarda başlamaktadır. Yıllar içinde, paslanmaz çelik, kobalt krom alaşımı, altın, paladyum, tantalyumun dental implant olarak kullanıldığı görülmektedir. Günümüzde, eklem replasmanlarında, diş implantlarında, ortopedik fiksasyonlarda, stent yapımında metalik biyomalzemeler kullanılmaktadır. Oksidasyona dirençli, inert, biyouyumlu ve hafif olmasından dolayı en sık kullanılan dental metalik implant titanyum alaşımıdır. (Yapıcı ve diğer, 2022)

Günlük aktivitelerimiz sırasında kemiklerimiz yaklaşık 4 MPa, tendonlar ise 40- 80 MPa değerinde basınç ve gerilmeye maruz kalırlar. Bir kalça eklemindeki ortalama yük, vücut ağırlığının 3 katına çıkabilir. Sıçrama gibi faaliyetler sırasında ise bu değer vücut ağırlığının 10 katına çıkabilir. Vücudumuzdaki bu gerilmeler ayakta durma, oturma ve koşma gibi faaliyetler sırasında sürekli tekrarlanır.

Biyomalzemelerin tüm bu zor koşullara dayanıklı olması gerekmektedir. İnsan kemiğinde $\sim 3000 \text{ kgf/cm}^2$ ’ye kadar gerilmelerde plastik deformasyon görülmemektedir. Ayrıca insan kemiği yüksek çevrimsel gerilmelere maruz kalmaktadır. Bu talepleri karşılamak bakımından yüksek mekanik mukavemetinden, şekillendirilebilir oluşundan ve korozyon dayanımından, biyouyumluluğundan dolayı sert dokuların tedavisinde ya da sert dokunun alınıp yerine metal protezin takılmasında metalik biyomalzemeler kullanılır. Bunlar; Ti ve Ti esaslı alaşımlar, Co esaslı alaşımlar, 316L paslanmaz çelik, Mg esaslı alaşımlar, altın, amalgam ve tantaldır. Eklem protezi, kemik yenileme malzemesi, diş implantı olarak kullanılabilirler. Bu metalik implantlar arasından en çok Ti ve alaşımları, Co esaslı alaşımlar ve östenitik paslanmaz çelikler kullanılır. Yaygın olarak

kullanılan metalik implantların ASTM standardına göre mekanik özellikleri Tablo 2.1’de verilmiştir.

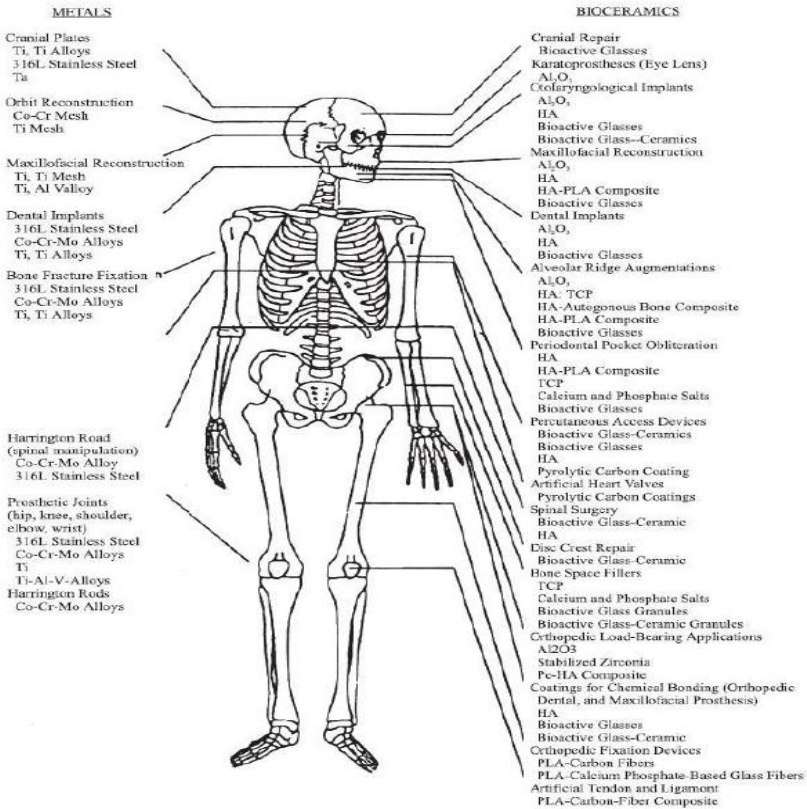
Tablo 2.1: Metalik implantların tipik mekaniksel özellikleri (Buddy, 1996)

Malzeme	ASTM no	İşlem	Elastisite Modülü (GPa)	Akma Mukavemeti (MPa)	Çekme Mukavemeti (MPa)	Yorulma Limiti (MPa)
Paslanmaz Çelik	F745	Tavlama	190	221	483	221-280
	F55	Tavlama	190	331	586	241-276
	F56	Soğuk Dövme	190	1213	1351	820
	F138 F139					
CoCr alaşımı	F 75	Döküm, tavlama	210	448-517	655-889	207-310
	F799	Sıcak dövme	210	896-1200		600-896
	F90	%44 soğuk işlem	210	1606	1896	586
	F562	Sıcak dövme	232	965-1000	1206	586
		Soğuk işlem, yaşlandırma	232	1500	1795	689-793
Ti alaşımı	F67	%30 soğuk işlem	110	485	760	300
	F136	Dövme, tavlama	116	896	965	620
		Dövme, ısıtma işlemi	116	1038964	1103	620-689

Metalik implantların, biyouyumluluklarının düşük olması, korozyona uğramaları, dokulara göre çok sert olmaları, yüksek yoğunlukları ve alerjik doku reaksiyonlarına neden olabilecek metal iyonu salımı gibi dezavantajları vardır. Fakat kristal yapıları ve sahip oldukları güçlü metalik bağlar nedeniyle üstün mekanik özellikler taşıyan; titanyum ve titanyum alaşımları, paslanmaz çelikler, altın ve kobalt gibi metal ve metal alaşımları biyomalzeme olarak tercih edilir. Metallerin biyomalzeme pazarındaki en büyük payını teşhis ve tedavi amaçlı aygıtların metalik aksamaları oluşturmaktadır. Ortopedik

uygulamalarda eklem protezi ve kemik yenileme malzemesi olarak ve yüzçene cerrahisinde, diş implantında ya da kalp-damar cerrahisinde yapay kalp parçaları olarak kullanılmaktadırlar. Metalik implantların mekanik mukavemeti yeterli olmasına rağmen, vücut içindeki uyumunu ve dokular tarafında kabul edilebilirliğini arttırmak için biyoaktivitelerini arttırmak gerekmektedir. Metal ve kemik ara yüzeyi yapışmadığından protez kaybı gerçekleşebilmektedir (Nakamura 1996). Protez kaybının önlenmesi ve ortopedik implantların biyouyumluluğunun artırılması için yüzeylerini biyoaktif seramiklerle kaplamak gerekmektedir.

Metal esaslı biyomalzemelerin ve biyoseramiklerin vücuttaki uygulama alanlarına dair görsel, Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1: İnorganik biyomalzemelerin vücuttaki uygulama alanları (Hench, 1984)

İnsan vücudunda kullanılmak üzere geliştirilen ilk metal, “Vanadyum Çeliği” olup, kemik kırıklarında plaka ve vida olarak kullanılmıştır (Park ve Kim, 2000). Protez üretiminde kullanılan, demir, krom, kobalt, nikel, titanyum, tantal, molibden, niobyum ve tungsten gibi çok sayıda metal, az miktarda kullanılmak koşuluyla canlı vücuduna uygunluk göstermektedir. Vücut içerisinde fazla miktarda bulunması zararlı olan bu metaller, metabolizmik faaliyetler sırasında da oluşabilmektedir.

Metal protezlerin biyoyumluluğu, vücut içerisinde (in vivo) korozyona uğramalarıyla ilgilidir. Korozyon, metallerin çevreleriyle istenmeyen bir kimyasal reaksiyona girerek oksijen, hidroksit ve diğer başka bileşikler oluşturarak bozunmasıdır. Korozyon malzemenin yorulma ömrünü ve çekme mukavemetini önemli oranda etkileyerek mekanik kırılmaya sebep olabilir. Korozyon ürünlerinin serbest kalması implant bölgesinde bölgesel ağrıya, şişmeye, implant çevresindeki dokularda aşınmaya ve periprosthetic kemik kaybına yol açan olaylar zincirine neden olabilir. İnsan vücudundaki akışkan, su, çözülmüş oksijen, protein, klorür ve hidroksit gibi çeşitli iyonlar içerir (Tas, 2000). Bir diğer deyişle vücut sıvısı 36- 37°C' de yüzde bir sodyum klorür, az miktarda diğer tuzlar ve organik bileşenler içeren havalandırılmış (aerated) çözeltiden ibarettir. Buna göre insan vücudunun korozivitesi sıcak, havalandırılmış deniz suyunun gösterdiği koroziviteye benzerdir.

Deniz suyu aralık korozyonu, çukurcuk korozyonu ve galvanik korozyon içeren bölgesel korozyona sebep olmaya meyillidir (Mudali ve diğer., 2003). 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 vücut içerisinde (in-vivo) kullanılacak metal protezlerin, serum, tükürük veya farklı sentetik tampon çözeltiler içinde test edilmeleri gereklidir (Noort, 1987; Browne ve Gregson, 1993).

İmplantların biyouyumluluğunu artırmak ve metal korozyonunu azaltmak için genellikle iyon implantasyonu ve kaplamalar kullanılmaktadır. Bunun yanında metallerde yüzey modifikasyonları da mekanik stabilizasyonu arttırmak için uygulanır. Ancak tüm bu yöntemlere karşın halen mükemmel metal implant üretilememiştir.

İnsan vücudunda en fazla kullanılan metalik biyomalzemelerin Ti alaşımları, paslanmaz çelik alaşımları ve Co alaşımları olduğundan ikinci bölümün başında söz edilmişti. En yaygın kullanılan üç metalik biyomalzemenin özelliklerini detaylıca incelemek uygun olacaktır.

2.1- Ti ve Ti Esaslı İmplant Alaşımları

Titanyum esaslı implant malzemeler düşük yoğunluğa ve elastisite modülüne sahiptir. Biyolojik olarak inerttir. Titanyum 882°C'ye kadar hexagonal yapıya sahip, daha yüksek sıcaklıklarda ise HMK yapıya sahip allotropik bir malzemedir. Kırılan kemikleri onarmak için Titanyum alaşımlarından yapılan plaka, iğne, civata gibi ekipmanlar ve diş vidaları kullanılır (Soto ve diğer., 2005). Bu alaşımlar yüksek mukavemete, yorulma, korozyon ve sürtünme direncine ve zayıf kayma direncine sahiptir. Ti alaşımları zayıf kayma direnci nedeniyle implant kemik plakaları ve implant vidalar olarak sıkça tercih edilir. Bunun yanında Ti implantın, yine Titanyum alaşımına veya diğer metallere adezyon eğilimi yüksektir. Dolayısıyla birkaç metal parçanın birleşiminden oluşan sistemlerin vücut içinde kullanılması için uygundur. Kemik ve Ti alaşımı birbirine sürtündüğünde aşınma partikülleri meydana gelir (Saklakoğlu ve Saklakoğlu, 2003). Ti6Al4V alaşımı alerjik reaksiyonlara sebep olmaz. Tablo 2.2'de ve Tablo 2.3'de sırasıyla Ti alaşımlarının özellikleri ve ASTM standart numaraları verilmiştir.

Tablo 2.2: Ti alaşımlarının özellikleri (Begic, 2003)

Özellik	Ticari Saflıkta Ti	Alaşım Ti5Al2,5Sn	Alaşım Ti6Al4V
Yoğunluk g/cm ³	4,5	4,5	4,4
Elastisite Modülü GPa	121	110	121
Akma Mukavemeti (Tavlanmış) MPa	470	110-760	970
Çekme Mukavemeti (MPa)	710	115-790	1000

Tablo 2.3: Biyomedikal uygulamalarda kullanılan Ti ve alaşımlarının ASTM ve UNS standart numarası

ASTM no	Alaşım	UNS no
Alfa mikroyapı		
F67	CP-Ti sınıf 1	R50250
	CP-Ti sınıf 2	R50400
	CP-Ti sınıf 3	R50550
	CP-Ti sınıf 4	R50700
Alfa-beta mikroyapı		
F136	Ti6Al4V EL	R56401
F1472	Ti6Al4V	R56400
F1295	Ti6Al7Nb	R56700
F2146	Ti3Al2,5V	R56320
Beta mikroyapı		
F1713	Ti13Nb13Zr	-
F813	Ti12Mo6Zr2Fe	R58120
F2066	Ti15Mo	R58150

2.2- Paslanmaz Çelik İmplant Alaşımları

Paslanmaz çelik çeşitleri içerisinde metalik implant malzeme olarak genellikle 316L kullanılır (ASTM F138, F139). “L” harfi, mevcut alaşımın düşük karbon içerdiğini ifade eder. Düşük karbonlu olması korozyon direncini artırır. Eğer karbon oranı düşük olmasaydı Cr₂₃C₆’ler tane sınırlarında çökelip korozyon sonucu tane sınırlarında çatlak oluşumuna sebep olurlardı. 316L; % 60-65 demir, % 17-19 krom, % 12-14 nikel ve az miktarda azot, mangan, molibden, fosfor, silisyum ile kükürt içerir. 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. 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 (Soto ve diğer., 2005). Tablo 2.4. implant kalitesindeki paslanmaz çeliklerin ASTM standart numarasını ve kimyasal özelliklerini göstermektedir.

Tablo 2.4: İmplant kalitesindeki paslanmaz çeliklerin ASTM standart numarası ve kimyasal özellikleri (Buddy, 1996).

Malzeme	ASTM Satndardı	Ticari Adı	Kompozisyon (wt %)	Not
Paslanmaz çelik	F55 (çubuk, tel)	AISI 316 LVM	60-65 Fe	F55, F56 0,03 P,S.
	F56 (levha, şerit)	316 L	17-19	F138, F139 0,025 max P ve 0,01 max S.
	F 138 (çubuk, tel)	316 L	12-14	LVM= Düşük vakumla ergitme
	F 139 (levha, şerit)	316 L	2-3	
			Max 2 Mn	
			Max 0,5 Cu	
			Max 0,03 C	
			Max 0,1 N	
			Max0,025 P	
			Max 0,75 Si	
Paslanmaz çelik	F745	Döküm, Paslanmaz çelik 316L	60-69 Fe	
			17-19	
			11-14	
			2-3	
			Max 0,06C	
			Max 2 Mn	
			Max 0,045 P	
			Max 1 Si	
		Max 0,03 S		

2.3- Co-Cr Esaslı İmplant Alaşımları

Co-Cr alaşımları yüksek mukavemetleri, setlikleri, korozyon dirençleri ve biyouyumlulukları nedeniyle implant malzeme olarak kullanılır. Fakat düşük duktilite, kanserojen etki gibi bazı dezavantajlara sahiptir. Co-Cr

alaşımlarının korozyon ürünleri vücut içinde sağlık problemlerine yol açabilir. Kobalt kandaki demiri absorbe edip anemiye neden olur. Krom ise merkezi sinir sistemi rahatsızlıklarına yol açar (Begic ve diğer., 2003). Vücutta az miktarda Co olması insan sağlığı için gereklidir çünkü Co; B12 vitamininin içerdiği bileşenlerden biridir. Yapısında kobalt metali bulunduğundan B12 vitaminine “kobalamin” ismi de verilir (Özata, 2008). Kobalt esaslı alaşımlar ilk kez 1940 yılında insan vücudunda protez olarak kullanılmışlardır (Williams, 1981).

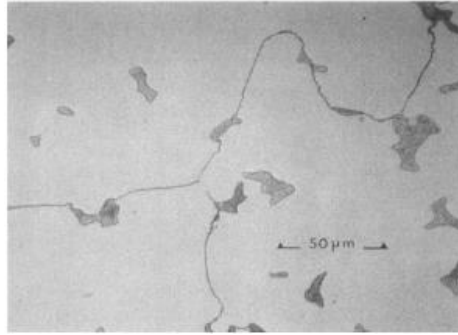
ASTM, CoCr alaşımlarını cerrahideki uygulamalarına göre 4 gruba ayırmıştır. Bunlar;

- CoCrMo (F75)
- CoCrWNi (F90)
- CoNiCrMo (F562)
- CoNiCrMoWFe (F563), alaşımlarıdır.

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 kap kısmı için kullanılmakta idi. Daha sonra dövme ve toz metalurjisi ile üretilen Co alaşımları geliştirilerek sap kısmının yorulma ömrü arttırılmıştır. 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 (Buddy ve diğer., 1996).

1. Döküm F75 alaşımı, kobaltca zengin bir matris (α fazı) ve interdentritik ve tane sınırı karbürlerinden (öncelikle $M_{23}C_6$, M:Co, Cr veya Mo olabilir) oluşur. Aynı zamanda interdentritik kobalt ve molibdenca zengin sigma intermetalitiği ve Co-esaslı γ fazları da bulunabilir. Toplamda α 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 çözünen bakımından (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 işlemleri bu durumun etkisini hafifletebilir (Buddy ve diğer., 1996).



Şekil 2.2. Büyük bir tane boyutu artı tane sınırı ve matris karbürlerini gösteren döküm Co-Cr-Mo ASTM F75 alaşımının mikroyapısı (Buddy, 1996)

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.

Hall-Petch eşitliği:

$$\sigma_y = \sigma_i + k d^{-m}$$

σ_y : akma gerilmesi

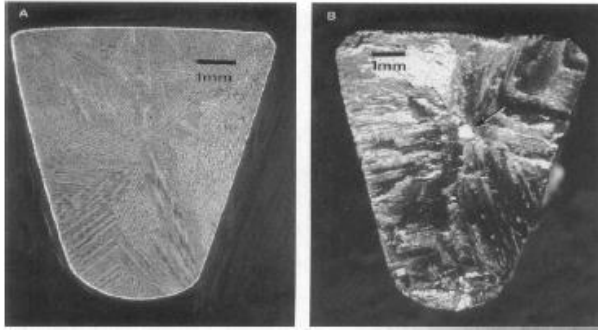
σ_i : dislokasyon ve tane arasındaki sürtünme gerilmesi

d : tane çapı

k : tane sınırları boyunca oluşan deformasyonun gelişmesi ile ilişkili sabit

m : yaklaşık 0,5

3. Döküm hataları ortaya çıkabilir. Şekil 2.3.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 (Buddy ve diğer., 1996).



Şekil 2.3: (A) Dendritik yapıyı ve iri tane boyutunu gösteren döküm Co-Cr-Mo ASTM F75 almasını yapay kalça sapı kesitinin metalografik olarak parlatma ve daglanması sonucu makrofotosu (B) A'daki ile aynı Co-Cr-Mo ASTM F75 kalça sapının kırık yüzeyinin makrofotosu (Buddy, 1996).

Döküm F75 ile ilgili bu problemlerden kaçınmak için, toz metalurjisi yöntemleri alasının mikroyapısını ve mekanik özelliklerini geliştirmek için

kullanılmaya başlanmıştır. Örneğin sıcak izostatik presleme (HIP) F75 alaşımının küçük boyutlu tozu sıkıştırılıp uygun basınç ve sıcaklık şartları altında (yaklaşık 100 MPa 'da 1100°C 'de 1 saat) sinterlenir. Ardından dövülerek son şekline 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 (Tablo 2.1). 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 sonucunda ortaya çıktığı söylenebilir (Buddy ve diğer., 1996). 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 (Klarstrom ve Crook, 2001). CoCr alaşımların içerdiği en az ve en çok alaşım elementleri oranları Tablo 2.'de verilmiştir.

Tablo 2.5. İmplant olarak kullanılan CoCr alaşımlarının kimyasal bileşimi (Buddy, 1996)

Malzeme	ASTM no	Ticari Adı	Kompozisyon
CoCrMo	F75	Vitalyum Hayness Stellite 21 Mikrotaneli Zimaloy	58,9-69,5 Co 27-30 C 5-7Mo Max 1 Mn Max 1 Si Max 1 Ni Max 0,75 Fe Max 0,35 C
CoCrMo	F799	Dövme CoCrMo Termomekanik CoCrMo FHS	58-59 Co 26-30 Cr 5-7 Mo Max 1 Mn Max 1 Si Max 1 Ni Max 1,5 Fe Max 0,35 C Max 0,25 N
CoCrWNi	F90	Hayness Stellite	45,5-56,2 Co

		25	19-21 Cr 14-16 W 9-11 Ni Max 3 Fe 1-2 Mn 0,05- 0,15 C Max 0,04 P Max 0,4 Si Max 0,03 S
CoNiCrMoTi	F562	MP 35 N Biyofaz Protasul 10	29-38,8 Co 33-37 Ni 19-21 Cr 9-10,5 Mo Max 1 Ti Max 0,15 Si Max 0,01 Si Max 1 Fe Max 0,15 Mn

Co alaşımlarının sulu korozyon özellikleri, alaşımın içerdiği krom miktarına bağlıdır. Mo ilavesiyle, malzemenin yapısındaki tanelerin küçülme ve dolayısıyla malzemenin mekanik özelliklerinin iyileştiği görülmektedir. Cr miktarının artırılması alaşımın katı çözeltilere karşı olan korozyon dayanımını daha da artırır (Ayhan, 2002). 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 alaşımı implant malzemelerin mekanik özellikleri Tablo 2.6'da verilmiş olmakla birlikte; kobalt alaşımı, östenitik paslanmaz çelik ve Ti alaşımı implant malzemelerin mekaniksel özellikleri, kemiğin dış yüzeyinin özellikleri ile karşılaştırmalı olarak Tablo 2.7'de verilmistir.

