

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM
DALI**



**BİYOMALZEME OLARAK NİTİ ALAŞIMININ
KAPLANMASI SONRASINDA YÜZEY VE YAPISAL
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AHMET SEMİH KIŞLA

DENİZLİ, AĞUSTOS - 2024

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM
DALI**



**BİYOMALZEME OLARAK NİTİ ALAŞIMININ
KAPLANMASI SONRASINDA YÜZEY VE YAPISAL
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AHMET SEMİH KIŞLA

DENİZLİ, AĞUSTOS - 2024

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

Ahmet Semih KIŞLA

ÖZET

**BİYOMALZEME OLARAK NİTİ ALAŞIMININ KAPLANMASI
SONRASINDA YÜZEY VE YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
AHMET SEMİH KIŞLA
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**(TEZ DANIŞMANI:DOÇ.DR. SİNAN AKSÖZ)
(EŞ DANIŞMAN:PROF.DR. CEM GÖK)
DENİZLİ, AĞUSTOS - 2024**

Bu çalışmada, şekil bellekli ve biyomedikal alanda kullanılan NiTi alaşımının kaplanabilirliği ve yapılan kaplamanın yüzey ve yapısal özelliklerine etkileri incelenmiştir. Uygulanacak farklı kaplama süreçlerinin birbirleriyle mukayesesi de sağlanmıştır. Bu amaçla, NiTi şekil hafızalı alaşımların vücut içerisinde daha uzun süre kalabilmesi ve Ni salınımını en aza indirmek için farklı kaplama yöntemleri ve kaplama materyalleri kullanılarak NiTi alaşımın yüzeyleri kaplanmış, kaplanan örneklerin biyoyumluluğunun değerlendirilmesi için incelenmiştir.

Çalışmada, ASTM F2063-18 standartlarına uygun, 10x10 mm ve 1,5x70 mm ölçülerinde NiTi numuneler kullanılmıştır. Kaplama malzemesi olarak ağırlıkça %1 hidroksiapatit, %3 kitosan ve %3 sodyum aljinat süspansiyonları saf tozlardan hazırlanmıştır. Kaplama yöntemleri olarak daldırma (dipping) ve döndürme (spincoating) yöntemleri kullanılmıştır. Optimum kaplama parametreleri, optik mikroskop yardımıyla belirlenmiştir. HAp kaplamasında, numuneler kaplanmış, oda sıcaklığında 24 saat bekletildikten sonra 100°C'de 24 saat kurutulmuştur. Kurutulan numuneler, kuvars cam tüplü fırında, oda sıcaklığından başlayarak 5°C/dk hızla 900°C'ye kadar ısıtılmış, argon atmosferinde 8 saat sinterlenmiş ve fırında soğutulmuştur. Kitosan ve sodyum aljinat kaplamaları, farklı döndürme hızlarında yapılp örnekler 60°C'de 24 saat kurutulmuştur. Kaplanan örneklerin yüzey topografyası ve elementel analizi optik mikroskop, FESEM-EDS, XRD ile incelenmiş, ardından yapay vücut sıvısında 7, 14, 21 gün bekletilmiştir. Bekletilen sıvılar, Ni salımı için ICP-MS ile analiz edilmiş ve sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Yapılan çalışmalar sonucunda, optimum parametrelerle kaplanmış NiTi numunelerin Ni salım testi yapılmıştır. Ham ve kaplanmış numunelerin Ni salımları birbirleriyle kıyaslanmış kaplanan numunelerin Ni salımının düştüğü tespit edilmiştir. Biyomalzeme olarak kullanılan NiTi alaşımının Ni iyonu salımı azaltılarak biyoyumluluğu iyileştirilmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: NiTi, Biyoyumluluk, Nikel Salımı, In-vitro testler

ABSTRACT

INVESTIGATION OF SURFACE AND STRUCTURAL PROPERTIES OF COATED NITI ALLOY AS A BIOMATERIAL

MSC THESIS

AHMET SEMİH KIŞLA

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
METALLURGICAL AND MATERIALS ENGINEERING

(SUPERVISOR:ASSOC.PROF.DR. SİNAN AKSÖZ)

(CO-SUPERVISOR:PROF.DR. CEM GÖK)

DENİZLİ, AUGUST 2024

In this study, the coatability of NiTi alloys, which are shape memory materials used in the biomedical field, and the effects of the coating on surface and structural properties were investigated. A comparison of different coating processes was also conducted. For this purpose, the surfaces of NiTi shape memory alloys were coated using different coating methods and materials to extend their retention in the body and minimize Ni release. The coated samples were then examined to evaluate their biocompatibility.

In this study, NiTi samples with dimensions of 10x10 mm and 1.5x70 mm, conforming to ASTM F2063-18 standards, were used. Coating materials included suspensions of 1 wt.% hydroxyapatite, 3 wt.% chitosan, and 3 wt.% sodium alginate, prepared from pure powders. The coating methods employed were dipping and spin coating. Optimal coating parameters were determined using optical microscopy. During the HAp coating process, the samples were coated, then left at room temperature for 24 hours, followed by drying at 100°C for 24 hours. The dried samples were sintered in a quartz glass tube furnace, heated from room temperature to 900°C at a rate of 5°C/min, under an argon atmosphere for 8 hours, and then allowed to cool in the furnace. Chitosan and sodium alginate coatings were applied at various spin speeds, and the samples were dried at 60°C for 24 hours. The surface topography and elemental analysis of the coated samples were examined using optical microscopy, FESEM-EDS, and XRD, and then they were immersed in simulated body fluid for 7, 14, and 21 days. The immersion fluids were analyzed for Ni release using ICP-MS, and the results were compared.

As a result of the conducted studies, a Ni release test was performed on NiTi samples coated with optimal parameters. The Ni release levels of the raw and coated samples were compared, and it was determined that the Ni release decreased in the coated samples. By reducing the release of Ni ions from the NiTi alloy used as a biomaterial, its biocompatibility was improved.

KEYWORDS: NiTi, Biocompatibility, Coating, Nickel Release, In-vitro tests

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	viii
SEMBOL LİSTESİ	ix
ÖNSÖZ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. BİYOMALZEMELER	3
2.1 Biyomalzemelerin Tarihsel Gelişimi ve Kullanım Alanları.....	3
2.2 Biyomalzemelerin Özellikleri	9
2.2.1 Toksik Olmayan Davranış Sergilemesi	10
2.2.2 Biyouyumluluk	11
2.2.3 Yabancı Cisim Yoksunluğu	11
2.2.4 Mekanik Özellikler	12
2.3 Biyomalzemelerin Sınıflandırılması.....	13
2.3.1 Metalik Biyomalzemeler.....	14
2.3.1.1 Paslanmaz Çelikler.....	15
2.3.1.2 Krom-Kobalt Alaşımları	16
2.3.1.3 Titanyum ve Alaşımları.....	17
2.3.2 Polimerik Biyomalzemeler	18
3. ŞEKİL HAFIZALI ALAŞIMLAR.....	20
3.1 Şekil Hafızalı Alaşımların Tarihçesi	20
3.2 Şekil Hafızalı Alaşımlarda Martenzitik Faz Dönüşümü	21
3.3 Şekil Hafıza Etkisi ve Süperelastiklik	24
3.3.1 Tek Yönlü Şekil Hafıza Etkisi	25
3.3.2 Çift Yönlü Şekil Hafıza Etkisi	26
3.3.3 Süperelastiklik	27
3.4 NiTi Şekil Hafızalı Alaşımlar ve Kullanım Alanları.....	28
3.4.1 NiTi Şekil Hafızalı Alaşımların Uygulama Alanları	29
4. MATERYAL METOT.....	33
Numunelerin Hazırlanması.....	34
4.1 Kaplama Süspansiyonlarının Hazırlanması.....	36
4.1.1 Hidroksiapatit (HAp) Süspansiyonunun Hazırlanması.....	40
4.1.2 Kitosan (CS) ve Sodyum Aljinat (SA) Süspansiyonlarının Hazırlanması	42
4.2 Daldırma (Dipping) Methodu ile NiTi Yüzeyinin HAp Kaplanması.....	44
4.3 Spincoating Yöntemi ile Hidroksiapatit, Kitosan ve Sodyum Aljinat Kaplanması.....	46
4.3.1 Kitosan Kaplama.....	48
4.3.2 Sodyum Aljinat (SA) Kaplama.....	50
4.3.3 Hidroksiapatit (HAp) Kaplama.....	52

4.4	Optik Mikroskop Analizleri	53
4.5	FESEM – EDS Analizleri.....	54
4.6	XRD Analizi.....	55
4.7	İn-Vitro Testler ve Yapay Vücut Sıvısı Hazırlanması	56
4.8	ICP-MS Analizi	58
5.	DENEYSEL BULGULAR.....	60
5.1	Optik Mikroskop (OM) Görüntü Analizi	61
5.1.1	Daldırma (Dipping) Metodu ile HAp Kaplama OM Görüntü Analizi 61	
5.1.2	Döndürerek Kaplama (Spincoating) Metodu ile Kitosan ve Sodyum Aljinat Kaplama OM Görüntüleri.....	66
5.1.2.1	Kitosan Kaplama.....	66
5.1.2.2	Sodyum Aljinat (SA) Kaplama	68
5.2	FESEM-EDS Analizleri	69
5.2.1	Daldırma (Dipping) Metodu ile Yapılan HAp Kaplamanın FESEM- EDS Analizi Sonuçları.....	70
5.2.2	Döndürerek Kaplama (Spincoating) Yöntemi ile Yapılan HAp, CH ve SA kaplamalarının FESEM-EDS Sonuçları	73
5.2.2.1	HAp Kaplama.....	73
5.2.2.2	Kitosan (CS) Kaplama	79
5.2.2.3	Sodyum Aljinat (SA) Kaplama	82
5.3	XRD Analiz Sonuçları.....	86
5.4	ICP-MS Analiz Sonuçları.....	88
6.	SONUÇLAR ve ÖNERİLER	91
6.1	Sonuçlar.....	91
6.2	Öneriler.....	92
7.	KAYNAKÇA	94

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

- Şekil 2. 1: Bazı biyomalzemeler a) tekstil ve polimer işleme teknolojileri ile üretilmiş vasküler greft, b) Klasik yöntemlerle üretilmiş mekanik kalp kapağı, c) Biyoprotez kalp kapağı, d) Damar stenti. (D. F. Williams, 2009)..... 4
- Şekil 2. 2: (a) Çeşitli kaval kemiği implantları 1) CP-Ti Grade-4 vida implant, 2) HAp kaplanmış CP-Ti Grade-4 İmplant, 3) Kısmen HAp kaplanmış vida implantı, b) İmplantların kemiğe uygulanmasından 10 hafta sonra çekilmiş radyografi görüntüsü) (Jansen ve diğ., 1991) 7
- Şekil 2. 3: Biyomalzemelerin İnsan vücudundaki uygulamaları (Güven, 2014) 8
- Şekil 2. 4: Biyomalzemelerin İnsan vücudundaki uygulamaları (Güven, 2014) 8
- Şekil 2. 5: Çene bozukluklarının düzeltilmesi için kullanılan bir mandibula takip mknatısının hastanın ağızındaki görüntüsü (Kümbüloğlu ve diğ., 2013)..... 9
- Şekil 2. 6: Polimerik biyomalzemelerin kullanım alanları. (Kalirajan ve diğ., 2021)..... 19
- Şekil 3. 1: Şekil hafızalı alaşımlarla yapılan çalışmaların kronolojik sıralaması. (Gong, 2017) 21
- Şekil 3. 2: Soğutma ve ısıtma durumunda martenzitik dönüşümdeki atomların hareketini gösteren şematik verilmiştir. (Otsuka, 2002) 22
- Şekil 3. 3: kayma (a) ve ikizlenme (b) mekanizmalarının şematik gösterimi verilmiştir. (Savaş DİLİBAL & Savunma Tarihi, t.y.) 23
- Şekil 3. 4: sıcaklığa bağlı olarak iç yapıdaki martenzit ve östenit fazların oluşma grafiği verilmiştir..... 24
- Şekil 3. 5: Şekil hafızalı alaşımlarda görülen etkilerin şematik gösterimi. (Otsuka ve diğ., 2011)..... 25
- Şekil 3. 6: Şekil hafızalı alaşımlarda çift yönlü şekil hafıza özelliğinin şematik gösterimi..... 26
- Şekil 3. 7: Şekil hafızalı alaşımlarda şekil hafıza etkisi (A) ve Süperelastiklik (B) etkilerinin şematik gerilme-gerinim diyagramları yer almaktadır (Gangil ve diğ., 2020). 27
- Şekil 3. 8: NiTiNol'ün endüstriyel örnek kullanımları. (a) NASA'nın Mars aracında kullandığı tekerler (b) Uçak Shevronları (c) Trenlerin yağ değişim odaları (d) Gözlük çerçeveleri (e) Bina kaplamaları (f) Titreşim sönümleyiciler. (Amadi ve diğ., 2024)..... 30
- Şekil 3. 9: Nitinol'ün biyomedikal uygulamaları. (a) Kemik birleştirme zımbaları, (b) Diş telleri, (c) Ortodontik el aletleri, (d) Vasküler stent, (e) Vücut içi parça almada kullanılan klavuz teller. (Amadi ve diğ., 2024) .. 31
- Şekil 4. 1: Tez çalışmasında kullanılan materyal ve yöntemin şematik özeti... 33
- Şekil 4. 2: Tel erozyon makinesinde yapılan kesim a) makinenin genel görünümü, b) hassas kesim işlemi 35
- Şekil 4. 3: Kaplama öncesi hazırlanan NiTi numunelerin görselleri, (a)NiTi ham kare kesitli numuneler, (b)NiTi ham yassı tel kesitli numuneler ... 35

Şekil 4. 4: Kullanılan HAp tozlarının görüntüleri.....	40
Şekil 4. 5: HAp süspaniyonlarının hazırlanması, (a) Daldırma ile kaplama metodu için manyetik karıştırıcı görüntüsü, (b) Döndürme ile kaplama metodu için manyetik karıştırıcı görüntüsü.....	41
Şekil 4. 6: Manyetik karıştırıcı üzerinde Kitosan ve Sodyum Aljinat çözeltilerinin hazırlanması, (a) Kitosan çözeltisi, (b) Sodyum Aljinat çözeltisi..	42
Şekil 4. 7: NiTi yüzeyine HAp kaplama işleminin iş akış şeması	44
Şekil 4. 8: Daldırma yöntemi ile kaplama aşamalarının şematik görüntüsü.....	45
Şekil 4. 9: Numunelere yapılan kaplama işleminin aşamaları a) Kaplama sonrası numunelerin görüntüsü, b) Sinterleme işlemi c) Sinterleme sonrasında kaplanmış numuneler d) Uygulanan ısı işlemin sıcaklık-zaman diyagramı.....	46
Şekil 4. 10: Spincoating ile kaplama işleminin aşamalarının şematik gösterimi	47
Şekil 4. 11: Spincoating metodu ile kitosan kaplama işleminin akış şeması	48
Şekil 4. 12: Spincoating metodu ile kitosan kaplama işlemi a) Kaplama öncesi numune b) kaplandıktan sonra kurutulmuş numuneler	49
Şekil 4. 13: Döndürerek kaplama metoduyla yapılan SA kaplama işleminin iş akış şeması	50
Şekil 4. 14: Spincoating yöntemi ile SA kaplama işlemi a) Kaplama işleminin yapılması b) Kaplama işleminin bittikten sonra NiTi numunenin görüntüsü.....	51
Şekil 4. 15: Spincoating ile HAp kaplama işlemi a) Kaplama öncesi numune görüntüleri, b) Kaplama öncesi damlatma işlemi, c) Kaplama sonrası numune görüntüsü	52
Şekil 4. 16: Sinterleme işlemi, (a) Sinterleme öncesi örneklerin alümina kozelere yerleştirilmesi, (b) Sinterleme işlemi, (c) Sinterleme sonrası numune yüzeyinin görüntüsü	53
Şekil 4. 17: Optik Mikroskop görüntüsü a) Cihazın önden görünümü, b) Cihazın yandan görünümü.....	53
Şekil 4. 18: FESEM-EDS analiz cihazının genel görüntüsü.....	54
Şekil 4. 19: XRD analiz cihazının genel görüntüsü	55
Şekil 4. 20: SBF çözeltisi hazırlama görüntüleri a) Çözeltinin manyetik karıştırıcıda karıştırılması, b) Çözelti pH'nın 7,4 e ayarlanması, c) Hazırlanan çözeltilerin saklama kaplarındaki görüntüsü	57
Şekil 4. 21: İn-vitro test aşamaları, a) Örneklerin kaplara konulması, b) Oranlanmış vücut sıvılarının kaplara ilave edilmesi, c) Örneklerin ağzı kapalı bir şekilde etüv içerisindeki görüntüsü, d) Etüv fırının genel görüntüsü.....	58
Şekil 4. 22: ICP-MS cihazı genel görünümü	59
Şekil 5. 1: NiTi yassı tel numunesinin kaplama öncesi ham halde 1000x yakınlaşmadaki görüntüsü.....	62
Şekil 5. 2: Ağ. %0,5'lik HAp süspaniyonu ile kaplanmış numunenin 100x yakınlaşmada optik görüntüsü a) Kurutma öncesi b) Kurutma sonrası	63
Şekil 5. 3: Ağ. %1'lik HAp süspaniyonu ile kaplanmış numunenin 100x yakınlaşmada optik görüntüsü a) Kurutma öncesi b) Kurutma sonrası	63
Şekil 5. 4: 1 kez daldırma yapılmış numunenin optik görüntüsü a) 100x yakınlaştırma b) 200x yakınlaştırma	64

Şekil 5. 5: 2 kez daldırma yapılmış numunenin optik görüntüsü a) 100x yakınlaştırma b) 200x yakınlaştırmada mikro açıklıkların görüntüsü	65
Şekil 5. 6: 3 kez daldırma yapılmış numunenin optik görüntüsü a) 50x yakınlaştırma b) 1000x yakınlaştırma	65
Şekil 5. 7: 3 kez daldırma + kurutma + sinterleme sonrasında oluşan HAp kristalleri a) 100x büyütmede numune kenarının görüntüsü, b) 200x büyütmede numune yüzeyinin görüntüsü, c) 1000x büyütmede oluşan HAp kristalinin görüntü ve boyut analizi	66
Şekil 5. 8: 5000rpm döndürme hızında yapılmış kaplamanın optik görüntüleri a) 50x yakınlaştırma b) 200 x yakınlaştırma	67
Şekil 5. 9: 6000rpm döndürme hızında yapılmış kaplamanın optik görüntüleri a) 50x yakınlaştırma b) 200 x yakınlaştırma	67
Şekil 5. 10: 7000rpm döndürme hızında yapılmış kaplamanın optik görüntüleri a) 50x yakınlaştırma b) 200 x yakınlaştırma	68
Şekil 5. 11: SA kaplama 200x büyütmede optik mikroskop görüntüleri a) 1500rpm b) 2500rpm c) 3500rpm	69
Şekil 5. 12: HAp kaplanan yassı tel numunenin kesit alınarak incelenen SEM görüntüsü	70
Şekil 5. 13: Birincil ve ikincil kristal oluşumunun SEM incelemesinde görüntülenmesi	71
Şekil 5. 14: Kaplamasız bölgeden alınan EDS analiz sonuçları	72
Şekil 5. 15: Kaplanmış bölgeden alınan EDS analiz sonuçları	72
Şekil 5. 16: Kaplanmamış numunenin SEM görüntüsü ve EDS analizi	75
Şekil 5. 17: Farklı kaplama parametreleri ile kaplanmış S1, S2, S3, S4, S5 numunelerinin kaplama işlemi sonrası SEM görüntüleri	76
Şekil 5. 18: S4 numunesinin SEM görüntüsü ve EDS analiz sonucu	78
Şekil 5. 19: 5000 döndürme hızında CS kaplanmış örneğin SEM-EDS analizi, (a) SEM görüntüsü, (b) Numunenin elementel dağılım grafiği, (c) Çizgi EDS analizinde elementel değişimi gösteren grafik	80
Şekil 5. 20: 6000 döndürme hızında CS kaplanmış örneğin SEM-EDS analizi, (a) SEM görüntüsü, (b) Numunenin elementel dağılım grafiği, (c) Çizgi EDS analizinde elementel değişimi gösteren grafik	81
Şekil 5. 21: 7000 döndürme hızında CS kaplanmış örneğin SEM-EDS analizi, (a) SEM görüntüsü, (b) Numunenin elementel dağılım grafiği, (c) Çizgi EDS analizinde elementel değişimi gösteren grafik	82
Şekil 5. 22: 1500 döndürme hızında SA kaplanmış örneğin SEM-EDS analizi, (a) SEM görüntüsü, (b) Numunenin elementel dağılım grafiği, (c) Çizgi EDS analizinde elementel değişimi gösteren grafik	84
Şekil 5. 23: 2500rpm döndürme hızında SA kaplanmış örneğin SEM-EDS analizi, (a) Çizik bölgesinin SEM görüntüsü, (b) Numunenin elementel dağılım grafiği, (c) Çizgi EDS analizinde elementel değişimi gösteren grafik	85
Şekil 5. 24: 3500rpm döndürme hızında SA kaplanmış örneğin SEM-EDS analizi, (a) Çizik bölgesinin SEM görüntüsü, (b) Numunenin elementel dağılım grafiği, (c) Çizgi EDS analizinde elementel değişimi gösteren grafik	86

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2. 1: Biyomalzemelerin bazı kullanım alanları ve uygulamaları (TÜYLEK, 2019).....	5
Tablo 2. 2: Biyomalzeme Tasarımı İçin Temel Mekanik ve Fiziksel Gereksinimler (Dinçel, 2023).....	12
Tablo 2. 3: Üç ana sentetik biyomalzemelerin bazı avantaj ve dezavantajları (Park, 1985).....	14
Tablo 4. 1: Aksöz Arge Mühendislik firmasından temin edilen NiTi levha ve tellerin kimyasal ve mekanik özellikleri	34
Tablo 4. 2: Farklı kaplama tekniklerinin avantaj ve dezavantajları (Ke ve diğ., 2019).....	36
Tablo 4. 4: Döndürerek kaplama metodu ile kitosan kaplamada kullanılan işlem parametreleri.....	49
Tablo 4. 5: Döndürerek kaplama metodu ile SA kaplamada kullanılan işlem parametreleri.....	51
Tablo 4. 6: FESEM-EDS analiz cihazına ait teknik özellikler (Pamukkale Üniversitesi İLTAM, 2019).....	55
Tablo 4. 7: 1 litre SBF hazırlanmak için gerekli kimyasal malzemeler ve miktarları (Milošev ve diğ., 2008)	56
Tablo 5. 1: Döndürerek kaplama yöntemi ile HA _p kaplama işleminin kaplama parametreleri.....	74
Tablo 5. 2: Dipcoating ve Spincoating yöntemleri ile HA _p , SA ve CS kaplanmış numunelerin Ni salım verilerini gösteren tablo.....	90

SEMBOL LİSTESİ

Ni	: Nikel
Ni⁺²	: Nikel elementinin +2 katyon iyonu
Ti	: Titanyum
Fe	: Demir
Cr	: Krom
Co	: Kobalt
Ta	: Tantalum
Nb	: Niyobyum
Mo	: Molibden
W	: Tungsten
PMMA	: Polimetilmetakrilat
ŞHA	: Şekil Hafızalı Alaşımlar
M_s	: Martenzit Başlangıç
M_f	: Martenzit Bitiş
A_s	: Östenit Başlangıç
A_f	: Östenit Bitiş
NiTi	: Nikel-Titanyum
MRG	: Manyetik Rezonans Görüntüleme
ağ.	: Ağırlıkça
HAp	: Hidroksiapatit
SA	: Sodyum Aljinat
CS	: Kitosan
OM	: Optik Mikroskop
FESEM	: Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS	: Enerji Dağılım Spektroskopisi
XRD	: X-ışını Difraktometresi
ICP-MS	: Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi

ÖNSÖZ

Tez çalışmamda bana yol gösteren, hayatımda oluşturduğum ve üzerinde durduğum temellerden, yalnızca bilim temeli değil hayat değerlerimin temellerinin oluşmasında da bana destek olan kıymetli danışmanım Doç.Dr. Sinan AKSÖZ'e teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarımda beni her zaman güler yüzüyle karşılayan, özveriyle destek olmaya çalışan uzaktan da olsa arkamda desteğini hissettiğim saygıdeğer Prof.Dr. Cem GÖK'e desteklerinden ve yardımlarından dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Bu süreçte bana yardımlarıyla ve dostluklarıyla destek olan sevgili arkadaşlarım Rıdvan ARSLAN ve Hasan DURAN'a teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarımda bana kapılarını açan ve yardımcı olan Prof.Dr. Metin AK ve Dr.Öğr. Üyesi Merve GÜZEL hocalarıma teşekkür ederim. Ayrıca teşekkür edemeden geçemeyeceğim ve öğrencileri olmaktan şeref duyduğum sayın Doç.Dr. Yavuz KAPLAN, Dr.Öğr. Üyesi Nimet KARDEŞ SEVER, Dr. Öğr. Üyesi Sidem KANER ve Dr.Öğr. Üyesi Çiğdem ÇİMENÖĞLU hocalarıma teşekkür ederim.

Yine çalışmalarımda şirketin her türlü imkanlarından faydalandığım gece gündüz demeden kapıları bana karşı hep açık olan, malzeme tedarikimi sağlayan AKSÖZ ARGE MÜHENDİSLİK SANAYİ VE TİCARET LTD.ŞTİ'ye teşekkür ederim. Çalışmalarımın analizlerinde ve yorumlanmasında bana yardımcı olan Öğr.Gör.Dr. Gözde ALTUNTAŞ'a teşekkür ederim.

Her şeyin ötesinde beni bugüne yetiştiren ve çocukları olmaktan gurur duyduğum, hayatım boyunca hep destekçim olan sevgili aileme teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

Gelişmiş akıllı malzemelerin son teknolojik araştırma ve çalışmalardaki önemi, günümüzdeki kullanım alanlarındaki yaygın kullanım alanından açıkça görülmektedir. Günümüzde kullanılan akıllı malzemelerden şekil hafızalı alaşımlar (ŞHA) kategorisine bakıldığında, belirli sıcaklık ve manyetik uyarana karşısında önceden eğitilmiş şeklini geri kazanabilme yeteneği bu malzemeleri ön planda tutmaktadır. Bu malzemelerin sergilediği benzersiz şekil hafıza etkisi ve süperelastiklik özelliğinin yanı sıra iyi biyouyumluluk ve korozyon direnci, onları biyomedikal uygulamalar için ideal kılmaktadır. ŞHA'ların cerrahi aletlerde, cerrahi implantlarda ve yardımcı ve rehabilite edici cihazlarda çeşitli uygulamaları, günümüz insanının günlük yaşamı üzerinde önemli etkiye sahiptir. Bu biyomedikal cihazların çoğunluğu ortodontik, ortopedik veya cerrahi alanlardan oluşmaktadır. Biyomimetik yaklaşımla tasarlanan protez ve ortez üretimi gibi ŞHA'ların dikkat çeken diğer uygulamaları da yaşam kalitesinin iyileştirilmesinde oldukça etkilidir. (He ve diğ., 2022)

ŞHA, 1939'dan günümüze kadar sahip oldukları özellikler nedeniyle araştırma ve geliştirme süreçlerinde yer almaktadır. Yapılan çalışmalar neticesinde ise şekil bellek özelliklerinin farklı birçok alan ve sektöre hitap edebildiği görülebilmektedir. Bu alanların başında ise özellikle tıp sektöründe sahip olduğu biyouyumluluk, korozyon direnci ve süperelastiklik özellikleri sayesinde günümüzde yoğun olarak çalışılan malzemeler grubundadır. Bu alaşımların tabii olarak yapılarında bulundurduğu şekil bellek özelliği, bu tür alaşımlardan üretilmiş malzemeleri özel kılmaktadır. Şekil bellekli alaşımlardan NiTi alaşımları ise, diğer şekil bellekli alaşımlara göre ucuz ve kolay bulunabilir olması sayesinde ticari ve akademik olarak en çok kullanılan ve tercih edilen alaşım gruplarının başında gelmektedir. NiTinol, farklı sıcaklıklarda gösterdiği içyapı dönüşümleri sayesinde sıcaklığa bağlı olarak şekil değiştirebilme etkisi gösterir. Bu özellik NiTinol'e üstün bir kullanım amacı sağlar. (Amadi ve diğ., 2024)

Oda sıcaklığında tek ve çift yönlü şekil bellek etkisi gösteren NiTinol, bu sıcaklıkta deforme edilebilirken, yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında hatırlatılmış şeklini

kendiliğinden geri kazanır. Bu termomekanik dönüşüm sayesinde NiTi alaşımları ile üretilen birçok ekipman ve ürün endüstriyel olarak da (Uzay- NASA, Havacılık – BOEING – F14, Araç Teknolojisi Endüstrisi, v.b.) çok farklı alan ve çalışmalara hitap edebilmektedir. Ayrıca NiTi alaşımlarının sahip olduğu özelliklerden süperelastiklik özeliği sayesinde ise, uygulanan deformasyon ve yapı bozukluk etkilerine dayanabilir nitelikte olup, emsal bir çelik alaşımından çok daha yüksek mekanik özellikler sergilemektedir. Bu özeliği sayesinde ise NiTi alaşımların medikal sektörde geniş kullanım alanı bulmasını sağlamaktadır. Ayrıca NiTi alaşımların sahip olduğu yüksek korozyon direnci ve biyo özellikleri sayesinde bu malzemeleri Tıp sektöründe birçok farklı ürünün yerini almasını sağlamıştır. (He ve diğ., 2022)

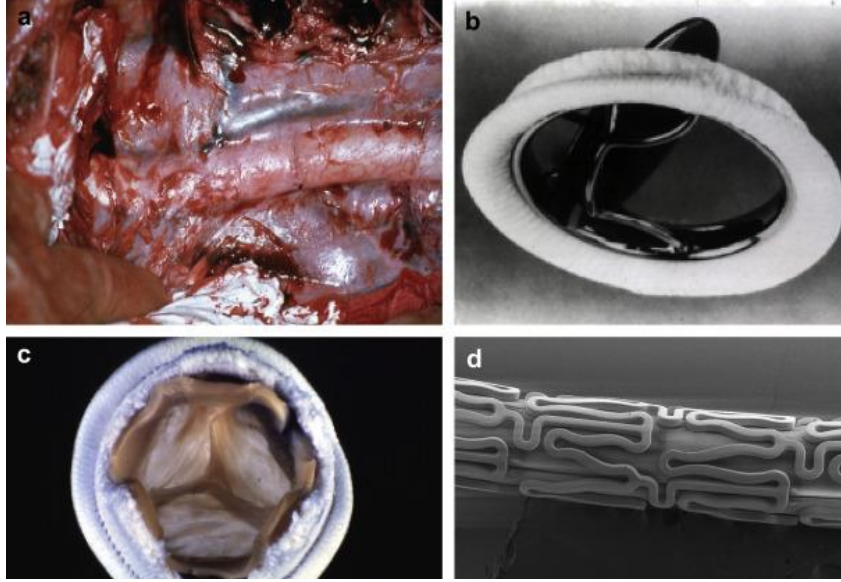
Biyomedikal alanda kullanılan malzemelerden, vücutta toksik etki oluşturmaması, vücut sıvısında korozyona uğramaması gibi önemli etkiler beklenir. NiTinol'ün vücut içerisinde doğrudan kullanımı, vücut sıvısında korozyona uğrayıp vücutta nikel salınımı yapabilmektedir. Bununla birlikte vücutta girip çıkan ya da vücutta kısa süre kalan parçalar, hem Nikel Titanyum elementlerinin bağlı olduğu güçlü atomik bağ, hem de NiTinol'ün yüzeyinde oluşan TiO_2 tabakası, nikel salınımını vücutta toksik etki oluşturmayacak seviyede tutabilmektedir. Ayrıca bu tür malzemelere yapılan yüzey temizleme, elektro parlatma gibi işlemleri bu olumlu etkileri destekleyebilmektedir. (Rodriguez ve diğ., 2017)

Bunların dışında NiTinol'ün biyomedikal uygulamalarında, vücut içerisinde uzun süre kalacak malzemeler, bileşenler mevcuttur. Bu malzemelerin uzun süre vücut sıvısına maruz kalması, yapılan in-vivo ve in-vitro testlerde nikel salınımını artırdığı gözlemlenmiştir. Bu salınım uzun vadede insan vücuduna zarar verebilecek etkiye ve kabul edilemez düzeyde olabilmektedir. Bu durumda, vücut içerisinde uzun süre kalacak ya da kullanılacak biyomedikal malzemelerin biyouyumlu olması ve bu alanda belirlenmiş standartlara uyması gerekmektedir. Bu tez çalışmasında yapılan kaplamalar neticesinde NiTi alaşımların biyomedikal alanda kullanım özelliklerinin iyileştirilmesi sağlanmıştır. (Aksöz, 2015)

2. BİYOMALZEMELER

2.1 Biyomalzemelerin Tarihsel Gelişimi ve Kullanım Alanları

İlk olarak konuyu malzeme bilimi ile ele alacak olursak, malzeme kelimesinin klasik görüşü ‘bir nesneyi oluşturan bir veya birden çok madde’ olmuştur (Callister, 2000). Malzeme bilimcilere göre başta, metalik bağa dayanan metaller, iyonik bağa dayanan seramikler ve kovalent bağa dayanan polimerler olmak üzere üç ana malzeme türü olduğu bilinmekteydi. Bunlara ek olarak, ya tamamen sentetik olabilen, genellikle seramik ve polimer kombinasyonları olan kompozit olarak adlandırılan ya da kemik, ahşap ve fildişi de dahil olmak üzere bu kompozitlerin doğal eşdeğerleri olan karışımlar vardı. Bu kategorilerin her biri birçok alt bölüm içermekteydi. Metalik malzemeler saf metalleri ve alaşımları, seramikler camları, cam-seramikleri ve karbonları, polimerler ise termosetleri, termoplastikleri, elastomerleri ve tekstilleri içermekteydi. Biyomalzeme bilimi ortaya çıktıkça, yararlı nesnelere yapıldığı somut madde parçaları olarak geleneksel malzeme görüşü hâkim olmuştur. Kalça protezlerinin sapları metallerden, yapay arterler tekstillerden, protezler ve göz içi lensler akrilik polimerlerden yapılmıyordu. (D. F. Williams, 2009)



Şekil 2. 1: Bazı biyomalzemeler a) tekstil ve polimer işleme teknolojileri ile üretilmiş vasküler greft, b) Klasik yöntemlerle üretilmiş mekanik kalp kapağı, c) Biyoprotez kalp kapağı, d) Damar stenti. (D. F. Williams, 2009)

Biyomalzemelerin kullanımı tarihsel olarak uzun sürelere dayanır. Geçmişten günümüze biyomalzemeler kullanım çeşitliliğine ve kullanım alanlarına göre gelişim göstermiş, tıpta yeni uygulama alanları geliştikçe de değişim ve gelişim göstermeye devam etmişlerdir (Gümüşderelioğlu, 2002).

- 1880 -İlk fildişi protezlerin vücuda yerleştirilmesi
- 1886 -Kemik kırıkları için çelik levha üzerine nikel kaplamalar
- 1893 -1912 -İmplant olarak çelik levha ve vidaların kullanılması
- 1912 -Vanadyum alaşımlı çelik levhaların üretilmesi
- 1924 -Kobalt-krom-molibden alaşımları ile implant tasarımları
- 1938 -İlk kalça protezi denemesi
- 1940 -Kemik başlarında ve kornea tamirinde PMMA kullanılması
- 1947 -Titanyum ve alaşımlarının araştırılmaya başlanması
- 1960 -Kalp kapakçığında biyomalzemenin ilk başarılı kullanılması
- 1969 -Titanyum implantın ilk kez Branemark tarafından kullanımı
- 1972 -Alümina ve Zirkonya araştırmalarının başlaması

Biyomalzemeler çağdaş ve teknolojik anlamda yeni bir alan görülse de uygulamaları milattan önceki dönemlere dayanmaktadır. Bu dönemlerde gümüşün tıbbi olarak niteliğinin farkında olunmasa da gümüş materyalinin, farklı formlarda

enfeksiyonu önleme maksadıyla, antimikrobiyal bir malzeme olarak kullanıldığı bilinmektedir (Bose & Bandyopadhyay, 2013). Ayrıca biyomalzemeler oluşan hasarların onarılmasında canlı ile uyum sağlayabilen ve canlıya zarar vermeyen malzemelerdir. Bu malzemelere Yunan, Hindu ve Mısır medeniyetlerinin yazılı eserlerinde rast gelinmektedir. Bunun en önemli örneklerinden birisi Mısır mumyalarında bulunmuş yapay diş, kulak ve gözler olmuştur.

