

**T.C.
MANİSA CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**



**DOKTORA TEZİ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KONSTRÜKSİYON VE İMALAT BİLİM DALI**

**EKLEMELİ İMALAT YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN
TİTANYUM VE KOBALT BAZLI ALAŞIMLARA
UYGULANAN TEK KATMANLI VE ÇİFT KATMANLI
BİYOMEDİKAL KAPLAMALARIN YÜZEY
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

ALİ İHSAN BAHÇEPİNAR

**Danışman
Doç. Dr. İbrahim AYDIN**

MANİSA-2025

ALİ
İHSAN
BAHÇE
PINAR

EKLEMELİ İMALAT YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN TİTANYUM VE KOBALT BAZLI
ALAŞIMLARA UYGULANAN TEK KATMANLI VE ÇİFT KATMANLI BİYOMEDİKAL
KAPLAMALARIN YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

2025

Tez Sırtı Örneği

TAAHHÜTNAME

Bu tezin Manisa Celal Bayar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalında akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını, tamamen kendi çalışmam olduğunu, her alıntıya kaynak gösterdiğimi, tezin yazımında akademik ve etik kurallara aykırı herhangi bir yapay zeka ve program kullanmadığımı beyan ederim.

İmza

Ali İhsan BAHÇEPİNAR



ÖZET

Doktora Tezi

Ali İhsan BAHÇEPINAR
Manisa Celal Bayar Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. İbrahim AYDIN

Biyomedikal uygulamalarda kişiye özel implant üretiminin önemi her geçen gün artmakta; bu bağlamda eklemeli imalat yöntemleri, bu alanda kritik bir üretim teknolojisi olarak öne çıkmaktadır.

Bu çalışmada, eklemeli imalat yöntemlerinden biri olan seçici lazer ergitme yöntemi ile üretilen Ti6Al4V ve CoCrWMo alaşımlarına, biyouyumluluğu ve yüzey performansını artırmaya yönelik olarak tek katmanlı Titanyum (Ti), Hidroksiapatit (HA) ve çift katmanlı (Ti/HA) biyomedikal kaplamalar uygulanmıştır. Kaplama işlemi, ekonomik ve pratik bir yöntem olan toz alev sprey tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Uygulanan kaplamaların mikroyapıları Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak analiz edilmiş; elementel bileşimler Enerji Dağıtıcı Spektroskopisi (EDS) ile belirlenmiştir. Kaplamaların kristal yapılarındaki değişim ve faz analizleri X-Işını Kırınımı (XRD) yöntemiyle değerlendirilmiştir. Kaplama kalınlığı ve yüzey pürüzlülüğü ölçülmüş, çizik testi uygulanarak kaplama ile altlık arasındaki yapışma mukavemeti belirlenmiştir. Ayrıca biyomedikal uygulamalar açısından önemli olan in vitro aşınma ve korozyon testleri, vücut sıvısını simüle eden Laktatlı Ringer çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir.

Çalışma sonucunda hem Ti6Al4V hem de CoCrWMo altlık malzemeler üzerinde tek katmanlı Ti, HA ve çift katmanlı Ti/HA kaplamalar başarıyla uygulanmıştır. Kaplama sonuçları incelendiğinde çift katmanlı Ti/HA kaplamalar tek katmanlı kaplamalara kıyasla daha yüksek yüzey pürüzlülüğü göstermiştir. Bu artış, hücre tutunabilirliği açısından olumlu bir özellik olarak değerlendirilmektedir. Çift katmanlı kaplamalarda Ti ara katmanı sayesinde HA kaplamanın yüzeye daha güçlü

tutunduğu ve bunun da aşınma ile korozyon direncini olumlu yönde etkilediği belirlenmiştir. Mikroyapısal olarak da çift katmanlı kaplamalarda makro çatlak oluşumunun azaldığı ve kaplama bütünlüğünün daha stabil olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Eklemeli İmalat, In Vitro Korozyon ve Aşınma, Termal Sprey Kaplama, Hidroksiapatit, Titanyum, Çift Katmanlı Kaplama

2025, 130 sayfa



ABSTRACT

PhD Thesis

Ali İhsan BAHÇEPINAR

**Manisa Celal Bayar University
Graduate School of Education
Department of Mechanical Engineering**

Supervisor: Doç. Dr. İbrahim AYDIN

The production of patient-specific implants is gaining increasing significance in biomedical applications, with additive manufacturing methods emerging as a pivotal technology in this domain

In this study, Ti6Al4V and CoCrWMo alloys were produced using Selective Laser Melting (SLM), a widely used additive manufacturing technique. To enhance their biocompatibility and surface characteristics, three different biomedical coating configurations were applied: single-layer Titanium (Ti), single-layer Hydroxyapatite (HA), and dual-layer Ti/HA coatings. The deposition of these coatings was performed using the flame spray method, known for its cost efficiency and ease of application. The microstructural properties of the coatings were investigated through Scanning Electron Microscopy (SEM), and their elemental composition was characterized using Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). Phase structure and crystalline transformations were examined by X-ray Diffraction (XRD). The coating thickness and surface roughness were measured, and the adhesion strength between the coating and the substrate was determined by performing a scratch test. In vitro wear and corrosion experiments essential for assessing biomedical performance were carried out in Lactated Ringer's solution to replicate physiological conditions.

As a result of the study, single-layer Ti, HA and bilayer Ti/HA coatings were successfully applied on both Ti6Al4V and CoCrWMo substrate materials. Upon examination of the coating results, the bilayer Ti/HA coatings exhibited higher surface roughness compared to the single-layer coatings. This increase is considered a favorable feature in terms of cell adhesion. In bilayer coatings, the presence of the intermediate Ti layer was found to enhance the adhesion of the HA coating to the

substrate, which positively influenced both wear and corrosion resistance. Microstructural analysis also revealed that the formation of macro cracks was reduced in bilayer coatings, and the overall coating integrity was more stable.

Keywords: Additive Manufacturing, In Vitro Corrosion and Wear, Thermal Spray Coating, Hydroxyapatite, Titanium, Bilayer Coating

2025, 130 pages



ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanmasında, bilgi ve deneyimiyle yolumu aydınlatan, sabrı ve rehberliğiyle sürecin her aşamasında desteğini hissettiren değerli danışmanım Doç. Dr. İbrahim AYDIN’a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu akademik yolculuk boyunca yanımda olan pek çok insan oldu. Ancak bir kişi vardı ki, onun yokluğu bu süreci her zamankinden daha ağır ve anlamlı kıldı: Annem Sare BAHÇEPINAR. Hayatım boyunca bana kattığı değerleri ve sevgiyi anlatmaya kelimeler yetmez. Ne yazık ki bu çalışmanın tamamlandığını göremeden aramızdan ayrıldı. Ancak her satırda, her düşüncede onun varlığını, sesi kadar sıcak bir gölge gibi hissettim. Bu tez sadece bir akademik çalışmadan ibaret değil; onun sevgisine ve bana kattığı değerlere bir teşekkürdür. Bu satırlar, onun anısına saygıyla ithaf edilmiştir.

Bu süreçte yanımda olan, sabırla beni destekleyen aileme ve kalpten desteğini esirgemeyen tüm dostlarıma da gönülden teşekkür ederim.

Ali İhsan BAHÇEPINAR

Manisa, 2025

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

β-TCP	β -trikalsiyum fosfat
Ca/P	Kalsiyum/Fosfat Oranı
EDS	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
HA	Hidroksiapatit
m	Metre
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SLM	Seçici Lazer Ergitme
Ti	Titanyum
TiN	Titanyum Nitrür
TTCP	Tetrakalsiyum fosfat
XRD	X-Işını Kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Biyomalzemelerin Sınıflandırılması	7
Şekil 1.2. Biyomalzeme Sınıflandırma Yöntemlerinin Karşılaştırılması	10
Şekil 1.3. Alev püskürtme işlemlerinin şematik diyagramı (a) Tel alev püskürtme ve (b) Toz alev püskürtme	20
Şekil 1.4. Yüksek Hızlı Oksijen Yakıt Sprey (HVOF) Prosesi Şematik Diyagramı	21
Şekil 1.5. Plazma Torcunun Şematik Gösterimi	22
Şekil 1.6. Ark Spreyleme Prosesinin Şematik Gösterimi	23
Şekil 2.1. EOS M 290 Model Seçici Lazer Ergitme (SLM) Cihazının Genel Görünümü	26
Şekil 2.2. Sisma MYSINT 100 Model Seçici Lazer Ergitme (SLM) Cihazının Genel Görünümü	26
Şekil 2.3. Seçici Lazer Ergitme ile Üretilmiş Ti6Al4V Alaşımının Üretim Tablası Üzerindeki Görünümü	27
Şekil 2.4. Seçici Lazer Ergitme ile Üretilmiş CoCrWMo Alaşımının Üretim Sonrası Görünümü	28
Şekil 2.5. SK 1000 Model Enjeksiyonlu Kumlama Makinesinin Genel Görünümü	29
Şekil 2.6. Kumlama Uygulama Sürecinden Bir Görünüm	29
Şekil 2.7. Nabertherm LH 120/12 Isıl İşlem Fırınının Genel Görünümü	30
Şekil 2.8. Ultrasonik Banyo Cihazının Genel Görünümü	31
Şekil 2.9. Alaşımların Ultrasonik Banyo ile Temizlenme Sürecine Ait Görsel	31
Şekil 2.10. Kaplama Öncesi Etüvde Kurutulan Alaşımların Görünümü	32
Şekil 2.11. Kaplama Öncesi Alaşımların Genel Görünümü	32
Şekil 2.12. Hidroksiapatit (HA) Kaplama İşleminin Şematik Gösterimi	33
Şekil 2.13. Titanyum (Ti) Kaplama İşleminin Şematik Gösterimi	33
Şekil 2.14. Kaplama Sürecinde Kullanılan Tozların Görünümleri: (a) Titanyum, (b) Hidroksiapatit	34
Şekil 2.15. Kaplama Kabininden Görünümler: (a) Titanyum Kaplama, (b) Hidroksiapatit Kaplama	34
Şekil 2.16. Uygulanan Kaplamaların Genel Görünümleri	35
Şekil 2.17. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Cihazının Genel Görünümü	36
Şekil 2.18. X-Işını Kırınımı (XRD) Cihazının Genel Görünümü	37
Şekil 2.19. Yüzey Pürüzlülük Cihazı	38
Şekil 2.20. Sıvı Ortamda Aşınma Testleri İçin Tasarlanan Kabın Üç Boyutlu Modeli	39
Şekil 2.21. Deney Numunesi Sıkıştırma Aparatının Üç Boyutlu Modeli	40
Şekil 2.22. Aşınma Test Cihazının Genel Görünümü	40
Şekil 2.23. Sıvı Ortamda Gerçekleştirilen Aşınma Testine Ait Görsel	41
Şekil 2.24. Korozyon Testi Uygulama Anından Görseller	42
Şekil 3.1. Ti6Al4V Alaşımlarına Uygulanan Titanyum Kaplamalara Ait SEM Görüntüleri (a) 100× büyütme, (b) 250× büyütme, (c) 500× büyütme, (d) EDS analizi. Kırmızı ok: mikro çatlaklar, sarı ok: makro çatlaklar, turuncu ok: gözenekler, yeşil ok: kısmen erimiş partiküller, mavi ok: splatlar	45
Şekil 3.2. CoCrWMo Alaşımlarına Uygulanan Titanyum Kaplamalara Ait SEM Görüntüleri (a) 100× büyütme, (b) 250× büyütme, (c) 500× büyütme, (d) EDS	

analizi. Kırmızı ok: mikro çatlaklar, sarı ok: makro çatlaklar, turuncu ok: gözenekler, yeşil ok: kısmen erimiş partiküller, mavi ok: splatlar	47
Şekil 3.3. Ti6Al4V Alaşımlarına Uygulanan Hidroksiapatit (HA) Kaplamalara Ait SEM Görüntüleri (a) 100× büyütme, (b) 250× büyütme, (c) 500× büyütme, (d) EDS analizi. Kırmızı ok: mikro çatlaklar, sarı ok: makro çatlaklar, Turuncu ok: gözenekler, yeşil ok: erimemiş partiküller, mavi ok: splatlar	50
Şekil 3.4. CoCrWMo Alaşımlarına Uygulanan Hidroksiapatit (HA) Kaplamalara Ait SEM Görüntüleri (a) 100× büyütme, (b) 250× büyütme, (c) 500× büyütme, (d) EDS analizi. Kırmızı ok: mikro çatlaklar, sarı ok: makro çatlaklar, turuncu ok: gözenekler, yeşil ok: erimemiş partiküller, mavi ok: splatlar	52
Şekil 3.5. Ti6Al4V Alaşımlarına Uygulanan Çift Katmanlı (Ti/HA) Kaplamalara Ait SEM Görüntüleri (a) 100× büyütme, (b) 250× büyütme, (c) 500× büyütme, (d) EDS analizi. Sarı ok: makro çatlaklar, turuncu ok: gözenekler, yeşil ok: erimemiş partiküller, mavi ok: splatlar	54
Şekil 3.6. CoCrWMo Alaşımlarına Uygulanan Çift Katmanlı (Ti/HA) Kaplamalara Ait SEM Görüntüleri (a) 100× büyütme, (b) 250× büyütme, (c) 500× büyütme, (d) EDS analizi. Sarı ok: makro çatlaklar, turuncu ok: gözenekler, yeşil ok: erimemiş partiküller, mavi ok: splatlar.	56
Şekil 3.7. Ti6Al4V Alaşımlarına Uygulanan Kaplamalara Ait X-Işını Kırınım (XRD) Desenleri	58
Şekil 3.8. CoCrWMo Alaşımlarına Uygulanan Kaplamalara Ait X-Işını Kırınım (XRD) Desenleri	59
Şekil 3.9. Ti6Al4V Alaşımlarına Uygulanan Kaplamalara Ait Yüzey Pürüzlülüğü Değerlerinin Grafiksel Gösterimi	60
Şekil 3.10. CoCrWMo Alaşımlarına Uygulanan Kaplamalara Ait Yüzey Pürüzlülüğü Değerlerinin Grafiksel Gösterimi	61
Şekil 3.11. Ti6Al4V Alaşımlarına Uygulanan Çift Katmanlı (Ti/HA) Kaplamaların Kesit SEM Görüntüsü	63
Şekil 3.12. CoCrWMo Alaşımlarına Uygulanan Çift Katmanlı (Ti/HA) Kaplamaların Kesit SEM Görüntüsü	64
Şekil 3.13. Ti6Al4V Alaşımlarına Uygulanan HA Kaplamaların Aşınma Sonrası SEM ve EDS Analizleri (a) HA kaplamalı yüzeyde aşınma sonucu oluşan izin SEM görüntüsü, (b) 1 No'lu bölgeden alınan EDS analiz sonucu, (c) 2 No'lu bölgeden alınan EDS analiz sonucu.	66
Şekil 3.14. Ti6Al4V Alaşımlarına Uygulanan Ti Kaplamaların Aşınma Sonrası SEM ve EDS Analizleri (a) Ti kaplamalı yüzeyde aşınma sonucu oluşan izin SEM görüntüsü, (b) 1 No'lu bölgeden alınan EDS analiz sonucu, (c) 2 No'lu bölgeden alınan EDS analiz sonucu.	67
Şekil 3.15. Ti6Al4V Alaşımlarına Uygulanan Çift Katmanlı Ti/HA Kaplamaların Aşınma Sonrası SEM ve EDS Analizleri (a) Ti/HA kaplamalı yüzeyde aşınma sonucu oluşan izin SEM görüntüsü, (b) 1 No'lu bölgeden alınan EDS analiz sonucu, (c) 2 No'lu bölgeden alınan EDS analiz sonucu.	68
Şekil 3.16. CoCrWMo Alaşımlarına Uygulanan HA Kaplamaların Aşınma Sonrası SEM ve EDS Analizleri (a) HA kaplamalı yüzeyde aşınma sonucu oluşan izin SEM görüntüsü, (b) 1 No'lu bölgeden alınan EDS analiz sonucu, (c) 2 No'lu bölgeden alınan EDS analiz sonucu.	69
Şekil 3.17. CoCrWMo Alaşımlarına Uygulanan Ti Kaplamaların Aşınma Sonrası SEM ve EDS Analizleri (a) Ti kaplamalı yüzeyde aşınma sonucu oluşan izin SEM görüntüsü, (b) 1 No'lu bölgeden alınan EDS analiz sonucu, (c) 2 No'lu bölgeden alınan EDS analiz sonucu.	70

Şekil 3.18. Ti6Al4V Alaşımlarına Uygulanan Çit Katmanlı Ti/HA Kaplamaların Aşınma Sonrası SEM ve EDS Analizleri (a) Ti/HA kaplamalı yüzeyde aşınma sonucu oluşan izin SEM görüntüsü, (b) 1 No'lu bölgeden alınan EDS analiz sonucu, (c) 2 No'lu bölgeden alınan EDS analiz sonucu	71
Şekil 3.19. Ti6Al4V Alaşımlarına Uygulanan Kaplamaların Aşınma Testi Sonrası Sürtünme Katsayısı ve Aşınma Oranı Sonuçları	72
Şekil 3.20. CoCrWMo Alaşımlarına Uygulanan Kaplamaların Aşınma Testi Sonrası Sürtünme Katsayısı ve Aşınma Oranı Sonuçları	72
Şekil 3.21. Ti6Al4V Alaşımlarına Uygulanan Kaplamaların Aşınma Testi Sonucu Oluşan Mesafe-Sürtünme Katsayısı Grafiği	74
Şekil 3.22. CoCrWMo Alaşımlarına Uygulanan Kaplamaların Aşınma Testi Sonucu Oluşan Mesafe-Sürtünme Katsayısı Grafiği	75
Şekil 3.23. Ti6Al4V alaşımı uygulanan kaplamaların elektrokimyasal potansiyel eğrileri	77
Şekil 3.24. CoCrWMo alaşımı uygulanan kaplamaların elektrokimyasal potansiyel eğrileri	78
Şekil 3.25. CoCrWMo Alaşımlarına Uygulanan Ti Kaplamaların Korozyon Analizi Sonrası SEM ve EDS analizleri (a) SEM görüntüsü, (b) 1 No'lu bölgeden alınan EDS analiz sonucu, (c) 2 No'lu bölgeden alınan EDS analiz sonucu.	81
Şekil 3.26. Ti6Al4V Alaşımlarına Uygulanan Ti Kaplamaların Korozyon Analizi Sonrası SEM ve EDS analizleri (a) SEM görüntüsü, (b) 1 No'lu bölgeden alınan EDS analiz sonucu	82
Şekil 3.27. CoCrWMo Alaşımlarına Uygulanan HA Kaplamaların Korozyon Analizi Sonrası SEM ve EDS analizleri (a) SEM görüntüsü, (b) 1 No'lu bölgeden alınan EDS analiz sonucu	83
Şekil 3.28. Ti6Al4V Alaşımlarına Uygulanan HA Kaplamaların Korozyon Analizi Sonrası SEM ve EDS analizleri (a) SEM görüntüsü, (b) 1 No'lu bölgeden alınan EDS analiz sonucu	84
Şekil 3.29. CoCrWMo Alaşımlarına Uygulanan Çift Katmanlı Ti/HA Kaplamaların Korozyon Analizi Sonrası SEM ve EDS analizleri (a) SEM görüntüsü, (b) 1 No'lu bölgeden alınan EDS analiz sonucu	85
Şekil 3.30. Ti6Al4V Alaşımlarına Uygulanan Çift Katmanlı Ti/HA Kaplamaların Korozyon Analizi Sonrası SEM ve EDS analizleri (a) SEM görüntüsü, (b) 1 No'lu bölgeden alınan EDS analiz sonucu	86
Şekil 3.31. Ti6Al4V Alaşımlarına Uygulanan Kaplamaların Çizik Testi Sonucu Optik Mikroskop Görüntüleri (a) HA Kaplama, (b) Ti Kaplama, (c) Ti/HA Çift Katmanlı Kaplama	89
Şekil 3.32. CoCrWMo Alaşımlarına Uygulanan Kaplamaların Çizik Testi Sonucu Optik Mikroskop Görüntüleri (a) HA Kaplama, (b) Ti Kaplama, (c) Ti/HA Çift Katmanlı Kaplama	90

TABLÖLAR DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 1.1. Metal Biyomalzemelerin Mevcut Durumları	12
Tablo 2.1. Ti6Al4V Alaşım Tozlarının Kimyasal Bileşimi	25
Tablo 2.2. CoCrWMo Alaşım Tozlarının Kimyasal Bileşimi	25
Tablo 2.3. Kaplama İşlem Parametreleri	33
Tablo 3.1. Ca/P Oranı Sonuçları	56
Tablo 3.2. Yüzey Pürüzlülük Sonuçları	60
Tablo 3.3. Kaplamaların Sürtünme Katsayısı ve Aşınma Oranı Değerleri	74
Tablo 3.4. Ti6Al4V alaşımı uygulanan kaplamaların potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden korozyon parametreleri	77
Tablo 3.5. CoCrWMo alaşımı uygulanan kaplamaların potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden korozyon parametreleri	78

İÇİNDEKİLER

ÖZET	II
ABSTRACT	IV
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	VI
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ	VIII
TABLolar DİZİNİ	XI
İÇİNDEKİLER	XII
GİRİŞ	1

BİRİNCİ BÖLÜM GENEL BİLGİLER

1.1. Biyomalzemeler	6
1.1.1. Metal Biyomalzemeler	11
1.1.1.1. Titanyum ve Alaşımları	12
1.1.1.2. CoCr Alaşımları	13
1.1.1.3. Diğer Metal Biyomalzemeler	14
1.1.2. Seramik Biyomalzemeler	15
1.1.2.1. Hidroksiapatit	16
1.1.3. Titanyum Nitrür	17
1.2. Biyomedikal Kaplama Yöntemleri	18
1.2.1. Termal Sprey Kaplama Yöntemleri	19
1.2.1.1. Alev Sprey Kaplama	19
1.2.1.2. HVOF Sprey Kaplama	20
1.2.1.3. Plazma Sprey Kaplama	21
1.2.1.4. Ark Sprey Kaplama	22
1.3. Eklemeli İmalat Yöntemi ve Biyomedikal Uygulamaları	23

İKİNCİ BÖLÜM MATERYAL VE YÖNTEMLER

2.1. İmplant Malzeme Seçimi ve Üretimi	25
2.2. Kaplama İşlemlerinin Uygulanması	32
2.3. Metalografik İnceleme	35
2.3.1. SEM	35
2.3.2. EDS	36
2.3.3. XRD	36

2.4. Mekanik Testler	38
2.4.1. Yüzey Pürüzlülük Ölçümleri	38
2.4.2. Kaplama Kalınlığı Ölçümleri	38
2.4.3. Aşınma Testleri	38
2.4.4. Korozyon Testleri	41
2.4.5. Çizik Testleri	42

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

3.1. Metalografik İnceleme	43
3.1.1. SEM/EDS Sonuçları	43
3.1.1.1. Ca/P Hesabı	56
3.1.2. XRD Sonuçları	57
3.2. Mekanik Test Sonuçları	59
3.2.1. Yüzey Pürüzlülük Sonuçları	59
3.2.2. Kaplama Kalınlığı Sonuçları	62
3.2.3. Aşınma Test Sonuçları	64
3.2.4. Korozyon Test Sonuçları	75
3.2.5. Çizik Test Sonuçları	87

DÖRDÜNDÜ BÖLÜM

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

4.1. Sonuçlar ve Öneriler	91
Kaynaklar	94

GİRİŞ

Seçici Lazer Ergitme (SLM), hastaya özel tıbbi cihaz ve implantların üretilmesi için kullanılan ileri bir üretim teknolojisidir. Bu teknoloji, geleneksel imalat yöntemleri (dövme, döküm vb.) ile üretilmesi mümkün olmayan karmaşık yapılı ve gözenekli implantların üretilmesine imkân sağlamaktadır [1]. SLM, hastaya özel implantlara olan talebin artması ve ameliyatlarda herhangi bir gecikme olmadan hızlı üretim imkânı sayesinde son yıllarda dikkat çekici konuma gelmiştir [2].

Kobalt Krom (CoCr) ve titanyum alaşımları biyomedikal uygulamalarda yaygın olarak kullanılan metalik biyo malzemelerdir [3]. CoCrWMo alaşımı; üstün mekanik, aşınma ve korozyon özelliklerinin yanında düşük maliyetleri dikkat çekmektedir. Kobalt ve krom elementlerinin yanında kullanılan tungsten ve molibden elementleri alaşımın ısı ve mekanik özelliklerini iyileştirmektedir [4]. Ti6Al4V alaşımı; düşük yoğunluk, yüksek mukavemet/ağırlık oranı, üstün korozyon direnci ve uygun biyo uyumlulukğu ile ortopedik implant olarak ön plana çıkmaktadır [5]. Bu metalik implantlar, implantasyon uygulamalarında maruz kaldığı aşınmayı etkisiyle yapısında bulunan iyonlarının vücuda salınımı alerjik hastalıklara neden olabilmektedir [5,6]. Ayrıca Ti6Al4V ve CoCr gibi metal implantlar biyoaktif değildir, bu nedenle canlı kemiğe doğrudan bağlanamazlar [7]. Metal implantların bu olumsuzluklarını gidermek için biyoaktif ve kompozit kaplamalar kullanılmaktadır [8]

Hidroksiapatit (HA); kemik ile aynı kimyasal bileşime sahip, metal implantların yüzeylerinde kaplama malzemesi olarak kullanılan biyoaktif bir malzemedir [9, 10]. HA, Metal implantların yüzeyine kaplanarak, implantın yüzey enerjisini ve biyoaktivitesini arttırarak osseointegrasyon kriterini iyileştirmektedir [10]. HA, mekanik özelliklerinin zayıf olması nedeniyle direkt implant olarak kullanılamamaktadır. HA'nın biyoaktifliği, metal implantların üstün mekanik özellikleri ile birleştirildiğinde ortaya mükemmel bir biyomalzeme çıkmaktadır [11]. HA, osseointegrasyonu iyileştirmenin yanında metal ile kemik arasında bariyer oluşturarak iyonların vücuda salınımını da engellemektedir [12].

Bazı implant uygulamalarında HA tek katmanlı kaplamanın yüzeyden ayrılması mümkün olmaktadır. Bu durumlarda kaplamanın implant yüzeyine yapışma mukavemetini arttırmak ve üstün aşınma direnci kazandırmak için çift katmanlı kaplamalar uygulanmaktadır. Titanyum Nitrür (TiN)/HA kaplamalar yaygın olarak kullanılan kompozit kaplamalardır [8].

TiN; yüksek sertlik, aşınma ve korozyon direncine sahip biyoaktif bir seramik malzemedir. Ayrıca biyouyumluluğu sayesinde ortopedik ve diş implantlarının aşınma ve korozyon özelliklerini iyileştirmek için kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır [13-17]. Bu sayede metal implantların aşınma nedeniyle oluşacak iyon salınımı azaltılmaktadır [13,14].

TiN ve HA kaplamalar elde etmek için fiziksel buhar biriktirme (PVD), kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve termal sprej kaplama yöntemleri kullanılmaktadır. PVD ve CVD kaplama yöntemleri ile maksimum 10µm den küçük kalınlığında kaplamalar elde edilmektedir [17,18]. Termal sprej kaplama yöntemlerinden alev sprej yöntemi; düşük yatırım maliyeti, yüksek verimlilik, kullanım kolaylığı, çok yönlülüğü ve çevre dostu olması nedeniyle tercih edilmektedir [19-21].

Kazemi ve ark. [22] Ti6Al4V alaşımına tek katmanlı (HA, TiN) ve çift katmanlı (TiN/HA) kaplama işlemleri uygulamışlardır. TiN kaplama işlemi; Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme yöntemi ile, HA kaplama işlemi sol-jel kaplama yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda TiN/HA çift katmanlı kaplamaların en yüksek biyouyumluluğa sahip olduğunu ve korozyon direncinin daha yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir.

Qi ve ark. [23], Ti6Al4V alaşımına magnetron püskürtme yöntemi kullanarak tek katmanlı (HA, TiN) ve çift katmanlı (TiN/HA) kaplama işlemleri uygulamışlardır. Çalışma sonucunda TiN ara katman uygulamasının HA kaplamanın yapışma mukavemetinin %56 oranında iyileştirdiğini, ayrıca çift katmanlı kaplamanın en yüksek korozyon direncine sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. Scratch testi sonucu HA kaplamanın kritik yük değerini $6,50 \pm 0,5$ N, TiN/HA kaplamanın kritik yük değerini $11,70 \pm 1,2$ N, TiN geçiş tabakasının kritik yük değerini 20.80 ± 1.4 N olarak belirlemişlerdir.

Bonpok ve ark. [24], Polietereterketon (PEEK) yüzeyine DC magnetron püskürtme yöntemi kullanarak HA ve TiN kaplama işlemleri gerçekleştirmiş sonrasında kaplamalara hidrotermal işlem uygulamışlardır. Çalışma sonucunda; DC magnetron püskürtme yoluyla elde edilen HA-TiN kaplama, ardından uygulanan hidrotermal işlemin PEEK'in özelliklerini bozmadan malzeme biyoaktivitesinin iyileştirdiğini gözlemlemişlerdir.

Nelea ve ark. [25], Ti5Al2.5Fe alaşımlarına darbeli lazer biriktirme yöntemi ile HA ve TiN/HA kaplama işlemleri uygulayıp ardından ısıtma işlemi uygulamışlardır.

Çalışma sonucunda TiN ara katmanının ısıtma işlemi sırasında Ti alaşımının HA kaplamaya difüzyonunun engellediğini ve mekanik özelliklerini iyileştirdiğini gözlemlemişlerdir.

Kulpeçdara ve ark. [26] 316 paslanmaz çelik yüzeyine termal spreyle kaplama yöntemi kullanarak sentezledikleri nano HA tozu ile kaplama işlemleri uygulamışlardır. Elde ettikleri kaplamaların sertlik ve biyoaktivitesini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda sentezledikleri HA ile yaptıkları kaplamanın sertlik değerini $2,15 \pm 0.08$ GPa olarak, ticari HA ile yaptıkları kaplamanın sertlik değerini 1.09 ± 0.06 GPa olarak ölçmüşlerdir. Ayrıca yapay vücut sıvısında 14 gün bekleyen kaplamaların yüzeylerinde HA oluştuğunu gözlemlemişlerdir.

Fomin ve ark. [27] Ti implantlarına 200-1000 °C aralığında indüksiyon ön ısıtma sonrası plazma spreyle kaplama yöntemi ile HA kaplama işlemleri uygulamışlardır. Çalışma sonucunda kaplama öncesi uygulanan ön ısıtmanın kaplamanın mekanik özelliklerini iyileştirdiğini ve kaplamaların sertlik değerini 0.9-1.2 GPa, elastisite modül değerinin 7-16 GPa olarak belirlemişlerdir.

Sabre-Samandari ve ark. [28] Saf titanyum yüzeyine toz alev spreyle yöntemi kullanarak HA kaplama işlemleri uygulamışlardır. Kaplama öncesi ön ısıtma ve kaplama sonrası ısıtma işlemi, kaplamanın mikroyapı ve mekanik özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda, ön ısıtmanın kaplamanın yüzey pürüzlülüğünü önemli ölçüde azalttığını, ısıtma işlemi amorf ve ayrışmamış fazların kristal HA'ya dönüştürdüğünü belirlemişlerdir. Ayrıca ön ısıtma ve ısıtma işlemi kaplamanın mekanik özelliklerini geliştirdiği, 300°C ön ısıtma ve 700°C ısıtma tabi tutulan kaplamanın sertlik değerini 5.97 ± 0.3 GPa, elastisite modül değerini 108.1 ± 6 GPa olarak belirlemişlerdir.

Pham ve ark. [29] Ti6Al4V alaşım yüzeyine atmosferik plazma püskürtme yöntemi ile HA ve Bağıdatit kaplama işlemleri uygulamışlardır. Çalışma sonucunda oluşturdıkları kaplamaların sertlik ve elastisite modül değerlerini belirlemişlerdir. HA kaplamanın yüzey pürüzlülük değerini 10.1 ± 0.9 µm olarak, sertlik değerini 3.8 ± 3.1 GPa, elastisite modül değerini 66.8 ± 39.3 GPa olarak hesaplamışlardır.

Khun ve ark. [30] Ti6Al4V alaşım yüzeyine 4 farklı parametre kullanarak plazma spreyle kaplama yöntemi ile HA kaplama işlemleri uygulamışlardır. Çalışma sonucunda elde edilen kaplamaların sertlik, elastisite modül, ıslak ve kuru koşullarda aşınma davranışlarını incelemişlerdir. HA kaplamaların en yüksek sertlik değerini 4.90 GPa, elastisite modül değerini 77.3 GPa olarak hesaplamışlardır. Aynı zamanda

oluşturulan kaplamaların hem ıslak ve kuru koşullarda daha iyi aşınma performansı ve düşük sürtünme katsayısı gösterdiğini belirlemişlerdir. Hank çözeltisinde oluşan en düşük sürtünme katsayısını 0.32 ± 0.06 , kuru ortamda 0.61 ± 0.08 ; Hank çözeltisinde oluşan en küçük aşınma genişliğini 260.7 ± 8.1 , kuru koşulda 337.5 ± 44.0 olarak belirlemişlerdir. Bu değerlerin elde edildiği kaplamanın yüzey pürüzlülük değerini 8.8 ± 0.2 olarak ölçmüşlerdir.

Sabre- Samandari ve ark. [31] Saf Ti yüzeyine toz alev sprej yöntemi ile farklı partikül boyutlarında HA kaplama işlemleri uygulamışlardır. Çalışma sonucunda elde edilen kaplamaların sertlik değerini; 5.8 ± 0.6 , 5.4 ± 0.5 ve 5.0 ± 0.6 GPa elastisite modül değerlerini; 121 ± 7 , 118 ± 7 ve 114 ± 7 GPa olarak hesaplamışlardır.

Sürmeneva ve ark [32], Saf Ti yüzeyine magnetron püskürtme yöntemi ile HA ve silikat katkılı HA kaplama işlemleri uygulamışlardır. Çalışma sonucunda Si katkısının HA kaplamaların mekanik özelliklerin etkisini incelemişlerdir. Si katkısının HA kaplamanın yüzey morfolojisini etkilemediğini, Si katkısının kaplamanın sertlik ve elastisite modül değerlerini düşürdüğünü gözlemlemişlerdir. %1.2 Si içeren HA kaplamanın da en yüksek yapışma mukavemeti gösterdiğini belirlemişlerdir. Ayrıca elde ettikleri saf HA kaplamaların yüzey pürüzlülüğünü 0.53 ± 0.02 , Ca/P oranını 1.72 ± 0.02 , sertlik değerini 7.0 ± 0.1 , Elastisite modül değerini 112 ± 6 olarak hesaplamışlardır.

McManamon ve ark. [33], Ti6Al4V alaşımlarına plazma sprej kaplama yöntemi ile HA kaplama işlemleri uygulamışlardır. Çalışma sonucunda kaplamaların sertlik ve elastisite modül değerlerini belirlemiş ve çizik testi ile yapışma kalitelerini incelemişlerdir. HA kaplamaların sertlik değerini 0.29 GPa, elastisite modül değerini 4.1 GPa olarak belirlemişlerdir. 30 N' a kadar uygulanan çizik testinde tüm kaplamayı etkileyen herhangi bir delaminasyon gözlenmediği sadece lokal olarak gözlemlemişlerdir.

Song ve ark. [34], Ti6Al4V alaşımını yeni bir plazma sprej fiziksel buhar biriktirme (PS-PVD) teknolojisi kullanarak TiN kaplamalar uygulamışlardır. Çalışma sonucunda elde ettikleri kaplamaların mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Kaplamaların sertlik değerini 16.3 ± 0.7 ve 13.4 ± 1.2 GPa, elastisite modül değerini 234.2 ± 6.3 GPa ve 202.9 ± 10.8 GPa olarak belirlemişlerdir.

Fan ve ark. [35], paslanmaz çelik yüzeyine çok düşük basınçlı plazma sprej kaplama yöntemi ile TiN kaplama işlemleri uygulamışlardır. Çalışma sonucunda farklı mesafelerden elde edilen kaplamaların mikrosertliklerini incelemişlerdir. Artan nitrür

içeriğinin kaplamanın sertliğini arttırdığını ve en yüksek sertlik değerini 1071 HV olarak belirlemişlerdir.

Kengesbekov ve ark. [36], PEEK malzeme yüzeyine plazma spreyl kaplama yöntemi ile TiN kaplama işlemleri uygulamışlardır. Çalışma sonucunda farklı kaplama parametrelerinde elde ettikleri kaplamaların özelliklerini inceleyip en iyi kaplama parametresini belirlemişlerdir. Tüm parametrelerde elde edilen kaplama kalınlıkları $\sim 70 \mu\text{m}$, yüzey pürüzlülük değerlerini 5.95, 5.98, 6.53 μm , kaplamaların minimum kritik yük değerini (Lc1) 2.2-2.5 N, Lc2 değerlerini 6,11 N olarak, kohezif aşınmanın başlangıcı olan Lc3 değerini maksimum uygulanan 30N'luk değerde ulaşamadığını belirlemişlerdir.

Ranjan ve ark. [37], plazma spreyl kaplama yöntemi kullanarak Grafen Nanoplatelet katkılı TiN kaplama işlemleri gerçekleştirmişlerdir. Çalışma sonucunda Grafen Nanoplatelet katkısının TiN kaplamaya etkisini incelemişlerdir. Grafen Nanoplatelet katkısının TiN kaplamanın sertliğini %19, elastisite modül değerini %18 ve kırılma tokluğunu %300 oranında iyileştirdiğini belirlemişlerdir. Ayrıca TiN kaplamanın aşınma kaybı ve aşınma oranını da iyileştirdiğini belirlemişlerdir. Çalışma sonucunda TiN kaplamaların sertliğini $17.02 \pm 0.9 \text{ GPa}$, elastisite modül değeri $314.08 \pm 7.8 \text{ GPa}$, kırılma tokluğunu $1.3 \pm 0.2 \text{ MPa.m}^{0.5}$ olarak belirlemişlerdir. Ayrıca TiN'nin 298 K de aşınma izinin derinliği; $\sim 113 \mu\text{m}$, aşınma iz genişliğini $\sim 2.3 \text{ mm}$, aşınma kaybını $(276 \pm 22) \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N.m})$, sürtünme katsayısını ise 0.37 ± 0.06 olarak belirlemişlerdir.

Gupta ve ark. [38] Ti6Al4V alaşımı yüzeyine plazma spreyl kaplama yöntemi kullanarak oksit içermeyen TiN kaplama işlemleri uygulamışlardır. Çalışma sonucunda 2 farklı parametre kullanarak elde ettikleri kaplamaların mekanik özelliklerini aşınma ve korozyon hızlarını incelemişlerdir. Kaplamaların sertlik değerlerini $13.91 \pm 1.18 \text{ GPa}$ ve $17.65 \pm 1.04 \text{ GPa}$, elastisite modül değerlerini $212.69 \pm 8.95 \text{ GPa}$ ve $316.68 \pm 9.28 \text{ GPa}$, aşınma kayıplarını, $0.167 \pm 0.04 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/(\text{N.m})$ ve $0.684 \pm 0.03 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/(\text{N.m})$, en düşük sürtünme katsayısını da 0.36 ± 0.04 olarak belirlemişlerdir. Ayrıca Korozyon hızlarını 0.339 mpy ve 0.253 mpy olarak gözlemlemişlerdir.

Chen ve ark. [39], Ti6Al4V alaşım yüzeyine plazma spreyl kaplama yöntemi ile altıgen bor nitrür nanoplatelet (BNNP) ile güçlendirilmiş HA kaplama işlemleri uygulamışlardır. Çalışma sonucunda BNNP ile güçlendirilmiş kaplamaların çizilme davranışlarını incelemişlerdir. BNNP katkısının HA kaplamaların mekanik

özelliklerinin arttırdığını, sürtünme katsayısını düşürdüğünü belirlemişlerdir. Ayrıca katkısız HA kaplamaların sertliğini $3.45 \pm 0,23$ GPa, elastisite modül değerini $62.97 \pm 0,23$ GPa, kırılma tokluğunu $0,57 \pm 0,12$ MPa.m^{1/2} olarak belirlemişlerdir.

Mohseni ve ark. [40] Ti6Al4V alaşım yüzeyine fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile çift katmanlı TiN/HA kaplama işlemleri uygulamışlardır. Çalışma sonucunda TiN ara katmanının HA kaplamanın mekanik özelliklerine etkisini incelemişlerdir. TiN ara katmanının HA'nın yapışma mukavemetini %44.57 oranında arttırdığını belirlemişlerdir.

Literatürde seçici lazer ergitme ile üretilen implant malzemelerinin HA kaplama uygulamaları ile ilgili çalışmalar sınırlıdır [41-45]. Özellikle ticari olarak uygulanabilen termal spreycaplama yöntemi ile ilgili çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışmada eklemelimalat ile üretilen malzemelere uygulanacak biyomedikal kaplamaların performansı literatür ve implantasyon uygulamaları açısından önem arz etmektedir.

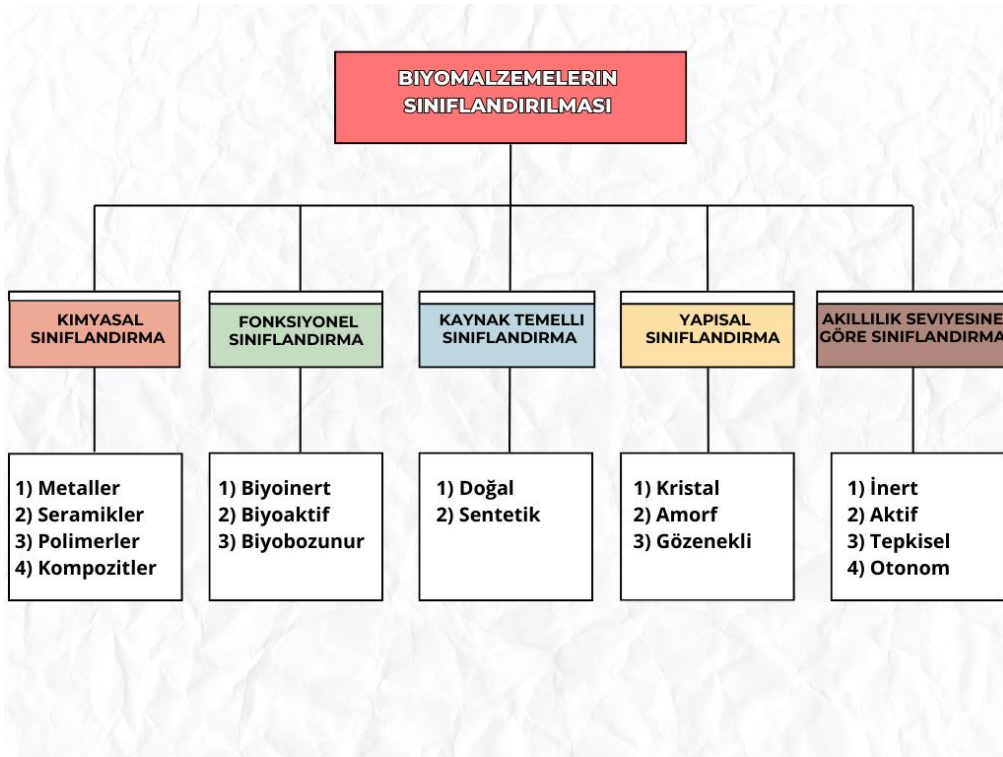
1. GENEL BİLGİLER

1.1. Biyomalzemeler

Biyomalzemeler, vücuttaki eksik ya da hasar görmüş dokuları, organları veya işlevleri desteklemek, onarmak veya değiştirmek amacıyla kullanılan malzemelerdir [46-47]. Biyomalzemelerin başarılı bir şekilde kullanılabilmesi için fizyolojik olarak uygun, güvenli ve maliyet açısından erişilebilir olmaları gerekmektedir [48]. Tıbbi uygulamalarda kullanılabilmesi için belirli temel kriterleri karşılamaları gerekir. Öncelikle, biyomalzemelerin toksik olmaması gerekir; yalnızca özel olarak toksik olacak şekilde tasarlanmışsa bu özellik kabul edilebilir. Ayrıca, biyoyumluluk son derece önemlidir; malzemenin vücut ile sorunsuz bütünleşmesi, osseointegrasyonu teşvik etmesi ve reddedilme riskini en aza indirmesi beklenir. Fiziksel özellikler kullanım amacına bağlı olarak değişiklik gösterir; örneğin, kalça eklemindeki bir eklem yüzeyi yüksek kayganlığa sahip olmalı, göz içi lensleri ise doğru kırılma indeksine sahip olmalıdır. Biyomalzemelerin mekanik performansı da kullanım alanına göre değişir. Kalp kapağı yaprağı için kullanılan malzemenin esnek ve dayanıklı olması gerekirken, kalça protezi için kullanılan malzemenin sert ve güçlü olması gerekmektedir. Mekanik dayanıklılık da önemli bir faktördür; bir kateter birkaç

gün çalışacak şekilde tasarlanırken, kalça protezi en az 10 yıl dayanmalıdır [48]. Bunun yanı sıra, implantların yüzey özellikleri, çevresindeki dokularla etkileşimi açısından büyük önem taşır. Pürüzlülük, gözeneklilik gibi yüzey özellikleri, implantın kemikle doğrudan bütünleşmesini etkiler. Yetersiz yüzey kimyası ve topografisi, mikro hareketlere, implant gevşemesine ve fibröz doku oluşumuna neden olabilir. İyi tasarlanmış bir yüzey, implantın kemikle doğrudan birleşmesini sağlayarak fibröz doku oluşumunu önler [49]. Son olarak, biyomalzemelerin korozyona ve aşınmaya karşı dirençli olması gerekmektedir. Aksi takdirde, implant çevresinde veya kanda zararlı artıkların birikmesi hem lokal hem de sistemik sağlık risklerine yol açabilir [50].