Tablo 2.6 Döküm ve dövme kobalt esaslı alaşımların tipik özellikleri (Davis, 2003)

		Elastisite Modülü	Akma Mukavemeti	Çekme Mukavemeti	Yorulma Limiti (10^7 çevrimde R=-1)
ASTM no	Durum	GPa	MPa	MPa	MPa
F75	Döküm- Tavlanmış P/M HIP	210 253	448- 517 841	655-889 1277	207-310 725-950
F799	Sıcak Dövülmüş	210	896-1200	1399-1586	600- 896
F90	Tavlanmış, %44 Soğuk İşlenmiş	210	448-648 1606	951-1220 1896	586
F562	Sıcak Dövülmüş, Soğuk İşlenmiş, Yaşlandırılmış	232	965-1000 1500	1206 1795	500 689-793

Tablo 2.7 Metalik implantların ve kemik diş yüzeyinin karşılaştırmalı mekaniksel özellikleri (Donachie, 1998)

Malzeme	Elastisite Modülü GPa	Çekme Mukavemeti GPa	Kırılma Tokluğu MPa/m ^{1/2}
CoCr alaşımları	230	900-1540	~90
Östenitik paslanmaz çelik	200	540-1000	~90
Ti6Al4V	106	900	~70
Kortikal kemik	7-30	50-150	2-11

Titanyumun kobalta üstünlüğü elastik modülünün düşük ve biyoyumunun 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 (Shah ve diğer., 1999). Yani Co yüzeyinde osteoid dokusu daha hızlı oluşur (Jinno ve diğer., 1998).

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.

3. KALSİYUM FOSFAT ESASLI BİYOSERAMİKLER VE METALİK İMPLANTLARIN ÜZERİNE KAPLANMASI

CaP esaslı biyoseramikler biyoaktif seramikler olduğu için kemik ile bağlanma özelliği yüksektir. Bu bileşiklerin yapısı, kalsiyum ve fosfat atomlarının çoklu oksitleri şeklindedir. Bazı CaP bileşikleri Tablo 1.1’de verilmiştir. Kalsiyum fosfat esaslı biyoseramikler, tıpta ve dişçilikte uzun yıllardan beri kullanılmaktadır. Sert dokuların onarılmasında tek başlarına değil, kaplama olarak kullanılmalarının sebebi, düşük mekanik mukavemetleridir. Bu malzemeler, ortopedik kaplamalar ve diş implantlarında, yüz kemiklerinde, kulak kemiklerinde, kalça ve diz protezlerinde “kemik tozu” olarak kullanılmaktadır. Kalsiyum fosfat seramikler genellikle 1000- 1500°C’de sinterlenir ve istenilen geometride sıkıştırılır. Tüm kalsiyum fosfat seramikleri, değişen hızlarda biyolojik olarak bozunurlar. Bunun sebebi, tane sınırlarına yapılan kimyasal atak, bölgesel pH düşüşü ve biyolojik faktörlerdir. En yavaş bozunan bileşik HAP olmak üzere, bozunma (çözünme) hızları aşağıdaki gibidir;

ACP > DCPD > TTCP > α -TCP > β -TCP >> HAP

Biyolojik bozunma hızı; yüzey alanının artması (toz > gözenekli katı > yoğun katı), kristalinitenin düşmesi, kristal hatalarının azalması, kristal ve tane boyutunun azalması ve HAP bileşeni içindeki CO_3^{2-} , Mg^{2+} ve Sr^{2+} iyonlarının artması ile artar (Davis, 2004). HAP, pH=4,2’nin üzerindeki ortamlarda kararlıdır. Normal fizyolojik koşullarda vücut sıvısının pH’ı; 7,2’dir. Doku hasarı olan bölgelerde ise pH=5,5’e düşer. Bu iki koşulda da HAP kararlıdır. pH=4,2’nin altındaki pH’larda DCPD kararlıdır. DCPD ve OCP aynı zamanda, HAP’ın öncü bileşiğidir, belli koşullar altında HAP’a dönüşürler (Johnson ve Nancollas, 1992; Roop ve Wang, 2001). DCPD’nin HAP’a dönüşümü kimyasal yöntem (Yong ve diğer., 2001), ısı işlem (Yong ve diğer., 1999) ve hidrotermal yöntem (Liu ve diğer., 2006) ile gerçekleşir.

Tablo 3.1 Kalsiyum fosfat bileşikleri (Hanna, 2003)

Kimyasal adı	Kısaltma	Kimyasal Formül	Faz	Ca/P Oranı
Amorf kalsiyum fosfat	ACP	-	-	-
Dikalsiyum fosfat	DCP	CaHPO ₄	Monetite	1.00
Dikalsiyum fosfat dihidrat	DCPD	CaHPO ₄ .2H ₂ O	Brushite	1.00
Oktakalsiyum fosfat	OCP	Ca ₈ (PO ₄) ₆ .5H ₂ O		<1.5
Trikalsiyum fosfat	α-TCP	Ca ₃ (PO ₄) ₂		1.50
Trikalsiyum fosfat	β-TCP	Ca ₃ (PO ₄) ₂	Whitlockite	1.50
Hidroksiapatit	HAP	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	Hydroxyapatite	1.67
Tetrakalsiyum fosfat monoksit	TTCP	Ca ₄ O(PO ₄) ₂	Hilgenstockite	2.00

Kemik, kollajen içerikli organik matris içinde bulunan hidroksiapatit (HAP) kristallerinden oluşan bir malzemedir. Kalsiyum hidroksiapatit [Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂], kemik ve diş gibi vücudun doğal sert dokularındaki biyolojik apatite kimyasal ve yapısal açıdan önemli bir benzerlik gösterir. Bu açıdan son yıllarda implant malzeme yüzeylerine en çok uygulanan ve

üzerinde kapsamlı olarak çalışılan bir kaplama malzemesidir. Ancak biyolojik apatit mineralinin HAP'ın stokiyometrik bileşiminden farklı olduğu ve düşük miktarlarda Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , CO_3^{2-} , Cl^- ve F^{2-} içerdiği bilinmektedir (Eliaz ve diğer., 2006; Bandyopadhyay ve diğer., 2006). Ca/P oranı 1,67'dir (Manso ve diğer., 2000). HAP tümör cerrahisinde kemikte oluşan boşlukta dolgu materyali olarak, kırık kemik onarımında kemikteki defekti kapamak için köprü olarak, dişçilikte diş kökünü beslemede ve implant kaplamalarında kullanılmaktadır. Yumuşak doku biyoaktif davranış gösteren HAP ile bağlanarak yapışır ve implantın kaymasını engeller. Aynı zamanda vücut implantı yabancı madde olarak algılamaz. Hidroksiapatit, kemik dolgu materyali olarak toz ya da poröz blok veya boncuk şeklinde kullanılır. Hidroksiapatit aynı zamanda kemikteki boşluğu doldurarak boşlukta ödem oluşumunu ve yumuşak dokunun boşluğa girmesini engeller. Bir başka önemli görevi ise kalsiyum ve fosfat kaynağı olmasıdır. %100 saf kristalin HAP'nın yüksek osteoiletkenliği (yüzeyinde kemik oluşumuna izin verme) ve diğer CaP bileşiklerine göre yüksek kararlılığı, dolayısıyla düşük bozunma hızı vardır. HAP implant uygulamalarında, kemik oluşturan hücreler (osteoblast) hidroksiapatit yüzey üzerine yapışır ve bunu takip eden kollajen ve kemik mineralleri direkt olarak yüzeyde büyür. Dolayısıyla HAP, kemik hücrelerinin implanta doğru büyümesini sağlar. Böylece implant ile kemiğin bütünleşmesi (entegrasyonu) teşvik edilir. Buna osteointegrasyon denir. Hidroksiapatit kemiğin temel inorganik bileşeni olduğu için iskeletin yeniden yapılanması için kullanılır. Tek başına ya da bir kompozit parçası olarak vücuda uygulanabilir (Hoepfner ve Case, 2000).

HAP yüksek esnekliğe sahip olan hegzagonal birim hücre yapısındadır. Fakat 800- 1200°C gibi yüksek sıcaklıklarda karasız hale gelir ve yapısı, stokiyometrisi bozulur. HAP tek başına plaka veya çubuk şekline getirilip kemik gibi yük taşıyan bir doku yerine implante edilemez. Çünkü mekanik mukavemetinin düşük olması tek başına yük taşımasını olanaksız kılar. Bu

nedenle, metal implantların üzerine kaplama malzemesi olarak kullanılıp metalin yüzey özelliklerinin iyileştirilmesini, vücuda uyumunun ve biyoaktifliğinin artırılmasını sağlar. Ayrıca fazla dayanım gerektirmeyen kemik dolgu malzemesi uygulamalarında da oldukça yaygın şekilde kullanılmaktadırlar.

Vücut sıvısı, yüksek elektrokimyasal aktivitesi nedeniyle, kaplamaların bütünlüğünü bozarak implantları hasara uğratar ve vücuda salınan iyonlar nedeniyle sağlık için tehlike oluşturur. Bu olumsuzlukları giderecek şekilde kaplama üretimi geliştirilmelidir. Hedeflenen kaplama özellikleri kemik ile bütünleşme sürecini hızlandırmalı, bütünleşmenin kalıcı olması için kemik - implant ara yüzeyinden ayrılmamalı ve kuvvetli bir yapışma özelliğine sahip olmalıdır. İmplant yüzeyindeki HAP tabakası mekanik ve korozyon özellikleri bakımından, vücuttaki kullanım koşulları altında, implant ömrünü artırıcı işlevsel görev üstlenmektedir. Ortopedik implantlarda metalik implant üzerine HAP kaplayarak hem metalin sağladığı yüksek mukavemet, hem de seramiğin sağladığı biyoaktivite özelliklerini bir arada elde etmek mümkündür (Chen ve diğer., 2007).

Plazma sprey (Tsui ve diğer., 1991), biyomimetik yöntem (Wang ve diğer., 2004; Jonasova ve diğer., 2004), elektrokimyasal çöktürme, kimyasal buhar çöktürme (CVD), fiziksel buhar çöktürme (PVD), Sol-jel (Liu ve diğer., 2002;), elektroforetik çöktürme (Wang ve diğer., 2002; Mondrago'n-Cortez ve Vargas, 2004), yüksek hızda oksijen yakıt sprey (HVOF) (Haman ve diğer., 1995), KrF excimer lazer ablasyon, iyon saçınımı (Ong, 1992; Ong, 1995), blast kaplama, gibi, metalik altlık üzerine çeşitli HAP kaplama yöntemleri vardır. Günümüzde ticari boyutta implant yüzeylerinin HAP tabakası ile kaplanması plazma püskürtme yöntemiyle yapılmaktadır. Fakat plazma püskürtmenin birçok dezavantajı vardır:

- ❖ Düzgün olmayan yüzeylere eş kalınlıkta kaplama tabakası elde edilemez.

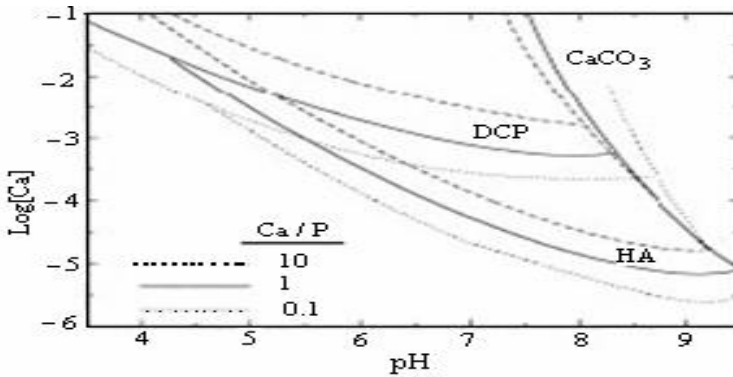
- ❖ Kaplama kimyasını kontrol etmek zordur.
- ❖ Uygulanan yüksek sıcaklık nedeniyle HAP yapısı bozunmaya uğrar.
- ❖ Gözenekli implantların iç yüzeyleri kaplanamaz.
- ❖ Kalın tabakalarda altlık malzeme ile kaplamanın elastisite modülleri arasındaki uyumsuzluk nedeniyle kaplama yüzeyden ayrılır.
- ❖ Pahalı bir prosestir.

Söz konusu yöntemler içinde elektrokimyasal çöktürme yöntemi, sağladığı avantajlar son yıllarda metalik implant üzerine HAP kaplama konusunda çok ilgi çekmektedir. Çünkü bu yöntemde;

- HAP yapısının bozulacağı yüksek sıcaklıklara çıkmaya gerek yoktur.
- İstenen CaP bileşimini elde etmek için kontrol edilebilecek işlem parametresi sayısı çoktur.
- Maliyeti düşüktür
- Kolay uygulanabilir
- Karmaşık şekilli altlıkların üzerine eş kalınlıkta, homojen kaplama çöktürülebilir
- Kaplama kalınlığını kontrol etmek kolaydır (Özkan, 2006; Seiji ve Shiego, 1998).

HAP az da olsa bir miktar çözüldüğü için erken kemik bağlama özelliğine sahiptir. Çözünerek içinde bulunduğu ortama geçen kalsiyum ve fosfor iyonları doğal kemik olarak tekrar çökebilir. CaP esaslı filmlerin sert kemik dokuları ile kuracağı bağ türü filmlerin fiziksel, mekanik, morfolojik ve kimyasal yapılarına olduğu kadar onların çözünürlük davranışlarına da bağlıdır (Fernandez, 1999; Wang ve diğer., 2004). Bilindiği gibi, CaP bileşikleri, özellikle HAP seramikler, çevresindeki dokularla kimyasal bağ oluşturma kapasiteleri (biyoaktiflik özelliği) nedeni ile sert doku uygulamalarında oldukça yoğun ilgi çekmektedir. HAP'ın biyoaktif özelliği çimentosuz protezlerin erken ve güvenli olarak sabitlenmesinde implant yüzeylerinin kaplama malzemesi olarak çekiciliğini korumaktadır. Çünkü

HAP kaplı numuneler kaplama tabakası yüzeyinde kemik mineralleşmesini (mineralization) başarı ile gerçekleştirirler (Seiji ve Shiego, 1998). HAP seramiklerin ilgi çekme nedenlerinden bir başkası da fizyolojik pH değerlerinde (7,2- 7,6) diğer CaP bileşiklerinden [DCPD-CaHPO₄.2H₂O ; TCP-Ca₃(PO₄)₂ ; OCP- Ca₈(HPO₄)₂(PO₄)₄.5H₂O] daha kararlı olmasıdır (Fernandez, 1999; Brown, 1992). Gözenekli HAP yapısı içine derinlemesine kemik büyümesi implant yüzeyi ile doku arasında daha çok doğrudan temas sağladığı için ara yüzey üzerinde kemik tabakası oluşmasına imkân verecektir. PO₄³⁻ iyon gurubu içeren CaP bileşiklerinden ortofosfatlar PO₃⁻ veya P₂O₇⁴⁻ iyonları içeren metal ve pirofosfat bileşiklerinden daha çok ilgi çekmektedirler. Bunun da nedeni olarak PO₃⁻ veya P₂O₇⁴⁻ iyonlarının vücut sıvısı içinde hidrolize olmaları, buna bağlı olarak bölgesel pH değerinde yaşanan düşüş nedeniyle kireçlenmelerin teşvik edilmesi gösterilmiştir (Fernandez, 1999). Bir bileşiğin çözünürlüğünün, içinde bulunduğu çözeltinin pH değerine, sıcaklığına ve çözeltideki iyon konsantrasyonlarına bağlı olduğu bilinen bir husustur. Çözünürlüğün nitel ifadesi çözünürlük sabiti olup, sıvı ortamda çözülmüş iyon konsantrasyonunu çözeltinin pH değerine bağlı olarak veren çözünürlük izotermi ile ifade edilir. Farklı Ca/P oranına sahip CaP bileşiklerinde çözünürlüğün, log [Ca] cinsinden, çözeltinin pH değerine ve sıcaklığına bağlı olarak değiştiği bilinmektedir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 Ca(OH)₂ – H₃PO₄ – H₂O sisteminde bazı CaP bileşiklerinin çözünürlük izotermi (Fernandez, 1999)

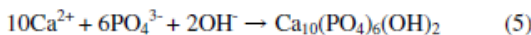
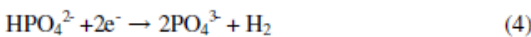
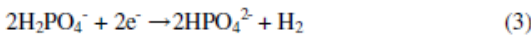
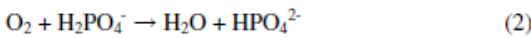
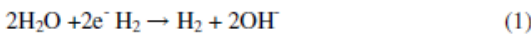
Sıcaklık arttıkça çözünürlük azalmakta ve CaP bileşiklerinin kararlı bir şekilde çökmesi teşvik edilmektedir. Çözeltinin Ca/P oranının artmasına bağlı olarak herhangi bir CaP bileşiğinin sabit bir pH değerindeki Ca iyon konsantrasyonunda artışlar olacaktır. Başka bir ifade ile, çözeltinin Ca iyonları açısından doygunluğa erişmesi, daha yüksek konsantrasyonda gerçekleşecektir. Ancak bu doygunluk sınırı çözelti pH değerindeki artışa bağlı olarak azalacak, çökme daha düşük konsantrasyonlarda gerçekleşecektir (Bknz Şekil 3.1).

Çözünürlük izotermi çerçevesinde Ca/P=1.67 olan ve pH değeri 7 ye ayarlı 60 - 90°C'lerdeki çözeltilerde, Ti6Al4V implant alayım yüzeyinde elektrokimyasal çöktürme tekniği ile HAP elde edilmiştir (Eliaz ve diğer., 2006). -1,26 ve -1,54 V arasındaki farklı potansiyellerde potansiyostatik olarak gerçekleştirilen HAP çöktürme işleminde metal altlığın yönü ve kristal yapısının çökeltilerin çekirdeklenmesi üzerinde etkili olduğu, çeşitli çalışmalarda AFM görüntüleri ile desteklenmiştir.

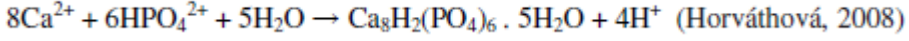
Vücut içerisinde CaP bileşiği kaplanmış implantın kemik ile bağlanmasını hızlandırmak ve güçlendirmek için kaplama bir miktar çözünerek vücuda kalsiyum ve fosfat iyonu salmalıdır. HAP'ın çözünürlüğü diğer CaP bileşiklerine göre daha az olduğu için çevre doku ile bütünleşmenin hızlandırılması ve kontrollü bir çözünürlükle hızlı kemik doku oluşumunun teşvik edilmesi amacıyla HAP ve β -TCP [$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$] içeren çift fazlı seramikler kullanılmıştır. Yüzeyin biyo-aktivitesini artıran çift fazlı seramik kullanımının kaplamanın yorulması, tabakalaşarak ayrılması ve erken kaplama çözünmesi gibi olumsuz durumlar yaratmasına rağmen yararlı etkilerinin olduğu gösterilmiştir (Wen, 2000; Stewart ve diğer., 2004). Oldukça yoğun ve kristal yapıda olan çözünmeyen HAP kaplamalar yapısındaki boşluklara doğru büyüyerek gelişen kemik dokusu ile oldukça kuvvetli mekanik bağ oluşturur. Ayrıca osteoklastik erime (kemik ve kıkırdak dokusundan Ca emilmesi) olmadan da osteokondüktiv özelliği (çevresinde

meydana gelen kemiğin yüzeyine bitişik pozisyonda durması ve yapışması) nedeni ile HAP yüzeyinde kimyasal işlemlere bağlı bir bağın gerçekleşebileceği dile getirilmiştir (Cleries,2000; Sun ve diğer., 2001). Bu hususlar daha çok plazma püskürtme ile üretilen HAP kaplamalar üzerinde yürütülen çalışma sonuçlarına dayanmaktadır. Ti esaslı implant yüzeylerinin plazma püskürtme ile HAP kaplama uygulamaları, dile getirilen çeşitli olumsuzluklara rağmen, ticari olarak devam etmektedir (Sridhar ve diğer., 2003; Heredia ve diğer., 2007). Bu olumsuzlukların üstesinden gelmek için düşünülen ve üzerinde yoğun olarak çalışılan alternatif yöntemlerden biri elektrokimyasal çöktürmedir.

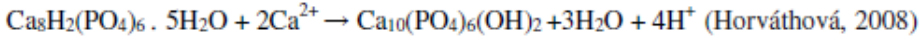
Bölüm 1’de de bahsedildiği gibi; CaP bileşiklerinden Brushite (DCPD) ve Oktakalsiyum fosfat (OCP), HAP oluşumuna öncülük eden bileşiklerdir. Bu bileşikler çeşitli yöntemler ile metalik implant üzerine çöktürüldükten sonra; ısıl işlem, hidrotermal yöntem veya çeşitli kimyasalar içinde yaşlandırma yardımıyla, bu öncü bileşiklerin HAP’a dönüşmesi sağlanır (Kumar ve diğer.,1999; Prado Da Silva ve diğer., 2001; Hanna ve Hamid, 2003; Xie ve diğer., 2001; Shih ve Shiego, 2005; Horváthová ve diğer., 2008; Redepenning ve diğer., 1998). Bu öncü bileşiklerin ve HAP’ın çökmesi sırasında meydana gelen muhtemel reaksiyonlar aşağıda verilmiştir. Elektrokimyasal yöntem ile HAP çökmesi esnasında meydana gelen muhtemel reaksiyonlar:



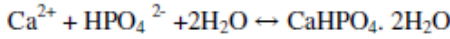
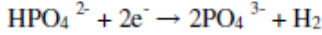
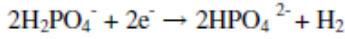
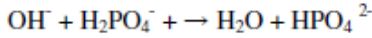
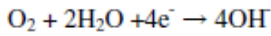
Elektrokimyasal yöntem ile OCP çökmesi esnasında meydana gelen muhtemel reaksiyon:



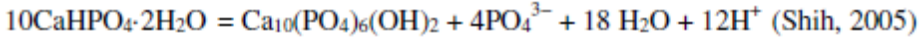
OCP'nin HAP'a dönüşüm reaksiyonu:



Elektrokimyasal yöntem ile DCPD çökmesi esnasında meydana gelen reaksiyonlar:



DCPD'nin HAP'a dönüşüm reaksiyonu:



Kemik ve dişlerin ana inorganik bileşeni, sentetik hidroksiapatit (HA; $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) bileşimine benzer bir bileşime sahip bir kalsiyum fosfat fazıdır. Biyolojik olarak inert metalik implantların HAP gibi biyolojik olarak aktif malzemelerle kaplanması, osseointegrasyonun ilk aşamalarında kemik oluşumunu hızlandırmaya çalışmakta ve böylece implant fiksasyonunu iyileştirmektedir (Vidigal ve diğer., 1999). HAP kaplamalar aynı zamanda fiziksel bir bariyer görevi görerek metal iyonlarının salınımını azaltmıştır (Lazic ve diğer., 2001). Bununla birlikte, HAP kaplaması, bileşim ve yapı kontrolü ve alt tabakaya sıkıca bağlanma gibi sorunlara yol açmaktadır (Kangasniemi vd., 1994; Wang vd., 1995). Bu sorunların üstesinden gelmek için farklı kaplama teknikleri geliştirilmiştir.

