

**HVOF TEKNİĞİYLE Ti6Al4V METAL ALTLIK
YÜZEYİNE FARKLI SİLİKA KAYNAĞI İÇEREN
BİYOSERAMİKLERİN KAPLANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Betül Gökçen BOHUR

DANIŞMAN

Doç. Dr. Atilla EVCİN

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

Haziran 2018

Bu tez çalışması 15.FEN BİL.24 numaralı proje ile AKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HVOF TEKNİĞİYLE Ti6Al4V METAL ALTLIK YÜZEYİNE
FARKLI SİLİKA KAYNAĞI İÇEREN BİYOSERAMİKLERİN
KAPLANMASI**

Betül Gökçen BOHUR

DANIŞMAN

Doç. Dr. Atilla EVCİN

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Haziran 2018

TEZ ONAY SAYFASI

Betül Gökçen BOHUR tarafından hazırlanan “HVOF tekniğiyle Ti6Al4V Metal Altlık Yüzeyine Farklı Silika Kaynağı İçeren Biyoseramiklerin Kaplanması” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 29/06/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği** ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Atilla EVCİN
AKÜ Mühendislik Fakültesi

Başkan : Doç. Dr. M. Serhat BAŞPINAR
AKÜ Teknoloji Fakültesi

Üye : Doç. Dr. Atilla EVCİN
AKÜ Mühendislik Fakültesi

Üye : Doç. Dr. Nalan ÇİÇEK BEZİR
SDÜ Fen Edebiyat Fakültesi

İmza

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun
...../...../..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....
Prof. Dr. İbrahim EROL
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

29/06/2018

İmza

Betül Gökçen BOHUR

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

HVOF TEKNİĞİYLE Ti6Al4V METAL ALTLIK YÜZEYİNE FARKLI SİLİKA KAYNAĞI İÇEREN BİYOSERAMİKLERİN KAPLANMASI

Betül Gökçen BOHUR

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Atilla EVCİN

Bu çalışmada; farklı SiO₂ katkılı biyoseramikler Ti6Al4V metal altlık üzerine HVOF tekniğiyle kaplanmıştır. İmplant olarak yaygın kullanıma sahip Ti6Al4V alaşımlı malzeme, SiO₂ katkılı hidroksiapatitle kaplandıktan sonra, kaplamanın karakterizasyonu yapılmıştır. Kaplama malzemesinin mineralojik analizi, kaplama kalınlığı, temas açısı, sentetik vücut sıvısında (SBF) bekletme sonucu oluşan ağırlık artışı, ağırlık değişim verileri ölçümleri ile aşınma analizleri yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda diatomit katkılı, SiO₂ katkılı ve biyoaktif cam katkılı hidroksiapatit tozlarıyla yapılan kaplamaların katkısız hidroksiapatit tozuyla yapılan kaplamaya göre daha üstün özellikler sergilediği görülmüştür.

2018, x + 60 sayfa

Anahtar Kelimeler: Biyomalzemeler, Hidroksiapatit, Biyouyumluluk, HVOF, Ti6Al4V, Kaplama, SiO₂

ABSTRACT

M.Sc Thesis

COATING OF BIOCERAMICS CONSISTING OF DIFFERENT SILICA SOURCES ON Ti6Al4V METAL SUBSTRATE USING HVOF TECHNIQUE

Betül Gökçen BOHUR

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Materials Science and Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Atilla EVCİN

In this study, different SiO₂ added bioceramics were coated on Ti6Al4V metal substrate. Widely used implant material Ti6Al4V was coated with SiO₂ added hydroxyapatite and coating was characterized. Mineralogical analysis of coating material, coating thickness, contact angle and weight gain after holding SBF data were measured and corrosion analysis were carried out. As a result of the analysis, it's observed that diatomite-HA, SiO₂-HA and bioactive glass-HA powders gave more superior results to coatings made with pure hydroxyapatite powder.

2018, x + 60 pages

Keywords: Biomaterials, Hydroxyapatite, Biocompatible, HVOF, Ti6Al4V, Coating, SiO₂.

TEŞEKKÜR

Bu araştırmada birlikte çalışma imkânı vermesi, çalışma konusunun belirlenmesi ve sonucun hazırlanması konusunda yapmış olduğu katkılardan ötürü öncelikle tez danışmanım Doç Dr. Atilla EVCİN'e, araştırma ve yazım aşamasında verdiği maddi ve manevi desteklerden ötürü eşim Ahmet BOHUR'a ve her koşulda bana destek olan canım aileme teşekkür ediyorum.

Bu tez çalışması 15. FEN BİL. 24 numaralı proje ile AKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiş olup desteklerinden dolayı AKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na teşekkür ederim.

Betül Gökçen BOHUR
AFYONKARAHİSAR, 2018

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
RESİMLER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1 Biyomalzemeler ve Sınıflandırılması	4
2.1.1 Metaller	4
2.1.2 Polimerler.....	6
2.1.3 Biyoseramikler.....	7
2.1.4 Kompozitler	8
2.2 Biyoyumluluk	9
2.3 Kalsiyum Fosfat Mineraller ve Hidroksiapatit	10
3. HVOF TEKNİĞİ VE UYGULANMASI	13
3.1 Yüksek Hızlı Oksi-Yakıt (HVOF) Tekniği	13
3.2 Yüksek Hızlı Oksi-Yakıt(HVOF) Tekniğiyle Biyoseramik Kaplanması	19
4. BİYOAKTİF CAMLAR VE CAM SERAMİKLER	20
5. MATERYAL VE METOT	23
5.1 Kullanılan Biyomalzemeler ve Sınıflandırılması	23
5.1.1 Diatomit.....	23
5.1.2 Kuartz - SiO ₂	25
5.1.3 Biyoaktif cam	26
5.2 HA Toz Üretimi	27
5.3. Ti Alaşımı	28
5.4 HVOF Metodunun Uygulanması.....	29
5.5 Kaplamalara Yapılan Analizler.....	32
5.5.1 Mineralojik (Faz) Analizi (X-Işını Kırınımı, XRD).....	32

5.5.2 Mikro Yapı (Taramalı Elektron Mikroskobu SEM) Analizi.....	33
5.5.3 Temas Açısı Analizi.....	34
5.5.4 SBF’ de (4, 7, 14, 21, 28 Gün) Bekletme.....	35
5.5.5 Aşınma Analizi.....	36
5.5.6 Korozyon Testi.....	37
6. BULGULAR	38
6.1 DTA/TG Analiz Sonuçları.....	38
6.2 XRD Analiz Sonuçları	38
6.3 SEM Analiz Sonuçları	39
6.4 Yüzey Pürüzlülüğü Sonuçları	45
6.5 Temas Açısı Sonuçları	47
6.6 SBF’de Bekletme Sonuçları.....	48
6.7 Aşınma ve Korozyon Testi Sonuçları	50
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	53
8. KAYNAKLAR.....	55
8.1 İnternet Kaynakları	59

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Al ₂ O ₃	Alümina
Al	Alüminyum
Ca	Kalsiyum
Ca (NO ₃) ₂ 4H ₂ O	Kalsiyum Nitrat Tetra Hidrat
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	Hidroksiapatit
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH, F, Cl) ₂	Apatit Genel Formülü
CaP	Kalsiyum Fosfat
Co-Cr	Kobalt-Krom
DH	Diatomit
GPa	Gigapaskal
HA	Hidroksiapatit
K	Potasyum
Kg	Kilogram
m	Metre
Mg	Miligram
mm	Milimetre
MPa	Megapaskal
Na	Sodyum
NH ₄ OH	Amonyum Hidroksit
°C	Santigrat Derece
Si	Silisyum
Ti	Titanyum
Ti6Al4V	Titanyum 6 - Alüminyum 4 - Vanadyum
µm	Mikrometre

Kısaltmalar

AFM	Atomik Güç Mikroskobu
APS	Atmosferik Plazma Sprey
ASTM	Amerikan Malzeme Test Birliği
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
EPD	Elektroforetik Kaplama
FS	Alev Sprey
HVOF	Yüksek Hızlı Oksi-Yakıt Tekniği
KIC	Kırılma Tokluğu
PA	Poliasetal
PE	Polietilen
PEO	Plazma elektrolitik oksidasyon
PET	Polietilenteraftalat
PGA	Poliglikolik asit
PLA	Polilaktik Asit

Kısaltmalar (Devam)

PMMA	Polimetilmetakrilat
PS	Polisülfon
PTFE	Politetrafloroetilen
PU	Poliüretan
PVD	Fiziksel Buhar Biriktirme
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SR	Silikon Kauçuk
TCP	Trikalsiyum fosfat
TGA	Termogravimetrik Analiz
XRD	X-Işınları Difraktometresi
YBS	Yapay Beden Sıvısı

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 5.1 Diatomitin x-ışınları difraktometresi grafiği.....	24
Şekil 5.2 Biyoaktif cam üretim akım şeması.....	26
Şekil 5.3 Hidrosiapatit üretim akım şeması	27
Şekil 5.4 HVOF kaplama uygulama aşamaları	29
Şekil 6.1 Metalik hidroksiapatit tozlarının DTA/TG diyagramı	38
Şekil 6.2 XRD toz modellemeleri	39
Şekil 6.3 Kullanılan katkı malzemesine göre kaplama kalınlıkları.....	40
Şekil 6.4 Katkısız HA kaplama kalınlığına ait SEM görüntüsü.....	41
Şekil 6.5 Katkısız HA kaplamaya ait EDX grafiği	42
Şekil 6.6 Diatomit HA kaplama kalınlığına ait SEM görüntüsü	42
Şekil 6.7 Diatomit HA kaplamaya ait EDX grafiği.....	43
Şekil 6.8 SiO ₂ HA kaplama kalınlığına ait SEM görüntüsü.....	43
Şekil 6.9 SiO ₂ HA kaplamaya ait EDX grafiği	44
Şekil 6.10 Biyoaktif cam HA kaplama kalınlığına ait SEM görüntüsü	44
Şekil 6.11 Biyoaktif cam HA kaplamaya ait EDX grafiği	45
Şekil 6.12 Yüzey pürüzlülüğü sonuçları	46
Şekil 6.13 Ağırlık değişimi diyagramı	49
Şekil 6.14 Aşınma test sonuçları	50
Şekil 6.15 Korozyon test sonuçları grafiği.....	52

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Metalik biyomalzemelerin mekanik özellikleri	6
Çizelge 2.2 Polimerik biyomalzemelerin tıbbi kullanım alanları.....	7
Çizelge 3.1 Kaplama yöntemlerinin karakteristik özelliklerin kıyaslanması.....	16
Çizelge 5.1 Diatomitin fiziksel test sonuçları	24
Çizelge 5.2 Diatomitin kimyasal analiz sonuçları.....	25
Çizelge 5.3 Titanyum alaşımlarının kimyasal kompozisyonu ve mekanik değerleri.....	28
Çizelge 5.4 HVOF parametreleri.....	31
Çizelge 5.5 Kokubo'nun kan plazması ve SBF iyon konsantrasyonu	35
Çizelge 6.1 Katkısız HA, katkılı HA kaplamaların SBF sıvısı ile yapılmış temas açısı değerleri	47
Çizelge 6.2 SBF'de bekletme sonuçları	48
Çizelge 6.3 Korozyon hız sonuçları	51

RESİMLER DİZİNİ

	Sayfa
Resim 3.1 HVOF şematik gösterimi	14
Resim 3.2 HA tozlarının splatlarının şematik görüntüsü	18
Resim 5.1 Manyetik karıştırıcılar.....	28
Resim 5.2 Numunelerin taşlanması.....	30
Resim 5.3 Buhar basınçlı tabanca ile Ti6Al4V numunelerin temizlenmesi	30
Resim 5.4 HVOF Tabancasına Toz Besleme ve Püskürtme İşlemi.....	31
Resim 5.5 HVOF’la kaplanmış numuneler	32
Resim 5.6 Shimadzu XRD-6000 markalı XRD Cihazı.....	33
Resim 5.7 LEO 1430vp markalı SEM	34

1. GİRİŞ

İnsanlar yaşamları boyunca hastalıklarla kazalarla iç içedir. Hastalık ve kazaların sonucu vücutta doku ve organ hasarı ya da kaybı gözlenmektedir. Gözlenen doku ve organ hasarının zarar görme şiddetine göre aynı işlevi görebilen vücuda uyumlu ve biyolojik fonksiyonları yerine getiren biyomalzemeler kullanılmalıdır (Pasinli 2014).

Metaller, polimerler, seramikler ve kompozitler olmak üzere dört ana gruba ayrılan biyomalzemeler, insan bedeninde zarar görmüş dokuların ve fonksiyonunu kaybetmiş kısımlarının yenilenmesi, düzeltilmesi veya fonksiyonun tekrar kazanması amacıyla kullanılmakta ve araştırma konusu olmaktadır. Biyomalzemelerin seramik kısmında yer alan malzemelere biyoseramik adı verilmektedir. Biyoseramikler, polikristalin yapılu seramik (alümina ve hidroksiapatit), biyoaktif cam, biyoaktif cam seramikler veya biyoaktif kompozitler (polietilenhidroksiapatit) şeklinde hazırlanabilmektedir (Kükürtcü 2008).

Nanoteknoloji alanındaki önemi göz önüne alındığında, teknolojiadaki gelişmelerin de yardımlarıyla, nanoyapıda malzeme üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi konusundaki çalışmalar, biyoseramiklerin önemini göstermektedir.

Kükürtcü'nün (2008) tanımına göre, biyoaktif camlar ve biyoaktif cam-seramikler, kırılğan, islenmesi zor, düşük mekanik dayanıma sahip, esnek olmayan ve yüksek yoğunluğa sahip malzemelerdir. Biyoyumluluklarının yüksek olması ve aşınma mukavemetleri sayesinde bu malzemeler tıp alanında özellikle rağbet görmektedirler. Biyoaktif camlar, aynı zamanda kemik yenilenmesinde görev alan hücreleri aktive etmek suretiyle de yeni kemik oluşumunu sağlama fonksiyonunu sunmaktadırlar.

Bu çalışmada biyoseramiklerle kaplanacak altlık yüzey olarak kullanılan Ti6Al4V malzemesini ele alırsak, Ti6Al4V en popüler titanyum alaşımı olarak bilinmekte ve dünya titanyum pazarında %50 gibi yüksek bir oranda kullanılmaktadır. Ti6Al4V alaşımının bu oranda tercih edilmesi, başlıca, yüksek korozyon direnci ve düşük yoğunluğu ile statik ve dinamik dayanımının yüksek olmasından kaynaklanmaktadır (Gündüz *et al.* 2010).

Ti ve Ti alaşımları gibi metalik alaşımlar, yıpranma dayanımının düşüklüğünden dolayı bu tarz ortamlarda kullanımları esnasında meydana gelen iyon çözünmeleri nedeniyle, alerjik doku reaksiyonlarına sebep olabilmektedirler. Bu gibi olumsuzlukları ortadan kaldırmak veya minimize etmek, diğer bir tanımla biyouyumluluk ve biyoaktifliği artırma amacıyla implant malzemesi olarak seçilen Ti6Al4V'nin HA ile kaplaması yapılmaktadır.

Literatürde kısaca HA olarak tanımlanan hidroksiapatit bileşiği canlı vücudundaki kemik dokunun en önemli mineral bileşenidir. Doğal kemiğin mineral yapısında minimum %90 oranında HA bulunur. Çeşitli kemik hastalıklarının ve bozukluklarının giderilmesinde ihtiyaç duyulan kemik doku malzemeleri günümüzde büyük ölçekte sentetik olarak üretilen HA bileşiğinden elde edilmektedir. Mükemmel biyouyumluluğunun yanında, sentetik HA doğal kemiğin birçok özelliğini taklit etmektedir. HA doku-implant arayüzünde kemik ve malzemenin arasında bağ oluşturan spesifik bir biyolojik tepkiye neden olmaktadır). Bu özelliğe biyoaktivite denilmektedir. Biyoaktif bir malzeme implantın kemik tümleşimine destek vererek onun sabitlenmesine ve hareketten kaynaklı zarar görmesine engel olmaktadır. Ancak, HA'daki biyoaktif süreçler diğer biyoaktif malzemelere kıyasla bazı dezavantajlar sunmaktadır. Örneğin, SiO₂ esaslı camlardaki biyoaktivite reaksiyonları birkaç dakikada gerçekleşirken, HA da günler alabilmektedir. Birçok makale, SiO₂'nin kemik oluşumu, kemik, diş ve bazı omurgasız iskeletlerin büyümesi ve gelişimi üzerindeki önemini belirtmiştir. Artan bulgular SiO₂ katılımının biyoaktif seramiklerin in vitro biyoaktivitelerine katkıda bulunduğunu göstermektedir

Bu çalışmada katkısız HA, diatomit-HA, SiO₂-HA ve biyoaktif cam-HA gibi farklı SiO₂ kaynaklı malzemelerin Ti6Al4V metal altlık üzerine HVOF tekniğiyle kaplanması amaçlanmış olup bu yönüyle çalışmamız daha önce yapılan çalışmalardan farklılık göstermektedir. Yukarıda belirtilen diatomit-HA, SiO₂-HA ve biyoaktif cam-HA malzemeleriyle yapılması amaçlanan kaplama ilk kez bu çalışmada gerçekleştirilmiştir. SiO₂ katkısının hidroksiapatit biyoseramiklerinin fiziksel ve mekanik özelliklerini, biyouyumluluğunu geliştirdiği literatürde yer almaktadır. SiO₂ içeriği yüksek olan diatomitin biyoseramiklerde aynı iyileştirmeyi yapacağı beklenmektedir.

Konuyla ilgili daha önce yapılan çalışmaları inceleyecek olursak, Yılmaz ve Evis, 2014'deki titanyum alaşımının selenat eklenmiş hidroksiapatit ile kaplanması adlı çalışmalarında, selenyumun hidroksiapatit kaplama yapısına eklenmesini ilk defa denemiş; Durdu, 2014 yılında yaptığı çalışmada plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) yöntemiyle farklı akım yoğunlukları ve farklı kaplama sürelerinde Ti6Al4V alaşımı yüzeyinde tek aşamada titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı biyoseramik kompozit kaplama yapısı oluşturmuş; Kılınç, 2016 yılında yumurta kabuğu atıklarının kalsiyum esaslı başlangıç malzemesi olarak kullanılması ile hazırlanan çözeltiyi, Ti6Al4V altlıklar üzerine kaplama olarak uygulamış; Kırman, 2016 yılında yaptığı çalışmasında, Ti6Al4V altlıklar üzerine HA kaplanmasında, literatürde ilk defa insan kan plazmasındaki iyon konsantrasyonu ile tam uyumlu yeni bir YBS reçetesi ortamında çalışmış; Yavaş, 2017 yılında Ti6Al4V implantların elektroforetik biriktirme yöntemi ile hidroksiapatit kaplanması adlı çalışmasında, üretilen HA tozlarının mikroyapısı inceleyerek topaklaşmadan dolayı aglomere halde görüldüğünü tespit etmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Biyomalzemeler ve Sınıflandırılması

Biyomalzemeler, vücut içerisinde hastalık veya kazalar nedeniyle meydana gelen olumsuzluklar, kısmen veya tamamen oluşan fonksiyon yitimleri ve aksaklıkların ortadan kaldırılması veya azaltılması, ayrıca işlev kaybı yaşayan ilgili kısım veya dokuların bu kayıplarının ve etkilerinin ortadan kaldırılması amacıyla kullanılan malzemelerdir. Biyomalzemelerin kullanım yerlerinin canlı vücudu olması nedeniyle kısmen veya sürekli bir biçimde vücut dokuları ve vücut sıvılarıyla temas halindedirler. Bu temas nedeniyle uygulama esnasında veya sonrasında ortaya çıkan doku uyumsuzlukları veya reaksiyonları da değinilen vücut içi dokuları ve sıvılarıyla temasın sonucudur.

Biyomalzemeler, insan vücudunun farklı kısımlarında farklı fonksiyonları sağlamak amacıyla kullanıldığından, her bir kullanım amacına göre farklılaşan ortamlar ve dirençlerle karşılaşmaktadır. Basınç ve gerilime maruz kalan kemik, kas ve tendonlar ile yine benzer gerilime maruz kalan dişlere yönelik kullanılan biyomalzemelerin, aşınma ve gerilim direnci göstermesi beklenirken; sürekli kan akışını sağlayan kalbe uygulanan yapay kalp kapağı gibi biyomalzemelerin doku uyumu ve vücut sıvısına dayanımı önem arz etmektedir. Sadece vücut içi uygulamalarla sınırlı kalmayarak vücut dışından bir organ veya doku fonksiyonun yerine getirme amacıyla kullanılan cihazlar da biyomalzemeler sınıfında olup bunlar da kullanım alanı bakımından çeşitli ve yaygındırlar.

Giriş kısmında değindiğimiz üzere dört ana gruba ayrılan biyomalzemeler içerisinde tıbbi uygulama alanları göz önüne alındığında, polimerik ve metalik biyomalzemelerin tıbbi alandaki kullanımları, seramik ve kompozit biyomalzemelere göre daha yaygındır.

2.1.1 Metaller

Metalik biyomalzemeler mekanik, elektrik, termal ve biyouyumluluk özellikleri dolayısıyla biyouygulama alanlarında tercih edilmektedir. Seramik ve polimerler gibi

diğer biyomalzemelerle karşılaştırıldığında metalik biyomalzemeler kristal yapıları ve sahip oldukları güçlü metalik bağlar nedeniyle daha iyi dayanım özelliklerine sahiptirler (Özkan *et al.* 2016). 1900'lü yılların başından beri kalça ve diz protezleri, iğneler, vidalar ve plakalar gibi klinik ortopedi ağırlıklı olarak kullanılmaktadırlar (Murugan and Ramakrishna 2005). Bunun yanında çene ve ağız cerrahisi implantasyonu ile kalp pili ve stent örneklerinde olduğu gibi kardiyovasküler cerrahi alanında da uygulamaları mevcuttur.

