



# **316L PASLANMAZ ÇELİĞİN BİYOSERAMİK İLE KAPLAMASI**

**Rahma SHAABAN**

**2022  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ**

**Tez Danışmanı  
Prof. Dr. Hayrettin AHLATCI**

**316L PASLANMAZ ÇELİĞİN BİYOSERAMİK İLE KAPLANMASI**

**Rahma SHAABAN**

**T.C.  
Karabük Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü  
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında  
Yüksek Lisans Tezi  
Olarak Hazırlanmıştır**

**Tez Danışmanı  
Prof. Dr. Hayrettin AHLATCI  
Dr. Öğr. Üyesi Ammar Zeidan Ghailan ALSHEMARY**

**KARABÜK  
Ocak 2022**

Rahma SHAABAN tarafından hazırlanan “316L PASLANMAZ BİYOSERAMİK İLE KAPLANMASI” başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Hayrettin AHLATCI .....  
Tez Danışmanı, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Dr. Öğr. Üyesi Ammar Zeidan Ghailan ALSHEMARY .....  
İkinci Tez Danışmanı, Biyomedikal Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından Oy Birliği ile Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 14/01/2022

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu) İmzası

Başkan : Prof. Dr. Hayrettin AHLATCI (KBÜ) .....

Üye : Prof. Dr. Mustafa ACARER (SÜ) .....

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Ammar Zeidan Ghailan ALSHEMARY (KBÜ) .....

Üye : Doç. Dr. Erkan KOÇ (KBÜ) .....

Üye : Doç. Dr. Yunus TÜREN (KBÜ) .....

KBÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Hasan SOLMAZ .....  
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

*“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”*

Rahma SHAABAN

## ÖZET

**Yüksek Lisans Tezi**

### **316L PASLANMAZ ÇELİĞİN BİYOSERAMİK İLE KAPLANMASI**

**Rahma SHAABAN**

**Karabük Üniversitesi**

**Lisansüstü Eğitim Enstitüsü**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı:**

**Prof. Dr. Hayrettin AHLATCI**

**Dr. Öğr. Üyesi Ammar Zeidan Ghailan ALSHEMARY**

**Ocak 2022, 62 sayfa**

316L paslanmaz çeliğin son yıllarda en çok kullanılan alanı biyomedikaldir. Bunun sebebi hem mekanik dayanıklılığı hem de Ti6Al4V alaşımına göre daha ucuz olmasıdır. Ama zayıf korozyon direnci, biyomedikal uygulamalar için implant malzemeleri olarak 316L paslanmaz çeliğin ana dezavantajıdır. Bu nedenle, 316L paslanmaz çeliğinin korozyon direncini, biyoyumluluğunu ve biyoaktivitesini aynı anda iyileştirebilecek çeşitli kaplama teknikleri ile yüzey modifikasyonu gereklidir. Bu çalışmada incelenecek numuneler önce 316L paslanmaz çelik levhadan 10x10x0.5 mm lazer kuponlarda kesilmiştir. Kaplama öncesi ön yüzey hazırlama işlemlerinden sonra numuneler, dip coating ile farklı 165, 244 ve 400 mm/dk hızlarda PCL ve PCL+CaSiO<sub>3</sub> ile kaplanmıştır.

İncelenen numunelerin, kaplamadan önce ve sonra ağırlığı ölçümü, disk-üzeri-bilye tipi aşınma testi, EDS bağlantılı SEM cihazında yapısal analiz, FTIR, TGA ve XRD

analizleri gerçekleştirildi. Hem PCL hem de PCL+ CsSiO ile kaplanan 316L paslanmaz eliğin SBF içinde *in vitro* biyoaktivitesi 3,5,7 gün bekleterek araştırıldı. Ayrıca 316L paslanmaz çeliğin kaplandıktan sonra korozyon direnci potansiyodinamik polarizasyon korozyon test cihazı ile değerlendirildi. Son olarak SBF ortamına daldırılmış numunelerin yüzey görünümleri SEM ve EDS testleri ile incelenmiştir. 400 mm/dk hızda PCL+CaSiO<sub>3</sub> kaplanmış 316L paslanmaz çeliğin korozyon direnci iyileşmiş ve biyoaktivite özellik kazanmıştır.

**Anahtar Kelimeler :** 316L paslanmaz elik, Dip-coating, SBF, potansiyodinamik polarizasyon, biyoaktivite.

**Bilim Kodu :** 91501

## **ABSTRACT**

**M. Sc. Thesis**

### **316L STAINLESS STEEL COATING WITH BIOCERAMIC**

**Rahma SHAABAN**

**Karabuk University**

**Institute of Graduate Programs**

**Department of Metallurgy And Material Engineering**

**Thesis Advisor:**

**Prof. Dr. Hayrettin AHLATCI**

**Assist. Prof.Dr. Ammar Zeidan Ghailan ALSHEMARY**

**January 2022, 62 pages**

In recent years, 316L stainless steel has been widely used in biomedical applications due to its mechanical strength and cost-effectiveness compared to Ti6Al4V alloy. However, the poor corrosion resistance of 316L stainless steel is the main drawback that limits its use in implants for biomedical applications. To overcome this weak point, it is necessary to modify the surface using various coating techniques, which can simultaneously improve the corrosion resistance, biocompatibility and bioactivity of 316L stainless steel. In this study, the samples to be examined were first cut from 316L stainless steel plate in 10x10x0.5 mm laser coupons. After the preliminary surface preparation, the samples were coated with PCL and PCL+CaSiO<sub>3</sub> at different speeds of 165, 244 and 400 mm/min with dip coating. Weight measurement of the examined samples before and after coating, disc-on-ball type wear test, structural analysis by EDS combined with SEM, FTIR, TGA and XRD analyzes were performed. In vitro bioactivity of 316L stainless steel coated with both PCL and PCL+ Calcium Silicate immersed in SBF for 3.5,7 days was investigated. In addition, the corrosion

resistance of 316L stainless steel after coating was evaluated with a potentiodynamic polarization corrosion test device. Finally, the surface appearances of the samples immersed in the SBF medium were examined by SEM and EDS analysis. The corrosion resistance of 316L stainless steel coated with PCL+CaSiO<sub>3</sub> at a speed of 400 mm/min improved and gained bioactivity.

**Key Words** : 316L stainless steel, Dip-coating, SBF, potentiodynamic polarization, bioactivity.

**Science Code** : 91501



## TEŞEKKÜR

Bu tez çalıőmasının planlanmasında, araőtırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, bilgileri ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalıőmamı bilimsel temeller ışığında őekillendiren sayın hocalarım Prof. Dr. Hayrettin AHLATCI ve Dr. Öğr. Üyesi Ammar Zeidan GHAİLAN ve bütün hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez alıőması, Karabük Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından KBÜBAP-21-YL-040 kodlu tez projesi kapsamında desteklenmiőtir. Bundan dolayı Karabük Üniversitesi BAP Koordinatörlüğü'ne ve Karabük Üniversitesi'ne teşekkür ederim.

Bütün eğitim hayatım boyunca beni sürekli destekleyen sevgili aileme, manevi hiçbir yardımını esirgmeden yanımda oldukları için tüm kalbimle teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET .....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER .....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiv
BÖLÜM 1 .....	1
GİRİŞ .....	1
1.1. MALZEME SEÇİMİ.....	2
1.2. 316L PASLANMAZ ÇELİĞİN İMPLANT ÖZELLİKLERİ.....	2
BÖLÜM 2 .....	4
METAL İMPLANTLAR .....	4
2.1. Cr-Co ALAŞIMLARI .....	6
2.2. Ti VE Ti ALAŞIMLARI.....	7
2.3. 316L PASLANMAZ ÇELİK .....	8
BÖLÜM 3 .....	11
316L PASLANMAZ ÇELİK KAPLAMA MALZEMELERİ.....	11
3.1. BİYOİNERT SERAMİKLER.....	14
3.1.1. Alümina Biyoseramik.....	14
3.1.2. Stabilize Zirkonya.....	15
3.2. BİYOAKTİF SERAMİKLER.....	16
3.2.1. HA Biyoseramik .....	16
3.2.2. CaSiO <sub>3</sub> Biyoseramikler.....	17
3.2.2.1. CaSiO <sub>3</sub> Hazırlaması .....	19

	<b><u>Sayfa</u></b>
3.3. POLİMERLER.....	20
3.3.1. Doğal Polimerler.....	20
3.3.2. Sentetik Polimerler .....	20
3.3.2.1. PGA.....	21
3.3.2.2. PLA .....	21
3.3.2.3. PCL .....	22
BÖLÜM 4 .....	24
316L PASLANMAZ ÇELİĞİN KAPLAMA TEKNİKLERİ .....	24
4.1. DARBELİ LAZER BİRİKTİRME .....	24
4.2. PLAZMA PÜSKÜRTME .....	25
4.3. ELEKTROFORETİK BİRİKTİRME.....	25
4.4. SOL-JEL.....	26
4.4.1. Biyomimetik Kaplama.....	27
4.4.2. Sol-Jel Tekniği.....	28
BÖLÜM 5 .....	31
DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	31
5.1. 316L PASLAMAZ ÇELİK SACI YÜZEY MODİFİKASYONU.....	31
5.2. KAPLAMA SOLÜSYONLARI HAZIRLAMA.....	32
5.2.1. CsSiO <sub>3</sub> Bu Çalışma İçin Hazırlanması.....	32
5.2.2. PCL-PCL/ CsSiO <sub>3</sub> Bulamacının Hazırlanması .....	33
5.3. İMPLANT KAPLAMA TEKNİĞİ .....	33
5.4. SEM İLE YÜZEY ANALİZİ.....	33
5.5. SPEKTROSKOPİ YÖNTEMLERİ İLE YAPI ANALİZİ EDS-XRD.....	34
5.6. FOURIER DÖNÜŞÜMLÜ KIZIL ÖTESİ SPEKTROMETRESİ FTIR.....	34
5.7. TERMAL ANALİZ TEKNİKLERİ TGA.....	35
5.8. TAFEL.....	36
5.9. AŞINMA .....	36
5.10. BİOAKTİVİTE .....	37
BÖLÜM 6 .....	38
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	38

	<b><u>Sayfa</u></b>
6.1. AĞIRLIK FARKI.....	38
6.2. KALINLIK ÖLÇÜMÜ.....	39
6.3. AŞINMA TESTİ .....	40
6.4. TGA SONUÇLARI.....	40
6.5. SEM SONUÇLARI.....	41
6.6. 316L PASLANMAZ ÇELİĞİ KAPLAMASIZ SEM GÖRÜNTÜSÜ. ....	41
6.7. CaSiO <sub>3</sub> TOZU SEM GÖRÜNSÜ.....	42
6.8. 316L PASLANMAZ ÇELİĞİ CASiO <sub>3</sub> +PCL VE PCL KAPLAMA İLE SEM GÖRÜNTÜSÜ .....	43
6.9. 316L PASLANMAZ ÇELİĞİ CASiO <sub>3</sub> +PCL VE PCL KAPLAMANMIŞ VE SBF DE DALDIRDIKTAN SONRA İLE SEM GÖRÜNTÜSÜ .....	45
6.10. EDS TEST SONUÇLARI.....	47
6.10.1. Kaplama EDS Sonuçları.....	47
6.10.2. SBF EDS Sonuçları .....	48
6.11. XRD TEST SONUCU.....	50
6.12. FTIR .....	51
6.13. KOROZYON TESTİ.....	52
BÖLÜM 7 .....	54
GENEL SONUÇLAR .....	54
KAYNAKLAR .....	55
ÖZGEÇMİŞ .....	62

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

Şekil 2.1.	Protez türleri ve onun için kullanılan malzemeler .....	6
Şekil 3.1.	CsSiO <sub>3</sub> bazlı seramiklerin iyonik çözünme ürünlerine biyolojik tepkiye genel bakış.....	18
Şekil 3.2.	Poly(ε-Caprolactone) .....	22
Şekil 4.1.	Sayıyla gösterilen PLD aşamalarına genel bakış. aşama 1) katı hedefte ışık emilimi. aşama 2) lazer darbesi sırasında tek boyutlu genişleme. aşama 3) serbest üç boyutlu genişleme. arka plan gazında aşama 4) genişlemesi. aşama 5), substrat üzerinde film büyümesi .....	25
Şekil 4.2.	Süspansiyonda negatif elektrota doğru göç eden pozitif yüklü parçacıkları gösteren elektroforetik biriktirme (EPD) hücresi.....	26
Şekil 4.3.	Sol-gel kaplama teknikleri .....	28
Şekil 6.1.	İleri-geri aşınma testi cihazının şematik gösterimi .....	37
Şekil 7.1.	Aşınma grafiği.....	40
Şekil 7.2.	TGA analizi .....	41
Şekil 7.3.	A)316L paslanmaz çeliğin fabrikadan gelişi gibi 10000x SEM görüntüsü. B)316L paslanmaz çeliğin asit içinde daldırtan sonra SEM görüntüsü. .	42
Şekil 7.4.	CaSiO <sub>3</sub> tozu SEM .....	42
Şekil 7.5.	CaSiO <sub>3</sub> +PCL Ve PCL İle farklı çekme hızlarıyla kaplanan 316L paslanmaz çelik SEM görüntüsü.....	44
Şekil 7.6.	CaSiO <sub>3</sub> +PCL Ve PCL 400mm/dk çekme hızıyla kaplanan 316L paslanmaz çelik 3 gün SBF’de daldırdıktan sonra 5000x büyütme SEM görüntüsü.....	46
Şekil 7.7.	EDS A) 165mm/dk PCL B) 165mm/dk PCL+ CsSiO <sub>3</sub> C)244mm/dk PCL+ CaSiO <sub>3</sub> D) 244mm/dk PCL E)400mm/dk PCL+ CsSiO <sub>3</sub> F)400mm/dk PCL.....	48
Şekil 7.8.	EDS SBF A) 3gün SBF içinde daldıran PCL+ CaSiO <sub>3</sub> B) 3gün SBF içinde daldıran PCL C) 5gün SBF içinde daldıran PCL D) 5gün SBF içinde daldıran PCL+ CaSiO <sub>3</sub> E) 7gün SBF içinde daldıran PCL+ CaSiO <sub>3</sub> F) 7gün SBF içinde daldıran PCL .....	50
Şekil 7.9.	CaSiO <sub>3</sub> XRD .....	51
Şekil 7.10.	CaSiO <sub>3</sub> FTIR sonucu.....	52
Şekil 7.11.	Korozyon grafiği. ....	53

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b><u>Sayfa</u></b>
Çizelge 2.1. Metal implantlar.....	5
Çizelge 4.1. Kaplamaların avantajları ve dezavantajları.....	27
Çizelge 5.1. 316L paslanmaz çeliği kimyasal kompozisyonu .....	32

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### SİMGELER

<i>in vivo</i>	: Vücut içinde ya da ona benzer ortam
AISI	: Amerikan paslanmaz çeliğin standart
Mo	: Molibiden
ASTM	: Amerikan Test ve Malzeme Derneği
FCC	: Yüzey merkezli kübik kristal
MPa	: Stres ölçüm birimi
Ti	: Titanyum
Mg	: Meğnezyum
Zn	: Zink
Ni	: Nikel
Osseointegrasyon	: İnsan vücudündaki kemik implantı kabullenmesi.
İn vitro	: Labaratuvar ortamında yapay vücut koşulları : Hazırlaması
Al	: Alüminyum
Ni	: Nikel
OH	: Hidroksit
Ca	: Kalsiyum
TEOS	: Tetraetil ortosilikat
FGM	: Bileşenlerin veya yapının bir hacim üzerinde kademeli olarak değiştirildiği ve yapının uzamsal konumunun malzeme özelliklerini belirlediği gelişmiş malzemeler.
FDA	: ABD Gıda ve İlaç Dairesi
PGA	: Poliglolid
PCL	: Poly( $\epsilon$ -caprolactone)
UV	: Ultraviyole ışınları
ZrC	: Zirkonyum Karbür

Cr	: Krom
Co	: Kobalt
Nm	: Nanometre
$\mu\text{m}$	: Mikrometre
Cu	: Bakır
K	: Potasyum
Pd	: Palladiyum
Au	: Altın
kV	: Kilo volt
mA	: Mikro amper
%T	: % Yoğunluk
A	: Absorbans
MoL	: Ağırlık ölçü birimi
PH	: Bir çözeltinin asitlik veya bazlık derecesini tarif eden ölçü birimidir.
h	: Kalınlık
SiC	: Silikon karbon
Na	: Sodyum
CaSO <sub>3</sub>	: Kalsiyum silikat
Ecorr	: Korozyon potansiyeli
Icorr	: Korozyon akımı yoğunluğu
Rp	: Polarizasyon direnci

## **KISALTMALAR**

FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kıızıl Ötesi Spektrometresi
EDS-XRD	: Spektroskopi Yöntemleri İle Yapı Analizi
TGA	: Termal Analiz Teknikleri
SBF	: Vücut Yapay Solüsyonu
HA	: Hihidroksiapatit
SEM	: Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu
EPD	: Elektroforotik Biriktirme



## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

Son yıllarda tıbbi sağlık hizmetlerinin iyileştirilmesi, implant kullanımının artmasına neden olmuştur. Artan tıbbi ilerleme ve biyolojik talepler, implantların gereksinimlerini belirlemektedir. Metalik biyomalzemeler, yüksek gerilim yüklü implantlarda kullanılan en çok malzeme grubudur. Biyolojik dokulara iç destek sağlamak için geliştirilmiş mühendislik sistemleridir. Bunlar büyük ölçüde eklem yerinde kullanılabilen malzemeler (örneğin kalça eklemi gibi yapay eklemler), omurga sabitleme cihazlarında, çivilerde, kemik plakaları ve vidalarda, diş implantlarında, stentlerde ve ortopedik fiksasyonlarda kullanılır. Ek olarak, Kalbe ve kan damarlarına ait olan, her ikisini de ilgilendiren cihazların (yapay kalp kapakçıkları, kan kanalları ve kalp destek cihazlarının diğer bileşenleri, vasküler stentler) ve sinir ve damarlara ait implantların (anevrizma klipsleri) oluşturulmasında kullanımları büyük ilgi görmüştür. Metallerin iyi elektriksel iletkenliği, bunların en yaygın örneği kalp pilleri olan nöromüsküler stimülasyon cihazları için kullanımlarını desteklemektedir.

Metalik biyomalzemeler, sadece başarısız sert dokuların yerini almak için değil, aynı zamanda kan damarları gibi yumuşak dokuların yeniden yapılanmada da kullanılabilir. Biyofonksiyonel metalik biyomalzemelerin gelişimi, biyolojik doku ve organların özelliklerinin anlaşılmasına bağlıdır. İnsan vücudunda kullanımı güvenli olan metalik biyomalzemelerin daha da geliştirilmesi için biyomateryallerin vücutla reaksiyona girme yolları da iyi anlaşılmalıdır. Bu nedenle, gerekli biyolojik özellikleri elde etmek için metalik biyomalzemeler üzerinde biyoaktif veya biyofonksiyonel yüzey modifikasyonları yapılmalıydı [1].

## 1.1. MALZEME SEÇİMİ

Metalik malzemeler, tıbbi uygulamalarda, kaybedilen işlevleri geri kazandırmak veya kabul edilebilir seviyelerin altındaki organ işlevlerini yerine getirmek için implantlar olarak yaygın olarak kullanılmaktadır [2]. İmplantasyon uygulamaları önemli ölçüde artmıştır; Amerika Birleşik Devletleri'nde her yıl 270.000'den fazla kalça replasmanı yapılmaktadır [3]. Ayrıca, 2030 yılına kadar, primer total kalça artroplastilerine olan talebin %174 artarak 572.000'e çıkacağı tahmin edilmektedir. Kalça revizyon prosedürlerine olan talebin önümüzdeki on yıllarda belirgin bir büyüme göstereceği tahmin edilmektedir [3,4]. Kalça ve diz eklemi implantları gibi cerrahi implantlar genellikle yaklaşık 10-15 yıllık bir kullanım süresi içinde başarısız olur ve bu da sistemin işlevselliğini geri kazanmak için revizyon cerrahisine yol açar [5]. Başarısızlıklarının nedenleri arasında bozulma, tasarım ve cerrahi sorunlar yer alır [6].

Klinik pratikte ortopedik uygulamalar için yaygın olarak uygulanan metalik biyomalzemeler paslanmaz çelikler, kobalt-krom ve titanyum bazlı alaşımlardır [7,8]. Bu malzemeler, esas olarak kombine yüksek mekanik mukavemet ve kırılma tokluğu nedeniyle, seramik veya polimerik malzemelere kıyasla yük taşıma uygulamaları için daha uygundur [9]. Halk sağlığı hizmetlerinde maliyetlerin düşürülmesi gerekliliği, ortopedik cerrahide kullanılan metaller arasında paslanmaz çeliği en ekonomik seçenek haline getirmektedir [10,11]. Gelişmekte olan ülkelerde kalıcı implantlar olarak da kullanılmasına rağmen, yaygın olarak geçici implantasyon için uygulanmaktadır [12]. Paslanmaz çelik hem yapay diz hem de kalça eklemlerinde, kemik plakasında veya vidada kullanılır [13,14].

## 1.2. 316L PASLANMAZ ÇELİĞİN İMPLANT ÖZELLİKLERİ

Günümüzde çok kullanılan 316L paslanmaz çelik, mekanik mukavemeti ve ameliyathanede özel bir uyum oluşturmak için implantı bükme ve şekillendirme kabiliyeti nedeniyle dahili fiksasyon için yaygın olarak kullanılan bir ortopedik implant malzemesidir [15]. Düşük karbonlu yüksek kromlu ve nikelli olan 316L paslanmaz çeliktir. Bu çelik düşük karbonlu olması korozyona dayanıklılığı ve mekanik özelliklerini iyileştirdi. Bu yüzden sert koşullarda kullanılır. Örneğin aşınmalarına

sebeup olan sıvı tanklarda, kimya ve petrokimya üretim alanlarında, rutubeti yüksek ortamlarda, biyomedikal alanlarda kullanılmaktadır [16]. 316 L paslanmaz çelik malzemesinin ana avantajı, titanyum veya kobalt alaşımları gibi diğer metalik implant malzemelerine kıyasla düşük maliyetidir. Bununla birlikte, insan dokusu ile uzun süreli temas (37°C, pH 5.4-7.4) üzerine 316L paslanmaz çelik yüzeyinde korozyon olayı meydana gelir ve bu da krom, demir ve nikel gibi istenmeyen geçiş metal iyonlarının salınımına neden olur [17], [5]. Bu korozyon ve iyon salınımı sadece implantın mekanik olarak bozulmasına değil, aynı zamanda implanta yakın bölgede lokal ağrı ve şişmeye de yol açabilir. Ayrıca organizmada metal iyonlarının varlığı detoksikasyon organlarında (karaciğer, böbrek, dalak) histopatolojik değişikliklere ve hatta tümörlerin indüklenmesine neden olur [6]. Bu nedenle, olumsuz etkileri en aza indirmek için implantların özel yüzey bitirmeye ihtiyacı vardır. Son yıllarda, farklı laboratuvar merkezleri, insan vücudunda metal iyon salınımına karşı korumalar geliştirmektedir. Farklı kaplamalarla kaplanmış metal implantlar üzerinde yapılan araştırmalara ilişkin birçok örnek açıklanmaktadır [7]. 316L paslanmaz çeliğin yüzeyini modifiye etmek için kimyasal modifikasyon, iyon implantasyonu, anodik oksidasyon, fiziksel buhar biriktirme, kimyasal buhar biriktirme, plazma sprey biriktirme, sol-jel, termal oksidasyon ve kompozit kaplama uygulama gibi çeşitli teknikler kullanılmıştır. Bunlar arasında kompozit kaplama uygulamak, 316L SS substratların korozyon direncini ve biyoaktivitesini geliştirmek için basit, ekonomik ve etkili bir yöntemdir. Biyomedikal kompozitlerde kullanılan başlıca takviye malzemeleri karbon lifleri, polimer lifler, seramik partiküller ve partiküllü cam liflerdir. Uygulamaya bağlı olarak, takviyeler ya inert ya da emilebilir olmuştur. Son birkaç yılda karbon nanotüpler, nanokiller, silika ve HA nanoparçacıkları içeren birkaç nanokompozit üzerinde de çalışılmıştır [18].