Hidroksiapatit [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$]; doğal kemik yapısına en yakın özelliğe sahip olan CaP bileşiğidir. Bu nedenle kaplama malzemesi olarak kullanımı yaygındır. Plazma sprey (Tsui ve diğer., 1991), biyomimetik yöntem (Wang ve diğer., 2004; Jonasova ve diğer., 2004), elektrokimyasal

çöktürme, kimyasal buhar çöktürme (CVD), fiziksel buhar çöktürme (PVD), Sol-jel (Liu ve diğer., 2002), elektroforetik çöktürme (Wang ve diğer., 2002; Mondrago'n-Cortez ve Vargas Gutierrez, 2004), yüksek hızda oksijen yakıt sprey (HVOF) (Haman ve diğer., 1995), KrF excimer lazer ablasyon, iyon saçınımları (Ong, 1992; Ong 1995), blast kaplama gibi, metalik altlık üzerine çeşitli HAP kaplama yöntemleri vardır. Literatürde yaygın kullanılan kaplama uygulamalarından biri olan plazma sprey yönteminde, CaP bileşikler, plazma alevinin yüksek sıcaklıklarına maruz kaldığı için, uygulanan seramik kaplamada yapısal bozulmalar meydana gelmektedir. Ayrıca, söz konusu yüksek sıcaklıklar, kaplama maliyetini arttırmaktadır (Dasarathy vd., 1996). Son yıllarda metalik yüzeylerin üzerine CaP bileşikler kaplamak için elektrokimyasal çöktürme yöntemi tercih edilmektedir. Elektrokimyasal kaplama yönteminin tercih edilme sebepleri şu şekilde sıralanabilmektedir:

- HAP yapısının bozulacağı yüksek sıcaklıklara çıkmaya gerek yoktur.
- İstenen CaP bileşimini elde etmek için kontrol edilebilecek işlem parametresi sayısı çoktur
- Maliyeti düşüktür
- Kolay uygulanabilir
- Karmaşık şekilli altlıkların üzerine eş kalınlıkta, homojen kaplama çöktürülebilir
- Kaplama kalınlığını kontrol etmek kolaydır (Özkan, 2006; Seiji ve Shiego, 1998).

Literatürde çeşitli çalışmalarda metalik biyomalzeme üzerine elektrokimyasal yöntemlerle HAP kaplama elde edilmiştir. Kalsiyum ve fosfat iyonlarını içeren kimyasallar saf su içerisinde çözündürülür ve bu çözeltiye metalik implant malzeme daldırılıp akım veya potansiyel uygulanarak metal altlık üzerine CaP tabakasının elektroçökeltmesi gerçekleştirilir. Bu şekilde elde edilen CaP kaplamaların homojen yapıya ve altlığa iyi tutunma özelliğine

sahip olduğu Shirkhazadeh (1995) tarafından ortaya konulmuştur. Ayrıca bu yöntem, gözenekli yüzeylerin üzerine gözenekleri tıkamadan, eş kalınlıklı kaplama üretimi yapmayı sağlar. Böylece kemik dokusunun kaplamaya doğru büyüme oranı arttırılmış olur ve metal iyonlarının kalsifikasyona sebep olan inhibitörler şeklinde davranması önlenmiş olur (Shirkhazadeh, 1998). N. Dumelie ve arkadaşları Ti6Al4V almasını implant üzerine 60°C'deki 0,042 M $\text{Ca}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve 0,125 M $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ sulu çözeltisi içinde 5mA/cm² akım yoğunluğunda 20 dakika boyunca galvanostatik polarizasyon yöntemiyle iğnemi ve küresel yapıda CaP kaplamışlar ve ardından 200°C'de 1 saat tavlamışlardır. Üretilen filmde kalsiyumca fakir HAP ve CaCO_3 olduğunu XRD analizi ile tespit etmişlerdir. Ardından, 1,5ml Dubelco çözeltisi (DMEM) ve %10 dana serumu (FCS) ile %0,5 antibiyotik içeren 37°C'deki çözeltide 1, 7, 14, 21 gün bekletmişler ve çözünme özelliğini incelemişlerdir. DMEM içinde bekletilen kaplamanın Ca/P oranının artıp kararlı HAP'ın oranına yaklaştığını ve morfolojinin değişip küçük kristallerin ortaya çıktığını göstermişlerdir (Dumelie ve diğer., 2008). L. Y. Huang ve arkadaşları 0,168 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve 0,1 M $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ içeren 25- 65°C arasındaki farklı sıcaklıklardaki sulu çözeltiler içinde TiAlV altlık üzerine 1- 3 saat boyunca 1-10V potansiyel uygulayarak, potansiyostatik polarizasyon ile DCPD kaplamışlardır. Uygulanan parametrelerin değişmesiyle gözenekliliğin ve kristal boyutunun değiştiğini gözlemlemişlerdir.

Elektrokimyasal işlemden sonra numuneler, 110- 200°C arasındaki farklı sıcaklıklardaki otoklav fırın içinde 8 saat boyunca hidrotermal işleme maruz bırakılarak plaka şeklindeki DCPD'nin gözenekli ve iğnemi kristallerden oluşan HAP'a dönüşümünü sağlamışlardır. İşlem süresi ve sıcaklığı arttıkça kaplamadaki HAP oranının arttığını ortaya koymuşlardır. (Huang ve diğer., 2000). Bir diğer çalışmada Kuroda ve arkadaşları 3 mmol dm⁻³ $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ve 7 mmol dm⁻³ CaCl_2 çözeltisi içinde Ti esaslı implant üzerine elektrokimyasal yöntemle hidroksiapatit kaplamışlardır. pH'ı 4- 8

arasında tutmak için NaOH eklemiştir. Sonuç olarak pH= 4 iken Dikalsiyumfosfat anhidrus (DCPA), pH=5 iken DCPA+HAP, pH>6 iken HAP elde etmişlerdir. Çökelen fazın değişiminin çözelti pH'ına ve iyon konsantrasyonuna bağlı olduğunu belirtmişlerdir (Kuroda ve diğer., 2001). M. Manso ve arkadaşları 0,4 M CaAc₂ ile 0,78 M HAc ve 0,24 M Na₃PO₄ ile 0,8 M NaOH'den oluşan 70°C'deki pH'ı 9,1 olan iki farklı çözelti içinde Ti esaslı implant üzerine 1 saat boyunca 2- 4V gibi farklı potansiyelerde potansiyostatik polarizasyon uygulamışlardır. Kaplanan numuneleri 100°C'de havada kurutmuş veya 900°C'de sinterlemiş ve HAP filmi elde etmişlerdir (Manso ve diğer., 2000). J. M. Zhang ve arkadaşları çok basamaklı elektrokimyasal çöktürme yöntemi ile Ti6Al4V altlık üzerine 60°C'deki 0,084 M Ca(NO₃) ve 0,05 M NH₄H₂PO₄ çözeltisi içinde 0,6 ve 1,4 mA/cm² akım yoğunluklarında CaP bileşiği kaplamışlardır. Seyreltik amonyak ilavesi ile çözelti pH'ını 4,6'ya ayarlamışlardır. Daha sonra, kaplanan numuneyi, 60°C'deki 0,1M NaOH içinde 2 dakika bekletmişlerdir. Ardından, oda sıcaklığındaki, pH=5,2 olan 0,5M CoSO₄ ve 0,5M H₃BO₃ çözeltisi içinde -0,86 ve -0,9 V potansiyel uygulayarak potansiyostatik yöntemle Co kaplamışlardır. Numuneyi saf su ile çalkalayıp 110°C'de 2 saat bekletmişlerdir. Bu şekilde HAP – metal kompozit kaplama üretmişlerdir (Zhang ve diğer., 1998). J. H. Park ve arkadaşları 60°C'deki modifiye simüle edilmiş vücut sıvısı (SBF) kullanmışlar ve çözelti pH'ını 7,4'e çekebilmek için SBF'ye tris-hidroksimetilaminometan [(CH₂OH)₃CNH₂] ve 1M hidroklorik asit (HCl) iave etmişlerdir. Bu çözelti içinde Ti altlık üzerine 1 saat boyunca -1,5, -2 ve -2,5V potansiyel uygulayarak potansiyostatik polarizasyon yöntemi ile CaP tabakası kaplamışlardır. -1,5V'ta, -2V'ta ve -2,5V'ta kaplanan filmlerin DCPD olduğunu, yine -1,5V'ta, -2V'ta ve -2,5V'ta kaplanıp 5 gün SBF'de bekletilen filmlerde DCPD, OCP ve HAP'ın bir arada bulunduğunu göstermişlerdir. Morfolojiye iğnemsli kristallerin birleşmesinden oluşan granüllerin hakim olduğunu ve potansiyel arttıkça granül boyutlarının

da arttığını ortaya koymuşlardır (Park ve diğer., 2006). Chen ve arkadaşları Ti altlık üzerine pulse elektroçökeltme yöntemi ile HAP kaplamışlardır. $\text{CaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve H_2O_2 içeren çözelti kullanmışlar ve çözelti pH'ını 5,5'e ayarlamak için NaOH veya HCl ilave etmişlerdir. H_2O_2 içeren çözeltide gözenekli, ağsı yapının, H_2O_2 içermeyen çözeltide ise plaka şeklinde yapının ortaya çıktığını göstermişlerdir. Hem potansiyostatik hem de pulse yöntemiyle üretilen filmlerin maksimum şiddetli piki $2\theta = 25^\circ$ 'te çıkan HAP bileşiği olduğunu belirtmişlerdir. Duty cycle'ı 5/7 olan filmin, 5/8'e göre daha kompakt yapıda olduğunu göstermişlerdir (Chen ve diğer., 2007). Eliaz ve arkadaşları farklı sıcaklıklardaki 0.61 mM $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ve 0.36 mM $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ çözeltisi içinde Ti altlık üzerine potansiyostatik polarizasyon yöntemi uygulayarak farklı potansiyellerde plaka biçiminde kristallere sahip HAP bileşiği üretmişler ve HAP oluşumu esnasındaki çekirdek oluşumu, çekirdek büyümesi mekanizmalarını açıklamışlardır. Potansiyostatik polarizasyon eğrisinden yola çıkarak yapılan bu açıklamada öncelikle Helmholtz çift tabakasının şarjından dolayı akım yoğunluğunda ani düşüş olduğunu ve ardından, çekirdek büyümesi ve yeni çekirdek oluşumu nedeniyle akım yoğunluğunun arttığını belirtmişlerdir. Daha sonra çekirdek büyümesinin durduğunu ve çekirdeklenmenin azaldığını, son olarak da akım yoğunluğunun düştüğünü ve belli bir değerde sabitlendiğini belirtmişlerdir (Eliaz ve diğer., 2006). Seiji ve Shiego simüle edilmiş vücut sıvısı içinde farklı sıcaklıklarda elektrokimyasal yöntem ile Ti üzerine CaP bileşikleri kaplamıştır ve sıcaklığın etkisini incelemiştir (Seiji ve Shiego, 1994). Heredia ve arkadaşları 25- 80°C arasındaki farklı sıcaklıklara ve farklı konsantrasyonlara sahip; NaCl, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 ve $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, içeren aşırı doymuş çözelti kullanmışlardır. Çözelti pH'ını 7,4'e çekmek için tris-hidroksimetilaminometan ve 1M hidroklorik asit ilave etmişlerdir. Galvanostatik polarizasyon yöntemiyle 8- 120 mA/cm² akım yoğunluklarını 10- 120 dakika boyunca Ti altlık üzerine uygulayarak iğnemsî kristallerden

oluşan HAP bileşiği kaplamışlardır (Heredia ve diğer., 2007). Narayanan ve arkadaşları, pH=4.1'e ayarlı olan 42 mM $[Ca^{2+}]$ + 25 mM $[PO_4^{3-}]$ çözeltinin ultrasonik banyo ortamındaki ajitasyonu ile Ti6Al4V üzerinde brushite kristalleri yanında HAP kristalleri de çöktürülebilmişlerdir. Brushite/HAP oranının artan akımla (20 den 50 mA/cm²) arttığını tespit etmişlerdir (Narayanan diğer., 2007). Han 10 mM $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ve 6 mM $NH_4H_2PO_4$ içeren (5.5 pH-ayarlı) çözeltiyi kullanmışlardır. Akım yoğunluğunun 5 den 8 mA/cm² ye yükseltilmesi halinde OCP yerine doğrudan HAP elde edildiğini bulmuşlardır (Han, 2008). Seiji ve arkadaşları $[Ca^{2+}]$ ve $[PO_4^{3-}]$ iyonları içeren nötr (trishydroxyaminomithane-TRIS ile pH=7.2'e ayarlı), modifiye edilmiş SBF çözeltisi içinde saf Ti üzerinde düşük akım yoğunluğunda (1.3 mA/cm²) ve 52- 92°C'lerde OCP (oktakalsiyumfosfat) ile birlikte CO_3^{2-} içeren HAP elde etmişlerdir. Akım yoğunluğunun 12,9 mA/cm²'ye yükseltilmesi halinde ise doğrudan granül ve iğnemsî yapıda CO_3^{2-} içeren HAP elde etmişler ve kristallik yüzdesinin sıcaklıkla arttığını bulmuşlardır (Seiji ve Shiego, 1998). Kawashita ve arkadaşları 1.5 kat iyon içeriği olan, magnezyumsuz, 41°C'deki modifiye SBF çözeltisi ile Ti üzerinde 10 mA/cm² akım yoğunluğunda 40- 60 dakikada HAP elde etmişlerdir (Kawashita ve diğer., 2008). Rössler ve çalışma arkadaşları 36°C'deki $CaCl_2$ ve $NH_4H_2PO_4$ den oluşan çözeltide -0.5 ve -10 mA/cm² arasında değişen katodik akım yoğunluklarında ilk oluşan ACP (amorfl kalsiyum fosfat) ın polarizasyon süreci içinde HAP'a dönüştüğünü göstermişlerdir (Rössler ve diğer., 2002). Tablo 2.12'de verilen CaP bileşiklerinden DCPD ve OCP, HAP oluşumuna öncülük eden bileşiklerdir. Çeşitli yöntemler ile ve çeşitli kaplama koşullarında metalik implant üzerine DCPD veya OCP çöktürülür. Ardından, ısı işlem, hidrotermal yöntem veya çeşitli kimyasalar içinde yaşlandırma yardımıyla bu öncü bileşiklerin HAP'a dönüşmesi sağlanır (Kumar ve diğer.,1999; Prado Da Silva ve diğer., 2001; Hana ve Hamid, 2003; Xie ve diğer., 2001; Shih ve Shiego, 2005; Horváthová ve diğer., 2008; Redepening

ve diğer., 1998). Kumar ve arkadaşları Ti altlık üzerine KCl ilave edilmiş ve edilmemiş, filtreden geçirilmiş $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ sulu çözeltisinde galvanostatik polarizasyon yöntemi ile DCPD çöktürmüşlerdir. Her iki çözelti içinde üretilen kaplamaların morfolojik yapıları birbirinden çok farklıdır.

KCl içeren çözeltide çöktürülen kaplamada gaz çıkışı nedeniyle volkan biçiminde ince kristalli yapıyı, KCl içermeyen çözeltide ise plaka şeklinde kristallerin oluşturduğu yapıyı gözlemişlerdir. Üretilen kaplamalar oda sıcaklığındaki pH=7 olan Hank (HBSS) çözeltisi içinde farklı süreler boyunca bekletilerek DCPD'nin HAP'a dönüşümünü sağlamışlardır (Kumar ve diğer., 1999). Prado Da Silva ve arkadaşları 80°C'deki pH=3,7 olan 0,5 M $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 0,3 M H_3PO_4 ve 1 M laktik asit, içeren çözeltide 2 volt potansiyel uygulayarak Ti üzerine lameler kristal yapıda Monetit (CaHPO_4) kaplamışlardır. Ardından numuneyi 60°C'deki 0,1M NaOH çözeltisinde 48 saat bekleterek ince kristallerden oluşan HAP yapısına dönüşümü sağlamışlardır. Monetit→ HAP dönüşümünü KOH ve NH_4OH gibi alternatif çözeltiler içinde de gerçekleştirilebileceğini belirtmişlerdir (Prado Da Silva ve diğer., 2001). Hanna ve Hamid [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] ve ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) içeren farklı sıcaklıklardaki sulu çözeltide Ti üzerine DCPD çöktürmüşlerdir. 50°C'deki çözeltide 30 dakika süre ile 1,5mA/dm² akım yoğunluğunda üretilen kaplamanın saf DCPD olduğunu, 100°C'deki 1N NaOH çözeltisinde 1 saat hidrotermal işlem sonucunda saf HAP'a dönüşüm sağlandığını, göstermişlerdir (Hana ve Hamid, 2003). Xie ve arkadaşları Ti altlık üzerine galvanostatik yöntemle 100mA/cm² akım yoğunluğunda DCPD kaplamışlardır. Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarını içermeyen proteinsiz ve 1, 10 ve 30 mg/ml sığır serumu (BSA) içeren Hank çözeltileri (HBSS) içinde DCPD→ HAP dönüşümünü sağlamışlardır. BSA'nın dönüşümü yavaşlattığını göstermişlerdir (Xie ve diğer., 2001). Shih ve arkadaşları 60°C'deki 0,004 mM $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (MCPM) çözeltisi içinde Ti altlık üzerine potansiyostatik yöntemle DCPD kaplamış ve bu numuneleri 0,1- 1M gibi

farklı molaritelere sahip, 30, 45, 60 ve 75°C'lerdeki NaOH çözeltisi içinde bekleterek NaOH'ın etkisini incelemişlerdir. Sıcaklığın ve çözeltideki NaOH miktarının film tabakasındaki morfolojik yapıyı değiştirdiğini ve DCPD→HAP faz dönüşümüne neden olduğunu göstermişlerdir (Shih ve Shiego, 2005). Horváthová ve arkadaşları Ti altlığı HCl içinde dağladıktan sonra 60°C'deki 10ml NaOH içinde 24 saat bekleterek ve saf suda çalkalayarak numuneye ön işlem uygulamışlardır. Kimyasal ön işlemde sonra 37°C'deki aşırı doymus kalsifikasyon çözeltisi (SCS) içinde altlık üzerine biyomimetik yöntemle OCP çöktürmüşlerdir.

Daha sonra bu numuneleri 37°C'deki simüle edilmiş vücut sıvısı (SBF) içinde farklı süreler boyunca bekletilmişlerdir. 48 saat boyunca SCS içinde bekletildikten sonra SBF içinde 10, 24, 96 ve 168 saat bekletilerek OCP'nin HAP'a dönüşümünü incelemişlerdir (Horváthová ve diğer., 2008). Redepening ve arkadaşları, paslanmaz çelik altlık üzerine $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ sulu çözeltisi içerisinde $20\text{mA}/\text{cm}^2$ akım yoğunluğu uygulayarak galvanostatik polarizasyon yöntemi ile DCPD kaplamışlardır. $\text{pH}=6,9$ 'un üzerindeki pH'larda DCPD kararsız olduğu ve HAP kararlı olduğu için pH'ı arttırmak amacıyla DCPD çöktürülmüş paslanmaz çelik altlığı $0,1\text{M}$ NaOH içerisinde bekleterek DCPD→HAP katı- katı dönüşümünü sağlamışlardır. NaOH içerisinde bekletme iki farklı şekilde yapılmıştır. Öncelikle 100°C 'deki NaOH içinde 18 saat bekletmiş ve HAP elde etmişlerdir. Bir diğer yöntemde ise oda sıcaklığındaki NaOH içinde 72 saat bekletmiş ve HAP elde etmişlerdir. Ayrıca DCPD çöktürülmüş numune oda sıcaklığındaki NaOH içinde 6- 8 saat bekletilerek Monetite (CaHPO_4), 24 saat bekleterek de Amorf kalsiyumfosfata dönüşüm sağlanmıştır. DCPD→HAP dönüşümünde morfolojik açıdan kayda değer bir değişim gözlenmemiştir (Redepening ve diğer., 1998).

4. CoCrMo ÜZERİNE HAP UYGULAMA ÖRNEĞİ

Bu bölümde, implant kalitesindeki Co28Cr6Mo alaşımının üzerine çeşitli elektrokimyasal yöntemler kullanılarak, kitabın yazarı tarafından kaplanan CaP filmleri ele alınmıştır. Uygulama çalışmasının amacı;

- İmplant kalitesindeki Co28Cr6Mo alaşımının üzerine HAP kaplanması,
- Çözelti sıcaklığının, çözelti konsantrasyonunun, elektrokimyasal yöntem türünün ve çöktürme parametrelerinin kaplamanın morfolojik ve yapısal özellikleri üzerindeki etkisinin incelenmesi,
- Co28Cr6Mo altlık üzerine çökeltilen filmlerin morfolojik, yapısal ve mekaniksel özelliklerinin belirlenmesidir.

Biyomalzeme olarak kullanılan implant kalitesinde Co esaslı alaşımlar ASTM standartlarına göre; CoCrMo (F75) , CoCrW_{Ni} (F90), CoNiCrMo (F562), CoNiCrMoWFe (F563) alaşımlarıdır. Co esaslı implant alaşımı iyi aşınma direncine, vücut sıvısı içinde iyi korozyon direncine, implant gövdesinin ihtiyaç duyduğu yüksek yorulma direncine sahiptir. Fakat sünekliği düşüktür. Kalça protezi, yapay eklem veya diş implantı olarak kullanılırlar. Kalça protezi için kullanılan Co esaslı, döküm yoluyla üretilmiş alaşımın standardı ASTM F75'dir. Co esaslı implantlar ilk olarak 1940 senesinde insan vücudunda kullanılmıştır (Williams, 1981; Crook, 1987). Son zamanlarda medikal uygulamalarda plastik ve kompozit malzemeler, Co alaşımı kullanımını ikinci plana atsa da plastiğin aşınma eğilimi metalden daha fazla olduğu için Co alaşımı kullanımı devam etmektedir. Metalik biyomalzemelerin vücuda uyumunu, kemikle bütünleşme özelliğini arttırmak ve korozyon dayanımını geliştirmek için üzeri CaP esaslı seramik malzemeler ile kaplanmalıdır.