Biyomalzemelerin sınıflandırılması, onların temel özelliklerini, kullanım alanlarını ve olası kısıtlamalarını kavrayabilmek için oldukça önemlidir. Bu malzemeler, çeşitli kriterlere göre farklı kategorilere ayrılmaktadır. Biyomalzemelerin sınıflandırılması için kullanılan başlıca sistemler; kimyasal bileşime dayalı sınıflandırma, işlevsel özelliklere göre sınıflandırma, kaynak bazlı sınıflandırma, yapısal özelliklere göre sınıflandırma ve en güncel yaklaşım olarak akıllılık düzeyine göre sınıflandırmadır [51].



Şekil 1.1. Biyomalzemelerin Sınıflandırılması [51]

Kimyasal sınıflandırma ile ilgili bir sonraki başlıkta detaylı bilgilendirme yapılacaktır. Biyomalzemeler fonksiyonel olarak biyoinert, biyoaktif ve biyobozunur olarak 3'e ayrılmaktadır. Biyoinert malzemeler, canlı organizmalarla temas ettiğinde veya vücuda yerleştirildiğinde herhangi bir biyolojik tepkiye, bağışıklık yanıtına ya da çevredeki dokularla etkileşime yol açmayan madde olarak tanımlanmaktadır. Biyoaktif malzemeler, Biyoaktif malzemeler, canlı organizmalarla etkileşime geçerek spesifik biyolojik yanıtları tetikleyen veya çevre dokularla doğrudan bütünleşmeyi sağlayan madde olarak tanımlanmaktadır [52]. Biyobozunur malzemeler ise, belirli bir süre içinde biyolojik süreçler tarafından parçalanabilen ve vücutta doğal metabolik yollarla emilebilen veya atılabilen malzemeler olarak tanımlanmaktadır [53].

Biyomalzemeler kaynak temelli olarak doğal ve sentetik olmak üzere 2'ye ayrılmaktadır. Doğal biyomalzemeler, biyolojik kaynaklardan elde edilen ve yüksek biyoyumluluk gösteren malzemelerdir. Kolajen, kitosan, elastin, keratin ve ipek fibroin gibi biyopolimerler, hücresel etkileşimleri destekledikleri ve biyolojik süreçleri taklit edebildikleri için sıkça tercih edilir. Buna karşılık, sentetik biyomalzemeler, insan yapımı polimerler veya kompozitlerden üretilerek biyolojik sistemlerle uyumlu olacak şekilde tasarlanır. Polikaprolakton (PCL), polilaktik asit (PLA), poliglikolik asit (PGA) ve poliüretan (PU) gibi polimerler, mekanik dayanıklılıkları ve kontrollü biyobozunma özellikleri nedeniyle tıbbi implantlar, doku mühendisliği ve ilaç taşıma sistemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Doğal biyomalzemeler, biyoyumluluk açısından avantaj sağlarken, sentetik biyomalzemeler ise daha fazla mekanik dayanıklılık ve özelleştirilebilirlik sunarak biyomedikal alandaki farklı ihtiyaçlara cevap vermektedir [54,55].

Biyomalzemeler yapısal olan kristal, amorf ve gözenekli olmak üzere 3'e ayrılmaktadır. Kristal biyomalzemeler, düzenli ve tekrarlayan bir atomik yapıya sahip biyomalzemelerdir. Bu düzenli kristal yapıları, biyomalzemelerin mekanik dayanıklılığını, sertliğini ve termal kararlılığını artırır. Seramikler, hidroksiapatit, biyoglaslar ve bazı metal alaşımları yaygın olarak kullanılan kristal biyomalzemeler arasındadır [56]. Amorf biyomalzemeler, düzenli bir kristal yapıya sahip olmayan ve atomlarının rastgele düzenlendiği biyomalzemelerdir. Bu malzemeler, biyomedikal uygulamalarda yüksek biyoyumluluk, iyi mekanik özellikler ve geniş yüzey alanı sunarak çeşitli avantajlar sağlar. Amorf kalsiyum fosfat (ACP), amorf metalik camlar (TFMGs) ve amorf polimerler, yaygın amorf biyomalzemelere örnek olarak gösterilebilir [57].

Biyomalzemeler akıllılık seviyesine göre, inert, aktif, tepkisel ve otonom olmak üzere 4'e ayrılmaktadır. İnert biyomalzemeler, vücutta yapısal destek sağlamak amacıyla kullanılan ve çevre dokularla minimum etkileşim gösteren malzemelerdir. Bu tür malzemeler, biyouyumluluk gösterse de aktif biyolojik tepkilere neden olmaz ve implant bölgesinde en az düzeyde reaksiyon oluşturur. Alümina (Al_2O_3), titanyum (Ti) ve paslanmaz çelik, biyoinert biyomalzemeler arasında yer alır ve özellikle ortopedik implantlar, diş implantları ve protezlerde yaygın olarak tercih edilir. Dayanıklılıkları ve korozyona karşı dirençleri sayesinde uzun ömürlü tıbbi uygulamalarda güvenle kullanılmaktadır [51]. Aktif biyomalzemeler, belirli bir biyolojik tedaviyi tek yönlü olarak sağlayabilen malzemeler olarak tanımlanır. Bu malzemeler, biyolojik süreçler veya çevresel faktörlerle kontrollü bir etkileşim kuracak şekilde tasarlanmıştır [58,59]. Ancak, aktif biyomalzemelerin en önemli kısıtlarından biri, biyolojik ajanların kontrolsüz salınımı nedeniyle tedavi süresinin sınırlı olmasıdır. Bu durum, terapötik etkinliğin azalmasına ve malzemenin uzun vadeli kullanımının kısıtlanmasına yol açabilir [58]. Tepkisel biyomalzemeler, belirli bir uyarıyı algılayarak buna karşılık terapötik ajanları kontrollü bir şekilde serbest bırakabilen malzemeler olarak tanımlanır. Bu biyomalzemeler, kapalı döngü geri bildirim mekanizmasına benzer şekilde çalışır ve genellikle uyaranlara duyarlı veya biyorensif biyomalzemeler olarak adlandırılır [58-61]. İçsel veya dışsal sinyallere tepki vererek belirli biyolojik işlevleri yerine getiren bu malzemeler, özellikle hassas ilaç taşıma sistemlerinde ve doku mühendisliği uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır [58,62].

Biyomalzemelerin farklı kriterlere göre sınıflandırılmasını sağlayan yöntemlerin avantajlarını ve sınırlamalarını Şekil 1.2. de özetlenmiştir.

Sınıflandırma Yöntemi	Tanım	Avantajlar	Sınırlamalar	Örnekler
Kimyasal	Biyomalzemeleri kimyasal bileşimlerine göre sınıflandırır (örneğin; polimerler, metaller, seramikler).	Basit ve köklü bir yöntemdir. Anlaşılması ve yorumlanması kolaydır.	Malzeme özellikleri ve işlevselliği hakkında sınırlı bilgi sağlar. Malzeme yapısını veya tasarımını dikkate almaz.	Sentetik polimerlerin sınıflandırılması (örneğin; polyesterler, naylonlar). Metallerin gruplandırılması (örneğin; titanyum, paslanmaz çelik).
Fonksiyonel	Biyomalzemeleri vücutta amaçlanan işlevlerine göre sınıflandırır (örneğin; ilaç taşıma, doku mühendisliği, implantlar).	Biyomalzemenin uygulamasıyla doğrudan ilişkilidir. Hedeflenen malzeme özellikleri hakkında bilgi sağlar.	Malzemenin kimyasal yapısını veya iç yapısını dikkate almaz. Kategoriler arasında örtüşme olabilir.	Kemik onarımı için biyomalzemelerin sınıflandırılması (örneğin; hidroksiapatit iskeletleri). Yara iyileşmesi için biyomalzemelerin gruplandırılması (örneğin; kolajen pansumanlar).
Kaynak Temelli	Biyomalzemeleri kökenlerine göre sınıflandırır (örneğin; doğal, sentetik veya karışım).	Malzeme kaynağına dayalı basit bir yöntemdir. İlk sınıflandırma için faydalıdır.	Malzemenin özellikleri veya işlevselliği hakkında sınırlı bilgi sunar. Malzemenin kimyasal yapısını veya tasarımını dikkate almaz.	Doğal biyomalzemelerin gruplandırılması (örneğin; kolajen, ipek). Sentetik polimerlerin sınıflandırılması (örneğin; polietilen, silikon).
Yapısal	Biyomalzemeleri iç atomik ve moleküler düzenlerine göre sınıflandırır (örneğin; kristal, amorf, gözenekli).	Mukavemet ve bozunma gibi malzeme özellikleri hakkında bilgi sağlar. Biyouyumluluğun anlaşılması için faydalı olabilir.	Yapısal analiz için özel teknikler gerektirebilir (örneğin; X-ışını kırınımı). Yapısal özellikler doğrudan işlevselliğe dönüşmeyebilir.	Doku büyümesini destekleyen gözenekli yapıya sahip biyomalzemelerin sınıflandırılması. Kontrollü ilaç salınımı için belirli kristal yapıya sahip biyomalzemelerin gruplandırılması.
Akıllı	Biyomalzemeleri dış uyaranlara (örneğin; sıcaklık, pH, ı ışık) veya biyolojik sinyallere (örneğin; enzimler, proteinler) tepki verebilme yeteneğine göre sınıflandırır.	Yeni nesil biyomalzemelerin gelişmiş işlevselliğini kapsar. Hedefe yönelik ilaç taşıma veya kontrollü hücre etkileşimleri hakkında bilgi sağlar.	Hızla gelişen bir alan olup, çeşitli malzemeleri kapsar. Sınıflandırma kriterleri karmaşık olabilir ve belirli uyaranlara duyarlılık özelliklerine bağlıdır.	Belirli bir pH değişikliğine yanıt olarak ilaç salınımı yapan biyomalzemelerin gruplandırılması. Enzimatik aktiviteye bağlı olarak bozulan biyomalzemelerin sınıflandırılması.

Şekil 1.2. Biyomalzeme Sınıflandırma Yöntemlerinin Karşılaştırılması [51]

1.1.1. Metal Biyomalzemeler

Metallik biyomalzemeler, yüksek çekme, basma, yorulma, akma ve kesme dayanımlarının yanı sıra yeterli sertlik, süneklik ve kırılma tokluğuna sahip olmaları nedeniyle ortopedik uygulamalar için en ideal malzemeler arasındadır. Plaka ve vidalardan yapay eklemlere, diş tellerinden kardiyovasküler implantlara kadar geniş bir kullanım alanına sahiptir. Ayrıca, yapay kalp bileşenleri, zımba telleri, stentler ve beyin cerrahisi cihazlarında da yaygın olarak tercih edilmektedir [63,64]. Ancak, kısa ömürlü ve rezorbe edilebilir metallik biyomalzemelerin kullanımı, biyobozunma hızının kontrol edilmesini gerektirir. Erken bozunma, doku veya fonksiyon tam olarak iyileşmeden mekanik dayanım kaybına neden olabilir. Bunun yanı sıra, bu malzemeler deri ve sistemik aşırı duyarlılık reaksiyonlarına, stres korumasına bağlı osteopeniye sebep olabilirken, enfeksiyon ve iltihaplanma gibi komplikasyonlar implantın performansını olumsuz etkileyebilir ve çevre dokulara zarar verebilir [64-67]. Bu nedenle, biyomalzeme seçiminde biyouyumluluk, mekanik özellikler, kontrollü korozyon profili veya direnci, kontrollü bozunma deseni, aşınma direnci ve osseointegrasyon gibi faktörler kritik öneme sahiptir [64]. Ayrıca, metallerin sızıntısı minimum seviyede tutulmalıdır. Örneğin, nikel sızıntısı baş dönmesi, görme değişiklikleri, baş ağrısı, demir metabolizmasında bozulmalar ve mineral dengesizlikleri gibi sağlık sorunlarına yol açabilir. Biyomalzemelerde kullanılan temel elementlerin bile aşırı miktarda olması lokal ve sistemik toksisite riskini artırabilir [68]. Bununla birlikte, metallik biyomalzemelerin üretimi sertliklerinden dolayı zorluklar içerse de, malzemenin kütsel ve yüzeysel özellikleri dikkatli üretim ve son işlem teknikleri ile optimize edilebilir [69]. Günümüzde 3D tarama ve baskı teknolojileri sayesinde, kişiye özel anatomik yapıya uygun ortopedik ve diş implantları üretilebilmekte, bu sayede hem implantların performansı artırılmakta hem de hastaların konforu ve tedavi süreci iyileştirilmektedir [70-72].

Biyomedikal uygulamalarda yaygın olarak kullanılan çeşitli metallik biyomalzemeler Tablo 1.1.'de gösterilmektedir.

Tablo 1.1. Metal Biyomalzemelerin Mevcut Durumları [64]

Metal İmplant Türü	Klinik Uygulama Alanları	İmplantasyon Süresi	Kullanılan Metal veya Alaşım Türleri
Kemik fiksasyonu (plakalar, vidalar, teller, pimler, çubuklar)	Ortopedi, ağız, çene-yüz cerrahisi, üreme, KBB, oftalmoloji	Geçici, kalıcı	Ti, SS, NiTi, Au, Ag, Pt alaşımları
Protezler	Ortopedi, ağız, çene-yüz cerrahisi, üreme, KBB, oftalmoloji	Kalıcı	Ti, CoCr alaşımları, SS, Au, Ag, Pt alaşımları, SnAg, Ni
Yumuşak doku fiksasyon cihazları (klipsler, sütürler, zımbalar)	Genel ve özel cerrahi	Geçici, kalıcı	Ti, SS, Pt, Ta, NiCo, NiTi, Au, Pt alaşımları, SnAg, Ni
Kateterler, portlar ve şantlar	Damar, sindirim sistemi (GI), üroloji, üreme	Geçici, kalıcı	Ti, SS, NiTi, Pt alaşımları
Stentler, valfler ve tüp implantları	Damar, sindirim sistemi (GI), üroloji, üreme	Geçici, kalıcı	Ti, NiTi, Al, CoCr, SS, W, Pt alaşımları
Elektriksel uyarıcılar, alıcılar, sensörler ve elektromekanik cihazlar	Nöroloji, kardiyoloji, üroloji, KBB, endokrinoloji	Kalıcı	Ti, SS, Ag, CoCr alaşımları, Pt alaşımları, Au, Ta

Not: **Ti**: Titanyum veya titanyum alaşımı **SS**: Paslanmaz çelik **NiTi**: Nitinol **CoCr ve CoCrMo (ve benzeri)**: Kobalt-krom alaşımı **Ta**: Tantalum **Au**: Altın **Ag**: Gümüş **Pt ve PtIr (ve benzeri)**: Platin alaşımı **SnAg**: Kalay-gümüş alaşımı **W**: Tungsten

1.1.1.1. Titanyum ve Alaşımları

Titanyum (Ti) alaşımları, implantlar için üstün özellikler sunarak tıbbi uygulamalarda yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Yüksek güç-ağırlık oranı, düşük sertlik, artırılmış biyouyumluluk ve korozyon direnci gibi avantajları sayesinde, özellikle ortopedik ve diş implantlarında tercih edilmektedir. Parlak bir geçiş metali olan titanyum, benzersiz yapısı sayesinde tıp dünyasında önemli bir yere sahiptir [73-74].

Ortopedik implantlar arasında yer alan kalça ve diz protezlerinde titanyum yaygın olarak kullanılır. Yük taşıyan implantlar için ideal bir malzeme olan titanyum, yüksek mukavemeti ve korozyon direnci sayesinde uzun ömürlü çözümler sunar. Diş implantlarında da aynı şekilde tercih edilen bu malzeme, eksik dişlerin yerine sabit veya çıkarılabilir protezler için sağlam bir temel oluşturur. Kemik plakaları ve vidalar gibi fiksasyon cihazlarının üretiminde de titanyum önemli bir rol oynar. Bu tür cihazlar, cerrahi müdahaleler sırasında kırık kemiklerin ve eklemlerin onarılmasına yardımcı olur. Ayrıca, omurga füzyon ameliyatlarında kullanılan kafesler, çubuklar ve vidalar da titanyum alaşımlarından üretilerek çeşitli omurga hastalıklarının tedavisinde kullanılmaktadır. Titanyumun reaktif olmayan yapısı, onu kardiyovasküler uygulamalarda da önemli bir malzeme haline getirir. Kalp kapakçıkları ve kalp

pillerinin muhafazalarında güvenle kullanılırken, kraniyofasiyal cerrahide de yüz kemiklerinin sabitlenmesini sağlayan plakalar ve vidalar için ideal bir seçenektir. Özellikle çene-yüz cerrahisinde, titanyumun dayanıklılığı ve biyouyumluluğu büyük avantaj sağlar. İşitme kaybı yaşayan bireyler için koklear implantlarda da titanyumdan yararlanılmaktadır. Vücuttaki biyolojik ve çevresel koşullara dayanıklılığı sayesinde, bu tür implantlarda güvenilir bir malzeme olarak tercih edilmektedir. Tüm bu özellikleriyle titanyum ve alaşımları, tıp alanında uzun ömürlü ve biyouyumlu çözümler sunarak, modern implant teknolojilerinde vazgeçilmez bir malzeme olmuştur [73].

Ti6Al4V alaşımı, yüksek korozyon direnci ve biyouyumluluklarıyla öne çıkmasına rağmen, uzun vadeli kullanımlarıyla ilgili bazı endişeler bulunmaktadır. Bu endişelerin başında, Ti6Al4V alaşımından alüminyum (Al) ve vanadyum (V) iyonlarının salınması gelmektedir. Araştırmalar, bu iyonların uzun vadede Alzheimer hastalığı, sinir hasarı (nöropati) ve kemik yumuşaması (osteomalazi) gibi sağlık sorunlarıyla ilişkili olabileceğini göstermektedir [75]. Ayrıca, vanadyum hem saf halde hem de yüzeyde oluşan oksit formu (V_2O_5) ile toksik özellikler sergileyebilmektedir [76]. Bunun yanı sıra, titanyumun mekanik özellikleri de bazı dezavantajlara sahiptir. Özellikle düşük kayma dayanımı nedeniyle kemik vidaları, plakalar ve benzeri ortopedik uygulamalar için ideal bir malzeme değildir. Ayrıca, titanyum yüzeyler arasındaki sürtünme etkisiyle ciddi aşınmaya uğrayabilir. Bu aşınma sonucunda oluşan partiküller, vücutta inflamatuvar reaksiyonları tetikleyerek ağrıya ve osteoliz nedeniyle implantın gevşemesine yol açabilir. Özellikle yüksek sürtünme katsayısına sahip titanyum alaşımları, bu sorunu daha da artırarak implantın dayanıklılığını ve kullanım ömrünü olumsuz etkileyebilir. Bu nedenle, implantların performansını artırmak amacıyla uygun yüzey modifikasyonları yapılması gerekmektedir [74].

1.1.1.2. CoCr Alaşımları

Kobalt ve kobalt alaşımları, mükemmel antimikrobiyal özelliklere sahiptir ve diş hekimliği, kardiyovasküler tedaviler ve ortopedik cihazlar gibi çeşitli biyomedikal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır [78,79]. Bu alaşımlar, yüksek mekanik dayanımları, biyouyumlulukları ve korozyona karşı dirençleri ile öne çıkmaktadır. Özellikle Co-Cr alaşımları, %30–60 oranında kobalt, %20–30 krom ve eser miktarda

molibden (Mo), silisyum (Si), nikel (Ni) ve karbon (C) içeren bileşimleri sayesinde uzun ömürlü ve dayanıklı bir yapı sunar. Kalça ve diz protezlerindeki femur başı ile omuz protezlerinde bilye bileşeni olarak tercih edilmelerinin en önemli nedenlerinden biri, zorlu kimyasal ortamlara karşı gösterdikleri yüksek dayanıklılıktır [80]. Ancak, titanyum alaşımlarına kıyasla osseointegrasyon oranlarının daha düşük olması, kemik dokusuyla entegrasyonlarını zorlaştırır. Bu nedenle, Co-Cr vidaları kırık iyileştikten sonra rahatlıkla çıkarılabilir. Ayrıca, paslanmaz çelik ve titanyum implantlara kıyasla daha yüksek mukavemet sunduğundan, skolyoz gibi omurga deformitelerinin tedavisinde de yaygın olarak kullanılmaktadır [80]. Bununla birlikte, bu alaşımların vücut içinde zamanla bozulması sonucu açığa çıkan Co^{2+} , Cr^{3+} ve Cr^{6+} iyonları, hücresel düzeyde toksisiteye yol açabilir. Bu iyonların, hücre ölümü (apoptoz), aşırı duyarlılık reaksiyonları, alerjik dermatit, doku nekrozu ve genetik materyale zarar verici (genotoksik) etkiler oluşturabileceği konusunda bazı endişeler bulunmaktadır [81].

Kobalt-Krom (Co-Cr) alaşımlarının mekanik dayanımını artırmak için molibden (Mo) ve tungsten (W) gibi elementler sıklıkla alaşıma eklenmektedir. Mo, malzemenin mukavemetini artırırken [82], W ise γ -FCC fazını stabilize ederek sünekliğin gelişmesine katkı sağlar [83]. Ayrıca W elementi, alaşımın termal genleşme katsayısını azaltarak ısıl stabilitesini artırır, ön oksidasyon davranışını iyileştirir ve seramik/metal bağının kalitesini güçlendirir [84-86]. Bu elementlerin varlığı, Co-Cr alaşımlarının daha sağlam ve esnek hale gelmesine yardımcı olarak biyomedikal uygulamalarda daha uzun ömürlü ve güvenilir olmalarını sağlamaktadır [87].

1.1.1.3. Diğer Metal Biyomalzemeler

Biyomedikal alanda sıklıkla tercih edilen metal alaşımlarından biri olan paslanmaz çelik (SS 316L), yüksek mekanik dayanımı ve düşük üretim maliyeti sayesinde öne çıkmaktadır [88]. Yapısında bulunan %10.5 krom elementi, yüzeyde koruyucu bir krom oksit tabakası oluşturarak malzemenin korozyona karşı direncini artırmaktadır. Bunun yanı sıra, SS 316L alaşımı demir, nikel ve karbon gibi farklı elementler içermekte olup, özellikle %0.03 karbon oranı, malzemenin ortopedik uygulamalarda daha yüksek akma dayanımı ve korozyon direnci göstermesini sağlamaktadır [89].

Magnezyum (Mg) ve alaşımları, insan kemiği ile üstün fiziksel ve mekanik uyumluluk göstererek diğer biyomalzemelerden ayrılmaktadır. Bu alaşımlar, kemik dokusu ile biyomalzeme arasındaki elastik farklılıkları minimize edebilir. Geleneksel metal implantlar genellikle iyileşme süreci tamamlandıktan sonra ikinci bir cerrahi operasyonla çıkarılmak zorundayken, Mg bazlı implantlar belirli bir işlevi yerine getirdikten sonra kendiliğinden bozunarak ortadan kaybolur. Bu özellik, implantın vücuttan çıkarılması için ek bir cerrahi müdahaleye duyulan ihtiyacı ortadan kaldırarak hasta konforunu artırmaktadır [91].

Çinko bazlı alaşımlar, biyolojik olarak parçalanabilir implant malzemeleri arasında dikkat çekmektedir. Düşük erime sıcaklığı ve yüksek reaktivitesi sayesinde eritme, döküm ve ısıtılma şekillendirme gibi yöntemlerle kolayca üretilebilmektedir [92,93]. Araştırmalar, çinko alaşımlarının biyoyumlu olduğunu ve sistemik ya da lokal toksisiteye neden olmadığını göstermektedir. Bozunabilir malzeme kriterlerini karşılamasına rağmen, saf çinkonun düşük mekanik dayanımı önemli bir dezavantajdır [94,95].

Nitinol (NiTi), belirli bir termomekanik işlem sonrasında orijinal formuna geri dönebilme yeteneği sayesinde şekil hafızalı alaşım olarak sınıflandırılmaktadır [96]. Şekil hafızası özelliğinin yanı sıra, nitinol alaşımları olağanüstü süperelastik davranış, düşük elastik modülü, yüksek aşınma direnci, kolay şekillendirilebilirlik ve yüksek süneklik gibi avantajlar sunmaktadır. Ayrıca, korozyona karşı dayanıklılığı ve biyoyumluluğu oldukça yüksektir [97-99]. Bu üstün nitelikler, nitinolun paslanmaz çelik, magnezyum bazlı ve kobalt bazlı alaşımlar arasında önemli bir alternatif haline gelmesini sağlamıştır [100,101].

1.1.2. Seramik Biyomalzemeler

Seramik biyomalzemeler, biyomedikal mühendisliği ve sağlık alanında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu malzemelerin en önemli avantajlarından biri, biyoyumlu yapıları sayesinde biyolojik sistemlerle sorunsuz bir şekilde etkileşime girmeleri ve olumsuz reaksiyonlara yol açmamalarıdır [102,103]. Ayrıca, kimyasal olarak inert olmaları ve korozyona karşı yüksek direnç göstermeleri, vücut içinde uzun süre stabil kalmalarına olanak tanımaktadır. Üretim teknolojilerindeki gelişmeler sayesinde, günümüzde seramikler tıbbi uygulamalarda giderek daha fazla tercih edilmektedir. Özellikle zirkonya (ZrO_2) ve alümina (Al_2O_3), metaller ve polimerlere kıyasla üstün

biyoyumluluk sunmaları, toksik olmamaları ve alerjik reaksiyon riskini en aza indirmeleri nedeniyle öne çıkmaktadır [104].

Seramik biyomalzemeler, biyomedikal mühendisliği ve sağlık sektöründe geniş bir kullanım alanına sahip olup, biyoyumlulukları, dayanıklılıkları ve aşınma dirençleri nedeniyle birçok medikal uygulamada tercih edilmektedir. Diş implantlarında yaygın olarak kullanılan alümina ve zirkonya gibi seramikler, kemik dokusuyla iyi bir entegrasyon sağlayarak implantların stabilitesini artırmaktadır. Kemik onarımında ise hidroksiapatit ve trikalsiyum fosfat gibi biyoseramikler, yeni kemik dokusunun oluşumunu destekleyen geçici iskeleler olarak görev yapar ve zamanla doğal kemikle bütünleşir. Ortopedik alanda, alümina ve zirkonya eklem protezleri ve omurga implantlarında yaygın olarak kullanılmakta olup, düşük sürtünme katsayısı ve yüksek aşınma direnci ile uzun ömürlü çözümler sunmaktadır. Diş hekimliğinde porselen esaslı seramikler, doğal diş yapısını taklit eden estetik ve dayanıklı kaplamalar, köprüler ve veneerler gibi restoratif tedavilerde yer almaktadır. Seramikler, yalnızca implant ve protezlerde değil, aynı zamanda cerrahi aletler ve kesici takımların üretiminde de kullanılmaktadır. Sertlikleri ve aşınmaya karşı dirençleri sayesinde seramik bisturiler, makaslar ve ortopedik testereler gibi cerrahi ekipmanlarda tercih edilmektedir. Ayrıca, metal implantların biyoyumluluğunu artırmak ve aşınmaya karşı dayanıklılığını güçlendirmek amacıyla seramik kaplamalar uygulanmaktadır. Özellikle hidroksiapatit kaplamalar, kemik büyümesini teşvik ederek implantların çevre dokulara entegrasyonunu iyileştirmektedir. Biyomedikal alandaki bir diğer önemli kullanım alanı ise ilaç salım sistemleridir. Gözenekli seramik malzemeler, ilaçların belirli bir bölgeye kontrollü bir şekilde iletilmesini sağlayarak tedavi süreçlerinde etkinlik ve güvenliği artırmaktadır. Bunun yanı sıra, biyoaktif cam malzemeler, kemik yenilenmesini teşvik eden yapılarıyla doku mühendisliği ve kemik greftlerinde kullanılmaktadır. Sahip oldukları benzersiz özellikler sayesinde seramik biyomalzemeler, tıbbi uygulamalarda giderek daha fazla önem kazanmaktadır [51].

1.1.2.1. Hidroksiapatit

Hidroksiapatit (HA), biyomedikal mühendisliği ve sağlık alanında büyük ilgi gören biyoaktif bir seramik malzemedir. Doğal kemiğin ve dişlerin ana inorganik bileşeni olması, onu yüksek biyoyumluluk ve kemik dokusuyla mükemmel entegrasyon sağlayan bir malzeme haline getirmektedir [51,105]. Vücutta herhangi bir

toksik reaksiyona neden olmaması ve bağışıklık sistemini olumsuz etkilememesi, farklı tıbbi uygulamalarda güvenle kullanılmasını sağlamaktadır. Ayrıca, hidroksiapatit implant edildiğinde, çevresindeki kemikle doğrudan bağ oluşturarak osseointegrasyonu teşvik eder ve kemik yenilenmesini hızlandırır. Yapısal olarak doğal kemik dokusuna oldukça benzer bir mineral yapıya sahip olması, mekanik yük transferini destekleyerek doku rejenerasyonunu kolaylaştırır. Bununla birlikte, hidroksiapatit, kemik hücrelerinin tutunması ve çoğalması için elverişli bir ortam sunarak kırıkların iyileşmesi veya kemik kayıplarının giderilmesi amacıyla iskelet yapıları oluşturmada önemli bir rol oynar [51].

Geniş kullanım alanları sayesinde hidroksiapatit, özellikle kemik greftleri ve implantlarda yaygın olarak tercih edilmektedir. Kemik kusurlarını doldurmak, kemik yenilenmesini teşvik etmek ve yapısal destek sağlamak için kullanıldığı gibi, metal implantların kemikle bütünleşmesini artırmak amacıyla da kaplama malzemesi olarak uygulanmaktadır [106]. Diş hekimliğinde de önemli bir yer tutan HA, diş implantları, kemik destekleme işlemleri ve diş dolgularında yaygın olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda, protez yapımında da tercih edilerek diş restorasyonlarında dayanıklılığı ve biyouyumluluğu artırmaktadır. Bunun yanı sıra, doku mühendisliğinde kontrollü gözeneklilik ve iskelet yapısına sahip hidroksiapatit malzemeler, doğal kemik dokusunu taklit ederek hücre büyümesi ve doku yenilenmesini teşvik eden bir yapı sunmaktadır [51].

İlaç salım sistemlerinde de etkin bir şekilde kullanılan hidroksiapatit, gözenekli yapısı sayesinde ilaçların belirli bir bölgeye hedeflenmiş ve kontrollü bir şekilde salınmasını sağlamaktadır [107]. Bu özellik, uzun süreli ve bölgesel tedaviler için büyük bir avantaj sunmaktadır. Ayrıca, ortopedik ve dental implantların dayanıklılığını artırmak amacıyla hidroksiapatit kaplamalar uygulanmakta olup, bu kaplamalar implantların aşınma direncini artırarak biyouyumluluğunu ve işlevselliğini geliştirmektedir. Tüm bu özellikleri sayesinde hidroksiapatit, kemik ve diş dokusunun onarımı ve yenilenmesi için kritik bir malzeme olup, modern tıbbın vazgeçilmez biyomalzemeleri arasında yer almaktadır [51].

1.1.3. Titanyum Nitrür

Titanyum nitrür (TiN), yüksek sertliği ve biyouyumluluğu ile dikkat çeken, çeşitli endüstriyel ve tıbbi uygulamalarda kullanılan dayanıklı bir seramik malzemedir

[108]. Elektron iletkenliği, hareketliliği ve yüksek erime noktası gibi üstün fiziksel ve kimyasal özellikleri sayesinde geniş bir kullanım yelpazesine sahiptir [109-111]. Özellikle sert ve koruyucu kaplama malzemesi olarak büyük ilgi gören TiN, aşınmaya karşı dayanıklılığı ve uzun ömürlü yapısı nedeniyle birçok farklı sektörde tercih edilmektedir [112-114].

Tıbbi alandaki kullanımı açısından TiN, biyouyumlu olması nedeniyle ortopedik implant kaplamalarında önemli bir rol oynamaktadır. Özellikle kalça protezi başlarında kullanılarak aşınma ve yorulma direncini artırırken, fizyolojik ortamlarda korozyona karşı yüksek dayanıklılık göstererek implantların ömrünü uzatmaktadır [115]. Bunun yanı sıra, titanyum nitrür, diş implantları ve cerrahi aletlerin yüzey kaplamalarında da yaygın olarak kullanılmakta, böylece hem mekanik dayanımı artırmakta hem de medikal uygulamalarda güvenilirliği sağlamaktadır [116].

1.2. Biyomedikal Kaplama Yöntemleri

Biyomedikal kaplamalar, tıbbi cihazlar ve implantların biyouyumluluğunu artıran, enfeksiyon riskini azaltan ve mekanik dayanıklılığını güçlendiren kritik yüzey modifikasyon teknikleridir [117]. Bu kaplamalar, malzemelerin vücutla uyumunu iyileştirerek implant reddini önlemeye, korozyon direncini artırmaya ve doku bütünlüğünü desteklemeye katkıda bulunur [118]. Günümüzde biyomedikal kaplamalar farklı yöntemler ile uygulanmakta olup, her tekniğin kendine özgü avantajları ve kullanım alanları bulunmaktadır.

Biyomedikal kaplamalar, uygulama tekniğine ve kullanılan malzeme türüne bağlı olarak farklı yöntemlerle gerçekleştirilmektedir. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD), metal, seramik veya polimer bazlı kaplamaların yüzeye ince bir film olarak uygulanmasını sağlayan bir tekniktir. Özellikle reaktif magnetron püskürtme yöntemi kullanılarak titanyum alaşımlarına yapılan HA/TiN/Ti kaplamalarının biyouyumluluk ve korozyon direncini artırdığı belirlenmiştir [119]. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) yöntemi ise gaz fazındaki kimyasalların yüzeyde reaksiyona girerek ince bir kaplama tabakası oluşturmasını sağlar ve özellikle biyomedikal cihazlarda antibakteriyel kaplama uygulamalarında tercih edilir [120]. Sol-Jel Yöntemi, metal oksitler gibi malzemelerin düşük sıcaklıklarda yüzeye kaplanmasını sağlayan sıvı bazlı bir tekniktir. Bu yöntem, organik-inorganik hibrit malzemelerin üretilmesi ve biyomedikal kaplamalar için yaygın olarak kullanılmaktadır [121]. Elektroforetik

biriktirme (EPD) yöntemi, elektrik alan etkisiyle partiküllerin yüzeye çekilerek biriktirilmesiyle oluşturulur ve biyoseramik kaplamalar için yaygın olarak kullanılır [122]. Dip-Coating (Daldırma Kaplama), malzemenin kaplama çözeltisine daldırılıp çıkarılması esasına dayanır [123]. Spin-Coating (Döndürerek Kaplama) ise, kaplama malzemesinin dönen bir yüzeye yayılarak homojen bir film tabakası oluşturmasını sağlar ve genellikle biyomedikal cihazlarda uygulanır [124]. Termal sprej kaplama, metal, seramik veya polimer bazlı kaplama malzemelerinin yüksek sıcaklıkta eritilerek yüzeye püskürtülmesiyle oluşturulan, biyomedikal implantların aşınma direncini ve biyoyumluluğunu artıran bir kaplama yöntemidir, bu konu ile ilgili detaylı bilgiler bir alt bölümde verilecektir. Bu yöntemler, biyomedikal kaplamaların biyoyumluluğunu artırarak implant ve tıbbi cihazların dayanıklılığını ve işlevselliğini geliştirmeye yardımcı olmaktadır.

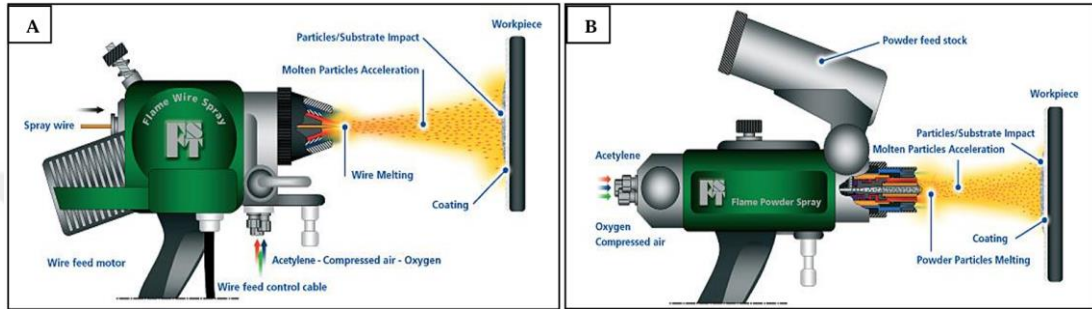
1.2.1. Termal Sprej Kaplama Yöntemleri

Termal sprej işlemi, bir ısı veya enerji kaynağı ile tüketilebilir malzemelerin kullanıldığı bir kaplama yöntemidir [125]. Malzemeler, tabancaya enjekte edilerek genellikle gazlar veya bazı durumlarda hava ile eritilir ve yüksek hızda püskürtülür. Oluşan ince erimiş damlacıklar hızla hareket ederek kaplanacak yüzeye çarpar, katılaşır ve yüzeye yapışarak kaplama oluşturur. Ticari olarak beş temel termal sprej yöntemi bulunmaktadır. Yanma temelli üç ana işlem; alev spreji (toz/tel), detonasyon spreji ve yüksek hızlı oksijen yakıt spreji (HVOF) olarak sınıflandırılırken, elektrik enerjisi kullanarak malzemeleri eriten diğer iki yöntem ise plazma spreji ve tel ark spreji olarak bilinmektedir [126].

1.2.1.1. Alev Sprej Kaplama

Alev sprejleme, termal sprej teknikleri arasında en eski yöntemlerden biri olup, düşük başlangıç maliyeti, hızlı kaplama süreci ve yüksek verimlilik gibi avantajlarıyla dikkat çeker. Ayrıca, kolay uygulanabilir olması ve bakım gereksinimlerinin az olması nedeniyle yaygın olarak tercih edilmektedir. Bu yöntemde, kaplama malzemesi, yüksek sıcaklık sağlayan yanıcı gazlar yardımıyla eritilir ve yüzeye püskürtülür. Kaplama işlemi için çubuk, tel veya toz halindeki çeşitli malzemeler kullanılabilir [20,127].

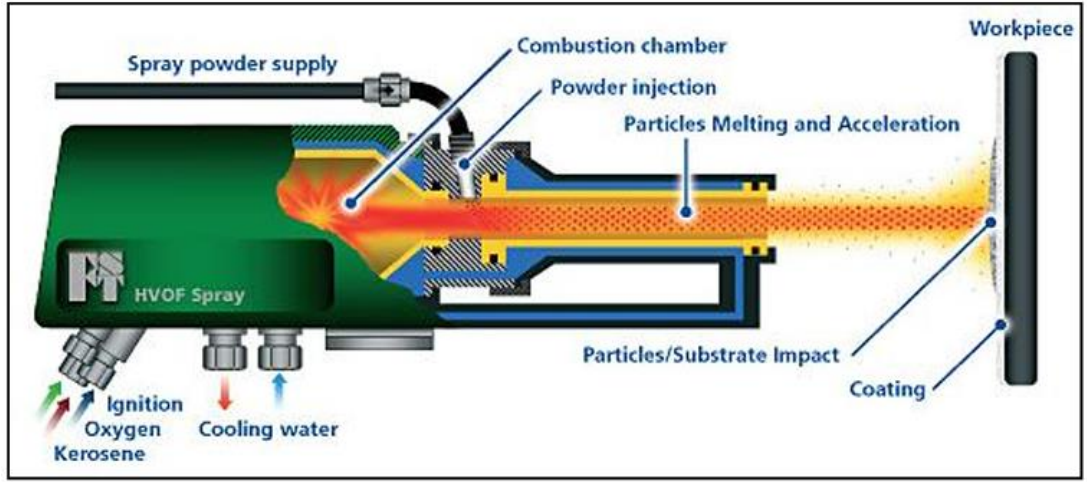
Alev sprej tabancaları genellikle elle kontrol edilir ve farklı gaz kombinasyonları kullanılarak kaplamanın kalitesi optimize edilebilir. Ekonomik açıdan avantaj sağlamak ve kaplama performansını iyileştirmek amacıyla, kullanılan gaz türleri değiştirilebilir. Asetilen, propan, MAPD (metil-asetilen-propadien), hidrojen ve oksijen, sıklıkla kullanılan gaz türleri arasında yer almaktadır. Alevin sıcaklığı ve özellikleri, oksijen ve yakıt gazı oranının yanı sıra basınç seviyelerine bağlı olarak farklılık gösterebilir [20,127].



Şekil 1.3. Alev püskürtme işlemlerinin şematik diyagramı (a) Tel alev püskürtme ve (b) Toz alev püskürtme [20]

1.2.1.2. HVOF Sprey Kaplama

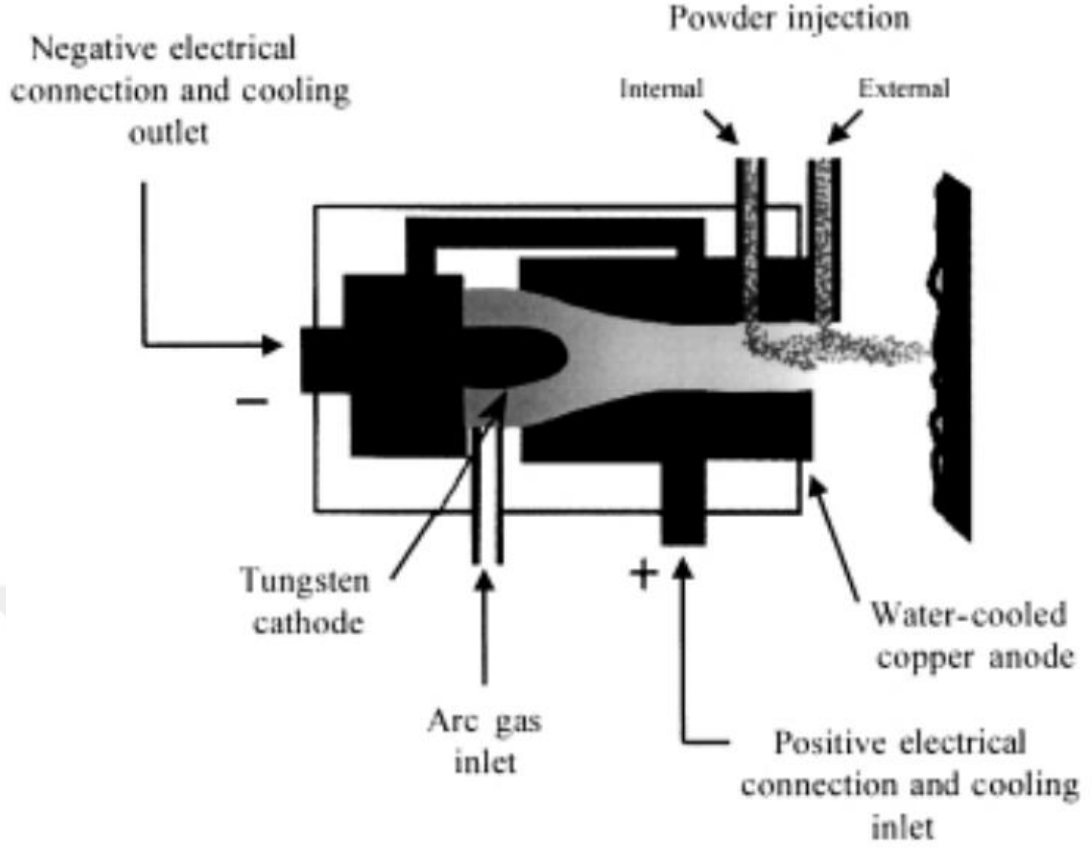
Yüksek Hızlı Oksijen Yakıt Sprey (HVOF) yöntemi, süpersonik hızda bir jet akışı oluşturarak geleneksel alev spreyleme tekniklerinden ayrılır. Bu süreçte, parçacıkların yüzeye çarpma hızı oldukça yüksektir, bu da kaplamanın dayanıklılığını ve yapısal bütünlüğünü önemli ölçüde artırır. Alev spreyleme ile kıyaslandığında, HVOF tabancasının çıkışında gazların genişlemesi gerçekleşir [20,128]. Bu yöntemde, hidrojen, propan, propilen ve gazyağı gibi çeşitli yakıt türleri oksijenle birleştirilerek yanma odasına yönlendirilir. Yanma işlemi, odada yüksek sıcaklık ve basınç oluşturarak gazların nozülünden süpersonik hızda çıkışını sağlar. Toz halindeki kaplama malzemesi, yanma odasında ve nozülünden geçişi sırasında tamamen veya kısmen erir. HVOF yönteminde oluşan alevin sıcaklığı 2500°C ile 3200°C arasında değişmekte olup, bu sıcaklık; yakıt türü, oksijenle olan oranı ve gaz basıncı gibi faktörlerden etkilenmektedir. Parçacıkların erime düzeyi ise alev sıcaklığı, malzemenin maruz kalma süresi, erime noktası ve termal iletkenliği gibi değişkenlere bağlı olarak değişir [20,129].