Bu çalışmada PCL polimer + CaSiO<sub>3</sub> ve PCL dip coating kullanılarak 316L paslanmaz çeliğin kaplanması.

## BÖLÜM 2

### METAL İMPLANTLAR

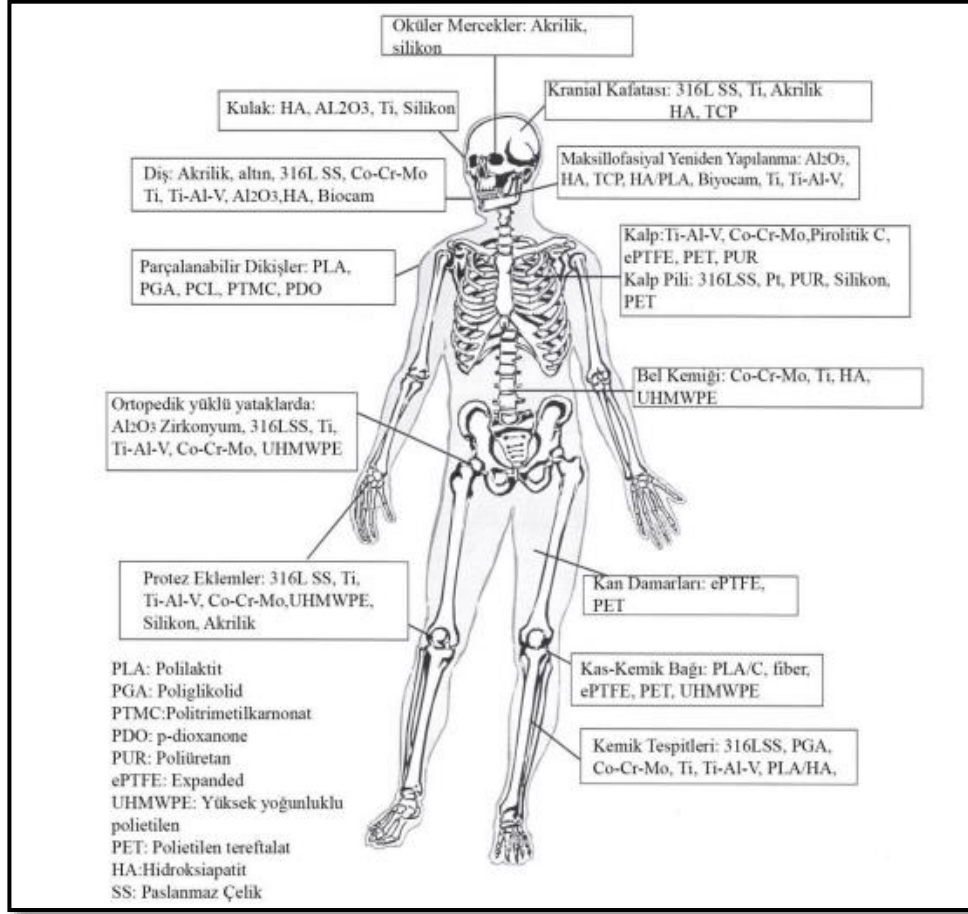
Dünya çapında gelişmiş tıbbi imkanlarla, günümüz dünyasında giderek daha fazla insan ileri yaşlara kadar yaşıyor. Sonuç olarak, vücut bölümlerinin (özellikle kemikler ve eklemler gibi düzenli olarak strese ve basınca maruz kalanların) yıpranma ve işlevini durdurma olasılığı, bu uzun süre boyunca çok daha fazladır. Bu nedenle, günümüz dünyasında kemiklerin ve eklemlerin işleyişini değiştirmek için implantlar giderek daha fazla kullanılmaktadır. Bu kısımlar çeşitli streslere maruz kaldıklarından, implantların vücudun kendilerine vereceği tüm stresi absorbe edebilecek kadar güçlü olması gerekir. İmplantlar iyi mekanik özelliklere sahip olmalı, yüksek korozyon direncine sahip olmalı, ucuza temin edilebilmeli, yorulma ömrü iyi olmalı ve çalışırken aşınma ve yıpranma olmamalıdır [19].

Metaller, mükemmel mekanik özellikleri (yüksek mukavemet-tokluk ve yorulma direnci) ve inertlikleri nedeniyle bir asırdır çeşitli biyomedikal uygulamalarda kullanılmaktadır [20]. Metaller ayrıca inceleme sırasında çok önemli olan yüksek X-ray görüntüleme görünürlüğü sağlar. Aşınma ve korozyon direnci gibi tribolojik özellikler de eklem değiştirmede çok önemli bir rol oynar. Metalik implantlardaki en büyük dezavantaj, insan vücudundaki metalik yüzeylerde elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesidir. Metallerin vücut sıvısı ortamlarıyla temas halinde korozyona uğradığı bilinmektedir. Çoğu hücre, aşınmış parçacıkları metabolize edemez, bu nedenle vücuda zararlı enfeksiyonlara yol açar. Geliştirilmiş tribolojik özellikler, toksik iyonların *in vivo* içinde salınmasını azaltır. Eklem değiştirmelerinden salınan iyonların kontaminasyonu, metalik biyomalzemeler için çözülmesi gereken önemli bir sorundur. Femoral bileşenler için kullanılan en önemli alaşım grupları östenitik paslanmaz çelikler, kobalt-krom alaşımları ve titanyum alaşımlarıdır Şekil 2.2.'de gösterilmiştir [21].

Çizelge 2.1. Metal implantlar.

Biyomalzemeler	Uygulamalar	Mekanik Özellikler		
		Young Modülü (Gpa)	Gerilme Direnci	Sertlik (Hv)
Paslanmaz çelik	Eklem değiştirmeleri (kalça ve diz), kırık sabitlemeleri için kemik plakası, diş implantları, kalp kapakçığı, omurga, kalça tırnağı, omuz protezi.	200	586-1351	190
itanyum ve alaşımları	Koklear replasmanları, kemik ve eklem replasmanları, diş implantları, ortodontik implant için sütür, yapay kalp kapakçıkları ve kalp pilleri.	110	760	-
Kobalt krom	Kemik plağı, vidalar, dental implant ve sütür, ortopedik implantlar, total kemik ve eklem replasmanları (kalça ve diz) mini plaklar.	220-230	655-1896	450
Alümina	Yapay toplam eklem replasmanı, asetabula, femoral bileşenler, vertebra aralayıcı ve akstansa, ortodontik ankorlar ve diş implantları	380	350	2000-3000
Zirkonya	Kalça, diz, diş tendonları, bağların değiştirilmesi, periodontal hastalık onarımları, kemik dolgu maddeleri.	150-200	200-500	1000-3000
Kalsiyum fosfat	Cilt tedavileri, diş dolguları, çene kemiği rekonstrüksiyonları, ortopedide implant kaplamaları, yüz cerrahisi ve boğaz onarımı diş implantları.	40-117	69-193	350

Aşağıdaki Şekil 2.1.'de insan vücut içinde kullanılan implant türleri ve onun için kullanılan malzemeler.



Şekil 2.1. Protez türleri ve onun için kullanılan malzemeler [22].

## 2.1. Cr-Co ALAŞIMLARI

1930'ların başında, altın alaşımlarına alternatif olarak Vitallium adlı bir kobalt-krom alaşımı diş hekimliğine tanıtıldı. Kobalt-krom alaşımı kısa süre sonra ortopedik cerrahide kalça protezleri ve iç sabitleme plakalarının üretimi için uygulama buldu ve üç ana biyomedikal metalik malzemedenden biri haline geldi [23].

Temel olarak iki tip kobalt-krom alaşımı vardır:

- Dökülebilir CoCrMo alaşımı
- Genellikle (sıcak) dövme ile dövülen CoNiCrMo alaşımı.

Dökülebilir CoCrMo alaşımı uzun yıllardır diş hekimliğinde ve nispeten yakın zamanda yapay eklem yapımında kullanılmaktadır. Dövme CoNiCrMo alaşımı nispeten yenidir ve artık diz ve kalça gibi ağır yüklü eklemler için protez gövdelerinin yapımında kullanılmaktadır. CoCr alaşımlarının iki temel elementi, %65'e kadar Co'lu katı bir çözelti oluşturur. Molibden, döküm veya dövme sonrasında daha yüksek mukavemet ile sonuçlanan daha ince taneler üretmek için eklenir. Krom, alaşımın katı çözelti güçlendirmesinin yanı sıra korozyon direncini de artırır. Orijinal olarak MP35N olarak adlandırılan CoNiCrMo alaşımı, her biri yaklaşık %35 Co ve Ni içerir. Alaşım, stres altında deniz suyuna (klorür iyonları içeren) karşı yüksek derecede korozyona dayanıklıdır. Soğuk işleme, alaşımın gücünü önemli ölçüde artırabilir, ancak bu alaşım üzerinde, özellikle kalça eklemi gövdeleri gibi büyük cihazlar yapılırken, soğuk işlemenin önemli bir zorluğu vardır.

Alaşım ile büyük bir implant üretmek için sadece sıcak dövme kullanılabilir. Dövme CoNiCrMo alaşımının üstün yorulma ve nihai çekme mukavemeti, kırılma veya stres yorgunluğu olmaksızın uzun hizmet ömrü gerektiren uygulamalar için uygun olmasını sağlar. Kalça eklemi protezlerinin gövdelerinde de durum böyledir [24].

## **2.2. Ti VE Ti ALAŞIMLARI**

İmplant üretimi için titanyum kullanma girişimleri 1930'ların sonlarına dayanmaktadır. Paslanmaz çelik ve Vitallium (CoCrMo alaşımı) gibi titanyumun da kedi femurlarında tolere edildiği bulundu. Titanyumun hafifliği ve iyi mekanokimyasal özellikleri, implant uygulaması için göze çarpan özelliklerdir [24]. Titanyum ve bazı titanyum bazlı alaşımlar, yapay diş kökleri veya eklem endoprotezleri gibi ağır yük taşıyan iskelet implantları için iyi kurulmuş gibi görünüyor. İmplantlar için paslanmaz çelik veya kobalt bazlı alaşımlar, döngüsel yüklemeye maruz kaldıklarında korozyon oyukları sergiler ve bu nedenle yetersiz korozyon yorulma özellikleridir. Korozyon ürünleri biyoyumluluk problemleriyle ilişkilidir.

Titanyum, inert bir oksit yüzey tabakasının anında oluşumu nedeniyle yüksek korozyon direnci ile bilinir. Bu titanyuma biyoyumlu bir implant materyali olarak

kazandırılmıştır. Bununla birlikte, titanyum ve alaşımlarının düşük aşınma direnci ve zayıf tribolojik özellikleri, önemli miktarlarda metalin bitişik dokulara salınmasına neden olmuştur. Bu, immünolojik tepkileri indükleyebilir ve titanyum implantların uzun vadeli biyouyumluluğunu olumsuz yönde etkileyebilir [25].

### 2.3. 316L PASLANMAZ ÇELİK

İmplant imalatı için kullanılan ilk paslanmaz çelik, vanadyum çeliğinden daha güçlü ve korozyona karşı daha dirençli olan 18-8 (tip 302, AISI sınıflandırması) idi. Vanadyum çeliği, *in vivo* korozyon direnci yetersiz olduğundan implantlarda artık kullanılmamaktadır. Daha sonra, klorür çözeltisinde (tuzlu su) korozyon direncini artırmak için küçük bir yüzde molibden içeren 18-8 Mo paslanmaz çelik piyasaya sürüldü. Bu alaşım, 316 tipi paslanmaz çelik olarak bilinir hale geldi. 1950'lerde, 316 paslanmaz çeliğin karbon içeriği, klorür çözeltisine karşı daha iyi korozyon direnci ve duyarlılığı en aza indirmek için 0.08'den maksimum %0.03'e (belirtilmedikçe tümü ağırlık yüzdesidir) düşürüldü ve bu nedenle 316L paslanmaz tipi olarak bilinir hale geldi. Çelik. Paslanmaz çeliklerde korozyon direnci sağlamak için minimum etkili krom konsantrasyonu %11'dir. Krom reaktif bir elementtir, ancak krom ve alaşımları mükemmel korozyon direnci sağlamak için %30 nitrik asit ile pasifleştirilebilir.

Östenitik paslanmaz çelikler, özellikle 316 ve 316L tipleri, implant imalatı için en yaygın şekilde kullanılır. Bunlar ısı ile sertleştirilemezler, ancak soğuk işlemle sertleştirilebilirler. Bu paslanmaz çelik grubu manyetik değildir ve diğerlerinden daha iyi korozyon direncine sahiptir. Molibdenin eklenmesi, tuzlu suda çukurlaşma korozyonuna karşı direnci artırır.

Amerikan Test ve Malzeme Derneği (ASTM), implant üretimi için 316 yerine 316L tipini önerir. 316L ve 316 paslanmaz çelik arasındaki bileşimdeki tek fark, daha önce belirtildiği gibi maksimum karbon içeriği, yani sırasıyla %0.03 ve %0.08'dir. Nikel, östenitik fazı [yüzey merkezli kübik kristal (fcc) yapı] oda sıcaklığında stabilize eder ve korozyon direncini artırır. Günümüzde paslanmaz çelik, diğer metalik implantlara kıyasla mekanik özelliklerin Çizelge 2.2'de, korozyon direncinin ve maliyet



etkinliğinin uygun bir kombinasyonu nedeniyle dahili sabitleme cihazları için en sık kullanılan biyomalzemelerden biridir [27].

Çizelge 2.2. 316L paslanmaz çeliğin mekanik özellikleri.

	Akma Dayanımı (MPa)	Nihai Çekme Dayanımı (MPa)	Young Modülü (GPa)	Maksimum uzama (%)
316L Paslanmaz Çelik	190	490	193	40

Östenitik paslanmaz çelikler 316L, en çok kullanılan metalik biyomalzemelerdir (kalça eklemleri, yapay diz, vb. için) bunun sebebi:

- 930 °C'ye kadar sürekli hizmette deniz ve endüstriyel atmosferlerde yüksek korozyon direnci;
- İyi mekanik özellikler için (çekme mukavemeti 860–1100 MPa ve %0,2 uzama g1erilimi 690 MPa, soğuk işlenmiş durumda);
- İşlenmesi kolaydır. AISI 316L tipi biyoyumlu çelikler ısıl işleme sertleştirilemez, ancak soğuk işleme mukavemet ve sertlik önemli ölçüde artırılabilir ve ardından süneklik azaltılabilir [20].

Mekanik işleme, soğuk işleme vb. ile farklı iç gerilmeler ve ikinci dereceden artık gerilmeler ortaya çıkar ancak bu malzemelerde çatlak başlatmamaları ve ilerletmemeleri çok önemlidir. AISI 316L biyoyumlu numunelerde ikinci dereceden artık gerilmelerin ortaya çıkması, kullanıma sunulmadan önce numuneler üzerinde gerçekleştirilen teknolojik işleme operasyonlarına büyük ölçüde bağlıdır. Bu nedenle, bu tür metalik malzemeleri işlemek için en iyi tekniği seçmeye özellikle dikkat etmeliyiz [28].

Bununla birlikte, paslanmaz çeliğin vücut sıvılarında korozyona karşı hassasiyeti, biyoyumlu olmaması, zayıf aşınma direnci ve düşük yüzey sertliği kullanım azalttı. Bu nedenle, implantı belirli bir kullanıma sokmak için malzemenin uygun bir yüzey modifikasyonu gereklidir. 316L paslanmaz çeliğin yüzeyini modifiye etmek için kimyasal modifikasyon, iyon implantasyonu, anodik oksidasyon, fiziksel buhar

biriktirme, kimyasal buhar biriktirme, plazma spreyc biriktirme, sol-jel, termal oksidasyon ve kompozit kaplama uygulama gibi çeşitli teknikler kullanılmıştır [29].

## BÖLÜM 3

### 316L PASLANMAZ ÇELİK KAPLAMA MALZEMELERİ

Metalik biyomalzemelerle ilgili en büyük problem, biyoinertlikleri (Ti ve paslanmaz çelik esaslı implantlar için) ve aşındırıcı özellikleridir (Mg ve Zn esaslı implantlar için). Son yıllarda, biyoaktif seramikler ve polimerler eklenerek yüzeyi biyoaktif ve korozyona dayanıklı hale getirmek için çeşitli teknikler geliştirilmiştir [31].

Biyouyumlu bileşenlerin tam kimyasal bileşimlerini ve ince yapısını bilmek, vücut implantının davranışını tahmin etmek için ana gereksinimlerden biri olarak kabul edilir. Biyomedikal uygulamalar için kompozitte yer alan her bir bileşen için elde edilmesi istenen kimyasal, fiziksel, yapısal ve mekanik özellikler şunlardır:

- Kimyasal bileşim,
- Faz bileşimi,
- Polimorfik fazın ince yapısı,
- Tanelerin dağılımı ve tercih edilen yönelimi (doku),
- Mekanik ve elektriksel özellikler üzerindeki sinerjik etkiler [31].

Bununla birlikte, belirli koşullar altında (örneğin, oldukça stresli ve oksijeni tükenmiş bir bölgede) gövde içinde 316L paslanmaz çeliğin potansiyel korozyonu nedeniyle, anotlama, pasivasyon ve kızdırma-deşarj nitrojen implantasyonu gibi yüzey modifikasyon yöntemleri, 316L paslanmaz çeliğin korozyon direncini, aşınma direncini ve yorulma mukavemetini geliştirmek için yaygın olarak kullanılır. Paslanmaz çeliğin biyouyumluluğu, on yıllardır başarılı insan implantasyonu ile kanıtlanmıştır. Paslanmaz çelik implantlarda yeterli korozyon direnci, manyetik olmayan tepki ve tatmin edici mekanik özellikler sağlamak için bazı katı metalürjik gereksinimler ortaya konmuştur [33].

Ortopodik cerrahide, paslanmaz çelik esas olarak sertlik ana gereksinim olduğunda kullanılır. Paslanmaz çeliğin sünekliği Ti'den daha yüksektir (altıgen kristal ile yapı).

Bu, titanyum plakalara kıyasla paslanmaz çelik plakaların şekillendirilmesini kolaylaştırır. Kırık kemiklerin iç fiksasyonu için paslanmaz çelik kemik plakalarının uygulanmasıyla ilgili temel endişe, bu plakaların kemiğin aşırı stres korumasına neden olan yüksek sertliğidir. Paslanmaz çelik implantların deforme olduktan sonra orijinal şekline dönme eğiliminin düşük olması (düşük elastikiyet), kallus oluşumunun gecikmesine ve kemik iyileşmesine neden olabilir. Paslanmaz çelik implantların yüksek nikel içeriğinin (%10-,14) alerjik doku reaksiyonlarına ve dermatite neden olabileceği de bildirilmiştir. Bu da yeni Ni içermeyen östenitik paslanmaz çeliklerin geliştirilmesini teşvik etmiştir. Mükemmel mekanik ve teknolojik özellikler, ayrıca, 316L'nin uygun mekanik özelliklerine rağmen, kemik bağlanmasını engelleyen ve dolayısıyla implantın ömrünü sınırlayan biyoaktiviteden yoksundur [20].

Bahsedilen sorunu çözmek için, son zamanlarda kompozit kaplama oluşturmak için iki tür malzemeyi daha birleştiren yüzey modifikasyonu kullanılmaktadır. Aralarında polimerik kaplama, simüle edilmiş vücut sıvısında 316L paslanmaz çeliğin implantına karşı etkili koruma rolü nedeniyle implant kaplaması için çekicidir. Düşük başarısızlık oranlarına rağmen, bunlar araştırmacıların anodizasyon, elektro-parlatma ve iyon implantasyonu gibi yüzey modifikasyon teknikleriyle azaltmaya çalıştıkları önemli sayıda cerrahi revizyonu temsil etmektedir. Korozyonu hedefleyen teknikler, daha iyi biyoyumluluk elde etmek ve olumsuz ortamlara dayanmak ve böylece implant performansını düzenlemek için bu tür implantların kaplanmasına artan ilgiyi tetikleyen mikrobiyal ve biyoyumluluk sorunlarıyla başa çıkmakta başarısız olmuştur [34].

Nano ölçekte, daha dokulu bir yüzey topografisi yüzey enerjisini artırır, bu da yüzeyin kana ıslanabilirliğini ve hücrelerin yüzeye yapışmasını artırır. Nanotopografi, yara iyileşmesini hızlandırarak hücre farklılaşması, göçü ve çoğalması sürecini destekleyebilir ve böylece implant yerleştirmeyi takiben osseointegrasyonun artmasını sağlayabilir. Nanometre ölçeğinde topografya oluşturmak için çeşitli yöntemler vardır; en yaygın olarak kullanılanları kum püskürtme, iyonizasyon ve asitle aşındırmadır. Çalışmalar, bifazik kalsiyum fosfat kum püskürtmeli yüzeylerin,

pürüzsüz yüzeylere kıyasla daha hızlı bir osseointegrasyon sağlayabildiğini göstermiştir [35].

Ayrıca seramik ve polimerlerden yapılan biyokompozitler, biyoaktiviteye yönelik daha iyi performanslarına rağmen hiçbir zaman metalik implantların sağlamlığı ve stabilitesi ile boy ölçüşemezler. Son yıllarda metalik implantları kaplamak için biyoseramik ve diğer apatit bazlı kaplamaların uygulanmasına yönelik araştırmalarda hızlı bir artış görülmüştür. Literatür araştırması, istenen sonuçlarla metalik implantlar üzerine seramik bazlı kaplamaların başarılı bir şekilde uygulanmasını da desteklemektedir. Bu tür kaplamalar, kaplamanın bileşenlerine ve fizyokimyasal özelliklerine bağlı olarak kaplama prosedürü ile seramik/seramik ve ayrıca seramik/polimer kompozitleri de kullanılabilir. Bu kaplama yapmak için çeşitli teknikleri kullanılmıştır. Elektroforetik kaplama, plazma spreyi, lazer biriktirme, biyomimetik biriktirme gibi mekanik yöntemler ve sol-jel bazlı döndürme ve daldırma veya sprey kaplama biriktirme gibi ıslak yöntemler, implantları kaplamak için en sık kullanılmıştır [36].