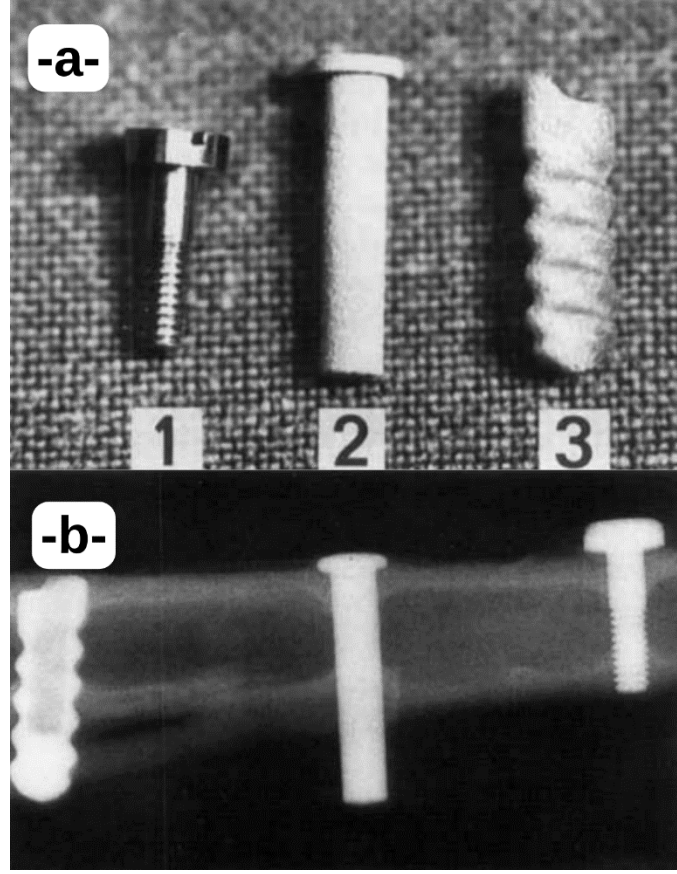
Biyomalzemeler, yalnızca protez ve implant malzemesi olarak değil, biyolojik ortamlarda çalışan ve canlı ile direkt veya dolaylı olarak temaslı çalışan biyomedikal cihazlarda da kullanılmaktadır. Uygun bir biyomalzeme, yüksek mukavemet, elastiklik davranışlarının alana uygunluğu, dayanıklılık, kolay işlenebilirlik, uygun sterilizasyon sağlama, nonalerjenlik, korozyona karşı dayanım, düşük toksisite, uygun maliyetli üretim, kolay bulunabilirlik gibi özellikleri sağlaması gerekir. Günümüzdeki uygulama alanlarında birçok ideal biyomalzeme bulunmaktadır. Bu biyomalzemelerin bazıları ve kullanım alanları aşağıdaki Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2. 1: Biyomalzemelerin bazı kullanım alanları ve uygulamaları (Tüylek, 2019)

BIYOMALZEMELER	Kullanıldığı Yerler	Uygulama Alanı
	Biyolojik ortamda hastalıklı ya da hasar görmüş organ ya da uzuvların yerine	Diyaliz ve protezler
	Biyolojik ortamda hasarlı organın fonksiyonelliğini arttırmak	Lens, kalp pili, işitme cihazı ve benzeri
	Kozmetik sıkıntıları gidermek	Diş teli ve silikon yaptırma
	Fonksiyon bozukluklarını gidermek	Omurgalardaki bozukluklar
	İleri teknolojiler	Kontrollü ilaç salımı ve taşınımı, organ ve biyoalgılayıcı yapımı
	Hasarlı bölgenin iyileşmesine yardımcı olmak	Ameliyat iplikleri, cerrahi vida ve teller
	Hastalığın teşhisine yardımcı olmak	Endoskopi makinesi ve enjektör

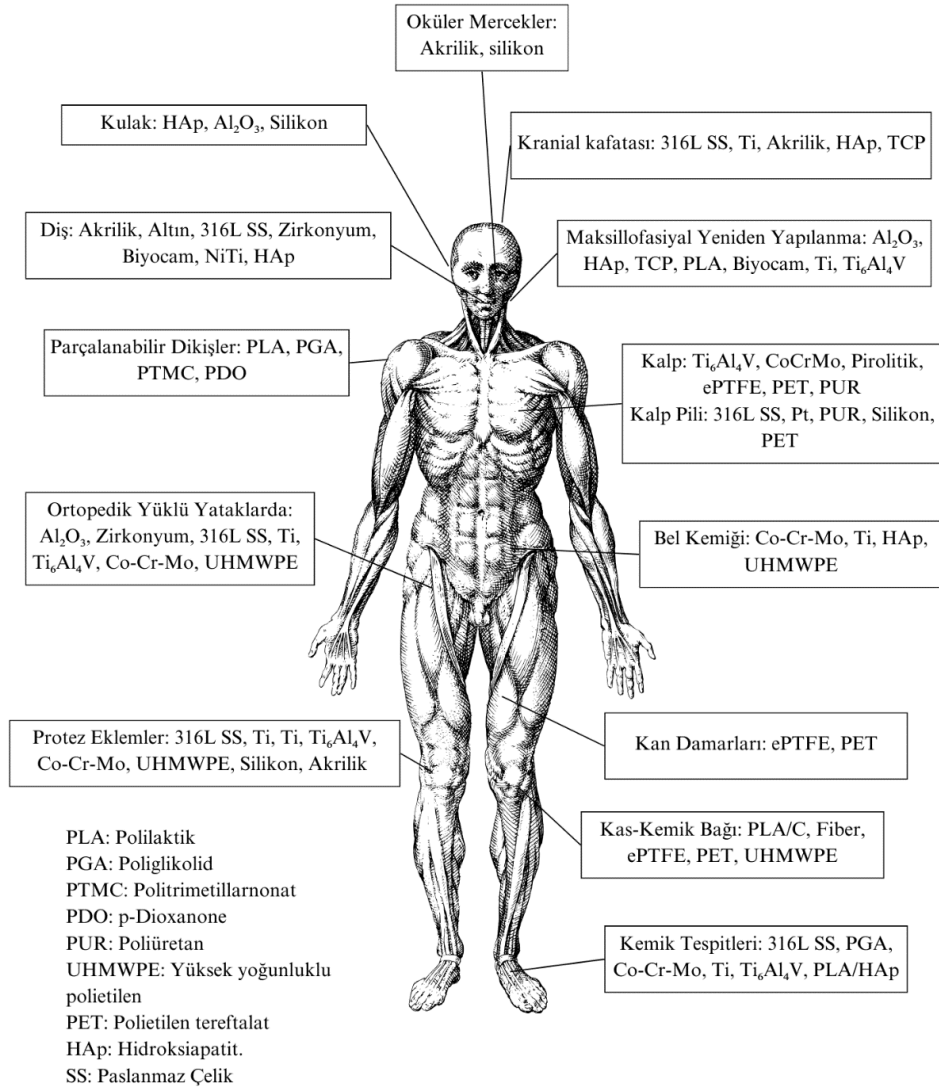
Korozyon, biyomalzemeler için önemli bir özelliktir. Biyomalzemelerin seçilmesi esnasında korozyona dayanımı göz önüne alınmalıdır. Biyomalzemelerde korozyon, malzemelerin bulunduğu ortam ile etkileşime girerek, sonucunda istenmeyen elementlerin salgılandığı ya da biyomalzemenin bozunarak işlevini kaybetmesini sağlayacak reaksiyonlar oluşturmaktadır. Bu kimyasal reaksiyonlardan oluşan korozyon maddeleri vücut içerisinde doku, organ ve hücreler gibi canlı organizmalar zarar görebilir. Canlı vücudu, içerisinde barındırdığı çözülmüş oksijen, protein, klorür ve hidroksit gibi çeşitli iyonlar nedeniyle oldukça korozyon bir ortamdır (Tüylek, 2019). Bu ortam biyomalzemelerin yapısına etki etmekte ve bu malzemeleri bozundurmaktadır. Bu sebeple biyolojik ortamda kullanılacak olan biyomalzemelerin korozyona dayanıklı olarak seçilmesi gerekmektedir.

Titanyum gibi bazı biyomalzemelerin yüzeylerinde doğal olarak oksit tabakası yer almaktadır. Bu oksit tabakası malzeme yüzeyinde bariyer görevi görüp korozyonu engelleyebilmektedir. Bu tür doğal oksit tabakası olmayan ya da yetersiz görülen malzemelerin yüzeylerinde ise pasif filmler sayesinde malzemenin korozyona karşı dirençli olması sağlanmaktadır. Bu aşamada malzemenin yüzeyinde kullanılacak olan kaplamanın biyoyumlu bir malzeme olması gerekmektedir. Bu sayede kaplama, biyolojik ortam tarafından kabul edilebilir nitelikte olması sağlanır. Biyomalzemelerin, kullanıldığı biyolojik ortam koşullarında minimum düzeyde çözünmesi ve bozunması beklenir. Bu düzey ne kadar az olursa biyomalzemenin kullanım ömrü o kadar uzun süreli olur.



Şekil 2. 2: (a) Çeşitli kaval kemiği implantları 1) CP-Ti Grade-4 vida implant, 2) HAp kaplanmış CP-Ti Grade-4 İmplant, 3) Kısmen HAp kaplanmış vida implantı, b) İmplantların kemiğe uygulanmasından 10 hafta sonra çekilmiş radyografi görüntüsü) (Jansen vd., 1991)

Biyomedikal uygulamalarda ortaya çıkmış unsurlardan önemli birisi, hücre sel etkileşimdir. Biyolojik ortama yerleştirilen biyomalzeme, taşıdığı özelliklere göre hücre ile etkileşime girer. Etkileşimden sonra hücrenin göstermiş olduğu davranış biyolojik uyum hakkında bilgi verir. Bu durum biyomalzemenin biyoyumluluğunu görmeye önemli bir izlenim olarak kabul edilir. Hücre sel temasın ardından hücre de ortaya çıkan davranışlar biyomalzeme ile hücre arasındaki etkileşimden kaynaklanır. Gerçekleşen hücre davranışının kontrol edilmesi ile kullanılan biyomalzemenin ne kadar biyoyumlu olduğu tespit edilir (Abdelfattah ve diğ., 2007). Biyomalzemelerin insan vücudundaki uygulamaları aşağıdaki görselde verilmiştir.

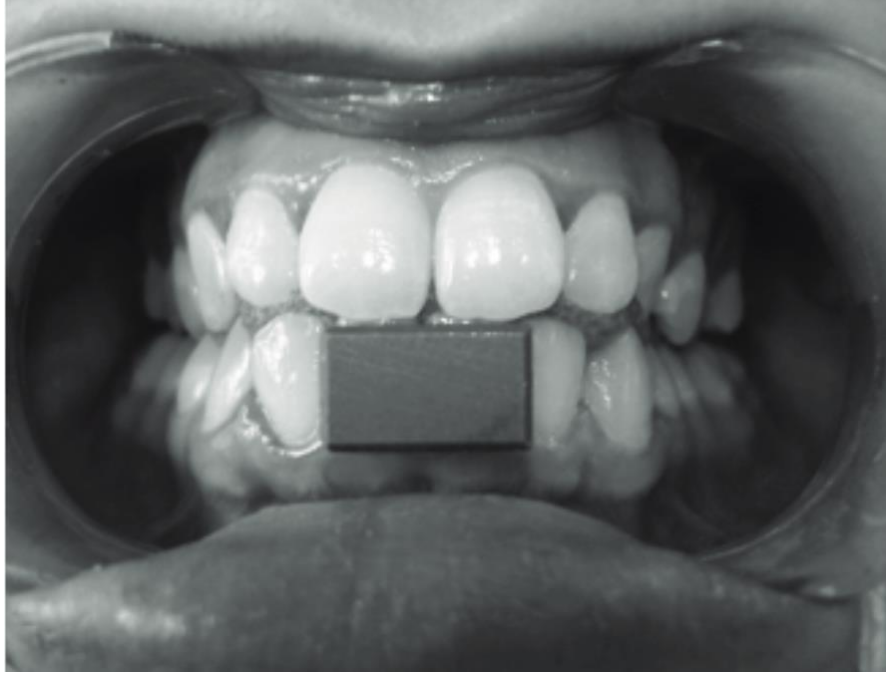


Şekil 2. 3: Biyomalzemelerin İnsan vücudundaki uygulamaları (Güven, 2014)

Biyomalzemeler, yalnızca canlı vücudunda kullanılan implant malzemelerden ibaret değildir. Vücutla etkileşime giren cihazlardan biyosensörlere, ilaç taşıma sistemlerinden biyoçiplere, görüntüleme sistemlerinde kullanılan malzemelerden eczacılık alanında kullanılanlara kadar biyomalzemelerin uygulama alanları vardır. Biyomalzemelerin kullanım alanlarını maddeler halinde sıralanırsa;

- Vücudun hasar görmüş veya eksik organ ya da uzuv bölgelerinin eksikliklerini tamamlamak için kullanılan biyomalzemeler. (Protez-ortez, yapay organ-doku)

- Vücutta işlevini tam olarak yerine getiremeyen organın daha fonksiyonel çalışabilmesi için yardımcı olarak kullanılan biyomalzemeler. (Lens, kalp pili, işitme cihazları vb.)
- Vücuttaki kozmetik olarak düzensizlikleri gidermek ya da hasta isteği doğrultusunda vücudun farklı görünmesini sağlayacak biyomalzemeler. (Diş teli, cilt altı silikonlar vb.)
- Fonksiyon bozukluklarını gidermek için kullanılan biyomalzemeler. (Omurga destekleyici yardımcı malzemeler, korseler)
- Vücudun hasar görmüş bölgesinin tedavisi esnasında kullanılan yardımcı biyomalzemeler. (Ameliyat iplikleri, kemik vidaları, ameliyat telleri)
- Bir hastalığı teşhis etmede kullanılan biyomalzemeler. (Görüntüleme cihazları, izleme cihazları, takip cihazları)



Şekil 2. 5: Çene bozukluklarının düzeltilmesi için kullanılan bir mandibula takip miknatısın hastanın ağızındaki görüntüsü (Kümbüloğlu vd., 2013)

2.2 Biyomalzemelerin Özellikleri

Biyomalzemeler, doku ve organ gibi canlı organizmalarda fonksiyonların iyileştirilmesi, desteklemesi ya da tamamen bir fonksiyonun yerini almak için tasarlanan malzemelerdir (Türk, 2021). Canlı bir sistemde ya da canlı sistemle beraber

alışan bir biyomalzemenin işlevini yerine getirebilmesi için bazı özelliklere sahip olması gerekmektedir.

2.2.1 Toksik Olmayan Davranış Sergilemesi

Toksisite, bir maddenin organizmaya zarar verme derecesidir (Webster, 2024). Tasarlanmış bir biyomalzeme, canlı organizmada diğer organ ya da dokulara zarar vermeden işlevini yerine getirebilmelidir. Bu sebeple bir biyomalzeme toksiklik özelliği göstermemelidir. Biyomalzemelerde toksisite, o malzemenin canlı organizmaya salınan zararlı elementlerle ilgilidir. Genel olarak, toksik olmama, biyomalzemenin kanserojen olmaması, pirojenik olmaması, alerjen olmaması, kanla uyumlu olmaması ve iltihap oluşturmaması anlamına gelir. Bir biyomalzeme bunun için özel olarak tasarlanmadığı sürece kendisinden bir salınım ya da kütle kaybı yaşamaması gerekmektedir. Bazı durumlarda kanser gibi kötü huylu hücreleri hedef alan salım yapan biyomalzemeler geliştirilmiştir. Bu gibi durumlar haricinde biyomalzemeler korozyon ya da zararlı iyon salımına engel olmalıdır. (Raghavendra ve diğ., 2015)

Modern endüstrilerde ağır metallerin artan kullanımı, çevresel yükün artmasına neden olmaktadır. Nikel, modern teknolojilerde kullanımı genişleyen bir metale iyi bir örnektir. Nikel içeren ürünlerin tüketiminin hızlanması sonucu nikel bileşikleri, üretim ve kullanımın her aşamasında çevreye salınmaktadır. Çevrede birikmeleri insan sağlığı için ciddi bir tehlike oluşturabilir. Nikelin bilinen sağlıkla ilgili etkileri arasında cilt alerjileri, akciğer fibrozisi, değişken derecelerde böbrek ve kardiyovasküler sistem zehirlenmesi ve neoplastik dönüşümün uyarılması sayılabilir. Yüksek dozda nikel maruz kalmak, hücre içi kalsiyum seviyelerindeki değişiklikler ve ayrıca oksidatif stres üreterek hücresel homeostazı bozar. Nikele bağlı anormal proteinlerin ortaya çıkması veya bir oksijen reseptörünün zehirlenmesi, nikel toksisitesinin bir başka önemli yönüdür. Bu değişiklikler, bazı sinyal yollarının ve müteakip transkripsiyon faktörlerinin aktivasyonuna ve nihayetinde gen ekspresyonu ve hücresel metabolizmada değişikliklere yol açabilir. DNA hasarının indüksiyonu, DNA metilasyonu veya histon asetilasyonunun nikel tarafından baskılanması, gen ekspresyonunda doğal değişikliklerin gerçekleşmesine izin verir. (Denkhaus ve diğ., 2002)

2.2.2 Biyouyumluluk

Biyoyumluluk son çalışmalarda ‘bir malzemenin belirli bir canlı sisteminde, konakçı sistemin tepkisi ile performans gösterebilme yeteneğidir’ şeklinde tanımlanmıştır (Zhang & Williams, 2019). Biyomalzemeler canlı vücudunda kullanılmak üzere ya da canlı sistemleri ile kombine şekilde çalışabilen malzemeler olarak kullanıldığında, kullanıldığı sistemde bir tepkiye uğrar.

Biyoyumluluk ise kanda pıhtılaşma olmaması, malzemenin kullanılma amacına göre üzerinde hücre büyüyüp büyümemesi (kardiyovasküler stentlerde hücre çoğalması istenmezken, implant gibi vücutla bütünleşik bir işlev görevi görecek malzemelerde doku uyumu için hücre kolonileşmesi istenir), bakteri kolonizasyon direnci gibi özellikler beklenir. Bir malzemenin hasta vücudu ile uyumlu çalışabilme yeteneği biyoyumluluktur (Raghavendra ve diğ., 2015).

2.2.3 Yabancı Cisim Yoksunluğu

Bir malzemedede, yabancı bir element ya da cisim varlığından dolayı oluşan reaksiyona ‘yabancı cisim reaksiyonu’ denir. Bu reaksiyon kullanıldığı canlı sistemine bağılı olarak farklı süre veya şiddette gerçekleşebilir. Biyomalzemeler, amacına uygun bir şekilde biyolojik olarak kullanıldığı yerde bu reaksiyonları göstermemesi beklenir. Bunun haricinde biyomalzemeler haricindeki malzemeler, biyolojik olarak uyumlu çalışmadıklarından ve biyoyumlu cisim harici cisim barındırdıklarından dolayı yabancı cisim reaksiyonu göstermesi muhtemeldir. Bu nedenle biyomalzemeler yabancı cisimden yoksun olmalı ve sıfır reaksiyon göstermelidir. (Raghavendra ve diğ., 2015)

2.2.4 Mekanik Özellikler

Biyomalzemelerin en önemli özelliği fiziksel ve mekanik olarak sergilediği özelliklerin, beraberinde kullanıldığı canlı/doku/organ ile uygun şekilde çalışabilmesidir. Bu sebeple bu malzemeler kullanıldığı sistem ve amaca bağlı olarak mekanik özellikleri ayarlanmalı ya da buna göre malzeme seçimi yapılmalıdır. Uygulamada kullanılacak biyomalzemeler için temel mekanik ve fiziksel gereksinimler Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2. 2: Biyomalzeme Tasarımı İçin Temel Mekanik ve Fiziksel Gereksinimler (Dinçel, 2023)

Mekanik Performans	
Biyomalzeme	Mekanik Özellik
Kalça protezi	Güçlü ve sert
Tendon malzemeleri	Güçlü ve esnek
Kalp kapakçıkları	Esnek ve tok
Eklem kıkırdağı	Yumuşak ve elastomerik
Diyaliz zarı	Güçlü, esnek ve elastomerik olmayan
Mekanik Dayanıklılık	
Biyomalzeme	Mekanik Dayanıklılık
Kateter	3 gün
Kemik plakası	6 ay ve daha fazla
Kalp kapakçığı	Hastanın ömrü süresince
Kalça eklemi	Ağır yük altında en az 10 yıl
Fiziksel Özellikler	
Biyomalzeme	Fiziksel Özellik
Diyaliz zarı	Geçirgenlik
Kalça eklemi yuvası	Kayganlık
Göz içi lens	Saydamlık ve yırtılmama

2.3 Biyomalzemelerin Sınıflandırılması

Biyomalzemeler, ilaç ya da madde kombinasyonu dışındaki, yapay veya doğal olarak üretilmiş, herhangi bir süre boyunca bir sistemin tedavisinde, sistemin direncini artırmada ya da sistemin parçası olarak kullanılabilen vücudun dokusu, organı ya da işlevi olarak görev yapan malzemelerdir (Ak Azem, 2008).

Biyomateryaller kas-iskelet sisteminin kemik, eklem ve diş gibi hastalıklı veya hasarlı kısımlarının onarımı, değiştirilmesi veya güçlendirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Şekil 2.3'te uygulama alanları bir kas/iskelet sistemi üzerinde gösterilmiştir. Bir biyomalzemenin temel gereksinimi, materyalin ve vücuttaki doku ortamının, birbirlerine karşı uyumlu çalışabilecek bir şekilde vücutta bulunabilmesidir. Herhangi bir biyomateryal için temel bir gereklilik olan biyouyumluluk, materyalin istenen uygulama için uygun bir sistem tepkisi ile etkili bir şekilde performans gösterme yeteneğini ifade eder (Zhang & Williams, 2019).

Biyomalzeme kullanmanın nihai amacı vücuttaki doğal canlı doku ve organların işlevini yeniden sağlamak olduğundan, biyolojik materyallerin özellikleri, işlevleri ve yapıları arasındaki ilişkileri anlamak önemlidir. Böylece, biyomalzemeler konusundaki çalışmalar biyolojik materyaller, implant materyalleri ve vücutta ikisi arasındaki etkileşim olarak üç yönüyle ele alınabilir. (Kamachimudali ve diğ., 2003).

Biyoinert terimi, insan vücuduna yerleştirildikten sonra çevre dokuyla minimum düzeyde etkileşime giren herhangi bir malzemeyi ifade eder. Genel olarak biyoinert implantların etrafında fibröz bir kapsül oluşabilir; dolayısıyla biyoişlevselliği implant yoluyla doku entegrasyonuna dayanır. Bu biyoinert malzemelerin örnekleri arasında paslanmaz çelik, titanyum, kobalt-krom molibden alaşımı (Zimmer alaşımı), alümina, kısmen stabilize edilmiş zirkonya, yeni nesil zirkonya ve alümina alaşımları ve ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilendir (Ben-Nissan, 2005). Tablo 2.3'te üç temel sentetik implant malzemesinin bazı avantaj ve dezavantajları verilmiştir.

Tablo 2. 3: Üç ana sentetik biyomalzemelerin bazı avantaj ve dezavantajları (Park, 1985).

Malzeme Sınıfı	Avantaj	Dezavantaj
Metaller	Yüksek mukavemet	Korozyon direnci düşük
	Yüksek aşınma dayanımı	Yüksek Yoğunluk
	Tok	Genellikle biyoaktif değil
	Kolay üretilebilir	Genellikle emilemez
Polimerler	Dayanıklı	Düşük mukavemet
	Tok	Genelde biyoaktif değil
	Kolay üretilebilir	Genellikle emilemez
Seramikler	Yüksek biyoyumluluk	Düşük çekme dayanımı
	Yüksek aşınma dayanımı	Üretimi zor
	Gözenekli ve düşük yoğunluklu	Düşük tokluk

2.3.1 Metalik Biyomalzemeler

Metaller, mükemmel elektriksel ve termal iletkenlikleri ve iyi mekanik özellikleri sayesinde biyomalzeme olarak kullanılır. Çoğu metal yüksek özgül ağırlığa ve yüksek ergime derecesine sahiptir. Metalik bağ esas olarak yönsüz olduğundan, metal iyonlarının konumu, kristal yapıya zarar vermeden plastik olarak deforme olabilen bir katıyla sonuçlanarak değiştirilebilir. Bazı metaller, mükemmel mekanik özellikleri ve korozyon dirençleri nedeniyle, toplam kalça ve diz eklemleri gibi sert doku replasmanının pasif ikamesi olarak, kemik plakaları ve vidalar gibi kırık iyileştirme yardımcıları, omurga sabitleme cihazları ve diş implantları için kullanılır.

Bazı metalik alaşımlar damar stentleri, kateter kılavuz telleri, ortodontik ark telleri ve kornea implantları gibi cihazlarda daha aktif roller için kullanılır. (Ak Azem, 2008)

İnsan kullanımı için özel olarak geliştirilen ilk metal alaşımı, kemik kırılma plakaları (Sherman plakaları) ve vidaların üretiminde kullanılan vanadyum çeliğiydi. Demir (Fe), krom (Cr), kobalt (Co), nikel (Ni), titanyum (Ti), tantal (Ta), niyobyum (Nb), molibden (Mo) ve tungsten (W) gibi metallerin çoğu vücut tarafından ancak çok küçük miktarlarda tolere edilebilen implantların üretiminde kullanılan alaşımların yapımında kullanıldı. Bazen doğal olarak oluşan formlardaki bu metalik elementler, kırmızı kan hücresi fonksiyonlarında (Fe) veya B12 vitamininin (Co) sentezinde gereklidir, ancak vücutta büyük miktarlarda tolere edilemez (Black, 2005). Metalik implantın biyouyumluluğu önemli bir endişe kaynağıdır çünkü bu implantlar in-vivo ortamda korozyona uğrayabilir (D. Williams, 1994). Korozyonun sonuçları, implant malzemesinin kendiliğinden parçalanarak implantı zayıflatması ve korozyon ürünlerinin çevre doku ve organlara zararlı etkisidir (Ak Azem, 2008).

Metalik biyomalzemelerin kullanıldıkları vücut ortamında uzun süre güvenli ve uygun bir şekilde işlevini yerine getirebilmesi için, bazı önemli özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bunlar;

- Mükemmel biyouyumluluk
- Yüksek korozyon direnci
- Uygun mekanik özellikler
- Yüksek aşınma direnci
- Osseointegrasyon, şeklinde sıralanabilir. (dos Santos ve diğ., 2017)

2.3.1.1 Paslanmaz Çelikler

1950'lerde, klorür çözeltisine karşı daha iyi korozyon direnci sağlamak ve hassasiyeti en aza indirmek için 316 paslanmaz çeliğin karbon içeriği 0,08'den maksimum %0,03 miktarına düşürüldü ve dolayısıyla 316L paslanmaz tipi olarak bilinmeye başlandı. Paslanmaz çeliklere korozyon direnci kazandırmak 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. (Ak Azem, 2008)

Günümüzde paslanmaz çelik, diğer metalik implantlarla karşılaştırıldığında mekanik özelliklerin, korozyon direncinin ve maliyet etkinliğinin uygun kombinasyonu nedeniyle dahili sabitleme cihazlarında en sık kullanılan biyomateryallerden biridir (Disegi & Eschbach, 2000). 316L paslanmaz çelikler bile, kemik kırılma plakasının vidalarının altındaki temas noktaları gibi yüksek gerilimli ve oksijeni tükenmiş bir bölgede belirli koşullar altında gövde içinde korozyona uğrayabilir. Dolayısıyla bu paslanmaz çelikler yalnızca kırık plakaları, vidalar ve kalça çivileri gibi geçici implant cihazlarında kullanıma uygundur. 316L paslanmaz çeliğin korozyon direncini, aşınma direncini ve yorulma mukavemetini geliştirmek için anodizasyon, pasifleştirme ve akkor deşarj nitrojen implantasyonu gibi yüzey modifikasyon yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır (Bordjih ve diğ., 1996).

2.3.1.2 Krom-Kobalt Alaşımları

Cr-Co alaşımları, biyomalzemelerde kullanılan metalik malzemeler arasında en sert, en mukavemetli ve yorulma direnci en yüksek metalik malzemelerden biridir. Bu malzemeler mükemmel aşınma direnci ve korozyon direncine sahiptirler. Bu özellikleri nedeniyle biyomedikal mühendislik ve tasarım uygulamalarında sıkça karşımıza çıkmaktadırlar. (Bordjih ve diğ., 1996)

Biyomalzeme olarak Cr-Co alaşımları;

- Co₂₈Cr₆Mo döküm alaşımı (ASTM F75)
- Co₂₈Cr₆Mo termodinamik olarak işlenmiş alaşım (ASTM F799)
- Co₂₀Cr₁₅W₁₀Ni dövme alaşımı (ASTM F90)
- Co₃₅Ni₂₀Cr₁₀Mo dövme alaşımı (ASTM F562)

Şeklinde yaygın olarak karşımıza çıkar. (Dincel, 2023)

2.3.1.3 Titanyum ve Alaşımları

Titanyum (Ti) ve Ti alaşımları benzersiz özelliklerinden dolayı biyomedikal mühendisliğinde önemli metalik malzemelerdir. Yüksek spesifik mukavemete, mükemmel elektrokimyasal korozyon direncine, nispeten düşük elastik modüle, düşük yoğunluğa ve iyi biyoyumluluğa sahiptirler. Bu malzemeler sıklıkla ortopedik cerrahi ve romatolojinin yanı sıra diş hekimliğinde, özellikle kemik implantları için kullanılır. Öte yandan Ti ve alaşımlarının biyomedikal uygulamaları zayıf biyoaktiviteleri nedeniyle sınırlıdır. İnsan vücudu için biyolojik olarak etkisiz kabul edilirler. Biyolojik özelliklerini geliştirmek için sıklıkla polimer, seramik veya kompozit kaplamalar uygulanır. Büyük potansiyele sahip doğal biyopolimerlerden biri aljinattır. Genellikle kahverengi alglerden elde edilen, biyolojik olarak parçalanabilen, biyoyumluluğu yüksek, düşük maliyetli ve toksik olmayan bir anyonik polimerdir. Bu polimer, ilaç dağıtımını, sinir dokusu onarımını veya yara pansumanını ve biyomedikal kaplamalar gibi birçok tıbbi uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır. (Warcaba ve diğ., 2021a)

Ti ve alaşımlarının cerrahide kullanımına ilişkin deneyler 50 yılı aşkın bir süre önce başlamıştır ve 1960'ların ortalarından bu yana ortopedide kullanılmaktadır. Ticari olarak saf Ti, yüzeyinde kendiliğinden oluşan inert oksit tabakasından kaynaklanan bir özellik olan, korozyona en dayanıklı asil olmayan metal olarak bilinmeye başlandı. Williams yaptığı çalışmada aynı zamanda korozyona karşı benzer bir direncin, Ti_6Al_4V gibi çok üstün mekanik dayanıklılığa sahip bazı Ti alaşımları tarafından da elde edilebileceğini ortaya koymuştur (D. Williams, 1994).

Titanyumun 'biyoyumlu' bir malzeme olarak tanınması, Ti miktarını ciddi şekilde sınırlayan mükemmel korozyon direncine dayanmaktadır. Çoğu durumda dokuya salınan Ti iyonları ve bazen biyolojik kayıtsızlık olarak da adlandırılan biyolojik aktivitesizliği nedeniyle metal izlerinin dokudaki herhangi bir parçayı etkilediği literatürde bildirilmemiştir. (D. Williams, 1994)

Ti ve alaşımlarının biyolojik, kimyasal ve mekanik özellikleri 316L paslanmaz çelik ve Cr-Co alaşımlarıyla karşılaştırıldığında çok daha iyidir. Kemiğin elastikiyet

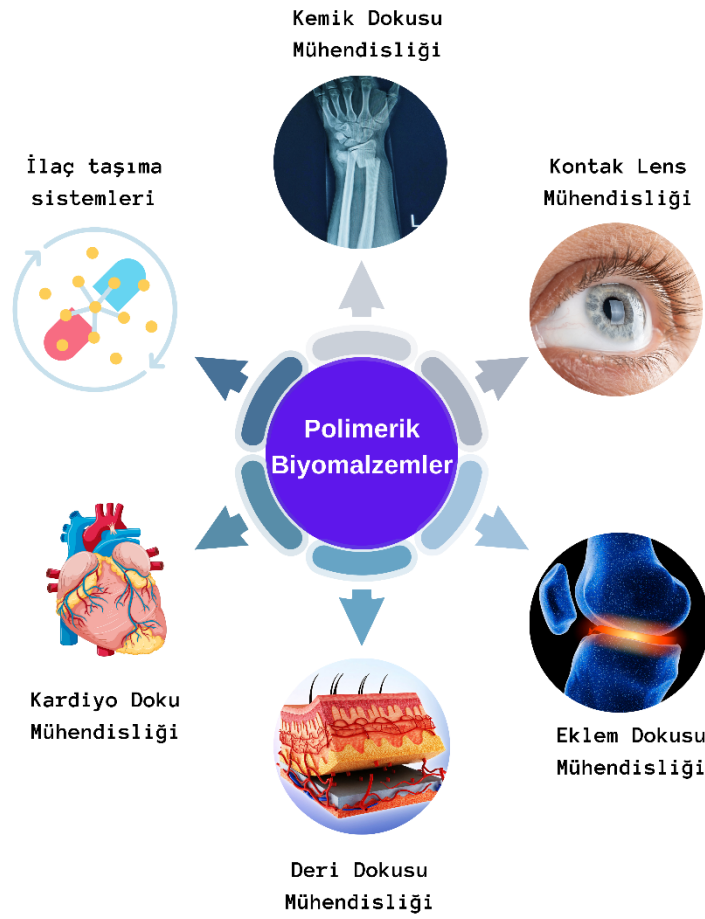
modülüne (1-10 GPa) benzer şekilde, orta seviyede (yaklaşık 100-110 GPa) bir elastikiyet modülüne sahip bu malzeme, kemikle temas eden cihazların tasarımında büyük oranda tercih edilmektedir. Ti_6Al_4V alaşımı tıbbi cihaz endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu alaşım, iyi işlenebilirlik, kaynaklanabilirlik ve ısı işlem kararlılığı sergiler. Ti nispeten yumuşak olduğu için 11 mekanik (aşınma, sürtünme), kimyasal (korozyon) ve sinerjik bozunma süreçleri (tribokorozyon, sürtünme-çatlak korozyonu), biyolojik reaksiyonlara neden olabilen metal iyonu ve metalik parçacıkların in-vivo üretimine yol açabilir. (Dincel, 2023)

NiTi alaşımı şekil hafıza özelliği gösteren bir biyomalzemedir. NiTi alaşımı çeşitli medikal uygulamalarda kullanılmaktadır. ŞHA'lar pseudo plastiklik (yalancı plastiklik) ve şekil hatırlama etkileri nedeniyle geleneksel malzemelerle karşılaştırıldıklarında daha yaratıcı tasarımlar sunabilmektedirler. 1970'li yıllardan bu yana bu alaşımlar üstün özellikleri sayesinde paslanmaz çelik gibi malzemelerin yerine tercih edilmeye başlanmıştır. Diş telleri, kalp damar stentleri, kök tedavisinde kullanılan kanal eğeleri, ortopedik implantlar gibi birçok uygulama alanı mevcuttur. (Aksöz, 2015)

2.3.2 Polimerik Biyomalzemeler

Polimerlerin tıpta kullanımı neredeyse polimer bilimi alanının doğuşuna kadar uzanmaktadır. Hemen hemen tüm sentetik polimerlerin, icadından kısa bir süre sonra deneysel cerrahi çalışmalara girdiği ve birçoğunun klinik uygulamanın temeli olduğu bilinmektedir. Naylon dikişler 1940'ların başında kullanılmaya başlanmış ve naylon, poli (metilmetakrilat) (PMMA), Dacron polyester ve polivinil klorür gibi polimerlerin ameliyatta kullanımına ilişkin inceleme makaleleri 1940'ların ortalarında önde gelen tıp dergilerinde yayınlanmaya başlamıştır. Bu orijinal malzemeler ek ticari polimerlerle (Teflon, yüksek yoğunluklu polipropilen, poliüretanlar) birleştirilmiş ve bunlar başka amaçlarla ilk kullanımlarından sonra aynı şekilde ameliyatta kullanılmak üzere uyarlanmıştır. Bu polimerler, kalça implantlarında, yapay lenslerde, büyük çaplı damar greftlerinde, kateterlerde vb. kullanılmaktadır. Polimerler, kalıcı protez cihazlarının temel bileşenleri olarak klinik tıpta önemini korumakta ve bu

malzemelerin in-vivo stabilitesini ve performansını optimize etmek için araştırmalar devam etmektedir. (Griffith, 2000)



Şekil 2. 6: Polimerik biyomalzemelerin kullanım alanları. (Kalirajan vd., 2021)

3. ŞEKİL HAFIZALI ALAŞIMLAR

3.1 Şekil Hafızalı Alaşımların Tarihçesi

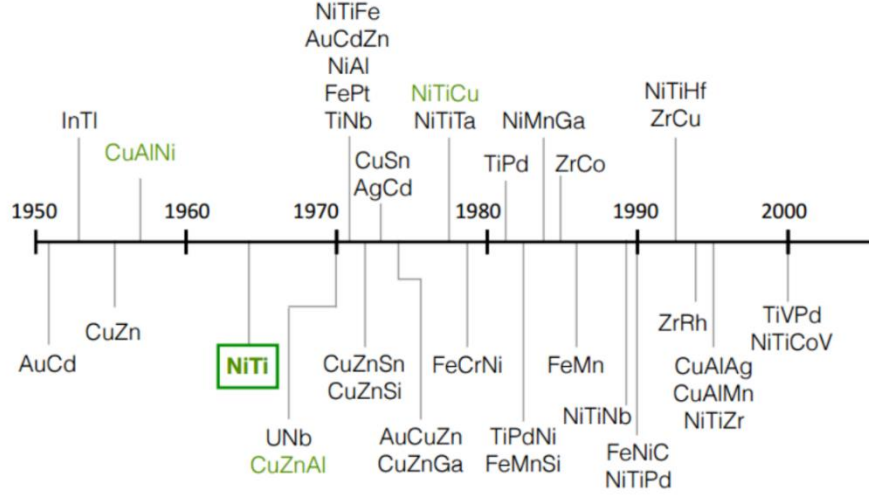
Şekil hafızalı alaşımlar, belirli termomekanik koşullar altında deformasyona uğratıldıklarında önceki şekillerine veya boyutlarına geri dönebilme özelliği gösteren malzemelerdir. Şekil hafızalı alaşımlardaki şekil değişimleri, alaşımdaki atomların termomekanik olarak hareket edebilmesi ve şekil değişimleri sırasında atomların daha kararlı bir kristal yapıda yeniden düzenlenebilmesi, bununla birlikte matrisin kimyasal bileşiminin aynı kalması prensibine dayanır (Shamimi ve diğ. 2018). Şekil hafıza davranışı, ilk olarak 1932 yılında Ölander tarafından bulunan Altın-Kadmiyum alaşımı ile gözlemlenmiştir (Ölander, 1932). Yaşanan bu gelişmeden sonra, şekil hafıza özelliği gösteren İndiyum-Talyum çalışmaları yapılmıştır (Basinski ve diğ. 1954). Daha sonra yapılan çalışmalarda martenzitik dönüşüm temeline dayanan şekil hafıza etkisi CuZn, CuAlNi gibi birçok alaşımda gözlemlenmiştir. 1960 yılında William J. Beuhler ve arkadaşları Naval Ordnance Laboratuvarı (NOL)' de yaptıkları çalışmalarda NiTi alaşımının şekil hafıza özelliğini gösterdiğini keşfetmişlerdir. Keşfedilen bu alaşım, çalışmaların yapıldığı yer olan Naval Ordnance Laboratory ve alaşımın kısaltmaları kullanılarak NiTinol olarak isimlendirilmiştir (Buehler ve diğ. 1963).

