

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATMOSFERİK PLAZMA SPREY (APS) YÖNTEMİ
İLE TİTANYUM KAPLAMALARIN ÜRETİM
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ahmet ŞİMŞEK

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**
**Enstitü Bilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Fatih ÜSTEL
Ortak Danışman : Prof. Dr. Fatih ÇALIŞKAN

Ağustos 2021

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ATMOSFERİK PLAZMA SPREY (APS) YÖNTEMİ İLE TİTANYUM KAPLAMALARIN ÜRETİM KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ahmet ŞİMŞEK

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ

Enstitü Bilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 03.08.2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı

Üye

Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Ahmet ŞİMŞEK

27.05.2021

TEŞEKKÜR

Lisans ve Yüksek Lisans eğitimim boyunca ve çalışmamın hazırlanma sürecinde değerli bilgi ve önerilerini benimle paylaşarak, maddi ve manevi her türlü desteği benden esirgemeyen değerli danışman hocam Sn. Prof. Dr. Fatih ÜSTEL'e bu süreçte göstermiş olduğu emek ve sabırlarından dolayı teşekkürü borç bilirim. Ayrıca eş danışman hocam Sn. Prof. Dr. Fatih ÇALIŞKAN'a her türlü yardım ve destekleri için teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmam sırasında her türlü ilgi ve alakalarını benden esirgemeyen Dr. Öğr. Gör. Garip ERDOĞAN, Öğr. Gör. Murat Cihan ÇALIŞKAN, Dr. Öğr. Üyesi Fatih Erdem BAŞTAN, Tekniker Semih YÜCEL ve Ahmet TUNCA başta olmak üzere tüm Sakarya Üniversitesi Termal Sprey Laboratuvarı (TESLAB) çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Yapılan bu çalışmayı 2210-C burs programı kapsamında (Başvuru No: 1649B021800481) destekleyen Türkiye Bilim ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'na teşekkürlerimi sunarım.

Tüm hayatım boyunca şartlar ne olursa olsun daima yanımda olan ve beni her koşulda destekleyen, bugünlere gelmemde büyük emekleri geçen aileme teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
BİYOMALZEMELER	4
2.1. Giriş	4
2.2. Biyomalzemelerin Sınıflandırılması	6
2.2.1. Seramik biyomalzemeler	6
2.2.2. Polimerik biyomalzemeler	9
2.2.3. Kompozit biyomalzemeler	10
2.2.4. Doğal biyomalzemeler	11
2.2.5. Metalik biyomalzemeler	12
2.2.5.1. Paslanmaz çelik.....	13
2.2.5.2. Kobalt alaşımları.....	15
2.2.5.3. Titanyum ve titanyum alaşımları	17
2.3. Biyomalzemelerden Beklenen Temel Özellikler	18
2.3.1. Biyouyumluluk	18

2.3.2. Mekanik özellikler	18
2.3.3. Biyoaktivite	19
2.3.4. Korozyon direnci	20
 BÖLÜM 3.	
TİTANYUM	23
3.1. Titanyumun Bulunuşu ve Üretimi	23
3.2. Dünya’da Titanyum Cevherleri	23
3.3. Saf Titanyumun Genel Özellikleri	25
3.4. Titanyum Alaşımları	30
3.4.1. α alaşımları	31
3.4.2. β alaşımları	31
3.4.3. $\alpha+\beta$ alaşımları.....	32
 BÖLÜM 4.	
TİTANYUMUN BİYOMEDİKAL ÖZELLİKLERİ	37
4.1. Korozyon Direnci	38
4.2. Biyouyumluluk	40
4.3. Osseointegrasyon	41
4.4. Mekanik Özellikler	42
4.5. İşlenebilirlik	44
 BÖLÜM 5.	
TERMAL SPREY KAPLAMA TEKNOLOJİSİ	46
5.1. Giriş	46
5.2. Termal Sprey Yöntemlerinin Sınıflandırılması ve Genel Özellikleri ...	47
5.3. Plazma Sprey Kaplama Teknolojisi	48
5.3.1. Plazma tanımı ve oluşumu	48
5.3.2. Plazma sprej kaplama teknolojisi	49
5.3.2.1. Plazma sprej kaplama sistemi	51
5.3.2.1.1 Plazma sprej tabancası	52

5.3.2.1.2. Güç ünitesi	53
5.3.2.1.3. Toz besleme ünitesi	53
5.3.2.1.4. Gaz besleme ünitesi ve plazma gazları.....	53
5.3.2.1.5. Kontrol ünitesi	54
5.3.2.1.6. Soğutma ünitesi	55
5.3.2.2. Plazma sprej kaplama yöntemleri.....	55
5.3.2.3. Kaplanacak yüzeylerin hazırlanması	57
5.3.2.4. Plazma sprej kaplamalarının temel özellikleri	58
5.3.2.4.1. Mikroyapı	58
5.3.2.4.2. Yoğunluk ve porozite	59
5.3.2.4.3. Yapışma ve iç gerilme	60
5.3.2.4.4. Kaplama kalınlığı ve mukavemet	61
5.3.2.4.5. Sertlik	62
5.3.2.4.6. Termal ve elektriksel iletkenlik	62
5.3.2.5. Kaplama kalitesine etki eden parametreler	63
5.3.2.5.1. Ark gücü	63
5.3.2.5.2. Plazma gazı	63
5.3.2.5.3. Taşıyıcı gazın akış hızı	64
5.3.2.5.4. Tozun kütle akış hızı	64
5.3.2.5.5. Tozun özellikleri	64
5.3.2.5.6. Sprej mesafesi	65
5.3.2.5.7. Püskürtme açısı	65
5.3.2.5.8. Yüzey soğutma	65
5.3.2.5.9. Toz enjeksiyon açısı	66
5.3.2.6. Plazma sprej kaplama yönteminin avantajları	66

BÖLÜM 6.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR	68
6.1. Altlık Malzeme ve Kaplama Tozlarının Özellikleri	68
6.1.1. Altlık malzeme özellikleri	68
6.1.2. Kaplama tozlarının özellikleri	69
6.2. Altlık Yüzeylerin Hazırlanması	70

6.3. Plazma Sprey Yöntemiyle Kaplamaların Üretilmesi	72
6.3.1. Deney parametrelerinin belirlenmesi	72
6.3.2. Spray Watch ile kaplama tozlarının izlenmesi	73
6.3.3. Altlık malzeme üzerinde kaplamaların oluşturulması.....	74
6.4. Kaplamaların Karakterizasyonu	75
6.4.1. Metalografik hazırlık.....	75
6.4.2. Mikroyapı, EDX ve kaplama kalınlığı ölçümü	76
6.4.3. X-Işını Difraksiyon Analizi (XRD)	77
BÖLÜM 7.	
DENEYSEL SONUÇLAR	78
7.1. Spray Watch Analizleri	78
7.2. Kaplamaların Mikroyapısı, Elemental Analizi ve Kalınlıkları.....	79
7.3. X-Işını Difraksiyon Analizi (XRD) sonuçları	86
BÖLÜM 8.	
SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE ÖNERİLER	88
KAYNAKLAR	90
ÖZGEÇMİŞ	95

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

ASTM	: American Society for Testing Materials
FDA	: Amerika Gıda ve İlaç Birliği
HA	: Hidroksiapatit
HCA	: Hidroksikarbonapatit
HDPE	: Yüksek yoğunluklu polietilen
HMK	: Hacim merkezli kübik
HSP	: Hegzogonal sıkı paket
LPPS	: Düşük basınçlı plazma sprey
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
XRD	: X ışınları difraktometresi
YMK	: Yüzey merkezli kübik

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. İnsan vücudunda kullanılan biyomalzemeler	6
Şekil 2.2. Krom ve nikel içeriğinin 0.1 C içeren paslanmaz çeliklerin östenitik fazı üzerindeki etkisi	14
Şekil 2.3. 316L paslanmaz çelik numunesinin (a) NaCl, (b) NaCl+albümin, (c) fosfat, (d) fosfat + albümin çözeltilerinde oyuklanma korozyon hasarları	21
Şekil 3.1. Saf titanyumun atomik özellikleri	26
Şekil 3.2. Çeşitli metallerin yoğunlukları	28
Şekil 3.3. α (solda) ve β (sağda) fazlarının birim hücreleri	29
Şekil 3.4. Titanyum alaşımlarının faz diyagramlarına alaşım elementlerinin etkisinin şematik gösterimi	30
Şekil 4.1. Yapay kalça ve diş implantı şematik gösterimi	37
Şekil 4.2. Metallerin biyouyumlulukları ve polarizasyon dirençleri	41
Şekil 4.3. Titanyum implant ve kemik doku arasındaki bağlantı	42
Şekil 5.1. Termal spreycaplama teknolojisinin şematik gösterimi	47
Şekil 5.2. Termal spreycaplamalarının sınıflandırılması	47
Şekil 5.3. Plazma oluşumunun şematik gösterimi	49
Şekil 5.4. Plazma jetinin sıcaklık dağılımı ve geometrisi	50
Şekil 5.5. Plazma spreycaplamasının şematik gösterimi, (a) Plazma jetinin oluşumu ve çevre ile etkileşimi, (b) Tozun plazma jetine girişi ve plazma ile etkileşimi, (c) Kaplamanın oluşumu	51
Şekil 5.6. Plazma spreycaplama sistemi bileşenleri	51
Şekil 5.7. Harici bir enjeksiyon plazma püskürtme tabancasının kesiti	52
Şekil 5.8. Plazma oluşturmak için kullanılan gazların iyonlaşma enerjileri	54
Şekil 5.9. Plazma spreycaplama yöntemleri	55
Şekil 5.10. Şekil 5.10. (a) APS ve (b) Shroud IPS kaplama tabancaları.....	57

Şekil 5.11. Plazma sprey ile üretilmiş kaplamalarının karakteristik mikroyapısı..	59
Şekil 6.1. Toz boyutu ölçüm cihazı	69
Şekil 6.2. Başlangıç titanyum tozlarının tane boyutu ölçüm sonuçları	69
Şekil 6.3. Kalite 4 saflıktaki titanyum tozlarının SEM görüntüsü	70
Şekil 6.4. Kalite 4 saflıktaki titanyum tozlarının elementel analizi	70
Şekil 6.5. Altlık malzemenin kumlama öncesi yüzey pürüzlülüğü	71
Şekil 6.6. Altlık malzemenin kumlama sonrası yüzey pürüzlülüğü	71
Şekil 6.7. Kumlama sonrası döner tablaya sabitlenmiş numuneler	71
Şekil 6.8. Sulzer Metco çoklu kaplama kabini ve bileşenleri	72
Şekil 6.9. Spray Watch sistemi kaplama esnasındaki partikül özellikleri	74
Şekil 6.10. Plazma sprey kaplamanın uygulanması	74
Şekil 6.11. Kesme cihazı	75
Şekil 6.12. Sıcak bakalit cihazı	76
Şekil 6.13. Yarı otomatik (a) ve tam otomatik (b) zımparalama ve parlatma cihazları.....	76
Şekil 6.14. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	77
Şekil 6.15. X ışını difraksiyon cihazı (XRD)	77
Şekil 7.1. Spray Watch ile izlenen tozların ortalama sıcaklıkları (°C)	78
Şekil 7.2. Spray Watch ile izlenen tozların ortalama hızları (m/s)	79
Şekil 7.3. Belirtilen parametrelere göre üretilen kaplamalar	80
Şekil 7.4. A serisi kaplama numunelerinin kesit görüntüleri	82
Şekil 7.5. B serisi kaplama numunelerinin kesit görüntüleri	82
Şekil 7.6. C serisi kaplama numunelerinin kesit görüntüleri	83
Şekil 7.7. D serisi kaplama numunelerinin kesit görüntüleri	83
Şekil 7.8. B1 numunesine ait yüzey mikroyapı görüntüleri	84
Şekil 7.9. Üretilen kaplamaların kalınlıkları	85
Şekil 7.10. Üretilen kaplamaların XRD analizi	86

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Biyoseramiklerin doku-malzeme etkileşimine göre sınıflandırılması ...	8
Tablo 2.2. Bazı polimerik biyomalzemelerin mekanik özellikleri	10
Tablo 2.3. Biyomalzeme olarak kullanılan bazı polimerler	10
Tablo 2.4. 316L kalite paslanmaz çeliğin kimyasal bileşimi	14
Tablo 2.5. Bazı CoCr alaşımlarının kimyasal bileşimi	17
Tablo 2.6. Kemik dokusu ve bazı metalik implantların mekanik özellikleri	19
Tablo 2.7. Vücutta bulunan bazı metalik elementler ve etkileri	22
Tablo 3.1. Dünya titanyum rezervleri (x1000 ton)	25
Tablo 3.2. Yüksek saflığa sahip (>%99,9) sahip α -titanyumun 25 °C’ de fiziksel özellikleri	27
Tablo 3.3. Ticari saflıktaki titanyum sınıfları ve kimyasal bileşenleri	29
Tablo 3.4. Titanyum ve alaşımlarının mekanik özellikleri	33
Tablo 3.5. Çeşitli titanyum alaşımları ve alaşım elementlerinin etkileri	35
Tablo 4.1. Bazı metalik biyomalzemelerin Hank’s çözeltisindeki bozunma potansiyelleri ve %0.9NaCl (pH=7.4) çözeltisindeki pasifleşme süreleri	39
Tablo 4.2. Çeşitli metalik biyomalzemelerin bazı mekanik özellikleri	44
Tablo 5.1. Termal sprey yöntemlerinin çeşitli özelliklerinin karşılaştırılması	48
Tablo 5.2. Plazma gazlarının özellikleri	54
Tablo 6.1. 316 kalite paslanmaz çeliğin kimyasal bileşimi	68
Tablo 6.2. Kaplama optimizasyonu için belirlenen deney parametreleri	72
Tablo 6.3. Deneysel parametreler ile elde edilen numuneler	73
Tablo 7.1. Kaplamaların elemental analizi	80

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Titanyum biyomalzeme, plazma sprey kaplama

Biyomedikal ürünlerde kullanılacak malzemelerin, biyolojik sistemlerle etkileştiklerinde dokuya uyum sağlayabilmeleri ve herhangi bir yan etki oluşturmamaları için yoğun çaba harcanmaktadır. Gün geçtikçe önemi ve uygulama alanı artan biyoyumlu, güvenilir ve etkin olan metalik ve seramik esaslı biyomalzemeler, insan vücudundaki organ ya da dokuların işlevlerini yerine getirmek veya desteklemek amacıyla kullanılmaktadır.

Titanyum ve titanyum alaşımları; yüksek biyoyumluluğu, yüksek kimyasal kararlılığı, kemik yapısına en yakın elastite modülü ve düşük yoğunluk/yüksek mukavemet özellikleriyle vücut içi implantasyon uygulamaları için avantajlı bir malzeme olarak gerek ortopedik gerekse dental uygulamalarda yoğun bir şekilde kullanılmaktadır.

Kaplama yöntemlerinin temel amacı, ana malzeme yüzeyini modifiye ederek malzemeye aşınma, korozyon, iletkenlik, yüksek sıcaklık dayanımı gibi özellikler kazandırmaktır. Böylece kaplama belirlenen özellikleri sağladığı gibi ana malzemenin kendine ait özellikleri de korunmaktadır.

Plazma sprey yöntemi, ergime derecesi çok yüksek kaplamalar için uygulanan bir termal sprey yöntemidir. Bu proseste elektrik arkı, elektrot ve ikincil elektrot olarak davranan nozula uygulanır. Basınçlı inert gaz (argon, hidrojen, azot, helyum) elektrotlar arasından geçirilir. Çok yüksek sıcaklığa ulaşan gaz plazma formuna dönüşür. Plazma sprey kaplama yönteminde sıcaklık 20 000 K üzerine ulaşır ve kaplama malzemesi hedef malzemenin üzerine 200-300 m/sn hız aralığında gönderilerek yüzeye yapışma sağlanır. Plazma ile üretilen bu yüksek sıcaklık kaplama malzemesini çok yüksek sıcaklıklara ulaştırır ancak buna rağmen altlık malzeme çok ısıya maruz kalmaz ve mikro yapısında herhangi bir değişim olmaz.

Bu çalışmanın amacı; titanyum dışında kullanılan metalik implant yüzeylerine metalik titanyum kaplanması ve söz konusu malzemelerin biyoyumluluklarının artırılmasıdır. Bu bağlamda plazma sprey ile püskürtülen metalik titanyumun, minimum düzeyde oksitlenmesine yol açacak kaplama parametreleri yardımıyla üretilen kaplamaların oksit seviyesi düşük tutulmaya çalışılmıştır. Püskürtme parametrelerinden sprey mesafesi ve hidrojen debisi değiştirilerek üretilen kaplamaların mikroyapıları karakterize edilmiştir.

PRODUCTION OPTIMIZATION AND CHARACTERIZATION OF TITANIUM COATINGS BY ATMOSPHERIC PLASMA SPRAY (APS)

SUMMARY

Keywords: Titanium, Biomaterial, Plasma Spray Coating

Efforts are being made to ensure that materials used in biomedical products can adapt to the tissue when they interact with biological systems and do not cause any side effects. Metallic and ceramic based biomaterials, which are biocompatible, reliable and effective with increasing importance and application area, are used to fulfill or support the functions of organs or tissues in the human body.

Titanium and titanium alloys; with its high biocompatibility, high chemical stability, elastic modulus closest to bone structure and low density/high strength properties, it is used extensively in orthopedic and dental applications as an advantageous material for in-body implantation applications.

The main purpose of coating methods is to modify the surface of the main material and to give the material properties such as abrasion, corrosion, conductivity and high temperature resistance. Thus, the coating provides the specified properties as well as the properties of the base material can be protected.

Plasma spray, is a thermal spray method applied for very high melting coatings. In this process, the electric arc is applied to the nozzle, which acts as the electrode and secondary electrode. The pressurized inert gas (argon, hydrogen, nitrogen, helium) is passed through the electrodes. Gas that reaches a very high temperature turns into plasma form. In the plasma spray coating method, the temperature reaches over 20 000 K and the coating material is delivered to the target material in a speed range of 200-300 m / s to ensure adhesion to the surface. This high temperature produced by plasma brings the coating material to very high temperatures, but the substrate material is not exposed to much heat and there is no change in its microstructure.

The aim of this study; metallic titanium coating on metallic implant surfaces other than titanium and increasing the biocompatibility of said materials. In this context, it has been tried to reduce the oxide level of the coatings produced by means of coating parameters which will lead to minimum oxidation of metallic titanium sprayed with plasma spray. The microstructures of the coatings, produced by varying the spray distance and hydrogen flow rate among the spray parameters were characterized.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Biyomalzemeler, insan vücudundaki doku ve organların işlevlerini yerine getiremedikleri durumlarda kullanılan doğal veya sentetik malzemelerdir. Bu malzemeler vücut içi ve dışında; geçici veya daimi olarak; tedavi, onarım ve destek amacıyla kullanılırlar. Günümüzde biyomalzemeler tıp, dişçilik ve biyoteknoloji ürünlerinde sıkça kullanılmakla birlikte uygulamalarının başarısı hala tartışılmakta ve bu alanda uygun malzemelerin geliştirilmesi konusunda yoğun çaba harcanmaktadır.

Biyomalzemeler; metalik, seramik, polimer ve kompozit her malzeme grubundan üretilebilirler. Metalik biyomalzemeler arasında titanyum ve titanyum alaşımları, paslanmaz çelik ve kobalt-krom alaşımları ile karşılaştırıldığında, yüksek özgül dayanımı, düşük yoğunluğu, yüksek korozyon direnci, üstün biyoyumluluk ve osseointegrasyon özelliklerine sahiptir. Titanyum oldukça reaktif bir metal olup atmosfer ortamındaki oksijen ile mikrosaniye içinde reaksiyona girerek bileşikler oluşturmaya rağmen, oluşan bu oksit bileşiği titanyumun yüzeyinde pasif ve geçirimsiz bir film oluşturur. Çeşitli reaktiflere karşı inert olan bu pasif oksit film tabakası, ana malzemeyi korozyona karşı oldukça dirençli bir hale getirir. Bu korozyon direnci sayesinde titanyum ve titanyum alaşımları vücut sıvısı içerisinde kimyasal olarak pasifliği bozulmayan metal grubuna ait malzemelerdir. Oluşan bu pasif oksit tabakasının yapısı, morfolojisi ve bileşimi gibi özellikleri aynı zamanda titanyumun biyoyumluluk derecesini belirlemektedir. Oksit tabakasının suya benzer dielektrik sabitine sahip olması dolayısıyla izolasyon etkisi göstermesi, titanyum esaslı implant malzemelerin kemik dokusu tarafından yabancı olmayan cisim olarak algılanmasını sağlamaktadır. Ayrıca korozyona direnci sayesinde doku ve organlarda korozyon ürünlerinin birikimini engelleyerek toksisiteye sahip olmamaktadır. Bu nedenle titanyum biyoyumlu bir malzeme olarak kabul edilmektedir.

Titanyum ve titanyum alaşımlarının osseointegrasyon özelliği de bulunmaktadır. Osseointegrasyon; implant malzemesinin canlı destek alveol kemik ile arasında başka herhangi bir doku bulunmaksızın, yapısal ve fonksiyonel olarak bağlanması ve bütünleşmesi yeteneği olarak tanımlanmaktadır. Titanyum yüzeyi kemik doku ile yakın bir temas halinde olmasından dolayı yüzeyinde kemik oluşumunu teşvik etmektedir. Ayrıca implantta herhangi bir gevşeme meydana gelmemekte ve implantın uygulama süresi arttıkça implant-doku arasındaki bağlanma kuvveti de artmaktadır. Uygulanacağı dokuya benzer mekanik özellik değerlerine sahip olması implant malzemelerin klinik başarısını artırmaktadır. Titanyum, paslanmaz çelik ve kobalt-krom alaşımları ile karşılaştırıldığında kortikal kemiğin elastik modülüne en yakın olanıdır ve ayrıca diğerlerine göre daha düşük bir yoğunluğa sahiptir. Elastik modülün kemik ile benzer değerlerde olması implant üzerindeki fonksiyonel yükün iyi iletilmesini sağlamaktadır ve bu böylece implant yüzeyinde kemik oluşumu teşvik edilmektedir.

Termal sprej teknolojisi temel olarak toz veya tel kaplama malzemesinin bir enerji kaynağı yardımıyla ısıtılıp ergiyik veya yarı ergiyik forma dönüştürülmesi ve ardından bu partiküllerin gaz veya atomizasyon jeti ile hızlandırılarak daha önce hazırlanmış altlık malzeme yüzeyine çarptırılması ve bu sayede altlık yüzeyinde ince ve koruyucu bir tabaka oluşturulması esasına dayanır. Termal sprej kaplama yöntemleri ailesinin bir üyesi olan plazma sprej kaplama yöntemi ise; plazma tabancalarının içinde bulunan anot ve katotun arasında elektrik arkı üretilmesi ve Ar, He, H₂, N₂ gibi plazma gazlarının bu bölgeye gönderilmesi ile elektrik arkının yüksek enerjisinden dolayı gazların iyonize olması sayesinde plazmanın üretilmesi ve bu plazma enerjisinin partikül eritme ve atomizasyonda kullanılması esasına dayanır. 40 ila 200 kW aralığında değişen tabanca kapasitesi ve kullanılan gazlara bağlı olarak 20000 K'e kadar erişebilen plazma sıcaklıkları ile plazma sprej, termal sprej kaplama yöntemleri ailesinin en esnek kaplama yöntemidir.

Bu çalışmanın amacı; plazma sprej ile üretilen titanyum tozlarının püskürtme esnasında havadaki oksijen ile reaksiyonunu asgari seviyeye indirerek biyomalzeme alanında kullanılacak başarılı kaplamalar üretmektir. Bu amaçla saf titanyum tozları

kullanılmıştır. Atmosferik Plazma Sprey (APS) ve Örtülü (shroud) Plazma Sprey (SPS) ile üretilmiş kaplamaların, kullanılan gaz bileşenleri ve kaplama mesafeleri değiştirilerek oksitlenme oranları en az seviyede tutulmaya çalışılmıştır. Kaplamalar, plazma tabancası ve altlık malzemenin arasında 3 farklı mesafe ve örtülü plazma ile sabit bir mesafede ve kullanılan plazma gazlarından H_2 'nin 3 farklı gaz debisi kullanılarak oluşturulmuş ve oksijen içeriğinin düşük tutulabilmesini sağlayan parametre belirlenmiştir.



BÖLÜM 2. BİYOMALZEMELER

2.1. Giriş

Biyomalzemeler, insan vücudundaki doku veya organların işlevlerini yerine getiremedikleri durumlarda; geçici veya daimi olarak, vücut içi veya dışında, tedavi, onarım veya destek amacıyla kullanılan doğal veya sentetik malzemelerdir [1, 2].

Günümüzde biyomalzemeler tıp, dişçilik, biyoteknoloji ürünlerinde sıkça kullanılmakla birlikte başarılı uygulamaları hala tartışılmakta ve bu alanda uygun malzemelerin geliştirilmesi konusunda yoğun çaba harcanmaktadır. Günümüzde biyomalzeme üreticileri, resmi düzenlemeler ve birçok akademik kurslar olsa da, sadece 60 yıl öncesine kadar kullanılan biyomalzemeler yoktu ve “biyomalzeme” terimi de henüz kullanılmamıştı. Her ne kadar günümüzde biyomalzemeler yeni bir bilimsel alan olsa da, uygulama açısından biyolojik olmayan malzemelerin insan vücuduna girişinin insanlık tarihine yakın bir geçmişi vardır [2, 3, 4].

Biyomalzemeler çok eski tarihlerden beri kullanıldığını gösteren çok sayıda incelemeler mevcuttur. Çeşitli tartışmalarla birlikte 9000 yaşında olduğu düşünülen ve “Kennewick Man” olarak adlandırılan bir insanın kalıntıları arkeologlar tarafından incelenmiş ve kalça kısmına saplanmış bir mızrak bulunmuştur. Mızrak parçasına rağmen bu birey iyileşmiş ve faaliyetlerine devam edebilmiştir. Bu istenmeyen implant aynı zamanda vücudun yabancı maddelerle başa çıkma kapasitesini göstermektedir. Mayalar MS 600 yılında deniz kabuğundan diş üretmişlerdir. Bu dişler bugün osseointegrasyon olarak adlandırdığımız, kemiğe kusursuz bir entegrasyon göstermiştir. Benzer şekilde Fransa’da MS 200 yılında olduğu tahmin edilen diş implantı bulunmuş ve bu da uygun entegre edilmiş olarak kabul edilmiştir [4]. Altının diş hekimliğinde kullanımının ise yaklaşık 2000 yıllık bir geçmişi vardır.

Bunların haricinde Mısır mumyalarında tespit edilen yapay burun, diş ve gözler implatların vücut içerisinde kullanıldığını gösteren en iyi kanıtlardandır [5].