Biyoseramik kaplamaların özel konusuna ve bunların *in vitro* ve *in vivo* performanslarına geçmeden önce, günümüzde klinik kullanımda olan ana biyoseramik türleri hakkında genel bir bakış sunulmaktadır. Bir yandan, alümina ve stabilize zirkonya gibi biyoinert seramikler, femur başları ve kalça endoprotez cihazlarının asetabular kapları için tasarlanmış mükemmel tribolojik özelliklere ve yüksek güvenilirliğe sahip mekanik olarak güçlü, aşınmaya ve korozyona dayanıklı malzemeler olarak ağırlıklı olarak kullanılır, ancak aynı zamanda ara parçalar olarak da kullanılır. Revizyon cerrahisinde, diz artroplastisinde ve diş implantları gibi dental uygulamalarda polikristal ve tek kristal formlarda. Öte yandan, HA, emilebilir tri- ve tetrakalsiyum fosfatlar gibi biyoaktif seramikler ve ayrıca yüzey aktif biyocamlar, kemik iletkenlikleri için ve kemik morfogenetik proteinler gibi sitokinlerle ve kolajen olmayan proteinlerle kombinasyon halinde kullanılır [31].

### 3.1. BİYOİNERT SERAMİKLER

Nispeten biyo inert seramikler, vücut içindeyken fiziksel ve mekanik özelliklerini korurlar. Korozyona ve aşınmaya karşı dayanıklıdırlar ve yukarıda açıklanan biyoseramikler için listelenen tüm özelliklere sahiptirler. Nispeten biyo inert seramiklerin örnekleri, yoğun ve gözenekli alüminyum oksitler, zirkonya seramikler ve tek fazlı kalsiyum alüminatlarıdır. Nispeten biyo inert seramikler tipik olarak yapısal destek implantları olarak kullanılır. Bunlardan bazıları kemik plakaları, kemik vidaları ve femur başlarıdır. Yapısal olmayan destek kullanımlarına örnek olarak havalandırma tüpleri, sterilizasyon cihazları ve ilaç verme cihazları verilebilir [34]. Ticari biyo inert biyoseramikler, hem dental hem de ortopedik uygulamalar için kullanılan alümina ( $Al_2O_3$ ) ve zirkonyayı ( $Zr_2O_3$ ) içerir [37].

#### 3.1.1. Alümina Biyoseramik

Yaklaşık 40 yıldır, kalça endoprotezlerinin femur başlarını şekillendirmek için kimyasal olarak çok saf, son derece ince taneli polikristalin alümina seramikler kullanılmıştır. Biyomedikal uygulamalarda kullanılan alüminanın özellikleri ve gerekli saflığı çok daha düşük bir ortalama tane boyutunun, aynı anda eğilme mukavemetinde 450 MPa üzerine çıkan bir artışla belirtilmesi bakımından öncekinden farklıdır. Bu, yüksek sinterleme sıcaklıklarında tane büyümesinin baskılanmasının, yüzde birkaç onda bir aralığında küçük miktarlarda magnezyum oksit ilavesiyle elde edildiği tane sınırı mühendisliği ile başarılabilir. Alüminanın tane sınırları boyunca magnezyum oksit birikmesi, yeniden kristalleşme süreciyle bağlantılı tane sınırı hareketine karşı bir bariyer görevi gören ince bir spinel tabakası ( $MgAl_2O_4$ ) ile sonuçlanacaktır. Bu nedenle, yeniden kristalleştirme ile büyük tanelerin oluşumu etkili bir şekilde bastırılacak ve Mg katkılı alüminanın mekanik gücü artırılacaktır. Kalça endoprotezlerinin femur başları için alümina bazlı malzeme ailesinin birkaç ürününün temel mekanik özelliklerini gösterir.

Mathys Orthopädie GmbH (Bettlach, İsviçre) tarafından üretilenler, seramik öncü tozların tane boyutunun küçültülmesinin, malzemenin hem eğilme mukavemetini hem de kırılma tokluğunu önemli ölçüde arttırdığı açıktır. Geçmişte, uzun süreli alümina

taşıyan implantların vücutta yüksek alüminyum konsantrasyonuna yol açabileceğine dair bazı endişeler dile getirildi. Bu tür artmış alüminyum seviyeleri, diyaliz osteomalazisi, ensefalopati ve bazı anemi formlarında etiyolojik bir ajan olarak kabul edilir. Bununla birlikte, bugüne kadar insan kemiğindeki alüminyumun üst güvenlik seviyeleri hakkında hiçbir klinik rapor bulunmadığından, alümina femur başlarından salınan çok küçük miktarlardaki alüminyumun etkisinin bile daha fazla araştırılması gerekmektedir. Alüminadan yapılan femur başlarının ve asetabular kapların mekanik performansı, endoprotez kalça implantının ömrü için çok önemli olduğu için yoğun araştırma ve geliştirme çabalarının konusu olmuştur. Bu nedenle, bu seramik yapı parçalarının arıza olasılığı araştırılmış [38].

316L paslanmaz çelik Alümina ile kaplanıp nanoyapılı alümina ince filmler, Sol-Gel daldırma kaplama yöntemi ile paslanmaz çelik üzerine kaplanmıştır. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filmleri, çatlama oluşumunu önlemek için kaplamadan hemen sonra bir solvent banyosunda tutularak kuruma hızı düşürülmüştür. Kalsinasyon sıcaklığının ve çekme hızının yapısal özellikler üzerindeki etkileri XRD ve SEM kullanılarak analiz edildi. Topografya ve kaplama kalınlıkları AFM ile analiz edilmiştir. Yukarıdaki parametrelerin kaplamaların korozyon önleyici performansı üzerindeki etkileri, elektrokimyasal polarizasyon tekniği ile değerlendirilmiştir. Sonuçlar, en iyi korozyon korumasını elde etmek için optimum kalsinasyon sıcaklığının 400°C olduğunu göstermiştir. 1mm/sn çekme hızına sahip tek seferlik kaplamanın kalınlığı yaklaşık 146 nm idi [39]. Fakat bu çalışmada gördüğümüz gibi yüksek sıcaklıktan dolayı daha fazla maliyetli olur. Ayrıca biyoaktifliği testi yapılmamıştır.

### **3.1.2. Stabilize Zirkonya**

Daha önceki şüphelere rağmen, (Willmann, 1993) zirkonya malzemeleri, özellikle yttria (Y-PSZ), magnezya (Mg-PSZ) ve kalsinya (Ca-PSZ) ile kısmen stabilize edilmiş tetragonal zirkonya, biyomedikal cihazlarda çeşitli uygulamalar bulmuştur. En önemlisi kalça endoprotezlerinde femoral toplar için sert ve sert yapısal seramik malzeme ve doğal dişlere renk uyumlu diş kaplamaları dahil olmak üzere restoratif diş hekimliği malzemesi olarak. Yakın zamanda, çeşitli zirkonya seramiklerinin modern kemik değiştirme ve onarım uygulamalarında ortopedik implantlar, ince filmler ve

diğer metalik implantlar üzerindeki kaplamalar, gözenekli kemik iskeleleri ve kemik aşu malzemeleri ve kemik çimentoları ve spinal stabilizasyon olarak çeşitli zirkonya seramiklerinin kullanımı hakkında kapsamlı bir inceleme yayınlandı [40].

### **3.2. BİYOAKTİF SERAMİKLER**

Biyoinert seramiklerin aksine osseoiletken seramikler, biyomalzeme yüzeyinde kemik büyümesine aracılık eden proteinlerin adsorpsiyonu tarafından tetiklendiği düşünülen ara yüz boyunca kemiğe kimyasal bağlanma dahil olmak üzere canlı doku ile pozitif bir etkileşim gösterir. Bu nedenle, biyokimyasal olarak aracılık edilen güçlü bir bağlanma osteogenezi olacaktır. Sıkıştırma kuvvetlerine ek olarak, bir dereceye kadar çekme ve kesme kuvvetleri de ara yüz yoluyla iletilebilir ('kemik büyümesi'). Tipik biyoaktif malzemeler, kalsiyum fosfatlar ve biyo-camlar zayıf mekanik güçleri nedeniyle bu biyoaktif seramikler ağırlıklı olarak kemik boşluğu dolgu maddeleri ve aksi takdirde güçlü metalik endoprotez gövdelerinin kemik büyümesini uyarıcı kaplamaları ve ayrıca orbital implantlar olarak ve kemik rejeneratif dış uygulamalarında kullanılır. Kalsiyum fosfat seramiklerinin özellikleri ve uygulamaları çok ayrıntılı olarak ele alınacak olsa da, aşağıda biyocamların bileşimi ve işlevselliği hakkında sadece kısa bir açıklama verilecektir [41].

#### **3.2.1. HA Biyoseramik**

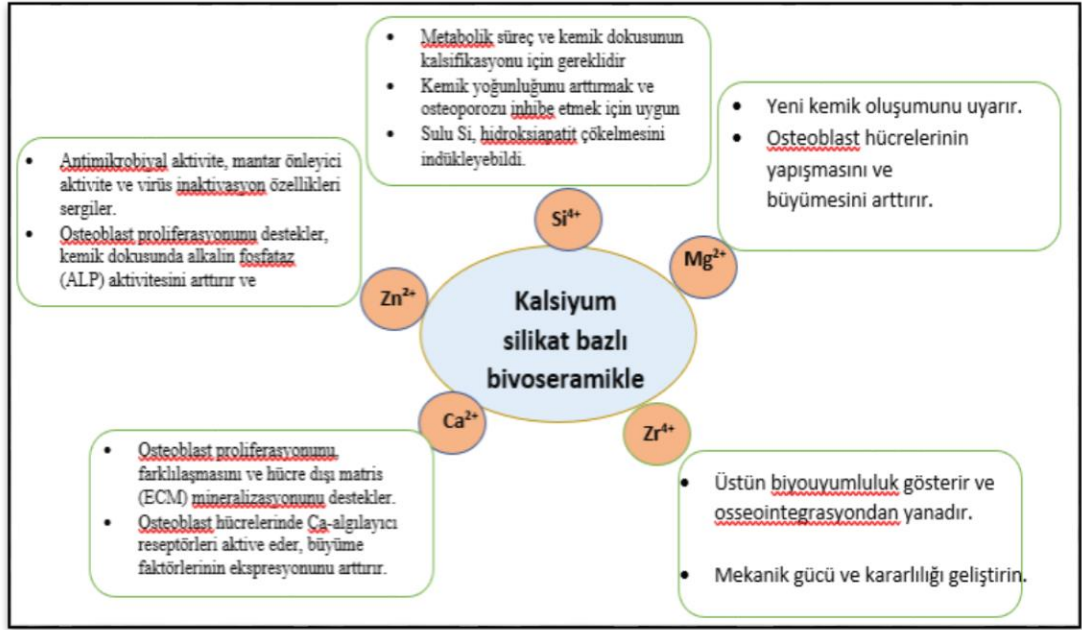
HA en önemli ve dolayısıyla en çok araştırılan biyoseramik malzemelerden biridir. Kemiğin inorganik yapı iskelelerini oluşturan biyolojik apatit, kimyasal ve yapısal olarak doğal olarak oluşan jeolojik HA'e çok yakındır. Bununla birlikte, biyoapatit, istisnai olarak küçük tane boyutu, yüksek derecede karbonat ikamesi, belirgin OH eksikliği, Ca iyonlarının metabolik olarak önemli diğer elementlerle değiştirilmesi, kafes boşluklarının varlığı ve kemiğin yeniden şekillenmesinden sorumlu olan artan çözünürlük dahil olmak üzere birçok önemli açıdan inorganik HA ten farklıdır. Bununla birlikte, sentetik bir seramik malzeme olarak HA mekanik olarak zayıftır ve bu nedenle orta derecede çekme, kesme veya sıkıştırma kuvvetlerini bile kaldıramaz [31]. Çeşitli malzemeler arasında, yaygın seramik ürünler, HA  $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$  ve trikalsiyum fosfat  $[Ca_3(PO_4)_2]$  dahil olmak üzere kalsiyum fosfatlara dayanmaktadır.



Çünkü bunlar diş hekimliğinde ve ortopedikte halen başarıyla kullanılmakta uygulamalar. İdeal kemik ikamelerinin temel önermesi, mekanik özelliklerin insan kemiğine adapte edilmesi gerektiği ve vücudun kendi biyolojik dokularının emilim yoluyla zamanla yenilenebileceğidir. Rezorpsiyon prosedürü hem materyalin çözünmesi hem de osteoklastik hücreler tarafından başlatılır. Bununla birlikte, sinterlenmiş kalsiyum fosfatlar genellikle düşük kırılma tokluğuna ve basınç dayanımına sahiptir. Ayrıca, kalsiyum fosfat seramiklerinin düşük çözünme hızı normal olarak düşük emilim kinetiğine işaret eder [42]. 316L paslanmaz çelik dip coating kullanarak HAP ile kaplandı. Kaplama yaptıktan sonra korozyon özelliği iyileştirdi ve ince kalınlık bir elde edilmiştir. Ayrıca porozite yüksek oranda tespit edilmiştir ve böyle hücre büyümesini iyileştirdiği [10]. Kaplamada dikkat edilmesi gereken şeylerden bir tanesi kaplamanın kalınlığı bu yüzden dip coating kullanıldığı zaman hız oranına göre kaplama kalınlığı değişmektedir. HAP kaplamasında farklı kaplama kalınlığı elde edip implant ile yapışma kuvveti ölçüldü ve daha ince kaplama kalınlığı daha fazla yapışma kuvveti elde edilmiştir [44].

### **3.2.2. CaSiO<sub>3</sub> Biyoseramikler**

CaSiO<sub>3</sub> bazlı seramikler şu anda yukarıda açıklanan kalsiyum fosfat seramiklerine bir alternatif olarak araştırılmaktadır. Şekil 3.1, CaSiO<sub>3</sub> bazlı seramiklerin iyonik çözünme ürünlerine verilen biyolojik tepkinin şematik bir genel görünümünü göstermektedir. Literatür incelemeleri, CaSiO<sub>3</sub> bazlı seramiklerin önemli bir özelliğinin, osteoblast proliferasyonunu ve farklılaşmasını destekleyen bir konsantrasyonda iyon salma eğilimleri olduğunu göstermiştir. Ek olarak, kimyasal bileşimlerdeki nispeten geniş CaSiO<sub>3</sub> bazlı malzemeler, mekanik mukavemeti düzenlemede büyük etkiye sahip olabilir, bu da onları stres ve yük taşıma uygulamaları yapabilir hale getirir.



Şekil 3.1. CaSiO<sub>3</sub> bazlı seramiklerin iyonik çözünme ürünlerine biyolojik tepkiye genel bakış.

Ca-P ikili sistemle karşılaştırıldığında, biyomedikal uygulamalar için Ca-Si ikili sistemi hakkında az sayıda çalışma rapor edilirken, Ca-Si sisteminin bileşikleri inşaat, tarım ve diğer metalürjik uygulamalar için kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Biyoaktif malzeme hazırlamanın geleneksel yöntemi, eriyik söndürmedir; Ca-Si ikili sisteminin yalnızca sınırlı bir bileşim aralığı eritilebilir. Ca-Si sistem faz diyagramı, sıvı-sıvı karışabilirlik aralığının 1871°C üst kritik çözelti sıcaklığında ve 1705 ± 10°C solvus sıcaklığında, asimetric olduğunu gösterir. 1700°C'nin üzerindeki camlar söndürülürken beyaz opak Ca açısından zengin faza ve berrak silisli faza sahiptir, bu da geleneksel eriyik söndürme yöntemiyle bu alanda bileşime sahip camların sentezlenmesini imkansız hale getirir. Bu, biyomedikal alan için daha az olgun olan Ca-Si ikili sistem araştırmalarının geliştirilmesinin nedeni olabilir. Bununla birlikte, 1980'de sol-jel prosedürü ile Ca-Si ikili sistemi üretme yetersizliğini ilk kez bildiren Hayashi T ve Saito H, etanol ile reaksiyona giren yüksek saflıkta Ca metali kullandı. Alkoksitlerin hidrolizi ile araştırdılar, bu da hidrolize edilmiş ürünün çökmesine neden oldu. Hayashi T ve Saito H ayrıca kalsiyum kaynağı olarak kalsiyum nitrat kullandıklarında, daha yüksek sıcaklıklarda tamamen beyaz tozlar içeren kristalli Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O'ya yol açan yarı saydam veya opak bir jel elde edildiğini bildirdi. 1992 yılında Bansal NP, kalsiyum nitrat tetra hidratın

alkollü solüsyonunun tetraetil ortosilikat (TEOS) ile karıştırıldığı kalsiyum nitrat tetrahidratı kalsiyum öncüsü olarak kullanarak şeffaf bir jel elde etmeyi başardı. Catauro M ve diğer tetrametil ortosilikat (TMOS) ve Ca benzer sonuçlar 1997  $(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   $\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  cam bileşimi için ön madde olarak. Daha sonra Vallet-Regi  $\text{CaO}_2\text{SiO}$  biyolojik özellikleri üzerinde bir yayın arka arkaya rapor 2 ikili sistem. Trikalsiyum silikat ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ), dikalsiyum silikat ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) ve monokalsiyum silikat ( $\text{CaSiO}_3$ ) gibi Ca/Si oranında değişiklik gösteren üç önemli Ca-Si bileşiği gözlenmiştir [8].

### 3.2.2.1. $\text{CaSiO}_3$ Hazırlaması

Mevcut çalışmalar için  $\text{CaSiO}_3$  tozları,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'nun  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ile reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Kısaca, pH 11.4 olan 1000 ml 0.4 mol  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi oda sıcaklığında kuvvetlice karıştırıldı ve beyaz bir çökelti üretmek için 1000 ml 0.4 mol  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  40 ila 60 dakika boyunca damla damla ilave edildi. Beyaz çökelti daha sonra 12 saat karıştırıldı, ardından  $\text{Na}^+$  ve  $\text{NO}_3^-$  iyonlarını uzaklaştırmak için dört kez damıtılmış su ile yıkandı ve daha sonra dağılım özelliklerini iyileştirmek için iki kez %100 etanol ile yıkandı. Yıkandıktan sonra kalan sıvı, vakumla süzülerek çıkarıldı ve çökelti, 80°C'de 24 saat kurutuldu. h- $\text{CaSiO}_3$ , tozların 800°C'de kalsine edilmesiyle elde edildi [45].

Paslanmaz çelik (316L)/ (HA) ve SS-316L/  $\text{CaSiO}_3$  yapılmış kompozitlerin ve fonksiyonel derecelendirilmiş malzemelerin yapısal, fiziksel ve mekanik davranışlarını araştırmayı amaçlamıştır. Sinterleme. X-ışını kırınımı kullanılarak yapılan yapısal analiz, yüksek sıcaklıkta sinterlemenin 316L paslanmaz çelik ve HA bileşikleri arasında reaksiyona yol açtığını, 316L paslanmaz çeliğin ve  $\text{CaSiO}_3$ 'nin ise 316L paslanmaz çeliğin / $\text{CaSiO}_3$  kompozitlerinde sinterleme işlemi sırasında bozulmadan kaldığını gösterdi. Ağırlıkça % 40 ve % 50 HA'dan oluşan kompozitlerde boyutsal bir genişleme bulundu. Minimum büzülme ortaya çıktı ağırlıkça %50'de  $\text{CaSiO}_3$  kompozit, maksimum büzülme ise saf paslanmaz çelik-316L, HA ve  $\text{CaSiO}_3$  içeren numunelerde ortaya çıktı. 316L Paslanmaz çelik /HA'nın basınç mekanik özellikleri, HA içeriğinin ağırlıkça %20'ye kadar artmasıyla keskin bir şekilde ve  $\text{CaSiO}_3$  içeriğinin 50'ye kadar artmasıyla kademeli olarak azaldı. 316L

paslanmaz çelik/CaSiO<sub>3</sub> kompozitleri için ağırlıkça %316L paslanmaz çelik/HA'nın FGM'sinin mekanik özellikleri sıcaklıktaki artışla düşerken, sıcaklık artışı ile 316L paslanmaz çelik/ Kalsiyum Silikatın FGM'si için iyileştirildi. FGM'lerin her iki kompozit sisteme göre daha iyi sıkıştırma mekanik özellikleri ortaya çıkardığı tespit edilmiştir. Bu nedenle, 316L/CaSiO<sub>3</sub> kompozitleri ve bunların FGM'leri, SS-316L/HA kompozitlerine ve bunların FGM'lerine ve ayrıca fiziksel ve yapısal olarak geliştirilmiş mekanik ve geliştirilmiş derecelendirmeye sahip yeni geliştirilmiş SS-316L/CS FGM'lerine göre üstün sıkıştırma mekanik özelliklerine sahiptir. özellikler, yük taşıma uygulaması olan bileşenlerde potansiyel olarak kullanılabilir [46].

### **3.3. POLİMERLER**

Polimerler, doku mühendisliği uygulamalarında yapı iskelesi imalatı için birincil malzemelerdir ve bu alanda birçok biyolojik olarak parçalanabilen polimerik malzeme zaten kullanılmaktadır. Bunlar şu şekilde sınıflandırılabilir:

#### **3.3.1. Doğal Polimerler**

Polisakaritler: Nişasta, aljinat, kitin/kitosan, hyaluronik asit türevleri veya proteinler (soya, kolajen, fibrin jelleri, ipek) dahil olmak üzere doğal bazlı malzemeler;

#### **3.3.2. Sentetik Polimerler**

Poli (laktik asit) (PLA), poli (glikolik asit) (PGA), poli ( $\epsilon$ -kaprolakton) (PCL), poli (hidroksil butirat) (PHB) gibi sentetik polimer Birçok avantaj ve dezavantaj, bu iki farklı biyomateryal sınıfını karakterize eder. Sentetik polimerler nispeten iyi mekanik mukavemete sahiptir ve şekilleri ve bozulma hızları kolaylıkla değiştirilebilir, ancak yüzeyleri hidrofobiktir ve hücre tanıma sinyallerinden yoksundur. Doğal olarak türetilen polimerler, hücre yapışmasını ve işlevini pozitif olarak destekleyebilen biyolojik tanımanın potansiyel avantajına sahiptir, ancak zayıf mekanik özelliklere sahiptirler. Birçoğunun arzı da sınırlıdır ve bu nedenle maliyetli olabilir. Bu gözden geçirme, kontrollü koşullar altında ve öngörülebilir ve tekrarlanabilir mekanik

özelliklere, bozulma hızına ve mikro yapıya sahip büyük ölçekte üretilebilen sentetik biyobozunur polimerlere odaklanacaktır.