Metalik biyomalzemelerin uygulama sonrasında ortaya çıkardığı bazı dezavantajlar da mevcut olup bunlar arasında temas yüzeyinde korozyon oluşumu, metalik biyomalzemenin biyobozunurluk özelliği ve bu bozunmanın mekanik gücün erken bozulmasına neden olabilmesi, çelik, Co-Cr veya Ti alaşımları gibi metallerin uzun süreli varlığı sonucu vücudun aşırı duyarlılık göstermesi, enfeksiyon ve iltihaplanma riski, implemente edilen biyometalin etrafında oluşabilecek doku kayıpları sayılabilir (Prasad *et al.* 2017). Bundan dolayı biyomedikal uygulamalar için metalleri ve alaşımları seçerken göz önünde bulundurulması gereken temel hususlar, biyoyumluluk, uygun mekanik özellikler, korozyon direnci ve makul maliyettir (Dedeoğlu 2013).

Metalik biyomalzemeler; titanyum ve alaşımları, paslanmaz çelikler, kobalt-krom alaşımları daha yaygın olmakla birlikte, tantal alaşımları, altın, amalgam ve diğer metal alaşımları şeklinde sınıflandırılabilir. Bu çalışmada kullanacağımız Ti6Al4V, biyomalzeme olarak en yaygın kullanılan titanyum alaşımıdır. Bu alaşım ağırlıkça %5.5-6.5 alüminyum, %3.5-4.5 vanadyum ve geri kalan miktarda titanyumdan oluşur. Paslanmaz çelikler ve Co-Cr alaşımları korozyonlu yorulma hasarına karşı duyarlıdırlar. Oluşan korozyon ürünleri biyoyumluluk problemleri ortaya çıkarmaktadır. Titanyum alaşımlarının en büyük avantajı korozyon direncinin ve biyoyumluluğunun diğer metalik malzemelere göre yüksek olmasıdır. Titanyumun elastisite modülü yaklaşık 110 MPa olup bu değer Co alaşımlarının yaklaşık yarısı kadardır. Bununla beraber, bu malzemeler düşük aşınma direnci ve zayıf tribolojik özellikler sergilemektedir. Bazı metalik biyomalzemelerin mekanik özellikleri Çizelge 2.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1 Metalik biyomalzemelerin mekanik özellikleri (Murugan and Ramakishna 2005).

Metals	Young's Modulus(GPa)	Tensile Strength(MPa)	Hardness (Vickers,kg/mm ²)	Fatigue Strength(MPa)
Ti	110	300-740	120-220	240
Ti6Al4V Alloy	120	860-1140	310	280-660
Stainless Steel	190	500-950	130-180	260-280
Co-Cr Alloy	210	665-1277	300-400	200-300

2.1.2 Polimerler

Polimerler, belirli uygulama alanları için uygun fiziksel ve kimyasal özellikleri sağlayacak şekilde tasarlanıp sentezlenebilir özellikte olup bu özelliklerinden dolayı biyomedikal uygulamaların ortopedik, dental, yumuşak doku ve kardiyovasküler gibi alanlarında en yaygın kullanılan materyallerdir. Polimerler fiziksel yapısı bakımından vücuttaki yumuşak dokulara benzer özellik gösterdiğinden cilt, kas, kıkırdak, damar ve lens gibi özel dokuya sahip bölgelerde, protez malzemesi olarak kullanılabildiği gibi diş hekimliği ve ilaç endüstrisinde de yoğun olarak kullanılmaktadır. Polietilen(PE), polilaktik asit (PLA), politetrafloroetilen (PTFE), polimetilmetakrilat (PMMA), polietilenteraftalat (PET), poliasetal (PA), poliüretan (PU), silikon kauçuk (SR), polisülfon (PS), ve poliglikolik asit (PGA) gibi polimerik biyomalzemeler özellikle tıp alanındaki uygulamalar açısından öneme sahip olup farklı yapı ve şekilleri (jel yapı, film yapı, boncuk yapı, nanopartikül yapı, lif yapı) nedeniyle bu alanda alternatif fonksiyon sunabilme özelliği gösterirler (Lee *et al.* 2000). Polimerik biyomalzemeler ve bunların uygulama alanlarına yönelik veri Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Polimerik biyomalzemelerin tıbbi kullanım alanları (Gökçek 2006).

Polimer	Uygulama
Akrilik, polietilen, silikon, poli(vinilklorid) (PVC)	Kulak ve kulak parçaları
Akrilik, ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilen (UHMWPE), epoksi	Takma diş
Akrilik, PVC, poliüretan (PU)	Yüz protezi
Akrilik, silikon, naylon	Soluk borusu
Polyester, silikon, PVC	Kalp ve kalp bileşenleri
Polietilen, acetal	Kalp hızlandırıcısı
Polyester, polyaldehit, PVC	Akciğer, karaciğer ve böbrek parçaları
Polietilen, polipropilin (PP), PVC	Yemek borusu parçaları
PVC, polyester	Kan damarları
PU	Biyolojik olarak indirgenebilir dikişler
Silikon, PVC, naylon	Sindirim sistemi parçaları
Silikon, UHMWPE	Parmak eklemleri
Akrilik, naylon, silikon, PU, PP, UHMWPE	Kemikler ve eklem yerleri
Polietilen	Diz eklemi

Son on yıldan beri, polimer sentezi, işlenmesi ve karakterizasyonu yöntemleri hızla gelişmekte ve bu da yeni polimerik biyomalzemeleri tasarlamak ve biyolojik sistemler ile polimerik malzemeler arasındaki biyolojik davranışları anlamak için zorluklar ve fırsatlar getirmektedir. Bununla birlikte, birçok sentetik polimer biyouyumluluk özelliği yönüyle sorunlarla karşılaşıldığından dolayı, bu malzemelerin biyouyumluluklarının artırılmasına yönelik laboratuvar ve deneysel çalışmalar sürdürülmektedir.

2.1.3 Biyoseramikler

Vücutta veya biyolojik replasman çalışmaları esnasında kullanılan cam, seramik ve cam-seramik formlar halinde bulunan biyomalzemeler sınıfına biyoseramikler adı verilir. Biyoseramik malzemelerin, biyouyumluluklarının üstün olması, zehirleyici etki göstermemesi, alerjik ve kanserojen olmamaları, kararlı kimyasal yapıları nedeniyle paslanma risklerinin olmaması, aşınmaya karşı dayanıklı ve oldukça da hafif

olmalarından dolayı tıp teknolojisinde kullanımları yaygınlaşmış inorganik malzemelerdir (Güven 2014). Biyoseramiklerin klinik uygulamaları genellikle kemikler, eklemler ve dişlerden meydana gelen iskelet sisteminin onarılması ve sert ve yumuşak dokuların büyütülmesi ile ilgilidir. Biyoseramikler aynı zamanda, kalp kapakçığı başta olmak üzere, kardiyovasküler sistemde de kullanılmaktadır. Bunun yanında tümör tedavileri kapsamında cam yapıda biyomalzemeler de kullanılmaktadır (Köseoğlu 2009). Biyoseramikler, kullanıldığı vücut sahasıyla olan uyumları nedeniyle implant şeklinde kullanılmaktadır. Bu uyumluluk biyoseramiklerin içerdiği, K^+ , Ca^{2+} , Na^+ ve Mg^{2+} gibi iyonlara ve uygulandığı alanda karşılaştıkları Al, Zr, Ti gibi iyonlara bağlıdır (Shackelford 1999). Metalik biyomalzemelerle karşılaştırıldığında, biyoseramikler zayıf gerilme özelliklerine sahip ve kırılgan bir yapıya sahiptirler.

Biyoseramikler, kimyasal reaktifliklerine göre biyoinert (oksit seramikleri), biyoaktif (kalsiyum seramikleri) ve biyobozunur (cam seramikleri) olmak üzere üç grupta incelenebilmektedir. Biyoinert seramikler doku ile mekanik bağ oluştururken biyoaktif seramikler doku ve implant arasında kimyasal bağ yaparak etkileşirler. Biyobozunur seramikler ise doku ile yer değiştirmektedirler (Shackelford 1999).

Seramik biyomalzemelerin kullanımı yönüyle ortaya çıkan sınırlayıcı sorunlar Gümüşderelioğlu (2002) tarafından, darbe, basınç ve yorulma dirençlerinin net ölçülememesi ve bu malzemelerde oluşan yavaş ilerleyen çatlaklar olarak sıralanmıştır. Bu olumsuzlukları önlemek için kullanılan iki yeni yaklaşımdan birisi, biyoaktif kompozitler, diğeryse biyoaktif seramiklerle yapılan kaplamalardır (Gümüşderelioğlu 2002).

2.1.4 Kompozitler

Kompozit ortaya daha üstün nitelikte bir ürün çıkarmak amacıyla farklı kimyasal ve fiziksel yapılardaki malzemelerin kullanımıyla oluşturulan ve sonuç olarak birleşimde kullanılan malzemelerden çok daha farklı özellikleri taşıyan malzeme olarak nitelendirilebilir. Kompozitler, matris adı verilen bir malzemenin içerisine farklı yapı ve özelliklerde güçlendirici veya istenen fiziksel ve kimyasal özellikleri taşımasını sağlayacak güçlendirici bir malzeme ya da farklı malzemelerin belirli oran ve nitelikte

katılmasıyla hazırlanır. Matris olarak çeşitli polimerler, güçlendirici olarak ise çoğunlukla cam, karbon ya da polimer lifler, bazen de mika ve çeşitli toz seramikler kullanılır (Gümüşderelioğlu 2002).

Yapı itibarıyla düşük elastiklik modülü ve yüksek dayanım özelliklerine sahip olan kompozit malzemeler, ortopedi alanındaki kullanımlarıyla öne çıkmaktadır. Bu uygulamalar esnasında ortopedik implantın kullanılacağı vücut alanının özellikleri göz önünde tutulmakta, bu alana uyum sağlanması ve ilgili ortopedik fonksiyonun dezavantajlarını karşılayabilmesi amacıyla kompozit biyomalzemenin mekanik ve yapısal özellikleri bileşenleri üzerinden değiştirilmektedir. Kompozit biyomalzemeleri üstün kılan diğer özellikleri de, aşınma direnci, düşük kırılgenlik ve metalik biyomalzemelerde karşılaşılan iyon salınımı, metal yorgunluğunun görülmemesidir. Metal iyonlarının salınımı olmaması nedeniyle ilgili doku ve implantın zarar görmesinin yanında alerjik reaksiyon görülme ihtimalleri de ortadan kalkmış olur.

2.2 Biyouyumluluk

Biyouyumluluk, bir biyomalzemenin uygulandığı vücut dokusunda bağışıklık direnci ile karşılaşmadan, ilgili doku ve vücut ile biyolojik uyumdur. Diğer bir ifadeyle vücudun malzemeyi kabul etmesidir.

Biyouyumluluk esasen bir doku-implant arayüz etkileşimi olmakla birlikte bu tepkime dokunun ve implantın fiziksel ve kimyasal özellikleri ile yüzey morfolojisine ve implantın temas halinde olduğu vücut sıvısına bağlıdır. Bu etkileşim sonucu implant malzemenin uygulama sonrası yüzeye zarar vermesi ya da meydana gelen kimyasal değişimler sonucunda doku ve çevresinde hasar oluşması durumu ne kadar az olursa implant veya malzemenin o derece biyouyumlu olduğundan bahsedilebilir. İmplant malzemenin dokuyla etkileşimi sonucunda dokunun verebileceği tepkiler; malzemenin toksisitesine bağlı olarak doku ölümü, malzemenin biyoinertliğine bağlı olarak fibroz doku oluşumu, malzemenin biyoaktifliğine bağlı olarak yüzey-malzeme bağlantı oluşumu, malzemenin çözünür yapıda olması durumunda ise çevre dokunun malzemenin yerini alması şeklinde sıralanabilir.

Malzemenin dokuyla fiziksel, kimyasal ve biyolojik anlamda uyumluluk gösterebilmesi ve doku etrafında pıhtı, iltihap, çürüme alerjik reaksiyon ya da zehirlenme meydana getirmemesi yani biyouyumluluk gösterebilmesi açısından farklı tip implantasyonlar için doku morfolojisinin incelenmesi ve ilgili doku grubuna yönelik kullanılacak malzemenin laboratuvar testlerinin yapılması gerekmektedir. Bu testler yapıldıktan sonra istenilen seviyeye geldiği düşünülen çalışmalar öncelikle vücut dışında test edilmeli ve uyumluluğun maksimize edilmesine çalışılmalıdır. Bu testlerde de yeterli sonuç alındığı takdirde, biyomalzemenin vücut içi uygulama testleri titizlik ve dikkat çerçevesinde yapılarak biyouyumluluk yeterliliğinin sağlanması amaçlanmalıdır. Tüm bu seviyeler başarıyla tamamlandıktan sonra ise klinik çalışmalar sonucu ilgili implant aplikasyonunun biyouyumluluk performansının uygunluğu saptanarak farklı bünyelerde uygulanabilir hale getirilmelidir. Tüm bu testlere rağmen biyomalzemelerin alerjik, bağışıklığı artıran ya da azaltan, mutasyona neden olan, karsinojen veya doku iltihaplanmalarına neden olan etkileri olabilir. Bu sebeple, kullanılacak biyomalzemenin vücut dışı araştırma ve test sonuçları önem teşkil etmektedir (Gür ve Taşkın, 2004).

2.3 Kalsiyum Fosfat Mineraller ve Hidroksiapatit

Kalsiyum fosfat, inorganik fosfat anyonlarıyla birlikte kalsiyum iyonları (Ca^{2+}) içeren mineraller ve mineraller grubu olup bazı kalsiyum fosfatlar oksit ve hidroksit içererek apatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH},\text{F},\text{Cl})_2$ ve hidroksiapatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ olarak isimlendirilirler. Kalsiyum fosfat minerallerinden hidroksiapatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ve trikalsiyum fosfat (TCP, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) yapay seramik kemik dokusu üretiminde yaygın olarak kullanılan hammaddelerdir. Sentetik kemik greftleri yapımında da oldukça sık kullanılan bu malzemelerin bünyesinin gözenek yapısı ve mineralojik yapısı, kemik hücrelerinin yapay seramik bünyede çoğalabilmesi ve malzemenin vücut sıvısı içinde kararlılığını etkilemektedir. Bu nedenle farklı kalsiyum fosfat tozlarının sinterlenebilirliği ve mineralojik kararlılığı önemli araştırma konusudur (Başpınar *et al.* 2015). Kalsiyum fosfat (CaP) biyomalzemeleri çeşitli fiziksel formlarda (yoğun veya gözenekli; partikül veya blok) mevcuttur. Temel özelliklerinden biri poroziteleridir. Biyoseramik için ideal gözenek boyutu süngerimsi kemiğin gözenek boyutlarına benzer olmalıdır. Makroprozite sinterlemeden önce malzemeye, yüksek sıcaklıklarda bazı maddeler veya porojenler (naftalin, şeker, hidrojen peroksit, polimer boncuklar, lifler, vb.) eklenerek

verilir. Mikro gözeneklilik ise, uçucu maddeler serbest bırakıldığında oluşur. Mikro gözeneklilik sinterleme sıcaklığının ve zamanının kritik parametreler olduğu sinterleme işleminin sonucudur (Dedeoğlu 2013).

Kalsiyum fosfat mineral greftleri, hidroksiapatit, trikalsiyum fosfat veya bunların kombinasyonundan oluşan osteokondüktif (kemik oluşumunu sağlayan) greftlerdir. Bu greftlerin çoğu, kalsine hidroksiapatit haricinde, sinterleme olarak bilinen bir proses ile mineral tuzların yüksek sıcaklığa ısıtılmasıyla yapılan seramiklerdir. Bu işlem mukavemeti artırır, ancak materyalin yeniden emilimini ve yeniden biçimlenmesini azaltır. Yeniden emilim hızı kimyasal bileşime ve yüzey alanı ve gözenek boyutu gibi maddi faktörlere bağlıdır. Daha büyük gözenek boyutundaki trikalsiyum fosfatlar osteoklastların (kemik oluşumunu veya iyileşmesini sağlayan kemik hücreleri) gözeneklere girmesine izin vererek daha iyi emilime izin verir, ancak bu durum onları mekanik olarak daha zayıflatır. İdeal gözenek boyutu 150 ila 500 µm arasındadır (Hartigan *et al.* 2009).

Kemik yüzeylerine yönelik kalsiyum fosfat kaplamanın asıl amacı, korozyonu ve *in vivo* metalik substrattan bağlı metal iyonunun serbest bırakılmasını önleyen bir bariyer kaplaması oluşturarak uygun mekanik özelliklere sahip ve uygun maliyetli bir biçimde metalik implantların uzun vadeli biyolojik kompozisyonunu iyileştirmektir. Kalsiyum fosfat seramiklerinin mekanik davranışı, implant olarak uygulanmalarını kuvvetle etkiler. Çekme ve basma mukavemeti ve yorulma direnci toplam gözenek hacmine bağlıdır. Çoğu kalsiyum fosfat biyoseramik, gerilme yükü altındaki düşük dayanımları nedeniyle toz, takviye metal direklere sahip küçük ve yüksüz implant, metal implantlar üzerine kaplama, kemik büyümesinin takviye edici bir faz olarak işlev gördüğü düşük bağlı gözenekli implant ve kompozit malzemede biyoaktif faz olarak işlev görürler (Dedeoğlu 2013).

Kalsiyum fosfat grubu içerisinde, biyomalzeme olarak kullanım yaygınlığı ve kemik dokusundaki bulunurluğu nedeniyle hidroksiapatit öne çıkmaktadır. Son yıllarda, doğal kemiğin ana inorganik bileşeni olarak inorganik hidroksiapatit, biyoyumluluğu ve doku biyoaktivite özelliklerinden dolayı medikal uygulamalarda sıkça kullanılmış ve incelenmiştir. Literatürde kısaca HA olarak tanımlanan hidroksiapatit bileşiği canlı

vücudundaki kemik dokunun en önemli mineral bileşenidir. Doğal kemiğin mineral yapısında minimum %90 oranında HA bulunur. Çeşitli kemik hastalıklarının ve bozukluklarının giderilmesinde ihtiyaç duyulan kemik doku malzemeleri günümüzde büyük ölçekte sentetik olarak üretilen HA bileşiğinden elde edilmektedir. Mükemmel biyouyumluluğunun yanında, sentetik HA doğal kemiğin birçok özelliğini taklit etmektedir. HA doku-implant arayüzünde kemik ve malzemenin arasında bağ oluşturan spesifik bir biyolojik tepki olan biyoaktiviteye neden olmaktadır. Hidroksiapatit biyoaktif olmasının yanı sıra osteokondüktif ve toksik olmama özelliklerine de sahiptir. Kemik hücresi proteinleri hidroksiapatit ile direkt olarak iyonik, elektrostatik, hidrojen ve van der Waals bağları oluşturmak üzere etkileşime girdiğinden, kemiğin hidroksiapatite bağlanması fizikokimyasal bağ ile gerçekleşir. Hidroksiapatit kaplamalarının osteokondüktif yapısı, kemik ile kuvvetli bağların oluşumuyla sonuçlanır (Dedeoğlu 2013).

Bu özelliklerinin yanında hidroksiapatit (HA), kalsiyum fosfattan oluşmuş gevrek bir biyoseramik malzeme olup, kırılma tokluğu (KIC) $1.0 \text{ MPa.m}^{1/2}$ yi geçmemektedir, bu kırılma tokluğu İnsan kemiğinde ise, $2-12 \text{ MPa.m}^{1/2}$ değerindedir. Yorulma dayanımlarının düşük oluşu ve mekanik özelliklerinin zayıflığı nedeniyle genel itibariyle çelik ve titanyum alaşımlarının biyouyumluluğunu artırma gayesiyle bu malzemelerin yüzeylerinde kaplama malzemesi olarak kullanılırlar (Güven Ş.Y. 2014). Burada belirtildiği gibi tez konusu olarak yapılacak çalışmamızda da Ti6Al4V altlığın biyouyumluluğun artırılmasına yönelik olarak HVOF tekniği kullanılarak katkısız hidroksiapatit, SiO_2 -HA, Diatomit-HA ve Biyoaktif cam-HA kaplamaları yapılacaktır.

3. HVOF TEKNİĞİ VE UYGULANMASI

3.1 Yüksek Hızlı Oksi-Yakıt (HVOF) Tekniğı

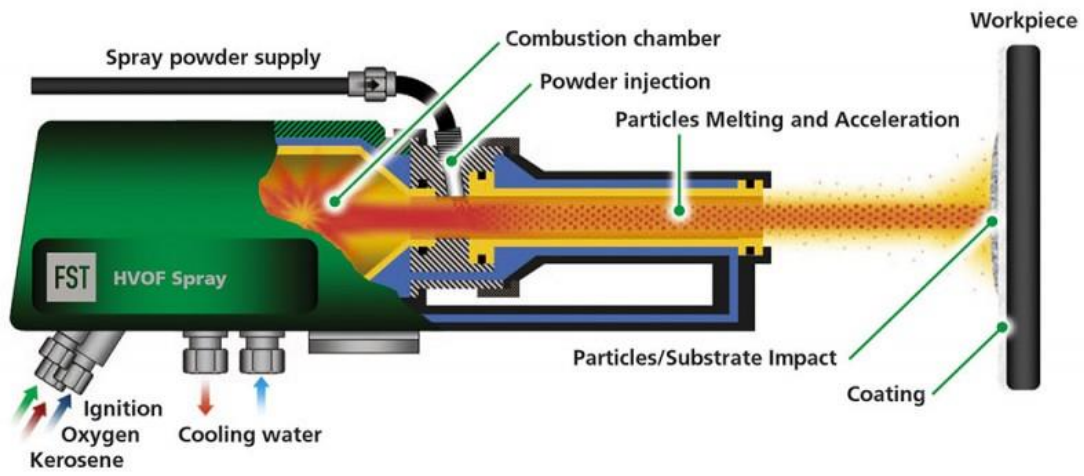
İmplant malzemelerin seramik malzemeler kaplanmasında teknolojinin gelişiminin de yardımıyla farklı yöntemler ortaya çıkmıştır. Bunlar sırasıyla CVD (kimyasal buhar biriktirme), PVD (fiziksel buhar biriktirme), “ion beam”, lazer kaplama, plazma sprej kaplama, vakum plazma kaplama, HVOF (Yüksek hızlı oksiyakıt kaplama), elektroforetik kaplama ve sol-jel daldırma kaplama teknikleridir (Ergün *et al.* 2009). Bu çalışmada biyoseramikler için kaplama metodu olarak HVOF tekniğı kullanıldığından kaplama yöntemleri içerisinde yalnızca bu teknik ile ilgili literatür çalışmasına yer verilmektedir.

