

**TİTANYUM PLAKALARIN AEROSOL KAPLAMA YÖNTEMİ İLE
HİDROKSİAPATİT KAPLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

Enes İbrahim DÜDEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Aydın DOĞAN

Eskişehir

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Temmuz 2018

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Enes İbrahim DÜDEN'in "Titanyum Plakaların Aerosol Kaplama Yöntemi İle Hidroksiapatit Kaplanması Ve Karakterizasyonu" başlıklı tezi 28/06/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans Yeterlilik tezi olarak kabul edilmiştir.

	<u>Unvanı Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. Aydın DOĞAN	
Üye	: Prof. Dr. Taner KAVAS	
Üye	: Doç. Dr. Hande ÇELEBİ	

.....

Enstitü Müdürü

ÖZET

TİTANYUM PLAKALARIN AEROSOL KAPLAMA YÖNTEMİ İLE HİDROKSİAPATİT KAPLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Enes İbrahim DÜDEN

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Temmuz 2018

Danışman: Prof. Dr. Aydın DOĞAN

Sağlık alanında yapılan gelişmelerle birlikte birçok alanda olduğu gibi ortopedik cerrahide de ihtiyaçlar ve beklentiler artmıştır. Ortopedi alanında kullanılan implantların büyük çoğunluğu metalik malzemelerden oluşmaktadır. Metalik malzemeler yüksek mekanik özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir. Fakat metalik malzemeler nispeten düşük biyouyumluluk sergilerler ve biyoaktif olmadıkları için kemik dokularına iyi yapışma, bütünleşme özelliği gösteremezler. Kemikle mekanik bütünleşmenin, sabitlenmenin sağlanması için, metaller yüksek biyouyumluluğa sahip biyoaktif seramiklerle kaplanmalıdır. Tez kapsamında bu problemin çözümü için metalik malzemeler içerisinde mekanik anlamda kemiğe yakın Titanyum'dan üretilmiş plakalara, kemik yapısına yakın biyouyumlu ve biyoaktif HAP tozunun kaplama çalışması yapılmıştır. Günümüzde en önemli parametrelerden ikisine, zaman ve maliyetin azaltılmasına yönelik Jun Akedo tarafından Aerosol Kaplama yöntemi ortaya konmuştur. Bu tez çalışmasında yeni bir kaplama yöntemi olan Aerosol Kaplama yönteminin parametreleri belirlenmiş ve bu değişkenlerin kaplama kalitesine etkisi araştırılmıştır. HAP tozların ve kaplamaların yüzey özellikleri optik mikroskop ve SEM ile elementel analizleri EDX ve faz yapıları XRD cihazlarıyla incelenmiştir. Kaplamaların mekanik özellikleri pürüzlülük ve çizik testleriyle belirlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Titanyum, Hidroksiapatit, Aerosol Kaplama Yöntemi.

ABSTRACT

HYDROXYAPATITE COATING AND CHARACTERIZATION OF TITANIUM PLATES WITH AEROSOL DEPOSITION METHOD

Enes İbrahim DÜDEN

Department of Material Science and Engineering
Anadolu University, Graduate School of Sciences, July 2018

Supervisor: Prof. Dr. Aydın DOĞAN

Improvements in the field of health increased the needs and expectations of orthopedic surgeons as it is in many areas. The majority of implants used in the field of orthopedics consist of metallic materials. Metallic materials are preferred due to their high mechanical properties. However, metallic materials exhibit relatively low biocompatibility and cannot demonstrate good adhesion to bone tissue, as they are not bioactive. To ensure mechanical integration of the bone with the fixation, the metals should be coated with bioactive ceramics with high biocompatibility. Within the scope of the thesis, for the solution of this problem, biocompatible and bioactive HAP powder close to the bone structure was coated on plates made of Titanium close to the bone in mechanical meaning in metallic materials. Today, two of the most important parameters, the time and cost to reduce the aerosol coating method by Jun Akedo has been revealed. In this thesis study, parameters of Aerosol Coating method which is a new coating method are determined and the effect of these variables on coating quality is investigated. The surface properties of HAP powders and coatings were examined by optical microscope and SEM. EDX technique was used for elemental analysis of HAP powders and coatings and phase structures were investigated by XRD. The mechanical properties of the coatings were determined by roughness and scratch tests.

Keywords: Titanium, Hydroxyapatite, Aerosol Deposition Method.

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programıyla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

(İmza)

Enes İbrahim DÜDEN

TEŞEKKÜR

Öncelikle, öğrenim, akademik ve çalışma hayatımda önemli bir yere sahip olan kendisinden çok şey öğrendiğim, fikir, bilgi ve tecrübesini esirgemeyen kendisiyle çalışmaktan mutluluk duyduğum danışman hocam Prof. Dr. Aydın DOĞAN’a en içten şükranlarımı sunarım.

Bu tezi yapabilmemde gerek maddi gerekse manevi hiçbir desteğini esirgemeyen, tez kapsamındaki deneylerin yapılmasında ve tezin oluşturulmasındaki önerileri, yardımları için Ayşe Gül TOKTAŞ’a teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca tezi oluşturmamda gerekli deney numunelerin temininde ve analizlerin yapılması aşamasında yardımlarını esirgemeyen tüm NANOTECH firması çalışanlarına Mert GÜL, Nebahat-Ali BIYIKLI, Hakan GÜLEÇ, Görkem HATİPOĞLU ve İrem PANTA’ya ayrı ayrı teşekkür ederim.

Beni yetiştiren bu zamana kadar bana her anlamda destek olan annem Emine DÜDEN ve babam Recep DÜDEN’e teşekkür ediyorum, ben bu tezi yazabilmişsem sizin emeğiniz çok büyük.

Ve benimle bıkmadan usanmadan uğraşan, sevgisini ve desteğini sınırsızca veren hayatımı paylaştığım eşim Nurdan DÜDEN’e teşekkür ederim.

Enes İbrahim DÜDEN

Temmuz 2018

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
KISALTMALAR DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ	1
2. BİYOMALZEMELER.....	4
2.1. Biyomalzeme Olarak Metaller	6
2.1.1. Paslanmaz çelikler	7
2.1.2. Kobalt alaşımları.....	7
2.1.3. Titanyum ve titanyum alaşımları	8
2.2. Biyomalzeme Olarak Seramikler	10
2.2.1. Alüminyum Oksit.....	11
2.2.2. Zirkonyum Oksit	12
2.2.3. Biyocam.....	12
2.2.4. Hidroksiapatit (HAP)	13
2.3. Biyomalzeme Olarak Polimerler	18
2.4. Biyomalzeme Olarak Kompozitler	19
3. KAPLAMA TEKNİKLERİ	21
3.1. Plazma Sprey Kaplama	26
3.2. Sol-Jel Kaplama Yöntemi	27
3.4. Biyomimetik Kaplama Yöntemi	29

3.5. Elektroforetik Kaplama Yöntemi.....	29
3.6. Elektrosprey Kaplama Yöntemi.....	30
3.7. Aerosol Kaplama Yöntemi.....	32
3.7.1. Aerosol Kaplama yönteminin tarihsel süreci	32
3.7.2. Aerosol Kaplama sisteminin çalışma prensibi	34
3.7.3. Aerosol Kaplama sisteminin avantajları	37
3.7.4. Aerosol Kaplama sisteminin dezavantajları	38
3.7.5. Aerosol Kaplama yönteminin sorunları	38
3.7.6. Aerosol Kaplama yönteminin diğer kaplama yöntemlerinden ayıran özellikleri.....	39
3.7.7. Aerosol kaplama yönteminde hap kaplama yapılırken dikkat edilecek kritik parametreler	39
3.7.8. Aerosol kaplama sisteminin parçaları ve işlevleri	40
3.7.9. Aerosol Kaplama yöntemiyle yapılan çalışmalara literatürden örnekler	42
4. AMAÇ VE DENEY PROGRAMI.....	44
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	46
5.1. Aerosol Kaplama için Hidroksiapatit Toz Üretimi	46
5.2. Üretilen Tozun Karakterizasyonu.....	48
5.3. Titanyum Plakaların Kaplanma Numunesi Olarak Hazırlanması.....	49
5.4. Titanyum Plakaların Aerosol Kaplama Yöntemi ile Kaplanması	51
5.5. Kaplanmış Titanyum Plakalara Uygulanan Mekaniksel Testler.....	58
5.5.1. Pürüzlülük testi	58
5.5.2. Çizik testi	59
5.6. Kaplanmış Titanyum Plakaların Karakterizasyonu	62
5.6.1. Optik mikroskop görüntüleri	62
5.6.2. XRD analizi	63
5.6.3. SEM ve EDX analizi	63
6. DENEYSEL SONUÇLAR	65
6.1. Kaplama Tozlarının Karakterizasyonu	65
6.1.1. XRD analizi	65
6.1.2. SEM ve EDX analizleri.....	67

6.1.3. Tane boyutu.....	69
6.2. Kaplamanın Mikroyapı ve Kimyasal Karakterizasyonları	71
6.2.1. Optik mikroskop görüntüleri	71
6.2.2. XRD analizi	76
6.2.3. SEM ve EDX analizleri.....	78
6.3. Kaplamaların Mekanik Karakterizasyonları	90
6.3.1. Pürüzlülük testi	90
6.3.2. Çizik testi	92
7. TARTIŞMA.....	106
KAYNAKÇA.....	111
ÖZGEÇMİŞ	

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1. İmplant amaçlı kullanılan malzemeler [14]	6
Tablo 2.2. İmplant yapımında kullanılan 316L Paslanmaz Çeliğinin Kompozisyon Dağılımı (ASTM 2000) [14]	7
Tablo 2.3. Biyomalzemelerin ve kortikal kemiğin yoğunlukları, elastik değerleri karşılaştırması [16].....	9
Tablo 2.4. Biyoaktif cam çeşitlerinin kompozisyonları [22]	13
Tablo 2.5. Kemik ve HAP'ın kompozisyon ve yapısal değerleri [24]	14
Tablo 2.6. HAP'ın fizikokimyasal, mekanik ve biyolojik özellikleri [26]	16
Tablo 2.7. Bazı biyopolimer ve uygulamaları [11]	19
Tablo 3.1. Kalsiyum fosfat tabanlı malzemelerin kaplanmasında kullanılan teknikler [34]	23
Tablo 3.2. En sık kullanılan kaplama tekniklerinin karakteristik özellikleri [8,34,35] .	24
Tablo 3.3. Aerosol Kaplama düzeneğinde kullanılan cihazların adı ve işlevleri.....	41
Tablo 5.1. Titanyum plakanın optik emisyon metal analiz spektrometresi sonuçları....	50
Tablo 5.2. Aerosol Kaplama yönteminde kullanılan parametre tablosu [44]	52
Tablo 5.3. İncelenen değişkenler listesi	54
Tablo 5.4. Tez kapsamında yapılan Aerosol Kaplama parametreleri	58
Tablo 6.1. Değişkenlere göre pürüzlülük değer sonuçları	91
Tablo 6.2. Kaplama altlık kombinasyonlarına göre çizik testi hatalarının oluşumu [59].....	93
Tablo 6.3. Değişkenlere göre çizik testi analizi sonuçları	94

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1	Titanyum ve alaşımlarından imal edilmiş kalça ve diz protezi [16]	9
Şekil 2.2.	Kemiğe entegre olmuş ve fibroz dokulu kemiğe entegre olmamış implant şekli [19].....	10
Şekil 2.3.	37 ⁰ C-yapay vücut sıvısında sentezlenmiş HAP'ın hekzagonal kristal yapısı [23]	14
Şekil 2.4.	CaO - P ₂ O ₅ sıcaklığa göre faz diyagramı [25]	15
Şekil 2.5.	Sinterleme sıcaklığına ve Ca/P oranına göre kırılma tokluğu, sertlik, young modülü ve yoğunluğun değişimi [27]	16
Şekil 3.1.	Plazma sprey kaplamanın şematik gösterimi [36].....	27
Şekil 3.2.	Sol-jel prosesi şematik gösterimi [38].....	28
Şekil 3.3.	Magnetron sıçratma yöntemi şematik gösterimi [39].....	28
Şekil 3.4.	Elektroforetik kaplama yöntemi şematik gösterimi [40].....	30
Şekil 3.5.	Elektrosprey kaplama şematik gösterimi [41].....	31
Şekil 3.6.	Aerosol Kaplama yöntemine katkı veren bilim dalları ve yayımlanan makale sayıları [43]	33
Şekil 3.7.	Aerosol Kaplama yöntemine katkı veren bilim adamları ve yayımlanan makale sayıları [43].....	33
Şekil 3.8.	Aerosol Kaplama yöntemine katkı veren ülkelere göre yayımlanan makale sayısı [43]	33
Şekil 3.9.	Parçacıkların yüzeye çarpmaları sonucu parçalanmaları ve yoğunlaşmaları [9]	35
Şekil 3.10.	Aerosol Kaplama Sistemi [9]	36
Şekil 3.11.	Aerosol Kaplama ünitesinin parçalarıyla birlikte açıklamalı gösterimi [9] .	40
Şekil 4.1.	Tez kapsamında takip edilen program.....	45
Şekil 5.1.	HAP üretim akım şeması.....	46
Şekil 5.2.	Pasta haline getirilmiş solüsyon	47
Şekil 5.3.	Ultrasonik homojenizatör	49
Şekil 5.4.	Kesilmiş Titanyum plakalar	50
Şekil 5.5.	Kumlama cihazı.....	50
Şekil 5.6.	Kaplama çalışmasının yapıldığı Aerosol Kaplama haznesi ve vakum pompaları.....	51

Şekil 5.7. Bakır ve alüminyum folyo üstüne kaplama çalışması.....	52
Şekil 5.8. Nozülün 3 tur atmasıyla oluşan yapının 11x ve 30x büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri	53
Şekil 5.9. (a) Nozülün 2 dakika boyunca bekletildiği noktaların görüntüleri (b) Kaplanan noktanın yakından görüntüsü	53
Şekil 5.10. Nozülün 2 dakika boyunca beklediği bir noktanın optik mikroskop görüntüleri	53
Şekil 5.11. Mekanik zorlama ile birlikte kaplamanın yüzeyden koparılması	54
Şekil 5.12. Aerosol haznesi	55
Şekil 5.13. (a) Aerosol haznesinin dörtte birinin HAP ile doldurulması (b) Aerosol karışımının oluşumu.....	55
Şekil 5.14. (a) Numunelerin numune tutucuya ve (b) cihaza yerleştirilmesi	56
Şekil 5.15. (a) Nozül ve (b) aerosol kaplama haznesi	56
Şekil 5.16. Kaplama sonrası numune tutucu ve kaplanan numunelerin görünümü	57
Şekil 5.17. TESKON-TR200 Pürüzlülük ölçüm cihazı.....	59
Şekil 5.18. Çizik testi için oluşturulan deney düzeneği.....	60
Şekil 5.19. Çizik testi için kullanılan standart elmas uç	61
Şekil 5.20. Çizik testi yapılışı.....	61
Şekil 5.21. Optik mikroskop görüntüler için kullanılan cihaz.....	62
Şekil 6.1. HAP-s ve HAP-k'nın XRD örgüsü	65
Şekil 6.2. HAP-b'nin XRD örgüsü.....	66
Şekil 6.3. (a) HAP-s ve (b) HAP-k tozlarına ait mikroyapı analizleri.....	67
Şekil 6.4. HAP-s'nin EDX analizi.....	68
Şekil 6.5. HAP-k'nin EDX analizi	68
Şekil 6.6. HAP-b tozunun EDX analizi	69
Şekil 6.7. HAP-b tozunun tane boyut dağılımı.....	69
Şekil 6.8. HAP-s tozunun tane boyut dağılımı	70
Şekil 6.9. HAP-k tozunun tane boyut dağılımı.....	70
Şekil 6.10. (a) 1000 cm ³ /dak, (b) 2000 cm ³ /dak, (c) 5000 cm ³ /dak, (d) 10000 cm ³ /dak, (e) 15000 cm ³ /dak gaz akış hızı ile kaplanmış numunelerin 11x büyütmede optik mikroskop görüntüleri	71

Şekil 6.11. (a) 1000 cm ³ /dak, (b) 2000 cm ³ /dak, (c) 5000 cm ³ /dak, (d) 10000 cm ³ /dak, (e) 15000 cm ³ /dak gaz akış hızı ile kaplanmış numunelerin 11x büyütmede optik mikroskop görüntüleri	72
Şekil 6.12. HAP-b ile kumlanmamış Titanyum plaka üzerine 7 mm mesafeden yapışan kaplama sonrası çekilen 11x büyütmede çekilen optik mikroskop görüntüsü (15000 cm ³ /dak gaz akış hızı).....	73
Şekil 6.13. HAP-b ile kumlanmış Titanyum plaka üzerine 7 mm mesafeden yapışan kaplama sonrası çekilen 11x büyütmede optik mikroskop görüntüsü (15000 cm ³ /dak gaz akış hızı)	73
Şekil 6.14. HAP-b ile kumlanmamış Titanyum plaka üzerine 10 mm mesafeden yapışan kaplama sonrası çekilen 11x büyütmede optik mikroskop görüntüsü (15000 cm ³ /dak gaz akış hızı)	73
Şekil 6.15. HAP-b HAP ile kumlanmış Titanyum plaka üzerine 10 mm mesafeden yapılan kaplama sonrası 11x büyütmede çekilen optik mikroskop görüntüsü.....	74
Şekil 6.16. HAP-s ile kumlanmamış Titanyum plaka üzerine 3 mm mesafeden yapılan kaplama sonrası 11x büyütmede çekilen optik mikroskop görüntüsü (15000 cm ³ /dak gaz akış hızı)	74
Şekil 6.17. HAP-s ile kumlanmış Titanyum plaka üzerine 3 mm mesafeden yapılan kaplama sonrası 11x büyütmede çekilen optik mikroskop görüntüsü (15000 cm ³ /dak gaz akış hızı)	74
Şekil 6.18. HAP-k ile kumlanmış Titanyum plaka üzerine 3 mm mesafeden yapılan kaplama sonrası çekilen 11x büyütmede optik mikroskop görüntüsü (15000 cm ³ /dak gaz akış hızı)	75
Şekil 6.19. HAP-k HAP ile kumlanmış Titanyum plaka üzerine 3 mm mesafeden yapılan kaplama sonrası 11x büyütmede çekilen optik mikroskop görüntüsü (15000 cm ³ /dak gaz akış hızı)	75
Şekil 6.20. 15000 cm ³ /dak gaz akış hızıyla ve HAP-b ile kaplanmış çelik numunesinin XRD örgüsü	76
Şekil 6.21. 15000 cm ³ /dak gaz akış hızıyla ve HAP-s ile kaplanmış çelik numunesinin XRD örgüsü	77
Şekil 6.22. 15000 cm ³ /dak gaz akış hızıyla ve HAP-k ile kaplanmış titanyum numunesinin XRD örgüsü.....	77

Şekil 6.23. HAP-b ile kumlanmamış Titanyum plaka üzerine 3 mm mesafeden yapılan kaplama sonrası alınan (a) 30.000x ve (b) 1.000x büyütmede alınan SEM görüntüleri (1000 cm ³ /dak gaz akışıyla) (5 tur)	79
Şekil 6.24. HAP-b ile kumlanmamış Titanyum plaka üzerine 3 mm mesafeden yapılan kaplama sonrası alınan (a) 30.000x ve (b) 1.000x büyütmede alınan SEM görüntüleri (15000 cm ³ /dak gaz akışıyla) (5 tur)	80
Şekil 6.25. HAP-b ile kumlanmamış Titanyum plaka üzerine 3 mm mesafeden yapılan kaplama sonrası alınan (a) 30.000x ve (b) 1.000x büyütmede alınan SEM görüntüleri (15000 cm ³ /dak gaz akışıyla) (10 tur)	81
Şekil 6.26. HAP-b ile kumlanmış Titanyum plaka üzerine 3 mm mesafeden yapılan kaplama sonrası alınan (a) 30.000x ve (b) 1.000x büyütmede alınan SEM görüntüleri (1000 cm ³ /dak gaz akışıyla) (5 tur)	82
Şekil 6.27. HAP-b ile kumlanmış Titanyum plaka üzerine 3 mm mesafeden yapılan kaplama sonrası alınan (a) 30.000x ve (b) 1.000x büyütmede alınan SEM görüntüleri (15000 cm ³ /dak gaz akışıyla) (5 tur)	83
Şekil 6.28. HAP-b ile kumlanmamış Titanyum plaka üzerine 3 mm mesafeden yapılan kaplama sonrası alınan (a) 30.000x ve (b) 1.000x büyütmede alınan SEM görüntüleri (15000 cm ³ /dak gaz akışıyla) (10 tur)	84
Şekil 6.29. HAP-b ile kumlanmış Titanyum plaka üzerine 7 mm mesafeden yapılan kaplama sonrası alınan (a) 30.000x ve (b) 1.000x büyütmede alınan SEM görüntüleri SEM görüntüsü (15000 cm ³ /dak gaz akışıyla) (10 tur).....	85
Şekil 6.30. HAP-b Titanyum plaka üzerine 10 mm mesafeden yapılan kaplama sonrası alınan (a) 30.000x ve (b) 1.000x büyütmede alınan SEM görüntüleri (15000 cm ³ /dak gaz akışıyla) (10 tur)	86
Şekil 6.31. HAP-s Titanyum plaka üzerine 3 mm mesafeden yapılan kaplama sonrası alınan (a) 20.000x ve (b) 1.000x büyütmede alınan SEM görüntüleri (15000 cm ³ /dak gaz akışıyla) (10 tur)	87
Şekil 6.32. HAP-k HAP ile kumlanmış Titanyum plaka üzerine 3 mm mesafeden yapılan kaplama sonrası alınan (a) 20.000x ve (b) 1.000x büyütmede alınan SEM görüntüleri (15000 cm ³ /dak gaz akışıyla) (10 tur).....	88
Şekil 6.33. HAP-b ile kumlanmamış Titanyum plaka üzerine 7 mm mesafeden yapılan kaplama sonrası alınan EDX analizi (15000 cm ³ /dak gaz akışıyla) (10 tur)	89