PGA, PLA ve bunların kopolimerleri, poli (laktik asit-ko-glikolik asit) (PLGA), doku mühendisliğinde en sık kullanılan lineer alifatik polyesterlerin bir ailesidir. Biyouyumlu oldukları ve *in vivo* olarak kontrol edilebilir bir bozulma oranı ile toksik olmayan bileşenlere bozuldukları ve klinik kullanım için FDA (ABD Gıda ve İlaç Dairesi) onayı kazanmış, bozulabilir cerrahi süttürler olarak uzun bir kullanım geçmişine sahip oldukları gösterilmiştir. Bu polimerler, ester bağlarının hidrolizi yoluyla bozunur sonunda vücuttan karbondioksit ve su şeklinde atılan bozunma ürünleri ile; bozunma hızları, kimyasal bileşimi, kristalliği, moleküler ağırlık değerini ve dağılımı değiştirerek birkaç haftadan birkaç yıla kadar gereksinimleri karşılayacak şekilde uyarlanabilir.

### **3.3.2.1. PGA**

İskele için polimer olarak yaygın olarak kullanılmaktadır, nispeten hidrofilik doğasından dolayı, sulu çözeltilerde veya *in vivo* olarak hızla bozunur ve iki ila dört hafta arasında mekanik bütünlüğünü kaybeder. PGA, doku mühendisliğinde en yaygın kullanılan yapı iskelelerinden biri olarak dokunmamış lifli kumaşlara işlenmiştir.

### **3.3.2.2. PLA**

PLA tekrarlama ünitesindeki (PGA ile karşılaştırıldığında) ekstra metil grubu, onu daha hidrofobik yapar, suya moleküler afiniteyi azaltır ve daha yavaş bir hidroliz hızına yol açar. PLA, hidrolitik deesterifikasyon ile laktik aside indirgenir. Morfoloji ve kristallik, PLA biyolojik bozunma oranını ve mekanik özellikleri güçlü bir şekilde etkiler bu nedenle PLA iskelesi *in vitro* ve *in vivo* olarak yavaş yavaş bozulur ve mekanik bütünlüğü birkaç aya kadar korur.

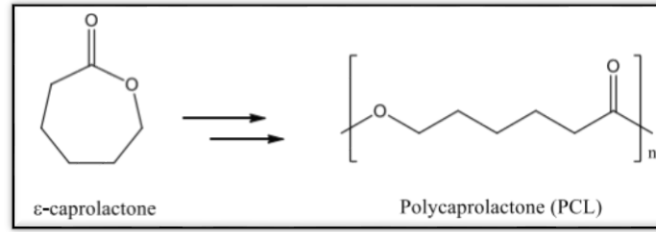
PGA ve PLA arasında ara bozunma hızları elde etmek için, PLGA'yı sentezlemek için çeşitli laktik ve glikolik asit oranları kullanılır. Farklı PGA/PLA oranlarına sahip (50:50, 65:35, 75:25, 85:15, 90:10) PLGA kopolimerleri şu anda cilt dokusu

rejenerasyonunda ve genellikle dikiş uygulamalarında kullanılmaktadır. Bu polimerler (PLA, PGA ve PLGA), belirli insan klinik uygulamaları için FDA tarafından onaylanan birkaç sentetik polimer arasındadır.

### 3.3.2.3. PCL

Doku mühendisliği araştırmalarında da kullanılan poli( $\epsilon$ -kaprolakton) (PCL) ve poli (hidroksil bütirat) (PHB) gibi başka lineer alifatik polyesterler de vardır. PCL, PLA, PGA ve PLGA'dan önemli ölçüde daha yavaş bir oranda bozunur [47].

Mikro organizmalar tarafından parçalanabilecek sentetik polimerleri tanımlama çabalarının ardından ticari olarak temin edilebilir hale geldi. Genel olarak PCL, çeşitli anyonik, katyonik ve koordinasyon katalizörleri kullanılarak  $\epsilon$  kaprolaktonun halka açılması polimerizasyonu ile hazırlanabilir (Şekil 3.2) [48].



Şekil 3.2. Poly ( $\epsilon$ -caprolactone).

PCL, yarı kristal bir polyesterdir; kristalitesi artan moleküler ağırlıkla azalma eğilimindedir. 55 – 60 °C erime sıcaklığı ve -54 °C cam geçiş sıcaklığı ile hidrofobiktir ve iyi bir organik çözücü çözünürlüğüne sahiptir. PCL'nin çekme mukavemeti düşüktür (~23 MPa), ancak kırılmada çok yüksek uzama (%4700) onu çok iyi bir elastik biyomateryal yapar. Sonuç olarak, PCL mikroküreler, lifler ve gözenekli malzemeler gibi çeşitli malzeme şekilleri elde etmek için işlenebilir ve bu nedenle yara kapatma zımbaları, yapı iskeleleri veya bir yıllık implant edilebilir kontraseptif gibi uzun vadeli ilaç dağıtım sistemleri olarak kullanılır. Özellikle, *in vitro* olarak, uzun vadeli bir implant uygulama cihazı olarak tercih edilmesi, çok düşük bozunma hızı ve yüksek ilaç geçirgenliğinden kaynaklanmaktadır. Mevcut araştırmalarda, PCL, mikro ve nano boyutlu ilaç dağıtım araçlarının geliştirilmesi için kullanılmaktadır, ancak bozulma oranı (2-3 yıl), bu kullanım için Gıda ve İlaç Dairesi (FDA) tarafından

onaylanması gereken önemli bir konudur. PCL, genel polimer erozyonunu hızlandırmak için genellikle diğer polimerlerle karıştırılır veya kopolimerleştirilir. Öte yandan, PCL'nin doku mühendisliği etkileri çoktur. PCL ve PCL kompozitleri kemik, bağ, kırık, deri, sinir ve damar dokularının rejenerasyonu için doku mühendisliği iskeleleri olarak kullanılmıştır. PCL'nin işlenebilirliği, yapıştırılmış mikro kürelerden, elektrospun liflerden veya porojen lifi ile üretilen gözenekli ağlardan oluşan yapı iskelelerinin oluşumuna izin verir. Bununla birlikte, PCL'nin kullanımı, olumsuz hücre yapışmasına, yayılmasına ve çoğalmasına yol açan yüksek hidrofobikliği ile sınırlıdır. Bu nedenle, PCL'nin fonksiyonel modifikasyonu gereklidir [46].

PCL ile harmanlanmış yeni  $\text{CaSiO}_3$  tabanlı malzemenin biyolojik davranış sınırlamasını aşmak için solventsiz işleme ile geliştirildiğini ve kemik dokusu mühendisliği için yeterli gözenek morfolojisi ve gözenek boyutuna sahip ideal gözenekli 3D yapı iskelesini üretilmiştir. Araştırmalara göre, 3D CS yapı iskelesinin yalnızca mekanik özelliklerde artış sağladı.  $\text{CaSiO}_3$  PCL daha sağlam veya daha fazla biyolojik davranış aralığına yol açan artan biyoseramik ile 3D yapı iskelelerinin üretilmesine yardımcıdır [50].

## BÖLÜM 4

### 316L PASLANMAZ ÇELİĞİN KAPLAMA TEKNİKLERİ

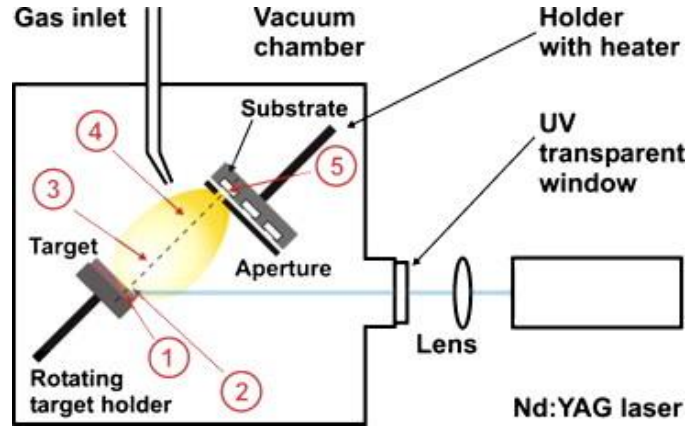
316L paslanmaz çeliğin çeşitli kaplama teknikleri var.

#### 4.1. DARBELİ LAZER BİRİKTİRME

Bir vakum odasındaki bir hedef, bir lazerle (tercihen ultraviyole (UV) rejiminde) nano saniye darbeleri ile materyal hedeften uzaklaştırılacak şekilde ışınlanır. Yüksek yoğunluklu lazer ışınması sırasında malzemenin bu "patlayıcı şekilde çıkarılması", yani ablasyon, yüzeye dik bir akışta genişleyen ve bir tutucu sistemde uygun bir alt tabaka üzerinde toplanan bir plazmanın oluşumuna yol açar. Çok sayıda darbeden malzemelerin birikmesi, nanometre altı aralığında mikrometre kalınlığında filmlerin büyümesine yol açar. Filmler yüksek vakumda üretilebilir, ancak tipik olarak filmler oksijen (oksit filmlerin üretimi için kullanılır) veya nitrojen (nitrür filmler için kullanılır) gibi reaktif bir arka plan gazında üretilir. Ayrıca argon gibi aktif olmayan bir arka plan gazı da sıklıkla kullanılır [51].

İnce ZrC tabakası, sıcaklık 800°C olan numune darbeli lazer birikimi kullanılarak östenitik 316L paslanmaz çelikte kısmen biriktirilmiştir. İnce filmin kalınlığı, 49.6nm yüzey pürüzlülüğü ile 4.93-8.10 µm civarındadır. Filmlerin yüzeyi çok pürüzsüzdü. Zr ve C'nin varlığı SEM ve EDS sonuçlarında tespit edildi, ancak muhtemelen alt tabakalar üzerindeki ince filmlerin geriliminin azalması nedeniyle XRD modelinde görünmedi. ZrC'nin numunenin yüzeyinde kısmen kaplanmış olduğu tespit edilebilir. ZrO<sub>2</sub>'nin küçük bir kısmı, film oksijen akışı enjeksiyonunda biriktirildiği için numune üzerinde bulunmuştur. Bu nedenle, ince filmin kalitesini iyileştirmek için arka plan gazı oksijen içermeyen gazla değiştirilmelidir [52].





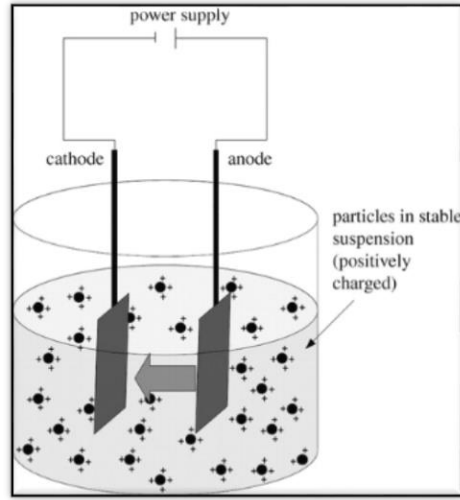
Şekil 4.1. Sayıyla gösterilen PLD aşamalarına genel bakış. aşama 1) katı hedefte ışık emilimi. aşama 2) lazer darbesi sırasında tek boyutlu genişleme. aşama 3) serbest üç boyutlu genişleme. arka plan gazında aşama 4) genişlemesi. aşama 5) numune üzerinde film büyümesi [51].

#### 4.2. PLAZMA PÜSKÜRTME

Plazma püskürtme işleminin ana bölümleri, plazma jetinin üretilmesi, plazma jeti içindeki partiküllerin enjeksiyonu ve işlenmesi ve son olarak kaplamanın oluşturulmasıdır [53].

#### 4.3. ELEKTROFORETİK BİRİKTİRME

Elektroforetik biriktirme (EPD), biyomalzemelerin, özellikle biyoaktif kaplamaların ve biyomedikal nano yapıların işlenmesi için etkili bir teknik olarak artan bir ilgi görmektedir. EPD'nin çok çeşitli mikro yapıların ve nano yapıların yanı sıra benzersiz ve karmaşık malzeme kombinasyonlarının üretimi için iyi bilinen avantajlarından, partikül formundaki iyi dağılmış biyomateryal süspansiyonlarından (mikro boyutlu ve nano ölçekli parçacıklar, nanotüpler, nanoplateletler) başlayarak yararlanılmaktadır. Şekil 4.2.'de şematik olarak gösterildiği gibi genellikle iki elektrotlu bir hücrede gerçekleştirilir. Bir sıvı içinde dağılmış yüklü parçacıkların çalışma elektroduna doğru hareketi elektroforez ile sağlanır ve elektrot üzerinde katı tortu oluşumu ve büyümesi esas olarak partikül pıhtılaşması yoluyla gerçekleşir. EPD, ince tozlar (genellikle yaklaşık 30  $\mu\text{m}$ 'den küçük partikül boyutu) veya koloidal süspansiyonlar şeklinde mevcut olan çok çeşitli malzemelere uygulanabilir. Metaller, polimerler, seramikler, camlar ve bunların kompozitleri EPD ile biriktirilebilir [54].



Şekil 4.2. Süspansiyonda negatif elektrota doğru göç eden pozitif yüklü parçacıkları gösteren elektroforetik biriktirme (EPD) hücresi.

316L paslanmaz çelik HA elektroforetik biriktirme yöntemiyle kaplandı ve farklı voltaj kullanarak kaplama kalınlığı ölçüldü. Ayrıca kaplamanın pürüzlülüğü ölçüldü pürüzlülük artınca biyoaktivitesi artıyor bu da implant yüzeyinde kemik artmasına neden olmaktadır. 60v da çatlaksız bir kaplama elde edildi [55]. Bu çalışma yetersiz olabilir onun sebebi kaplamanın biyoaktifliğinden bahsedilmemiştir, ayrıca korozyon testleri yapılmamıştır.

#### 4.4. SOL-JEL

Daldırma yoluyla sol-jel ince film oluşumu sırasında, polimerik veya partiküllü inorganik öncüler, eşzamanlı kurutma ve devam eden yoğunlaşma reaksiyonları ile yerçekimi drenajını içeren karmaşık bir işlemle numune yüzeyinde konsantre edilir. Polimerik öncülerden biriken filmlerin yapısı, öncülerin boyutu ve yapısı, nispi yoğunlaşma ve buharlaşma oranları, kılcal basınç ve numne çekme hızı gibi faktörlere bağlıdır [56].

Çeşitli teknikleri avantaj ve dezavantajları Çizelge 4.1'de listelenmiştir.

Çizelge 4.1. Kaplamaların avantajları ve dezavantajları.

Kaplama türleri	Kalınlık	Avantajlar	Dezavantajları
Darbeli lazer biriktirme	0,05 ila 5 $\mu$ m	Kristal ve amorf fazlar ile kaplama. Yoğun ve gözenekli kaplama.	Masraflı. Yüksek sıcaklık, biyolojik ajanların aynı anda dahil edilmesini önler.
Sol-jel tekniği	< 1 $\mu$ m	Yüksek yapışma gücü.	Ucuz. Düşük işleme sıcaklıkları. İnce kaplamalar. Gerekli kontrollü atmosfer. Öncülerin yüksek maliyeti.
Elektroforetik biriktirme (EPD)	0,1 ila 2,0 mm	Tek tip kaplama kalınlığı. Hızlı biriktirme. Karmaşık numuneleri kaplayın.	Çatlaksız kaplamalar üretmek zordur.
Plazma püskürtme	<20 $\mu$ m	Hızlı biriktirme; yeterince düşük maliyet ve daha az kaplama bozulması	Kötü yapışma; kaplama işlemi nedeniyle HAp yapısının değişmesi kaplama yoğunluğunda tekdüze olmama; yüksek sıcaklık prosedürü nedeniyle maddenin faz dönüşümü ve tane büyümesi

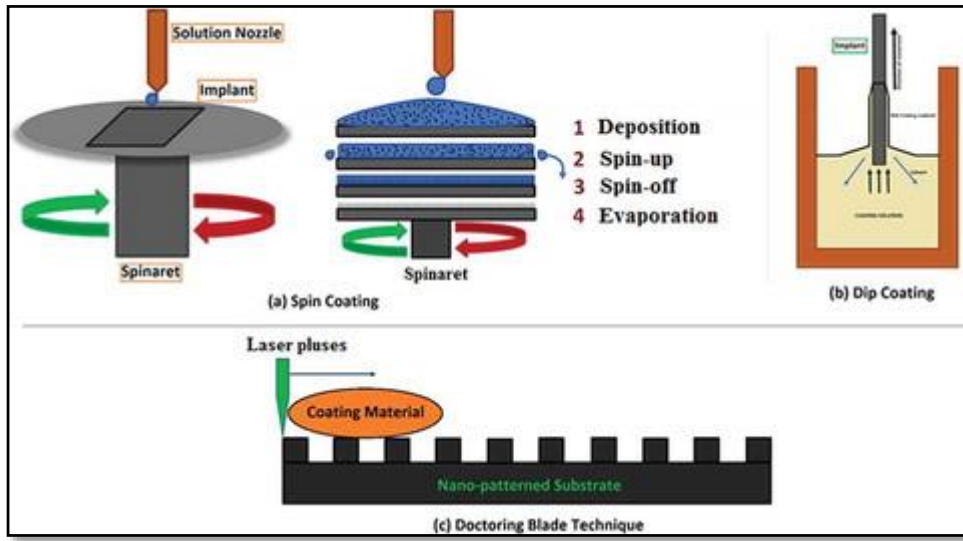
Biyomedikal uygulamalarda biyomimetik ve sol-jel olmak üzere iki tür ıslak kimyasal yöntem kullanılmıştır.

#### 4.4.1. Biyomimetik Kaplama

Biyomimetik kaplama tekniği, implant yüzeyleri üzerinde kemik benzeri bir apatit (kalsiyum fosfat) biriktirmek için kullanılır, böylece implantlar daha biyoaktif hale gelir ve osseointegrasyon ile sonuçlanır. Simüle edilmiş vücut sıvıları (SBF'ler) bu yöntemde kritik bir rol oynamaktadır. Bu kısa inceleme, bu alanda kaydedilen ilerlemeleri şu noktalara odaklanarak açıklamakta ve eleştirmektedir: İlk olarak, çeşitli SBF'lerin kompozisyon yönleri; ikinci olarak, kaplama kinetiğini geliştirmek için stratejiler; ve son olarak, polimerler ve metallere imal edilen çeşitli implant yüzeylerinin kaplanmasına ilişkin örnekler [57].

#### 4.4.2. Sol-Jel Tekniği

Sol-jel tekniği yüksek pH değeri ve yüksek sinterleme sıcaklıkları gerektirmeyen, biyomateryal sentezine giden basit-ıslak bir kimyasal yoldur. Sol-jel kaplama, sıvı bir çözeltili veya "sol" içindeki katı parçacıkların (1-500 nm) koloidal bir süspansiyonudur. Sol, Şekil 2'de gösterildiği gibi bir püskürtme, daldırmalı kaplama, döndürmeli kaplama veya sıyırma tekniği ile bir numune üzerine bırakılabilir [58].



Şekil 4.3. Sol-gel kaplama teknikleri.

Daldırma kaplama basit, düşük maliyetli, güvenilir ve tekrarlanabilir bir yöntemdir, ıslak bir sıvı filmin, numunenin hidrolize edilebilir, metal bileşikleri (veya kolayca oluşturulmuş partiküller) içeren bir çözeltiliye daldırılmasıyla biriktirilmesini ve sabit hızda bir atmosfere çekilmesini içeren bir yöntemdir. Metalin çözeltiliden çıkarılmasından sonra yüzeyinde homojen bir sıvı film oluşur. Oda sıcaklığında kurutulduktan sonra, uçucu çözücüler elimine edilecek ve olası kimyasal reaksiyonlar meydana gelecek, bu da ince bir kaplama filmi ile sonuçlanacaktır. Genellikle, bir su atmosferinde kuruduktan sonra, film ısı ile sertleştirme/kimyasal dönüşüme ihtiyaç duyar. Kaplama kalınlığı da değiştirilebilir ve etki eden parametreler solüsyonun viskozitesi, solvent buharlaşma hızı ve numunenin çıkarıldığı açıdır. Buharlaşma, çözücünün doğasına bağlıdır. Bu

yöntem, hangi çözücülerin kullanıldığına bağlı olarak, biriktirmenin birkaç saniye içinde daha hızlı gerçekleştirilmesi dışında, diğer ıslak kimyasal tekniklere benzer. Daldırma kaplama hem endüstri hem de laboratuvar uygulamalarında yoğun olarak kullanılmaktadır, çünkü bu, kolay adımların ardından ucuz hammadde ve ekipman anlamına gelir ve sonuçlar niteliksel olarak iyidir [59]. Daldırma kaplama, metalik, seramik, polimer filmler ve lifli malzemeler vb. dahil olmak üzere herhangi bir alt tabaka üzerine kaplamak için birçok endüstriyel alanda yaygın olarak kullanılan kolay ve ekonomik bir tekniktir [60].

316L paslanmaz çelik farklı oranlar PCL ile kaplandığında korozyon oranı azalmış görünür ve protein absorpsiyon oranı araştırılmıştır ve daha fazla PCL oranı olan kaplama daha fazla protein absorbe etti. Ama burada *in vitro* biyoaktivite testi araştırılmamıştır [61].

An improvement in corrosion resistance of 316L AISI coated using PCL-gelatin composite by dip-coating method araştırmasında 316L paslanmaz çelik PCL -jelatin ile kaplanmıştır. Burada farklı oranlarda PCL-Jelatin kullanılmıştır ve ona göre FTIR SEM korozyon dayanımı araştırılmıştır. Testlerin sonuçlarına göre kaplama yaptıktan sonra korozyon oranı azalmıştır ve kaplama düzgün ve tek biçimli bir kaplama olduğunu göstermektedir. Fakat, bu araştırma yeterli olmayabilir çünkü kaplama kemik oluşumunu test edilmemiştir [62].

316L paslanmaz çelik F-HAp/PCL çift katmanlı kaplama, PCL'nin 316L SS üzerine daldırılarak kaplanması ve ardından gelişmiş korozyon direnci ve biyoaktivite için F-HAp'ın elektrodepozisyonu ile elde edilmiştir. XRD, FT-IR ve XPS analizleri, florin apatit yapısına dahil edildiğini doğrular. F-HAp/PCL'nin tek tip gözenekli morfolojisi, hücrelerin yapışmasını ve çoğalmasını büyük ölçüde destekler. Elektrokimyasal çalışmalar, gelişmiş korozyon korumasına sahip FHAp/PCL çift katmanlı kaplamaların yararlı rolünü ortaya koymaktadır. Metal iyonlarından sızmadaki önemli azalma ve geliştirilmiş biyoaktivite ve hidrofilitiklik, F-HAp/PCL'nin *in vitro* osteo-uyumlu ve osteojenik olduğunu ortaya koymaktadır. Bu nedenle, 316L SS üzerinde hazırlanan F-HAp/PCL çift katmanlı kaplama, kalça, diz ve omuz eklemleri gibi yüksek yük taşıyan ortopedik implantlar için umut verici bir aday olabilir. Ama bu

kaplamanın hem uğraştırıcı hem de vakit alıcı ayrıca F-HAP biyosermiğin  $\text{CaSiO}_3$  daha az stres dayanma gücü vardır. Burada kaplama iki aşamadan oluştuğu için dip-coating ve elektrodpozisyon yöntemi kullanılarak ikinci katman olarak F-HAp kaplama yapıldı ondan çok uğraştırıcı hem de maliyetli olur.[63].