Yüksek hızlı oksijen yakıtı (HVOF) bir kaplama prosesi olup, burada toz halinde bir kaplama malzemesi, sıcak gazlı bir ortamda hızla ısıtılır. Eşzamanlı olarak, toz malzeme, arzu edilen kaplamayı üretmek için oluşturulduğu hazırlanmış bir substrat yüzeyi üzerine yüksek bir parçacık hızında yansıtılır (Pawlowski 2008).

Yüksek hızlı oksijen yakıtı (HVOF) sprejli kaplamalar, son on yıl içinde, endüstriyel uygulamalar, havacılık ve enerji santrallerinde yaygın olarak kullanılmaktadır, çünkü kaplamalar düşük gözeneklilik ve oksit içeriğı, yüksek sertlik ve yüksek yapışma gösterir (Mann *et al.* 2005, Moskowitz ve Trelewicz, 1997). Diğer termal püskürtme tekniklerine kıyasla HVOF püskürtme işleminin ana avantajı, besleme malzemesi malzemesinin erimiş toz partiküllerini nispeten büyük bir hızla hızlandırma kabiliyetidir (Islak *et al.* 2015).

Kaplama malzemesi olarak toz kullanılarak uygulanan bir yöntem olan HVOF prosesi, tabancanın yanma odasında oksijen ile gaz (propilen, propan, doğalgaz, hidrojen) veya sıvı (kerosen) yakıtın yanması sonucu elde edilen alev sıcaklığıyla (2300-3000°C) kaplama malzemesinin (taşıyıcı gaz yardımı ile yanma odasına iletildikten sonra) ergitilmesi ve basınçlı hava yardımıyla tabanca nozulundan malzeme yüzeyine süpersonik hızlarda (>1350 m/s) püskürtülmesiyle oluşan bir termal sprej kaplama tekniğıdir. Gaz yakıtlı HVOF’a ait şematik gösterim Resim 3.1’de gösterilmektedir.

Püskürtme sonucunda kaplama parçacıkları esas metale çok yüksek hızlarda çarptığından, bu parçacıklar kendi aralarında kuvvetli bir bağ oluşturacak biçimde yüzey üzerine ince bir şekilde dağılır. 0.75 MPa civarında bir basınçla esas malzemeye çarpan parçacıkların içeriğindeki oksit oranının düşük olması, bağlanma mukavemetinin çok iyi olması, kaplama yüzeyinin yoğunluğuna olumlu etki etmektedir. Bu kaplamada dolgu oranlarının çok yüksek olması ile çok geniş yüzeyli malzemelerin kaplanmasındaki işlem süresi kısalmaktadır. Bu teknikte yüksek partikül hızlarına ulaşıldığından, mükemmel kaplama yüzeyleri elde edilir (Özbek ve Kayral 2017).



Resim 3.1 HVOF Şematik Gösterimi (İnt. Kyn.1).

HVOF yöntemi ile aşınmaya ve korozyona karşı koruma ile ısı ve elektriksel izolasyon için kaplamalar üretilmektedir. Püskürtme parametreleri özel uygulamalar için ayarlanabilmektedir. Yüksek dolgu oranları, geniş yüzey parçalarda işlem zamanını kısaltmaktadır (Charles 1994).

Teknoloji alanındaki gelişmelerle birlikte HVOF tekniği ve bu tekniğin uygulanmasına olanak sağlayan düzeneklerin üzerinde de verimliliği artırıcı gelişmeler meydana gelmiştir. Bu değişiklikler uygulama maliyetinin ciddi anlamda düşmesine neden olan gaz yakıttan sıvı yakıta geçişin sağlanması, çok daha yüksek enerji seviyelerindeki uygulamaların daha düşük yanma sıcaklıklarında gerçekleşebilmesi, gaz ve partikül hızının artması sayesinde daha yoğun daha sert ve sıkışma gerginliğinin daha verimli olması nedeniyle daha kalın kaplamaların yapılabilmesi ve son olarak toz enjeksiyon

metodunun geliştirilmesiyle eksenel yerine radyal püskürtme sağlanarak partikül hızı ve sıcaklık daha dengeli hale getirilmesi sonucu gözenekliliğin azaltılarak yüksek kaplama hızının sağlanmasıdır.

HVOF tekniği, kaplama kalitesi ve ömrünü artıran bir metot olması sebebiyle hem ticari hem de akademik çalışmalar yönüyle pek çok avantaj sağlamaktadır. HVOF işlemi bizlere birçok avantajlar sunar. HVOF tekniğinin diğer termal spreyci kaplama tekniklerine kıyasla sağladığı en önemli avantaj, hedef materyal üzerine gönderilen eriyik toz parçacıklarının görece yüksek hızda ivmelendirilebilmesidir (Islak and Buytoz 2013, Dongmo *et al.* 2008). Bunun yanı sıra; kalın kaplama kapasitesi (belirli metaller için 2.5 mm'den fazla), parça büyüklüğü sınırlaması olmaması, kimyasal solüsyon korumasına ihtiyaç duymaması ve daha düşük tertibat (kurma) ve uygulama maliyetidir (Kaya 2007). Ayrıca bu yöntemin avantajları şöyle sıralanabilir;

- Kaplamalardaki gözeneklilik % 2'den azdır ve hatta bazı kaplamalarda gözeneklilik % 0.5'e kadar düşmektedir.
- HVOF yöntemi ile kaplanan malzemeler, diğer yöntemlerle elde edilen kaplamalara göre önemli ölçüde daha yüksek bağ mukavemetine sahiptir.
- Optimum Sertlik Değeri
- HVOF yönteminin süpersonik hızı ve daha düşük sıcaklıklarda çalışması sayesinde mükemmel darbe direncine sahip, aşınmaya dayanıklı kaplamalar üretebilir.
- Aynı kaplama malzemesi kullanılarak diğer yöntemlere kıyasla daha fazla birikme verimliliği elde edilmektedir. Daha büyük kaplama kalınlıklarına izin verir.
- Kaplanmış malzemenin yorulma ömrünü artırır ve çentik duyarlılığını azaltır.
- HVOF kaplamalar, seçilen malzemeye ve işlem parametrelerine bağlı olarak kayma gerilmesi, aşınma, sürtünme vb. hasarlara karşı üstün direnç gösterebilmektedir.
- HVOF kaplamaları yüksek dayanımları sayesinde korozyon, oksidasyon ve sıvı aşındırıcılara karşı mükemmel dayanım sağlamaktadır.
- HVOF ile üretilen kaplamalarda kaplama sonrası ek işlem gerekmeyecek, çok düzgün yüzeyler elde edilebilmektedir (Özbek Kayral 2017).

Bunların yanı sıra özel uygulamalarda farklı kaplama kimyasalı kullanabilme, kaplama yüzeyinin önceki uygulamalara göre daha pürüzsüz ve uzun ömürlü olması,

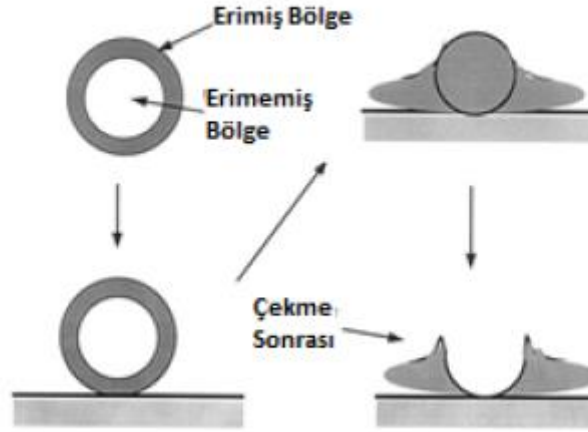
uygulamanın maliyetinin uygulama alanındaki materyal üretim süreci maliyetine kıyasla düşük bir kısmı oluşturması ve daha ekonomik bir yöntem olması da HVOF metodunun diğer avantajlarıdır. Diğer kaplama metotlarının karakteristik özellikleriyle HVOF tekniğinin karakteristik özelliklerinin kıyası temel özellikleri yönüyle Çizelge 3.1’de sunulmuştur.

Çizelge 3.1. Kaplama yöntemlerinin karakteristik özelliklerinin kıyaslanması (Parker and Kurtner).

	HVOF	D-Gun	Standart Plazma	Yüksek-Hızlı Plazma
Alev Sıcaklığı(°C)	2760	2760	11,100	11,100
Gaz Hızı	March 4	March 3	Ses Altı	March 1
DPH300	1,050	1,050	750	950
Porozite(%)	0	<1	<2	<1
Bağlanma Mükavemeti(MPa)	69	69	55,2	69
Kalınlık (inc)	0,060	0,030	0,025	0,015
Oksit İçeriği(%)	<1	<1	<1	<1

HVOF tekniği uygulamalarının kilometre taşı olarak bilinen çalışmaları kronolojik olarak inceleyecek olursak, Knowles ve arkadaşları, 1996 yılında yaptığı çalışmada, FS (alev sprej), HVOF ve APS (Atmosferik plazma sprej) teknikleriyle HA kaplamalar yapmış ve bunları karşılaştırılmışlardır. Yönteme bağlı olarak sprej hızlarını sırasıyla 50-80 m/sn, 280-320 m/sn, 150-180 m/sn hızlar bulunmuştur. Kullanılan toz boyutları sırasıyla 10-40 µm ve 30-80 µ olmak üzere 2 farklı toz kullanılmış. Partikül sıcaklıkları sırasıyla 1800°C, 1700°C ve 2900°C olarak bulunmuştur. Gross 1998 yılında yaptığı çalışmada, HA biyomedikal malzemesinin bozunma haritasını çıkarmıştır. Partiküllerin sıcaklığa bağlı olarak faz dönüşümünü ayrıntılı bir şekilde incelemiştir. Haman, 1999 yılında yaptığı çalışmada, üretmiş olduğu kaplamalarda mekanik özellikleri incelenmiştir. ASTM C633 testiyle yapışma dayanımını incelemiş ve 4 nokta eğme testiyle eğme dayanımını hesaplamıştır. HVOF ve plazma sprej yöntemleri ile yapmış olduğu kaplamalardan, çekmiş olduğu XRD paternlerinde plazma sprej kaplamaların HVOF kaplamaya göre daha amorf olduğu görülmüştür. Yapışma dayanımı plazma sprejde 31 MPa, HVOF ile kaplamada ise 10 MPa olarak ölçülmüştür. Li, 2000 yılında

yaptığı çalışmasında, HVOF ile hidroksiapatit kaplamaların yapışma mukavemetini ölçmüştür. Analiz sonucunda yapışma mukavemeti 31 MPa olarak bulunmuştur. Kaplamaları oluşturan toz boyutu 30 µm'dir. Kaplama da Amorf yapı miktarının çok az olduğunu söylemektedir. Çalışmada HA tozlarının sadece dış kabuğun ergidiğini ve ergiyen kısmın TCP ve CaO olduğu belirtilmektedir. Ergimeyen kısım olan çekirdeğin ise HA olarak kaldığı Resim 3.2'de görülmektedir. Kendi kaplamasında yapıda bir miktar α -TCP olduğunu söylemektedir. Khor, 2003 yılında yaptığı çalışmada, 30±5 Ve 50±5 µm tozlar ile HA kaplamalar üretmiştir. Kaplamaların in-vitro testleri yapılmıştır. SBF çözeltisi içerisinde 6 hafta bekletilen kaplamalar incelenmiştir. Nano indentasyon yöntemi ile Young modülü 120 GPa olarak bulunmuştur. Lima, 2005 yılında yaptığı çalışmada Ti6Al4V üzerine HA kaplama yapmış bununla birlikte kaplama sırasında tozların hızlarını ve partikül sıcaklığını ölçmüştür. Analizlerine göre 1826±346 °C partikül sıcaklığı elde ederken tozların hızı ise 638±82 m/s olarak bulunmuştur. Bununla birlikte makalesinde ergiyen tozların vücut içerisinde kolay çözündüğünü ve ergimeyen tozların ise vücut içerisinde çözünmeden kaldığını iddia etmektedir. İn vitro testleri sonucunda nano poroziteli ağımsı yapı elde ettiğini ifade etmektedir. Lima, kaplamalarında HA harici olan ikincil fazların neredeyse hiç bulunmadığını söylemektedir. Uniform HA kalınlığının ise 35 µm olduğunu söylemiştir. Lima, 2010 yılında yapmış olduğu çalışmasında ise biyomedikal alanda yapılan termal sprey kaplamaların HVOF yöntemiyle nano yapılı titanyum ve HA tozları ile kaplamalar üretilmiştir. %10 HA tozu bulunan titanyum karışımı, HVOF ile yapılan kaplamada yapışma dayanımı 77 MPa'dan yüksek çıkmıştır. Yapılan kaplamalarda HA'nın titanyum içine yerleştirilmesi kalıntı gerilmeyi ve poroziteyi arttırmaktadır (Karabulut 2014).



Resim 3.2 HA tozlarının splatlarının şematik görüntüsü (Karabulut 2014).

Ti6Al4V yüzeylerinin hidroksiapatit kaplanması ile ilgili güncel çalışmalara bakıldığında, Yılmaz ve Evis, 2014'deki titanyum alaşımının selenat eklenmiş hidroksiapatit ile kaplanması adlı çalışmalarında, selenyumun hidroksiapatit kaplama yapısına eklenmesini ilk defa denemiş ve hidroksiapatit kafesinde, fosfat grupları yerine selenat gelmesinden dolayı kalsiyum atomlarının biraz daha yüksek mesafelere itilmesiyle lokal çarpılmaların meydana gelmesinin muhtemel olduğunu ve bu durum morfolojiyi de değiştirebileceğini beyan etmişlerdir. Durdu, 2014 yılında yaptığı çalışmada plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) yöntemiyle farklı akım yoğunlukları ve farklı kaplama sürelerinde Ti6Al4V alaşımı yüzeyinde tek aşamada titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı biyoseramik kompozit kaplama yapısı oluşturarak yapay vücut sıvısı şartlarındaki aşınma sonuçları kuru ortam şartlarındaki sonuçlara kıyasla paralel gidişatta elde etmiş, hücre tutunması ve doku oluşumu için gerekli olan gözenekli bir yüzey yapısı meydana geldiğini gözlemlemiştir. Kılınç, 2016 yılında yumurta kabuğu atıklarının kalsiyum esaslı başlangıç malzemesi olarak kullanılması ile hazırlanan çözeltiyi, Ti6Al4V altlıklar üzerine kaplama olarak uygulamış, kumlama ve zımparalama işlemleri ile yüzey pürüzlülüğünün arttığını ve artan yüzey pürüzlülüğünün ıslatılabilirliği iyileştirdiğini tespit etmiştir. Kıрман, 2016 yılında yaptığı çalışmasında, Ti6Al4V altlıklar üzerine HA kaplanmasında, literatürde ilk defa insan kan plazmasındaki iyon konsantrasyonu ile tam uyumlu yeni bir YBS reçetesi ortamında çalışmış ve Ti6Al4V altlıkları yüzeylerine NaOH + H₂O₂ aktivasyonundan sonra glisin / Na – glisinat tampon ortamında 37 ° C ve pH=7,4'de

insan kan plazmasıyla tam uyumlu ve dünyada ilk kez uygulanan 24, 48, 72, 96 saatlik kaplama sürelerinde HA kaplanması başarıyla gerçekleştirmiştir. Yavaş, 2017 yılında Ti6Al4V implantların elektroforetik biriktirme yöntemi ile hidroksiapatit kaplanması adlı çalışmasında, üretilen HA tozlarının mikroyapısı inceleyerek topaklaşmadan dolayı aglomere halde görüldüğünü tespit etmiş, farklı kurutma proseslerinin tercih edilmesi halinde tozların aglomere olmamasını ve daha küçük boyutlarda oluşmasını sağlayabileceğini belirtmiştir.

3.2 Yüksek Hızlı Oksi-Yakıt(HVOF) Tekniğiyle Biyoseramik Kaplanması

Ti6Al4V bazlı protezler üzerinde hidroksiapatit kaplamaların uygulanması, HA'nın eşsiz biyouyumluluğundan dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır. Uzun süreli kullanım için, bir HA kaplaması yüksek bir biyouyumluluk ve yüksek bağ mukavemeti ve kemiğine yakın bir elastik modül değeri gibi yeterli mekanik özellikler sergilemelidir. Biyouyumluluk ve mekanik özellikler kaplama mikro yapısına, kristallik ve faz bileşimine bağlı olacaktır (Lima *et al.* 2005). Metal altlıklar üzerine yapılan HA kaplamalar sayesinde kaplanan metalin yüksek dayanım özellikleri, kompozit bir biyomalzeme olan HA'nın biyouyumluluğu ile birleştirilmektedir. Yapılan çalışmalarda, HA'nın farklı malzemelerle karıştırılarak kaplama malzeme olarak kullanılması ve bu karışım malzemelerin mikroyapılarının kontrolü üzerinde durulmaktadır. Bu çalışmalar arasında öne çıkanlara bakıldığında, HA tozuna belli oranlarda seramik tozu karıştırılması suretiyle kaplama direncini geliştirmeye yönelik çalışmalar bu bağlamda dikkat çekmektedir. HA tozları, fosfat çözeltisi içeren bir çözelti karıştırılarak çökeltme yöntemiyle elde edilmesinin ardından kalsinasyon işlemine tabi tutulur. Bu süreçte elde edilmesi beklenen HA tozları, kaplama verimi, kalınlığı ve yoğunluğu açısından değerlendirildiğinde üretilen toz parçacıklarının çapı ve boyut dağılımı önem taşır.

4. BİYOAKTİF CAMLAR VE CAM SERAMİKLER

Camlar, organik ve inorganik esaslı olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Polietilen, polistiren gibi polimerik organik bileşikler, organik camı oluşturmaktadır. İnorganik esaslı camlar, oksitler (SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_3 , SnO_2); sülfürler (As_2S_3 , Sb_2S_3); tuzlar (BeF_2 , AlF_3 , ZnCl_2); nitratlar (KNO_3 , $\text{Ca(NO}_3)_2$); K_2CO_3 - MgCO_3 karbonatları; Au_4Si , Pb_4Si metalik bileşikleri gibi camlaşma veya cam yapma özelliği gösteren maddelerden meydana gelmektedir. Özellikle silika, camlaşma özelliği çok iyi olduğu için cam üretiminde oldukça önemli bir yere sahiptir. Biyoaktif cam ise, vücut içerisinde, yapısındaki bazı silika gruplarının kalsiyum ve fosfor ile yer değiştirmesi sonucunda doku ve implantlar arasında kimyasal bağlanmanın gerçekleştiği biyomalzemelerdir.

Biyoaktif camlar biyoseramikler grubundan olup silika (SiO_2) bazlı malzemelerdir. Biyouyum özelliklerinin yüksek olması sebebiyle doku ve implant arası kimyasal bağın kurulması için kullanılırlar. Yük altında bulunan doku ve organlarda tercih edilmezler, bunun nedeni de mekanik ve dayanım özelliklerinin düşük oluşudur. Cam seramikler Li-Al veya Mg-Al kristalleri içeren malzemelerdir. Biyocamlar ise silika gruplarının bazılarının sodyum, fosfor veya kalsiyumla yer değiştirmeleri sayesinde kimyasal bağlantı aracı olabilmektedir.

Biyoaktif camın hidroksiapatit ve trikalsiyum fosfata göre potansiyel avantajı, daha üstün bir biyomekanik güce sahip olması ve eşzamanlı olarak kemikle güçlü bir kimyasal bağ oluşturma özelliğini kaybetmemesidir. Kemiğin bazı cam kompozisyonları ile kimyasal bağ oluşturabildiği 1969 yılında L.L. Hench tarafından keşfedilmiş olup, 1980'den bu yana Kyoto'da üretilen ve apatit ile wollastonit içeren cam seramikler insan kortikal kemiğinden daha kuvvetli olup canlı kemikle 8-12 hafta içerisinde bağ oluşturmaktadır. Bu materyal dört hastada spinal tümör rezeksiyonunu takiben başarılı bir şekilde vertebra protezi olarak kullanılmıştır (Kokubo and Yamamuro 1987).