Sonrasında yapılan çalışmalarda, Fe₃Pt alaşımındaki şekil hafıza etkisini 1971'de ilk olarak Wayman tarafından rapor edilmiştir. Maki ve arkadaşları, 1984 yılında FeNiCoTi alaşımındaki yüksek süperelastiklik davranışını yaptıkları çalışmalarda göstermişlerdir. Sato ve arkadaşları, 1982 yılında FeMnSi alaşımındaki şekil hafıza etkilerini yaptıkları çalışmalarda ilk defa göstermişlerdir. (Ziolkowski, 2015)

Bu çalışmalarla birlikte çok sayıda alaşımın şekil hafıza davranışı gösterdiği bilinmektedir. NiTi alaşımı göstermiş olduğu yüksek şekil hafıza etkisi, kolay bulunabilirliği ve nispeten ucuz olması sayesinde günümüzde ticari olarak en çok kullanılan şekil hafızalı alaşımlardan biri haline gelmiştir. Bakır ve demir esaslı şekil hafızalı alaşımlar, NiTi şekil hafızalı alaşımlara göre daha düşük şekil hafıza özelliği

gösterse de ucuzluk ve kolay bulunabilirlik açısından ticari olarak günümüzde önemli yere sahiptir.

Aşağıda Şekil 3.1’de kronolojik olarak şekil hafızalı alaşımlarla ilgili yapılan çalışmalar verilmiştir.



Şekil 3. 1: Şekil hafızalı alaşımlarla yapılan çalışmaların kronolojik sıralaması. (Gong, 2017)

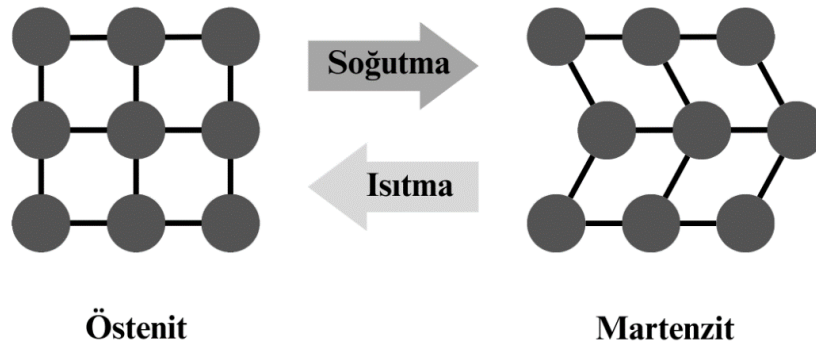
3.2 Şekil Hafızalı Alaşımlarda Martenzitik Faz Dönüşümü

Birçok seramik ve metalik malzemeler atomlarının belirli bir düzende diziliş sergilediği üç boyutlu düzenli kristal yapıya sahiptirler. Bu kristallerin düzenleri malzemelerin karakteristik özellikler sergilediği iç yapılarını oluşturur. Bu malzemelerin kristal yapısı dış etkenlere bağlı olarak (sıcaklık, basınç, gerilim vb.) değişim gösterebilir. Belirli düzende oluşan kristal yapıdaki malzemelerin faz dönüşümü iki çeşitte gözlemlenir;

Bunlardan ilki difüzyonel dönüşüm olarak bilinir. Bu durumda malzemenin kristal yapısı, atomların difüzyon yoluyla hareket etmesi ile değişir. Atomların hareketi sebebiyle difüzyonel dönüşümde atomlara hareket kazandırabilmek, yüksek sıcaklığa çıkılması parametresine bağlıdır. Bunun sebebi yüksek sıcaklıklarda atom

hareketliliğinin yüksek olmasıdır. Aksi durumda difüzyon ve faz dönüşümü çok yavaş gerçekleşir.

Faz dönüşümünün gerçekleştiği ikinci durum ise difüzyonsuz dönüşümdür. Bu durum, atomların kristal düzleminde yer değiştirmeden aynı düzlem üzerinde kayması ile gerçekleşen bir faz dönüşüm çeşididir. Difüzyonsuz dönüşümde atomlar kayma düzlemi üzerinde hareket ettikleri için malzemenin kompozisyonunda bir değişim gözlemlenmez. Şekil 3.2’de soğutma ve ısıtma durumunda martenzitik dönüşümdeki atomların hareketini gösteren şematik verilmiştir.

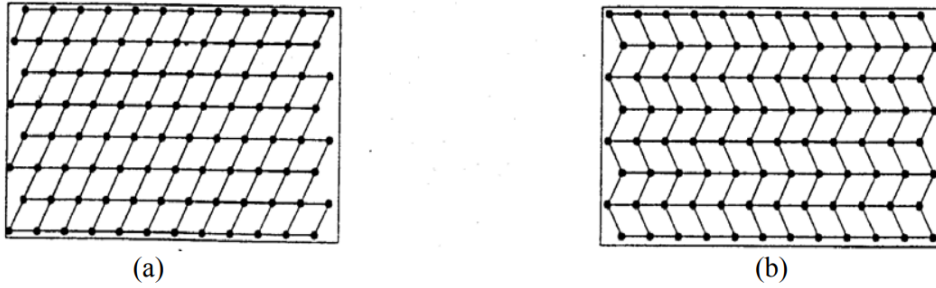


Şekil 3. 2: Soğutma ve ısıtma durumunda martenzitik dönüşümdeki atomların hareketini gösteren şematik verilmiştir. (Otsuka, 2002)

Şekil hafızalı alaşımlarda, kristal yapısı farklı olan ve farklı özellikler sergileyen iki faza rastlanır; östenit fazı, yüzey merkezli kübik yapıya sahip olan yüksek sıcaklık fazıdır. Martenzit fazı ise tetragonal, monoklinik veya ortorombik kristal yapıya sahip olabilen düşük sıcaklıkta gözlemlenen faza verilen isimdir. Martenzit fazı ikizlenmiş ya da bozulmuş martenzit olan iki çeşidi vardır. İkizlenmiş martenzit aynı düzlemdeki atomların varyasyonları ile oluşurken bozulmuş martenzit ise özel varyasyonlara sahip olabilir.

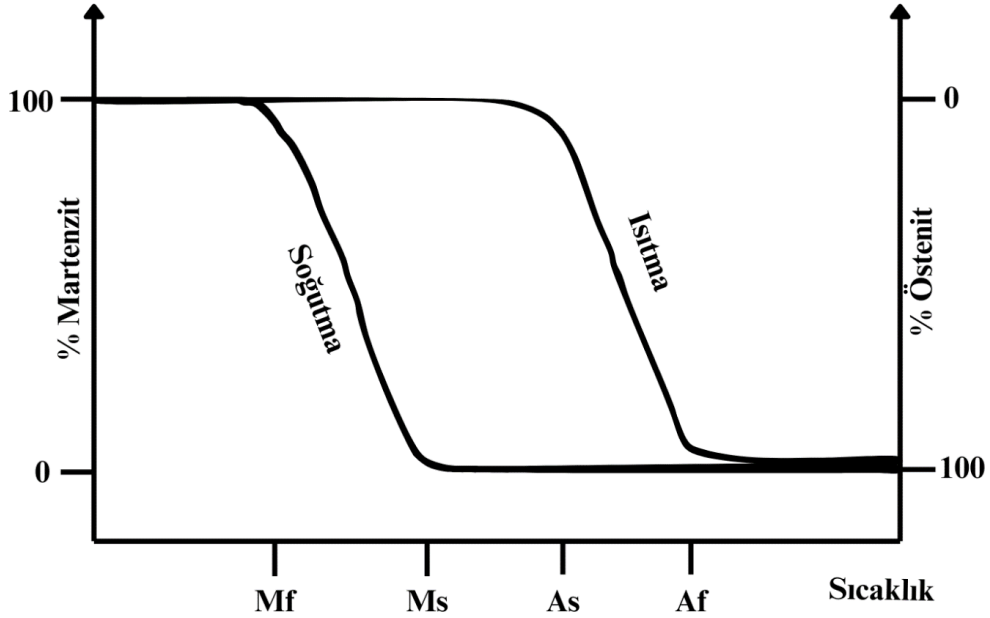
Şekil hafızalı alaşımlardaki östenit-martenzit geçişi, martenzitik dönüşümün termoelastik olması ile ilgilidir. Bu alaşımlarda yüksek sıcaklıklarda daha kararlı olan bir östenit fazı ve düşük sıcaklıklarda daha kararlı olan bir martenzit fazı bulunur. Martenzitik dönüşümün termodinamiği, alaşımda sıcaklığın belli bir değerin altına

düşürülmesi ile martenzit plakaların oluşması ve büyümesi, sıcaklığın belli bir değerin üzerine çıkarılması ile oluşan martenzitlerin büyüme yönünden tersine şekilde küçülüp kaybolması olarak açıklanabilir. Alaşımdaki dönüşüm şu şekilde açıklanabilir; alaşımdaki sıcaklık martenzit bitiş (M_f) olan değerin altına soğutulduğunda kayma benzeri bir mekanizmayla martenzitik dönüşüm başlar. Kristal yapının martenzit olması durumunda kafes yapısı düşük simetri gösterdiğinden dönüşüm farklı varyantlarda ortaya çıkar. Martenzit yapı çelikler gibi bazı farklı alaşımlarda da gözlemlenir ancak dönüşüm tipi şekil hafızalı alaşımlardan farklıdır. Diğer alaşımlarda görülen mekanizmada dönüşüm kayma mekanizması ile olduğundan şekil geri dönüşümü olanaksızdır. (Dilibal, 2002)



Şekil 3.3: kayma (a) ve ikizlenme (b) mekanizmalarının şematik gösterimi verilmiştir. (Dilibal, 2002)

Şekil hafızalı alaşımlarda gözüken dönüşümde atomlar ikizlenme mekanizması ile yerleştiği için martenzit fazdan östenit fazına geçiş ve östenit fazından martenzit fazına geçiş farklı sıcaklıklarda olur. Buna histerisis oluşturma adı verilir (Dilibal, 2002). Her alaşımın histerisisi farklıdır. Bu histerisis üzerinde sıcaklığın düşmesi ile iç yapı martenzit başlangıç M_s , sıcaklığında martenzit yapı oluşmaya başlar. Alaşım martenzit bitiş M_f denilen sıcaklığa kadar soğutulduğunda iç yapı tamamen martenzit olur. Alaşım tekrar ısıtılmaya başlandığında östenit başlangıç (A_s) sıcaklığı olan sıcaklıkta östenit yapısı oluşmaya başlar. Yapının tamamen östenit olması, östenit bitiş (A_f) sıcaklığının üzerine çıkılması ile gerçekleşir. Östenit bitiş sıcaklığına ulaşıldığında içyapı tamamen östenit olmuş ve şekil hafızalı alaşımın eski şekline ya da boyutuna geri dönüşümü tamamlanmış olur.



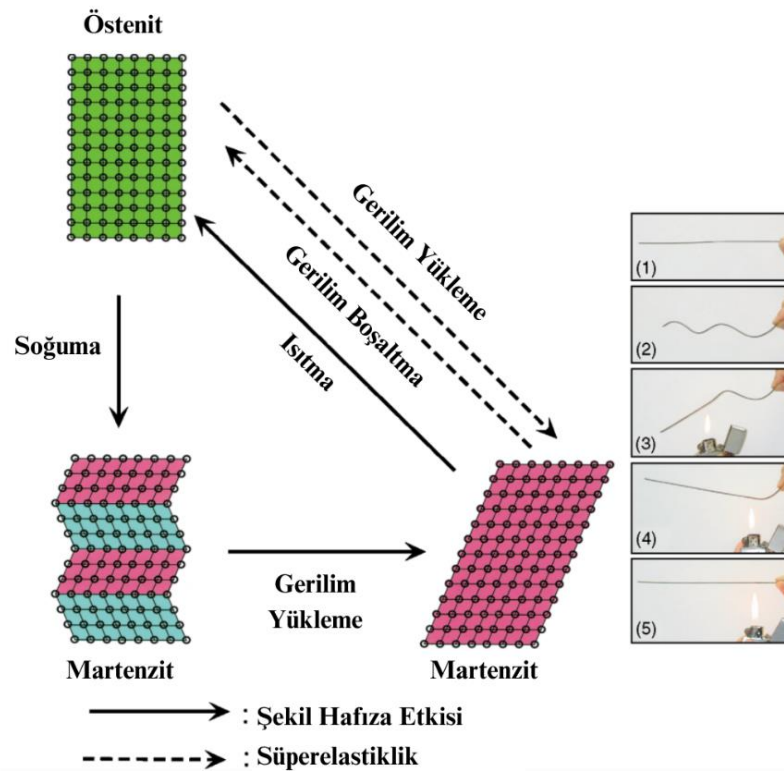
Şekil 3. 4: sıcaklığa bağlı olarak iç yapıdaki martenzit ve östenit fazların oluşma grafiği verilmiştir.

3.3 Şekil Hafıza Etkisi ve Süperelastiklik

Şekil hafızalı alaşımların termoelastik martenzitik dönüşüm göstermesi ve atom hareketliliğinin kaymaya benzer bir durum olan ikizlenme mekanizması ile gerçekleşmesi sonucunda şekil hafıza etkisi görülmektedir. Şekil hafızalı alaşımlarda iç yapı martenzit durumdayken yani sıcaklık martenzit bitiş sıcaklığı (M_f) altındayken deforme edildiklerinde şekil veya boyutları deforme edildikleri şekilde kalır. Alaşımın östenit duruma getirilmesi için östenit başlangıç (A_s) sıcaklığına, sonrasında östenit bitiş (A_f) sıcaklığına kadar ısıtılır. A_f sıcaklığının üzerine çıkarılan alaşım deformasyona uğratılmadan önceki şekline geri dönerler. Bu durumun gözlemlendiği alaşımlara şekil hafızalı alaşımlar, bu özelliğe de şekil hafıza etkisi denilmektedir. Şekil hafızalı alaşımların deforme edildikten sonra ilk şekillerine geri dönebilme özelliği göstermesi bu tür alaşımların ticari uygulamalarda kullanımı için önemli bir role sahiptir. (Laura Isabel Barbero, 2004)

3.3.1 Tek Yönlü Şekil Hafıza Etkisi

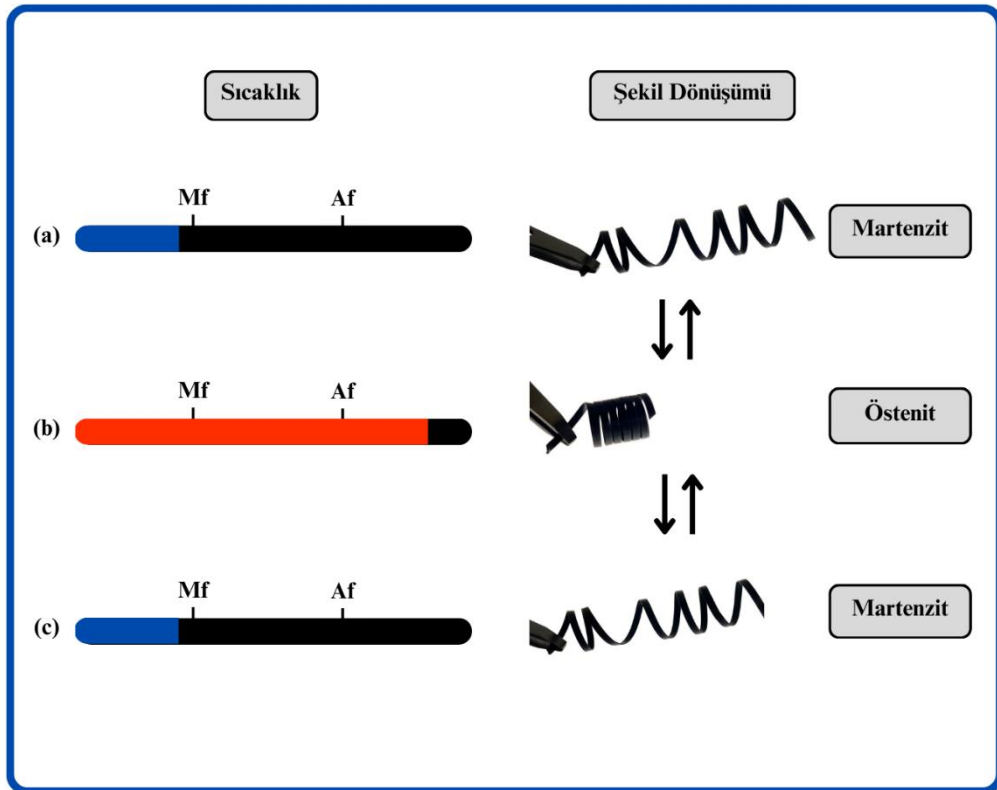
Martenzit bitiş sıcaklığı (M_f) altındaki sıcaklıklarda ŞHA'lar deforme edilebilir. Bir kuvvet sonucu deforme edilen alaşım, sıcaklığın sabit tutulduğu durumda kuvvetin kaldırılması ile alaşımda şekil değişimi görülmez. Alaşımın eski şeklini geri kazanabilmesi için alaşımın kritik bir sıcaklık olan östenit bitiş sıcaklığı (A_f) üzerine ısıtılması gerekir. Sıcaklığı A_f sıcaklığının üzerine çıkarılan alaşım eski şeklini geri kazanır. Alaşım tekrar M_f sıcaklığının altına soğutulduğunda ise deforme edilen şeklini geri kazanamaz. Şekil hafızalı alaşımlarda görülen bu duruma tek yönlü şekil hafıza etkisi denir (Otsuka ve diğ., 2005)(Otsuka ve diğ., 2011).



Şekil 3. 5: Şekil hafızalı alaşımlarda görülen etkilerin şematik gösterimi. (Otsuka vd., 2011)

3.3.2 Çift Yönlü Şekil Hafıza Etkisi

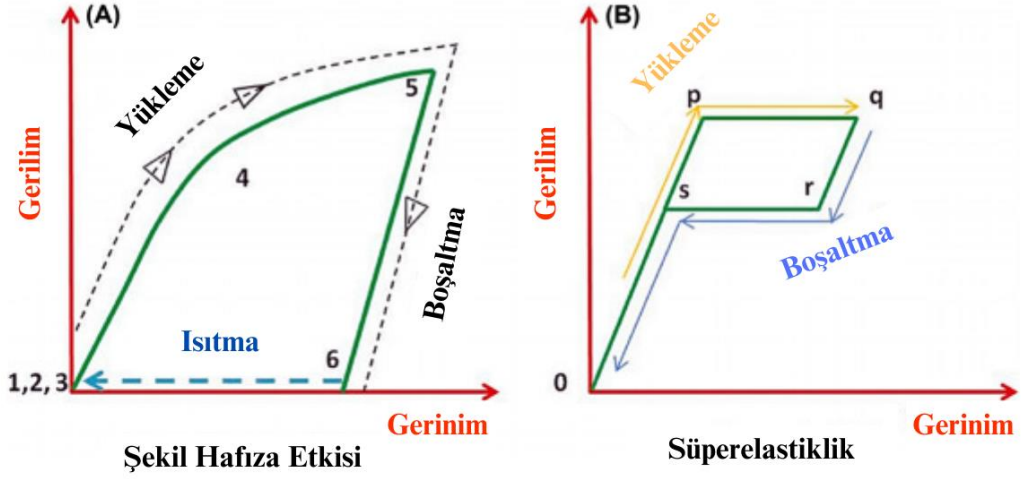
Bu etkide martenzit bitiş sıcaklığı (M_f) altındaki sıcaklıkta martenzit fazındaki alaşım deforme edildikten sonra deforme edildiği şekilde kalır (Şekil 3.6 (a)). Sıcaklık östenit başlangıç (A_s) ve devamında östenit bitiş (A_f) sıcaklığının üzerine çıkarıldığında alaşım deforme edilmeden önceki şekil ya da boyutuna geri döner (Şekil 3.6 (b)). Bu aşamaya kadarki durum tek yönlü şekil hafıza etkisiyle aynı özellik göstermektedir. Alaşım orijinal şeklini geri kazandıktan sonra tekrar martenzit başlangıç sıcaklığı (M_f) altına soğutulduğunda alaşım deforme edilmiş şekline ya da boyutuna geri döner (şekil 3.6 (c)). Bu davranış çift yönlü şekil hafıza etkisi olarak isimlendirilir (Jiang ve diğ., 2013)



Şekil 3. 6: Şekil hafızalı alaşımlarda çift yönlü şekil hafıza özelliğinin şematik gösterimi

3.3.3 Süperelastiklik

Süperelastiklik bir diğer adı ile psödo elastiklik, şekil hafızalı alaşımlarda kritik bir sıcaklık olan östenit bitiş (A_f) sıcaklığının üzerinde ya da östenit bitiş (A_f) ve östenit başlangıç (A_s) sıcaklıkları arasında gözlemlenen bir yükleme-boşaltma çevrimli bir mekanizmadır. Bu durumda ŞHA'nın iç yapısı östenit haldedir. Alaşımda, gerilim kaynaklı oluşan martenzitik yapının ardından kuvvetin kaldırılması ile yapının, sıcaklıktan bağımsız olarak östenit faza geçmesi sonucu gözlemlenir.



Şekil 3. 7: Şekil hafızalı alaşımlarda şekil hafıza etkisi (A) ve Süperelastiklik (B) etkilerinin şematik gerilme-gerinim diyagramları yer almaktadır (Gangil vd., 2020).

Süperelastiklik şekil hafızalı alaşımlarda gözlemlenen bir davranıştır. Bu etki şekil hafızalı alaşımlarda %8'e kadar geri kazanım kabiliyeti vermektedir (Otsuka, 2002). Bu da diğer malzemelere oranla 20 kata kadar daha fazla elastikiyet kabiliyeti demektir. Bu etkinin ticari olarak en fazla görüldüğü medikal alanda özellikle NiTi ŞHA'lar vasküler stentler, implantlar, kanal tedavisinde kullanılan kanal eğeleri gibi birçok uygulamada karşımıza çıkmaktadır (Wadood, 2016).

3.4 NiTi Şekil Hafızalı Alaşım lar ve Kullanım Alanları

1960'lı yılların başında ABD'deki Deniz Donanma Mühimmat Laboratuvarı'nda (Naval Ordnance Laboratory) uzay programı kapsamında dünya atmosferine giren roketlerin burun konilerinde kullanılacak su geçirmez, korozyona karşı dirençli alaşımları araştıran metalurjist William J. Beuhler, Ni-Ti alaşımını keşfetti (Beuhler ve diğ., 1963). Bu alaşımın tesadüfi olarak yere düşürüldüğünde soğuk halde bir metalin çıkaracağı sest en çok daha farklı ses çıkarması üzerine alaşımın sıcak ve soğukta farklı özellikler sergileyebileceği anlaşılmıştır. Bunun üzerine Beuhler ve arkadaşları özel kontrollü ısı işlemler uyguladığında bu intermetalik alaşımın termomekanik davranışlarının şekil hafızaya etkisini bulmuşlardır (Thompson, 2000). Bu alaşım, Ni ve Ti elementlerinin alaşım lamasıyla oluşturulduğundan elementlerin simgeleri ve keşfedildiği yer olan Naval Ordnance Laboratory'nin baş harfleri kullanılarak NiTinol olarak isimlendirilmiştir.

NiTinol, paslanmaz çeliğe kıyasla daha yüksek mukavemete ve daha düşük elastisite modülüne sahip olduğundan geleneksel çelik ve diğer alaşımlar kadar kolay deforme olmaz (Kapila ve diğ., 1991). Bu sebeple diş kanal tedavisinde kullanılan kanal eğelerinde paslanmaz çeliklerin yerine kullanılmaya başlanmıştır (Shafer E., 1997).

NiTi alaşımları intermetalik bileşiklerdir. Bu tür bileşikler diğer bileşiklere kıyasla fazladan çözündürme alanına sahiptir. Bu özellikleri sayesinde NiTi alaşımlarının dönüşüm sıcaklığı etkilerini ve mekanik özelliklerini değiştirebilmek mümkün olur. Eş atomik NiTi alaşımları geleneksel olarak %50 Ni, %50 Ti elementlerinden oluşmaktadır. Bu alaşıma eklenecek olan nikel ilavesi, alaşımdaki nikel oranını artırmaktadır. Alaşımdaki nikel oranının %1'lik artışı, alaşımın östenit bitiş (A_f) sıcaklığını 100°C 'den -40°C 'ye kadar düşürebilmektedir. NiTi alaşımlarının termal kararlılıkları, yüksek şekil bellek etkileri ve diğer elementlerle alaşımlanabilmesi daha kolay olduğu için ticari olarak en çok kullanılan şekil hafızalı alaşımlardandır. (Jiang ve diğ., 2013), (Thomson, 1996)

NiTi ŞHA'lar, tek yönlü şekil bellek etkisi, çift yönlü şekil bellek etkisi ve süperelastiklik (psödoelastiklik) özelliklerine sahip alaşımlardandır. Bu özelliklerinden dolayı birçok ticari uygulamada kullanılmaktadırlar. Özellikle

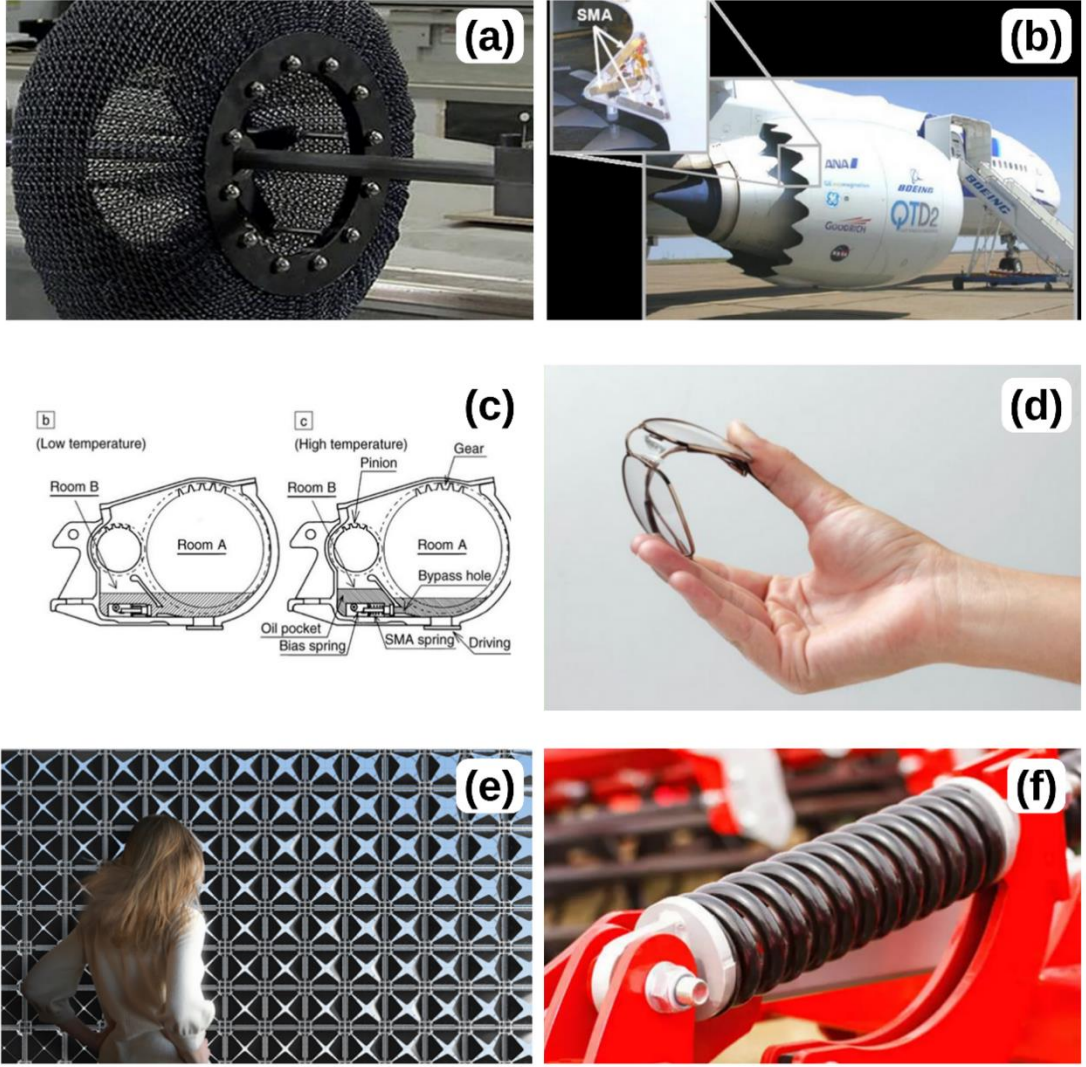
malzemenin östenit bitiş (A_f) sıcaklığı oda sıcaklığının altında olan NiTi alaşımları şekillerini %20'ye kadar geri kazanabilirler (Bilgen, 2022).

NiTi ŞHA'lar, sıklıkla medikal alanda; süperelastik NiTi diş telleri, kanal eğeleri, omuz ve diz ameliyatlarında kullanılan bıçaklar, vasküler stentler gibi, gözlük sektöründe; her yöne esneyebilen ve kırılmaya dayanıklı gözlük çerçeveleri gibi uygulamalarda kullanılırlar. Süperelastik NiTi alaşımlar, günümüzde esneklik gerektiren uygulamalarda 300 serisi paslanmaz çelik alaşımlarının yerlerini almışlardır.

3.4.1 NiTi Şekil Hafızalı Alaşımların Uygulama Alanları

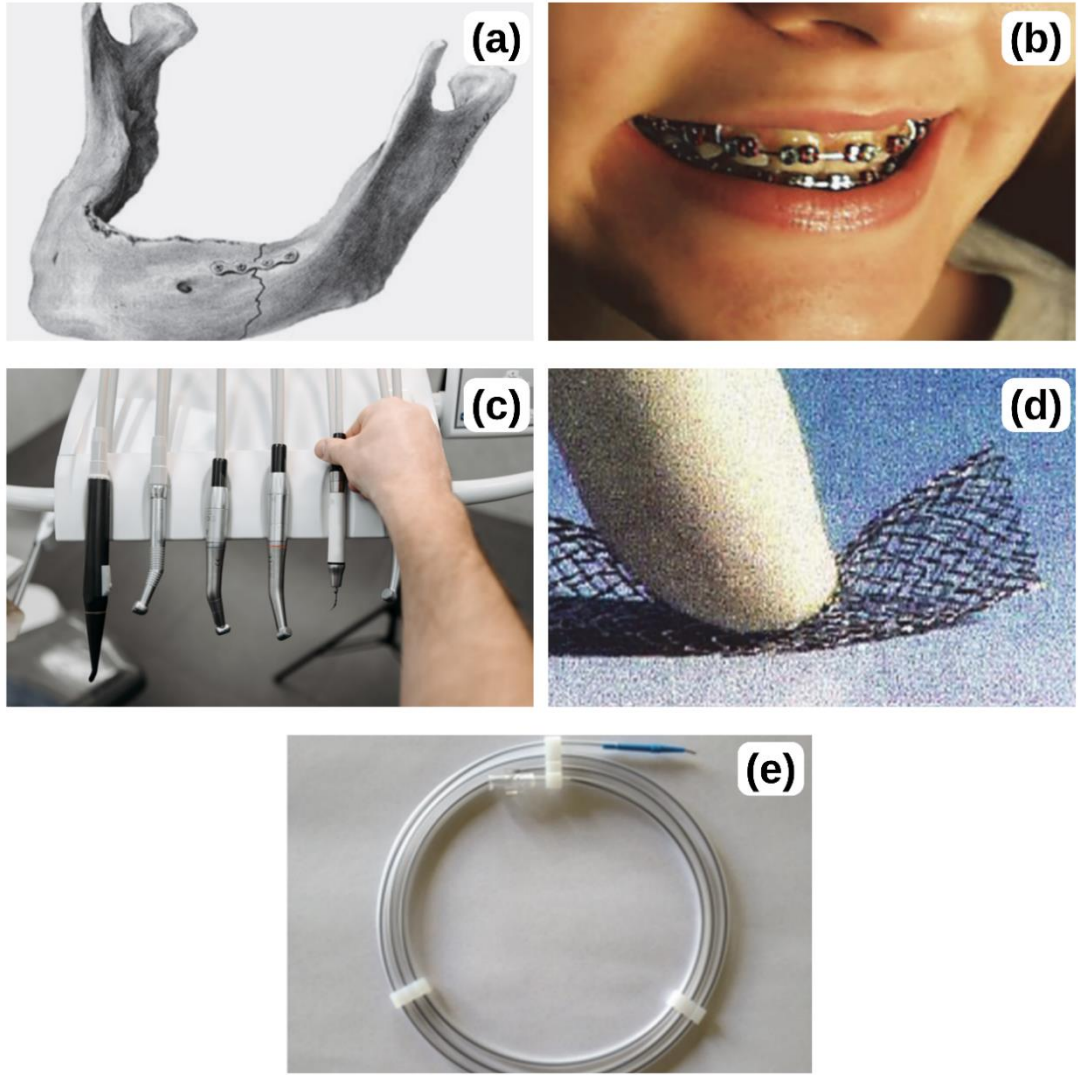
Eş atomik NiTi şekil hafızalı alaşımların yüksek şekil bellek etkisi, yüksek süperelastiklik, iyi korozyon direnci, yüksek sönümlenme kabiliyeti, yüksek mukavemet ve tokluk gibi özellikleri sayesinde çeşitli sektörlerde fonksiyonel olarak kullanım alanları bulunmaktadır (Marattukalam ve diğ., 2015). Tüm bu avantajları sayesinde NiTi alaşımları ticari olarak yaygın bir kullanım alanı oluşturmuş ve günümüzde de halen bu alanlar gelişmektedir.

Şekil hafızalı alaşımların uygulamalarının çoğunluğunu medikal sektör oluşturursa da endüstriyel olarak da yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Bu alanlarda hem spesifik ve katma değerli ürün olarak hem de seri üretim ürünleri olarak karşımıza çıkmaktadır.



Şekil 3. 8: NiTinol'ün endüstriyel örnek kullanımları. (a) NASA'nın Mars aracındaki tekerler (b) Uçak Shevronları (c) Trenlerin yağ değişim odaları (d) Gözlük çerçeveleri (e) Bina kaplamaları (f) Titreşim sönümleyiciler. (Amadi vd., 2024)

Günümüzde yapılan Ar-Ge çalışmaları ile NiTi alaşımlarının üzerlerine yapılan kaplamalar, farklı imalat yöntemleri ile üretimi, çeşitli alaşımlarla birlikte kullanım gibi yöntemlerle avantajları artmaktadır. Tıp sektörü ise NiTi ŞHA'ların uygulama alanlarının başında gelmektedir (Melton, 1998). Süperelastik NiTi ŞHA'lar üstün özellikleri sayesinde tıp sektöründe el aletlerinden vücut içerisinde kullanılan materyallere kadar önemli kullanım alanlarına sahiptirler.