Şekil 6.34. HAP-k ile kumlanmamış Titanyum plaka üzerine 3 mm mesafeden yapılan kaplama sonrası alınan EDX analizi (15000 cm ³ /dak gaz akışıyla) (10 tur)	89
Şekil 6.35. HAP-s ile kumlanmamış Titanyum plaka üzerine 3 mm mesafeden yapılan kaplama sonrası alınan EDX analizi (15000 cm ³ /dak gaz akışıyla) (10 tur)	90
Şekil 6.36. Çizik Testi Hataları Şematik Gösterimi [64].....	93
Şekil 6.37. (a) Genel görünüm, (b) 5 tur 1000 gr ve (c) 10 tur 1000 gr deformasyonları (1000 cm ³ /dak gaz akışı).....	95
Şekil 6.38. (a) Genel görünüm, (b) 10 tur 600 gr ve (c) 5 tur 1000 gr deformasyonları (2000 cm ³ /dak gaz akışı).....	96
Şekil 6.39. (a) Genel görünüm, (b) 5 tur ve (c) 10 tur deformasyonları (5000 cm ³ /dak gaz akışı)	96
Şekil 6.40. (a) Genel görünüm, (b) 5 tur ve (c) 10 tur 1000 gr deformasyonları (10000 cm ³ /dak gaz akışıyla)	97
Şekil 6.41. (a) Genel görünüm, (b) 5 tur 1000 gr ve (c) 10 tur 1000 gr deformasyonları (15000 cm ³ /dak gaz akışıyla).....	98
Şekil 6.42. (a) Genel görünüm ve (b) deformasyon noktası (15000 cm ³ /dak gaz akışıyla).....	98
Şekil 6.43. (a) Genel görünüm ve (b) deformasyon noktası (15000 cm ³ /dak gaz akışıyla).....	99
Şekil 6.44. (a) Genel görünüm ve (b) deformasyon noktası (15000 cm ³ /dak gaz akışıyla).....	99
Şekil 6.45. (a) Genel görünüm ve (b) deformasyon noktası (15000 cm ³ /dak gaz akışıyla).....	100
Şekil 6.46. (a) Genel görünüm, (b) 10 tur ve (c) 5 tur deformasyonları (1000 cm ³ /dak gaz akışıyla)	100
Şekil 6.47. (a) Genel görünüm, (b) 5 tur 130 gr ve (c) 10 tur 130 gr deformasyonları (2000 cm ³ /dak gaz akışıyla).....	101
Şekil 6.48. (a) Genel görünüm, (b) 5 tur 130 gr ve (c) 10 tur 130 gr deformasyonları (5000 cm ³ /dak).....	102
Şekil 6.49. (a) Genel görünüm, (b) 5 tur 130 gr ve (c) 10 tur 130 gr deformasyonları (10000 cm ³ /dak).....	102

Şekil 6.50. (a) Genel görünüm, (b) 5 tur 130 gr ve (c) 10 tur 130 gr deformasyonları (15000 cm ³ /dak).....	103
Şekil 6.51. (a) Genel görünüm ve (b) deformasyon noktası (15000 cm ³ /dak gaz akışıyla).....	103
Şekil 6.52. (a) Genel görünüm ve (b) deformasyon noktası (15000 cm ³ /dak gaz akışıyla).....	104
Şekil 6.53. (a) Genel görünüm ve (b) deformasyon noktası (15000 cm ³ /dak gaz akışıyla).....	104
Şekil 6.54. (a) Genel görünüm ve (b) deformasyon noktası (15000 cm ³ /dak gaz akışıyla).....	105



KISALTMALAR DİZİNİ

ASTM	: Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu
EDX	: Enerji Dağılım Spektrometresi
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometresi
HAP	: Hidroksiapatit
HAP-b	: Tane Boyutu Düşürülmüş Bor katkılı Hidroksiapatit
HAP-k	: Sentez sonrası kalsine edilmiş Hidroksiapatit
HAP-s	: Sentez sonrası Hidroksiapatit
HMWPE	: Ultra Yüksek Moleküler Ağırlıklı Polietilen
PZT	: Kurşun Zirkon Titanat
SBF	: Yapay Vücut Sıvısı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TKF	: Trikalsiyum Fosfat

1. GİRİŞ

Teknolojinin birçok alanda ilerlemesi toplumun yaşam standardını arttırmıştır. Özellikle tıp alanındaki gelişmeler yaşam süresinin ve yaşam kalitesinin artmasına sebep olmuştur. Biyomedikal alandaki gelişmeler bunda büyük rol oynamaktadır. Biyomedikal alanında kullanılan biyomalzemeler bir canlı doku ile etkileşime girdiğinde uyumlu olmalı ve vücutta istenmeyen bir tepki oluşturmamalıdır. Yani bir başka deyişle biyomedikal ürünlerin biyouyumlu malzemeden imal edilmiş olması gerekir [1]. Biyomedikal malzemeler vücut içerisine doğrudan yerleştirilenler ve doğrudan yerleştirilmeyenler olmak üzere ikiye ayrılır. Vücuda yerleştirilen biyomedikal malzemeler sentetik ya da doğal biyomalzemelerden oluşabilir [2].

Biyomalzemeler metaller, polimerler, seramikler, kompozitler olmak üzere 4 ana gruptan oluşur. Tıbbi anlamda biyomalzemelere bakacak olursak; biyomalzemeler yumuşak ve sert dokuya uygun olmak üzere iki grup olarak ayrılmıştır [3]. Tez kapsamında sert dokuda kullanılan implant (vücut içerisine yerleştirilen anlamına gelmektedir) malzemesi üzerine çalışılmıştır. Sert dokuya uygun malzeme olarak mekanik özelliklerinden dolayı metalik biyomalzemeler kullanılmaktadır.

Biyomalzeme olarak metaller yapıları dolayısıyla üstün mekanik özellik sergilerler. Bu, metallerin vücut içerisinde kullanılmasına avantaj teşkil etmektedir. Fakat metallerin biyouyumluluklarının düşük olması bu avantajı biraz da olsa gölgelemektedir. Metallerin biyouyumluluklarının düşük olmasının sebebi korozyona uğramaları ve metal iyonu salarak alerji oluşumuna sebebiyet vermeleri gibi örneklerle açıklanabilir [3]. Metalik malzemeler paslanmaz çelik, kobalt ve alaşımları, titanyum ve alaşımları ve diğer metal ve alaşımları olmak üzere dört ana gruba ayrılmaktadır [2].

Biyomalzeme olarak metaller grubundan titanyum ve alaşımları yaygın olarak kullanılmaktadır. Tez kapsamında metalik malzemelerin implant amaçlı kullanılan grubundan titanyum ile çalışılmıştır. Titanyum ve alaşımları düşük yoğunluğa, yüksek dayanıma, yüksek yorulma dayanıma ve yüzeyde oluşan kararlı ve koruyucu oksit tabakası sayesinde yüksek korozyon dayanımına sahiptir. Yorulma dayanımının yüksek olması özellikle kalça protezleri gibi sürekli basma ve çekme kuvvetine maruz kalan bölgelerde kullanılan malzeme olarak tercih edilmesine sebep olmuştur [4].

Biyomalzemeler grubundan biyoseramiklerin kırılğan olması yüksek çekme mukavemetlerinin olmaması gibi sebepler dolayısıyla biyoseramikler mekanik özellikler bakımından zayıf olarak nitelendirilmektedir. Aynı zamanda biyoseramiklerin aşınmaya dayanımı, ara yüzeyde koruyucu yağlayıcı tabakanın olması sebebiyle korozyona dirençli olması gibi sebepler biyoseramikleri biyoyumluluk anlamında bir adım öne çıkartır. Biyoseramikler alümina, zirkonya, TKF, HAP, biyocam, cam-seramik ve kalsiyum alüminat olarak sınıflandırılabilir [1,5]. Bu sınıflandırma içerisinde endüstride ve akademik çalışmalarda en çok kullanılan malzemeler kalsiyum fosfat tabanlı (HAP, TKF...) malzemelerdir.

HAP doğal kemik ve diş yapısının ana mineral bileşenidir. Dolayısıyla biyomalzeme implant olarak sentetik HAP kullanıldığında HAP'ın kemikle bütünleşmesi diğer biyomalzemelere göre daha hızlı ve güçlü sonuç vermektedir. Bunun sonucu olarak HAP daha uzun ömürlü biyomalzeme olarak karşımıza çıkmaktadır. Aynı zamanda doku ile malzeme arasında oluşan etkileşim iyileşme sürecini hızlandırır [6].

Metaller ve alaşımlarından oluşan implantlar özellikle mekanik anlamda istenilen birçok özelliği karşılamakta fakat metal yüzeyi ile doku arası ara yüzeyde bir bağ söz konusu olmadığından istenilen osseointegrasyon sağlanamamaktadır. Ortopedik biyomalzemelerin uzun süreli başarısı genel olarak implant ile doku arasındaki osseointegrasyon sürecine bağlıdır. Osseointegrasyon süreci implantın yerleştirildiği bölgedeki hücre ve doku türlerinin ortaklaşa uyumunu ve doku kaybı olan bölgede iyileşmeyi gerektirir. Burada yaşanan ara yüzeyde bağ oluşmaması dolayısıyla yaşanan sıkıntı biyoaktif özellikleri taşıyan örneğin HAP ile metal yüzeyi kaplanarak çözülebilir [7].

Hem mekanik anlamda hem de biyoyumluluk anlamında istenilen özelliklere sahip biyomalzeme üretmek için yapılan kaplama operasyonlarının bir çok çeşidi vardır; biyomimetik, sol-jel, elektrosprey, Rf magnetron püskürtme, plazma sprej, iyon demeti dinamik karıştırma, darbeli lazer, iyon demeti destekli biriktirme gibi 50'den fazla kaplama çeşidine literatürde rastlanmaktadır [8]. Bu kadar çok tekniğin olması yanında hala tam olarak en uygun kaplama tekniği bulunamamış ve bir standart oluşturulamamıştır. Hali hazırda kullanılan kaplama tekniklerine modifiye yapılmakta ve ihtiyaca binaen yeni kaplama teknikleri üretilmektedir. Jun Abedo tarafından 2008'de ortaya çıkarılan aerosol kaplama tekniği de yeni tekniklerdendir. Tez kapsamında

kullanılacak olan aerosol kaplama yöntemi hızlı, maliyet azaltıcı, sinterleme gerekmeksizin kaplama yapılabilmesi ve her türlü katı altlığa kaplama yapılabilmesi gibi birçok avantajından dolayı ilgi çeken ve son zamanlarda birçok makaleye konu olan yöntemdir [9].

Bu tezde amaç; yeni bir kaplama yöntemi olan Aerosol Kaplama yöntemiyle Titanyum plakaları üzerine biyouyumluluğu arttırmak için HAP ile kaplanmasını sağlamaktır. Bu amaçla tez kapsamında Aerosol Kaplama yöntemine uygun kaplama değişkenlerinin (toz tane boyutu ve kaplama parametreleri) belirlenmiş ve bu değişkenlerin kaplama özelliklerine etkisi incelenmiştir.



2. BİYOMALZEMELER

Biyomalzemeler yaralanma sonrası iyileşmeye yardımcı ve kaybedilen fonksiyonun onarılmasında büyük rol oynarlar. Bu nedenle biyomalzemeler günümüzde tıp alanında çok önemli bir yere sahiptir ve gelecekte tıpta büyük gelişmelere sebebiyet vereceği şüphesizdir. Amerikan ulusal sağlık örgütü biyomalzemeyi “bireyin yaşam kalitesini arttırmak ya da korumak için ilaç dışında sentetik ya da doğal kökenli herhangi bir madde kombinasyonundan oluşan bir süre için kullanılabilen herhangi bir doku ve organın işlevini koruyan, arttıran veya değiştiren” olarak tanımlamaktadır. Biyomalzeme terimi hayatımıza giren yeni kavramlardan biri olmasına rağmen biyomalzemelerin kullanımı eski zamanlara dayanmaktadır. İlk biyomalzeme örneği Romalılar ve Mısırlılar tarafından kafatası yaralanmasında altın ve fildişi kullanılmasıdır. O zamanlardan bu zamanlara sürekli gelişme kaydeden biyomalzemeler özellikle 1960’lardan beri büyük bir yükselişe sahip olmuştur. Biyomalzeme olarak 19. yüzyılın ortalarına kadar bakır ve bronz kullanılmış fakat bakırın vücutta kullanımının zehirli etkiye sebep olduğu anlaşılmaması üzerine yeni biyomalzeme arayışları olmuş ve buna yönelik çalışmalar devam etmiştir. 19. yüzyılın ortalarından sonra vücutta yabancı malzemelerin kullanımına yönelik ciddi ölçüde gelişmeler yaşanmıştır. İlk metal protez 1960 da üretilmiş korozyona uğraması sonucu yerine 1972’de alümina ve zirkonya kullanılmıştır. Fakat alümina ve zirkonya doku ile yeterli bağ sağlayamadığından istenilen sonuç yine sağlanamamıştır. Bu tarihlere yakın yıllarda Hench tarafından sentezi yapılan biyocam ile sorun büyük oranda çözülmüştür. İlk sentetik polimerler 1937’de diş hekimlerinin kullanmaya başladığı PMMA ve kalça protezinde kullanılan HMWPE olmuştur. Sonrasında 1970’lerde ilk sentetik çözünür ameliyat ipliği geliştirilmiştir. Günümüze kadar birçok malzeme ve malzeme kombinasyonundan birçok biyomalzeme geliştirilmiştir ve hala ihtiyaca binaen geliştirilmeye devam etmektedir [5, 10, 11].

Biyomalzemeler günümüzde neredeyse her türlü malzemeden yapılmaktadır. Fakat bir malzemenin biyomalzeme anlamında vücut içerisinde kullanılması için belli şartları sağlaması gerekmektedir. Aynı şekilde bu şartları sağlayan malzemelere biyouyumlu malzeme denir. Biyouyumlu malzeme doku yapısına fiziksel, kimyasal ve biyolojik uyumun yanı sıra vücutun mekanik davranışına da uygundur. Biyouyumlu malzemelerden korozyona dayanım, osseointegrasyon yüksek aşınma dayanımı, sürtünme dayanımı ve yeterli mekanik özellikler beklenmektedir [12]. Biyomalzemeler vücutun hemen hemen her noktasında kullanılmaktadır. Örneğin, yüz, çene, diş, eklem,

kalça, kemik yenilenmesi, kalp parçalarında, vücuda yerleştirilebilir cihazlarda gibi birçok cerrahi ve tıbbi uygulamada biyomalzeme kullanılmaktadır [13].

Modern biyomalzeme alanı ilaç, biyoloji, malzeme, fizik ve doku mühendisliği gibi birçok alanla disiplinler-arası çalışmaktadır. Tıpta biyomalzemelerin kullanıldığı alanlar implantlar, dokuların etkili ve/veya hızlı iyileşmesini sağlayan malzemeler, dokuların yenilenmesini sağlayan malzemeler, biyosensörler, kontrollü ilaç salınım sistemleri gibi daha da nice çokları şeklinde sıralanabilir [13].

Biyomalzeme kullanımının ana amacı vücutta yaşayan organ ve dokuların daha hızlı iyileşmesini sağlayarak yaşam standardını arttırmaktır. Dolayısıyla biyomalzemeler alanı literatürde biyolojik malzemeler, implant malzemeleri ve bu malzemelerin vücut yapısındaki etkileşimleri gibi üç ana başlıkta toplanmıştır [14].

Biyomalzemeler metaller, seramikler, polimer ve kompozitler olmak üzere dört ana grupta incelenmektedir. Tıbbi uygulama anlamında da sert ve yumuşak dokuda kullanılan biyomalzemeler olarak ikiye ayrılmaktadır. Sert dokular için kullanılan biyomalzemeler, genelde ortopedik protezleri için metal ve seramikleri oluştururken yumuşak dokular için kullanılan biyomalzemeler, genelde kalp-damar sistemi ve plastik cerrahi malzemeleri gibi alanlarda genelde polimer malzemeleri tercih edilmektedir [3]. Günümüzde malzeme bilimin gelişmesiyle birlikte bu şekilde bir gruplandırma artık keskin çizgilerle ayrılmış değildir. Çünkü yumuşak doku olarak nitelendirilen kalp kapakçığı araştırmalar sonucu polimer, metal ya da başka malzemelerden yapılabilmektedir.

Tablo 2.1’de implant amaçlı kullanılan dört malzeme grubunun avantajlarından, dezavantajlarından ve uygulamalarından bazıları gösterilmektedir.

Tablo 2.1. *İmplant amaçlı kullanılan malzemeler* [14]

Malzeme	Avantajları	Dezavantajları	Kullanım Alanları
Metaller (Paslanmaz ve Alaşımları, Paslanmaz Çelik, Co-Cr Alaşımı...)	Dayanıklı, sağlam, Şekillendirilebilir	Korozyona uğrayabilir, Yoğunluğu yüksek	Eklem protezleri, Kemik plakları, vida, Diş implantları
Polimerler (Naylon, Silikon, Teflon, Dakron...)	Elastik, Üretimi kolay	Güçlü değil, Zamanla deformasyona uğraması	Kan damarları, Kulak, burun ve diğer yumuşak dokular, Göz içi lensler, kontak lensler, kornea bandajı
Seramikler (Alümina, Karbon, HAP...)	Yüksek biyouyumluluk, İnert, Basma direnci yüksek	Kırılgan, elastik değil, üretimi zor	Diş, kalça protezi kafası, İmplant kaplaması
Kompozitler	Dayanıklı, Özel tasarım	Üretimi zor	Eklem implantları, Kalp kapakçıkları

2.1. Biyomalzeme Olarak Metaller

Metaller yüksek çekme ve basma mukavemeti, aşınmaya dayanıklılığı ve kolay şekillendirilebilmeleri gibi yüksek mekanik özellikleri sebebiyle biyomalzeme olarak tercih edilmektedir. Vücudun mekanik özelliklerine yakın olduğundan vücutta kullanımı tercih sebebi olsa da metallerin biyouyumlulukları düşük olması bir dezavantajdır. Biyouyumluluklarının düşük olmasının sebepleri vücut sıvısı ile etkileşime girip korozyona uğramaları, kimi zaman iyon salınımı yaparak alerjik kimi zamanda zehir (örn.: bakır) etkisine sahip olmalarıdır. Metallerin vücuda yerleştirilmesi durumunda korozyon anlamında dikkat edilmesi gereken korozyon türlerinden önemlisi galvanik korozyonudur. Bu kısaca vücuda takılan farklı metal implantlar vücut sıvısı temas halinde olduğunda galvanik pil meydana gelmekte ve korozyonun oluşması şeklinde açıklanabilir [12].

Metaller iskelet sisteminin mekanik koşulları anlamında en uygun malzeme türüdür. Metaller içerisinde yük taşıyıcı anlamında yaygın olarak kobalt alaşımları, titanyum alaşımları ve paslanmaz çelikleri kullanılır. Buna ek olarak diş tedavisinde kullanılan amalgam, altın, nikel-titanyum alaşımları, tantal ve platin olarak sıralanabilir.

Tarihte insan vücudu için özel olarak üretilen ilk metal Sherman-Vanadyum Çeliği'dir. Kırıkların tedavisi amacıyla plaka ve vida olarak kullanılmıştır [14].

2.1.1. Paslanmaz çelikler

Paslanmaz çelik bilindiği üzere yüzde 1'den az karbon ve minimum yüzde 11 krom içeriğine sahip, eser miktarda da fosfor, silisyum ve mangandan oluşan çelik türüdür. Krom eklentisi, çeliğin korozyona ve ısıl etkilere karşı direncini artırır. Biyomalzeme olarak metallerin en büyük dezavantajı korozyona uğramalarıdır. Paslanmaz çelik uygulaması ile bu nispeten aşılmıştır. Biyomalzeme olarak ilk paslanmaz çelik 18/8 Cr/Ni içerikli implanttır. 18/8 Cr/Ni çeliğine bir miktar Mo eklenince korozyona direnci bir miktar daha artmıştır. Bu çeliğe ASTM 316 çeliği denilmektedir. 1950'lerde 316 çeliğinin içerisindeki karbon oranı 008'den 003'e düşürülmüştür. Bu düşüş korozyon direncini daha da arttırmıştır ve bu çeliğe de ASTM 316L paslanmaz çeliği denilmiştir. Aşağıdaki Tablo 2.2'de 316L çeliğinin kompozisyonu verilmiştir [14].