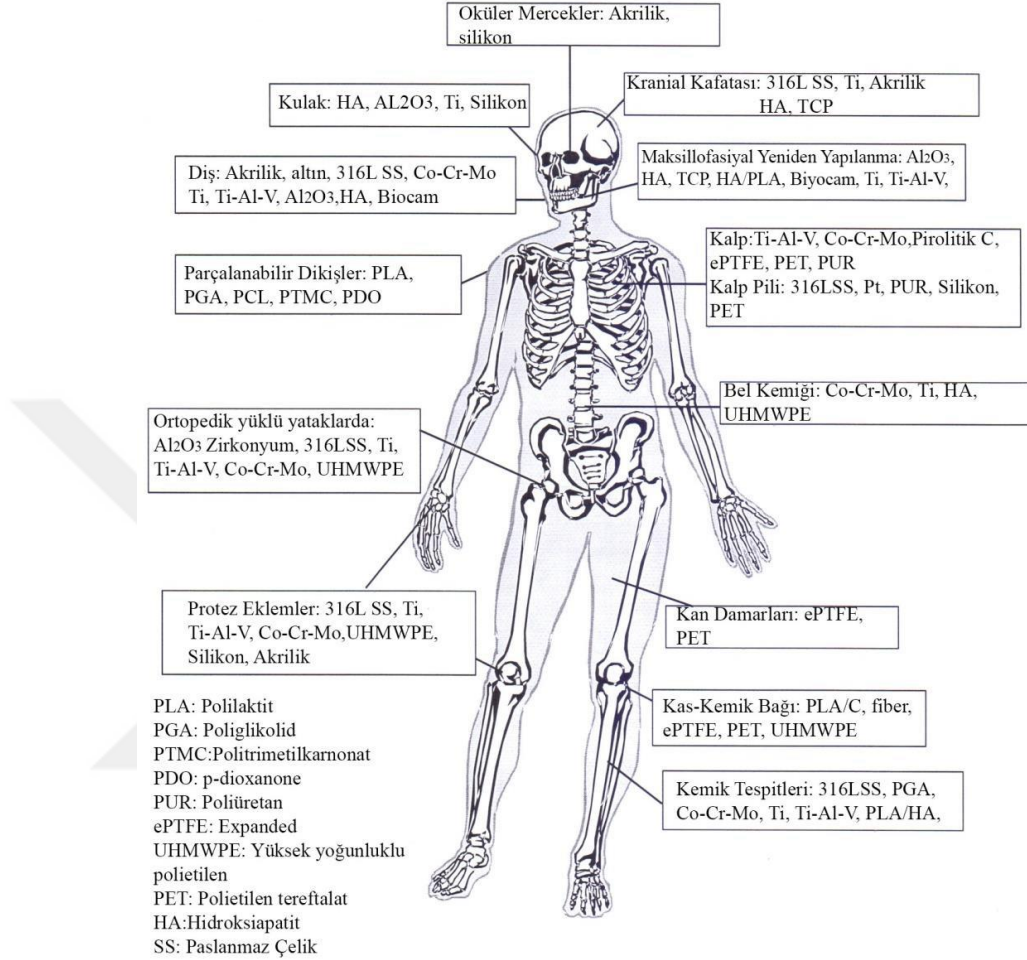
19. yy.'dan itibaren itibaren vücut içi implantların kullanımı hız kazanmıştır [5]. Altın, gümüş, kurşun ve platin implant malzemelerinin in vivo biyoaktivitelerini 1829 yılında ilk olarak değerlendiren H. S. Levert platinin vücut tarafından tolere edilebilen bir malzeme olduğunu bulmuştur. İlk kalça protezi ise 1891 yılında Alman cerrah Theodore tarafından fildişi kullanılarak yapılmıştır. 1956'da ise McKee ve Watson Farar ilk bütün kalça protezini geliştirmişlerdir. Yine bu dönemlerde ilk metal protez olan vitallyumun (Co-Cr) ve CoCrMo alaşımlarının kullanımı, kan damarlarının değişimi, yapay kalp ve böbrek kullanımı gibi biyomedikal malzeme alanında birçok gelişme yaşanmıştır ancak 1950 yılından önceki implantların çoğu, zayıf biyouyumluluk ve sterilizasyonları sebebiyle uygulamada düşük başarı oranı göstermişlerdir [4].

Günümüzde ise, biyomalzemeler konusunda yoğun çalışmalar sonucunda, malzeme-doku etkileşimi, protein absorpsiyonu, doku mühendisliği, nano teknoloji gibi birçok kavram tanımlanmış ve tanımlanan bu kavramların ışığında geliştirilmiş çok çeşitli biyomalzemeler ve cihazlar kullanılmaktadır. Bugün için biyomalzeme bilimi; tıp, biyoloji, doku mühendisliği, malzeme bilimi ve kimya gibi bilim dallarını kapsamaktadır ve biyomalzemelerin çeşitli özelliklerinin iyileştirilmesine yönelik araştırmalar geniş kapsamda sürdürülmektedir [4]. Günümüzde insan vücudunda kullanılan bazı biyomalzemeler ve kullanım yerleri Şekil 2.1.'de gösterilmiştir.

Biyomalzemeler, tanımından da anlaşılacağı üzere çeşitli amaçlarla kullanılabilir. Biyomalzemelerin kullanım amaçları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Hastalıklı veya hasarlı dokuların yerine (protez, diyaliz),
- İyileştirmede yardımcı eleman olarak (ameliyat ipleri, tel, vida),
- Kozmetik problemlerin çözümünde (diş teli, silikon, deri implantasyonu),
- Teşhise yardımcı olarak (endoskopi, enjektör, biyoalgılayıcılar),
- Tedaviye yardımcı eleman olarak (direnaj, kateter),

- Fonsiyonelliği artırmak için (kalp pili, lens, işitme cihazı),
- Fonksiyon bozukluğu tedavilerinde (omurga fiksatorleri) [5].



Şekil 2.1. İnsan vücudunda kullanılan biyomalzemeler [5].

2.2. Biyomalzemelerin Sınıflandırılması

Biyomalzemeler; seramikler, polimerler, kompozitler, doğal malzemeler ve metaller olmak üzere 5 ana gruba ayrılabilir.

2.2.1. Seramik biyomalzemeler

Seramikler, metalik veya metalik olmayan elementlerin iyonik veya kovalent bağlanmasıyla oluşan organik olmayan bileşiklere verilen addır [6]. İnorganik ve

polikristalin yapıda bulunan; silikatlar, metal oksitler, karbürler, sülfürler, hidrür ve selenitler çeşitli seramik gruplarını oluşturur. Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , ZrO_2 , $NaCl$, $CsCl$, ZnS seramiklere örnek olarak verilebilir.

Seramikler çanak çömlek olarak binlerce yıldır insanlar tarafından kullanılmaktadır. Yakın zamana kadar doğal kırılgenlılıkları, çentik veya mikro çatlaklara karşı duyarlılıkları, düşük gerilme ve darbe mukavemetleri nedeniyle kullanımları sınırlıydı. Ancak son 100 yılda yeni tekniklerin gelişmesiyle birlikte seramikler yüksek teknoloji malzemesi olarak kullanılmaya başlamıştır. Son yıllarda seramik esaslı malzemelerin vücudun çeşitli bölgelerinde, özellikle de kemiğin değiştirilmesi veya güçlendirilmesinde biyomalzeme olarak kullanılabileceği fark edilmiştir [7]. İskelet veya sert doku onarımı için kullanılan seramik malzemelere “biyoseramikler” denir [6].

Seramik malzemelerin biyoseramik malzeme olarak adlandırılabilmesi için;

- Zehirli olmamalı,
- Alerjik olmamalı,
- Kanserojen olmamalı,
- İltihaba neden olmamalı ve
- Biyoyumlu olmalıdır [7].

Biyoseramiklerin başarısı dokunun malzemeye verdiği tepkiye bağlıdır ve biyoseramikler doku ile etkileşimlerine göre sınıflandırılabilirler. Bu sınıflandırma ve çeşitli örnekleri Tablo 2.1.’de gösterilmiştir. Biyoseramik malzeme ve doku arasındaki etkileşim aşağıdaki şekillerde olabilir;

- Malzeme toksikse, çevresindeki doku ölür,
- Malzeme toksik değilse ve biyolojik olarak da aktif değilse (biyo-inert), değişen kalınlıklarda lifli bir doku oluşur,
- Malzeme toksik değilse ve biyolojik olarak aktifse (biyo-aktif), bir arayüzey bağı oluşur,

- Malzeme toksik değilse ve çözülebilen bir malzeme ise (biyo-bozunur), çevresindeki doku onu değiştirir [8].

Tablo 2.1. Biyoseramiklerin doku-malzeme etkileşimine göre sınıflandırılması [9, 10].

Biyoseramik Çeşidi	Biyoseramik Cinsi	Doku ile verdiği tepki	Kimyasal Formüller
Biyo-inert	Alumina	Mekanik bağ	Al_2O_3
	Zirkonyum dioksit		ZrO_2
	Pirolitik karbon		
Biyo-aktif	Biyocam	Kimyasal bağ	$Na_2OCaOP_2O_3-SiO$
	Hidroksiapatit (yüksek sıcaklıkta sinterlenmiş)		$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$
Biyo-bozunur	Hidroksiapatit (düşük sıcaklıkta sinterlenmiş)	Çözünme	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$
	Trikalsiyum fosfat		$Ca_3(PO_4)_2$

Seramikler biyoyumlulukları ve korozyon dirençleri oldukça yüksek malzemelerdir [2]. Bunun yanında aşınmaya karşı dayanıklı ve hafif malzemeler olan biyoseramiklerin sağlık sektöründe geniş bir uygulama alanı bulunmaktadır. Örneğin alumina; iyi biyoyumluluk, yüksek yoğunluk ve dayanım ve iyi bir korozyon dayanımı özellikleri sayesinde ortopedik ve dental uygulamalarda kullanım alanı geniştir. Zirkonya da alumina gibi bulunduğu ortamda fiziksel olarak inert bir yapıya sahiptir ve uyluk kemiği protezlerinde başarıyla kullanılır. Ancak yapısında uranyum ve toryum gibi yarılanma ömrü uzun olan ve yapıdan ayrıştırılması zor ve maliyetli olan radyoaktif elementler bulunmaktadır. Bu elementlerin radyoaktif etkisi ile sert ve yumuşak dokuların tahribatı söz konusudur [5].

Biyoseramiklerin en önemlilerinden biri de $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ kimyasal formülü ile kemik ve dişin mineral yapısına büyük oranda benzerlik gösteren hidroksiapatittir (HA). Kemik, organik bir faz ve seramik bir fazdan oluşan bir kompozittir. Kemik yapısında bulunan seramik faz ise genellikle Ca/P oranı 1.67 olan hidroksiapatittir. Bu nedenle biyomalzeme olarak kullanılan sentetik hidroksiapatit başarılı bir biyomalzeme için çok iyi bir adaydır. HA esaslı malzemeler toksik etki göstermezler

ve hem sert hem de yumuşak dokulara karşı oldukça iyi bir biyouyumluluk sergilerler [7, 11].

2.2.2. Polimerik biyomalzemeler

Polimerler, monomer olarak bilinen küçük moleküllerin, tekrar eden zincirler oluşturmasıyla meydana ve doğal veya sentetik organik kaynaklardan üretilen malzemelerdir [6].

Polimerler biyomalzeme olarak medikal, ortopedik ve dental uygulamalar için sıklıkla kullanılırlar. Polimerik biyomalzemelerin metalik ve seramik biyomalzemelere göre genel avantajları;

- Çeşitli karmaşık şekillerde (lateks, yaprak, film, fiber vs.) ve kolay üretilibilmeleri,
- İkincil işlemin kolay yapılabilmesi,
- Uygun fiyat,
- Çok geniş aralıkta farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olarak üretilibilmeleri,
- Yüzey özelliklerinin kolayca geliştirilmesi olarak sıralanabilir.

Bunun yanında polimerik biyomalzemelerin kullanımlarını kısıtlayan dezavantajları ise;

- Zayıf mekanik dayanım göstermeleri,
- Sterilizasyonlarının zor olması,
- Su ve diğer biyomolekülleri kolayca emmesi sebebiyle istenen yüzey özelliklerinin değişebilmesi,
- Vücut içinde kullanıldıklarında bazı zararlı bileşiklerin vücuda salınımı olarak sıralanabilir [6, 7].

Bazı polimerik esaslı malzemelerin; mekanik özellikleri Tablo 2.2.'de ve biyomalzeme olarak kullanım amaçları Tablo 2.3.'de gösterilmiştir.

Tablo 2.2. Bazı polimerik biyomalzemelerin mekanik özellikleri [12].

Malzeme	Çekme Dayanımı (MPa)	Elastik Modülü (GPa)	% Uzama
Polimetilmetakrilat (PMMA)	30	2,2	1.4
Naylon 6/6	76	2,8	90
Poli (etilen tereftalat)	53	2,14	300
Poli (laktik asit)	28-50	1,2-3	2-6
Polipropilen	28-36	1,1-1,55	400-900
Politetrafloroetilen	17-28	0.5	120-350
Silikon kauçuk	2,8	>10	160
Ultra yüksek ağırlıklı polietilen (UHMWPE)	≥35	4-12	≥300

Tablo 2.3. Biyomalzeme olarak kullanılan bazı polimerler [6].

Uygulama Alanı	Polimerik Biyomalzeme
Diz, kalça, omuz eklemi	UHMWPE
Parmak eklemi	Silikon
Dikişler	Polilaktik ve poliglikolik asit
Trakeal tüpler	Silikon, akrilik, naylon
Kalp pilleri	Asetal, polietilen, poliüretan
Kan damarları	Polyester, politetrafloroetilen, PVC (Polivinilklorür)
Gastrointestinal segmentler	Naylon, PVC, silikon
Yüz protezi	Polidimetilsiloksan, poliüretan, PVC
Kemik çimentosu	Polimetlakrilat

2.2.3. Kompozit biyomalzemeler

Kompozit malzemeler, atomdan daha büyük bir ölçekte iki veya daha fazla belirgin bileşen materyali veya faz içeren katı maddelerdir [7]. Metal, seramik ve polimer malzemeler gibi geleneksel homojen malzemelerle karşılaştırıldığında, kompozitlerin

temel avantajı mekanik, biyolojik ve diğer fiziksel özelliklerinin spesifik uygulamaların gereksinimlerine göre uyarlanmasıdır [13]. Doğada doğal halde birçok kompozit bulunur. Doğal kompozitlere arasında kemik, ağaç, diş, kıkırdak ve cilt örnek olarak gösterilebilir [7]. Biyomalzeme olarak kullanılan kompozitler, farklı malzemelerin mekanik ve biyouyumluluğunun bir arada kullanılması için tasarlanmıştır [6].

Kompozit biyomalzemeleri matris (ana malzeme) yapısına göre üç farklı yapıda değerlendirebilir;

- Polimer matrisli kompozitler (karbon/PEEK, HA/HDPE vb.),
- Metal matrisli kompozitler (HA/Ti, HA/Ti-6Al-4V vb.),
- Seramik matrisli kompozitler (paslanmaz çelik/HA vb.).

Kompozit malzemeler biyoaktiflik özelliklerine göre de yine üç farklı sınıfa ayrılır;

- Biyo-inert kompozitler (karbon/PEEK vb.),
- Biyo-aktif kompozitler (paslanmaz çelik/biyocam, HA/Ti-6Al-4V vb.),
- Çözünebilir kompozitler (kalsiyum fosfat/laktik asit vb.) [6].

2.2.4. Doğal biyomalzemeler

Hayvan veya bitkilerin ürettiği bazı malzemeler de biyomalzeme olarak kullanılmaktadır. Doğal biyomalzemelerin en önemli özelliklerinden biri biyolojik yapıya benzer olmaları sayesinde biyouyumluluklarının çok yüksek olmasıdır. Bu bağlamda, biyomimetik (doğayı taklit eden çalışmaların tümü) alanında yapılan çalışmalar yaygınlaşmaktadır. Biyomalzeme olarak doğal malzemelerin kullanılması, diğer sentetik malzemelerin kullanıldığı uygulamalarda sıklıkla karşılaşılan toksisite problemini de ortadan kaldırmaktadır. Ayrıca dokunun iyileşme sürecine yardımcı olabilecek bazı proteinleri ve sinyalleri taşıyabilirler. Bununla beraber doğal biyomalzemeler bağışıklık sorunlarına neden olabilir. Ayrıca bu malzemeler, özellikle de doğal polimerik malzemeler, ergime derecelerinin altındaki sıcaklıklarda

bile denatüre olabilir veya ayrışabilirler. Bu sorun, doğal biyomalzemelerin üretimini kısıtlamaktadır [14, 15].

Doğal biyomalzeme olarak kullanılan en yaygın malzemeler kalojen ve glikozaminoglikanlardır. Kolajen, cilt, kemik, tendonlar, kaslar ve kıkırdak gibi diğer vücut dokularını birbirine bağlayan ve destekleyen fibröz yapılı bir proteindir. İnsan vücudu da dahil, memelilerin vücutlarında en bol miktarda bulunan proteindir. Glikozaminoglikan, vücutta bulunan en bol bulunan heteropolisakkarittir. Glikozaminoglikanlar, öncelikle hücrelerin yüzeyinde veya hücre dışı matriste meydana gelir. Bu doğal biyomalzemelerle ilişkili avantajlar şöyle sıralanabilir:

- Bu malzemeler, biyolojik ortam tarafından kolayca tanınır ve bu nedenle vücut tarafından metabolik olarak değerlendirilir,
- Toksisite, kronik iltihaplanma ve çoğunlukla sentetik biyomalzemelerle meydana gelen biyouyumluluk eksikliği önlenebilir,
- Bu malzemeler biyobozunur oldukları için geçici bir süre için belirli bir işlevi yerine getirmelerinin istendiği uygulamalar için kullanılabilirler [6].

2.2.5. Metalik biyomalzemeler

Metaller, yüksek gerilme dayanımı, yüksek akma dayanımı, döngüsel yüklere karşı direnci (yorulma) ve zamana bağlı deformasyona karşı direnci (sürünme) gibi iyi mekanik özelliklerinin yanında, mükemmel elektrik ve termal iletkenlikleri, kolay şekil verilebilir olmaları ve korozyon dirençleri sayesinde biyomalzeme olarak kullanılırlar [2, 5, 7]. Biyomalzeme olarak belki de kullanım oranı en yüksek olan metalik biyomalzemelerin kullanım alanı; kırık sabitlemek için kullanılan plaka, tel ve vidalardan kalça, diz, omuz, dirseklerde kullanılan eklem protezlerine kadar uzanmaktadır. Ortopedik kullanımlarına ek olarak, metalik biyomalzemeler ağız, çene ve yüz ameliyatlarında da yaygın olarak kullanılırlar [14].

Biyomalzeme olarak kullanılan ilk metal alaşımı, kırık kemiklerin sabitlenmesi için plaka olarak kullanılan vanadyum çeliğidir ancak bu çeliğin vücut içindeki korozyon

direncinin yetersiz kalmasından dolayı günümüzde bu çelik biyomalzeme olarak kullanılmamaktadır. Metal ve alaşımlarının biyomalzeme olarak geliştirilmesi sürecinde, demir, krom, kobalt, titanyum, molibden, nikel, tantal, niyobyum ve tungsten gibi birçok metal birbirleri içerisine karıştırılarak alaşımlar üretilmiştir [7, 14]. Günümüzde ise en yaygın kullanıma sahip metalik biyomalzemeler; kobalt-krom alaşımları, paslanmaz çelikler ve ticari olarak saf titanyum ve alaşımlarıdır [6].

2.2.5.1. Paslanmaz çelikler

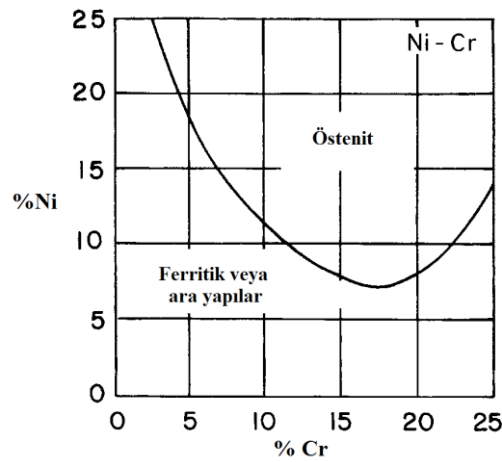
Paslanmaz çelikler, pas oluşumunu önlemek için yapısında en az %10,5 krom alaşım elementi bulunduran demir esaslı malzemelerdir [6]. Krom ilavesi ile oksijenin bulunduğu atmosferlerde çelik yüzeyinde; ince, kimyasal olarak oldukça kararlı ve pasif bir oksit film oluşur. Bu oksit film çeliğin oksijene karşı korozyon direncini artırır. Ancak tuzlu su veya klorür bulunan ortamlarda çukurlaşma korozyonu meydana gelir. Kromun yanı sıra paslanmaz çeliklere nikel ve molibden de eklenir. Bu iki element de krom gibi çeliğin korozyon direncini artırır. Öte yandan karbon paslanmaz çeliklerde korozyon direncini düşürür. Bunun nedeni ısıtılma sırasında oluşan krom karbürlerin matris içinde homojen olmayan mikroyapılar olarak mevcut olması ve böylece yapıdaki krom içeriğinin azalmasıdır [13].

Biyomalzeme olarak kullanılmış ilk paslanmaz çelik 1930'lu yıllarda kullanılan %18Cr ve %8Ni içeriğine sahip 302 kalite paslanmaz çeliktir. Bu alaşımın korozyon direncinin yetersiz kalması nedeniyle, çelik yapısına az miktarda molibden eklenerek tuzlu suyun korozyonuna karşı dirençli yeni bir alaşım elde edilmek istenmiştir. Bu alaşım 316 kalite paslanmaz çelik olarak bilinir. 1950 yıllarında ise 316 kalite çeliğin karbon oranı %0,08'den %0,03'e düşürülerek tuzlu su çözeltisine karşı daha iyi korozyon direnci gösteren 316L kalite paslanmaz çelik üretilmiştir. 316 ve 316L çelikler arasındaki tek fark yapıdaki karbon oranıdır. 316L çeliğinin kimyasal bileşimi Tablo 2.4.'te verilmiştir [7].

Tablo 2.4. 316L kalite paslanmaz çeliğin kimyasal bileşimi [7].

Element	Ağırlık (%)
Karbon (C)	0,03 (en fazla)
Mangan (Mn)	2,00 (en fazla)
Fosfor (P)	0,03 (en fazla)
Kükürt (S)	0,03 (en fazla)
Silisyum (Si)	0,75 (en fazla)
Krom (Cr)	17,00-22,00
Nikel (Ni)	12,00-14,00
Molibden (Mo)	2,00-4,00

Çelikler kristal yapılarına göre üç sınıfa ayrılabilir: ferritik (hacim merkezli kübik (HMK)), martensitik (çarpık hacim merkezli kübik (HMK)) ve östenitik (yüzey merkezli kübik (YMK)). Bu üç sınıf çelikten sadece östenitik tip manyetik değildir. Ayrıca östenitik tip paslanmaz çelikler, korozyon direnci, tokluk ve işlenebilirlik açısından ferritik ve martensitik çeliklerden daha üstündür [13]. Nikel oda sıcaklığında östenitik fazı stabilize eder ve yapıda en az %10 oranında bulunur. Ayrıca krom da östenitik fazı stabilize eden başka bir alaşım elementi olup, bu iki element oranının östenitik faza etkisi Şekil 2.2.'de gösterilmiştir [7].



Şekil 2.2. Krom ve nikel içeriğinin 0,1 C içeren paslanmaz çeliklerin östenitik fazı üzerindeki etkisi [7].

Östenitik paslanmaz çeliklerden, özellikle 316 ve 316L kaliteleri, biyomalzeme için yaygın olarak kullanılan paslanmaz çelik tipleridir. Amerikan Test ve Malzemeler

Topluluğu (ASTM) 316 kalite çelik yerine 316L kalite çeliğin kullanımını önermektedir [7]. Amerika FDA (Gıda ve İlaç Birliği) tarafından da onaylanan 316L tipi paslanmaz çelik, düşük maliyeti, kabul edilen biyouyumluluğu ve iyi mekanik özellikleri sebebiyle en yaygın kullanılan alaşım elementi olsa da, yapılan araştırmalar bu alaşım tipinin vücut içindeki korozyonunu ile nikel iyonlarının insan vücuduna serbest bırakılma riskinin yüksek olduğunu göstermiştir. Ayrıca yapay eklem protezi olarak kullanımda paslanmaz çeliklerin düşük yorulma ömrüne sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Bu nedenle 316L paslanmaz çeliğin sadece kısa süreli ve geçici implantlar olarak kullanılması uygundur [14, 16].

2.2.5.2. Kobalt alaşımları

Biyomalzeme olarak kullanılan kobalt alaşımları iki gruba ayrılabilir: döküm alaşımları ve dövme alaşımları.

Döküm alaşımları: Kobalt döküm alaşımları iyi mekanik özelliklere sahip tek döküm alaşımı olmalarının yanında yüksek korozyon direncine sahip olmaları ve biyouyumlulukları sayesinde uzun yıllardan beri biyomalzeme olarak kullanılırlar. Bu alaşımların özellikle yorulma dayanımı ve diğer mekanik özellikleri büyük ölçüde dökümlerin metalurjik kalitesine bağlıdır. Mekanik özellikler, döküm yapısında mikro boşluklar, çatlaklar, homojen olmayan içyapı ve kontrol edilemeyen karbürlerin etkisiyle azalır.

Döküm kobalt alaşımlarının temel avantajları:

- Yüksek mekanik özellikler sergilemeleri ve
- Korozyona, özellikle de aşınma korozyonuna karşı dirençli olmalarıdır.

Dezavantajları ise:

- Maliyetlerinin yüksek olması,

- Özellikle metalurjik hataların varlığında yorulma dayanımlarının düşük olması,
- Plastik deformasyonlarının imkansız olması,
- Talaşlı imalat yöntemleriyle şekillendirilmelerinin zor olmasıdır.

Dövme alaşımları: Kobalt dövme alaşımları, döküm alaşımlarından daha sonra üretilmiş oldukça yeni bir biyomalzeme grubudur. Bu grup ayrıca (titanyum ile karşılaştırıldığında da) nikel içeriği ile karakterize edilir.

Dövme kobalt alaşımlarının temel avantajları:

- İyi mekanik özelliklere sahip olmaları,
- İyi korozyon özelliklerine sahip olmalarıdır.

Dezavantajları ise:

- Yüksek maliyetli olmaları,
- Üretimleri için yüksek maliyetli ve karışık proseslerin gereksinimi,
- Yapılarında nikel bulunmasıdır [17].

ASTM'nin cerrahi implantlar için uygun gördüğü 4 tip CoCr alaşımı ve bu alaşımların kimyasal kompozisyonu Tablo 2.5.'te listelenmiştir.

Tablo 2.5. Bazı CoCr alaşımlarının kimyasal bileşimi [7].

Element	CoCrMo (F75)		CoCrWNi (F90)		CoNiCrMo (F562)		CoNiCrMoWFe (F563)	
	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.
Cr	27,00	30,00	19,00	21,00	19,00	21,00	18,00	22,00
Mo	5,00	7,00	-	-	9,00	10,50	3,00	4,00
Ni	-	2,50	9,00	11,00	33,00	37,00	15,00	25,00
Fe	-	0,75	-	3,00	-	1,00	4,00	6,00
C	-	0,35	0,05	0,15	-	0,025	-	0,05
Si	-	1,00	-	1,00	-	0,15	-	0,50
Mn	-	1,00	-	2,00	-	0,15	-	1,00
W	-	-	14,00	16,00	-	-	3,00	4,00
P	-	-	-	-	-	0,015	-	-
S	-	-	-	-	-	0,010	-	0,010
Ti	-	-	-	-	-	1,00	0,50	3,50
Co	Kalan							

CoCr alaşımlarının iki temel elemanı Co ve Cr yapıda en az %65 Co olacak şekilde katı çözültü oluşturlar. Krom, alaşıma katı çözültü kuvvetlendirmesinin yanında korozyon direnci de sağlar. Molibden, döküm veya dövme işlemlerinde daha ince tanelerin oluşmasını sağlayarak mekanik özellikleri geliştirir. Nikel ise, alaşımın yorulma ömrünü artırmak için eklenir [7].

2.2.5.3. Titanyum ve titanyum alaşımları

Titanyumun genel özellikleri ve biyomalzeme olarak kullanımı bir sonraki bölümde işlenmiştir.

2.3. Biyomalzemelerden Beklenen Temel Özellikler

2.3.1. Biyouyumluluk

Biouyumluluk biyomalzemelerde aranan en önemli özelliklerden biridir. Biouyumluluğun yapısal ve yüzeysel olmak üzere iki ayrı tanımı mevcuttur. Yapısal biouyumluluk, kullanılan malzemenin vücut dokularının mekanik davranışlarına uyumlu olmasını ifade eder. Yüzeysel biouyumluluk ise, kullanılan malzemenin vücut dokularına fiziksel, kimyasal ve biyolojik açılardan uyumlu olmasını ifade eder. Buna göre bir biyomalzeme ve doku arasında herhangi bir etkileşim olmamalı, biyomalzeme toksiklik, tahriş, alerji, kanserojenlik gibi etkilerle dokuya zarar vermemelidir [18].

Biyomalzemelerin biouyumluluk özelliklerinde kimyasal kompozisyon da etkilidir ancak bu malzemelerin biouyumlulukları yüzey özellikleri ile daha çok ilgilidir. Biyomalzeme ile doku uyumlu bir hale gelirse dokunun malzemeye bağlanması ve malzeme üzerinde hücre büyümesi kolaylaşacaktır. Bu amaçla biyomalzemelerin yüzeyleri özellikle pürüzlü veya boşluklu olacak şekilde modifikasyonla üretilir [8].

2.3.2. Mekanik özellikler

Ortopedik implant olarak kullanılacak bir biyomalzemenin kullanılacağı dokunun mekanik özelliklerine benzer bir özellik sergilemesi beklenir. Vücudun iskeletini oluşturan ve sert bir yapıya ve yüksek bir yoğunluğa sahip olan kemik dokusu, içinde bulunduğu ortama mekanik olarak yüksek oranda uyum gösteren kompozit bir malzemedir. Vücudun taşınması ve korunması gibi önemli görevleri kolaylıkla yerine getirebilecek kapasitede olan kemiklerimiz, günlük aktivitelerimiz sırasında ortalama 4 MPa gerilime maruz kalırken, tendonlarımız ise 40-80 MPa gerilimde çalışmaktadırlar. Kalça eklemi vücut ağırlığının ortalama üç katına kadar yüklere maruz kalabilmektedir. Bu gerilmeler oturma, koşma ve ayakta durma gibi faaliyetlerle sürekli tekrarlanırken sıçrama durumunda ise vücut ağırlığının on katına

kadar ulaşabilmektedir. Ayrıca kemik dokusu çelik ile kıyaslandığında 10 kat daha esnektir [1, 2].