Şekil 3. 9: Nitinol'ün biyomedikal uygulamaları. (a) Kemik birleştirme zimbaları, (b) Diş telleri, (c) Ortodontik el aletleri, (d) Vasküler stent, (e) Vücut içi parça almada kullanılan klavuz teller. (Amadi vd., 2024)

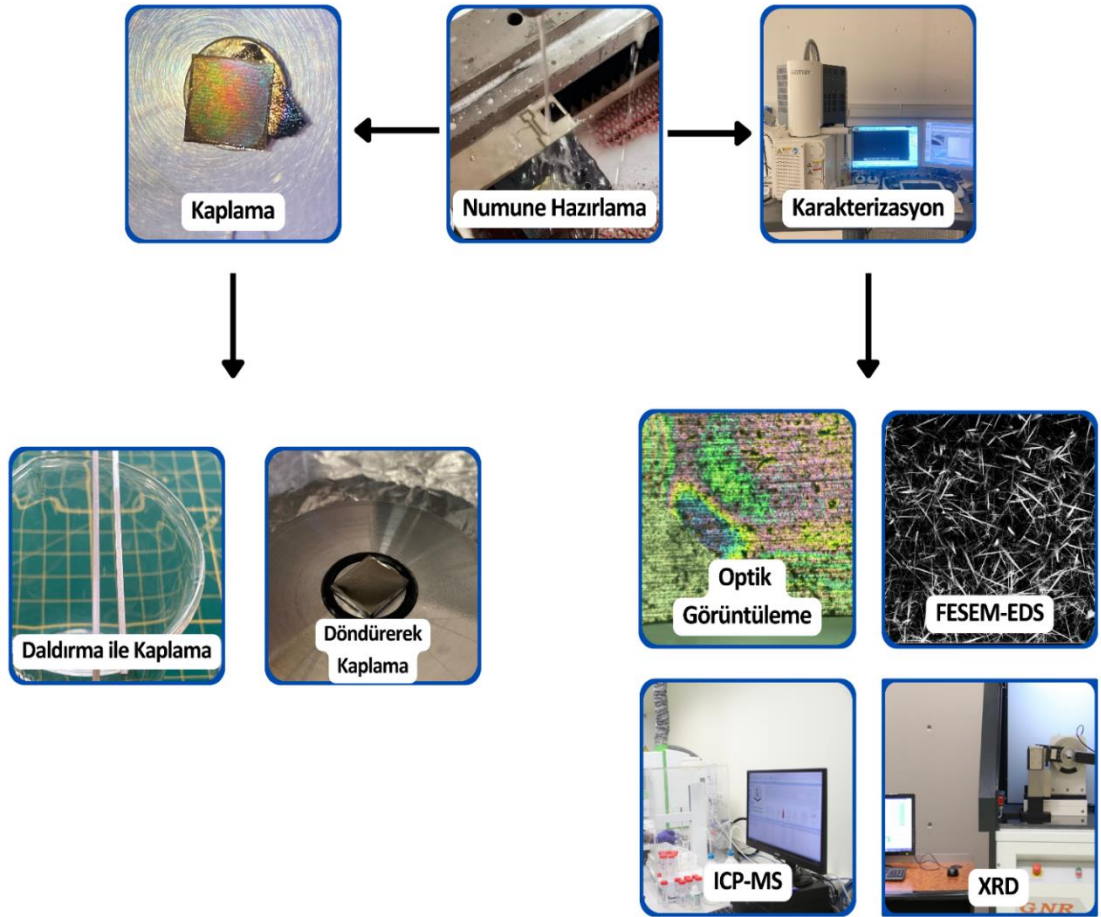
Tamamen içeriği bilinmeyen metaller de dahil olmak üzere toksik metallerin biyolojik yapıları ve sistemleri, geri dönüşümlü veya geri dönüşümsüz konformasyonel dönüşüm eğilimindedir. Bu da organ fonksiyonlarının düzensizliğine veya nihai ölümlere yol açabilir (Das ve diğ., 2019). Bilinen bir ağır metal olan nikelin çeşitli endüstrilerde yaygın kullanımı veya aşırı maruziyeti insan sağlığı üzerinde ciddi bir etkiye sahip bir konudur. Nikel elementinin tek başına toksik bir durum sergilemesinin yanı sıra Ti ise biyoyumlu, vücutla temas edebilen ve biyomedikal alanda kullanılan bir elementtir. NiTi alaşımının biyoyumluluğu ve toksisitesi ele alındığında, korozyon ve yüzey özellikleri, in-vivo ve in-vitro biyoyumluluk testleri

gibi hususlar dikkatle ele alınmalıdır. NiTi'nin yüksek Ni içeriği ve toksisitesi, eş atomik alaşımın yüzey ve yapısal özelliklerinin etkisiyle doğrudan ilgilidir. Metalurjik olarak NiTi alaşımını incelendiğinde, yaklaşık eş atomik olan NiTi'nin iyi tanımlanmış hacim ve yüzey özelliklerine sahip intermetalik bir bileşik olduğu bilinmektedir. Her iki dökme bileşen de düzenli bir kristal kafes düzeninde dağıtılır ve karışık kovalent ve metalik karaktere sahip yüksek atomik bağlanma kuvvetleri sergiler, bu da atomların dökme malzemeyi kolayca terk etmesinin zor olduğu anlamına gelir. Yüzey özellikleri büyük ölçüde Ti'nin Ni'den daha kolay oksitlenmesi gerçeğiyle tanımlanır. Genel olarak, NiTi alaşımları, alaşıma korozyon direnci sağlayan ve Ni difüzyonunu ve salınımını engelleyen Ti bazlı oksit bariyeri bulundurmaktadır (Es-Souni ve diğ., 2005).

Yukarıdaki bilgiler dahilinde NiTi alaşımları biyoyumlu malzemeler olarak tanımlanmakta ve biyomedikal alanlarda da kullanılmaktadır. İyi biyoyumluluk avantajının yanı sıra yüksek süperelastiklik ve şekil hafıza etkisi göstermesi, manyetik rezonans görüntüleme (MRG) kapasitesi ve yüksek mekanik özellikleri sayesinde biyomedikal ve dişçilik alanında; vasküler stentler, ameliyat bıçakları, diş implantları, kas yırtılmalarında kullanılan iğneler, çene ve kemik implantları gibi uygulamalarda avantajlı bir malzeme konumundadır. (Aksöz, 2015^b)

4. MATERYAL METOT

Bu çalışmada gerçekleştirilen iş ve işlemlerin süreçlerinin, deneylerin gösterimi Şekil 4.1’de şematik özetle yer almaktadır. Şekil 4.1’de yer alan şematik gösterim incelendiğinde, ilk etapta çalışmada kullanılacak parçaların istenilen boyut ve ölçüde kesilmesi, sonrasında ise farklı kaplamalar ve yüzey özelliklerinin incelenmesi süreçleri gerçekleştirilmiştir. İncelemeler yapılarak kullanılan materyaller, çalışma metodu ve deneysel işlemler Şekil 4.1’de şematik olarak özetlenmiştir. Çalışmada yapılan işlemler optimum değerlerin yakalanması amacıyla çeşitlendirilmiştir.



Şekil 4. 1: Tez çalışmasında kullanılan materyal ve yöntemin şematik özeti

Numunelerin Hazırlanması

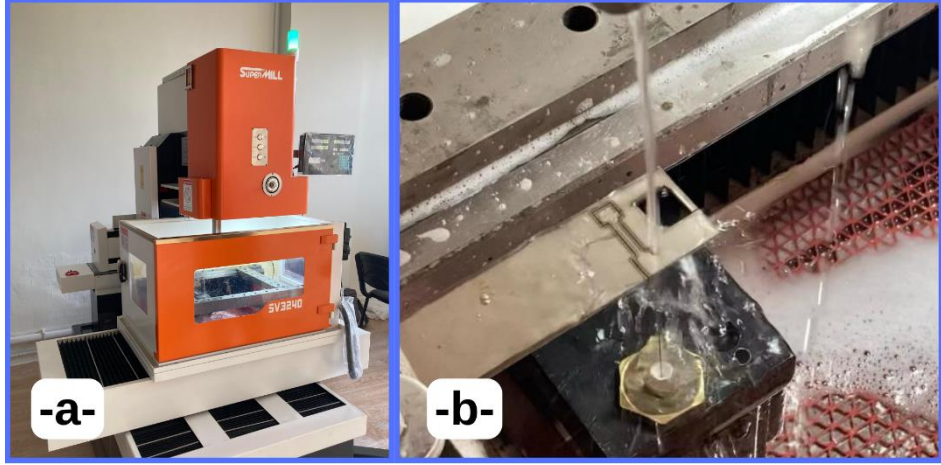
Bu tez çalışmasında, deney aşamasında kullanılan NiTi ŞHA malzemeler, Aksöz Arge Müh.San.Tic. ve Ltd.Şti firmasından, ASTM-F2063 medikal standardına uygun, haddelenmiş ve ısıtıl işlem görmüş yassı tel ve levha formunda temin edilmiştir. NiTi malzemelerin dönüşüm sıcaklığı medikal alanda kullanıma uygun olarak ‘süperelastik’ olarak seçilmiştir.

Tez kapsamında belirlenen kaplama metotları, kaplama çözeltileri, uygulanacak deneyler ve karakterizasyon yöntemleri, numune formlarının seçiminde literatür katkısı ile belirleyici rol oynamıştır. Tablo 4.1’de temin edilen ürünlerin kimyasal kompozisyonu ve bazı bilgileri yer almaktadır.

Tablo 4. 1: Aksöz Arge Mühendislik firmasından temin edilen NiTi levha ve tellerin kimyasal ve mekanik özellikleri

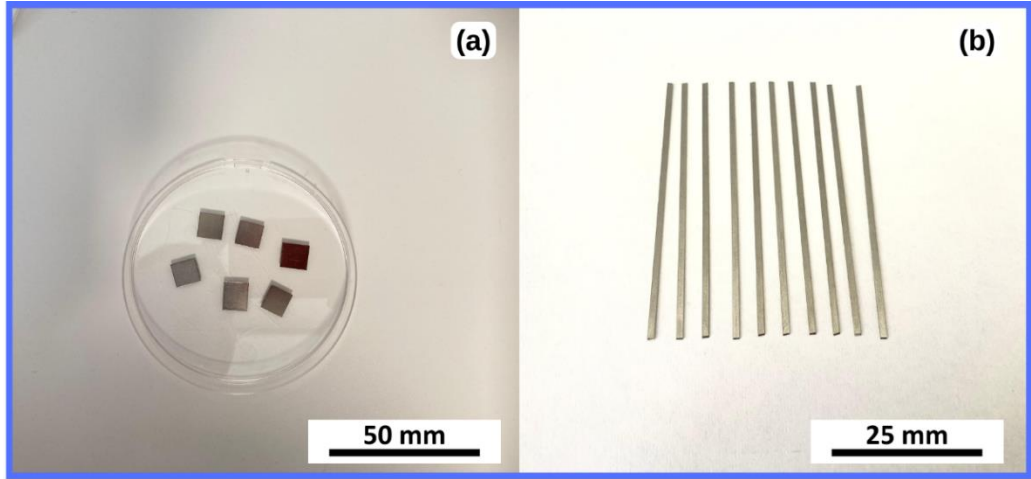
Dönüşüm Sıcaklığı (Af)	5.7°C					
Mekanik Özellikleri						
Çekme Dayanımı	Akma Dayanımı			Yüzde Uzama Mik. (%)		
1382 Mpa	423 Mpa			17		
Kimyasal Kompozisyon (%ağ.)						
O	C	N	Fe	Cu	Ni	Ti
0.032	0.014	0.003	0.005	0.005	55.97	43.84

Temin edilen yassı tel ve levha kesitli NiTi malzemeler, kullanılacak kaplama yöntemlerine uygun bir şekilde Aksöz Arge Mühendislik San.Tic.Ltd.Şti Firmasında bulunan SV3240 Model sarmalı tel erozyon cihazında hassas bir şekilde kesilmiştir. Kesim 0,16 mm çapında molibden alaşımlı telle yapılmış olup, 3 kesim modu kullanılarak yüzey ve ölçü hassasiyetleri maksimum düzeye çıkarılmıştır.



Şekil 4. 2: Tel erozyon makinesinde yapılan kesim a) makinenin genel görünümü, b) hassas kesim işlemi

1x10x10 mm kare kesitli ve 0,25x1,5x60 mm yassı tel kesitli olarak uygun şekilde kesildikten sonra kaplama için yüzeyleri sabunlu su ile yıkanmış ve kaplama işlemi için hazır hale getirilmiştir.



Şekil 4. 3: Kaplama öncesi hazırlanan NiTi numunelerin görselleri, (a)NiTi ham kare kesitli numuneler, (b)NiTi ham yassı tel kesitli numuneler

4.1 Kaplama Süspansiyonlarının Hazırlanması

NiTi ŞHA'ları biyoyumlu malzemelerle kaplama sürecinde birçok yöntem kullanılmaktadır. Bu kaplamalar için kritik özellikler; özellikle vücut sıvısının oluşturduğu korozyona dayanıklılık, kaplamaya zarar verebilecek bağlanma mukavemeti gibi mekanik özellikleri etkileyecek olan safsızlık, kristalinite, hidroksiapatit kaplamaları için Ca/P oranı, mikroyapı, gözeneklilik, yüzey pürüzlülüğü, kaplama kalınlığı gibi özelliklerdir. Bu parametrelerdeki değişkenlik, kaplamanın mukavemetine, korozyon direncine, çekme ve kayma dayanımına etki eder. Bu değişkenlikler kaplamanın biyoyumluluk parametrelerinin ve mukavemetinin değişimine yol açabilir. Bu sebeple optimum değerlerde kaplama ve biyoyumluluğun maksimum olabilmesi için çeşitli kaplamalar ve farklı kaplama yöntemleri geliştirilmiştir (Ke ve diğ., 2019). Tablo 4.2'de, metalik biyomalzemelerin biyoyumlu malzemelerle kaplanması için yaygın olarak kullanılan yöntemlerin avantajları ve dezavantajları verilmiştir.

Tablo 4. 2: Farklı kaplama tekniklerinin avantaj ve dezavantajları (Ke ve diğ., 2019)

Kullanılan Teknik	Kalınlık	Avantajlar	Dezavantajlar
Sol-Jel	<1µm	Düşük proses çalışmaları, düşük fiyat, çok ince ve yüksek saflıkta kaplama	Pahalı hammadde, bazı prosesler atmosfer kontrolü gerektirir.
Daldırmalı Kaplama	0,05-15 mm	Düşük fiyat, hızlı kaplama uygulamaları, kompleks şekilli altlıkların kaplanması, homojen kaplama kalınlığı	Yüksek sinterleme sıcaklığı gerektirir ve termal genleşme uyumsuzluğu olabilir
Elektrokimyasal Depozisyon	0,05-0,5 mm	Düşük fiyat, kompleks şekilli altlıkların kaplanması ve homojen kaplama kalınlığı	Kaplama ve altlık arasındaki yapışma yetersiz.
Elektroforetik Depozisyon	0,1-2 mm	Hızlı depozisyon, kompleks şekilli altlıkların kaplanması ve homojen kaplama kalınlığı	Yüksek sinterleme sıcaklığı gerektirir ve çatlaksız kaplama yapmak zordur.

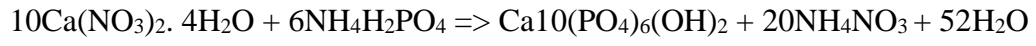
Biyomimetik Kaplama	<30 μm	Düşük proses sıcaklığı gerektirir, kompleks şekilli altlıkların kaplanması mümkündür, kemik büyümesi için gereken faktörlere sahip olmak ve kemik benzeri apatit oluşturmak	Yapay vücut sıvısının pH değeri sabit tutulmalıdır ve zaman alıcı bir prosestir.
Plazma Sprey	<20 μm	Düşük fiyat, hızlı kaplama prosesi, kaplama degradasyonu olasılığı daha azdır.	Homojen olmayan kaplama yoğunluğu, proses parametreleri HAP'nin yapısını modifiye edilmesine neden olur, yüksek sıcaklık prosesi olduğu için faz dönüşümü gerçekleşir, nispeten daha düşük yapışma mukavetine sahiptir.
Püskürtmeli Kaplama	0,5-3 μm	Yoğun ve homojen kaplama kalınlığı, yüksek yapışma mukavemeti	Zaman alıcı ve prosestir, pahalıdır ve amorf kaplama üretilir.
Darbeli Lazer Biriktirme	0,05-5 μm	Yoğun kaplama, poroz, kristalin ve amorf	Tek yönlü kaplama, tane ya da sıçrama şeklinde biriktirme, yüzeyin önceden işlem görmesi, homojen olmayan kaplama.

Sıcak İzostatik Presleme	0,2-2 mm	Yoğun kaplama, şekil ve boyut sınırı yoktur	Yüksek maliyet, kompleks şekilli altlıkların kaplanması, yüksek sıcaklık istemesi, termal genleşme uyumsuzluğu, elastik özelliklerin farklılığı
Elektro-Sprey Kaplama	0,1-100 µm	Düşük maliyet, kolay proses, kompleks şekilli altlıkların kaplanması ve homojen kaplama kalınlığı	Sinterleme sıcaklığından dolayı faz dönüşümü olasılığının olması ve büyük altlıkların kaplanamaması,

Tablo 4.2' de, bazı kaplama çeşitlerinin avantajları ve dezavantajları verilmiştir. Bu tez çalışmasında sol-jel ve daldırılmalı kaplama yöntemleri denenmiştir. Bu yöntemlerin piyasada daha kolay bulunabilmesi, uygulama maliyetlerinin düşük olması, kolay uygulanabilirliği gibi avantajlar, bu yöntemlerin seçiminde etken rol oynamıştır.

4.1.1 Hidroksiapatit (HAp) Süspansiyonunun Hazırlanması

Yapılan deneysel çalışmalarda NiTi ŞHA üzerine HAp (Hidroksiapatit) kaplanması öncesinde süspansiyon hazırlamak için NANOGRAFİ firmasından %99.95 saflık derecesinde HAp tozu temin edilmiştir. Kullanılan HAp tozunun formülasyonu $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ şeklindedir. Toz tane çapı ortalama 50 nm'dir. HAp nano tozların üretim yöntemi aşağıdaki reaksiyonla, çökeltme hızının kontrol edilmesiyle elde edilmiştir; (Reaksiyon NANOGRAFİ firmasının internet sitesinden alınmıştır.)

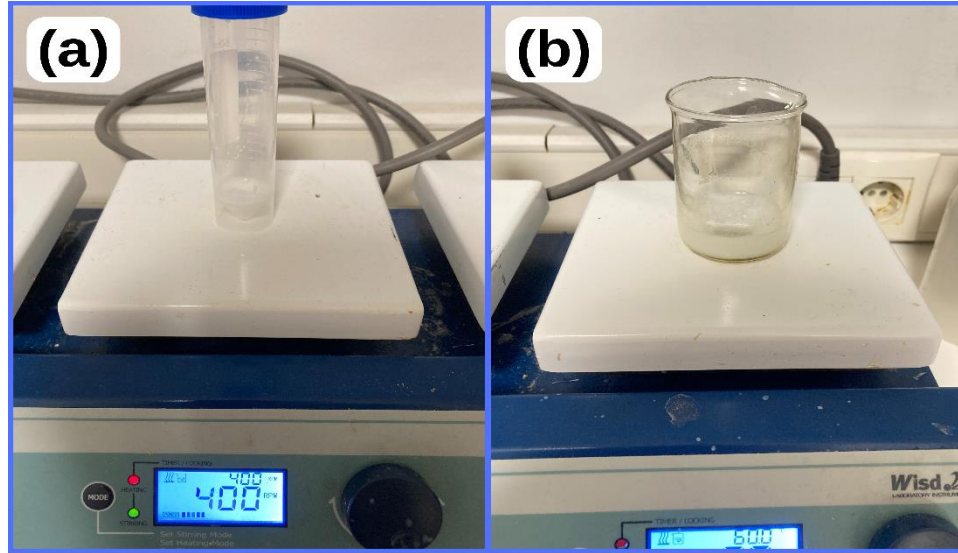


Şekil 4. 4: Kullanılan HAp tozlarının görüntüleri

Kaplaması yapılması planlanan numunelerin optimum parametrelerini bulmak ve maksimum kapatma sağlayabilmek için literatürde yoğunlukla kullanılan ağ. %1 HAp süspansiyonunun kullanıldığı gözlemlenmiştir (Predoi ve diğ., 2020). Bunun yanında ağ. %0.5'lik HAp süspansiyonu da literatüre fayda sağlamak amacıyla denemeler için hazırlanmıştır.

HAp süspansiyonu (ağ. %1'lik) hazırlamak için 100 ml distile su ile 1 gr. HAp tozu tartılıp ayrı kaplara konulmuştur. Bir behere alınan distile su manyetik karıştırıcıda 400rpm hızında karıştırılırken HAp tozu distile su üzerine eklenmiştir. Karışım 50°C sıcaklığa eriştikten sonra 30 dk. boyunca kuvvetli karıştırılmıştır. Bu sürenin sonunda 80rpm dönme hızında ve oda sıcaklığında 24 saat boyunca topaklanmayı önlemek ve karışımın tamamen homojenleşmesi için süspansiyon karıştırılmış ve kaplama için hazır hale getirilmiştir.

HAp kaplama süspansiyonunun (ağ. %0,5'lik) hazırlanmasında aynı işlemler 0,5 gr. HAp tozu şeklinde eklenerek tekrarlanmıştır.

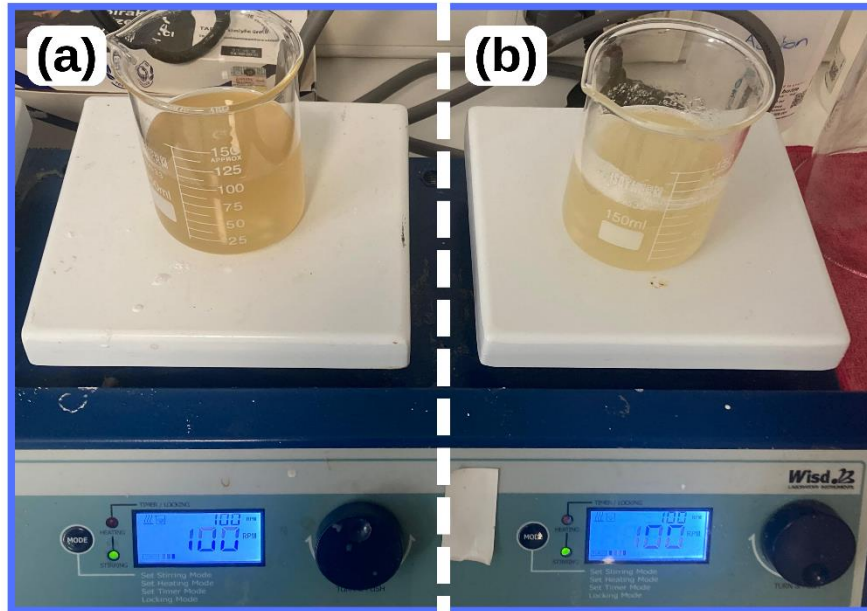


Şekil 4. 5: HAp süspansiyonlarının hazırlanması, (a) Daldırma ile kaplama metodu için manyetik karıştırıcı görüntüsü, (b) Döndürme ile kaplama metodu için manyetik karıştırıcı görüntüsü

4.1.2 Kitosan (CS) ve Sodyum Aljinat (SA) Süspansiyonlarının Hazırlanması

CS ve SA antibakteriyel, biyolojik olarak parçalanabilir, biyoyumlu ve polikasyonik özellikleri gibi mükemmel özellikleri sayesinde büyük ilgi görmüşlerdir. Genel olarak kitosan ve aljinat kaplamalar, biyokimyasal işlevsellik ve biyoyumluluğun artırılması yoluyla biyomateryallerin yüzeylerini değiştirmek için özel fırsatlar sağlar. (Pasinli, 2004)

Bu tez çalışmasında kitosan (ağ. %3) ve aljinat (ağ. %3) çözeltileri hazırlanmıştır. Kitosan süspansiyonu (ağ. %3'lük) hazırlamak için, bir beherdeki 95 ml distile su içerisine 2 ml asetik asit ve 3 gr. kitosan tozu sırasıyla eklenerek manyetik karıştırıcıda, 450rpm değerinde, solüsyon sıcaklığı 40°C sıcaklığında tutularak 1 saat hızlı karıştırılmıştır. 1 saat sonrasında jelleşme görüldüğünde 250rpm değerinde 30 dk. yavaş karıştırılmıştır. Karıştırma sonrasında oluşan hava kabarcıklarının giderilmesi ve kaplama öncesinde süspansiyonun tamamen homojenleştirilmesi için beherin ağzı parafilm ile kapatılmıştır. Elde edilen süspansiyon, 100rpm ve oda sıcaklığında 24 saat süre ile karıştırılıp nihai süspansiyon elde edilmiştir.

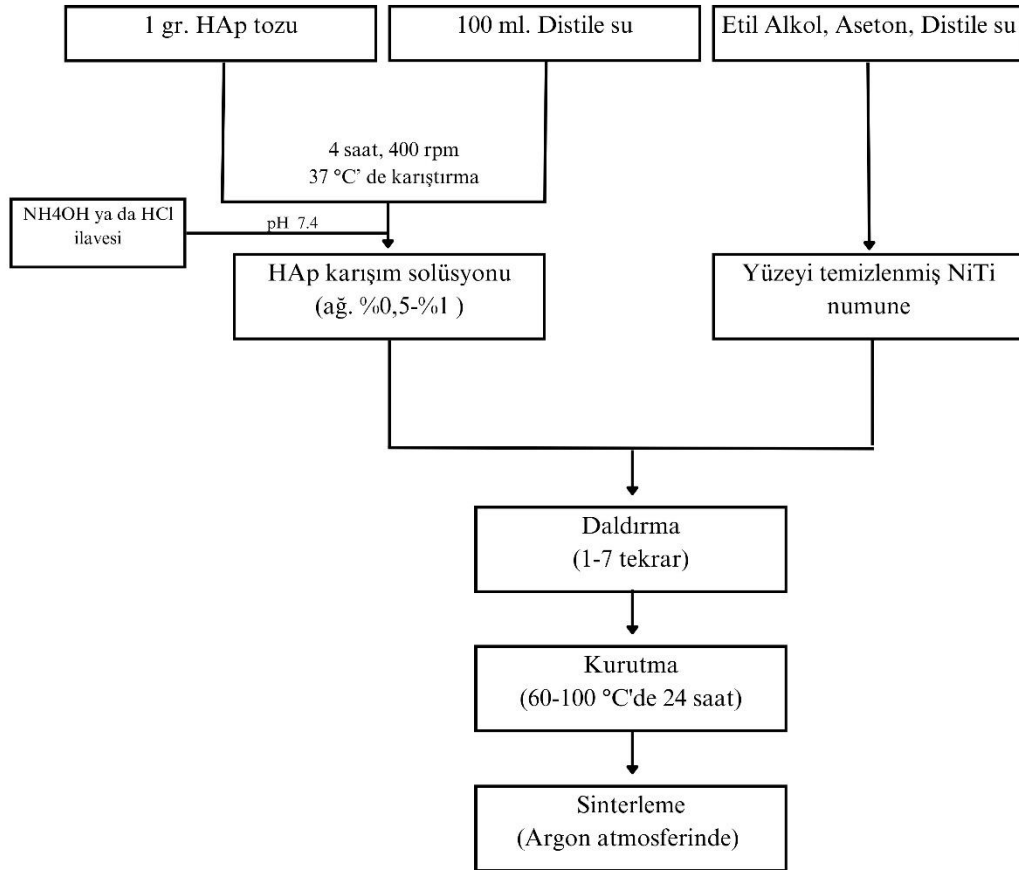


Şekil 4. 6: Manyetik karıştırıcı üzerinde Kitosan ve Sodyum Aljinat çözeltilerinin hazırlanması, (a) Kitosan çözeltisi, (b) Sodyum Aljinat çözeltisi

Aljinat çözeltilisi (Ağ. %3'lük) hazırlamak için bir beherde 97 ml distile su üzerine 3 gr. aljinat tozu ilave edilerek manyetik karıştırıcıda 1000rpm değerinde 40°C sıcaklıkta süspansiyon jelleşene kadar hızlı karıştırılmıştır. Jelleşme tamamlandıktan sonra beherin ağzı parafilmle kapatılarak karışımın homojenleşmesi için 24 saat boyunca 100rpm değerinde karıştırılmaya bırakılmıştır.

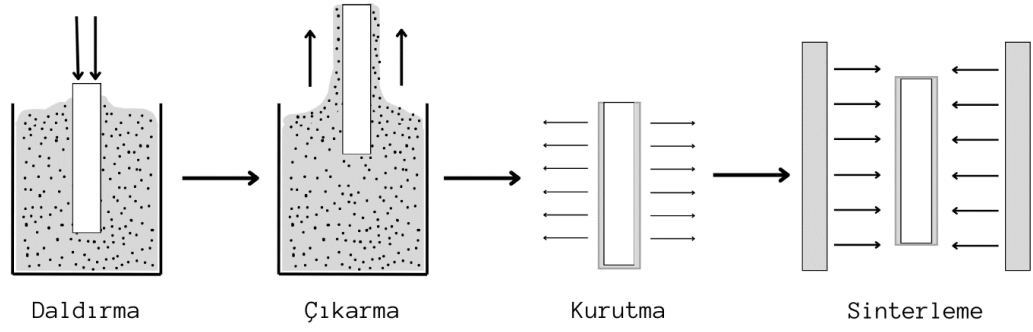
4.2 Daldırma (Dipping) Methodu ile NiTi Yüzeyinin HAp Kaplanması

Tez çalışmasında, daldırma yöntemi ve HAp kaplama metotlarında gerçekleştirilen süreçlerin ve çalışmada kullanılan malzemelerin uygulama sürecine; iş ve işlem süreçlerine ait akış şeması Şekil 4.7’de yer almaktadır.



Şekil 4. 7: NiTi yüzeyine HAp kaplama işleminin iş akış şeması

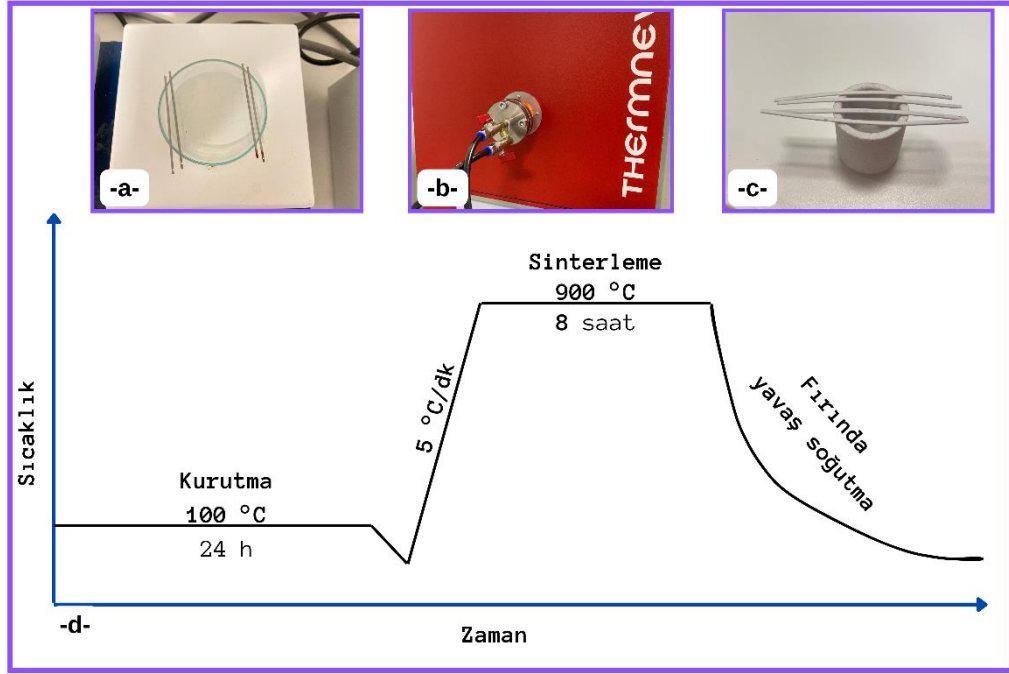
Daldırma yöntemi ile HAp kaplanması işlemi öncesinde NiTi numunelerin yüzeylerinde herhangi bir mekanik ya da kimyasal bir aktivasyon işlemi uygulanmadan direkt olarak kaplanmıştır. Kaplama öncesinde NiTi numunelerin yüzeyleri ultrasonik banyoda aseton ve etanol ile yıkandıktan sonra distile su ile temizlenip sıcak hava ile kurutulmuştur. HAp süspansiyonu %1 konsantrasyonunda hazırlanmış ve kaplama öncesinde çökelen süspansiyonun homojenleşmesi için manyetik karıştırıcıda 400rpm değerinde 30 dk. süre ile karıştırılmıştır.



Şekil 4. 8: Daldırma yöntemi ile kaplama aşamalarının şematik görüntüsü. (Taşdemir vd., 2021)

Şekil 4.8'deki şematik incelendiğinde, daldırma ile kaplama yöntemi 4 aşama halinde gerçekleştirilmiştir. Numuneler daldırma süspansiyonunun bulunduğu kaba belli hız ve sürelerde daldırılıp çıkarma işleminden sonra kurutma işlemine tabi tutulur. Kurutma işleminin ardından kaplama süspansiyonunun yüzeye tutunması ve kristallerin oluşması için sinterleme işlemi gerçekleştirilip kaplama işlemi tamamlanmış olur. (Yusoff ve diğ., 2014)

Bu tez çalışmasında, numuneler dip coating cihazında solüsyona dikey olarak 1, 2 ve 3 kez daldırılarak her bir numune için ayrı ayrı süreçler gerçekleştirilmiştir. Daldırma ve çıkarma işlemlerinin her birinde numunenin daldırma hızı standart olarak, 6 mm/dk. olacak şekilde gerçekleştirilmiş ve her daldırma sonunda tüm numuneler standart olarak 60°C olan etüv kurutma fırınında kurutulmuştur. Kaplanan tüm numuneler 24 saat boyunca oda sıcaklığında bekletilmiş, bekleme sonrasında yine 24 saat 100°C sıcaklıkta etüv kurutma fırınında kurutulmuştur. Kurutulan numuneler THERMNEVO NEVOLA markalı ısıtma fırınında, fırına entegre kuvars cam tüp içerisinde (Şekil 4.9(b)), oda sıcaklığından başlamak üzere 5°C/dk. hızında, 900°C sıcaklıkta, Argon atmosferinde 8 saat süre ile sinterlenmiş ardından fırın içerisinde soğumaya bırakılmıştır.



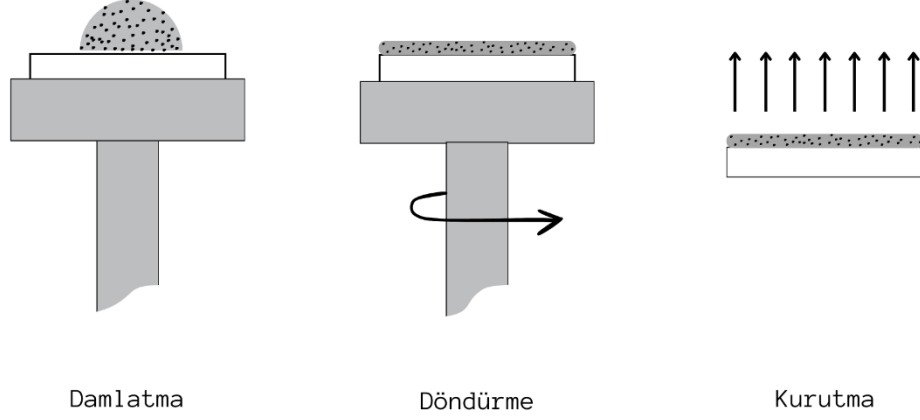
Şekil 4. 9: Numunelere yapılan kaplama işleminin aşamaları a) Kaplama sonrası numunelerin görüntüsü, b) Sinterleme işlemi c) Sinterleme sonrasında kaplanmış numuneler d) Uygulanan ısıl işlemin sıcaklık-zaman diyagramı

4.3 Spincoating Yöntemi ile Hidroksiapatit, Kitosan ve Sodyum Aljinat Kaplanması

Son birkaç yıldır kitosan antibakteriyel, biyolojik olarak parçalanabilir, biyoyumlu ve polikasyonik özellikleri gibi mükemmel özellikleri nedeniyle büyük ilgi görmüştür. Genel olarak kitosan kaplamalar, biyokimyasal işlevsellik ve biyoyumluluğun artırılması yoluyla biyomateryallerin yüzeylerini değiştirmek için özel fırsatlar sağlar (Avilez ve diğ., 2017).

Sodyum aljinat en önemli biyopolimerlerden biridir. Biyobozunabilirliği, biyoyumluluğu ve toksik olmaması nedeniyle saf ve kompozit kaplamaların matrisi olarak yaygın şekilde kullanılır (Warcaba ve diğ., 2020).

Spincoating işlemi, yöntemi gereği sert düz bir disk, plaka ya da hafif kavisli, genellikle yassı mamuller için tercih edilen bir kaplama yöntemidir. Spincoating işlemi FYTRONIX FY SPINCOATER marka ve modellenli cihazda gerçekleştirilmiştir.

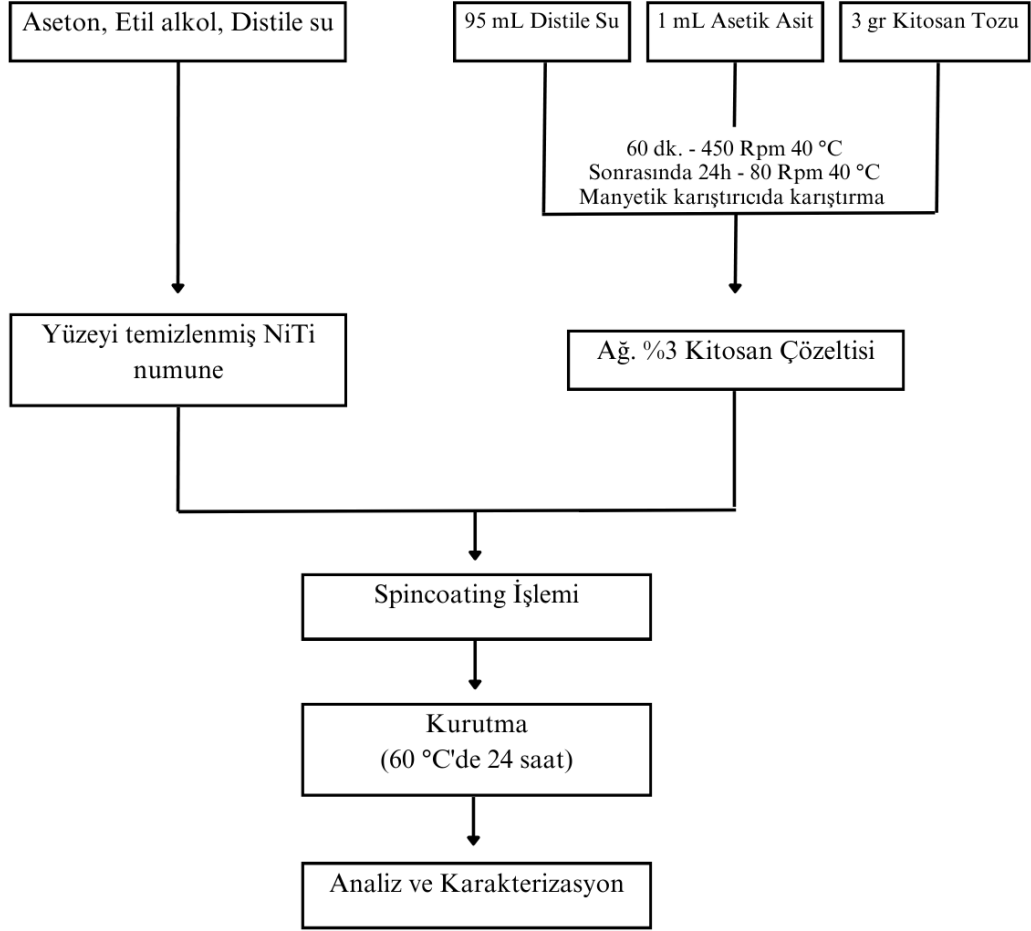


Şekil 4. 10: Spincoating ile kaplama işleminin aşamalarının şematik gösterimi. (Taşdemir vd., 2021)

Bu çalışmada spincoating yöntemi ile kaplama işlemi Şekil 4.10'daki şematikte görüldüğü gibi üç aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada cihazın döndürme haznesine numune yerleştirilmiş ve numune yüzeyini kaplayacak şekilde kaplama materyali damlatılmıştır. İkinci aşamada cihazın parametreleri ayarlanarak döndürme işlemi gerçekleştirilmiş ve kaplamanın tamamen yayılması sağlanmıştır. Son aşamada ise kaplama materyalinin numune yüzeyine yapışması için kurutma işlemi gerçekleştirilerek kaplama işlemi tamamlanmıştır.