Tablo 2.2. *İmplant yapımında kullanılan 316L Paslanmaz Çeliğinin Kompozisyon Dağılımı (ASTM 2000)*
[14]

Element	Kompozisyon (%)
Karbon	maks. 0,03
Magnezyum	maks. 2,00
Fosfor	maks. 0,025
Sülfür	maks. 0,01
Silikon	maks. 0,75
Krom	17,00 - 19,00
Mikel	13,00 15,00
Molibden	2,25 - 3,00
Azot	maks. 0,10
Bakır	maks. 0,50
Demir	Geriye kalan

2.1.2. Kobalt alaşımları

Kobalt biyomalzeme olarak iki farklı alaşım türünde kullanılır: CoCrMo ve CoNiCrMo. Krom ve molibden eklentisi alaşımın korozyona karşı direncini arttırmaktadır. Nikel eklentisi ise alaşımın aşınma dayanımını yılda 0.14 mm olacak kadar arttırmıştır. Alaşımın bu özelliklerinden dolayı CoCrMo alaşımı dişçilik ya da yapay eklemlerde kullanılır. CoNiCrMo alaşımı CoCrMo alaşımına göre daha ağır yükler

taşıyabildiği, nikel sayesinde yorulma ömrünün uzun ve aşınma dayanımının yüksek olduğu için kalça ve diz protezlerinde kullanılır [14].

2.1.3. Titanyum ve titanyum alaşımları

Titanyumu implant yapımında kullanılması 1930'lara dayanmaktadır. Titanyum ve alaşımları günümüzde biyomalzeme olarak en yaygın kullanılan biyomalzemeler denilebilir. Mekanik özellikleri genellikle iskelet ve kas yapısına göre istenilenden daha sert olsa da birçok mekanik özelliği karşılamaktadır. Titanyum üzerinde oluşan oksit tabakası sayesinde korozyon direnci yüksek bir malzemedir. Titanyum ve alaşımlarının günümüzde yoğun şekilde kullanılmasının sebepleri kısaca; yoğunluğunun diğer metallerden daha düşük olması, MR'a girebilmesi, korozyona karşı dirençli olması, biyouyumluluğunun yüksek olması, alerjik durumunun az ya da hiç olmaması, kimyasal reaksiyon direnci, elastiklik modülünün kemiğe yakın olması şeklinde özetlenebilir [14].

Titanyum ve alaşımları yüzeyinde normal şartlar altında kısa sürede oksit tabakası meydana gelmektedir. Yaklaşık 10 nm kalınlığındaki oluşan bu oksit tabakası, elektron akışı ve iyon geçişine izin vermediği için korozyon direnci kazandırır. Mükemmel korozyon dirençleri sayesinde yıllar boyunca değişmeden kalabilirler [12]. Titanyum ve alaşımları üzerinde oluşan oksit tabakanın inert etkisi vücut dokusunun ve sıvısının implant yüzeyini kavramasını sağlayarak osteointegrasyonunu artırır. Osteointegrasyon başka bir deyişle canlı doku ile vücuda yerleştirilen implantın statik ve fonksiyonel birleşme işlemine denir. Sanki vücudun bir parçasıymış haline gelen implant böylece yüksek dayanım sağlayacak, iyileşmeyi hızlandıracak ve tedaviye sonuç verecektir.

Biyomalzeme olarak titanyumun yaygın olarak kullanılan iki alaşımı: Ti6Al4V ve TiNi'dir. Ti6Al4V alaşımında alaşım elementlerinin ilavesi titanyumun birçok özelliğini geliştirmiştir. Titanyum içerisine minimum yüzde 3,5 vanadyum ve minimum yüzde 5,5 alüminyum eklendiğinde Ti6Al4V elde edilir. Alüminyum ve vanadyum elementleri titanyumun beta fazında kararlılığını sağlar. Titanyumun beta fazı toksikliği az olması sebebiyle malzemenin biyouyumluluğu artırılmış olacaktır. Titanyumunun biyomalzeme olarak kullanıldığı bir diğer alaşımı TiNi'dir. TiNi'nin en önemli özelliği şekil hafızalı olmasıdır. Yani şeklini yük ile birlikte değiştirildiği takdirde ısı ile birlikte üretildiği ilk haline dönmektedir. Bu özelliği biyomalzeme uygulamalarında kullanılmaktadır. Örneğin; yapay kalp kası, ortopedik protez ve damar bağlantılarında gibi. TiNi alaşımları

NiTiNOL şeklinde de bilinir bunun sebebi bu alaşımların ABD'nin deniz savaş araçlarında (Naval Ordnance Laboratory) geliştirilmesidir [15].

Titanyum ve alaşımlarının Tablo 2.3'te görüldüğü gibi kemik yoğunluğuna ve mekanik özelliğinin diğer biyometal malzemelere göre yakın olması, titanyumun biyouyumluluğunun yüksek olduğunu göstermektedir.

Tablo 2.3. *Biyomalzemelerin ve kortikal kemiğin yoğunlukları, elastik değerleri karşılaştırması* [16]

Malzeme	Yoğunluk	Elastik Modülü
Kortikal Kemik	$\sim 2 \text{ g/cm}^3$	7 – 30 GPa
Co-Cr Alaşımı	$\sim 8,5 \text{ g/cm}^3$	230 GPa
316L Paslanmaz Çelik	$\sim 8 \text{ g/cm}^3$	200 GPa
Ti ₆ Al ₄ V	$\sim 4,4 \text{ g/cm}^3$	106 GPa
Saf Titanyum	$\sim 4,51 \text{ g/cm}^3$	110 GPa

Titanyum ve alaşım ürünlerinin üretim maliyeti yüksek olsa da diğer metallere göre üstün biyouyum özellikleri gösterdiğinden en çok tercih edilen biyometaldir. Titanyum ve alaşımlarından üretilen implant ürünler genel olarak kalça ve diz protezleri, çeşitli plaka ve çivi ve sabitleyicilerden oluşmaktadır [6].

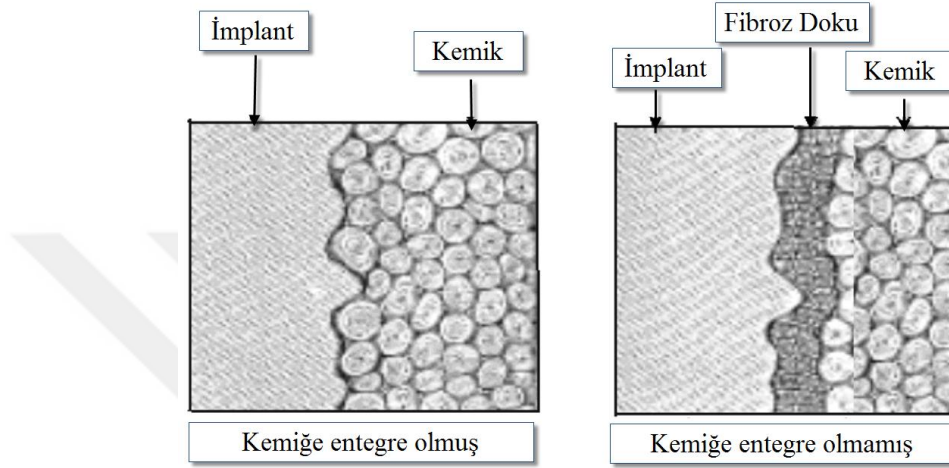
Titanyumun kemiğe bağlanabilme özelliği vardır. Ancak yüzeyi modifiye edilmemiş Titanyum metali, biyolojik olarak pasif olması sebebiyle osseointegrasyonu ve kemik iyileşmesini gerçekleştirmek için yetersizdir. Bu kısıtlamaları aşabilmek için yüzeyin çeşitli yöntemlerle modifiye edilmesi ya da kaplanması gerekmektedir. [17]



Şekil 2.1 *Titanyum ve alaşımlarından imal edilmiş kalça ve diz protezi* [16]

Metallerin biyouyumluluk anlamında en büyük problemlerinden biri olan kemik ile doku arası fibroz bir dokunun oluşmasıdır. Titanyum ve alaşımları bu konuda diğer metallere göre bir adım öndedir. Titanyum ve alaşım implantları kemik implantı ara

yüzünde fibroz doku olmadan osseointegrasyona ulaşabilir (Şekil 2.2). In vitro deneyinde osteoblastlar titanyum ve titanyum alaşımı üzerinde kobalt-krom alaşımı veya paslanmaz çelikten daha hızlı büyür sonucu ortaya çıkmıştır. In vivo, çeşitli çalışmalar, kemik ve implant arasındaki bağlanma mukavemetinin titanyum-alaşımli implantları desteklediğini göstermiştir [18].



Şekil 2.2. Kemige entegre olmuş ve fibroz dokulu kemige entegre olmamış implant şekli [19]

2.2. Biyomalzeme Olarak Seramikler

Seramikler düşük mekanik özelliklere sahip, kırılğan ve zor şekillendirilen malzemelerdir. Seramik biyomalzemeler arasında en iyi mekanik özelliklere sahip olan alüminanın bile çekme dayanımı metalik biyomalzemelerden daha düşüktür. Mekanik özelliklerinin düşük olmasına karşın yüksek korozyon direnci ve vücut sıvısıyla herhangi bir şekilde etkileşime girmiyor olması gibi sebepler seramikleri biyoyumlu hale getirmektedir. Seramiklerin biyoyumluluğu yüksek olması biyomalzeme olarak yaygın bir şekilde kullanılmasına sebep olmaktadır [12].

Biyomalzeme özelliği taşıyan biyoyumlu seramik malzemelere biyoseramik malzeme denir. Biyoseramik malzemelerin biyomalzeme olarak tıp alanında yaygın bir şekilde kullanılmasının birçok sebebi vardır. Kısaca biyoyumluluğu yüksek, toksik olmaması, alerjik ya da kanserojen olmamaları, hafif olmaları, aşınmaya dayanıklı, korozyona ya da kimyasal tepkimeye karşı dirençli olmaları şeklinde sıralanabilir. Literatürde seramik implantlar diğer avantajlar içerisinde en avantajlı durumun korozyona uğramamaları ve doku için toksik hiçbir etkisinin olmaması şeklinde yer

almaktadır. Biyoseramik malzemelere örnek olarak alümina, hidroksiapatit, biyoaktif cam, biyoaktif cam-seramikler örnek verilebilir. Bu biyoseramiklerin uygulamalarına örnek olarak endoskopide kullanılan fiber optikler, doku kültür kapları, termometreler, diş dolgu malzemelerinde, protez kaplamaları şeklinde verilebilir [3].

Biyoseramiklerin mekanik anlamda dezavantajlarından en önemlileri ani ilerleyen çatlak, yorulma, darbe ve basınçlara dayanımlarının tam olarak bilinmemesidir. Bu olumsuzlukları ortadan kaldırmak için iki alternatif yol vardır. Biri biyoaktif kompozitlerin üretimi diğeri ise biyoaktif seramikleri istenen mekanik özelliğe sahip metaller üzerine yapılan kaplama uygulamalarıdır [14].

Biyoseramik implant malzemelerinin dokuyla teması sırasında dört tip sonuç ortaya çıkar: malzeme toksikse çevresindeki doku ölür, malzeme toksik değil ve biyoinertse değişik kalınlıklarda fibroz doku oluşumu gerçekleşir, malzeme toksik değil ve biyoaktifse doku implant ara yüzeyinde bağlanma gerçekleşir, malzeme toksik değil fakat çözünür yapıdaysa çevresindeki doku implantın yerini alır [11]. Bu kapsamda biyoseramikler dokuya cevap vermelerine göre üç sınıfa ayrılmıştır: biyoinert (implantın dokuyu değiştirmeden doku ile bir arada bulunması anlamına gelir) (alümina, zirkonya), biyoaktif (implant ile doku arasında kimyasal bağ oluşturması anlamına gelir) (HAP ve biyocam) ve biyoçözünür (implantın doku, vücut sıvısı içinde çözünmesi anlamına gelir) (tri-kalsiyum fosfat (TKF)) [19]. Metallerde olduğu gibi biyoseramikler de iskeletteki sert bağ dokusunun tamiri veya yenilenmesinde kullanılır [11].

2.2.1. Alüminyum Oksit

Alüminyum oksit alümina olarak da bilinmektedir. Alümina ilk olarak 1970’de klinik olarak kullanılmıştır. Alümina; yüksek yoğunluk, yüksek dayanım, iyi bir korozyon dayanımı ve yüksek biyouyumluluk özelliğinden dolayı kalça protezlerinde, diş implantlarında ve ortopedik uygulamalarda geniş bir kullanıma sahiptir [11]. Alümina özellikle kalça protezi uygulamalarında sıkça kullanılan bir malzemedir. Bunun sebebi kalça protezi uygulamasında aşınma mukavemetinin belirleyici unsur olmasıdır. Alümina yüksek biyouyumluluğa ve yenim direncine sahip olmasının yanında çok düşük yüzey pürüzlüğüne ve yüksek yüzey enerjisine sahip olmasından dolayı biyomalzeme uygulamalarında kullanılır. Alüminanın diğer seramiklere göre avantajı yüksek kırılma tokluğu ve bükülme mukavemetine sahip olmasıdır [20].

2.2.2. Zirkonyum Oksit

Zirkonyum oksit zirkonya olarak da bilinmektedir. Zirkonya 1985'ten beri hem saf hem de yitriya ile kararlı hale getirilmiş zirkonya olarak ortopedik uygulamalarında kullanılmaktadır. Zirkonya termodinamik kararlılığından dolayı çevresindekilerle herhangi bir kimyasal ya da biyolojik etkileşime girmez yani biyoinert özelliğine sahip bir biyomalzemedir. Zirkonyanın darbelere karşı direnmede kendine has bir özelliği vardır. Zirkonyada herhangi bir çatlak bir kuvvet ile karşılaştığında faz dönüşümü gerçekleşir ve yeni oluşan faz yapısı bir önceki faz yapısına göre daha fazla hacim kapladığı için çatlak bir nebze de olsa kapanır böylece darbeye karşı daha tok bir yapı haline gelir. Hem zirkonyanın yapısı hem de bu özelliğinden dolayı zirkonya yüksek çatlama ve bükülme direncine sahiptir. Zirkonya bu yönüyle alüminyum oksitten daha yüksek kırılma dayanımına sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı zirkonya uyluk kemiği protezlerinde ve özellikle dişçilikte başarıyla kullanılmaktadır. Zirkonyanın sıvılar sebebiyle gerilme direncinin azalması, kaplama özelliklerinin zayıf olması ve zirkonyum içerisinde yarılanma ömrü çok uzun olan radyoaktif elementleri içerebilmesi gibi dezavantajları vardır. Ayrıca zirkonya içerisinde bulunan radyoaktif elementleri ayırmak pahalı ve zahmetli bir iştir [11].

2.2.3. Biyocam

Biyocam Larry Hench tarafından 1969'da keşfedildi. Bu keşif sağlık alanında bir devrime neden olmuştur. Çünkü biyocam biyoaktif seramik alanını başlatan kemiğe bağlanan ilk materyal olmuştur. Biyocam biyolojik olarak parçalanabilir bir biyomalzemedir. Biyoaktif camlar, diğer biyoaktif seramiklerden daha fazla kemik rejenerasyonunu uyarır. Orijinal adıyla 45S5 Bioglass, yakın zamanda 1,5 milyondan fazla hastanın kemiklerini rejenere ederek ortopedide çok yaygın bir kullanım alanı bulmuştur. Öyle ki biyocamlar günümüzde hala kullanıldığı gibi gelecekte de varlığını sürdüreceği düşünülmektedir. Biyocamlar klinik uygulamalarda çok sık kullanımının yanında diş macunu gibi tüketici ürünlerinden kozmetik ürünlere kadar birçok alanda da kullanılmaktadır. Biyoaktif cam, günümüz malzeme çağı olarak adlandırılan Cam Çağı'na katkıları önemli boyutlardadır. Biyocam bugüne dek milyonlarca hasta için yaşam kalitesini iyileştirdi, kemiği daha hızlı yeniden oluşturdu ve bazı durumlarda başka yollarla iyileşmeyen kusurları iyileştirdi. Yakın gelecekte, yara bakımı, özellikle diyabetik ülserlerden kaynaklanan amputasyonlar ve çapraz bağ dokusu hasarları ve

kıkırdak yırtıkları dahil olmak üzere spor yaralanmaları azaltma gibi sağlık alanında büyük gelişmelere katkı sağlayacağı düşünülmektedir [21].

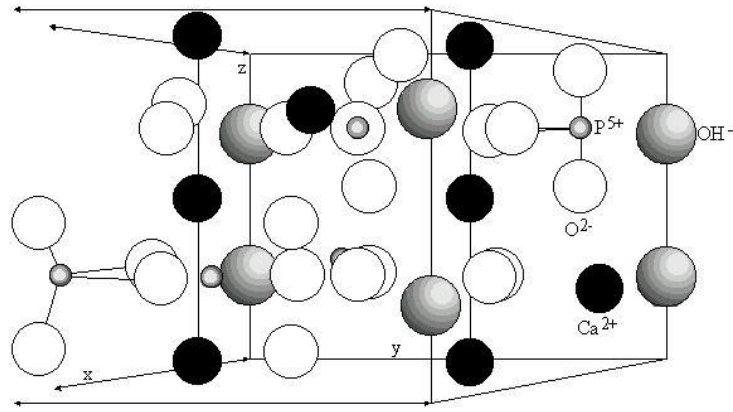
Biyoaktif camların birçok çeşidi mevcuttur. Bunlardan bazıları ve kompozisyonları Tablo 2.4'te verilmiştir. Biyocamlar konak dokuları ile hızlı, güçlü ve stabil bir bağ oluşturur. Şimdiye kadar, konvansiyonel eriyik söndürme, sol-jel, alev sentezi ve mikrodalga ışıması dahil olmak üzere, biyocamın ve kompozitlerinin sentezi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Biyocam çok yönlü formda olduğu için çok yönlü bir dolgu malzemesidir ve kullanıcının ihtiyacına göre istenen formlarda kalıplanabilir. Özellikle son yıllarda trend haline gelen doku yerine kullanılabilecek malzemelerin geliştirilmesinde sıkça kullanılan bir malzemedir [22].

Tablo 2.4. Biyoaktif cam çeşitlerinin kompozisyonları [22]

Kompozisyon	45S5	13-93	6P53B	58S	70S30C	13-39B1	13-93B3	P ₅₀ C ₃₅ N ₁₅
N ₂ O	24,5	6	10,3	0	0	5,8	5,5	9,3
K ₂ O	0	12	2,8	0	0	1,7	11,1	0
MgO	0	5	10	0	0	4,9	4,6	0
CaO	24,5	20	18	32,6	28,6	19,5	18,5	19,7
SiO ₂	45	56	52,7	58,2	71,4	34,4	0	0
P ₂ O ₅	6	4	6	9,2	0	3,8	3,7	71
B ₂ O ₅	0	0	0	0	0	19,9	56,6	0

2.2.4. Hidroksiapatit (HAP)

Hidroksiapatit doğal diş ve kemik kimyasal kompozisyonuna benzerliği ve yüksek biyouyumluluğu nedeniyle biyomalzeme uygulamalarında sıkça kullanılır. Duruma kemik açısından bakarsak; kemik, inorganik, organik ve su olmak üzere üç ana bileşenden oluşur. İnorganik faz tümüyle, günümüzde sentetik olarak da üretilebilen hidroksiapatit [Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂] olup kemik ağırlığının %70 'ini ve hacimce %50 'sini hidroksiapatit oluşturmaktadır. Kemik ve HAP'ın kompozisyon ve yapısal değerlerine Tablo 2.5'ten bakıldığında kemik ve sentetik HAP'ın benzer özellikleri açıkça görülmektedir [23]. Hidroksiapatit yapısı genel olarak hekzagonal ve monoklinik yapıdadırlar. En sık rastlanan ve kemik oluşumunda da rol alan yapı hekzagonaldır.



Şekil 2.3. 37°C-yapay vücut sıvısında sentezlenmiş HAP'ın hekzagonal kristal yapısı [23]

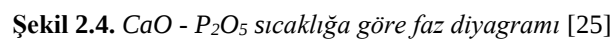
Sentetik HAP ilk kez Hayek tarafından 1963 yılında kimyasal çöktürme yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Şimdilerde sentetik olarak hidroksiapatit tozları sulu çözeltilerden yaşı kimyasal metotla, sol-jel metoduyla, hidrotermal yöntemle termal çökeltme, sürekli çökeltme ve katı hal reaksiyonları yardımıyla üretilmektedir [19, 23].

Tablo 2.5. Kemik ve HAP'ın kompozisyon ve yapısal değerleri [24]

Özellik	Kemik	HAP
Kalsiyum	%34,8	%39,6
Fosfat	%15,2	%18,5
Sodyum	%0,9	-
Magnezyum	%0,72	-
Potasyum	%0,03	-
Karbonat	%7,4	-
Flor	%0,03	-
Klor	%0,13	-
Su	%10	-
Ca/P oranı	1,71	1,67
a-ekseni (kafes parametresi) (Å)	9,41	9,43
c-ekseni (kafes parametresi) (Å)	6,89	6,891
Ürün	β-TKF+HAP	HAP
Elastik Modül (GPa)	0,3-16,8	10
Gerilme Direnci (MPa)	150	100

Hidroksiapatit yaklaşık yarım asırdır biyomalzeme olarak kullanılmaktadır. HAP biyoaktifliği sayesinde implant doku arasında kuvvetli bir bağ oluşmasına sebep olur. Hidroksiapatit, kalsiyum ve fosfat atomlarının oksitleri şeklindeki oluşmuş bir yapıdır.