Şekil 1.4. Yüksek Hızlı Oksijen Yakıt Sprey (HVOF) Prosesi Şematik Diyagramı

1.2.1.3. Plazma Sprey Kaplama

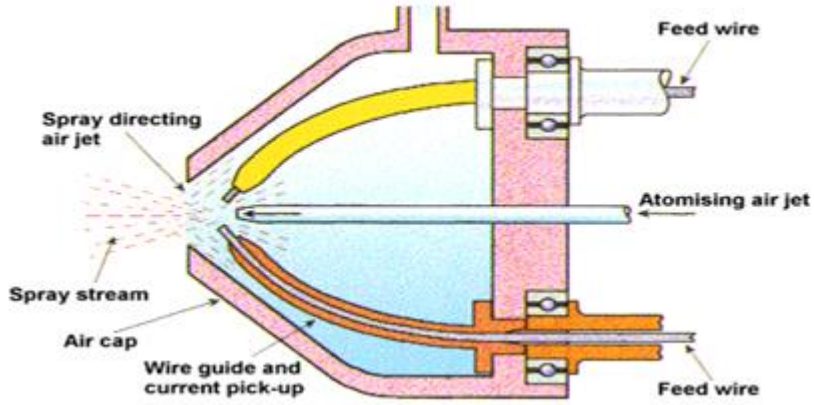
Plazma spreyleme, temel olarak oldukça basit bir prensibe dayanır. Şekil 1.2.1.3'te gösterildiği gibi, bu işlemde torç, doğru akım (DC) ile çalışır ve su soğutmalı tungsten katot ile halkasal su soğutmalı bakır anot arasında sabit ve transfer edilmeyen bir elektrik arkı oluşturur. Ark gazı, genellikle argon veya hidrojen gibi entalpi artırıcı gazlar içeren inert bir gaz karışımı olup torcun arka kısmına beslenir. İç haznede girdap hareketiyle dönen gaz, anottaki nozülünden dışarı çıkar ve bu esnada, katottan anoda yönelen elektrik arkı devreyi tamamlar. Plazma gazının girdap hareketi sayesinde aksel olarak dönen plazma alevi, anot yüzeyinde oluşur. Tipik bir 40 kW gücünde çalışan DC torçta, nozül çıkışındaki plazma sıcaklığı 15.000 K'nin üzerine ulaşabilir, ancak plazma nozülünden çıktıktan sonra hızla soğur. Bu nedenle, kaplama için kullanılacak toz, plazma alevinin en sıcak bölgesine taşıyıcı gaz yardımıyla anodun içine yönlendirilerek beslenir ve böylece etkili bir kaplama işlemi gerçekleştirilir [130].



Şekil 1.5. Plazma Torcunun Şematik Gösterimi [130]

1.2.1.3. Ark Sprey Kaplama

Termal ark sprej yöntemi, dört temel bileşenden meydana gelmektedir. Bunlar; teli olarak erimiş haldeki malzemeyi yüzeye püskürten sprej tabancası, eriyen malzemeyi daha hızlı hareket ettirmek için kullanılan hava kompresörü, kumlama işlemi sırasında aşındırıcı malzemelerin biriktiği kumlama haznesi (blasting pot) ve tellerin elektrik akımıyla ark oluşturarak erimesini sağlayan termal ark sprej makinesidir. Bu yöntemde, kaplama için kullanılan iki tel formundaki malzeme sprej tabancasına yönlendirilir. Teller, elektrik akımı sayesinde ark oluşturularak eritilir ve erimiş metal, 4-6 bar basınçlı hava ile hızlandırılarak yüzeye püskürtülür. Yüksek hızla ilerleyen sıvı haldeki malzeme, yüzeye ulaştığında hızla soğuyarak katılaşır ve kaplamayı oluşturur. Termal ark sprej işleminin temel mantığı gereği, kullanılan kaplama malzemesinin elektrik iletkenliği bulunmalıdır. Ancak bu şekilde ark oluşturulabilir ve malzemenin erimesi sağlanabilir [131].



Şekil 1.6. Ark Spreyleme Prosesinin Şematik Gösterimi [131]

1.3. Eklemeli İmalat Yöntemi ve Biyomedikal Önemi

Eklemeli imalat, havacılık, savunma, otomotiv, endüstri, eğitim ve araştırma gibi pek çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak en büyük avantajını, karmaşık ve kişiye özel parçaların kolayca, esnek bir şekilde ve çeşitli biyomalzemelerle üretilmesi sayesinde, özellikle Biyo-Medikal, sağlık ve ilaç sektörlerinde göstermektedir. Eklemeli imalat, hasta özelinde implantların tasarlanması ve 3D baskı yoluyla üretilmesini mümkün kılınmaktadır. Ayrıca geleneksel malzeme işleme veya talaşlı üretim yöntemleriyle üretilmeyen veya oldukça zor olan karmaşık yapıların kolayca üretilmesi sağlanmaktadır [132-134].

Ortopedik yaralanmalar, hareket kabiliyeti ve yapısal bütünlüğü bozarak fonksiyon kaybına yol açar. Bu tür sorunlar, implantlar yardımıyla giderilmektedir. Ancak, standart boyutlarda üretilen ortopedik implantlar her hastanın anatomik yapısına tam olarak uyum sağlamayabilir. Bu farklılıkları göz önünde bulundurmak ve hasta özelinde en uygun çözümleri sunmak amacıyla, kişiye özel ortopedik implant üretiminde 3D baskı teknolojisinden yararlanılmaktadır [132,135]. Ortopedik implantların en önemli işlevi, kemikle bütünleşerek sağlam bir destek oluşturmasıdır. Aksi takdirde, yeterli doku entegrasyonu sağlanamaz ve implant başarısız olur. Kemik rejenerasyonu için implantların belirli gözeneklilik (porozite) seviyelerine ve osteoindüksiyon özelliklerine sahip olması gerekmektedir. Eklemeli imalat ile kemik yapısını taklit eden, yüksek gözenekliliğe sahip ve iç içe geçmiş yoğun boşluk ağları

barındıran implantların üretilmesine olanak tanır. Bu sayede, implant doku tarafından kolayca nüfuz edilebilir hale gelir ve kemik büyümesini destekler. Ayrıca, kalsiyum fosfat çimentosu gibi osteoindüktif malzemeler de kemik gelişimini teşvik eden yapılarıyla bu süreci desteklemektedir [132,136]. Dolayısıyla, 3D baskı teknolojisi, kişiye özel ortopedik implant üretiminde büyük bir öneme sahiptir.

Günümüzde, kullanılan teknoloji türüne göre eklemeli üretim yöntemleri yedi temel kategori altında sınıflandırılmaktadır. Bu kategoriler arasında; Erimiş Filament Modelleme (FDM), Seçici Lazer Sinterleme (SLS), Seçici Lazer Ergitme (SLM), Elektron Işınıyla Ergitme (EBM), Stereolitografi (SLA), Malzeme ve Bağlayıcı Püskürtme teknikleri ile birlikte Lazerle Ağ Yapı Oluşturma ve Elektron Işını Kaynağı gibi yöntemler bulunmaktadır [137,138].



2. MATERYAL VE YÖNTEMLER

2.1. İmplant Malzeme Seçimi ve Üretimi

Tez çalışması kapsamında altlık malzeme olarak Ti6Al4V ve CoCrWMo alaşımları kullanılmıştır. Ti6Al4V alaşımların üretimi seçici lazer ergitme yöntemi ile Şekil 2.1. de gösterilen EOS-M 290 model cihaz ile gerçekleştirilmiştir. CoCrWMo alaşımların üretimi seçici lazer ergitme yöntemi ile Şekil 2.2. de gösterilen Sisma MYSINT 100 model cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Alaşımlar, deney cihazlarına uyum sağlayacak boyutlarda 10×10×2 mm, 15×15×2 mm ve Ø10×5 mm ebatlarında üretilmiştir. Üretim ile ilgili görseller Şekil 2.3 ve 4'te verilmiştir. Alaşımların üretimi için kullanılacak tozların kimyasal kompozisyonu Tablo 2.1 ve 2' de sunulmuştur.

İmplant malzeme üretiminde geleneksel yöntemler yerine eklemeli imalat teknolojisinin tercih etmemizin başlıca nedenleri; hasta anatomisine uygun karmaşık geometrilerin kolaylıkla üretilmesi, malzeme israfının önemli ölçüde azalması ve üretim hızının artmasıdır.

Tablo 2.1. Ti6Al4V Alaşım Tozlarının Kimyasal Bileşimi

Ti (Ağ.%)	Al (Ağ.%)	V (Ağ.%)	O (ppm)	N (ppm)	C (ppm)	H (ppm)	Fe (ppm)	Yoğunluk (g/cm ³)
Kalan	5.5-6.75	3.5-4.5	< 2000	< 500	< 800	< 150	< 3000	4.41

Tablo 2.2. CoCrWMo Alaşım Tozlarının Kimyasal Bileşimi

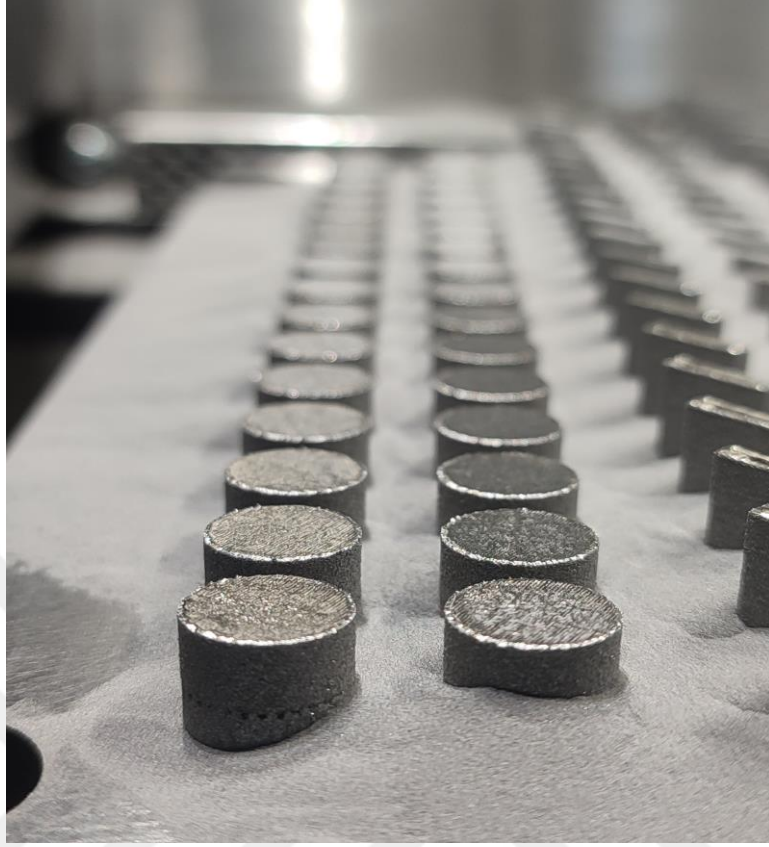
Co (Ağ.%)	Cr (Ağ.%)	W (Ağ.%)	Mo (Ağ.%)	Si (Wt. %)	Yoğunluk (g/cm ³)
63.8	24.8	5.3	5.1	1	8.6



Şekil 2.1. EOS M 290 Model Seçici Lazer Ergitme (SLM) Cihazının Genel Görünümü



Şekil 2.2. Sisma MYSINT 100 Model Seçici Lazer Ergitme (SLM) Cihazının Genel Görünümü



Şekil 2.3. Seçici Lazer Ergitme ile Üretilmiş Ti6Al4V Alaşımının Üretim Tablası Üzerindeki Görünümü



Şekil 2.4. Seçici Lazer Ergitme ile Üretilmiş CoCrWMo Alaşımının Üretim Sonrası Görünümü

Üretilen alaşımlara SK 1000 Enjeksiyonlu Kumlama Makinası ile 40-70 μm cam küreler ile kumlama işlemleri uygulanmıştır. Bu işlemdeki amaç yüzeyde bulunan alaşım tozlarını temizlemek ve kaplamaların daha iyi yapışmasını sağlamaktır. Kumlama işlemi sonrası alaşımlara Nabertherm Lh 120/12 ısıtılma fırınında 6lt/dk saf argon gazı verilerek 540°C 2 saat ısıtılma işlemi uygulanmıştır. Kaplama öncesi son olarak alaşımlar ultrasonik banyoda saf su, etanol ve aseton kullanılarak yüzey temizliği yapılmıştır. Bu işlemlere ait görseller Şekil 2.5-11 de gösterilmiştir.



Şekil 2.5. SK 1000 Model Enjeksiyonlu Kumlama Makinesinin Genel Görünümü



Şekil 2.6. Kumlama Uygulama Sürecinden Bir Görünüm



Şekil 2.7. Nabertherm LH 120/12 Isıl İşlem Fırınının Genel Görünümü



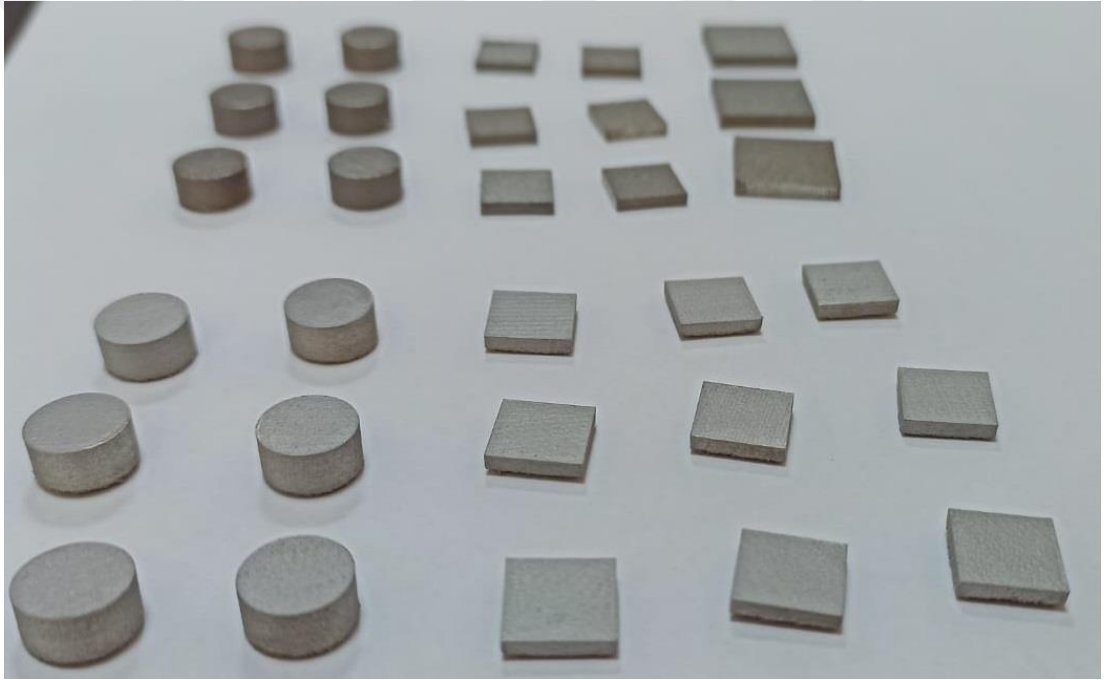
Şekil 2.8. Ultrasonik Banyo Cihazının Genel Görünümü



Şekil 2.9. Alaşımların Ultrasonik Banyo ile Temizlenme Sürecine Ait Görsel



Şekil 2.10. Kaplama Öncesi Etüvde Kurutulan Alaşımların Görünümü



Şekil 2.11. Kaplama Öncesi Alaşımların Genel Görünümü

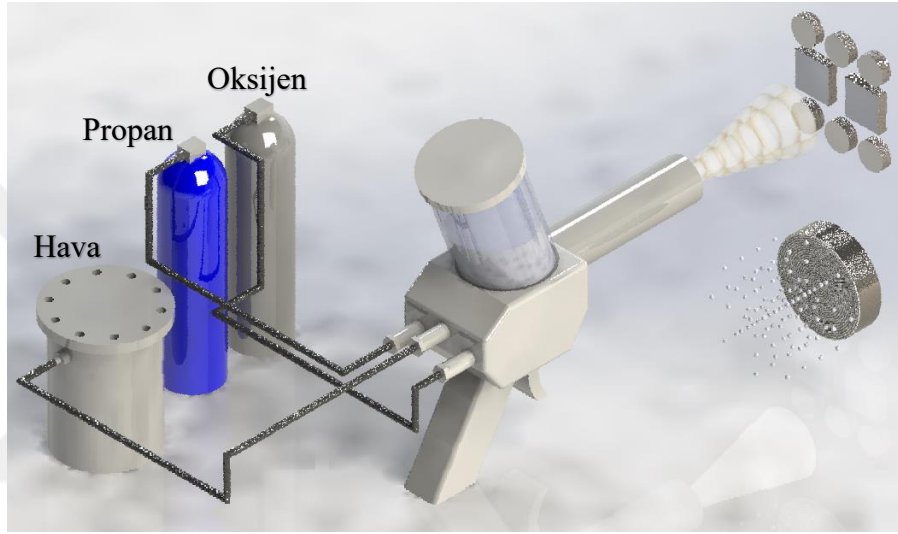
2.2. Kaplama İşlemlerinin Uygulanması

Çalışma kapsamında HA kaplama işlemleri, Captal 60 HA tozuyla 5PM-II Toz Alev Püskürtme tabancası kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ti kaplama işlemleri, Metco 4010D titanyum tozuyla 6PM-II Toz Alev Püskürtme tabancası kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Toz alev sprej kaplama işleminde alev elde etmek için oksijen ve propan gaz karışımı, taşıyıcı gaz olarak hava kullanılmıştır. Kaplama işlem parametreleri Tablo 2.2'de verilmiştir. Kaplama işleminin şematik gösterimi Şekil

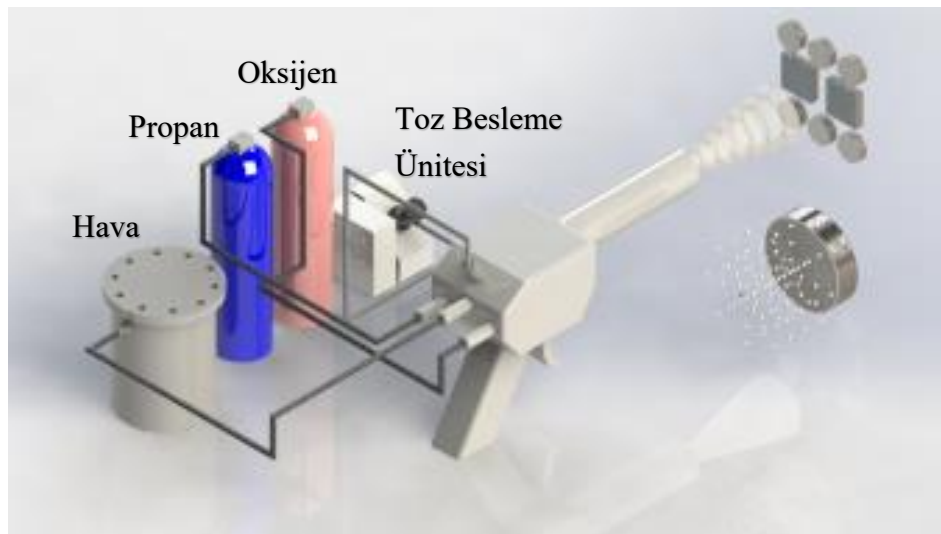
2.12–13’te yer almaktadır. Kaplama İşlemlerine ait görseller Şekil 2.14-16 da verilmiştir.

Tablo 2.2. Kaplama İşlem Parametreleri

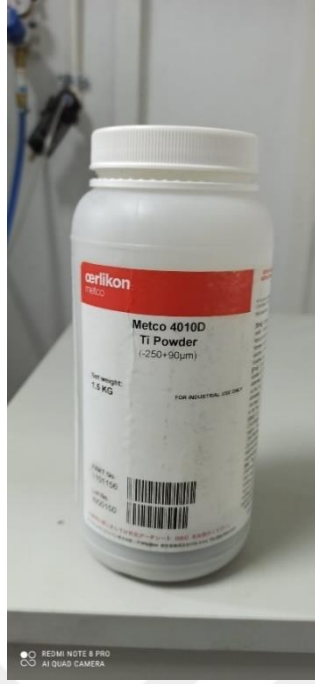
Kaplama Parametreleri	Hidroksiapatit Kaplama	Titanyum Kaplama
Propan Akış Hızı (l.min^{-1})	17	19
Oksijen Akış Hızı (l.min^{-1})	20	23
Hava Akış Hızı (l.min^{-1})	10	10
Kaplama Mesafesi (cm)	40	40
Sprey Açısı	90°	90°



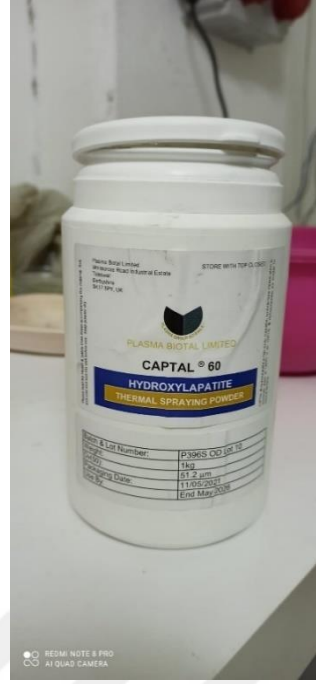
Şekil 2.12. Hidroksiapatit (HA) Kaplama İşleminin Şematik Gösterimi



Şekil 2.13. Titanyum (Ti) Kaplama İşleminin Şematik Gösterimi



(a)



(b)

Şekil 2.14. Kaplama Sürecinde Kullanılan Tozların Görünümleri: (a) Titanyum, (b) Hidroksiapatit

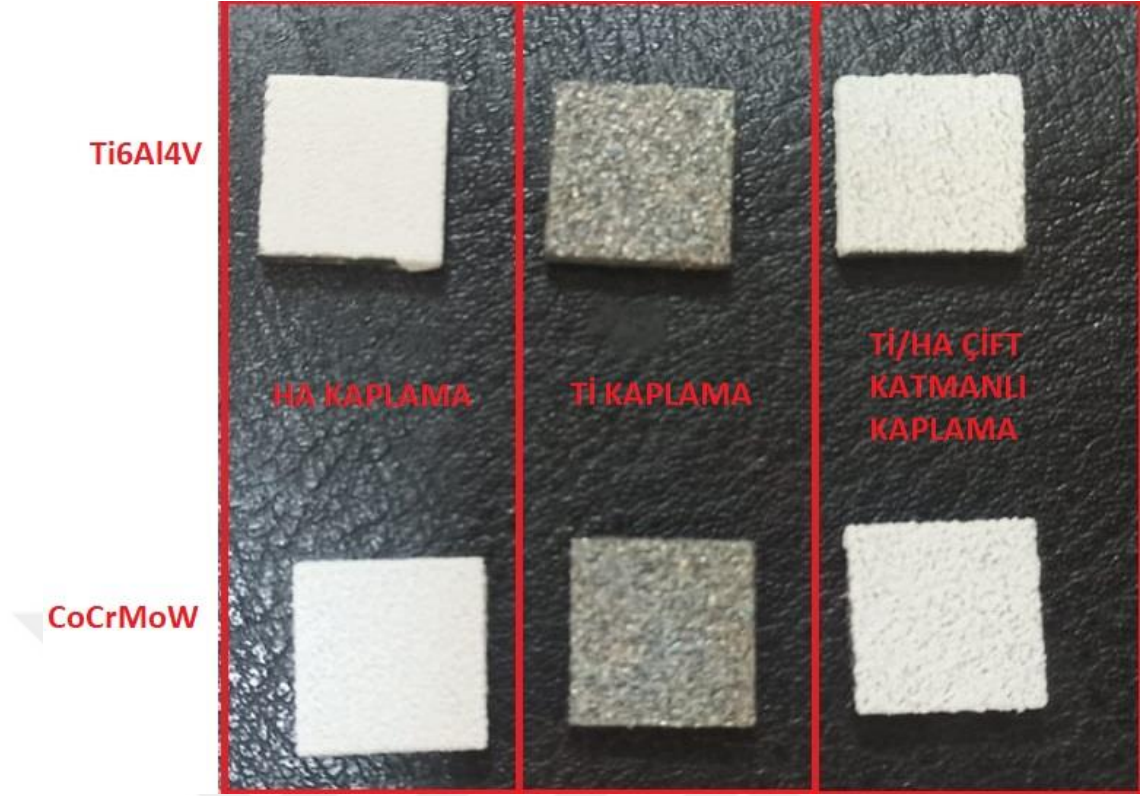


(a)



(b)

Şekil 2.15. Kaplama Kabininden Görünümler: (a) Titanyum Kaplama, (b) Hidroksiapatit Kaplama



Şekil 2.16. Uygulanan Kaplamaların Genel Görünümleri

2.3. Metalografik İnceleme

2.3.1. SEM

Toz alev sprej kaplama yöntemiyle elde edilen tek ve çift katmanlı kaplamaların mikroyapıları, Manisa Celal Bayar Üniversitesi Deneysel Fen Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi (DEFAM) bünyesinde yer alan ZEISS Gemini 500 FE model taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir. İlgili SEM cihazına ait görsel Şekil 2.17’de sunulmaktadır.



Şekil 2.17. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Cihazının Genel Görünümü

2.3.2. EDS

Toz alev sprej kaplama yöntemiyle elde edilen tek ve çift katmanlı kaplamaların elementel içeriği, Manisa Celal Bayar Üniversitesi Deneysel Fen Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi (DEFAM) bünyesindeki ZEISS Gemini 500 FE model taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile, EDX dedektörü entegre edilerek analizler gerçekleştirilmiştir.

2.4.3. XRD

Toz alev sprej kaplama yöntemiyle elde edilen tek ve çift katmanlı kaplamaların içerdiği fazlar, Manisa Celal Bayar Üniversitesi Deneysel Fen Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi (DEFAM) bünyesindeki Malvern Panalytical Empyrean model cihaz ile incelenmiştir. XRD cihazının görüntüsü Şekil 2.18’de gösterilmiştir.



Şekil 2.18. X-Işını Kırınımı (XRD) Cihazının Genel Görünümü

2.4. Mekanik Testler

2.4.1. Yüzey Pürüzlülük Ölçümleri

Toz alev sprej kaplama yöntemiyle elde edilen tek ve çift katmanlı kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri, Manisa Celal Bayar Üniversitesi Manisa Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu Laboratuvarı'nda bulunan Roughness Tester PCE-RT 1200 cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Ölçümler, 5 mm ölçüm aralığında ve 0.5 mm/s hızla yapılmış, her bir numunede sekiz kez ölçüm alınmıştır. Elde edilen verilerin ortalamaları mikrometre (μm) cinsinden hesaplanmıştır. Yüzey pürüzlülük ölçüm cihazına ait görsel Şekil 2.19'te verilmiştir.



Şekil 2.19. Yüzey Pürüzlülük Cihazı

2.4.2. Kaplama Kalınlığı Ölçümleri

Toz alev sprej kaplama yöntemiyle elde edilen tek ve çift katmanlı kaplamaların kalınlıkları Manisa Celal Bayar Üniversitesi Deneysel Fen Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezinde (DEFAM) bulunan ZEISS Gemini 500 FE model taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile kaplama kesitleri üzerinden incelenmiştir.

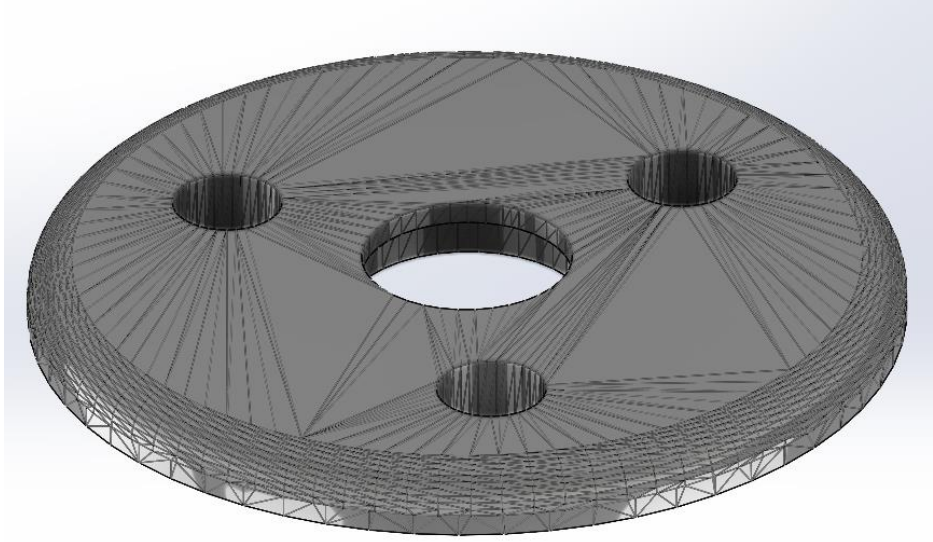
2.4.3. Aşınma Testleri

Toz alev sprej kaplama yöntemiyle elde edilen tek ve çift katmanlı kaplamaların aşınma davranışını belirlemek amacıyla, Manisa Celal Bayar Üniversitesi Makine Mühendisliği laboratuvarında bulunan CSM Instruments

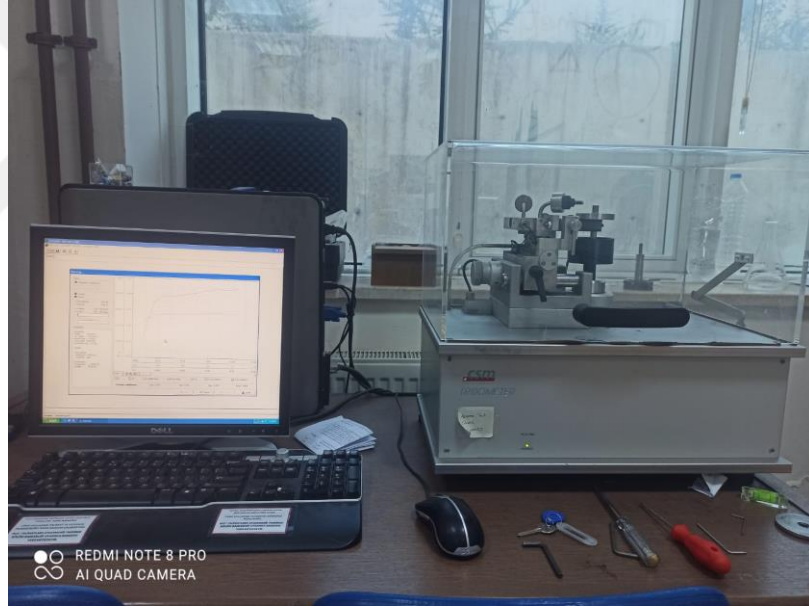
Tribometer marka aşınma cihazından yararlanılmıştır. Deneyde karşı eleman olarak 6 mm çapında Al_2O_3 (alümina) bilye kullanılmıştır. Aşındırma işlemi ise oda sıcaklığında, insan vücudundaki sıvıyla eşdeğer bileşenleri içeren laktaklı riger çözeltisi içerisinde, 2 cm/sn hızla ve toplam 50 m mesafe boyunca gerçekleştirilmiş; bu süreçte 2 N değerinde bir yük uygulanmıştır. Aşınma testleri sıvı ortamında gerçekleşeceği için Solidworks programında test cihazına uygun olacak şekilde Şekil 2.20 ve 21’ de verilen aparat tasarlanmış ve 3 boyutlu yazıcı kullanılarak üretilmiştir. Sıvı ortamda gerçekleştirilen aşınma testlerine ait görseller Şekil 2.22 ve 23’ te verilmiştir.



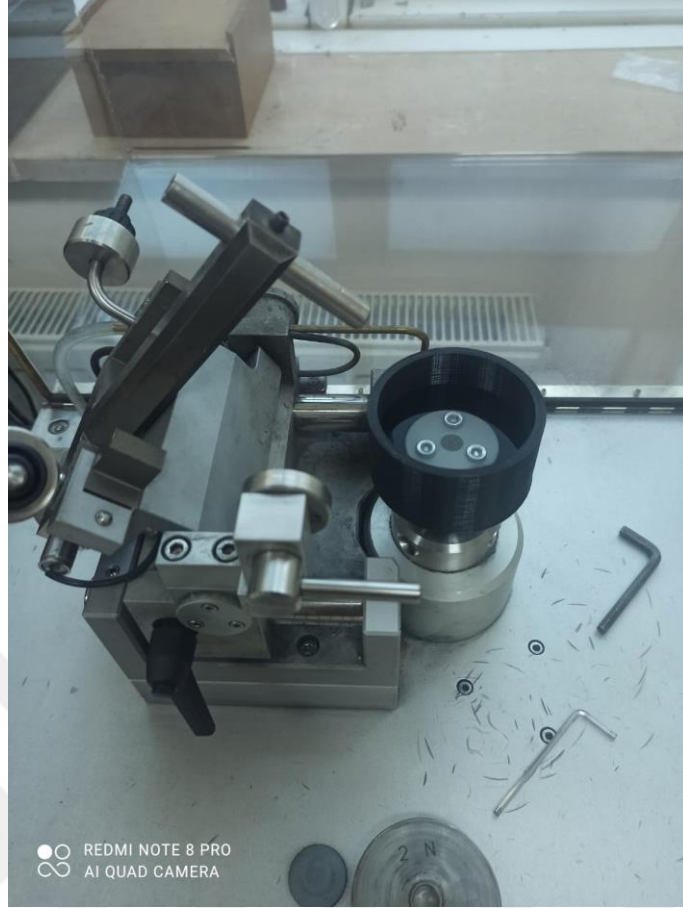
Şekil 2.20. Sıvı Ortamda Aşınma Testleri İçin Tasarlanan Kabin Üç Boyutlu Modeli



Şekil 2.21. Deney Numunesi Sıkıştırma Aparatının Üç Boyutlu Modeli



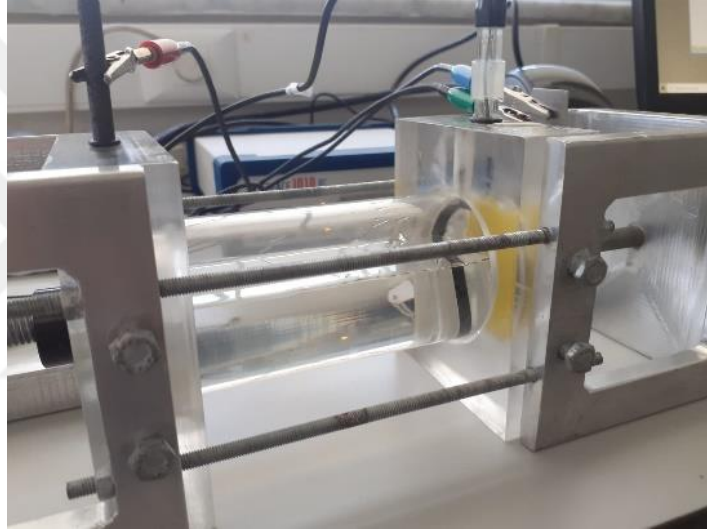
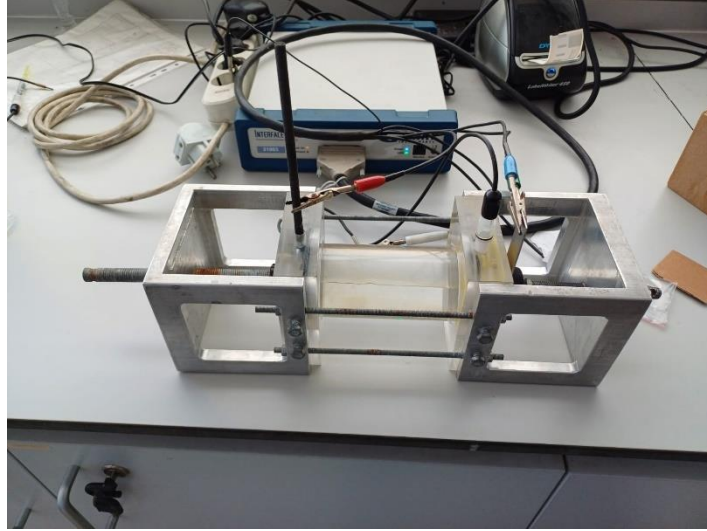
Şekil 2.22. Aşınma Test Cihazının Genel Görünümü



Şekil 2.23. Sıvı Ortamda Gerçekleştirilen Aşınma Testine Ait Görsel

2.4.4. Korozyon Testleri

Toz alev spray kaplama yöntemiyle elde edilen tek ve çift katmanlı kaplamaların elektrokimyasal korozyon testleri, Gamry Interface 1010 E potansiyostat/galvanostat kullanılarak; 0,78 cm² yüzey alanına sahip kaplanmış numunenin çalışma elektrodu, grafit elektrotun karşıt elektrot ve doymuş kalomel elektrotun (SCE) referans elektrot olduğu üç elektrotlu bir sistemle gerçekleştirilmiştir. Tüm elektrokimyasal testlerde, insan vücudundaki sıvıyla eşdeğer bileşenleri içeren laktik riger çözeltisi kullanılmıştır. Numunelere, 120 saniyelik açık devre potansiyeli ölçümünün ardından, $\pm 0,5$ V aralığında ve 1 mV/sn tarama hızında elektrokimyasal tarama uygulanmıştır. Korozyon testine ait görseller Şekil 2.24 de verilmiştir.



Şekil 2.24. Korozyon Testi Uygulama Anından Görseller

2.4.5. Çizik Testleri

Toz alev sprej kaplama yöntemiyle elde edilen tek katmanlı ve çift katmanlı kaplamaların, yüzeye bağlanma mukavemetini belirlemek amacıyla çizik (scratch) testleri uygulanmıştır. Bu testler, Ortadoğu Teknik Üniversitesi ARGE Eğitim ve Ölçme Merkezi bünyesinde bulunan CSM Instruments mekanik test cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deney sırasında kazıma işlemi artan yüklemeli modda yürütülmüş olup, yük aralığı 0.5 N ile 25 N arasında olacak şekilde ayarlanmıştır. Kazıma uzunluğu 6 mm, kazıma hızı ise 6 mm/dakika olarak belirlenmiştir.

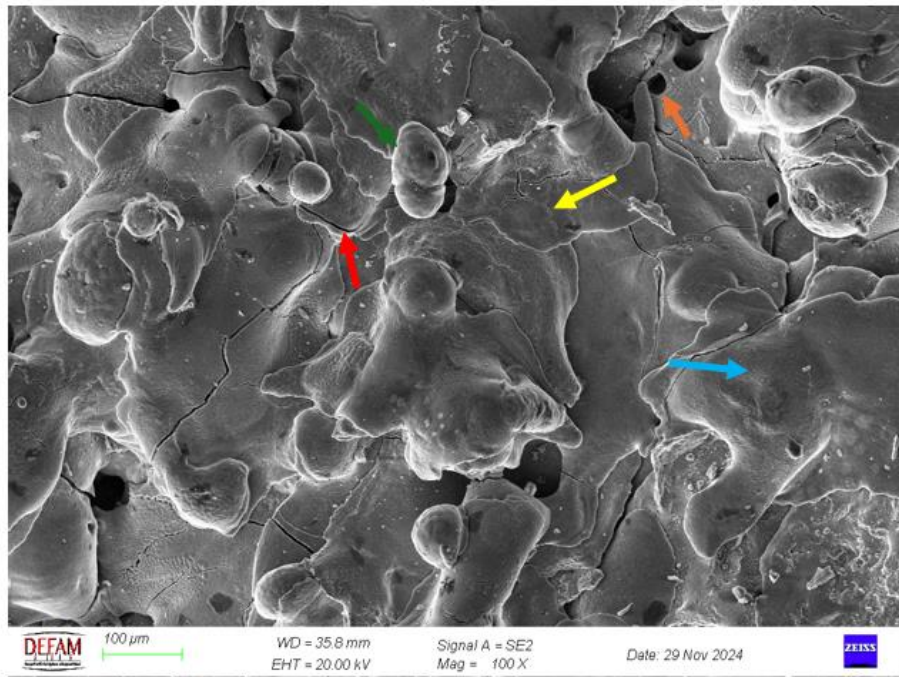
3. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

3.1. Metalografik İnceleme

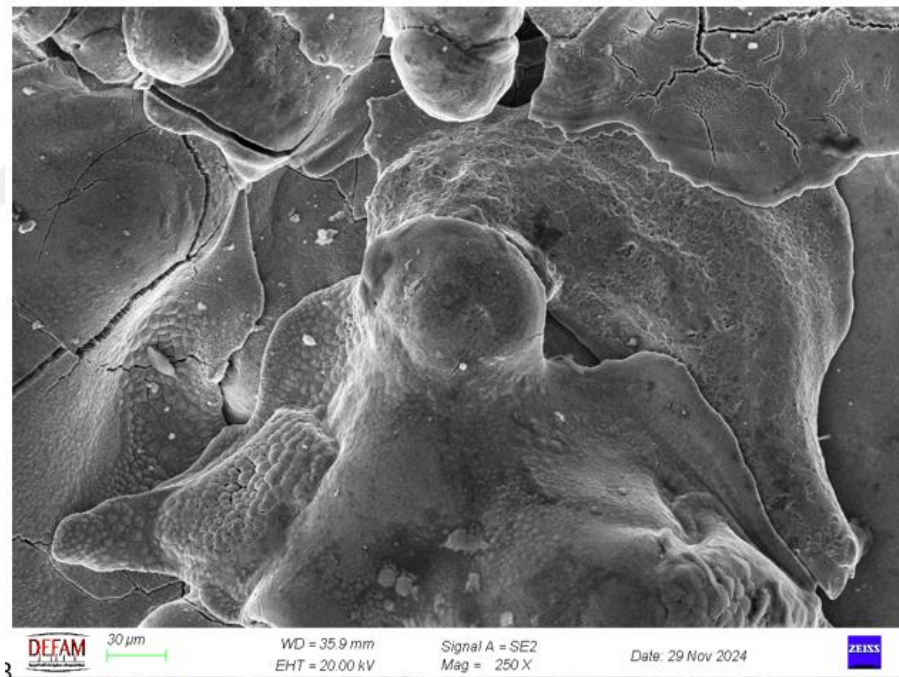
3.1.1. SEM/EDS Sonuçları

Toz alev sprej kaplama yöntemiyle elde edilen tek katmanlı ve çift katmanlı kaplamaların 100x, 250x ve 500x ölçekte büyütölmüş SEM görüntöleri Şekil 3.1-6'da verilmiştir.

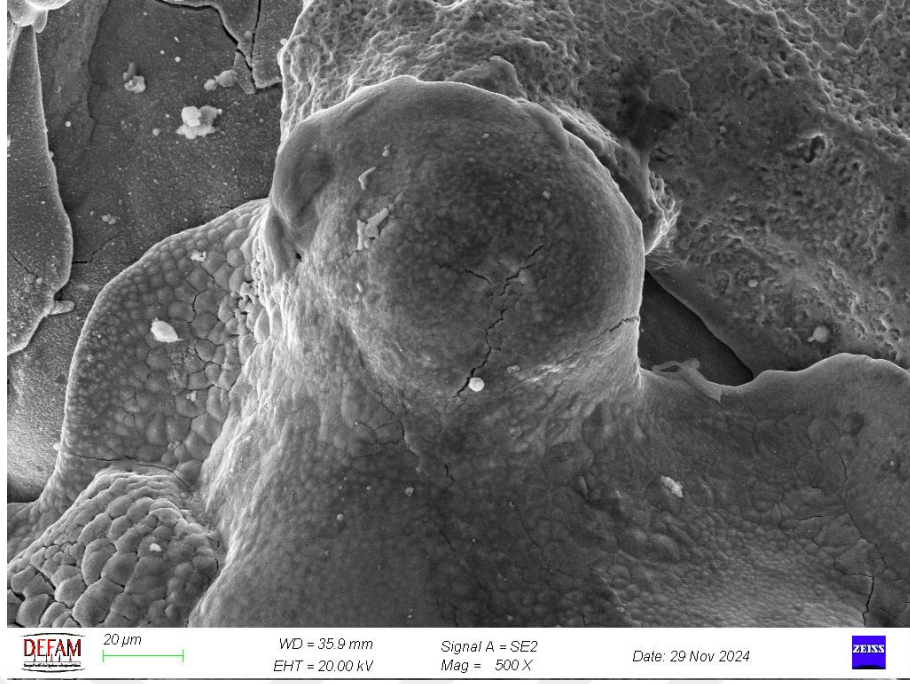
Şekil 3.1-2' da verilen SEM görüntöleri incelendiğinde, her iki kaplamanın da mikro çatlaklar, makro çatlaklar, gözenekler, kısmen erimiş partiköller ve splatlardan oluştuğu görölmektedir. Alev sprej kaplama yönteminde kaplama, erimiş ya da yarı erimiş parçacıkların altlık malzemenin yüzeyine çarparak splat adı verilen disk benzeri yapılar oluşturmasıyla meydana gelmektedir. SEM görüntülerinde Ti partiköllerinin kısmen ve tamamen eridiğı ve yüzeyde homojen bir kaplama yüzeyi oluşturduğu görölmektedir. Yüzeyde erimeyen Ti partiköllerini görölmemiştir. Buda Şekil 3.7 ve 8'de verilen XRD analiz sonucunda doğrulanmıştır. Kaplama yüzeyinde görölen gözenekler erimiş partiköllerin yüzeye çarpması sırasında yeterince yayılmaması veya hava kabarcıklarının partiköller arasında sıkışmasıyla meydana gelmektedir. Ayrıca kaplama yüzeyinde dikkat çeken bir detayda makro ve mikro çatlaklardır. Bu çatlakların oluşmasında pöskürtölen partiköllerin yüksek hızla altlığa çarpması ve ani katılaşması önemli rol oynamaktadır. Şekil 3.1d ve 3.2c'de belirtilen EDS analiz sonuçları incelendiğinde kaplamaların Ti, N ve O den oluştuğu belirlenmiştir. Bu sonuç yine Şekil 3.7 ve 8'de verilen XRD analizinde doğrulanmıştır.