4.3.1 Kitosan Kaplama

Bu tez çalışmasında, NiTi yüzeyine spincoating yöntemi ile kitosan kaplanmasından önce numune yüzeylerinde kimyasal ya da fiziksel herhangi bir aktivasyon işlemi gerçekleştirmeksizin kaplama çalışmaları yapılmıştır. Kaplama işleminin iş akış şeması Şekil 4.11’de gösterilmiştir.



Şekil 4. 11: Spincoating metodu ile kitosan kaplama işleminin akış şeması

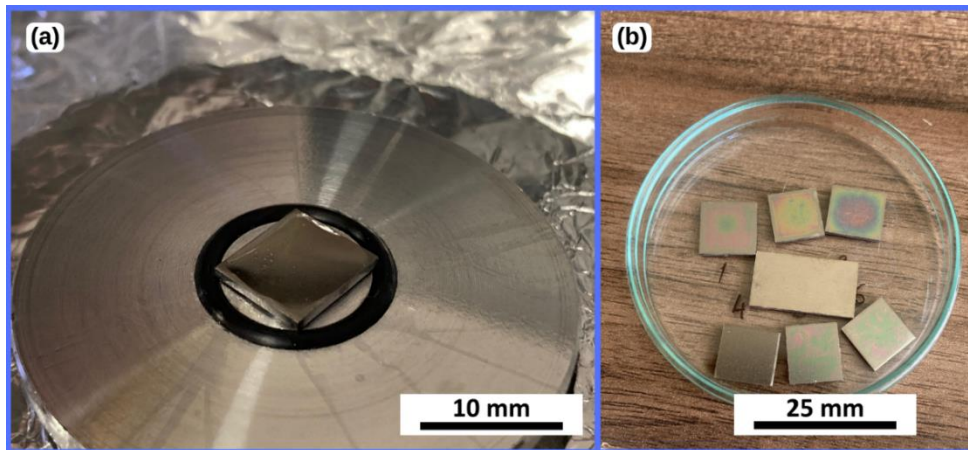
Kaplama öncesinde 1 x 10 x 10 mm olan NiTi numuneler, ultrasonik banyoda aseton ve etil alkolle yıkandıktan sonra saf su ile temizlenip sıcak hava ile kurutulmuştur. Kitosan çözeltisi hazırlamak için bir beherde 95 ml distile su üzerine, karıştırılma gerçekleşirken sırasıyla 1 ml asetik asit ve 3 gr. kitosan tozu ilave edilmiştir. Kullanılan kitosan tozu laboratuvar kullanımına uygun saflıkta kullanılmıştır. Hazırlanan süspansiyona, kaplama öncesinde 24 saat süre ile 100rpm karıştırma hızında homojenleştirme karıştırması uygulanmıştır.

Kaplanacak numuneler sırasıyla spincoater cihazına yatay bir şekilde yerleştirilmiş ve numunelerin yüzeyi tamamen kaplanacak şekilde kaplama süspansiyonu numune üzerine damlatılmıştır. Damlatma sonrasında numuneler Tablo 4.4'te yer alan parametreler kullanılarak sırasıyla 3 numune 5000, 6000 ve 7000rpm çevrim hızında döndürülerek kaplanması sağlanmıştır.

Tablo 4. 3: Döndürerek kaplama metodu ile kitosan kaplamada kullanılan işlem parametreleri

Numune No	Döndürme Hızı (rpm)	Dönme süresi (s)	Hızlanma (rpm/s)	Yavaşlama (rpm/s)
1	5000	30	1000	500
2	6000			
3	7000			

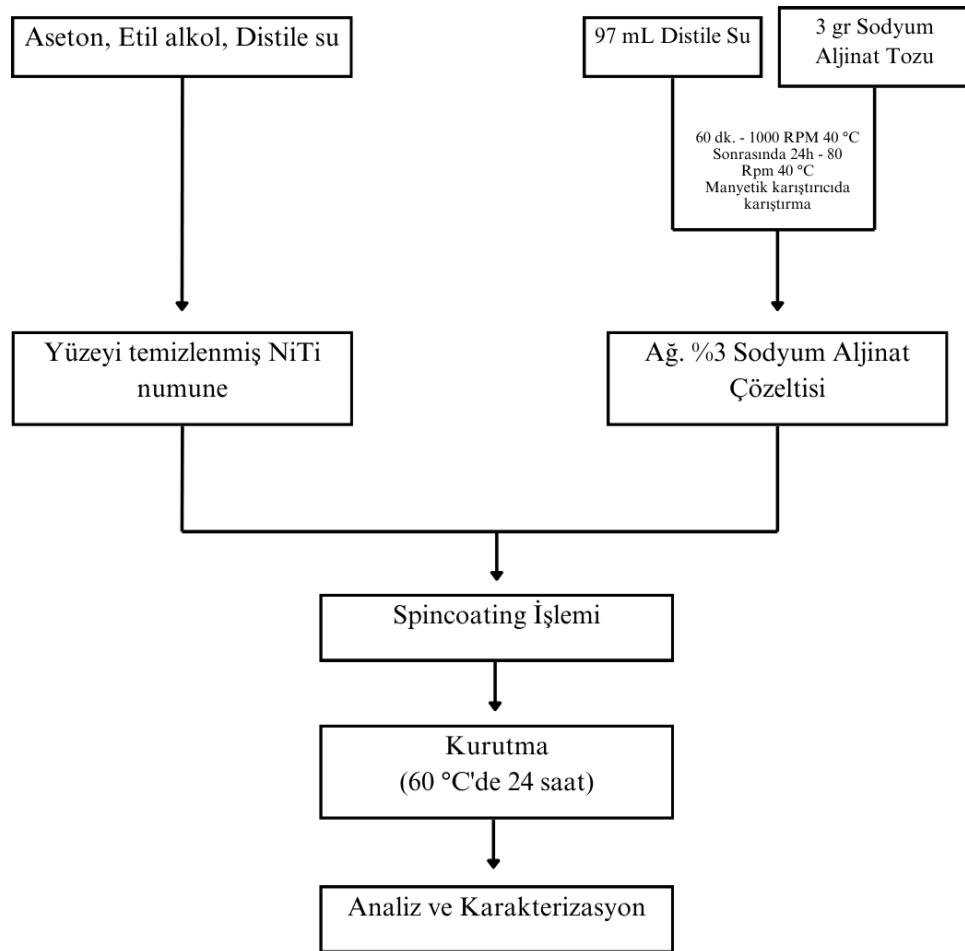
Kaplanan numuneler oda sıcaklığında bekletildikten sonra 60°C'de etüvde 24 saat sürede kurutulmuştur. Şekil 4.12'de kaplama işlemine ait görüntüler yer almaktadır.



Şekil 4. 12: Spincoating metodu ile kitosan kaplama işlemi a) Kaplama öncesi numune b) kaplandıktan sonra kurutulmuş numuneler

4.3.2 Sodyum Aljinat (SA) Kaplama

Bu tez çalışmasındaki NiTi malzeme yüzeyine sodyum aljinat kaplanması prosesinde, NiTi numune yüzeylerine herhangi bir fiziksel ya da kimyasal aktivasyon işlemi uygulanmamıştır. Yapılan kaplama işleminin iş akış şeması Şekil 4.13'te verilmiş olup, ilk aşamada yüzeyi temizlenmiş NiTi numuneler SA çözeltisi (ağ. %3'lük) ile döndürerek kaplama metoduyla kaplanmıştır. Kaplama işleminin ardından kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Son aşamada ise SA kaplanmış numunelerin analiz ve karakterizasyonları OM, FESEM-EDS analizleri ve in-vitro salım testleri gerçekleştirilerek tamamlanmıştır.



Şekil 4. 13: Döndürerek kaplama metoduyla yapılan SA kaplama işleminin iş akış şeması

Kaplama öncesinde NiTi numuneler ultrasonik banyoda aseton ve etil alkol ile yıkanıp yüzeyleri temizlenmiştir. Ardından saf su ile temizlenip sıcak hava ile kurutulup kaplama işlemine hazır hale getirilmiştir. SA çözeltisi hazırlamak için bir beherde 97 ml distile su üzerine, karıştırılma gerçekleşirken sırasıyla 1 ml asetik asit ve 3 gr. kitosan tozu ilave edilmiştir. Kullanılan SA tozu laboratuvar kullanımına uygun saflıkta ISOLAB firmasından temin edilmiştir. Hazırlanan süspansiyon, kaplama öncesinde homojenleşmesi ve çözeltide oluşan köpükleşmenin giderilmesi için 24 saat yavaş karıştırılmıştır.

Kaplama işlemi için numuneler spincoater cihazına yerleştirilmiş ve numunenin yüzeyine çözelti damlatılmıştır. Hazırlanan çözeltinin vizkozitesi düşük olduğu için damla yüzeyinde kabarcıklar oluşmuş ve bu kabarcıklar pipet yardımı ile alınmıştır. Tamamen pürüzsüz bir yüzey elde edildikten sonra spincoating işleminin hızı optimize edilerek kaplama işlemi sonrasında yüzeyde kaplamanın tamamen kalabileceği şekilde spincoater cihazının rpm hızları seçilmiş ve sırasıyla 3 numune 1500, 2500 ve 3500rpm çevirme hızlarında kaplanmıştır. Kaplama işlemine ait parametreler Tablo 4.5'te verilmiştir.

Tablo 4. 4: Döndürerek kaplama metodu ile SA kaplamada kullanılan işlem parametreleri

Numune No	Döndürme Hızı (rpm)	Dönme süresi (s)	Hızlanma (rpm/s)	Yavaşlama (rpm/s)
1	1500	30	1000	500
2	2500			
3	3500			

Kaplanan numuneler oda sıcaklığında bekletildikten sonra 60°C'de 24 saat boyunca etüvde kurutulmuştur.

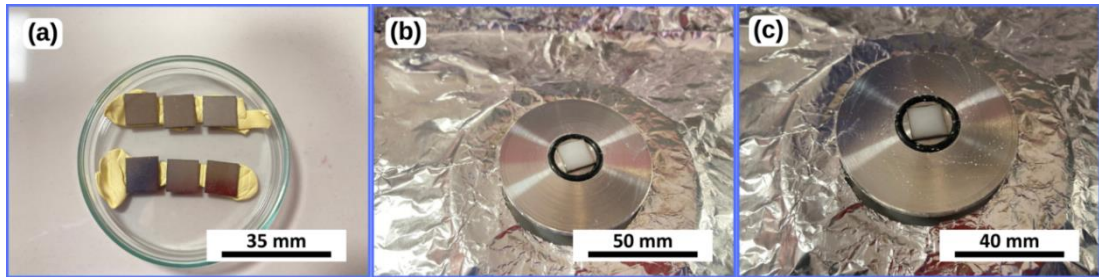


Şekil 4. 14: Spincoating yöntemi ile SA kaplama işlemi a) Kaplama işleminin yapılması b) Kaplama işleminin bittikten sonra NiTi numunenin görüntüsü

4.3.3 Hidroksiapatit (HAp) Kaplama

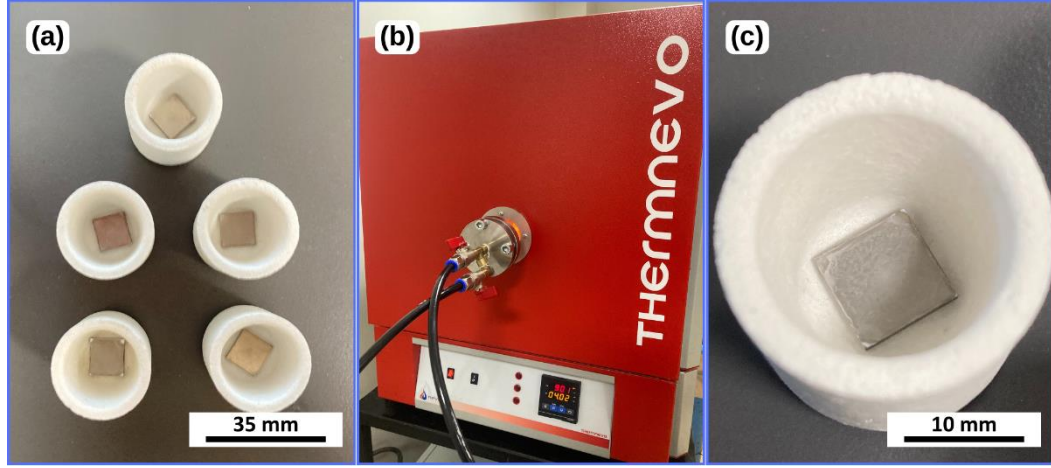
Spincoating işlemiyle HAp kaplama işleminde çözelti olarak (Bölüm 6.4.1)'de hazırlanan ağ. %1'lik HAp süspansiyonu kullanılmıştır. Spincoating işlemi için kaplama cihazına uygun şekilde 1x10x10 mm boyutlarında numuneler hazırlanmıştır. Hazırlanan numuneler ultrasonik banyoda aseton ve etil alkolle yıkanmış, ardından saf su ile kaplama yüzeyleri temizlendikten sonra sıcak hava ile kurutulmuştur.

Kaplama işlemi için NiTi numuneler spincoater cihazına yerleştirilmiş ardından kaplama parametreleri süspansiyon viskozitesine göre optimize edilmiştir. Yapılan denemelerde 500rpm artış hızı ile 1500rpm'den 4500rpm değerine kadar denemeler yapılmış ve 1500, 2000 ve 2500rpm değerlerinin kaplama işlemi için uygun olduğu tespit edilmiştir. Kaplama işlemi sırasında ve sonrasında numunelerin görüntüleri Şekil 4.15'te verilmiştir.



Şekil 4. 15: Spincoating ile HAp kaplama işlemi a) Kaplama öncesi numune görüntüleri, b) Kaplama öncesi damlatma işlemi, c) Kaplama sonrası numune görüntüsü

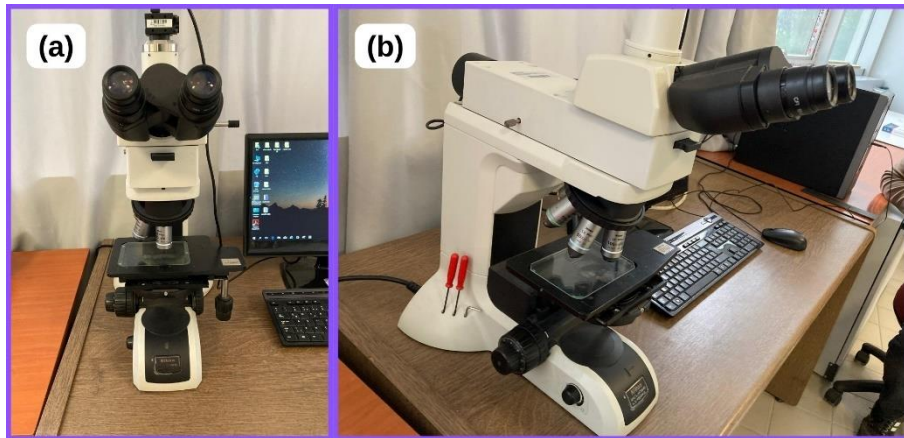
Kaplanan numuneler 100°C'de 24 saat boyunca kurutulmuş ardından argon atmosferinde NEVOLA THERMNEVO marka-modelli tüp fırında kuvars tüp içerisinde 900°C sıcaklıkta 9 saat boyunca sinterlenmiştir. Sinterleme işlemi öncesinde fırın içerisindeki oksijenin tamamen giderilmesi için, fırın soğukken argon gazı ile kuvars tüp süpürülmüş ardından 5°C/dk. artış hızı ile sinterleme sıcaklığına çıkarılmıştır. Sinterleme işlemi bittikten sonra oluşacak termal gerilmelerin engellenmesi için yavaş soğutma prosesi uygulanmıştır.



Şekil 4. 16: Sinterleme işlemi, (a) Sinterleme öncesi örneklerin alümina kozelere yerleştirilmesi, (b) Sinterleme işlemi, (c) Sinterleme sonrası numune yüzeyinin görüntüsü

4.4 Optik Mikroskop Analizleri

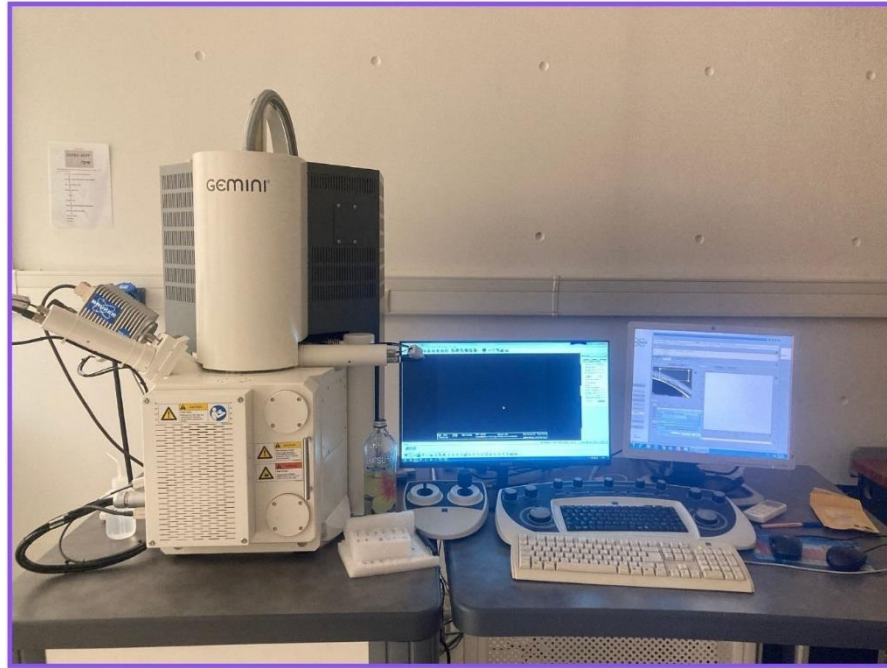
Optik görüntüleme, daldırma kaplama ve döndürerek kaplama yöntemleri sırasında numunelerin kaplama işleminden sonra kurutma öncesi, kurutma sonrası ve sinterleme sonrası kaplama parametrelerinin uygunluğunun tespiti için kullanılmıştır. Görüntüler, Pamukkale Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Laboratuvarı'nda yer alan, NİKON ECLİPSE LV150NL marka ve modellenli cihazda incelenmiştir. Optik mikroskobun görüntüsü Şekil 4.17'de verilmiştir.



Şekil 4. 17: Optik Mikroskop görüntüsü a) Cihazın önden görünümü, b) Cihazın yandan görünümü

4.5 FESEM – EDS Analizleri

Kaplanan numunelerin karakterize edilmesi için Pamukkale Üniversitesi İleri Telnoloji ve Araştırma Merkezi'nde bulunan Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) kullanılmıştır. FESEM görüntüleri için cihaz hızlandırma gerilimi polimer esaslı kaplamalarda, kaplama görüntülerinin daha stabil görüntülenmesi ve yüzeydeki polimerde yanma meydana gelmemesi için 5 kV, diğer kaplamalar için 20 kV olarak seçilmiştir. SEM görüntüleri SE2 dedektör (Everhart-Thornley tipi) ve In-Lens dedektör kullanılarak HV modunda alınmıştır (Tablo 4.6). EDS analizleri, EDS dedektörü ile HV modda gerçekleştirilmiştir. Cihazın görüntüleri Şekil 4.18'de verilmiştir.



Şekil 4. 18: FESEM-EDS analiz cihazının genel görüntüsü

Bu tez çalışmada kullanılan FESEM-EDS cihazının elektron tabancası, büyütme kapasitesi, hızlandırma gerilimi kapasitesi ve vakum sisteminin bilgileri Tablo 4.5'te verilmiştir.

Tablo 4. 5: FESEM-EDS analiz cihazına ait teknik özellikler (Pamukkale Üniversitesi İLTAM, 2019)

Teknik Özellikler	
Elektron Tabancası	Schottky Field-Emission
Büyütme Oranı	12 – 1000000 x
Hızlandırma Gerilimi	0,02 – 30 kV
Vakum Sistemi	Yüksek Vakum Modu (HV) ($\leq 10^{-6}$ mbar) Değişken Basınç Modu (VP) (0,01 – 1,33 mbar)

4.6 XRD Analizi

Deney numunelerine yapılan kaplama işlemi sonrasında oluşan fazların tespit edilmesi ve görüntülenmesi için Gazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Bilimi Mühendisliğinde bulunan ve Şekil 4.19’da verilen Bruker Marka D8 Advanced marka cihazda $\text{CuK}\alpha$ Prob kullanılarak $\lambda=1.5406$ ve tarama hızı 5 °/dak parametrelerinde XRD analizleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4. 19: XRD analiz cihazının genel görüntüsü

4.7 İn-Vitro Testler ve Yapay Vücut Sıvısı Hazırlanması

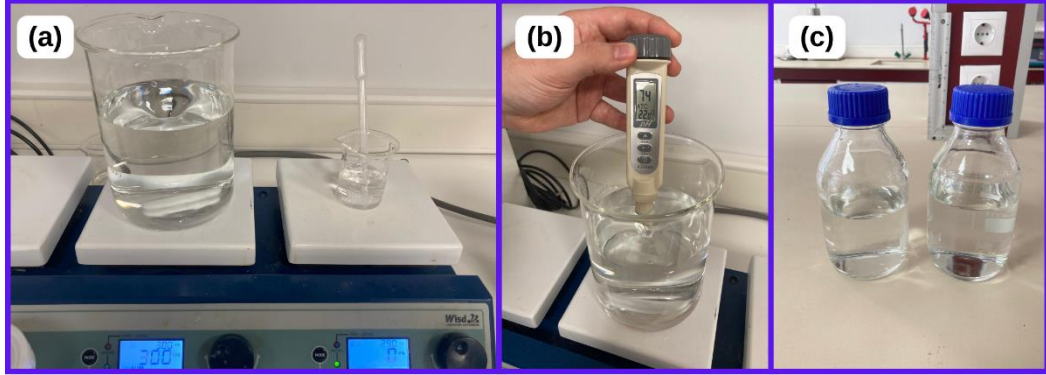
Kaplanan tüm NiTi numuneler, biyouyumluluğun değerlendirilmesi için in-vitro salım testine tabi tutulmuştur. İn-vitro testi için, Hank ve arkadaşları tarafından hazırlanmış ve Kokubo ve çalışma arkadaşları tarafından önerilmiş bilim dünyası tarafından kabul gören gerçek vücut sıvısına en yakın simüle edilmiş vücut sıvısı (SBF) hazırlanmıştır (Şüküroğlu ve diğ., 2021). Yapay vücut sıvısının hazırlanmasında kullanılan kimyasallar Tablo 4.7’de verilmiştir.

Tablo 4. 6: 1 litre SBF hazırlanmak için gerekli kimyasal malzemeler ve miktarları (Milošev ve diğ., 2008)

Sıralama	Kimyasal Malzeme	Miktar (g)
1	NaCl	7,996
2	NaHCO ₃	0,350
3	KCl	0,224
4	K ₂ HPO ₄ . 3H ₂ O	0,228
5	MgCl. 6H ₂ O	0,305
6	1 kmol/m ³ HCl	40 cm ³
7	CaCl ₂	0,278
8	Na ₂ SO ₄	0,071
9	(C ₂ H ₂ OH) ₃ CNH ₂ (TRIS)	6,057
10	1 kmol/m ³ HCl	pH’ı 7,40 olacak kadar

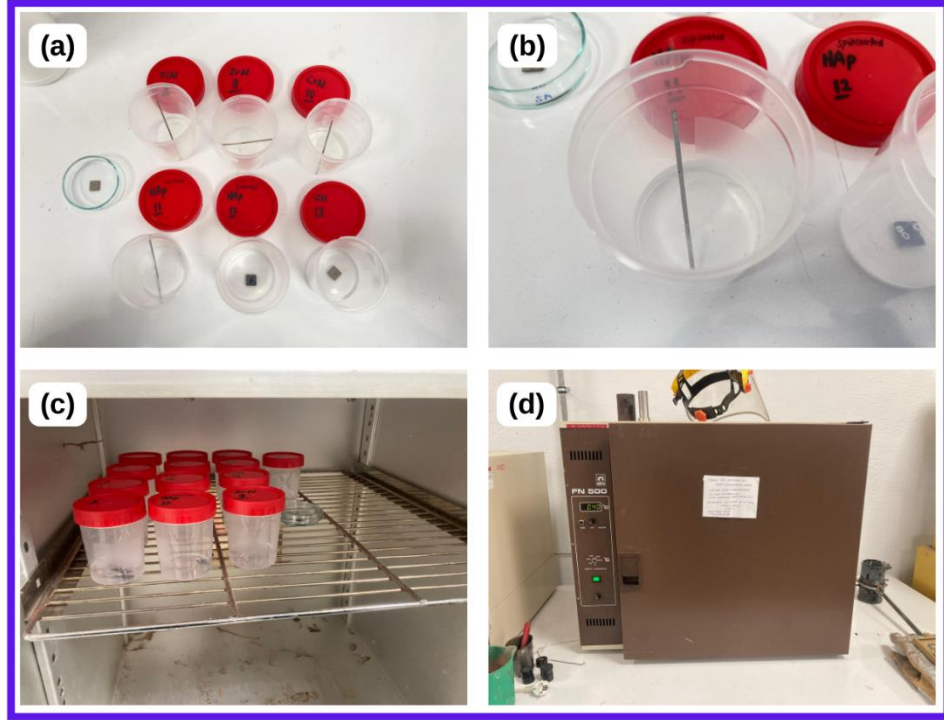
SBF çözeltisinin hazırlanması için 1 litrelik cam beher saf su ile yıkandıktan sonra 1 mol’a deriştirilmiş HCl asit ile çalkalanmıştır. Ardından behere 650 ml saf su konulmuş ve 300rpm karıştırma hızında karıştırılarak Tablo 4.7’de verilen kimyasallar sırasıyla ilave edilmiştir (Şekil 4.20 (a)). Malzemeler ilave edilirken, bir sonraki malzeme ilave edilmeden önce konulan malzemenin sıvı içerisinde tamamen çözünmesi beklenmiştir. Malzemelerin tamamı eklendikten sonra çözelti pH’ı

ölçülmüş ve değer 7,4'e gelene kadar 1 mol HCl ile çözelti pH,ı dengelenmiştir (Şekil 4.20 (b)). Ardından çözelti homojenleşene kadar 30 dk. boyunca karıştırıldıktan sonra +4°C'de muhafaza edilmiştir (Şekil 4.20 (c)).



Şekil 4. 20: SBF çözeltisi hazırlama görüntüleri a) Çözeltinin manyetik karıştırıcıda karıştırılması, b) Çözelti pH'ının 7,4'e ayarlanması, c) Hazırlanan çözeltilerin saklama kaplarındaki görüntüsü

Kaplanmış NiTi numunelerin in-vitro salım testleri, örneklerin SBF çözeltisi içerisinde bekletilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Örnekler ayrı ayrı 50 ml'lik polietilen hava geçirmeyen kaplarda 7, 14, 21 gün süre ile vücut sıcaklığına benzer sıcaklıkta ($37^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$) bekletilmiştir. Örneklerin bekletildikleri SBF sıvılarının karşılaştırılabilmesi için sıvıya temas eden yüzey alanları hesaplanmış ve vücut sıvısı kaplara, örneklerin yüzey alanlarına oranlanmış bir şekilde doldurulmuştur. Örneklerin vücut ortamındaki korozyon davranışlarının tespiti için bekletme işleminden önce ve sonra 0.001 gr. hassasiyetli hassas terazi ile tartılıp ağırlıklarındaki değişim kaydedilmiştir. SBF çözeltisinin pH'ı 7, 14, 21 gün aralıklarla ölçülmüş ve test süresi boyunca pH 7,4 olarak sabit tutulmuştur. (Şekil 4.21)



Şekil 4. 21: İn-vitro test aşamaları, a) Örneklerin kaplara konulması, b) Oranlanmış vücut sıvılarının kaplara ilave edilmesi, c) Örneklerin ağzı kapalı bir şekilde etüv içerisindeki görüntüsü, d) Etüv fırının genel görüntüsü

4.8 ICP-MS Analizi

İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometre (ICP-MS) cihazı ile çok sayıdaki elementin nitel ve nicel analizlerini eşzamanlı olarak analizi yapılabilmektedir. ICP-MS cihazı, İndüktif Eşleşmiş Argon Plazma (ICP) ve Kütle Spektrometresi (MS) olmak üzere iki ünitenin bileşiminden oluşmaktadır. Numunedeki elementler plazmada iyonlaştırıldıktan sonra kütle spektrometresine gönderilir ve burada kütle/yük oranlarına göre ayrılarak hızlı, hassas ve doğru bir şekilde ölçülür. Yaygın olarak kullanım alanları arasında metal, toprak ve sediment, içme ve atık suları, sanayi atıkları, plastik, petrokimya, gıda, bitki biyolojik sıvılar yer almaktadır. Cihaz katı ve sıvı örneklerde çok sayıda elementin hızlı, hassas ve doğru biçimde, kalitatif ve kantitatif olarak ölçülmesine olanak sağlayan ileri teknoloji ürünü bir analiz tekniği sunmaktadır. ICP-MS yöntemi ile birçok element için gözlenebilme sınırı ppb'nin ($\mu\text{g/L}$) altındadır. (Pamukkale Üniversitesi İLTAM, 2019)

Çalışmada yapılan kaplamalar sonucunda elde edilen kaplanmış NiTi numunelerin bekletildiği yapay vücut sıvısı, Pamukkale Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma Merkezi'nde (İLTAM) bulunan x marka model cihazda, Nikel gibi toksik elementlerin tespit edilmesi amacıyla analiz edilmiştir. 4.22'de cihazın görüntüsü verilmiştir.



Şekil 4. 22: ICP-MS cihazı genel görünümü

5. DENEYSEL BULGULAR

Bu çalışmada şekil hafızalı alaşımlardan NiTi alaşımının kaplanabilirliği ve yapılan kaplamaların, yüzey ve yapısal özelliklerine etkileri incelenmiştir. Bu amaçla, uygulanacak daldırma ile kaplama ve döndürme ile kaplama süreçlerinin birbirleri ile mukayesesinin de yapılması sağlanmıştır. Kaplama yapılırken kaplanılacak yüzeyin hazırlığı, kaplamanın ön aşamaları, yüzey topografyası, modifikasyon, elastik modül gibi kavramların doğru şekilde kombine edilip kullanılması ve yapılacak kaplamanın biyoyumluluğunun değerlendirilmesi göz önünde bulundurulmuştur. Uygulanacak süreçlerin incelenmesi ve karakterizasyonu amaçlı; FESEM, EDS, XRD analizleri ve Ni salınımının incelenmesi için; in-vitro salım test düzeneği ve ICP-MS gibi analiz yöntemleri kullanılmıştır. Uygulanan kaplama işlem ve süreçlerinin NiTinol'ün biyoyumluluğunu sağlamak ya da artırmanın yanı sıra NiTi alaşımların sahip olduğu tabii özelliği olan şekil bellek özelliğine etkileri incelenmiştir. Bu sayede kaplama süreç ve kaplama kalınlıkları gibi parametrelerin şekil bellek özelliklerine etkisi incelenmiştir.

NiTi numuneler, kaplama yöntemlerinin uygunluğuna göre 1x10x10 mm kare numune ve 0,25x1,5x70 mm yassı tel numune olmak üzere iki farklı şekilde hazırlanmıştır. Hazırlanan numuneler, daldırma kaplama (dipping), döndürerek kaplama (spincoating) ve yöntemleri ile NiTi numunelerin biyoyumluluğunu artırmak ve biyomedikal komponentlerle optimum seviyede kombine şekilde çalışabilmesi için hidroksiapatit, sodyum aljinat ve kitosan kaplama malzemeleriyle kaplanmıştır. Numuneler kaplandıktan sonra gözle muayene edilmiş kaplama aşamaları sırasında optik mikroskop ile incelenmiş ve yorumlanmıştır.

Daldırarak kaplama ve döndürerek kaplama işleminde kaplama sayıları, süreleri, kaplama hızları gibi parametre değişkenlikleri kullanılarak, kaplama kalitesi maksimize edilmiştir. Kaplama malzemelerinde dökülme, pullanma, kabuklaşma, bölgesel birikme, kopma vb. gibi kusurların tespiti FESEM incelenmesi yapılmıştır. FESEM incelemesi esnasında kaplanmış bölge ve kaplanmamış numune veya bölgelerdeki elementel analiz için EDS analizi ile bölgesel ve çizgisel elementel analiz yapılmış ve bu bölgelerdeki elementlerin varlığı tespit edilmiştir. Farklı parametrelerdeki kaplamaların EDS analizleri birbirleri ile mukayese edilmiştir. Yine bu kaplama çeşitleri arasındaki faz farklarının görülebilmesi ve karşılaştırılabilmesi

için XRD analizi yapılmıştır. Tüm bunlara ek olarak yapılan kaplamaların NiTi'nin vücut içerisindeki davranışını gözlemlemek ve biyouyumluluğu hakkında yorum yapabilmek için yapay vücut sıvısı (SBF) hazırlanmış ve kaplanmış numuneler 7, 14, 21 gün süreyle hazırlanan sıvıda bekletilmiş, ardından sıvının içerisine salınan elementlerin tespiti için ICP-MS cihazında ppb düzeyde analiz yapılmıştır.

5.1 Optik Mikroskop (OM) Görüntü Analizi

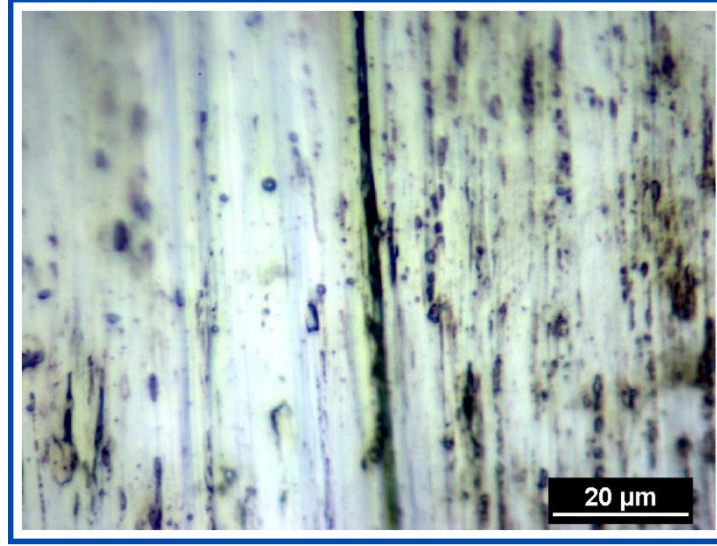
5.1.1 Daldırma (Dipping) Metodu ile HAp Kaplama OM Görüntü Analizi

Optik inceleme, kaplamaların tekrar sayılarının, kaplama yoğunluklarının ve kaplama uygunluğunun tespiti amacıyla yapılmıştır.

Şekil 5.1'de kaplanmamış ham NiTi numunenin 1000x yaklaştırmadaki görüntüsü verilmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda NiTi ile benzer yapı ve yüzey özellikleri sergileyen ve aynı zamanda biyomedikal alanda da kullanılan Ti substratlar üzerine HAp kaplama yapıldığı literatürde görülmektedir (Ji ve diğ., 1992). Ji ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada HAp kaplanan Ti substratların dairesel kesitli olduğu görülmektedir. Numune çalışması olarak kullanılan malzemelerde, örneklerin yüzeyleri zımparalanmış ve parlatılmış olarak karşımıza çıkmaktadır.

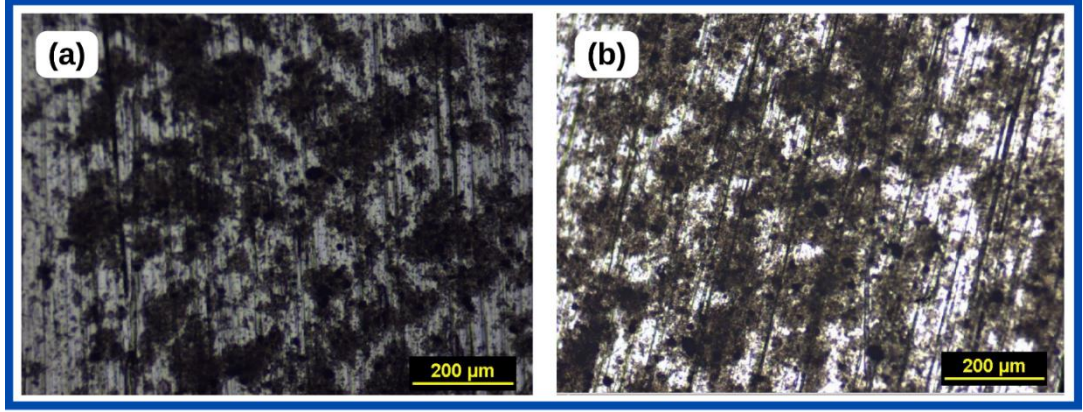
NiTi ile yapılan çalışmalarda ise farklı kesitlerin yanı sıra yassı haddelenmiş levha olarak da numune örneklerinin kullanımı görülmektedir (Marchenko ve diğ., 2023). Marchenko ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada kullanılan görüntüler incelendiğinde, HAp kaplanan numunenin ham hallerinde haddelenmiş örneklerin hadde izleri görülmektedir.