Genellikle, biyoaktif camlar diğer silika camları için geliştirilmiş olan yöntemlerle üretilmektedirler. Elde edilmek istenen cam kompozisyonunun oksit bileşenleri belirli

oranlarda karıştırılıp yüksek sıcaklarda homojen bir eriyik oluşturulmaktadır. Bu eriyiğin soğutulmasıyla cam elde edilmektedir Vücut içinde kullanılacak olan tüm materyallerde olduğu gibi biyoaktif camlarda da yüksek saflık vazgeçilmez bir unsur olduğu için, üretim esnasında meydana gelecek olası kirlenmeleri engellemek amacıyla platin veya platin alaşımlarından imal edilmiş potalar kullanılmaktadır. Biyoaktif camların yüksek ısı genleşme katsayıları nedeniyle, tavlama işlemi (450 – 550°C) son derece önemlidir. Biyoaktif camlar yumuşak camlardır, dolayısıyla üretim sonrasında kolayca şekillendirilebilmektedirler (Carter and Norton 2007).

İlk ve en iyi sonuç veren biyoaktif cam bileşimi 45S5'tir. Tüm sınıflandırılan bileşimler kodlarla gösterilir ve kodlar bileşimin tipiyle ilişkilidir. Daha sonra oluşturulan birçok biyoaktif silikat camı 45S5 kodu verilen formüle dayanmaktadır. Yani ağırlıkça % 45 SiO₂ içerir ve CaO / P₂O₅ oranı 5:1'dir. Bundan daha düşük CaO / P₂O₅ oranları ile kemiğe bağlanmak mümkün değildir (Hench 1991).

Fabbri ve arkadaşları 2013 yılında, 45S5 Biyocam® esaslı oldukça yüksek gözenekliliğe sahip yapı iskelelerini polimer sünger kopyalama yöntemi ile üretmişler ve grafen içeren elektriksel olarak iletken organik-inorganik hibrid tabakası ile kaplamışlardır. Yapı iskeleleri kaplamadan sonra orijinal yüksek gözenekliliğini ve birbirine bağlı gözenek yapısını korumuştur. Grafen katkısının yapı iskelelerinin SBF içerisindeki biyoaktivite davranımlarına olumsuz bir etkisi olmamıştır. SBF çözeltisinde 7 gün süre ile bekletilen yapı iskelelerinin FTIR analizleri HA tabasının oluştuğunu göstermiştir. Farklı yapı iskelelerinin hücre davranımlarını araştırmak için MG-63 osteoblast benzeri hücreler üç hafta süre ile kültürde incelenmiştir. Hücre kültürü sonuçları, kaplanmış ve kaplanmamış her iki yapı iskelesinin de hücre bağlanması, yayılması ve ekstrasellüler matrisin sentezlenmesini desteklediğini göstermiştir. Sonuçlar, grafen kaplı yapı iskelelerinin biyoyumlu olduğunu ve hücrel aktiviteyi desteklediğini göstermiştir.

Biyoaktif camların reaktiflikleri göreceli olarak hidroksiapatitinkinden fazladır. Yüksek reaktiflik vücut içerisinde, implantı çevreleyen dokularla, daha çabuk bağ yapmalarını sağlar. Biyoaktif cam yüzeyindeki bağlanma hızının kontrol edilebilir olması spesifik

uygulamalar için özel tasarımlar yapılabilmesine olanak tanımaktadır. (Liu and Miao, 2004).

Bu çalışmada HVOF yöntemi kullanılarak Ti6Al4V üzerine biyoseramik kaplanacaktır. İlk aşamada sol jel yöntemiyle hidroksiapatit ve 45S5 cam seramiklerin üretimi için uygun başlangıç kimyasalları seçilerek çözeltiler hazırlanacaktır. Hazırlanan çözeltilerden elde edilen jelin DTA/TGA (Diferansiyel Termal Analiz ve Termogravimetrik Analiz) yöntemiyle sıcaklığa karşı göstermiş olduğu ekzotermik ve endotermik reaksiyonlarla, ağırlığında meydana gelen kayıplar incelenecektir. İkinci aşamada, HVOF yöntemi kullanılarak sırasıyla katkısız hidroksiapatit, SiO₂-HA, Diatomit-HA ve Biyoaktif cam-HA kaplamaları yapılacaktır. Yüzey modifikasyon işlemi uygulanmış olan titanyum altlık üzerine kaplama gerçekleştirilecektir. Bu aşamada aynı zamanda, üretim parametrelerinin özelliklere etkisini belirleyebilmek açısından farklı üretim parametreleri ile üretim yapılacaktır.

Son aşamada ise, üretilen kaplamalar SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), XRD (X-ışınları Difraktometresi), AFM (Atomik Güç Mikroskobu) ile yapısal karakterizasyonu yapılacaktır. Daha sonra çizik testi yapılarak katkısız ve katkılı biyoseramik kaplamaların adhezyon mukavemetleri karşılaştırılacaktır. Yapay vücut sıvısı içerisinde farklı sürelerde bekletilerek kaplama tabakası üzerinde kemik oluşumunun gelişimi incelenecektir.

5. MATERYAL VE METOT

Deneysel çalışmalarda hidroksiapatit üretimi için başlangıç solüsyonu için Ca ve P kaynağı olarak kalsiyum nitrat tetra hidrat [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] (Merck) ve diamonyum hidrojen fosfat [$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$] (Merck), solüsyonda dispersant ve pH ayarı için amonyum hidroksit [NH_4OH] (J.T. Baker) kullanılmıştır. Solüsyonda kalsiyum nitrat tetra hidratın çözülmesinde etanol, diamonyum hidrojen fosfatın çözülmesinde ise distile edilmiş saf su kullanılmıştır.

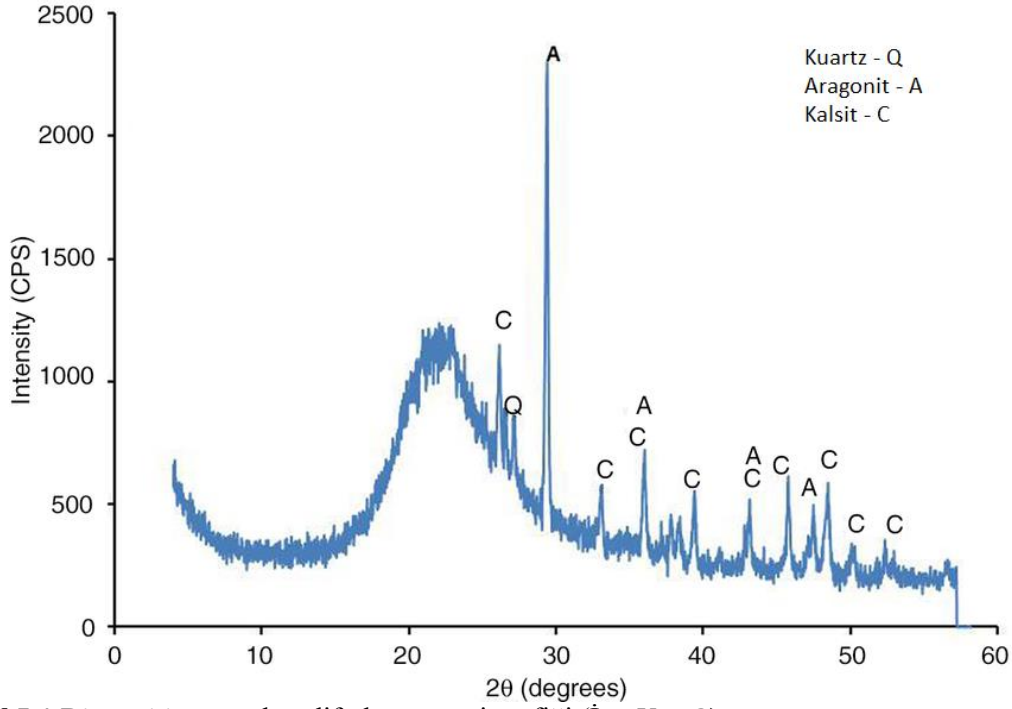
HVOF yöntemi kullanılarak Ti6Al4V üzerine, katkısız-HA, SiO_2 -HA, Diatomit-HA ve Biyoaktif cam-HA kaplamaları yapılmıştır.

5.1 Kullanılan Biyomalzemeler ve Sınıflandırılması

5.1.1 Diatomit

Afyonkarahisar ilinin Seydiler Kasabası'ndan temin edilen diatomit örneği kurutma ($105 \pm 5^\circ\text{C}$), kırma ve öğütme işlemlerine tabi tutularak, ($-150\mu\text{m}+75\mu\text{m}$) tane boyut aralığında diatomit elde edilmiştir.

X-ışınları difraktometresi (XRD) analiz sonuçlarına göre diatomit Çizelge 5.2'de gösterildiği şekilde, (DH) büyük oranda (%62) amorf silisten meydana gelmektedir. Örnekteki kristalleri Opal-CT, feldspat, kuartz, simektit, illit-mika ve kalsit mineralleri oluşturmaktadır.



Şekil 5.1 Diatomitin x-ışınları difraktometresi grafiği (İnt. Kyn.2).

Yüksek gözeneklilik ve düşük yoğunluk gibi eşsiz özellikleri nedeniyle diatomit önemli bir endüstriyel hammaddedir (Işık 1984). Ham diatomit örneği Çizelge 5.1’de gösterildiği şekilde, (DH) 2.295g/cm³ yoğunluğunda, %37,59 gözenek oranına sahip olup, tane boyutunun %90’dan fazlası 124.98µm’dan büyüktür. Şekil 5.1’de grafik halinde verilen X-ışınları difraktometresi (XRD) analiz sonuçlarına göre, ham diatomit (DH) büyük oranda (%62) amorf silisten meydana gelmektedir.

Çizelge 5.1 Diatomitin fiziksel test sonuçları.

Özellik		DH
Yoğunluk (gr/cm ³)		2,295
Gözeneklilik (%)		37,59
Tane	d(10)	5,17
Boyutu	d(50)	51,34
(µm)	d(90)	124,98
	L	84,61
Renk	a	-0,74
	B	8,56

Çizelge 5.2 Diatomitin kimyasal analiz sonuçları.

Bileşen	DH
SiO ₂	83,340
TiO ₂	0,136
Al ₂ O ₃	3,750
Fe ₂ O ₃	1,510
MnO	0,028
MgO	0,525
CaO	1,270
Na ₂ O	0,302
K ₂ O	0,652
P ₂ O ₅	0,046
LOI	7,790

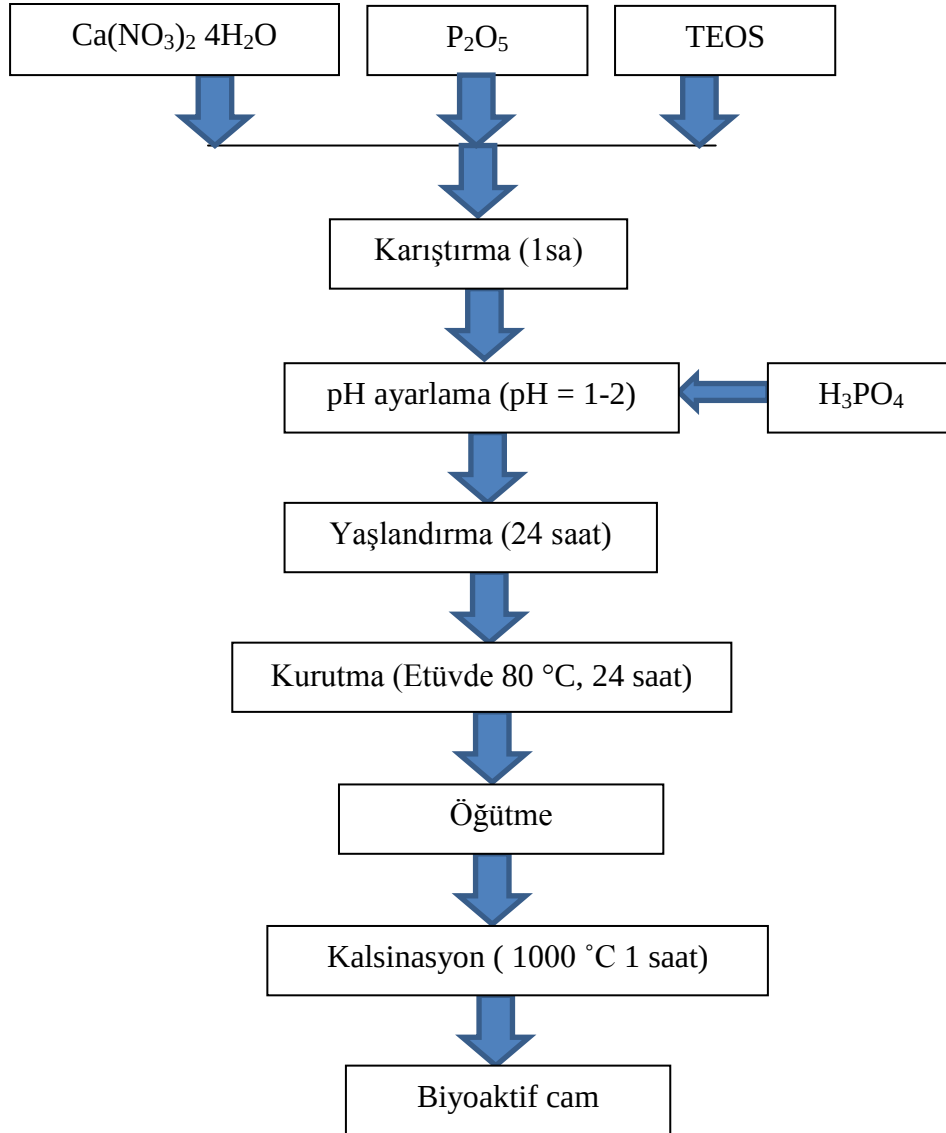
5.1.2 Kuartz SiO₂

Kuartz, oldukça saf silisyum dioksit (SiO₂) kristallerine verilen addır. Özgül ağırlığı 2,65 g/cm³, sertliği 7 olan kuartzta doğada çok rastlanır. Heksagonal sistemde kristalleşen kuartz, doğada kristal ya da amorf (biçimsiz) halde bulunabilir. İçindeki yabancı maddelerin cins ve miktarına göre, saydam, renkli, ya da yarı saydam durumdadır. Kuartzın rengi beyaz (süt kuartz), mor (amotist), pembe kuartz, duman renkli füme gibi çeşitli renklerde olabilir. Kuartz kumu (perlit, pomza, ve diatomit gibi minerallerle birlikte), yalıtımlı hafif yapı malzemeleri adı altında gruplandırılmaktadır. Kuartz kumu, granit türü kayaların ayrışması sonucu oluşan 2 mm'den küçük kuartz (SiO₂) tanecikleridir. Sentetik olarak kuvarsitin öğütülmesi ile de elde edilebilir (Kurşun and İpekoğlu 1995).

Silika (SiO₂), elektronik, seramik ve polimer malzeme endüstrisinde yaygın olarak kullanılan temel bir ham madde olup doğada genellikle kuartz halinde bulunur. Günümüzde ayrıca silika biyomalzeme üretiminde biyoaktif cam, diş dolgu kompozitleri üretimi gibi alanlarda da kullanılmaktadır. SiO₂ genellikle silikat çözeltilerinden elde edilmektedir. Silikat çözeltiler ise kuartzın 1400-1500°C gibi yüksek sıcaklıklarda ergitilmesi ya da cevher zenginleştirme gibi yüksek enerji gerektiren proseslerden sağlanmaktadır (Konukoğlu 2013).

5.1.3 Biyoaktif Cam

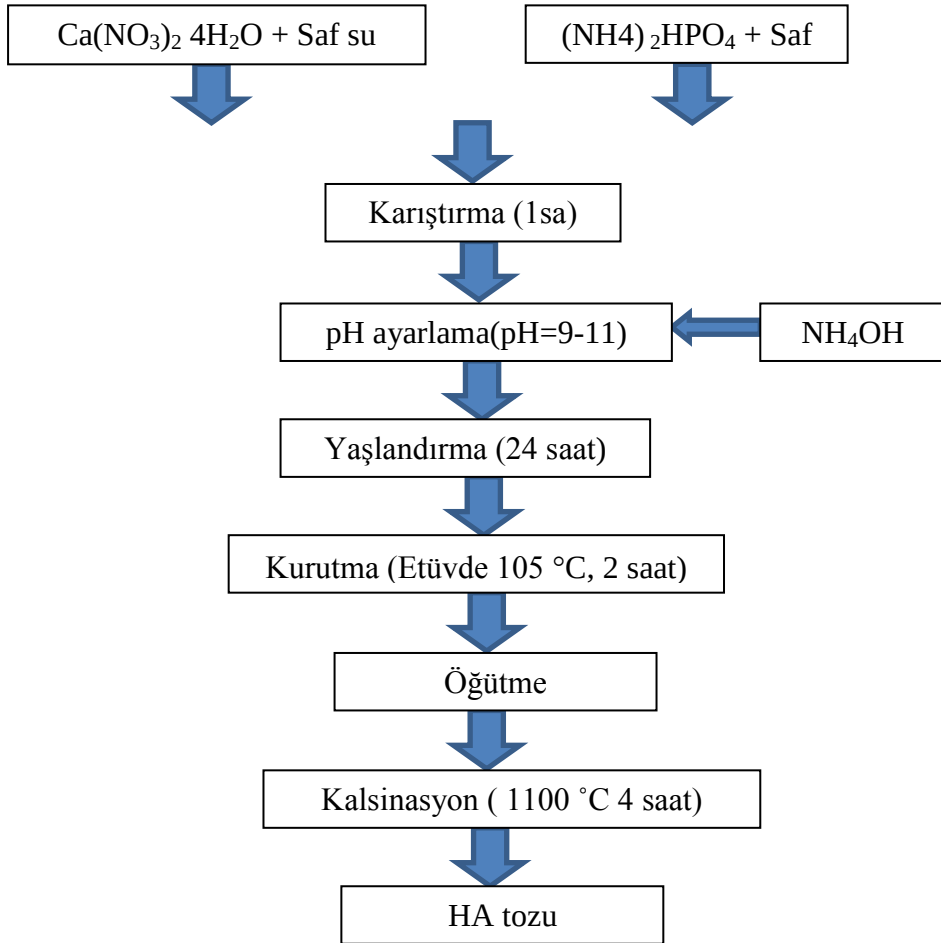
45S5 Bileşimindeki biyoaktif cam sol-jel yöntemiyle hazırlanmıştır. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan biyokatir camın üretim çeması Şekil 5.2’de gösterilmiştir.



Şekil 5.2 Biyoaktif cam üretim akım şeması.

5.2 HA Toz Üretimi

Deneysel çalışmalara HA tozlarının üretilmesi ile başlandı. Kalsiyum kaynağı olarak kalsiyum nitrat, fosfor kaynağı olarak da diamonyum hidrojen fosfat kullanıldı. 1000 ml saf su içerisinde $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi oluşturmak için karıştırılırken, diğer yandan da 250 ml saf su içerisinde $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ çözeltisi oluşması için manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. (Resim 5.1) Çözeltilerin her ikisi de 1'er saat karıştırılmıştır. Ardından $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ çözeltisi, karışımı devam eden $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin içine yavaş bir şekilde ilave edildi. NH_4OH eklenerek pH 9-11 arasına getirildi (Şekil 5.3). Çözelti, çökmesi için 1-2 saat bekletildikten sonra 105°C 'de 24 saat etüvde kurutuldu. Kuruyan HA havanda öğütüldü, fırında konulan numuneler $1000-1100-1200^\circ\text{C}$ de 4 saat boyunca kalsine edildikten sonra oluşan HA tozu 12 saat fırının içinde soğumaya bırakıldı.



Şekil 5.3 Hidroksiapatit üretim akım şeması.



Resim 5.1 Manyetik karıştırıcılar

5.3 Ti Alaşımı

Deneysel çalışmada Grade 5 Ti6Al4V seçilmiş ve TİMED firmasından silindirik ve levha halinde temin edilmiştir. Titanyum özellikleri Çizelge 5.3’de verilmiştir.

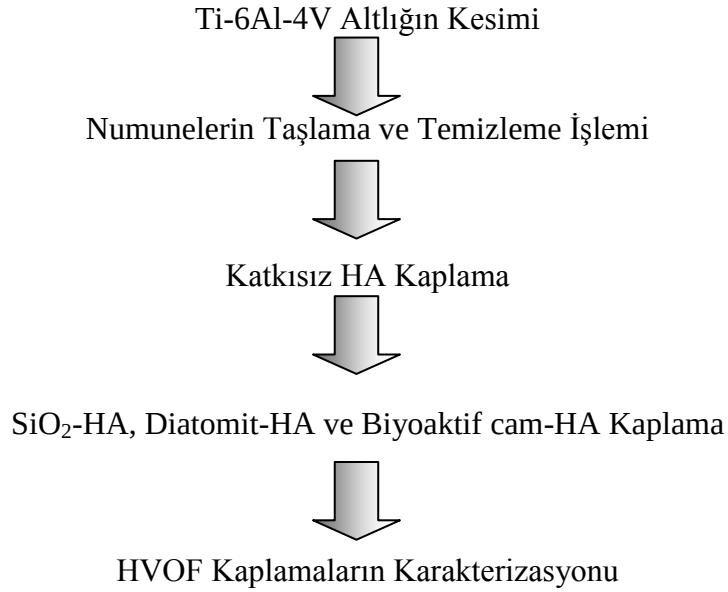
Çizelge 5.3 Titanyum alaşımlarının kimyasal kompozisyonu ve mekanik değerleri (Ergün 2010).

Titanyum Özellği								Çekme Mukavemeti N/mm2	Akma Mukavemeti N/mm2	% Uzama	Sertlik HB
	N	C	H	Fe	O	Al	V				
Grade 1	0.03	0.08	0.015	0.20	0.15	-	-	270-410	170	28	100
Grade 2	0.03	0.08	0.015	0.30	0.25	-	-	340-510	210	24	110
Grade 3	0.05	0.08	0.015	0.30	0.35	-	-	480-620	345	18	150
Grade 4	0.05	0.08	0.015	0.50	0.40	-	-	550-750	485	15	180
Grade 5 Ti6Al4V	0.05	0.08	0.015	0.40	0.20	5.50	3.50	900-1100	830	10	-
Grade 9 Ti3Al2V	0.03	0.08	0.015	0.25	0.12	2.50	2.00	600-850	500	14	-

5.4 HVOF Metodunun Uygulanması

Bu çalışmada; hidroksiapatit, SiO_2 , Diatomit ve Biyoaktif cam katkıları eklenmek suretiyle, HVOF kaplama tekniğiyle, Ti6Al4V metal alaşımı üzerine biriktirilmiştir.