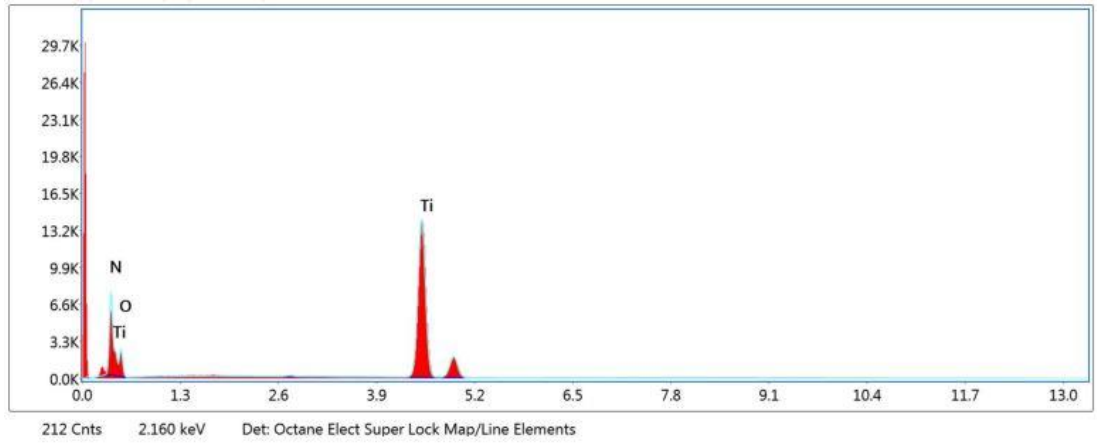
a)



(b)



(c)

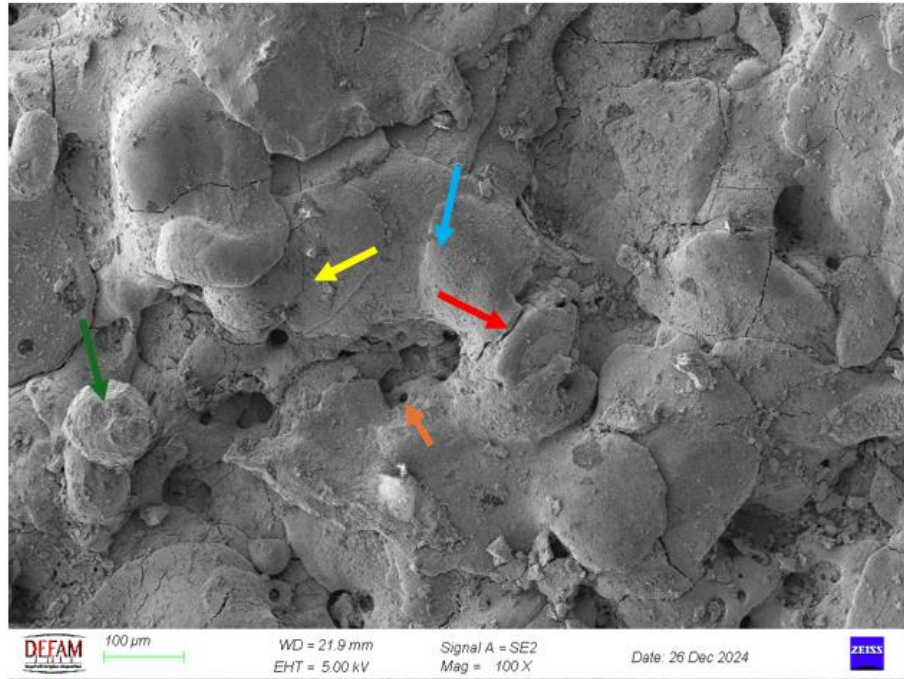


Smart Quant Results

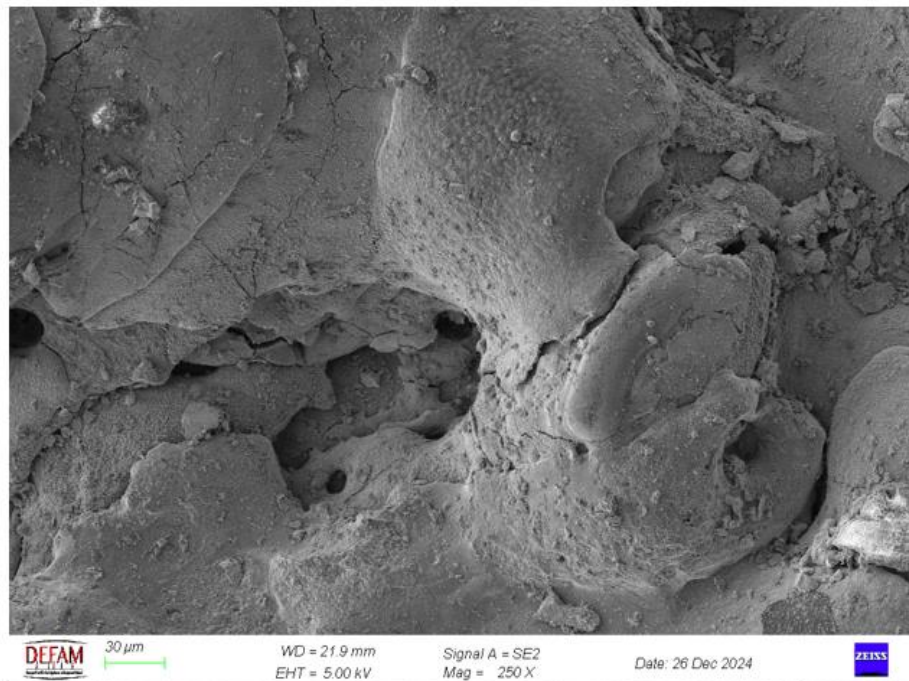
Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
N K	13.27	24.76	1405.16	5.74	0.0929	1.1601	0.6033	1.0000
O K	25.65	41.91	631.92	11.44	0.0256	1.1381	0.0878	1.0000
Ti K	61.08	33.33	8509.51	1.54	0.5533	0.8949	1.0098	1.0023

(d)

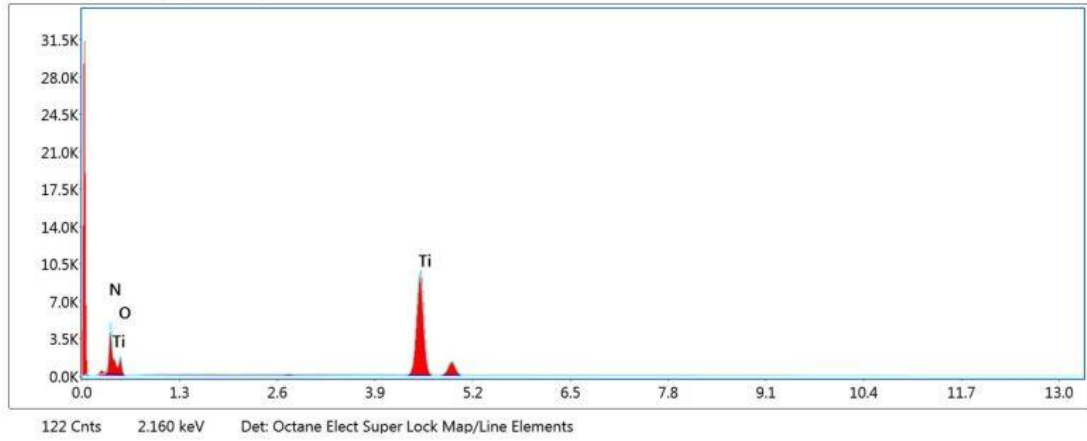
Şekil 3.1. Ti6Al4V Alaşımlarına Uygulanan Titanyum Kaplamalara Ait SEM Görüntüleri (a) 100× büyütme, (b) 250× büyütme, (c) 500× büyütme, (d) EDS analizi. Kırmızı ok: mikro çatlaklar, sarı ok: makro çatlaklar, turuncu ok: gözenekler, yeşil ok: kısmen erimiş partiküller, mavi ok: splatlar)



(a)



(b)



Smart Quant Results

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
N K	11.95	22.77	912.56	5.85	0.0854	1.1650	0.6136	1.0000
O K	25.34	42.28	460.47	11.60	0.0268	1.1429	0.0926	1.0000
Ti K	62.72	34.96	5819.22	1.59	0.5697	0.8990	1.0085	1.0022

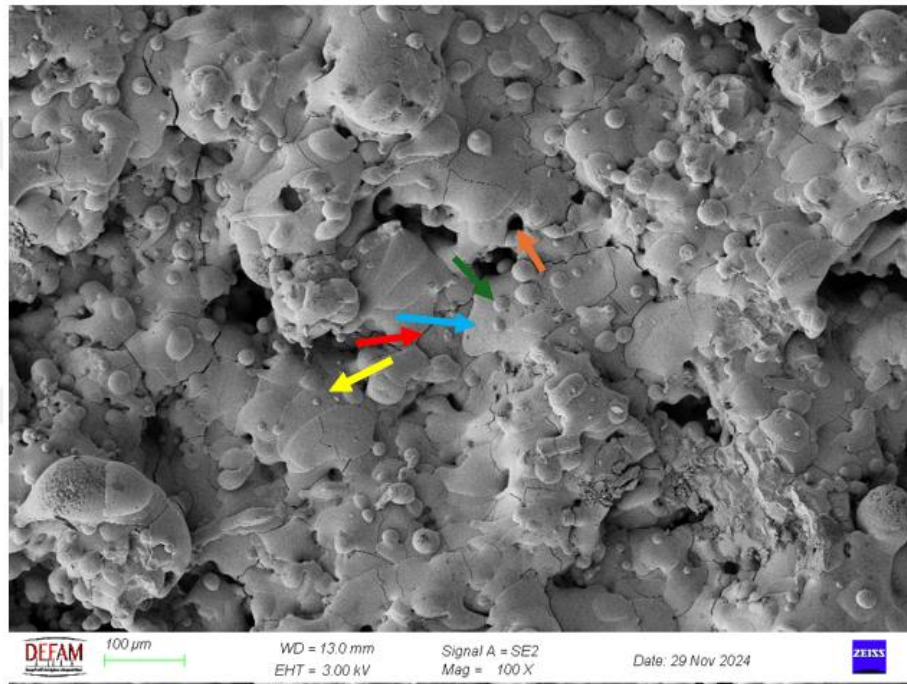
(c)

Şekil 3.2. CoCrWMo Alaşımlarına Uygulanan Titanyum Kaplamalara Ait SEM Görüntüleri (a) 100× büyütme, (b) 250× büyütme, (c) 500× büyütme, (d) EDS analizi. Kırmızı ok: mikro çatlaklar, sarı ok: makro çatlaklar, turuncu ok: gözenekler, yeşil ok: kısmen erimiş partiküller, mavi ok: splatlar)

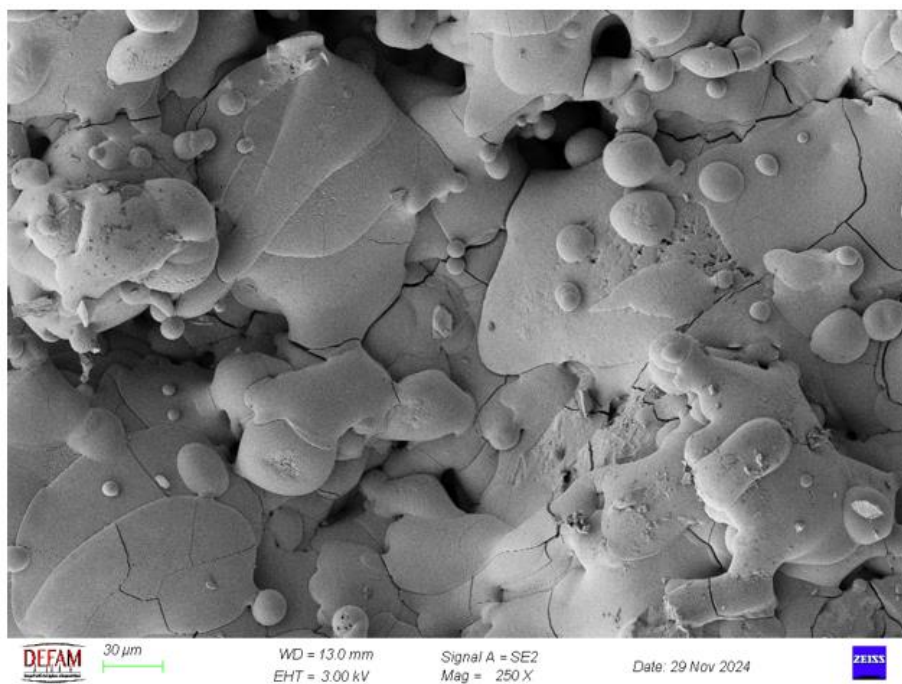
Şekil 3.3-6' de verilen tek ve çift katmanlı HA kaplamaların kaplama yüzeylerinin SEM görüntüleri incelendiğinde, termal spreycaplama işleminin temel yapısı olan erimiş ya da kısmen erimiş HA partiküllerinin altlık yüzeyine çarpması ve soğumasıyla oluşan disk benzeri yapıya sahip splatların varlığı görülmektedir. Yine SEM görüntülerinde görülen gözenekler erimiş partiküllerin yüzeye çarpması sırasında yeterince yayılmaması veya hava kabarcıklarının partiküller arasında sıkışmasıyla meydana gelmektedir. Bu gözenekler, kaplama biyolojik uyumluluğu için faydalı olsa da aşırı gözenek oranı mekanik dayanımı olumsuz etkileyebilir [139]. Az miktarda görülen erimeyen partiküller, partiküllerin yeterince enerji alamaması veya yüzeye ulaşmadan soğuması sonucu ortaya çıkmaktadır [140].

Çift katmanlı kaplamalarda tek katmanlı HA kaplamalara göre makro çatlak oluşumu görülmemektedir. Buda malzemelerin termal genleşme katsayıları ile ilişkilidir. Titanyum alt tabakasının termal genleşme katsayısı, hidroksiapatit kaplamanın termal genleşme katsayısından düşüktür. Bu uyumsuzluk, soğuma sırasında çekme gerilmelerine yol açarak kaplama üzerinde çatlakların oluşmasına

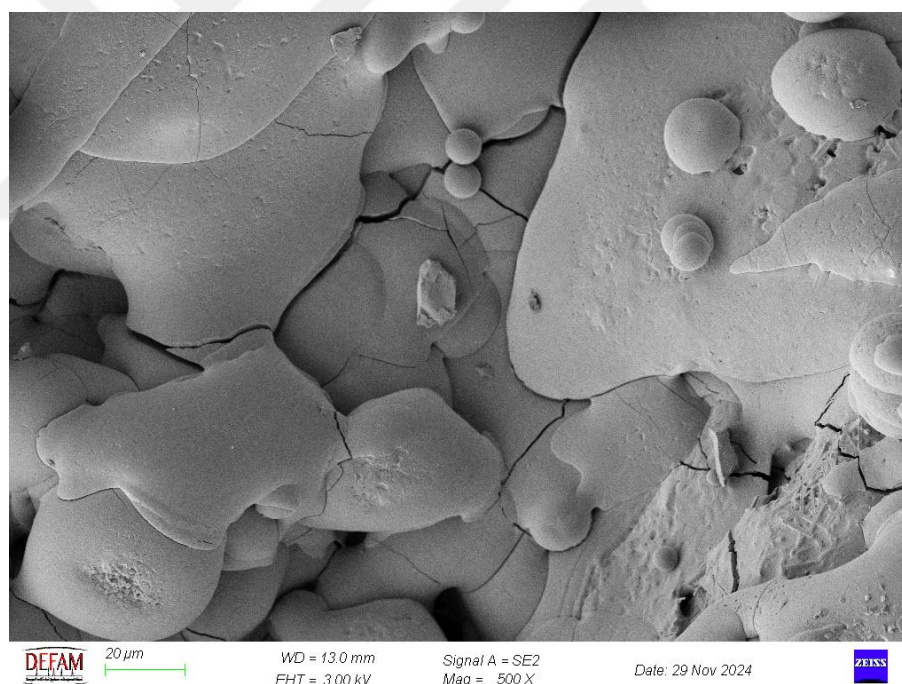
veya kaplamanın alt tabakadan ayrılmasına neden olabilir. Bu durum, kaplamanın mekanik dayanıklılığını ve uzun ömürlülüğünü olumsuz etkiler [141,142]. TiN, Ti6Al4V ($8.50 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) ile HA ($11.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) arasındaki $9.35 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 'lik termal genleşme katsayısıyla, termal genleşme farkını dengeleyerek kaplama iç gerilimini azaltır, mikro çatlak oluşumunu önler ve aşınma ile korozyon direncini artırır [143,144]. Benzer durum CoCrWMo alaşımları içinde söz konusudur. Literatürde CoCrWMo alaşımının termal genleşme katsayısı $14.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ olarak bildirilmiştir [145]. Kazemi ve ark. [146] TiN/HA kaplamaların, tek katmanlı HA kaplamalara kıyasla çatlak oluşumuna daha dirençli olduğu bildirilmiştir.



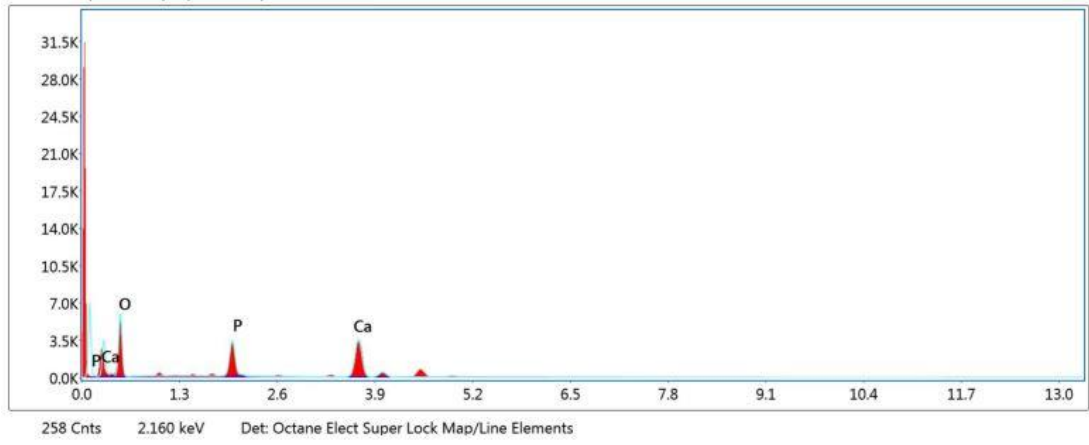
(a)



(b)



(c)

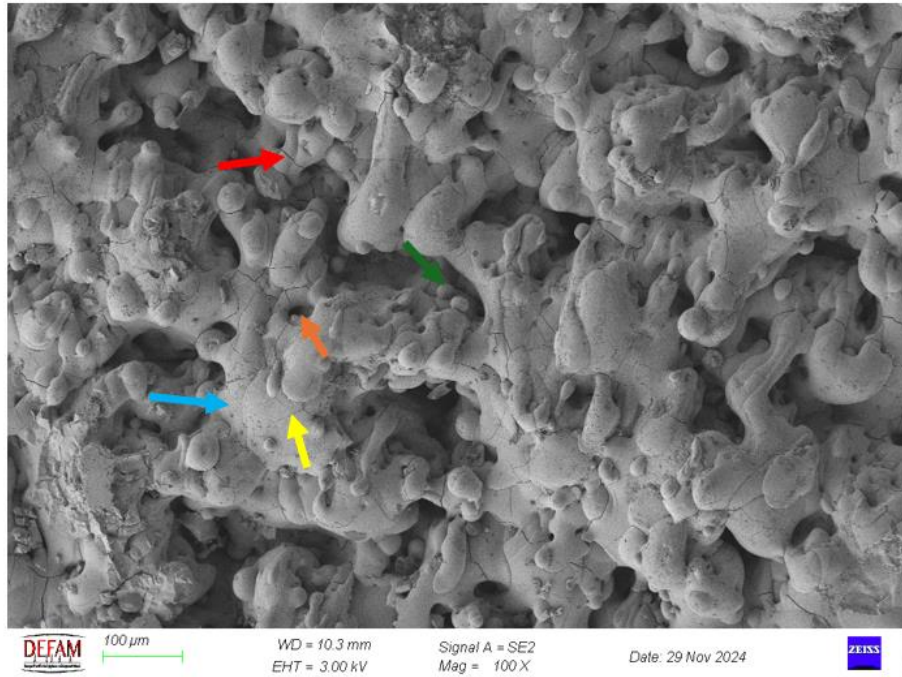


Smart Quant Results

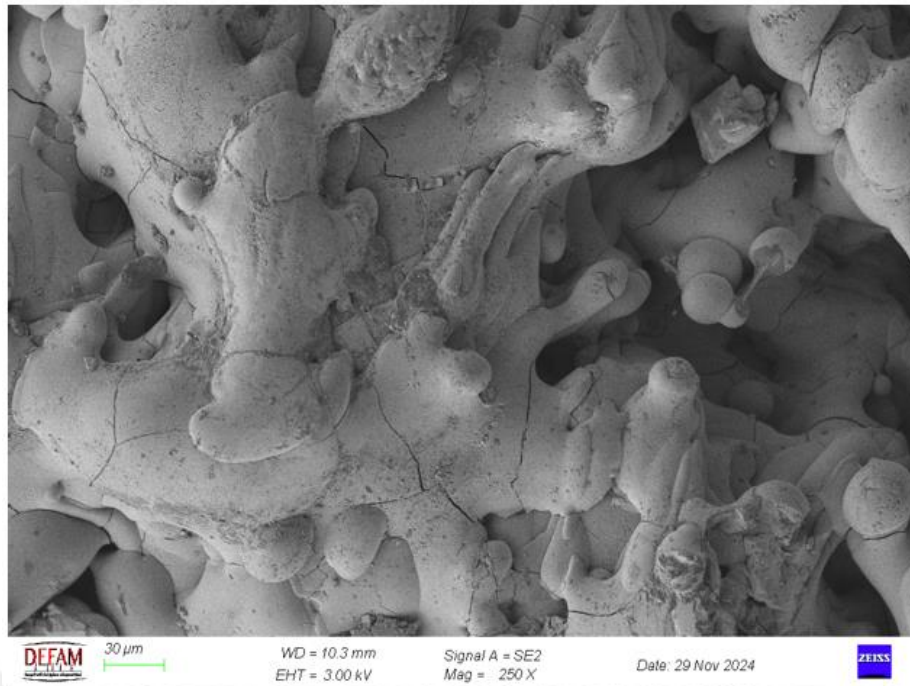
Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	60.02	77.38	1634.81	9.64	0.1267	1.0527	0.2004	1.0000
P K	13.53	9.01	1465.22	3.34	0.1071	0.9215	0.8525	1.0078
CaK	26.46	13.62	1972.25	2.05	0.2358	0.9064	0.9777	1.0052

(d)

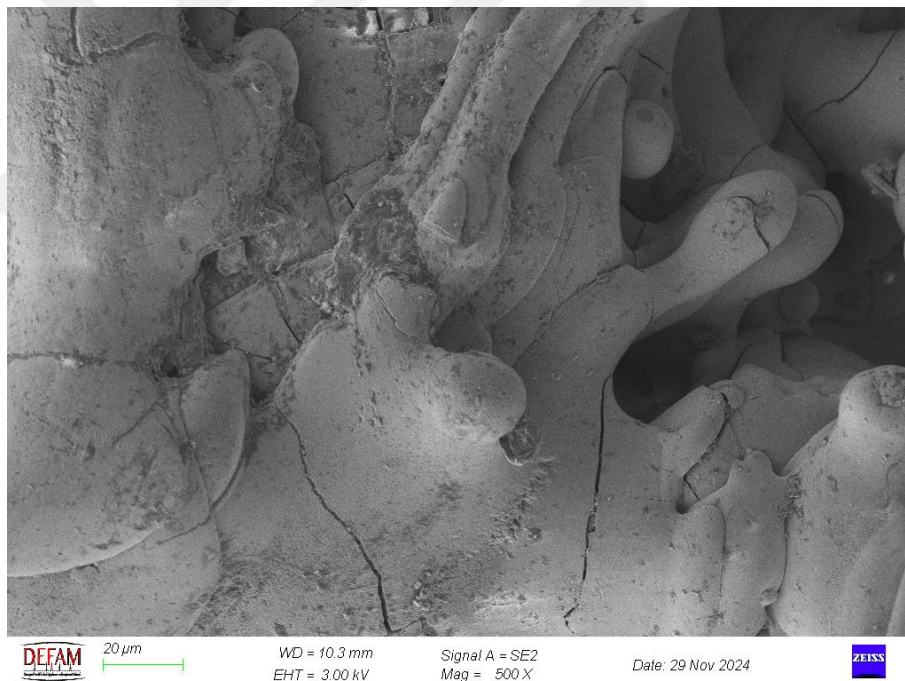
Şekil 3.3. Ti6Al4V Alaşımlarına Uygulanan Hidroksiapatit (HA) Kaplamalara Ait SEM Görüntüleri (a) 100× büyütme, (b) 250× büyütme, (c) 500× büyütme, (d) EDS analizi. Kırmızı ok: mikro çatlaklar, sarı ok: makro çatlaklar, turuncu ok: gözenekler, yeşil ok: erimemiş partiküller, mavi ok: splatlar.)



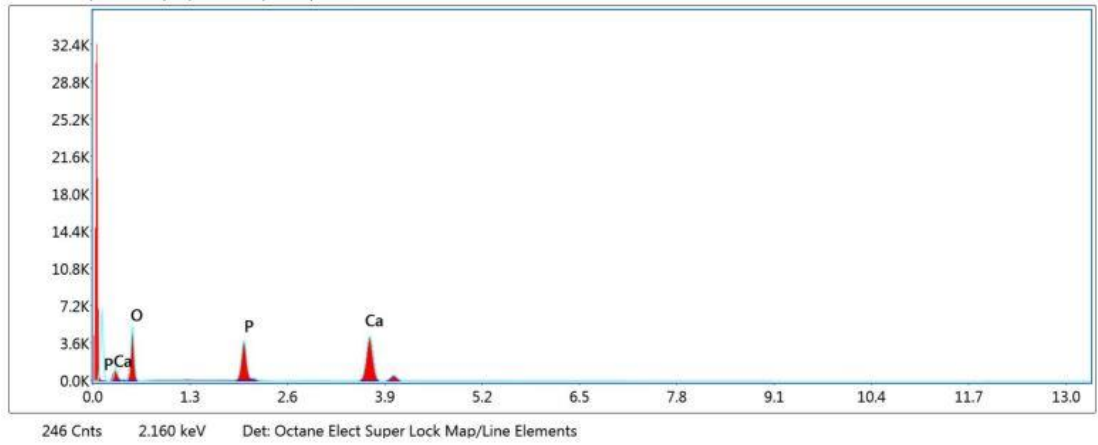
(a)



(b)



(c)

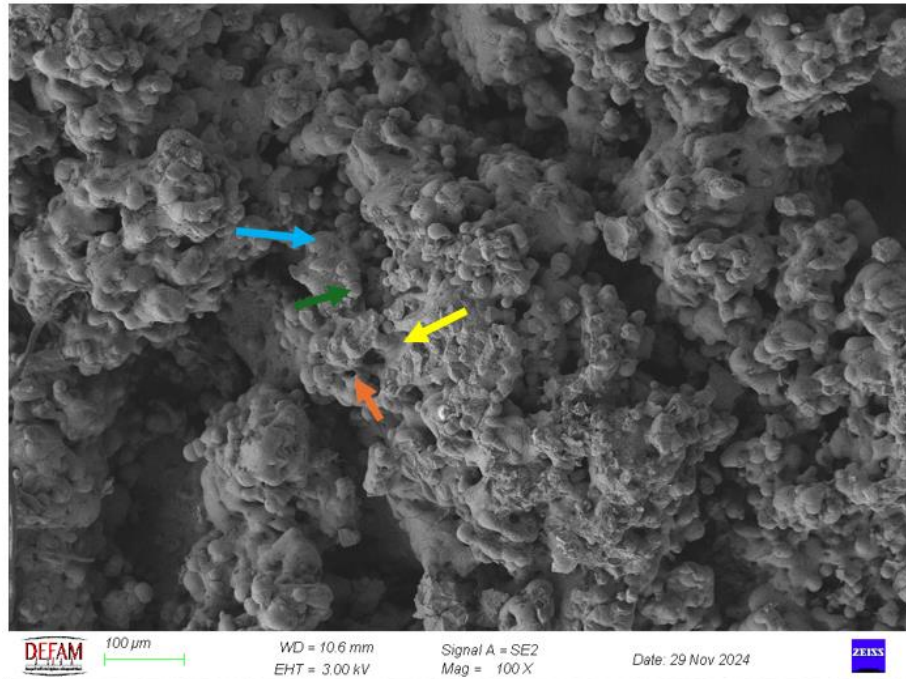


Smart Quant Results

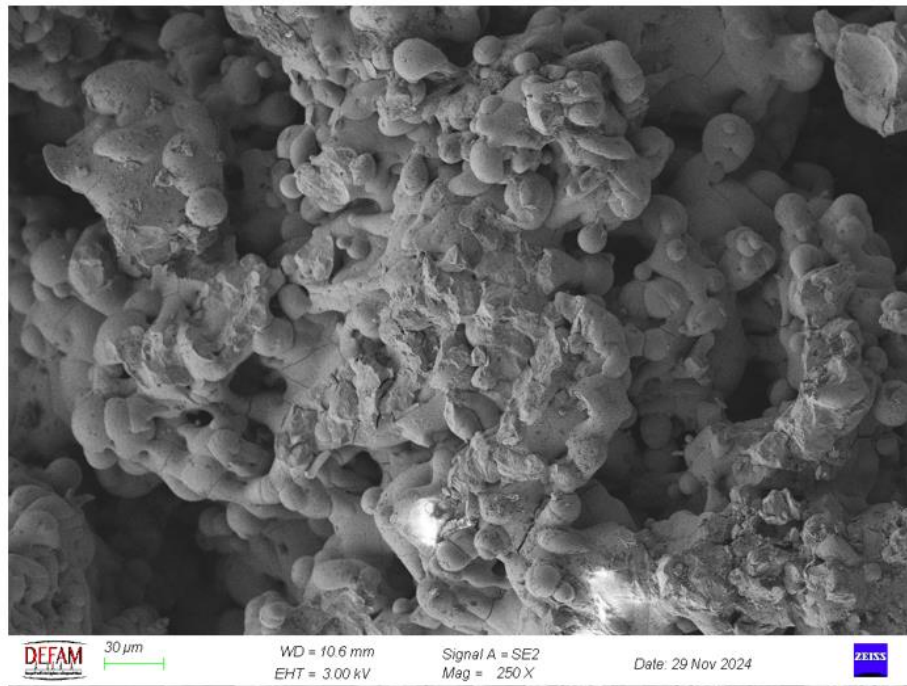
Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	56.27	74.63	1438.49	9.90	0.1049	1.0580	0.1763	1.0000
P K	14.28	9.78	1681.28	3.31	0.1127	0.9265	0.8453	1.0079
CaK	29.45	15.59	2408.03	1.94	0.2627	0.9115	0.9742	1.0046

(d)

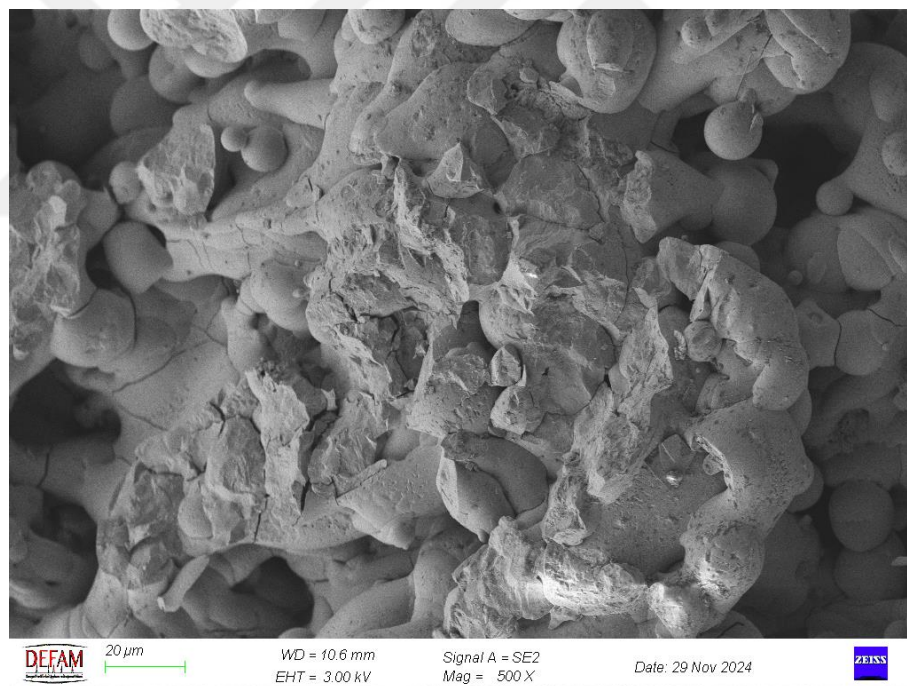
Şekil 3.4. CoCrWMo Alaşımlarına Uygulanan Hidroksiapatit (HA) Kaplamalara Ait SEM Görüntüleri (a) 100× büyütme, (b) 250× büyütme, (c) 500× büyütme, (d) EDS analizi. Kırmızı ok: mikro çatlaklar, sarı ok: makro çatlaklar, turuncu ok: gözenekler, yeşil ok: erimemiş partiküller, mavi ok: splatlar.



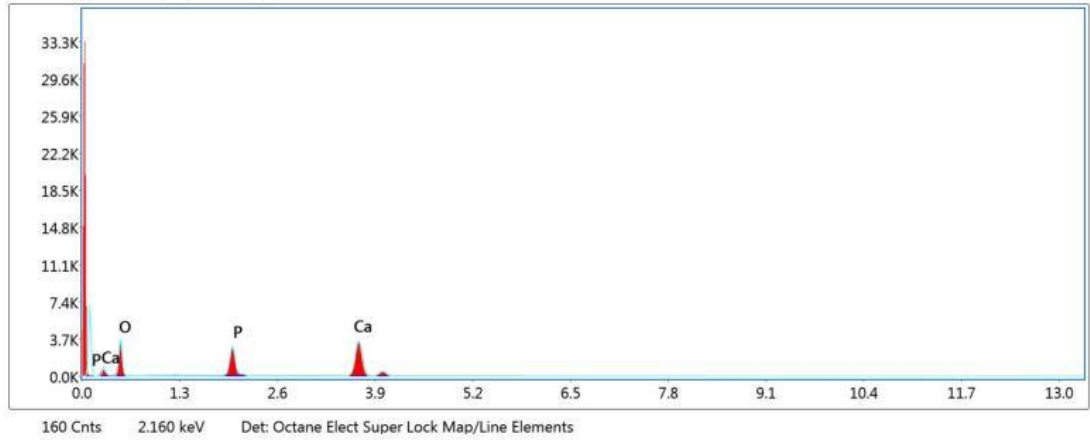
(a)



(b)



(c)

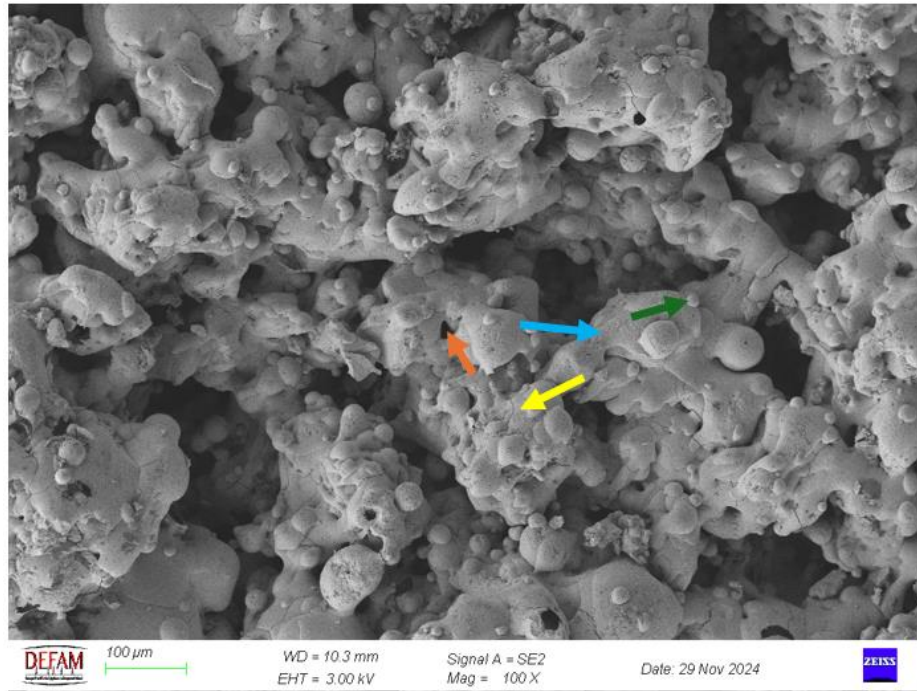


Smart Quant Results

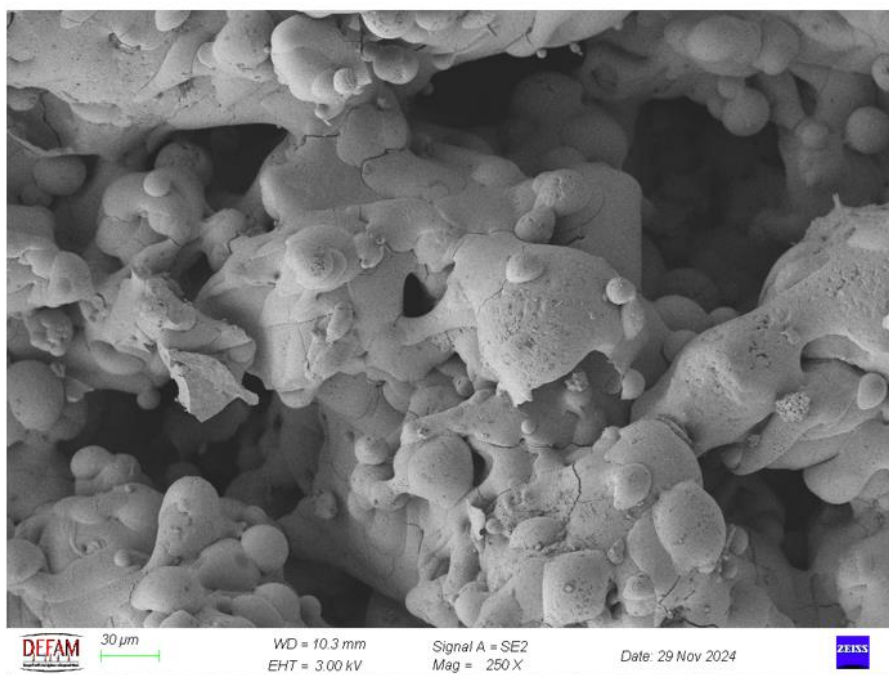
Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	54.43	73.27	996.07	10.10	0.0968	1.0608	0.1675	1.0000
P K	14.20	9.87	1258.60	3.40	0.1124	0.9292	0.8448	1.0081
CaK	31.37	16.86	1931.15	1.99	0.2807	0.9142	0.9741	1.0043

(d)

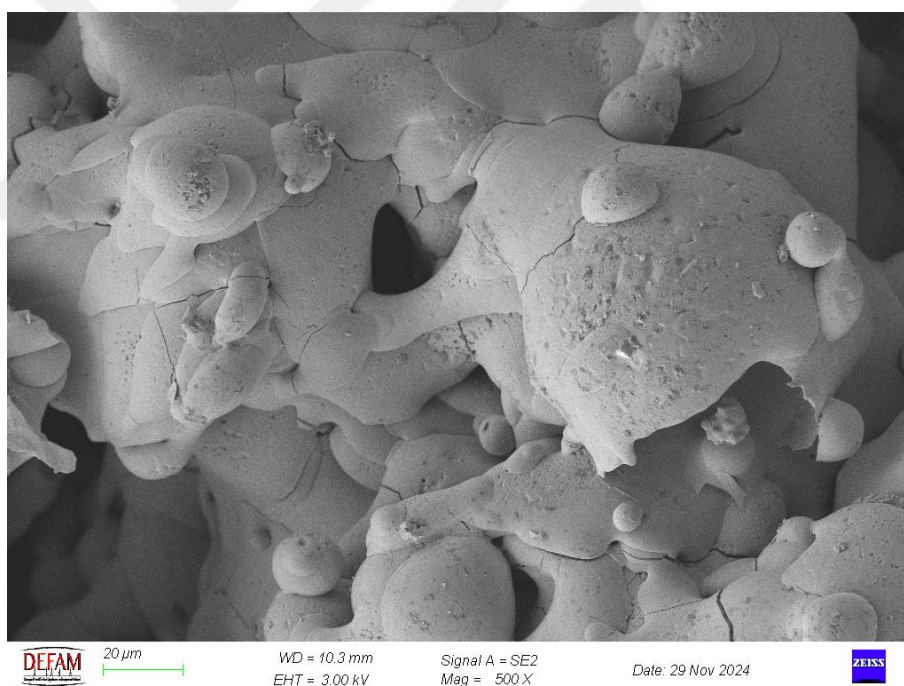
Şekil 3.5. Ti6Al4V Alaşımlarına Uygulanan Çift Katmanlı (Ti/HA) Kaplamalara Ait SEM Görüntüleri (a) 100× büyütme, (b) 250× büyütme, (c) 500× büyütme, (d) EDS analizi. Sarı ok: makro çatlaklar, turuncu ok: gözenekler, yeşil ok: erimemiş partiküller, mavi ok: splatlar.



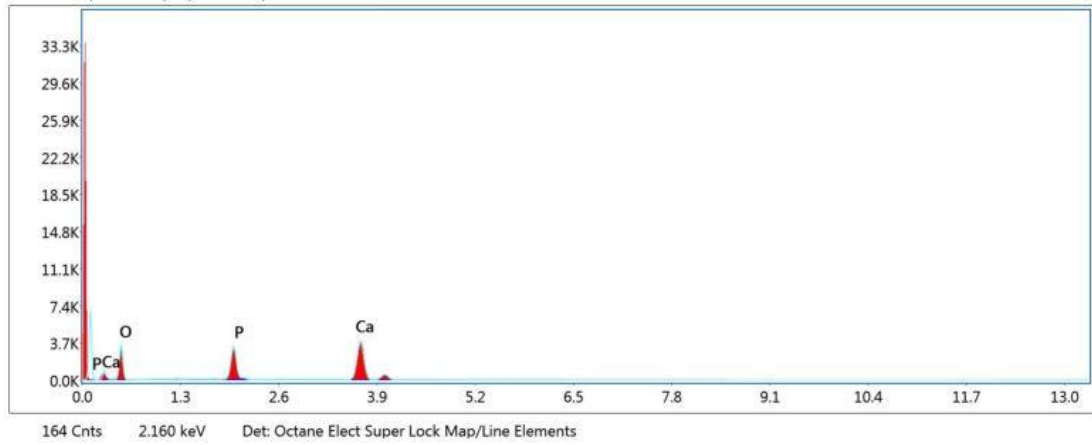
(a)



(b)



(c)



Smart Quant Results

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	51.85	71.17	945.19	10.21	0.0878	1.0645	0.1590	1.0000
P K	15.22	10.79	1420.46	3.35	0.1210	0.9327	0.8453	1.0080
CaK	32.94	18.05	2128.38	1.99	0.2949	0.9178	0.9714	1.0040

(d)

Şekil 3.6. CoCrWMo Alaşımlarına Uygulanan Çift Katmanlı (Ti/HA) Kaplamalara Ait SEM Görüntüleri (a) 100× büyütme, (b) 250× büyütme, (c) 500× büyütme, (d) EDS analizi. Sarı ok: makro çatlaklar, turuncu ok: gözenekler, yeşil ok: erimemiş partiküller, mavi ok: splatlar.

3.1.1.1. Ca/P Hesabı

Toz alev sprej kaplama yöntemiyle elde edilen tek ve çift katmanlı HA kaplamaların kaplama yüzeylerinin EDS analiz sonuçları incelendiğinde kaplamaların Ca, P ve O dan oluştuğu belirlenmiştir. Çift katmanlı kaplamalarda birinci katman olan Titanyum kaplama elementlerine rastlanmamıştır. Buda yüzeyin tamamen HA ile kaplandığını göstermektedir. Kaplamaların Ca/P oranları incelendiğinde ideal Ca/P oranının (1.67) [147] Ti6Al4V alaşıma uygulanan çift katmanlı HA kaplamalarda elde edildiği görülmüştür.