316L SS substratlar üzerindeki PVDF/HA nanokompozit kaplama, spin kaplama tekniği ile hazırlanmıştır. Bir PVDF matrisinde HA nanoparçacık varlığı SEM ve AFM analizleri ile sağlanmıştır. Elektrokimyasal çalışma, bir PVDF matrisinde HA nanoparçacık varlığının, Hank'in çözümündeki kaplanmış 316L SS alt tabakalarının korozyon korumasının performansını iyileştirdiğini keşfetti. Ağırlıkça %3 HA'nın varlığı, Hank'in solüsyonunda paslanmaz çelik korozyonuna karşı PVDF'nin inhibisyon etkinliğini %92.99'dan %99,99'a yükseltir. Önceki bulgulara göre, PVDF/HA nanokompozit kaplama (316L SS biyoimplantları için olası aday kaplama malzemesi olarak kabul edildi) daha iyi biyouyumluluğa ve gelişmiş korozyon direncine sahiptir[64]. PVDF'nin zayıf biyolojik bozunması, sıklıkla ikinci bir cerrahi prosedürün vazgeçilmez olduğu anlamına gelir [65].

## BÖLÜM 5

### DENEYSEL ÇALIŞMALAR

İmplantların insan vücudundaki başarısı, implantların yerleştirildiği ortamdaki biyoyumluluk ve biyofonksiyonellik gibi birçok faktöre bağlıdır. Bu nedenle, bu çalışma biyomedikal implant olarak kullanılan malzemelerin performansını iyileştirmeyi amaçlamaktadır. Aşağıdaki noktalar bu çalışmanın hedeflerini temsil etmektedir:

- 316L paslanmaz çeliğin mekanik özellikleri koruyup ve korozyon direncini arttırarak kaplama vasıtasıyla geliştirmek.
- 316L paslanmaz çeliğin dip coating kaplamasında farklı hızlarla kaplayıp en iyi sonuç veren kaplama hızı tespit etmektedir.
- 316L paslanmaz çelik numuneleri korozyon direncini ve biyoaktivliği arttırmak için  $\text{CaSiO}_3$  ve polimer kompozit kaplama (HA) uygulanmıştır.
- Bilyeli dövülmüş numunelerin  $\text{CaSiO}_3/\text{PCL}$  kaplamalı ve PCL kaplamalı Kemik oluşumunu araştırıldı.

Bu bölüm, bu çalışmada kullanılan materyalleri ve yöntemleri kapsar. Daha önce belirtildiği gibi bu çalışmanın hedefi 316L paslanmaz çeliğin  $\text{CaSiO}_3/\text{PCL}$  kaplayıp korozyon direncini geliştirmek ve biyoyumluluğu arttırmaktır.

#### 5.1. 316L PASLAMAZ ÇELİK SACI YÜZEY MODİFİKASYONU

Bu çalışmada 316L alaşımı kullanılmıştır. 316L paslanmaz çeliği saç şeklinde 1 x 1 x0,5 mm boyutlarla numuneler kesildi. Lazer Kesimi 316L parçalarda kayma izleri

oluşmasına neden olur. Bu kayma izlerini ortadan kaldırmak ve pürüzlü bir yüzeye sahip olmak için zımpara yöntemi kullanılmaktadır. 400 P zımpara SiC kağıdı esas olarak pürüzlülük konusunda büyük çukurlar ve heterojen yüzey oluşturmamak için kullanılmaktadır. Örnek vermek gerekirse, 800 P SiC zımpara kağıdı ile altlık yüzeyine zımpara yapıldığında hemen hemen hiçbir etki gözlenmemiştir.

Zımparalama işlemi yatay ıslak gönderme makinesi ile yüzeyler seri olarak 220, 400, 600, 800 ve SiC kağıdı ile aşındırıldı. 360 devir/dakika altında yapılır. Zımparalama işleminden sonra 316L paslanmaz çeliğin altlık parçaları, zımparalama ile oluşan tüm partiküller temizlenene kadar saf su ile yıkanmıştır. Daha iyi saflık elde etmek için “Etanol-su karışımı (hacimce yüzde 70 etanol ve hacimce yüzde 30 su) ile ultrasonik banyoda 15 dakika ultrasonik temizleme ve ardından 15 dakika aseton uygulandı. Ondan sonra asetonla temizlendi, daha sonra 1 dakika boyunca asit solüsyonunda (50 ml su 20 ml ve 15 ml nitrik asit) daldırıldı. Ondan sonra saf su içinde ultrasonik cihazıyla temizlendi.

Çizelge 5.1. 316L Paslanmaz çeliği kimyasal kompozisyonu.

Kalite	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo
316L (1.4404)	0.030	2.0	0.045	0.03	1.0	16.5- 17.5	10-14 arası	2-3 arası

## 5.2. KAPLAMA SOLÜSYONLARI HAZIRLAMA

### 5.2.1. CsSiO<sub>3</sub> Bu Çalışma İçin Hazırlanması

Mevcut çalışma için CaSiO<sub>3</sub> tozları, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 4H<sub>2</sub>O Merck KGaA 64271 darmedadt. Germany'nin Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 9H<sub>2</sub>O Merck KGaA 64271 darmedadt. Germany'nin ile reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Kısaca 100ml saf su 0.05 mol Ca (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 4H<sub>2</sub>O çözeltisi oda sıcaklığında kuvvetlice karıştırıldı ve beyaz bir çökelti üretmek için 100 ml 0.05 mol Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O 40 ila 60 dakika boyunca damla damla ilave edildi. Beyaz çökelti daha sonra 24 saat karıştırıldı, ardından Na<sup>+</sup> ve NO<sub>3</sub> iyonlarını uzaklaştırmak için birkaç kez saf su ile yıkandı. 80°C'de 12 saat kurutuldu. Ondan sonra elde ettiğimiz



tozu ezip daha küçük taneler elde edildi ve sonra elendi 0,08 mikro toz elde edildi. CaSiO<sub>3</sub>, tozların 900°C'de kalsine edilmesiyle elde edildi.

### **5.2.2. PCL-PCL/ CsSiO<sub>3</sub> Bulamacının Hazırlanması**

PCL peletleri [Sigma Aldrich, UK, Mw = 80 000] ve kloroform [CH<sub>3</sub>Cl, emsure] daha fazla kullanıldı. PCL (ağırlıkça %10)/ CsSiO<sub>3</sub> (ağırlıkça %5) 100ml kloroform içinde süspansiyonu 24 saat karıştırıldı. Ayrıca PCL %10 100ml kloroform içinde 24 saat karıştırıldı.

### **5.3. İMPLANT KAPLAMA TEKNİĞİ**

Hazırlanmış 316L paslanmaz çeliğin farklı hızlarla daldırma kaplama yöntemiyle kaplandı. Lap üretim cihazıyla kaplandı. Numuneleri, PCL/CsSiO<sub>3</sub>- PCL sülüsyonuna daldırıldı, 30 sn solüsyonun içinde bekletti ve 165 /244 / 400 mm/dk hızda çekildi, oda sıcaklığında havada 1 dakika bekletti ve tekrar süspansiyona daldırıldı. Bu işlem 4 defa tekrarlandı. Son olarak, kaplanmış numuneyi çözücüye buharlaştırmak için fırın içinde 50°C'de 5 DK kurutuldu. Burada farklı numuneyi solüsyondan çekme hızı kaplamanın kalitesi ve kalınlığa etkisi araştırmak için farklı hız seçildi.

### **5.4. SEM İLE YÜZEY ANALİZİ**

Kaplanmış saç numune yüzeylerinin morfolojisi, alan emisyon taramalı elektron mikroskobu Zeiss Ultraplus SEM makinesi (Zeiss, Almanya) yardımıyla gözlemlendi. CaSiO<sub>3</sub>+PCL ve PCL kaplama tabakası iletken değildir ve bu nedenle numuneler üzerinde Au/Pd püskürtme birikimine ihtiyaç duyulmuştur. Her iki daldırarak kaplanmış 316L paslanmaz çelik numunesinde 3nm kalınlığında Au/Pd kaplama oluşturulmuştur. Kaplamasız 316L paslanmaz çelik kontrol grubu numuneleri için püskürtücü biriktirme gerekli değildir. Gözlem 500x, 5000x, 100000x, 20000x gibi farklı büyütme kullanılmıştır.

## 5.5. SPEKTROSKOPİ YÖNTEMLERİ İLE YAPI ANALİZİ EDS-XRD

SEM analizi için kullanılan aynı cihaz yardımıyla, enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) kullanılarak elementlerin bileşimi analiz edildi. Kaplamaların  $\text{CaSiO}_3$ +PCL ve PCL bileşimini belirlemek için Zeiss Ultraplus (Zeiss, Almanya) EDS cihazı kullanıldı. Kaplamaların yapısal deseni XRD ile analiz edildi. 40kV ve 30mA'da Cu-K  $\alpha$  radyasyonu ile X-ışını kırınım (XRD) analizi için bir X-ışını kırınım ölçeri (Rigaku Ultima IV, Japonya) kullanıldı. Kaplanmış 316L paslanmaz çelik numuneleri ince film analiz protokolü ve otlatma için kullanılan XRD 2 $\theta$  açısı aralığı, 0,02 adım boyutunda ve 1s/adım süresinde 10 ila 90 arasındaydı. Boş ve kontrol numunesi olarak, ön işleme tabi tutulmuş kaplanmamış bir 316L paslanmaz çelik saçı yerleştirildi ve veri modeli, kaplanmış numune XRD verilerinden çıkarıldı.

## 5.6. FOURIER DÖNÜŞÜMLÜ KIZIL ÖTESİ SPEKTROMETRESİ FTIR

Fourier Dönüşümü Kızılötesi (FTIR veya IR) spektroskopisi, ilgilenilen organik veya inorganik malzemelerin çeşitli kızılötesi ışık dalga boylarının absorpsiyonunu ölçmek için kullanılan, genellikle tahribatsız bir tekniktir. Kızılötesi absorpsiyon bantları, belirli moleküler bileşenleri veya yapıları tanımlar ve kızılötesi rejimde frekansları gösteren kimyasal bağın titreşimli hareketlerinden dolayı malzemelerin kimyasal bağlanma bilgilerini sağlar. Kızılötesi spektrum, ışığın dalga boyuna (dalga sayısı) karşı kızılötesi yoğunluğunu (iletim yüzdesi veya absorpsiyon) kaydeder. IR spektrumu genellikle üç frekans (veya dalga sayısı/dalga boyu) bölgesine ayrılabilir: uzak IR (10~400  $\text{cm}^{-1}$ ), orta IR (400~4.000  $\text{cm}^{-1}$ ) ve yakın IR (4.000~14.000  $\text{cm}^{-1}$ ), orta IR bölgesi çoğu IR spektroskopi incelemede kullanılmaktadır. Temel kızılötesi deney, numune ile etkileşime girdikten sonra kızılötesi ışık yoğunluğundaki değişiklikleri ölçmektir [66]. Yoğunluk, yüzde geçirgenlik (%T) veya absorpsiyon (A) olarak ifade edilebilir [67].  $I_0$  ışında örnek olmadan kızılötesi detektöre ulaşan enerji veya radyan güç ise ve  $I$  bir örnek mevcutken algılanan enerji ise, geçirgenlik,

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (5.1)$$

Ve yüzde geçirgenlik:

$$\%T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (5.2)$$

Absorbans:

$$A = \text{Log}\left(\frac{1}{T}\right) = \text{Log}\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (5.3)$$

FTIR spektrumları, kimyasal bağ türlerini (fonksiyonel gruplar) tanımlamak için kullanılır. Kızılötesi absorpsiyon bandı konumu, tepe sayısı ve yoğunluğu, bilinen bileşiklerden oluşan bir kitaplıkla karşılaştırıldığında bilinmeyen materyalleri tanımlamak için kullanılan moleküler yapıların veya moleküler parmak izleri gibi fonksiyonel grupların özelliklerini temsil eder [68]. FTIR spektrumları, ince film eki olan bir Perkin Elmer Spectrum BX FTIR spektrometresi kullanılarak elde edildi ve spektrumlar, ortalama 25 taramada  $4 \text{ cm}^{-1}$  çözünürlükte elde edildi.

## 5.7. TERMAL ANALİZ TEKNİKLERİ TGA

Termal Analiz (TA), maddenin fiziksel bir özelliğinin ve reaksiyon ürünlerinin, madde kontrollü bir sıcaklık programına tabi tutulurken sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir teknikler grubu olarak tanımlanır [69].

Termogravimetri, numunenin sıcaklığı programlanırken numunenin kütlesinin zamana veya sıcaklığa karşı izlendiği bir tekniktir. Sıcaklık veya zamana karşı kütle kaybı veya kayıp yüzdesi grafiği elde edilebilir. Reaksiyon, her biri bir kütle değişimini temsil eden bir veya daha fazla adım olarak gösterilir. DTA, numune ile referans malzeme arasındaki enerji farkının zamana veya sıcaklığa karşı ölçüldüğü bir tekniktir. DTA eğrisi genellikle, apsis olarak T sıcaklığına karşı ordinat olarak enerjideki farkın bir grafiğidir. Geleneksel olarak, DTA'da endotermik tepe noktaları aşağı doğru çekilir ve

Yukarı doğru ekzotermik. Numunelerdeki sıcaklık değişimi, numunede kimyasal (faz geçişi, indirgeme ve oksidasyon, bozunma) ve fiziksel (kaynama, erime ve süblimleşme) değişiklikleri meydana getirir ve bunlar endotermik veya ekzotermik olabilir. DTA, ısının emildiği veya geliştiği herhangi bir süreci incelemek için kullanılabilir. DTA eğrisindeki çeşitli endotermik ve ekzotermik tepe noktalarının sayısı, şekli ve konumu, maddenin niteliksel olarak tanımlanması için kullanılabilir. Eşzamanlı teknikler, iki veya daha fazla tekniğin bir numuneye aynı anda uygulanmasını ifade eder. Bu alışmada, TG-DTA eşzamanlı teknikleri kullanılmıştır. Eşzamanlı tekniklerin kullanılması zaman ve numune tasarrufu sağlaması ve aynı koşullarda deney kurma imkânı vermesi nedeniyle avantajlıdır. Bu çalışmada, bir Shimadzu DTG-60H/TA-60WS eř zamanlı termal analiz cihazı kullanılarak TG/DTA analizi yapılmıştır. Isıtma rejimi 10°C/dk ila 500°C olarak seçilmiş, daha sonra bu sıcaklıkta 15 dakika tutulmuş ve daha düşük bir hızda (3.3°C/dk) 1000°C'ye kadar ısıtmaya tabi tutulmuştur.

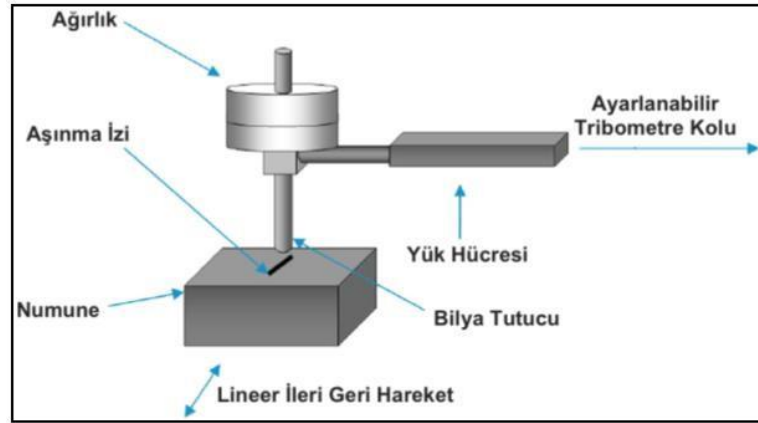
## 5.8. TAFEL

Korozyon testi için numunelere baka kalite alındı ondan sonra (SİC) 200,400,600,800 miş zımparalandı ve temizlendi ve ( 50 ml su 20 ml ve 15 ml nitrik asit ) daldırdı. Daha sonra numuneleri 400mm/dk hızıyla CaSiO<sub>3</sub>+PCL ve PCL ve kaplamasız numuneleri %35 NaCl saf su solüsyonunda polarizasyon testi yapıldı . Elektrokimyasal alışmalar, geleneksel üç elektrotlu bir hücrede (alışma elektrotu olarak 316L SS desteği, referans elektrot (SCE) ve karşı elektrot olarak elik ızgara) gerçekleştirilmiştir. Kaplanmış ve kaplanmamış numuneler, her deneyden önce 30 dakika boyunca SBF'ye daldırıldı. Elektrolitin pH'ı 7.4'te tutuldu. Potansiyodinamik polarizasyon çalışmaları, -1 ila 0,5 V potansiyel aralığında 5mV/s'lik bir tarama hızında gerçekleştirildi.

## 5.9. AŞINMA

316L paslanmaz elik numunelerinin aşınma testleri, şekil 6.1' de şematik olarak gösterilen (ileri-geri) aşınma test cihazında sabit yük altında, sabit hızda ve sabit mesafede ölçülmüştür. Aşınma testi öncesi numuneler cihazdaki numune yatağına

uygun gelecek şekilde cam kesilip bir cam üstüne yapıştırıldı yüzeyleri  $\text{CaSiO}_3$ +PCL ve PCL farklı hız 165, 244,400mm/dk çekme hızıyla kaplanma yapıldı. Aşınma testleri 41N yük altında, 0,1 m/s kayma hızında ve toplamda 100 m kayma mesafesinde gerçekleştirilmiştir. Aşınma sırasında sürtünme kuvveti, tribometre koluna bağlı olan yük hücresi ile ölçülüp anlık olarak bilgisayara kaydedilmiştir. Batıcı uç malzemesi olarak AISI 52100 kalite yüksek sertlikte çelik bilya kullanılmıştır.



Şekil 5.1. İleri-geri aşınma testi cihazının şematik gösterimi.

## 5.10. BİOAKTİVİTE

Kaplanmış kaplamaların *in vitro* biyoaktivitesi, kaplanmış numunelerin pH = 7.25 olan ve bileşimi insan kan plazmasınıninkine benzeyen bir simüle edilmiş vücut sıvısına (SBF) batırılmasıyla incelenmiştir. Testler 37 °C'de 3, 5, 7 günlük sürelerle statik koşullar altında (sıvı ikmal yok ve test sırasında çalkalama yok) yapıldı. Programlanan daldırma süresi sona erdiğinde, numuneler SBF'den çıkartıldı, kurutuldu ve bir desikatörde saklandı. Malzemeler, kızılötesi spektroskopisi (FTIR), X-ışını kırınımı XRD, taramalı elektron mikroskobu (SEM/EDS) ve transmisyon elektron mikroskobu ile karakterize edildi.

## BÖLÜM 6

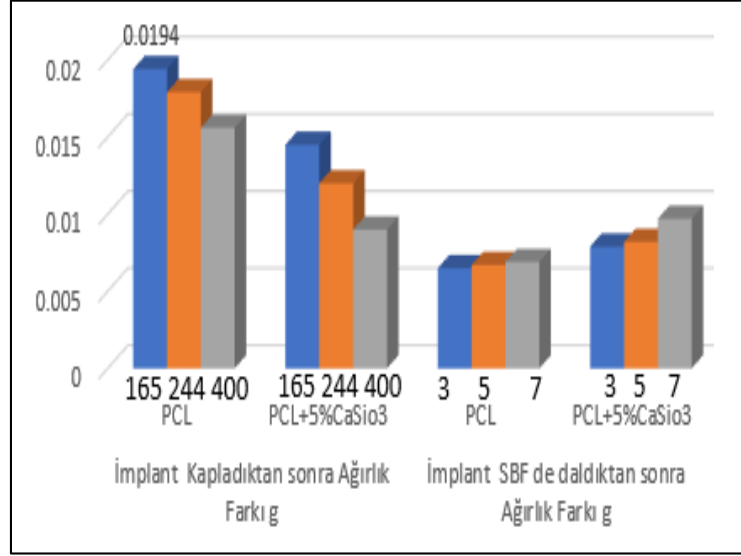
### DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

316L paslanmaz çeliğin  $\text{CaSiO}_3$ +PCL ve PCL ile daldırma yöntemiyle kaplandı. Kaplama farklı çekme hızıyla yapıldı.  $\text{CaSiO}_3$  alaşımı laboratuvarında hazırlandı ve ona FTIR, SEM, EDS, XRD analizi yapıldı. Numuneleri kaplamadan önce ve kapladıktan sonra ağırlıkları ölçüldü. Kaplanan numuneler TGA SEM EDS FTIR testi yapıldı. Ayrıca aşınma testi yapıldı ve SEM da yapıldı. Bu testler yapıldıktan sonra en iyi hız şartı seçip ona potansiyodik korozyon testi yapıldı. Ayrıca aynı şartta kaplanan numuneleri SBF içinde daldırdı ve biyoaktivitesi test eldi. Daldırdıktan önce ve sonra ağırlık ölçüldü ve SEM, EDX testleri yapıldı.

#### 6.1. AĞIRLIK FARKI

316L paslanmaz çelik implant numuneleri Şekil 6.1'de gösterildiği gibi oluşan kaplamada çekme hızı arttıkça ağırlık artışının azaldığı görülmektedir. Buradan kaplamanın daha az kalınlıkta olduğunun anlamı çıkarılmaktadır. Bu da implantın vücut içinde daha iyi korozyon dayanıklılığı ve implanta yapışma kuvveti gösterdi [70].