Uygulama aşamaları Şekil 5.4’de gösterilmiştir:



Şekil 5.4 HVOF kaplama uygulama aşamaları.

Su jetiyle silindirik ve dikdörtgen şekilde kesilen Ti6Al4V altlık numunelere önce taşlama işlemi yapıldı. (Resim 5.2). Ti6Al4V altlıkların yüzeyine HA kaplanabilmesi için kaplama malzemesinin yüzeye tutunabilmesi ve kaplama malzemesiyle altlığın reaksiyona girmesi gerekmekte ve bunun için gereken kaplama yapılacak yüzey alanının artırılması da taşlama işlemiyle yapılmıştır.



Resim 5.2 Numunelerin taşlanması.

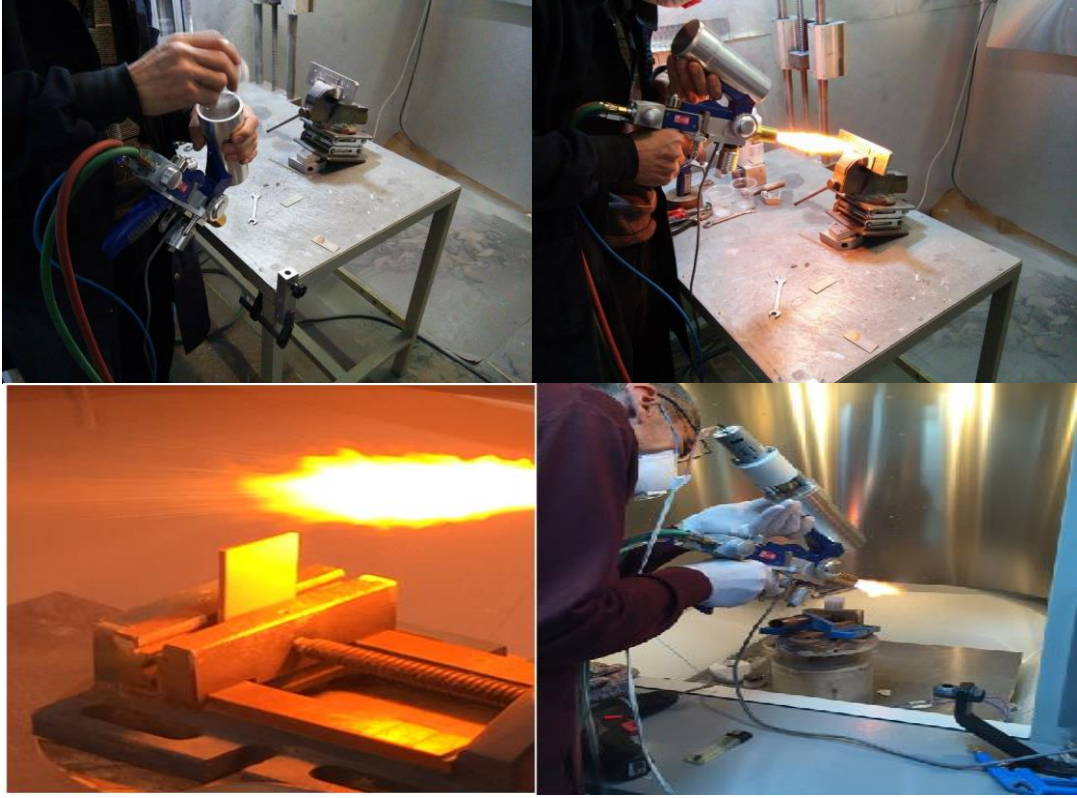
Taşlama işlemi sonucunda numuneler üzerinde oluşan kalıntı ve kirler su vasıtasıyla temizlenmiştir. Sonrasında ise buhar basınç tabancası kullanılarak yıkanan numunelerin yüzeyindeki su damlacıkları temizlenmiş ve numuneler kaplamaya hazır hale getirilmiştir (Resim 5.3).



Resim 5.3 Buhar basınçlı tabanca ile Ti6Al4V numunelerin temizlenmesi.

Ti6Al4V altlığın hazırlanmasının ardından, HA tozlarının hazırlanma aşamasına geçilmiştir. Kaplamaya hazır hale getirilen uygun karakterdeki HA tozları, daha önceden hazırladığımız altlıklara, Ankara’da bulunan Kuantamet firması tarafından kaplanmıştır.

Kaplama üretimi esnasında ağırlıkça % 20 oranında katkı içeren SiO₂-HA, Diatomit-HA ve Biyoaktif cam-HA Kaplama tozları kullanılmıştır. Bu tozlar HVOF tabancasının toz ünitesine konularak, ortalama 25 cm mesafeden ve 20-30 sn boyunca, Ti6Al4V numunelerin yüzeylerine püskürtülerek kaplamalar üretilmiştir. Üretim aşamaları Resim 5.4’te gösterilmiştir.



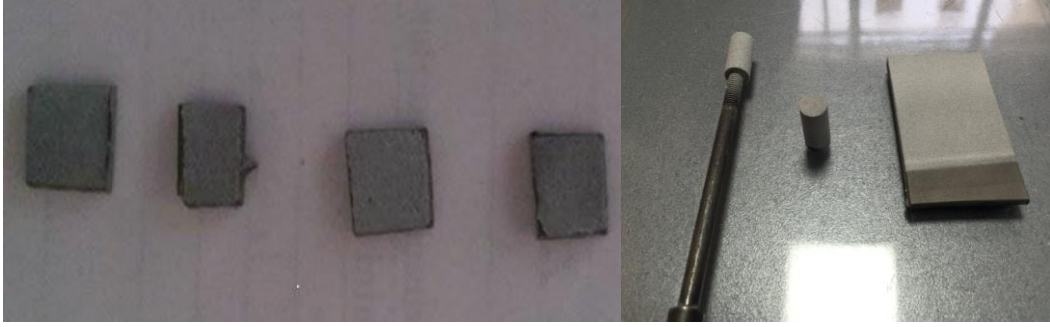
Resim 5.4 HVOF Tabancasına Toz Besleme ve Püskürtme İşlemi.

HVOF kaplama yönteminin parametreleri Çizelge 5.4’de verilmiştir.

Çizelge 5.4 HVOF parametreleri.

Kaplama Mesafesi(mm)	250
Kaplama Süresi (sn)	20-30 sn
Propan Gaz Basıncı (bar)	1
Oksijen Gaz Basıncı (bar)	2,3
Kaplama Sıcaklığı (°C)	2000

Üretilen numunelerin görselleri, Resim 5.5’te verilmiştir.



Resim 5.5 HVOF' la kaplanmış numuneler.

5.5 Kaplamalara Yapılan Analizler

Kaplanan numunelere uygulanan analizler aşağıda verilmiştir.

- XRD Analizi
- SEM Analizi
- Temas Açısı Analizi
- Yüzey Pürüzlülüğü Analizi
- SBF' de 4, 7, 14, 21, 28 Gün Bekletme
- Aşınma Testi
- Korozyon Testi

5.5.1 Mineralojik (Faz) Analizi (X-Işını Kırınımı, XRD)

İlgili çalışmada SiO_2 -HA, Diatomit-HA ve Biyoaktif cam-HA katkılı tozlar ile kaplanmış olan Ti-6Al-4V altlıklar ve katkısız HA ile kaplanan altlıkların yüzeylerinde, beklenen fazın oluşup oluşmadığını anlamak amacıyla XRD analizi yapılmıştır. Bu analizde, bakır X-ışını tüpü kullanılmış olup analiz 40 kV voltaj ve 30 mA akım değerlerinde yapılmıştır. Tarama 20-90 derece aralığında olup tarama modu devamlı mod, tarama hızı dakikada 2 derece olarak sabitlenmiştir. Analiz, Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan Shimadzu XRD-6000 markalı cihaz (bkz. Resim 5.6) ile yapılmıştır.



Resim 5.6 Shimadzu XRD-6000 markalı XRD Cihazı.

5.5.2 Mikro Yapı [Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX)] Analizi

SEM analizi; kaplama kalınlıklarının ölçümü ve bu kaplamaların mikroyapılarının incelenmesi için yapılmıştır. EDX analizleri ise kaplama yapılan numunelerin elementel kompozisyonunu tanımlamak amacıyla kullanılmıştır.

SEM-EDX incelemesi yapılabilmesi için tarama yapılacak yüzeyin iletken olması yani elektron akışını sağlayabilmesi gerekir. Numunelerde görülen kırık yüzeylerin SEM-EDX analizini olumsuz etkilememesi için ilgili kırıklar Baltec Sputtering marka cihazla karbonla Kaplama Baltec Sputtering markalı kaplama cihazında karbon kaplanmıştır.

Numunelerin mikroyapı analizleri ise Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan LEO 1430 VP markalı SEM cihazında yapılmıştır (Resim 5.7).



Resim 5.7 LEO 1430vp markalı SEM.

5.5.3 Temas Açı Analizi

Temas açısı analizi, desikatörden çıkartılan tablet numunelerin üzerinde “KSV Attension” marka “ThetaLite TL 101 Optical Tensiometer” cihazı ile damla yayılımı (Sessile Drop) yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Bu cihaz, yüzey gerilimi (veya enerjisi) belli olan sıvının Hamilton mikrosırınga vasıtasıyla katı yüzeye damlatılarak bu damlanın katı yüzeyde oluşturduğu temas açısının optik kamera ile görüntülenmesi ve sonrasında bu görüntü üzerinde dijital goniometre yardımıyla temas açısının ölçülmesi prensibine göre çalışmaktadır. Sıvı yüzeye damlatılır damlatılmaz kısa süre içerisinde (milisaniye aralıklarında) 10 farklı görüntüsü alınıp kaydedilir. Sonra her bir görüntüdeki su damlasının yüzeye yaptığı temas açısı belirlenir. Bu açı sıvı damlasının her iki yönde yaptığı açının ortalamasıdır. Ardından diğer görüntülerin de temas açıları ölçülerek tüm bu ölçümlerin aritmetik ortalaması alınır. Bu şekilde Tablet yüzeyinde farklı 3 noktadaki temas açısı belirlenerek bu açıların tekrardan aritmetik ortalaması alınır ve bu sayede o tablet numunesinin nihai temas açısı belirlenir (Arsoy 2014).

Katkılı hidroksiapatit ve katkısız hidroksiapatit kaplanmış olan farklı Ti-6Al-4V yüzeyler üzerinde yapılan temas açısı (ıslatma açısı) ölçümleri, Kokubo' nun benzer sentetik vücut sıvısı (SBF) kullanılarak ölçülmüştür.

5.5.4 SBF' de (4, 7, 14, 21, 28 Gün) Bekletme

Kokubo ve meslektaşları, in vitro olarak biyoaktif materyaller üzerinde apatit oluşumunu çoğaltmak için insan hücre dışı sıvısına benzer inorganik iyon konsantrasyonlarına sahip olan bir hücre içi benzetilmiş vücut sıvısı geliştirdi. Bu sıvı, in vitro yapay materyallerin biyoaktivitesinin değerlendirilmesi için değil, aynı zamanda biyomimetik koşullar altında apatitin çeşitli materyaller üzerine kaplanması için de kullanılabilir. Simüle edilmiş vücut sıvısı genellikle SBF veya Kokubo çözeltisi olarak kısaltılır (Kokubo and Takadama 2005). Kokubo çözeltisini kan plazmasıyla kıyaslandığında Cl^- ve HCO_3^- konsantrasyonu anlamında farklılıklar görülmektedir. Kullanılan çözelti hakkında yapılan bir çalışmaya değinecek olursak, Taş (2001) konuyla ilgili olarak yaptığı çalışmalar sonucunda ortaya çıkardığı SBF'de HCO_3^- konsantrasyonunu kan plazmasıyla aynı olacak şekilde 27 seviyesine getirirken, Cl^- konsantrasyonunu ise kan plazmasına daha yakın olan 125 seviyesine yükseltmeyi başarmıştır.

Kokubo' nun benzer vücut sıvısı (SBF) iyon konsantrasyonu Çizelge 5.5'de verilmiştir (Kokubo *et al.* and Oyane *et al.* 2003).

Çizelge 5.5 Kokubo'nun kan plazması ve SBF iyon konsantrasyonu (Kokubo *et al.* and Oyane *et al.* 2003).

Solüsyon	İnorganik İyon Konsantrasyonu (mM)							
	Ca^{+2}	HPO_4^{-2}	Na^+	Cl^-	Mg^{+2}	K^+	HCO_3^-	SO_4^{-2}
Kokubo'nun SBF	2,5	1	142	148	1,5	5	4,2	0,5
Kan Plazması	2,5	1	142	103,8	1,5	5	27	0,5

Kaplama yapılan numunelerin in vitro biyoaktivite özellikleri araştırılırken kullanılan SBF sıvısının bileşimi, temas açısı ölçümlerinde kullanılan SBF sıvısıyla aynıdır.

Yüzeylerindeki apatit oluşum miktarlarının ölçülmesi amacıyla numuneler SBF sıvısı içinde, 1, 7, 14, 21 ve 28 gün boyunca oda sıcaklığında bekletilmiştir. Apatit oluşum miktarları hassas terazi (0,0001 gr.) yardımıyla ölçülmüştür. SBF sıvısına atılmadan önce kuru ağırlıkları alınan kaplama numuneleri, daha sonra SBF sıvısı içerisinde 1, 7, 14, 21 ve 28 gün boyunca bekletilmiştir ve bu numuneler sabit tartım yapılabilmesi için desikatörde kurutulmuştur. Numune yüzeylerinin apatit katmanı ile kaplanmasından sonra oluşan ağırlık artışı değişimleri, Çizelge 4.6 kullanılarak hesaplanmıştır.

Ağırlık artış değişimini hesaplarken, numunelerin SBF içerisinde bekletildikten sonraki ağırlığından numunelerin SBF deneyi öncesi ağırlığı düşülmüş, çıkan sonuç SBF deneyi öncesi ağırlığa bölünerek ağırlık artışı oranı bulunmuştur.

5.5.5 Aşınma Analizi

Numunelerin ASTM G99 (2010)'a göre sürtünme ve aşınmaya karşı dayanıklılık analizlerini yapabilmek için Pin-on-disk aşınma cihazı kullanılmıştır. Aşınma deneylerinde 3 mm çapında AISI 316 paslanmaz çelik pin kullanılmıştır. Aşınma deneyleri pin-on-disk sisteminde kuru sürtünme şartı ve oda sıcaklığında, 2,5 N yük altında, 0.3 m/sn kayma hızlarında, 500 metre mesafe boyunca gerçekleştirilmiştir. Numunelerin aşınma hacimleri ise Taylor Hubson Surtronic 25 marka Rugosimeter cihazından elde edilen aşınma kesit alanlarının, aşınma izi çevresiyle çarpımıyla bulunmuştur. Aşınma hızı hesaplamada kullanılan formül, Aşınma hızı = Aşınan hacim miktarı / (Uygulan yük x Kayma mesafesi), mm³/Nm şeklindedir.

Sürtünme katsayısı programı vasıtasıyla kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayıları elde edilmiştir. Aşınma deneyleri sonucunda polimerik numunelerin sürtünme katsayısı ve aşınma hızı grafikleri çizilmiştir. Aşınma sonucunda numunelerin aşınma bölgesi Nanovea ST-400 non-contact optical profilometre ile 3 boyutlu olarak incelenmiştir.

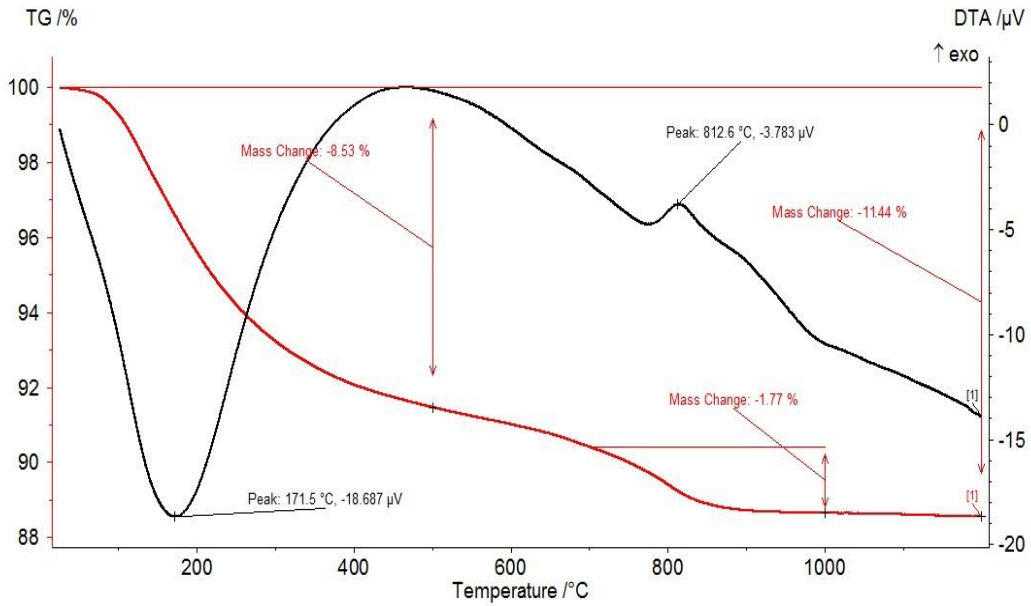
5.5.6 Korozyon Testi

Elektrokimyasal korozyon testleri, Gamry reference 600 potansiyostat/galvanostat ZRA kullanılarak yapılmıştır. Elektrokimyasal hesaplamalar “Echem Analyst Soft” yazılım programı ile gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal korozyon deneylerinden önce 35 °C’de sırasıyla 15 dk aseton, 15 dk etanol ve 15 dk çift distile su ile ultrasonik olarak temizlenen örnekler, 40 °C’de etüv fırında bekletilmek suretiyle kurutulmuştur. Elde edilen akım-potansiyel eğrilerinden, korozyon hızı, korozyon akımı (I_{cor}) ve polarizasyon direnci (R_p) değerleri tespit edilmiştir. Daha sonra korozyon akımı değerleri, yüzey alanı değerlerine bölünerek korozyon akım yoğunluğu (i_{corr}) değerleri elde edilmiştir.

6. BULGULAR

6.1. DTA/TG Analiz Sonuçları

HA tozlarının termal özellikleri, O₂ atmosferinde 20 °C - 1 dakika ısıtma hızında TG-DSC (Netzsch STA449F3) ile karakterize edilmiştir. Şekil 6.1, HA tozlarının termogramını göstermektedir. Kristal suyun ve organik elementlerin tozdan arındırılması nedeniyle 175 °C'de yoğun bir endotermal pik noktası bulunmuştur. Tozun termal bozunması (başlangıç kimyasallarının dekompozisyonu, nitratlar ve amonyumlu bileşikler) , atmosferik basınç altında havada 400 °C'de başladı ve aniden 500 °C'ye karşılık gelen en yüksek noktaya ulaşmıştır. İkinci ekzotermik zirve 800 °C'de gözlenmiştir (Hou *et al.* 2006). Bu reaksiyondan sonra, sistemin kristal yapısı stabil hale gelmiştir. Toplam kilo kaybı% 11.44 olarak ölçülmüştür.

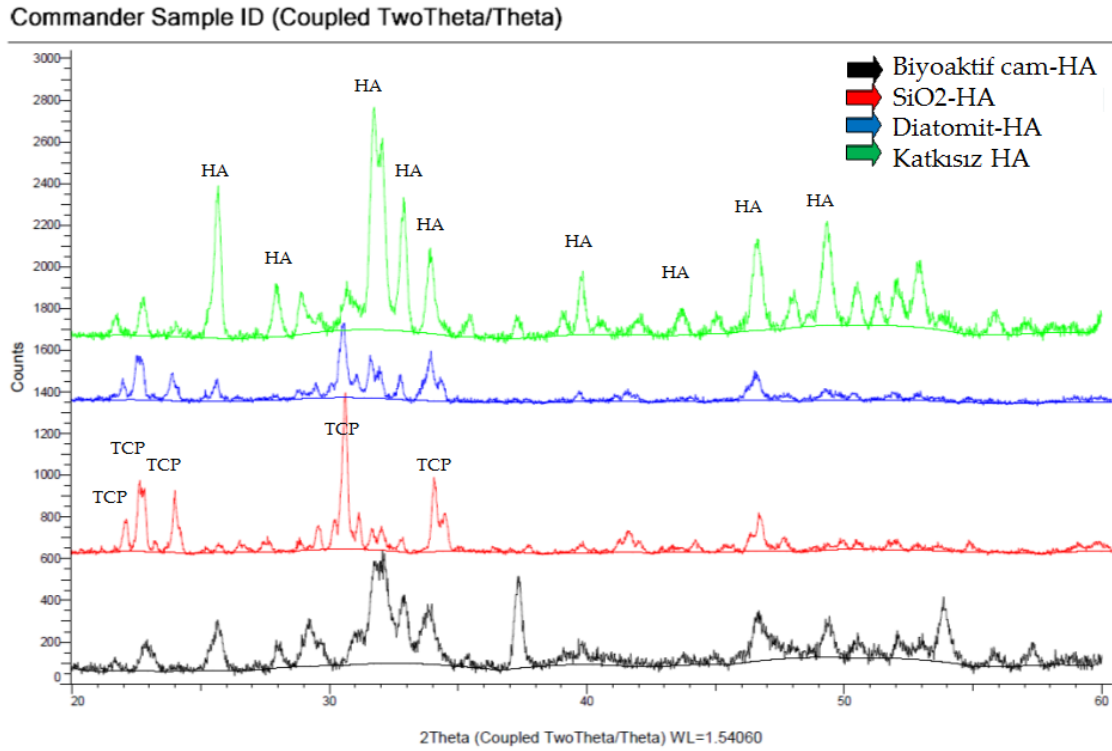


Şekil 6.1 Hidroksiapatit tozlarının DTA/TG diyagramı.