Tablo 3.1. Ca/P Oranı Sonuçları

Altlık	Kaplama	Ca/P Oranı
Ti6Al4V	HA	1,51
CoCrWMo	HA	1,59
Ti6Al4V	Ti/HA	1,67
CoCrWMo	Ti/HA	1,71

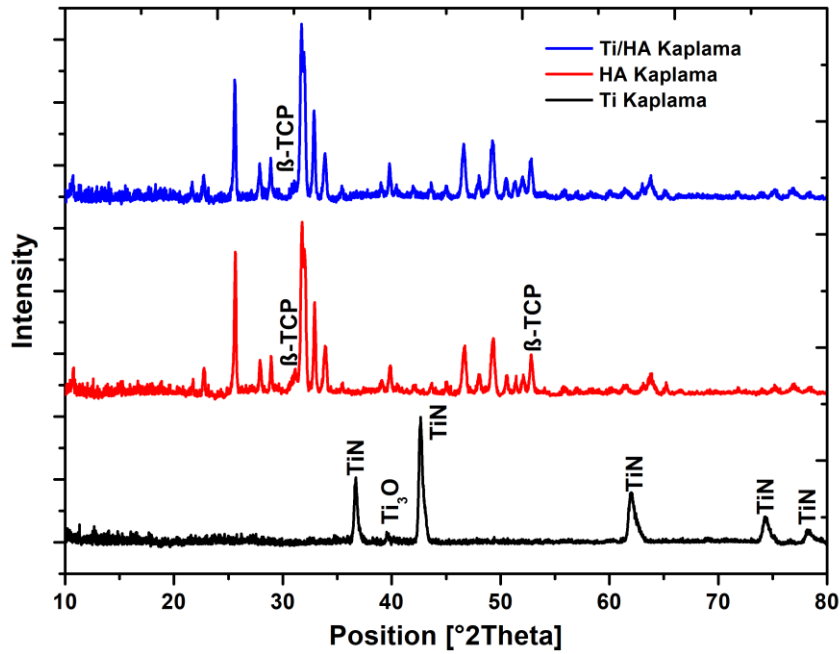
3.1.3. XRD Sonuçları

Şekil 3.7 de Ti6Al4V alaşımlarına uygulanan kaplamaların XRD analiz sonuçları verilmiştir. Şekil 3.7' de sunulan XRD analiz sonuçları incelendiğinde, Ti kaplamalar TiN (ICDD Dosya No: 01-087-0632) ve Ti₃O (ICDD Dosya No: 01-076-1644) fazlarının varlığını ortaya koymaktadır. Ayrıca, kaplama yüzeyinde saf titanyum pikleri tespit edilmemiştir. Bu, alev sprej kaplama işlemi sırasında Ti tozlarının taşıyıcı gaz olan havada bulunan nitrojen ile tamamen reaksiyona girdiğini göstermektedir [148,149]. Ti₃O fazı titanyumun oksidasyonunun bir sonucudur ve alev püskürtme işlemi sırasında erimiş Ti tozlarının hızlı soğuması nedeniyle oluşur [149]. Hem HA hem de çift katmanlı Ti/HA kaplamalarda HA (ICDD Dosya No: 00-009-0432) ve β -TCP (ICDD Dosya No: 00-009-169) fazları gözlenmektedir. HA kaplamalarda, 2 Teta 31.03 ve 52.78'deki pikler β -TCP fazına karşılık gelirken, diğer tüm pikler HA'yı temsil etmektedir. Çift katmanlı HA kaplamalarda, 2 Teta 30,94 piki β -TCP fazına karşılık gelir ve geri kalan tüm pikler HA'ya atfedilir.

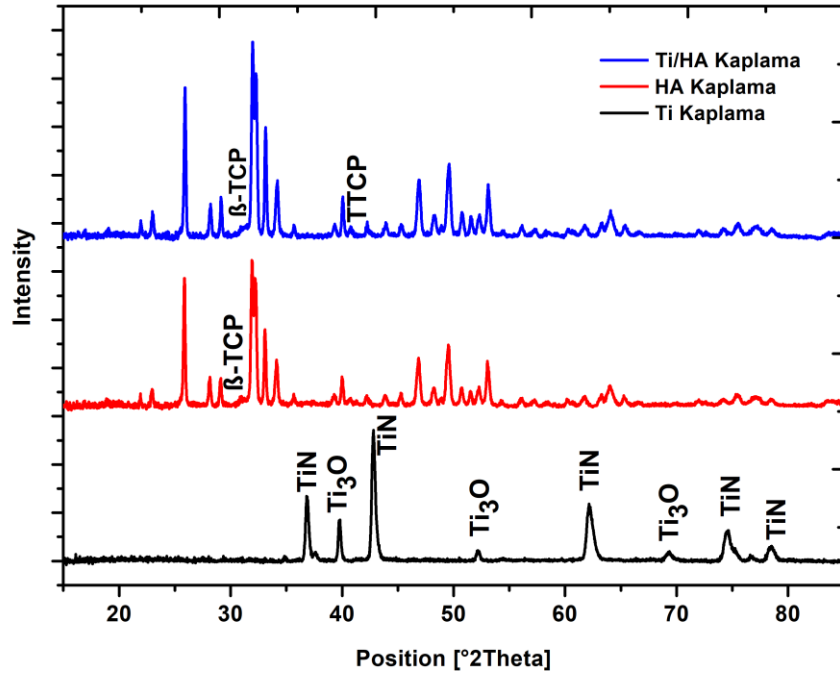
Şekil 3.8 de CoCrWMo alaşımlarına uygulanan kaplamaların XRD analiz sonuçları verilmiştir. Şekil 3.8 incelendiğinde Ti kaplamalar TiN (ICDD Dosya No: 01-087-0632) ve Ti₃O (ICDD Dosya No: 01-076-1644) fazlarının varlığını ortaya koymaktadır. HA kaplamalarda HA (ICDD Dosya No: 00-009-0432) ve β -TCP (ICDD Dosya No: 00-009-169) fazları gözlemlenirken çift katmanlı HA kaplamalarda HA (ICDD Dosya No: 00-009-0432), β -TCP (ICDD Dosya No: 00-009-169) ve TTCP (ICDD Dosya No: 00-025-1137) fazları gözlemlenmiştir. HA kaplamalarda, 2 Teta 30.94 piki β -TCP fazına karşılık gelirken, diğer tüm pikler HA'yı temsil etmektedir. Çift katmanlı HA kaplamalarda, 2 Teta 30,97 piki β -TCP fazına, 2 Teta 40,81 piki TTCP fazına ve geri kalan tüm pikler HA'ya atfedilir.

HA ve β -TCP fazlarının varlığı biyomedikal uygulamalarda belirgin avantajlar sunmaktadır. Bu iki fazın kombinasyonu malzemenin biyolojik ve mekanik özelliklerini geliştirir. HA, kemik benzeri yapısı ve mükemmel biyouyumluluğu ile tanınırken, β -TCP, daha yüksek çözünürlüğü ile kemik dokusu tarafından daha hızlı emilebilir ve kemik rejenerasyonunu destekler. Bu fazların bir arada bulunması, malzemenin hem biyomekanik dayanıklılığını hem de biyolojik bozunma oranını optimize ederek onu güç ve biyoaktivite dengesi gerektiren uygulamalar için uygun hale getirir [150-152].

Zou ve ark. [153], reaktif plazma püskürtme yöntemi ile ürettikleri TiN kaplamaların XRD analizlerinde TiN ve Ti_3O fazlarının oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Benzer şekilde, Xiao ve ark. [154] ile Zou ve ark. [155], plazma sprej yöntemi ile elde ettikleri nanoyapılı TiN kaplamaların XRD analizlerinde aynı fazların bulunduğunu rapor etmişlerdir. Unabia ve ark. [156] plazma sprej kaplama yöntemi ile elde ettikleri HA kaplamalarda baskın HA fazının yanında TCP ve CaO fazlarını gözlemlemişlerdir. Baizhan ve ark. [157] farklı O_2/C_2H_2 oranları kullanarak elde edilen hidroksiapatit kaplamaların XRD analiz sonuçlarında HA ve α -TCP fazlarını gözlemlemişlerdir.



Şekil 3.7. Ti6Al4V Alaşımlarına Uygulanan Kaplamalara Ait X-Işını Kırınım (XRD) Desenleri



Şekil 3.8. CoCrWMo Alaşımlarına Uygulanan Kaplamalara Ait X-Işını Kırınım (XRD) Desenleri

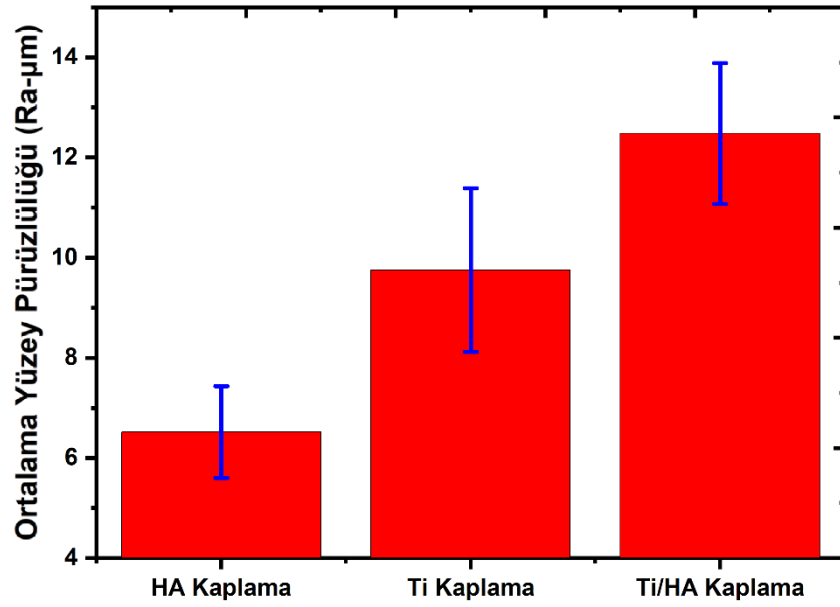
3.2. Mekanik Test Sonuçları

3.2.1. Yüzey Pürüzlülük Sonuçları

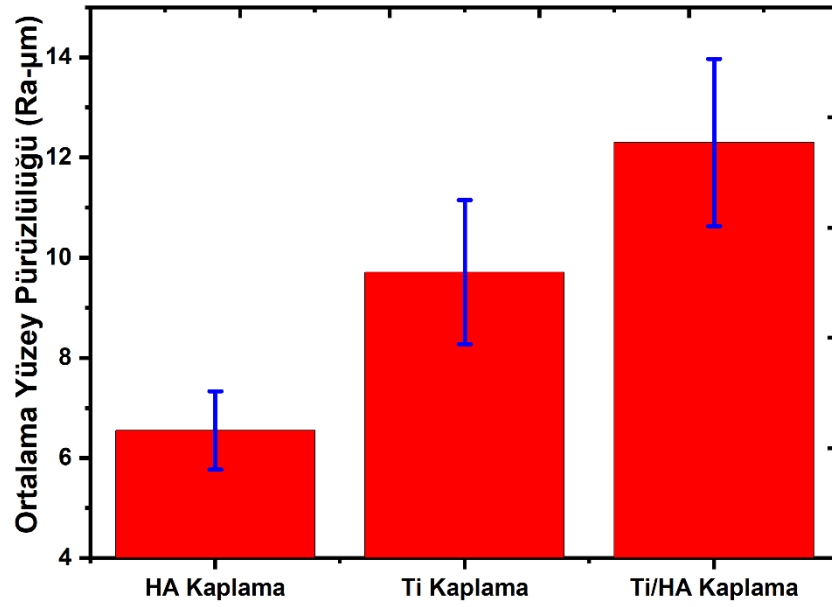
Toz alev sprej kaplama yöntemiyle elde edilen tek katmanlı ve çift katmanlı kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri, Roughness Tester PCE-RT 1200 model yüzey pürüzlülük ölçüm cihazı kullanılarak 5 mm ölçüm aralığında ve 0.5 mm/s hızla yapılmış, her bir numune sekiz kez ölçüm alınmıştır. Elde edilen verilerin ortalamaları mikrometre (μm) cinsinden hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.2 ve Şekil 3.9-10 da verilmiştir.

Tablo 3.2. Yüzey Pürüzlülük Sonuçları

	Ti6Al4V			CoCrWMo		
	Ti	HA	Ti/HA	Ti	HA	Ti/HA
	Kaplama	Kaplama	Kaplama	Kaplama	Kaplama	Kaplama
Yüzey						
Pürüzlülük	9,75±1,63	6,51±0,92	12,48±1,41	9,71±1,44	6,55±0,78	12,30±1,67
Değeri						
(µm)						



Şekil 3.9. Ti6Al4V Alaşımlarına Uygulanan Kaplamalara Ait Yüzey Pürüzlülüğü Değerlerinin Grafikselsel Gösterimi



Şekil 3.10. CoCrWMo Alaşımlarına Uygulanan Kaplamalara Ait Yüzey Pürüzlülüğü Değerlerinin Grafiksel Gösterimi

Tablo 3.2 de verilen yüzey pürüzlülük sonuçları incelendiğinde, Ti6Al4V alaşımlarına uygulanan Ti kaplamaların yüzey pürüzlülük değerinin $9,75 \pm 1,63 \mu\text{m}$, HA kaplamaların yüzey pürüzlülük değerinin $6,51 \pm 0,92 \mu\text{m}$ ve çift katmanlı Ti/HA kaplamaların yüzey pürüzlülük değerinin $12,48 \pm 1,4 \mu\text{m}$ olduğu, CoCrWMo alaşımlarına uygulanan Ti kaplamaların yüzey pürüzlülük değerinin $9,71 \pm 1,44 \mu\text{m}$, HA kaplamaların yüzey pürüzlülük değerinin $6,55 \pm 0,78 \mu\text{m}$ ve çift katmanlı Ti/HA kaplamaların yüzey pürüzlülük değerinin $12,30 \pm 1,67 \mu\text{m}$ olduğu görülmektedir. Her iki metal alaşımlarına uygulanan kaplamalarda da çift katmanlı Ti/HA kaplamaların maksimum yüzey pürüzlülüğe sahip olduğu görülmektedir. Biyomedikal malzemelerin yüzey pürüzlülüğü osteoblast hücre yapışması ve kemik dokusu büyümesi için kritik bir faktördür [158-162]. Yüzey pürüzlülüğünün artması, implantın kemiğe temas eden yüzey alanını artırarak osteoblast hücrelerinin yüzeye tutunmasını kolaylaştırır ve çoğalmasını teşvik eder. Bu durum, implantın kemiğe biyomekanik fiksasyonunu güçlendirirken, aynı zamanda osteointegrasyonu hızlandırır [163-164]. Schwarx ve ark. yapmış oldukları çalışmalarında artan yüzey pürüzlülüğünün implantların osseointegrasyonunu arttırdığını gözlemlemişlerdir [165]. Bu nedenle, çift katmanlı

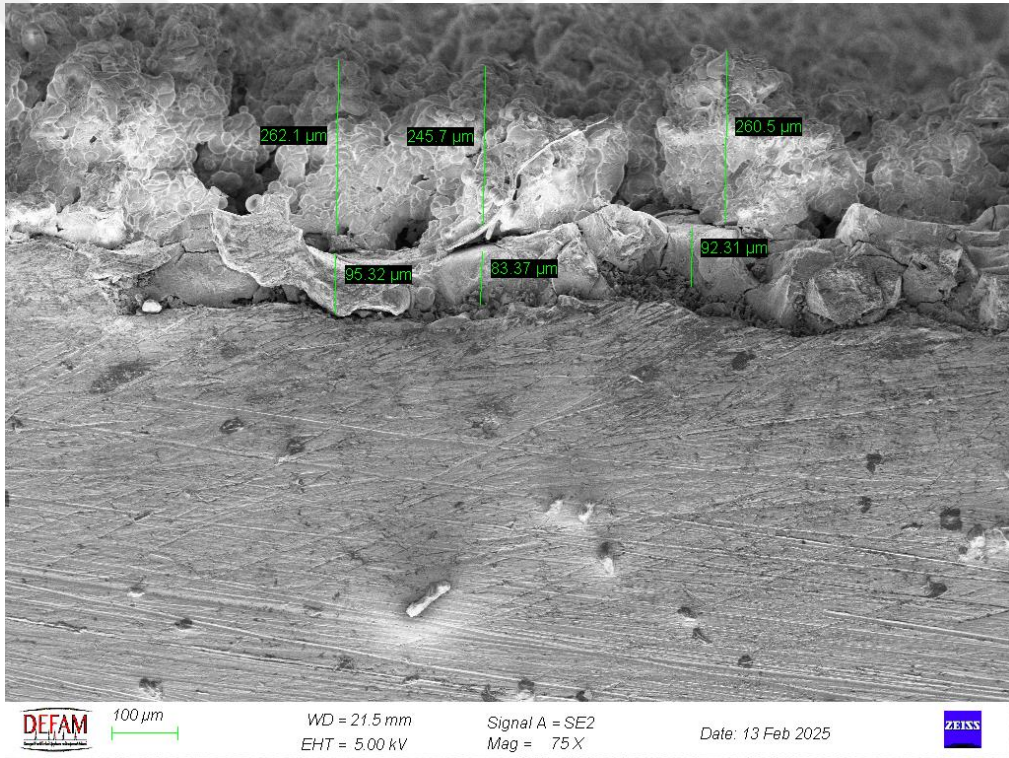
Ti/HA kaplamalarda elde edilen yüksek pürüzlülük değerlerinin implantların biyoaktivitesini artırmada önemli bir katkı sağlayabileceği düşünülmektedir.

3.2.2. Kaplama Kalınlığı Sonuçları

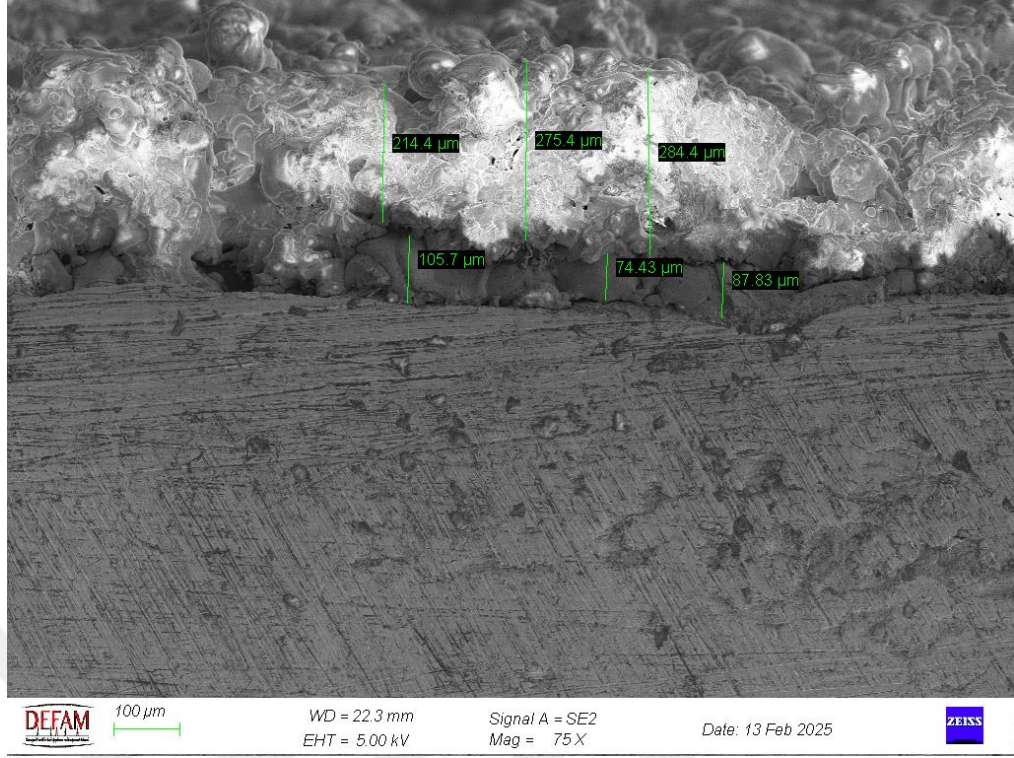
Toz alev sprej kaplama yöntemiyle elde edilen çift katmanlı Ti/HA kaplamaların kesit SEM görüntüleri Şekil 3.11-12'de verilmiştir. Kaplama kalınlıkları SEM görüntüleri üzerinden belirlenmiştir. Şekil 3.11'de, Ti6Al4V alaşımına uygulanan çift katmanlı Ti/HA kaplamanın SEM görüntüsü görülmektedir. Bu kaplamada, birinci katman olan Ti'nin kalınlığı 90,33 μm , ikinci katman olan HA'nın kalınlığı 256,1 μm olup toplam kaplama kalınlığı 346,43 μm olarak belirlenmiştir. Şekil 3.12'de ise CoCrWMo alaşımına uygulanan çift katmanlı Ti/HA kaplamanın SEM görüntüsü görülmektedir. Burada, birinci katman olan Ti'nin kalınlığı 89,32 μm , ikinci katman olan HA'nın kalınlığı 258,06 μm olup toplam kaplama kalınlığı 347,38 μm olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu kaplama kalınlıkları sayesinde Ti6Al4V ve CoCrWMo alaşımlarından iyon salınımı önlenerek implantların işlevselliğinin artırılabilceği düşünülmektedir.

Xue ve arkadaşlarının (2004) çalışmasında, titanyum/hidroksiapatit (Ti/HA) kaplamalar plazma sprej yöntemiyle uygulanmış ve kaplama kalınlığı 200-300 μm arasında bulunmuştur [166]. Dey ve ark. 316L Paslanmaz çelik yüzeyine Mikroplazma sprej yöntemiyle uyguladıkları hidroksiapatit (HA) kaplamaların kalınlıklarını yaklaşık 200 μm olarak bulmuşlardır [167]. Alontsevaa ve ark., mikroplazma sprej yöntemiyle hidroksiapatit (HA) kaplamaların titanyum implantlar üzerine uygulanması ve kaplama özelliklerinin optimize edilmesi incelenmiştir. İki katmanlı bir kaplama yapısı oluşturulmuş olup, alt katman olarak 200-300 μm kalınlığında gözenekli titanyum kaplama, üst katman olarak ise yaklaşık 100 μm kalınlığında HA kaplama uygulanmıştır [168]. Sonuç olarak, optimize edilen mikroplazma sprej yöntemiyle üretilen çift katmanlı Ti/HA kaplamalar, mekanik dayanıklılığı ve kemik ile bütünleşme yeteneğini iyileştirerek titanyum implantlar için umut vadeden bir biyomalzeme olarak değerlendirilmiştir. Guillem-Marti ve ark. Soğuk gaz püskürtme yöntemiyle titanyum yüzeyine gözenekli titanyum-hidroksiapatit (Ti-HA) kompozit kaplama uygulanmıştır. Elde edilen kaplamaların kalınlık değerini $596 \pm 74 \mu\text{m}$ olarak hesaplamışlardır [169]. Çalışma sonucunda elde edilen kaplamalar, yüksek

gözeneklilik ve bağlanma mukavemeti sergilemiş, ayrıca hidroksiapatit fazında bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Biyolojik değerlendirmelerde, osteoblast benzeri hücrelerin kaplama yüzeyine başarılı bir şekilde tutunduğu, çoğaldığı ve farklılaştığı belirlenmiştir. Bu bulgular, geliştirilen Ti-HA kompozit kaplamanın biyomedikal uygulamalar için umut verici olduğunu göstermektedir. Sargin ve arkadaşları, PEEK yüzeyine plazma sprej yöntemiyle Ti, HA ve Ti/HA kaplamalar uygulamış ve kaplama kalınlıklarını sırasıyla $41.15 \pm 7.43 \mu\text{m}$ (Ti), $84.7 \pm 19.17 \mu\text{m}$ (HA) ve $139.88 \pm 9.65 \mu\text{m}$ (Ti/HA) olarak ölçmüşlerdir [158]. Çalışma sonucunda, Ti kaplanmış örneklerde Ti iyon salınımının olmadığı, HA kaplanmış örneklerde ise Ca ve P elementlerinin başlangıçta SBF ortamında çözünüp daha sonra kemik benzeri apatit oluşturarak yüzeye tekrar çöktüğü belirlenmiştir.



Şekil 3.11. Ti6Al4V Alaşımlarına Uygulanan Çift Katmanlı (Ti/HA) Kaplamaların Kesit SEM Görüntüsü



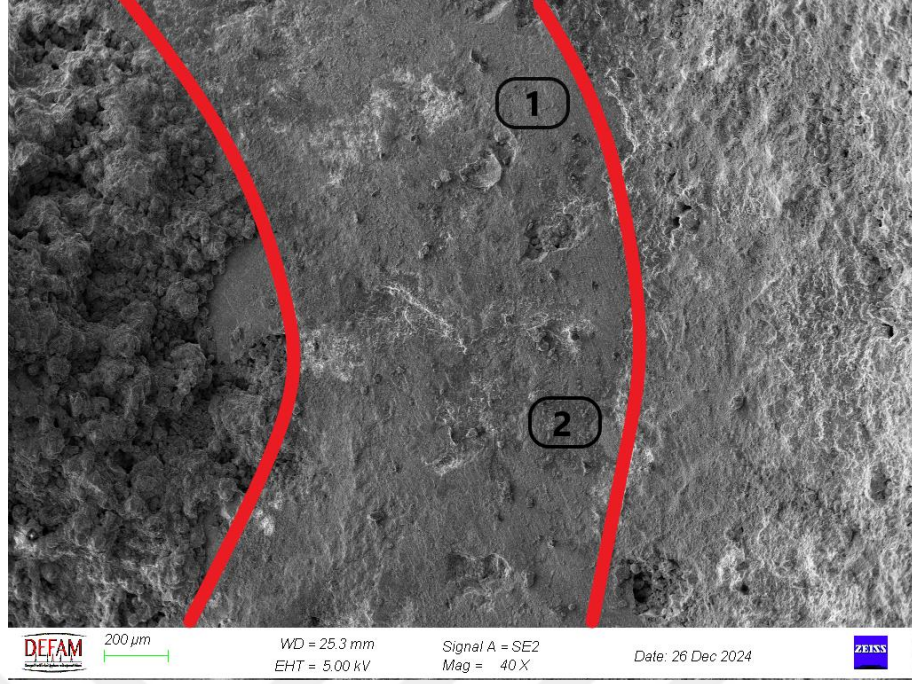
Şekil 3.12. CoCrWMo Alaşımlarına Uygulanan Çift Katmanlı (Ti/HA) Kaplamaların Kesit SEM Görüntüsü

3.2.3. Aşınma Test Sonuçları

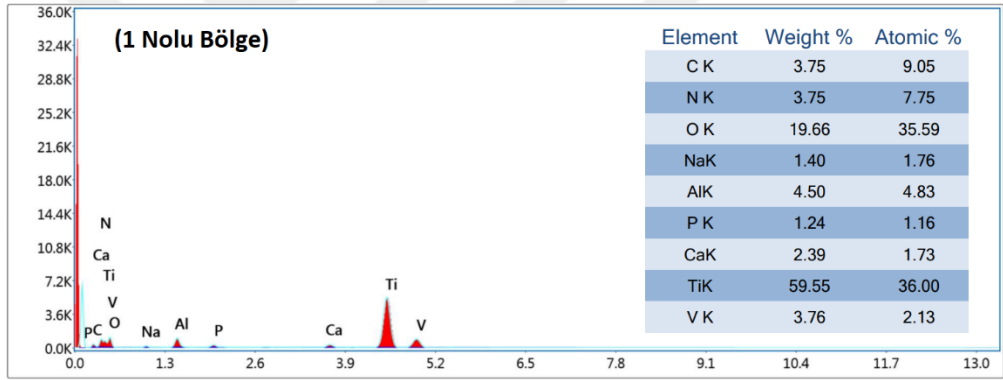
Toz alev sprej kaplama yöntemiyle elde edilen tek katmanlı ve çift katmanlı kaplamaların aşınma sonrası davranışları, SEM görüntüleri ve EDS analizleri ile değerlendirilmiştir. Ti6Al4V altlığı üzerinde uygulanan HA kaplamalarda, kaplamanın büyük oranda yüzeyden uzaklaştığı ve sadece küçük bir kısmının sürtünme etkisiyle yüzeye tutunabildiği gözlemlenmiştir. EDS analizleri, alt tabaka elementlerinin net biçimde tespit edilmesiyle, HA kaplamanın mekanik yükler altında yeterli yapışma sağlamadığını ortaya koymaktadır. Buna karşılık, Ti kaplamalarda aşınma izleri daha az belirgin olup, alt tabaka elementlerinin EDS analizlerinde görülmemesi, yüzeyin kaplama tarafından etkin bir şekilde korunduğunu göstermektedir. Yüzeyde gözlemlenen girinti ve kırık yapılar, mekanik etkileşimleri işaret etse de, kaplama bütünlüğü korunmuştur. Çift katmanlı Ti/HA kaplamalarda ise, üstteki HA tabakasının kısmen aşındığı, ancak altındaki Ti ara katmanının aşınmadan etkilenmeyerek yüksek mekanik dayanım sağladığı tespit edilmiştir. Bu yapı, HA'nın zayıf mekanik özelliklerinin Ti ile desteklenerek iyileştirilebileceğini ve çok katmanlı sistemin aşınma direncine olumlu katkı sağladığını göstermektedir. Bu sonuçlar Şekil

3.19’da verilen ağırlık kaybı üzerinden hesaplanan aşınma oranları ile de desteklenmektedir.

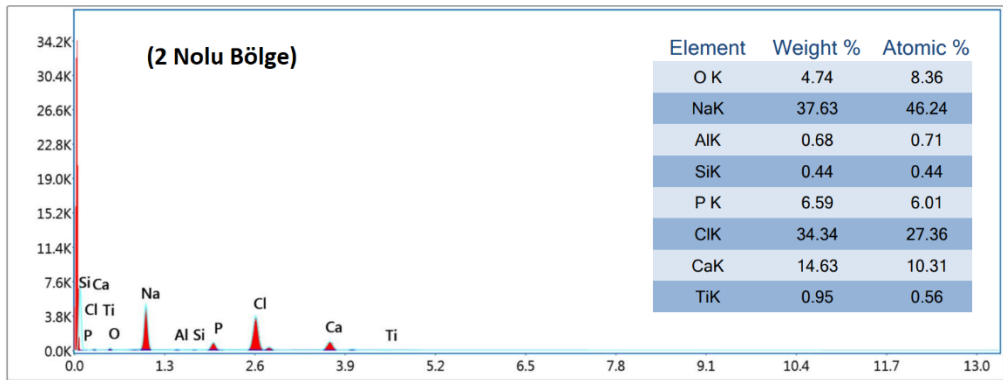
Benzer şekilde, CoCrWMo alaşımları üzerine uygulanan kaplamaların değerlendirilmesinde de benzer eğilimler gözlemlenmiştir. HA kaplamalarda, yüzeydeki kaplamanın büyük oranda aşındığı ve sürtünme etkisiyle yalnızca sınırlı miktarda tutunabildiği belirlenmiştir. EDS verileri, alt tabaka elementlerinin (Co, Cr, Mo) belirgin şekilde tespit edilmesi kaplamanın mekanik bağlanmasının yetersiz olduğunu göstermektedir. Ti kaplamalı yüzeylerde ise, bazı bölgelerde kaplamanın bütünlüğü korunmuş, EDS analizleri neredeyse saf TiN bileşimi göstermiştir. Ancak, aşırı yüklenmeye maruz kalan alanlarda kaplama aşınmış ve alt metal elementleri yüzeye çıkmıştır. Bu da, kaplamanın yer yer işlevini kaybettiğini göstermektedir. Çift katmanlı Ti/HA kaplamalarda ise, HA tabakasının önemli ölçüde aşındığı; buna karşın Ti katmanının yüzeyde ortaya çıkarak kaplamanın bütünlüğünü kısmen koruduğu belirlenmiştir. Özellikle HA tabakasında görülen bozulma, yüzeyde ilerleyen yıpranmayı işaret etmektedir. Bu durum, çok katmanlı yapı sayesinde kaplamanın uzun süreli tribolojik yüklemelerde daha dirençli kaldığını göstermektedir.



(a)

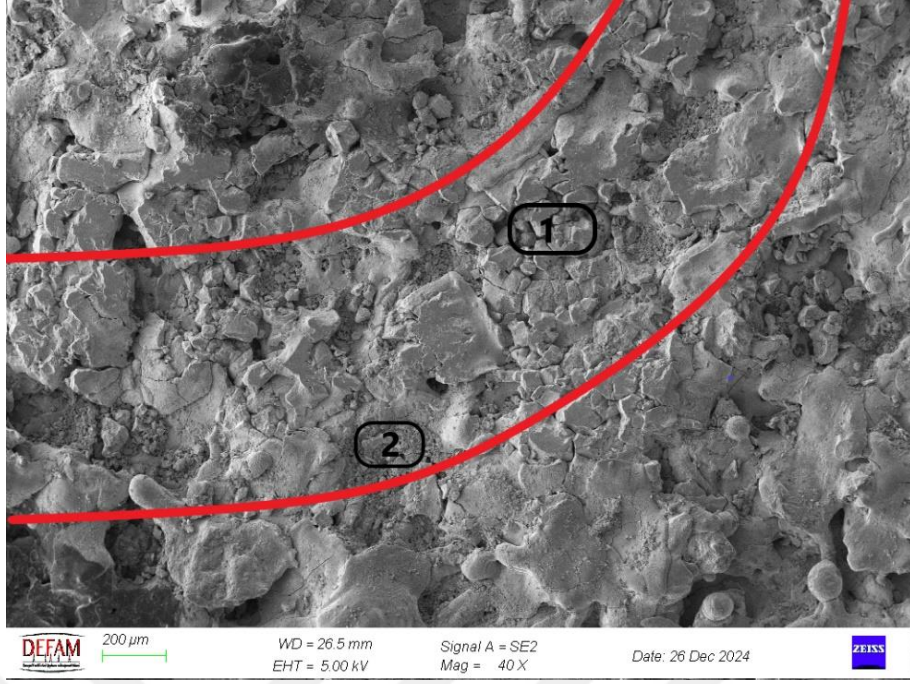


(b)

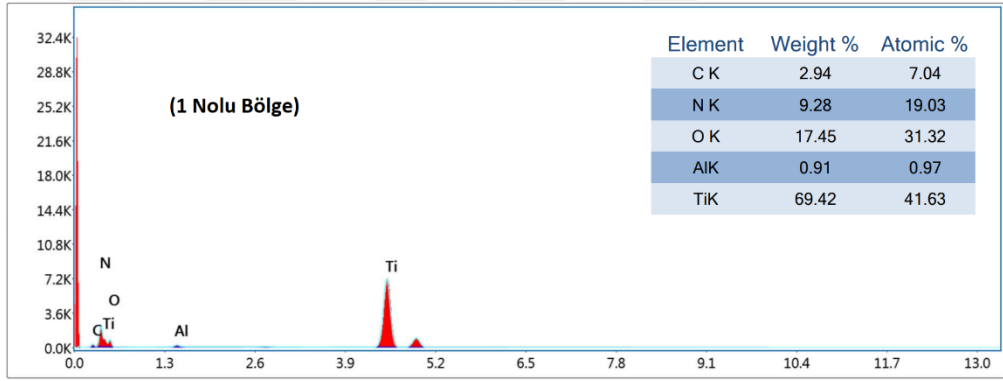


(c)

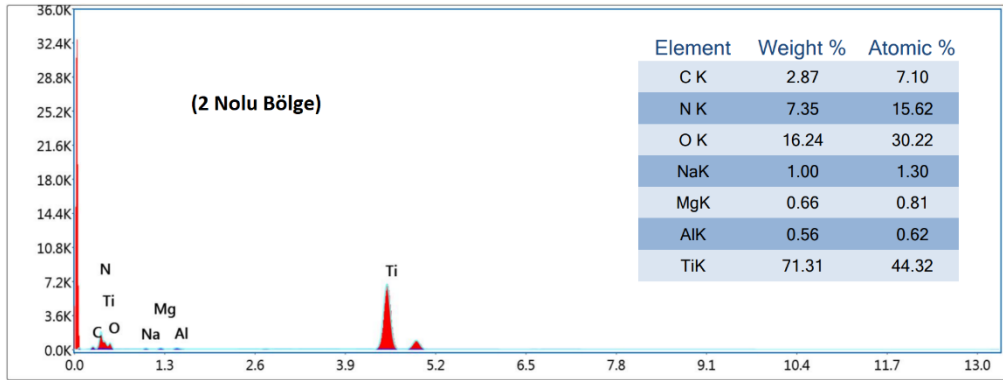
Şekil 3.13. Ti6Al4V Alaşımlarına Uygulanan HA Kaplamaların Aşınma Sonrası SEM ve EDS Analizleri (a) HA kaplamalı yüzeyde aşınma sonucu oluşan izin SEM görüntüsü, (b) 1 No'lu bölgeden alınan EDS analiz sonucu, (c) 2 No'lu bölgeden alınan EDS analiz sonucu.



(a)

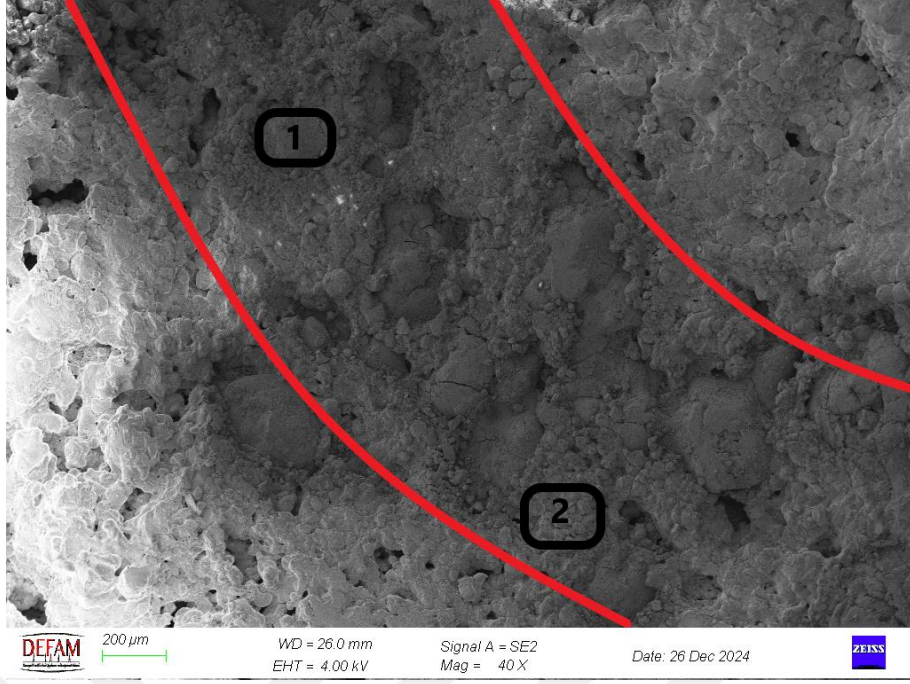


(b)

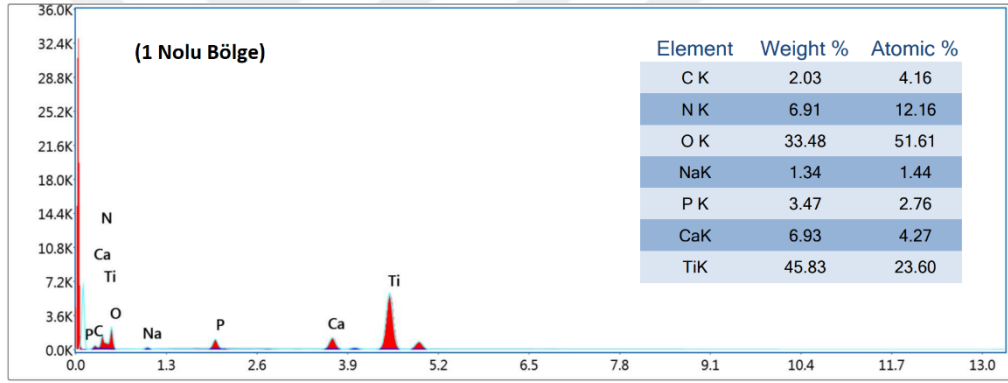


(c)

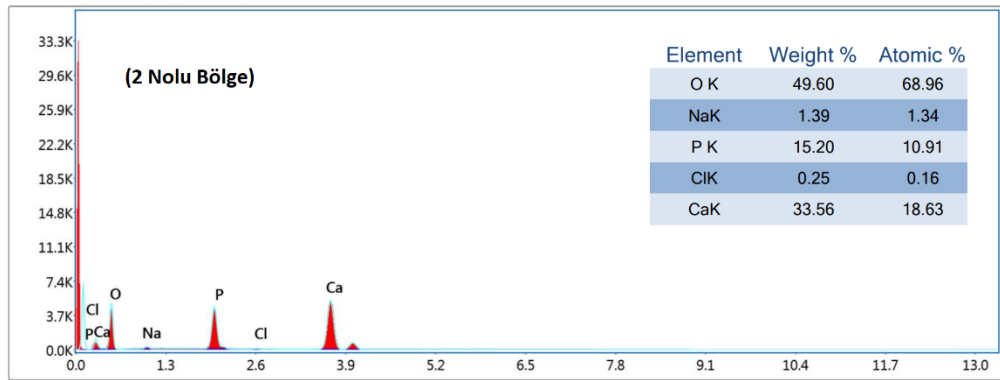
Şekil. 3.14. Ti6Al4V Alaşımlarına Uygulanan Ti Kaplamaların Aşınma Sonrası SEM ve EDS Analizleri (a) Ti kaplamalı yüzeyde aşınma sonucu oluşan izin SEM görüntüsü, (b) 1 No'lu bölgeden alınan EDS analiz sonucu, (c) 2 No'lu bölgeden alınan EDS analiz sonucu.



(a)

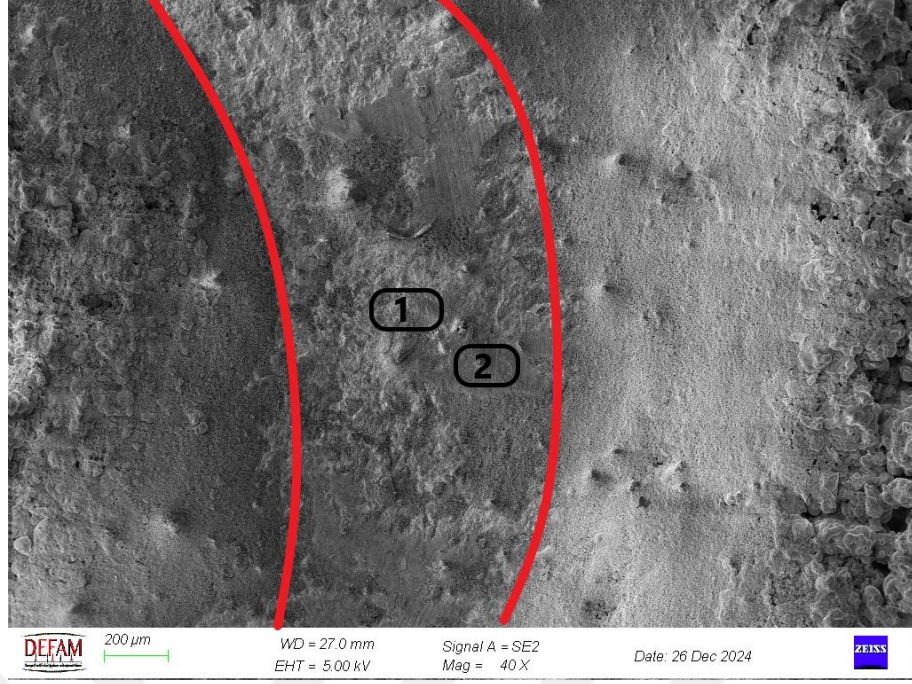


(b)

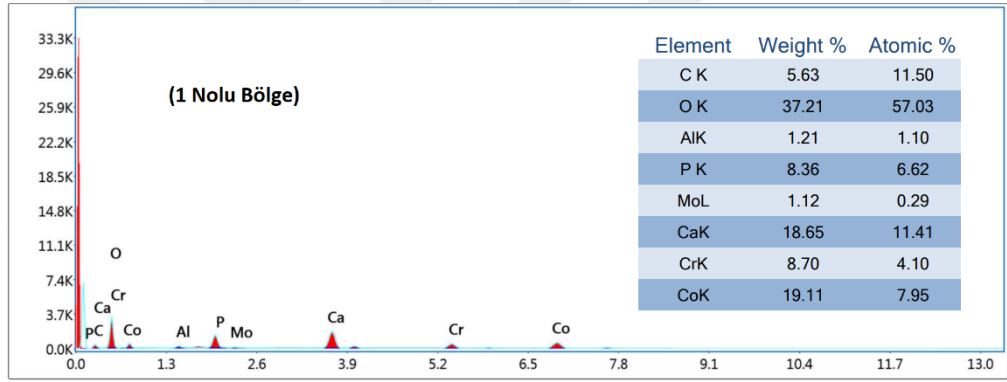


(c)

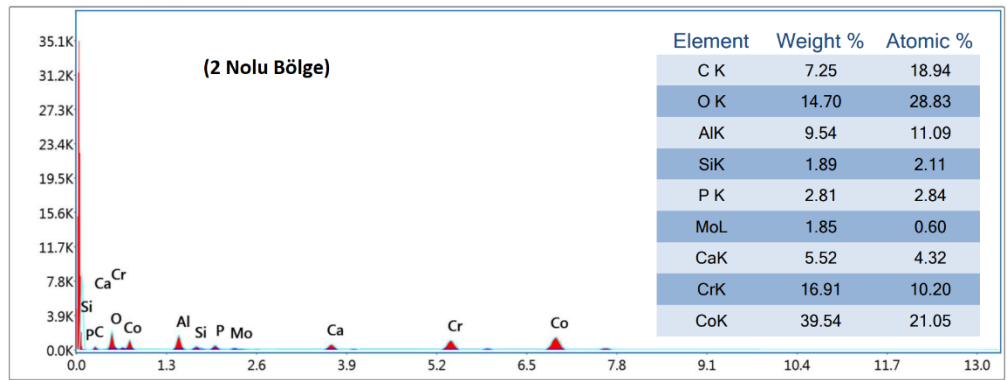
Şekil 3.15. Ti6Al4V Alaşımlarına Uygulanan Çit Katmanlı Ti/HA Kaplamaların Aşınma Sonrası SEM ve EDS Analizleri (a) Ti/HA kaplamalı yüzeyde aşınma sonucu oluşan izin SEM görüntüsü, (b) 1 No'lu bölgeden alınan EDS analiz sonucu, (c) 2 No'lu bölgeden alınan EDS analiz sonucu.