Biyomalzemelerden beklenen temel mekanik özellikler elastik modül ve yorulma dayanımıdır. Ağır yükler taşıyan ortopedik implantlar yüksek mekanik dayanıma sahip olmalıdır. Biyomalzemelerden beklenen mekanik davranış uygulanan dokunun mekanik davranışına benzerlik göstermesidir. Biyomalzeme ve dokunun elastik modüllerinin benzer olması uyumlu bir çalışma sağlayacaktır. Ayrıca vücut ortamında tekrarlı yüklere maruz kalan biyomalzemelerin yorulma dayanımlarının da oldukça yüksek olması gerekmektedir [4]. Tablo 2.6.'da bazı biyomalzeme ve kemik dokusunun mekanik özellikleri verilmiştir.

Tablo 2.6. Kemik dokusu ve bazı metalik implantların mekanik özellikleri [19].

Özellik	Kemik	Paslanmaz Çelik	CP Ti	Ti6Al4V	CoCrMo
Yoğunluk (g/cm ³)	2,0	7,9	4,51	4,43	9,2
Akma Mukavemeti (MPa)	650	483-850	550	860-1140	655
Çekme Mukavemeti (MPa)	500	190-690	485	795-1070	455
Elastite Modülü (GPa)	17,1	190-200	103	100-110	230

2.3.3. Biyoaktivite

Biyoaktif malzemeler, doku ile malzeme ara yüzeyinde gerçekleşen biyolojik bir tepkime ile implant-doku arasında bağ oluşumunu sağlayabilen malzemelerdir. Biyoaktif olan cam, cam seramik ve seramik malzemelerin karakteristik özellikleri, kolojen doku lifleri ile biyolojik olarak aktif HCA (hidroksikarbonapatit) oluşumasıdır. Biyomalzeme yüzeyinde oluşan HCA katmanları, kemiğin fiziksel ve kimyasal yapısına eşdeğer niteliktedir ve ara yüzey bağlanmasının ana sebebi, bu benzerliktir.

Biyoaktif malzemeler, önemli mekanik kuvvetlere direnen dokularla yapışık bir arayüz geliştirir. Birçok durumda, ara yüz yapışma gücü, kemiğin yapışma kuvvetine eşdeğer veya ondan daha büyüktür. Kemiğe bağlanan bir biyoaktif implantın arayüz

gücü, örneğin Al_2O_3 gibi biyoaktif olmayan malzemelerin arayüzey yapışmasından 15-40 kat daha yüksektir [18].

2.3.4. Korozyon direnci

Korozyon, malzemenin bulunduğu ortam içerisinde kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu bozulmasıdır. Vücut içerisinde kullanılan biyomalzemeler çeşitli anyonlar (Cl^- , HCO_3^- , HPO_4^{2-}), katyonlar (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2}), organik bileşikler ve çözünmüş oksijen içeren sert bir sulu ortama maruz kalırlar [6]. Normal şartlarda vücut sıvısının pH değeri 7'dir. Ancak ameliyat veya yaralanmadan kaynaklanan iltihaplanma olduğunda 4 veya 5'e düşebilir. Normal vücut 37°C sıcaklığa ve 1 atm basınca sahiptir ve bu şartlarda dokunun oksijen basıncı atmosferik koşullardaki oksijenin çeyreği kadardır. Tarif edilen bu insan vücudunun biyolojik ortamı, metalik malzemeler için güçlü bir aşındırıcı niteliğindedir. Ayrıca vücuttaki kısmi oksijen basıncı azaldığında korozyon etkisi de artmaktadır [13].

Alaşımın metalik bileşenleri başlangıçta iyonik biçimlerine oksitlenir ve serbest bir elektron serbest bırakır. Sulu ortamda bulunan çözünmüş oksijen daha sonra hidroksil iyonları oluşturmak için su molekülleri ve serbest elektron ile reaksiyona girer. Bu hidroksil anyonları daha sonra bir korozyon ürünü oluşturmak için metalik katyonlarla reaksiyona girer. Metallerin korozyona uğraması aşağıdaki denklemlerle ifade edilebilir [6]:

Anodik reaksiyon:



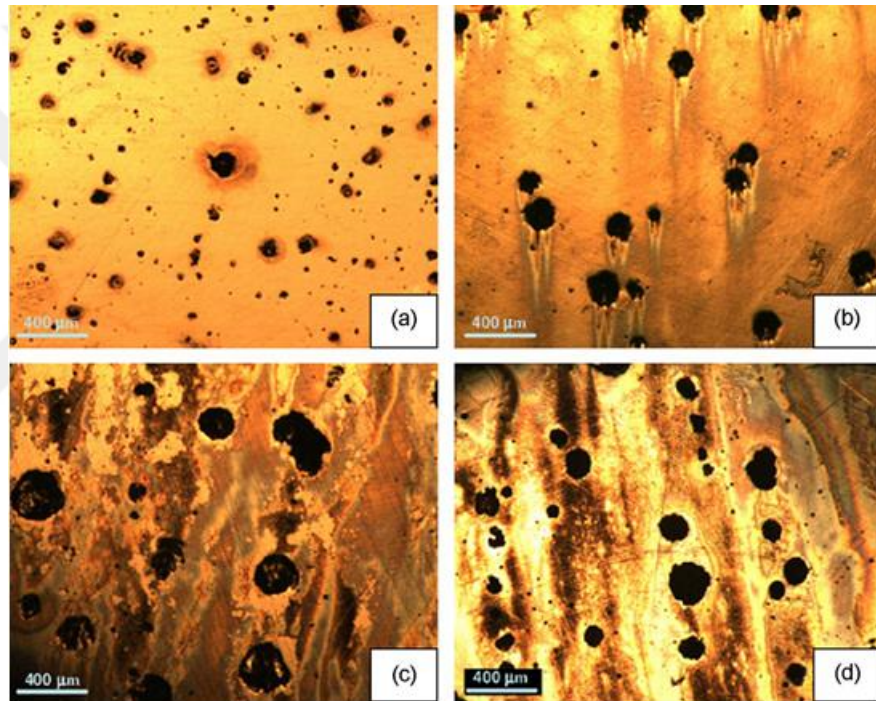
Katodik reaksiyon:



Korozyon ürünü reaksiyonu:



Korozyon işlemi sırasında, genel elektrik nötrlüğünü korumak için hem anodik hem de katodik reaksiyonların dengede olması gerekir. İmplant metalik malzemeleri üzerinde meydana gelebilecek farklı korozyon tipleri, oyuklaşma, çatlak, galvanik, tanecikler, gerilme korozyonu çatlaması, korozyon yorulması ve aşınma korozyonudur. Şekil 2.3.'te 316L paslanmaz çelik biyomalzemesinin çeşitli solüsyonlarda korozyona uğramış yapısı görülmektedir.



Şekil 2.3. 316L paslanmaz çelik numunesinin (a) NaCl, (b) NaCl+albümin, (c) fosfat, (d) fosfat + albümin çözeltilerinde oyuklanma korozyon hasarları [6].

Uzun süreli kullanımları sırasında implante edilmiş metalden metal iyonlarının korozyon ve aşınma ile vücuda salınması kaçınılmazdır. Malzemelerden salınan bu iyonlar, hücre ve dokularda olumsuz reaksiyonları tetikleyerek çeşitli rahatsızlıklara ve korozyon yorgunluğundan dolayı implant malzemenin başarısızlığına sebep olabilir. Bir çözelti içerisinde iki farklı metal mevcutsa, daha yüksek potansiyele sahip olan metal anot haline gelir ve buradaki korozyon, tek bir metalin bulunduğu sistemdeki korozyondan çok daha hızlı bir şekilde gerçekleşir. Bu nedenle metalik

implantın herhangi bir safsızlık içermeyen tek bir metalden yapılması gerekmektedir. Korozyon ürünlerinden kaynaklanan başarısızlık ve gerilme kalkını oluşumu, implant malzemenin yerinden çıkması, yıpranması gibi diğer durumlarda da biyomalzemenin değiştirilmesi gerekmektedir [13, 20].

Tablo 2.7.'de vücut içerisinde bulunan bazı metallerin normal konsantrasyonları ve implante edilen biyomalzeme tarafından bu elementlerin salınımı ve normalden fazla konsantrasyonlarda vücutta bulunması durumunda ortaya çıkabilecek bazı rahatsızlıklar verilmiştir [16].

Tablo 2.7. Vücutta bulunan bazı metalik elementler ve etkileri [16].

Metalik element	Vücuttaki normal konsantrasyon	Fazla konsantrasyonda vücutta etkisi
Fe	4-5 g (tüm vücutta)	Karaciğeri büyütebilir, diyabet ve kalp yetmezliğine neden olabilir.
Cu	0.9-2,8 µg/L	Karaciğer arızasına neden olur ve Wilson hastalığı olarak bilinen genetik bozukluğa yol açabilir.
Zn	2 g (tüm vücutta)	Anemi ve kırık oluşumuna neden olabilir.
Mn	2-4 mg/gün (tüm vücutta)	Demir emilimini azaltır.
Co	0.3-0,9 µg/L	B12 vitamininde vardır. Kalp yetmezliğine neden olabilir.
Mo	0.6-13,1 µg/L	İshale ve büyümenin azalmasına neden olabilir.
Cr	0.4-0,6 µg/L	Bazı krom formlarının yüksek seviyeleri kanserojen olabilir.

BÖLÜM 3. TİTANYUM

3.1. Titanyumun Bulunuşu ve Üretimi

Titanyum; 1791 yılında William Gregor tarafından keşfedilmiştir. Gregor İngiltere'nin Cornwall kentinde bulunan Helford nehrindeki manyetik kumu incelemiştir. İncelemesinde önce kumdaki manyetik demiri mıknatısla yapıdan uzaklaştırmış ve kalan kumu da hidroklorik asit ile muamele ederek günümüzde “İlmenit (FeTiO_3)” olarak bilinen yeni bir elementin saf oksidini üretmeyi başarmıştır. Bundan 4 yıl sonra Alman kimyacı Martin Heinrich Klaproth bağımsız olarak, Maceristan mineralini arıtarak, şu anda “Rutil (TiO_2)” olarak bilinen titanyum oksidi keşfetmiştir. Klaproth ayrıca bu yeni elemente Yunan mitolojisindeki Titan ırkından etkilenerek “Titanyum” adını vermiştir. Gregor'un ve Klaproth'un titanyumu keşfetmesinden sonra titanyum minerali ile ilgili çeşitli çalışmalar olsa da elementin ticari olarak saf halinin üretimi 1932 yılında Wilhelm Justin Kroll tarafından gerçekleştirilebilmiştir. Lüksemburg'lu Wilhelm Justin Kroll titanyum endüstrisinin babası olarak bilinmektedir. Kroll 1932 yılında TiCl_4 'ü kalsiyum ile birleştirerek önemli miktarda titanyum üretmiştir. II. Dünya Savaşı'nın başlangıcında Amerika Birleşik Devletleri'ne kaçmış ve burada ABD Maden Bürosunda, indirgeyici madde olarak kalsiyum yerine magnezyum kullanarak, titanyumun TiCl_4 'den indirgenerek ticari olarak üretilebileceğini göstermiştir. Bu yöntem bugün hala en yaygın olarak kullanılan “Kroll Yöntemi” olarak bilinir [11, 21].

3.2. Dünya'da Titanyum Cevherleri

Titanyum aslında nadir bulunan bir madde değildir; yer kabuğunda %0,6 oranla en çok bulunan dokuzuncu element ve alüminyum, demir ve magnezyumdan sonra yer kabuğunda en çok bulunan dördüncü metaldir. Ancak buna rağmen ne yazık ki nadiren yüksek konsantrasyonlarda bulunur ve asla saf halde bulunmaz. Bu nedenle,

bu metalin işlenmesindeki zorluk onu pahalı kılar. Bugün bile titanyum sadece bir grup üretim yöntemiyle üretilir ve diğer yapısal metallerde olduğu gibi sürekli bir üretim mümkün değildir [11].

Ekonomik olarak önem taşıyan titanyum mineralleri; ilmenit (FeTiO_2) (ilk kez keşfedildiği Rusya'da bulunan Ilmensky Dağları'ndan ismini almıştır), rutil (TiO_2) (Latince kırmızı anlamına gelen rutilus kelimesinin kökünden gelir), anatas (Yunanca'da uzantı anlamındadır) ve brokittir (mineralog Henry James Brooke'un ismi verilmiştir). Rutil, anatas ve brokitin kimyasal kompozisyonları aynı olmasına rağmen kristal yapıları farklıdır [21].

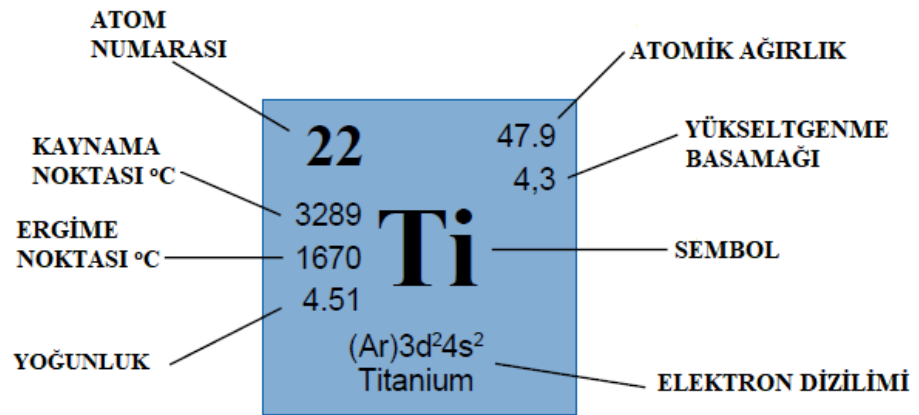
USGS(United States Geological Survey) 2018 yılı verilerine göre; dünya titanyum rezervleri 870 milyon tonu ilmenit ve 932 milyon tonu rutil olmak üzere toplam yaklaşık 932 milyon tondur (Tablo 3.1). Dünya ilmenit, rutil ve anatas kaynakları toplam 2 milyar tondan fazladır ve ilmenit, dünya titanyum mineralleri tüketiminde %89'luk bir paya sahiptir [21].

Tablo 3.1. Dünya titanyum rezervleri (x1000 ton) [21].

İlmenit		Ülkeler	Rezervler	Rutil		Ülkeler	Rezevler
		ABD	2 000			Avustralya	29 000
		Avustralya	250 000			Hindistan	7 400
		Brezilya	43 000			Kenya	13 000
		Kanada	31 000			Mozambik	880
		Çin	220 000			Senegal	
		Hindistan	85 000			Sierra Leone	490
		Kenya	54 000			Güney Afrika	8 300
		Madagaskar	40 000			Ukrayna	2 500
		Mozambik	14 000			Diğer Ülkeler	400
		Norveç	37 000				
		Senegal					
		Güney Afrika	63 000				
		Ukrayna	5 900			Toplam (II)	62 000
		Vietnam	1 600				
		Diğer Ülkeler	26 000				
		Toplam (I)	870 000				
Dünya titanyum rezarvleri toplamı (I + II) = 932 000							

3.3. Saf Titanyumun Genel Özellikleri

Titanyum periyodik tablonun IV A grubunda bulunan bir geçiş elementidir. Atom numarası 22, atomik ağırlığı ise 47.88'dir. Şekil 3.1. titanyumun bazı atomik özelliklerini göstermektedir.



Şekil 3.1. Saf titanyumun atomik özellikleri [22].

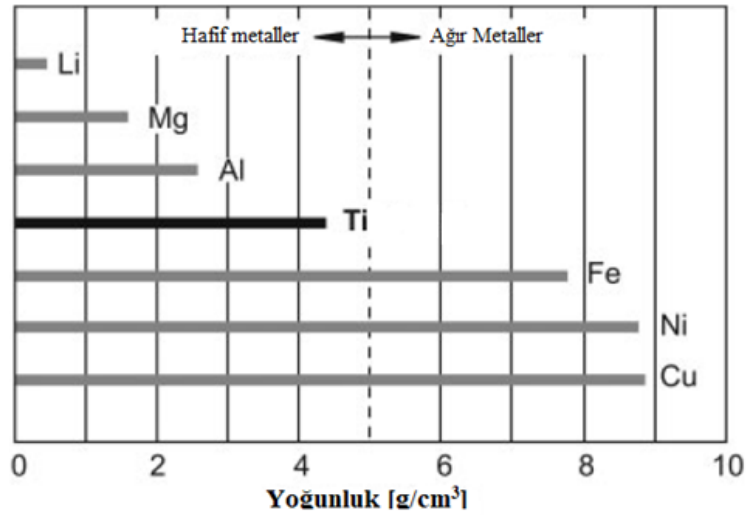
Günümüzde kullanılan periyodik sistemdeki 112 elementin yaklaşık %85'i metal veya metalloid esaslı elementlerdir. Bu metaller; demir veya demir dışı metaller, hafif veya ağır metaller, külçe veya sinter metaller gibi çeşitli özelliklerine göre sınıflandırılabilir. Titanyum demir dışı ve hafif metal olarak sınıflandırılır.

Metallerin özellikleri temelde kafeslerindeki serbest ve hareketli elektronlar sayesinde, atomların metalik bağlanmasına dayanır. Bu sayede metaller; elektriksel iletkenlik, kristal kafeslerde atomik kayma ile plastik deformasyon ve mukavemet kazanma ile sonuçlanan alaşımlama gibi kendilerine has özellikler kazanırlar. Tablo 3.2. saf titanyum elementinin bazı fiziksel özelliklerini göstermektedir [11].

Tablo 3.2. Yüksek saflığa sahip (>%99,9) sahip α -titanyumun 25 °C’ de fiziksel özellikleri [11].

Fiziksel Özellik	Değeri
Kristal yapı	α -HSP
	β -HMK
β Dönüşüm Sıcaklığı (°C)	882 °C
Kafes Parametreleri (nm)	a=0,295
	c=0,468
Yoğunluk (g/cm ³)	4,5
Termal Genleşme Katsayısı (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	8,36
Termal İletkenlik Katsayısı (W/mK)	14,99
Spesifik Isı Kapasitesi (J/kgK)	523
Elektriksel Direnç (10 ⁻⁹ Ω m)	564,9
Elestik Modülü (GPa)	115
Kayma Modülü (GPa)	44
Poisson Oranı	0,33

Metaller ağırlık bakımından geniş bir aralıkta bulunur. 0,5 g/cm³ yoğunluğa sahip lityum en düşük yoğunluğa sahipken, osminyum ve iridyum yaklaşık 22,5 g/cm³ yoğunluklarıyla en ağır metallerdir. Hafif ve ağır metallerin ayrılma noktası 5 g/cm³’tür. Bu nedenle 4,5 g/cm³ yoğunluğa sahip olan titanyum en ağır hafif metaldir. Şekil 3.2.’de gösterildiği gibi titanyum klasik hafif metal alüminyumun iki katı yoğunluğa sahipken demir ve nikelin ise yarısı kadar yoğunluğa sahiptir [11].

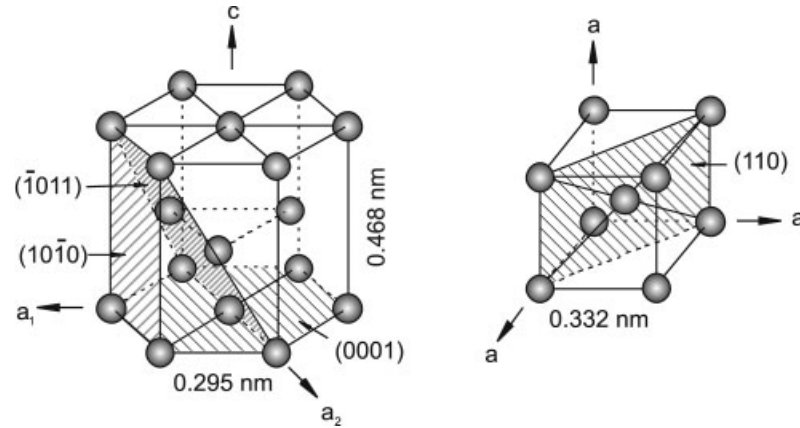


Şekil 3.2. Çeşitli metallerin yoğunlukları [11].

Diğer birçok metal gibi (örneğin Ca, Fe, Co, Zn, Sn, Ce, Hf vs.) titanyum çeşitli kristal yapılarda kristalleşebilir. Bununla birlikte, her kristal yapı belirli bir sıcaklık aralığında kararlıdır. Bir kristal yapıdan başka bir kristal yapıya dönüşüme, allotropik dönüşüm, dönüşüm sıcaklığına ise transus sıcaklığı denir. Kristal yapının değişmesi titanyum alaşımlarının çok çeşitli özelliklerinin temeli olduğu için merkezi bir öneme sahiptir [11].

Saf titanyum, 882 °C’de bir allotropik dönüşüm sergileyerek; düşük sıcaklıklardaki hekzagonal sıkı paket (HSP) yapısından (α fazı), hacim merkezli kübik (HMK) yapıya (β fazı) dönüşür ve ergime derecesi olan 1668 °C’ye kadar bu kristal yapıda kararlıdır. Belirtilen allotropik faz dönüşüm sıcaklığı metalin saflığına bağlıdır çünkü metal yapısında yer alan veya arayer atomlarının varlığı bu sıcaklığı değiştirebilir [11, 23].

Saf titanyumun oda sıcaklığında HSP yapısı ve a (0,295 nm) ve c (0,468 nm) kafes parametreleri ile β fazında kararlı olduğu 900 °C’de HMK yapısı ve kafes parametresi (a=0,332 nm) Şekil 3.3.’te gösterilmiştir [11].



Şekil 3.3. α (solda) ve β (sağda) fazlarının birim hücreleri [11].

Ticari saflıktaki titanyum, oksijen ve demir içeriğine göre 4 farklı gruba ayrılır. Sınıf sayısı büyüdükçe oksijen ve demir içeriği artar. Yapılarda ayrıca azot, karbon ve hidrojen elementleri de belirli aralıklarda bulunur. Tablo 3.3.'te ticari saflıktaki titanyum sınıfları ve kimyasal bileşenleri verilmiştir [11, 23].

Tablo 3.3. Ticari saflıktaki titanyum sınıfları ve kimyasal bileşenleri [24].

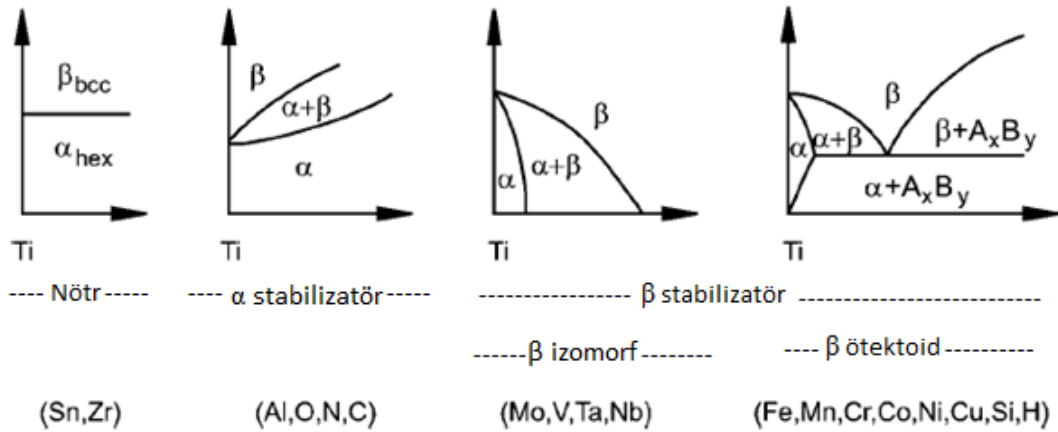
ASTM B265 STANDARTI	Kalite 1	Kalite 2	Kalite 3	Kalite 4
Oksijen (en fazla)	0,18	0,25	0,35	0,40
Demir (en fazla)	0,20	0,30	0,30	0,50
Azot (en fazla)	0,03	0,03	0,05	0,05
Karbon (en fazla)	0,08	0,08	0,08	0,08
Hidrojen (en fazla)	0,015	0,015	0,015	0,015
Titanyum	Kalan			

“Kalite 1” titanyum, en düşük oksijen içeriği ve yine 170MPa ile en düşük akma mukavemetine sahiptir. Oksijen içeriğinin artması titanyuma mukavemet ve şekillendirilebilme özelliği kazandırır. Buna bağlı olarak; iyi derecede süneklik, korozyon direnci ve şekillendirilebilme özelliğine sahip olan “Kalite 2” yaklaşık 275 MPa akma dayanımına ulaşır, akma dayanımı “Kalite 3”te 380 MPa ve en fazla

oksijen içeriğine sahip olan “Kalite 4”te ise 485 MPa değerine ulaşır. Ayrıca oksijen içeriğinin artması yüzde uzama kabiliyetini düşürür [25].

3.4. Titanyum Alaşımları

Titanyum elektronik yapısında eksik bir kabuğun bulunması sebebiyle, $\pm$ %20 boyut farkına sahip elementlerle katı çözelti oluşturabilir [26]. Titanyum içinde çözüldüğünde transus sıcaklığını değiştiren elementler “stabilizatör” olarak bilinirler. Transus sıcaklığını yükselten alaşım elementleri “ α stabilizatörleri” olarak bilinirken, transus sıcaklığını düşüren alaşım elementleri ise “ β stabilizatör” olarak adlandırılır [27]. α veya β fazının stabilizasyonu, alaşım elementinin atom numarası başına düşen elektron sayısına bağlıdır. Elektron/atom 4’ten küçükse alaşım elementi α fazını stabilize eder. Bu oran 4’ten büyük ise alaşım elementi β fazını stabilize eder. 4’e eşit olan elektron/atom oranı nötrdür ve iki faza da etki etmez [26]. Şekil 3.4. alaşım elementlerinin titanyum alaşımlarının faz diyagramlarına etkisini göstermektedir.



Şekil 3.4. Titanyum alaşımlarının faz diyagramlarına alaşım elementlerinin etkisinin şematik gösterimi [11].

Titanyum alaşımları sahip oldukları mikroyapıya göre α , $\alpha+\beta$ ve β alaşımları olarak sınıflandırılabilir.

3.4.1. α alaşımları

Saf titanyum ile α alaşımı yapan elementler, nötr elementler ve α stabilizatörü olan, Sn, Zr, Ga, Al, O, N ve C elementleridir. Bu alaşımlar ayrıca α fazı içerisinde sınırlı çözünürlüğe sahip sınırlı miktarda Fe, V ve Mo elementlerini de içerir [28, 29].

α faz alaşım elementlerini arttırmak genel olarak; beta-transus sıcaklığının, sürünme dayanımının yanı sıra yüksek sıcaklıktaki mukavemetin, akma dayanımının ve kaynaklanabilirliğin artırılmasını sağladığı kabul edilir [28].

α alaşımları genellikle β alaşımlarına göre daha üstün sürünme direncine sahiptir. Bu yüzden yüksek sıcaklıklarda tercih edilirler. β alaşımlarının bir özelliği olan sünek-gevrek geçişin α alaşımlarında olmaması bu alaşımları kriyojenik uygulamalar için de üstün kılar. Yani α alaşımları çok düşük sıcaklıklarda da mekanik özelliklerini korudukları için tercih edilirler. α alaşımları $\alpha+\beta$ veya β alaşımlarının aksine sadece kararlı α fazı içerdiklerinden dolayı ısıtılma işlemi ile güçlendirilemezler [28]. α alaşımlarının mukavemetlerini arttırmak, yer alan (oksijen, karbon, azot) veya ara yer (alüminyum, kalay, zirkonyum) katı çözümleri, tane boyutu modifikasyonu ve ikinci bir α fazı ile çökelme sertleştirilmesi gibi mekanizmalar ile sınırlıdır [29].

α titanyum alaşımları ayrıca çeşitli agresif ortamların korozyonuna en dayanıklı yapısal malzemeler arasındadır. Bu, titanyumun yüzeyinde oluşan koruyucu pasif film sayesinde ve bu oksit film titanyuma korozyona karşı yüksek direnç kazandırır [29].

3.4.2. β alaşımları

Genel olarak, β stabilize edici elementler, V, Mo, Nb, Ta ve Cr gibi geçiş metalleridir ve transus sıcaklığını düşürmelerinin yanında yapıya çok fazla gevreklik kazandırır. Bu alaşım elementlerinin yanı sıra Ti bazlı alaşımlara, yapının; mekanik dayanım, kimyasal kararlılık, dökülebilirlik ve/veya tane boyutu inceltme gibi özelliklerini geliştirmek için sık sık Fe, Cu, Ni, Si ve B elementleri eklenir.