6.2 XRD Analiz Sonuçları

Tozların kristal yapıları, toz X-ışını difraksiyonu (XRD, Bruker D 8 Advance) ile, dalga boyu = 1:5406 olan Cu-K α X-ışınları kullanılarak karakterize edilmiş ve veriler 2 θ , 20°

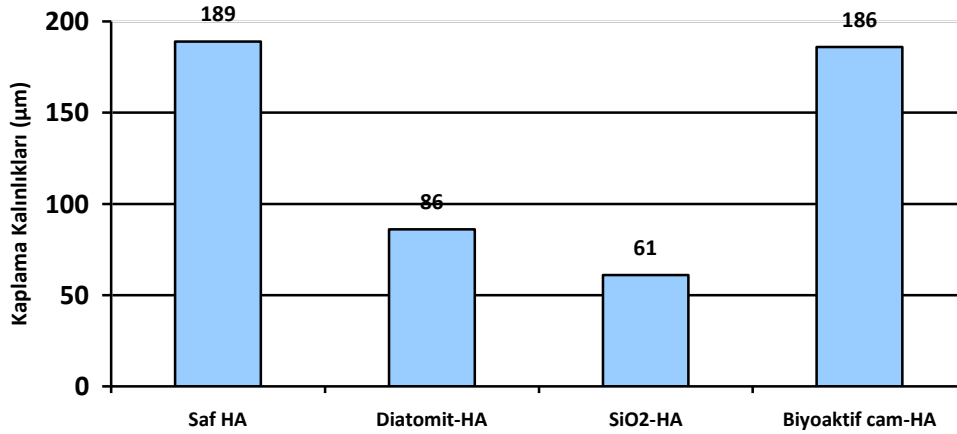
ila 70° aralığında 0.1972°'lik bir adımla alınmıştır. XRD modelleri Şekil 4'te gösterilmektedir. Şekil 6.2'de görülebileceği gibi, katkısız HA kaplamanın XRD analizi sonucu standart HA 'e ait pikler elde edilmiştir (Zheng *et al.* 2017). SiO₂'nin amorf yapıda olması ve düşük miktarda katkılandırılması nedeniyle XRD paternlerinde silika içeriği görülmemiştir Bu sonuçlar önceki yapılan katkısız ve SiO₂ katkılı kaplamaların XRD paternleriyle uyum göstermektedir (Singh *et al.* 2013). SiO₂ ve Diatomit katkılı HA kaplamalarda Hidroksiapatit yapısının Trikalsiyum fosfat yapısına dönüştüğü görülmektedir. Bu durum önceki yapılan çalışmalarla benzerlik göstermektedir (Pillai *et al.* 2018).



Şekil 6.2 Kaplamaların XRD analizi.

6.3 SEM Analiz Sonuçları

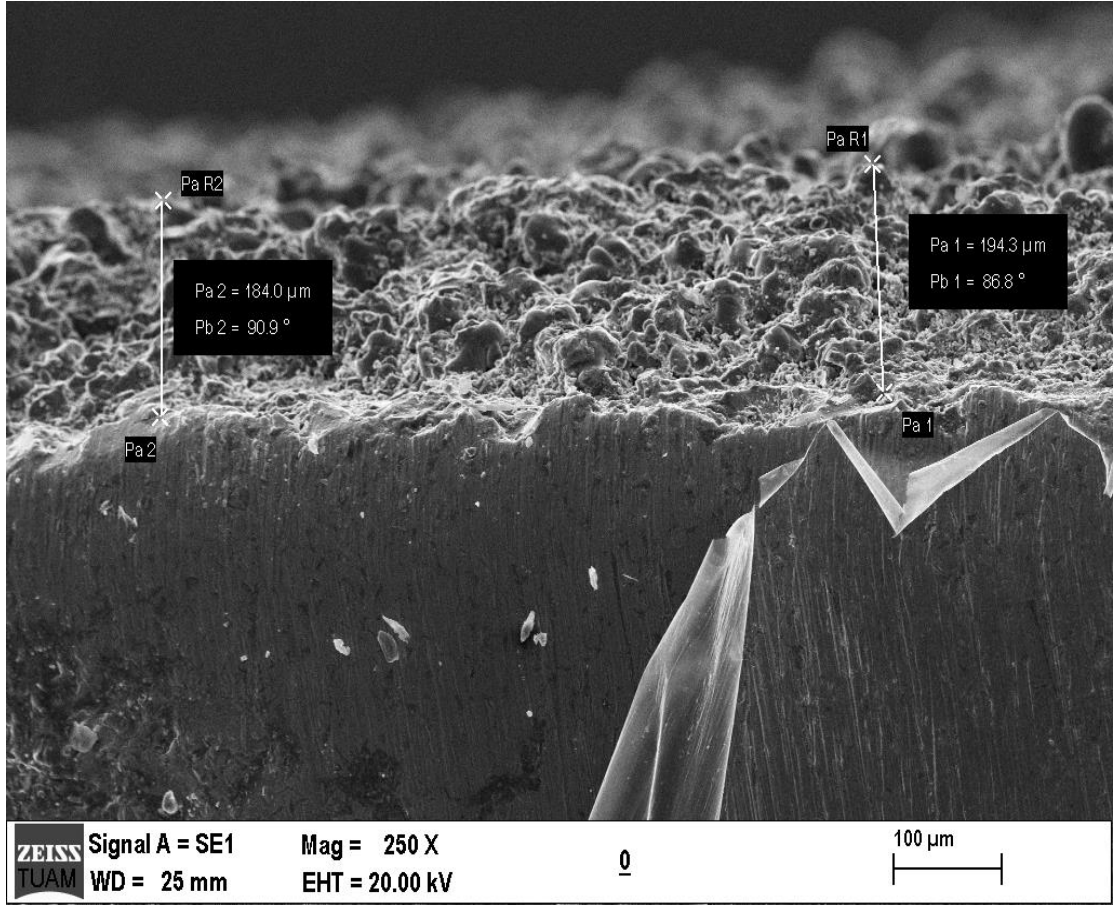
Kaplama kalınlığı verileri, SEM-EDX (LEO 1430 VP) vasıtasıyla alınan enine kesit görüntüleri aracılığıyla toplanmıştır. Saf HA, diatomit-HA, Kuartz-HA ve biyoaktif cam-HA kaplama kalınlıkları sırasıyla, 189 µm, 86 µm, 61 µm ve 186 µm olarak ölçülmüştür. Katkı maddesi kullanıldığında kaplama kalınlığı azalmıştır. Toplanan kalınlık verilerine ait grafik Şekil 6.3'te verilmiştir.



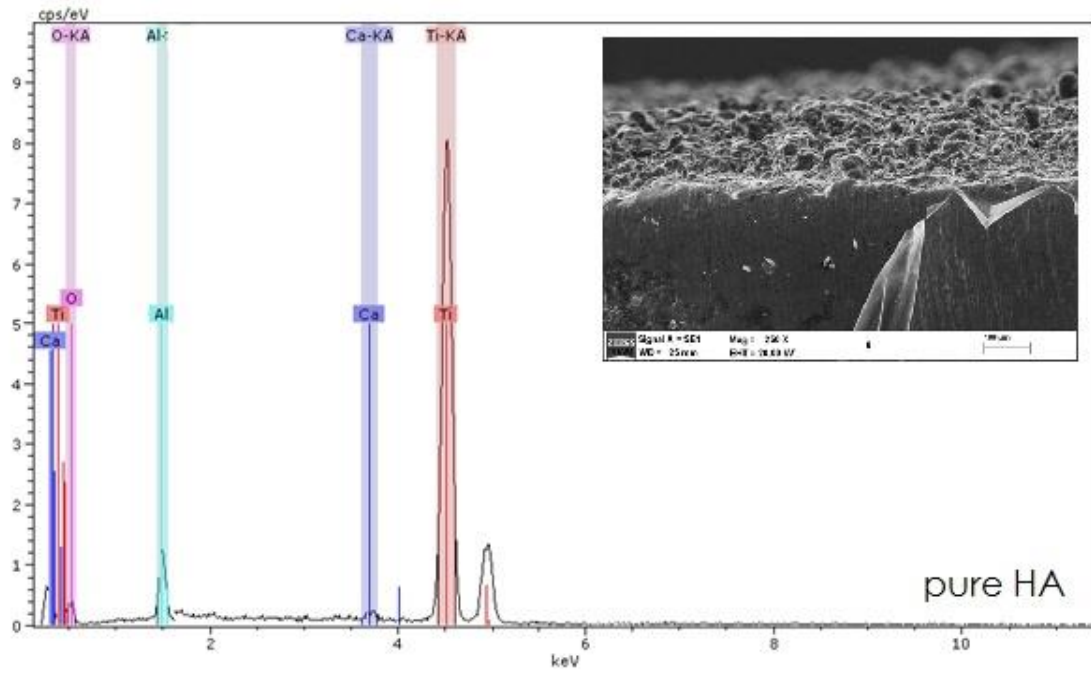
Şekil 6.3 Kullanılan katkı malzemesine göre kaplama kalınlıkları.

Kaplama yapılan malzemelerin kaplama kalınlıklarını katkısız HA, diatomit-HA, SiO₂-HA ve biyoaktif cam-HA sırasıyla inceleyecek olursak, Şekil 6.4'te görülen katkısız HA kaplama kalınlığının, Şekil 6.6'da verilen diatomit-HA ve Şekil 6.8'de verilen SiO₂-HA kaplama kalınlıklarından daha yüksek değerde olduğu, dolayısıyla bu iki katkı maddesinin kaplama kalınlığını azaltıcı etki gösterdiği ortaya çıkmıştır. Katkısız HA kalınlığı ile Şekil 6.10'da verilen biyoaktif cam-HA kaplama kalınlıklarını kıyasladığımızda ise elde edilen değerler açısından benzer sonuçlar bulunmuş ve bu katkının kaplama kalınlığını azaltıcı etkisi olmadığı gözlemlenmiştir. Sonuç olarak kaplama kalınlığı açısından biyoaktif cam katkısının kaplama kalınlığını azaltıcı etkisi olmaması yönüyle katkısız HA'ya benzer sonuçlar vermesi, bunun yanı sıra yapılan diatomit katkılı ve SiO₂ katkılı kaplama malzeme kalınlıklarının katkısız HA'ya kıyasla daha düşük kaplama kalınlığı oluşturması gibi önemli sonuçlar elde edilmiştir. Silika taneciklerinin bulunması poroziteyi azaltır ve yapıyı daha yoğun yapar. Bilinmektedir ki porozite ergimemiş taneciklerin miktarı düşürülürse azalır (García *et al.* 2006).

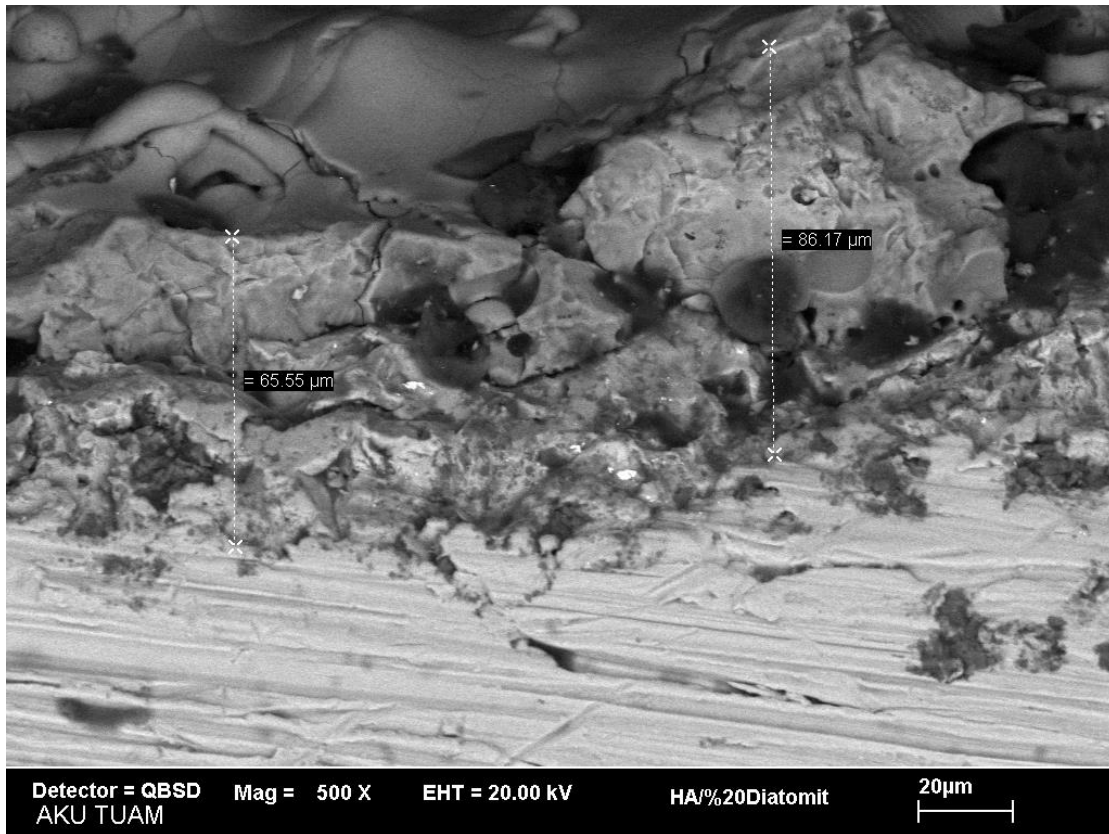
Yukarda belirttiğimiz kaplama malzemelerinin EDX analizini yani elementsel kompozisyonunu kıyaslayacak olduğumuzda, katkısız HA'ya ait Şekil 6.5'te verilen EDX analizinde karakteristik Ca, P, Al, Ti ve O pikleri elde edilmiştir. Ca, P, Si ve O kaplama malzemesinden, Al ve Ti ise altlık olarak kullanılan Ti alaşımından gelmektedir. Şekil 6.7'de verilen diatomit-HA, Şekil 6.9'da verilen SiO₂-HA ve Şekil 6.11'de verilen biyoaktif cam-HA EDX analiz sonuçlarında da benzer elementlerin pikleri görülmektedir.



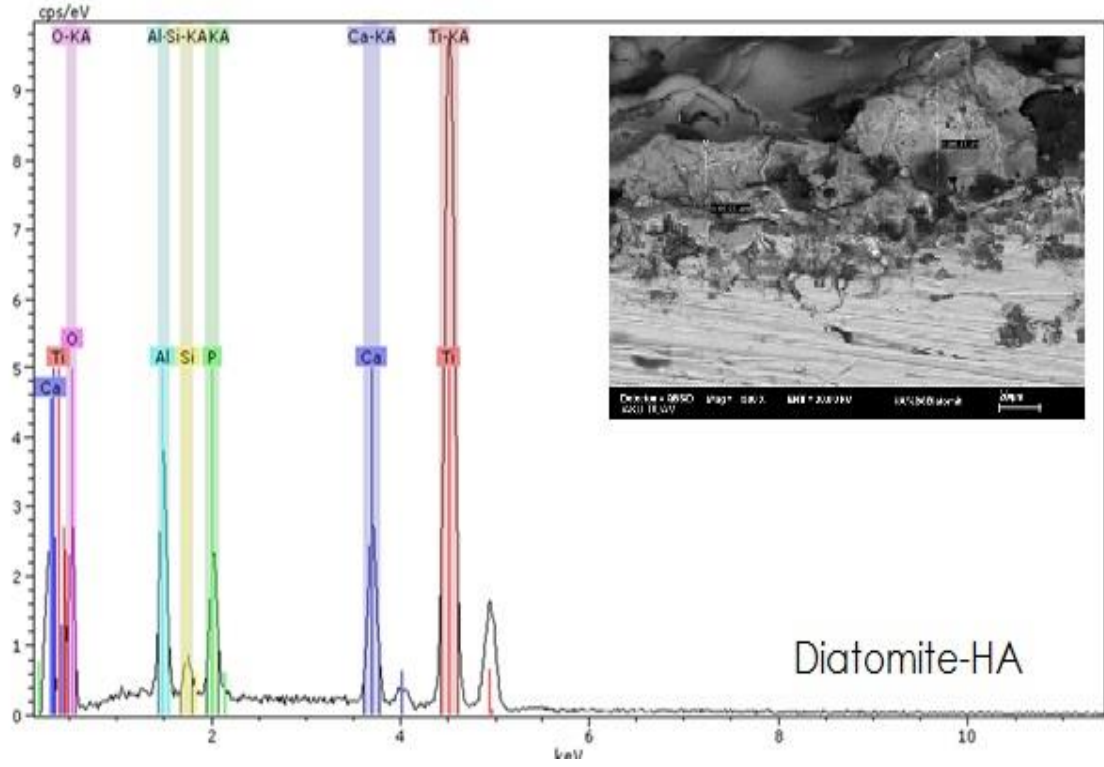
Şekil 6.4 Katkısız HA kaplama kalınlığına ait SEM görüntüsü.



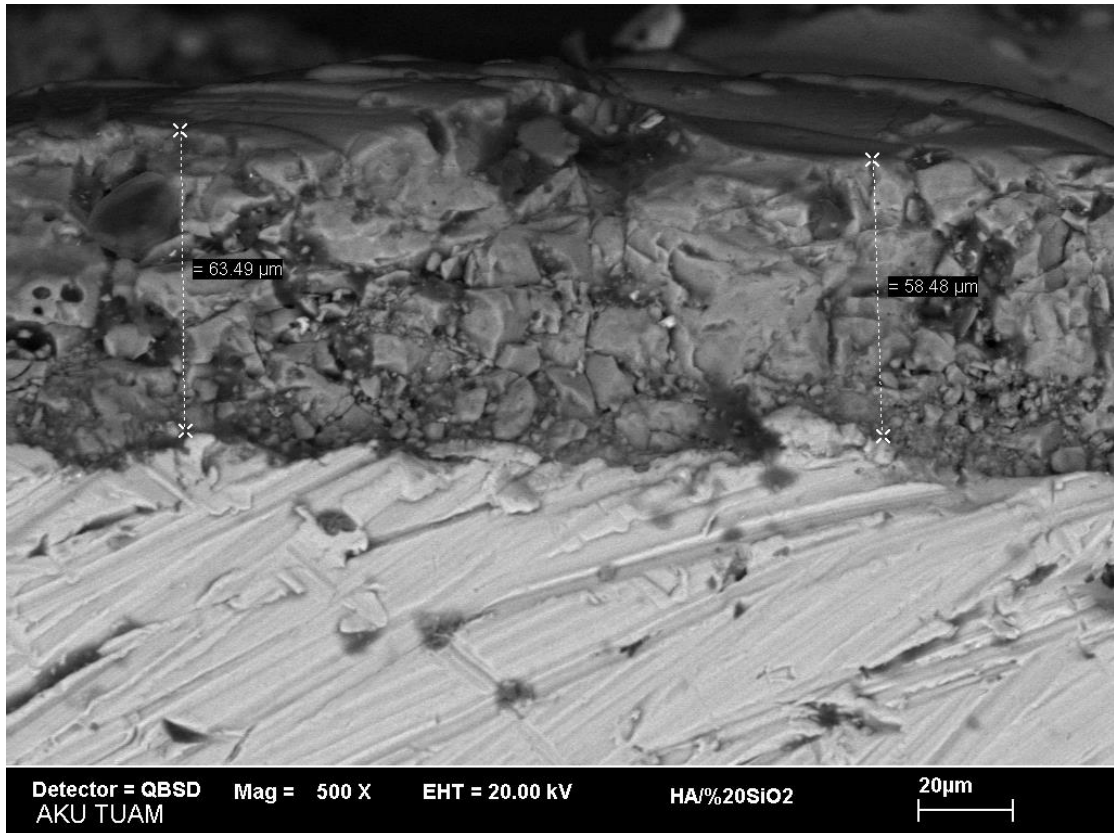
Şekil 6.5 Katkısız HA kaplamaya ait EDX grafiği.