(a)

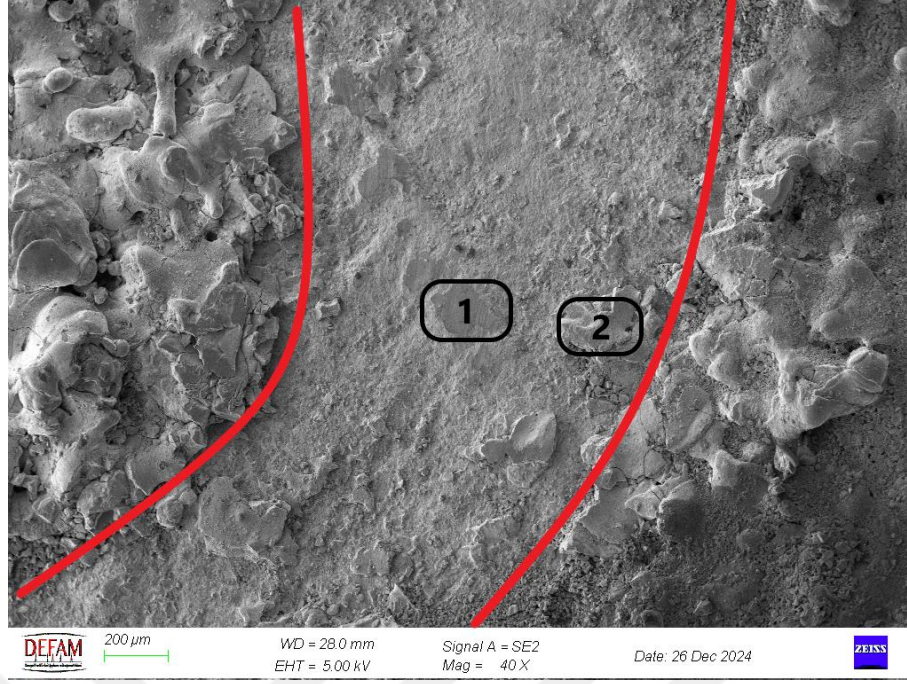


(b)

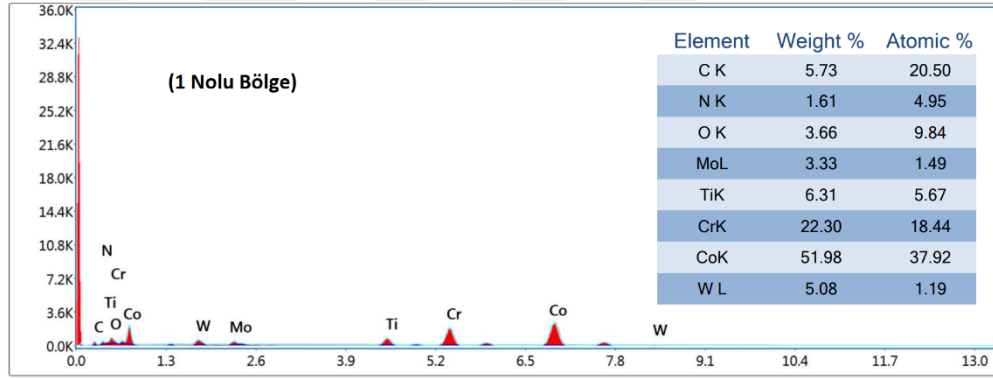


(c)

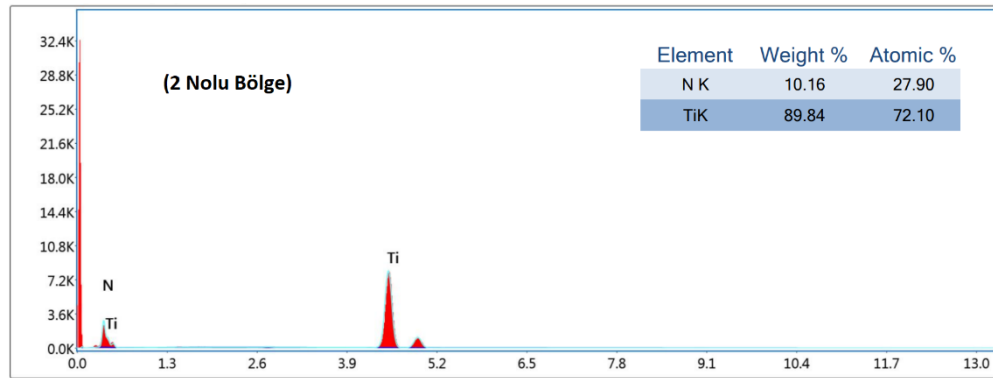
Şekil 3.16. CoCrWMo Alaşımlarına Uygulanan HA Kaplamaların Aşınma Sonrası SEM ve EDS Analizleri (a) HA kaplamalı yüzeyde aşınma sonucu oluşan izin SEM görüntüsü, (b) 1 No'lu bölgeden alınan EDS analiz sonucu, (c) 2 No'lu bölgeden alınan EDS analiz sonucu.



(a)

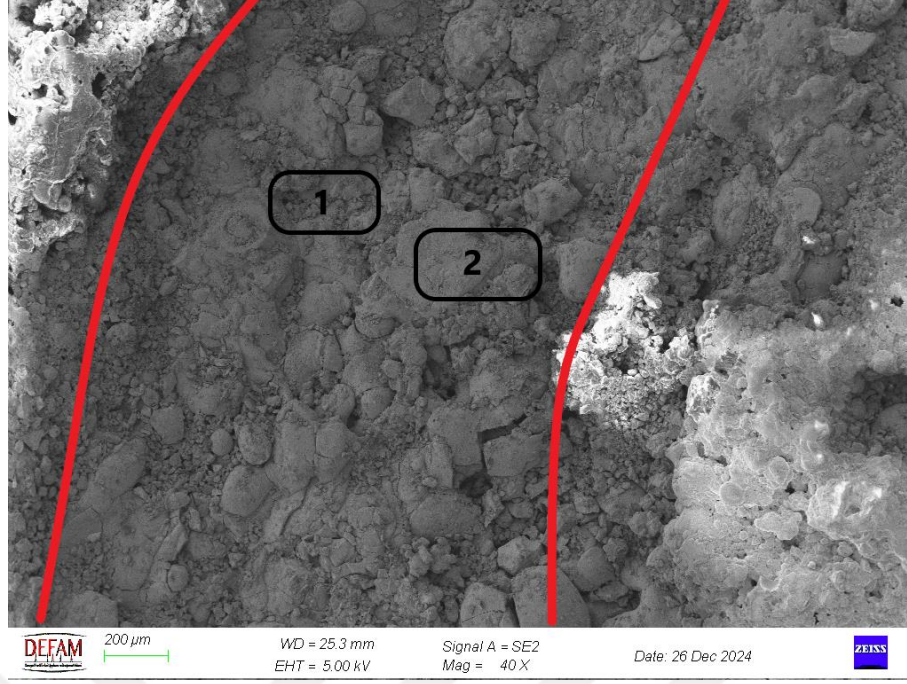


(b)

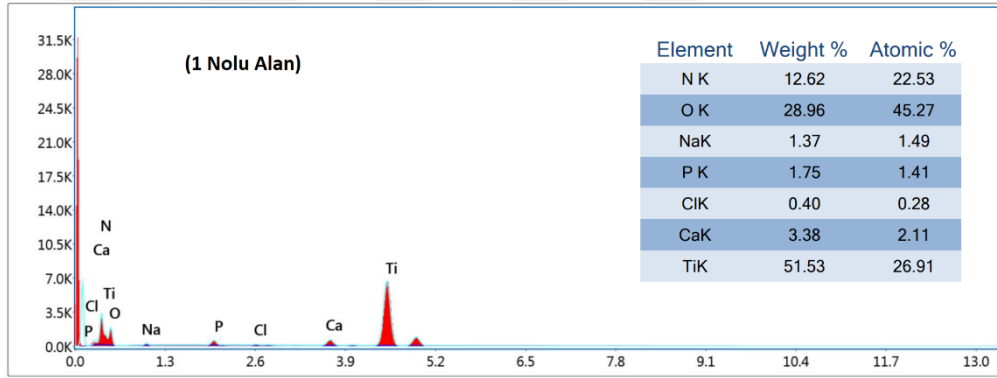


(c)

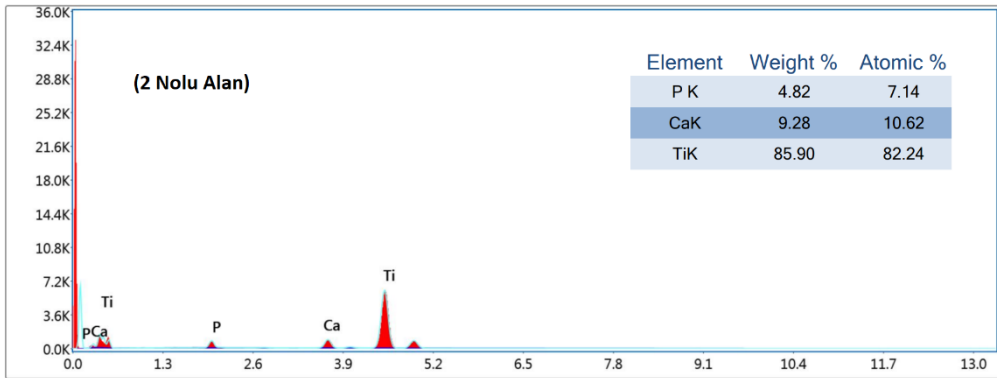
Şekil 3.17. CoCrWMo Alaşımlarına Uygulanan Ti Kaplamaların Aşınma Sonrası SEM ve EDS Analizleri (a) Ti kaplamalı yüzeyde aşınma sonucu oluşan izin SEM görüntüsü, (b) 1 No'lu bölgeden alınan EDS analiz sonucu, (c) 2 No'lu bölgeden alınan EDS analiz sonucu.



(a)

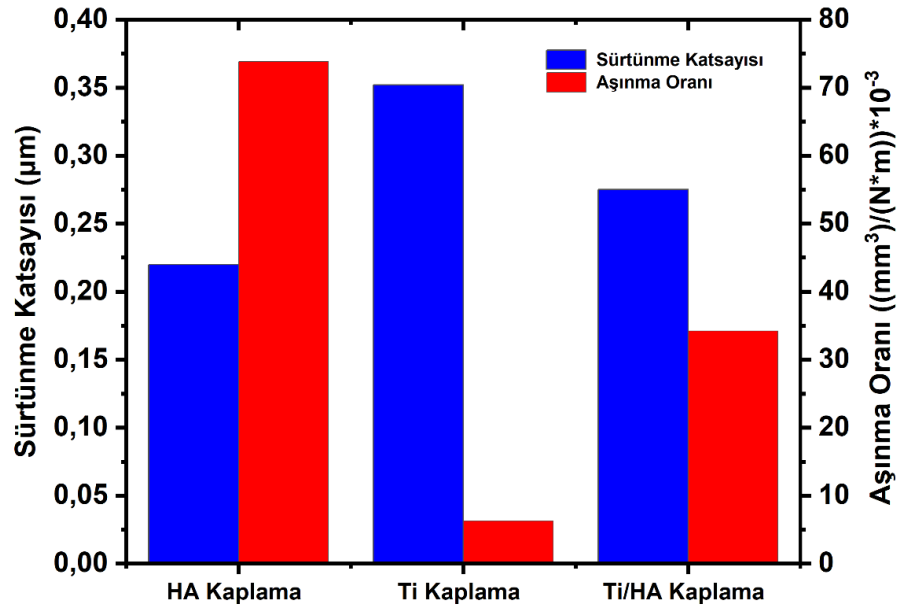


(b)

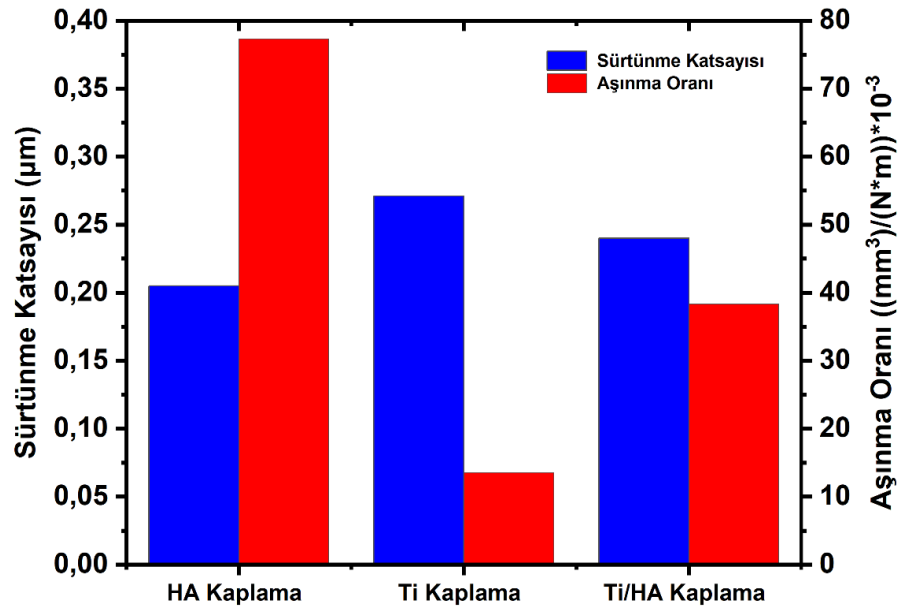


(c)

Şekil 3.18. Ti6Al4V Alaşımlarına Uygulanan Çit Katmanlı Ti/HA Kaplamaların Aşınma Sonrası SEM ve EDS Analizleri (a) Ti/HA kaplamalı yüzeyde aşınma sonucu oluşan izin SEM görüntüsü, (b) 1 No'lu bölgeden alınan EDS analiz sonucu, (c) 2 No'lu bölgeden alınan EDS analiz sonucu.



Şekil 3.19. Ti6Al4V Alaşımlarına Uygulanan Kaplamaların Aşınma Testi Sonrası Sürtünme Katsayısı ve Aşınma Oranı Sonuçları



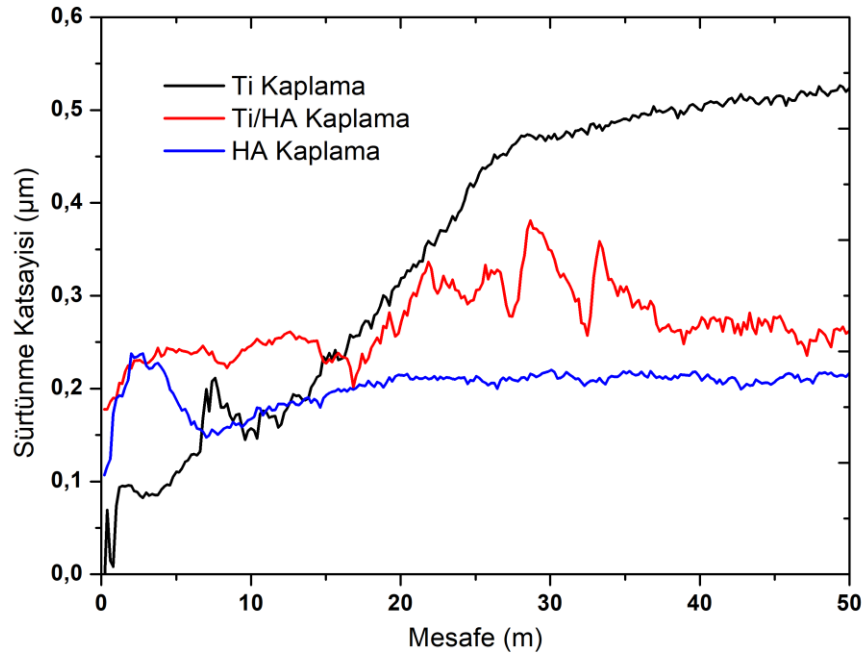
Şekil 3.20. CoCrWMo Alaşımlarına Uygulanan Kaplamaların Aşınma Testi Sonrası Sürtünme Katsayısı ve Aşınma Oranı Sonuçları

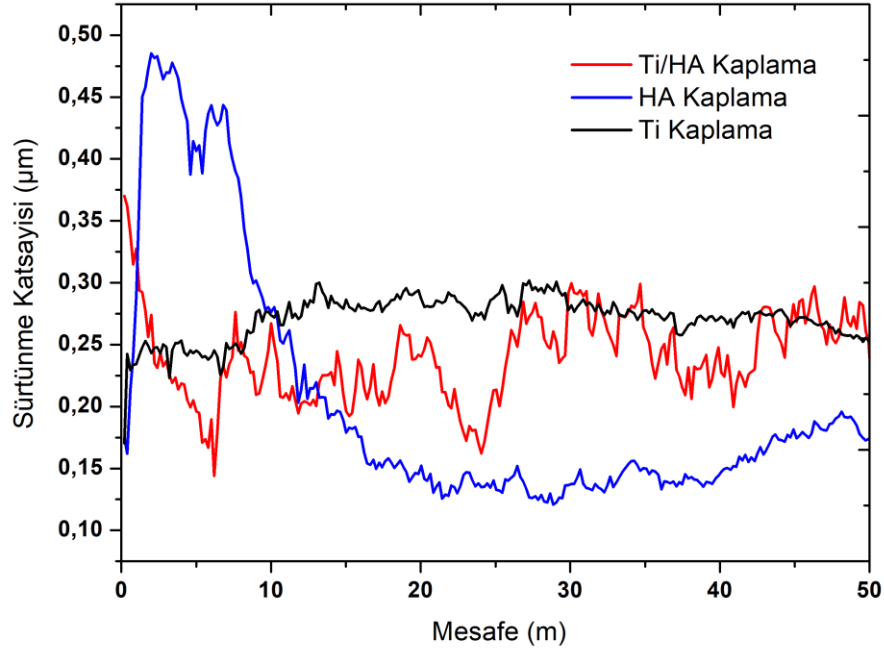
Şekil 3.21’de Ti6Al4V alaşımlarına uygulanan kaplamaların mesafe–sürtünme katsayısı eğrileri sunulmuştur. İlgili sayısal veriler Tablo 3.3’te yer almaktadır. Elde edilen sonuçlara göre, HA kaplama, test süresince en düşük sürtünme katsayısını 0,22 göstermiş ve bu değeri sabit bir şekilde koruyarak kararlı bir sürtünme davranışı sergilemiştir. Bu durum, HA kaplamanın daha düşük yüzey pürüzlülüğüne sahip olmasıyla ilişkilendirilmiştir. Khun ve arkadaşları [30], HA kaplamaların daha düzgün yüzey yapısına sahip olması nedeniyle daha düşük sürtünme katsayısı sergilediğini belirtmiştir. Ancak literatürde, HA kaplamaların kırılgan yapıları nedeniyle yüksek aşınma oranı gösterebildiği de ifade edilmektedir [170]. Ti/HA çift katmanlı kaplama, 0,275 seviyesinde orta düzey bir sürtünme katsayısı sunmuş ve küçük dalgalanmalar içermekle birlikte genel olarak dengeli bir sürtünme eğrisi sergilemiştir. Ancak bu değer, saf HA kaplamaya kıyasla daha yüksek bulunmuştur. Bu artış, çift katmanlı Ti/HA kaplamanın daha yüksek yüzey pürüzlülüğüne sahip olmasıyla açıklanabilir. Literatürde de belirtildiği üzere, artan yüzey pürüzlülüğü sürtünme katsayısının yükselmesine neden olmaktadır [30]. Sonuç olarak, çift katmanlı kaplama, hem düşük sürtünme katsayısı hedefi hem de geliştirilmiş aşınma dayanımı açısından dengeli bir çözüm sunmaktadır. Ti kaplama, başlangıçta düşük bir sürtünme katsayısına sahip olup, zamanla 0,5 seviyelerine kadar artmıştır. Bu artış, yüzeydeki mikro çatlaklar ve aşınma nedeniyle gerçekleşmektedir. Genel ortalama sürtünme katsayısı 0,352 olarak hesaplanmıştır.

Şekil 3.22’de CoCrWMo alaşımına uygulanan kaplamaların aşınma testi sonucu elde edilen sürtünme katsayısı eğrileri sunulmuştur. İlgili sayısal veriler Tablo 3.3’te yer almaktadır. Elde edilen sonuçlara göre, HA kaplama, başlangıçta sürtünme katsayısının artış göstermesiyle birlikte, test süresi boyunca sabit bir seviyeye 0,205 ulaşarak stabil bir sürtünme eğrisi sergilemiştir. Ti/HA çift katmanlı kaplama, 0,24 seviyesinde bir sürtünme katsayısı sunmuş ve dalgalanmalar içermekle birlikte genel olarak dengeli bir sürtünme eğrisi sergilemiştir. Bu değer, saf HA kaplamaya kıyasla daha yüksek olup, çift katmanlı Ti/HA kaplamanın daha yüksek yüzey pürüzlülüğüne sahip olmasıyla açıklanabilir. Literatürde belirtildiği üzere, artan yüzey pürüzlülüğü sürtünme katsayısının yükselmesine neden olmaktadır [30]. Ti kaplama, başlangıçta düşük bir sürtünme katsayısına sahip olup, zamanla artarak daha yüksek bir seviyeye ulaşmıştır. Testin sonunda, sürtünme katsayısı dalgalanarak daha stabil bir seviyeye 0,271 oturmuştur.

Tablo 3.3. Kaplamaların Sürtünme Katsayısı ve Aşınma Oranı Değerleri

Altlık Malzeme	Kaplama Türü	Sürtünme Katsayısı (μm)	Aşınma Oranı ($\text{mm}^3/(\text{N}\times\text{m})\times 10^{-3}$)
Ti6Al4V	HA Kaplama	0,22	73,83
	Ti Kaplama	0,352	6,32
	Ti/HA Kaplama	0,275	34,22
CoCrWMo	HA Kaplama	0,205	77,31
	Ti Kaplama	0,271	13,54
	Ti/HA Kaplama	0,24	38,34

**Şekil. 3.21.** Ti6Al4V Alaşımlarına Uygulanan Kaplamaların Aşınma Testi Sonucu Oluşan Mesafe–Sürtünme Katsayısı Grafiği



Şekil. 3.22. CoCrWMo Alaşımlarına Uygulanan Kaplamaların Aşınma Testi Sonucu Oluşan Mesafe–Sürtünme Katsayısı Grafiği

3.2.4. Korozyon Test Sonuçları

Toz alev sprej kaplama yöntemiyle elde edilen tek katmanlı ve çift katmanlı kaplamaların korozyon dirençleri elektrokimyasal testler ile değerlendirilmiştir. Şekil 3.23 ve 24 ve Tablo 3.3 ve 4 incelendiğinde, kaplama türüne bağlı olarak iki farklı altlık metal üzerinde belirgin performans farklılıkları gözlemlenmiştir. Özellikle Ti/HA çift katmanlı kaplama, her iki yüzeyde de en düşük korozyon akım yoğunluğu (I_{corr}) ve korozyon hızı değerleriyle en üstün korozyon direncini sergilemektedir. Ti6Al4V altlık metali üzerinde ölçülen I_{corr} değeri $0.000153 \mu A$ ve korozyon hızı 0.00009 mm/yıl iken, CoCrWMo altlık metali için I_{corr} değeri $0.000389 \mu A$ ve korozyon hızı 0.00034 mm/yıl olarak tespit edilmiştir. Bu düşük değerler, kaplamanın metal yüzey üzerindeki koruyucu etkisinin oldukça güçlü olduğunu ve malzemenin korozyona uğramasını büyük ölçüde önlediğini göstermektedir. Ayrıca, Ti6Al4V altlık metali üzerindeki Ti/HA çift katmanlı kaplamanın en pozitif E_{corr} değerine sahip olması (237.259 mV), kaplamanın daha anodiktik bir davranış sergilediğini ve metal yüzeyinde güçlü bir pasif tabaka oluşumunu desteklediğini ortaya koymaktadır.

[171-173]. Düşük Icorr değeri, korozyon hızını minimize ederek kaplamanın uzun vadeli dayanıklılığını artırmaktadır [174-176]. Bu sonuçlar, Ti ve HA kaplamalarının tek başına sunduğu korumadan daha üstün bir performans sağladığını ve Ti/HA çift katmanlı yapının özellikle biyomedikal uygulamalarda avantaj sağlayabileceğini göstermektedir.

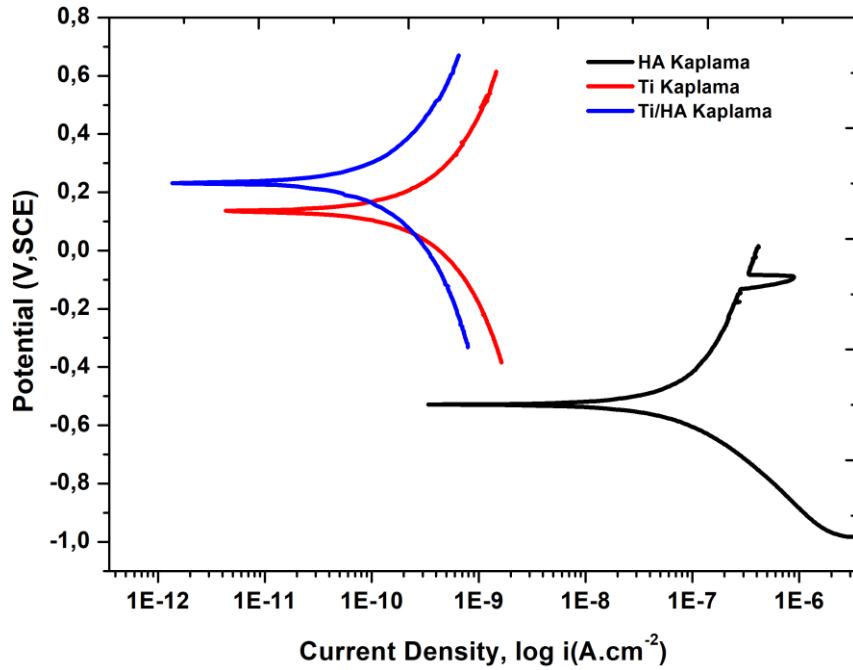
HA kaplamalar, Ti6Al4V ve CoCrWMo alaşım yüzeylerinde en yüksek korozyon akım yoğunluğu ve korozyon hızı değerleriyle en düşük performansı sergileyen kaplama türü olmuştur. Ti6Al4V altlık metali üzerinde Icorr değeri 0.051 μ A ve korozyon hızı 0.003 mm/yıl, CoCrWMo altlık metali üzerinde Icorr değeri 0.509 μ A ve korozyon hızı 0.045 mm/yıl olarak ölçülmüştür. Bu yüksek korozyon oranları, HA kaplamanın çift katmanlı kaplamalara kıyasla agresif korozyon koşullarında hızlı bir şekilde bozulabileceğini göstermektedir.

Ti kaplama, her iki yüzeyde de daha dengeli bir korozyon direnci sunarak orta seviyede bir performans sergilemiştir. Tek katmanlı Ti kaplama, HA kaplamaya kıyasla daha düşük korozyon hızına ve daha düşük Icorr değerine sahip olsa da, çift katmanlı Ti/HA kaplamanın sunduğu üstün koruma seviyesine ulaşamamıştır. Bu durum, Ti kaplamanın metal yüzey üzerindeki koruyucu etkisini gösterse de, hidroksiapatit (HA) ile desteklenmiş çift katmanlı yapının korozyon direncini belirgin şekilde artırdığını kanıtlamaktadır.

Genel olarak, Ti/HA çift katmanlı kaplama, korozyon direnci açısından hem Ti hem de HA kaplamalara kıyasla daha üstün bir performans sergilemektedir. Bu özellikler, Ti/HA çift katmanlı kaplamayı biyomedikal uygulamalar, implantlar ve protezler gibi uzun vadeli dayanıklılık gerektiren alanlar için en uygun seçenek haline getirmektedir.

Kazemi ve ark. [22], Ti-6Al-4V alt tabakası üzerine Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme (PECVD) yöntemiyle TiN kaplama ve sol-jel yöntemiyle HA kaplamalar uygulamışlardır. Elektrokimyasal test sonuçlarını incelediklerinde, HA-TiN kompozit kaplamanın en düşük korozyon akım yoğunluğuna, en yüksek polarizasyon direncine ve en pozitif korozyon potansiyeline sahip olduğunu belirlemişlerdir. Benzer şekilde, Kim ve ark. [177], Ti alaşımları üzerine HA, TiN ve çift katmanlı TiN/HA kaplamalar uygulamış ve elektrokimyasal testler sonucunda, HA/TiN çok katmanlı kaplamaların tek katmanlı kaplamalara kıyasla daha yüksek korozyon direnci sergilediğini tespit etmişlerdir. Qui ve ark. [23], Ti-6Al-4V alaşımı üzerine magnetron püskürtme yöntemiyle çift katmanlı (HA/TiN) kaplamalar

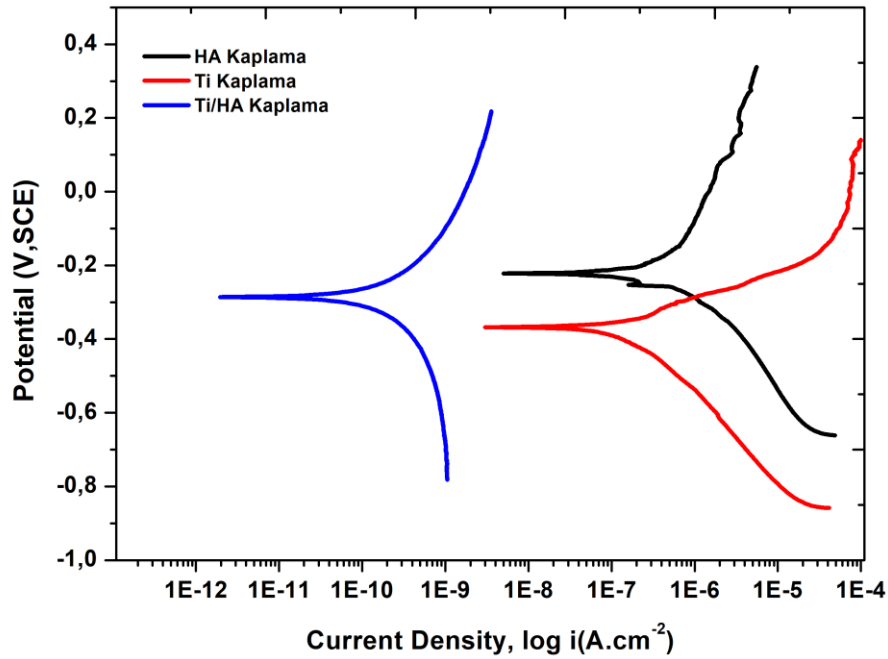
uygulamışlardır. Elektrokimyasal test sonuçlarına göre, HA/TiN kaplamanın, tek katmanlı TiN tabakasına ve Ti-6Al-4V alaşımına kıyasla en düşük korozyon akım yoğunluğuna ve en pozitif korozyon potansiyeline sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3.23. Ti6Al4V alaşımı uygulanan kaplamaların elektrokimyasal potansiyel eğrileri

Tablo 3.4. Ti6Al4V alaşımı uygulanan kaplamaların potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden korozyon parametreleri

Kaplama Türü	E _{corr} (mV)	Beta a (mV/decade)	Beta c mV/decade)	İ _{corr} (µA)	Korozyon Hızı (mm/yıl)
HA	-527.586	390.4	237.4	0.051	0.003
Ti	137.658	726.7	705	0.000351	0.0002
Ti/HA	237.259	648.9	713	0.000153	0.00009



Şekil 3.24. CoCrWMo alaşımı uygulanan kaplamaların elektrokimyasal potansiyel eğrileri

Tablo 3.5. CoCrWMo alaşımı uygulanan kaplamaların potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden korozyon parametreleri

Kaplama Türü	E _{corr} (mV)	Beta a (mV/decade)	Beta c mV/decade)	İ _{corr} (µA)	Korozyon Hızı (mm/yıl)
HA	-223.115	493.7	205.1	0.509	0.045
Ti	-364.15	79.2	196.3	0.128	0.011
Ti/HA	-273.113	446.1	962.1	0.000389	0.00034

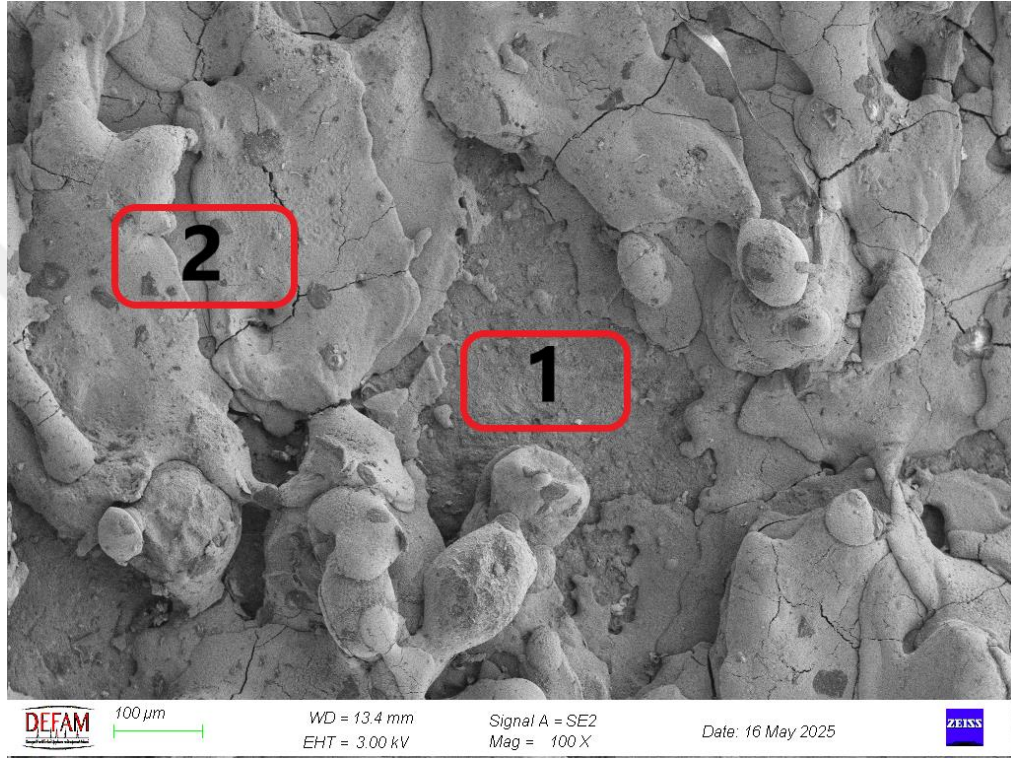
Korozyon testi sonrası kaplama yüzeylerinin SEM ve EDS analizleri Şekil 3.25-3.30’da verilmiştir. Ti6Al4V altlık malzemesi üzerine uygulanan Ti kaplamalarda yapılan SEM incelemeleri sonucunda, genel olarak kaplama bütünlüğünün korunduğu gözlemlenmiştir. Ancak bazı lokal bölgelerde mikro çatlak oluşumunun arttığı ve kaplama içerisinde karakteristik olan splat yapılarında bozulmaların başladığı tespit edilmiştir. CoCrWMo altlık malzemesi üzerine uygulanan Ti kaplamalarda ise daha belirgin bozulmalar gözlemlenmiştir. Özellikle bazı bölgelerde kaplamanın yüzeyden ayrıldığı ve bu alanlarda altlık metalin yüzeye çıktığı, EDS analizleriyle doğrulanmıştır. Bu analizlerde altlık malzemeye ait Co, Cr, W ve Mo elementlerinin yüzeyde tespit edilmesi, kaplamanın lokal olarak kalktığını

göstermektedir. Ayrıca mikro çatlakların yoğunlaştığı ve splat yapısında belirgin bozulmalar meydana geldiği kaydedilmiştir. Bu bulgular, kaplamanın CoCrWMo yüzeyinde Ti6Al4V'ye kıyasla daha düşük yapışma gösterdiğini ve koruyuculuğun sınırlı kaldığını ortaya koymaktadır. Bu mikroyapısal bulgular, potansiyodinamik polarizasyon testleriyle de desteklenmiştir

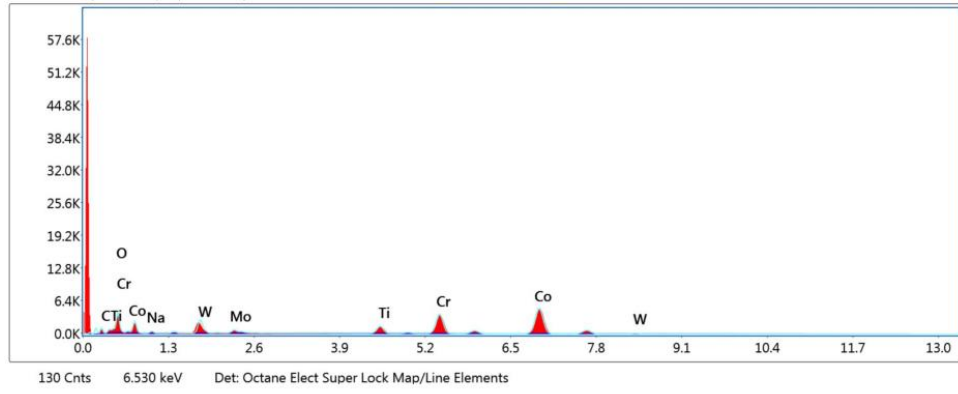
Ti6Al4V altlık malzemesi üzerine uygulanan HA kaplamalarda, SEM incelemeleri sonucunda kaplamanın genel bütünlüğünü koruduğu gözlemlenmiştir. Yapılan EDS analizlerinde kaplama yüzeyinde altlık metale ait Ti, Al veya V elementlerine rastlanmamış olması, kaplamanın altlık malzemeyi etkin bir şekilde izole ettiğini ve korozyona karşı koruyuculuğunu sürdürdüğünü göstermektedir. Mikroyapı düzeyinde incelendiğinde, splat yapılarında bozulmaların başlangıç düzeyinde olduğu, ayrıca yüzeyde mikro çatlakların belirgin şekilde bulunduğu tespit edilmiştir. CoCrWMo altlık üzerine uygulanan HA kaplamalarda da kaplama bütünlüğünün genel olarak korunduğu ve altlık metalin yüzeye çıkmadığı, EDS analizleriyle doğrulanmıştır. Co, Cr, W veya Mo elementlerine rastlanmamış olması, kaplamanın altlıkla yeterli düzeyde aderans sağladığını göstermektedir. Ancak bu yüzeylerde, splat yapılarında daha belirgin parçalanmalar ve morfolojik bozulmalar gözlemlenmiştir. Her iki altlık malzemedede de HA kaplamalar yapısal bütünlüğünü kısmen korumakta olsada, Ti6Al4V yüzeyindeki HA kaplamalar, daha düşük korozyon akımı ve hızına sahip olmasıyla daha etkin bir koruyucu bariyer işlevi görmektedir. CoCrWMo yüzeydeki HA kaplamalar, yüzey morfolojisindeki bozulmalar nedeniyle daha düşük performans sergilemiştir.

Ti6Al4V altlık malzemesi üzerine uygulanan çift katmanlı Ti/HA kaplamalarda, SEM incelemeleri sonucunda kaplamanın genel bütünlüğünün korunduğu gözlemlenmiştir ayrıca mikro çatlak oluşumuda sınırlı düzeydedir. EDS analizlerinde kaplama yüzeyinde ne altlık malzemeye ait Ti, Al veya V elementlerine, ne de birinci katman olan Ti ara tabakasına ait elementlere rastlanmamış olması, kaplamanın hem altlık malzemeyi hem de ara katmanı tamamen örttüğünü ve etkin bir izolasyon sağladığını göstermektedir. Bu bulgu, kaplamanın korozyon sonrası süreçte de bütünlüğünü koruduğunu ve etkin bir bariyer görevi üstlendiğini ortaya koymaktadır. CoCrWMo altlık üzerine uygulanan Ti/HA kaplamalarda da benzer şekilde kaplama bütünlüğünün büyük ölçüde korunduğu, ancak splat yapılarında parçalanmaların daha belirgin olduğu ve yapısal bozulmanın Ti6Al4V altlığa kıyasla bir miktar daha fazla gerçekleştiği tespit edilmiştir. EDS analizlerinde Co, Cr, W veya

Mo gibi altlık elementlerine ve Ti ara katmanına ait elementlere rastlanmamış olması, kaplamanın yapısal bütünlüğünü koruyarak altlık ve ara katmanı dış ortamdan başarıyla izole ettiğini göstermektedir. Her iki altlık malzemedede de Ti/HA kaplamalar, yapısal bütünlüğü büyük ölçüde koruyarak daha az çatlak içeren, daha homojen bir yüzey oluşturmuştur. Ayrıca potansiyodinamik polarizasyon testleri, bu kaplamaların en düşük korozyon akımı ve hızına sahip olduğunu göstermektedir.



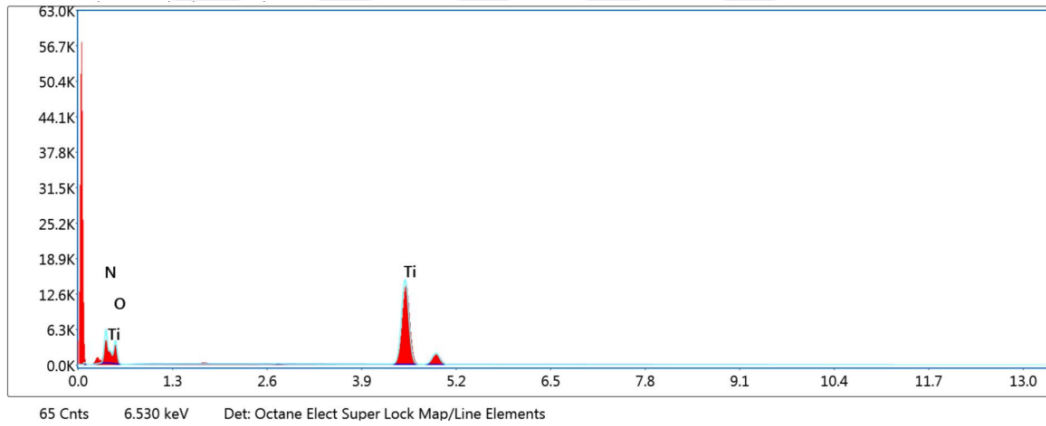
(a)



Smart Quant Results

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
C K	7.56	23.11	257.56	10.66	0.0240	1.2723	0.2495	1.0000
O K	10.27	23.55	1021.07	8.81	0.0401	1.2240	0.3192	1.0000
NaK	2.18	3.48	126.92	13.42	0.0045	1.1181	0.1848	1.0004
MoL	2.31	0.89	245.10	9.20	0.0174	0.8624	0.8690	1.0014
TiK	5.42	4.15	839.77	3.51	0.0539	0.9713	0.9660	1.0608
CrK	20.50	14.47	2483.38	2.44	0.2036	0.9637	0.9760	1.0559
CoK	47.32	29.47	3682.04	2.27	0.4359	0.9397	0.9676	1.0132
W L	4.43	0.89	92.78	23.81	0.0302	0.6888	1.0006	0.9872

(b)

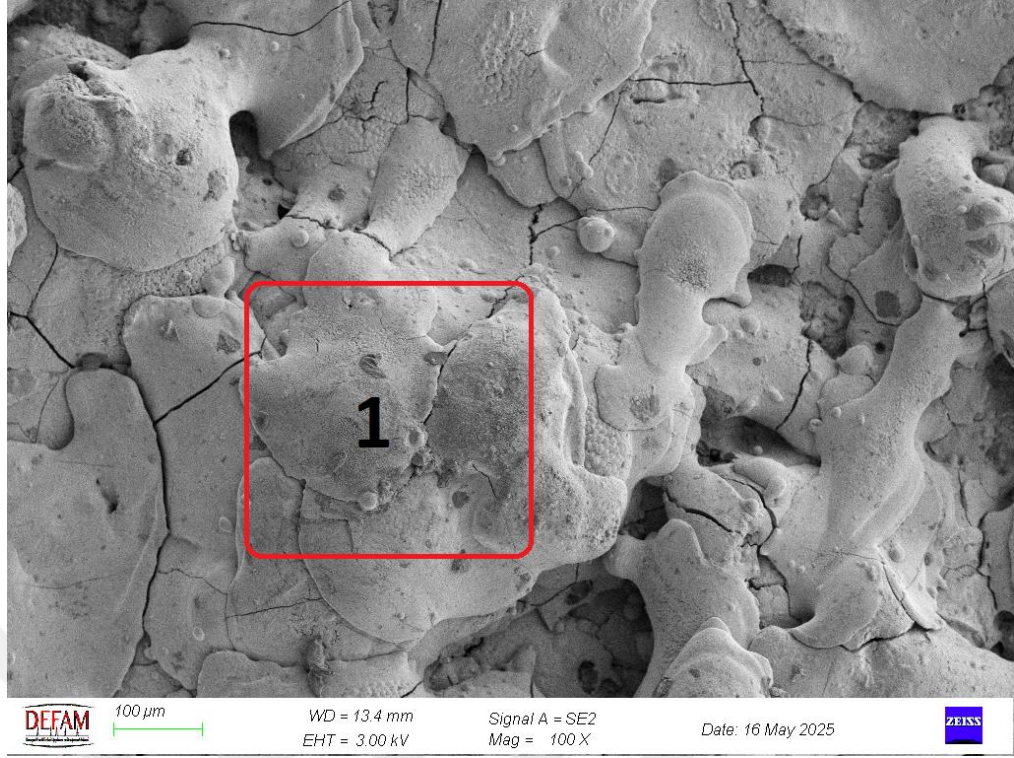


Smart Quant Results

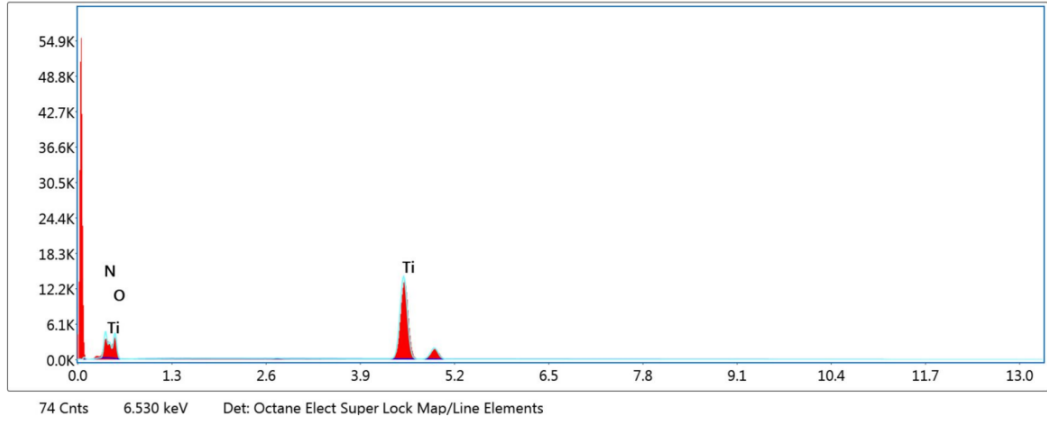
Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
N K	8.60	15.65	1065.94	5.84	0.0603	1.1524	0.6091	1.0000
O K	33.64	53.60	1088.98	11.02	0.0380	1.1304	0.1001	1.0000
TiK	57.77	30.75	9094.50	1.54	0.5194	0.8884	1.0097	1.0027

(c)

Şekil 3.25. CoCrWMo Alaşımlarına Uygulanan Ti Kaplamaların Korozyon Analizi Sonrası SEM ve EDS analizleri (a) SEM görüntüsü, (b) 1 No'lu bölgeden alınan EDS analiz sonucu, (c) 2 No'lu bölgeden alınan EDS analiz sonucu.