Bu tez çalışmasında kullanılan ürünler de piyasada direkt olarak kullanılan yassı tel şeklindeki ürünlerden seçilmiş olup Şekil 5.1'de verilmiş olan 1000x yaklaştırmadaki optik görüntüde, hadde yönündeki yönelmeler görülmektedir.



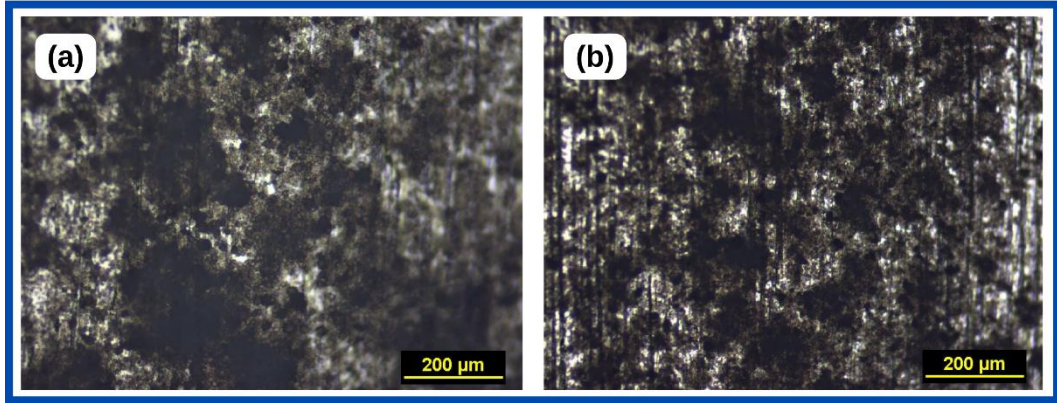
Şekil 5. 1: NiTi yassı tel numunesinin kaplama öncesi ham halde 1000x yakınlamadaki görüntüsü

Bu çalışmada NiTi numunelere yapılan HAp kaplama ağı. %0,5 ve ağı. %1 olarak seçilmiştir. Hazırlanan HAp süspansiyonu (Ağı. %0,5) ile yapılan kaplama denemelerinde kaplamanın 100°C kurutma öncesi ve sonrasında optik görüntüleri alınmıştır. Yapılan incelemelerde kurutma öncesi ve sonrasında kaplamanın yüzeyi tamamen kapatmadığı tespit edilmiştir. Şekil 5.2’de alınan optik mikroskop görüntüleri yer almaktadır.



Şekil 5. 2: Ağ. %0,5'lik HAp süspansiyonu ile kaplanmış numunenin 100x yakınlaşmada optik görüntüsü a) Kurutma öncesi b) Kurutma sonrası

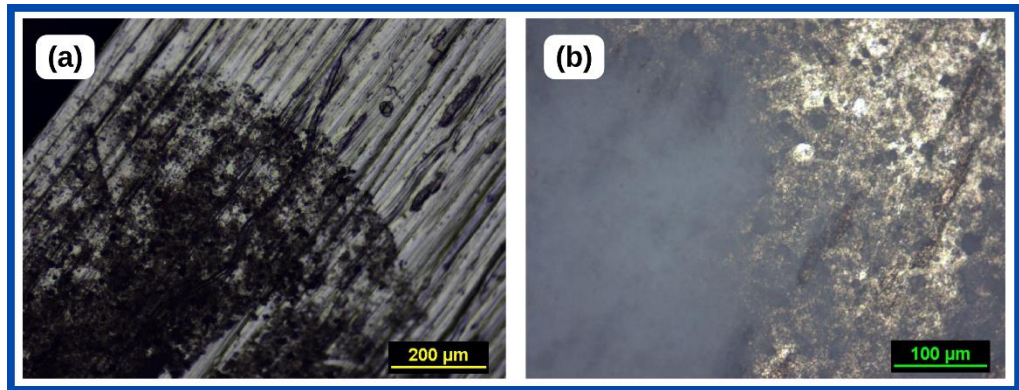
Ağ. %1 olarak hazırlanan HAp süspansiyonu ile yapılan kaplama işleminin ardından alınan optik mikroskop incelemelerinde kaplamanın numune yüzeyinde daha fazla alan kapladığı tespit edilmiştir. Kaplama seçiminde %1'lik süspansiyonunun kullanılması uygun görülmüştür. Şekil 5.3'te Ağ. %1'lik süspansiyonla yapılan kaplamanın optik görüntüleri yer almaktadır.



Şekil 5. 3: Ağ. %1'lik HAp süspansiyonu ile kaplanmış numunenin 100x yakınlaşmada optik görüntüsü a) Kurutma öncesi b) Kurutma sonrası

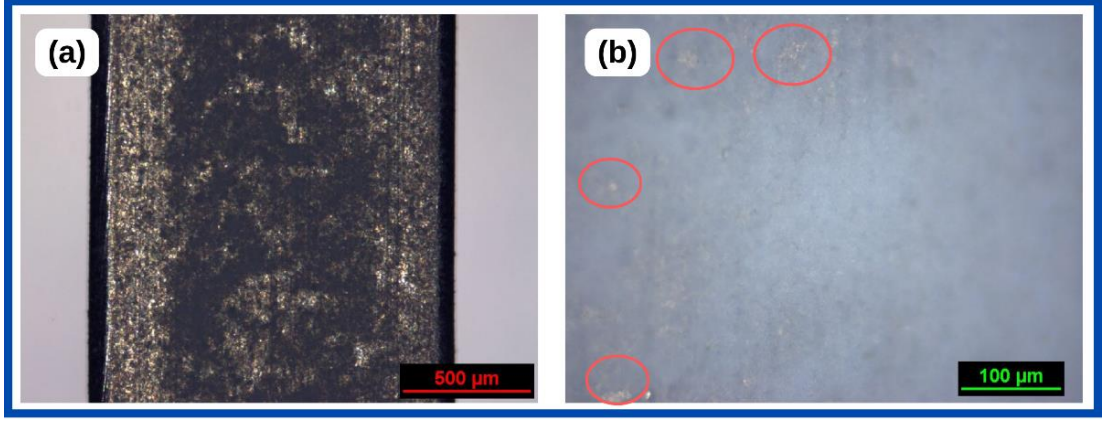
Optimum kaplama parametrelerinin bulunması için NiTi numunelere farklı tekrar sayılarında kaplamalar yapılmıştır. Ji ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmalarda 1, 2 ve 3 tekrar sayıları seçildiği görülmektedir (Ji ve diğ., 1992).

1 kez daldırma ile kaplanmış ve 100°C sıcaklıkta kurutulmuş numunenin optik görüntüleri incelendiğinde, kaplama süspansiyonu kohezyon kuvvetinin etkisi ile numune kenarlarından daha çok numunenin orta bölgesinde yoğunlaştığı Şekil 5.4 (a)'da görülmektedir. Ayrıca kaplanmış bölgede açıklıklar olduğu görülmektedir. (Şekil 5.4 (b))



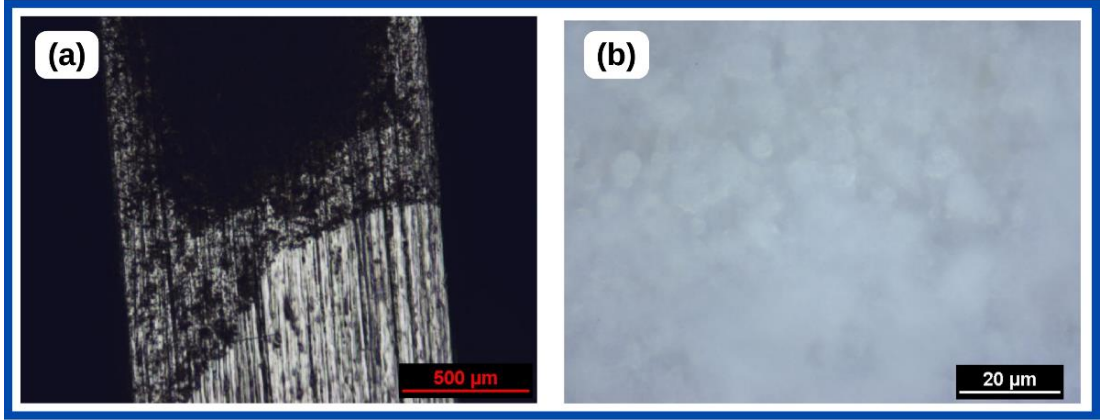
Şekil 5. 4: 1 kez daldırma yapılmış numunenin optik görüntüsü a) 100x yakınlaştırma b) 200x yakınlaştırma

2 kez daldırma işlemi gerçekleştirilmiş ve 100°C sıcaklıkta kurutulmuş numunelerin optik görüntüleri incelendiğinde 1 kez daldırma işleminde görülen kenarlardaki boşlukların kapandığı görülmüş (Şekil 5.5 (a)); Ancak 200 x yakınlaştırmada kaplamada mikro açıklıkların olduğu saptanmıştır.



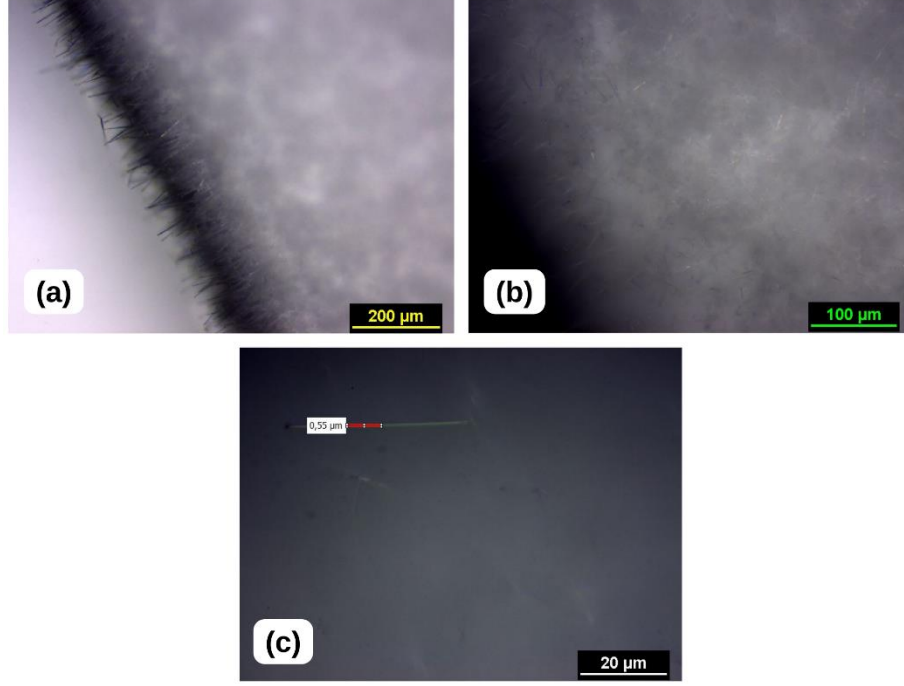
Şekil 5. 5: 2 kez daldırma yapılmış numunenin optik görüntüsü a) 100x yakınlaştırma b) 200x yakınlaştırmada mikro açıklıkların görüntüsü

3 kez daldırma işlemi gerçekleştirilmiş ve 100°C sıcaklıkta kurutulmuş numunenin optik incelemesi yapıldığında numune yüzeyinin kaplama materyali ile tamamen kaplandığı gözlemlenmiştir. Optik mikroskopta 1000x büyütme kadar yüzey incelenmiş ve kaplamada açıklıkların olmadığı tespit edilmiştir. (Şekil 5.6)



Şekil 5. 6: 3 kez daldırma yapılmış numunenin optik görüntüsü a) 50x yakınlaştırma b) 1000x yakınlaştırma

3 kez daldırma işlemi yapılan numune Argon atmosferinde 900°C’de sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Sinterleme sonrası yapılan optik incelemede numunenin her yüzeyinde hidroksiapatit kristallerinin büyüdüğü ve numunenin tamamını açıklık kalmayacak şekilde kapladığı gözlemlenmiştir. 1000x büyütmede 0,55 µm boyutlarında HAp kristallerine rastlanmıştır. Bu küçük boyutlu kristaller numunedeki tüm alanı kapatmada etkili olmuştur. Şekil 5.7’de sinterlenen numunenin OM görüntüleri yer almaktadır.



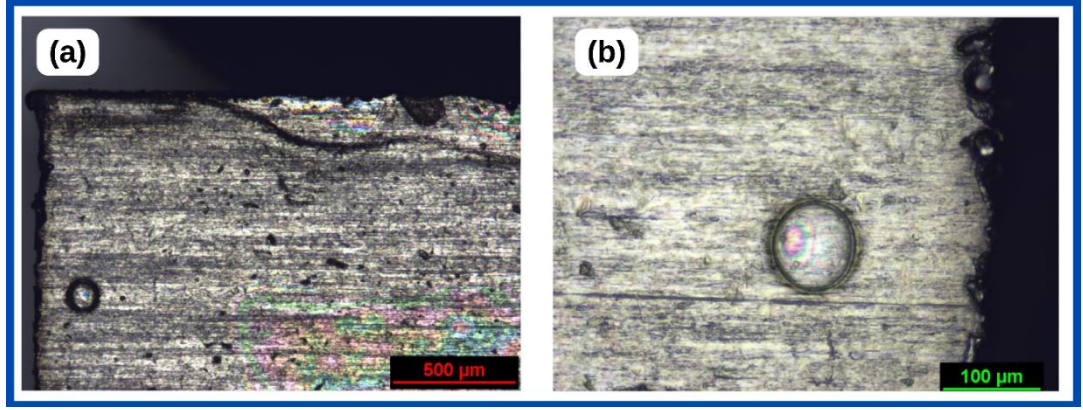
Şekil 5. 7: 3 kez daldırma + kurutma + sinterleme sonrasında oluşan HAp kristalleri
a) 100x büyütmede numune kenarının görüntüsü, b) 200x büyütmede numune yüzeyinin görüntüsü, c) 1000x büyütmede oluşan HAp kristalinin görüntü ve boyut analizi

5.1.2 Döndürerek Kaplama (Spincoating) Metodu ile Kitosan ve Sodyum Aljinat Kaplama OM Görüntüleri

5.1.2.1 Kitosan Kaplama

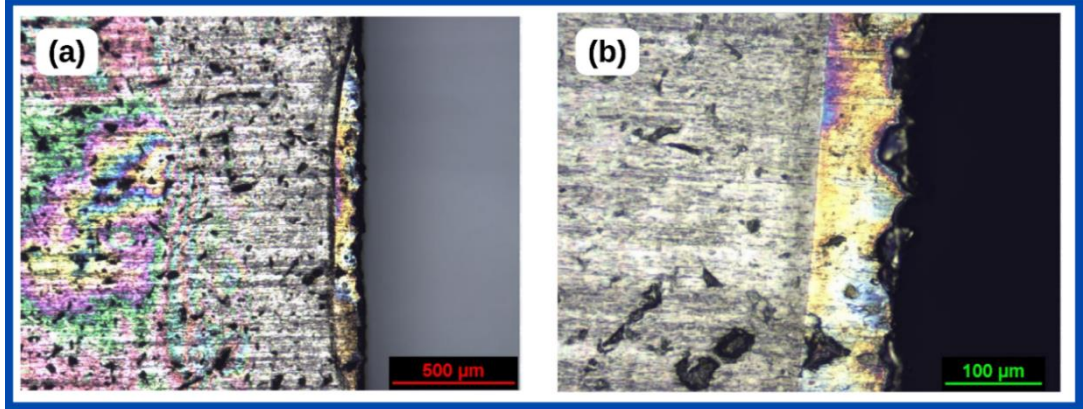
Kitosan kaplama işlemi sırasında 5000, 6000 ve 7000rpm döndürme hızlarında 3 farklı numuneye kaplama yapılmıştır. 5000rpm ile başlatılan kaplama hızı, optimum değerler yakalanana kadar 1000rpm artış hızıyla artırılarak örnekler kaplanmıştır.

Şekil 5.8’de görüldüğü gibi 5000rpm’de yapılan kaplama denemesinde, kaplama süspansiyonunun döndürme sonrası numunenin kenarlarına tamamen yayılmadığı tespit edilmiştir. Ayrıca kaplama denemesi esnasında merkezkaç kuvvetinin etkisiyle yayılan kaplamada, tamamen eşit dağılım sağlanmadığı için numune yüzeyinde baloncuklaşma tespit edilmiştir.



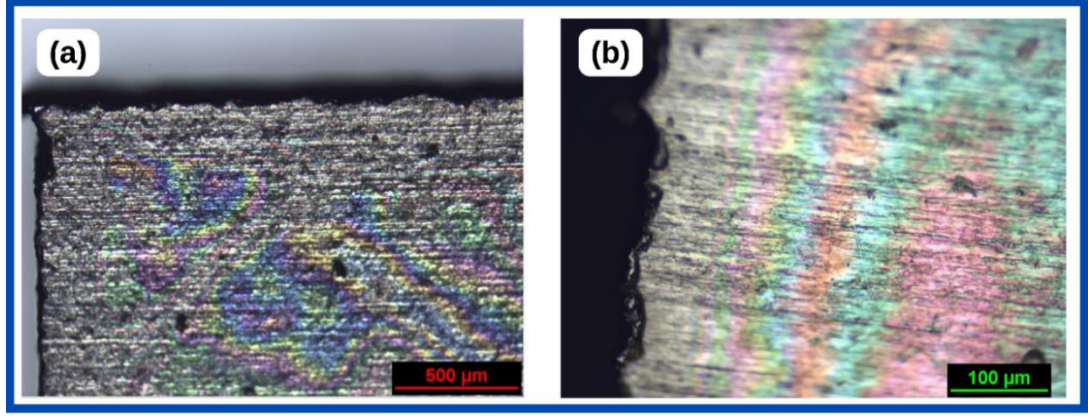
Şekil 5. 8: 5000rpm döndürme hızında yapılmış kaplamanın OM görüntüleri a) 50x büyütme b) 200x büyütme

Şekil 5.9, 6000rpm’de yapılan kaplama denemesine ait olup, yapılan kaplamada balonlaşmanın kaybolduğu gözlemlenmiş ancak kaplama süspansiyonunun fazlası, numune kenarlarındaki adhezyonun daha yüksek olması sebebiyle kenarlardan atılamamış ve kenarlarda birikme gözlemlenmiştir.



Şekil 5. 9: 6000rpm döndürme hızında yapılmış kaplamanın OM görüntüleri, a) 50x büyütme, b) 200x büyütme

Şekil 5.10 incelendiğinde, 7000rpm döndürme hızında yapılan kaplamada oluşan merkezkaç kuvveti, kaplamanın yüzeyde düzenli olarak dağılmasını sağlamış ve numune yüzeyinde eşit dağılımlı bir kaplama gözlemlenmiştir.



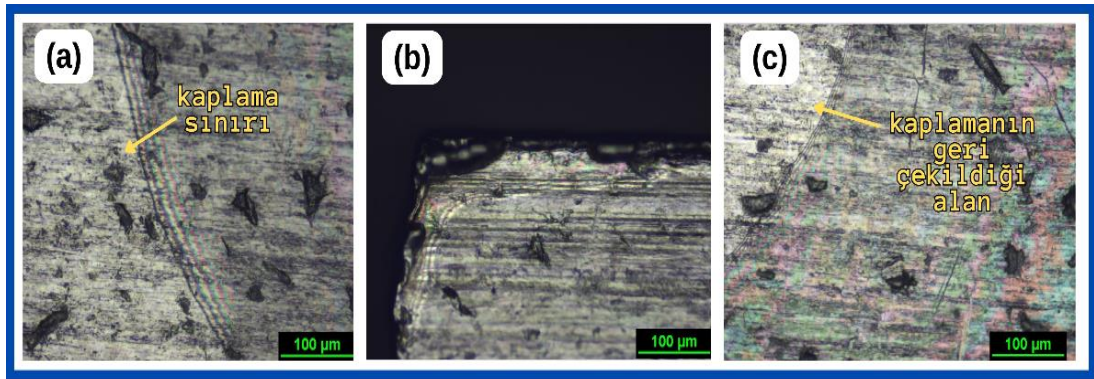
Şekil 5. 10: 7000rpm döndürme hızında yapılmış kaplamanın OM görüntüleri, a) 50x büyütme, b) 200x büyütme

5.1.2.2 Sodyum Aljinat (SA) Kaplama

Büyük potansiyele sahip doğal biyopolimerlerden biri aljinattır. Yaygın olarak kahverengi alglerden ekstrakte edilen, biyolojik olarak parçalanabilen, yüksek biyouyumlu, düşük maliyetli ve toksik olmayan bir anyonik polimerdir. Bu polimer, örneğin ilaç dağıtımı, sinir dokusu onarımı veya yara pansumanı ve biyomedikal kaplamalar gibi birçok tıbbi uygulama için yaygın olarak kullanılmaktadır. (Warcaba ve diğ., 2021)

Bu tez çalışmasında yapılan SA kaplamanın farklı döndürme hızı parametrelerindeki yüzey morfolojisi durumu optik mikroskopta incelemeye alınmıştır. Kaplama işlemi 1500rpm döndürme hızı ile başlatılıp 1000rpm artışla denemeler yapılmış ve parametre farklılıkları birbirleri ile mukayese edilmiştir.

1500rpm döndürme hızı ile yapılan kaplamada kaplama tabakası, tamamen kenar bölgelere ulaşamamış ve numunenin ortasında birikme gözlemlenmiştir (Şekil 5.11 (a)). 2500rpm döndürme hızında kaplamanın kenar bölgelere tamamen yayılım sağladığı, yüzeyde eşit bir düzlemde yayılım sağladığı görülmüştür (Şekil 5.11 (b)). 3500rpm döndürme hızında yapılan denemede kaplama yüzeye tamamen kaplanmasının akabinde bazı bölgelerde geri çekilme tespit edilmiştir (Şekil 5.11 (c)).



Şekil 5. 11: SA kaplama 200x büyütmede OM görüntüleri a) 1500rpm b) 2500rpm c) 3500rpm

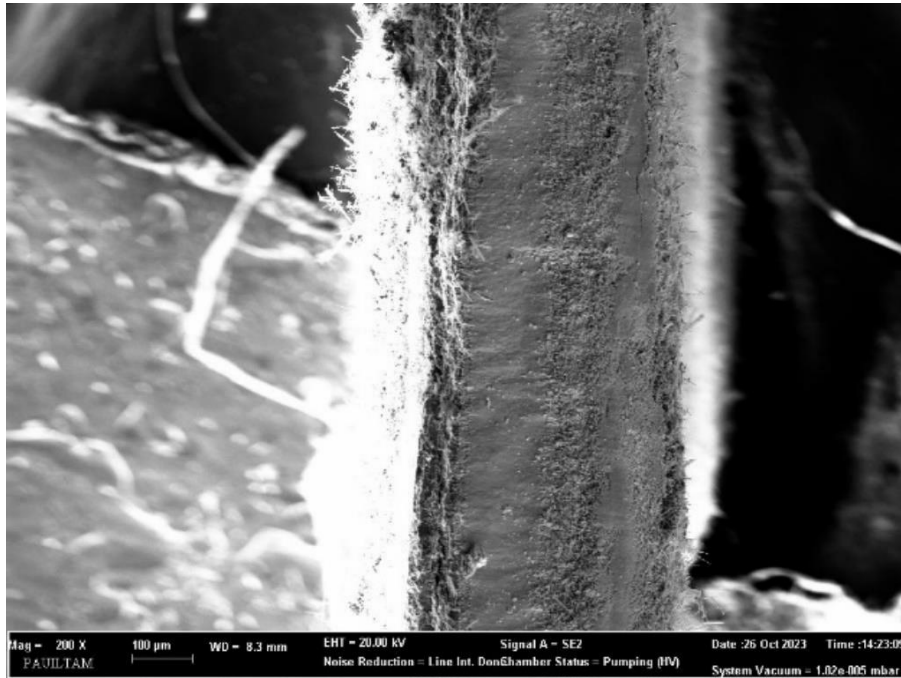
5.2 FESEM-EDS Analizleri

Taramalı elektron mikroskobu, katı hal numunesinin yüzey morfolojisini incelemek için kullanılan en yaygın analiz ve inceleme yöntemlerinden biridir (Ak Azem, 2008).

Bu çalışmada yapılan kaplamalar numune yüzeyinin morfolojisi, FESEM cihazı ile 3 boyutlu olarak incelenmiş, yüzeyin elementel dağılımı çizgi, alan ve noktasal EDS analizleriyle incelenip kaplamaya ait bilgiler tespit edilmiştir.

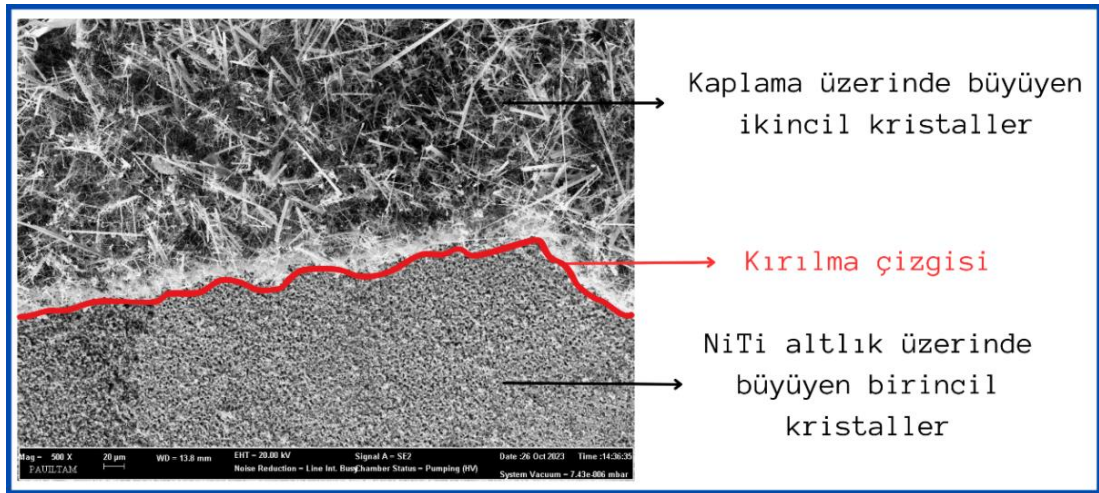
5.2.1 Daldırma (Dipping) Metodu ile Yapılan HAp Kaplamanın FESEM-EDS Analizi Sonuçları

Daldırma ile kaplı NiTi numunelerin kaplama-kurutma-sinterleme işlemleri sonrasında yüzey morfolojileri FESEM kullanılarak incelenmiş ve elementel dağılımları EDS analizi ile tespit edilmiştir. Şekil 5.12’de kaplanmış yassı telden alınmış kesitin FESEM görüntüsü verilmiştir. Örneklerden alınan kesit düzlemi hem numunenin hem de kaplamanın görüntülenebilmesine olanak sağlamıştır. FESEM görüntüleri incelendiğinde HAp kaplamanın NiTi altlığa başarılı bir şekilde tutunduğu ve sinterleme işlemi sonrasında kristallerin oluştuğu gözlemlenmiştir.



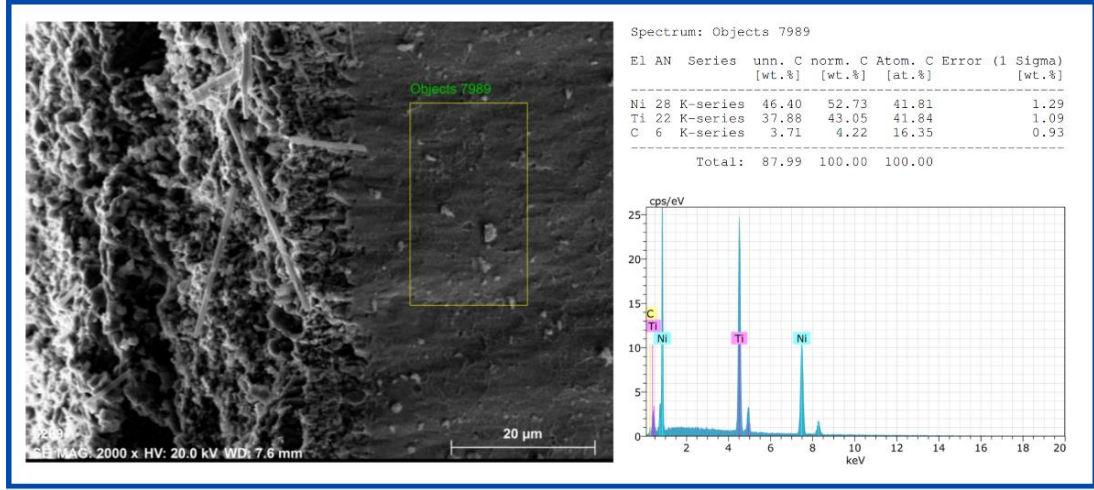
Şekil 5. 12: HAp kaplanan yassı tel numunenin kesit alınarak incelenen FESEM görüntüsü

Karolina ve arkadaşlarının yaptığı çalışma incelendiğinde NiTi üzerine biriktirilen HAp kaplamanın kristallerinin uçlarında küreselleşmeler ve birincil topaklanmaların olduğu gözlemlenmiştir (Dudek ve diğ., 2023). Bu tez çalışmasında yapılan denemelerde oluşan HAp kristalleşmelerinde, küresel kristaller oluşmamış, bunun yerine iğnemi kristaller oluşmuştur. İğnemi kristallerin oluşumunda sinterleme sıcaklığı ve kaplama kalınlığı etken rol oynamaktadır. HAp kaplamanın alt tabakasının analiz edilebilmesi için kalın tabaka kırılarak alınmış ve NiTi numuneye yapışan birincil kristallerin görüntülenmesi sağlanmıştır. HAp'ın NiTi altlığına tutunma yüzeyinde oluşan birincil büyümeler küresel şekilde kristalleşirken, bunların üzerinde büyüyen ikincil bölgedeki kristallerin iğnemi yapıda büyüdüğü tespit edilmiştir (Şekil 5.13).



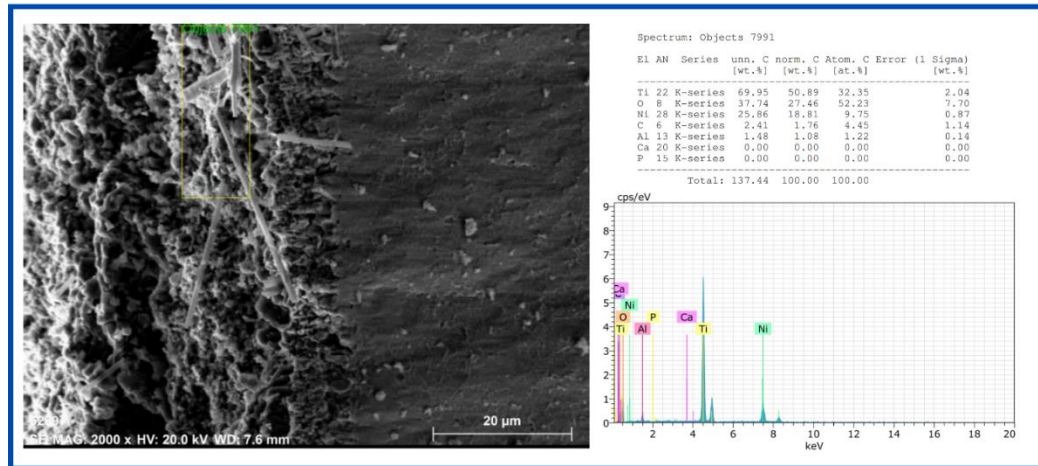
Şekil 5. 13: Birincil ve ikincil kristal oluşumunun FESEM incelemesinde görüntülenmesi

Oluşturulan kaplama sonrasında, kesit görüntüsüne üst kısımdan yaklaşılmış, kaplanmış ve kaplanmamış bölgede EDS analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.14'te NiTi numunenin kaplanmamış yüzeyinden alınmış EDS analiz sonuçları verilmiştir. Analiz sonuçları incelendiğinde nikel ve titanyum miktarları, NiTi örneklerin alındığı firmadan temin edilen datasheetteki elementel oranlarla benzerlik gösterdiği ve nikel miktarının yüksek olduğu gözlemlenmiştir (bkz. Tablo 4.1).



Şekil 5. 14: Kaplamasız bölgeden alınan FESEM görüntüsü ve FESEM üzerinden alınmış (sarı alan) EDS analiz sonuçları

Şekil 5.15'te kaplanmış bölgeden alınan EDS sonuçları yer almaktadır. Sonuçlar incelendiğinde kaplanmış bölgede nikel oranında ciddi bir düşüş gözlemlenmiştir. Ayrıca sinterlemenin Argon atmosferinde kontrollü bir şekilde sağlanmasına rağmen inceleme sonrasında kaplama bölgesinde okside rastlanmıştır. İnceleme sonucunda kaplanmış bölge ve kaplanmamış bölge kıyaslandığında, kaplama sonrasında nikel oranının düştüğü, buna bağlı olarak titanyum miktarının ve oksijen oranının arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 5. 15: Kaplanmış bölgeden alınan FESEM görüntüsü ve FESEM üzerinden alınmış (sarı alan) EDS analiz sonuçları

5.2.2 Döndürerek Kaplama (Spincoating) Yöntemi ile Yapılan HAp, CH ve SA kaplamalarının FESEM-EDS Sonuçları

5.2.2.1 HAp Kaplama

İnsan sert dokularının ana bileşeni olan HAp, yüksek osteokondüktiflik, kemik uyumluluğu ve özellikle implantasyonun erken kritik aşamalarında implant yüzeylerine oldukça iyi bağlanma özelliği ile karakterize edilir (Groot, 1983). HAp 'in kemik minerallerine kimyasal benzerliğinden dolayı biyoaktif ve biyouyumlu olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, kemik kusurlarının onarımı gibi dişçilik ve tıbbi uygulamalar için çeşitli HAp türleri kullanılmaktadır.

NiTi şekil hafızalı alaşımlar, mükemmel biyouyumlulukları, mekanik özellikleri ve vücut korozyonuna karşı dirençleri nedeniyle biyomalzeme olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Ancak kemik yerine geçen implant malzemeleri olarak biyoaktiviteleri yoktur. Bu, NiTi implant malzemesi ile konakçı kemik dokusu arasında doğrudan kimyasal bağlanma yerine mekanik bağlanma ile sonuçlanır (Long ve diğ., 1998). Plazma püskürtme, daldırma, elektrobiriktirme, darbeli lazer biriktirme, püskürtme ve sol-jel türevi kaplama gibi metalik implantlar üzerinde HAp kaplama için çeşitli teknikler yıllar içinde geliştirilmiştir. Bu teknikler arasında, plazma püskürtme en çok kullanılan tekniklerden birisidir ancak yüksek sıcaklık işlemi nedeniyle HAp kaplamaların faz bileşiminde, kristalinitesinde ve metalik alt tabakaların özelliklerinde değişikliklere yol açtığı bilinmektedir. Bunun aksine, sol-jel türevi HAp kaplamalar, HAp'in ayrışma sıcaklığının ve NiTi alaşımının rekristalizasyon sıcaklığının altında olan nispeten düşük bir sinterleme sıcaklığında yapılabilir (Long ve diğ., 1998). Ayrıca, sol-jelin önemi, çok yönlülüğünden, düşük maliyetinden ve basitliğinden kaynaklanmaktadır. Genellikle oldukça düzgün kaplamalar veren basit akışkan akışı ve buharlaşma davranışlarını içerir. Metalik implantların ince biyoseramik filmlerle kaplanması, metalik malzemenin mekanik özelliklerini seramik tabakanın biyoaktif karakteriyle birleştirmek için bir çözüm olarak önerilmiştir ve bu, tüm implantın yeni yeniden şekillendirilmiş kemikle daha iyi bütünleşmesini sağladığı tespit edilmiştir. (Wang ve diğ., 2008)(Yang, 2011)

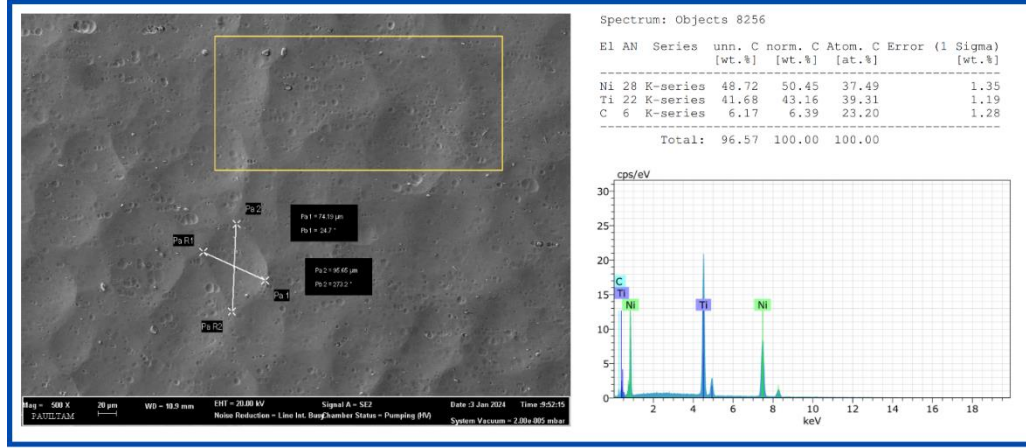
Bu çalışmada döndürerek kaplama yöntemi ile HAp kaplama prosesinde çeşitli parametrelerle ve tekrar sayıları ile kaplanmış 10 x 10 mm ölçülerindeki levhalar FESEM ile incelenmiş ve bulgular değerlendirilmiştir.