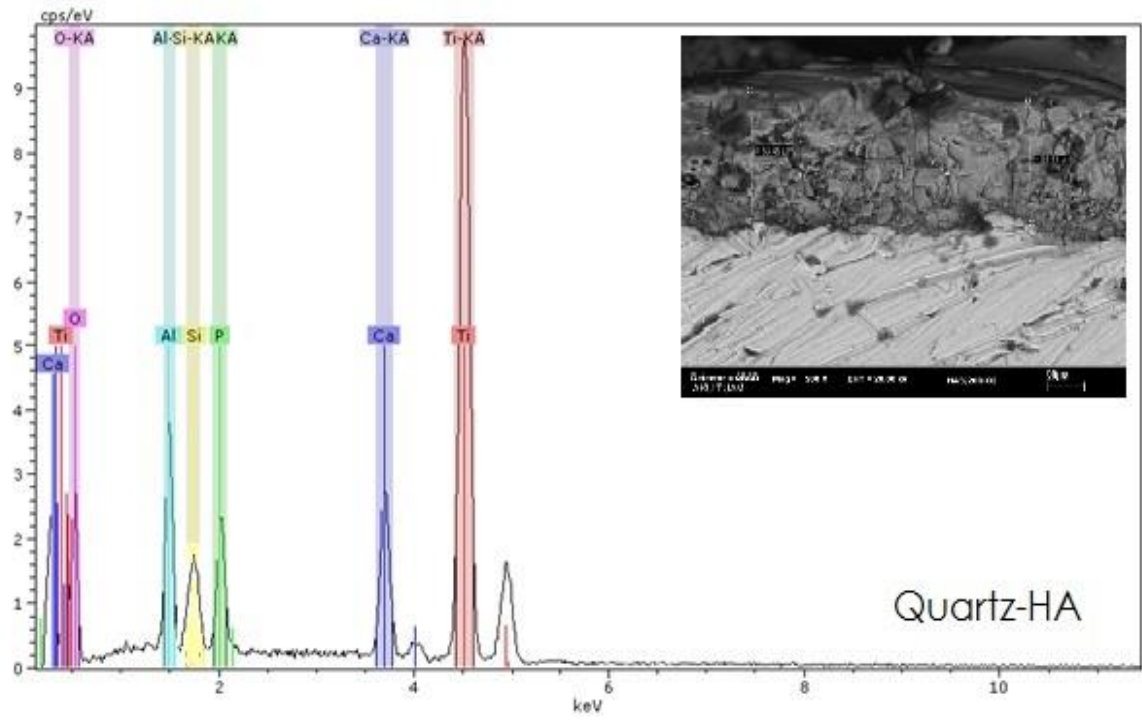
Şekil 6.6 Diatomit-HA kaplama kalınlığına ait SEM görüntüsü.



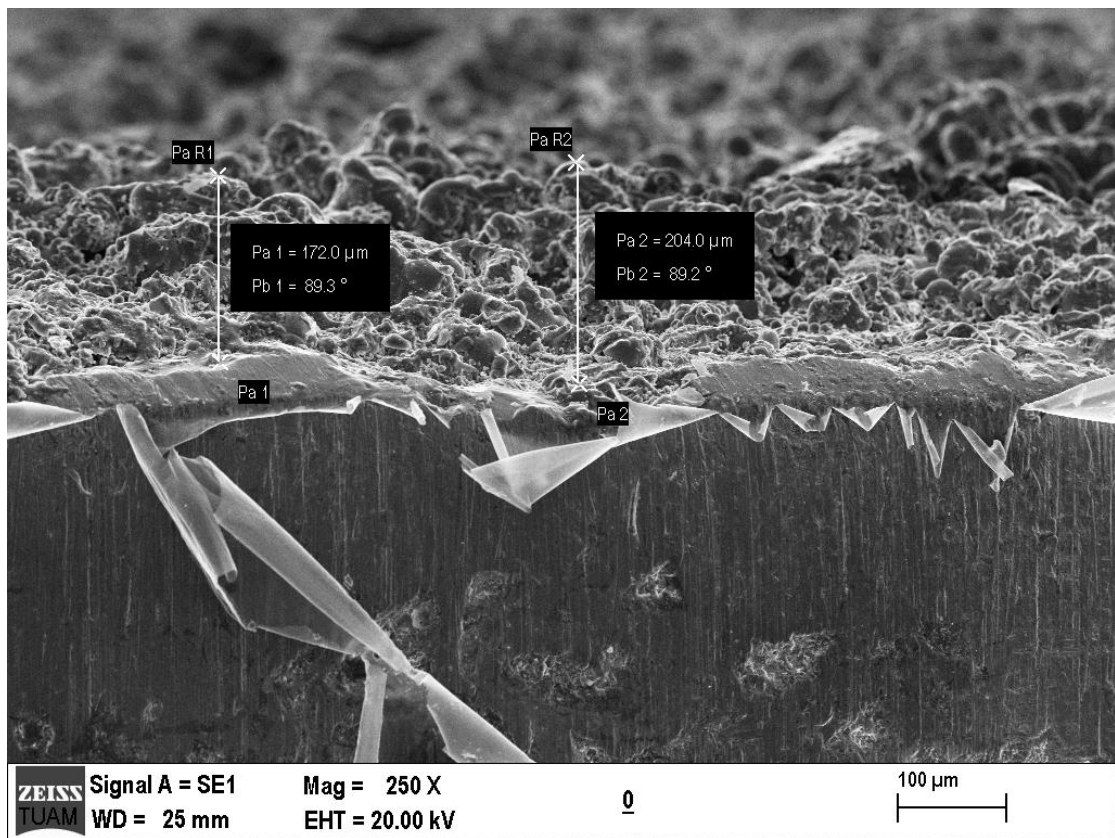
Şekil 6.7 Diatomit-HA kaplamaya ait EDX grafiği.



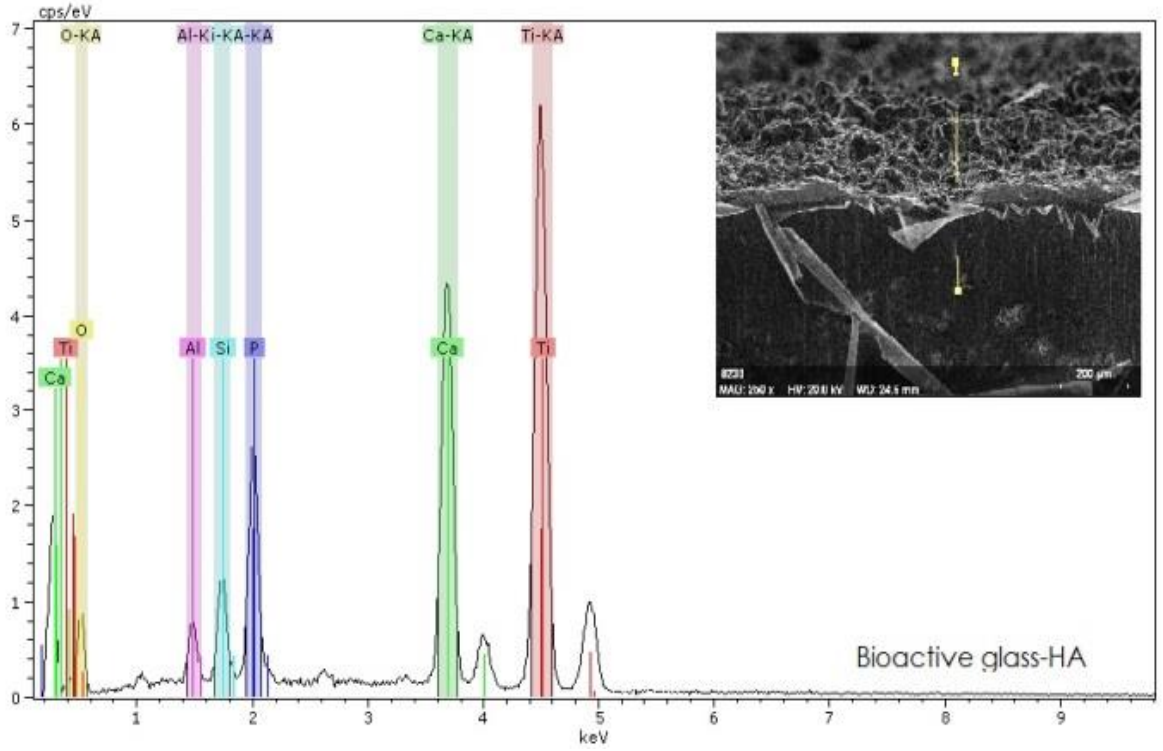
Şekil 6.8 SiO₂-HA kaplama kalınlığına ait SEM görüntüsü.



Şekil 6.9 SiO₂-HA kaplamaya ait EDX grafiği.



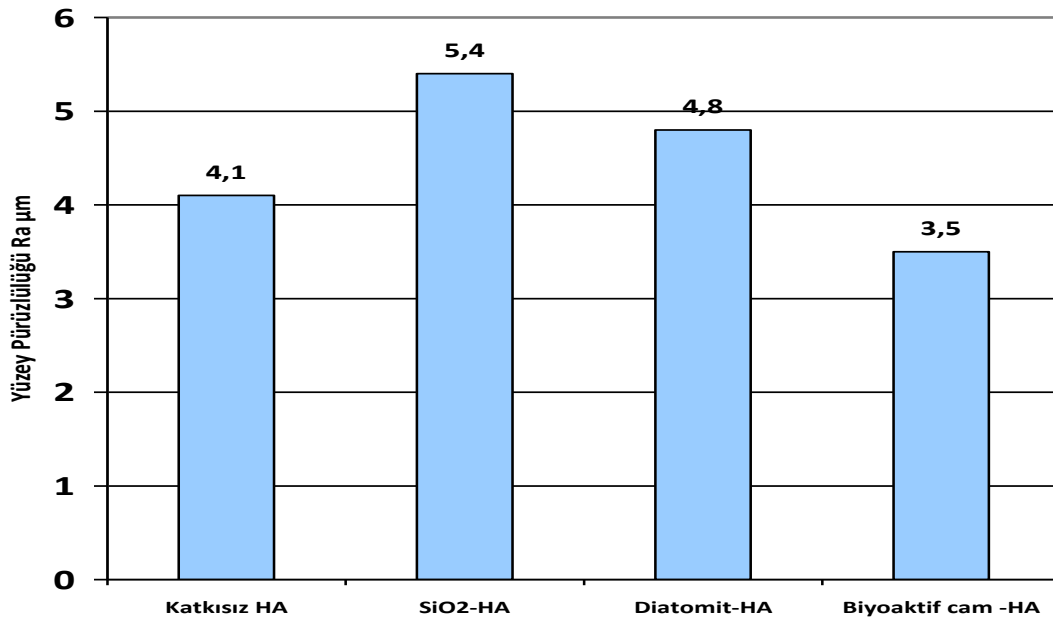
Şekil 6.10 Biyoaktif cam-HA kaplama kalınlığına ait SEM görüntüsü.



Şekil 6.11 Biyoaktif cam-HA kaplamaya ait EDX grafiği.

6.4 Yüzey Pürüzlülüğü Sonuçları

HA ile kaplanan numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri (R_a), Afyon Kocatepe Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde bulunan Mahr Perthometer M2 cihazı ile μm cinsinden ölçülmüştür. Tarama mesafesi (L) 2,5 mm ve işlem süresi 10 saniye olarak tutulmuştur. Her bir kaplama yüzeyine beş kez uygulama yapılmış ve katkısız HA, SiO_2 (Kuartz)-HA, diatomit-HA ve biyoaktif cam-HA kaplama için sırasıyla, $4,1 \pm 0,4 \mu\text{m}$, $5,4 \pm 0,6 \mu\text{m}$, $4,8 \pm 0,5 \mu\text{m}$ ve $3,5 \pm 0,3 \mu\text{m}$ olarak ölçülmüş, sonuçlar Şekil 6.12’te verilmiştir.



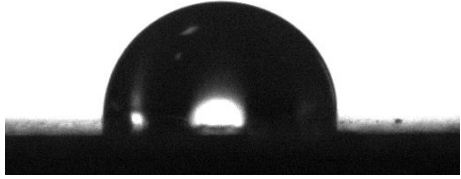
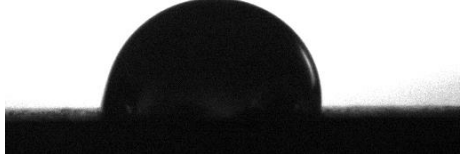
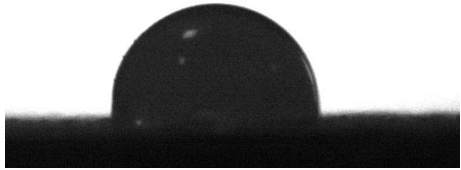
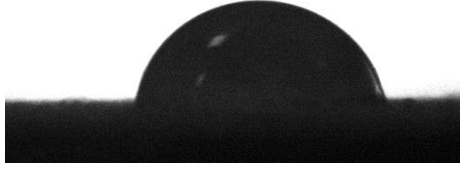
Şekil 6.12 Yüzey pürüzlülüğü sonuçları.

Şekil 6.4, Şekil 6.6 Şekil 6.8 ve Şekil 6.10’da verilen SEM görüntüleri aynı zamanda, Ti6Al4V kaplı numunelerin enine kesitlerinin mikroyapılarını göstermektedir. Mikroyapısal açıdan değerlendirme yapacak olursak, HVOF tekniği kullanılarak yapılan Ti6Al4V kaplamalarının mikrogözenekler açısından yoğun olduğu ve Ti6Al4V partiküllerinin lokal olarak plastik deformasyona uğradığı açıkça görülmektedir. Katkısız HA’nın yüzey mikroyapısının, katkılı HA yüzeylerinden farklı olduğu görülmektedir. Ergime sıcaklığı yüksek olan kuartz (SiO₂) ve Diatomit katkılı HA kaplamalarda yüzeyler daha pürüzlü ve gözenekli yapıda olduğu görülmüştür. Sol-jel yöntemiyle üretilmiş Biyoaktif cam katkılı HA kaplamalarda ise ergime sıcaklığı daha düşük olduğundan diğerlerine nazaran daha düşük pürüzlülükte yüzeyler elde edilmiştir. HVOF kaplamada kullanılan tozların tane boyutları yaklaşık 30 μm olup, kısmi ergimiş taneciklerin oluşturduğu yüzeylerin pürüzlülüğü 3,5-5,4 μm ’dur. HA kaplamaların yüzey pürüzlülük sonuçları literatürdeki önceki çalışmalara benzer çıkmıştır (Singh *et al.* 2013, Gross and Babović 2002, Rocha *et al.* 2018).

6.5 Temas Açısı Ölçüm Sonuçları

Katkılı ve katkısız HA kaplamaların SBF sıvısı ile yapılmış temas açısı değerleri Çizelge 6.1’de verilmiştir. SBF damlasının sağ tarafı ile yaptığı açı olan CA(R), sol tarafı ile yaptığı açı olan CA(L) ve bu iki değerlerin ortalaması olan CA(M) açıları hesaplanmıştır.

Çizelge 6.1 Katkısız HA, katkılı HA kaplamaların SBF sıvısı ile yapılmış temas açısı değerleri.

Örnekler	CA(L)	CA(R)	CA(M)	
Ti-6Al-4V Yüzeyi (Taşlanmamış)	96,28	99,49	97,88	
Ti-6Al-4V Yüzeyi (Taşlanmış)	89,03	94,82	91,92	
Katkısız HA	96,55	96,45	96,50	
SiO₂-HA	81,07	78,29	79,68	
Diatomit-HA	48,13	43,37	45,75	
Biyoaktif cam-HA	34,71	37,17	35,94	

Elde edilen sonuçları değerlendirdiğimizde, katkısız HA’ya ait temas açısının farklı katkılı HA temas açılarından daha büyük olduğunu yani ilave edilen SiO₂, diatomit ve biyoaktif cam katkılarının temas açısını düşürücü etkide bulunduğu gözlemlenmiştir. Temas açısının düşük olması, kaplama ve implantın yerleştirileceği bölgedeki doku ve arayüzey arasında bağ kurabilme yeteneğini artırıcı etkisinden dolayı arzu edilen

özelliklerden olup, çalışmamızda farklı katkı maddelerinin temas açılarını düşürücü etkisi gözlemlenmiştir. Hidrofobik yapıdaki Ti-6Al-4V Yüzeyi (taşlanmış, taşlanmamış) ve katkısız HA kaplı yüzeyler, farklı SiO₂ kaynağı içeren katkılarla kaplanmış HA yüzeylerde hidrofobik yapıdan uzaklaşıp, hidrofilikliğe doğru eğilim göstermiştir. Katkılar içerisinde de en düşük temas açısına Biyoaktif cam-HA kaplı yüzeylerde etmiştir (Sidane *et al.* 2017).

6.6 SBF’de Bekletme Sonuçları

SBF’de yapılan bekletme işleminin sonucu olarak ortaya çıkan ağırlık değişimi değerleri, bekletilen gün sayısı ve kullanılan katkı malzemesine göre Çizelge 6.2’de verilirken oransal yüzde ağırlık artış değerleri ise Şekil 6.13’de verilmiştir. Bu sonuçlara değerlendirdiğimizde, katkısız HA’ya kıyasla farklı katkı malzemeleri kullandığımız HA türlerinin zamanla SBF içerisinde ağırlıklarının arzu ettiğimiz şekilde arttığı gözlemlenmiş olup, farklı katkılı HA malzemelerinin katkısız HA’ya göre daha fazla ağırlık artışı yaşadığı gözlemlenmiştir. Bu çalışmanın sonucunda elde edilmesi beklendiği üzere, altlık metal yüzeyi üzerinde Köse ve Kaçar’ın 2016’da çalışmalarında elde ettiklerine paralel olarak HA çekirdeği ve apatit oluşumu meydana gelmiştir.

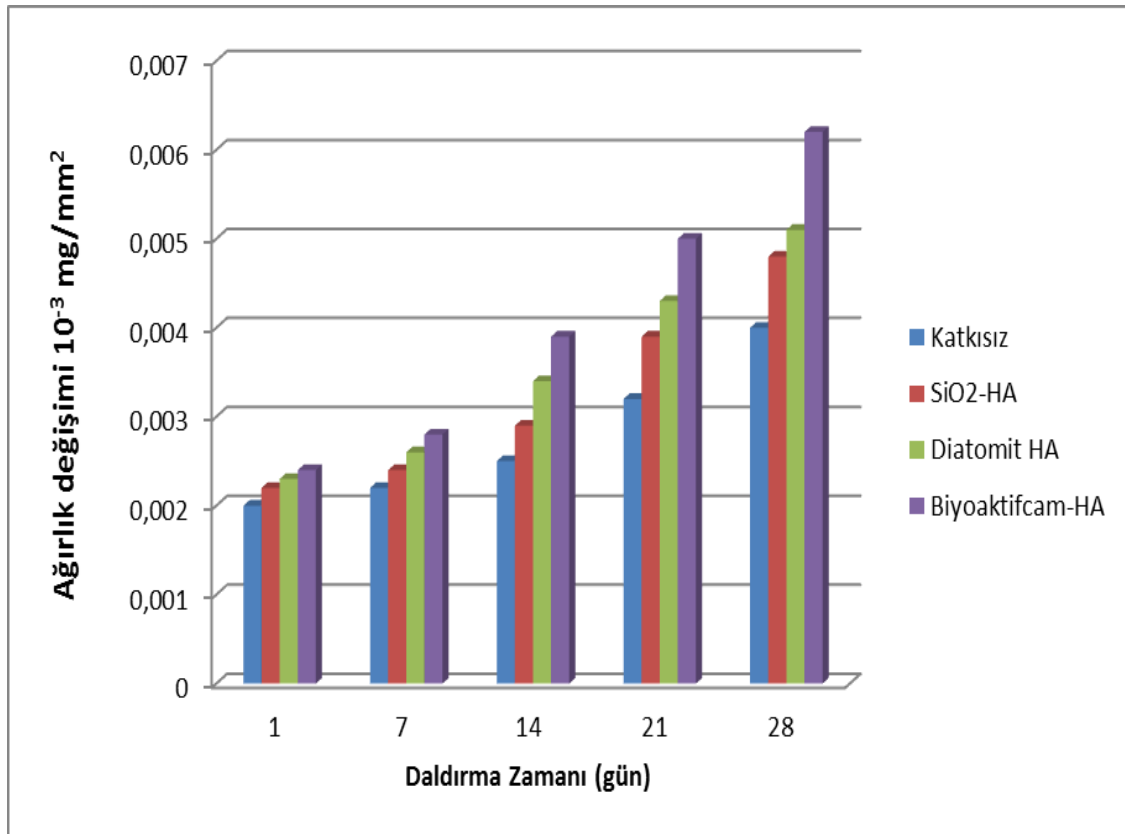
Çizelge 6.2 SBF’de bekletme sonuçları.

Numune	Başlangıç Ağırlığı (g)	Gün				
		1	7	14	21	28
Katkısız	2,7583	2,7638	2,7644	2,7652	2,7671	2,7693
SiO ₂ -HA	2,7466	2,7526	2,7532	2,7546	2,7573	2,7598
Diatomit HA	2,7496	2,7559	2,7567	2,7589	2,7614	2,7636
Biyoaktifcam-HA	2,7576	2,7642	2,7653	2,7684	2,7714	2,7747

Şekil 6.13’te görülen grafik verilen ağırlık oransal artış değerlerini yorumladığımızda ise oransal ağırlık artışı açısından kullandığımız katkılı HA numunelerinin her birinin katkısız HA numunesinden daha ivmeli bir biçimde ağırlık artışı kaydettiği ve bu artış

oranının küçükten büyüğe sıralayacak olursak, SiO₂ katkılı, diatomit katkılı ve biyoaktif cam katkılı şeklinde olduğu gözlemlenmiştir.