1980'li yıllardan beri dişçilikte ve ortopedik alanda, özellikle plazma püskürtme tekniği ile Ti-implant yüzeylerin ticari anlamda HAP ile kaplanması uygulamalarına devam edilmektedir (Suchanek ve Yoshimura, 1998). Ancak yüksek uygulama sıcaklığı nedeniyle plazma püskürtme

yöntemiyle kaplanan HAP tabakalarındaki olumsuz gelişmeler, mikroyapının kontrolündeki zorluklar ve zayıf yapışma durumu sürmektedir (Yankee, 1990; Yip, 1997). Bu olumsuzlukların giderilebilmesi için çeşitli kaplama yöntemleri geliştirilmiştir. Elektrokimyasal kaplama yöntemleriyle bu bileşiklerin implant malzeme altlıklar üzerinde çöktürülmesi; çözelti parametrelerinden (iyon konsantrasyonu, çözelti pH'ı ve sıcaklığı) (Peng ve diğer., 2006; Zhang ve diğer., 1998; Shirkhanzadeh, 1998; Shirkhanzadeh, 2005) polarizasyon şartlarından (potansiyel, akım yoğunluğu, pulse akımı, zaman vb.) (Peng ve diğer., 2006; Zhang ve diğer., 1998; Han ve diğer., 2001; Seiji ve Shiego, 1998) ve ikincil işlemlerden (yüzey modifikasyonu, biomimetik işlemler, ısıl işlemler ve alkaline ortamlarda hidrotermal faz dönüşümleri vb.) (Yankee, 1990; Han ve Xu, 1999; Liu ve diğer., 2005) etkilenir. Bu parametreler kontrol edilerek kaplamanın metal altlığa yapışma mukavemetini arttırmak, kaplama kalınlığını, çözünübilirliğini artırıp azaltmak, kaplamanın yapısal ve morfolojik özelliklerini değiştirmek mümkündür.

Elektrokimyasal çöktürme veya bir diğer adıyla elektrokaplama sırasında metalik tuzlar çözelti içinde çözünür ve pozitif şarjlı iyonlar halinde hareket ederler. Çözeltiden yeterli miktarda elektrik akımı geçtiğinde metal iyonları katı metal formuna redüklenir (Schlesinger ve Paunovic, 2000). Ucuz ve kolay bulunabilen metallerin üzerine elektrokaplama yolu ile farklı malzemeler kaplayarak malzeme özellikleri iyileştirilir ve kullanım alanı için gerekli olan pahalı malzemeler yerine kullanılabilir hale getirilir (Landau ve diğer., 1982).

Altık üzerine metalik kaplama üretilirken altlık; kaplanacak olan metalin tuzlarını içeren çözeltiye daldırılır ve altlık negatif yüklü hale gelir. Yani üzerine kaplama yapılacak olan altlık, elektrokimyasal hücrenin katodudur. Çözünmüş tuzların metalik iyonları pozitif yüklü oldukları için altlığın üzerine toplanırlar ve orada metalik forma redüklenerek kaplamayı

oluştururlar. Şekil 4.1’de elektrokimyasal çöktürme yöntemi ile metalik tuzlar (MA) içeren bir sulu çözeltide altlık üzerine metal kaplama (M) üretilen bir elektrokimyasal hücre görülmektedir.

Genellikle Ti ve alaşımıları, Co esaslı alışımlar ve östenitik paslanmaz çelikler üzerine elektrokimyasal çöktürme yöntemi ile asidik çözeltiler içerisinde çeşitli CaP bileşikleri kaplanır. Farklı CaP bileşikleri, elektrokimyasal kaplama esnasında kullanılan işlem parametrelerinin değiştirilmesi ve çözelti pH’nın değiştirilmesi ile elde edilir. Metal yüzeyine çöktürülen CaP bileşiği Brushite veya Oktakalsiyum fosfat (OCP) fazında ise farklı ısı işlemler ve yaşlandırma teknikleri ile Hidroksiapatite dönüştürülebilir (Han ve Xu, 1999; Han ve diğer., 2001).

CoCrMo üzerine HAP uygulama aşamaları aşağıda alt başlıklar halinde sıralanacaktır.

4.1. Numune Hazırlama

Bu uygulamada; altlığa herhangi bir ön işlem uygulanmadan Co esaslı implant alaşımı üzerine, galvanostatik ve galvanodinamik gibi çeşitli elektrokimyasal çöktürme yöntemleri kullanılarak Hidroksiapatit (HAP) filmi kaplanmıştır. Elektrokimyasal çöktürme için Gamry PC 750/4 potansiyostat/galvanostat üç elektrotlu cihazı kullanılmıştır.

CaP filmleri Co esaslı implant alaşımının yüzeyine dört farklı elektrokimyasal yöntem ile farklı çözelti sıcaklıklarında ve farklı akım / potansiyel değerleri uygulanarak çöktürülmüştür.

CaP bileşiklerinin elektrokimyasal yöntemler ile çöktürülmesi için implant kalitesinde CoCrMo alaşımı (ASTM F75) altlık kullanılmıştır. CoCrMo alaşımı; kolay işlenebilirliği, yüksek mukavemeti, sertliği, korozyon dayanımı ve biyouyumluluğu nedeniyle tercih edilmektedir. Deneylede kullanılan CoCrMo alaşımının kimyasal kompozisyonu ve mekaniksel özellikleri sırasıyla Tablo 4.1 ve Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.1 İmplant kalitesindeki CoCrMo alaşımının (F75) kimyasal kompozisyonu

Ağırlıkça % Element	Cr	Mo	Ni	Fe	C	Si	Mn	P	S	Co
CoCrMo (F75)	27-30	5-7	2,5 Max	0,75 Max	0,35 Max	1 Max	1 Max	-	-	Sabit

Tablo 4.2 İmplant kalitesindeki CoCrMo alaşımının (F75) mekaniksel özellikleri

Mekan,k Özellikler	Çekme Mukavemeti	Akma Mukavemeti	% Uzama	% Kesit Daralması
CoCrMo	655	450	8	8

Çubuk halinden tel erozyon ile kesilen implant kalitesinde, 2 cm çapındaki Co₂₈Cr₆Mo alaşımını numunelere iletkenliği sağlamak için bakır tel lehimlenmiş ve ardından numunenin kaplanacak yüzeyi açıktaki kalacak şekilde kalıba alınmıştır. Kalıptan çıkartılan numuneler 80, 240, 400, 800, 1000 ve 1200 numaralı SiC zımpara kâğıtları ile zımparalandıktan sonra 3 µm'lik elmas pasta ile tamamen çiziksiz yüzey elde edilinceye kadar parlatılmıştır. Parlatılan numuneler methanol içinde 15 dakika boyunca ultrasonik olarak temizlenmiş ve ardından saf su ile yıkanıp havada kurutulmuştur. Böylece numuneler elektrokimyasal çöktürme işlemine hazır hale gelmiştir.

4.2. Çözelti Hazırlama

Metal üzerine çöktülecek bileşiğin iyonlarını içeren sulu çözeltiye elektrolit denir. Elektrolit içinde metal tuzları çözünüp pozitif şarjlı iyonlar halinde hareket ederler. Metalik implant yüzeyi üzerine elektrokimyasal yöntem ile CaP bileşikleri kaplamak için seçilen en uygun çözeltiler, literatür taraması sonucu belirlenmiş (Seiji ve Shiego, 1994; Heredia ve diğer., 2007; Dumelie ve diğer., 2008; Lazic ve diğer., 2001; Zhang ve diğer., 1998) ve Tablo 4.5'de verilmiştir. Bu çözeltiler stokiometrik HAP'ın kalsiyum / fosfat oranı olan Ca/P=1.67 oranını sağlayacak şekilde, orijinal çözeltinin belli ölçülerde seyreltilmesi ile belirlenmiştir. Çöktürme işlemlerinin

gerçekleştirileceği çözelti sıcaklıklarının, 37 – 90oC arasında seçilmesine karar verilmiştir.

Tablo 4.3 Elektrokimyasal yöntemle CaP filmi çöktürmek için kullanılan çözelti çeşitleri

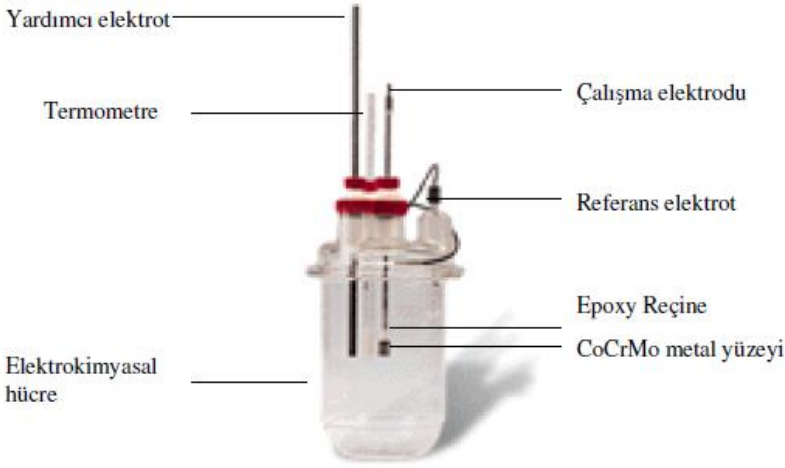
İyon Miktarı	Çözelti			
	Orjinal	I.	II.	III.
[Ca ²⁺] mM	42	4.2	2.1	1.05
[PO ₄ ³⁻]mM	25	2.5	1.25	0.625

Çözelti hazırlarken bir litre saf su içine Tablo 4.3’de verilen miktarlarda Kalsiyum nitrat [Ca(NO₃)₂.4H₂O] ve amonyum dihidrojen fosfat (NH₄H₂PO₄) ilave edilerek tamamen çözününceye kadar karıştırılmıştır. Kullanılan tüm çözeltilerin, uygulama sıcaklıklarındaki deney öncesi pH değerleri Tablo 4.4’de verilmiştir. Ardından çözelti deney sıcaklığına ısıtılıp bu sıcaklıkta sabit tutulmuştur. Ardından üç elektrotlu sistem çözeltiliye daldırılmış ve gerekli bağlantılar yapıldıktan sonra elektrokimyasal çöktürme için ilgili program başlatılmıştır. Orjinal çözeltinin pH değeri dolayısıyla bu çözelti içerisinde Brushite kararlı olmasına karşın HAP kararlı değildir. Bu nedenle orijinal çözelti içinde yapılan deneylerin sonucunda Brushite elde edilmiştir. Bunun sonucu olarak, bu kitapta sadece II. Ve III. çözeltilerde yapılan çalışmalar verilmiştir. II. ve III. çözeltilerin pH değerleri HAP’ın kararlı olması için uygundur ve bu çözeltiler kullanılarak yapılan elektrokimyasal çöktürme işlemleri sonrasında CoCrMo altlık üzerinde HAP filmi elde edilmiştir.

Tablo 4.4 Kullanılan tüm çözeltilerin, uygulama sıcaklıklarındaki pH değerleri

Çözelti	Sıcaklık (°C)	pH
II	37	4,89
	50	4,9
	60	4,96
	70	4,9
	80	4,95
	90	4,98
III	37	5,3
	50	5,21
	60	5,13
	70	5,16
	80	5,27
	90	5,33

Sözü edilen çözeltiler, elektrokimyasal hücre içerisine koyulup, HAP kaplanacak CoCrMo numune, elektrotlar ve termometre de elektrokimyasal hücreye yerleştirilir. İki ve üç elektrotlu çeşitli elektrokimyasal hücreler mevcut olmakla birlikte bu çalışmada üç elektrotlu hücre kullanılmıştır. Bu hücre sisteminde referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot (SCE), yardımcı elektrot olarak grafit çubuk ve çalışma elektrodu olarak ise Co₂₈Cr₆Mo implant alaşımı kullanılmıştır (Şekil 4.1). Yardımcı elektrot hücrede devreyi tamamlamak amacıyla kullanılan, inert bir iletkenidir. Ortamdaki bileşenler ile reaksiyona girmez. Bu nedenle platin, grafit gibi inert metalle kullanılır. Uygulanan akım çözeltiye çalışma elektrodu tarafından gelir ve yardımcı elektrot yoluyla çözeltiyi terk eder.



Şekil 4.1 Elektrokimyasal hücre ve üç elektrotlu sistem

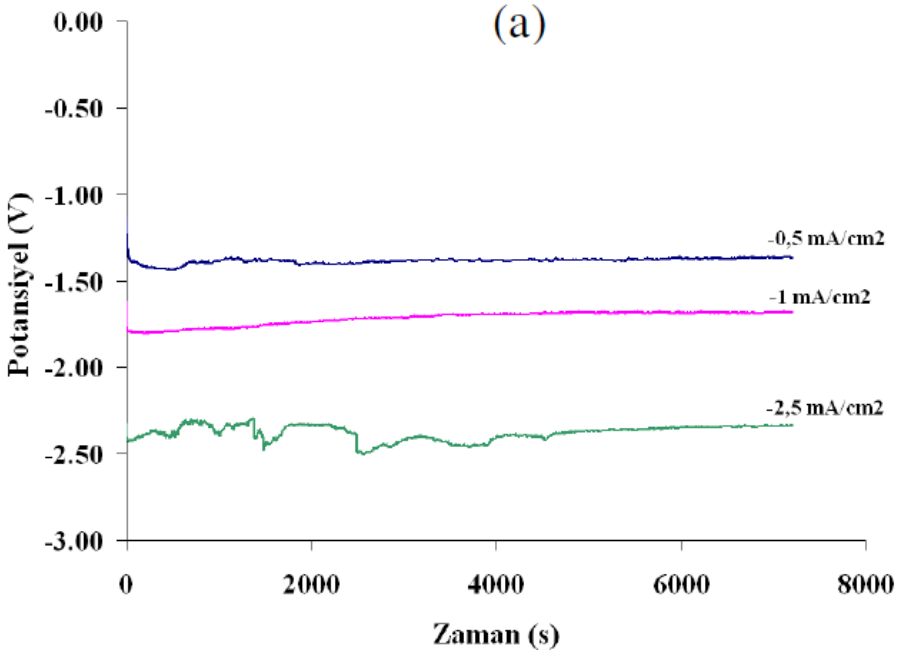
Çalışma elektroduna potansiyel ve akım uygulanabilir ve bu yolla, katot davranışı gösteren çalışma elektrodu üzerinde meydana gelen kimyasal reaksiyonlar, kaplama oluşumunu sağlar. Korozyon testlerinde ise çalışma elektrodu anot davranışı gösterir ve korozyona uğrar. Referans elektrot, çalışma elektrodunun potansiyelini, sabit bir değerle kıyaslama yaparak ölçmek için kullanılır. Referans elektrotlar belli, sabit elektrokimyasal potansiyele sahiptir ve üzerlerinden akım geçisi gerçekleştirilmez.

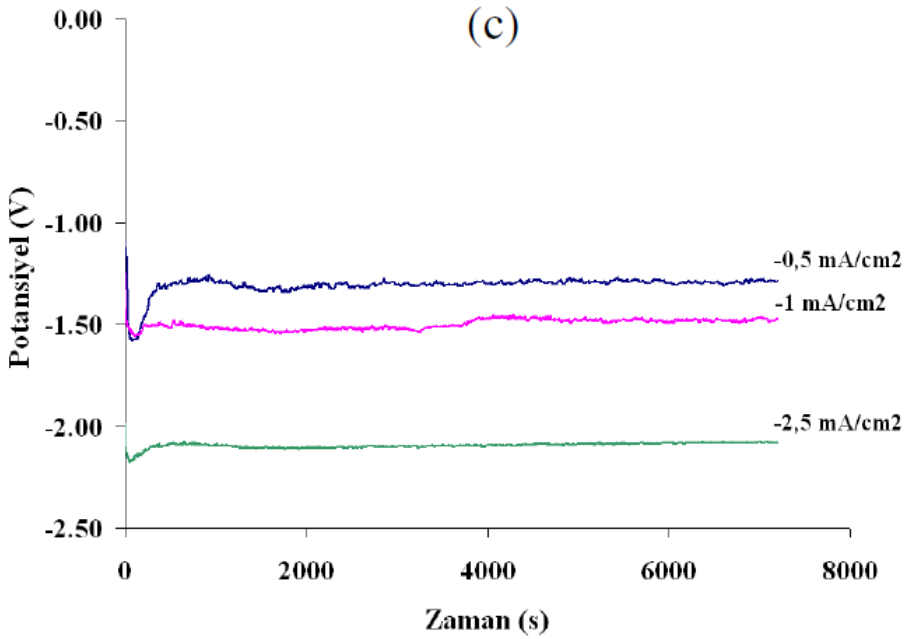
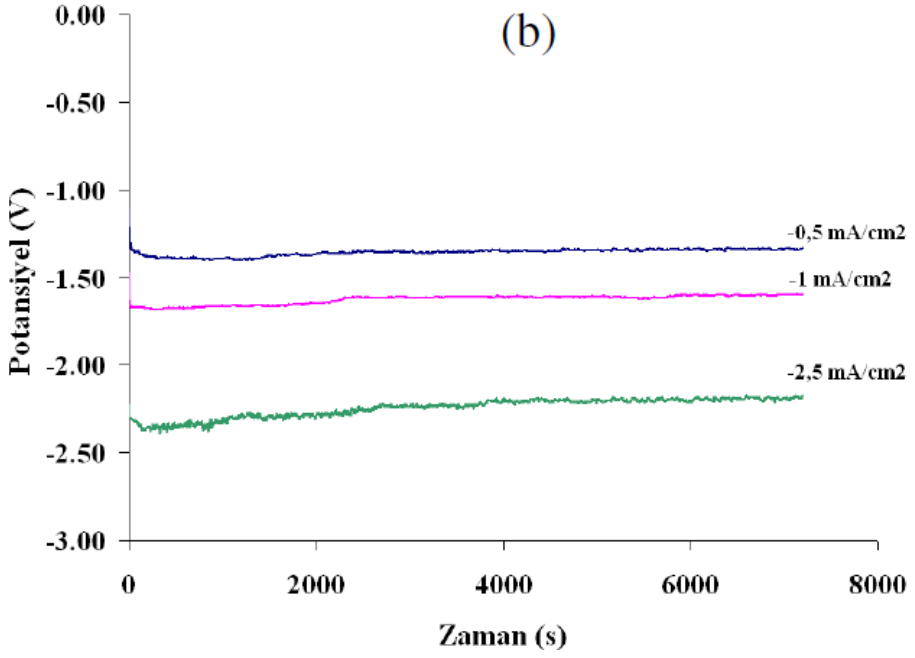
4.3. Galvanostatik Polarizasyon

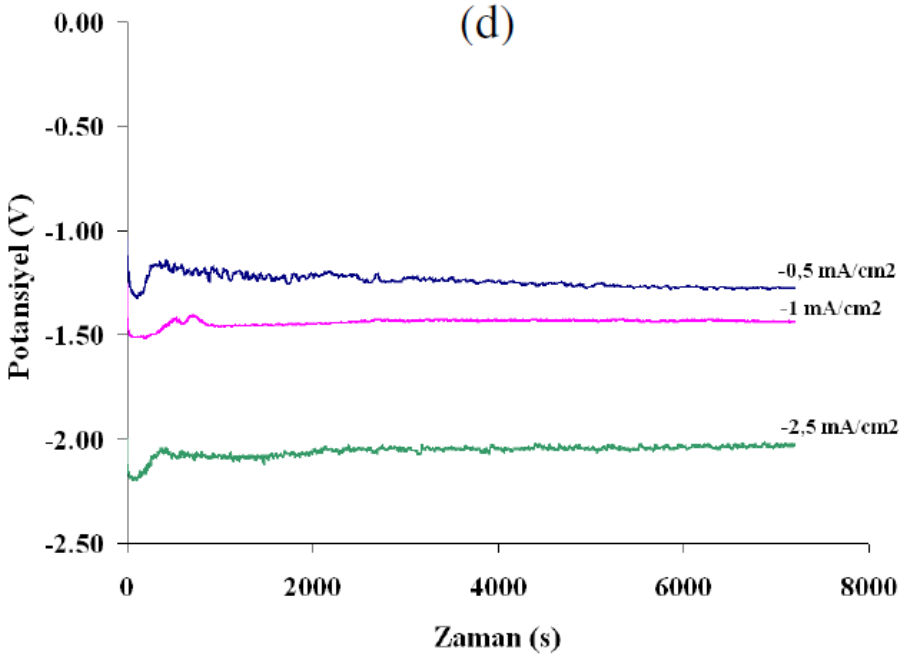
Galvanostatik testler, belirli bir sabit akımın veya akım yoğunluğunun, belirli bir süre boyunca metalik altlığa uygulanması esasına dayanır. Bu bölümde CoCrMo altlık üzerine 60, 70, 80 ve 90°C'deki II. ve III. çözeltilerde 120 dakika boyunca -0,5, -1 ve -2,5 mA/cm²'lik akım yoğunlukları altında galvanostatik polarizasyon uygulanmıştır. Altlık üzerine çöktürülen film, homojen görünüme sahiptir. Yapılan SEM, EDS, XRD ve FTIR analizleri sonucunda, sabit akım yöntemi ile üretilen bu kaplamaların HAP ile uyumlu olduğu belirlenmiştir.