Döndürerek kaplama yöntemi ile HAp kaplanması işleminde, aynı yüzey özelliklerine ve aynı boyutlara sahip NiTi levhalar farklı döndürme hızları ile kaplama parametreleri incelenmiştir. Kaplama-kurutma-sinterleme işlemlerinin ardından numune yüzeyleri FESEM görüntüleri alınarak incelenmiş ve döndürme hızlarına bağlı olarak farklılıklar olduğu gözlemlenmiştir. Tablo 5.1’de kaplanan örneklerin kodlanması ve döndürerek kaplama parametreleri verilmiştir.

Tablo 5. 1: Döndürerek kaplama yöntemi ile HAp kaplama işleminin kaplama parametreleri

Numune Kodu	Kaplama Hızı (rpm)	Kaplama süresi (s)	Yavaşlama (rpm/s)	Hızlanma (rpm/s)
S1	2000	30	1000	500
S2	2500			
S3	3000			
S4	3500			
S5	4000			

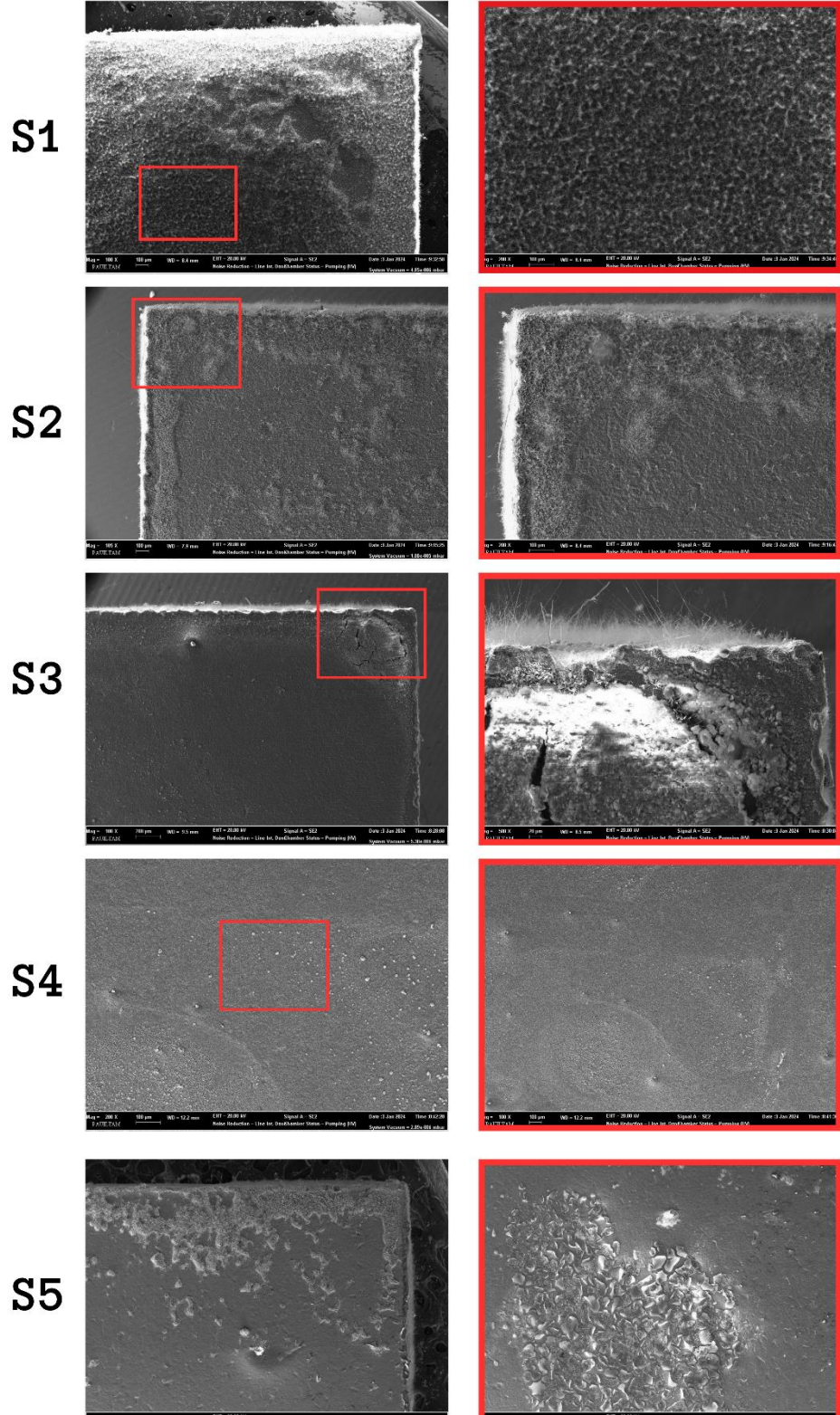
Döndürerek kaplama yöntemi ile numunelere yapılan kaplama işleminde aynı ölçü ve yüzey özelliklerine sahip 5 farklı numune hazırlanmış ve 2000rpm döndürme hızından başlayıp 4000rpm değerine kadar çıkılmış sonuçlar FESEM görüntüleri ile karşılaştırılmıştır.



Şekil 5. 16: Kaplanmamış numunenin FESEM görüntüsü ve FESEM görüntüsü üzerinden alınmış (sarı bölge) EDS analizi

Şekil 5.16, kaplanmamış numunenin yüzey topografyasını ve elementel analizini göstermektedir. 500 kat yakınlaştırmadaki görüntüde numune yüzeyinde, yaklaşık köşegen uzunlukları 50 μm – 150 μm arasında değişen çukurlaşmalar gözlemlenmiştir. Kaplama işleminde hem biyoyumluluğu artırmak amaçlanırken hem de bu çukurlaşmaların kaplama ile doldurulması amaçlanmıştır. Ti alaşımları üzerinde biriktirilen biyoyumlu HAp kaplamalar implante edilecek altlığın üzerine kimyasal bir bağlanma yerine mekanik bir bağlanma ile gerçekleşir (Long ve diğ., 1998). Yüzeydeki bu çukurlaşmalar ile, HAp kaplama malzemesinin mekanik bağlanma performansının artırılması amaçlanmıştır.

Şekil 5.16'da numuneden alınan elementel analiz sonuçları gösterilmektedir. Sonuçlara bakıldığında Ni, Ti ve C elementleri haricinde bir yapıya rastlanmamıştır.



Şekil 5. 17: Farklı kaplama parametreleri ile HAp kaplanmış S1, S2, S3, S4, S5 numunelerinin kaplama işlemi sonrası SEM görüntüleri

Döndürme ile kaplama yöntemi ile yapılan HA_p kaplama işleminin tüm döndürme hızlarında yapılan denemelerde numunelerin tamamının ya da bir kısmının kaplama işleminin başarılı olduğu Şekil 5.17'de verilen FESEM görüntülerinden anlaşılmaktadır.

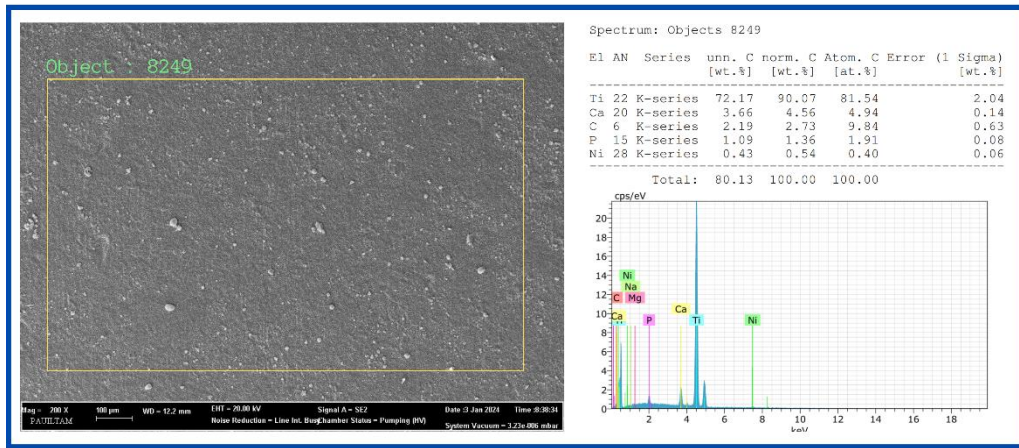
Kaplama parametreleri sırasıyla irdelendiğinde 2000rpm döndürme hızında numune yüzeyinin tamamen kaplandığı görülmektedir. S1 numunesinin kaplandıktan sonraki yüzey morfolojisi incelendiğinde yüzeyin genel olarak çok pürüzlü ve gözenekli olduğu gözlemlenmiştir. HA_p gibi kemik dokusu ile bütünleşmesi beklenen seramik bazlı kaplamalarda yüzey morfolojisinin gözenekli ve pürüzlü olması kemik üretimi yapan hücreler için avantajlı bir durum olarak görülür (Xu ve diğ., 2007). Gözenekli ve pürüzlü bir seramik implantın en büyük avantajı, kemik hücreleri bu gözenekler içinde büyüdüğünde gözenek ve kemik hücreleri arasında oluşan ara yüzeyin mekanik olarak daha yüksek kararlılığa sahip olması ve yapısal olarak kemik iskelesi olarak kullanılabilmesidir (Ergün, 2010). Kaplama hızının düşük olması sebebiyle yüzey morfolojisinde üniform bir kaplama olmadığı, numune yüzeyinde kaplama kalınlığının daha yüksek, kenarlarda daha düşük olduğu görülmektedir. Kaplama kalınlığının yüksek olması sebebiyle NiTi altlık yüzeyi ile bağlanan kaplama malzemesinin üzerinde biriken ikincil kristallerin çatlak oluşumu ve kopma riskini artırdığı belirlenmiştir (Şekil 5.17 (S1)), (Ungureanu ve diğ., 2011).

Şekil 5.17 (S2) ve (S3) incelendiğinde, yüzey morfolojisinin S1 numunesine göre daha düzenli olduğu tespit edilmiş ancak numunenin kenarlarındaki adhezyon kuvvetinin yüksek olması etkisi ile kaplama malzemesinin kenarlarda biriktiği, bu noktalardaki kaplama kalınlığının artması ile çatlaklar oluştuğu gözlemlenmiştir. Numune köşe ve kenarlarındaki bu düzensizliklerin hidroksiapatitin kırılma başlangıcı olasılığını artırdığı tespit edilmiştir (Ungureanu ve diğ., 2011).

Şekil 5.17 (S4)'de 3500rpm döndürme hızında yapılan kaplamanın FESEM görüntüsü verilmiştir. Bu örnekte oluşan HA_p çekirdeklerinin üniform olarak NiTi altlığa kaplandığı, oluşan çekirdeklerden büyüyen kristallerin birincil kristaller olduğu belirlenmiştir. Ham numunenin yüzey topografyasında bulunan çukurların kaplama malzemesi ile tamamen dolduğu ve numune yüzeyinin düz bir görüntüye kavuştuğu tespit edilmiştir. Şekil 5.18'de numunenin elementel analizi incelendiğinde Ni miktarında önemli bir düşüş gözlemlenirken Ti miktarında artış meydana gelmiş ve

hidroksiapatitin bileşenleri olan Ca ve P elementleri yüzeyde kaplamanın varlığını gösterir nitelikte yorumlanmıştır (Jansen ve diğ., 1991; Ji ve diğ., 1992).

S5 numunesinin FESEM görüntüleri incelendiğinde 4000rpm döndürme hızında yapılan kaplama denemesinde döndürme hızına bağlı olarak kaplama kalınlığı düşmüş ve numunenin iç kısımlarında kaplama kalınlığının azalmasına bağlı olarak mekanik bağlanmanın gerçekleşmediği ve sinterleme işleminden sonra NiTi altlık yüzeyindeki kaplamanın pullanma oluşturup döküldüğü tespit edilmiştir (Şekil 5.17 (S5))



Şekil 5. 18: S4 numunesinin FESEM görüntüsü ve FESEM görüntüsü üzerinden alınmış (sarı alan) EDS analiz sonucu

Şekil 5.18 incelendiğinde, denemeler sonucunda kaplamanın yeterliliği değerlendirilmiş ve yüzey morfolojisi tespiti için FESEM görüntüleri verilmiştir. 3500rpm döndürme hızının, optimum kaplama parametresi olarak değerlendirilmiştir. Bu değer üzerine çıkıldığında oluşan yüzey topografyası tekrardan istenmeyen kaplama özellikleri sergilediği için 3500rpm değerinin optimum parametre olduğu kanıtlanmıştır. S4 numunesinin EDS analizi incelendiğinde toksik bir element olan Ni miktarının ham numuneye göre karşılaştırması yapılmış, Ca ve P elementlerinin tespitiyle kaplamanın varlığı tespit edilmiştir.

Döndürerek kaplama metodu ile yapılan HAp kaplama işleminde belirlenen optimum kaplama parametrelerinin S4 numunesinde bulunduğu ve in-vitro salım testleri için S4 numunesinin kullanımı uygun görülmüştür.

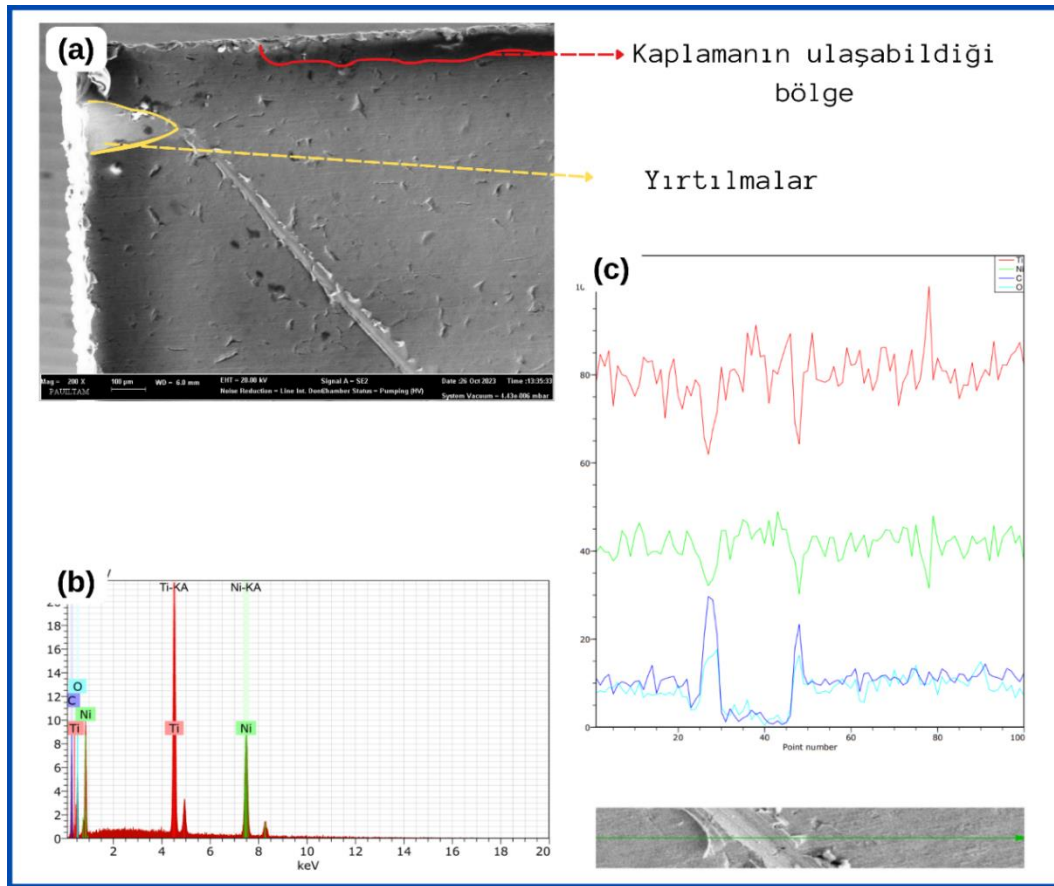
5.2.2.2 Kitosan (CS) Kaplama

Son on yılda kitosan ile modifiye edilmiş metalik ve polimer iskeleler üzerinde birçok araştırma yapılmıştır. Elektroforetik biriktirme, sol-jel yöntemleri, daldırma kaplama ve spin kaplama, elektrospinning vb. gibi farklı yöntemler. CS kaplamalar üretmek için kullanılmıştır (Kumari ve diğ., 2021). Kitosan, günümüzde biyomedikal implantlarda, iskelelerde, ilaç dağıtım sistemlerinde, biyosensörlerde ve diğer biyomedikal uygulamalarda yaygın olarak kullanılan doğal bir polisakkarittir (Archana ve diğ., 2013).

Bu tez çalışmasında 10 x 10 mm ölçülerinde, aynı boyut ve yüzey özelliklerine sahip NiTi levhalar 5000, 6000 ve 7000rpm döndürme hızıyla kitosan malzemesi ile döndürerek kaplama metodu ile kaplanmış, kaplanan malzemeler FESEM-EDS analizinde incelenip parametreler karşılaştırılmıştır. Kitosan kaplanan numunelerin yüzeyleri, kaplama görüntülerinin daha iyi görüntülenebilmesi ve yırtılma, kopma gibi durumlarının incelemesi; EDS analizinde ise kaplanmış bölge ve kaplaması kaldırılmış bölgenin aynı anda elementel dağılımına bakılabilmesi için NiTi altlık ile aynı özelliklere sahip farklı bir NiTi tel ile çizilmiş ve yüzeyindeki kaplama ince bir çizik şeklinde kaldırılmıştır. Numunede ya da kaplamada bir kontaminasyon olmaması için çizik testi için kullanılan NiTi tel, NiTi altlık ile aynı özelliklerde seçilmiştir. Yüzeğe bulaşma riski olan farklı yağ, kir gibi oluşmaları engellemek için çizik testi yapılan tel ultrasonik banyoda yıkanmış, ardından saf su ile temizlenip hava ile kurutulmuştur.

Şekil 5.19'da 5000rpm döndürme hızıyla kaplanmış numunenin FESEM-EDS analizi yer almaktadır. Şekil 5.19(a) incelendiğinde kaplamanın varlığı çizik testi ile görüntülenmiştir. Çizik testinde çizik kenarlarına dağılan kaplama malzemesi, kaplama kalınlığının tespitini gösterir niteliktedir. Döndürme hızının yetersiz gelmesi sebebiyle kaplamada hamurlaşma meydana gelmiştir. Şekil 5.19(b) de numune yüzeyinden alınan EDS testi sonucu verilmiştir. Numune yüzeyinde Ti miktarı Ni

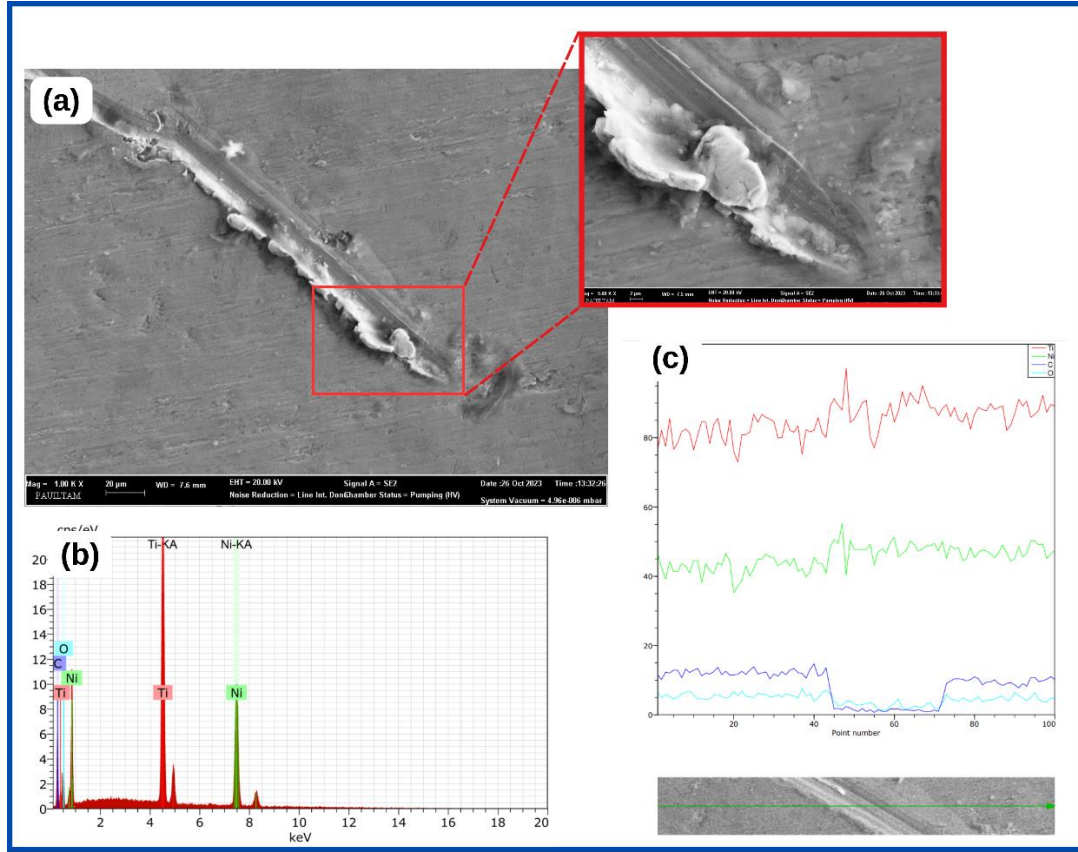
miktarının altına indiği tespit edilmiştir. Bu da numune yüzeyinden nikel salımı ihtimalini düşürme olasılığını göstermektedir (Xu ve diğ., 2007). Şekil 5.19(c)'de numune çizik bölgesinden alınan çizgi(line) EDS analizi sonucu yer almaktadır. Grafik ve görüntü uygun düzlemde verilmiş olup lineer olarak elementlerin dağılımı ve değişimi grafikte görülmektedir. Grafik incelendiğinde kaplanmamış bölgeden kaplanmış bölgeye geçildiğinde Ni ve Ti miktarlarının azaldığı, C ve O oranlarının arttığı gözükmektedir.



Şekil 5. 19: 5000rpm döndürme hızında CS kaplanmış örneğin FESEM-EDS analizi, (a) FESEM görüntüsü, (b) Numunenin elementel dağılım grafiği, (c) Çizgi EDS analizinde elementel değişimi gösteren grafik

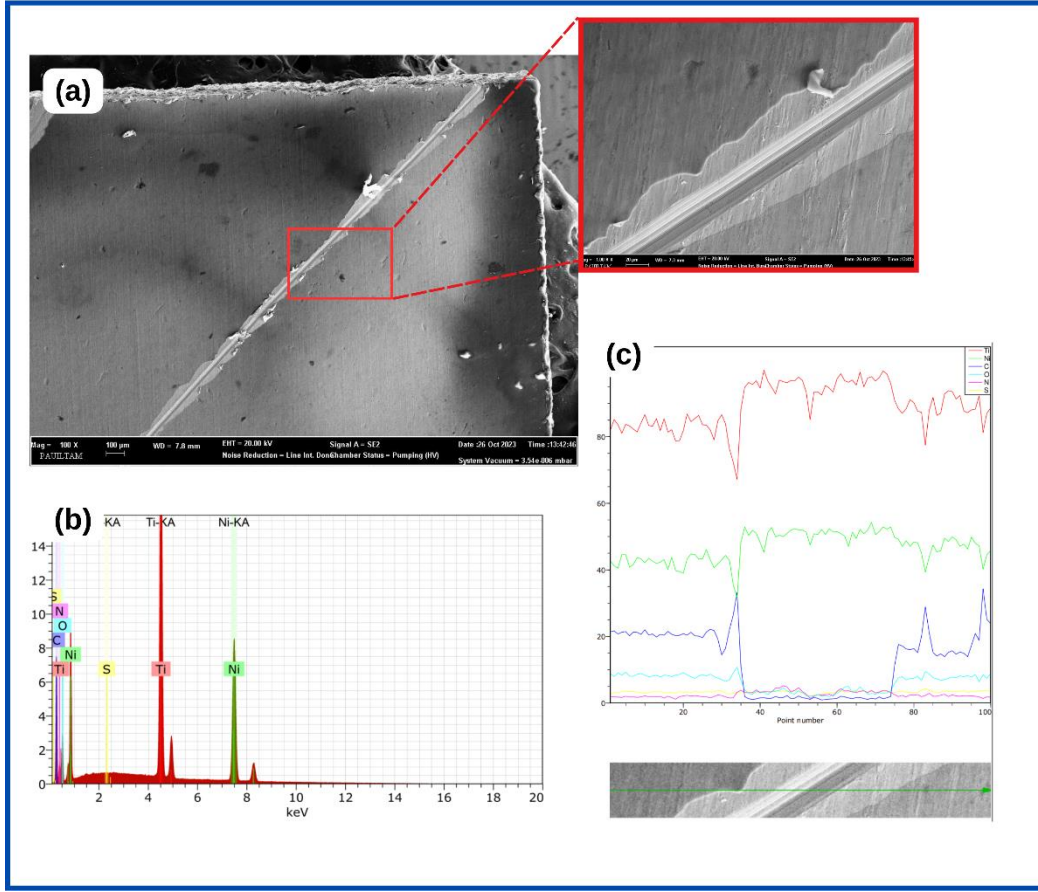
Şekil 5.20'de 6000rpm döndürme hızıyla kaplanmış numunenin FESEM-EDS analizi gösterilmektedir. Numunenin FESEM görüntüsü incelendiğinde kaplama malzemesinin NiTi altlık üzerinde bazı bölümlere ulaşamadığı ve bazı alanlarda ise yırtılmalar tespit edilmiştir. Çizik testiyle beraber kaplamanın kaldırılması sağlanmış ve kaplama görünür hale gelmiştir (Şekil 5.20(a)). Numunenin elementel analizinde Ti miktarının Ni miktarından fazla olduğu, çizgi (line) EDS analizi sonucunda ise

kaplama bölgesinde C ve O miktarının arttığı Ti ve Ni miktarının azaldığı gözlemlenmiştir (Şekil 5.20(a), (b)).



Şekil 5. 20: 6000 döndürme hızında CS kaplanmış örneğin FESEM-EDS analizi, (a) FESEM görüntüsü, (b) Numunenin elementel dağılım grafiği, (c) Çizgi EDS analizinde elementel değişimi gösteren grafik

Şekil 5.21’de 7000rpm döndürme hızında kaplama yapılmış numunenin FESEM-EDS analizi verilmiştir. Şekil 5.21(a) incelendiğinde kaplama malzemesinin numune yüzeyine tam olarak dağıldığı görülebilmektedir. Ayrıca numunenin köşelerinde birikme olmadığı, dolayısıyla kaplamadaki döndürme hızının yeterli olduğu yorumu yapılabilir (Ji ve diğ., 1992). Şekil 5.21(b)’de numune üzerinden alınan elementel dağılım analizi yer almaktadır. Grafik incelendiğinde numunedeki kaplamanın yüzeydeki Ni oranını düşürdüğü Ti oranını ise artırdığı gözlemlenmiştir. Önceki parametrelerde gözlemlenen bu sonuçta kaplamanın yüzeydeki Ni kompozisyonunu azaltmasıyla birlikte vücutla implante edilecek malzeme üzerinde bir biyo-ara tabaka oluşturup vücut sıvısının implante edilen malzemeye olan korozif etkisinin düşebileceği ve vücuda salınan Ni oranını düşürebileceği yorumu yapılabilmektedir (Xu ve diğ., 2007). Şekil 5.21(c)’de görüldüğü üzere çizgi EDS test sonucunda kaplama bölgesinde Ni ve Ti oranları düşüp C, O ve N oranı artmıştır.



Şekil 5. 21: 7000 döndürme hızında CS kaplanmış örneğin FESEM-EDS analizi, (a) FESEM görüntüsü, (b) Numunenin elementel dağılım grafiği, (c) Çizgi EDS analizinde elementel değişimi gösteren grafik

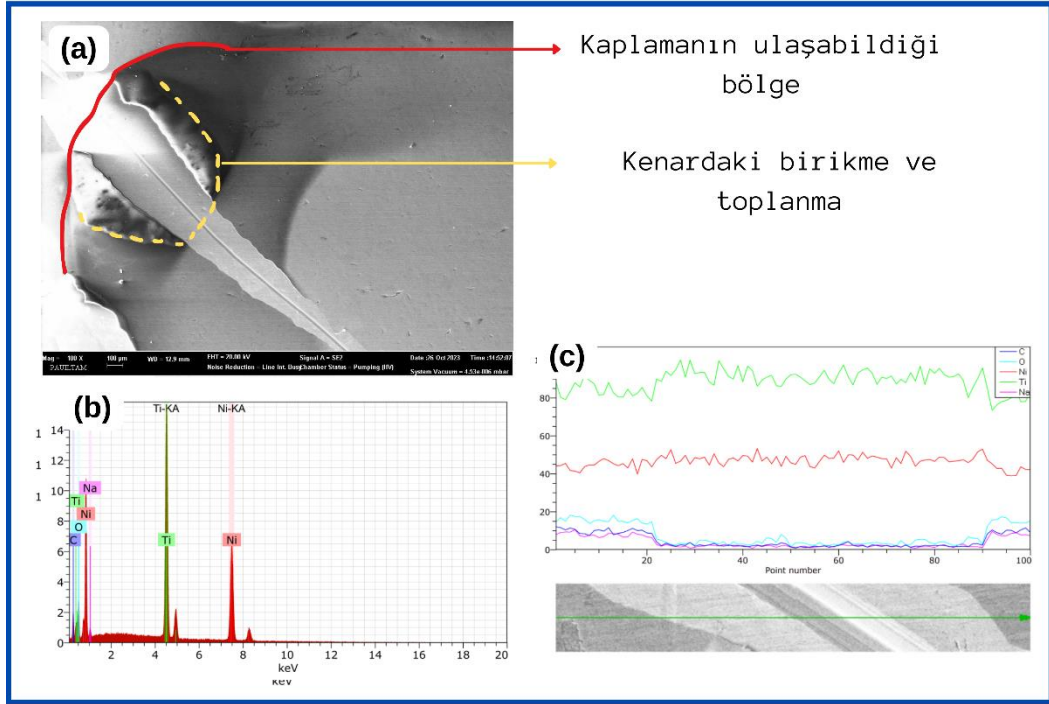
5.2.2.3 Sodyum Aljinat (SA) Kaplama

Aljinat kaplamaların metalik malzemeler üzerinde biriktirilmesi biyoyumluluk çalışmalarında önemli bir gelişme sağlamıştır (Jung ve diğ., 2019). Sodyum aljinat kaplamaların bugüne kadar yapılan çalışmalarında kaplamaların metalik substratlara yapışması hakkında pek az makale bulunmaktadır ve bu makaleler çökmeden önce alt tabaka hazırlığının kaplama yapışması üzerindeki etkisi hakkında hiçbir bilgi içermez (Warcaba ve diğ., 2021).

Bu çalışmada yapılan SA kaplama denemelerinde kaplama öncesinde NiTi substratların yüzeylerine kimyasal ya da mekanik bir aktivasyon işlemi uygulanmamıştır. Çalışmada, 10 x 10 mm ölçülerinde aynı boyut ve yüzey

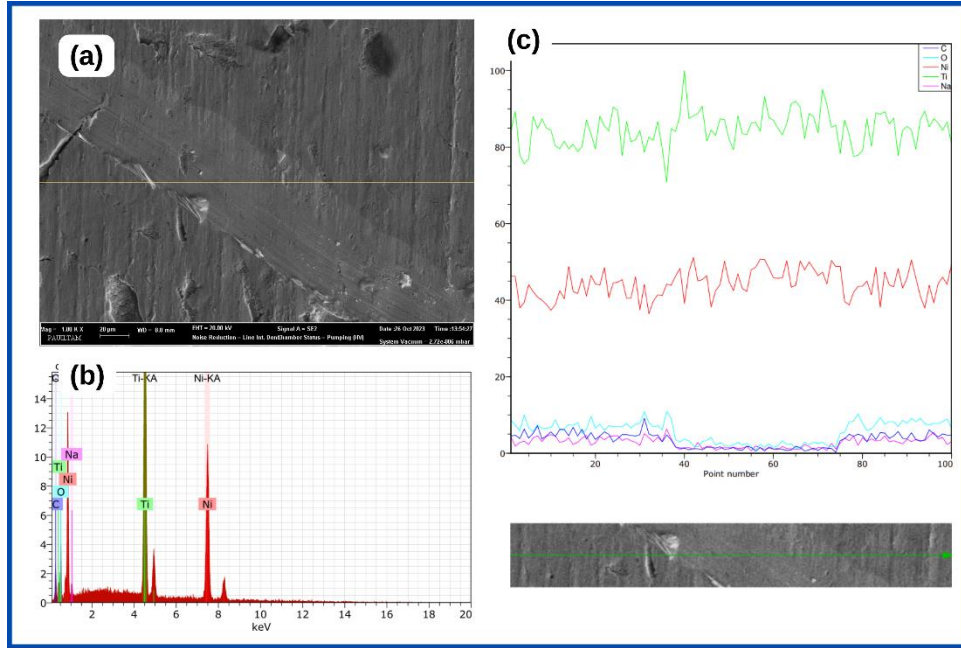
özelliklerine sahip NiTi altlıklar döndürme ile kaplama metodu ile kaplanmış ve döndürme parametreleri birbirleri ile mukayese edilmiştir. Farklı parametreler kullanılarak SA kaplanan NiTi substratların yüzeyleri boydan boya NiTi tel yardımı ile çizilmiş ve çizik testi uygulanıp kaplamaların yüzeyden sıyrılması amaçlanmıştır. Bu işlemle birlikte SEM görüntülerinde ve EDS analizlerinde kaplanan ve kaplanmamış bölgenin aynı anda analiz edilmesi sağlanmış ve kaplamalar görünür hale getirilmiştir.

Şekil 5.22'de 1500rpm döndürme hızında yapılmış kaplama örneğinin FESEM-EDS analizi gösterilmektedir. Şekil 5.22(a) incelendiğinde kaplama malzemesinin kenar bölgelere kadar ulaşamamış olduğu tespit edilmiştir. Dönme momenti yetersizliği nedeniyle kaplamanın dağıtılması için gerekli kuvvet oluşmamış ve kaplama kenar bölgeye ulaşmadan ulaşabildiği noktada toplanmış ve numune yüzeyinde düzensiz bir kaplama elde edilmiştir. 1500rpm hızında döndürme ile kaplanmış numunenin elementel analizi incelendiğinde Ti miktarının Ni miktarından daha fazla olduğu gözlemlenmiş ve SA kaplamasını gösterir nitelikte olan Na ve O elementleri analiz sonucunda tespit edilmiştir (Şekil 5.22(b)). Numune üzerine çizgi EDS alınması sonucunda kaplanmış ve kaplanmanın kaldırıldığı bölüm aynı doğrultuda incelenmiş ve elementlerin tespiti yapılmıştır. Sonuçlara bakıldığında Kaplama bölgesinde Na, C ve O miktarının arttığı, Ti miktarının azaldığı, Ni miktarında ise bir değişiklik meydana gelmediği gözlemlenmiştir (Şekil 5.22 (c))



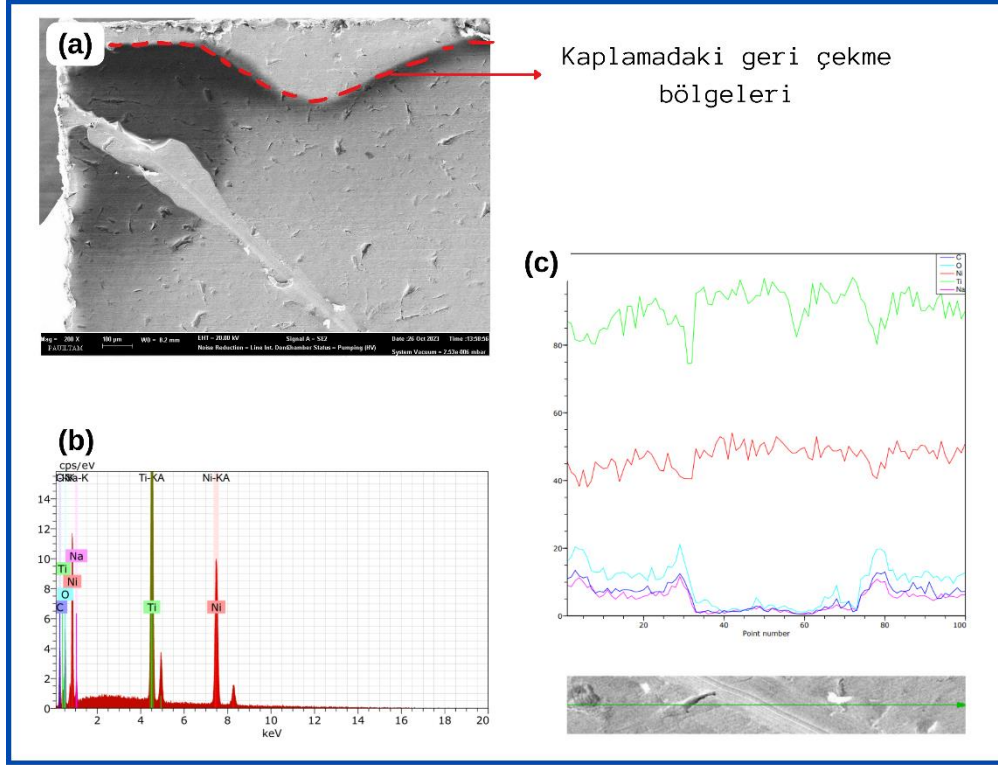
Şekil 5. 22: 1500 döndürme hızında SA kaplanmış örneğin FESEM-EDS analizi, (a) FESEM görüntüsü, (b) Numunenin elementel dağılım grafiği, (c) Çizgi EDS analizinde elementel değişimi gösteren grafik

Şekil 5.23'te 2500rpm değerinde döndürülerek SA kaplanmış örneğin FESEM-EDS analizi verilmiştir. Şekil incelendiğinde kaplamanın doğrusal bir şekilde kaplandığı, kaplama kalınlığının her yerde aynı olduğu, çizik testindeki yırtılma bölümlerinin farklı bölgelerden kaplama sökmediği ve kaplama kalınlığının uygun olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 5.23(a))(Vakili & Asefnejad, 2020). Numunenin elementel analizi incelendiğinde Ti miktarının Ni miktarından fazla olduğu dolayısıyla yüzeydeki Ni miktarının ve potansiyel Ni salınımı miktarının azaldığı; Na, O ve C elementlerinin yüzeyde kaplamanın varlığını göstermektedir (Şekil 5.23(b)). Yapılan çizgi EDS testinde kaplama bölgesi ve kaplamanın kaldırıldığı bölge boyunca element dağılımı çizgisel olarak tespit edilmiş ve kaplamanın kaldırıldığı bölgeden kaplamanın olduğu bölgeye geçildiğinde Na, O ve C miktarının arttığı, Ti miktarının azaldığı, Ni miktarının da nispeten azaldığı gözlemlenmiştir (Şekil 5.23(c)).