β alaşımları, şekillendirilebilirlik, özellikler ve potansiyel uygulamalar açısından en umut verici titanyum alaşım gruplarından ancak buna rağmen dünya genelinde β alaşımlarının kullanımı birkaç β alaşımından oluşmaktadır. HMK kristal kafese sahip olan β fazı sünektir ve bu nedenle β titanyum alaşımları kolayca soğuk şekillendirilebilir. β alaşımları sünek-gevrek geçiş gösterme eğilimlidir ve bu nedenle kriyojenik uygulamalar için kullanılmazlar. β alaşımları için ana alaşım elementleri - molibdenum, niyobyum ve tantalum- aynı zamanda alüminyum ve kalay gibi alfa stabilize edici elementlerden daha fazla biyouyumlu olduğu düşünülen elementlerdir. β faz alaşım elementlerini artırmak; oda sıcaklığındaki mukavemeti, ısıtılma işlem ve şekillendirilme yeteneğini, deforme edilebilirliği artırır. Bu alaşım grubu, tüm titanyum esaslı malzemeler arasında en yüksek mukavemet, yorulma direnci ve çevresel dirence sahiptir [8, 28].

β alaşımları, çok yüksek deformasyon sertleşmesi yeteneğine sahiptir. β alaşımları ayrıca yüksek ısıtılma işlem yeteneğine sahiptir. Örneğin çözeltiye alma işleminden sonra 450-650 °C aralığındaki sıcaklıklarda yapılan yaşlandırma işlemi çok yaygın uygulanır.

3.4.3. $\alpha+\beta$ alaşımları

Titanyum alaşımlarında küçük miktarlarda bile β stabilizatörün α fazına sahip alaşıma eklenmesi oda sıcaklığında iki fazlı yapıyı stabilize edebilir. β alaşım elementlerinin oranı arttıkça yapıdaki β fazının oranı da artacaktır. α titanyum alaşımlarına %4-6 arasında β stabilize edici alaşım elementlerinin eklenmesi, oda sıcaklığında kararlı olan ve α ve β fazlarını birlikte içeren $\alpha+\beta$ alaşımlarını oluşturur [22, 26].

$\alpha+\beta$ alaşımlarında, β fazından çok daha fazla α içeren alaşımlara genellikle “ α ’ya yakın” $\alpha+\beta$ alaşımı denir. Bu alaşım sınıfında mukavemet artışı genel olarak, transus sıcaklığının üzerindeki $\alpha+\beta$ alaşımının, hızlı bir şekilde soğutulması ve uygun bir α

çökeltisi elde etmek için transus sıcaklığının altında yaşlandırılması ile gerçekleştirilir [28].

%10 ila 50 β fazı içerebilen $\alpha+\beta$ alaşımları, α ve β fazlarının arasında bir özellik sergilerler [23, 28]. Bu alaşımlar optimum özelliklerin istendiği uygulamalarda kullanılabilir [8].

$\alpha+\beta$ alaşımlarının en yaygın kullanılanı Ti-6Al-4V alaşımıdır ki günümüzde kullanılan tüm titanyum esaslı alaşımların %50'sinden fazlası bu bileşime aittir. Titanyumun ilk alaşımlarından olan bu alaşım dengeli özelliklerinden dolayı en çok test edilen ve geliştirilmeye çalışılan titanyum alaşımıdır ve havacılık endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır [11, 26].

Tablo 3.4.'te çeşitli titanyum alaşımlarının mekanik özellikleri ve Tablo 3.5.'te alaşım elementlerinin α ve β alaşımlarına kazandırdıkları özellikler verilmiştir.

Tablo 3.4. Titanyum ve alaşımlarının mekanik özellikleri [25].

Alaşım	Çekme Dayanımı (MPa)	Akma Dayanımı (MPa)	Uzama (%)	RA (%)	Elastik Modülü (GPa)	Alaşım Tipi
Saf Ti Kalite 1	240	170	24	30	102.7	α
Saf Ti Kalite 2	345	275	20	30	102.7	α
Saf Ti Kalite 3	450	380	18	30	103.4	α
Saf Ti Kalite 4	550	485	15	25	104.1	α
Ti-6Al-4V ELI (tavlanmış)	860-965	795-875	10-15	25-47	101-110	$\alpha+\beta$
Ti-15Mo-5Zr-3Al						β
(ST)	852	838	25	48	80	
(yaşlandırılmış)	1060-1100	1000-1060	18-22	64-73		
21RX (tavlanmış)						β
(Ti-15Mo-2.8Nb-0.2Si)	979-999	945-987	16-18	60	83	

Tablo 3.4. (Devamı)

Alaşım	Çekme Dayanımı (MPa)	Akma Dayanımı (MPa)	Uzama (%)	RA (%)	Elastik Modülü (GPa)	Alaşım Tipi
Ti-5Al-1.5B	925-1080	820-930	15-17	36-45	110	$\alpha+\beta$
Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0.2Pd						
(tavlanmış)	860	790	21	64	89	
(yaşlandırılmış)	1109	1020	10	39	103	
Ti-15Zr-4Nb-4Ta-0.2Pd						
(tavlanmış)	715	693	28	67	94	$\alpha+\beta$
(yaşlandırılmış)	919	806	18	72	99	
Ti-13Nb-13Zr						
(yaşlandırılmış)	973-1037	836-908	10-16	27-53	79-84	β
TMZF (Ti-12Mo-6Zr-2Fe)	1060-1100	700-1060	18-22	64-73	74-85	β
(tavlanmış)						
Ti-15Mo (tavlanmış)	874-851	544-736	21-10	82	78-81	β
Tiadyne 1610	852	838	25	48	80	β
(yaşlandırılmış)						

Tablo 3.5. Çeşitli titanyum alaşımları ve alaşım elementlerinin etkileri [28].

	α ve α yakın	$\alpha+\beta$	β ve β yakın
Dengeleyici elementler	Al, Sn, Ga, Zr, C, O, N		V, Mo, Nb, Ta, Cr, Fe, W, Si, Ni, Co, Mn, H
Alaşımlar	Ticari saflıktaki Ti	Ti-5Al-2.5Fe	Ti-3Al-8V-6Cr-4Mn-4Zr
	Ti-5Al-2.5Sn	Ti-5Al-2Mn-2Fe	Ti-4.5Al-3V-2Mo-2Fe
	Ti-5Al-6Sn-2Zr-Mo	Ti-5Al-3Mo-4Zr	Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr
	Ti-6Al-2Sn-4Zr-Mo	Ti-5Al-2.5Fe	Ti-6Al-6Fe-3Al
	Ti-8Al-1Mo-1V	Ti-6Al-7Nb	Ti-10V-2Fe-3Al
		Ti-6Al-4V	Ti-13V-11Cr-3Al
		Ti-6Al-6V-2Sn	Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn
		Ti-6Al-2Sr-4Zr-Mn	Ti-35V-15Cr
			Ti-8Mo-3V-2Fe-3Sn
			Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn
			Ti-30Mo, Ti-40Mo
			Ti-13Nb-13Zr
			Ti-25Pd-5Cr
			Ti-20Cr-0.2Sn
			Ti-30Ta

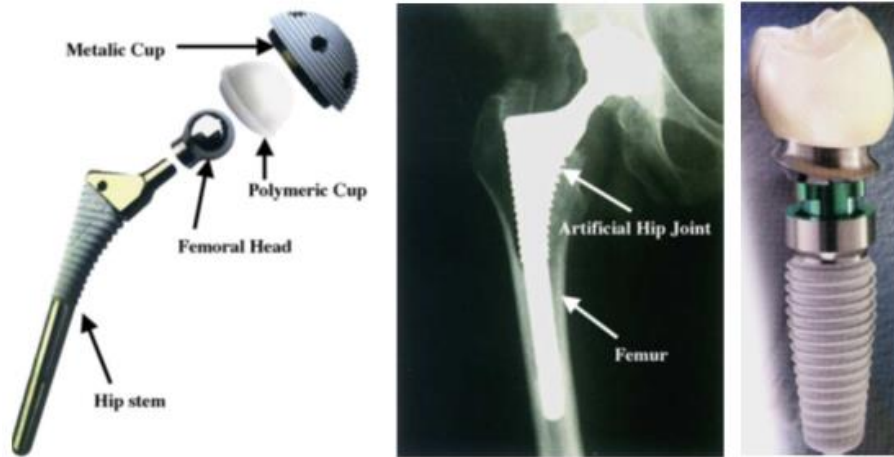
Tablo 3.5. (Devamı)

	α ve α yakın	$\alpha+\beta$	β ve β yakın
Spesifik yoğunluk			
25 °C’de dayanımı			
25 °C’de tokluğu			
Elastikiyet modülü		Ok yönünde artar.	
Yaşlandırma sertliği			
Sertleştirilebilirlik			
Plastik şekillenebilirlik			
Gerinim oranı hassasiyeti			
β dönüşüm sıcaklığı			
İşlenebilirlik			
Isı direnci		Ok yönünde azalır.	
Kaynak edilebilirlik			
Yüksek sıcaklık dayanımı			
Sürünme dayanımı			

BÖLÜM 4. TİTANYUMUN BİYOMEDİKAL ÖZELLİKLERİ

Titanyum ve alaşımlarının dental ve ortopedik biyomalzemeler olarak kullanımı 1960'lı yıllardan itibaren başlamış ve günümüze kadar artarak devam etmiştir. 1969'da titanyumun diş implantları üzerindeki ilk bulgularının yayınlanması, implant uygulamalarında yeni bir çağın başlangıcı sayılmıştır. O tarihten itibaren titanyumun biyomalzeme olarak kullanımı günümüze kadar devam etmiş ve sadece titanyum implantlarının yüzey özellikleri ve şeklinin değiştirilmesi yönünde çalışmalar yapılmıştır [30].

Şekil 4.1.'de örnek ürünleri gösterilen saf titanyum ve titanyum alaşımları, kimyasal stabilitesi, mükemmel mekanik özellikleri ve biyouyumluluğu gibi avantajlı özellikleri sayesinde dental ve ortopedik implant malzemesi olarak sıklıkla kullanılmaktadır [31].



Şekil 4.1. Yapay kalça ve diş implantı şematik gösterimi [32].

4.1. Korozyon Direnci

Korozyon bir metalin bulunduğu ortam ile reaksiyona girerek, oksit, hidroksit veya diğer bileşikler şeklinde bozunmasıdır. İnsan vücudundaki doku sıvısı; su, çözülmüş oksijen, proteinler ve klorür ve hidroksit gibi çeşitli iyonları içerir. Sonuç olarak insan vücudu, implantasyon için kullanılan metaller için çok agresif bir ortam sunar [7]. Vücut sıvısı implant malzemeleri için elektrokimyasal reaksiyonda bir elektrot olarak düşünülebilir. Titanyum ve alaşımlarının cerrahi implant uygulamalarındaki performansı, insan vücudundaki sıvılarda yer alan kimyasal olarak aşındırıcı ortama dayanabilecek biyolojik uyumlulukları ve kabiliyetleri açısından değerlendirilebilir [28].

Titanyum oldukça reaktif bir metaldir ve atmosfere maruz kaldığında oksijen ile mikrosaniyeler içinde reaksiyona girer. $Ti \rightarrow Ti^{+3}$ reaksiyonu için oksijene güçlü afinitesi (Standart Elektot Potansiyeli -1,2 ila -2,0 V) olsa da yüzeyinde kolaylıkla oluşan yoğun pasif oksit film tabakası bu metali korozyona karşı oldukça dirençli hale getirir. Titanyum hava ortamında Ti_6O , Ti_3O , Ti_2O , TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , TiO_2 formlarında ositlenebilir. Bu oksitler arasında TiO_2 termodinamik olarak en yaygın ve kararlı olanıdır. TiO_2 daha önce belirtildiği üzere; rutil, anataz ve brokit olmak üzere üç farklı kristal yapıya sahiptir ancak amorf yapıda da olabilir. Titanyum oksitler arasında öncelikle TiO_2 formunda olan bu oksit tabakası, bilinen en yüksek reaksiyon ısılarından birine (298,16-2000K için $\Delta H = -915$ kJ/mol) sahip olduğu için kolayca oluşur. Ayrıca bu tabaka oksijen tarafından aşılamadığı için pasif bir tabaka olarak yüzeyde kalır. Oluşan oksit tabakası titanyum yüzeyine kuvvetli bir şekilde bağlıdır. TiO_2 ve Ti arasındaki tek bağlanma kuvveti yaklaşık olarak 300 kcal/mol'dür. Bu değer Cr_2O_3/Cr için 180 kcal/mol, Al_2O_3/Al için 320 kcal/mol, Ta_2O_5/Ta ve Nb_2O_5/Nb için ise 420 kcal/mol değerindedir [28].

TiO_2 kimyasal saldırılara karşı çok dayanıklıdır. Titanyum esaslı malzemelerin mükemmel korozyon direnci, kuvvetli bir şekilde titanyuma yapışmış bu koruyucu pasif oksit filmin oluşmasından kaynaklanmaktadır. Titanyumun yüzeyindeki bu doğal oksit filmin kalınlığı, metal ve çevre ortamın bileşimi, metalin işleme

sıcaklığı, yüzey kalitesi gibi faktörlere bağlı olarak 2 ila 7 nm arasında değişmektedir [28].

İnsan vücudundaki sıvı normal koşullarda yaklaşık 7,4 pH değerine sahiptir ve %0,9 NaCl içerir. Cerrahi bir operasyon pH değişikliğine neden olabilir. Bu durumda pH önce yaklaşık 7,8'e yükselirken daha sonra 5,5'e kadar düşebilmektedir. Böyle bir ortamın korozyonuna en dayanıklı metaller; titanyum ve titanyum alaşımları, niyobyum ve tantaldır. Bu metalleri dövme ve dökme vitalyum ve paslanmaz çelik malzemeler takip eder. Titanyum ve titanyum alaşımları ile birlikte niyobyum ve tantal, vücut sıvısı içinde pasifliği bozulmayan metal grubuna ait malzemelerdir. Tablo 4.1.'de bazı metalik malzemelerin Hank's çözeltisinde bozunma potansiyelleri ve pasif oksit filmin 7,4 pH değerine sahip %0,9 NaCl çözeltisinde bozulması durumunda yeniden pasifleşme süreleri verilmiştir. Hank's çözeltisi vücut sıvısına benzer içerikte iyonlar ve pH değeri içeren bir çözeltidir. Tablo 4.1.'de görüldüğü gibi titanyum esaslı malzemelerin kobalt-krom ve paslanmaz çelik malzemelere oranla bozunma potansiyeli çok daha yüksektir [11].

Tablo 4.1. Bazı metalik biyomalzemelerin Hank's çözeltisindeki bozunma potansiyelleri ve %0.9 NaCl (pH=7,4) çözeltisindeki pasifleşme süreleri [11].

Malzeme	Bozunma Potansiyeli (V)	Yeniden Pasifleşme Süresi	
		-0,5 V	+0,5 V
FeCrNiMo (Paslanmaz Çelik)	0,2-0,3	>72000	35
CoCr	+0,42	44,4	36
CoNiCr	+0,42	35,5	41
Ti-6Al-4V	+2,00	37	41
Cp-Ti	+2,4	43	44,4
Cp-Ta	+2,25	41	40
Cp-Nb	+2,5	47,6	43,1

Titanyumun pasif oksit film tabakası, vücut içerisine metal salınımını engelleyecek kararlılıkta olsa da, plaka-vida sistemlerinde sürtünme ile veya ameliyat esnasında kullanılan aletlerin mekanik etkisiyle zarar görebilir [11]. Hasar görmüş oksit tabakasının tekrar oluşması ortamda oksijen varlığına bağlıdır. Susuz ve oksijensiz ortamlarda bozulmuş bir filmin varlığı saf titanyum yüzeyini ortaya çıkaracağından, bu koşullarda titanyum korozyona uğrayabilir [32]. Bu nedenle pasif oksit filmin yeniden oluşma süresi çok önemlidir [11].

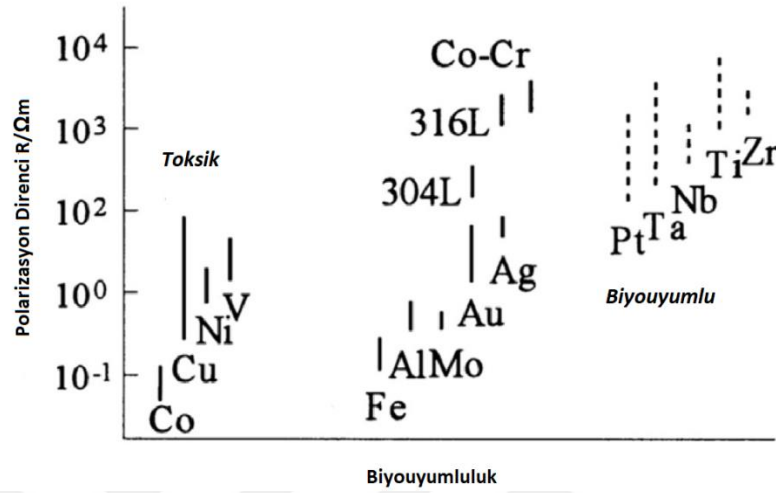
4.2. Biyouyumluluk

Vücut ile implant arasındaki çeşitli etkileşimler ve reaksiyonlar; korozyon sebebiyle implant metalde bir elektron akışı ve çevresindeki dokuda bir iyon akışı üretebilir. Dokudaki bu iyon akışı, sinir hücrelerinin fizyolojik iyon hareketini bozabilir ve ayrıca bu durum korozyon ürünlerinin vücuda salınımına ve toksisiteye sebep olabilir. Bu etkileşimlerin meydana gelip gelmeyeceği, söz konusu alaşımın fiziksel, kimyasal ve termodinamik özelliklerine bağlıdır [11].

Titanyumun biyouyumluluğu, yüzeydeki pasif oksit tabakasının yapısı, morfolojisi ve bileşimi ile yakından ilgilidir [31]. Titanyum yüzeyindeki bu oksit tabakası düşük iletkenliği sayesinde çevre dokuya iyon akışını ve implant yapısındaki elektron akışını büyük ölçüde engelleyebilir. Ayrıca korozyon direncinden dolayı, dokularda ve organlarda korozyon ürünlerinin birikmesini önler ve böylece toksisite sınırının aşılması durumunda ortaya çıkan aşırı duyarlılığı engeller. Oksit tabakasının suya benzer dielektrik sabitine sahip olması ve bu nedenle izolasyon etkisi göstermesi sebebi ile, titanyum implantları kemik veya doku tarafından yabancı cisimler olarak tanınmamaktadır. Bu yüzden titanyum biyouyumlu bir malzeme olarak kabul edilir [11].

Bununla birlikte, Al ve V elementlerinin insan vüducu üzerinde alerjik etkisi olduğu bilinmektedir. Bu nedenle Al ve V'nin yerine Zr, Ta ve Mo gibi insan vüducu için nispeten daha güvenli olduğu düşünülen elementler kullanılarak Ti alaşımlarının geliştirilmesi önerilmektedir [16]. Bu amaçla vanadyum yerine niyobyum

kullanılarak biyoyum kaybetmeden yüksek dayanım elde etmek için Ti-6Al-7Nb alaşımı geliştirilmiştir [34]. Şekil 4.2. farklı metalik biyomalzemelerin biyoyumluluğunu göstermektedir.



Şekil 4.2. Metallerin biyoyumlulukları ve polarizasyon dirençleri [16].

4.3. Osseointegrasyon

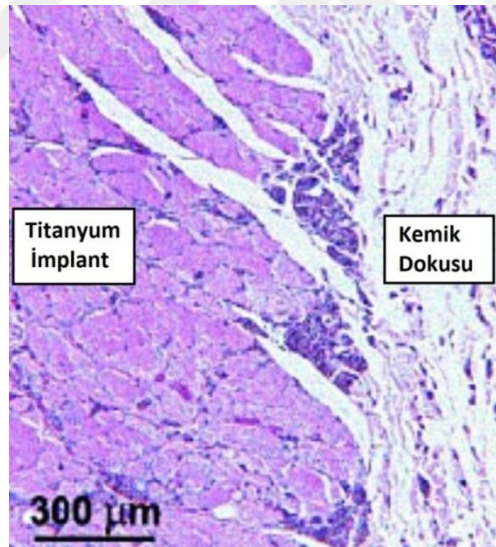
Osseointegrasyon; implant malzemenin canlı destek alveol kemiği ile arasında başka herhangi bir doku bulunmaksızın, yapısal ve fonksiyonel olarak bir bağlanma ve bütünleşme yeteneğine verilen addır [35].

Titanyum ve alaşımlarından üretilen implantlar vücut içerisine yerleştirildiklerinde ilk önce implant yüzeylere protein göçü meydana gelir. Ardından implant makrofajlar ile etkileşime girer. Böylece implant yüzeyi fibroblastları kendisine çekerek doku ile implant yüzey arasında bir bağlanma oluşturur. Titanyum implantların kullanıldığı operasyonlarda iyileşme hızının diğer metalik implantlara oranla daha yüksek olduğu tespit edilmiştir [8].

Daha önce yapılan çalışmalar, titanyum yüzeyinin kemik doku ile yakın bir temas halinde olmasından dolayı bu yüzeylerde kemik oluşumunun, diğer metallere oranla daha fazla seviyede ve daha iyi olduğunu göstermiştir. Ayrıca uygulanan implant

malzemede hiçbir gevşeme meydana gelmez ve implantın doku ile temas etme süresi arttıkça implant-doku arasındaki bağlanma kuvveti de artar [11].

Yapışma mukavemetini artıran bir başka işlemler ise titanyum implantlarının yüzey modifikasyonlarıdır. Yüzeydeki pürüzlülüğün artması ile implant-doku arasında bağlantı oluşabilecek alan da artar ve buna bağlı olarak yapışma mukavemeti de artırmaktadır. Titanyum oksitin, 2,9 ila 12,7 arasındaki pH bölgesinde biyomoleküller ile reaksiyona girerek aktif OH^- (hidroksil) oluşturabildiği bilinmektedir. Bu aktif Ti-OH^- bölgelerine gönderilen kalsiyum (Ca) ve fosfor (P) yapıda kemik dokusuna benzer bileşiklerin oluşmasını teşvik etmektedir [11]. Ayrıca yüzeydeki oksit oranını artırmak da osseointegrasyona fayda sağlayabilir. Yüzey modifikasyonunda en yaygın kullanılan ticari yöntemler; kumlama, asitle dağlama ve hidroksiapatitin plazma sprey yöntemi ile püskürtülmesidir. Şekil 4.3.'te titanyum implant ve kemik dokusu ara yüzeyi gösterilmiştir [31].



Şekil 4.3. Titanyum implant ve kemik doku arasındaki bağlantı [31].

4.4. Mekanik Özellikler

Yapay kalça eklemleri ve diş protezleri gibi sert dokular yerine kullanılacak titanyum alaşımlarının; mukavemet, elastik modül, yorulma direnci, aşınmaya karşı direnç, süneklik, çekme dayanımı gibi özellikleri uygun seviyelerde kontrol edilmelidir. Bu

faktörler genel anlamda mekanik biyoyumluluklar olarak adlandırılabilir [36, 37]. Uygulanacağı dokuya benzer mekanik özellik değerlerine sahip olması implant malzemenin klinik başarısını artırmaktadır [36].

Titanyum biyomalzeme olarak genellikle iki şekilde kullanılır: ticari olarak saf titanyum ve Ti-6Al-4V. Saf titanyum nispeten zayıftır ve protezlerde genellikle gözenekli bir kaplama olarak kullanılır. Gözenekli kaplamalar eklem protezlerinde ve diş implantlarında, kemiğin bu gözeneklere doğru büyümesini teşvik ederek implantın uzun süreler için kullanılmasını sağlar. Yapay eklem ve sabitleme sistemleri için yaygın olarak kullanılan Ti-6Al-4V; paslanmaz çelik ve kobalt alaşımlarının kabaca yarısı kadar bir elastik modülü değerine sahiptir. Ortopedideki yük taşıma implantlarının elastik modülü, stres koruması olarak bilinen bir olay sebebiyle önemlidir. Bir kemiğin maruz kaldığı yük, kemik ile implant arasında paylaşılıyorsa, kemiğe verilen yükün oranı kemiğin ve implant malzemenin elastik modüllerinin bir fonksiyonu olacaktır. Eğer implant malzemesinin elastik modülü kemikten önemli ölçüde daha yüksekse, kemiğin maruz kaldığı gerçek yük orantılı olarak daha düşük olacaktır. Bu stres korumasından dolayı, kemik yük taşıma yeteneğini azaltmak için kendini yeniden şekillendirir. Kemik kalitesinin bozulmasına neden olan bu durum, kemiğin elastik modülüne yakın bir değere sahip malzeme kullanılarak önlenabilir. Kortikal kemiğin elastik modülü yaklaşık 15-20 GPa'dır. Titanyum alaşımının elastik modülü ise 200 GPa veya daha fazla değere sahip olan paslanmaz çelik ve kobalt alaşımlarına kıyasla 120 MPa değerindedir. Bu nedenle Ti-6Al-4V alaşımının stres korumasına neden olma olasılığı daha düşüktür ve aynı zamanda bu alaşımlardan daha düşük bir yoğunluğa sahiptir [14].

Titanyum ve alaşımlarının yorulma dayanımı diğer saf metal ve alaşımlarına eşit veya daha üstün bir değerdedir. Yorulma dayanımı katsayısı ve elastik modülü ile ilişkilendirilen biyolojik işlevsellik (E/δ_f) değerleri ile ilgili olarak titanyum ve alaşımlarının diğer metallere üstünlüğü ve ayrıca bazı metalik biyomalzemelerin çeşitli mekanik özellikleri Tablo 4.2.'de gösterilmiştir. Elastik modül ne kadar düşükse implant üzerindeki fonksiyonel yük o kadar iyi iletilebilir ve böylece kemik oluşumu uyarılır. Ayrıca gözenekli implantların veya gözenekli bir yüzeye sahip olan

implantların kullanılması ile elastik modülün daha da azalması sağlanabilir [11]. Titanyumdan yapılan implantlar yüksek yüzey kalitesine sahip olmalıdır çünkü yorgulma direnci yüzey koşullarına çok hassastır. Çentikleme titanyumun yorulma direncini %40 oranına kadar azaltabilir [16].

Tablo 4.2. Çeşitli metalik biyomalzemelerin bazı mekanik özellikleri [11].

Malzeme	E (GPa)	Akma Mukavemeti (MPa)	Yorulma Mukavemeti δ_f (MPa)	Kırılma Anında % Uzama	Biyolojik İşlevsellik $((E/\delta_f) \cdot 10^{-3})$
FeCrNiMo	210	450	250	40	1,2
CoCr	200	500	300	8	1,5
CoNiCr	220	850	500	20	2,3
TiAl6V4	105	900	550	13	5,2
TiAl5Fe2.5	105	900	550	15	5,2
Cp-Ti	100	300	200	40	1,8
Cp-Ta	200	300	200	40	1,3
Cp-Nb	120	250	150	70	1,3

4.5. İşlenebilirlik

Titanyum ve alaşımları mevcut tüm üretim prosesleri ile üretilebilir. Örneğin kalça protezleri dövme veya CNC işleme ile üretilirken, protez kapları hassas döküm ile imal edilir [11]. Titanyumun pekleşme üssü ($n=0.05$), 316 paslanmaz çelik alaşımının pekleşme üssüne ($n=0.45$) oranla daha düşüktür. Bu titanyumun daha kolay şekillendirilmesi anlamına gelmektedir. Ayrıca ısı iletim katsayısının ($0.16 \text{ cal/cm/s.}^\circ\text{C}$) çok düşük olması sebebiyle titanyumun, şekil verme işlemleri sırasında ısınması paslanmaz çelik ve kobalt alaşımlarına kıyasla daha azdır [38].

Sonuç olarak titanyum ve alaşımları, paslanmaz çelik ve kobalt alaşımları ile karşılaştırıldığında yüksek özgül dayanımı, düşük yoğunluğu, yüksek korozyon

direnci ve üstün biyouyumluluk ve osseointegrasyon özelliklerine sahiptir. Bununla birlikte, yüksek maliyetleri, düşük sertlik, düşük aşınma direnci ve yorulma dayanımının çentiklere karşı yüksek hassasiyetli olması titanyum ve alaşımlarının kullanımını kısıtlayan dezavantajlardır. Titanyum ve alaşımları sahip olduğu bu üstün özellikler sayesinde biyomedikal uygulamalar için umut verici bir malzeme grubunu oluştururlar [16].