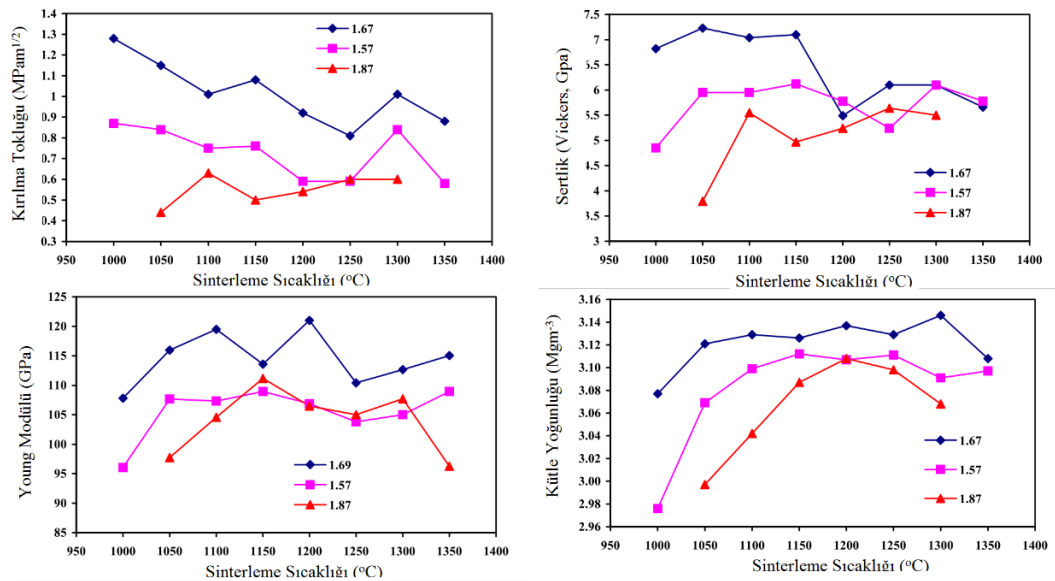
Kalsiyum fosfat tabanlı biyoseramiklerde biyolojik özellik kimyasal bileşimleri, Ca/P oranı, kristalografik yapıları ve çözünürlüğü ile ilgilidir. Yani kalsiyum fosfat yapısı biyomalzemenin vereceği biyolojik tepkiyi tamamıyla değiştirmektedir [8]. Biyomalzeme uygulamalarında en popüler olan HAP'ın yapısı pH 7,2 ve 7,6 arasında ve Ca/P molar oranı 1,67 olduğunda üretilir. Eğer oran 1,67'nin altında olursa TKF oluşur. Sıcaklığa göre CaO ve P₂O₅ molar oranının faz diyagramı Şekil 2.4'te verilmiştir. Faz diyagramından yararlanılarak oluşturulan sentetik HAP'ın fizikokimyasal, mekanik ve biyolojik özellikleri Tablo 2.6'da verilmiştir.



Tablo 2.6. HAP'ın fizikokimyasal, mekanik ve biyolojik özellikleri [26]

Özellik	Değer
Ca/P oranı	1,67
Young Modülü (GPa)	80 – 110
Elastiklik Modülü (GPa)	114
Baskı Dayanımı (MPa)	400 – 900
Gerilme Dayanımı (MPa)	115 – 200
Kırılma Dayanımı (MPa)	0,7 – 1,2
Sertlik (HV)	600
Bozunma Sıcaklığı (°C)	>1000
Biyoaktiflik	Yüksek
Biyobozunma	Düşük
Biyouygunluk	Yüksek
Kemik İletkenliği	Yüksek

Ramesh ve arkadaşları Ca/P oranının ve sinterleme sıcaklığının malzemenin mekanik özelliklerine etkisini incelemiştir. Buradaki grafiklerden de anlaşıyor ki iyi bir mekanik özellik isteniyorsa Ca/P oranının 1,67 olması gerekmektedir. Şekil 2.5'te yer alan grafiklerden şöyle bir sonuçta çıkarılabilir; Ca/P ve sinterleme sıcaklığı değiştirilerek uygulamanın gerekliliklerine göre üretilen malzemenin mekaniksel özellikleri ayarlanabilmektedir. Mekanik özelliklerin uygulamaya göre ayarlanabilmesi kalsiyum fosfat tabanlı malzemelerin uygulama alanını artırmaktadır [27].



Şekil 2.5. Sinterleme sıcaklığına ve Ca/P oranına göre kırılma tokluğu, sertlik, young modülü ve yoğunluğun değişimi [27]

Hidroksiapatit malzemeler yük taşıyan sistemlerde kullanılacağında düşük mekanik özelliklerini geliştirmek için kaplama uygulamaları ya da kompozit uygulamalarında kullanılmaktadır. Kompozit uygulamalarında HAP içerisine birçok katkı elemanı yerleştirilir. Parçacıklar, çubuksu yapılar (whiskers), trombositler, uzun lifler, kısmen stabilize zirkonya ve nanopartikül vb. ile HAP katkılandırılarak HAP'ın tokluk ve mukavemeti artırılır. HAP kompozit yapılırken koşullar dikkatli incelenmelidir. Çünkü saflığı bozulan HAP'ın biyouyumluluğu azalabilir ya da HAP'ın çözünüp TKF oluşumunu tetiklenebilir. Katkı malzemeleri olarak genelde katkı malzemeler alümina, zirkonya ve silisyum karbür kullanılır. Bu konu hakkında bir uygulama örneği verilirse buna biyoaktif camlar verilebilir. Biyoaktif camlar HAP ile biyoseramiğin (biyouyumluluk ve/veya biyoaktivitenin bozulmadan geliştirilmiş mekanik özelliklere sahip) kombinasyonu sonucu gerçekleşir. Biyoaktif camlar yüksek biyouyumluluk ve mükemmel kemik-doku bağlanma özelliklerine sahiptir [8].

Hidroksiapatitin piyasada en çok kullanıldığı uygulama kaplama tekniği ile olanlardır. Bu amaçla genelde metal yüzeyine HAP kaplaması yapılmaktadır. Bu konsept, metal alaşımların sunduğu mekanik avantajları ve HAP malzemesinin mükemmel biyouyumluluğunu ve biyoaktivitesini birleştirir. HAP kaplamaları gerekli birçok işlevi yerine getirir ve hepsinden önemlisi, implantın kemiğe düzgün bir şekilde sabitlenmesini sağlar ve biyolojik olarak uyumlu bir faz sağlayarak olumsuz sonuçları en aza indirir. Ayrıca, HAP kaplamaları, metal iyonlarının metal altlıktan salınmasını önler ve metal yüzeyi çevresel saldırılardan korur [8]. Biyouyumluluk anlamında önemli olan bir diğer parametre HAP yapısının biyomalzeme olarak kullanılan metaller gibi implant ile doku arasında lifli doku oluşturmadığıdır. Hidroksiapatitin biyokativiteye kattığı bir diğer nokta ise gözenekli yapıya sahip olmasıdır. Bu büyük yüzey alanına sahip olması demektir ve bu da kemik yenilenmesini arttıran bir faktör olarak ortaya çıkmaktadır. Bunun sonucunda biyoaktivite artacak ve birbirine bağlı gözeneklerden implantın içerisine kemik büyümesi gerçekleşecektir. Hidroksiapatit ortopedik kaplamalar ve diş implantlarında, yüz kemiklerinde, kulak kemiklerinde, kalça ve diz protezleri gibi uygulamalarda sıkça kullanılmaktadır [11,28].

HAP'ın birçok önemli özelliğinden dolayı günümüzde çok değişik uygulamalarda kullanılmaktadır. HAP, bazı diş macunu markalarında kalsiyum karbonat yerine parlatma ajanı olarak kullanılmaktadır. HAP'ın biyomedikal olmayan uygulamaları arasında, elastomerler için çevre dostu bir dolgu maddesi, zehirli kimyasal elementlerin düşük

sıcaklıkta emici, karbondioksit için yüksek sıcaklıkta emici, hem bir katalizör hem de diğer katalizörler için taşıyıcı, ultraviyole için koruma ve güneş filtresi, çeşitli sensörlerin bir bileşeninin yanı sıra oldukça esnek ve yanıcı olmayan HAP'tan yapılmış organik kağıt gibi çok çeşitli uygulamaları da mevcuttur [24].

2.3. Biyomalzeme Olarak Polimerler

Polimerler içerisinde karbon bulunan birçok monomerin bir araya gelmesiyle oluşan uzun zincirli büyük moleküllü bileşiklere polimer denilir. Polimerler biyomalzeme olarak geniş kullanım alanına sahiptir. Polimerlerin doğalları olduğu gibi sentetik polimerler de mevcuttur. Polimerler farklı biçimlerde kullanılabilir: lif, film, jel, boncuk nanopartikül gibi [12]. Polimerlerin çoğu kristal yapıda değildir. Kristal yapıda olanların özgül kütleleri daha fazla olduğu gibi mukavemetleri yüksektir. Polimerlerin biyomalzeme olarak kullanıldığında dezavantajlarından bazıları şunlardır; ortopedik anlamda kullanılmak istense yeterli mukavemeti sağlayamamaları, sıvı ile temasında şişme eğilimi göstermeleri, zehirli ürünler salgılayabilmeleri, sterilizasyon işlemleri sırasında polimer özellikleri değişebilmesi olarak sıralanabilir [3].

Doğal polimerler biyolojik olarak üretilen polimerlerdir. Doğal polimerlerin başlıca örnekleri kollajen, jelatin, elastin, aktin gibi proteinler; selüloz, nişasta, dekstran, kitin gibi polisakkaritler ve DNA ve RNA gibi polinükleotidlerdir. Doğal polimerler karmaşık yapılarından dolayı büyük ölçülerde üretilmemektedir. Aynı zamanda üretim maliyetleri yüksektir. Doğal polimerler biyolojik ortamda üretildiği için biyomalzeme olarak kullanımında herhangi bir toksik etki yaratmamaktadır. Bunun yanında immünojenik ve biyobozunur olması önemli dezavantajdır [11].

Sentetik polimerler ikinci dünya savaşının bitmesinin ardından üretilmeye ve kullanılmaya başlanmıştır. W. H. Carothers polimerlerin katılma ve kondenezasyon polimerizasyonu olmak üzere iki şekilde sentezlendiğini belirtmiştir. Böylece uygun girdiler, tepkime ve şartlar sağlandığı takdirde polimerler sentezlenebilmiştir. Polimerler yumuşak dokulara benzer fiziksel özelliklere sahip olduklarından genelde yumuşak dokuların tedavisinde biyomalzeme olarak kullanılır. Biyomalzeme olarak kullanılan polimerlere ve uygulamalarına örnekler Tablo 2.7'de verilmiştir [19].

Tablo 2.7. Bazı biyopolimer ve uygulamaları [11]

Polimer	Uygulama
PMMA (Polimetil metakrilat)	Göz içi lens ve sert kontakt lensleri
Yüksek Yoğunluklu Polietilen	Tüp formundaki uygulamalarda ve kateterlerde
Çok yüksek molekül ağırlıklı Polietilen	Yapay kalça protezlerinde
PTFE (Politetra floretilen)	Gore-Tex formuyla damar protezlerinde
PVC (Polivinil Klörür)	Tüp formunda kan nakli diyaliz ve beslenme amaçlı
PDMS (Polidimetil siloksan)	Bazı damar protezlerinde ve yüksek oksijen geçirgenliği nedeniyle membran oksijenatörlerde (solunum cihazları), parmak eklemleri, kan damarları, kalp kapakçıkları, göğüs implantları, dış kulak, çene ve burun implantlarında
Naylon	Ameliyat ipliği
Poliüretanlar	Kalp damar uygulamaları

2.4. Biyomalzeme Olarak Kompozitler

Kompozit terimi farklı fazların atomdan daha büyük bir ölçekte ayrıldığı ve elastik modül gibi özelliklerin homojen bir malzemeye karşılaştırıldığında önemli ölçüde değiştirildiği malzemeler için kullanılmaktadır. Metaller, seramikler ve polimerlerin biyomalzeme özellik taşıyan, tek başlarına kullanılmaları durumunda birden fazla istenmeyen durum söz konusu olabildiğinden bu etkenleri azaltmak amacıyla kompozit biyomalzeme oluşturulur [14]. Dolayısıyla kompozit malzeme, kendisini oluşturan bileşenlerden birinin tek başına sahip olamadığı özelliklere sahip olur. Kompozit malzeme, “matris” olarak adlandırılan bir malzeme içerisine çeşitli güçlendirici malzemelerin katılmasıyla hazırlanır [29].

Kompozitler, ortopedi ve diş hekimliği uygulamaları dışında, yumuşak doku implantı olarak da kullanılmaktadır. Polimer kompozitler manyetik özellik taşımadıklarından, manyetik rezonans (MRI) ve tomografi çekimlerine olumsuz bir etkileri yoktur. Kompozit malzemelerin sağlayabileceği diğer üstünlükler; korozyona direnç, metal yorulmasının ve metal iyonları salınımının görülmemesi ve kırılma eğiliminin azalması şeklinde özetlenebilir. Biyomalzeme anlamında kompozit malzeme kullanımına, kemiğin sertliği ile metalin ya da seramiğin sertliğinin yakın olmaması dolayısıyla ortopedik cerrahide kompozit malzemelerin kullanımı örnek olarak verilebilir. Kemik sertliğine yakın olacak şekilde uygun malzemelerle kompozit malzeme üretilir. Sonuç olarak ortaya çıkan ürünün kullanılması ameliyat sonrası kemik

üzerinde oluşabilecek deformasyonu diğer biyomalzeme uygulamalarına göre daha çok engeller [12].

Seramik yapısından meydana gelmiş kemik hidroksiapatite, kollojen ve yumuşak polimerik protein bir dokudan oluşan organik bir kompozisyondur. Kemik kompozitini oluşturan bu malzemeler kemiğe kazandırdığı üstün özellikler sayesinde kemik doku, mekanik ve biyolojik bakımdan mükemmel bir yapıya sahiptir [29].



3. KAPLAMA TEKNİKLERİ

Günümüzde ortopedi cerrahisinde her yıl artan hasta sayısı beklentileri ve talepleri arttırmakta bu da sürekli ortopedi ile ilgili teknolojinin gelişmesine sebep olmaktadır. Ortopedik uygulamalar sonrası hasta şikayetleri en çok implant üzerinde stabilite kaybı, enfeksiyon, aşınma, periprostetik kırılma, doku uyumsuzluğu gibi durumlar ile ilgi olmaktadır [6].

Ortopedi cerrahinde yük taşıyıcı bölgelerde implantasyon tedavisinde yüksek mekanik özellik gereksiniminden dolayı metal ve alaşımları kullanılır. Metal ve alaşımları aşınma, korozyon, alerjen olabilmeleri, yeterli biyouyumlulukta olmamaları gibi istenmeyen durumlar dolayısıyla belirtildiği gibi hasta şikayetleri oluşmaktadır. Sayılan bu problemlerin çözümü için en çok kullanılan yöntem metal malzemenin üzeri ileri teknoloji seramikleriyle kaplanmasıdır (CVD, PVD, Termal sprey yöntemleri vb.) [30].

Titanyum ve alaşımları birçok açıdan yük taşıyıcı implantlara uygun bir malzemedir. Biyouyumluluk anlamında diğer metal ve alaşımlarından iyi olsa da kaplamasız olarak kullanıldığında her zaman garanti sonuçlar vermemektedir. Yüzeyi modifiye edilmemiş ya da kaplamasız titanyum alaşımları doku ara yüzeyinde enfeksiyon riski her zaman taşımaktadır. Bu durum osseointegrasyonu azaltmakta ve İmplant ömrünü kısaltmaktadır [6]. Bir diğer istenmeyen durum ise doku ile implant arasında oluşan zayıf bağ, lifli doku tabakası oluşmasına sebep olmaktadır. Oluşan bu lifli yapı küçük boşluklar içerdiğinden implantın dokudan bağımsız hareket etmesine sebep olmaktadır. Ne yazık ki bunun sonucunda implantın daha çabuk deforme olmasına, hasta şikayetlerine ve tekrardan operasyon ile yeni implant takılmasına sebep olmaktadır [31].

Ortopedi uygulamalarında sıkça kullanılan hidroksiapatit ise kimyasal bakımdan kemikle benzerliği ile dikkat çekmektedir. Buna ek olarak biyouyumlu ve biyoaktif bir malzeme olması HAP'ın biyomalzeme olarak kullanılmasındaki en önemli sebeplerdir. Yeniden üretilebilirliği, güvenilirliği, herhangi bir virüslü ve bakteriyel bir risk taşımaması ve osteofilik doğası nedeniyle klinik kullanım için ilgi çekici bir malzemedir [32]. Biyomalzeme olarak uygulanabilirliği yüksek bir malzeme olmasına karşın yüksek gözenekli yapısı nedeniyle düşük mekanik mukavemeti yük taşıyıcı sistemlerde kullanılmasını engellemektedir.

Yük taşıyan implant malzeme olarak kullanılan metalik implantlara biyoaktifliği ve biyouyumlu yüksek HAP ile kaplanmasıyla hem mekanik anlamda güçlü hem biyouyumluluğu yüksek İmplant üretilmesi ile ilgili uygulamalar literatürde çokça karşılaşılmaktadır. İmplant yüzey kaplamaları olarak kullanılan kalsiyum fosfat seramikleri (özellikle HAP, TKF), implant yüzeyinde kemik dokusu ile etkileşime uygun fiziksel bir matriks sağlar. Kalsiyum fosfat seramiği, apatit çekirdeklenmesini uyarak implant yüzeyinden iyonların salınması yoluyla kemik dokusuna bağlanır ve bunu biyomalzeme yüzey üzerinde karbonatlı apatit tabakasının oluşması izler. Yüzeydeki bu apatit tabakası kimyasal ve kristalografik olarak kemik dokusu mineral fazına eşdeğerdir. Dolayısıyla HAP kaplama implant ile doku arasında etkileşimi arttırmakta yani osseointegrasyonu arttırmaktadır. Sonuç olarak HAP ile kaplanmış implantlar ameliyat sonrası hasta şikayetlerinin azalmasına sebep olmaktadır. Standartlara uygun bir kaplama için yüksek yapışma mukavemetine sahip düşük poroziteli, kristal düzenin uzun olduğu ve olabildiğince saflığı yüksek bir kaplama olmalıdır. Kalsiyum fosfat tabanlı kaplama ilk olarak buhar fazı biriktirme yöntemi ile yapılmıştır. Şu anda HAP kaplamalar endüstriyel anlamda en çok plazma sprey yöntemi ile yapılmaktadır. Buna ek olarak sıçratma yöntemi, daldırma yöntemi, sol-jel yöntemi, elektroforetik çöktürme yöntemi, darbeli lazer çöktürme yöntemleri sık kullanılan yöntemlerdir. İnorganik ve organik kaplamalar için en yaygın olarak kullanılan kaplama teknikleri fiziksel kaplama biriktirme yöntemleri olsa da son zamanlarda ıslak-kimyasal biriktirme tekniklerinin (örneğin biyomimetik ve sol-jel biriktirme teknikleri) kullanılmasında bir eğilim görülmektedir [6, 7, 8, 23, 31, 33].

Sergey V. Dorozhkin kalsiyum fosfat tabanlı malzemelerin kaplama tekniklerini termal püskürtme, buhar biriktirme, yaş ve diğer kaplama teknikleri olmak üzere 4 ana başlıkta toplamış Tablo 3.1'deki gibi sıralamıştır. Biriktirme tekniklerinin çoğunun potansiyel dezavantajı büyük ölçekli üretimlerde nispeten yüksek maliyete sebep olmasıdır. Bu nedenle, işlem süresini azaltmak ve bunların imalatını ticari açıdan uygun kılmak için, biyolojik cevabı önemli ölçüde geliştirebilen en ince CaPO_4 kaplamaların yapılması arzu edilir [34]. Tablo 3.2'de HAP kaplamalar için en sık kullanılan tekniklerin avantajları ve dezavantajları yer almaktadır.