Şekil 5. 23: 2500rpm döndürme hızında SA kaplanmış örneğin SEM-EDS analizi, (a) Çizik bölgesinin SEM görüntüsü, (b) Numunenin elementel dağılım grafiği, (c) Çizgi EDS analizinde elementel değişimi gösteren grafik

Şekil 5.24'te 3500rpm döndürme hızıyla SA kaplanmış numunenin FESEM-EDS analiz sonuçları gösterilmektedir. Numunenin kenar bölgesinden alınmış SEM görüntüsü incelendiğinde kaplama kalınlığı düştükçe çizik testindeki kaplama kaldırma oranının düştüğü yorumu yapılabilmektedir. Döndürme hızının artması sebebiyle kaplama malzemesi dışarıya fazla miktarda atılmış ve numune yüzeyinde kalan kaplama malzemesinin molekülleri arasında oluşan kohezyon kuvveti, kaplama malzemesi sıvı haldeyken NiTi altlıkla olan yapışma (adhezyon) kuvvetinden daha fazla olduğu için kaplama malzemesi kurumadan önce içe doğru çekmeler gözlemlenmiş ve şekil üzerinde kırmızı kesikli çizgi ile gösterilmiştir (Şekil 5.24(a)). Numuneden alınan elementel dağılımda 1500rpm ve 2500rpm döndürme hızıyla kaplanan numunelerle yakın sonuçlar gözlemlenmiştir. Çizgi EDS sonucunda ise yine önceki parametrelerle benzer sonuçlar tespit edilmiş olup Na, O ve C oranının kaplamanın kaldırıldığı bölgede düştüğü, Ni ve Ti miktarının ise arttığı tespit edilmiştir (Şekil 5.24(c))



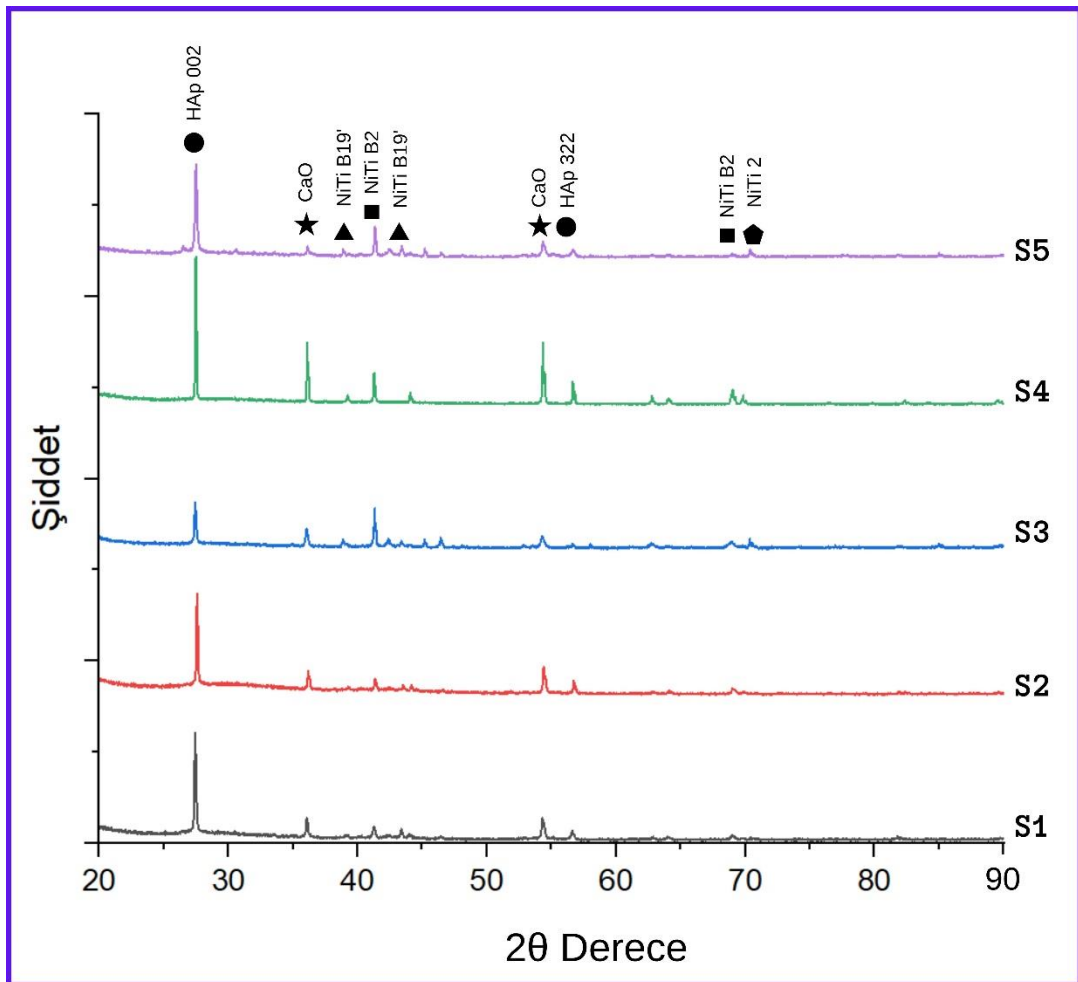
Şekil 5. 24: 3500rpm döndürme hızında SA kaplanmış örneğin FESEM-EDS analizi, (a) Çizik bölgesinin FESEM görüntüsü, (b) Numunenin elementel dağılım grafiği, (c) Çizgi EDS analizinde elementel değişimi gösteren grafik

5.3 XRD Analiz Sonuçları

Bu çalışmada, NiTi alaşımının hidroksiapatit, kitosan ve sodyum aljinat kaplamalarının etkilerini incelemek amacıyla XRD analizi kullanılmıştır. XRD analizi, kaplama süreçlerinin malzeme üzerindeki etkilerini ve kaplama malzemelerinin kristal yapılarının nasıl değiştiğini anlamak için kritik bir araçtır (Jin ve diğ., 2013). Bu analiz, kaplama malzemelerinin kristal yapılarını ve faz geçişlerini detaylı olarak incelemeye imkân tanır ve kaplama yöntemlerinin etkinliğini değerlendirmede önemli bir rol oynar (Swain ve diğ., 2020).

NiTi alaşımının kaplanması ve sonrasında yapılan XRD analizi, malzemenin yapısal değişikliklerini belirlemek ve kaplama işlemlerinin kristal yapıya olan etkilerini değerlendirmek amacıyla kullanılmıştır. Bu sayede, kaplama malzemelerinin ve yöntemlerinin alaşım üzerindeki etkileri daha iyi anlaşılabilir ve kaplama süreçlerinin optimizasyonu sağlanabilir.

Şekil 5.25'te döndürerek kaplama yöntemiyle kaplanarak elde edilen NiTi numunelerin XRD grafikleri verilmiştir. Bu tez çalışmasında, HAp tozları ortalama 50 nm boyutunda kullanılmıştır. Daha önceki yapılan çalışmalarda HAp nanotozları sinterlendikten sonra 2θ mesafesi 27° 'de iken en büyük HAp kristali olan HAp 002 kristalleri gözlemlenmiştir (Ungureanu ve diğ., 2011). İsmail ve arkadaşları ise HAp'ın sinterleme sıcaklıklarının faz değişimlerine etkisini incelemiş ve 2θ mesafesi 57° 'de HAp 322 kristallerini bildirmişlerdir (İsmail ve diğ., 2018). Yapılan bir diğer çalışmada Manafi ve arkadaşları 2θ mesafesi 36° ve 54° 'lerde CaO fazlarının oluştuğunu bildirmişlerdir (Manafi ve diğ., 2008).



Şekil 5. 25: Farklı kaplama parametreleri ile HAp kaplanmış S1, S2, S3, S4, S5 numunelerinin kaplama işlemi sonrası XRD analiz sonuçları

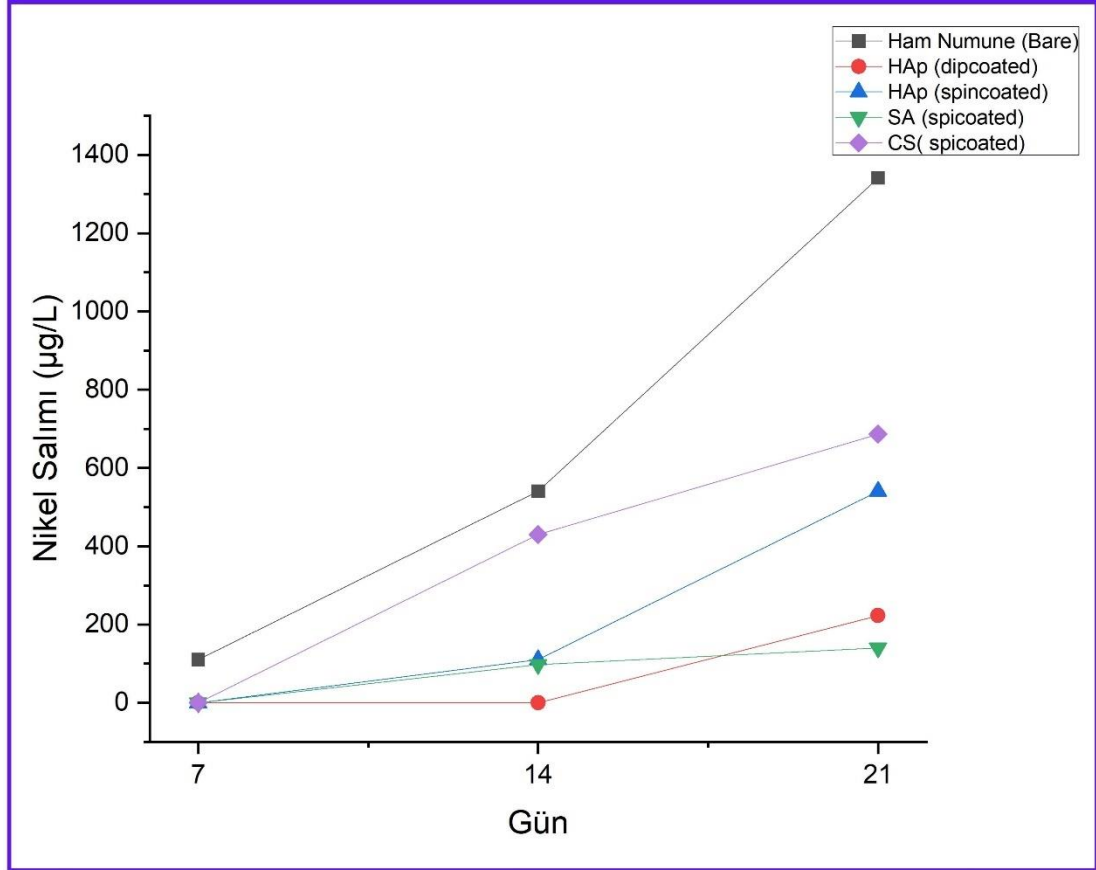
Şekil 5.25 incelendiğinde bu tez çalışmasında yapılan deneylerde S1, S2, S3, S4 ve S5 numuneleri HAp ile kaplanmış ve kaplama sonrasında 2θ mesafesi 27°'de iken HAp'in en büyük kristallerine sahip olan HAp 002 fazı tespit edilmiştir (Ungureanu ve diğ., 2011). Bu fazın en yüksek pik verdiği numune S4 numunesi, en düşük pik verdiği numune ise S4 numunesi olarak tespit edilmiştir. HAp 002 faz pikinin en yüksek olduğu S4 numunesinin XRD analizinde, CaO piklerinin de en yüksek olduğu numune olarak tespit edilmiştir. Daha önceki bölümlerdeki bu numunelerin FESEM-EDS analizlerinde, S4 numunesinin yüzeyde düzenli olarak bulunduğu ve kaplamanın tamamen yüzeye yayıldığı tespit edilmiştir (bkz. Şekil 5.17).

Şekil 5.25 incelendiğinde, bütün numunelerde NiTi B₂, NiTi B19' ve NiTi₂ fazları tespit edilmiş olup daha önceki yapılan çalışmalarda NiTi 1200°C ve 1250°C gibi yüksek sıcaklıklarda sinterlenen NiTi numunelerin aynı 2θ derece'de bu fazların oluştuğu bildirilmiştir (Aksöz, 2015^a), (Sharifi ve diğ., 2014).

5.4 ICP-MS Analiz Sonuçları

NiTinol'ün biyomalzeme olarak kullanımının son yıllarda önemli ölçüde arttığı bilinmektedir (Stoeckel, 2000). NiTinol'ün biyomalzeme olarak kullanım alanlarındaki artışın temel sebeplerinden birisi, titanyum, paslanmaz çelik, kobalt-krom alaşımları gibi metallere kıyasla daha fazla geri dönüşümlü deformasyona uğratılabilen, süperelastik davranışdır (Duerig ve diğ., 1999). NiTinol'ün bu süperelastik davranışı, kardiyovasküler stentler, kalp kapakçıkları, kılavuz teller gibi malzemelerin imalatında kullanımını yaygınlaştırmıştır (Pelton ve diğ., 2004). Nitinol bu üstün özelliklere sahip olmasına rağmen vücuda implante edilmesinden sonra, vücuda nikel iyonu saldıdığı bilinmektedir (Nagaraja ve diğ., 2018).

Bu çalışmada HAp, CS ve SA gibi biyokaplamalar ile kaplanmış NiTiNol numunelerin SBF çözeltisinde 7, 14, 21 gün süre ile bekletilmesinden sonra SBF çözeltisinden alınan sıvı örnekler ICP-MS cihazında analiz edilmiş ve bu kaplamaların Ni salımına etkisi, Şekil 5.24'te verilen grafikte birbirleri ile mukayese edilmiştir.



Şekil 5. 26: Dipcoating ve Spincoating yöntemleri ile HAp, SA ve CS kaplanmış numunelerin ICP-MS Analiz sonuçlarını gösteren grafik.

Tablo 5.2 incelendiğinde, kaplanmamış ham (bare) numunenin Ni salımının 7. gün sonunda 102,2 µg/L seviyesinde olduğu görülmektedir. Kaplanmış numunelerin 7. gün sonucu analizinde, ppb düzeyde Ni iyonuna rastlanmamış ve sıfır kabul edilmiştir.

14. gün sonuçları ele alındığında ham (bare) numunenin Ni salımı 525,7 µg/L olarak ölçülmüş olup kaplanmış numuneler incelendiğinde; spin kaplamalı CS'nın Ni salımı 442 µg/L olarak, spin kaplamalı HAp numunenin 97,6 µg/L olarak, spin

kaplamalı SA numunenin 89,1 µg/L olarak ölçülmüş ve daldırma kaplamalı HAp numunenin 14. Gün analizinde Ni iyonu verisine rastlanmamıştır (Tablo 5.2).

Tablo 5.2’de 21. gün sonuçları incelendiğinde ham (bare) numunenin Ni iyonu salımı 1378 µg/L olarak, spin kaplamalı CS’nın 646,4 µg/L olarak, spin kaplamalı HAp numunenin 493,4 µg/L olarak, spin kaplamalı SA numunenin 103,1 µg/L olarak ve daldırma kaplamalı HAp numunenin ise 181 µg/L olarak ölçülmüştür.

Tablo 5. 2: Dipcoating ve Spincoating yöntemleri ile HAp, SA ve CS kaplanmış numunelerin Ni salım verilerini gösteren tablo.

Numuneler	7. Gün Ni Salımı (µg/L)	14. Gün Ni Salımı (µg/L)	21. Gün Ni Salımı (µg/L)
Ham Numune (Bare)	102,2	525,7	1378
HAp (Dipcoated)	N/D*	N/D	181
HAp (Spincoated)	N/D	97,6	493,4
SA (Spincoated)	N/D	89,1	103,1
CS (Spincoated)	N/D	442	646,4
*N/D: Veriye rastlanmadı.			

6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

6.1 Sonuçlar

Bu tez çalışmasında; 1x10x10 mm ölçülerinde ve 0,25x1,5x70 mm ölçülerindeki NiTi levhalar üzerine, daldırarak kaplama (dip coating) ve döndürerek kaplama (spincoating) metotlarıyla; %1'lik HAp, %3'lük CH ve %3'lük SA çözeltileri hazırlanıp kaplamalar yapılmıştır. Yapılan kaplamaların kaplama parametreleri, kaplama esnasında ve sonrasında, muayene ve karakterizasyon teknikleriyle incelenmiş ve optimum değerler tespit edilmiştir. Optimum değerlerde yapılan kaplamalar Optik Mikroskop, FESEM, EDS, XRD gibi tekniklerle analiz edilmiş ve yorumlaması yapılmıştır. Optimize edilen parametrelerle yapılan kaplamalar sonucunda elde edilen numuneler, yapay vücut sıvısında bekletilmiş ardından malzemede oluşan korozyon ve kaplanan örneklerin vücut sıvısına saldırdığı iyonlar ICP-MS analizi ile tespit edilip yorumlanmıştır. Yapılan denemeler ve karakterizasyonlar sonucunda aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır;

1. HAp solüsyonunun hazırlanmasında %1 ve %0,5'lik süspansiyonlar hazırlanmış, hazırlanan süspansiyonlarla yapılan kaplama denemelerinden sonra örnekler gözle muayene edildikten sonra optik mikroskopta incelenmiş ve ağ. %0,5 olan HAp süspansiyonunun kaplama bölgesini tamamen kapatamadığı tespit edilmiştir. Yine %1'lik kaplama süspansiyonu ile yapılan denemeler sonucunda örnekler kaplama malzemesinin örneğin yüzeyini tamamen kapladığı ve sinterleme işlemi sonrasında HAp kristallerinin yeterli miktarda büyüyerek NiTi örneklerin yüzeyini tamamen kapattığı sonucuna ulaşılmıştır.
2. Döndürerek kaplama yöntemi ile HAp kaplanması işleminde ağ. %1'lik kaplama süspansiyonu için döndürme parametresi olarak 3500rpm döndürme hızı, optimum değer olarak belirlenmiştir.
3. Döndürerek kaplama yöntemi ile CH kaplanması işleminde ağ. %3'lük kaplama süspansiyonu için döndürme parametresi olarak 7000rpm döndürme hızı, optimum değer olarak belirlenmiştir.

4. Döndürerek kaplama yöntemi ile SA kaplanması işleminde ağ. %3'lük kaplama süspansiyonu için döndürme parametresi olarak 3500rpm döndürme hızı, optimum değer olarak belirlenmiştir.
5. Yapılan FESEM-EDS analizlerinde tüm kaplanmış örneklerin yüzey görüntüleri incelenmiş ve yüzeyde kaplamanın varlığı tespit edilmiştir. Elementel analiz incelemelerinde optimum parametrelerle yapılan tüm kaplamaların, kaplanmamış ham numuneyle kıyaslandığında yüzeydeki Ni ve Ti miktarlarında düşüşün meydana geldiği, Ni miktarının Ti miktarından daha fazla düşerek yüzeydeki Ti miktarından daha alt seviyeye indiği tespit edilmiştir.
6. HAp kaplama prosesinde numunelere gerçekleştirilen XRD analizlerinde numune yüzeyinde: HAp 002, HAp 322, CaO, NiTi₂, NiTi B19' ve NiTi B₂ fazları tespit edilmiştir.
7. Yapılan XRD analizlerinin sonuçları karşılaştırıldığında, 3500 rpm döndürme hızı ile yapılan deneyden elde edilen S3 numunesinde, HAp 002 fazının piki 'en yüksek şiddette' olarak bildirilmiştir.
8. Yapılan in-vitro salım testlerde, HAp, SA ve CS kaplanan örnekler kaplanmamış örnekle kıyaslanmış ve kaplama yapılan örneklerin Ni salımını düşürdüğü gözlemlenmiştir.
9. 5. ve 6. maddeler göz önünde bulundurulduğunda; yapılan kaplamaların yüzeydeki Ni miktarını düşürdüğü, dolayısıyla yüzeyden Ni⁺² iyonu salımının daha düşük seviyede olacağı, bu sebeple yapılan kaplamaların NiTi alaşımının biyomalzeme olarak kullanıldığı canlı sistemlerde daha uzun süre kullanım sağlayabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

6.2 Öneriler

Bu tez çalışmasında literatürde az bilgi içeren konuların çalışıldığı bilinmektedir (Warcaba ve diğ., 2021). Bu çalışma başlangıç niteliğinde olup NiTi alaşımının kaplanabilirliği, kaplandıktan sonra oluşan yüzey özellikleri, yapılan in-vitro salım testleriyle, kaplanan örneklerin Ni salımına etkisi incelenmiştir ancak; kaplamanın ıslatılabilirliği, numunelerin yüzey aktivasyon işlemleri, kaplamanın

yapışması gibi durumlar göz önünde bulundurulmamış, sonraki çalışmalarda kaplama ile ilgili daha detaylı analizlerin yapılabileceği önerisi literatüre bildirilmektedir.

7. KAYNAKÇA

- Abdelfattah, W., Jiang, T., Elbassyouni, G., & Laurencin, C., “Synthesis, characterization of chitosans and fabrication of sintered chitosan microsphere matrices for bone tissue engineering”, *Acta Biomaterialia*, 3(4), 503-514, (2007).
- Ak Azem, N. F., “Production of hydroxyapatite coating by sol-gel technique on 316L stainless steel and its corrosion properties”, Doktora Tezi, *Dokuz Eylül Üniversitesi*, İzmir, (2008)
- Aksöz, S., “Nikel-titanyum şekil bellekli alaşımın toz enjeksiyon kalıplama yöntemi ile üretimi ve üretim parametrelerinin belirlenmesi”. Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi*, Ankara, (2015^a)
- Amadi, A., Mohyaldinn, M., Ridha, S., & Ola, V., “Advancing engineering frontiers with NiTi shape memory alloys: A multifaceted review of properties, fabrication, and application potentials”, *Journal of Alloys and Compounds*, 976, 173227, (2024).
- Archana, D., Dutta, J., & Dutta, P. K., “Evaluation of chitosan nano dressing for wound healing: Characterization, in vitro and in vivo studies”, *International Journal of Biological Macromolecules*, 57, 193-203, (2013).
- Basinski, S., & Christian, J. W. (t.y.). “Experiments on the martensitic transformation in single crystals of indium-thallium alloys”, *Acta Metallurgica*, 2, (1954).
- Ben-Nissan, B., “Biomimetics and Bioceramics. İçinde Learning from Nature How to Design New Implantable Biomaterials: From Biomineralization Fundamentals to Biomimetic Materials and Processing Routes”, Kluwer Academic Publishers, 89-103, (2005).
- Beuhler, W. J., Gilfrich, J., & Weille, K., “Shape-Memory Effect in Ni-Ti Alloys”, *Journal Appl. Phys.*, 34(1457), (1963).
- Bilgen, S., “Farklı ısı işlem sıcaklıklarının ve deformasyonun niti alaşımlarında geçiş sıcaklığına etkilerinin araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi*, Ankara, (2022).
- Black, J., “Biological Performance of Materials”, *CRC Press*, (2005).
- Bordjhi, K., Jouzeau, J.-Y., Mainard, D., Payan, E., Delagoutte, J.-P., & Netter, P., “Evaluation of the effect of three surface treatments on the biocompatibility of 316L stainless steel using human differentiated cells” *Biomaterials*. 17(5), 491-500, (1996).
- Bose, S., & Bandyopadhyay, A., “Introduction to Biomaterials”, *Characterization of Biomaterials* (ss. 1-9). Elsevier. (2013).

- Buehler, W. J., Gilfrich, J. V., & Wiley, R. C., "Effect of Low-Temperature Phase Changes on the Mechanical Properties of Alloys near Composition TiNi", *Journal of Applied Physics*, 34(5), 1475-1477, (1963).
- Callister, W. D., & Rethwisch, D. G., "Fundamentals of materials science and engineering", *John Wiley & Sons*, 471660817), (2000).
- Das, K. K., Reddy, R. C., Bagoji, I. B., Das, S., Bagali, S., Mullur, L., Khodnapur, J. P., & Biradar, M. S., "Primary concept of nickel toxicity – an overview", *Journal of Basic and Clinical Physiology and Pharmacology*, 30(2), 141-152, (2019).
- Denkhaus, E., & Salnikow, K., "Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity", *Critical Reviews in Oncology/Hematology*, 42(1), 35-56., (2002).
- Dincel, Ö., "Sprey kaplanan 316l paslanmaz çelik biyomalzemelerin aşınma ve korozyon performanslarının incelenmesi", Doktora Tezi, *Lisansüstü Eğitim Enstitüsü*, Karabük, (2023).
- Disegi, J. A., & Eschbach, L., "Stainless steel in bone surgery", *Injury*, 31, D2-D6., (2000).
- Dos Santos, V., Brandalise, R. N., & Savaris, M., "Metallic Biomaterials" (ss. 17-28), (2017).
- Dudek, K., Goryczka, T., Dulski, M., Psiuk, B., Szurko, A., & Lekston, Z., "Functionalization of the Implant Surface Made of NiTi Shape Memory Alloy", *Materials*, 16(4), 1609., (2023).
- Duerig, T., Pelton, A., & Stöckel, D., "An overview of nitinol medical applications", *Materials Science and Engineering*, A, 273-275, 149-160., (1999).
- Ergün, Y. "Titanyum Yüzeyine Sol-Jel ve Biyomimetik Yöntemleri ile İnce Film Şeklinde Hidroksiapatitin Kaplanması ve Karakterizasyonu", Doktora Tezi, *Kocatepe Üniversitesi*, Afyonkarahisar, (2010).
- Es-Souni, M., Es-Souni, M., & Fischer-Brandies, H., "Assessing the biocompatibility of NiTi shape memory alloys used for medical applications", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 381(3), 557-567., (2005).
- Gangil, N., Siddiquee, A. N., & Maheshwari, S., "Towards applications, processing and advancements in shape memory alloy and its composites", *Journal of Manufacturing Processes*, 59, 205-222., (2020).
- Gong, Y., "Microscale Phase Transformation in Shape Memory Alloy Actuators", PhD Thesis, *The University of Michigan*, Michigan, (2017).
- Griffith, L. G., "Polymeric biomaterials", *Acta Materialia*, 48(1), 263-277., (2000).
- Groot, K. de., "Bioceramics of calcium phosphate". *CRC Press*, (1983).

- Güven, Ş., “Biyouyumluluk ve biyomalzemelerin seçimi”, *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 2(3), 303-311., (2014).
- He, Y., Duan, L., Lu, T., Jia, R., Guo, D., Ma, C., Li, T., & He, Y., “Investigation of surface endothelialization on nitinol: Effects of composite hydrogel coatings”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 648, 129074., (2022).
- Jansen, J. A., van de Waerden, J. P. C. M., Wolke, J. G. C., & De Groot, K., “Histologic evaluation of the osseous adaptation to titanium and hydroxyapatite-coated titanium implants”, *Journal of Biomedical Materials Research*, 25(8), 973-989., (1991).
- Ji, H., Ponton, C. B., & Marquis, P. M., “Microstructural characterization of hydroxyapatite coating on titanium”, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 3(4), 283-287., (1992).
- Jiang, S., Zhao, Y., Zhang, Y., Hu, L., & Liang, Y., “Effect of solution treatment and aging on microstructural evolution and mechanical behavior of NiTi shape memory alloy”, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 23(12), 3658-3667., (2013).
- Jung, J., Li, L., Yeh, C.-K., Ren, X., & Sun, Y., “Amphiphilic quaternary ammonium chitosan/sodium alginate multilayer coatings kill fungal cells and inhibit fungal biofilm on dental biomaterials”, *Materials Science and Engineering: C*, 104, 109961., (2019).
- Kalirajan, C., Dukle, A., Nathanael, A. J., Oh, T.-H., & Manivasagam, G., “A Critical Review on Polymeric Biomaterials for Biomedical Applications”, *Polymers*, 13(17), 3015., (2021).
- Kamachimudali, U., Sridhar, T. M., & Raj, B., “Corrosion of bio implants”, *Sadhana*, 28(3-4), 601-637., (2003).
- Kapila, S., Reichhold, G. W., Anderson, R. S., & Watanabe, L. G., “Effects of clinical recycling on mechanical properties of nickel-titanium alloy wires”, *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics*, 100(5), 428-435., (1991).
- Ke, D., Vu, A. A., Bandyopadhyay, A., & Bose, S., “Compositionally graded doped hydroxyapatite coating on titanium using laser and plasma spray deposition for bone implants”, *Acta Biomaterialia*, 84, 414-423., (2019).
- Kumari, S., Tiyyagura, H. R., Pottathara, Y. B., Sadasivuni, K. K., Ponnamma, D., Douglas, T. E. L., Skirtach, A. G., & Mohan, M. K., “Surface functionalization of chitosan as a coating material for orthopaedic applications: A comprehensive review”, *Carbohydrate Polymers*, 255, 117487., (2021).

Kümbüloğlu, Ö., Saraçoğlu, A., Bingöl, P., Hatipoğlu, A., & Özcan, M., “Clinical Study on the Comparison of Masticatory Efficiency and Jaw Movement Before and After Temporomandibular Disorder Treatment”. *CRANIO®*, 31(3), 190-201., (2013).

Ölander, A., “Contribution from the chemical laboratory of the university of california 1 an electrochemical investigation of solid”, PhD Thesis, *University of California*, California, (1932).

Laura Isabel Barbero, B., “Cyclic behavior of superelastic nickel-titanium and nickel-titanium-chromium shape memory alloys”, Thesis, *Texas A&M University*, Texas, (2004).

Long, M., & Rack, H. J., “Titanium alloys in total joint replacement-a materials science perspective”, *Içinde Biomaterials*, (C. 19)., (1998).

Marattukalam, J. J., Singh, A. K., Datta, S., Das, M., Balla, V. K., Bontha, S., & Kalpathy, S. K., “Microstructure and corrosion behavior of laser processed NiTi alloy”, *Materials Science and Engineering: C*, 57, 309-313., (2015).

Marchenko, E. S., Dubovikov, K. M., Baigonakova, G. A., Gordienko, I. I., & Volinsky, A. A., “Surface Structure and Properties of Hydroxyapatite Coatings on NiTi Substrates”, *Coatings*, 13(4), 722., (2023).

Melton, K. N., “General applications of SMA’s and smart materials”, *Cambridge University Press*, (1998).

Milošev, I., Kosec, T., & Strehblow, H.-H., “XPS and EIS study of the passive film formed on orthopaedic Ti–6Al–7Nb alloy in Hank’s physiological solution”, *Electrochimica Acta*, 53(9), 3547-3558., (2008).

Mohd Yusoff, M. F., Abdul Kadir, M. R., Iqbal, N., Hassan, M. A., & Hussain, R., “Dipcoating of poly (ϵ -caprolactone)/hydroxyapatite composite coating on Ti6Al4V for enhanced corrosion protection”, *Surface and Coatings Technology*, 245, 102-107., (2014).

Nagaraja, S., Sullivan, S. J. L., Stafford, P. R., Lucas, A. D., & Malkin, E., “Impact of nitinol stent surface processing on in-vivo nickel release and biological response”, *Acta Biomaterialia*, 72, 424-433., (2018).

Otsuka, K., “Why Are Shape-Memory Alloys Interesting and Important Now?”, (2002).

Otsuka, K., & Ren, X., “Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys”, *Progress in Materials Science*, 50(5), 511-678., (2005).

Otsuka, K., Saxena, A., Deng, J., & Ren, X., “Mechanism of the shape memory effect in martensitic alloys: an assessment”, *Philosophical Magazine*, 91(36), 4514-4535., (2011).

Park, J. B., “Biomaterials Science and Engineering”, *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, BME-32(11), 990-990. (1985).

Pasinli, A., *Biyomedikal Uygulamalarda Kullanılan Biyomalzemeler*, (29.02.2024), www.teknolojikarastirmalar.org, (2004).

Predoi, D., Iconaru, S. L., Predoi, M. V., Motelica-Heino, M., Buton, N., & Megier, C., “Obtaining and Characterizing Thin Layers of Magnesium Doped Hydroxyapatite by Dip Coating Procedure”, *Coatings*, 10(6), 510., (2020).

Raghavendra, G. M., Varaprasad, K., & Jayaramudu, T., “Biomaterials. İçinde Nanotechnology Applications for Tissue Engineering”, (ss. 21-44) *Elsevier*, (2015^a).

Raghavendra, G. M., Varaprasad, K., & Jayaramudu, T., “Biomaterials. İçinde Nanotechnology Applications for Tissue Engineering”, (ss. 21-44) *Elsevier*, (2015^b).

Ramos Avilez, H. V., Castilla Casadiego, D. A., Vega Avila, A. L., Perales Perez, O. J., & Almodovar, J., “Production of chitosan coatings on metal and ceramic biomaterials”, *Chitosan Based Biomaterials Volume 1* (ss. 255-293), (2017).

Rodriguez, D. C., Gindri, I. M., Sridhar, S., Rodriguez, L., & Aghyarian, S., “Biomaterial Mechanics (H. N. Hayenga & H. Aranda-Espinoza, Ed.)”, *CRC Press*, (2017).

Dilibal, S., “Nikel-titanyum şekil bellekli alaşımlar kullanılarak geliştirilen İTÜ robot el prototipi ve performans analizleri”, Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi*, İstanbul, (2003)

Shamimi, A., Amin-Ahmadi, B., Stebner, A., & Duerig, T., “The Effect of Low Temperature Aging and the Evolution of R-Phase in Ni-Rich NiTi”, *Shape Memory and Superelasticity*, 4(4), 417-427., (2018).

Stoeckel, D., “Nitinol medical devices and implants”, *Minimally Invasive Therapy & Allied Technologies*, 9(2), 81-88., (2000).

Şüküroğlu, S., Totik, Y., Şüküroğlu, E. E., & Küçükosman, R., “NiTi Alaşımının Mikro Ark Oksidasyon Sonrası İn-Vitro Özelliklerinin Araştırılması”, *Politeknik Dergisi*, 24(2), 373-382., (2021).

Taşdemir, M., Şenaslan, F., & Çelik, A., “Investigation of corrosion and thermal behavior of PU–PDMS-coated AISI 316L”, *e-Polymers*, 21(1), 355-365., (2021).

Thompson, S. A., “An overview of nickel–titanium alloys used in dentistry”, *International Endodontic Journal*, 33(4), 297-310., (2000).

Thomson, P., “Shape memory alloys for structural control”, PhD Thesis, *University of Minnesota*, Minnesota, (1996).

- Türk, Ö., “Ardışık ve geleneksel sol-jel daldırma kaplama yöntemleri ile 7075 alaşımı üzerine kaplanmış Ca / P esaslı seramik kaplamaların özelliklerinin karşılaştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Trakya üniversitesi*, Edirne, (2021).
- Tüylek, Z., “Sağlık Alanında Kullanılan Biyomateryallerde Biyouyumluluk”, *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 8(2), 154-164., (2019).
- Vakili, N., & Asefnejad, A., “Titanium coating: introducing an antibacterial and bioactive chitosan-alginate film on titanium by spin coating”, *Biomedical Engineering / Biomedizinische Technik*, 0(0)., (2020).
- Wadood, A., “Brief Overview on Nitinol as Biomaterial”, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2016, 1-9. (2016).
- Wang, X. J., Li, Y. C., Lin, J. G., Hodgson, P. D., & Wen, C. E., “Apatite-inducing ability of titanium oxide layer on titanium surface: The effect of surface energy”, *Journal of Materials Research*, 23(6), 1682-1688., (2008).
- Warcaba, M., Kowalski, K., Kopia, A., & Moskalewicz, T., “Impact of Surface Topography, Chemistry and Properties on the Adhesion of Sodium Alginate Coatings Electrophoretically Deposited on Titanium Biomaterials”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 52(10), 4454-4467., (2021^a).
- Warcaba, M., Kowalski, K., Kopia, A., & Moskalewicz, T., “Impact of Surface Topography, Chemistry and Properties on the Adhesion of Sodium Alginate Coatings Electrophoretically Deposited on Titanium Biomaterials”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 52(10), 4454-4467., (2021^b).
- Warcaba, M., Moskalewicz, T., Hadzhieva, Z., & Boccaccini, A. R., “Electrophoretic deposition and characterisation of sodium alginate coatings on commercially pure titanium”, *Engineering of Biomaterials*, 23(158), 54-55., (2020).
- Webster, M., Toxicity, (2024, Haziran), <https://www.merriam-webster.com/dictionary/toxicity>.
- Williams, D., “Titanium: epitome of biocompatibility or cause for concern”, *The Journal of Bone and Joint Surgery*, British volume, 76-B(3), (1994).
- Williams, D. F., “On the nature of biomaterials”, *Biomaterials*, 30(30), 5897-5909. (2009).
- Xu, H., Ma, L., Shi, H., Gao, C., & Han, C., “Chitosan–hyaluronic acid hybrid film as a novel wound dressing: in vitro and in vivo studies”, *Polymers for Advanced Technologies*, 18(11), 869-875., (2007).
- Zhang, X., & Williams, D., “Definitions of Biomaterials for the Twenty-First Century”. *Elsevier.*, (2019).