4.3.1. 60, 70, 80 ve 90°C'deki II No'lu Çözeltide -0,5 , -1 ve -2,5 mA/cm² Akım Yoğunluklarında Galvanostatik Polarizasyon Sonuçları

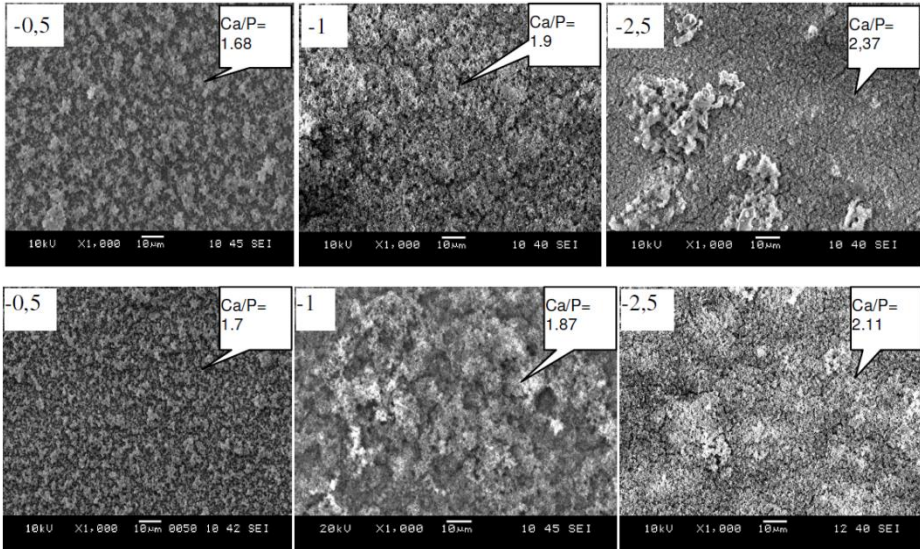
60, 70, 80 ve 90°C'deki II no'lu çözeltide -0,5 , -1 ve -2,5 mA/cm² akım yoğunluklarında yapılan galvanostatik kaplama uygulamalarında çalışma elektrotunun potansiyel değişim eğrileri (E-t) Şekil 4.2'de, SEM görüntüleri Şekil 4.3'de verilmiştir. Şekil 4.2'deki E-t eğrilerinden de görüldüğü gibi 0,5 mA/cm² akım yoğunluğunda yapılan kaplamalarda çözelti sıcaklığının artışı çalışma elektrotu potansiyelini pozitif yönde ötelemiştir. Bu; filmin koruyucu özelliğinin artışına işaret etmektedir.

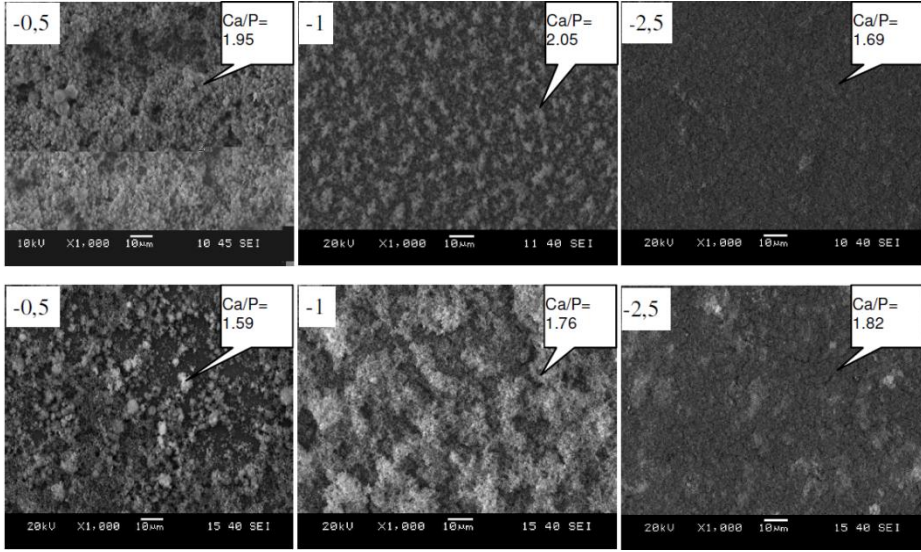






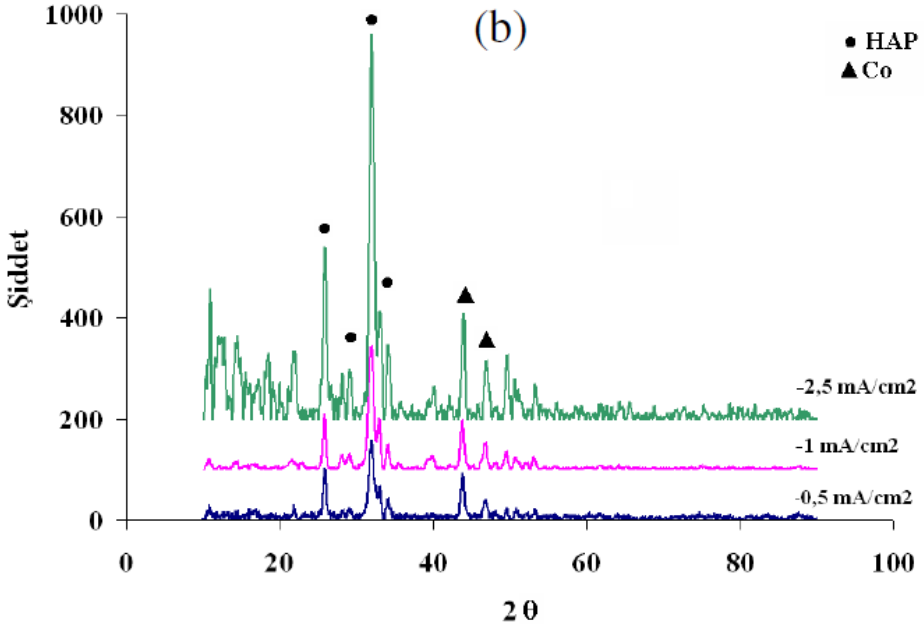
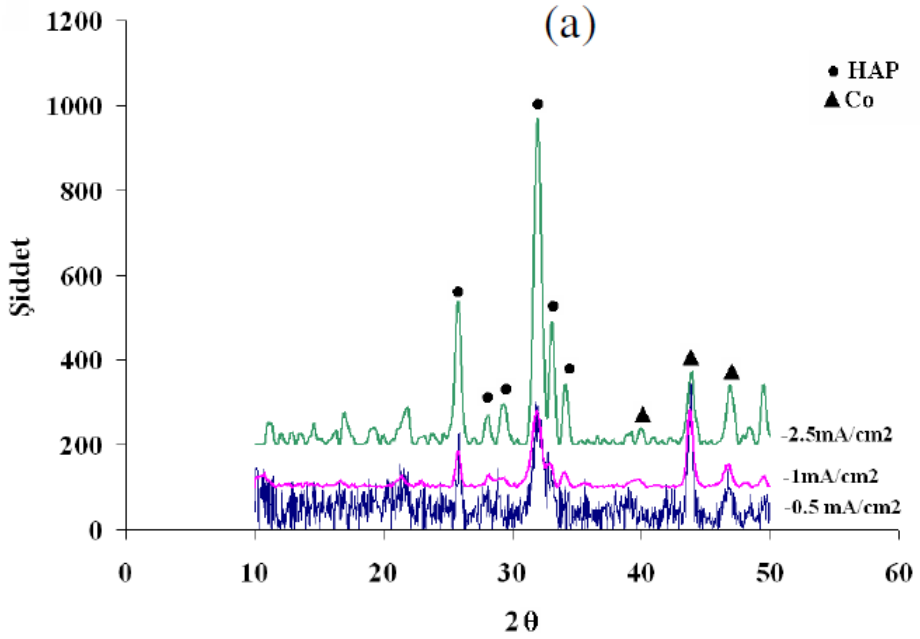
Şekil 4.2. Co28Cr6Mo alaşımı üzerine a)60°C, b) 70°C, c)80°C ve d) 90°C deki II. çözeltide -0,5 , -1 , -2,5 mA/cm² akım yoğunluklarında yapılan galvanostatik kaplamalarda (E-t) eğrileri.

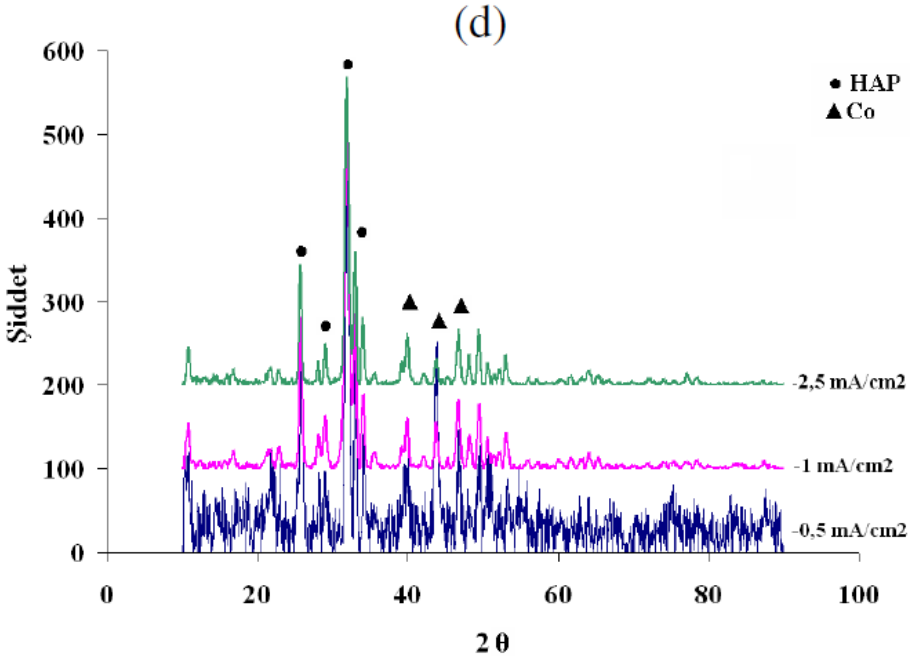
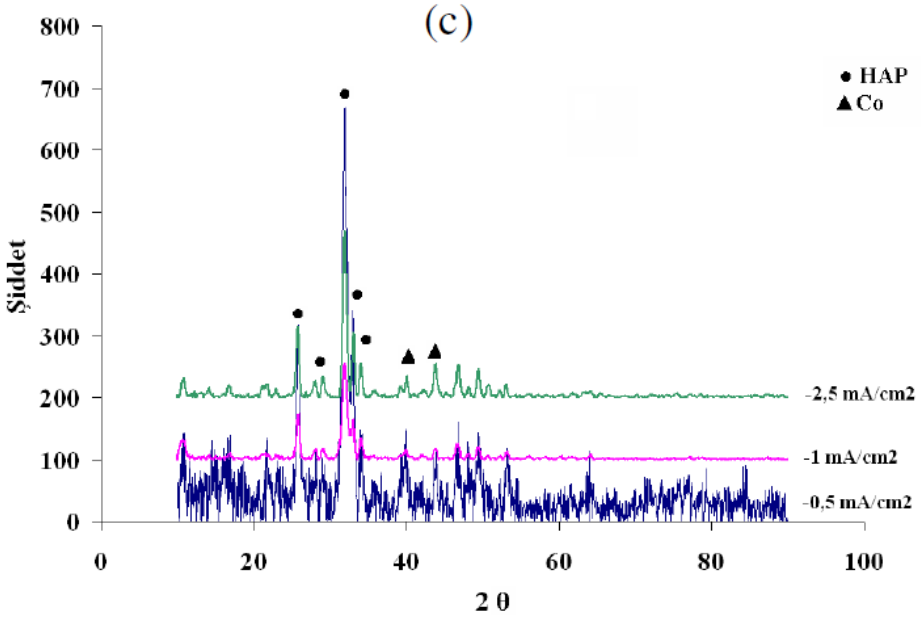




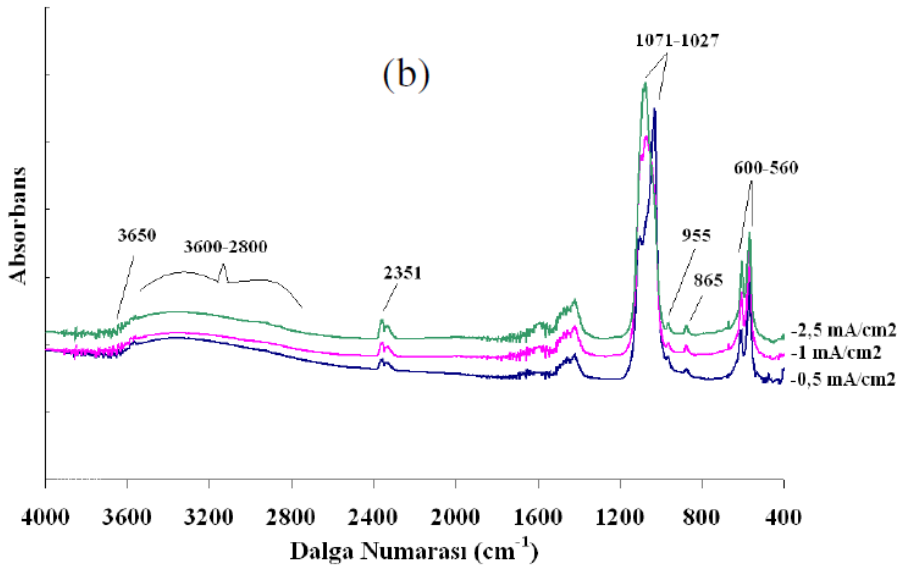
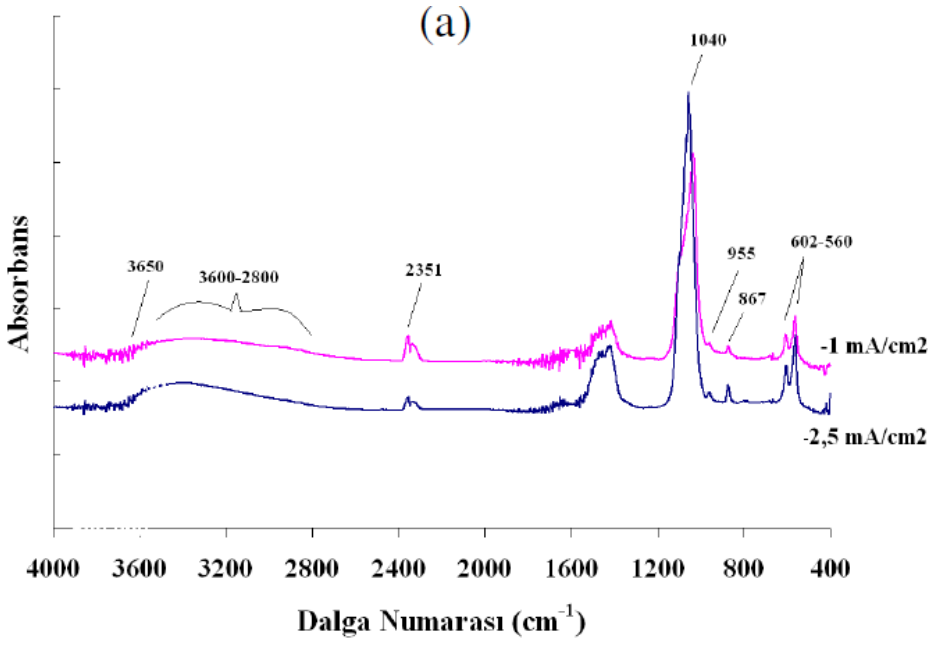
Şekil 4.3. Co28Cr6Mo almasını üzerine a)60°C, b) 70°C, c)80°C ve d) 90°C deki II. çözeltide -0,5 , -1 , -2,5 mA/cm² akım yoğunluklarında yapılan kaplamaların SEM görüntüleri ve EDS analizi ile belirlenen Ca/P oranları

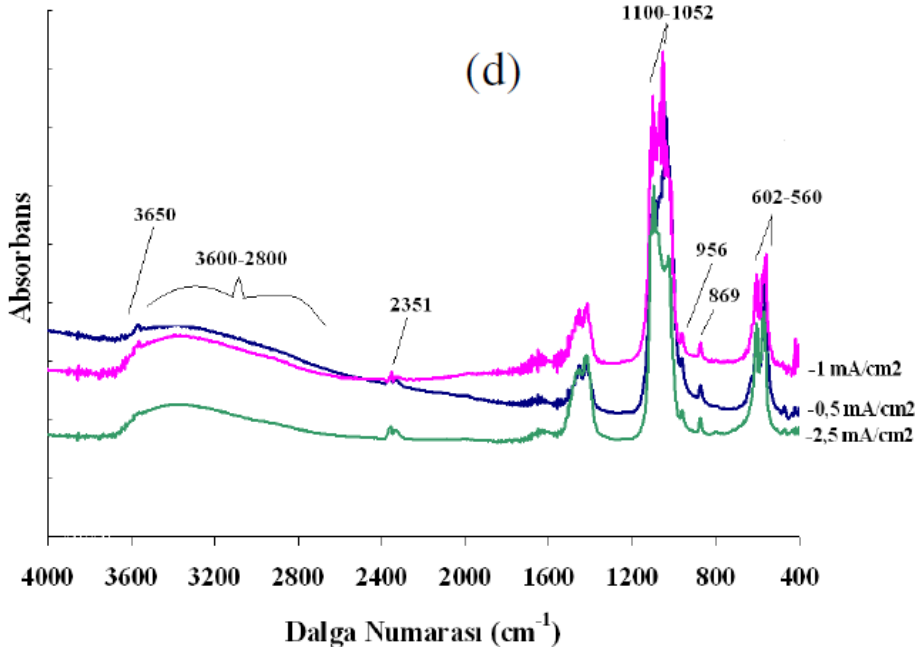
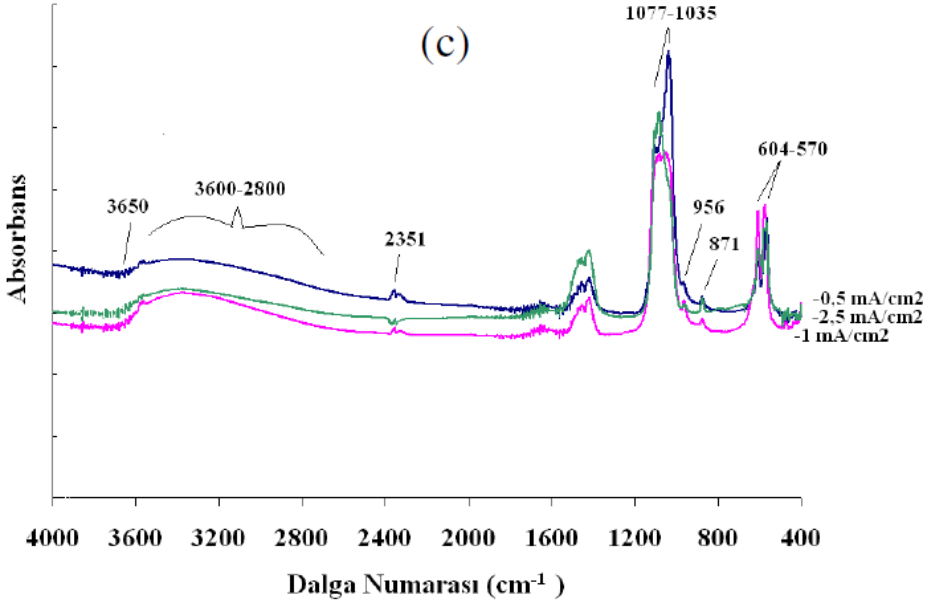
Şekil 4.3'deki SEM fotoğraflarına bakıldığında sıcaklık artışına bağlı olarak kristal yapılarında önemli değişimlerin olduğunu söylemek mümkündür. Her dört sıcaklıkta da granüle yapı olmakla birlikte, sıcaklık arttıkça granüllerin boyutunda kısmi bir artış olduğu ancak granülleri oluşturan iğnemi kristallerin giderek incelmesi, boyut itibariyle küçüldüğü görülmektedir. XRD spektral analiz sonuçlarının verildiği Şekil 4.4 incelendiğinde, sıcaklık artışına bağlı olarak altlıktan gelen piklerin azaldığı, HAP piklerinin şiddetinin arttığı görülmektedir.





Şekil 4.4 Co₂₈Cr₆Mo alaşımı üzerine a) 60°C, b) 70°C, c) 80°C ve d) 90°C deki II. çözeltide -0,5 , -1 , -2,5 mA/cm² akım yoğunluklarında yapılan kaplamaların XRD analizleri





Şekil 4.5. Co₂₈Cr₆Mo alaşımı üzerine a) 60°C, b) 70°C, c) 80°C ve d) 90°C deki II. çözeltide -0,5 , -1 , -2,5 mA/cm² akım yoğunluklarında yapılan kaplamaların FTIR analizleri

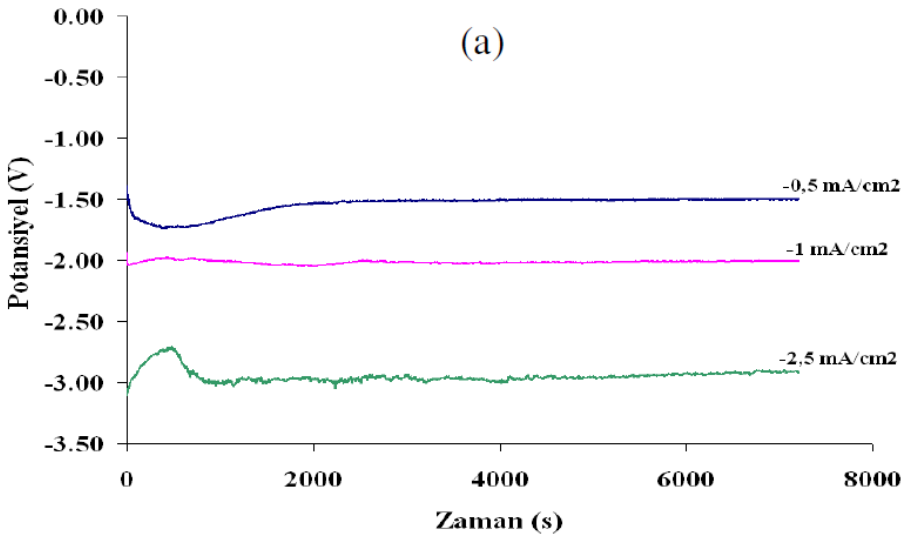
Şekil 4.5.'de verilen FTIR analizi sonucunda elde edilen grafiklerin 560 – 604 cm⁻¹ bölgesinde, HAP yapısında mevcut olan PO₄⁻³ absorpsiyon bandı mevcuttur (Slosarczyk ve diğer., 2005; Shirkhazadeh, 1998; Rehman ve Bonfield, 1997; Shih ve Shiego, 2005; İpekoğlu ve diğer., 2004; Pleshko ve diğer., 1991). 865 -871 cm⁻¹ arasındaki bant; Brushite yapısından kaynaklanan HPO₄⁻² veya numunenin hava ortamına maruz kalmasından kaynaklanan CO₃⁻² absorpsiyon bandını göstermektedir. Bu pik hakkındaki bilginin kesinlik kazanması için FTIR ile XRD sonuçları karşılaştırılır (Slosarczyk ve diğer, 2005; Shirkhazadeh, 1998; Rehman ve Bonfield, 1997; Shih ve Shiego, 2005; Termine ve Lundy, 1973). Şekil 5.32'de verilen XRD analizleri sonuçları; kaplama yapısının sadece HAP fazından oluştuğunu ve dolayısıyla FTIR analizinde söz konusu bölgede görülen pikin Brushite yapısındaki HPO₄⁻²'dan değil, numunenin hava ortamına maruz kalmasından kaynaklanan CO₃⁻² absorpsiyon bandı olduğunu göstermiştir. 955 cm⁻¹ civarında kristalin HAP yapısındaki PO₄⁻³ absorpsiyon bandı yer almaktadır (Slosarczyk ve diğer., 2005; Shirkhazadeh, 1998; Rehman ve Bonfield, 1997; Shih ve Shiego, 2005; İpekoglu ve diğer., 2004; Pleshko ve diğer., 1991). 955 cm⁻¹ bölgesi aynı zamanda kristallik indeksi bölgesidir. Kristalinite indeksi bölgesindeki pik siddeti arttıkça HAP'ın kristal boyutu azalır. 1020-1100 cm⁻¹de PO₄⁻³ stretching bandı, 2351 cm⁻¹ da ise CO₃⁻² stretching bandı mevcuttur (İpekoglu ve diğer, 2004; Rey ve diğer, 1990). Hem 2351, hem de 865 – 871 cm⁻¹'de CO₃⁻² bandının mevcut olması, yapıda hava ortamından gelen karbonat pikinin varlığını gösterirken; Brushite yapısından kaynaklanan bir pikin mevcut olmadığını ortaya koyar. 2800- 3600 cm⁻¹ arasında, suyun varlığını gösteren geniş OH- stretching bandı mevcuttur (Rehman ve Bonfield, 1997; Shih ve Shiego, 2005).