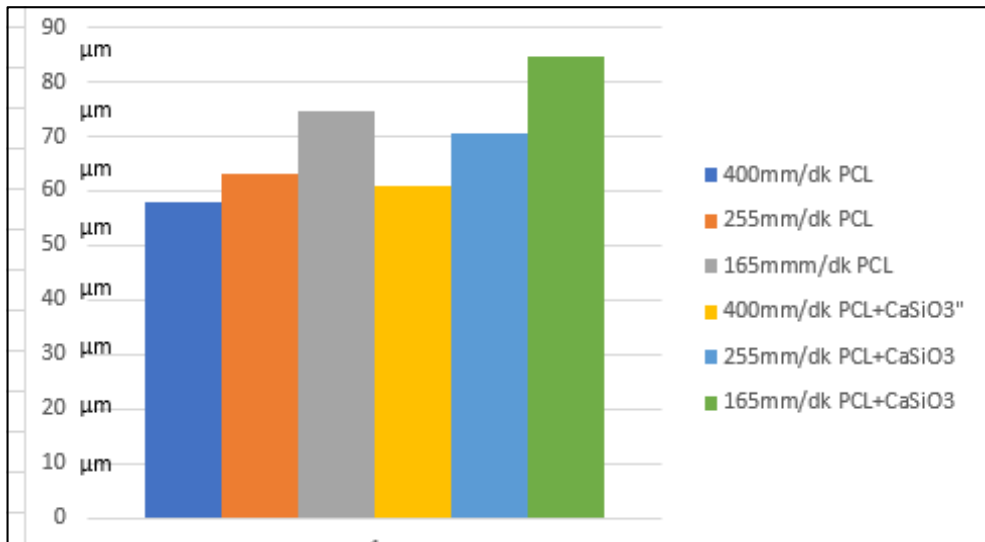
Ayrıca 400mm/dk kaplanan numuneler 3,5,7 gün SBF içinde daldırdı ve gün arttırıldığında ağırlığında artış göstermektedir bu da daha fazla SEM'de gördüğümüz kemiğe benzer apatitler oluştuğunun anlama gelmektedir.



Şekil 6.1. Kapladıktan sonra ağırlık artışı, SBF daldırdıktan sonra ağırlık artışı.

## 6.2. KALINLIK ÖLÇÜMÜ

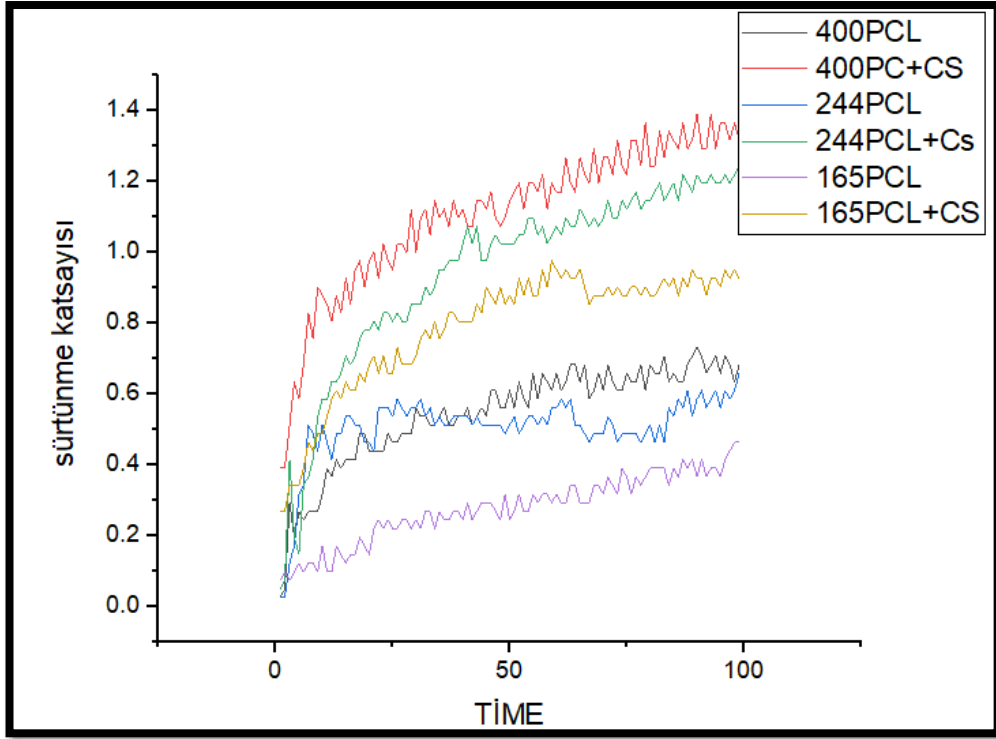
Burada aşağıdaki Çizelgeye göre çekme hızı arttıkça kaplama kalınlığı azalmaktadır. 400 mm/dk çekme hızı altında en ince film elde edilmiştir. CsSiO<sub>3</sub> PCL'e eklendiğinde kaplama kalınlığı arttı burada CaSiO<sub>3</sub> taneleri pürüzlü bir şekilde kaplamanın görünümüne yol açmış ve bu da PCL'den daha kalın kaplama elde edilmiştir.



Şekil 6.2. Farklı hızlarla kaplanmış 316L paslanmaz çelik üzerinde kaplama kalınlığı değişimi.

### 6.3. AŞINMA TESTİ

Aşağıda Şekil 6.3'de aşınma grafiği göstermektedir. Burada 400mm/dk en yüksek sürtünme katsayısı elde edildiğini ve bunun sebebi 316L paslanaz çeliğin yüzeyin asit ile işlenmesi ve pürüzlü bir yüzeyin elde edildimiştir. Ayrıca kaplamanın çekme hızı arttıkçe kalınlığı azalmaktadır ve bu da implantın yüzey tomografısına daha yakın bir kaplama tomografısı elde edilir. Bir implant üzerinde asit aşındırma yoluyla kemiğin içe büyümesine izin veren bir nanotopografinin pürüzlülüğü iyileştirebileceğini bildirdi [71].



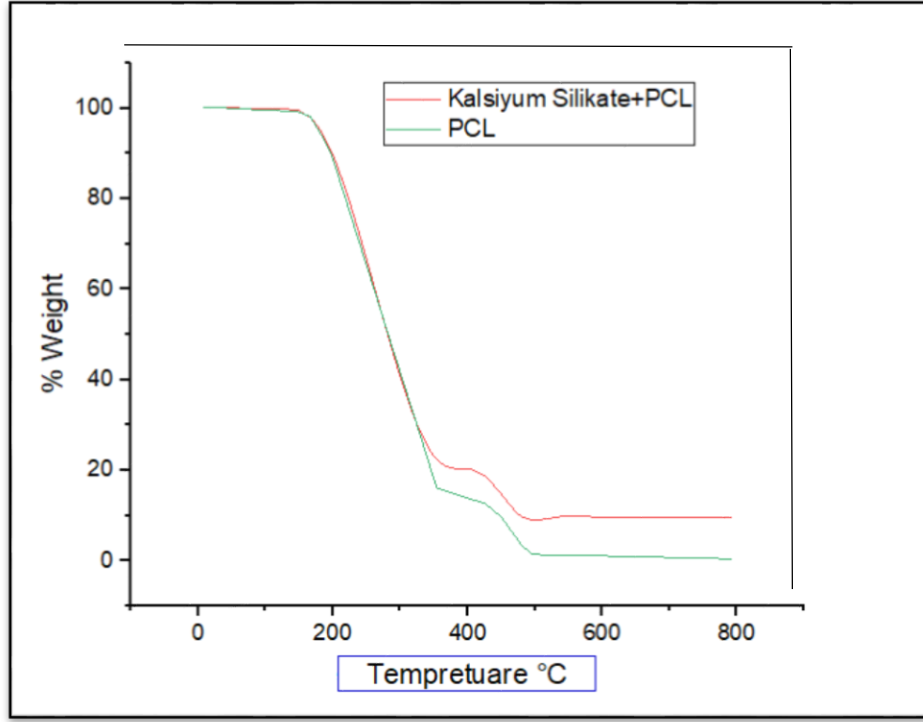
Şekil 6.3. Zamanla sürtünme katsayısı değişimi olarak aşınma grafiği.

### 6.4. TGA SONUÇLARI

Şekil 6.4'teki  $\text{CaSiO}_3/\text{PCL}$  ve PCL kompozitlerinin içeriğini doğrulamak için ayrıca TGA'dan termal ağırlık kaybı eğrilerini sunar. Numuneler  $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$ 'da  $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar ısıtılmıştır.  $\text{CaSiO}_3/\text{PCL}$  kompozit yapı , ve PCL iki farklı ağırlık kaybı aşamasını ortaya çıkardı. Bu,  $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin  $\text{CaSiO}_3/\text{PCL}$  iken PCL 'in  $200\text{ }^\circ\text{C}$  başlangıcından itibaren ilk ağırlık kaybının büyük olasılıkla kompozitlerde depolanan su molekülü



olduğu gözlemlenebilir. 350 ila 420 °C arasındaki ikincisi, zincir bölünmelerini tetikleyen PCL'nin pirolizi nedeniyle olmuştur . CaSiO<sub>3</sub>'nin yüksek sıcaklıkta izolasyonu nedeniyle, sonucumuz CaSiO<sub>3</sub>'nin kalan ağırlığının PCL ile harmanlamak için kullanılan ağırlık yüzdesi ile tutarlı olduğunu gösterdi [72].

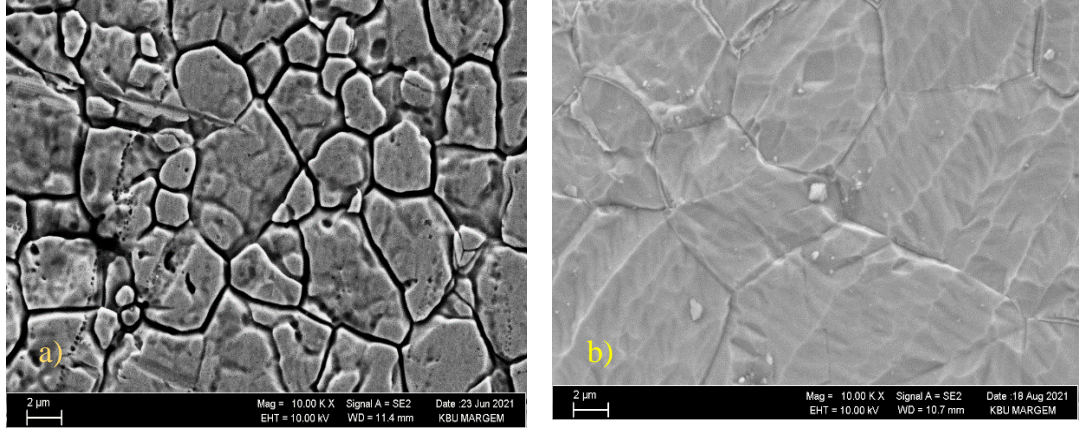


Şekil 6.4. TGA analizi.

## 6.5. SEM SONUÇLARI

## 6.6. 316L PASLANMAZ ÇELİĞİ KAPLAMASIZ SEM GÖRÜNTÜSÜ.

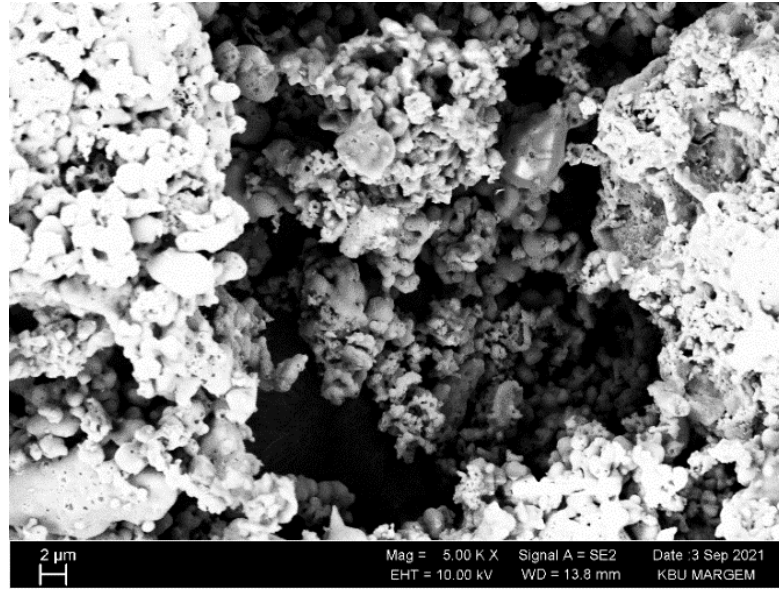
316L Paslanmaz çelik kaplamasız SEM görüntüsü aşağıda Şekil 6.5'de göstermektedir. Burada aşağıda görüldüğü gibi numuneleri temizlemeden önce taneler arası büyük boşluklar var, ama temizledikten sonra taneler daha düzenli taneler arası ve yüzeyin taneleri aynı seviyede olmaması görülmektedir.



Şekil 6.5. a) 316L paslanmaz çeliğin fabrikadan gelişi gibi 10000x SEM görüntüsü.  
b) 316L paslanmaz çeliğin asit içinde daldırtan sonra SEM görüntüsü.

### 6.7. $\text{CaSiO}_3$ TOZU SEM GÖRÜNSÜ

Burada  $\text{CaSiO}_3$  sentezlenen toz ürünlerinin morfolojisine ilişkin bir SEM çalışması,  $900^\circ\text{C}$ 'de yeniden kristalleşmenin parçacıkların yapısında bir değişikliğe yol açtığını gösterdi. Taneler büyüyüp birbirine bağlı olduğunu göstermektedir.



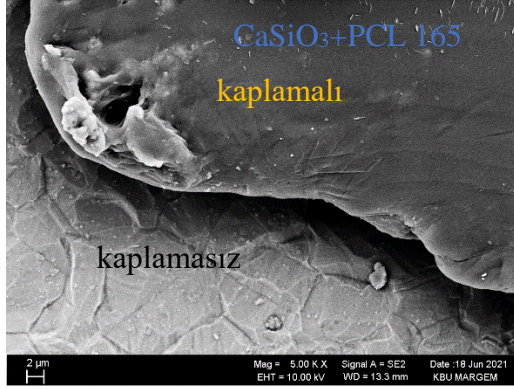
Şekil 6.6.  $\text{CaSiO}_3$  tozu SEM.

## 6.8. 316L PASLANMAZ ÇELİĞİ $\text{CaSiO}_3$ +PCL VE PCL KAPLAMA İLE SEM GÖRÜNTÜSÜ

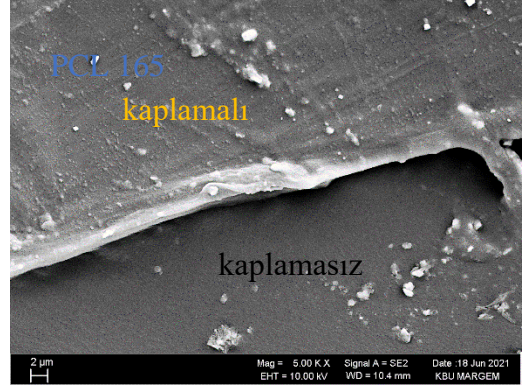
Burada SEM görüntüleri farklı çekme hızların kaplamanın üstüne etkisi göstermektedir. Görüntülerde görüldüğü gibi çekme hızı 165mm/dk iken kaplama metal üstünde başladığı sınır iyi şekilde genişmemesi görülmektedir. Bu da kaplamanın daha zayıf olduğunu göstermektedir. Ama 244mm/dk ve 400mm/dk çekme hızlarında kaplamanın başladığı sınır daha iyi şekilde genişmesi ve bu da daha iyi bir yapışan bir kaplamayı elde edildiğini göstermektedir.

Burada  $\text{CaSiO}_3$ +PCL kaplamada çatlaksız iken PCL kaplamalar daha fazla çatlak gözlendi, alt tabakayı korozyona uğramaktan ve ardından vücut sıvılarına metalik iyonlar salmaktan korumak için çatlaksız olması gerekmektedir. Ancak kaplamalarda yüksek PCL miktarı bulunduğu kaplanmamış alanlar gözlenmiştir. Oluşumları, polimer parçacıklarının uzaklaştırılmasından kaynaklanabilir. PCL'nin  $\text{CaSiO}_3$  kaplamasına eklenmesi, osteointegrasyon ve besinlerin difüzyonunu teşvik etmek için faydalı olduğu düşünülen yüzey seviyesinde gözeneklerin oluşumuna neden olmuştur [73].

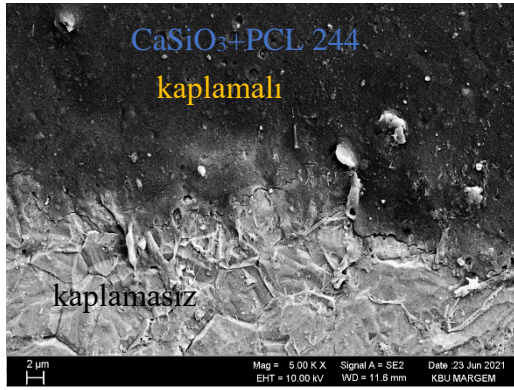
Genel olarak, süspansiyonun viskozitesi, kompozit karışımdaki PCL konsantrasyonu ile orantılı olarak arttı, bu da artan çökeltme miktarı ve kaplama kalınlığı ile sonuçlandı. Kaplama kalınlığındaki artış, daha yüksek viskozitede daha büyük miktarda sürüklenen çözücüye bağlanabilir [74]. Ayrıca, kaplama kalınlığı (h) ile süspansiyonun viskozitesi ( $\eta$ ) arasında benzer bir eğilim daha önce bildirilmiştir [75].



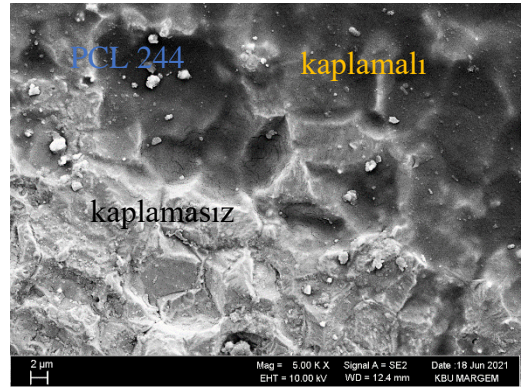
a)



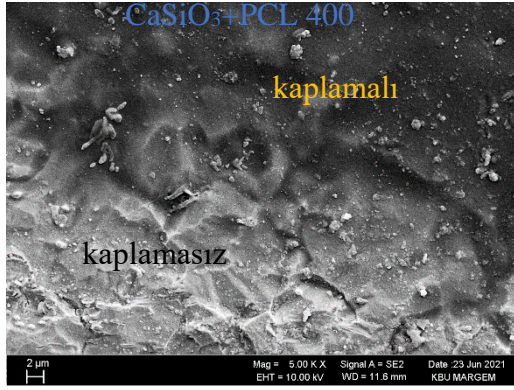
b)



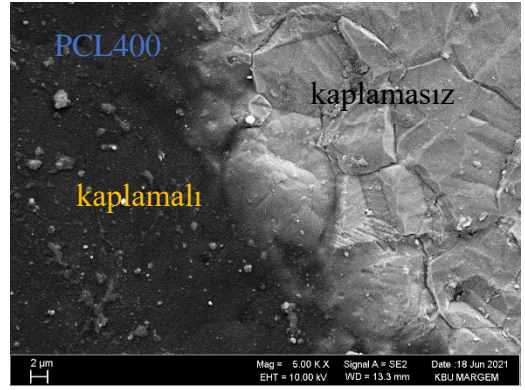
c)



d)



e)

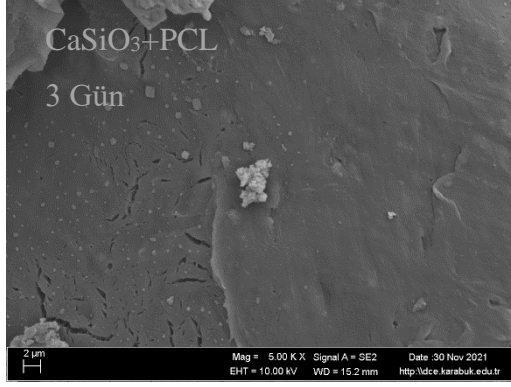


f)

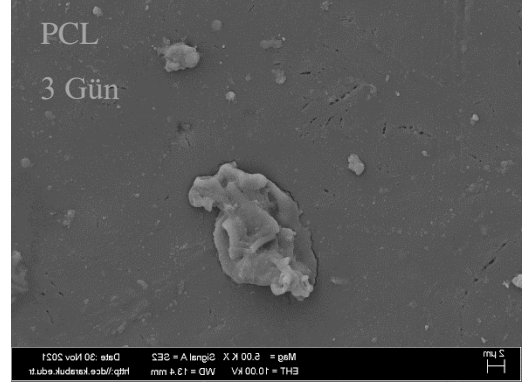
Şekil 6.7.  $\text{CaSiO}_3$ +PCL ve PCL ile farklı çekme hızlarıyla kaplanan 316L paslanmaz çelik SEM görüntüsü.

## 6.9. 316L PASLANMAZ ÇELİĞİ $\text{CaSiO}_3$ +PCL VE PCL KAPLAMANMIŞ VE SBF DE DALDIRDIKTAN SONRA İLE SEM GÖRÜNTÜSÜ

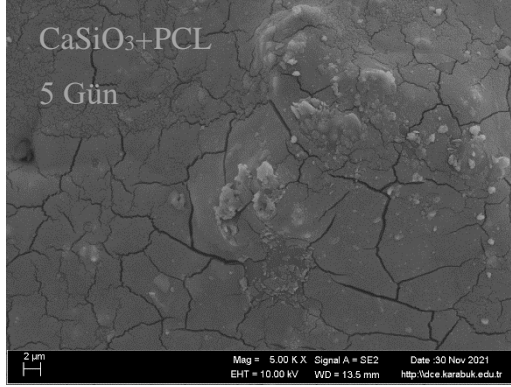
316L paslanmaz çelik  $\text{CaSiO}_3$ +PCL ve PCL 400mm/dk çekme hızıyla kaplanan numuneleri SBF içinde daldırdı. Burada kaplama yüzeyinde beyaz apatit oluştuğunu görülmektedir. Burada iskele üzerinde SBF'de 3 gün beklettikten sonra (Şekil7.6) apatit çökeltmesinin sonuçları morfoloji ile değerlendirildi. 3 gün süreyle SBF'ye daldırıldıktan sonra,  $\text{CaSiO}_3$  numunelerinde apatit çökmesi görüldü. Açıkça, artan süre, SEM sonuçlarıyla iyi bir uyum içinde olan  $\text{CaSiO}_3$ /PCL iskelelerinin yüzeyinde daha fazla apatit çökmesine neden oldu. SBF'de kemiğe benzer apatit oluşumunun, materyalin *in vitro* kemiğe bağlanma kabiliyetini tahmin etmede faydalı olduğu kanıtlanmıştır. Tahminen, malzemelerin apatit oluşturma yeteneği, numunelerin Ca-Si oranına bağlıdır.  $\text{CaSiO}_3$  bazlı malzemelerin yüzeyindeki Si-OH fonksiyonel gruplarının, apatit çökmesi için çekirdeklenme merkezi olarak hareket ettiği gösterilmiştir [76]. Burada görüntülerde görüldüğü gibi  $\text{CaSiO}_3$ +PCL kaplanan numunelerde apatitler daha fazla çekirdeklenmiş ve düz olmayan apatit elde edilmiştir. Ayrıca bu kaplamada çatlaklar oluştuğunu görülmektedir. Ama sadece PCL kaplanan numunelerde apatit düze yakın şeklindeydi ve çatlaklar daha az oluştuğu görülmektedir. Bunun sebebi 1 günlük daldırmadan sonra küçük görünen ve 7 günlük daldırmadan sonra dış yüzeyin bozulması ve  $\text{CaSiO}_3$  yüksek reaktif nedeniyle artan çatlaklar görülmektedir [77]. Ama PCL kaplama daha az reaktife olduğunu ve bunu için daha az çatlak oluştuğunu görülmektedir. Ayrıca görüntülerde görüldüğü gibi daldırma süresi arttıkça apatit  $\text{CaSiO}_3$  içeren kaplama daha büyük oluşmuştur.