Tablo 3.1. Kalsiyum fosfat tabanlı malzemelerin kaplanmasında kullanılan teknikler [34]

1. Termal Püskürtme Teknikleri	4. Diğer Kaplama Teknikleri
· Plazma Sprey	· Sıcak İzostatik Presleme (HIP)
· Yüksek Hızlı Oksijen Yakıtlı Püskürtme (HVOF)	· Aerosol-jel Kaplama
2. Buhar Biriktirme Teknikleri	· Aerosol Kaplama
· İyon Demet Destekli Biriktirme (IBAD)	· Soğuk Sprey (CS)
· Darbeli lazer biriktirme (PLD)	· Lazer Eritme
· RF Magnetron Biriktirme	· Sıvı Faz Lazer Biriktirme
· ECR Plazma Biriktirme	· Elektrosprey Kaplama
· Metal-Organik Kimyasal Buhar Biriktirme (MOCVD)	· Oto-katalitik Kaplama
· Moleküler Öncü Ve Termal Ayrışma	· Çift Katmanlı Kapsül Hidrotermal Sıcak Presleme
3. Yaş Teknikler	· Patlatma Tabancası Püskürtme
· Elektroforetik Kaplama	· Patlatarak Kaplama
· Elektrokimyasal Kaplama	· İletim Lazer Kaplama
· Sol-jel Kaplama	· Lazer Kaplama
· Biyomimetik Kaplama	· Lazer ile Net Şekillendirme (LENS)
· Daldırmalı Kaplama	· Matris Destekli Lazer Darbeli Buharlaştırma (MAPLE)
· Savurmalı Kaplama	· Seçimli mikro-dağıtım
· Hidrotermal Kaplama	· Toz Katkılı Elektro Erozyon (PMEDM)
· Termal Tabaka Biriktirme	· Mekanokimyasal Sentez Veya Bilyalı Çarpma Tekniği
· Mikro Ark Oksidasyon (MAO)	· Döngüsel Elektrodezi
· Alternatif Islatma	· Döngüsel Spin Kaplama
	· Bio-Aracılı Biriktirme (Biyosentez)
	· Emülsiyon Yolu
	· Çamur İşleme
	· Kayma Kaplaması
	· Çözücü Buharlaşması ile Çökelme

Tablo 3.2. En sık kullanılan kaplama tekniklerinin karakteristik özellikleri [8,34,35]

Kaplama Yöntemi	Kaplanan Malzemeler	Kaplama Kalınlığı	Avantajları	Dezavantajları
Biyomimetik	• Osteokalsin • Fibronektin • Poli (L-lizin) • CaP	< 30 µm	• Karmaşık şekilli malzemeler kaplanabilir • Eş çöktürme yapılabilir • Düşük sıcaklıkta yapılabilir • Kemiksi apatit yapısına ulaşılabilir	• Sürekli pH kontrolü yapmak • Kaplama hızı düşük dolayısıyla zaman alır
Sol-Jel	• Alüminosilikat • Fluoride hidroksiapatit (HAP) • Si eklenmiş HAP • Biyocam	< 1 µm	• Karmaşık şekilli malzemeler kaplanabilir • Düşük sıcaklıkta yapılabilir • İnce kaplama yapılabilir • Ucuz teknik • Biyolojik molekülleri içerebilir	• Kontrollü atmosferde kaplama yapılır • Ham madde pahalı • Poroziteyi kontrol etmek zor • Düşük aşınma direnci • Yüksek geçirgenliğe sahip
Elektrosprey	• HAP • Nano HAP • ALP • Biyomoleküler -HAP kompozit kollajen	0,1 - 5 µm	• Kaplama kompozisyonunu ve morfolojisi kontrol edilebilir • Eş çöktürme yapılabilir • Düşük maliyet • Kolay kurulum • Ortam koşullarında yapılabilir • Kaplanacak malzeme ve hedef malzeme seçeneklerinin geniş olması	• Düşük mukavemet • Uzun ve geniş alanları kaplaması zordur • Kaplama işlemi sonrası yüksek sıcaklıkla sinterleme gerektirmesi

Tablo 3.2. (Devam) *En sık kullanılan kaplama tekniklerinin karakteristik özellikleri* [8,34,35]

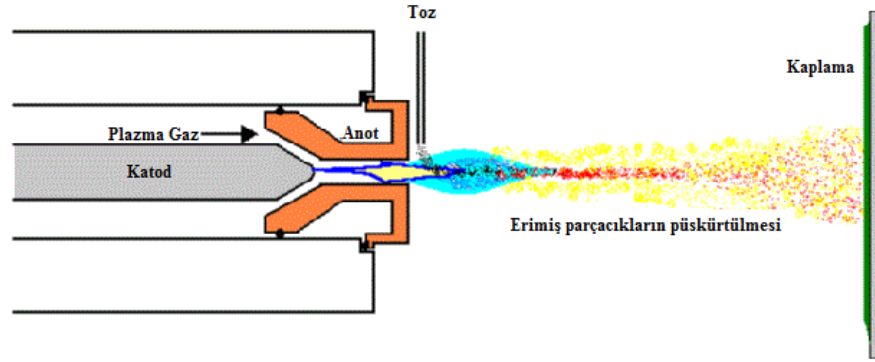
RF Magnetron Püskürtme Yöntemi	• HAP • Si-HAP • Karbonatlı HAP • Zn, Mg ve Al katkılı kalsiyum fosfatlar	0,5 - 5 μ m	• Düzgün ve porsuz yoğun kaplama • Güçlü yapışma • Yüksek saflık • Sıcaklığa duyarlı malzemelerin kaplanabilmesi	• Zaman alır • Düşük kaplama oranı • Amorf kaplama sağlar • Karmaşık şekilli malzemeler kaplanamaz • Pahalı • Yüksek sıcaklık dolayısıyla kaplama anında biyolojik ajanlar kaplamaya dahil edilemezler
Plazma Sprey	• HAP • Si-HAP • Antibakteriyel Ag-HAP kompozit kaplamalar	50 - 250 μ m	• Yüksek kaplama oranı • Kolay ve esnek bir teknik • Tekdüze kaplama • Düşük maliyet	• Kaplama esnasında yüksek sıcaklık kullanıldığından homojen olmayan kristal düzeni ve aynı sebep dolayısıyla biyolojik ajanların dahil edilememesi • Kaplama sonrası hızlı soğuma çatlaklara sebep olmaktadır
Elektroforetik Kaplama	• Kalsiyum fosfat tabanlı malzemeler	0,1 - 2,0 mm	• Homojen kaplama kalınlığı • Yüzey kaplama oranı • Karmaşık yüzeyler kaplanabilir • Hızlı kaplama • Kolay kurulum • Düşük maliyet • Biyolojik ajanlar kaplamaya dahil edilebilir	• Çatlak içeren kaplamalar • Yüksek sinterleme sıcaklıkları gerektirir

3.1. Plazma Sprey Kaplama

Plazma sprej yöntemiyle gerçekleştirilen seramik kaplamalar birçok metalden daha iyi aşınma ve erozyon direncine sahiptir. Bu sebeple dizel motorları gibi aşınma direnci gereken uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca Plazma sprej kaplama yöntemi ticari anlamda HAP kaplamalarda en çok kullanılan yöntemdir. Plazma sprej yönteminde altlık ile kaplama arasındaki mekanik yapışma mukavemeti kaplama prosesi şartlarına bağlıdır. Proses şartlarına ek olarak hedef altlığın yüzey özellikleri de kaplama kalitesini önemli derece etkilemektedir. Plazma sprej kaplama yöntemi kaplama için gerekli enerji plazmadan sağlanmaktadır. Öyle ki plazma kaplama da plazma enerjisi 5000°C 'den 20000°C 'ye kadar çıkabilmektedir [23].

Şekil 3.1'de plazma sprej kaplama yönteminin şematik gösterimi verilmiştir. Buna göre plazma kaplama uygulanacak yüzeye ergitilmiş partiküller hızla püskürtülür ve yüzeye çarpan partiküller hızla soğuyarak katılaşır. Sonuç olarak soğuma esnasında amorf yapı biyouyumluluğu düşürdüğü için amorf yapının oluşumu istenmez. Bu süreci kontrol edebilmek için Ca/P oranına ve proses parametrelerine dikkat edilmelidir. Dikkat edilmesi gereken noktalarında biri de kaplanacak her parçanın temiz olmasıdır. Bu nedenle, yüzeyden yabancı maddeler kaldırılmalı ve yağlar elimine edilmelidir. Plazma sprej yöntemiyle yapılan HAP kaplamaların biyouyumluluk özellikleri proses parametreleri (sprej mesafesi, plazma gaz akış hızları, plazma gücü, yoz boyutu vb.) ile kristal yapı ilişkisine bağlı olarak değişmektedir. Diğer kaplama yöntemleri ile karşılaştırıldığında plazma sprej yöntemi ile üretilen HAP kaplamaların metalik esaslı implant yüzeyine yapışma dayanımı daha yüksektir [6, 30].

Plazma ile seramik kaplamalar iki önemli dezavantaja sahiptir. Birincisi kaplama sonrası altlık ve kaplama malzemesinin soğuma katsayısı farkı sebebiyle çatlak oluşum diğeri ise yüksek sıcaklık ile kaplama yapıldığından kaplama esnasında faz dönüşümü ile istenmeyen fazların oluşma olasılığıdır [23].

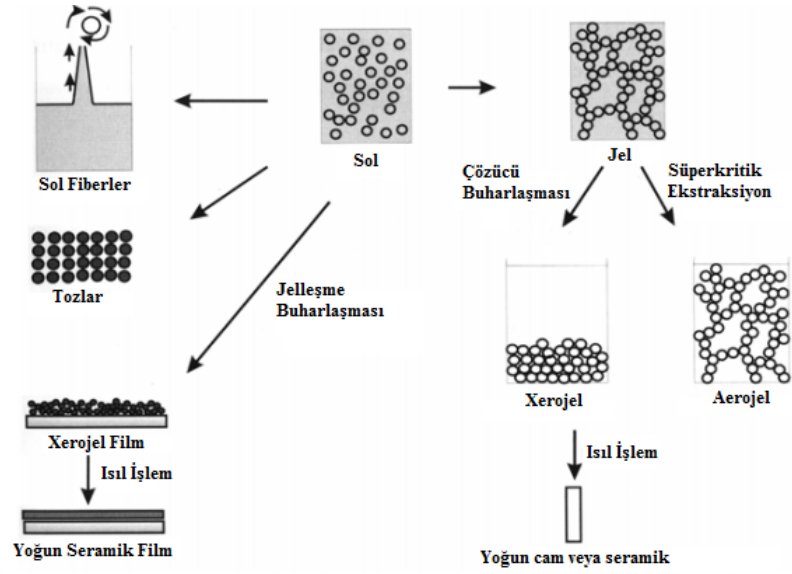


Şekil 3.1. Plazma sprej kaplamanın şematik gösterimi [36]

3.2. Sol-Jel Kaplama Yöntemi

Sol-jel kaplama yöntemi, bir altlığın jel benzeri bir yapı ile konsantre bir çözeltiye daldırılmasını ve sonrasında ısıtma işlemiyle birlikte son ürünün oluşmasını içeren bir tekniktir. Sol, bir sıvı içerisindeki katı partiküllerin kolloidal süspansiyon halinde bulunması anlamında kullanılır. Bu kolloidal süspansiyonun bulunduğu çözeltide genişleyerek makroskobik boyutlara ulaştığındaki oluşan yapıya “jel” denilmektedir. Bu teknik ile inorganik polimer ve organik-inorganik hibrit materyaller sentezlenebilir. Şekil 3.2’de Sol-jel prosesinin şematik gösterimi görülmektedir. Sol-jel tekniği tek adımlı üretim süreci, moleküler düzeyde malzeme homojenliği ve altlık ile kaplama arasındaki kimyasal bağlanma gibi avantajlara sahiptir [8].

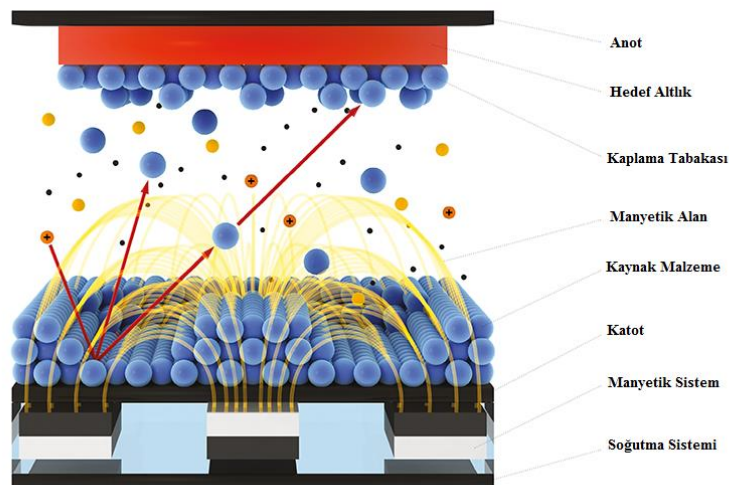
Sol-jel uygulamasının birçok avantajı vardır. Moleküler ölçekte karıştırılarak stokiometrik, homojen ve saf bir kaplamaya neden olur, yüksek yüzey alanlarına sahip küçük partikül boyutlarından dolayı düşük ateşleme sıcaklıklarına neden olur ve homojen bir şekilde kaplama yapılabilir. Sol-jel yöntemiyle kaplama daldırma, döndürme ve püskürtme teknikleri kullanılarak yapılabilir. Plazma spreyle HAP kaplamalarda karşılaşılan faz değişimi problemi sol-jel yöntemiyle kaplamada düşük işlem sıcaklığında kaplama yapılabildiği herhangi bir faz geçişi görülmez [37].



Şekil 3.2. Sol-jel prosesi şematik gösterimi [38]

3.3. Magnetron Sıçratma Yöntemi

Magnetron sıçratma ile kaplamada hedef malzemenin atomları negatif voltaj ile iyon bombardımanı yardımıyla koparılıp, altlık malzemesi üzerine aktarılması temeline dayanan bir yöntemdir. Şekil 3.3'te magnetron sıçratma yönteminin şematik gösterimi basitçe görülmektedir. Uygulamaya göre değişmekle birlikte genel olarak 10^{-3} ile 1 Torr ve 100V ile 1 kV arasında belirlenen değerlerde malzeme kaplama işlemine tabi tutulur. İyon bombardımanı için herhangi bir kirlilik oluşmaması için reaktif olmayan ve yüksek atom numarasına sahip argon gazı kullanılmaktadır. Sıçratma yöntemi maliyetli ve düşük uygulama hızı nedeniyle büyük ölçekli bir üretim için uygun bir yöntem değildir [20].



Şekil 3.3. Magnetron sıçratma yöntemi şematik gösterimi [39]

3.4. Biyomimetik Kaplama Yöntemi

Biyomimetik kaplama doğanın biyomineralizasyon süreçlerini taklit ederek ortaya çıkmıştır. Biyomimetik kaplama işlemleri geleneksel buhar fazlı kaplama tekniklerinin eksikliklerinin birçoğunun üstesinden gelmiştir. Araştırmacılar doğal mineralizasyon yöntemini araştırıp doğanın mineralizasyonunu taklit eden bir yöntem geliştirmişler. Kaplama işlemi kontrollü kristal çekirdeklenmesini ve büyümeyi içerdiğinden, biriken mineralin fazı kontrol edilebilir. Biyomimetik kaplama yöntemi sayesinde sulu bir çözeltiye erişimi olan herhangi bir yüzeye homojen kaplamalar elde edilebilir. Gözenekli bir implant içerisindeki tüm yüzeyler, implant gözeneklerini tıkamak veya doldurmaksızın muntazam bir şekilde kaplanabilir. Biyomimetik kaplamada suda gerçekleştirilir ve çoğu implant malzemesine kolayca uyarlanabilir.

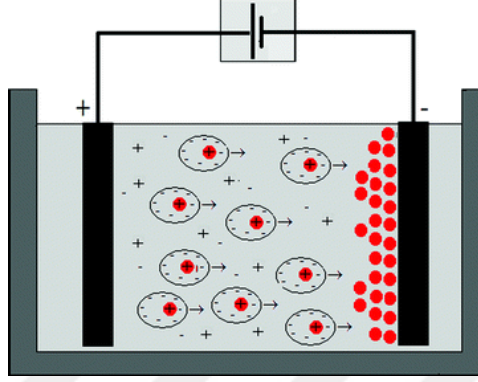
Biyomimetik yöntemle HAP kaplama ilk olarak 1990 yılında Kokubo ve çalışma arkadaşları tarafından yapılmış ve yayınlanmıştır. HAP kaplama için yapay benzetilmiş vücut sıvısı (SBF) kullanılır. Çalışmada apatitin, birkaç haftaya kadar SBF çözeltisine yerleştirilen metal oksit yüzeylerin hidroksilasyonu ile indüklenebilir olduğu vurgulanmıştır. XRD ve FTIR sonuçlarına göre yüzeyde hidroksiapatitin olduğu görülmüştür.

Titanyuma HAP kaplanması için öncelikle Ti alaşımı NaOH ortamına tabi tutulur ardından termal süreç devam eder. Bunun sonucunda amorf bir sodyum titanattan oluşan jel tabakası oluşur. Bu yapı SBF'ye maruz kaldığında, Na^+ iyonları SBF içerisinde H_3O^+ ile iyon değişimi yoluyla sodyum titanat katmanından salınır. İyon değiştirme reaksiyonu, metalde yüzeyinde Ti-OH gruplarını oluşturur ve solüsyon pH'ındaki artış nedeniyle SBF'de apatit süpersatürasyonunu artırır. Ti-OH grupları apatit çekirdeklenmeyi tetikler ve metal üzerinde çok sayıda apatit çekirdeği oluşur, bu çekirdekler kendiliğinden yoğun ve homojen bir yüzeye dönüşür [31].

3.5. Elektroforetik Kaplama Yöntemi

Düşük maliyetli bir kaplamadır. Karmaşık şekilleri ve yüzeyleri kaplayabilme özelliğine sahiptir. Elektroforetik kaplama yüklü parçacıklara zıt yönde elektrik yük uygulandığında yüklü parçacıkların hızla implanta çarpması ve kaplanması prensibine dayanır (Şekil 3.4). Kaplama kalınlığı 1 μm 'den 2 mm'ye kadar değişir. Kaplama işlemi dakikalar içinde biter. Elektroforetik yöntemle HAP kaplama işlemi için: hedef altlık,

HAP çözüldürülmüş sıvı içerisinde katot olacak şekilde daldırılır. Elektriksel akım uygulanır ve kaplama tamamlandığında altlık 700-800°C derecede tavlınır. Bu yöntemle HAP kaplama yapıldığında genelde diğer yöntemlere göre daha küçük hap kristallerine sahip kaplamalar elde edilmektedir [31].



Şekil 3.4. Elektroforetik kaplama yöntemi şematik gösterimi [40]

3.6. Elektrosprey Kaplama Yöntemi

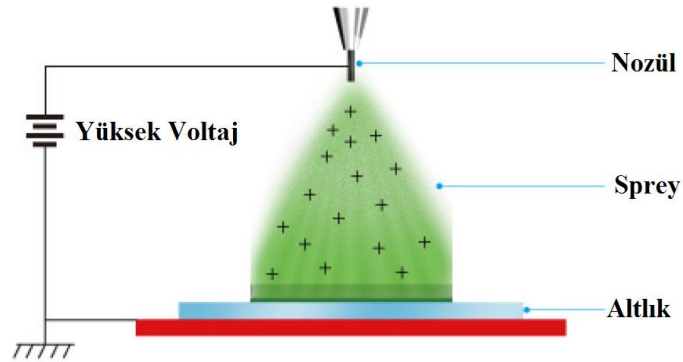
Elektrosprey yöntemi ile kaplama ilk olarak 1990'larda Delft Üniversitesi'nde lityum piller için porozlu, kalın bir seramik kaplama yapılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrosprey kaplama yöntemi, inorganik ve organik kaplamalar için gelecek vadeden uygulanabilirliğe sahip bir kaplama yöntemidir. Elektrosprey yöntemi, kaplama esnasında ıslak kimyasal yöntemlerin (biyomimetik veya sol-jel gibi) önemli bir avantajı olan biyomoleküllerin korunmasını esasını kapsar. Ayrıca kaplama parametrelerinin de kuru kaplama yöntemlerinininki gibi kontrol edilebilen bir yöntemdir. Elektrosprey kaplama, yüksek elektrik alanının etkisi altında yüklenebilen mikrometre boyutlu damlacıklar içeren çözeltilerle veya süspansiyonlarla yapılmaktadır. Elektrosprey kaplama ortam sıcaklığında ve basıncında gerçekleştirilir. Kaplamanın uygun bir şekilde yapılabilmesi için iki şart vardır. Bunlardan biri elektrik yükü taşıyan veya elektrolitik çözeltiler içinde dağıtılabilen parçacıklar veya moleküller olmasıdır. Diğer yüklenmiş taneciklerin hedef altlığa kaplanabilmesi için altlığın iletken yapıda olması gerektiğidir. Şekil 3.5'te elektrosprey kaplama yönteminin şematize gösterimi verilmiştir.

Elektrosprey kaplama yöntemi ile HAP kaplama prensibi şöyle açıklanabilir: Buharlaşılabilen sıvı (metanol, etanol vb.) ve kaplaması yapılacak malzemenin karıştırılmasıyla hazırlanan çözelti iletken kılcal boru (metal iğne gibi) içinden geçerken kılcal boruya ve kaplaması yapılacak olan altlığa yüksek elektriksel potansiyel fark

uygulanır. Elde edilen yüklü damlacıkların zıt yüklenmiş hedef malzemeye hızla çarpması ve çözücünün buharlaşmasıyla kaplama işlemi gerçekleşmektedir. Sonrasında kaplaması yapılan malzeme sinterleme işlemine tabi tutulur ve işlem sonlandırılır.

Elektrosprey parametreleri basitçe şöyledir: kılcal boru ağızlılığının (nozzle) dizaynı, kaplama (altlık) sıcaklığı, uygulanan potansiyel (voltaj) fark, süspansiyonun ya da solün akış hızı, çözücünün kompozisyonu, seramik malzemenin elektriksel ve mekanik özellikleri, tane boyutu ve dağılımı ve seramik kaplamalarda sinterleme ihtiyacı doğacağından sinterleme parametreleri (sıcaklık, zaman gibi) [34].

Elektrosprey yöntemi, kolay deney düzeneği kurulumu, düşük maliyet, hızlı film üretimi atmosfer koşullarında çalışabilme, kaplama yapılan tabakanın yüzey özelliğinin ve kompozisyonunun kolay kontrol edilmesi, ekonomik olması, toz sentezi için uygun bir teknik olması gibi avantajlara sahiptir. Ayrıca ısı işlem gerektiğinden faz yapısının değişmesi ihtimali ve geniş alanların kaplanamaması gibi dezavantajlara sahiptir. Karmaşık şekilleri kaplamada sıkıntılar yaşansa da uygun tasarım ile kaplanabilir. Daldırma kaplama, sol-gel ve biyomimetik kaplamalar karmaşık bir şekli (örneğin gözenekli, 3D, vb.) kaplamak için uygun olsa da tüm bu teknikler elektrosprey yöntemine göre zayıf yapışma mukavemetine sahiptir [8].