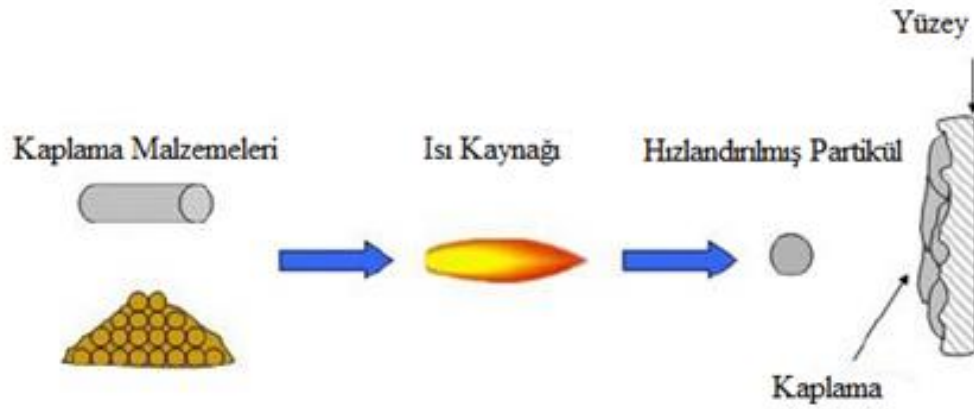


BÖLÜM 5. TERMAL SPREY KAPLAMA TEKNOLOJİSİ

5.1. Giriş

Termal spreycaplama teknolojisi, ilk defa 20. yy.'ın başlarında İsviçreli bilim adamı Dr. Max Ulrich Schoop tarafından bulunmuştur. Dr. Schoop sıvı kurşunu oyuncak bir topa püskürttüğünde, kurşunun oyuncak topun bütün yüzeyine yapışıp tutunduğunu görmüş ve bundan esinlenerek, ısı kaynağı olarak oksijen ve asetileni; erimiş malzemeyi püskürtmek içinse basınçlı havayı kullanan bir tabanca geliştirerek termal spreycaplamateknolojilerinin temellerini atmıştır. Daha sonra bu proses Amerika'da G. Lufkin, R. Axline ve H. Ingham tarafından geliştirilmiş ve 1933 yılında Metco Inc.'in kurulmasıyla hızlı bir şekilde gelişmiş ve uygulanma sürecine girmiştir [39].

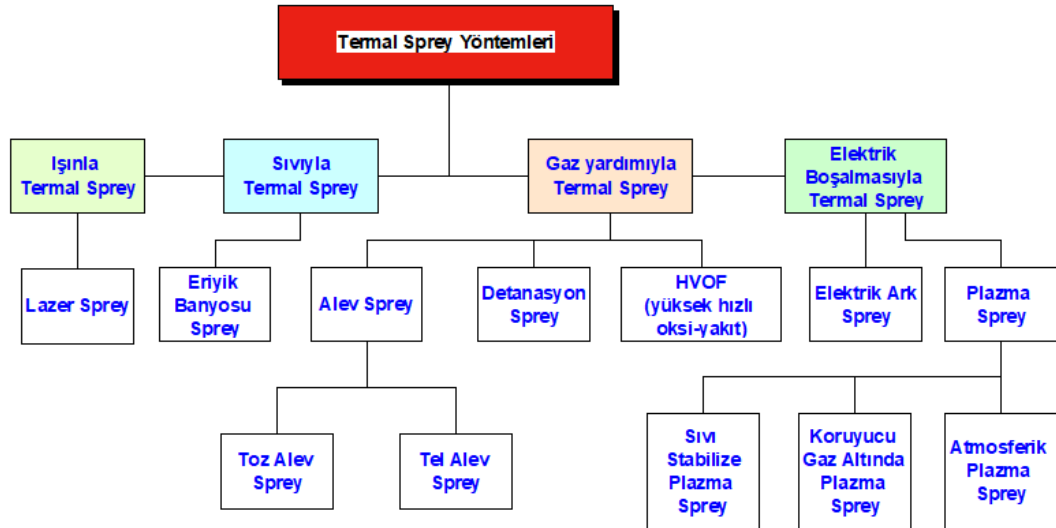
Termal spreycaplamateknolojisi; metalik ve metalik olmayan malzeme gruplarına uygulanabilen, çok sayıda farklı sistemi içinde barındıran, geniş bir kaplama teknolojisinin genel adı olup; endüstride bugün kullanılan kaplama teknolojileri arasında kendisine çok yaygın bir kullanım alanı bulmuştur. Termal spreycaplamateknolojisi temel olarak, toz veya tel kaplama malzemesinin bir enerji kaynağıyla ısıtılıp ergiyik veya yarı ergiyik forma dönüştürülmesi ve ardından ısıtılan bu partiküllerin gaz veya atomizasyon jetiyle hızlandırılarak, daha önceden hazırlanmış altlık malzeme yüzeyine çarptırılması ve bu sayede altlık yüzeyinde ince ve koruyucu bir tabaka oluşturulması esasına dayanır. Böylece; örneğin metallerin tokluk ve şekillendirilebilme ve seramiklerin aşınma, yüksek sıcaklık ve korozyon dayanımı gibi üstün özelliklerine aynı anda sahip olan malzemeler üretilebilir. Şekil 5.1.'de termal spreycaplamateknolojisinin genel çalışma prensibi gösterilmiştir [39, 40].



Şekil 5.1. Termal sprej kaplama teknolojisini şematik gösterimi [40].

5.2. Termal Sprej Yöntemlerinin Sınıflandırılması ve Genel Özellikleri

Termal sprej, püskürtme esasına dayanan kaplama teknolojilerinin genel adı olup; bu başlık altında birçok kaplama yöntemi geliştirilmiştir. Termal sprej yöntemleri ısı kaynağına bağlı olarak Şekil 5.2.'de sınıflandırılmıştır.



Şekil 5.2. Termal sprej yöntemlerinin sınıflandırılması [40].

Termal sprej yöntemlerinin temel özellikleri olan; ısı kaynağı, kaplama sıcaklığı, partikül hızı, kaplama malzemesi, atomizasyon kaynağı ve kaplamaların porozitesi gibi parametrelerin karşılaştırılması Tablo 5.1.'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Termal sprej yöntemlerinin çeşitli özelliklerinin karşılaştırılması [39].

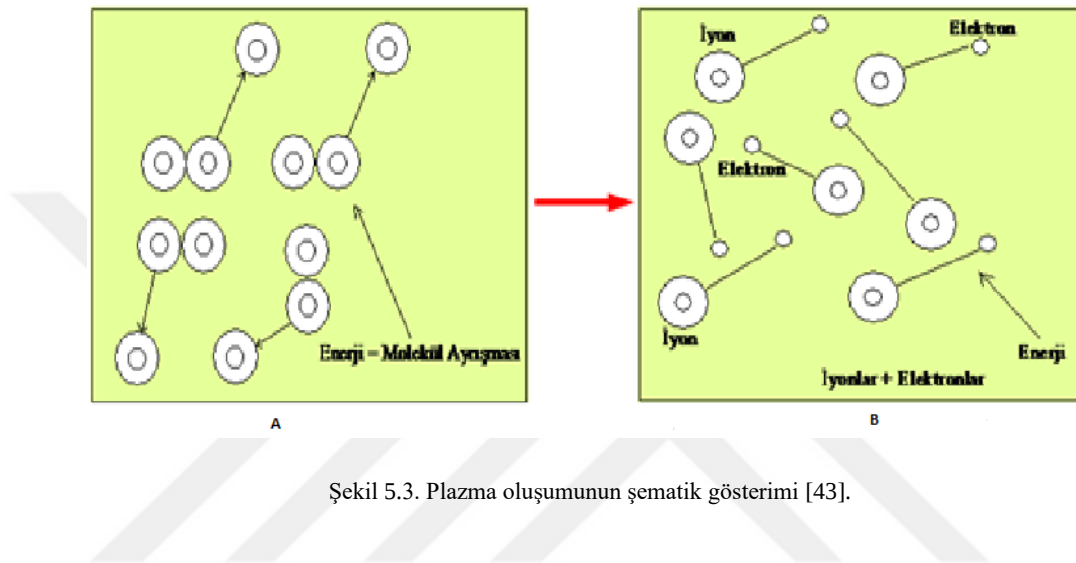
Kaplama Yöntemi	Isı Kaynağı	Atomizasyon Kaynağı	Kaplama Malzemesi	Sprey Sıcaklığı (°C)	Partikül Hızı(m/s)	Porozite (hac. %)
Elektrik Ark Sprey	Elektrot arkı	Hava	Tel	6.000	240	8-15
Alev Sprey	Oksi-yakıt	Şok dalga	Toz	3.300	240	10-20
Plazma Sprey	Plazma	İnert gaz	Toz	16.000	120-600	2-5
HVOF Sprey	Oksi-yakıt	Hava	Toz	2.800	1350	0,25-2
Detonasyon Tabancası	Oksijen Asetilen	Detonasyon Şok dalga	Toz	4.500	800	0,1-1

5.3. Plazma Sprej Kaplama Teknolojisi

5.3.1. Plazma tanımı ve oluşumu

Plazma terimini ilk olarak 1928’de Langmuir, düşük basınçta bir gaz boşaltımının pozitif kolonundaki gaz durumunu tanımlamaya çalışırken kullanmıştır. Plazma yarı kararlı durumda olan kısmen ya da tamamen iyonize olmuş bir gazdır [41]. Maddenin dördüncü hali olarak adlandırılan plazma; nötr atomlardan, pozitif iyonlardan ve serbest elektronlardan oluşur. Plazma, gazın iyonize olmasına yetecek kadar enerjinin bir gaza aktarılmasıyla üretilir. Böylece elektronların ve iyonların birbirlerinden bağımsız hareket etmeleri sağlanmış olur. Şekil 5.3.’te plazmanın oluşumu şematik olarak gösterilmiştir. Plazma haline, bir elektrik alan altında elektronlar gaz içinde hareket ederken, sürekli bir akım sayesinde ulaşılabilir. Gaza verilen enerji kesildiğinde, elektronlar ve iyonlar tekrar birleşerek ısı ve ışık enerjisi açığa çıkarırlar [42].

Görünür evrenin yaklaşık %98'inin plazma şeklinde olduğu tahmin edilmektedir. Dünyada; kuzey ışıkları, güney ışıkları, St. Elmo's fire (Türkçe'de gemici nuru denilen ve genellikle yükseltisi fazla olan paratoner, rüzgar gülü, gemi direkleri ve havadaki uçakların gövdelerinde gerçekleşen elektrik boşalmalarına verilen ad.), şimşek ve yıldırım gibi doğal plazmalar meydana gelir. Yaygın insan yapımı plazmalar arasında ise floresan ve neon tüpler ve ampuller sayılabilir [42].



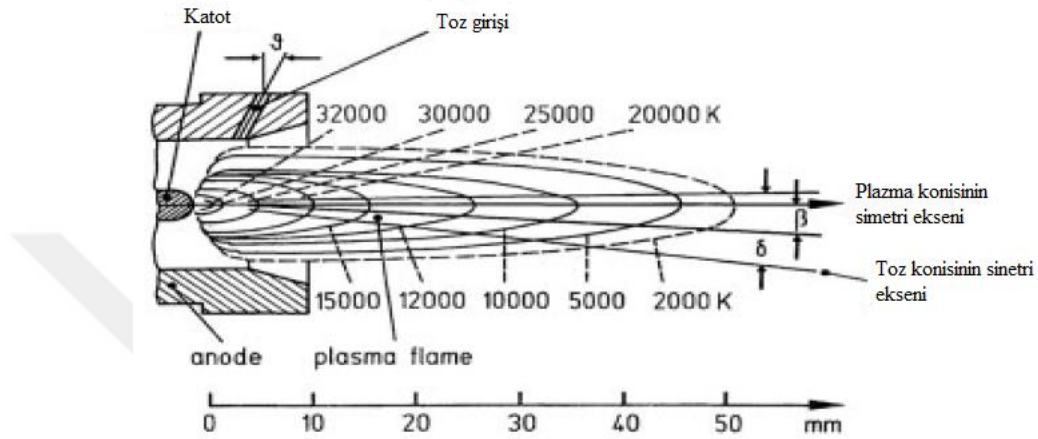
Şekil 5.3. Plazma oluşumunun şematik gösterimi [43].

5.3.2. Plazma sprej kaplama teknolojisi

Plazma enerjisini kaplama oluşturmak için kullanma fikri ilk defa 1909 yılında Almanya'da patentlenmiş ve 1960 yıllarında iki Amerikan şirketi olan Plasmadyne ve Union Carbide birlikte plazmanın ilk cihazını üretmişlerdir. 1970'lerin ortasında ise İsviçre'de Plasma Teknik şirketi kurulmuş ve kurulumundan yaklaşık 20 yıl sonra, ABD şirketi Metco ile birleşerek, bugün plazma kurulumu için ekipman üreten lider şirketlerden biri olan Sulzer Metco adlı yeni bir şirket kurmuştur [41].

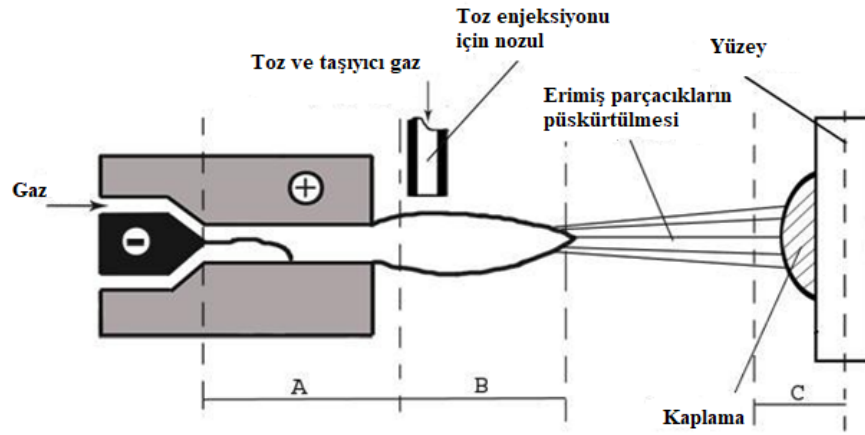
Plazma sprej kaplamalarda; plazma tabancalarının içinde bulunan ve anot görevi üstlenen silindirik nozul ile bu nozulun içine yerleştirilen katodun arasındaki boşlukta elektrik arkı üretilir. Nozul içine gönderilen plazma gazları, elektrik arkının sağladığı enerji yardımıyla iyonize olarak plazmayı oluşturur. Genellikle doğru akım ile üretilen plazma, sıcaklığın gaz hacmini yüksek oranda artırması nedeniyle nozuldaki plazma jeti şeklinde yüksek bir hızla dışarı fırlatılır. Elde edilen plazma

jetlerinin sıcaklıkları çift atomlu gazlar (N_2 , H_2) için 5000-8000 K ve tek atomlu gazlar (Ar, He) için 10000-20000 K arasındadır ve bu plazma jetlerinin temel işlevi, toz partiküllerini erime noktasına kadar ısıtmak ve onları mümkün olan en yüksek hıza çıkarmaktır [41]. Kaplama esnasında bir plazma tabancasının ucunda oluşan plazma jetinin bölgesel sıcaklıkları ve geometrisi Şekil 5.4.'te verilmiştir.



Şekil 5.4. Plazma jetinin sıcaklık dağılımı ve geometrisi [44].

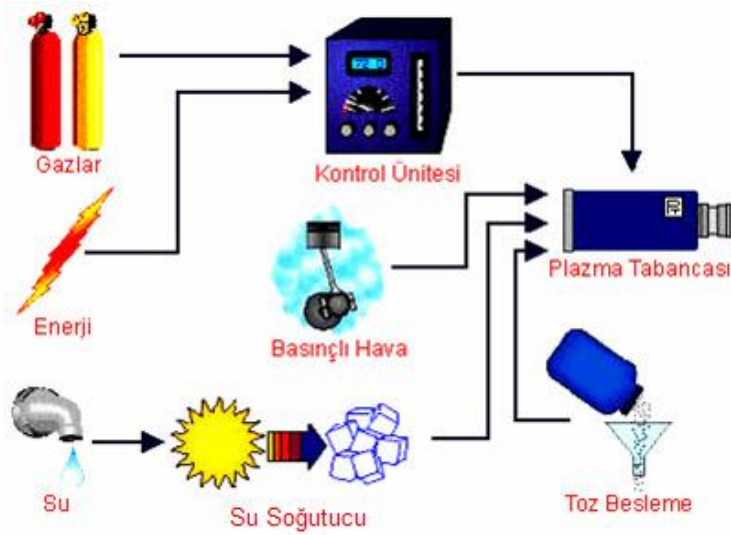
Plazma jeti oluşturulduktan sonra kaplama malzemesini oluşturan toz taşıyıcı gaz yardımıyla, yüksek enerjiye sahip olan plazma jetinin içine enjekte edilir. Plazma ile etkileşime giren toz partikülleri plazma jetini ergimiş veya yarı ergimiş ve hızlanmış olarak terk eder ve kaplamanın oluşturulacağı altlık yüzeyine doğru ilerler [41]. Altlığa ulaşan partiküller yüzeye çarparak splat oluştururlar. Splat; termal sprey kaplamaların en temel yapısı olup, yüzeye çarparak yassılaştıran tek bir damlacık veya partiküle verilen isimdir. Yüzeyde oluşan splatlar sürekli bir kaplama yapısı oluşturmak üzere birbirine katılır veya yapışır [42]. Şekil 5.5.'te plazma sprey prosesinin şematik gösterimi verilmiştir. Kaplama oluşumu Şekil 5.5.'te gösterildiği gibi 3 alt kademeye bölünebilir.



Şekil 5.5. Plazma sprej prosesinin şematik gösterimi, (a) Plazma jetinin oluşumu ve çevre ile etkileşimi, (b) Tozun plazma jetine girişi ve plazma ile etkileşimi, (c) Kaplamanın oluşumu [41].

5.3.2.1. Plazma sprej kaplama sistemi

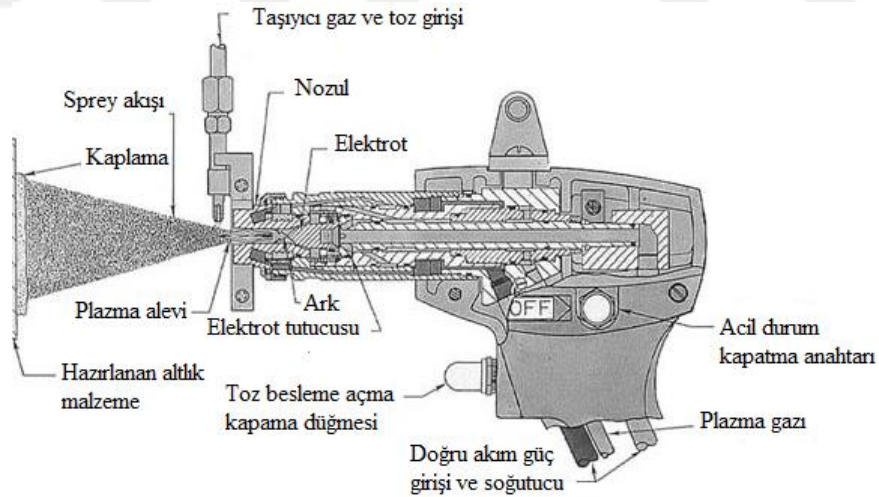
Plazma sprej kaplama sistemi Şekil 5.6.'da gösterildiği gibi; plazma tabancası, güç ünitesi, toz besleme ünitesi, gaz besleme ünitesi, kontrol ünitesi ve soğutma ünitesinden oluşur.



Şekil 5.6. Plazma sprej kaplama sistemi bileşenleri [19].

5.3.2.1.1. Plazma sprey tabancası

Plazma oluşum reaksiyonlarının gerçekleştiği ve plazma sprey kaplama sisteminin en önemli parçası olan tabanca ve bileşenleri Şekil 5.7.'de gösterilmiştir. Bu doğru akım plazma ark tabancası aksenal olarak hizalanmış bir tungsten katot ve aynı zamanda nozul görevi üstlenen bakır bir anoda sahiptir. Bu tabancalarda tungsten iki amaçla kullanılır: birincisi, yüksek bir ergime noktasına ($>3500K$) sahiptir ve ikincisi, iyi bir termiyonik yayıcı olması sebebiyle elektronları serbest bırakarak ark boşalmasını sağlar. Tungsten ucu yüksek akım yoğunluklarına maruz kaldığından erime noktasına yakın bir sıcaklıkta çalışır. Su soğutmalı bakır anot/nozul ısıtılan ve genişleyen gazları sıkıştırarak hızlandırır. Katot doğrudan su soğutmalı olmadığı için, tungstenin yüksek ergime noktası ve iletkenliği sayesinde, oluşan arkın yüksek sıcaklığına dayanmak zorundadır. Doğru akım ark plazma tabancaları, erimeyi ve erozyonu önlemek için yoğun bir şekilde su ile soğutulurlar. Şekil 5.7.'de gösterilen plazma ark tabancasında tozun harici olarak verildiği görülmektedir. Toz girişinin tabancanın içinde olduğu tabanca dizaynları da mevcuttur [42].



Şekil 5.7. Harici bir enjeksiyon plazma püskürtme tabancasının kesiti [42].

5.3.2.1.2. Güç ünitesi

Plazma sprej kaplama sistemleri 40 ila 200 kW aralığında değişen çalışma gücü kapasiteleri ile termal sprej ailesinin en esnek kaplama yöntemidir. Torçun gücü arttıkça gazın iyonizasyonu ve basıncı da artar, böylelikle kaplama malzemesinin ergime oranı ve altlık yüzeyine çarpma hızı da artmış olur [42].

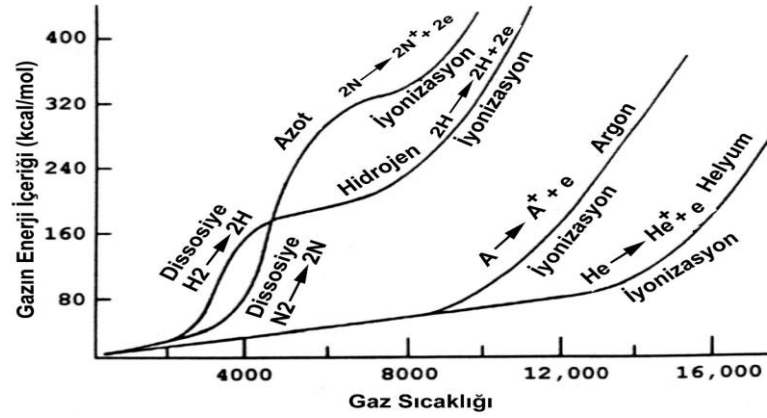
5.3.2.1.3. Toz besleme ünitesi

Toz besleme ünitesi, haznenin içinde tutulan tozların taşıyıcı gazlar yardımıyla plazma jetinin içine taşınmasını sağlayan sistemdir. Plazma gazlarından ayrı bir gaz hattı, tozun hareket etmesini ve plazma jetinin içine taşınmasını sağlayan gazı yönlendirir. Böylelikle tozun akış hızı tam olarak kontrol edilebilir [42, 43].

5.3.2.1.4. Gaz besleme ünitesi ve plazma gazları

Gaz besleme ünitesinin temel görevi belirlenen karışımda plazma gazlarını plazma tabancasına iletmek ve toz besleme ünitesindeki tozları, önce plazma jetinin içine daha sonra da altlık malzeme yüzeyine taşımaktır. Kullanılan bu gazlar ayrıca uçuş esnasında, ısıtılmış kaplama tozlarını sararak bu tozları çevre etkisinden korur.

Plazma sprej kaplama prosesinde, plazma oluşumunu sağlamak amacıyla Ar, He, N₂ ve H₂ gazları kullanılır. Bu gazlar Tablo 5.2.' de gösterildiği gibi çok farklı özelliklere sahiptir ve kullanılacak gaz veya gaz bileşimlerinin seçimi, proses özelliklerini belirlediği için oldukça önemlidir. Çift atomlu gazlar önce dissosiyeye olup daha sonra iyonlaşırlar. Buna bağlı olarak Şekil 5.4.'te görüldüğü gibi çift atomlu gazların iyonlaşma enerjileri tek atomlu gazlara oranla daha yüksektir ve bu gazlar plazma sprej kaplamalarda daha yüksek ısı girdisi sağlarlar. Plazma jetlerinde gaz sıcaklığı ve hızı; anot ve katot tasarımı, güç değeri, gaz akış hızı ve gaz bileşimi ile geniş ölçüde değiştirilebilir [42, 43].



Şekil 5.8. Plazma oluşturmak için kullanılan gazların iyonlaşma enerjileri [45].

Tablo 5.2. Plazma gazlarının özellikleri [43].

Özellik	Plazma Gazları			
	Ar	He	N ₂	H ₂
Relatif molar ağırlık	39,944	40,002	28,016	20,156
Özgül ağırlık (0 °C, 100 kPa)	1,783	0,1785	12,505	0,0898
Isıl iletkenlik katsayısı (0 °C) (W/mK)	0,01633	0,14363	0,0238	0,1754
Özgül ısı kapasitesi (20 °C) (kJ/kgK)	0,511	5,233	1,046	14,268
İyonizasyon potansiyeli (V)	İlk kademe	15,07	24,05	14,5
	Son kademe	27,5	54,1	29,4
Plazma Arkı Sıcaklığı (K)	14000	20000	7300	5100
Ark voltajı (V)	40	47	60	62
Ark girişi (kW)	-----	50	65	120

5.3.2.1.5. Kontrol ünitesi

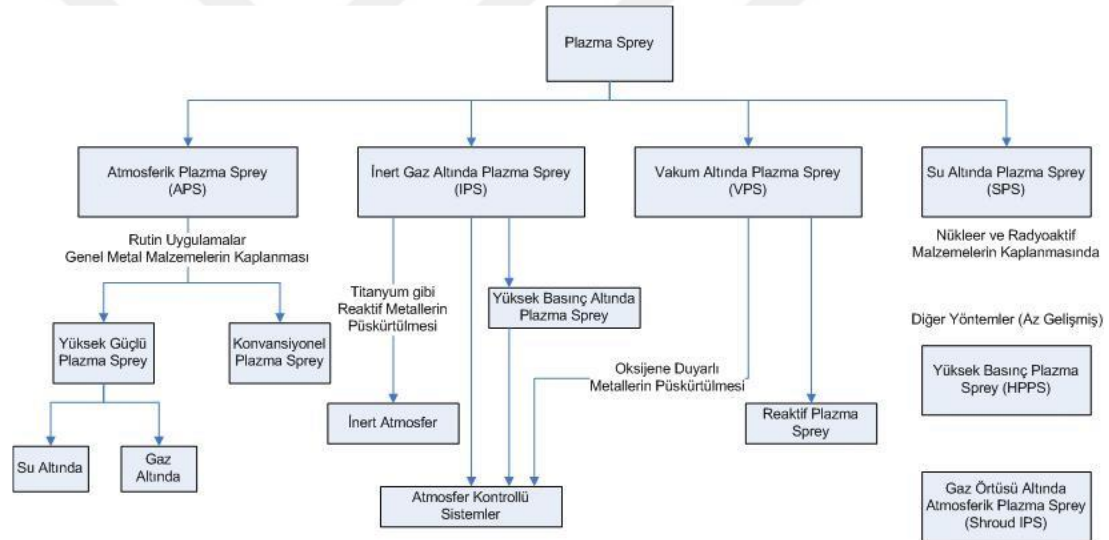
Kontrol ünitesi; akım, gaz akış hızı gibi önemli proses parametrelerinin kontrol edildiği sistemdir. Ayrıca, ekipmanın güvenli çalışması için gerekli olan röleler ve solenoid valfler ve diğer kilitleme düzeneklerinden oluşur. Örneğin plazma arkı, yalnızca soğutma suyu beslemesi açıksa ve su basıncı ve akış hızı yeterli olduğunda sistem çalışabilir [44].

5.3.2.1.6. Soğutma ünitesi

Soğutma ünitesi suyu, plazma tabancasına, güç kaynağı ünitesine ve güç kablolarına göndererek sistemin sıcaklığını kontrol altına alarak güvenli çalışmasını sağlar. Ayrıca bu sisteme bağlı su soğutma sistemi, suyun belirlenen sıcaklıklarda kalmasına olanak tanır [44].

5.3.2.2. Plazma sprej kaplama yöntemleri

Plazma sprej kaplama yöntemleri, kullanılan atmosfere göre Şekil 5.9.'da gösterildiği gibi 4 ana gruba ayrılmıştır.



Şekil 5.9. Plazma sprej kaplama yöntemleri [46].

Plazma sprej kaplama işlemi atmosfer koşulları altında gerçekleştiğinde sistem “Atmosferik Plazma Sprej (APS)” ismini alır. APS yöntemi yüksek kaplama verimine sahip ve ekonomik bir yöntem olsa da, sistemin hava ile temasa açık ve prosesin çalışma sıcaklığının çok yüksek olması yöntemin oksit kalıntılarına karşı en hassas yöntem olmasına sebep olmaktadır [47].