(a)

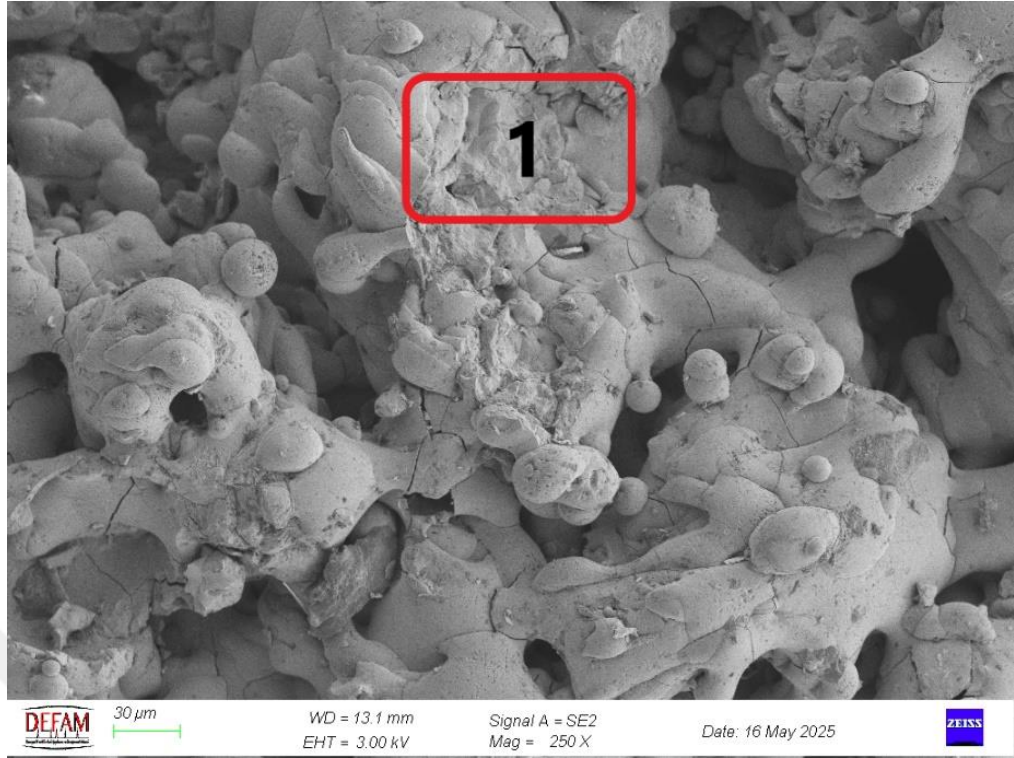


Smart Quant Results

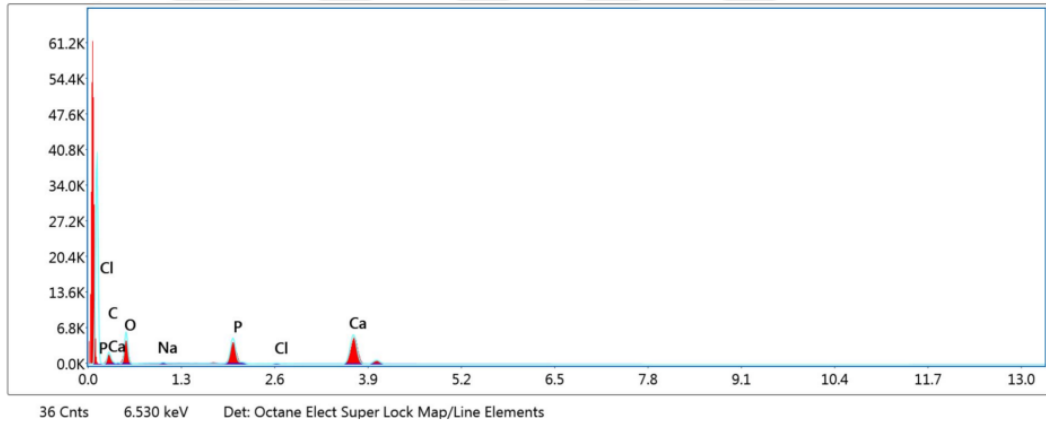
Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
N K	5.22	9.61	603.41	6.52	0.0364	1.1543	0.6037	1.0000
O K	36.70	59.14	1164.00	10.91	0.0433	1.1322	0.1043	1.0000
Ti K	58.07	31.25	8594.85	1.55	0.5228	0.8898	1.0093	1.0027

(b)

Şekil 3.26. Ti6Al4V Alaşımlarına Uygulanan Ti Kaplamaların Korozyon Analizi Sonrası SEM ve EDS analizleri (a) SEM görüntüsü, (b) 1 No'lu bölgeden alınan EDS analiz sonucu



(a)

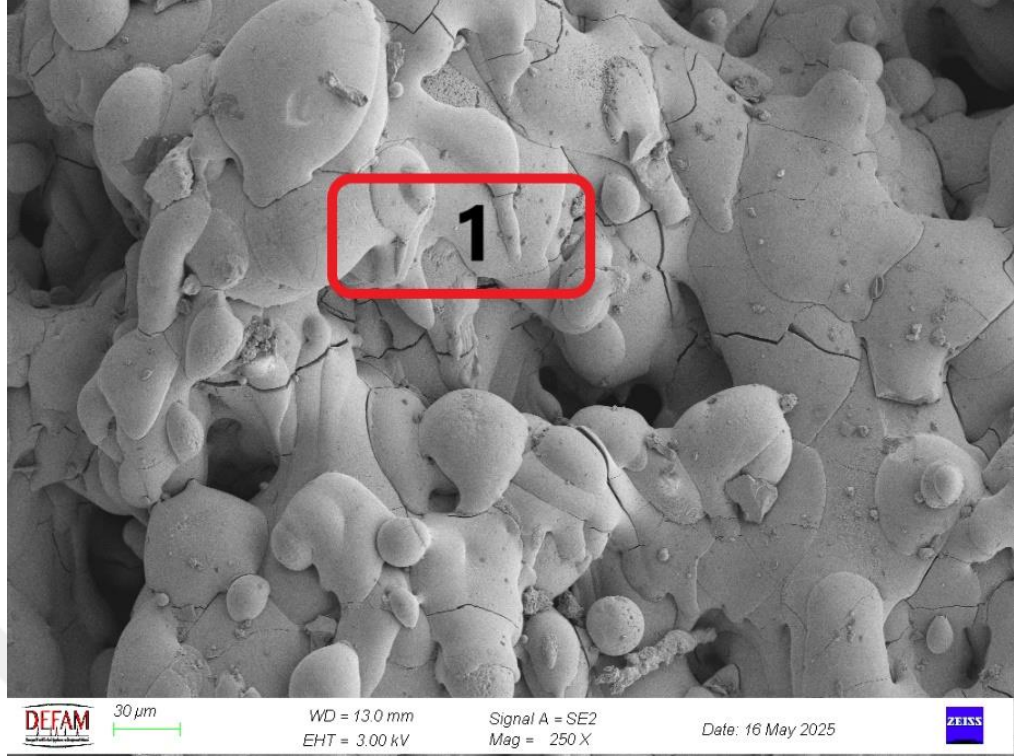


Smart Quant Results

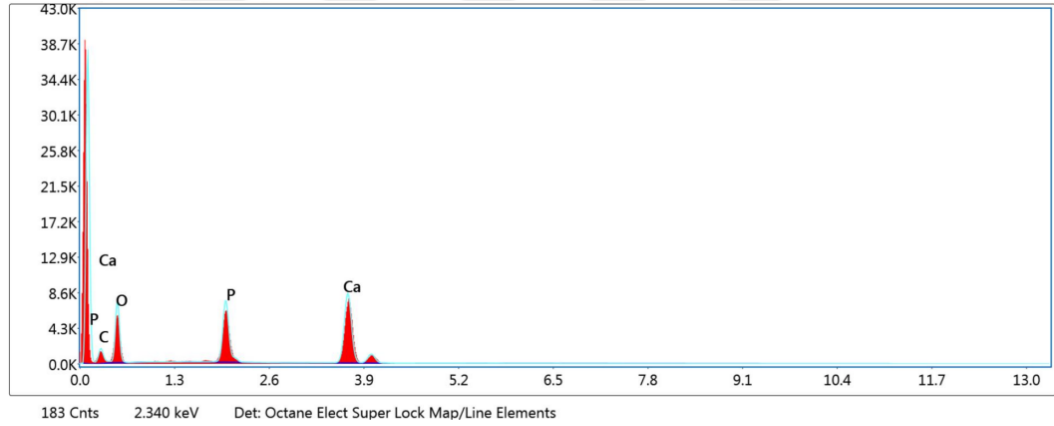
Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
C K	15.63	24.86	390.96	10.52	0.0438	1.0872	0.2575	1.0000
O K	45.92	54.83	1648.13	9.99	0.0777	1.0418	0.1625	1.0000
NaK	0.89	0.74	68.82	14.26	0.0029	0.9473	0.3480	1.0015
P K	11.72	7.23	2107.67	2.97	0.0937	0.9116	0.8694	1.0083
ClK	0.40	0.21	64.80	15.53	0.0032	0.8845	0.9000	1.0212
CaK	25.44	12.12	3105.77	1.77	0.2258	0.8966	0.9845	1.0053

(b)

Şekil 3.27. CoCrWMo Alaşımlarına Uygulanan HA Kaplamaların Korozyon Analizi Sonrası SEM ve EDS analizleri (a) SEM görüntüsü, (b) 1 No'lu bölgeden alınan EDS analiz sonucu



(a)

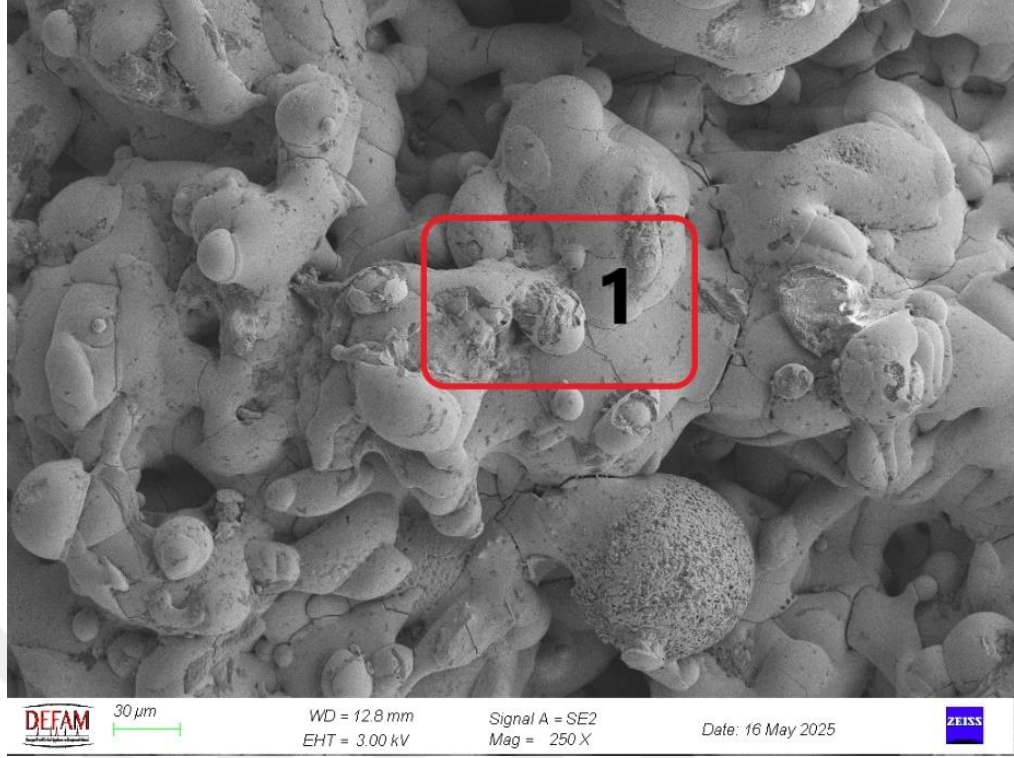


Smart Quant Results

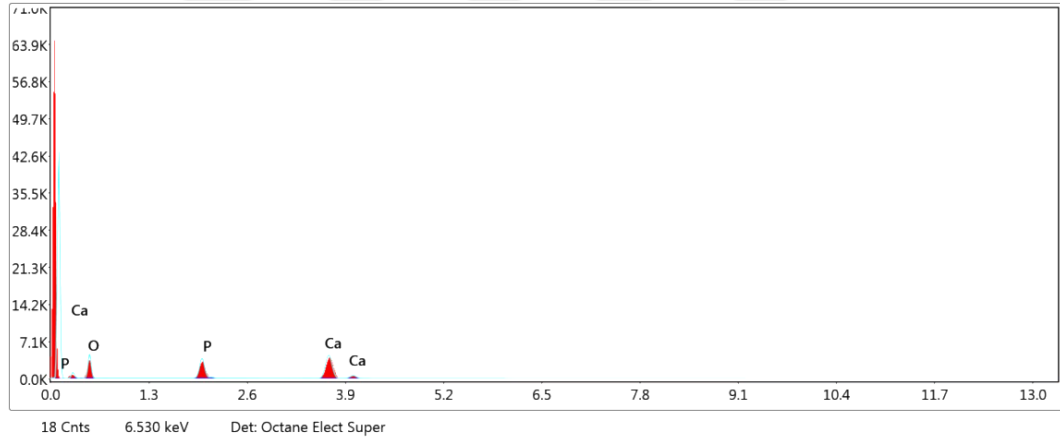
Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
C K	5.35	9.29	168.91	17.50	0.0137	1.1015	0.2325	1.0000
O K	50.26	65.43	2581.27	9.89	0.0883	1.0559	0.1664	1.0000
P K	14.54	9.77	3614.91	2.96	0.1165	0.9247	0.8605	1.0080
CaK	29.85	15.51	5052.16	1.79	0.2663	0.9097	0.9766	1.0045

(b)

Şekil 3.28. Ti6Al4V Alaşımlarına Uygulanan HA Kaplamaların Korozyon Analizi Sonrası SEM ve EDS analizleri (a) SEM görüntüsü, (b) 1 No'lu bölgeden alınan EDS analiz sonucu



(a)

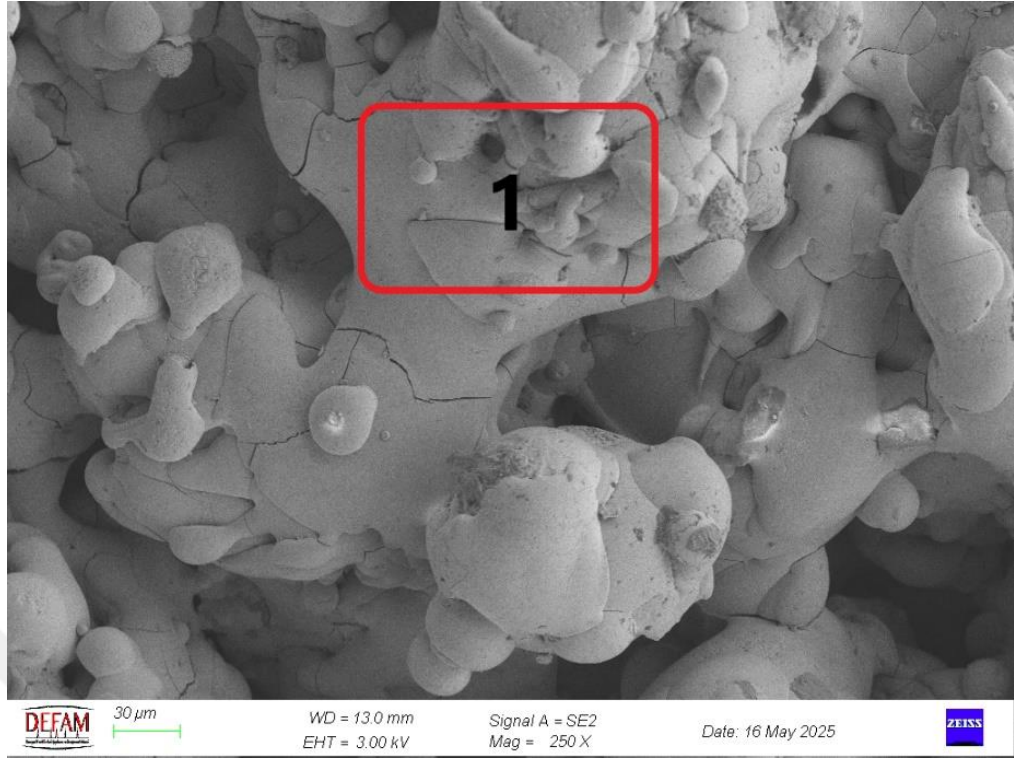


Smart Quant Results

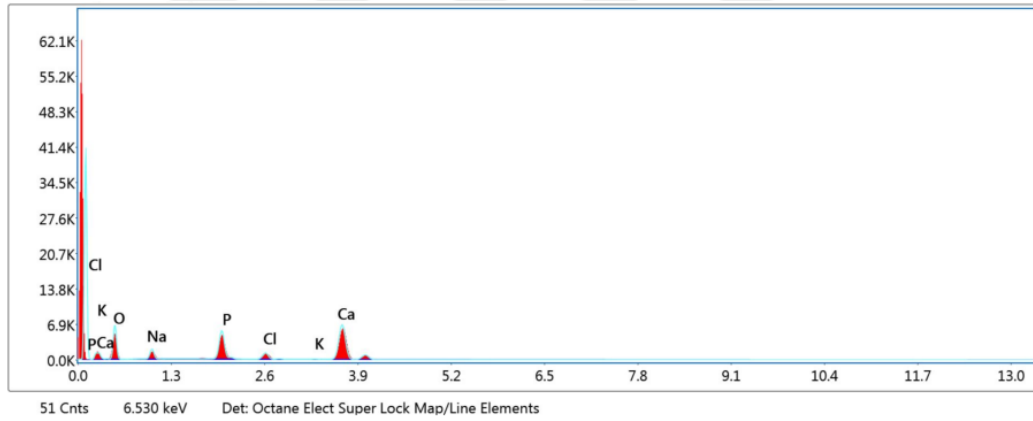
Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	53.05	72.16	1258.45	9.98	0.0953	1.0628	0.1690	1.0000
P K	14.67	10.31	1644.52	3.19	0.1174	0.9311	0.8528	1.0081
CaK	32.29	17.53	2479.73	1.92	0.2895	0.9161	0.9744	1.0041

(b)

Şekil 3.29. CoCrWMo Alaşımlarına Uygulanan Çift Katmanlı Ti/HA Kaplamaların Korozyon Analizi Sonrası SEM ve EDS analizleri (a) SEM görüntüsü, (b) 1 No'lu bölgeden alınan EDS analiz sonucu



(a)



Smart Quant Results

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	45.61	63.93	1797.43	9.87	0.0825	1.0713	0.1687	1.0000
NaK	7.76	7.57	638.19	8.69	0.0265	0.9749	0.3499	1.0014
P K	13.04	9.44	2372.96	3.30	0.1026	0.9386	0.8311	1.0084
ClK	3.61	2.28	602.95	4.22	0.0292	0.9109	0.8726	1.0187
K K	0.22	0.12	32.27	23.83	0.0019	0.9069	0.9351	1.0436
CaK	29.77	16.66	3751.96	1.96	0.2653	0.9236	0.9604	1.0042

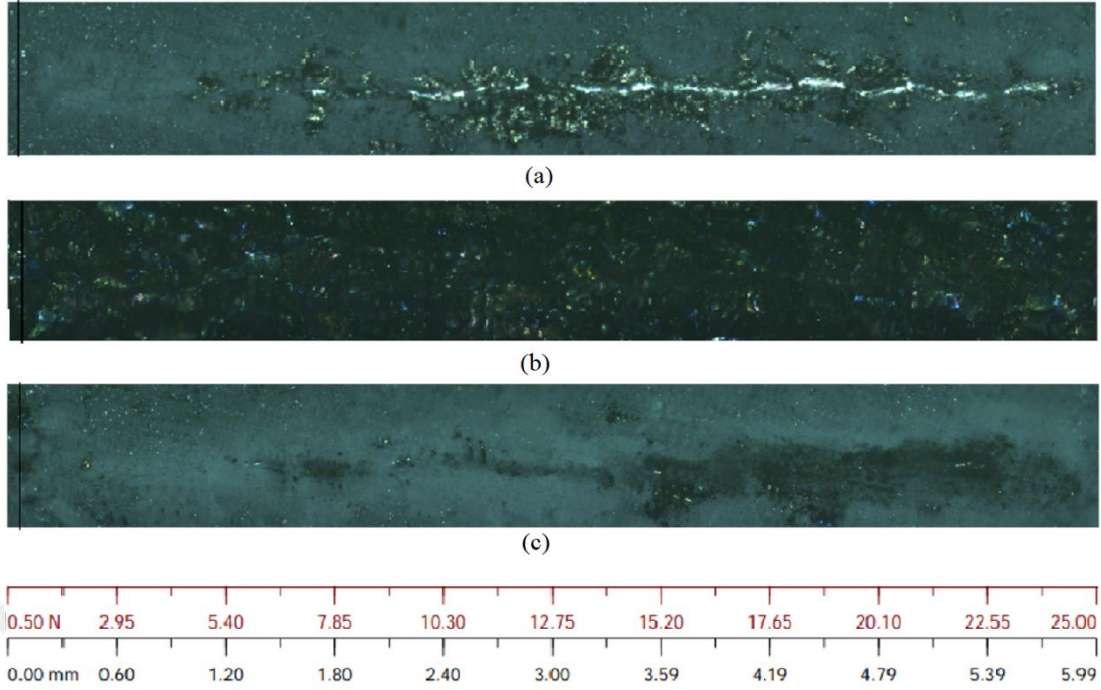
(b)

Şekil 3.30. Ti6Al4V Alaşımlarına Uygulanan Çift Katmanlı Ti/HA Kaplamaların Korozyon Analizi Sonrası SEM ve EDS analizleri (a) SEM görüntüsü, (b) 1 No'lu bölgeden alınan EDS analiz sonucu

3.2.5. Çizik Test Sonuçları

Toz alev püskürtme yöntemiyle elde edilen tek katmanlı ve çift katmanlı kaplamalara uygulanan çizik testi sonrası oluşan izlerin optik mikroskop görüntüleri Şekil 3.31 ve Şekil 3.32’de sunulmuştur.

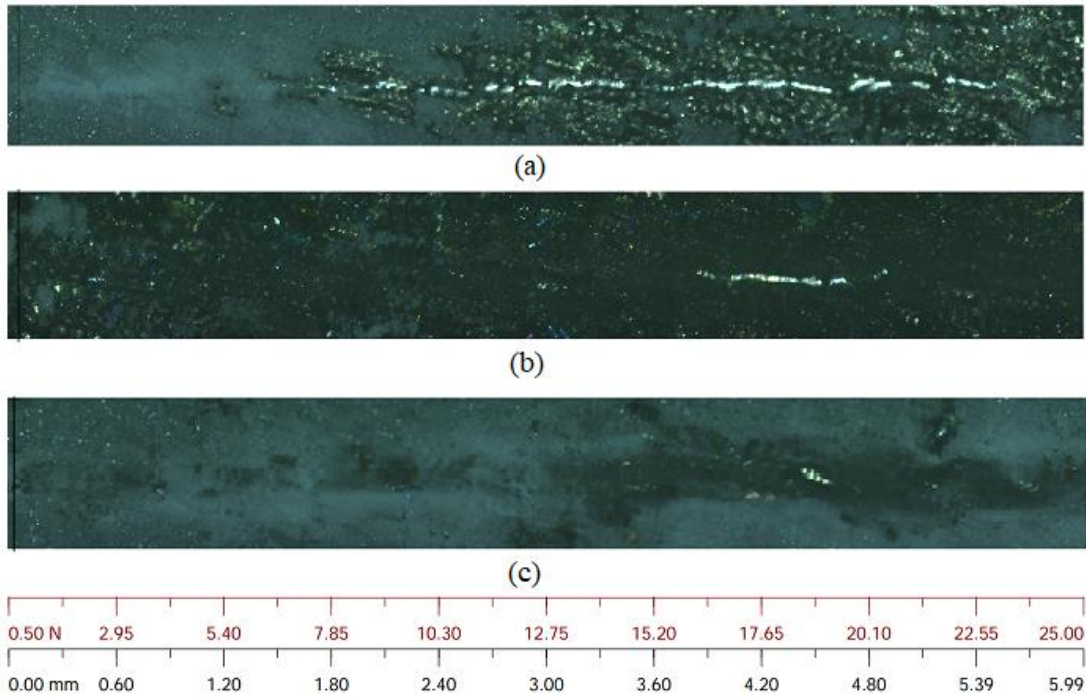
Şekil 3.31’de verilen optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde; Ti6Al4V altlık üzerine uygulanan HA kaplamalı yüzeyde, çizik testinin ilk 1 mm’lik kısmında kaplama bütünlüğü korunmuş ve herhangi bir yüzey bozulması izlenmemiştir. 1 mm sonrasında çizik izinde düzensizlikler gözlemlenmeye başlamış, bu da altlıkla kısmi temasın başladığını göstermektedir. Yaklaşık 2.2 mm konumunda ve 9.5 N yük seviyesinde kaplama yapısında belirgin bir bütünlük kaybı oluşmuş ve bu noktadan itibaren kaplamanın yüzeyden tamamen ayrıldığı, altlık metalin açık biçimde gözlemlendiği izlenmiştir. Bu bölge, kaplamanın delaminasyon gösterdiği ve yaklaşık 9.5 N civarında kritik yük (Lc1) değerine ulaşıldığı nokta olarak tanımlanmaktadır. Lc1 değeri kaplamanın yüzeyden ayrılmadan önce dayanabildiği maksimum kuvvet olarak tanımlanır [178,179]. Ti kaplamalı yüzeyde, çizik izi boyunca kaplamanın bütünlüğünü koruduğu ve belirgin bir soyulma ya da altlık yüzeyinin açığa çıkmadığı gözlemlenmektedir. Bu durum, Ti kaplamanın yüksek mekanik dayanımı ve Ti6Al4V altlık ile arayüz arasında güçlü bir bağlanma oluşması sayesinde test boyunca yapısal bütünlüğünü koruduğunu göstermektedir. Kaplamada gözle görülür bir kırılma ya da delaminasyon izine rastlanmaması, uygulanan yük seviyesinin bu kaplamanın kritik yük değerinin altında kaldığını düşündürmektedir. Ti/HA çift katmanlı kaplamalı yüzeyde, çizik testinin ilk 3.5 mm’lik bölümünde yüzeyde gözle görülür bir bozulma izlenmemiştir. Bu mesafeye kadar kaplama yapısında altlıkla temas belirtisi görülmemektedir. Yaklaşık 3.5 mm sonrasında ve 15 N yük seviyesinden itibaren çizik izinin koyulaştığı gözlemlenmekte, bu da kaplamada yapısal bütünlüğün zayıflamaya başladığını düşündürmektedir. Altlık metali doğrudan görünmemekte ve net bir soyulma işareti bulunmamaktadır. Bu durum, Ti alt katmanın yapısal desteği sayesinde kaplamanın daha uzun süre dayanım gösterdiğini ortaya koymaktadır. Altlık metali gözlemlenmediğinden ve belirgin bir ayrılma oluşmadığından, kritik yük değeri olan Lc1’in henüz aşılmadığı değerlendirilmektedir.



Şekil 3.31. Ti6Al4V Alaşımlarına Uygulanan Kaplamaların Çizik Testi Sonucu Optik Mikroskop Görüntüleri (a) HA Kaplama, (b) Ti Kaplama, (c) Ti/HA Çift Katmanlı Kaplama

Şekil 3.32’de verilen optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde; CoCrWMo altlık üzerine uygulanan HA kaplamalı yüzeyde, çizik testinin ilk 1,6 mm’lik kısmında kaplama bütünlüğü korunmuş ve herhangi bir yüzey bozulması izlenmemiştir. 1,6 mm sonrasında çizik izinde düzensizlikler gözlemlenmeye başlamış, bu da altlıkla kısmi temasın başladığını göstermektedir. Yaklaşık 2.1 mm konumunda ve 9 N yük seviyesinde kaplama yapısında belirgin bir bütünlük kaybı oluşmuş ve bu noktadan itibaren kaplamanın yüzeyden tamamen ayrıldığı, altlık metalin açık biçimde gözlemlendiği izlenmiştir. Bu bölge, kaplamanın delaminasyon gösterdiği ve yaklaşık 9 N kritik yük (Lc1) değerine ulaşıldığı nokta olarak tanımlanmaktadır. Lc1 değeri kaplamanın yüzeyden ayrılmadan önce dayanabildiği maksimum kuvvet olarak tanımlanır [178,179]. Ti kaplamalı yüzeyde, çizik testinin ilk 3.8 mm’lik bölümünde kaplama bütünlüğünü korumuş ve altlık metali gözlemlenmemiştir. 3.8 mm ile 4.7 mm arasındaki bölgede altlık yüzeyinin açığa çıktığı görülmekte, bu da kaplamada lokal yapısal zayıflamanın başladığını göstermektedir. Ancak 4.7 mm sonrasında altlık yeniden görünmemekte ve kaplama çizik boyunca yüzey bütünlüğünü tekrar kazanmış izlenimi vermektedir. Bu davranış, kaplamanın geçici bir deformasyona uğradığını ancak genel yapısını koruyabildiğini düşündürmektedir. CoCrWMo alaşımı üzerine uygulanan Ti/HA çift katmanlı kaplamalı yüzeyde, çizik testinin ilk 3.2 mm’lik

kısımında kaplamanın yüzey bütünlüğünü koruduğu ve altlıkla herhangi bir temas belirtisinin oluşmadığı gözlemlenmiştir. Bu bölgeye kadar kaplama yapısında gözle görülür bir deformasyon veya soyulma izine rastlanmamaktadır. Yaklaşık 3.3 mm sonrasında ve 14 N yük seviyelerinde çizik izinde koyulaşmalar başlamış, bu durum kaplama sisteminde lokal yapısal zayıflamaların oluştuğunu düşündürmektedir. Devam eden yük artışıyla birlikte, 4.4 mm konumunda ve yaklaşık 18.5 N yük altında altlık yüzeyi geçici olarak açığa çıkmıştır. Bununla birlikte, ilerleyen çizik boyunca altlık yüzeyinin tekrar kaplama yapısı tarafından örtüldüğü ve yüzey bütünlüğünün kısmen yeniden sağlandığı gözlemlenmiştir. Bu davranış, HA üst katmanda lokal hasar oluşmasına karşın Ti alt katmanın yapısal desteği ile sistemin genel bütünlüğünü koruduğunu göstermektedir. Test süresince kaplama yüzeyden tamamen ayrılmadığı için Lc1 değeri elde edilememiştir; bu da kritik yük seviyesinin, yani Lc1'in uygulanan maksimum yük olan 25 N'nin üzerinde olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.32. CoCrWMo Alaşımlarına Uygulanan Kaplamaların Çizik Testi Sonucu Optik Mikroskop Görüntüleri (a) HA Kaplama, (b) Ti Kaplama, (c) Ti/HA Çift Katmanlı Kaplama

Çizik testi sonuçları değerlendirildiğinde hem Ti6Al4V hem de CoCrWMo alaşımları üzerine uygulanan çift katmanlı Ti/HA kaplamalarda, tek katmanlı HA kaplamalara kıyasla daha yüksek yapısal bütünlük ve daha geç başlayan yüzey bozulmaları gözlemlenmiştir. Bu durum, Ti ara katmanının HA kaplamanın altlık

yüzeyine olan yapışma mukavemetini artırarak kaplamanın mekanik dayanımını iyileştirdiğini ortaya koymaktadır. Benzer şekilde; Qi ve arkadaşları [23] Ti6Al4V alaşımı üzerine magnetron püskürtme yöntemiyle uyguladıkları çift katmanlı TiN/HA kaplamaların, tek katmanlı HA kaplamalara kıyasla yapışma mukavemetini %56 oranında artırdığını rapor etmişlerdir. Mohseni ve ark. [40] Ti6Al4V alaşımı üzerine magnetron püskürtme yöntemi ile uyguladıkları biyomedikal kaplamalarda, TiN ara katmanlarının varlığı sayesinde HA kaplamanın altlık yüzeye olan yapışma mukavemetini %44.57 oranında artırdığı belirlenmiştir. Qi ve ark. [119], HA/TiN/Ti geçişli kompozit yapının, tek katmanlı HA kaplamaya göre kritik yük değerini 7.5 N'den 40 N'nin üzerine çıkardığı, yani çok katmanlı yapının yapışma direncini önemli ölçüde artırdığı vurgulanmıştır.



4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, hidroksiapatit (HA), titanyum (Ti) ve çift katmanlı Ti/HA kaplamalar, SLM yöntemiyle üretilen Ti6Al4V ve CoCrWMo alaşımları üzerine uygulanarak kapsamlı bir şekilde değerlendirilmiştir. Mikroyapısal, kimyasal ve mekanik özellikler; taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı spektroskopi (EDS), yüzey pürüzlülüğü ve kaplama kalınlık ölçümleri, çizik testi, faz analizi (XRD), aşınma ve korozyon testleri ile analiz edilmiştir.

Ti6Al4V alaşımı üzerinde yapılan analizlerde, SEM ve EDS sonuçları çift katmanlı Ti/HA kaplamaların kaplama bütünlüğünü artırdığını göstermiştir. Çift katmanlı Ti/HA kaplamaların EDS ile belirlenen Ca/P oranı 1,67 olup, bu değer kaplamanın yüksek biyolojik uygunluğunu desteklemektedir. XRD analizlerinde Ti kaplamalarda TiN ve Ti₃O fazları belirlenmiş; HA ve Ti/HA kaplamalarda ise HA ve β -TCP fazları tespit edilmiştir. Bu fazlar, biyolojik çözünürlüğü ve doku ile etkileşimi desteklemektedir. Yüzey pürüzlülüğü analizlerinde, Ti kaplamalar $9,75 \pm 1,63 \mu\text{m}$, HA kaplamalar $6,51 \pm 0,92 \mu\text{m}$ ve Ti/HA kaplamalar $12,48 \pm 1,4 \mu\text{m}$ değerlerine ulaşmıştır. En yüksek pürüzlülük değerine sahip olan çift katmanlı kaplama, hücre adezyonu açısından olumlu özellik göstermektedir. Kaplama kalınlığı bakımından, birinci katman olan Ti $90,33 \mu\text{m}$, ikinci katman olan HA $256,1 \mu\text{m}$ olarak ölçülmüş ve toplam kaplama kalınlığı $346,43 \mu\text{m}$ olarak belirlenmiştir. Aşınma testlerinde, Ti kaplama $6,32 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ ile en düşük aşınma oranına sahipken, HA kaplama $73,83 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ ile en yüksek değeri göstermiştir. Ti/HA kaplamanın aşınma oranı ise $34,22 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ olup ara düzeyde bir performans sergilemiştir. Bu sonuçlar, ara katman olarak uygulanan Ti'nin aşınma direncine belirgin katkı sağladığını göstermektedir. Korozyon testlerinde ise çift katmanlı kaplama $0,00009 \text{ mm/yıl}$ ile en yüksek korozyon direncine sahip olmuş; Ti kaplama $0,0002 \text{ mm/yıl}$ ve HA kaplama $0,003 \text{ mm/yıl}$ değerleriyle daha düşük direnç göstermiştir. Bu durum, Ti ara katmanının aynı zamanda korozyon dayanımını artırıcı etkisini ortaya koymaktadır. Çizik testi sonucunda, HA kaplamanın Ti6Al4V altlık üzerindeki yapışma mukavemetinin sınırlı olduğunu ve yaklaşık 9 N seviyesinde kritik yük (Lc1) değerine ulaştığını göstermektedir. Ti kaplamalı yüzeyde, çizik boyunca kaplama bütünlüğü korunmuş, belirgin bir soyulma veya altlık metali açığa çıkmamıştır. Ti/HA çift katmanlı kaplamada ise çizik testi süresince altlık metali hiçbir noktada görünmemiş ve kaplama yapısında belirgin bir bütünlük kaybı izlenmemiştir.

Bu durum, Ti ara katmanın HA kaplamaya mekanik destek sağladığını ve çift katmanlı sistemin 25 N'nin üzerinde bir kritik yük değerine sahip olduğunu göstermektedir.

CoCrWMo alaşımı üzerine uygulanan kaplamalar benzer testlere tabi tutulmuş ve benzer eğilimler göstermiştir. Ti kaplamalarda XRD analiziyle TiN ve Ti₃O fazlarının varlığı saptanmış; saf titanyum fazı gözlemlenmemiştir. HA ve Ti/HA kaplamalarda ise HA ve β -TCP fazlarına ek olarak çift katmanlı kaplamada biyolojik çözünürlüğü artıran TTCP fazı da tespit edilmiştir. EDS analizlerinde, HA kaplamada Ca/P oranı 1,59, Ti/HA kaplamada ise 1,71 olarak belirlenmiş ve bu da yüksek biyoyumluluğun göstergesi olmuştur. Yüzey pürüzlülüğü açısından, Ti kaplama $9,71 \pm 1,44 \mu\text{m}$, HA kaplama $6,55 \pm 0,78 \mu\text{m}$ ve Ti/HA kaplama $12,30 \pm 1,67 \mu\text{m}$ olarak ölçülmüştür. Kaplama kalınlığı bu alaşımda da benzer şekilde ölçülmüş olup, birinci katman olan Ti 89,32 μm , ikinci katman olan HA 258,06 μm kalınlığında, toplamda ise 347,38 μm 'lik bir kaplama elde edilmiştir. Aşınma oranları HA kaplama için $77,31 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$, Ti kaplama için $13,54 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ ve Ti/HA kaplama için $38,34 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ olarak belirlenmiştir. Bu veriler, Ti katmanının CoCrWMo alaşımında da aşınma performansını artırıcı etkisini doğrulamaktadır. Korozyon oranlarında da benzer şekilde, Ti/HA kaplama 0,00034 mm/yıl ile en yüksek direnci göstermiştir; Ti kaplama 0,011 mm/yıl, HA kaplama ise 0,045 mm/yıl değerleriyle daha düşük direnç göstermiştir. Ti katmanın korozyon direncine katkısı burada da açık biçimde gözlenmiştir. Çizik testi sonucunda HA kaplamada, yaklaşık 9.5 N seviyesinde Lc1 değerine ulaşıldığı ve bu noktada kaplamanın altlıktan ayrılarak yüzey bütünlüğünü kaybettiği gözlemlenmiştir. Ti kaplamalı yüzeyde, çizik boyunca kaplama bütünlüğü büyük ölçüde korunmuş olup yalnızca kısa bir bölgede altlık teması izlenmiştir; bu da kaplamanın genel yapısını koruduğunu göstermektedir. Ti/HA çift katmanlı kaplamada ise yaklaşık 18.5 N yük seviyesinde kısa süreli altlık teması gözlenmiş, ancak sonrasında yüzey yeniden kaplama ile örtülmüştür. Bu bulgu, HA üst katmanda lokal hasar oluşmasına rağmen Ti ara katmanın yapısal destek sağlayarak kaplamanın bütünlüğünü sürdürdüğünü ve sistemin daha yüksek bir kritik yük değerine sahip olduğunu ortaya koymaktadır.

Sonuç olarak; Her iki altlık malzeme için elde edilen bulgular, çift katmanlı Ti/HA kaplamaların üstün mekanik dayanım ve kimyasal direnç sunduğunu açıkça ortaya koymaktadır. Bu başarıda, ara katman olarak kullanılan Ti'nin makroçatlak oluşumunu minimuma indirerek kaplama bütünlüğünü sağlamasının yanı sıra, yüzey pürüzlülüğünü artırarak hücre tutunmasına elverişli bir yapı oluşturması ve aynı

zamanda aşınma, korozyon ve yapışma dayanımına sağladığı katkı önemli bir rol oynamıştır. Ayrıca, eklemeli imalat yöntemlerinden Seçici Lazer Ergitme (SLM) tekniğiyle üretilen Ti6Al4V ve CoCrWMo alaşımlarına alev sprej kaplama yöntemi ile uygulanan tek ve çift katmanlı kaplamaların karşılaştırmalı olarak incelendiği bu çalışma, literatürdeki öncü örneklerden biri olma niteliği taşımaktadır.

Bu çalışma yüzey kaplamalarının mikroyapısal, mekanik ve kimyasal özelliklerine dair önemli sonuçlar sunmakla birlikte, gelecekte yapılacak araştırmalar için de çeşitli geliştirme alanları ortaya koymaktadır. Kaplamaların biyolojik performanslarının daha sağlıklı değerlendirilebilmesi adına, ilerleyen çalışmalarda hücre kültürü, sitotoksite ve in vitro biyouyumluluk testlerinin yapılması önerilmektedir. Bunun yanı sıra, HA ve Ti dışındaki alternatif biyoaktif seramik veya biyopolimer malzemelerin de çok katmanlı yapılar içinde değerlendirilmesi, kaplama teknolojilerinde çeşitliliği artırabilir. Son olarak, eklemeli imalatın sunduğu hasta odaklı tasarım ve üretim olanakları göz önünde bulundurularak, kişiye özel implantların yüzey mühendisliğiyle bütünleştirildiği multidisipliner çalışmaların teşvik edilmesi büyük önem taşımaktadır.