Şekil 3.5. Elektrosprey kaplama şematik gösterimi [41]

Görüldüğü gibi literatürde kalsiyum fosfat tabanlı kaplamalar (HAP, TKF...) için birçok yöntem vardır. Bu yöntemler üzerine sürekli olarak iyileştirilmesi adına çalışmalar devam ettiği gibi gereksinimlere göre yeni yöntemlerde geliştirilmeye çalışılmaktadır. Her kaplama tekniğinin kendine özgü avantajları ve dezavantajları vardır. Dolayısıyla kalsiyum fosfat veya HAP kaplamaları için standartlaşmış bir kaplama tekniği

bulunmamaktadır. Ne yazık ki, kaplama tekniklerinin hiçbiri mükemmel bir kaplama sağlayamamaktadır. Kaplama teknikleri genelde çatlaklar, gözenekler, ikinci fazlar, artık gerilmeler ve/veya zayıf yapışma gibi kusurlara sahiptir. Bu nedenle günümüzde en uygun HAP kaplama tekniği araştırmaları hala devam etmektedir [34].

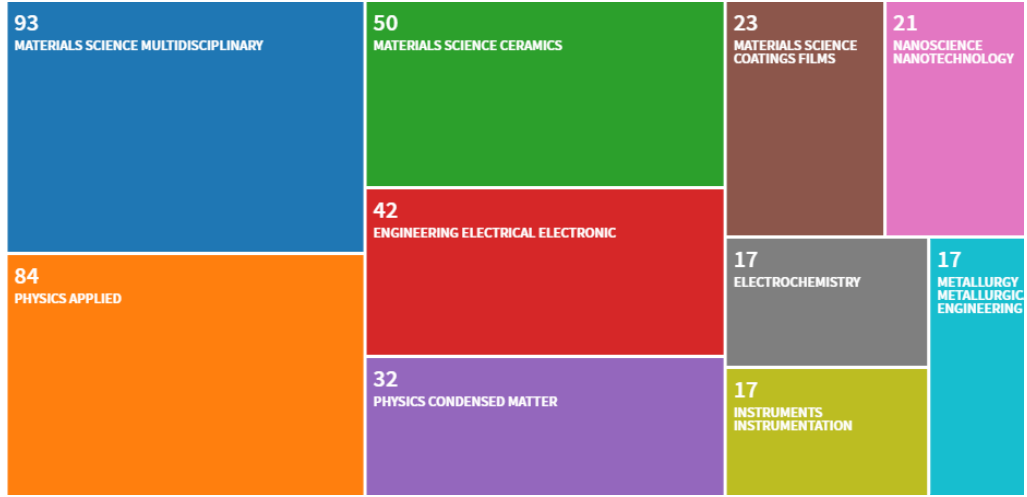
HAP kaplamaların dezavantajlarından sıyrılıp kemikle daha hızlı bütünleşmesiyle birlikte uzun ömürlü yeni implantlar üretmek için 2008 yılında Jun Akedo ve çalışma arkadaşları tarafından yeni bir kaplama metodu geliştirilmiştir. Bu kaplama yöntemine Aerosol Kaplama Yöntemi adı verilmiştir.

3.7. Aerosol Kaplama Yöntemi

3.7.1. Aerosol Kaplama yönteminin tarihsel süreci

Gaz ile birlikte kaplama çalışmalarının ilk denemeleri 1984 yılında yapılmıştır. Bu teknolojiyi Akedo ve arkadaşları 1990'ların sonunda modifiye etmiştir. Vakum ortamında çalışan Jet kalıplama sistemi, birçok malzemeyi düzlemsel bir şekilde kaplayabildiği ve 3 boyutlu yapılar yapabildiği için bu teknik Akedo ve arkadaşlarına aerosol kaplama sistemini geliştirmek için ilham kaynağı olmuştur. Sonrasında vakum ortamında kaplama sistemi geliştirilmiş iyileştirmelerle birlikte bu sisteme “Aerosol Kaplama Sistemi” adı verilmiştir.

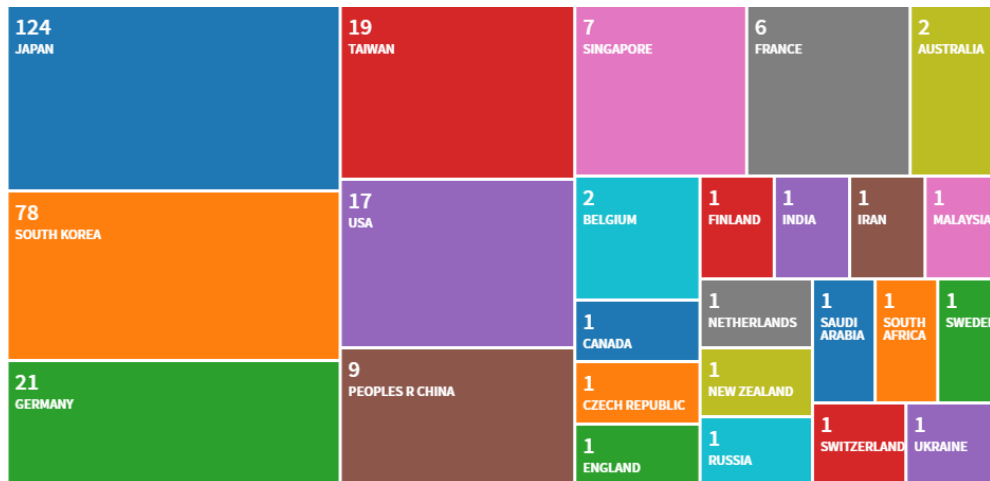
Akedo ve çalışma arkadaşları bu yöntemi geliştirmek için birçok çalışma yapmıştır. Oda koşullarında çarpışma etkisiyle malzeme kaplama prosesini aydınlatma amaçlı çalışmalar yaparak ve proses parametrelerini keşfederek bu yöntemin adının duyulmasına sebep olmuşlardır. Akedo tarafından 2008'de yayınlanan derleme makalesi ile paralel bir şekilde Aerosol Kaplama yöntemine ilgi artmıştır. Sonrasında seramik kaplama ile ilgili birçok aygıt ve uygulamaya özel makale ortaya çıkmıştır. 2010 yılında Akedo bir röportajda, Aerosol Kaplama yöntemiyle ilgili her yıl Japon şirketlerinin 40'tan fazla patent aldığını belirtmiştir [42]. Web of Science'den alınan istatistik bilgilerine göre 22.05.2018 tarihi itibarıyla Şekil 3.6'de görüldüğü gibi en çok malzeme bilimi disipliniinde olmak üzere toplamda 268 adet makale yayımlanmıştır. Aerosol Kaplama tekniğine en çok katkısı Şekil 3.7 ve Şekil 3.8'te görüldüğü gibi bu konuda ilk makaleyi yazan Jun Akedo'dır ve ülkesi Japonya yapmıştır. Atıf anlamında da 1.sırada Jun Akedo'nun “Microstructure and electrical properties of lead zirconate titanate (Pb(Zr-52/Ti-48)O-3) thick films deposited by aerosol deposition method” adlı makalesidir [43].



Şekil 3.6. Aerosol Kaplama yöntemine katkı veren bilim dalları ve yayımlanan makale sayıları [43]



Şekil 3.7. Aerosol Kaplama yöntemine katkı veren bilim adamları ve yayımlanan makale sayıları [43]



Şekil 3.8. Aerosol Kaplama yöntemine katkı veren ülkelere göre yayımlanan makale sayısı [43]

Neden yeni bir kaplama yöntemine ihtiyaç duyuldu?

Zaman ilerleyip teknoloji geliştikçe ihtiyaçlara binaen malzemelerden beklenen performans değişmekte ve artmaktadır. Günümüzde kaplama yöntemlerinden beklenen özellikler: zaman kazancı için hızlı kaplama, maliyet düşüşü için olabildiğince az ısı işlem ve işlevini yerine getirebilecek kadar ince kaplama.

Sıralanan bu şartları düşündüğümüzde konvansiyonel ve ince film kaplama yöntemlerine göre Aerosol Kaplama yönteminin birçok avantajı vardır. Örneğin diğer yöntemlerle yapılan kaplamalar sonrası seramik kaplamaya ısı işlem uygulanması gerekmektedir. Bu faz yapısını değiştirebildiği gibi kaplama malzemesinde çatlaklar veya kavlamalar oluşmasına sebep olur. Ayrıca, kaplama sonrası gereken ısı işlem düşük ergime noktasına sahip malzemeler üzerine (cam, plastik vb.) kaplama yapılmasını zorlaştırır. Bunlara ek olarak Aerosol Kaplama yöntemi dışındaki kaplama yöntemleri ile uygun bir kaplama yapmak Aerosol Kaplama yöntemine göre daha çok zaman alan ve pahalı süreç içermektedir. Bu problemlere çözüm bulmak için birçok çalışma yapılmaktadır ve bir çözüm düşüncesiyle Aerosol Kaplama yöntemi geliştirilmiştir [44].

Aerosol Kaplama yöntemi kısaca nedir?

Aerosol Kaplama yöntemi kısaca, ultra ince seramik parçacıklarının vakum ortamında yüksek hız ile birlikte oda şartlarında altlık üzerine ve birbirine çarparak birikmesi olarak tanımlanabilir. Aerosol Kaplama yönteminde iki ana mekanizma işlemektedir:

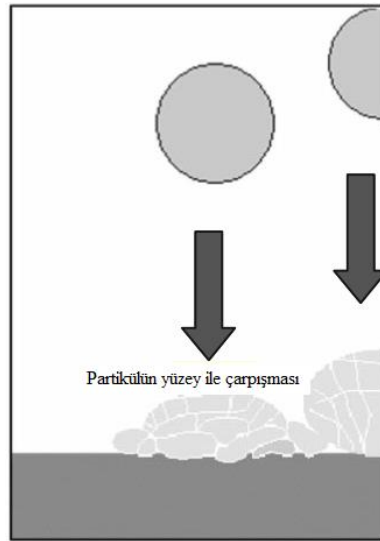
- Yoğun parçacıkların çarpma enerjisi ile birbirleriyle ve altlık ile kaynaşması.
- Yüksek hızda çarpan parçacıkların yerel ısı artışıyla parçacıkların birbirlerine ve yüzeye bağlandıkları (bu tam olarak açıklanamamıştır) [9]

3.7.2. Aerosol Kaplama sisteminin çalışma prensibi

Aerosol kaplama yönteminde kaplama süreci üç adımda özetlenebilir. İlk adım, çok küçük seramik parçacıkların aerosol özelliği kazandırmak için gaz ile karıştırılmasıyla başlar. Aerosol karışım uygun filtrelerden (belirli tane boyutundan fazla tanelerin geçişine engel olmak ve kirliliklerin geçişini engellemek için) geçirildikten sonra aerosol üretim odasından çok düşük basınç içeren kaplama odasında yer alan nozüle gitmesi

ikinci adımı oluşturur. Aerosol haznesi ile kaplama odası arasındaki basınç farkı sayesinde aerosol karışım nozülünden hedef altlığına iletilir. Bu basınç farkı parçacıkların hızını birkaç yüz m/s'ye ulaştırır. Nozülünden çıkan aerosol karışım hedef malzemeye yüksek kinetik enerjisiyle çarpması sonucu kaplama gerçekleşir. Bu da üçüncü adımı oluşturur. Kaplama işlemi başladığında ilk olarak partiküller yüksek hızıyla birlikte altlığın yüzeyini süpürür böylece hedef altlığın yüzeyinde bulunan kirlilikler temizlenmiş olur sonrasında partiküller altlık yüzeyinde ankraj tabakası oluşturur. Bunun sonucunda partiküllerin bu tabakanın üzerine birikmesiyle kaplama işlemi gerçekleştirilir [9].

Aerosol kaplama cihazında uygun bir kaplama yapabilmek için kaplama esnasında parçacıkların hızı 150-500 m/s arasında olması gereklidir. Bu konuda yapılan simülasyonlara göre çok küçük seramik parçacıklarının yüksek hızda altlığa çarpmaları esnasında seramik parçacıklarının kinetik enerjisi ısı enerjisine dönüşmektedir. Isı enerjisi parçacıkların birbirleriyle ve hedef altlık üzerine yapışmasını, bağlanmasını sağlar. Çarpışma esnasında bölgesel sıcaklık artarken bu herhangi bir seramik parçacığın sinterlenmesi kadar yüksek sıcaklığa ulaşmamaktadır. Aerosol Kaplama yönteminde bağlanma mekanizması daha çok yüksek hızda ani çarpışma ile oluşan enerji ile olmaktadır. Oluşan ısı daha yoğun yani daha gözeneksiz bir yapının oluşmasına sebebiyet vermektedir. Bu çarpışmalar sonucunda numuneler parçalanmaktadır (Şekil 3.9) bunun sonucunda parçacıkların kristal uzunluğunun değiştiği TEM analizlerinde görülmüştür. Bu da simülasyonlar sonucu çıkarımları destekler niteliktedir [9].



Şekil 3.9. Parçacıkların yüzeye çarpmaları sonucu parçalanmaları ve yoğunlaşmaları [9]

Burada bir nokta es geçilmemelidir, bütün bu çıkarımlar simülasyon ve bazı deneysel sonuçlara dayanılarak üretilen datalardır, bu da tam olarak gerçeği yansıtmayabilir. Aerosol Kaplama yönteminin çalışma prensibi ile ilgili çalışmalar hala devam etmektedir. Öyle ki Aerosol kaplama yönteminde parçacıkların bağlanma mekanizması hala tam olarak açıklanamamıştır [9].

Aerosol kaplama ünitesi iki odadan oluşmaktadır. İlk oda da seramik parçacıklar gaz ile karıştırılarak aerosol karışım meydana getirilen aerosol üretim odasıdır. Diğer oda ise çok düşük basınçlara inilerek kaplamanın yapıldığı kaplama odasıdır. Aerosol üretim odasında, odaya verilen taşıyıcı gaz ile titreşim sayesinde seramik parçacıkların gazla karıştırılması sonucu aerosol oluşur. Kaplama odasında nozül ve hedef altlığı tutmaya ve hareket ettirmeye yarayan düzenek yer alırken, ihtiyaca binaen altlığı ısıtma ve maskeleme düzenekleri yer alabilir. Bu iki oda arasında basınç farkı oluşturmaya yarayan vakum ise iki pompa sayesinde sağlanır: mekanik ve turbo moleküler pompa [9].



Şekil 3.10. Aerosol Kaplama Sistemi [9]

Şekil 3.10’da temsilen gösterilen bir aerosol kaplama ünitesi görülmektedir. Tablo 5.2 ’de ise yapılan bir Aerosol kaplamada kullanılan parametreler ve değer aralıkları verilmiştir [9].

Kaplama aşamasında ne yazık ki bütün seramik parçacıklar yüzeye yapışıp kaplamaya katılmamaktadır. Kaplamaya katılan seramik parçacıklarının oranı parçacıkların, şekli, boyutu ve aglomerasyon yapma eğilimleri ile ilgili olmaktadır. Seramik parçacıkların yoğun bir kaplama sağlayabilmeleri için yuvarlak ve 0.008-2 μm

arasında olması gerekir. Kaliteli kaplama şartlarını yakalayabilmek için aglomerasyonu önleyici koşullar oluşturulmalı ve aglomerasyon oluşması durumunda en uygun taneciklerin kaplamaya katılmasını sağlamak için filtre sistemi aerosol kaplama ünitesine dahil edilmelidir. Kaplama etkinliğinin arttırılabilmesi için başlangıç toz özelliklerine ek olarak hedef altlığın mekanik ve yüzey özelliklerinin de etkisi dikkate alınmalıdır [9]. Yapılan bir çalışmada sinterlenmiş ve sinterlenmemiş seramik tozların kaplama davranışı incelendiğinde sinterlenmiş tozların daha kolay ve daha fazla parçalandıkları dolayısıyla yüzeye ve birbirlerinin üzerine daha kolay sıvandığı önermesini destekler sonuçlara ulaşmışlardır [33].

3.7.3. Aerosol Kaplama sisteminin avantajları

- Herhangi bir bağlayıcıya ihtiyaç duymadan kaplama yapılabilir [9].
- Herhangi bir ısıtma işlemine ya da sinterlemeye ihtiyaç duymaz. Yüzeyde yoğun bir kaplama elde edilir [9].
- Oksit (Al_2O_3 , PZT vb.) ve oksit olmayan (AlN , MgB_2 vb.) seramik malzemelerin kaplanmasında kullanılan bir yöntemdir [9].
- Toz malzeme ile kaplama yapıldığından biriktirme hızı yüksektir. Konvansiyonel ince film biriktirme hızı 30 kat daha yüksektir. Bu yönüyle Aerosol Kaplama Yöntemi ticarileşme konusundan bir avantaj kazanmaktadır [9].
- Katı haldeki herhangi bir malzemedan üretilen altlığı kaplayabilecek kabiliyettedir [9]. Polimer kaplama konvansiyonel ve özellikle de termal kaplama yöntemlerinde kaplama zor hatta imkansız bir durumken Aerosol Kaplama yöntemiyle sorunsuz kaplandığı belirtilmiştir [45].
- Diğer ince film kaplama tekniklerinde olduğu gibi ön-temizleme işlemi gerektirmez. Çünkü kaplama işlemi ilk başladığı anda parçacıklar altlığa çarparak yüzeyi pisliklerden, yağdan süpürür, temizler [9].
- Kaplama hızlıdır ve tüm yüzeyleri kaplamada etkili bir yöntemdir. Örneğin; diş implantı kaplamaları [46].
- Hidroksiapatit kaplamalar için sürecin ve parametrelerin kontrol edilebildiği, düşük maliyetli, basit ve nano-kristal HAP kaplamaların yapılabilir [47].
- Kaplama sırasında termal kaplamalarda olduğu gibi faz geçişi ve değişikliği gerçekleşmez. Tez ile ilgili HAP kaplamalar için örnek vermek gerekirse diğer kaplama

yöntemlerinde faz yapısını korumak zor iken herhangi bir ek işlem (ısıl işlem gibi) yapılmadığından faz yapısı değişmeden kaplanabilir [47].

- Aerosol Kaplama yöntemi ısı kullanmadan mikron altından yüzlerce mikrometre kaplama yapabilecek kapasitededir. Buna ek olarak biriktirme hızı 5 µm/dak gibi yüksek bir değerdedir [33] [48].

- Literatürde Aerosol Kaplama yöntemi en çok Al_2O_3 , PZT, $BaTiO_3$ ve TiO_2 seramik tozlarının kaplanması için kullanılmaktadır. Bu malzemelerle elde edilen kaplamaların birçok uygulama alanı vardır: biyokomponentler, koruma kaplamaları, manyetik malzemeler, sensör uygulamaları, yakıt hücresi, batarya gibi enerji uygulamaları [42].

- Aerosol Kaplama yöntemi hem vakum ortamında olması hem de herhangi bir ısıl işlem gerektirmediğinden çevresel etkilerden etkilenmez. Kısa zamanda küçük aygıtları daha ucuza üretebilmek uygundur. Örneğin altlık üzerine desen yapılacağı zaman kaplama-dağlama işlem sıralaması gerektirmeden maskeleme işlemi ile yapılabilmektedir [42].

3.7.4. Aerosol Kaplama sisteminin dezavantajları

- Aerosol kaplama yönteminin kaplama verimliliği düşüktür. Ortalama en iyi rakamın %0,1 olduğu bilgisi literatürde verilmiştir. Bu negatif durumun çözülebilmesi için daha fazla çalışılma yapılması gerektiği de belirtilmiştir. Kaplama verimliliğini arttırmaya yönelik bir çalışmada kaplama işleminde sinterlenmiş tozlar kullanıldığında kaplama verimliliğinin arttığı belirtilmiştir [33].

- PZT piezoelektrik uygulamalarında yeterli verimi alabilmek için kaplama sonrası kaplama kalitesini arttırmak için sıcaklığı düşüğe olsa ısıl işlem gerekliliğinden (tavlama gibi) bahsedilmiştir [42].

3.7.5. Aerosol Kaplama yönteminin sorunları

- Aerosol Kaplama yönteminde seramik parçacıklarının kaplama sırasında birbirlerine ve altlığa bağlanma mekanizması tam olarak açıklanamamıştır. Kaplama esnasında bir kimyasal bir reaksiyonun gerçekleşip gerçekleşmediği bilinmemektedir [9].

- Aerosol Kaplama yönteminde parçacıkların bağlanma mekanizması tam olarak anlaşıldığında Aerosol Kaplama yönteminin en büyük dezavantajlarından olan düşük

kaplama verimliliği artırılabilir. Ve böylece kaplama için en uygun toz özellikleri belirlenebilir [33].

- Aerosol Kaplama yönteminin kaplama verimliliğinin düşük olması cihazın ticarileştirilmesini zorlaştırmaktadır. Eğer kaplama mekanizması açıklanırsa kaplama etkinliğini düşüren sebepler bulunabilir ve böylece kaplama etkinliği artırılabilir. Kaplama mekanizması açıklanamadığı takdirde bir öneri olarak kaplama sistemine devir daim veya geri dönüşüm gibi bir düzeneğin yerleştirilmesiyle kaplama etkinliğinin artırılabilceği belirtilmiştir [42].