Plazma sprej kaplama işlemi, kapalı bir oda içinde ve düşük basınç veya vakum altında gerçekleştirilebilir. Bu durumda plazma sprej “Vakum Altında Plazma Sprej

(VPS)” veya “Düşük Basıncılı Plazma Sprey (LPPS)” adını alır. Bu yöntem APS yöntemiyle kıyaslandığında; daha geniş ve daha uzun plazma jetine, daha düşük artık gerilmelere ve dolayısıyla daha kalın kaplamalar oluşturabilme kabiliyetine ve oksit içermeyen kaplama yapısına sahiptir. Bu yöntemle son derece temiz, yoğun (porozite $<1\%$) ve oksit içeriği olmayan kaplamaların üretilmesi sağlanmaktadır [42, 47].

Plazma spreyn başka bir uygulaması ise inert gaz ortamında gerçekleştirilen “İnert Gaz Altında Plazma Sprey (IPS)” yöntemidir. Buradaki temel amaç ise kaplama tozlarını inert gazlar ile atmosferdeki reaktif gazların etkisinden korumak ve böylece oksit içeriği azaltılmış veya hiç oksit içermeyen kaplamaların elde edilmesidir. İnert gaz olarak genellikle argon kullanılır. Bu yöntem ayrıca ergimeden önce parçalanmaya uğrayan karbür esaslı malzemelerin (örneğin B_4C , TiC) kaplanmasına olanak sağlamaktadır [19].

Plazma spreyn kaplama teknolojisindeki son yeniliklerden biri de “Su Altında Plazma Sprey (SPS)” uygulamasıdır [46].

VPS, LPPS ve IPS gibi düşük oksit içeriği oluşturulmasına olanak sağlayan plazma spreyn yöntemleri oldukça pahalı sistemlerdir. Düşük oksit içeriği elde etmek için kullanılan alternatif bir yöntem de “Gaz Örtüsü Altında Plazma Sprey (Shroud IPS)” veya “Örtülü Plazma Sprey” olarak adlandırılan plazma spreyn yöntemidir. Bu yöntemde kaplama tabancasına bir aparat eklenir. Bu aparat ve plazma jeti arasına soy gaz gönderilerek püskürtülen ergimiş veya yarı ergimiş kaplama tozlarının atmosferin reaktif ortamından korunması amaçlanmaktadır [54]. Şekil 5.10’da APS ve Shroud IPS tabancaları gösterilmiştir. Çalışmamızda APS ve Shroud IPS yöntemleri kullanılmıştır.



Şekil 5.10. (a) APS ve (b) Shroud IPS kaplama tabancaları [54].

5.3.2.3. Kaplanacak yüzeylerin hazırlanması

Termal spreyci yöntemlerinde altlık malzemenin yüzeyinin temiz ve pürüzlü olması istenir. Altlık malzemenin yüzey pürüzlülüğü mekanik kenetlenme için destek sağlar. Daha iyi pürüzlenmiş yüzeyler daha güçlü bir bağ mukavemeti oluşmasını sağlar.

Pürüzlü bir yüzey genellikle kumlama tekniği ile elde edilir. Kumlar; bir haznenin içinde tutulur ve haznenin altında oluşturulan basınçlı hava akımı ile kumlar vakumlanarak önce hortuma sonra da hortumun çıkış ağzının önünde tutulan altlık malzeme yüzeyine yönlendirilir. Kumlama işlemi için kullanılan kumlar alümina, silisyum karbür gibi sert malzemelerden oluşur ve genellikle düzensiz ve çok köşeli yapıdadır. Kumların altlık malzeme yüzeyine çarpmasıyla birlikte, yüzeyi plastik deformasyona uğratarak yüzeyde küçük kraterler oluştururlar ve böylece pürüzlü bir yüzey elde edilmiş olur [44].

Elde edilen pürüzlülük, kumların tane boyutu, şekli ve malzemesine; püskürtme mesafesi ve açısına, hava basıncı miktarına ve altlık malzemenin cinsine bağlı olarak değişmektedir. Pürüzlülük seviyesi kaplama ve altlık arasındaki bağlanmayı doğrudan etkilediğinden, belirtilen parametreler doğru belirlenmelidir [44].

Nihayet temizlenmiş ve pürüzlendirilmiş yüzeyler kaplama için hazır hale gelir. Kumlanmış yüzeylerde çok hızlı bir şekilde oluşan oksit tabakaları yine aynı hızla büyüme eğilimindedir ve ayrıca havadaki nem de malzeme yüzeyini etkileyebilir. Bu

faktörler kaplama kalitesini önemli derecede kötüleştirir. Bu yüzden kumlama ile kaplama arasındaki süre kısa tutulmalı, malzeme kumlandıktan hemen sonra kaplama aşamasına geçilmedir [44].

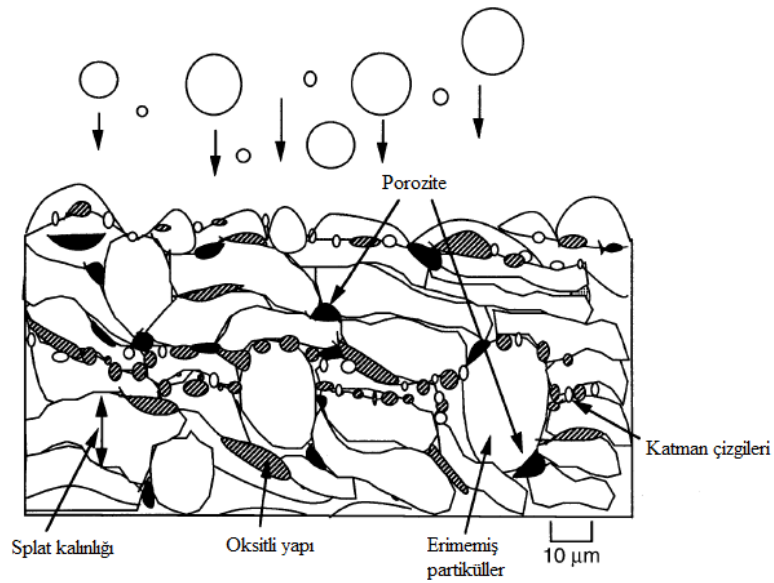
5.3.2.4. Plazma sprej kaplamalarının temel özellikleri

Plazma sprej ile oluşturulmuş kaplamalar, aynı malzemenin kompakt yapısına göre oksijen ve azot içeriğinin artması ve yoğunluğunun azalması gibi etkilerle, mekanik ve fiziksel özellikleri değişmiş farklı özellikler gösteren malzemelerdir. Bu bölümde bu özellikler incelenmiştir.

5.3.2.4.1. Mikroyapı

Plazma jetinde ergitilen partiküller, uçuş sırasında yüzey gerilimleri nedeniyle küresel bir şekil alırlar. Ergimiş veya yarı ergimiş halde bulunan bu partiküller altlık malzeme yüzeyine çarptıklarında küresel formunu kaybederek splat şeklini alır ve hem plazma jetinde kazandıkları, hem de uçuş esnasında sahip oldukları kinetik enerjinin çarpma esnasında ısı enerjisine dönüşmesiyle sahip oldukları enerjiyi, altlık malzemeye aktararak soğuyup katılışır [48].

Nispeten küçük olan bu splatlar altlık malzeme ile etkileşime girdiklerinde ısılarını hızla serbest bırakırlar. Bu nedenle termal sprej işlemleri hızlı katılma ile karakterize edilir. Katılma oranlarının metaller için 10^5 ila 10^8 °C/s'yi bulduğu bu proseste, amorf yapıdan yarı kararlı hale kadar birçok faza sahip olan anizotropik kaplama yapısı üretilir. Ayrıca kaplama tozlarına ve sprej yöntemi ve parametrelerine bağlı olarak oksitli ve/veya nitrürlü bir yapı da oluşabilmektedir [42]. Plazma sprej ile üretilmiş tipik bir kaplama yapısı Şekil 5.10.'da görülmektedir.



Şekil 5.11. Plazma sprej ile üretilmiş kaplamalarının karakteristik mikroyapısı [42].

5.3.2.4.2. Yoğunluk ve porozite

Termal sprej kaplamaların karakteristik bir özelliği olan porozite, kaplama özelliklerini güçlü bir şekilde etkiler. Porozite kaplamanın yapışmasını zayıflatır ve birbirlerine iyi yapışmayan splat veya partiküller; kaplamanın üretim esnasında çatlamasına, katmanların ayrılmasına veya kaplamanın dökülmesine neden olabilir. Açık bir porozite, korozyon veya oksidasyona sebep olan maddelerin kaplama ara yüzüne bağlanmalarına ve ana malzemeyi etkilemelerine izin verebilir. Sert yüzey veya aşınma dayanımı istenen kaplamalarda bulunan porozite ise sertliği ve yüzey pürüzlülüğünü düşürürerek aşınma direncini azaltır. Aşınma dayanımı istenen kaplamalarda bulunan porozite ayrıca yapıdan ayrılan ve aşındırıcı maddeler haline gelen kaplama parçalarının oluşmasına yol açarak kaplama aşınma oranını arttırabilir.

Kaplama yapışmasını ve/veya korozyon direncini düşürmesine rağmen porozite bazı uygulamalarda bilinçli olarak üretilebilir. Örneğin kendiliğinden iyi ısı yalıtıcıları olan oksit seramiklerden oluşan termal bariyer kaplamalara %8 ila %15 porozitenin dahil edilmesi, yalıtım özelliklerini daha da artırır. Gözeneklilik ayrıca termal şok ve termal yorulma direncini de artırır. Medikal implant protezleri, %40'a varan ve

bilinçli olarak oluşturulan poroziteli kaplamaların bir başka uygulamasıdır. İmplantta bulunan porozite, kemiğin kaplamanın içine büyümesini sağlayarak, hastanın iyileşmesini hızlandırır ve iyileşme süresini azaltır [42].

Plazma sprey kaplamalarda %40'a kadar bulunabilen porozite çok önemli bir mikroyapı özelliği olduğundan kökeni anlaşılmalı ve kontrol edilmelidir. Porozite aşağıdaki nedenlerden kaynaklanabilir:

- Katılaşma esnasında malzeme büzülmesi,
- Boşluklara neden olan ergimemiş, yarı ergimiş veya tekrar katılaşmış partiküller,
- Bu erimemiş partiküllerin gölgelemesi nedeniyle doldurulamayan görüş hattı boşlukları,
- Splatların zayıf yapışması ve buna bağlı olarak ayrılması,
- Splat içi veya splatlar arası çatlama,
- Bitişik yüzey veya splatlarda, katılaşmış partiküllerden veya yüzey geriliminden kaynaklanan zayıf ıslanma,
- Kaplama açısı,
- Maskeleme nedeniyle oluşan gölgeleme,
- Soğuma esnasında sıcaklığın düşüşü ile oksijen, azot ve hidrojen çözünürlüğünün azalması,
- Hammadde tozu özellikleri [42, 48].

Porozite kontrolü büyük ölçüde; partikül büyüklüğü dağılımının, toz üretim yönteminin, püskürtülmüş damlacıkların ergime derecesinin, püskürtme hızının ve püskürtme açısının birer fonksiyonudur. Bu parametreler kontrol altına alındığında kaplama porozitesi istenen seviyelere getirilebilir [42].

5.3.2.4.3. Yapışma ve iç gerilme

Plazma sprey kaplamalarda, ana malzeme ile kaplama arasında iyi bir yapışmanın olması oldukça önemlidir. Seramik esaslı malzemeler için yapışma mekanik

kenetlenme sayesinde olurken, metalik malzemelerde yapışmayı sağlayan mekanizmalar; mekanik kenetlenme, Van der Waals kuvvetleri ve difüzyondur. Bu yüzden seramik kaplamaların yapışma mukavemetleri metalik kaplamalara oranla daha düşüktür. En yüksek yapışmayı sağlayan bağlanma mekanizması mekanik kenetlenmedir ve püskürtülen malzemenin ergime derecesine bağlı olarak akışkanlığının ve uygulanan itme kuvvetleriyle hızının artırılması mekanik kenetlenmeyi destekler.

Kaplama malzemesinin eşit dağılım göstermemesi, plazma torçunun görüş açısının kısıtlı olması nedeniyle altlık malzemeyi homojen bir şekilde ısıtamaması, kaplama malzemesinin şekil ve boyutlarının dağılımı, altlık malzeme ile kaplanan malzeme arasındaki termal genleşme katsayısının farklılığı kaplamanın soğuması esnasında basma-çekme iç gerilmelerinin oluşmasına neden olur. Bu iç gerilmeler kaplamanın çatlamasına ve ayrılmasına neden olabilir.

İç gerilmeleri azaltmak için altlık malzeme kaplama sırasında ısıtılabilir veya soğutulabilir. Aynı zamanda altlık ile kaplama arasına “bağ tabaka” adı verilen ve altlık ile kaplama arasındaki termal genleşme katsayısı farkını dengeleyecek bir malzeme kaplanabilir [48].

5.3.2.4.4. Kaplama kalınlığı ve mukavemet

Plazma sprejde, 100 MPa’lık yapışma mukavemeti sağlayan kaplamalar iyi kaplama olarak nitelendirilirken, 50 MPa’lık bir yapışma mukavemeti de yeterli sayılmaktadır.

Plazma sprej ile üretilen kaplamaların mukavemeti kaplama kalınlığının artmasıyla azalmaktadır. Kaplama kalınlığının mukavemeti düşürmesinin sebebi kaplamadaki iç gerilmelerdir. Artan kaplama kalınlığı yapıdaki iç gerilmelerin artmasına sebep

olarak kaplamanın yapışma mukavemetini düşürür. Ekonomik ve teknik nedenlerden dolayı kaplamanın mümkün olduğunca ince uygulanmasında fayda vardır.

Artan kaplama kalınlığının yanı sıra yapıda porozite ve oksit içeriğinin artması da kaplama mukavemetinin düşmesine neden olur [48].

5.3.2.4.5. Sertlik

Üretilen kaplamaların sertlikleri, başlangıçtaki kaplama tozlarının özelliklerine, kaplamanın porozitesine ve heterojen yapısına bağlı olarak 200-2800 HRV gibi büyük bir aralıkta değişebilir. Ayrıca metalik malzemelerin oksitlenmesi kaplama sertliğini artırır. Kaplamaların sertliklerinin ölçülmesi özellikle dikkat gerektirir. Sertlik ölçümünde kaplama kalınlığına bağlı olarak uygulanan yükün değiştirilmesi gerekmektedir.

5.3.2.4.6. Termal iletkenlik ve elektrik iletkenliği

Plazma ile püskürtülen kaplamalardaki termal iletkenliği aşağıdaki gibi açıklanabilir:

- Güçlü metalik bağın olduğu bölgelerde, metal partiküllerinin elektronları ile (λ_e),
- Metal olmayan malzemelerde, partiküller arasındaki latis veya foton termal iletkenliği (λ_f) ile,
- Kaplama yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında, kaplama yapısındaki boşluklarda fotonların radyasyonu (λ_l) ile ve
- Kaplama yapısındaki boşluklarda bulunan gazların termal iletkenlikleri (λ_m) ile.

Buna göre kaplamanın termal iletkenliği aşağıdaki şekilde ifade edilebilir;

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_f + \lambda_l + \lambda_m \quad (5.1)$$

Kaplama malzemelerinin termal iletkenlikleri aynı malzemenin kompakt yapısı ile karşılaştırıldığında biraz daha düşüktür. Bunun dışında termal iletkenlik sıcaklık ile de değişmektedir.

5.3.2.5. Kaplama kalitesine etki eden parametreler

Plazma sprejde, tozun erime oranını, altlığa yapışma kuvvetini ve birikme verimliliğini belirleyen parametreler birbiriyle ilişkilidir. Birikme verimliliği, altlık üzerinde biriken toz miktarının, hammadde olarak tabancaya beslenen toz miktarına oranıdır. Bazı önemli parametreler ve kaplama yapısındaki etkileri aşağıda listelenmiştir:

5.3.2.5.1. Ark gücü

Ark gücü; ark oluşturmak için sisteme gönderilen elektrik akımını ifade eder. Bu akımın bir kısmı plazma gazları ile birlikte plazmayı oluştururken, bir kısmı da; radyasyonla ve ayrıca tabanca soğutma suyuna yayılarak kaybedilir. Kaplama malzemesinin ergime oranı plazma arkı ile temas ettiği süreye bağlı olduğu için, ark gücü tozların kütle akış hızını belirler. Tozların altlık yüzeyde birikme verimliliği ergime oranlarına bağlı olduğu için, artan ark gücü birikme verimliliğini belirli bir dereceye kadar artırır. Bununla birlikte gücü aşırı arttırmak, ergimiş tozların buharlaşmasına yol açar ve birikme verimliliğin düşmesine sebep olur [44].

5.3.2.5.2. Plazma gazı

Plazma jetlerinde argon gazı esas gaz olarak seçilir ve genelde ikincil (yardımcı) bir gaz ile birlikte kullanılır. Yalnızca argon plazması, iyonizasyon potansiyeli ve ısı kapasitelerine bağlı olarak nispeten düşük enerjili bir plazma oluşturur. Öte yandan azot, en sıcak plazma gazlarından biridir ancak reaktif bir gaz olması azotun kullanımını sınırlandırır. Yapıda %20-50 arasında helyum olacak şekilde Argon/Helyum karışımları çok sık kullanılır. Helyum, plazmanın ısı kapasitesini ve termal iletkenliğini artırır. Hacimce yaklaşık %5-15 hidrojen içeren Argon/Hidrojen

karışımları da yaygın olarak kullanılır. Argon/Hidrojen plazmaları, hidrojenin diatomik yapısı ve düşük ağırlığına bağlı olarak Argon/Helyum plazmasından daha yüksek bir entalpi değeri sağlar [42].

5.3.2.5.3. Taşıyıcı gazın akış hızı

Genellikle birincil gazın kendisi taşıyıcı gaz olarak kullanılır. Taşıyıcı gazın akış hızı önemli bir faktördür. Akış hızı çok yüksekse, tozlar plazma jetinin en sıcak bölgesine ulaşmadan bölgeden ayrılır ve ergime yetersiz kalabilir. Akış hızı düşük ise toz plazma jetine girse de tam olarak ısıtılamadan plazmayı terk eder. Bu yüzden taşıyıcı gazın akış hızı toz partiküllerinin plazma ile temasını arttıracak şekilde optimum seviyede ayarlanmalıdır [44].

5.3.2.5.4. Tozun kütle akış hızı

Birim zamanda plazma jetine gönderilen toz kütlesi tozun kütle akış hızını ifade eder. Tozların kütle akış hızları, kaplama oluşturma hızını ve kaplama yapısını belirler. Yavaş kütle akış hızıyla gönderilen tozlar sistemin çalışma verimini ve kaplama oluşturma hızını düşürür. Eğer tozlar yüksek kütle akış hızı ile gönderilirse partiküllerin yetersiz ergimesi ile sonuçlanır ve kaplama yapısının poroziteli olmasına sebep olur. Ergimeyen tozlar ayrıca kaplama esnasında altlık yüzeyinden sekerek yapıdan uzaklaşabilir. Bu durum biriktirme verimliliğini düşür [44].

5.3.2.5.5. Tozun özellikleri

Tozların özelliklerini; sahip oldukları tane boyutu aralıkları, şekilleri, faz bileşimleri, daha önce gördükleri işlemler gibi birçok önemli parametreler kümesi belirler. Örneğin, belirli bir durumda, eğer tozların tane boyutları çok küçükse tozlar buharlaşabilir. Öte yandan, büyük tane boyutuna sahip parçacıkların ergime oranları yetersiz kalabilir, bu nedenle birikme verimi düşecektir. Tozun şekli de oldukça önemlidir. Küresel bir toz, açılal olanlarla aynı özelliklere sahip olmayacaktır. Bu

nedenle farklı morfolojilere sahip olan tozların kaplama parametreleri de değişmektedir [44].

5.3.2.5.6. Sprey mesafesi

Sprey mesafesi, tabancanın ucu ile altlık malzeme arasındaki mesafedir ve bu mesafe kaplama esnasında sabit tutulmalıdır. Bu mesafenin uzun olması püskürtülen ergimiş partiküllerin havada tekrar katılaşmasına neden olabilir. Mesafenin kısaltılması ise partiküllerin yeteri kadar ergimeden yüzeye ulaşması ile sonuçlanabilir ve yüzeye çarpan partiküller altlık malzemedede aşınmaya sebep olabilir. Sprey mesafesinin küçülmesi ayrıca, altlık malzemenin plazma jetinin etkin bölgesinde kalması sebebiyle, altlık malzemenin sıcaklığını da artırmaktadır. Sprey mesafesinin az olması genellikle düşük porozite ve altlık malzemenin ısınması ile sonuçlanır. Ancak bu mesafe çok düşürülürse yapıda mikro çatlaklar gelişebilir [44, 49].

5.3.2.5.7. Püskürtme açısı

Püskürtme açısı kaplama yapısını etkileyen önemli bir faktördür. Düşük açılarla uygulanan kaplama, yapıda gölgemeye sebep olarak porozite oluşmasına neden olur. Püskürtme açısı 90°'ye yaklaştıkça porozite azalır, elde edilen kaplama yoğunluğu artar. Plazma sprej kaplamalar genellikle $\pm 15^\circ$ de gerçekleştirilir [42].

5.3.2.5.8. Yüzey soğutma

Özellikle kalın kaplama tabakası istenen durumlar gibi uzun süreli kaplama işlemlerinde altlık malzemenin fazla ısınmasına bağlı olarak oluşan termal gerilmeler, kaplamanın dökülmesine sebep olabilir. Bu durumda yardımcı bir hava besleme sistemi ile soğuk hava altlık malzeme yüzeyine gönderilir ve böylece altlık malzemenin sıcaklığı istenen seviyelerde tutulur. Soğutma havası ayrıca ergimemiş partikülleri altlık yüzeyinden uzaklaştırarak yapıdaki porozitenin azaltılmasına yardımcı olur [44].

5.3.2.5.9. Toz enjeksiyon açısı

Tozlar plazma jetine; dik, eş eksenli veya açısal olarak enjekte edilebilir. Tozun plazma jetinde kalma süresi enjekte edildiği açı ile değişecektir. Tozun plazma jetinde kalma süresi toz partiküllerinin ergime oranını etkiler. Dolayısıyla iyi bir ergime ve buna bağlı olarak kaplama ve altlık malzeme arasında iyi bir yapışma sağlamak için enjeksiyon açısı değiştirilebilir. Örneğin ergime derecesi yüksek olan malzemelerin plazma jetinde kalma süreleri enjeksiyon açısının artırılmasıyla uzatılabilir [44].

5.3.2.6. Plazma sprej kaplama yönteminin avantajları

Plazma sprej kaplama işleminin temel avantajları aşağıdaki gibidir:

- Koruyon ve aşınmaya karşı çok esnek malzeme seçimi ve optimizasyonu sağlanabilir,
- Kaplama sistemleri (çok katmanlı veya fonksiyonel olarak derecelendirilmiş) kullanılabilir,
- Bir dövme malzemesi ile mümkün olmayan eşsiz alaşımlar ve mikro yapılar termal sprej ile elde edilebilir. Bunlar, sürekli derecelendirilmiş kompozitler ve korozyona dayanıklı amorf fazları içerir,
- Kaplama çözeltisinin maliyetleri normal olarak oldukça alaşımlı dökme malzemenin maliyetlerinden önemli ölçüde düşüktür. Termal sprej kaplamalar, maliyet / performans oranı bakımından özellikle ilgi çekicidir,
- Termal püskürtme kaplamaları ayrıca, püskürtücü ve ekipmanı için yeterli bir erişilebilirlik sağlandığında, yerinde uygulama ve bileşenlerin onarımını da sunmaktadır,

- İnce, eksantrikli ve kolonsal sınırları olmayan mikro yapılar oluşturur,
- Kompozisyonda kalınlıkta değişmeyen tortular (biriktirme süresi uzunluğu) üretir,
- Bir metalin çökertilmesinden sürekli değişen bir metal seramik karışımına (yani fonksiyonel olarak derecelendirilmiş malzemeler) dönüşebilir,
- Yüksek biriktirme oranları (> 4 kg/sa) sağlanabilir,
- Hemen hemen her türlü malzemenin veya herhangi bir materyal kombinasyonunun bağlantısız formlarını imal eder,
- Malzemelerin hemen hemen her ortamda (örn: hava, düşük basınç inert gaz, yüksek basınç vs.) işlenmesi mümkündür [44].

BÖLÜM 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. Altlık malzeme ve kaplama tozlarının özellikleri

6.1.1. Altlık malzemenin özellikleri

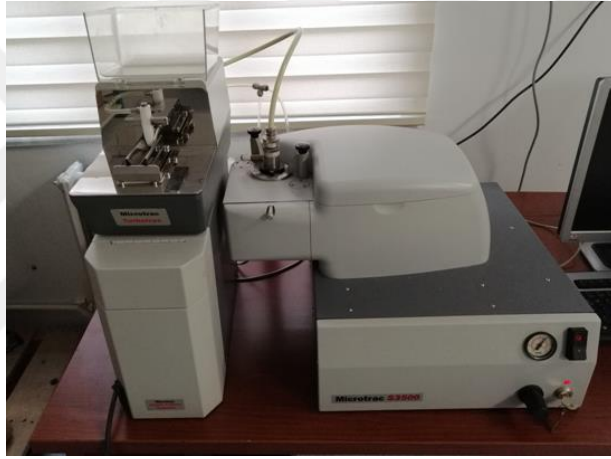
Çalışmamızda altlık malzeme olarak 316 kalite paslanmaz çelik kullanılmıştır. Altlık malzemeler yaklaşık 27 x 50 mm boyutlarında hazırlanmıştır. Kullanılan altlık malzemenin özellikleri Tablo 6.1.'de verilmiştir.

Tablo 6.1. 316 kalite paslanmaz çeliğin kimyasal bileşimi.

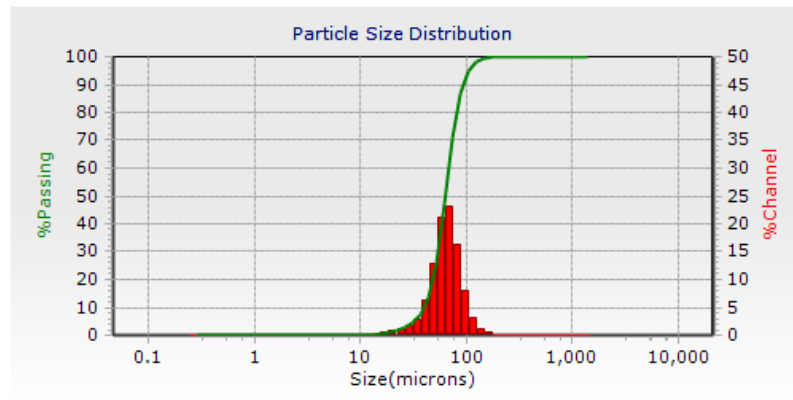
Element	Ağırlıkça % miktarı
Karbon	0,08 (en fazla)
Magnezyum	2,00 (en fazla)
Fosfor	0,045 (en fazla)
Kükürt	0,03 (en fazla)
Silisyum	0,75 (en fazla)
Krom	16,00-18,00
Nikel	10,00-14,00
Molibden	2,00-3,00
Azot	0,10 (en fazla)
Demir	Kalan

6.1.2. Kaplama tozlarının özellikleri

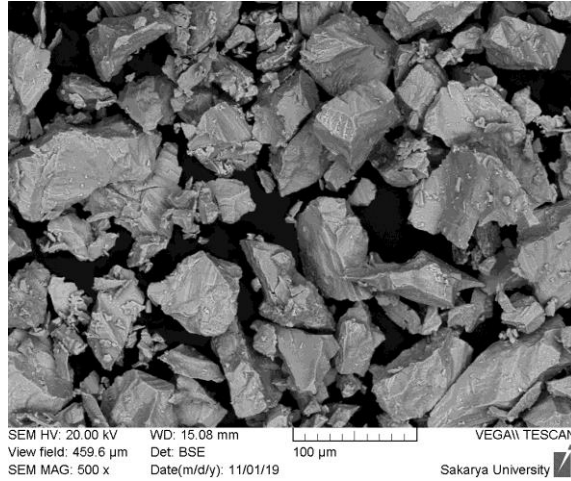
Çalışmamızda, Metco 4010A kodlu Kalite 4 grubuna ait $-90+22\ \mu\text{m}$ tane boyutuna sahip ticari saflıkta titanyum tozları kullanılmıştır. Titanyum tozlarının kaplama öncesi tane boyutları Şekil 6.1.'de gösterilen Microtrac S3500 toz boyutu ölçüm cihazı ile ölçülmüştür. Başlangıç tozlarının tane boyutu ölçüm sonuçları ise Şekil 6.2.'de gösterilmiştir. Şekil 6.3.'te kullanılan tozların SEM ile elde edilmiş mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Tozların morfolojisinin düzensiz şekillerde olduğu görülmektedir. Şekil 6.4.'te ise bu tozların elementel analizleri ve çap ölçümleri yapılmıştır. Başlangıç titanyum kaplama tozlarının saf olduğu görülmektedir.