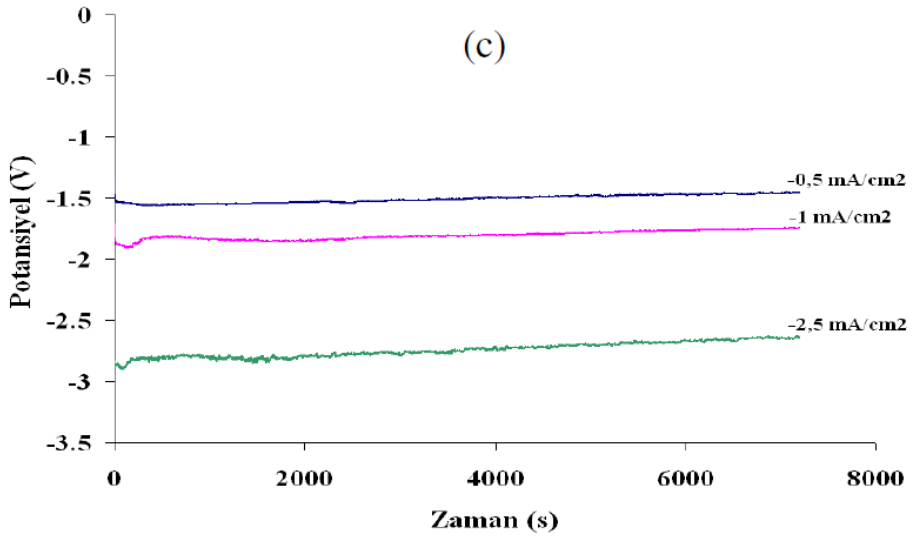
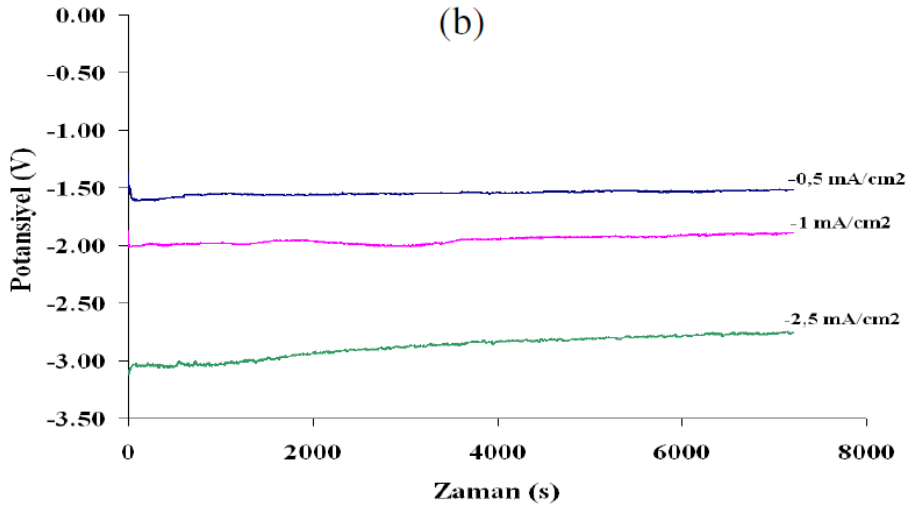
FTIR sonuçları da XRD sonuçlarını doğrulamakta ve söz konusu koşullar altına CoCrMo altlık üzerinde HAP filminin kaplandığını göstermektedir.

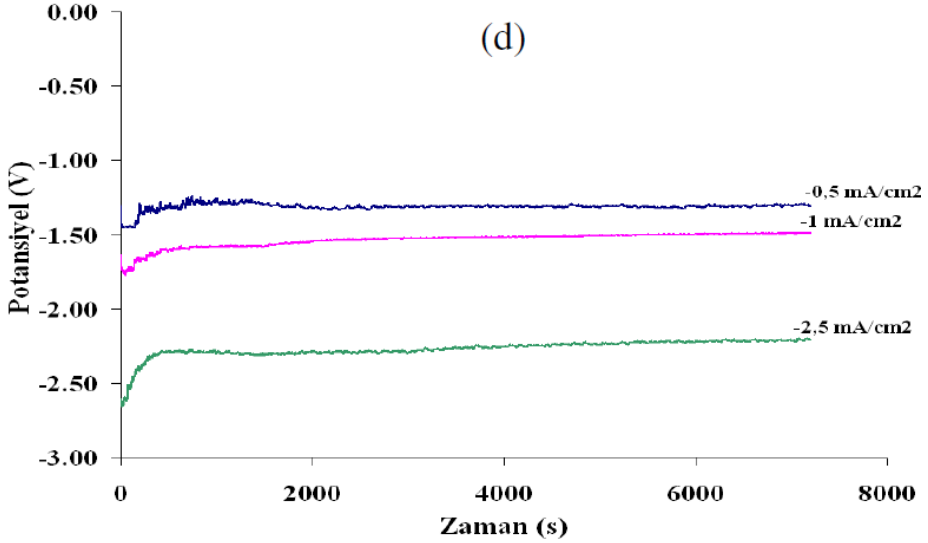
4.3.2. 60, 70, 80 ve 90°C'deki III No'lu Çözeltide -0,5 , -1 ve -2,5 mA/cm² Akım Yoğunluklarında Galvanostatik Polarizasyon Sonuçları

60, 70, 80 ve 90°C'deki III no'lu çözeltide -0,5 , -1 ve -2,5 mA/cm² akım yoğunluklarında yapılan galvanostatik kaplama uygulamalarında çalışma elektrotunun potansiyel değişim eğrileri (E-t) Şekil 4.6'da, SEM görüntüleri Şekil 4.7.'de verilmiştir.

Şekil 4.6'daki E-t eğrisinden de görüldüğü gibi sıcaklık artışına bağlı olarak çalışma elektrot potansiyelinin pozitif yönde ötelendiği ve buna bağlı olarak filmin koruyucu özelliğinin arttığı söylenebilir.

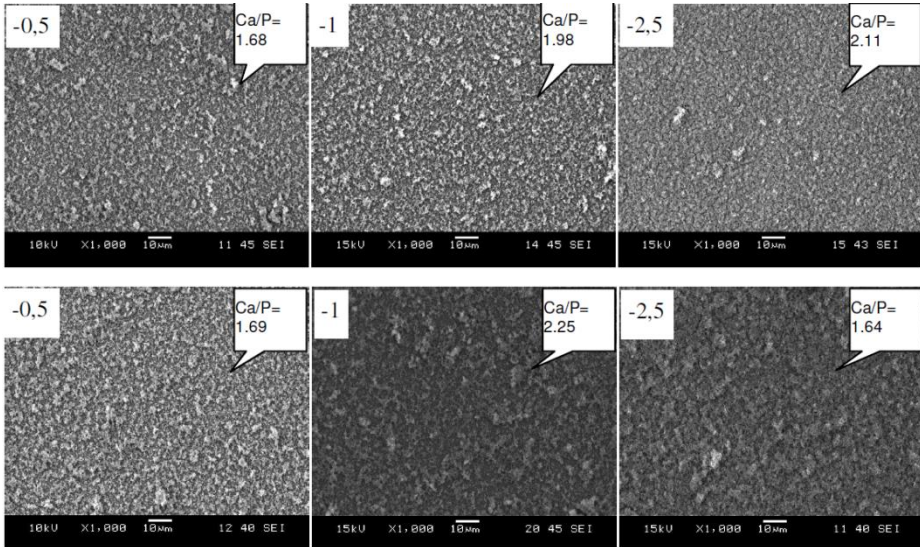


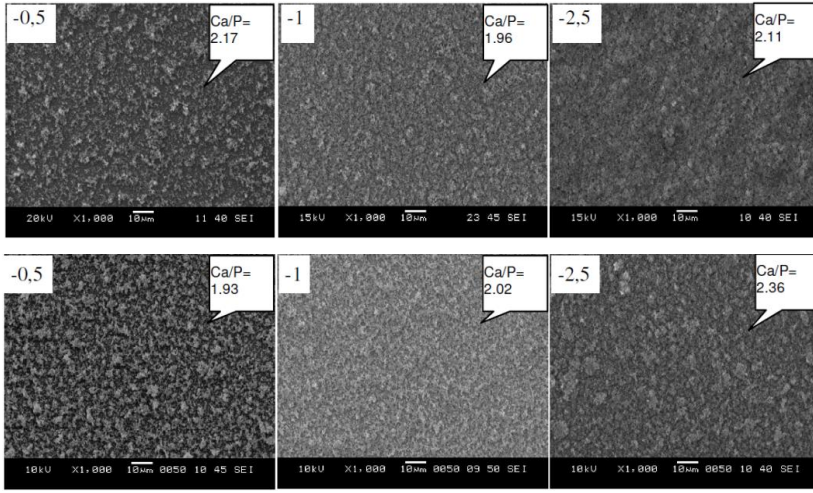




Şekil 4.6 Co₂₈Cr₆Mo alaşımı üzerine a)60°C, b) 70°C, c)80°C ve d) 90°C deki III. çözeltide -0,5 , -1 , -2,5 mA/cm² akım yoğunluklarında yapılan galvanostatik kaplamalarda (E-t) eğrileri.

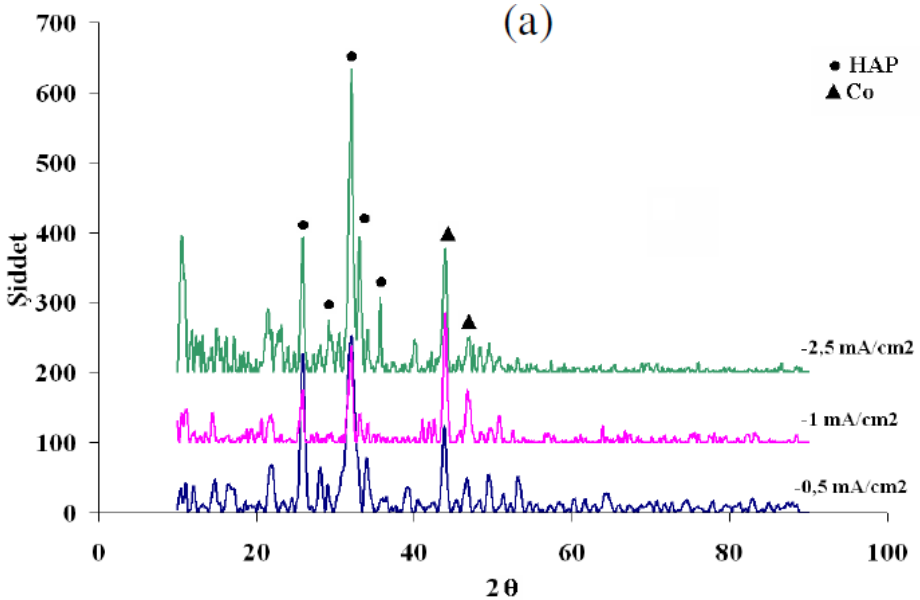
Şekil 4.7.'de 60, 70, 80 ve 90°C'deki III no'lu çözeltide galvanostatik yöntem ile -0,5, -1 ve -2,5 mA/cm² akım yoğunluklarında üretilen kaplamaların morfolojik yapısı verilmiştir.

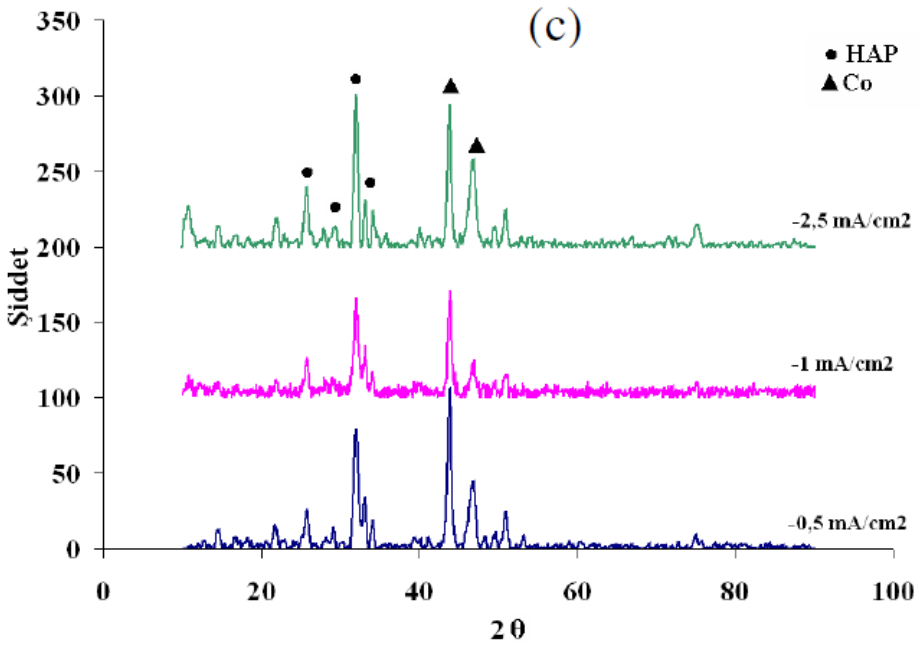
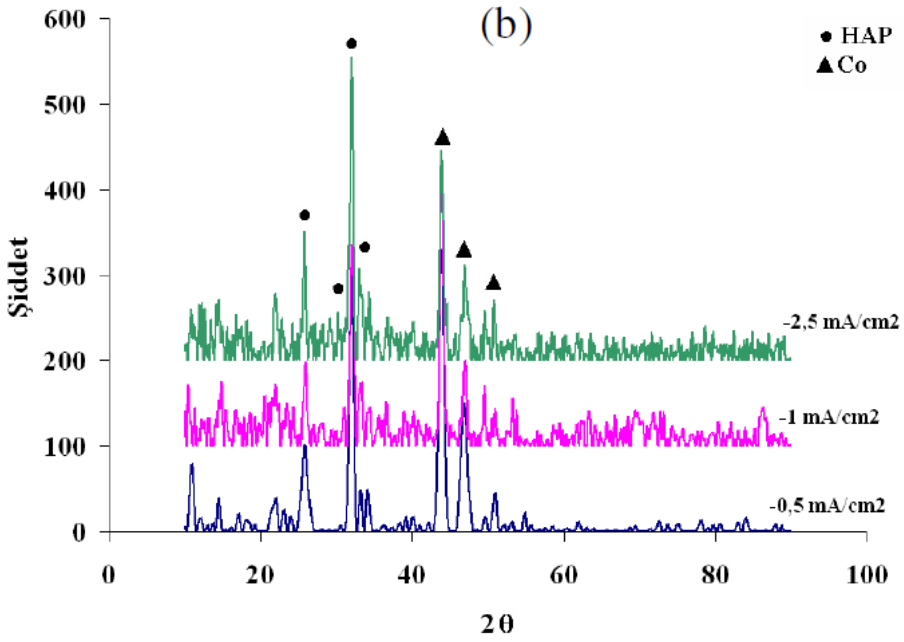


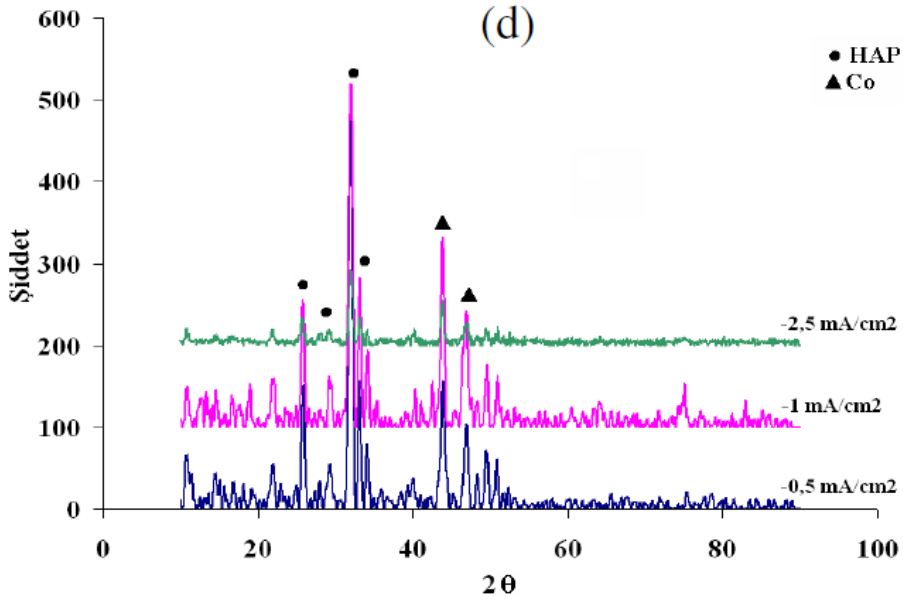


Şekil 4.7. Co28Cr6Mo alaşımı üzerine a)60°C, b) 70°C, c)80°C ve d) 90°C deki III. çözeltide -0,5 , -1 , -2,5 mA/cm² akım yoğunluklarında yapılan kaplamaların SEM görüntüleri

Üretilen kaplamaların SEM fotoğraflarına göre III. çözelti içindeki kaplamalarda sıcaklık arttıkça granüllerin küçüldüğü görülmektedir. Artan akım yoğunluğu ile kaplama kristal boyutlarının küçüldüğü ve artan sıcaklıkla filmin yapısal bütünlülüğünün arttığı tespit edilmiştir.