3.7.6. Aerosol Kaplama yönteminin diğer kaplama yöntemlerinden ayıran özellikleri

- HAP ile kaplama birçok yöntemle yapılabilmektedir. Bununla ilgili birçok çalışma yapılmış ve yapılmaya da devam edilmektedir. HAP ile kaplama yapılan birçok yöntemde kaplama sonrası ısıtıl işlem gerekliliği zaman ve maliyet götürüsüyle birlikte faz dönüşümü olasılığı büyük dezavantajdır. Buna ek olarak kaplama kalitesinin, yapışma mukavemetinin düşük olması ve bunun sonucunda metal yapının oksidasyona uğraması bir fırsat teşkil etmesi kaplamaların negatif taraflardır [46].

- Son zamanlarda ilgi çeken biyomimetik kaplama yönteminde kaplama işlemi öncesi ısıtıl işlem gerektirmesi (bu maliyet ve zaman demektir) ve yapışma mukavemetinin düşük olması biyomimetik kaplamayı bir adım geriye götürdüğü için Aerosol Kaplama yöntemini bir adım öne taşımaktadır [46].

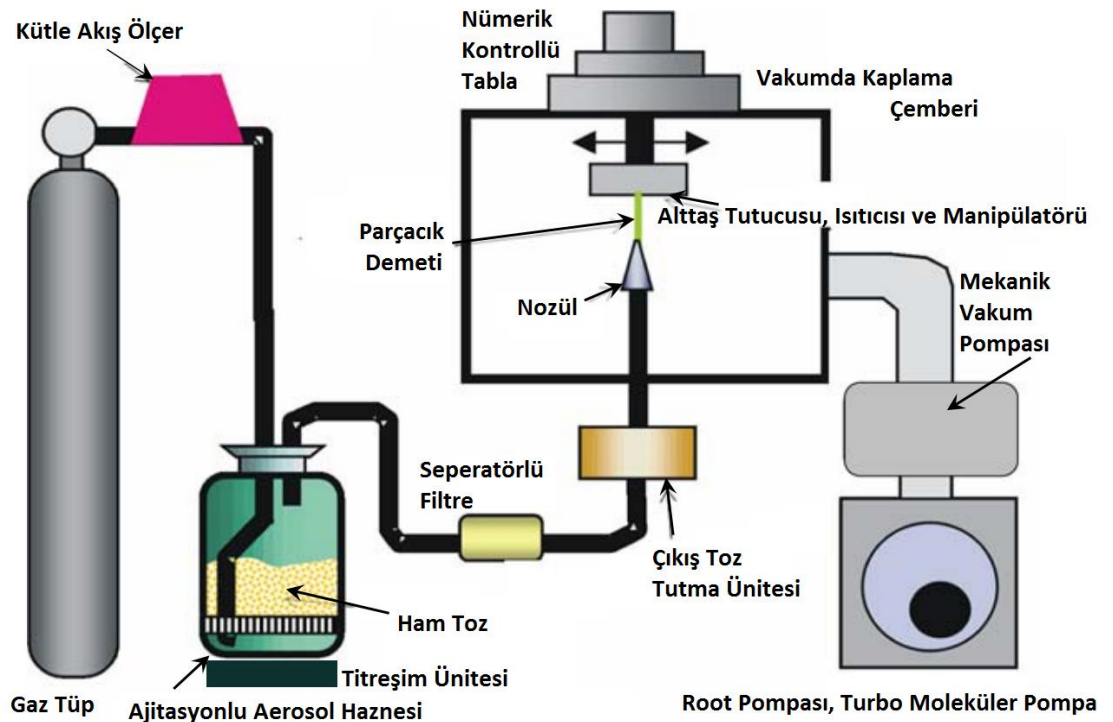
- HAP kaplamalar içinde en çok kullanılan termal spreycaplama yöntemi olan Plazma Sprey yöntemiyle oluşturulan kaplamalar gözenekli, yani düşük yoğunluklu olabilmektedir. Ayrıca sıcak işlem ile kaplama gerçekleştiğinden metalde oksidasyon ya da faz dönüşümü gerçekleşmiş olabilir [49, 48].

3.7.7. Aerosol kaplama yönteminde hap kaplama yapılırken dikkat edilecek kritik parametreler

- Uygun bir kaplama için Aerosol Kaplama yöntemi parametreler taşıyıcı gaz, nozül altlık arası mesafe, gaz çıkış basıncı, nozülün altlığı tarama hızı, nozülün altlığı tarama sayısı (turu), kaplama oranının belirlenmesi, birim zamana düşen kaplama kalınlığı ($\mu\text{m/dak}$) ve nozül tipi olarak söylenebilir [42].

- Mikron altı seramik parçacıklarının yüzeyinde elektrostatik yük olduğundan ve Van-der-Waals etkileşiminden dolayı aglomerasyon olmaktadır. Aglomerasyonu engellemek için filtrelerden ve ayrıştırıcılardan yararlanılmalıdır [42].
- Kaplama kalitesini başlangıç tozunun tane boyutu, tane şekli, tane dağılımı, kristallik derecesi en önemli adımı oluşturur [42].
- Yeterli sertliğe ve kaplama kalitesine ulaşabilmek için seramik tozlarının büyüklüğü 80 nm'den büyük olmalıdır [9].
- Gözenek sayısı fazla olan ve yeterli kalınlıkta olan HAP kaplamalarda vücut sıvısı gözenekler sayesinde içeriye kolaylıkla nüfus edebilmekte bu durum temas alanını arttırmaktadır. Bu da doku gelişimini hızlandırmaktadır. Bu durum implantın biyouyumluluk özelliğinin artmasına sebep olmaktadır. Aynı zamanda kaplama yoğunluğu düşük olduğundan implant üzerine ek bir yük ve gerilime neden olmaması da hastanın konforu açısından oldukça önem taşımaktadır [6].

3.7.8. Aerosol kaplama sisteminin parçaları ve işlevleri



Şekil 3.11. Aerosol Kaplama ünitesinin parçalarıyla birlikte açıklamalı gösterimi [9]

Aerosol Kaplama düzeneği genel anlamda Şekil 3.11'deki gibi şematize edilmektedir. Aerosol Kaplama düzeneğini daha anlaşılır kılmak adına 3 ana bölüm halinde incelenebilir. Bu bölümler; toz besleme, kaplama ve tahliye bölümü şeklinde isimlendirilir.

1. Bölüm: Toz Besleme Bölümü: Toz besleme bölümü kaplanacak seramik tozun hazneye yerleştirilmesi ve aerosol oluşturulmasıyla başlayıp kaplamaya kadarki süreci içerir. Aerosol Kaplama düzeneğinin toz besleme bölümü; ajitasyonlu aerosol haznesi, titreşim ünitesi, çıkış toz tutma ünitesi, seperatörlü filtre ve dijital kütle akış ölçerden oluşmaktadır.

2. Bölüm: Kaplama Bölümü: Kaplama Bölümü kaplamanın işleminin gerçekleştiği bölümü içerir. Aerosol Kaplama düzeneğinin kaplama bölümü; nozul, alt-taş ısıtıcısı ve manipülatörü (gerekirse), nümerik kontrollü tabla, vakumda kaplama çemberinden oluşmaktadır.

3. Bölüm: Tahliye Bölümü: Tahliye bölümü vakumda kaplama çemberinin düşük basınçlara inmesini sağlayan bölümü kapsar. Aerosol Kaplama düzeneğinin tahliye bölümü; ince ve kaba olmak üzere mekanik vakum pompaları, turbo moleküler pompa, kombinasyonlu basınç göstergesi ve pirani basınç göstergesinden oluşmaktadır.

Tablo 3.3. *Aerosol Kaplama düzeneğinde kullanılan cihazların adı ve işlevleri*

No	Cihaz Adı	Kullanım Gerekçesi
1	Dijital Kütle Akış Ölçer	Gaz debisi ölçümü ve kontrolü.
2	Ajitasyonlu Aerosol Haznesi	Aerosol oluşturma haznesi olarak kullanılacak, yüksek basınçta gazın ve seramik tozların karıştırılması ve oluşan aerosolün aktarılması işlemini görecektir.
3	Titreşim Ünitesi	Seramik tozların ve yüksek basınçlı gazın titreşim ile birbirine karışmasını sağlamak, yani aerosol oluşturmak için kullanılacaktır.
4	Vakumda Kaplama Çemberi	Kaplamanın gerçekleştirildiği oda olacaktır. Kaplamanın gerçekleşebilmesi için ortamdaki hava vakum pompaları ile boşaltılacaktır. Düşük basınçlara dayanıklı olacaktır.
5	Root Pompası, Mekanik Vakum Pompası, Turbo Moleküler Pompa	Kaplama haznesindeki havanın boşaltılarak vakum ortamı sağlanması.

Tablo 3.3. (Devam) *Aerosol Kaplama düzeneğinde kullanılan cihazların adı ve işlevleri*

6	Çıkış Toz Tutma Ünitesi	Kaplamayı gerçekleştirmek üzere oluşturulan aerosolda bulunan seramik tozun uygun tane boyutuna sahip tanelerini belirlemek ve ayırmak uygun olmayanları elemek.
7	Basınç Pirani Göstergesi, Kombinasyonlu Basınç Göstergesi	Kaba vakum değerini ölçmek.
8	Seperatörlü Filtre	Tozun kümeleşmesinin önlenmesi.
9	Nozül	Toz-gaz karışımından oluşan aerosolü basınç farkıyla altlık yüzeyine püskürtmek.
10	Nümerik Kontrollü Tabla	Altlığı 3 ekseninde hareket ettirerek nozülden püskürtülen partiküllerin altlığa kaplanmasını sağlamak. Altlığın formuna ve şekline göre kaplamanın gerçekleşmesini sağlamak.
11	Gaz Regülatörü	Gaz tüplerinin akışlarını ayarlamak için kullanılacaktır.

3.7.9. Aerosol Kaplama yöntemiyle yapılan çalışmalara literatürden örnekler

- HAP'a Silisyum eklenmiş ve Aerosol Kaplama yöntemiyle kaplama yapıldığında malzemenin biyoaktivitesinin arttığı görülmüştür [48].
- HAP'a Florin eklenmiş ve Aerosol Kaplama yöntemiyle kaplama yapıldığında malzemenin biyolojik çevrede uzun süre çözünmeden kalabilmesi sağlanmıştır [42].
- Aerosol kaplama yöntemiyle hidroksiapatit kaplanan titanyum altlıklar 400°C ve 500°C derecede ısıtılma işlemine tabi tutulmuş. Yapılan testler sonucunda biyoyumluluğun en yüksek olduğu plakaların 400°C'de ısıtılma işlemi görmüş plakaların olduğu görülmüştür [46].
- Aerosol kaplama yönteminde başlangıç toz özelliklerinin kaplama kalitesini doğrudan etkileyeceği belirtilmiştir. Bunda en önemli iki parametrenin partikül boyutu ve aglomerasyon oranı olduğu belirtilmiştir [9].
- Aerosol Kaplama yapılmıştır ile Al_2O_3 kaplaması yapılmıştır. Al_2O_3 'ün tane boyutu 1 μm 'nin altında olduğunda kaplamanın gerçekleşmediği gibi altlığı aşındırdığı belirtilmiştir. Ayrıca sinterleme işlemine tabi tutulmuş ve tutulmamış tozların kaplama etkinliklerine bakıldığında sinterlenmiş parçacıklarla daha kaliteli kaplamalar elde edildiği belirtilmiştir. Bunun sebebi olarak sinterlenmiş parçacıkların daha kolay deformasyona uğrayıp bağlandığı şeklinde açıklanmıştır [50].

- Magnezyum alaşımı üzerine hidroksiapatit-kitosan kompozit kaplama yapılmış. Sonuç olarak sadece hidroksiapatit ile kaplanmış numunelere göre kimyasal direncin, biyoyumluluğun ve bağlanma mukavemetinin arttığı sonucuna varılmıştır [51].

- Kaplama aracı olarak kullanılacak olan hidroksiapatiti farklı sıcaklıklarda (1000°C, 1050°C, 1100°C, 1150°C, 1200°C) sinterledikten sonra farklı kalınlıklarda (1, 3, 5, 10 µm) kaplama yapılmış sonuç olarak biyoyumluluğu en yüksek olanı 1050°C derecede ve 5 µm kalınlığında yapılan kaplamalı numune olduğu belirtilmiştir [52].

- Aerosol kaplama yöntemiyle polimer üzerine hidroksiapatit kaplama yapılabildiği belirtilmiştir [45].

- Titanyum alaşımı üzerine hidroksiapatit ve 4-heksilrezorsinol aerosol kaplama yöntemi ile kaplanmıştır. Sonuç olarak HAP kaplı diş implantı ile karşılaştırıldığında kemik oluşumu için hidroksiapatit ve 4-heksilrezorsinol ile kaplanmış ürünlerin üstün bir yeteneği olduğu belirtilmiştir. Bu nedenle kalitesi düşük kemiklere sahip hastalar için düşünülebileceği belirtilmiştir [53].

- Hidroksiapatit-karbon nanotüp kompozit malzemesi aerosol kaplama yöntemiyle titanyum altlık üzerine kaplanmıştır. Sonuç olarak mekanik ve biyolojik özelliklerin arttığı, daha yoğun ve daha yüksek bağlanma mukavemetine sahip sonuçlar elde edildiği belirtilmiştir [54].

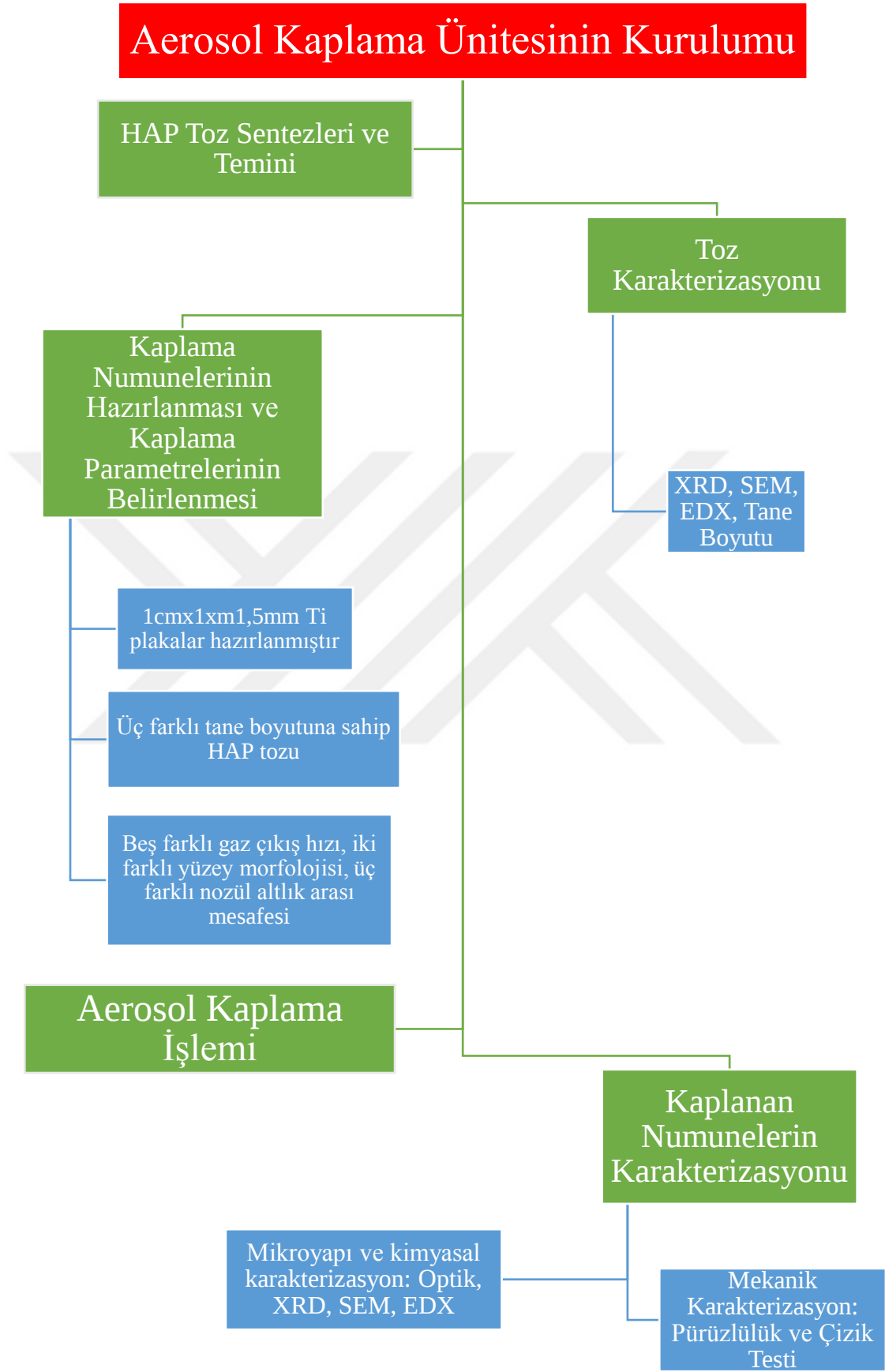
- Slit-cell yöntemi kullanıldığında parçacıkların akış simülasyonu yapılmıştır. Aerosol biriktirme yönteminin (ADM) gaz akışı, akışkan dinamiği (CFD) yöntemi ve gaz akışında akan parçacıkların Newton'un ikinci hareket yasasına taklit edilip sayısal olarak entegre edip hesaplanmışır [55].

4. AMAÇ VE DENEY PROGRAMI

Amaç: Cihazın şartlarına uygun olarak Aerosol Kaplama yöntemi ile HAP'ın Titanyum plakalar üzerine kaplanması için optimum parametreler arayışı ve belirlenen değişkenler ile kaplama davranışının incelenmesidir. Böylece yeni bir kaplama yöntemi olan Aerosol Kaplama yöntemiyle Titanyum plakaları üzerine biyouyumluluğu arttırmak için HAP ile kaplanmasını sağlamaktır.

Belirtilen amaç çerçevesinde deneysel çalışmada takip edilen program Şekil 4.1'de verilmiştir.





Şekil 4.1. Tez kapsamında takip edilen program

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Aerosol Kaplama için Hidroksiapatit Toz Üretimi

Titanyum üzerine kaplaması yapılacak hidroksiapatit tozlar, yaş kimyasal yöntemlerden kimyasal çöktürme yöntemi ile üretilmiştir. Yaş kimyasal yöntem ile toz üretimi nano-kristal ve partiküllerin üretimi için kullanılan üç yöntemden (yaş kimyasal yöntem, buhar yöntemleri ve öğütme mekanik alaşımlama) biridir. Yaş kimyasal yöntem kendi içerisinde üçe ayrılır: Sol-jel prosesi, kimyasal çöktürme yöntemi ve mekano kimyasal yöntem [56].

Kimyasal çözeltilerden toz elde etme tekniği yüksek saflıkta ve ince toz üretimi için uygun bir yöntemdir. İki aşamadan gerçekleşir;

- 1- Çöktürme
- 2- Çözücünün buharlaştırılması veya ekstraksiyonu ile uzaklaştırılması [57]

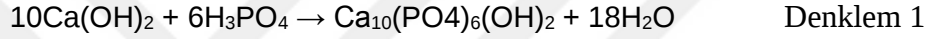
Kimyasal çöktürme tekniği ile elde edilen hidroksiapatit tozların üretimi sırasında izlenen yol, akım şeması olarak Şekil 5.1’de verilmiştir.



Şekil 5.1. HAP üretim akım şeması

Başlangıç malzemesi olarak kalsiyum hidroksit (Ca(OH)₂) kullanılmıştır. Belli bir miktar su konulan kabın içine hassas olarak tartılan kalsiyum hidroksit eklenmiştir. Kalsiyum hidroksitin suda dağılması için karıştırma işlemi uygulanmıştır. Karıştırıcı olarak ultrasonik homojenezatör kullanılmıştır.

Tarif edilen şekilde yaklaşık 45 dakika su ile Ca(OH)₂ karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sona erdiğinde üretilen Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ fazının %5'i kadar AgNO₃ sisteme eklenmiş ve karıştırılmaya devam edilmiştir. Kalsiyum fosfat fazının oluşması için solüsyona ortofosforik asit stokiyometrik oranda ilave edilmiştir. Stokiyometrik oran hidroksiapatit tozunun oluşması için Ca/P oranı 1,67 olacak şekilde ayarlanmıştır. Bu orana göre ortofosforik asit eklendiğinde solüsyonun pH değeri 7,5-8,5 civarında olmaktadır.



Solüsyon jelleşmeye başlaması reaksiyonun gerçekleştiği anlamına gelir. Jelleşme işlemi sona erdiğinde karıştırma prosesi sonlandırılmıştır. “Filter pres” yardımıyla yüksek basınçla solüsyonun içerisinde barındırdığı su uzaklaştırılmıştır. Geriye pasta kıvamında kalan HAP tozu etüvde 80°C’de 24 saat kurutulmuştur. Kurutulan toz çeneli kırıcı ve agat havan ile birlikte öğütülüp 75 µm’lik elekten geçirilmiştir. Şekil 5.2’de suyu uzaklaştırılmış pasta kıvamına getirilmiş tozun görüntüsü verilmiştir.



Şekil 5.2. Pasta haline getirilmiş solüsyon

Aerosol kaplama ile yapılacak olan kaplama parametrelerinin belirlenmesi sırasında toz karaktrestığının kaplama özelliklerine etkisini incelemek için üç farklı özellikte (üretim aşamalarında bir farklılık söz konusu değildir) HAP tozu kullanılmıştır.