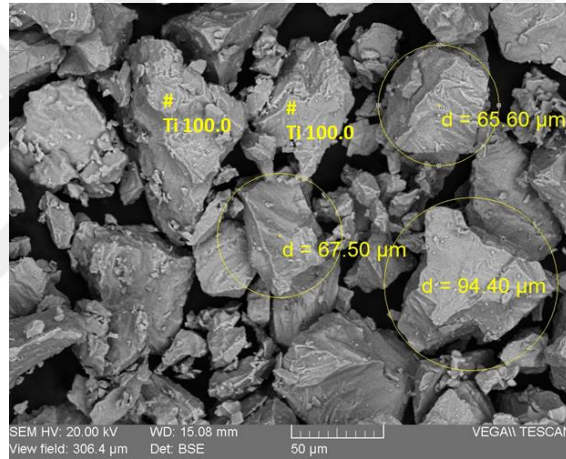
Şekil 6.1. Toz boyutu ölçüm cihazı.



Şekil 6.2. Başlangıç titanyum tozlarının tane boyutu ölçüm sonuçları.



Şekil 6.3. Kalite 4 saflıktaki titanyum tozlarının SEM görüntüsü.



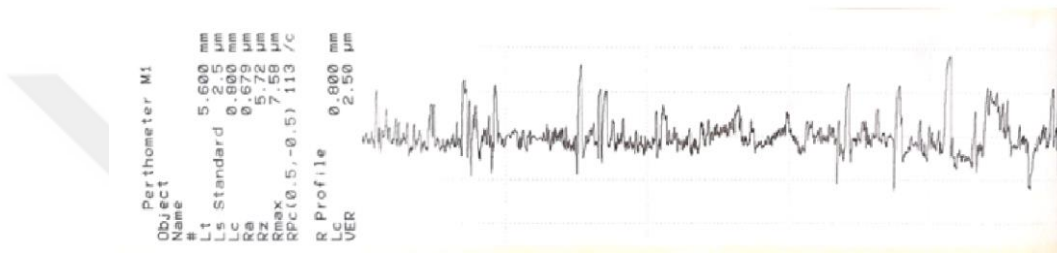
Şekil 6.4. Kalite 4 saflıktaki titanyum tozlarının elementel analizi ve çap ölçümleri.

6.2. Altlık yüzeylerin hazırlanması

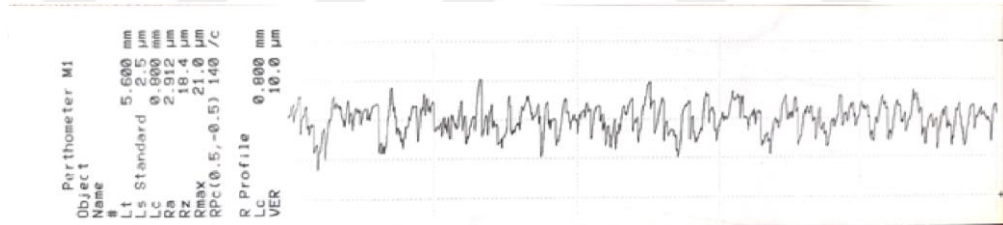
Termal spreyci kaplama yöntemlerinde kaplamanın altlık malzeme yüzeyine yapışması, mekanik kenetlenme ile sağlanmaktadır. Bu yüzden altlık malzemenin yüzey pürüzlülüğü yapışma mukavemetini doğrudan etkilemektedir.

Bu çalışmada, 316 paslanmaz çelik altlık malzemelere yüzey pürüzlülüğü özelliği kazandırılmak için kumlama işlemi yapılmıştır. Bu işlemde, 30 mesh tane boyutuna sahip Al_2O_3 kumu aşındırıcı olarak kullanılmıştır. Aşındırıcı kum, 9 bar basınçta sahip kompresör sisteminden hava sağlayan kumlama kabini içinde 20 cm mesafeden ve

90° açı ile altlık yüzeyine gönderilerek altlık malzemenin yüzeyi aşındırılmış ve böylece yüzeyde bulunabilecek istenmeyen kirlilikler ve oksit tabakası giderilmiş ve ayrıca yüzey kaplamanın yapışabilmesi için aktif bir hale getirilmiştir. Kumlama işleminden sonra yüzeyde kumlama işlemi esnasında kalabilecek partikülleri temizlemek için kumlanmış yüzey temiz, kuru ve basınçlı hava ile temizlenmiştir. Şekil 6.5. ve Şekil 6.6.'da kumlama öncesi ve kumlama sonrası altlık malzemenin yüzey pürüzlülük ölçümleri verilmiştir. Kumlanan malzemeler Şekil 6.7.'de gösterildiği gibi döner tabla üzerine sabitlenmiş ve kaplamaya hazır hale getirilmiştir.



Şekil 6.5. Altlık malzemenin kumlama öncesi yüzey pürüzlülüğü.



Şekil 6.6. Altlık malzemenin kumlama sonrası yüzey pürüzlülüğü.



Şekil 6.7. Kumlama sonrası döner tablaya sabitlenmiş numuneler.

6.3. Plazma sprey yöntemi ile kaplamaların üretilmesi

Bu çalışmada, plazma sprey yöntemi ile üretilen kaplamalar Şekil 6.8.'de genel bir görüntüsü verilen Sulzer kaplama kabini içinde gerçekleştirilmiştir. Plazma sprey kaplama sistemi, güç ünitesi, kaplama kabini, plazma tabancası, plazma ve taşıyıcı gazlar, kontrol ünitesi, toz besleme ünitesi, 6 eksenli robot ve su soğutma ünitesinden oluşmaktadır. Kaplamaları oluşturmak için Sulzer F4 MB plazma sprey tabancası, Sulzer Metco çoklu kaplama kabini, ABB 6 eksenli IRB 2400 robot kolu kullanılmıştır.



Şekil 6.8. Sulzer Metco çoklu kaplama kabini ve bileşenleri.

6.3.1. Deney parametrelerinin belirlenmesi

Kaplama sırasında 700 A doğru akım ve 38 V ark voltajında çalışılmıştır. Deney için belirlenen parametreler Tablo 6.2.'de belirtilmiştir. Belirlenen parametrelerde elde edilen numunelerin kodlanması ise Tablo 6.3.'te gösterilmiştir.

Tablo 6.2. Kaplama optimizasyonu için belirlenen deney parametreleri.

Parametreler	1. Seviye	2. Seviye	3. Seviye
Gaz Karışım Oranı (NLPM)	60 Ar – 0 H ₂	60 Ar – 3 H ₂	60 Ar – 6 H ₂
Sprey Mesafesi (mm)	100	150	200

Tablo 6.3. Deneysel parametreler ile elde edilen numuneler.

Sıra Numarası	Sprey Mesafesi (mm)	Gaz Karışımı (NLPM)
A1	100	60 Ar – 0 H ₂
A2	100	60 Ar – 3 H ₂
A3	100	60 Ar – 6 H ₂
B1	150	60 Ar – 0 H ₂
B2	150	60 Ar – 3 H ₂
B3	150	60 Ar – 6 H ₂
C1	150 (Shroud)	60 Ar – 0 H ₂
C2	150 (Shroud)	60 Ar – 3 H ₂
C3	150 (Shroud)	60 Ar – 6 H ₂
D1	200	60 Ar – 0 H ₂
D2	200	60 Ar – 3 H ₂
D3	200	60 Ar – 6 H ₂

6.3.2. Spray Watch ile kaplama tozlarının izlenmesi

Spray Watch sistemi termal spreyci kaplama proseslerinde ısıtılıp püskürtülen tozların uçuş esnasındaki; hızını, boyutunu, yörüngesini ve sıcaklığını ölçerek spreyci parametrelerinin kaplama niteliğine etkisini belirlemeye yardımcı olan partikül görüntüleme cihazıdır. Bu sayede istenen kaplama kalitesine ulaşmak için parametrelerin optimizasyonu yapılabilir.

Bu çalışmada plazma püskürtme işlemi; Spray Watch sistemi ile havadaki kaplama partiküllerinin sıcaklık ve hızlarının belirlenmesi için altlık malzemelerin kaplanmasından hemen önce boşluğa yapılmıştır. Partiküllerin Spray Watch ile ölçümü kaplama işlemi esnasında altlık malzeme ile tabanca arasındaki mesafe baz

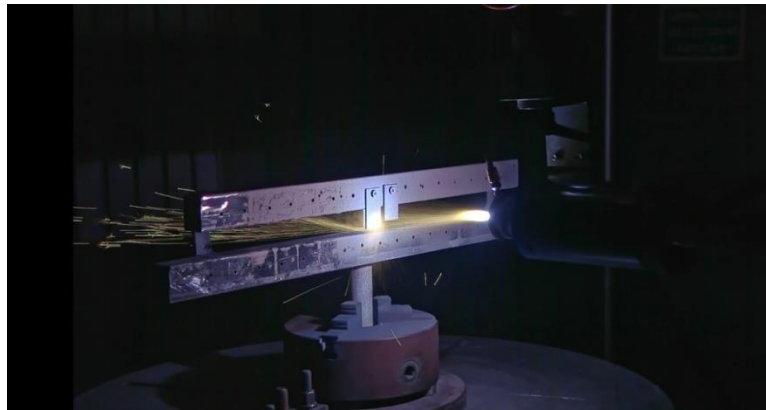
alınarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.9.'da Spray Watch sisteminin partiküllerin özelliklerini ölçerken alınan anlık görüntüsü verilmiştir.



Şekil 6.9. Spray Watch sistemi kaplama esnasındaki partikül özellikleri.

6.3.3. Altlık malzeme üzerinde kaplamaların oluşturulması

Kumlanmış altlık malzemeler Şekil 6.7.'de gösterildiği gibi döner tablada sabitlenerek kaplama mesafesi ayarlanmış ve daha sonra belirlenen parametrelerde kaplama işlemi 5 paso olarak uygulanmıştır. Şekil 6.10.'da plazma sprey ile kaplamanın altlık malzeme uygulanması gösterilmiştir.



Şekil 6.10. Plazma sprey kaplamanın uygulanması.

6.4. Kaplamaların Karakterizasyonu

Üretilen kaplamaların karakterizasyonu için aşağıda belirtilen analizler gerçekleştirilmiştir:

- Metalografik hazırlık,
- Mikroyapı incelemesi,
- Elementel analiz (EDX),
- Kaplama kalınlığı ölçümü,
- X-ışınları difraksiyonu (XRD) analizi.

6.4.1. Metalografik hazırlık

Üretilen kaplamaların kesit mikroyapılarının incelenmesi, kesitte elementel analizlerinin yapılması ve kaplama kalınlıklarının ölçülmesi amacıyla numuneler metalografik hazırlık işlemlerine tabii tutulmuştur. Bunun için önce Şekil 6.11.'de gösterilen Struers Labotom-3 kesme cihazı ile bakalit ölçülerine uygun bir şekilde kesilmiştir.



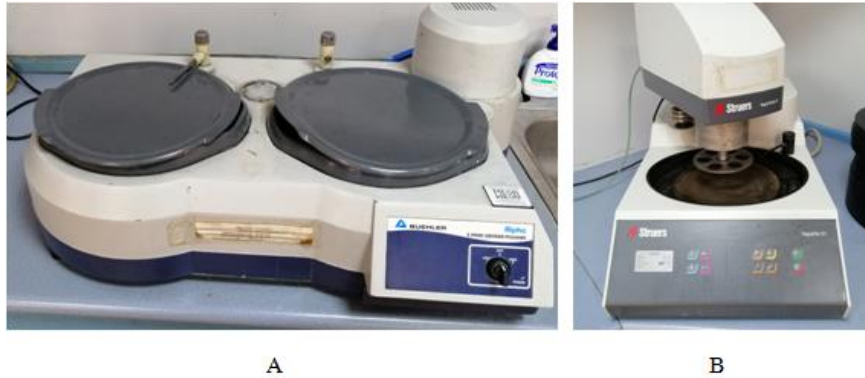
Şekil 6.11. Kesme cihazı.

Kesilen numuneler Şekil 6.12.'de gösterilen Struers CitoPress-10 bakalit cihazı ile sıcak bakalite alınmıştır. Bakalite alma işlemi 180 °C'de, 250 bar basınçta ve 4,5dakikada gerçekleştirilmiştir ve bakalit tozu olarak Metcon BAK-B kullanılmıştır.



Şekil 6.12. Sıcak bakalit cihazı.

Bakalite alınmış numuneler Şekil 6.13.'te gösterilen Buehler 2 Speed Grinder-Polisher zımparalama cihazı kullanılarak sırasıyla 500, 800, 1000, 1200 gritlik SiC zımparalar ile zımparalanmıştır. Zımparalama esnasında her bir kademede numune yüzeyi yıkanmış ve zımpara çizgileri göz ile incelenmiştir. Zımparalanan numuneler son olarak yine Struers TegraPol-21 otomatik parlatma cihazında solüsyon olarak alumina kullanılarak parlatılmıştır.



Şekil 6.13. Yarı otomatik (a) ve tam otomatik (b) zımparalama ve parlatma cihazları.

6.4.2. Mikroyapı, EDX ve kaplama kalınlığı ölçümü

Kaplama sonrası üretilen numuneler, metalografik işlemlerden sonra Şekil 6.14.'te gösterilen Tescan Vega 2 taramalı elektron mikroskobuna (SEM) alınarak mikroyapı

incelemesi, elementel analiz ve kaplama kalınlığı ölçümü işlemleri burada yapılmıştır.



Şekil 6.14. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).

6.4.3. X-ışını difraksiyon (XRD) analizi

X-ışını difraksiyon yöntemi; her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içinde kırması ile o kristalin tanımlanması esasına dayanan bir malzeme analiz tekniğidir. Üretilen kaplamaların XRD analizleri $\text{CuK}\alpha$ radyasyonunda 40 kV ve 30 mA'de Şekil 6.15.'te verilen Panalytical Empyrean Series 2 cihazı ile yapılmıştır. X-ışınları taraması 20° ile 90° arasında $2^\circ/\text{dk}'$ lık hızla gerçekleştirilmiştir.



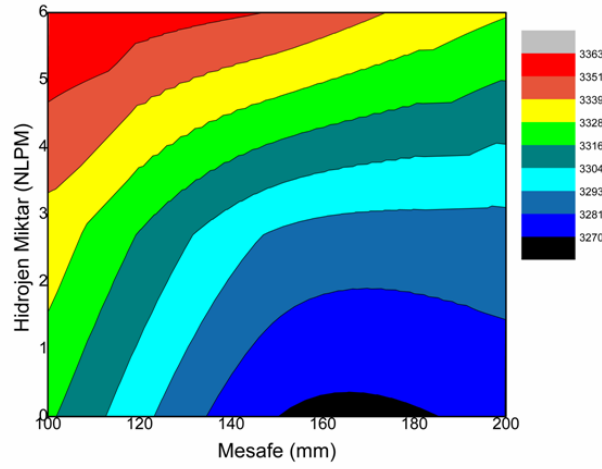
Şekil 6.15. X ışını difraksiyon cihazı (XRD).

BÖLÜM 7. DENEYSEL SONUÇLAR

Bu bölümde plazma sprey kaplama yöntemi ile üretilen titanyum kaplamalar için yapılan deneylerin sonuçları sunulmuştur.

7.1. Spray Watch Analizleri

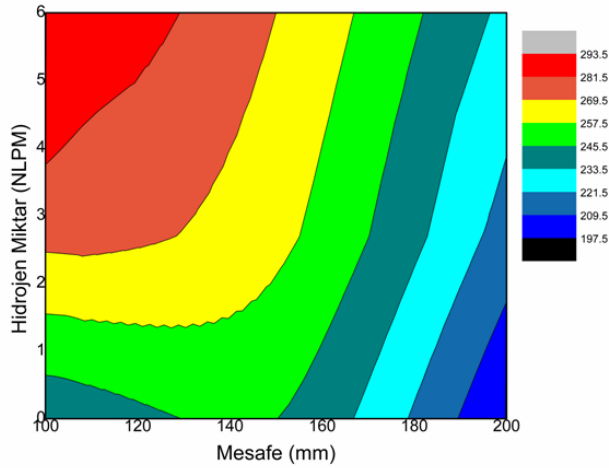
Altlık malzemeye kaplamanın yapılmasından hemen önce tozların her bir parametre için partikül sıcaklıkları ve hızlarının ölçümlerinin ortalamaları Şekil 7.1.'de verilmiştir.



Şekil 7.1. Spray Watch ile izlenen tozların ortalama sıcaklıkları (°C).

Şekil 7.1. incelendiğinde plazma gazlarından 60 NLPm sabit Ar gazının yanında H₂ kullanımının artırılması genel olarak toz partiküllerinin sıcaklığını artırmaktadır. Toz sıcaklığın artmasının sebebi; daha önce belirtildiği gibi H₂'nin iyonlaşma öncesinde dissosiyeye olması ve daha sonra iyonize olması sebebiyle Ar'a göre daha yüksek entalpi değerine ulaşmasıdır. Bu da yüksek plazma jetinin sıcaklığının artması anlamına gelmektedir.

Şekil 7.1. ve Şekil 7.2. incelendiğinde ortamdaki gaz akış hızı ve sıcaklığın artmasının sonucunda da tozlara etki eden moment kuvveti ve dolayısıyla tozların hızı artmıştır. Bununla birlikte tozların plazma jeti ile temas süresi sıcaklıklarını artırmaktadır. Artan toz akış hızı, plazma jetinde kaldıkları süreyi kısaltır ve dolayısı ile tozların sıcaklık değerlerini düşürdüğü görülmektedir. Ayrıca altlık malzeme ile plazma tabancası arasındaki mesafenin artması genel olarak hızın ve sıcaklığın azalmasına neden olmuştur. Plazma jetinin içinde ısınan partiküller plazma jetini terk etmeye başladıklarında dış ortamın sıcaklık farkından dolayı soğumaya başlarlar. Ayrıca havanın sürtünme etkisinden dolayı da sahip oldukları momentumu kaybederler ve bu da hızlarının azalması ile sonuçlanır.



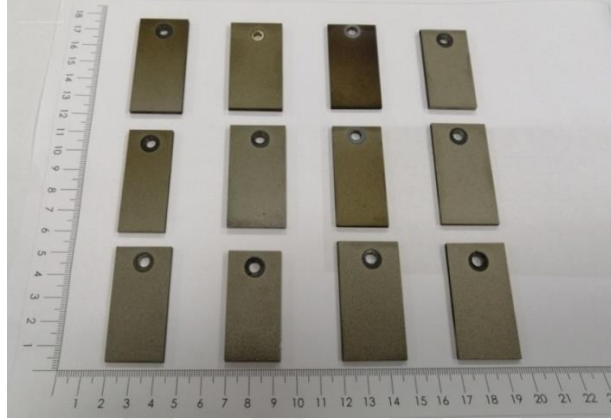
Şekil 7.2. Spray Watch ile izlenen tozların ortalama hızları (m/s).

Spray Watch analizleri genel olarak değerlendirilmek istenirse; elde edilen toz sıcaklıklarının 3270-3260 °C aralıklarında değiştiği görülmemiştir ki bu durumda, 1670 °C ergime sıcaklığına sahip olan titanyumun her parametrede ergimiş olarak üretilebildiği ve altlık malzemeye ulaşan tozların sıvı fazda olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca ergitilen bu tozlar 200-290 m/s hızla altlık malzeme yüzeyine gönderilmiştir.

7.2. Kaplamaların Mikroyapısı ve Elementel Analizi

Üretilen kaplamaların kaplama görüntüleri Şekil 7.3.'de ve kesitinden alınmış mikroyapı görüntüleri gösterilmiştir. Şekil 7.3.'de gösterilen numuneler; soldan sağa

doğru sırasıyla 100, 150, 150 Shroud, 200 mm mesafesinde ve aşağıdan yukarıya ise sırasıyla 60Ar-0H₂, 60Ar-3H₂, 60Ar-6H₂ gaz karışımı parametreleri ile kaplanmış numunelere aittir.

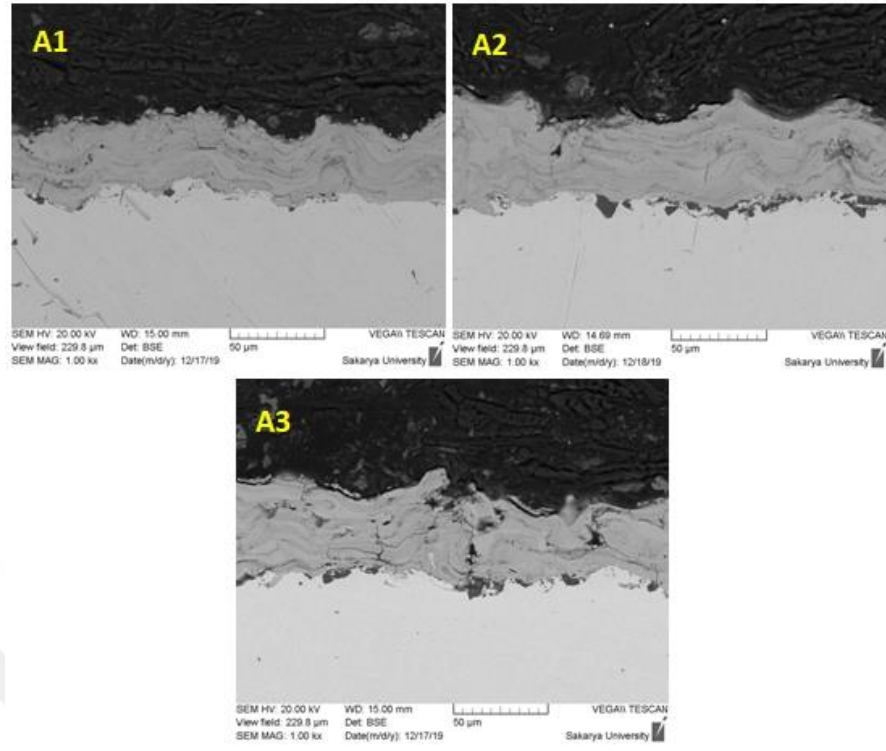


Şekil 7.3. Belirlenen parametrelere göre üretilen kaplamalar.

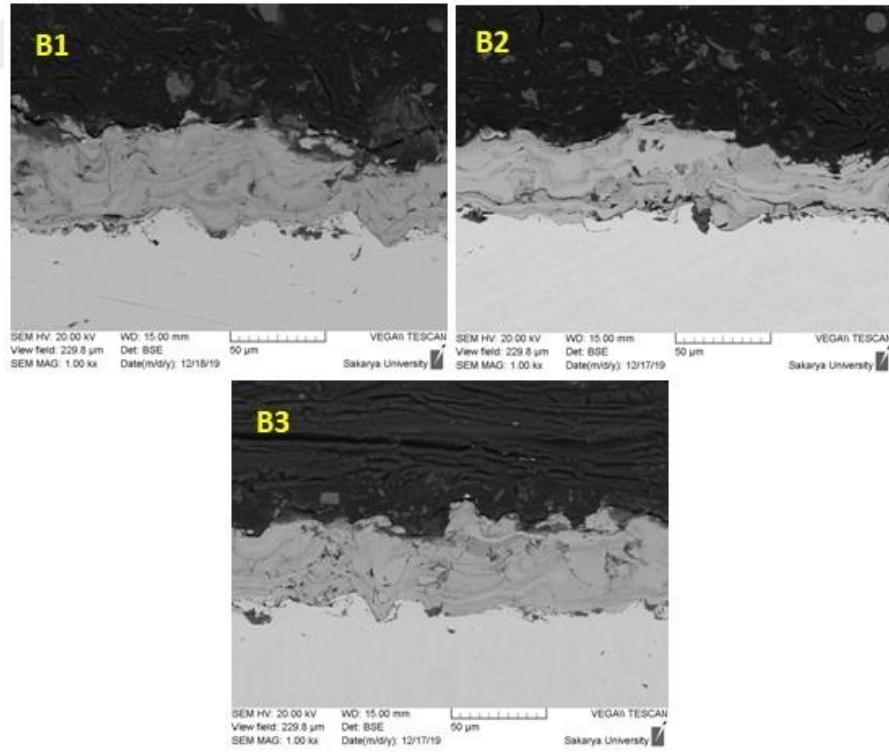
Tablo 7.1. Kaplamaların elementel analizi (EDX).

Numune Kodu	%Ti	%O	%N
A1	92,7	4,3	3
A2	87,3	9,4	3,2
A3	87	7,1	5,9
B1	89,2	4,4	4,4
B2	86,7	7,1	6,2
B3	85,4	8,7	5,9
C1	90,9	5,8	3,3
C2	86,2	7,3	6,5
C3	86,8	8	5,2
D1	83,4	11,5	5,1
D2	80,8	13,4	5,8
D3	76,3	15,8	7,9

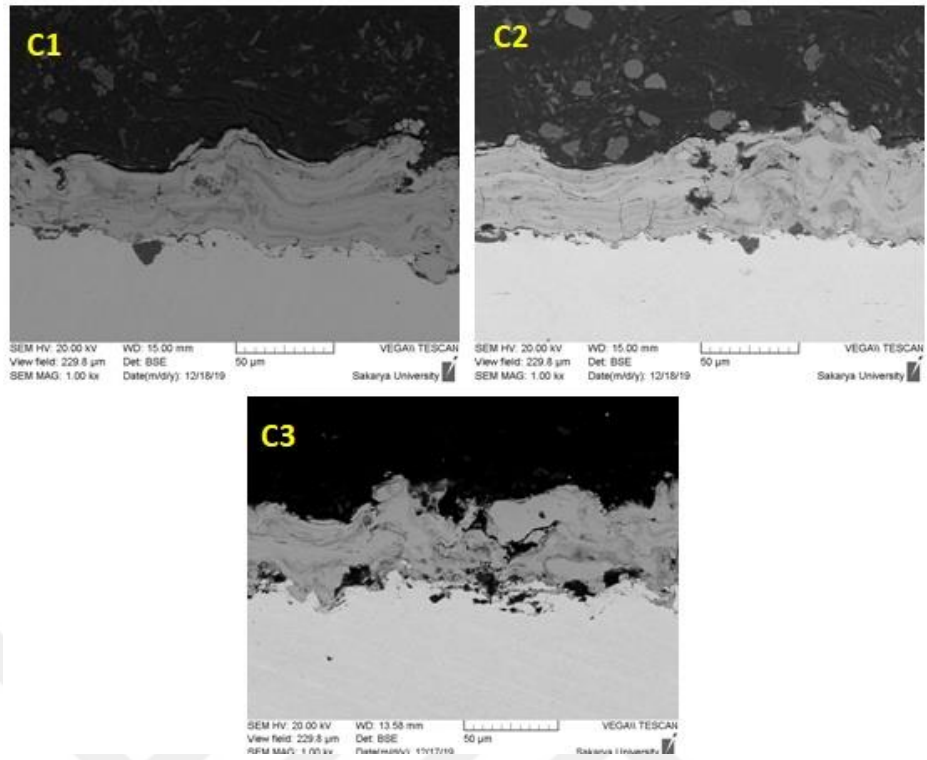
Tablo 7.1.' de kaplama kesitlerinin çeşitli bölgelerinden alınan elementel analizlerin sonucunda, yapıda bulunan elementlerin yüzdelерinin ortalaması verilmiştir. Tablodaki veriler incelendiğinde kaplama mesafesi 100 mm olan A serisi numunelerinde mesafe düşük olduğu için kaplama tozları atmosfere çok fazla maruz kalmadan altlık malzeme yüzeyine ulaşmış ve buna bağlı olarak en fazla saf Ti içeren kaplama grubunu oluşturmuştur. Mesafenin 150 mm'ye çıktığı B ve C serisi numunelerde saf Ti içeriğinin mesafenin etkisiyle biraz azaldığı görülmektedir. Artan mesafe kaplama tozlarının atmosfer ortamında kalma sürelerini uzatacağından ergimiş haldeki kaplama tozlarının oksijen ve azot ile tepkimesini teşvik edecektir. Ayrıca Shroud IPS yöntemi ile üretilen kaplamalarda saf Ti oranının APS yöntemine göre bir miktar daha fazla olduğu görülmektedir. Yine de Shroud IPS yöntemi ile üretilen kaplamaların safsızlık oranının beklenildiği kadar az olmadığı görülmektedir. Bunun nedeni olarak; bu yöntemde kullanılan koruyucu aparatın plazma jetindeki enerjinin dış ortama verilmesini kısıtlayarak altlık malzemenin çok fazla ısınmasına sebep olduğu ve buna bağlı olarak Shroud IPS tabancası hareket ederken altlık yüzeyi atmosfere maruz kalmış ve oksijen ve azotla tepkimeye girmiş olabileceği düşünülmektedir. Yöntemde güç, koruyucu gazların cinsi ve debisi ve altlık malzemeyi ısıtma gibi parametreler optimize edilmelidir. Saf Ti oranının en düşük olduğu 200 mm kaplama mesafesine sahip D grubu numunelerde ise ergimiş kaplama malzemesinin en uzun süre atmosfer etkilerinde maruz kaldığı düşünülmektedir. Ayrıca gaz karışımındaki H_2 miktarı arttıkça kaplama yapısındaki saf Ti oranının genel olarak azaldığı ve Şekil 7.3.'de görüldüğü gibi malzeme yüzey yapısının bozulduğu görülmektedir. Bununla birlikte spre y mesafesi arttıkça kaplamalarda porozite oluşumunun da arttığı görülmektedir. Du ve arkadaşları [55] mikroyapıda porozitenin artmasını, spre y mesafesi arttıkça partiküllerin ergime oranının azalması ile açıklamaktadır.