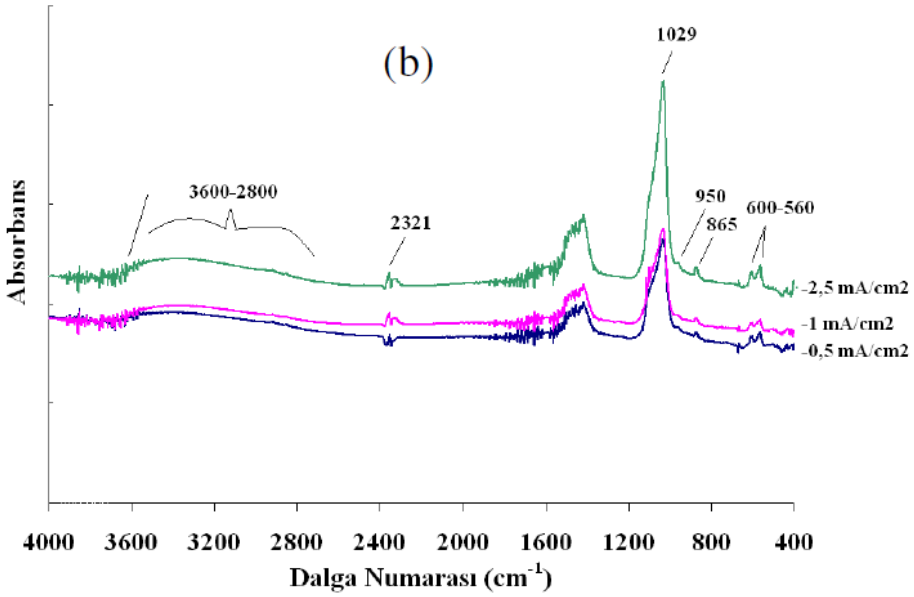
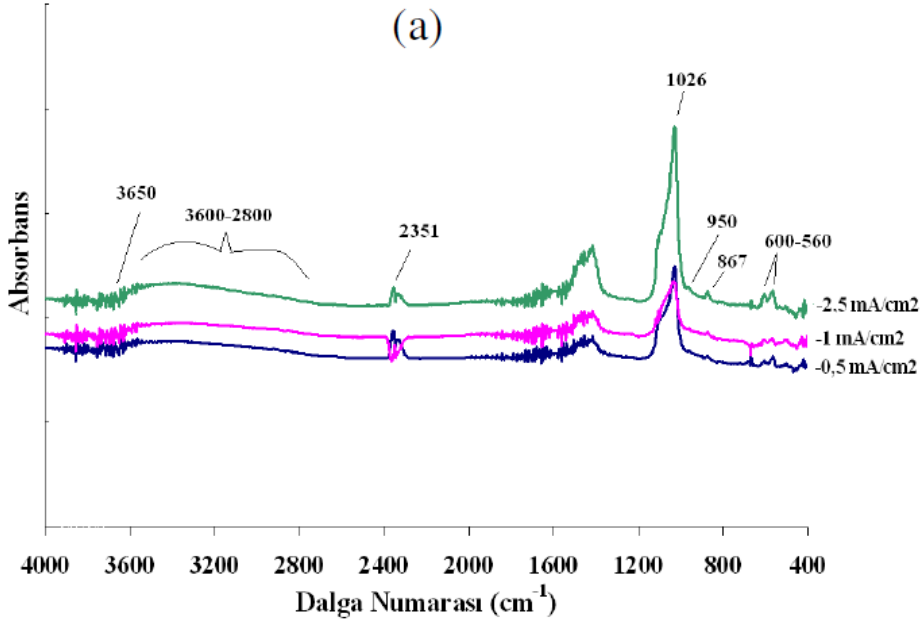


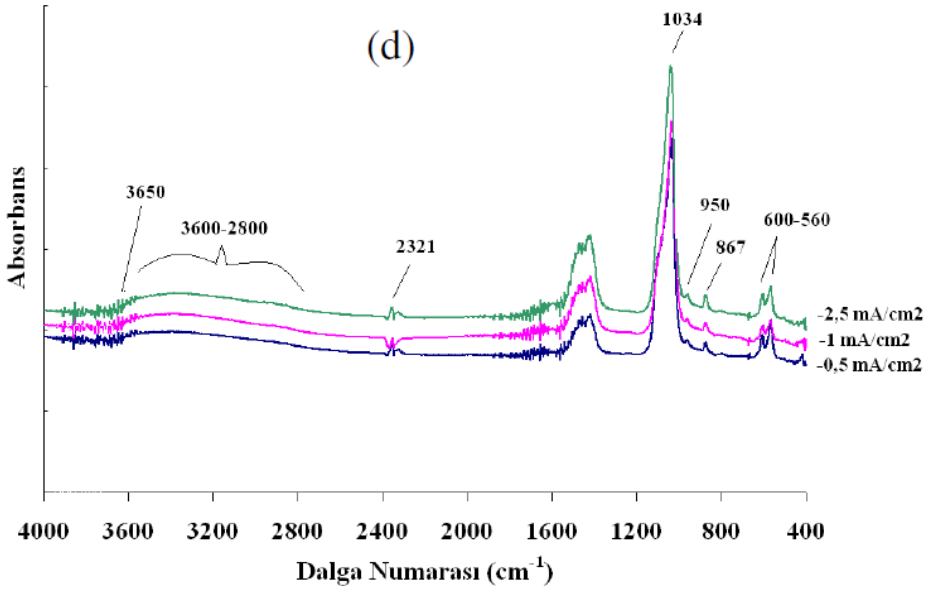
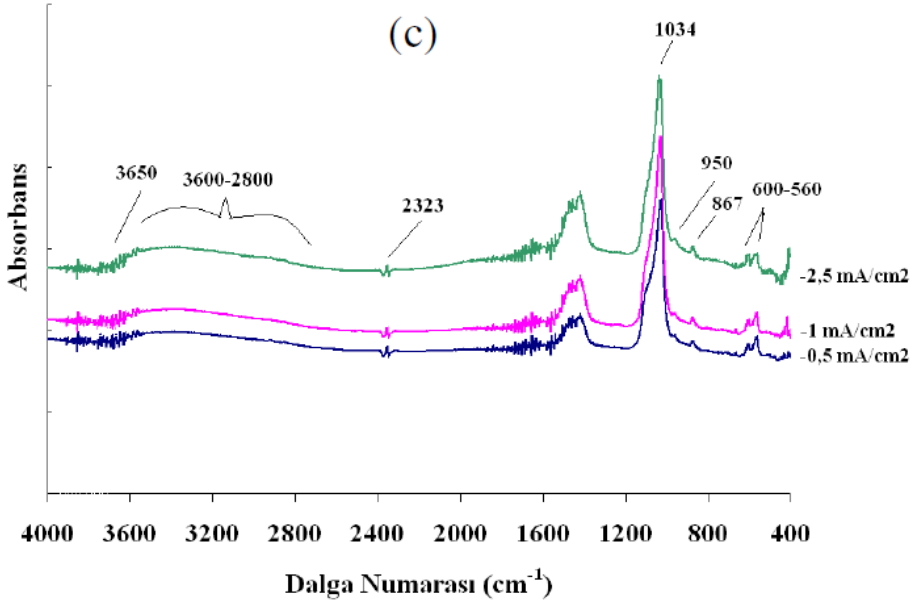




Şekil 4.8 Co₂₈Cr₆Mo alaşımı üzerine a)60°C, b) 70°C, c)80°C ve d) 90°C deki III. çözeltide -0,5 , -1 , -2,5 mA/cm² akım yoğunluklarında yapılan kaplamaların XRD analizleri

Şekil 4.8.'de verilen XRD spektral analiz sonuçlarına göre III. çözeltilerde 60, 70, 80 ve 90°C'lerde hidroksiapatit fazının bulunduğu görülmektedir. Burada dikkati çeken hususlardan birisi 80°C'de altlıktan gelen sinyalin şiddetinin HAP pikinden gelen sinyalin şiddetine yakın oluşudur. Gerek II. gerekse III. çözeltilerde üretilen filmlerin çıplak gözle incelendiğinde homojen ve düzgün bir morfolojik yapıda olmadıkları, kısmi topaklanmaların olduğu dikkat çekmiştir.





Şekil 4.9. Co₂₈Cr₆Mo alaşımı üzerine a)60°C, b) 70°C, c)80°C ve d) 90°C deki III. çözeltide -0,5 , -1 , -2,5 mA/cm² akım yoğunluklarında yapılan kaplamaların FTIR analizleri

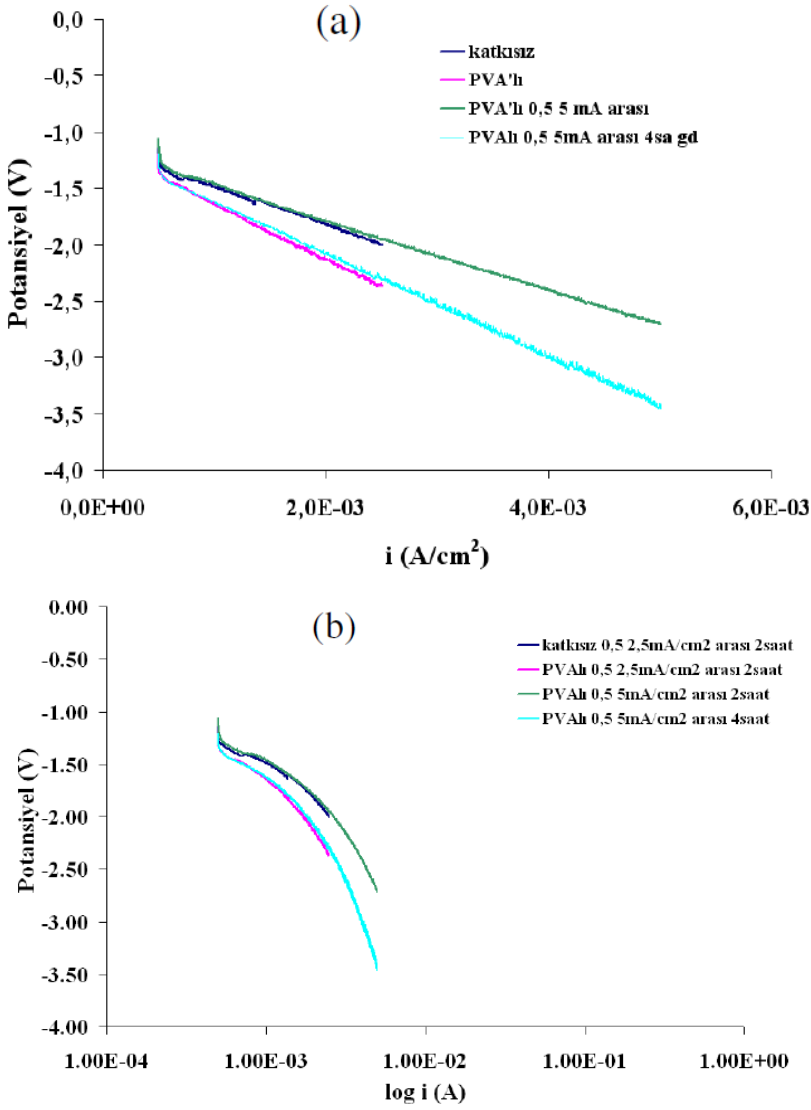
Şekil 4.9.'da verilen FTIR analizi sonucunda elde edilen grafiklerin 560 – 600 cm^{-1} bölgesinde, HAP yapısında mevcut olan PO_4^{3-} absorpsiyon bandı mevcuttur (Slosarczyk ve diğer., 2005; Shirkhanzadeh, 1998; Rehman ve Bonfield, 1997; Shih ve Shiego, 2005; İpekoglu ve diğer, 2004; Pleshko ve diğer, 1991). 865 -867 cm^{-1} arasındaki bant; Brushite yapısından kaynaklanan HPO_4^{2-} veya numunenin hava ortamına maruz kalmasından kaynaklanan CO_3^{2-} absorpsiyon bandını göstermektedir (Slosarczyk ve diğer., 2005; Rehman ve Bonfield, 1997; Termine ve Lundy, 1973). Bu pik hakkındaki bilginin kesinlik kazanması için FTIR ile XRD sonuçları karşılaştırılır (Slosarczyk ve diğer., 2005; Shirkhanzadeh, 1998; Rehman ve Bonfield, 1997; Shih ve Shiego, 2005; Termine ve Lundy, 1973). Şekil 4.8'de verilen XRD analizleri sonuçları; kaplama yapısının sadece HAP fazından oluştuğunu ve dolayısıyla FTIR analizinde söz konusu bölgede görülen pikin Brushite yapısındaki HPO_4^{2-} değil, numunenin hava ortamına maruz kalmasından kaynaklanan CO_3^{2-} absorpsiyon bandından dolayı ortaya çıktığını göstermiştir. 950 cm^{-1} civarında kristalin HAP yapısındaki PO_4^{3-} absorpsiyon bandı yer almaktadır (Slosarczyk ve diğer., 2005; Shirkhanzadeh, 1998; Rehman ve Bonfield, 1997; Shih ve Shiego, 2005; İpekoglu ve diğer., 2004; Pleshko ve diğer., 1991). Bu bölge aynı zamanda kristallik indeksi bölgesidir. Kristalinite indeksi bölgesindeki pik şiddeti arttıkça HAP'ın kristal boyutu azalır. 1020-1034 cm^{-1} de PO_4^{3-} stretching bandı, 2321 cm^{-1} da ise CO_3^{2-} stretching bandı mevcuttur (İpekoglu ve diğer., 2004; Rey ve diğer., 1990).

Hem 2321, hem de 865 – 867 cm^{-1} 'de CO_3^{2-} bandının mevcut olması, yapıda hava ortamından gelen karbonat pikinin varlığını gösterirken; Brushite yapısından kaynaklanan bir pikin mevcut olmadığını ortaya koyar. 2800-3600 cm^{-1} arasında, suyun varlığını gösteren geniş OH- stretching bandı mevcuttur (Rehman ve Bonfield, 1997; Shih ve Shiego, 2005). Genellikle 3650 cm^{-1} 'de karakteristik HAP piki görülmektedir (Slosarczyk ve diğer., 2005; İpekoglu

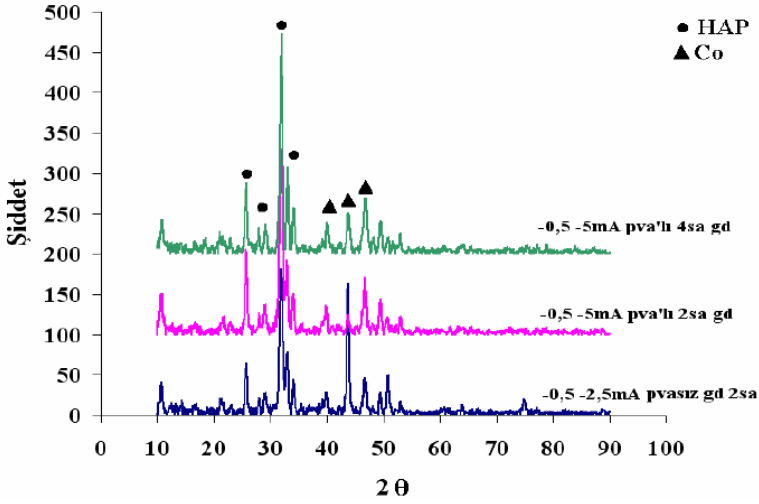
ve diger., 2004; Han ve diger., 2006). Elde edilen FTIR eğrilerinde cihazdan gelen gürültü nedeniyle 3650 cm⁻¹'deki pik net olarak görülememektedir. FTIR sonuçları da XRD sonuçlarını doğrulamakta ve söz konusu koşullar altına CoCrMo altlık üzerinde HAP filminin kaplandığını göstermektedir.

4.4. Galvanodinamik Polarizasyon

Galvanodinamik testler, belirli iki akım veya akım yoğunluğu değeri arasında, sabit tarama hızıyla belirli bir süre boyunca metalik altlık üzerinden akım geçirilmesi esasına dayanır. Galvanodinamik polarizasyon yöntemi ile Co esaslı altlık üzerine daha önceki çalışma sonuçlarına göre, en verimli sıcaklık ve çözelti olan 80°C'deki PVA ilave edilmiş ve edilmemiş III. çözelti içerisinde -0,5 ile -2,5 mA/cm² ve -0,5 ile -5mA/cm² akım yoğunlukları arasında farklı sürelerce (120 ve 240 dakika) çöktürme işlemi yapılmıştır. Burada akım değişiminin amacı, morfolojik yapıdaki etkilerini incelemek, PVA ilavesinin amacı ise kaplama filminin yüzeye tutunmasını arttırmak ve morfolojik yapıda bir değişim olup olmayacağını gözlemlemektir. Yapılan XRD analizi sonuçları üretilen kaplamaların HAP ile uyumlu olduğu görülmüştür.

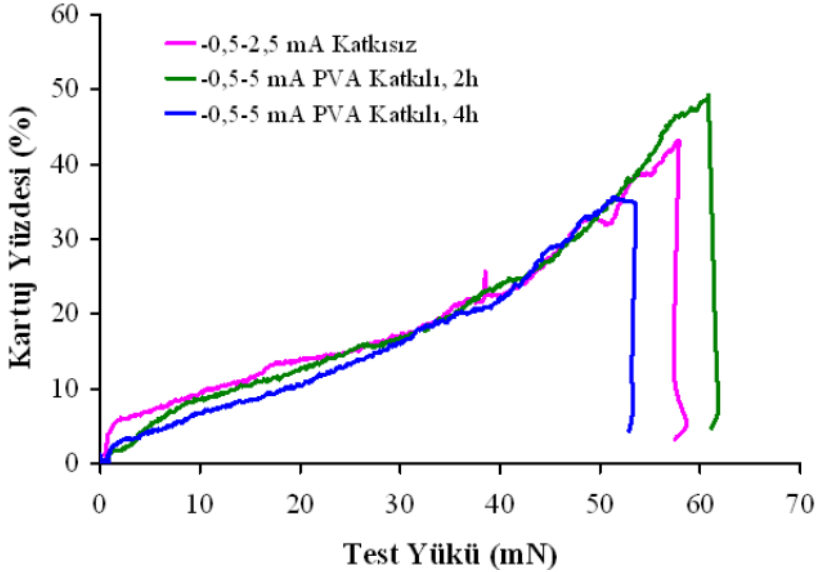


Şekil 4.10 80°C'deki III. çözeltide CoCrMo altlık üzerinde -0,5 ile -2,5 ve -0,5 ile -5 mA/cm² arasında 7200 saniye ve 14400 saniye süre ile uygulanan galvanodinamik polarizasyonun a) akım yoğunluğu - potansiyel b) log akım- potansiyel eğrileri



Şekil 4.11. 80°C'deki III. çözeltide CoCrMo altlık üzerinde -0,5 ile -2,5 ve -0,5 ile -5 mA/cm² arasında 7200 saniye ve 14400 saniye süre ile uygulanan galvanodinamik test sonucu elde edilen kaplamaların XRD analizi

XRD analizi sonucuna göre PVA katkısının yapısal bir değişime yol açmadığı, yine JCPDS 09-0432 numaralı referans karta göre HAP fazı elde edildiği görülmektedir.



Şekil 4.12. 80 °C'deki III. çözeltide -0,5 ile -2,5 ve -0,5 ile -5 mA/cm² arasında 7200 saniye ve 14400 saniye süre ile uygulanan galvanodinamik polarizasyon sonucu elde edilen kaplamaların kazıma testi eğrileri.

80°C'deki III. çözültide PVA katkılı ve katkısız olarak -0,5 ile -2,5 mA/cm² ve -0,5 ile -5 mA/cm² arasında 2 saat ve 4 saat boyunca galvanodinamik polarizasyon uygulanmış ve elde edilen kazıma testi eğrileri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.12'de verilmiştir. Çöktürülen kaplamalarda elde edilen kazıma testi değerleri katkısız, PVA katkılı 2 saat kaplanmış ve PVA katkılı 4 saat kaplanmış olmak üzere sırasıyla 6,02 , 2,32 ve 3,8 mN olarak belirlenmiştir. CoCrMo altlık üzerine gerçekleştirilen kaplamada artan çöktürme zamanı ile kaplama yapışma mukavemetinin arttığı görülmüştür. Fakat katkısız kaplamanın yapışma mukavemetinin daha yüksek olduğu eğride açıkça görülmektedir.

4.5. Deneysel Sonuçlar

Bu uygulama çalışmasında; Ca²⁺ ve PO₄³⁻ iyonlarını içeren farklı konsantrasyonlarda ve farklı sıcaklıklardaki sulu çözültelerde galvanostatik ve galvanodinamik elektrokimyasal yöntemler ile Co₂₈Cr₆Mo altlık üzerine Hidroksiapatit (HAP) bileşikler kaplanmıştır. Üretilen kaplamaların morfolojik ve yapısal özellikleri SEM, EDS, XRD ve FTIR analizleri ile incelenmiştir. Bazı kaplamaların korozyon davranışı, anodik polarizasyon deneyleri ile tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir:

Galvanostatik kaplama sonuçları:

1. 37 ve 50 °C deki sabit sıcaklıklarda akımın artışı ile II. ve III. çözültelerde çalışma elektrodunun potansiyeli daha negatif değerlere doğru ötelenmiştir. Ancak sabit akım yoğunluklarında sıcaklığın 37'den 50 °C ye çıkarılması II. çözültide elektrot potansiyelini negatif yönde ötelerken, III. çözültide pozitif yönde ötelenme meydana gelmiştir.

2. Düşük sıcaklıklardaki II ve III numaralı çözültelerde iyon konsantrasyonunun düşük, iletkenliğin zayıf olması nedeniyle elektrolitin

kaplama potansiyelinin yetersiz olduğu ve kaplamaların yüzeyi örtme özelliğinin zayıfladığı görülmüştür.

3. Galvanostatik kaplama sonuçları, filmlerin düşük akım yoğunluğunda ($-0,5 \text{ mA/cm}^2$) plaka şekilli kristallerden, daha yüksek akım yoğunluklarında ($-1,0$ ve $2,5 \text{ mA/cm}^2$) ise genellikle iğnemsiz, küçük kristallerin meydana getirdiği küreciklerden oluştuğunu göstermiştir.

4. 60, 70, 80 ve 90°C 'deki II. ve III. çözeltilerde galvanostatik yöntemle gerçekleştirilen kaplama üretimlerinde kaplamaların FTIR ve XRD analizi sonuçları birbiri ile tutarlı olup, %100 HAP fazından oluştuğu bulunmuştur. Ancak üretilen kaplamaların yüzeye tutunmalarının zayıf olduğu gözlemlenmiştir.

5. Artan sıcaklıkla filmin yapısal bütünlülüğünün arttığı, XRD analizlerinde HAP fazının pik şiddetinin giderek artması ve çalışma elektrot potansiyellerinin pozitif yönde ötelenmesi ile desteklenmektedir.

6. 80°C 'de II. ve II. çözeltilerde galvanostatik polarizasyonla kaplanan Co28Cr6Mo altlığın korozyon testi sonucunda metal yüzeyinin tamamen açıkta kalması, kaplanmış ile kaplanmamış numunelerin kırılma potansiyellerinin yaklaşık olarak aynı olması ve oyukçuk oluşumu başlaması; kullanılan çözeltiler ve uygulanan kaplama koşulları altında elde edilen kaplamaların korozyon dayanımının iyi olmadığını göstermiştir. Galvanostatik çöktürme tekniği ile II. ve III. çözeltilerde Co28Cr6Mo üzerinde homojen filmler üretilmiştir. Ancak bunların yüzeye yapışmasının zayıf olması nedeniyle korozyon testinde altlığın korozyon direnci üzerinde olumlu bir atış sağlamamıştır.

7. 90°C çözelti sıcaklığında artan akım yoğunluğu ile çalışma elektrot potansiyeli daha negatif değerlere ötelenmiş, kaplamaların bütünlüğünü olumsuz yönde etkilemiştir. XRD analizlerinde artan akım yoğunluğuna bağlı olarak altlıktan gelen piklerin şiddetindeki artış da bunu destekler niteliktedir.

8. Artan akım yoğunluğu ve sıcaklık ile kaplama kristal boyutlarının küçüldüğü tespit edilmiştir.

Galvanodinamik kaplama sonuçları

1. CoCrMo altlık üzerine gerçekleştirilen PVA ilaveli kaplamada artan çöktürme zamanı ile kaplama yapışma mukavemetinin arttığı görülmüştür. Fakat katkısız kaplamanın yapışma mukavemetinin daha yüksek olduğu eğride açıkça görülmektedir.

Sonuçlara genel açıdan bakılacak olursa;

Metal altlık üzerine çöktürülen filmin, yüksek sıcaklıktaki seyreltik çözeltilerde ise HAP olduğu görülmüştür. Uygulanan elektrokimyasal yönteme bağlı olarak altlık üzerine çöktürülen filmin morfolojisi değişmiştir.

Düşük sıcaklıktaki seyreltik çözeltilerde (II. ve III. çözeltilerde) iletkenliğin zayıf olması nedeniyle kaplamaların yüzeyi örtme özelliği zayıflamaktadır. Fakat pH artışı ile birlikte hidrojen çıkışının yavaşlayacağı varsayımı doğrulanmış, CoCrMo altlık yüzeyinde 80 ve 90°C'lerde homojen kaplamalar elde edilmiştir.