Kaynakça

- [1] Zhou, L., Yuan, T., Li, R., Tang, J., Wang, M., & Mei, F. (2018). Microstructure and mechanical properties of selective laser melted biomaterial Ti-13Nb-13Zr compared to hot-forging. *Materials Science and Engineering: A*, 725, 329–340. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.04.001>
- [2] Munir, K., Biesiekierski, A., Wen, C., & Li, Y. (2020). Selective laser melting in biomedical manufacturing. In *Metallic biomaterials processing and medical device manufacturing* (pp. 235–269). <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102965-7.00007-2>
- [3] Singh, H., Kumar, R., Prakash, C., Singh, S. (2022). HA-based coating by plasma spray techniques on titanium alloy for orthopedic applications. *Materials Today: Proceedings*. 50, 612-628. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.03.165>
- [4] Kızıklıoğlu, E., Siyah, İ. Y., Genç, B., Ertugrul, O. (2023). Influences of Atomizer Type on the Co-Cr Dental Alloy Powder Characteristics and Properties of Laser Powder Bed Fused Parts. 4427663.
- [5] Amirnejad, M., Rajabi, M., Jamaati, R. (2023) Importance of individual evaluation of crystallographic texture and microstructure effects on biocompatibility and corrosion performance of Ti6Al4V alloy. *Metals and Materials International*. 29(2), 343-356. <https://doi.org/10.1007/s12540-022-01384-5>
- [6] Thomas, P., Weik, T., Roider, G., Summer, B., Thomsen, M. (2016). Influence of surface coating on metal ion release: evaluation in patients with metal allergy. *Orthopedics*. 39(3), S24-S30. <https://doi.org/10.3928/01477447-20160509-08>
- [7] Levine, B. R., Sporer, S., Poggie, R. A., Della Valle, C. J., Jacobs, J. J. (2006). Experimental and clinical performance of porous tantalum in orthopedic surgery. *Biomaterials*. 27(27), 4671-4681. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.04.041>
- [8] Kazemi, M., Ahangarani, S., Esmailian, M., Shanaghi, A. (2022). Investigating the corrosion performance of Ti-6Al-4V biomaterial alloy with hydroxyapatite coating by artificial neural network. *Materials Science and Engineering: B*. 278, 115644. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.115644>
- [9] Ritwik, A., Saju, K. K., Vengellur, A., & Saipriya, P. P. (2022). Development of thin-film hydroxyapatite coatings with an intermediate shellac layer produced by dip-coating process on Ti6Al4V implant materials. *Journal of Coatings Technology and Research*. 19(2), 597-605. <https://doi.org/10.1007/s11998-021-00549-y>

- [10] Singh, H., Kumar, R., Prakash, C., Singh, S. (2022). HA-based coating by plasma spray techniques on titanium alloy for orthopedic applications. *Materials Today: Proceedings*. 50, 612-628. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.03.165>
- [11] Ghadami, F., Hamedani, M. A., Rouhi, G., Saber-Samandari, S., Dehghan, M. M., Farzad-Mohajeri, S., & Mashhadi-Abbas, F. (2022). The correlation between osseointegration and bonding strength at the bone-implant interface: In-vivo & ex-vivo investigations on hydroxyapatite and hydroxyapatite/titanium coatings. *Journal of Biomechanics*. 144, 111310. <https://doi.org/10.1016/j.jbiomech.2022.111310>
- [12] Kylmäoja, E., Holopainen, J., Abushahba, F., Ritala, M., Tuukkanen, J. (2022). Osteoblast attachment on titanium coated with hydroxyapatite by atomic layer deposition. *Biomolecules*. 12(5), 654. <https://doi.org/10.3390/biom12050654>
- [13] van Hove, R. P., Sierevelt, I. N., van Royen, B. J., Nolte, P. A. (2015). Titanium-nitride coating of orthopaedic implants: a review of the literature. *BioMed research international*. 485975. <https://doi.org/10.1155/2015/485975>
- [14] Pisanec, S., Ciacchi, L. C., Vesselli, E., Comelli, G., Sbaizero, O., Meriani, S., De Vita, A. (2004). Bioactivity of TiN-coated titanium implants. *Acta Materialia*. 52(5), 1237-1245. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2003.11.020>
- [15] Liu, D. G., Zheng, L., Liang, Y., Li, H., Liu, J. Q., Luo, L. M., Wu, Y. C. (2018). Preparation, biocompatibility, and biotribological properties of TiN-incorporated graphite-like amorphous carbon bio-ceramic composite films. *Ceramics International*. 44(6), 6810-6816. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.102>
- [16] Subramanian, B., Muraleedharan, C. V., Ananthakumar, R., Jayachandran, M. (2011). A comparative study of titanium nitride (TiN), titanium oxy nitride (TiON) and titanium aluminum nitride (TiAlN), as surface coatings for bio implants. *Surface and Coatings Technology*. 205(21-22), 5014-5020. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.05.004>
- [17] Santecchia, E., Hamouda, A. M. S., Musharavati, F., Zalnezhad, E., Cabibbo, M., Spigarelli, S. (2015). Wear resistance investigation of titanium nitride-based coatings. *Ceramics international*. 41(9), 10349-10379. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.04.152>
- [18] Ananthapadmanabhan, P. V., & Taylor, P. R. (1999). Titanium carbide-iron composite coatings by reactive plasma spraying of ilmenite. *Journal of Alloys and Compounds*, 287(1-2), 121-125. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00061-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00061-4)

- [19] Croitoru, C., Roata, I. C., Pascu, A., Stanciu, E. M., Hulka, I., Stoian, G., Lupu, N. (2020). Photocatalytic surfaces obtained through one-step thermal spraying of titanium. *Applied Surface Science*. 504, 144173. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144173>
- [20] Âmin, S. and Panchal, H. (2016). A review on thermal spray coating processes. *Transfer*. 2(4), 556-563.
- [21] Kahraman, N. and Gülenç, B. (2002). Abrasive wear behaviour of powder flame sprayed coatings on steel substrates. *Materials & design*. 23(8), 721-725. [https://doi.org/10.1016/S0261-3069\(02\)00075-4](https://doi.org/10.1016/S0261-3069(02)00075-4)
- [22] Kazemi, M., Ahangarani, S., Esmailian, M., Shanaghi, A. (2020). Investigation on the corrosion behavior and biocompatibility of Ti-6Al-4V implant coated with HA/TiN dual layer for medical applications. *Surface and Coatings Technology*. 397, 126044. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126044>
- [23] Qi, J., Yang, Y., Zhou, M., Chen, Z., Chen, K. (2019). Effect of transition layer on the performance of hydroxyapatite/titanium nitride coating developed on Ti-6Al-4V alloy by magnetron sputtering. *Ceramics International*. 45(4), 4863-4869. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.183>
- [24] Boonpok, S., Koonrungrisoromboon, K., Suttiat, K., Yavirach, P. Boonyawan, D. (2022). Dissolution Behavior of Hydrothermally Treated Hydroxyapatite–Titanium Nitride Films Coated on PEEK: In Vitro Study. *Journal of Functional Biomaterials*. 13(3), 99. <https://doi.org/10.3390/jfb13030099>
- [25] Nelea, V. D., Ristoscu, C., Colis, S., Arens, S., Pelletier, H., Mihailescu, I. N., Mille, P. (2001). Influence of a TiN interlayer on the microstructure and mechanical properties of hydroxyapatite films grown by pulsed laser deposition. In *11th International School on Quantum Electronics: Laser Physics and Applications*. 4397, 319-323. <https://doi.org/10.1117/12.425156>
- [26] Kulpetchdara, K., Limpichaipanit, A., Rujijanagul, G., Randorn, C., and Chokethawai, K. (2016). Influence of the nano hydroxyapatite powder on thermally sprayed HA coatings onto stainless steel. *Surface and Coatings Technology*. 306, 181-186. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.05.069>
- [27] Fomin, A., Fomina, M., Koshuro, V., Rodionov, I., Zakharevich, A. and Skaptsov, A. (2017). Structure and mechanical properties of hydroxyapatite coatings produced on titanium using plasma spraying with induction preheating. *Ceramics International*. 43(14), 11189-11196. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.168>

- [28] Saber-Samandari, S., Baradaran, S., Nasiri-Tabrizi, B., Alamara, K. and Basirun, W. J. (2018). Microstructural evolution and micromechanical properties of thermally sprayed hydroxyapatite coating. *Advances in Applied Ceramics*. 117(8), 452-460. <https://doi.org/10.1080/17436753.2018.1495895>
- [29] Pham, D. Q., Berndt, C. C., Gbureck, U., Zreiqat, H., Truong, V. K. And Ang, A. S. M. (2019). Mechanical and chemical properties of Baghdadite coatings manufactured by atmospheric plasma spraying. *Surface and Coatings Technology*. 378, 124945. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.124945>
- [30] Khun, N. W., Li, Z., Khor, K. A. And Cizek, J. (2016). Higher in-flight particle velocities enhance in vitro tribological behavior of plasma sprayed hydroxyapatite coatings. *Tribology International*. 103, 496-503. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.08.006>
- [31] Saber-Samandari, S. and Gross, K. A. (2009). Nanoindentation on the surface of thermally sprayed coatings. *Surface and Coatings Technology*. 203(23), 3516-3520. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.05.033>
- [32] Surmeneva, M. A., Mukhametkaliyev, T. M., Tyurin, A. I., Teresov, A. D., Koval, N. N., Pirozhkova, T. S. and Surmenev, R. A. (2015). Effect of silicate doping on the structure and mechanical properties of thin nanostructured RF magnetron sputter-deposited hydroxyapatite films. *Surface and Coatings Technology*. 275, 176-184. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.05.021>
- [33] McManamon, C., de Silva, J. P., Power, J., Ramirez-Garcia, S., Morris, M. A., & Cross, G. L. (2014). Interfacial characteristics and determination of cohesive and adhesive strength of plasma-coated hydroxyapatite via nanoindentation and microscratch techniques. *Langmuir*. 30(38), 11412-11420. <https://doi.org/10.1021/la502802f>
- [34] Song, C., Liu, M., Deng, Z. Q., Niu, S. P., Deng, C. M. and Liao, H. L. (2018). A novel method for in-situ synthesized TiN coatings by plasma spray-physical vapor deposition. *Materials Letters*. 217, 127-130. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.01.068>
- [35] Fan, X., Darut, G., Planche, M. P., Feng, X., Liao, H. and Montavon, G. (2019). Characterizations of composite titanium nitride coatings deposited by very low-pressure plasma spraying. *Journal of Thermal Spray Technology*. 28, 265-272. <https://doi.org/10.1007/s11666-018-0777-0>

- [36] Kengesbekov, A., Rakhadilov, B., Sagdoldina, Z., Buitkenov, D., Dosymov, Y. and Kylyshkanov, M. (2022). Improving the Efficiency of Air Plasma Spraying of Titanium Nitride Powder. *Coatings*. 12(11), 1644. <https://doi.org/10.3390/coatings12111644>
- [37] Ranjan, S., Mukherjee, B., Islam, A., Pandey, K. K., Gupta, R. and Keshri, A. K. (2020). Microstructure, mechanical and high temperature tribological behaviour of graphene nanoplatelets reinforced plasma sprayed titanium nitride coating. *Journal of the European Ceramic Society*. 40(3), 660-671. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.10.043>
- [38] Gupta, R., Islam, A., Pandey, K. K., Ranjan, S., Singh, R. K., Mukherjee, B. and Keshri, A. K. (2019). In-situ oxide-free titanium nitride coating by conventional plasma spraying with improved properties. *Ceramics International*. 45(9), 12590-12593. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.063>
- [39] Chen, Y., Ren, J., Liu, W., & Zhao, D. (2020). Enhanced Scratch Performance of Plasma Sprayed Hydroxyapatite Composite Coatings Reinforced with BN Nanoplatelets. *Coatings*, 10(7), 652. <https://doi.org/10.3390/coatings10070652>
- [40] Mohseni, E., Zalnezhad, E., Bushroa, A. R., Hamouda, A. M., Goh, B. T., & Yoon, G. H. (2015). Ti/TiN/HA coating on Ti-6Al-4V for biomedical applications. *Ceramics International*, 41(10), 14447-14457. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.07.081>
- [41] Suntharavel Muthaiah, V. M., Rajput, M., Tripathi, A., Suwas, S., and Chatterjee, K. (2021). Electrophoretic Deposition of Nanocrystalline Calcium Phosphate Coating for Augmenting Bioactivity of Additively Manufactured Ti-6Al-4V. *ACS Materials Au*. 2(2), 132-142. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialsau.1c00043>
- [42] Yan, C., Hao, L., Hussein, A., Wei, Q., and Shi, Y. (2017). Microstructural and surface modifications and hydroxyapatite coating of Ti-6Al-4V triply periodic minimal surface lattices fabricated by selective laser melting. *Materials Science and Engineering: C*. 75, 1515-1524. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.03.066>
- [43] Luo, J., Jia, X., Gu, R., Zhou, P., Huang, Y., Sun, J. and Yan, M. (2018). 316L stainless steel manufactured by selective laser melting and its biocompatibility with or without hydroxyapatite coating. *Metals*. 8(7), 548. <https://doi.org/10.3390/met8070548>
- [44] Stango, S. A. X., Karthick, D., Swaroop, S., Mudali, U. K. and Vijayalakshmi, U. (2018). Development of hydroxyapatite coatings on laser textured 316 LSS and Ti-

- 6Al-4V and its electrochemical behavior in SBF solution for orthopedic applications. *Ceramics International*. 44(3), 3149-3160. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.11.083>
- [45] Fazel, M., Salimijazi, H. R., Shamanian, M., Minneboo, M., Modaresifar, K., van Hengel, I. A. and Zadpoor, A. A. (2021). Osteogenic and antibacterial surfaces on additively manufactured porous Ti-6Al-4V implants: Combining silver nanoparticles with hydrothermally synthesized HA nanocrystals. *Materials Science and Engineering: C*. 120, 111745. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111745>
- [46] Kumar, N., Kumar, V., Gangwar, A. K., Shrivastava, S., Saxena, S., Khangembam, S. D., ... & Singh, N. K. (2025). An introduction to biomaterials. In *Natural Biomaterials for Tissue Engineering*. 1-16. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-26470-2.00001-6>
- [47] Puthillam, U., & Selvam, R. E. (2024). Tribocorrosion in biomaterials and control techniques: A review. *Corrosion Reviews*, 42(1), 37-56. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.110043>
- [48] Ratner, B. D., Hoffman, A. S., Schoen, F. J., & Lemons, J. E. (2004). Biomaterials science: an introduction to materials in medicine. <https://doi.org/10.1557/mrs2006.17>
- [49] Nasab, M. B., Hassan, M. R., & Sahari, B. B. (2010). Metallic biomaterials of knee and hip-a review. *Trends Biomater. Artif. Organs*. 24(1), 69-82.
- [50] Manivasagam, G., Dhinasekaran, D., & Rajamanickam, A. (2010). Biomedical implants: corrosion and its prevention-a review. *Recent patents on corrosion science*, 2(1).
- [51] Mahdi, N. M. S., Hassan, A. K., Al-Hasani, F. J., & Al-Jawher, W. A. M. (2024). Classification Of Biomaterials and Their Applications. *Journal Port Science Research*, 7(3), 281-299. <https://doi.org/10.36371/port.2024.3.7>
- [52] Nüssler, A. K., & Ehnert, S. (2025). Choice and Selection of Biomaterials for Bone Repair. In *Emerging Materials and Technologies for Bone Repair and Regeneration*. 20-38.
- [53] Modrák, M., Trebuňová, M., Balogová, A. F., Hudák, R., & Živčák, J. (2023). Biodegradable materials for tissue engineering: development, classification and current applications. *Journal of Functional Biomaterials*, 14(3), 159. <https://doi.org/10.3390/jfb14030159>

- [54] Sionkowska, A. (2011). Current research on the blends of natural and synthetic polymers as new biomaterials. *Progress in polymer science*, 36(9), 1254-1276. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.05.003>
- [55] Austin, M. J., & Rosales, A. M. (2019). Tunable biomaterials from synthetic, sequence-controlled polymers. *Biomaterials science*, 7(2), 490-505. <https://doi.org/10.1039/C8BM01215F>
- [56] De Aza, P. N., De Aza, A. H., & De Aza, S. (2005). Crystalline bioceramic materials. *Bol Soc Esp Ceram Vidr*. 135-145.
- [57] Combes, C., & Rey, C. (2010). Amorphous calcium phosphates: synthesis, properties and uses in biomaterials. *Acta biomaterialia*, 6(9), 3362-3378. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.02.017>
- [58] Montoya, C., Du, Y., Gianforcaro, A. L., Orrego, S., Yang, M., & Lelkes, P. I. (2021). On the road to smart biomaterials for bone research: Definitions, concepts, advances, and outlook. *Bone research*, 9(1), 12. <https://doi.org/10.1038/s41413-020-00131-z>
- [59] Santin, M., & Phillips, G. J. (Eds.). (2012). Biomimetic, bioresponsive, and bioactive materials: An introduction to integrating materials with tissues. *John Wiley & Sons*.
- [60] Ahmed, W., Zhai, Z., & Gao, C. (2019). Adaptive antibacterial biomaterial surfaces and their applications. *Materials Today Bio*, 2, 100017. <https://doi.org/10.1016/j.mtbio.2019.100017>
- [61] Tibbitt, M. W., Rodell, C. B., Burdick, J. A., & Anseth, K. S. (2015). Progress in material design for biomedical applications. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(47), 14444-14451. <https://doi.org/10.1073/pnas.1516247112>
- [62] Lu, Y., Aimetti, A. A., Langer, R., & Gu, Z. (2016). Bioresponsive materials. *Nature Reviews Materials*, 2(1), 1-17. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.75>
- [63] Prasad K, Bazaka O, Chua M, et al. (2017) Metallic biomaterials: Current challenges and opportunities. *Materials*, 10(8), 884. <https://doi.org/10.3390/ma10080884>
- [64] Balakrishnan, B., Hassan, P. A., & Tyagi, A. K. (2024). An Introduction to Biomaterials. In *Engineered Biomaterials: Progress and Prospects*. 1-57. https://doi.org/10.1142/9789811272011_0001

- [65] Ivanova EP, Bazaka K, Crawford RJ. (2014) New Functional Biomaterials for Medicine and Healthcare. Cambridge, UK: Woodhead Publishing, pp. 67, 32-70. <https://doi.org/10.1557/mrs.2014.210>
- [66] Bazaka K, Jacob MV. (2012) Implantable devices: Issues and challenges. *Electronics* 2(1), 1-34. <https://doi.org/10.3390/electronics2010001>
- [67] Cappiello M, Luongo R, Iorio DD, et al. (2008). Evaluation of periimplant bone loss around platform-switched implants. *Int J Periodontics Restor Dent*. 28(4), 347-355.
- [68] Carvalho, D. C., Coelho, L. M., Acevedo, M. S. M. S. F., & Coelho, N. M. M. (2015). The oligoelements. In M. de la Guardia & S. Garrigues (Eds.), *Handbook of mineral elements in food*. 109–122. <https://doi.org/10.1002/9781118654316.ch5>
- [69] Festas, A. J., Ramos, A., & Davim, J. P. (2020). Medical devices biomaterials—A review. *Proceedings of the institution of mechanical engineers, part L: Journal of Materials: Design and Applications*, 234(1), 218-228. <https://doi.org/10.1177/1464420719882458>
- [70] Dall'Ava L, Hothi H, Di Laura A. (2019). 3D printed acetabular cups for total hip arthroplasty: A review article. *Metals*. 9(7), 729. <https://doi.org/10.3390/met9070729>
- [71] Dawood, A., Marti, B. M., Sauret-Jackson, V., & Darwood, A. (2015). 3D printing in dentistry. *British dental journal*, 219(11), 521-529. <https://doi.org/10.1038/sj.bdj.2015.914>
- [72] Park YG, An HS, Kim J.Y, et al. (2019). High resolution, reconfigurable printing of liquid metals with three-dimensional structures. *Science advances*, 5(6), eaaw2844. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aaw2844>
- [73] Abd-Elaziem, W., Darwish, M. A., Hamada, A., & Daoush, W. M. (2024). Titanium-Based alloys and composites for orthopedic implants Applications: A comprehensive review. *Materials & Design*, 112850. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2024.112850>
- [74] Geetha, M., Singh, A. K., Asokamani, R., & Gogia, A. K. (2009). Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants—a review. *Progress in materials science*, 54(3), 397-425. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.06.004>
- [75] Nag, S., Banerjee, R., & Fraser, H. L. (2005). Microstructural evolution and strengthening mechanisms in Ti–Nb–Zr–Ta, Ti–Mo–Zr–Fe and Ti–15Mo biocompatible alloys. *Materials Science and Engineering: C*, 25(3), 357-362. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2004.12.013>

- [76] Eisenbarth, E., Velten, D., Müller, M., Thull, R., & Breme, J. (2004). Biocompatibility of β -stabilizing elements of titanium alloys. *Biomaterials*, 25(26), 5705-5713. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.01.021>
- [77] Miller, P. D., & Holladay, J. W. (1958). Friction and wear properties of titanium. *Wear*, 2(2), 133-140. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(58\)90428-9](https://doi.org/10.1016/0043-1648(58)90428-9)
- [78] Ohmori, H., Katahira, K., Akinou, Y., Komotori, J., & Mizutani, M. (2006). Investigation on grinding characteristics and surface-modifying effects of biocompatible Co-Cr alloy. *CIRP annals*, 55(1), 597-600. [https://doi.org/10.1016/S0007-8506\(07\)60491-0](https://doi.org/10.1016/S0007-8506(07)60491-0)
- [79] Duan, X., Yang, Y., Zhang, T., Zhu, B., Wei, G., & Li, H. (2024). Research progress of metal biomaterials with potential applications as cardiovascular stents and their surface treatment methods to improve biocompatibility. *Heliyon*. 10-4. e25515. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e25515>
- [80] Wu, D., Bhalekar, R. M., Marsh, J. S., Langton, D. J., & Stewart, A. J. (2022). Periarticular metal hypersensitivity complications of hip bearings containing cobalt–chromium. *EFORT open reviews*, 7(11), 758-771. <https://doi.org/10.1530/EOR-22-0036>.
- [81] Luo, L., Petit, A., Antoniou, J., Zukor, D. J., Huk, O. L., Liu, R. C., ... & Mwale, F. (2005). Effect of cobalt and chromium ions on MMP-1, TIMP-1, and TNF- α gene expression in human U937 macrophages: A role for tyrosine kinases. *Biomaterials*, 26(28), 5587-5593. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.02.013>
- [82] Chen, Q., & Thouas, G. A. (2015). Metallic implant biomaterials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 87, 1-57. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.10.001>
- [83] Karaali, A., Mirouh, K., Hamamda, S., & Guiraldenq, P. (2005). Microstructural study of tungsten influence on Co–Cr alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 390(1-2), 255-259. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.08.001>
- [84] Wei, W., Zhou, Y., Sun, Q., Li, N., Yan, J., Li, H., ... & Huang, C. (2020). Microstructures and mechanical properties of dental Co-Cr-Mo-W alloys fabricated by selective laser melting at different subsequent heat treatment temperatures. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 51, 3205-3214. <https://doi.org/10.1007/s11661-020-05719-y>

- [85] Mendes, P. S., Lins, J. F. C., Mendes, P. S., Prudente, W. R., Siqueira, R. P., Pereira, R. E., ... & Leoni, A. R. (2017). Microstructural characterization of Co-Cr-Mo-W alloy as casting for odontological application. *International Journal of Engineering Research and Application*, 7(3), 34-37. <https://doi.org/10.9790/9622-0703013437>
- [86] Hu, Y., Dong, C., Kong, D., Ding, J., He, X., Ni, X., ... & Li, X. (2021). Effects of post-production heat treatment on the mechanical and corrosion behaviour of CoCrMoW alloy manufactured through selective laser melting. *Materials Today Communications*, 29, 102994. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102994>
- [87] Jiang, W., An, X., Xiao, C., Ni, S., & Song, M. (2023). Effects of heat treatment on the microstructure and properties of a face-centered cubic CoCrMoW alloy prepared via laser powder bed fusion. *Journal of Alloys and Compounds*, 963, 171212. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171212>
- [88] Bekmurzayeva, A., Duncanson, W. J., Azevedo, H. S., & Kanayeva, D. (2018). Surface modification of stainless steel for biomedical applications: Revisiting a century-old material. *Materials Science and Engineering: C*, 93, 1073-1089. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.08.049>
- [89] Lodhi, M. K., Deen, K. M., Greenlee-Wacker, M. C., & Haider, W. (2019). Additively manufactured 316L stainless steel with improved corrosion resistance and biological response for biomedical applications. *Additive Manufacturing*, 27, 8-19. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.02.005>
- [90] Khalilov, R., Bakishzade, A., & Nasibova, A. J. A. B. (2024). Future prospects of biomaterials in nanomedicine. *Adv Biology Earth Sci*, 9, 5-10. <https://doi.org/10.62476/abes.9s5>
- [91] Kumar, S., Nehra, M., Kedia, D., Dilbaghi, N., Tankeshwar, K., & Kim, K. H. (2020). Nanotechnology-based biomaterials for orthopaedic applications: Recent advances and future prospects. *Materials science and engineering: C*, 106, 110154. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110154>
- [92] Bakhsheshi-Rad, H. R., Hamzah, E., Low, H. T., Cho, M. H., Kasiri-Asgarani, M., Farahany, S., ... & Medraj, M. (2017). Thermal characteristics, mechanical properties, in vitro degradation and cytotoxicity of novel biodegradable Zn–Al–Mg and Zn–Al–Mg–x Bi alloys. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 30, 201-211. <https://doi.org/10.1007/s40195-017-0534-2>

- [93] Mostaed, E., Sikora-Jasinska, M., Mostaed, A., Loffredo, S., Demir, A. G., Previtali, B., ... & Vedani, M. (2016). Novel Zn-based alloys for biodegradable stent applications: Design, development and in vitro degradation. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 60, 581-602. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2016.03.018>
- [94] Mostaed, E., Sikora-Jasinska, M., Drelich, J. W., & Vedani, M. (2018). Zinc-based alloys for degradable vascular stent applications. *Acta biomaterialia*, 71, 1-23. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2018.03.005>
- [95] Sharath Kumar, J., Kumar, R., & Verma, R. (2024). Surface Modification Aspects for Improving Biomedical Properties in Implants: A Review. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 37(2), 213-241. <https://doi.org/10.1007/s40195-023-01631-7>
- [96] Machado, L. G., & Savi, M. A. (2003). Medical applications of shape memory alloys. *Brazilian journal of medical and biological research*, 36, 683-691. <https://doi.org/10.1590/S0100-879X2003000600001>
- [97] Fathyunes, L., & Sheykholeslami, S. O. R. (2020). The surface modification of Nitinol superelastic alloy with alkaline-heat treatment and hydroxyapatite/chitosan composite coating for biomedical applications. *Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials*, 53(2), 166-176. <https://doi.org/10.22059/JUFGNSM.2020.02.08>
- [98] Gil, F. J., & Planell, J. A. (1998). Shape memory alloys for medical applications. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine*, 212(6), 473-488. <https://doi.org/10.1243/095441198153423>
- [99] Boccaccini, A. R., Peters, C., Roether, J. A., Eifler, D., Misra, S. K., & Minay, E. J. (2006). Electrophoretic deposition of polyetheretherketone (PEEK) and PEEK/Bioglass® coatings on NiTi shape memory alloy wires. *Journal of materials science*, 41, 8152-8159. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0556-z>
- [100] Cui, Y. W., Wang, L., & Zhang, L. C. (2024). Towards load-bearing biomedical titanium-based alloys: From essential requirements to future developments. *Progress in Materials Science*, 101277. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2024.101277>
- [101] Billah, T., Aquib, T. I., & Dey, K. (2024). A review on surface modification of NiTiNol for biomedical applications. *Journal of Materials Science*, 59(41), 19340-19379. <https://doi.org/10.1007/s10853-024-10273-8>

- [102] Nandhini, A., Sudhakar, T., & Premkumar, J. (2021). Ceramics and nanoceramics in biomedical applications. In *Handbook of polymer and ceramic nanotechnology* (pp. 763-779). Cham: Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-030-40513-7_71
- [103] Best, S. M., Porter, A. E., Thian, E. S., & Huang, J. (2008). Bioceramics: Past, present and for the future. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(7), 1319-1327. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.001>
- [104] Vaiani, L., Boccaccio, A., Uva, A. E., Palumbo, G., Piccininni, A., Guglielmi, P., ... & Ballini, A. (2023). Ceramic materials for biomedical applications: an overview on properties and fabrication processes. *Journal of Functional Biomaterials*, 14(3), 146. <https://doi.org/10.3390/jfb14030146>
- [105] Oladapo, B., Zahedi, A., Ismail, S., Fernando, W., & Ikumapayi, O. (2023). 3D-printed biomimetic bone implant polymeric composite scaffolds. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 126(9), 4259-4267. <https://doi.org/10.1007/s00170-023-11344-x>
- [106] Kazimierczak, P., Wessely-Szponder, J., Palka, K., Barylyak, A., Zinchenko, V., & Przekora, A. (2023). Hydroxyapatite or fluorapatite—which bioceramic is better as a base for the production of bone scaffold?—A comprehensive comparative study. *International Journal of Molecular Sciences*, 24(6), 5576. <https://doi.org/10.3390/ijms24065576>
- [107] Kokubo, T. *Bioceramics and Their Clinical Applications*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2008
- [108] Sovak, G., Weiss, A., Gotman, I. (2000). Osseointegration of Ti6Al4V alloy implants coated with titanium nitride by a new method. *J. Bone Joint Surg. Br.* 82, 290–296. <https://doi.org/10.1302/0301-620X.82B2.0820290>
- [109] Patsalas, P., Kalfagiannis, N., Kassavetis, S. (2015). Optical properties and plasmonic performance of titanium nitride. *Materials*. 8, 3128–3154. <https://doi.org/10.3390/ma8063128>
- [110] Valvoda, V. (1996). Structure of TiN coatings. *Surf. Coat. Technol.* 80, 61–65. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(95\)02686-X](https://doi.org/10.1016/0257-8972(95)02686-X)
- [111] Matthews, A., & Holmberg, K. (1994). *Coatings tribology: properties, techniques and applications in surface engineering*. Amsterdam: Elsevier.
- [112] Ferro, D.; Rau, J.V.; Albertini, V.R.; Generosi, A.; Teghil, R.; Barinov, S.M. (2008). Pulsed laser deposited hard TiC, ZrC, HfC and TaC films on titanium:

Hardness and an energy-dispersive X-ray diffraction study. *Surf. Coat. Technol.* 202, 1455–1461. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.06.060>

[113] Hassani, S.; Klemberg-Sapieha, J.E.; Bielawski, M.; Beres, W.; Martinu, L.; Balazinski, M. (2008). Design of hard coating architecture for the optimization of erosion resistance. *Wear.* 265, 879–887. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2008.01.021>

[114] Polychronopoulou, K.; Lee, J.; Tsotsos, C.; Demas, N.G.; Meschewski, R.L.; Rebholz, C.; Polycarpou, A.A. (2011). Deposition and nanotribological characterization of sub-100-nm thick protective Ti-based coatings for miniature applications. *Tribol. Lett.* 44, 213–221. <https://doi.org/10.1007/s11249-011-9839-x>

[115] Piscanec, S., Ciacchi, L. C., Vesselli, E., Comelli, G., Sbaizero, O., Meriani, S., & De Vita, A. (2004). Bioactivity of TiN-coated titanium implants. *Acta Materialia*, 52(5), 1237-1245. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2003.11.020>

[116] Del Castillo, R., Chochlidakis, K., Galindo-Moreno, P., & Ercoli, C. (2022). Titanium nitride coated implant abutments: from technical aspects and soft tissue biocompatibility to clinical applications. A literature review. *Journal of Prosthodontics*, 31(7), 571-578. <https://doi.org/10.1111/jopr.13446>

[117] Al-Mosawi, A. I., & Abdulsada, S. A. (2024). Biopolymer-based coatings for anti-corrosion of Ti-alloys used in biomedical applications: A review. *Polymer Engineering & Science*, 64(5), 1905-1920. <https://doi.org/10.1002/pen.26681>

[118] Tharmaraj, M., Radhakrishnan, A., Ramani, A., & Srinivasan, N. (2025). Investigation and In Vitro Studies of a ZrO₂/g-C₃N₄ Composite Coated on 316L Stainless Steel for Biomedical Applications. *Materials and Corrosion*, 76(2), 284-294. <https://doi.org/10.1002/maco.202414525>

[119] Qi, J., Chen, K., Teng, S., & Li, X. (2024). Preparation and characterisation of gradient HA/TiN/Ti coatings for biomedical applications. *Surface Engineering*, 40(6), 826-837. <https://doi.org/10.1177/026708442412788>

[120] Tian, Y., Yan, Z., Jiang, L., Liu, R., Liu, B., Shao, Y., ... & Liu, M. (2024). Multiscale models of CVD process: review and prospective. *Materials*, 17(20), 5131. <https://doi.org/10.3390/ma17205131>

[121] Subhayu Choudhury. (2024). A Review Of The Sol-Gel Process And Its Application. *International Education and Research Journal (IERJ)*, 10(7). <https://doi.org/10.21276/IERJ24449856325648>

[122] Aydın, İ., Bahçepinar, A. I., Kırmızı, M., & Çipiloğlu, M. A. (2019). HA coating on Ti6Al7Nb alloy using an electrophoretic deposition method and surface properties

- examination of the resulting coatings. *Coatings*, 9(6), 402. <https://doi.org/10.3390/coatings9060402>
- [123] Al-Kaisy, H. A., Al-Tamimi, B. H., Hamad, Q. A., & Abed, M. S. (2024). Investigation of roughness, morphology, and wettability characteristics of biopolymer composite coating on SS 316L for biomedical applications. *International Journal of Biomaterials*, (1), 5568047. <https://doi.org/10.1155/2024/5568047>
- [124] Powojnska, A., Mystkowski, A., Gundabattini, E., & Mystkowska, J. (2024). Spin-Coating Fabrication Method of PDMS/NdFeB Composites Using Chitosan/PCL Coating. *Materials*, 17(9), 1973. <https://doi.org/10.3390/ma17091973>
- [125] Dorfman, M. R. (2002). Thermal Spray Basics. *Advanced Materials & Processes*, 160(7), 66.
- [126] Dorfman, M. R. (2018). Thermal spray coatings. In Handbook of environmental degradation of materials. *William Andrew Publishing*. 469-488. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-52472-8.00023-X>
- [127] Davis, J. R. (2004). Introduction to thermal spray processing. *Handbook of thermal spray technology*.
- [128] Anusha, K., Routara, B. C., & Guha, S. (2023). A review on high-velocity oxy-fuel (HVOF) coating technique. *Journal of The Institution of Engineers (India): Series D*, 104(2), 831-848. <https://doi.org/10.1007/s40033-022-00434-x>
- [129] Sun, L., Berndt, C.C., Gross, K.A. and Kucuk, A. (2001). Material Fundamentals and Clinical Performance of Plasma Sprayed Hydroxyapatite Coatings: Review, *J. Biomed. Mater. Res: Appl. Biomater*, 58, 570-592. <https://doi.org/10.1002/jbm.1056>
- [130] Herman, H., Sampath, S., & McCune, R. (2000). Thermal spray: current status and future trends. *MRS bulletin*, 25(7), 17-25. <https://doi.org/10.1557/mrs2000.119>
- [131] Abd Malek, M. H., Saad, N. H., Abas, S. K., & Shah, N. M. (2013). Thermal arc spray overview. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 46 (1), 012028. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/46/1/012028>
- [132] Sheoran, A. J., Kumar, H., Arora, P. K., & Moona, G. (2020). Bio-medical applications of additive manufacturing: a review. *Procedia Manufacturing*, 51, 663-670. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2020.10.093>
- [133] Gross BC, Erkal JL, Lockwood SY, et al. (2014). Evaluation of 3D printing and its potential impact on biotechnology and the chemical sciences. *Anal Chem*. 86(7), 3240–3253. <https://doi.org/10.1021/ac403397r>

- [134] Schubert C, van Langeveld MC, Donoso LA. (2014). Innovations in 3D printing: a 3D overview from optics to organs. *Br J Ophthalmol.* 98(2), 159–161. <https://doi.org/10.1136/bjophthalmol-2013-304446>
- [135] Haglin, J.M.; Eltorai, A.E.; Gil, J.A.; Marcaccio, S.E.; Botero-Hincapie, J.; Daniels, A.H. (2016). Patient-Specific Orthopaedic Implants. *Orthop. Surg.* 8, 417–424. <https://doi.org/10.1111/os.12282>
- [136] Barba, A.; DiezEscudero, A.; Maazouz, Y.; Rappe, K.; Espanol, M.; Montufar, E.B.; Bonany, M.; Sadowska, J.M.; Guillem-Marti, J.; OhmanMagi, C.; et al. (2017). Osteoinduction by Foamed and 3D-Printed Calcium Phosphate Scaffolds: Effect of Nanostructure and Pore Architecture. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9(48), 41722–41736. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b14175>
- [137] Karakılınç U., Yalçın B. ve Ergene B. (2019). Toz yataklı/beslemeli eklemeli imalatla kullanılan partiküllerin uygunluk araştırması ve partikül imalat yöntemleri, *Politeknik Dergisi*. 22(4), 801-810. <https://doi.org/10.2339/politeknik.423707>
- [138] Çevik, Z. A., Özsoy, K., & Erçetin, A. (2021). The effect of machining processes on the physical and surface morphology of Ti6Al4V specimens produced through powder bed fusion additive manufacturing. *International Journal of 3D Printing Technologies and Digital Industry*, 5(2), 187-194. <https://doi.org/10.46519/ij3dptdi.947650>
- [139] Khor, K. A., Li, H., & Cheang, P. (2003). Impact formation and microstructure characterization of thermal sprayed hydroxyapatite/titania composite coatings. *Biomaterials*, 24(13), 2233-2243. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00027-9](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00027-9)
- [140] Sun, Y., Zhang, X., Luo, M., Hu, W., Zheng, L., Huang, R., ... & Yuan, F. (2021). Plasma spray vs. electrochemical deposition: toward a better osteogenic effect of hydroxyapatite coatings on 3D-Printed titanium scaffolds. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 9, 705774. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2021.705774>
- [141] Farnoush, H., Muhaffel, F., & Cimenoglu, H. (2015). Fabrication and characterization of nano-HA-45S5 bioglass composite coatings on calcium-phosphate containing micro-arc oxidized CP-Ti substrates. *Applied Surface Science*, 324, 765-774. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.032>
- [142] Ansari, Z., Kalantar, M., Soriente, A., Fasolino, I., Kharaziha, M., Ambrosio, L., & Raucci, M. G. (2020). In-situ synthesis and characterization of chitosan/hydroxyapatite nanocomposite coatings to improve the bioactive properties of Ti6Al4V substrates. *Materials*, 13(17), 3772. <https://doi.org/10.3390/ma13173772>

- [143] Qi, J., Yang, Y., Zhou, M., Chen, Z., & Chen, K. (2019). Effect of transition layer on the performance of hydroxyapatite/titanium nitride coating developed on Ti-6Al-4V alloy by magnetron sputtering. *Ceramics International*, 45(4), 4863-4869. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.183>
- [144] Lenis, J. A., Bejarano, G., Rico, P., Ribelles, J. G., & Bolívar, F. J. (2019). Development of multilayer Hydroxyapatite-Ag/TiN-Ti coatings deposited by radio frequency magnetron sputtering with potential application in the biomedical field. *Surface and Coatings Technology*, 377, 124856. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.06.097>
- [145] Albayrak, H., Ayata, M., & Demirel, B. (2023). Recycling selective laser melting alloy powder on cobalt chromium-to-ceramic bond strength. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 130(5), 786-e1. <https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2023.08.008>
- [146] Kazemi, M., Ahangarani, S., Esmailian, M., & Shanaghi, A. (2020). Investigation on the corrosion behavior and biocompatibility of Ti-6Al-4V implant coated with HA/TiN dual layer for medical applications. *Surface and Coatings Technology*, 397, 126044. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126044>
- [147] Blum, M., Sayed, M., Mahmoud, E. M., Killinger, A., Gadow, R., & Naga, S. M. (2021). In vitro evaluation of biologically derived hydroxyapatite coatings manufactured by high velocity suspension spraying. *Journal of Thermal Spray Technology*, 1-14. <https://doi.org/10.1007/s11666-021-01265-0>
- [148] Kobayashi, A. (2000). Formation of TiN coatings by gas tunnel type plasma reactive spraying. *Surf. Coat. Technol.* 132(2-3), 152-157. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00725-8](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00725-8)
- [149] Yanchun, D.; Dianran, Y.; Jining, H.; Jianxin, Z.; Lisong, X.; Xiangzhi, L. (2008). Studies on nanocrystalline TiN coatings prepared by reactive plasma spraying. *J. Nanomater.* 1-7. <https://doi.org/10.1155/2008/690951>
- [150] Dorozhkin, S. V. (2010). Bioceramics of calcium orthophosphates. *Biomaterials*. 31(7), 1465-1485. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.11.050>.
- [151] Gross, K. A.; Berndt, C. C. (2002). Biomedical application of apatites. *Rev. Mineral. Geochem.* 48(1), 631-672. <https://doi.org/10.2138/rmg.2002.48.17>
- [152] Sopyan, I.; Mel, M.; Ramesh, S.; Khalid, K. A. (2007). Porous hydroxyapatite for artificial bone applications. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 8(1-2), <https://doi.org/10.1016/j.stam.2006.11.017>

- [153] Zou, D., Yan, D., He, J., Xiao, L., & Dong, Y. (2008). TEM characterization of the TiN coatings fabricated by reactive plasma spraying. *Chinese Science Bulletin*, 53, 1753-1756. <https://doi.org/10.1007/s11434-008-0090-2>
- [154] Xiao, L., Yan, D., He, J., Zhu, L., Dong, Y., Zhang, J., & Li, X. (2007). Nanostructured TiN coating prepared by reactive plasma spraying in atmosphere. *Applied Surface Science*, 253(18), 7535-7539. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.03.062>
- [155] Zou, D., Yan, D., Xiao, L., Dong, Y., & Zhen, L. (2007). Grain characterization of nanostructured TiN coatings prepared by reactive plasma spraying. *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films*, 39(10), 832-835. <https://doi.org/10.1002/sia.2598>
- [156] Unabia, R. B., Bonebeau, S., Candidato Jr, R. T., & Pawłowski, L. (2018). Preliminary study on copper-doped hydroxyapatite coatings obtained using solution precursor plasma spray process. *Surface and Coatings Technology*, 353, 370-377. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.09.008>
- [157] Baizhan, D., Sagdoldina, Z., Buitkenov, D., Kambarov, Y., Nabioldina, A., Zhumabekova, V., & Bektasova, G. (2023). Study of the Structural-Phase State of Hydroxyapatite Coatings Obtained by Detonation Spraying at Different O₂/C₂H₂ Ratios. *Crystals*, 13(11), 1564. <https://doi.org/10.3390/cryst13111564>
- [158] Sargin, F., Erdogan, G., Kanbur, K., Turk, A. (2021). Investigation of in vitro behavior of plasma sprayed Ti, TiO₂ and HA coatings on PEEK. *Surface and Coatings Technology*. 411, 126965. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.126965>
- [159] Levingstone, T. J., (2008). Optimisation of plasma sprayed hydroxyapatite coatings (Doctoral dissertation). Dublin City University.
- [160] Albrektsson, T., Johansson, C., (2001). Osteoinduction, osteoconduction and osseointegration. *European Spine Journal*, 10(2), 96–101. <https://doi.org/10.1007/s005860100282>
- [161] Tirrell, M., Kokkoli, E., Biesalski, M., (2002). The role of surface science in bioengineered materials. *Surface Science*, 500(1–3), 61–83. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(01\)01548-5](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01548-5)
- [162] Roşu, R. A., Şerban, V. A., Bucur, A. I., Dragoş, U. (2012). Deposition of titanium nitride and hydroxyapatite-based biocompatible composite by reactive

plasma spraying. *Applied Surface Science*, 258(8), 3871–3876. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.12.049>

[163] Tobin EJ. (2017). Recent coating developments for combination devices in orthopedic and dental applications. a literature review. *Adv Drug Deliv Rev.* 112, 88–100. <https://doi.org/10.3390/met9101039>

[164] Kadyroldina, A., Alontseva, D., Voinarovych, S., Łatka, L., Kyslytsia, O., Azamatov, B., ... & Burburska, S. (2022). Microplasma spraying of hydroxyapatite coatings on additive manufacturing titanium implants with trabecular structures. *Mater. Sci*, 40, 28-42. <https://doi.org/10.2478/msp-2022-0043>

[165] Schwarz, M. L., Kowarsch, M., Rose, S., Becker, K., Lenz, T., & Jani, L. (2009). Effect of surface roughness, porosity, and a resorbable calcium phosphate coating on osseointegration of titanium in a minipig model. *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*, 89(3), 667-678. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.32000>

[166] Xue, W., Tao, S., Liu, X., Zheng, X., & Ding, C. (2004). In vivo evaluation of plasma sprayed hydroxyapatite coatings having different crystallinity. *Biomaterials*, 25(3), 415-421. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00545-3](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00545-3)

[167] Dey, A., Mukhopadhyay, A. K., Gangadharan, S., Sinha, M. K., Basu, D., & Bandyopadhyay, N. R. (2009). Nanoindentation study of microplasma sprayed hydroxyapatite coating. *Ceramics International*, 35(6), 2295-2304. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.01.002>

[168] Alontseva, D. L., Abilev, M. B., Zhilkashinova, A. M., Voinarovych, S. G., Kyslytsia, O. N., Ghassemieh, E., ... & Łatka, L. (2018). Optimization of hydroxyapatite synthesis and microplasma spraying of porous coatings onto titanium implants. *Advances in Materials Science*, 18(3), 79-94. <https://doi.org/10.1515/adms-2017-0043>

[169] Guillem-Marti, J., Cinca, N., Punset, M., Cano, I. G., Gil, F. J., Guilemany, J. M., & Dosta, S. (2019). Porous titanium-hydroxyapatite composite coating obtained on titanium by cold gas spray with high bond strength for biomedical applications. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 180, 245-253. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2019.04.048>

- [170] Majzoobi, G. H., Rahmani, K., Mohammadi, M., Bakhtiari, H., & Das, R. (2023). Tribological behaviour of Ti/HA and Ti/SiO₂ functionally graded materials fabricated at different strain rates. *Biotribology*, 35, 100233. <https://doi.org/10.1016/j.biotri.2022.100233>
- [171] Khethier Abbass, M., Jasim, A. N., Jasim, M., Khashan, K. S., & Issa, M. J. (2020). Improving Bio Corrosion Resistance of the Single Layer of Nano Hydroxyapatite and Nano YSZ Coating on the Ti6Al4V Alloy Using Electrophoretic Deposition. *Solid State Technology*, 63(6), 18584-18597. <https://solidstatetechnology.us/index.php/JSST/article/view/7999>
- [172] Coşkun, M. İ., Karahan, İ. H., Yücel, Y., & Golden, T. D. (2016). Optimization of electrochemical step deposition for bioceramic hydroxyapatite coatings on CoCrMo implants. *Surface and Coatings Technology*, 301, 42-53. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.12.076>
- [173] Drevet, R., Aaboubi, O., & Benhayoune, H. (2012). In vitro corrosion behavior of electrodeposited calcium phosphate coatings on Ti6Al4V substrates. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16, 3069-3077. <https://doi.org/10.1007/s10008-012-1742-3>
- [174] Butt, M. S., Afsheen, R., Saeed, H., Javed, N., & Ghaffar, A. (2024). Promoting Surgical Pin Performance: Chitosan and Hydroxyapatite-Based Nano-composite Coatings for Antimicrobial and Corrosion Protection. *Results in Engineering*, 25, 103714. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2024.103714>
- [175] Corona-Gomez, J., Sandhi, K. K., & Yang, Q. (2022). Wear and corrosion behaviour of nanocrystalline TaN, ZrN, and TaZrN coatings deposited on biomedical grade CoCrMo alloy. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 130, 105228. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2022.105228>
- [176] Hikov, T., Nikolova, M., & Petrov, P. (2020). Effect of TiN/TiO₂ multilayer coatings on the properties of stainless steel for biomedical applications. *In Journal of Physics: Conference Series*, 1492(1), 012029. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1492/1/012029>
- [177] Kim, E. J., Jeong, Y. H., Choe, H. C., & Brantley, W. A. (2014). Electrochemical behavior of hydroxyapatite/TiN multi-layer coatings on Ti alloys. *Thin Solid Films*, 572, 113-118. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.08.035>
- [178] Topuz, M., & Dikici, B. (2023). In-vitro corrosion performance of hydroxyapatite-coated Al2024 in simulated body fluid: A comparative study. *Niğde*

Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 12(3).

<https://doi.org/926-934.10.28948/ngmuh.1263697>

[179] Mohseni, E., Zalnezhad E. and Bushroa, A. R. (2014). Comparative investigation on the adhesion of hydroxyapatite coating on Ti-6Al-4V implant: A review paper. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 48, 238–257. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2013.09.030>