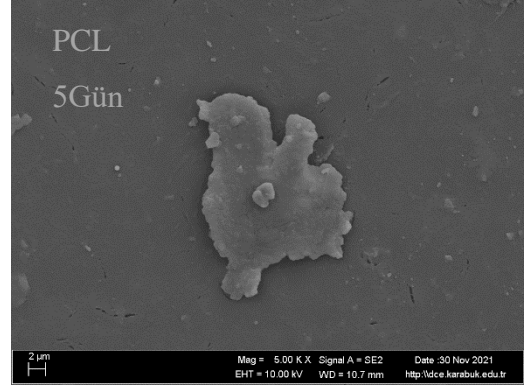
a)



b)



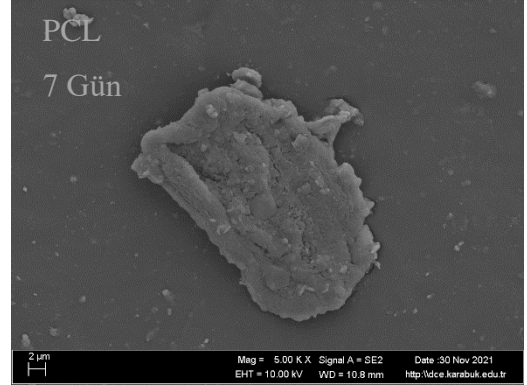
c)



d)



e)



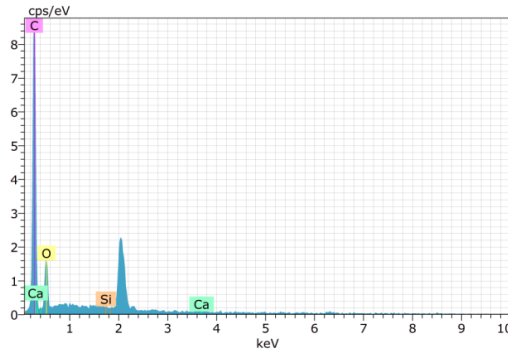
f)

Şekil 6.8. CaSiO<sub>3</sub>+PCL ve PCL 400mm/dk çekme hızıyla kaplanan 316L paslanmaz çelik 3 gün SBF de daldırdıktan sonra 5000x büyütme SEM görüntüsü.

## 6.10. EDS TEST SONUÇLARI

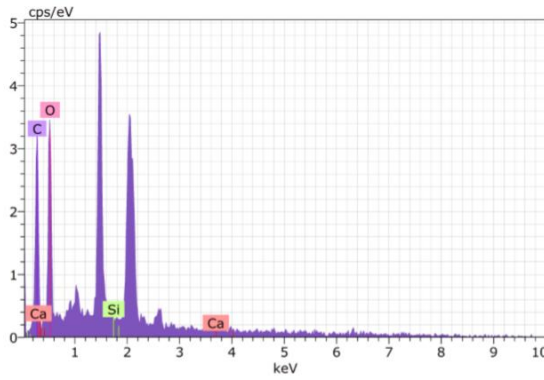
### 6.10.1. Kaplama EDS Sonuçları

Burada Şekil 7.7'de görüldüğü gibi farklı çekme hızıyla yapılan kaplama. Burada a)165mm/dk, d)244mm/dk ve f)400mm/dk çekme hızlarıyla PCL ile kaplanan 316L paslanmaz çelik EDS sonuçlarına göre Oksijen ve karbon oranı yüksek olması PCL tespit etmektedir. Ayrıca  $\text{CaSiO}_3$ +PCL kaplanan numuneler Ca ve Si ihtiva edildiğini göstermektedir.



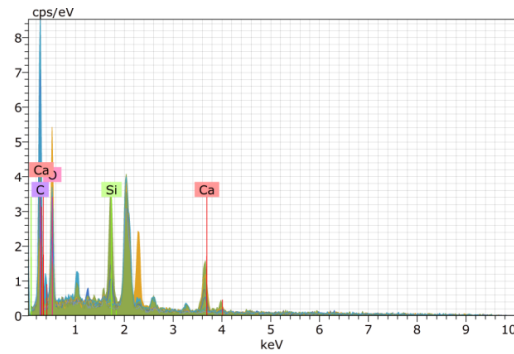
Element	Konsantrasyon (WT%)
Ca	0.07
Si	0.03
O	22.72
C	77.17

a)



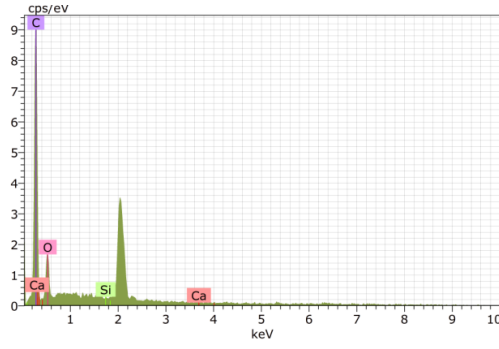
Element	Konsantrasyon (WT%)
Ca	30.38
Si	5.78
O	2.00
C	61.84

b)



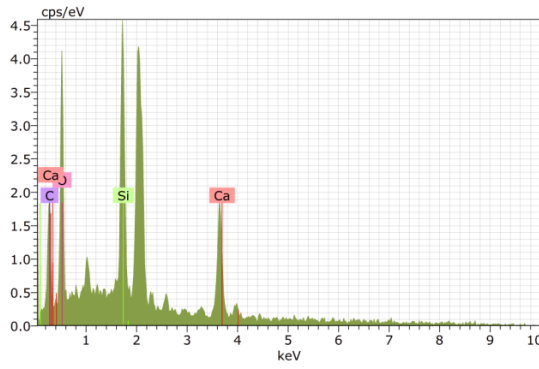
Element	Konsantrasyon (WT%)
Ca	19.73
Si	17.27
O	40.71
C	22.29

c)



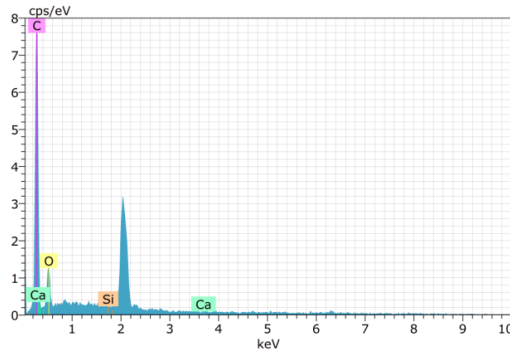
Eelement	Konsantrasyon (WT%)
Ca	0.09
Si	0
O	22.79
C	77.12

d)



Eelement	Konsantrasyon (WT%)
Ca	21.44
Si	19.91
O	41.41
C	17.25

e)



Eelement	Konsantrasyon (WT%)
Ca	0.08
Si	0
O	34.63
C	65.37

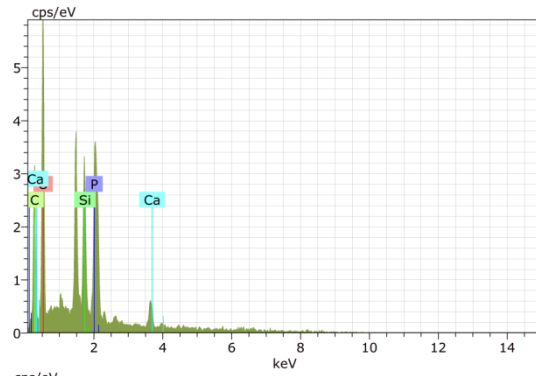
f)

Şekil 6.9. EDS a) 165mm/dk PCL, b) 165mm/dk PCL+ CsSiO<sub>3</sub>, c)244mm/dk PCL+ CaSiO<sub>3</sub>, d) 244mm/dk PCL, e) 400mm/dk PCL+ CsSiO<sub>3</sub>, f) 400mm/dk PCL.

### 6.10.2. SBF EDS Sonuçları

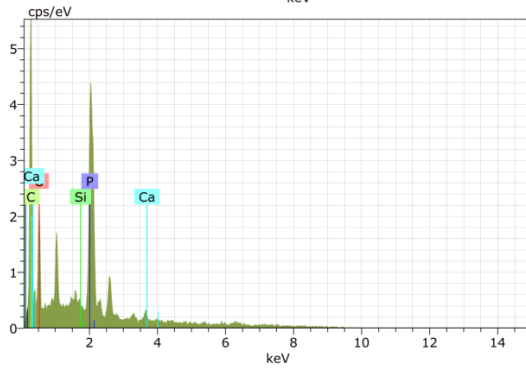
Şekil 6.10'da 400mm/dk çekme hızıyla PCL ve CsSiO<sub>3</sub> ile kaplanan SBF içinde 3,5,7 gün daldırdıktan EDS analiz sonuçları göstermektedir. Sonuçlarına göre PCL kaplanmış numuneler





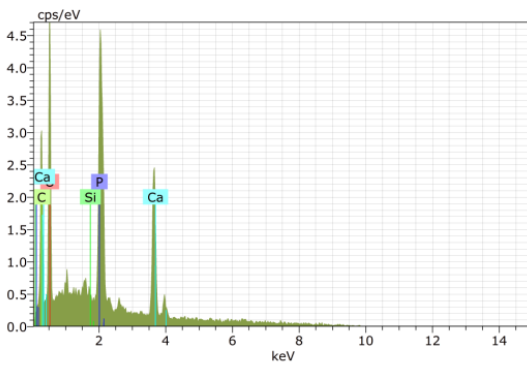
Eelement	Konsantrasyon (WT%)
Ca	2,69
Si	6,47
O	48,02
C	33,42
P	9,40

a)



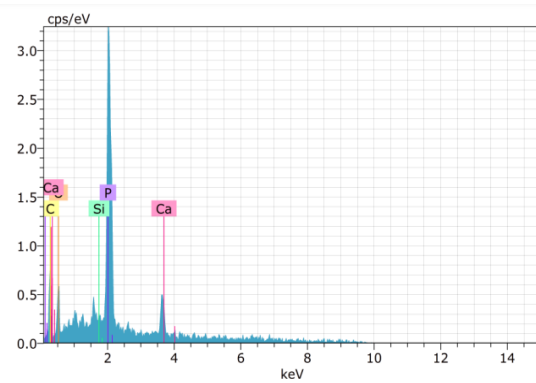
Element	Konsantrasyon (WT%)
Ca	0,82
Si	0,26
O	27,7
C	58,56
P	12,66

b)



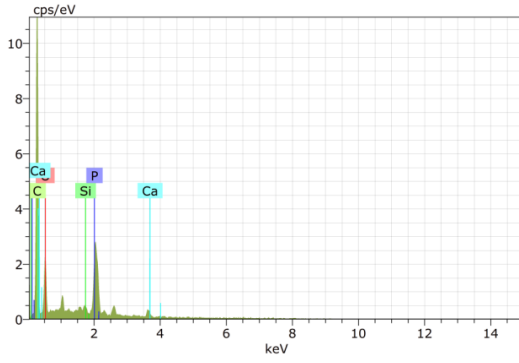
Element	Konsantrasyon (WT%)
Ca	12,18
Si	0,23
O	46,42
C	29,96
P	11,21

c)

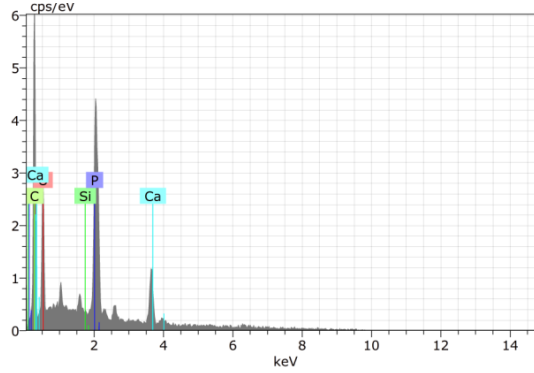


Element	Konsantrasyon (WT%)
Ca	7,54
Si	0,18
O	22,01
C	41,83
P	28,44

d)



Element	Konsantrasyon (WT%)
Ca	1.11
Si	0.12
P	21.68
O	15.10
C	68.17



e)

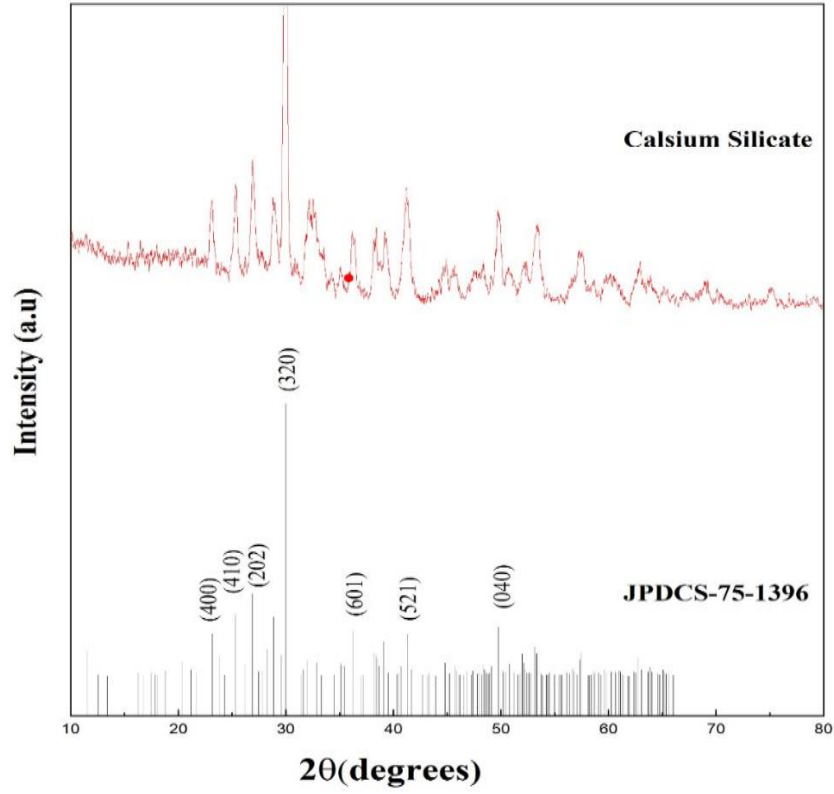
Element	Konsantrasyon (WT%)
Ca	6.26
Si	0.76
P	10.10
O	43.46
C	39.40

f)

Şekil 6.10. EDS SBF a) 3gün SBF içinde daldıran PCL+ CsSiO<sub>3</sub>, b) 3gün SBF içinde daldıran PCL, c) 5gün SBF içinde daldıran PCL, d) 5gün SBF içinde daldıran PCL+ CsSiO<sub>3</sub>, e) 7gün SBF içinde daldıran PCL+ CsSiO<sub>3</sub>, f) 7gün SBF içinde daldıran PCL.

## 6.11. XRD TEST SONUCU

Saf CaSiO<sub>3</sub>'ün XRD modelleri Şekil 6.11.'de gösterilmektedir, burada başka herhangi bir ikincil faz olmaksızın tek fazlı CaSiO<sub>3</sub> oluşumunun gözlemlendiği ve neredeyse standart CaSiO<sub>3</sub> modeliyle (JCPDS #01-075-1396) örtüştüğü görülmektedir. Numune 900°C'de 2 saat kalsine edildiğinde, larnit fazı tamamen volastonit fazına dönüşür ve bunun sonucunda XRD paterni (Şekil 6.11) tek fazlı volastonit gösterir.



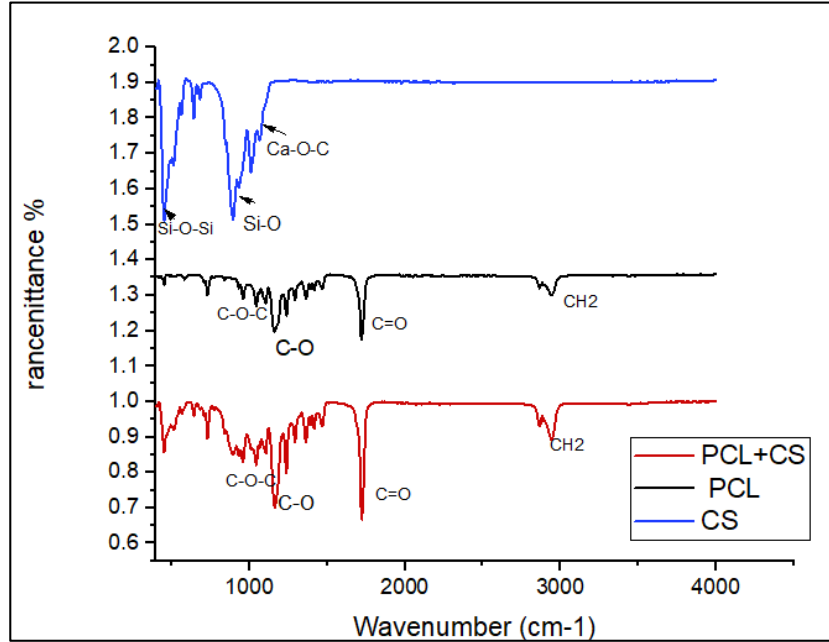
Şekil 6.11. CaSiO<sub>3</sub> XRD.

## 6.12. FTIR

900 °C/2 saatte sinterlenmiş saf CaSiO<sub>3</sub> tozlarında karakteristik fonksiyonel grupların varlığını temsil eder. Şekil 14. A de gösterildi. Si–O–Si'nin bükülme modları, Sreekanth ve meslektaşları ve Saravanan ve diğerleri tarafından bildirilen çalışmaya uyan 682, 883 ve 932 cm<sup>-1</sup>'de yer aldı [78,79]. Si–O bandının bükülme modu, silikat tetrahedradaki Si-O bağlarının titreşimi nedeniyle atanan 420 cm<sup>-1</sup> ve 644 cm<sup>-1</sup>'de tespit edildi. Soğurma bantları, Si–O titreşimi nedeniyle 1010 ve 1060 cm<sup>-1</sup>'de meydana gelir ve Adams, Luqman A ve Ismail, Hamisah ve diğerleri tarafından açıklananlara benzerdir [80]. Ayrıca, yaklaşık 1072 ve 500 cm<sup>-1</sup>'deki titreşim bantları, sırasıyla Si-O-Si asimetrik gerilmeye ve Si-O-Si bükülmesine atfedilir [78]. Bağ oluşturmeyen oksijen içeren Si–O–Ca bağları ve Si–O–Si grubunun asimetrik germe modu sırasıyla [75]. Bununla birlikte, bu spektrumlar, başka hiçbir bandın olmadığını ortaya koymaktadır.

PCL kaplamaları için temsili spektrum zirveleri 2944  $\text{cm}^{-1}$ (asimetrik  $\text{CH}_2$  uzama), 2860  $\text{cm}^{-1}$ (simetrik  $\text{CH}_2$ uzatma), 1720  $\text{cm}^{-1}$ ( $\text{C}=\text{O}$  Germe), 1290  $\text{cm}^{-1}$ ( $\text{C}-\text{O}$  ve  $\text{C}-\text{C}$  germe) ve 1240  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. (asimetrik  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  germe) [80].

$\text{CaSiO}_3$ -10PCL iskelelerinin FTIR spektrumu, 2942 ve 2872  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $\text{CH}_2$ 'nin gerilme titreşim tepelerini ve 1159  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $\text{C}-\text{O}$ 'nun karakteristik tepelerini göstermektedir. 1059 ve 1245  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 'nin germe titreşim tepe noktalarıdır ve  $\text{C}=\text{O}$  grubu tepe noktası 1725  $\text{cm}^{-1}$ 'de görünür , bu da PCL kaplamanın gözenekli yüzey üzerinde başarılı bir şekilde kaplanabileceğini gösterir [82].

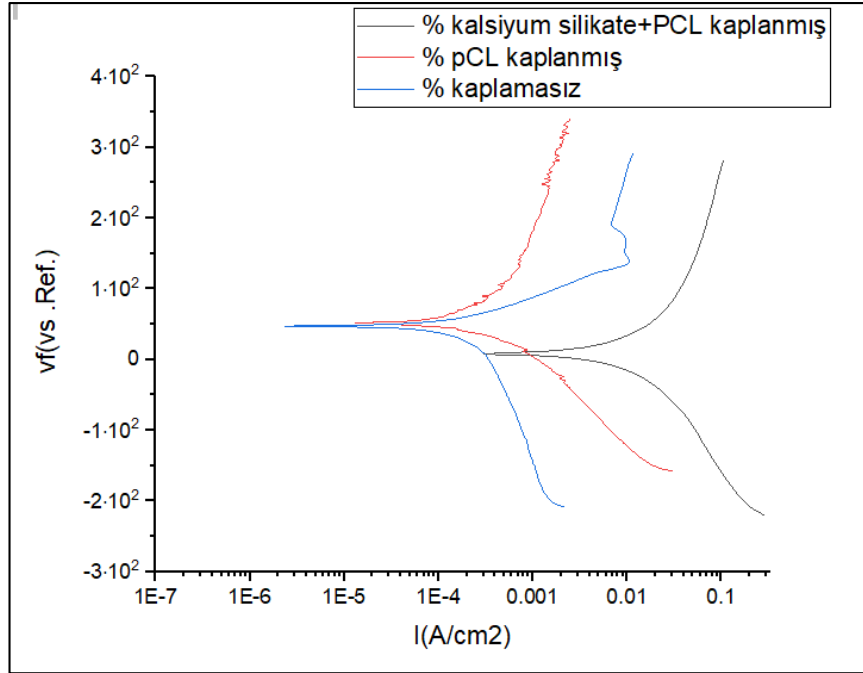


Şekil 6.12.  $\text{CaSiO}_3$ +PCL, PCL ve  $\text{CaSiO}_3$  FTIR spektro sonucu.