Çözelti sıcaklığının artmasıyla kristal boyutunun küçüldüğü ve filmin yapısal bütünlüğünün arttığı; XRD pik şiddetleri ve elektrot potansiyellerinin pozitif yönde ötelenmesi ile ortaya konulmuştur.

Sonuç olarak, biyomalzemeler, insan vücudundaki sert veya yumuşak canlı dokuların işlevlerini yerine getirmek ya da desteklemek amacıyla kullanılmaktadır. Tekolojinin gelişimi, yaşam standartlarının iyileşmesi ve refahın artması ile birlikte insan yaşamının süresi uzamıştır. Böylece genç bireyin sağlık sorunlarına ek olarak ileri yaşta kaynaklanan sağlık sorunları da önemli derecede artış göstermiştir. Bu durumun etkisiyle, metalik, seramik, polimerik veya kompozit biyomalzemeler kullanılarak yapılan tedaviler artmış, biyomalzeme araştırma ve uygulama çalışmaları hız kazanmıştır. Ortopedik biyomalzemeler, doku iskelesi üretimi, oftalmoloji biyomalzemeleri, kardiyovasküler alanda kullanılan biyomalzemeler, cerrahi

dikiş malzemeleri ve yara örtüleri, ilaç salınım sistemleri, ilaç taşıyıcı sistemler mevcut biyomalzeme gruplarına örnek verilebilmektedir. Günümüzde hem doğal hem de sentetik malzemeler ile in vivo ve invitro ortamda gerçekleştirilen biyoaktif, biyouyumlu malzeme geliştirme, uygulama çalışmaları başarısını kanıtlamış durumdadır. Biyomalzeme çeşitleri geliştirilmeye ve uygulama alanları genişlemeye devam edecektir.

KAYNAKÇA

- Ayhan H. (2002). Biyomalzemeler. *Bilim ve Teknik Dergisi* Temmuz 2-11.
- Balcı, E., Dağdelen, F. (2022). Biyomalzeme Türleri ve Biyouyumlu Metalik Elementler. *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Dergisi*,9(2), 1179-1195,
- Bandyopadhyay A., Bernard S, Xue W. Ve Bose S. (2006). Calcium Phosphate- Based Resorbable Ceramics: Influence of MgO, ZnO, and SiO₂ Dopants. *Journal of the American Ceramic Society* 89 (9), sf. 2675–2688.
- Barrere F., Mahmood T.A., de Groot K. ve van Blitterswijk C.A. (2008). Advanced biomaterials for skeletal tissue regeneration: Instructive and smart functions. *Materials Science and Engineering Research* (59) 38-71.
- Begic A., Malina J. ve Matkovic P. (2003). Passivity of some dental materials in Ringer's solution *Acta Stomatol Croat*, Vol. 37, br. 3.
- Brown P.W. (1992). Phase relationships in the ternary system CaO-P₂O₅-H₂O at 25oC. *Journal of American Ceramic Society* (75), p.17- 22.
- Browne M. ve Gregson P.J. (1993). Surface Modification of Titanium Alloy Implants. *Biomaterials*, 15, 11, 894- 898.
- Buddy D. R., Allan S. H., Frederick J. S. ve Jack E. L. (1996). Biomaterials science an introduction. *Materials in Medicine*.
- Chen X., Zhao Z., Chen A., Li H. (2007). Pulsed electrodeposition of hydroxyapatite on titanium substrate in solution containing hydrogen peroxide. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, (17) 617- 621.
- Cle`ries L. (2000). Bone growth on and resorption of calcium phosphate coatings obtained by pulsed laser deposition. *Journal of Biomedical Materials Research* (49), p.43- 52.
- Crook P. (1987). *Metals handbook – corrosion* Metal Handbooks Vol.13.

- Dasarathy, H., Riley, C., Coble, H.D., Lacefield, W.R., & Maybee, G. (1996). Hydroxyapatite/metal composite coatings formed by electrocodeposition. *Journal of Biomedical Materials Research* May, 31, 81-9.
- Davis J.R., Davis ve Associates (2003). *Handbook of materials for medical devices*.
- Davis, J. R. (2004). *Handbook of Materials for Medical Devices* (2. basım). New York: ASTM STP, 684.
- Donachie, M. (1998). *Biomaterials, Metals Handbook Desk Edition*. New York: ASM International, 702-709.
- Dumelie N., Benhayoune H., Richard D., Laurent Maquin D. ve Balossier G. (2008). In vitro precipitation of electrodeposited calcium- deficient hydroxyapatite coatings on Ti6Al4V substrate. *Materials Characterization* (59) 129-133.
- Eliaz N. ve Eliyahu M. (2006). Electrochemical processes of nucleation and growth of hydroxyapatite on titanium supported by real-time electrochemical atomic force microscopy. *Journal of Biomedical Materials Research*. (80A), sf.621- 634.
- Fernandez E. (1999). Calcium phosphate bone cement for clinical application, PartI: Solution chemistry. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. (10), p.169–176.
- Haman J. D., Lucas L. C. ve Crawmer D. (1995). Characterization of high velocity oxy-fuel combustion sprayed hydroxyapatite, *Biomaterials*, (16) 266- 37.
- Han Y. ve Xu K. (1999). Morphology and composition of hydroxyapatite coatings prepared by hydrothermal treatment on electrodeposited brushite coatings. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* (10), p.243-248.

- Han Y., Fu T., Lu J. ve Xu K. (2001). Characterization and stability of hydroxyapatite coatings prepared by an electrodeposition and alkaline-treatment process. *Journal of Biomedical Materials Research*, (54), p.96-101.
- Han J., Song H., Saito F. ve Lee B., (2006). Synthesis of High Purity Nano-Sized Hydroxyapatite Powder by Microwave-Hydrothermal Method, *Materials Chemistry and Physics* 99 235–239.
- Han H. M. (2008). Sonoelectrochemical deposition of calcium phosphates on carbon materials: effect of current density. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* (19), p.1787- 179.
- Hanna F. ve Hamid Z.A. (2003). Electrodeposition of biomedical hydroxyapatite coatings on titanium alloy substrate. *Pigment & Resin Technology* Volume 32 Number (5) 319–325.
- Hench L.L. ve Wilson J. (1984). Surface active biomaterials. *Science*; (226):630- 636.
- Hench L.L. (1991). Bioceramics from concept to clinic. *Journal of the American Ceramic Society*, 74 (7): 1487- 1510.
- Heredia M. A. L., Weiss P. ve Layrolle P. (2007). An electrodeposition method of calcium phosphate coatings on titanium alloy. *Materials in Medicine* (18): 381- 390.
- Hoepfner T. P. ve Case E. D. (2000). Physical characteristics of sintered hydroxyapatite. bioceramics: materials and applications III, *Ceramic Transactions*, Volume (110); 53,54.
- Horváthová R., Müller L., Helebrant A., Greil P. ve Müller F. A. (2008). In vitro transformation of OCP into carbonated HA under physiological conditions *Materials Science and Engineering C* (28) 1414–1419.
- Huang L.Y., Xu K. W ve Lu J. (2000). A study of the process and kinetics of electrochemical deposition and the hydrothermal synthesis of

- hydroxyapatite coatings. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* (11) 667±673.
- İpekoglu M., Gören S., İpek M., Gümüşpala S. ve Altıntaş S. (2004). Hidroksiapatit Üretiminde Farklı Yöntemlerin Karşılaştırılması, 9. *Biyomedikal Mühendisliği Ulusal Toplantısı* 2004.
- Jinno T., Goldberg V. M., Davy D., ve Stevenson S. (1998). Osseointegration of surface-blasted implants made of titanium alloy and cobalt–chromium alloy in a rabbit intramedullary model. *Journal of Biomedical Materials Research*. (42), 20- 29.
- Jonasova L., Müller F. A., Helebrant A., Strnad J. ve Greil P. (2004). Biomimetic Apatite Formation on Chemically Treated Titanium. *Biomaterials*, (25) 1187- 1194.
- Kalemtaş, A. (2022) Kompozit Biyomalzemeler. *Biyomalzemeler, Bölüm 12*, Nobel Yayınevi
- Kangasniemi, I.M., Verheyen, C.C., Van der Velde, E.A., & De Groot, K. (1994). In vivo tensile testing of fluorapatite and hydroxyapatite plasma-sprayed coatings. *Journal of Biomedical Materials Research*, 28, 563-572.
- Kawashita M., Itoh S. Ve Miyamoto K. (2008). Apatite formation on titanium substrates by electrochemical deposition in metastable calcium phosphate solution *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* (19), p.137–142.
- Klarstrom D. ve Crook P. (2001). Co alloys: properties and applications. *Elsevier science Ltd*.
- Kumar M., Xie J., Chittur K. ve Riley C. (1999). Transformation of modified brushite to hydroxyapatite in aqueous solution: effects of potassium substitution. *Biomaterials* (20) 1389-1399.
- Kuroda K., Ichino R., Okido M. ve Takai O. (2001). *Effects of ion concentration and pH on hydroxyapatite deposition from aqueous*

- solution onto titanium by the thermal substrate method* Received 13 July 2001; revised 11 December 2001; accepted 17 December 2001.
- Landau U., Yeager E. ve Kortan D. (1982). *Plating-New Prospects for an old art, electrochemistry in Industry*, Plenum Press, New York.
- Lazic S., Zec S., Miljevic N. ve Milonjic S. (2001). The effect of temperature on the properties of hydroxyapatite precipitated from calcium hydroxide and phosphoric acid. *Thermochimica Acta* (374) 13-22.
- Lin S., Le Geros Z. R.ve Le Geros J. P. (2003). Adherent octacalciumphosphate coating on titanium alloy using modulated electrochemical deposition method. *Journal of Biomedical Materials Research*, (66A), p.819–828.
- Liu D. M., Yang Q. ve Troczynski T. (2002). Sol–gel hydroxyapatite coatings on stainless steel substrates. *Biomaterials*, (23), p.691–698.
- Liu D. M., Yang Q., Troczynski T. ve Tseng W. J. (2002). Structural evolution of sol–gel-derived hydroxyapatite, *Biomaterials*, (23), 1679–1687.
- Liu F., Wang F., Shimizu T., Igarashi K. ve Zhao L. (2005). Formation of hydroxyapatite on Ti–6Al–4V alloy by micro arc oxidation and hydrothermal treatment. *Surface & Coatings Technology*, (199), p.220-224.
- Liu F., Wang F., Shimizu T., Kaoru I., ve Zhao L. (2006). Hydroxyapatite formation on oxide films containing Ca and P by hydrothermal treatment. *Ceramics International*, 32(5), 527-531.
- Manso M., Jimenez C., Morant C., Herrero P. ve Martinez Duart J.M (2000). Electrodeposition of hydroxyapatite coatings in basic conditions. *Biomaterials* (21) 1755-1761.
- McGivney B. A., McGettigan P. A., Browne J. A., Evans A. C., Fonseca R. G., Loftus B. J., Lohan A., MacHugh D. E., Murphy B. A. and Katz L. M. (2010). Characterization of the equine skeletal muscle transcriptome

- identifies novel functional responses to exercise training. *BMC genomics*. 11(1), 1-17.
- Mondragon Cortez P. ve Vargas Gutierrez G. (2004). Electrophoretic deposition of hydroxyapatite submicron particles at high voltages. *Materials Letters*, (58) 1336–1339.
- Mudali U. K., Sridhar T. M. ve Raj B. (2003). *Corrosion of bio implants* Sadhana Vol. 28, Parts 3 & 4, June/August 2003, pp. 601–637.
- Nakamura, T. (1996). Bioceramics in orthopedic surgery. *Elsevier Science Ltd*, 31,32, Pergamon.
- Narayanan R., Seshadri S. K., Kwon T. Y. ve Kim K. H. (2007). Electrochemical nano-grained calcium phosphate coatings on Ti–6Al–4V for biomaterial applications. *Scripta Materialia* (56), p.229–232.
- Noort V. R. (1987). Titanium: the implant mater of today. *Journal of Material Science*, (22), 3801-3811.
- Ong J. L. (1992). Structure, solubility and bond strength of thin calcium phosphate coatings produced by ion beam sputter deposition, *Biomaterials*, (13), 249-254.
- Ong J. L. (1995). Cellular-response to well-characterised calcium-phosphate coatings on titanium surfaces in vitro, *Journal of Biomedical Materials Research*, 29(2), p. 165-172.
- Özkan E. (2006). *Wear and corrosion behavior of electrochemically deposited bioactive hydroxyapatite coatings on implant materials*. Dokuz Eylül Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği.
- Özata M. (2008). *Vitamin, mineral, bitkisel ürün rehberi* Gürer Yayınları.
- Park J.B. ve Kim Y.K. (2000). *Metallic biomaterials, the biomedical engineering handbook: second edition*. CRC Press LLC.
- Park J. H., Lee D. Y., Oh K. T., Lee Y. K., Kim K. M. ve Kim K. N. (2006). Bioactivity of calcium phosphate coatings prepared by

- electrodeposition in a modified simulated body fluid. *Materials Letters* (60) 2573–2577.
- Peng P., Kumar S., Voelcker N. H., Szili E., Smart R. S. C. ve Griesser H. J. (2006). Thin calcium phosphate coatings on titanium by electrochemical deposition in modified simulated body fluid. *Journal of Biomedical Materials Research* (76), p.347-355.
- Pleshko N., Boskey A., ve Mendelsohn R. (1991). Novel infrared spectroscopic method for the determination of crystallinity of hydroxyapatite minerals. *Biophysical Journal*, 60(4), 786-93.
- Prado Da Silva M.H., Lima J.H.C., Soares G.A., Elias C.N., de Andrade M.C., Best S.M. ve Gibson I.R. (2001). Transformation of monetite to hydroxyapatite in bioactive coatings on titanium, *Surface and Coatings Technology* (137) 270-276.
- Ratner B. D. (1996). *An Introduction to Materials in Medicine*. Biomaterials Science Academic Press.
- Redepenning J., Schlessinger T., Burnham S., Lippiello L. ve Miyano J. (1998). Characterization of electrolytically prepared brushite and hydroxyapatite coatings on orthopedic alloys, *Journal of Biomedical Materials Research*, Volume 30, Issue 3, Pages 287 – 294.
- Rehman I. ve Bonfield W. (1997). Characterization of hydroxyapatite and carbonated apatite by photo acoustic FTIR spectroscopy. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* (8) 1-4.
- Rey C., Shimizu M., Collins B. and Melvin J.G. (1990). Resolution-enhanced fourier transform infrared spectroscopy study of the environment of phosphate ions in the early deposits of a solid phase of calcium-phosphate in bone and enamel and their evolution with age: Investigation in the V4 PO₄ domain. *Calcified Tissue International* 46, 384-394.

- Roop, R. ve Wang, M. (2001). Biomimetic deposition of hydroxyapatite on brushite single crystals grown by the gel technique. *Materials Letters*, (49),15-19.
- Rosato D. V. (1983). *In biocompatible polymers, metals, and types of polymers used in medicine*. Technomic Publication, p.1022.
- Saklakoğlu N. ve Saklakoğlu I. E. (2003). İmplant malzemelerde korozyon. *MakineTek* Sayı 73, Kasım 2003.
- Schlesinger, M. ve Paunovic, M. (2000). *Modern Electroplating* (4th ed.). New York: Wiley.
- Seiji B., Shiego M. (1994). Effect of temperature on electrochemical deposition of calcium phosphate coatings in a simulated body fluid. *Biomaterials*, (16), p.977- 981.
- Seiji, B., ve Shiego, M (1998). Morphology and microstructure of electrochemically deposited calcium phosphates in a modified simulated body fluid. *Biomaterials*, (19), 1245-1253.
- Shah A.K., Sinha R.K., Hickok N.J., ve Tuan R.S. (1999). High-resolution morphometric analysis of human osteoblastic cell adhesion on clinically relevant orthopedic alloys. *Bone*. 24(5), 499-506.
- Shih W.J., Chen Y.H., Wang S.H., Li W.L., Hon M.H. ve Wang M.C. (2005). Effect of NaOH(aq) treatment on the phase transformation and morphology of calcium phosphate deposited by an electrolytic method. *Journal of Crystal Growth* (285) 633-641.
- Shirkhanzadeh, M. (1995). Calcium phosphate coatings prepared by electrocrystallisation from aqueous electrolytes. *Journal of Material Science: Materials in Medicine*, (6), 90-93.
- Shirkhanzadeh, M. (1998). Direct formation of nanophase hydroxyapatite on cathodically polarized electrodes. *Journal of Material Science: Materials in Medicine*, (9), 67-72.

- Shirkhanzadeh M. (2005). Micro needles coated with porous calcium phosphate ceramics: Effective vehicles for transdermal delivery of solid trehalose. *Journal of Material Science: Materials in Medicine*, (16), p.37-45.
- Slosarczyk A., Paszkiewicz Z. ve Paluszkiewicz C. (2005). FTIR and XRD evaluation of carbonated hydroxyapatite powders synthesized by wet methods, *Journal of Molecular Structure* 744-747 657-661.
- Soto J. N. A., Cora N. C. ve Irizarry J. F. (2005). Mechanics of biomaterials: orthopaedics. *Applications of Engineering Mechanics in Medicine*.
- Sridhar T. M., Mudali U. K., ve Subbaiyan M. ((2003). Sintering atmosphere and temperature effects on hydroxyapatite coated type 316L stainless steel. *Corrosion Science* (45), p.2337– 2359.
- Stewart M., Welter J.F., Goldberg V.M. (2004). Effect of hydroxyapatite/tricalciumphosphate coating on osseointegration of plasma-sprayed titanium alloy implants. *Journal of Biomedical Materials Research* (A 69), p.1–10.
- Suchanek, W. ve Yoshimura, M. (1998). Processing and properties of hydroxyapatite based biomaterial for use as hard tissue replacement implants. *Journal of Materials Research*, 1-24.
- Sun L., Berndt C. C., Gross K. A. ve Küçük A. (2001). Material fundamentals and clinical performance of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings: A review. *Journal of Biomedical Materials Research (Applied Biomaterials)* (58), p.570– 592.
- Şen, T., Özmen, M.M. (2022). Polimerik Biyomalzemeler. *Biyomalzemeler, Bmlüm 11*, Nobel Yayınevi
- Tansug H., (2008). Production Of HAP Films on 316L SS and Their Chemical and Morphological Characteristics. Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Yüksek lisans Tezi

- Tas A.C. (2000). Synthesis of biomimetic Ca-hydroxyapatite powders at 37°C in synthetic body fluids. *Biomaterials*, (21), 1429–1438.
- Tas A.C. (2007). Ortopedik ve Dental Kalsiyum Fosfat Çimentoları *TÜBA Günce dergisi* no:36 Mayıs 2007 23-25.
- Termine J. D. ve Lundy D. R. (1973). Hydroxide and carbonate in rat bone mineral and its synthetic analogues. *Calcified Tissue Research* (13):73-82.
- Terzioğlu, P., Karakuzu İkizler, B., Altan, D., Yücel, S. (2022). Biyoseramikler. *Biyomalzemeler, Bölüm 10*, Nobel Yayınevi
- Tsui Y. C., Doyle C. ve Cleyne T. W. (1991). Plasma sprayed hydroxyapatite coatings on titanium substrates part 1: Mechanical properties and residual stress levels, *Biomaterials* (19) 2015-2029.
- Vidigal, G.M., Aragones, L.C.A., Campos, A., & Groisman, M. (1999). Histomorphometric analysis of hydroxyapatite-coated and uncoated titanium dental implants in rabbit cortical bone. *Implant Dentistry*, 8, 295-302.
- Wang C., Ma J., Cheng W. ve Zhang R. (2002). Thick hydroxyapatite coatings by electrophoretic deposition, *Materials Letters*, (57), p.99–105.
- Wang J., Layrolle P., Stigter M. ve De Groot K. (2004). Biomimetic and electrolytic calcium phosphate coatings on titanium alloy: Physicochemical characteristics and cell attachment. *Biomaterials*, (25) 583-592.
- Wen J. (2000). Chemical gradient in plasma-sprayed HA coatings. *Biomaterials* (21), p.1339–1343.
- Williams D.F. (1981). *Biocompatibility of clinical implant materials* Vol.1.
- Wintermantel E., Mayer J., Blum J., Eckert K.L., Lüscher P. ve Mathey M. (1996). Tissue engineering scaffolds using superstructures. *Biomaterials*. (17), 83-91.

- Xie J., Riley C. ve Chittur K. (2001). *Effect of albumin on brushite transformation to hydroxyapatite*. Revised 19 March 2001; accepted 6 April 2001.
- Yankee S. J. (1990). Thermal spray research and applications. *Proceedings of The Third National Thermal Spray Conference* (Long Beach, CA, USA).
- Yapıcı, E., Emir, C., Özel C., Yücel, S.(2022) Metalik Biyomalzemeler. *Biyomalzemeler, Bölüm 9*, Nobel Yayınevi
- Yip C. (1997). Thermal spraying of Ti-6Al-4V/hydroxyapatite composites coatings: powder processing and post-spray treatment. *Journal of Materials Processing Techniques.*, 65(1-3), p. 73-79.
- Yong H., Kewei X., Jian L., ve Zhu W. (1999). The structural characteristics and mechanical behaviors of nonstoichiometric apatite coatings sintered in air atmosphere. *Journal of Biomedical Materials Research*, 45(3), 198-203.
- Yong H., Tao F., Jian L., ve Kewei X. (2001). Characterization and stability of hydroxyapatite coatings prepared by an electrodeposition and alkaline-treatment process. *Journal of Biomedical Materials Research*, 54 (1), 96-101.
- Yücel, S., Terzioğlu, İ., Göker, İ. (2022) *Biyomalzemelere Giriş ve Terihçe Biyomalzemeler, Bölüm 1*, Nobel Yayınevi
- Zhang J. M., Lin C. J., Feng Z. D. ve Tian Z. W. (1998). Hydroxyapatite-metal composite coatings prepared by multi-step electrodeposition method. *Journal of Materials Science Letters* 17 1077±1079.
- Zhang J. M., Lin C. J., Feng Z. D. ve Tian Z. W. (1998). Mechanistic studies of electrodeposition for bioceramic coatings of calcium phosphates by an in situ pHmicrosensor technique. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 452 (2), p. 235- 240.



IKSAD
Publishing House



ISBN: 978-625-367-431-1