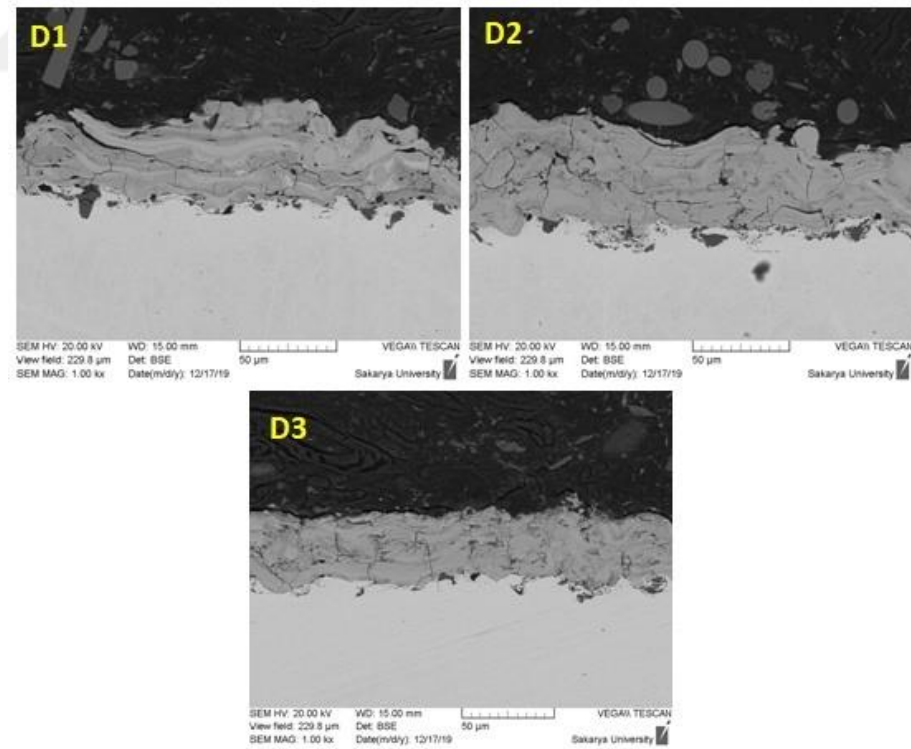
Şekil 7.4. A serisi kaplama numunelerinin kesit görüntüleri.



Şekil 7.5. B serisi kaplama numunelerinin kesit görüntüleri.



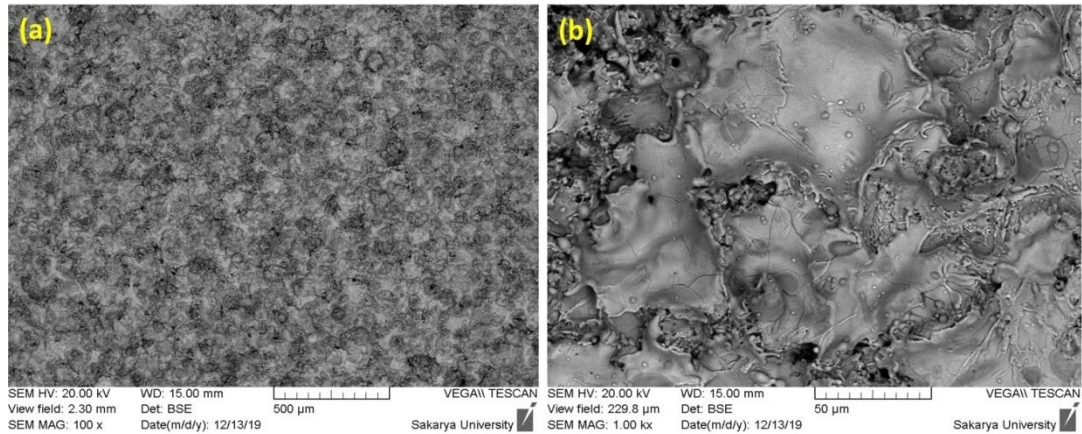
Şekil 7.6. C serisi kaplama numunelerinin kesit görüntüleri.



Şekil 7.7. D serisi kaplama numunelerinin kesit görüntüleri.

Şekil 7.4., Şekil 7.5., Şekil 7.6. ve Şekil 7.7.’de üretilen kaplamalara ait kesit görüntüleri verilmiştir. Kaplama yapıları incelendiğinde termal sprey kaplamaların karakteristik özelliği olan splatların üst üste birikmesiyle oluşan lamelli yapı, tozların püskürtme esnasında oksijen ile tepkimeye girdikten sonra yüzeye yapışmasına bağlı olarak belirli bölgelerde oluşmuş oksitli yapı ve katılaşma esnasında malzeme büzülmesi, ergimemiş, yarı ergimiş veya tekrar katılaşmış partiküller, kaplama açısı gibi sebeplerden oluşan poroziteler görülmektedir.

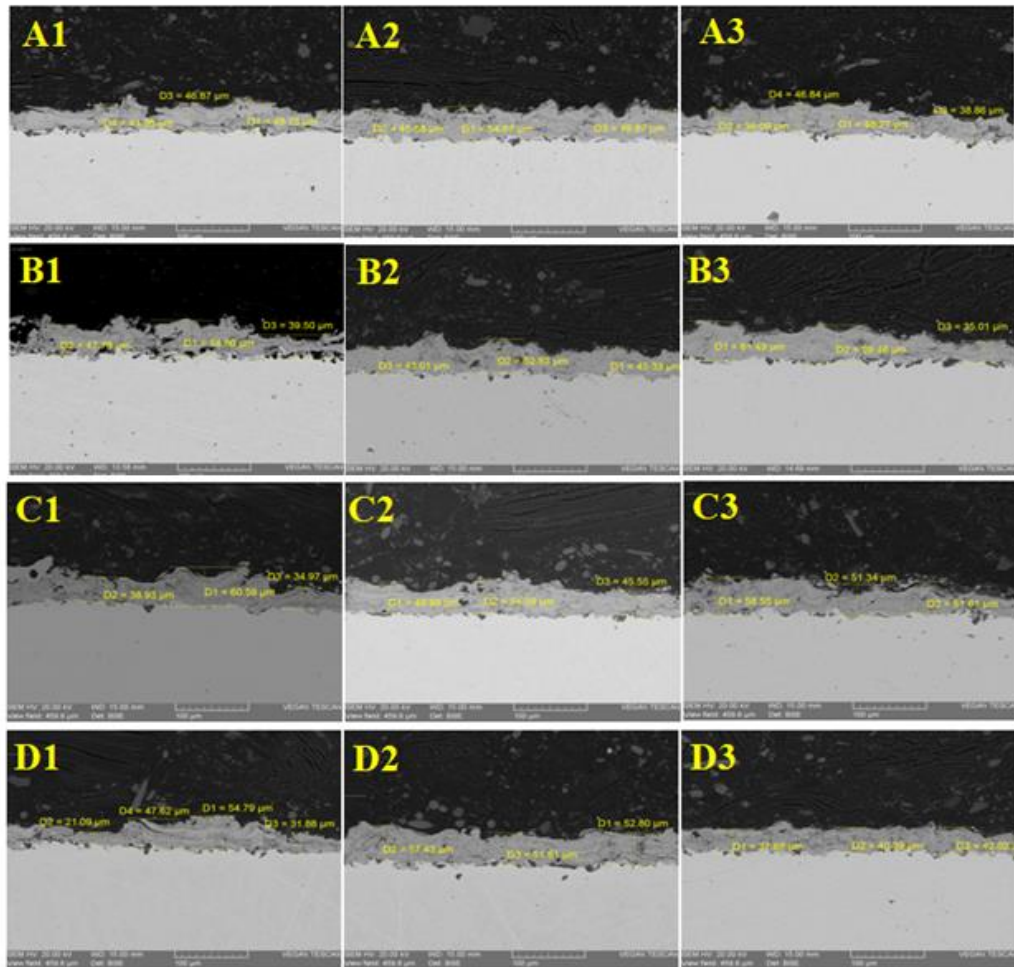
Üretilen kaplamalarda, Tablo 7.1.’de belirtilen oksijen ve azot gibi safsızlıklar kaplama yapısında oksitler ve porozitelere neden olarak kaplamanın yapışma mukavemetini etkileyecektir. Porozite en fazla, safsızlık seviyesi en yüksek olan D3 numunesinde; en az, safsızlık seviyesi en az olan A1 numunesinde görülmektedir. A1 numunesinin mikroyapısı incelendiğinde, düşük porozite ve safsızlık içeriğine bağlı olarak birbirine iyi yapışmış lameller ve kompakt bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Saldana ve arkadaşları [56] termal sprey yöntemini kullanarak Ti kaplamalar üretmişlerdir. Çalışmalarında, kaplama kesiti boyunca makro ve mikro boyutta poroziteler ve safsızlıklar gözlemlenmiştir.



Şekil 7.8. B1 numunesine ait yüzey mikroyapı görüntüleri.

Optimum parametreye sahip olan A1 numunesine ait kaplama yüzeyinden alınmış 100x ve 1000x büyütmedeki SEM görüntüleri Şekil 7.8.’ de verilmiştir. 100x büyütmedeki görüntü incelendiğinde kaplamanın homojen bir morfolojide olduğu görülmektedir. 1000x büyütmedeki görüntüye baktığımızda ise tam ergimiş splatların

yüzeyde katılaştığı görülmektedir. Ayrıca yapıda termal spreycaplamaların karakteristik mikroyapı özelliği olan poroziteli ve katmanlı yapısı görülmektedir. Ayrıca yapıda plazma spreycaplamaların karakteristik mikroyapı özelliği olan poroziteli ve katmanlı yapısı görülmektedir. Fousova ve arkadaşları da [57] plazma spreycaplamaları kullanarak Ti kaplamaların özelliklerini incelemişler ve bu çalışmalarında benzer mikroyapı görüntüleri elde etmişlerdir.

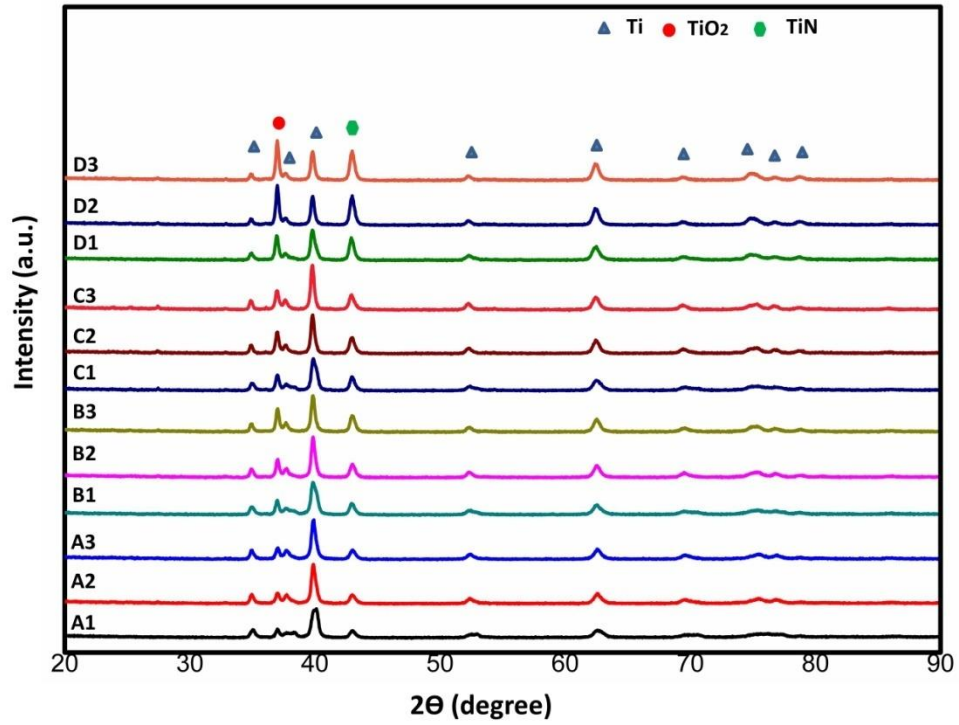


Şekil 7.9. Üretilen kaplamaların kalınlıkları.

Şekil 7.9.'de üretilen kaplamaların karşılaştırmalı kesit kalınlıkları verilmiştir. Kesit görüntüleri incelendiğinde, kaplama kalınlıklarının 31.88 µm ile 61.49 µm aralığında değiştiği görülmektedir. Püskürtme işlemleri, kaplama tozlarının kütle akış hızları aynı değerde ve aynı paso sayısı seçilerek gerçekleştirilmiştir. Buna rağmen, elde edilen kaplamaların kalınlıkları belirli bir aralıkta değişmektedir.

7.3. X Işını Difraksiyonu Analiz (XRD) Sonuçları

Şekil 7.10.'da plazma spray kaplama yöntemi ile üretilmiş Ti kaplamaların proses parametrelerine bağlı olarak X-ışını analizi sonuçları verilmiştir.



Şekil 7.10. Üretilen kaplamaların XRD analizi.

A, B, C, ve D serisi Ti kaplamaların genel olarak tüm parametrelerde aynı faz yapısına sahip olduğu görülmektedir. Numunelerin XRD sonuçlarına baktığımızda, (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), ve (201) kristalografik düzlemlerine karşılık gelen sırasıyla 35°, 38°, 40°, 52°, 62°, 70°, 75°, 77°, ve 78° de çok sayıda keskin saf titanyum piklerin olduğu görülmektedir. 37°'de (004) düzleminde ise TiO₂ (anataz) pik bulunmaktadır. Şekil 7.9' da belirtilen XRD grafiğine bakıldığında, spray mesafesi arttıkça anataz fazınındaha belirgin ortaya çıktığı görülmüştür. Benzer bir artış Du ve arkadaşlarının [55] çalışmasında da gözlemlenmiştir. Bunlarla birlikte kaplamada son olarak 2θ=43°'de TiN (200) kristalin pikinin olduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen bu veriler, literatürdeki

sonuçlarla karşılaştırıldığında, diğer çalışmalara uyumluluk gösterdiği görülmektedir [50-53]. XRD analizi sonucunda kaplama yapısında α -Ti, TiO_2 ve TiN oluştuğu görülmektedir. Atmosferik ortamda yapılan bu kaplama esnasında tozlar Şekil 7.1.'de belirtildiği gibi yaklaşık 3000 °C gibi oldukça yüksek sıcaklıklarda bulunmaktadır. Bu sıcaklıklarda Titanyumun oksijen ve azota yüksek afinitesi bulunduğu için TiO_2 ve TiN oluşumu beklenen bir durumdur. XRD grafiği incelendiğinde, α -Ti piklerinin grafikte yoğun olarak oluştuğu görülmektedir. Buradan da hedeflenen yüksek oranda saf Ti içerikli kaplamaların başarılı bir şekilde üretilmiş olduğu anlaşılmaktadır.



BÖLÜM 8. SONUÇLARIN ÖNERİLER

DEĞERLENDİRİLMESİ VE

Yapılan bu çalışmada atmosferik plazma sprej ve örtülü atmosfer (shroud) plazma sprej yöntemi ile 316 kalite paslanmaz çelik altlık malzeme üzerine kaplanacak Kalite 4 titanyum tozlarının sabit akım altında, belirlenen farklı sprej mesafesi ve kullanılan plazma gazlarının karışım oranları ile kaplamaların üretilmesi ve oluşturulan kaplamaların oksit kontrolünün sağlanması amacıyla kaplamalar üretilmiştir. Üretilen kaplamaların özellikleri karakterize edilmiş ve elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir:

1. İncelenen mikroyapılarda altlık malzeme üzerinde çeşitli kalınlıklarda kaplamaların biriktirildiği tespit edilmiştir.
2. Kaplamaların mikroyapısı incelendiğinde plazma sprej kaplamaların karakteristik özelliği olan porozite her numune serisinde mevcuttur ancak en az görüldüğü numune A1 numunesidir.
3. Porozitenin aşırı derecede olmaması plazma jetinden altlık malzemeye gönderilen toz partiküllerinin yeteri kadar eritildiğinin bir göstergesidir.
4. Hemen her parametredeki yapıda mikro seviyelerde çatlaklara rastlanmıştır. Bunun sebebi 3000 °C sıcaklık civarlarına ısıtılan ve püskürtülen partiküllerin altlık malzemeye yapışmasından sonra çok hızlı bir şekilde soğuması ve soğuma esnasındaki büzülme nedeniyle iç gerilmelerinin artarak çatlamaya sebep olmasıdır.
5. Üretilen kaplamaların XRD analizlerine bakıldığında, kaplamalarda oksit ve nitrür bileşikleri oluşmuştur. Bunun nedeni saf titanyumun kaplama esnasında yüksek

sıcaklıklarda maruz kaldığı atmosferde bulunan oksijen ve azota olan yüksek afinitesidir.

6. Oluşan bu oksit ve nitrürler kaplama kalitesini olumsuz yönde etkilediği için istenmeyen fazlardır ve çalışmanın asıl amacı olan bu fazların azaltılmasıdır. Elde edilen sonuçlardan bu fazların en az görüldüğü numune A1 numunesidir.

Yukarıda verilen deneysel sonuçlar için çeşitli öneriler aşağıda verilmiştir:

1. Değişken akım değerlerinin kaplama kalitesine etkisi incelenebilir.

2. Örtülü atmosfer koşullarında kaplama yapısının, havada bulunan oksijen ve azota hangi sebeple maruz kaldığı tespit edilip, koruyucu etkiyi ortadan kaldıran sebepler giderilip kaplamalar tekrar üretilebilir. Bu amaçla;

- Kullanılan güç parametresi, altlık malzemenin çok fazla ısınmasına sebep olduğu düşünüldüğünden değeri azaltılabilir,
- Belirli bir mesafede robot sistemi vasıtasıyla hareket eden shroud aparatı sabit bir yerde tutularak kaplama işlemi yapılabilir ve böylece kaplama yüzeyinin sürekli koruyucu gaz ortamında tutulması sağlanabilir,
- Örtü gazı olarak kullanılan argon debisi optimize edilebilir ve kaplama esnasında vakum görevi gören ve
- Koruyucu gazın etki alanını değiştirmesi olası olan kabin havalandırma sisteminin etkisi ortadan kaldırılabilir.

3. Üretilen kaplamaların yapışma mukavemeti ölçülebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Gümüřdereliođlu, M., Tübitak Bilim ve Teknik Dergisi, Yeni Ufuklara Biyomalzemeler, 2002.
- [2] Pekřen, C., Aydın, D., İmplant Dayanımı, TOTBİD Dergisi, 10, 2, 122-128, 2011.
- [3] Gür, A. K., Taşkın, M., Metalik Biyomalzemeler ve Biyouyum, Dođu Anadolu Araştırmaları, 2004.
- [4] Ratner, B. D., A History of Biomaterials, Biomaterial Science, An Introduction to Materials in Medicine 2nd Edition, 10-19, 2004.
- [5] Güven, ř. Y., Biyouyumluluk ve Biyomalzemelerin Seçimi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Journal of Engineering Sciences and Design 2, 3, SI: Bio Mechanics 2014, 303-311, 2014.
- [6] Paital, S. R., Dahotre, N. B., Calcium phosphate coatings for bio-implant applications: Materials, performance factors, and methodologies, Materials Science and Engineering R 66, 1–70, 2009.
- [7] Park, J. B., Bronzino, J. D., Biomaterials Principle and Applications, 1-79, 2003.
- [8] Brunette, D. M., Tengvall, P., Thomsen, P., Textor, M., Titanium in Medicine, Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medical Applications, 2001.
- [9] Sawhney, G. S., Fundamentals of Biomedical Engineering, 2007.
- [10] Suchanek, W., Yashima, M., Kakihana, M., Yoshimura, M., Processing and mechanical properties of hydroxyapatite reinforced with hydroxyapatite whiskers, Biomaterials 17, 1715-1723, 1996.
- [11] Leyens, C., Peters, M., Titanium and Titanium Alloys, 2003.
- [12] Dee, K. C., Puleo, D.A., Bizios R., An Introduction Tissue-Biomaterial Interactions, 2002.

- [13] Hin, T. S., Engineering Materials For Biomedical Applications ,2004.
- [14] Agrawal, C. M., Reconstructing the Human Body Using Biomaterials, JOM,Volume 50, 31-35, 1998.
- [15] <http://biyologlar.com/biyomimetik-nedir-1>, Erişim Tarihi: 22.12.2019.
- [16] Ibrahim, M. Z., Sarhan, A. A. D., Farazila, Y., M. Hamdi, Biomedical materials and techniques to improve the tribological, mechanical and biomedical properties of orthopedic implants-A review article, Journal of Alloys and Compounds 714, 636-667, 2017.
- [17] Cigado, A., Chiesa, R., Pinasco, M.R., Hisatsune, K., Metallic Materials, Integrated Biomaterials, 255-296, 2002.
- [18] Black, J., Hasting, G., Handbook of Biomaterial Properties, 1998.
- [19] Zümrüt, Z., Tam faktöriyel deney tasarımı tekniği ile hidroksiapatit kaplı titanyum implant malzemelerin mekanik özellikleri üzerinde parametrelerin etkisi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2009.
- [20] Barbucci, R., Integrated Biomaterials Science, Plenum, New York, 2002.
- [21] Yücel, M. B., Dünya’da ve Türkiye’de Titanyum, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, 2018.
- [22] <https://www.spacematdb.com/spacemat/manudatasheets/TITANIUM%20ALLOY%20GUIDE.pdf> (Erişim tarihi: 22.12.2019).
- [23] Oyar, P., Titanyum ve özellikleri, Dergipark, Atatürk Üniversitesi Dış Hekimliği Fakültesi Dergisi, Cilt 25, Sayı 1, 2015.
- [24] <https://www.fwmetals.com/services/resource-library/unalloyed-commercially-pure-cp-titanium1/>, Erişim Tarihi: 22.12.2019.
- [25] Niinomi, M., Mechanical properties of biomedical titanium alloys, Materials Science and Engineering A243, 231–236, 1998.
- [26] Joshi, V. A., Titanium Alloys, An Atlas of Structures and Fracture Features, 2006.
- [27] Boyer, R., Welsch, G., Codings,E.W., Materials Properties Handbook: Titanium Alloys,1994.

- [28] Oshida, Y., Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials, 2007.
- [29] Lutjerg, G., Williams, J. C., Engineering Materials and Processes: Titanium, 2007.
- [30] Subaşı, M., Karataş, Ç., Titanyum ve titanyum alaşımlarından yapılan implantlar üzerine inceleme, Politeknik Dergisi, Cilt:15, Sayı:2, 87-103, 2012.
- [31] Li, H. L., Kong, Y. M., Kim, H. W., Kim, Y. W., Kim, H. E., Heo, S. J., Koak, J. Y., Improved biological performance of Ti implants due to surface modification by micro-arc oxidation, Biomaterials 25, 2867-2875, 2004.
- [32] Liu, X., Chu, P. K., Ding, C., Surface modification of titanium, titanium alloys and related materials for biomedical applications, Materials Science and Engineering, 47, 49-121, 2004.
- [33] Yılmaz, H., Titanyum ve titanyum alaşımlarının yüzey özelliklerinin plazma (iyon) nitrürleme ile geliştirilmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2008.
- [34] Koizumi, H., Takeuchi, Y., Imai, H., Kawai, T., Yoneyama, T., Application of titanium and titanium alloys to fixed dental prostheses, Journal of Prosthodontic Research, 63, 266-270, 2019.
- [35] <https://www.dentimplant.com.tr/site/2018/11/07/osseointegrasyon-nedir-osseointegrasyonu-etkileyen-faktorler-nelerdir/>, Erişim Tarihi: 08.12.2019.
- [36] Uzun, İ. H., Bayındır, F., Dental uygulamalarda titanyum ve özellikleri, Atatürk Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi, Cilt:20, Sayı: 2, 213-220, 2010.
- [37] Niinomi, M., Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 1, 30-42, 2008.
- [38] Muhaffel, F., Mikro ark oksidasyon yöntemiyle titanyum esaslı implantların yüzey özelliklerinin geliştirilmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2010.
- [39] Karataş, Y., Çelik yüzeylerin kaplanması, Erdemir Bilim ve Teknik Serisi, 1-294, 2006.

- [40] <http://teslab.sakarya.edu.tr/tr/icerik/10729/42142/termal-sprey-nedir>, Erişim Tarihi: 22.12.2019.
- [41] Ruzic, J., Vilotijevic, M., Bozic, D., Raic, K., Understanding plasma spraying process and characteristic of DC-Arc Plasma Gun (PJ-100), Association of Metallurgical Engineers of Serbia, 18 (4), 273-282, 2002.
- [42] Davis, R. J., Handbook of Thermal Spray Technology, ASM International, 2004.
- [43] Üstel, F., Erdoğan, G., Termal Sprey Yöntemleri, Ders Notu, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 2018.
- [44] Behera, A., Processing and characterization of plasma spray coatings of industrial waste and low grade are mineral on metal substrates, National Institutes of Technology, Metallurgical and Materials Engineering, Master's Thesis, 2012.
- [45] Heinmann, R. B., Plasma Spray Coating Principles and Applications, 1996.
- [46] Toplan, N., Yılmaz, F., Termal püskürtme kaplamalar ve demir-çelik sektöründeki uygulamalar, I. Demir-Çelik Sempozyumu, Zonguldak, 2001.
- [47] Karaoğlanlı, A. C., Türk, A., Termal sprej kaplama proseslerine genel bir bakış: Plazma sprej kaplamalar, Akademik Platform, ISITES, 2015.
- [48] Ruzbarsky, J., Panda, A., Plasma and Thermal Spraying, 2017.
- [49] Majetka, D., Benko, B., Plasma spraying of metallic and ceramic materials, John Wiley and Sons, London, 1989.
- [50] Han, M. K., Hwang, M. J., Won, D. H., Kim, Y. S., Song, H. J., & Park, Y. J., Massive Transformation in Titanium-Silver Alloys and Its Effect on Their Mechanical Properties and Corrosion Behavior, Materials, 2014.
- [51] Niu L., Wang S., Munteanu, D., & Cunha, L., Mechanical behavior and deformation mechanism of commercial pure titanium foils, Materials Science and Engineering A, 435-442, 2017.
- [52] Constantin D. G., Moura C., Zutz, H., Emmel, A., Queitsch, R., & Schaaf, P., The influence of oxygen flow during deposition on the structural, mechanical and tribological properties of titanium oxide magnetron sputtered thin films, Journal of optoelectronics and advanced materials, 14, 964-970, 2012.

- [53] Höche, D., Schikora, H., Zutz, H., Emmel, A., Queitsch, R., & Schaaf, P., TiN-coating formation by pulsed Nd:YAG laser irradiation of titanium in nitrogen, *Journal of Coatings Technology and Research*, 5, 505–512, 2008.
- [54] Zhou, H., Liu, Z., & Luo, L. (2018). Microstructure and phase composition of titanium coatings plasma sprayed with a shroud. In *MATEC Web of Conferences* (Vol. 142, p. 03006). EDP Sciences.
- [55] Du, H., Chen, H., Moon, B. K., & Shin, J. H., Influence of spraying power and distance on porosity and microhardness of plasma sprayed TiO₂ coatings. In *Materials Science Forum* (Vol. 486, pp. 89-92). Trans Tech Publications Ltd., 2005.
- [56] Saldana, L., González-Carrasco, J. L., Rodriguez, M., Munuera, L., & Vilaboa, N., Osteoblast response to plasma-spray porous Ti6Al4V coating on substrates of identical alloy. *Journal of Biomedical Materials Research Part A: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, 77(3), 608-617, 2006.
- [57] Fousova, M., Vojtech, D., Jablonska, E., Fojt, J., & Lipov, J., Novel approach in the use of plasma spray: Preparation of bulk titanium for bone augmentations. *Materials*, 10(9), 987, 2017.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ahmet ŞİMŞEK

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Sakarya Üniversitesi/ Fen Bilimleri Enstitüsü / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	Devam Ediyor
Lisans	Sakarya Üniversitesi/Mühendislik Fakültesi / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	2016
Lise	Figen Sakallıoğlu Anadolu Lisesi	2008

İŞ DENEYİMİ

Yıl	Yer	Görev
2019-Halen	Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

YABANCI DİL

İngilizce