### 6.13. KOROZYON TESTİ

Numunelerin potansiyodinamik polarizasyon eğrilerini gösterir ve karşılık gelen kinematik parametreler. Şekil 8-10'te özetlenmiştir. Şekil 8-10'deki sonuca göre, kaplanmış numunelerin eğrileri daha yüksek bir potansiyele ve daha düşük bir akıma kaymıştır. Korozyon potansiyeli ( $E_{\text{corr}}$ ) ve korozyon akımı yoğunluğu ( $I_{\text{corr}}$ ), sırasıyla metalik malzemenin kimyasal kararlılığını ve korozyon hızını temsil eder.  $E_{\text{corr}}$  değeri pozitif potansiyele taşındı, burada 316L için  $E_{\text{corr}}$  78.0 mV, %5  $\text{CaSiO}_3$ +%10 PCL kaplama 47.20 mV, %10 PCL 51,30 mV, Bu aynı zamanda,  $I_{\text{corr}}$

değerinin %5 CsSiO<sub>3</sub>+ %10 PCL ile kaplanması üzerine 316L paslanmaz çelik için I<sub>corr</sub>'un  $34,50 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>'den  $5,94 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>'ye düştüğü, ancak kaplamaya %10 PCL eklenmesiyle I<sub>corr</sub>  $8,850 \times 10^{-6}$  de doğrulandı. Ayrıca, kaplanmış tüm 316L paslanmaz çeliğin alt tabakaları, kaplanmamış alt tabakaya kıyasla daha düşük bir korozyon akımı yoğunluğu (I<sub>corr</sub>) nedeniyle önemli ölçüde daha yüksek bir polarizasyon direnci (R<sub>p</sub>) göstermiştir. Kaplama tabakası, elektron ve iyon difüzyonuna karşı bir bariyer görevi görerek metalik numunelere korozyon koruması sağlar, böylece 316L paslanmaz çeliğin ve elektrolit ara yüzeyindeki elektrokimyasal reaksiyonları azaltır. PCL kullanımı, 316L paslanmaz çeliğin 'nin korozyon direncini önemli ölçüde artıran, yoğun bir şekilde paketlenmiş ve çatlaksız kaplama oluşumu ile HA tabakasının mikro yapısını değiştirdi.



## BÖLÜM 7

### GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada 316L paslanmaz çeliğin  $\text{CaSiO}_3$ +PCL ve PCL ile kaplandı. Kaplama dip-coating tekniğiyle yapıldı. Kaplama hem  $\text{CaSiO}_3$ +PCL hem de PCL 3 farklı (165, 244, 400 mm/dk) solüsyondan çekme hızıyla yapıldı. Bu üç şartla kaplanan  $\text{CaSiO}_3$ +PCL ve PCL numuneleri kaplamadan önce ve kapladıktan sonra ağırlık farkı ölçüldü, aşınma testi ve SEM, EDS testleri yapıldı. Yapılan testlere göre en iyi sonuç veren kaplamada çekme hızı 400mm/dk olarak seçip onun TGA, FTIR, biyoaktivite ve korozyon potansiyodinamik polarizasyon testleri yapıldı. 315L paslanmaz çeliklerin  $\text{CaSiO}_3$ +PCL dip-coating yöntemi ile kaplamanın numuneler biyoaktivite ve korozyon özelliklere etkisinin araştırıldığı bu çalışma sonucunda;

- Dip Coating'de 316L paslanmaz çeliğin  $\text{CaSiO}_3$ +PCL ve PCL solüsyonlarından en yüksek çekme hızı en iyi kaplama kalitesi vermektedir.
- Dip Coating'de 316L paslanmaz çeliğin en yüksek çekme hızı  $\text{CaSiO}_3$ +PCL ve PCL solüsyonlarından en iyi yüzey pürüzlüğü ve en ince kaplama kalınlığı vermektedir.
- $\text{CaSiO}_3$ +PCL ile kaplanan numuneler biyoaktivitesi PCL ile kaplanan numunelerden SBF içinde daldırdıktan sonra ve SEM, XRD sonuçlarına göre daha yüksektir.
- PCL ve  $\text{CaSiO}_3$  ile kaplanan 316L paslanmaz çeliğin çatlaksız bir kaplama elde edilmiştir.
- $\text{CaSiO}_3$ +PCL kaplanan 316L paslanmaz çeliğin PCL ile kaplanandan ve kaplanmasız 316L paslanmaz çeliğin korozyon direnci daha yüksektir.

## KAYNAKLAR

1. Soman, S. and Ajitha, A. R., "Life cycle assessment of metallic biomaterials", *Fundamental Biomaterials: Metals*, 411–423 (2018).
2. Manivasagam, G., Dhinasekaran, D., and Rajamanickam, A., "Biomedical implants: corrosion and its prevention-a review.", *Recent Patents On Corrosion Science*, (2010).
3. Kurtz, S., Ong, K., Lau, E., Mowat, F., and Halpern, M., "Projections of primary and revision hip and knee arthroplasty in the United States from 2005 to 2030", *Jbjs*, 89 (4): 780–785 (2007).
4. Smith, A. J., Dieppe, P., Vernon, K., Porter, M., and Blom, A. W., "Failure rates of stemmed metal-on-metal hip replacements: analysis of data from the National Joint Registry of England and Wales", *The Lancet*, 379 (9822): 1199–1204 (2012).
5. Rack, H. J. and Qazi, J. I., "Titanium alloys for biomedical applications", *Materials Science And Engineering: C*, 26 (8): 1269–1277 (2006).
6. Spector, M., "Biomaterial failure", *Orthopedic Clinics Of North America*, 23 (2): 211–217 (1992).
7. Navarro, M., Michiardi, A., Castano, O., and Planell, J. A., "Biomaterials in orthopaedics", *Journal Of The Royal Society Interface*, 5 (27): 1137–1158 (2008).
8. Stráský, J., Havlíková, J., Bačáková, L., Harcuba, P., Mhaede, M., and Janeček, M., "Characterization of electric discharge machining, subsequent etching and shot-peening as a surface treatment for orthopedic implants", *Applied Surface Science*, 281: 73–78 (2013).
9. Virtanen, S., Milošev, I., Gomez-Barrena, E., Trebše, R., Salo, J., and Konttinen, Y. T., "Special modes of corrosion under physiological and simulated physiological conditions", *Acta Biomaterialia*, 4 (3): 468–476 (2008).
10. Garcia, C., Ceré, S., and Durán, A., "Bioactive coatings prepared by sol–gel on stainless steel 316L", *Journal Of Non-Crystalline Solids*, 348: 218–224 (2004).
11. Meinert, K., Uerpmann, C., Matschullat, J., and Wolf, G. K., "Corrosion and leaching of silver doped ceramic IBAD coatings on SS 316L under simulated physiological conditions", *Surface And Coatings Technology*, 103: 58–65 (1998).

12. Nagarajan, S. and Rajendran, N., "Surface characterisation and electrochemical behaviour of porous titanium dioxide coated 316L stainless steel for orthopaedic applications", *Applied Surface Science*, 255 (7): 3927–3932 (2009).
13. Kumar, B. R., Sharma, S., and Mahato, B., "Formation of ultrafine grained microstructure in the austenitic stainless steel and its impact on tensile properties", *Materials Science And Engineering: A*, 528 (6): 2209–2216 (2011).
14. Wang, G. and Zreiqat, H., "Functional coatings or films for hard-tissue applications", *Materials*, 3 (7): 3994–4050 (2010).
15. Kajzer, W., Krauze, A., Walke, W., and Marciniak, J., "Corrosion behaviour of AISI 316L steel in artificial body fluids", *Journal Of Achievements In Materials And Manufacturing Engineering*, 31 (2): 247–253 (2008).
16. Internet: <https://bircelik.com/>, "“<https://Bircelik.Com/Tr/Anasayfa>”."
17. Herting, G., Wallinder, I. O., and Leygraf, C., "Factors that influence the release of metals from stainless steels exposed to physiological media", *Corrosion Science*, 48 (8): 2120–2132 (2006).
18. Ratner, B. D., Hoffman, A. S., Schoen, F. J., and Lemons, J. E., "Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine", *Elsevier*, (2004).
19. He, L., Liu, H., Chen, D., Chen, Z., and Bai, X., "Fabrication of HAp/Ni biomedical coatings using an electro-codeposition technique", *Surface And Coatings Technology*, 160 (2–3): 109–113 (2002).
20. Nouri, A. and Wen, C., "Introduction to surface coating and modification for metallic biomaterials", *Surface Coating And Modification Of Metallic Biomaterials*, 3–60 (2015).
21. Bronzino, J. D., .
22. Shi, D., "Introduction to Biomaterials", 清华大学出版社有限公司, (2006).
23. Greco, R. S., "Implantation Biology: The Host Response and Biomedical Devices", *CRC*, (1994).
24. Park, J. B., "Metallic implant materials", *Biomaterials Science and Engineering*, Springer, 193–233 (1984).
25. Totten, G. E., "ASM handbook, Volume 18: friction, lubrication, and wear technology", *ASM International, Cleveland*, (1992).
26. Papakyriacou, M., Mayer, H., Pypen, C., Plenk Jr, H., and Stanzl-Tschegg, S., "Effects of surface treatments on high cycle corrosion fatigue of metallic implant materials", *International Journal Of Fatigue*, 22 (10): 873–886 (2000).



27. Disegi, J. A. and Eschbach, L., "Stainless steel in bone surgery", *Injury*, 31: D2–D6 (2000).
28. Zhang, W., Fang, K., Hu, Y., Wang, S., and Wang, X., "Effect of machining-induced surface residual stress on initiation of stress corrosion cracking in 316 austenitic stainless steel", *Corrosion Science*, 108: 173–184 (2016).
29. Fu, T., Wen, C. S., Lu, J., Zhou, Y. M., Ma, S. G., Dong, B. H., and Liu, B. G., "Sol-gel derived TiO<sub>2</sub> coating on plasma nitrided 316L stainless steel", *Vacuum*, 86 (9): 1402–1407 (2012).
30. Bekmurzayeva, A., Duncanson, W. J., Azevedo, H. S., and Kanayeva, D., "Surface modification of stainless steel for biomedical applications: Revisiting a century-old material", *Materials Science And Engineering: C*, 93: 1073–1089 (2018).
31. Heimann, R. B. and Lehmann, H. D., "Bioceramic Coatings for Medical Implants: Trends and Techniques", *John Wiley & Sons*, (2015).
32. Anghelina, F. v, Ungureanu, D. N., Bratu, V., Popescu, I. N., and Rusanescu, C. O., "Fine structure analysis of biocompatible ceramic materials based hydroxyapatite and metallic biomaterials 316L", *Applied Surface Science*, 285: 65–71 (2013).
33. Azzi, M., Amirault, P., Paquette, M., Klemberg-Sapieha, J. E., and Martinu, L., "Corrosion performance and mechanical stability of 316L/DLC coating system: Role of interlayers", *Surface And Coatings Technology*, 204 (24): 3986–3994 (2010).
34. Garcia-Lobato, M. A., Mtz-Enriquez, A. I., Garcia, C. R., Velazquez-Manzanares, M., Avalos-Belmontes, F., Ramos-Gonzalez, R., and Garcia-Cerda, L. A., "Corrosion resistance and *in vitro* bioactivity of dense and porous titania coatings deposited on 316L SS by spraying method", *Applied Surface Science*, 484: 975–980 (2019).
35. Lavenus, S., Louarn, G., and Layrolle, P., "Nanotechnology and dental implants", *International Journal Of Biomaterials*, 2010: (2010).
36. Tavoni, M., Dapporto, M., Tampieri, A., and Sprio, S., "Bioactive Calcium Phosphate-Based Composites for Bone Regeneration", *Journal Of Composites Science*, 5 (9): 227 (2021).
37. Carter, C. B. and Norton, M. G., "Ceramic Materials: Science and Engineering", *Springer Science & Business Media*, (2007).
38. Roy, R. S., Mitra, M., and Basu, D., "Characterization of mechanical properties of alumina based hip joint prostheses", *Trends In Biomaterials & Artificial Organs*, 18 (2): 166–173 (2005).

39. Doodman, P., FAGHIHI, S. M. A., Barati, N., and Afshar, A., "Alumina nanostructured coating for corrosion protection of 316L stainless steel", (2014).
40. Gautam, C., Joyner, J., Gautam, A., Rao, J., and Vajtai, R., "Zirconia based dental ceramics: structure, mechanical properties, biocompatibility and applications", *Dalton Transactions*, 45 (48): 19194–19215 (2016).
41. Heimann, R. B., "Materials science of crystalline bioceramics: a review of basic properties and applications", *CMU J*, 1 (1): 23–46 (2002).
42. Srinath, P., Abdul Azeem, P., and Venugopal Reddy, K., "Review on calcium silicate-based bioceramics in bone tissue engineering", *International Journal Of Applied Ceramic Technology*, 17 (5): 2450–2464 (2020).
43. Kaur, S., Bala, N., and Khosla, C., "Characterization of hydroxyapatite coating on 316L stainless steel by sol–gel technique", *Surface Engineering And Applied Electrochemistry*, 55 (3): 357–366 (2019).
44. Aksakal, B., Gavgali, M., and Dikici, B., "The effect of coating thickness on corrosion resistance of hydroxyapatite coated Ti6Al4V and 316L SS implants", *Journal Of Materials Engineering And Performance*, 19 (6): 894–899 (2010).
45. Lin, K., Chang, J., Zeng, Y., and Qian, W., "Preparation of macroporous calcium silicate ceramics", *Materials Letters*, 58 (15): 2109–2113 (2004).
46. Oshkour, A. A., Pramanik, S., Mehrali, M., Yau, Y. H., Tarlochan, F., and Osman, N. A. A., "Mechanical and physical behavior of newly developed functionally graded materials and composites of stainless steel 316L with calcium silicate and hydroxyapatite", *Journal Of The Mechanical Behavior Of Biomedical Materials*, 49: 321–331 (2015).
47. Armentano, I., Dottori, M., Fortunati, E., Mattioli, S., and Kenny, J. M., "Biodegradable polymer matrix nanocomposites for tissue engineering: a review", *Polymer Degradation And Stability*, 95 (11): 2126–2146 (2010).
48. Zangmeister, R. A., Park, J. J., Rubloff, G. W., and Tarlov, M. J., "Electrochemical study of chitosan films deposited from solution at reducing potentials", *Electrochimica Acta*, 51 (25): 5324–5333 (2006).
49. Dash, T. K. and Konkimalla, V. B., "Polymeric modification and its implication in drug delivery: poly- $\epsilon$ -caprolactone (PCL) as a model polymer", *Molecular Pharmaceutics*, 9 (9): 2365–2379 (2012).
50. Lin, Y.-H., Chiu, Y.-C., Shen, Y.-F., Wu, Y.-H. A., and Shie, M.-Y., "Bioactive calcium silicate/poly- $\epsilon$ -caprolactone composite scaffolds 3D printed under mild conditions for bone tissue engineering", *Journal Of Materials Science: Materials In Medicine*, 29 (1): 11 (2018).

51. Schou, J., "Physical aspects of the pulsed laser deposition technique: The stoichiometric transfer of material from target to film", *Applied Surface Science*, 255 (10): 5191–5198 (2009).
52. Shabrina, N., Sugeng, B., Haerani, D. N., and Rivai, A. K., "Preliminary Study of Zirconium Carbide Ceramic Deposition on Austenitic Stainless Steel by Pulsed Laser Deposition", (2020).
53. Landes, K., "Diagnostics in plasma spraying techniques", *Surface And Coatings Technology*, 201 (5): 1948–1954 (2006).
54. Koura, N., Tsukamoto, T., Shoji, H., and Hotta, T., "Preparation of various oxide films by an electrophoretic deposition method: a study of the mechanism", *Japanese Journal Of Applied Physics*, 34 (3R): 1643 (1995).
55. Javidi, M., Javadpour, S., Bahrololoom, M. E., and Ma, J., "Electrophoretic deposition of natural hydroxyapatite on medical grade 316L stainless steel", *Materials Science And Engineering: C*, 28 (8): 1509–1515 (2008).
56. Brinker, C. J., Frye, G. C., Hurd, A. J., and Ashley, C. S., "Fundamentals of sol-gel dip coating", *Thin Solid Films*, 201 (1): 97–108 (1991).
57. Koju, N., Sikder, P., Ren, Y., Zhou, H., and Bhaduri, S. B., "Biomimetic coating technology for orthopedic implants", *Current Opinion In Chemical Engineering*, 15: 49–55 (2017).
58. Priyadarshini, B., Rama, M., Chetan, and Vijayalakshmi, U., "Bioactive coating as a surface modification technique for biocompatible metallic implants: a review", *Journal Of Asian Ceramic Societies*, 7 (4): 397–406 (2019).
59. Neacșu, I. A., Nicoară, A. I., Vasile, O. R., and Vasile, B. Ș., "Inorganic micro- and nanostructured implants for tissue engineering", *Nanobiomaterials in Hard Tissue Engineering, Elsevier*, 271–295 (2016).
60. Tang, X. and Yan, X., "Dip-coating for fibrous materials: mechanism, methods and applications", *Journal Of Sol-Gel Science And Technology*, 81 (2): 378–404 (2017).
61. Chang, S.-H. and Hsiao, Y.-C., "Surface and protein adsorption properties of 316L stainless steel modified with polycaprolactone film", *Polymers*, 9 (10): 545 (2017).
62. Shafiee, B. M., Torkaman, R., Mahmoudi, M., and Emadi, R., "An improvement in corrosion resistance of 316L AISI coated using PCL-gelatin composite by dip-coating method", *Progress In Organic Coatings*, 130: 200–205 (2019).
63. Prem Ananth, K., "Development of Novel Poly ( $\epsilon$ -Caprolactone)/Fluorine Substituted Hydroxyapatite Bilayer Coated 316L SS for *In vitro* Corrosion Protection", (2019).

64. Hussein, A. A., Dawood, N. M., and Al-kawaz, A. E., "Corrosion protection of 316L stainless steel by (PVDF/HA) composite coating using a spinning coating technique", *Bulletin Of The Polish Academy Of Sciences: Technical Sciences*, e136810–e136810 (2021).
65. Cheng, Y., Xu, Y., Qian, Y., Chen, X., Ouyang, Y., and Yuan, W.-E., "3D structured self-powered PVDF/PCL scaffolds for peripheral nerve regeneration", *Nano Energy*, 69: 104411 (2020).
66. Sakka, S. and Almeida, R. M., "Handbook of Sol-Gel Science and Technology. 2. Characterization and Properties of Sol-Gel Materials and Products", *Springer Science & Business Media*, (2005).
67. Miracle, D. B., Donaldson, S. L., Henry, S. D., Moosbrugger, C., Anton, G. J., Sanders, B. R., Hrivnak, N., Terman, C., Kinson, J., and Muldoon, K., "ASM Handbook", *ASM International Materials Park, OH*, (2001).
68. Kesenci, K., Fambri, L., Migliaresi, C., and Piskin, E., "Preparation and properties of poly (L-lactide)/hydroxyapatite composites", *Journal Of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 11 (6): 617–632 (2000).
69. Hill, J. O., "For Better Thermal Analysis and Calorimetry", *International Confederation For Thermal Analysis*, (1991).
70. Aksakal, B., Gavgali, M., and Dikici, B., "The effect of coating thickness on corrosion resistance of hydroxyapatite coated Ti6Al4V and 316L SS implants", *Journal Of Materials Engineering And Performance*, 19 (6): 894–899 (2010).
71. Jemat, A., Ghazali, M. J., Razali, M., and Otsuka, Y., "Surface modifications and their effects on titanium dental implants", *BioMed Research International*, 2015: (2015).
72. Abdolmohammadi, S., Siyamak, S., Ibrahim, N. A., Yunus, W. M. Z. W., Rahman, M. Z. A., Azizi, S., and Fatehi, A., "Enhancement of mechanical and thermal properties of polycaprolactone/chitosan blend by calcium carbonate nanoparticles", *International Journal Of Molecular Sciences*, 13 (4): 4508–4522 (2012).
73. Yusoff, M. F. M., Kadir, M. R. A., Iqbal, N., Hassan, M. A., and Hussain, R., "Dipcoating of poly ( $\epsilon$ -caprolactone)/hydroxyapatite composite coating on Ti6Al4V for enhanced corrosion protection", *Surface And Coatings Technology*, 245: 102–107 (2014).
74. Rebrov, E. v and Schouten, J. C., "Limiting withdrawal rate and maximum film thickness during dip-coating of titania sols onto a Si substrate", *Chemical Engineering And Processing: Process Intensification*, 50 (10): 1063–1068 (2011).

75. Lii, D.-F., Huang, J.-L., Tsui, L.-J., and Lee, S.-M., "Formation of BN films on carbon fibers by dip-coating", *Surface And Coatings Technology*, 150 (2–3): 269–276 (2002).
76. Huang, M.-H., Shen, Y.-F., Hsu, T.-T., Huang, T.-H., and Shie, M.-Y., "Physical characteristics, antimicrobial and odontogenesis potentials of calcium silicate cement containing hinokitiol", *Materials Science And Engineering: C*, 65: 1–8 (2016).
77. Rezk, A. I., Mousa, H. M., Lee, J., Park, C. H., and Kim, C. S., "Composite PCL/HA/simvastatin electrospun nanofiber coating on biodegradable Mg alloy for orthopedic implant application", *Journal Of Coatings Technology And Research*, 16 (2): 477–489 (2019).
78. Saravanan, S., Vimalraj, S., Vairamani, M., and Selvamurugan, N., "Role of mesoporous wollastonite (calcium silicate) in mesenchymal stem cell proliferation and osteoblast differentiation: a cellular and molecular study", *Journal Of Biomedical Nanotechnology*, 11 (7): 1124–1138 (2015).
79. Chakradhar, R. P. S., Nagabhushana, B. M., Chandrappa, G. T., Ramesh, K. P., and Rao, J. L., "Solution combustion derived nanocrystalline macroporous wollastonite ceramics", *Materials Chemistry And Physics*, 95 (1): 169–175 (2006).
80. Meiszterics, A., Rosta, L., Peterlik, H., Rohonczy, J., Kubuki, S., Henits, P., and Sinkó, K., "Structural characterization of gel-derived calcium silicate systems", *The Journal Of Physical Chemistry A*, 114 (38): 10403–10411 (2010).
81. Reddy, M. V. and Pathak, M., "In vitro Biological Evaluations of Zn Doped CaSiO<sub>3</sub> Synthesized by Sol–Gel Combustion Technique", *Journal Of Inorganic And Organometallic Polymers And Materials*, 28 (6): 2187–2195 (2018).
82. Shao, H., Yu, X., Lin, T., Peng, J., Wang, A., Zhang, Z., Zhang, Y., Liu, S., and Zhao, M., "Effect of PCL concentration on PCL/CaSiO<sub>3</sub> porous composite scaffolds for bone engineering", *Ceramics International*, 46 (9): 13082–13087 (2020).

## ÖZGEÇMİŞ

Rahma SHAABAN ilkokulu 2006 yılında Cadde İlköğretim Okulu'nda tamamladı. Lise eğitimini 2013 yılında Hatay Al-İman Lisesi'nde tamamladı. Lisans eğitimine 2015 yılında Karabük Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde başladı ve 2018 yılında Onur öğrencisi olarak tamamladı.Yüksek Lisans eğitimini Karabük Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda "316L Paslanmaz Çeliğin Biyoseramik ile Kaplanması " adlı tezini savunarak tamamladı