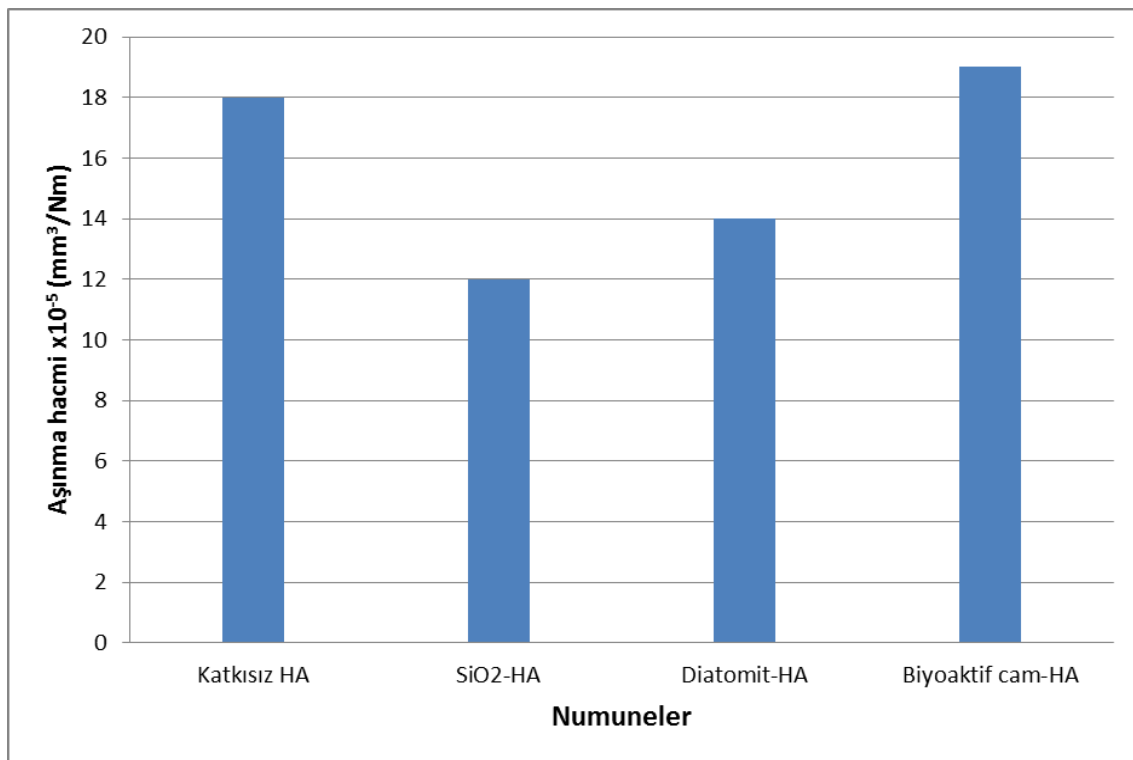
Değerlendirmede bulunduğumuz ağırlık artış ve ağırlık artış hızı verilerine baktığımızda, farklı katkılı HA malzemelerimizin SBF içerisinde katkısız HA'dan daha hızlı ağırlık artışı gerçekleştirdiği görülmüştür. Ağırlık artışının nedeni kemik oluşumunu sağlayan hücrelerin meydana gelmesidir. Biyomalzemelerde istenen osseointegrasyonu gösteren bu ağırlık artışı katkıları içerisinde en fazla biyoaktif cam-HA kaplı numunelerde görülmüştür (García, *et al.* 2006).



Şekil 6.13 Ağırlık değişimi diyagramı.

6.7 Aşınma ve Korozyon Testi Sonuçları

Yapılan testler sonucunda elde edilen aşınma hacimlerini gösteren Şekil 6.14'e bakıldığında, SiO₂-HA ve diatomit-HA numunelerinde meydana gelen aşınmanın katkısız HA'ya ait aşınma hacminden düşük olduğu, bunun yanında biyoaktif cam katkılı HA'nın aşınma hacminin ise katkısız HA'ya ait aşınma hacim değeriyle çok yakın olduğu görülmüştür. SiO₂ (Kuartz) ve Diatomitin aşınma dirençleri daha yüksek olduğundan dolayı aşınma hacmi değerleri daha düşük çıkmıştır.



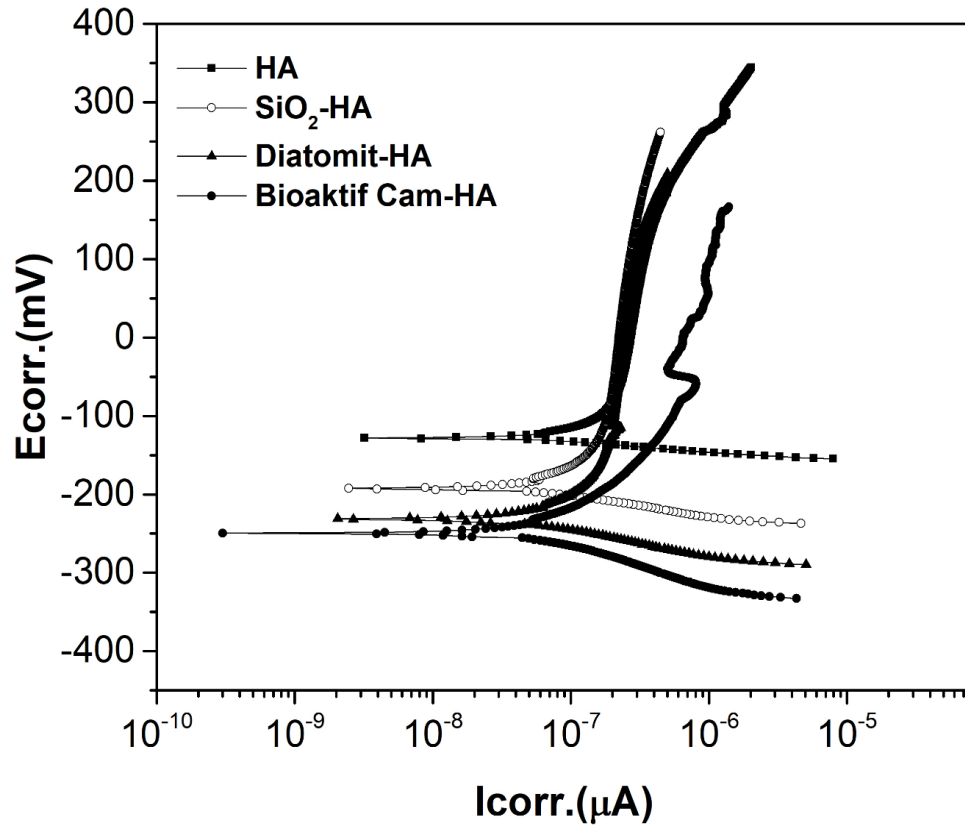
Şekil 6.14 Aşınma testi sonuçları.

Farklı katkı maddeleri içeren numunelerimizi, Çizelge 5.3'te verilen korozyon hız sonuçlarına göre değerlendirdiğimizde ise en hızlı korozyona uğrayan malzemenin katkısız HA olduğu, bunu sırasıyla SiO₂ katkılı HA, diatomit katkılı HA ve en düşük korozyon hızı performansını gösteren biyoaktif cam-HA'nın izlediği görülmektedir. Aynı çizelgede verilen korozyon akım yoğunluğu(I_{corr}.) değerlerinin de tahmin edileceği üzere korozyon hızıyla paralel şekilde azalan değerlerde olduğu görülmektedir. Sidane ve arkadaşları 2017 yılında yaptıkları çalışmada, bizim sonuçlarımıza benzer şekilde SiO₂-HA kaplamaya ait I_{corr} değerlerinin katkısız HA'ya göre daha düşük olduğunu ortaya koymuşlardır (Sidane *et al.* 2017).

Çizelge 6.3 Korozyon hız sonuçları.

Çözelti	Kaplama	Icorr. (μ A)	Korozyon Hızı x 10 ⁻⁶ (mpy)	Rp Değeri (k Ω)
	HA	167	0,084	108,6
	SiO ₂ -HA	142,0	0,062	112,9
	Diatomit-HA	128,0	0,056	175,7
	Bioaktif Cam-HA	99,20	0,043	176,9

Korozyon akım yoğunluğu (Icorr.) ve korozyon potansiyeli (Ecorr.) sonuçlarını birarada değerlendirmek üzere elde ettiğimiz sonuçların gösterildiği Şekil 6.15'e baktığımızda ise aynı Icorr. değerinde, korozyon potansiyelinin en yüksekten en düşüğe, sırasıyla biyoaktif cam-HA, diatomit-HA, SiO₂-HA ve katkısız HA şeklinde olduğu görülmüştür. Buradan katkılı HA numunelerinin korozyon potansiyellerinin katkısız HA korozyon potansiyel değerinden daha düşük olduğu sonucu elde edilmiştir (Sidane *et al.* 2017). HA kaplamaya ait polarizasyon eğrisi, Ti6Al4V üzerine kaplanmış SiO₂ katkılı HA kaplamalara nazaran sola doğru kaydığı görülmektedir.



Şekil 6.15 Korozyon test sonuçları grafiği.

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada kullanılan biyoaktif cam ve diatomit biyouyumlu olarak bilinen malzemelerdir. Bazı araştırmacılar da HA içeren silikanın (SiO_2), osseointegrasyonu desteklediğini kanıtlamışlardır. Bu bilgiler ışığında yapılan bu çalışmada, silika içeren biyoaktif cam, diatomit ve kuartzın, hidroksiapatit için bir katkı maddesi olarak kullanılabileceği, yapılan testler sonucunda elde edilmiştir.

Bir yandan da bu çalışmayla, kaplama tekniği açısından bakıldığında, farklı SiO_2 kaynağı katkılı HA tozlarının HVOF tekniği ile Ti6Al4V üzerine kaplanabileceği gösterilmiştir.

Yapılan test ve analiz sonuçları göz önünde bulundurulduğunda, XRD analizi sonucuna göre SiO_2 ve Diatomit katkılı HA kaplamaların, HA yapısında bozunmaya yol açarak, kemik hücrelerinin oluşumunu sağlayacak olan TCP dönüşümüne neden olduğunu göstermektedir. Katkısız HA ve Biyoaktif cam-HA katkılı kaplamaların standart HA yapısında olduğu görülmüştür.

SEM-EDX analiz sonuçları, çalışmada kullanılan farklı SiO_2 esaslı katkı malzemelerin kaplama kalınlığında azalmaya neden olduğunu ortaya çıkarmış, yalnızca biyoaktif cam-HA numunesinde katkısız HA numunesine yakın kaplama kalınlığına ulaşıldığını göstermiştir. EDX analizleri ise farklı katkı maddeleri içeren HA'ların elementsel kompozisyonlarının benzer nitelikte olduğunu ve her birinde katkısız HA'ya benzer şekilde Ca konsantrasyonu yani kemik oluşumunu sağlayan elementin varlığını tespit etmiştir. Ca, P, Si ve O elementleri kaplama malzemesinden (SiO_2 , Hidroksiapatit), Al ve Ti ise altlık olarak kullanılan Ti alaşımından (Ti6Al4V) gelmektedir.

Yüzey pürüzlülüğü sonuçları açısından değerlendirme yapıldığında, SiO_2 ve Diatomit katkılı HA yüzeyinin pürüzlülüğünü artırıcı, Biyoaktif cam katkılı HA yüzeyinin pürüzlülüğünü de azaltıcı etki gösterdiği görülmüştür. SEM fotoğraflarından da yüzey pürüzlülüğüne etkisi aynı şekilde desteklenmiştir.

Temas açısı sonuçları, katkılı HA numunelerinin temas açılarının katkısız HA'ya göre daha düşük değerlerde olduğunu, diğer bir ifadeyle katkılı HA numunelerinin katkısız HA kadar ve daha iyi temas açılara sahip olması yönüyle kullanıma uygun oldukları sonucunu vermiştir. Biyouyumluluk açısından istenen bir özellik olan ıslanabilirlik temas açısı değerlerinin düşük olduğu durumlarda ortaya çıkar.

SBF'de bekletme sonuçlarına göre, ağırlık artışını ve zamana bağlı ağırlık artışının katkısız HA'ya nazaran katkılı HA'larda daha fazla olduğunu göstermiş bu anlamda da katkılıların osseointegrasyonu desteklediğini göstermiştir.

Korozyon testi sonuçları ise katkılı HA numunelerinin katkısız HA'ya göre daha yavaş hızlarda korozyona uğradığını göstermiş, bu açıdan da diatomit, SiO₂ ve biyoaktif cam katkılı HA'ların katkısız HA'ya göre korozyon hızının düşük olması gibi bir avantaj sağladığı görülmüştür.

Tüm bu sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde, diatomit katkılı, SiO₂ katkılı ve biyoaktif cam katkılı HA biyoseramiklerin biyomedikal alanda en sık kullanılan malzemelerden biri olan Ti6Al4V malzemesinin kaplamasında kullanılabileceği, performans olarak özellikle biyoaktif cam kaplı implantların osseointegrasyona ulaşmada katkısız HA kaplı implantlar kadar başarılı sonuçlar verebileceği gösterilmiştir.

Genel sonuçlar, biyoaktif cam kaplı implantların osseointegrasyona ulaşmada HA kaplı implantlar kadar başarılı olduğunu ve sonuç olarak, bir implant olarak biyomedikal uygulamada kullanılabileceğini, kaplama tekniği anlamında ise farklı SiO₂ kaynağı katkılı HA kompozit tozlarının HVOF tekniği ile Ti6Al4V üzerine kaplanabileceği göstermiştir.

8. KAYNAKLAR

- Büyükblebici, B. (2015). Ti6Al4V Alaşımının Hvf Tekniğiyle B₂O₃ ve Al₂O₃ Katkılı Hidroksiapatit Kaplanması ve Yüzey Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar.
- Carter B.C. and Norton G.M., (2007). Ceramic Materials Science and Engineering, Part VII. New York: Springer Science+Business Media, LLC.
- Charles, P.H. (1994). Thermal spraying processes, preparation, coating and application. *Welding Journal*, **73(4)**: 47-51.
- Çelebican, Ö. (2009). Sol-Jel Yöntemiyle Biyoaktif Cam Malzemelerin Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Dedeoğlu, S. (2013). Hydroxyapatite Coating on 316L Stainless Steel by Dip Coating Method. Yüksek Lisans Tezi, Boğaziçi Üniversitesi, Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı, İstanbul.
- Durdu, S. (2014). Plazma Elektrolitik Oksidasyon Yöntemiyle Ti6Al4V Alaşımı Yüzeyine Hidroksiapatit Bazlı Biyoseramik Fazların Kaplanması ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- Er, M.A. (2005). SiO₂-CaO-Na₂O-P₂O₅ Biyoaktif Camlarının Kontrollü Kristalizasyonu, Bitirme Ödevi, İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi, İstanbul.
- García, C., Ceré, S., Durán, A. (2006). Bioactive coatings deposited on titanium alloys, *Journal of Non-Crystalline Solids* **352(32–35)**: 3488-3495.

- Gross, K.A. and Babovic, M. (2002). Influence of abrasion on the surface characteristics of thermally sprayed hydroxyapatite coatings. *Biomaterials*, **23(24)**: 4731.
- Gümüşderelioğlu, M. (2002). Biyomalzemeler. *Bilim ve Teknik Dergisi*, Tübitak, Temmuz özel sayısı, **23** : 2-4.
- Gür, A.K. ve Taşkın, M. (2004). Metalik biyomalzemeler ve biyouyum. *Doğu Anadolu bölgesi araştırmaları*, **2**: 106-113.
- Güven, Ş.Y. (2014). Biyouyumluluk ve Biyomalzemelerin Seçimi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi* **2**: 303-311.
- Hartigan, B.J. and Makowiec, R.L. (2009). Use of Bone Graft Substitutes and Bioactive Materials in Treatment of Distal Radius Fractures. In: Slutsky, D.J., Osterman, A.L., Fractures and Injuries of the Distal Radius and Carpus The Cutting Edge, Saunders Elsevier, Philadelphia, 241-245.
- Hench, L.L. (1991). Bioceramics: From Concept to Clinic, *Journal of American Ceramic Society*, **74**: 1487-1510.
- Hou, X., Choy, K.L., Leach, S.E. (2007). Processing and in vitro behavior of hydroxyapatite coatings prepared by electrostatic spray assisted vapor deposition method. *Journal of Biomedical Materials Research*, **83A(3)**: 577-896.
- Islak, S., Özorak, C., Küçük, Ö., Akkaş, M., Sezgin, C.T. (2015). Microstructure and hardness properties of high velocity oxygen fuel (HVOF) sprayed WCCo-SiC coatings. *Kastamonu University Journal of Engineering and Sciences* **1(1)**:1-7.
- Karabulut, A. (2014). Yüksek Hızlı Oksi-Yakıt Püskürtme (HVOF) Teknolojisi ile Hidroksiapatit Kaplama. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.

- Kaya, A.Ö. (2007). Plazma Püskürtme ve HVOF Yöntemleri Kullanılarak, $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}(75/25)$ ve $\text{CrNiBSi}+\%80 \text{ WC-Co}$ Tozlarıyla Kaplanan Çeliğin Yapısı ve Yüzey Özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- Kılınç, A.Ç. (2016). Ti6Al4V Metal Altlığının Yumurta Kabuğundan Türetilmiş Hidroksiapatit ile Sol Jel Yöntemi Kullanılarak Kaplanması ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Kırman M. (2016). Titan Bazlı Alaşımların Aminoasetik Asit-Sodyum Aminoasetat tampon Ortamında Hidroksiapatit ile Kaplanması ve Kaplamanın Özelliklerinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa.
- Kokubo T. and Yamamuro T. (1987). Fatigue and Life-time of Bioactive Glass-Ceramic A-W Containing Apatite and Wollastonite, *Journal of Materials Science*, **22**: 4067 - 4070.
- Köse, C. ve Kaçar, R. (2016). In Vitro Bioactivity and Corrosion Properties of Laser Beam Welded Medical Grade AISI 316L Stainless Steel in Simulated Body Fluid, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **11**: 2762 - 2777.
- Köseoğlu, N. C. (2009). Hidroksiapatit/Biyoaktif Cam İnce Filmlerinin Üretilmesi ve İn Vitro Davranışlarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Kurşun, İ. ve İpekoğlu, B. (1995). Türkiye Kuvars Kumu Potansiyeline Genel Bir Bakış, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir.
- Kükürtcü, B. (2008). Biyoaktif Cam ve Cam-Seramik Malzemelerin Üretimi ve Yapay Vücut Sıvısı İçerisindeki Davranışlarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- Lee, H.B., Khang, G. And Lee, J.H. (2000). Polymeric Biomaterials, The Biomedical Engineering Handbook. CRC Press LLC, 2. Edition.
- Lima R.S., Khorb, K.A., Lib, H., Cheang, P., Marple B.R. (2005), HVOF spraying of nanostructured hydroxyapatite for biomedical applications. *Materials Science and Engineering*, **A 396**: 181-187.
- Moskalewicz, T., Bab kiewicz, A., Dubiel, B., Kot, M., Rad ziszewska, A., Łukaszczyk, A. (2016). Porous SiO₂/HAp coatings on Cp-Titanium Grade 1 surfaces produced by electrophoretic deposition, *Arch. Metall. Mater.*, **61(4)**: 2177–2182.
- Murugan, R. and Ramakrishna, S. (2005) Development of Nanocomposites for Bone Grafting. *Composites Science and Technology*, **65**: 2385-2406.
- Özbeki, T. ve Kayral, S.A. (2017). Termal sprej kaplama yöntemlerine genel bakış: Yüksek hızlı oksit yakıt (HVOF) sprej kaplama. *The Journal of International Manufacturing And Production Technologies*, **1**: 46-53.
- Özkan, A., Şişik, N., Öztürk, U. (2016). Kompozit Malzemelerin Ağız, Yüz, Çene Cerrahisinde Kullanımı ve Malzeme Uygunluklarının Belirlenmesi. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, **4**: 227-242.
- Pasinli, A. (2004). Biyomedikal alanlarda kullanılan biyomalzemeler. *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, **4**: 25-34.
- Pawlowski L. (2008) The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings. Wiley, 2nd edition, Chichester.
- Pillai, R.S., Frasnelli, M., Sglavo, V.M. (2018). HA/β-TCP plasma sprayed coatings on Ti substrate for biomedical applications, *Ceramics International*, **44(2)**: 1328-1333.

- Prasad, K., Bazaka, O., Chua, M., Rochford, M., Fedrick, L., Spoor, J., Symes, R., Tieppo, M., Collins, C., Cao, A., Markwell, D., Ostrikov, K.K., Bazaka, K. (2017). Metallic Biomaterials: Current Challenges and Opportunities. *Materials (Basel)*, **10(8)**: 884
- Shackelford, J. F. (1999). Bioceramics. Gordon and Breach Science Publishers, New Jersey, USA.
- Rocha, R.C., Galdino, A.G.S., Da Silva, S.N., Machado, M.C.P. (2018). Surface, microstructural, and adhesion strength investigations of a bioactive hydroxyapatite-titanium oxide ceramic coating applied to Ti-6Al-4V alloys by plasma thermal spraying, *Materials Research*, **21(4)**: 1144.
- Sidane, D., Khireddine, H., Bir, F., Yala, S., Montagne, A. (2017). Hydroxyapatite-TiO₂-SiO₂-Coated 316L Stainless Steel for Biomedical Application, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Springer Verlag/ASM International, **48(7)**: 3570-3582.
- Singh, G., Singh, H., Sidhu, B.S. (2013). Characterization and corrosion resistance of plasma sprayed HA and HA-SiO₂ coatings on Ti-6Al-4V, *Surface and Coatings Technology*, **228(15)**: 242-247.
- Yavaş, U.D. (2017). Ti6Al4V İmplantların Elektroforetik Biriktirme Yöntemiyle Hidroksiapatit Kaplanması. Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- Yılmaz, B. ve Evis, Z. (2014). Titanyum alaşımının selenat eklenmiş hidroksiapatit ile kaplanması. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **14**: 335-339.
- Zheng, B., Luo, Y., Liao, H., Zhang, C. (2017). Investigation of the crystallinity of suspension plasma sprayed hydroxyapatite coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, **37(15)**: 5017-5021.

8.1 İnternet Kaynakları

1 - www.asminternational.org, 11.04.2018

2 - www.researchgate.net, 17.04.2018

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Betül Gökçen Bohur
Doğum Yeri ve Tarihi : Afyonkarahisar - 07.07.1991
Yabancı Dili : İngilizce
İletişim (Telefon/e-posta) : (+90 543 206 0041/ gokcenacar@gmail.com)

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Bolvadin Anadolu Lisesi (2005-2009)
Lisans : AKÜ, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği (2009-2013)
Yüksek Lisans : AKÜ, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği (2014-2018)