1- Yukarıda bahsedilen standart basamaklarla oluşturulmuş HAP tozu, bu toz kısaca HAP-s olarak adlandırılmıştır.

2- Yukarıda bahsedilen standart basamaklarla oluşturulmuş HAP tozu 1000°C’de ısıtılmış işlem uygulanmış hali, bu toz kısaca HAP-k olarak adlandırılmıştır.

3- Tane boyutu düşürülmüş bor katkılı HAP tozu, bu toz kısaca HAP-b olarak adlandırılmıştır.

HAP-s ve HAP-k tozları sentez sonrası havanda öğütüldükten sonra 100 µm’lik elekten geçirilerek üretilmiştir. HAP-b tozu ise bu işlem gerçekleştirildikten sonra tane boyutunu düşürmek için planet bilyalı değirmende etanol ile 1 saat öğütülmüştür.

5.2. Üretilen Tozun Karakterizasyonu

Aerosol Kaplama yöntemiyle seramik parçacıkların yoğun bir kaplama sağlayabilmeleri için toz tane boyutunun 0.008-2 µm arasında olması gerektiği literatürde belirtilmiştir [33]. Belirlediğimiz parametre koşullarında tane boyutuna göre HAP tozunun kaplama davranışı incelenmek üzere üç farklı toz hazırlanmıştır.

Üretilen tozların morfolojik analizi SEM cihazıyla ve kimyasal analizi SEM cihazında EDX detektörüyle yapılmıştır. Faz analizi de üniversitemiz laboratuvarlarında yer alan XRD cihazında yapılmıştır.

Tane boyutunun herhangi bir malzeme hazırlama, üretme sürecinde önemi büyüktür. Çünkü tane boyutu tozun mukavemet, reaktivite, akışkanlık, opaklık gibi özelliklerini etkilemektedir. Tane boyutu ölçümünde lazer kırınım tekniği son yıllarda oldukça popülerdir. Bunun sebepleri yaş veya kuru analiz yapabilme, analiz süresinin kısalığı, operatöre bağımlı olmaması, tekrarlanabilirlik, kullanım basitliği, hemen hemen her çeşit numuneye uygulanabilir olması olarak sıralanabilir. Tez kapsamında üretilen HAP tozlarının tane boyut dağılımı lazer difraksiyon metodu (Malvern Zetasizer Nano ZS) ile ölçülmüştür. Bu yöntem Mie Teorisi’ne göre oluşturulmuştur. Mie Teorisi ışığın ortam içerisinde tane boyu etrafındaki hem kırılmasını hem de geçirgenliğini dikkate alır. Mie modelini kullanabilmek için hem örneğin hem de ortamın kırılma İndislerinin

bilinmesi gerekmektedir. Ayrıca bu yöntem mm’den nm’ye kadar geniş bir aralıkta tane boyutu ölçebilmektedir [58].

Tane boyutu analizi için öncelikle HAP tozlarına cihazın belirlediği parametrelere uygun olarak etanol eklenip solüsyon haline getirildi. Sonrasında tozu homojen bir şekilde dağıtmak, tozu açmak için Şekil 5.3’te gösterilen ultrasonik homojenizatöre 1 dakika tabi tutuldu. Cihaza HAP ve etanolün kırılma indisleri girildi ve analiz başlatıldı ardından tane boyutu analiz sonuçlarına cihazdan ulaşıldı.



Şekil 5.3. Ultrasonik homojenizatör

5.3. Titanyum Plakaların Kaplama Numunesi Olarak Hazırlanması

Kaplama çalışmaları için ortopedi alanında kullanılan metaller içerisinde mekanik ve biyouyumluluk anlamında diğerlerine göre bir adım önde olan titanyum kullanılmıştır. Titanyum alaşımı bir firmadan temin edilip Anadolu Üniversitesi bünyesinde bulunan metal atölyesinde Şekil 5.4’te de görüldüğü gibi 1cmx1cmx1,5mm ebatlarında kestirilmiştir. Titanyum plakaların elementel analizi Anadolu Üniversitesi metal laboratuvarı bünyesinde bulunan optik emisyon metal analiz spektrometresi cihazı ile yapılmıştır. Analizi sonuçları Tablo 5.1’deki gibidir.



Şekil 5.4. Kesilmiş Titanyum plakalar

Tablo 5.1. Titanyum plakanın optik emisyon metal analiz spektrometresi sonuçları

Element	% (Yüzde)	Element	% (Yüzde)	Element	% (Yüzde)
Al	0,0025	C	0,0102	Fe	0,0308
Sn	0,0042	Si	0,0069	Cu	0,0047
Zr	0,001	Mn	0,005	Nb	0,004
Mo	0,004	Cr	0,001	Pd	0,007
V	0,003	Ni	0,001	Ti	99,9
Ru	0,0132	Y	0,0018		

Kaplama kalitesine yüzey morfolojisinin etkisi incelenmek istemiştir. Bu sebeple altlıkların bir kısmına kumlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Kumlama işlemi ile hedef altlığa alümina toz parçacıkları püskürtülerek yüzey aşındırılmış ve pürüzlülük değeri artırılmıştır. Kumlama işlemi için Şekil 5.5.'teki cihaz kullanılmıştır. Kumlama işlemi 100-200 mikrometre tane büyüklüğünde alümina toz parçacıklarının 1,5-2 bar basınçla 15-20 saniye kadar kumlanması ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.5. Kumlama cihazı

Kaplama yapılacak numunenin yüzeyinde bulunacak herhangi bir kirlilik yağ vs. kaplama kalitesini doğrudan etkileyeceği için kumlama işlemi yapılan ve yapılmayan

numuneler etanol ve aseton içerisinde sırasıyla yaklaşık beşer dakika ultrasonik banyoda temizlenmiştir.

5.4. Titanyum Plakaların Aerosol Kaplama Yöntemi ile Kaplanması

Aerosol Kaplama yönteminde yüksek basınç farkı oluşturulması amacıyla düşük basınçlara inilmesi gerekmektedir. Bunun için mekanik ve turbo moleküler pompa kullanılmıştır. Çalışma koşullarının düşük basınçta olması ve herhangi bir hatanın pahalıya mal olması gibi sebepler dolayısıyla kaplama sürecinde dikkatli olunması büyük önem arz etmektedir.



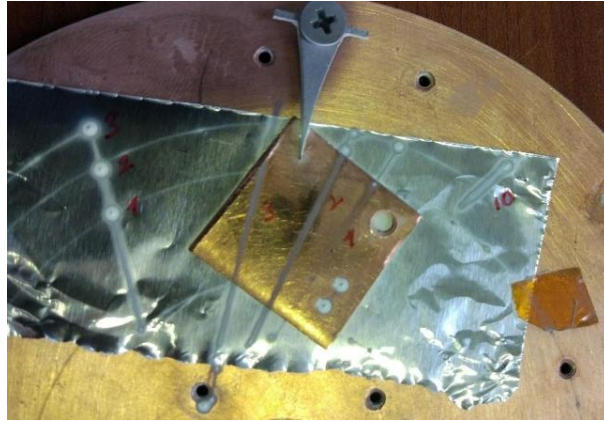
Şekil 5.6. Kaplama çalışmasının yapıldığı Aerosol Kaplama haznesi ve vakum pompaları

Titanyum üzerine HAP kaplamasının gerçekleştirilmesi için parametre denemeleri yapılmıştır. Parametre değişikliklerinin kaplama davranışına etkisi incelenmek istenmiştir. Araştırılacak kaplama parametreleri literatürden yararlanılarak belirlenmiştir. Literatürde yapılan kaplama çalışmalarına ait parametreler incelenmiştir. İncelenen kaplama parametreleri içerisinde çalışmamıza uygun ve kapsamlı bilgi Jun Akedo'nun "Aerosol Deposition of Ceramic Thick Films at Room Temperature: Densification Mechanism of Ceramic Layers" adlı makalesinde olduğu belirlenmiştir. Makalede belirtilen Aerosol Kaplama yönteminin parametre tablosu Tablo 5.2'de verilmiştir.

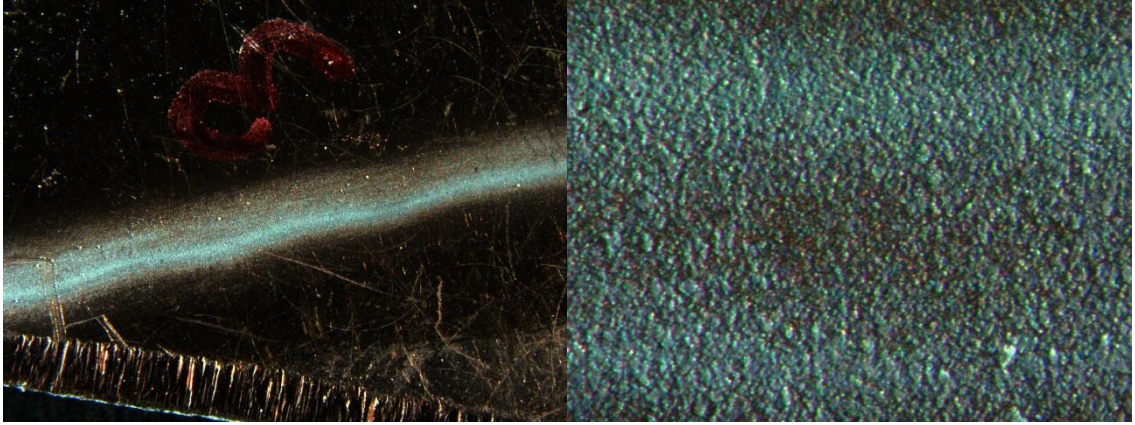
Tablo 5.2. *Aerosol Kaplama yönteminde kullanılan parametre tablosu [44]*

PARAMETRE	DEĞER ARALIĞI
Başlangıç Toz Tane Boyutu:	0,005-2 μm
Aerosol Tane Boyutu:	0,8 – 7 μm
Aerosol Hızı:	150 – 500 m/s
Kaplama Haznesi Basıncı:	0,05 - 2 kPa
Aerosol Haznesi Basıncı:	10 - 80 kPa
Nozül Açıklığı:	5 x 0,3 mm ² - 10 x 0,4 mm ²
Hızlandırıcı Gaz:	He, N ₂ , Ar
Hızlandırıcı Gaz Tüketim Miktarı:	1 - 10 L/dak
Kaplama Anındaki Ortam ve Altlık Sıcaklığı:	300 K
Kaplama Alanı:	40x40 mm ² , 400x400 mm ²
Kaplama Hızı:	1 – 3 μm /dak
Kaplama Kalınlığı:	1 – 100 μm
Nozül Tarama Hızı:	0,125 - 10 mm/s
Nozül Altlık Arası Mesafe:	1 - 40 mm

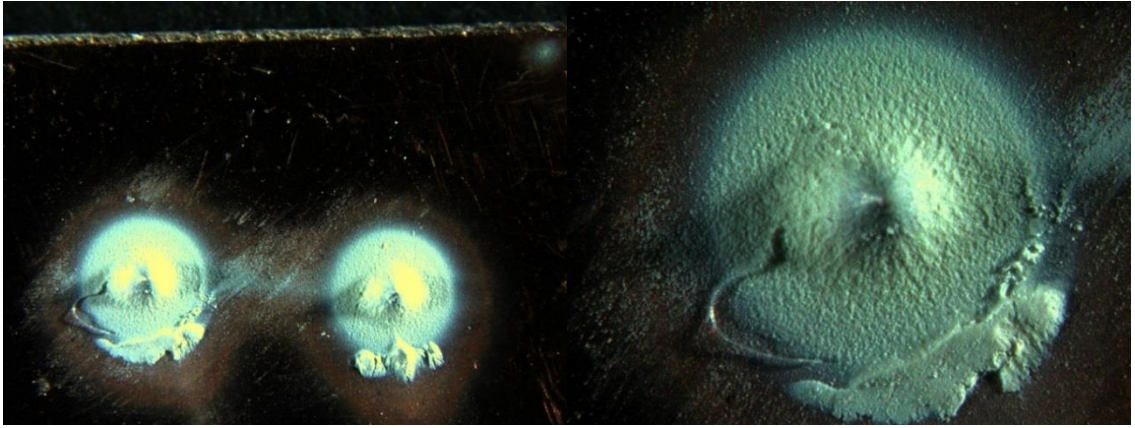
Bu bilgiler doğrultusunda yapılan ilk deneme yapılmış ve numunelerin optik mikroskop görüntüleri alınmıştır. Aerosol Kaplama denemesi için numune tutucuya bakır ve alüminyum folyo yerleştirilmiş ve kaplama yapılmıştır (Şekil 5.7). Şekil 5.8’de nozülün 3 defa bir bölgeyi taramasıyla ortaya çıkan desen gösterilmiştir. Ayrıca nozülün bir noktada 2 dakika boyunca bekletildiğinde oluşan görüntü verilmiştir (Şekil 5.9). Şekil 5.10’da bekletilen bu noktaların optik mikroskop görüntüsü ve Şekil 5.11’de bu noktaların mekanik zorlama sonucu yüzeyden koparılmasıyla oluşan desenin optik mikroskop görüntüsü verilmiştir.



Şekil 5.7. *Bakır ve alüminyum folyo üstüne kaplama çalışması*



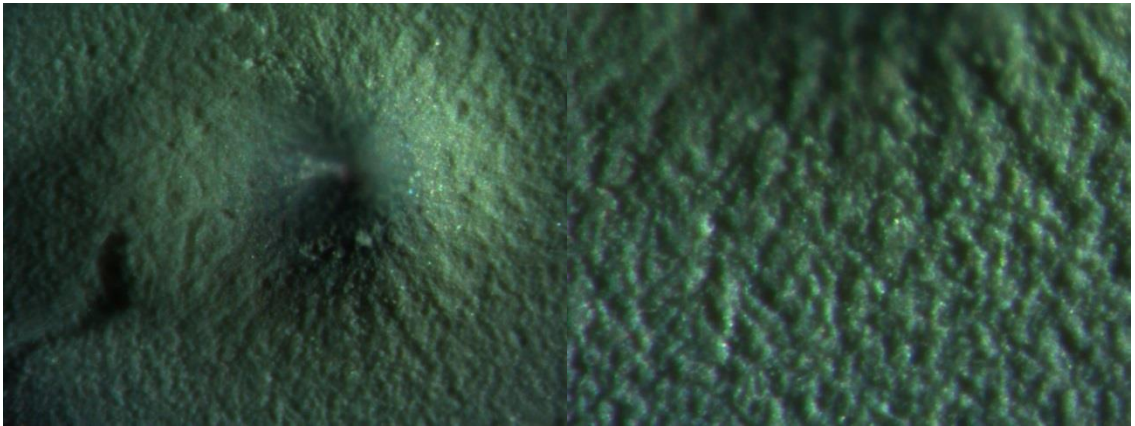
Şekil 5.8. Nozülün 3 tur atmasıyla oluşan yapının 11x ve 30x büyütmedeki optik mikroskop görüntüleri



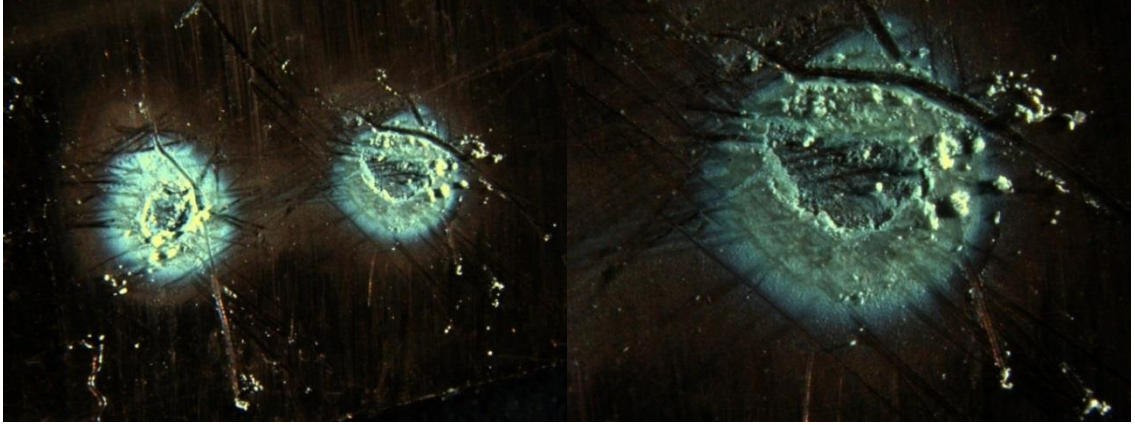
(a)

(b)

Şekil 5.9. (a) Nozülün 2 dakika boyunca bekletildiği noktaların görüntüleri (b) Kaplanan noktanın yakından görüntüsü



Şekil 5.10. Nozülün 2 dakika boyunca beklediği bir noktanın optik mikroskop görüntüleri



Şekil 5.11. Mekanik zorlama ile birlikte kaplamanın yüzeyden koparılması

Yukarıda verilen optik mikroskop görüntüleri değerlendirildiğinde nispeten yüksek bir vakum değerinde olmasına rağmen kaplamanın gerçekleştiği ve tozların birbiri üzerine çarparak şok etkisi yaratarak kaplandığı görülmüştür. En önemli nokta ise herhangi bir ısıtma işlemi gerektirmeden tozların yoğunlaştığı görülmektedir. Nispeten başarılı bir sonuç elde edilmesi üzerine kaplama çalışmalarının HAP-b ile devam edilebilir olduğuna karar verilmiştir.

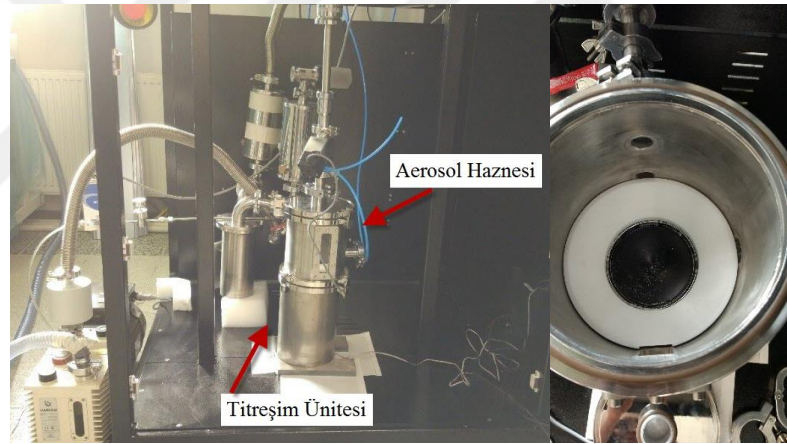
Yapılan ilk deneme neticesinde kaplama parametrelerinin kaplama kalitesine etkisi incelenmek üzere üç farklı özellikte HAP tozunun, beş farklı gaz çıkış hızının, iki farklı yüzey morfolojisinin, üç farklı nozül altlık arası mesafesinin kaplamaya etkisinin incelenmesine karar verilmiştir. Bu düşünceyle yapılan çalışmanın değişkenler listesi Tablo 5.3'te verilmiştir.

Tablo 5.3. İncelenen değişkenler listesi

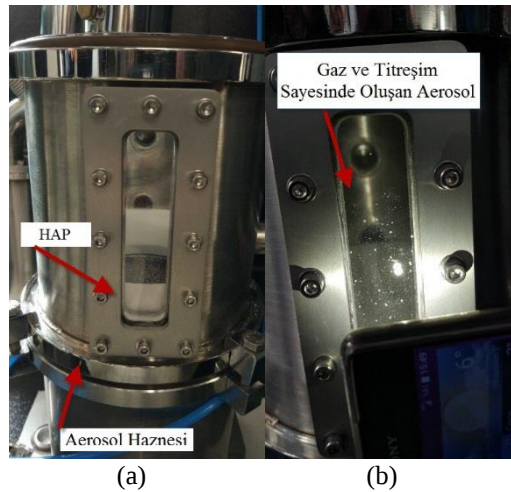
Kaplama Sistemi Parametre Analizi	
Tur Sayısı	5 tur, 10 tur
Nozül Altlık Arası Mesafe	3 mm, 7 mm, 10 mm
Gaz Akış Hızı	1000, 2000, 5000, 10000, 15000 cm ³ /dak
Toz Tane Boyutu Farkı	
HAP-b	255,3 nm
HAP-s	862,6 nm
HAP-k	1255 nm
Yüzey İşlemi Farkı	
Titanyum Plaka	Kumlanmış, Kumlanmamış

Aerosol kaplama yönteminin çalışma prensibi küçük boyuttaki toz parçacıklarının mekanik çarpışma sonucu yüzeye ve birbirlerine tutunması esasına dayandığından önceki bölümlerde bahsedilmişti. Bu esas göz önünde bulundurulduğunda toz özelliklerinin kaplama kalitesi anlamında ne kadar önemli olduğu anlaşılmaktadır. Nemli toz parçacıklarının kaplamaya oluşturacağı sorunu engellemek amacıyla seramik tozların kuru halde olması gerektiği anlaşılmaktadır. Bu sebeple kaplama tozlar “hot plate” üzerinde beşer dakika 200°C de bekletilmiştir. Sonrasında kaplama yapılırken sırasıyla aşağıdaki adımlar izlenmiştir.

1. Kaplama yapılacak tozların neminin giderilmesi için “hot plate” üzerinde beşer dakika 200°C’de bekletilmiştir.
2. Nemi giderilen tozlar aerosol haznesine Şekil 5.12 ve Şekil 5.13’deki gibi aerosol haznenin çeyreğini geçmeyecek şekilde koyulmuştur.

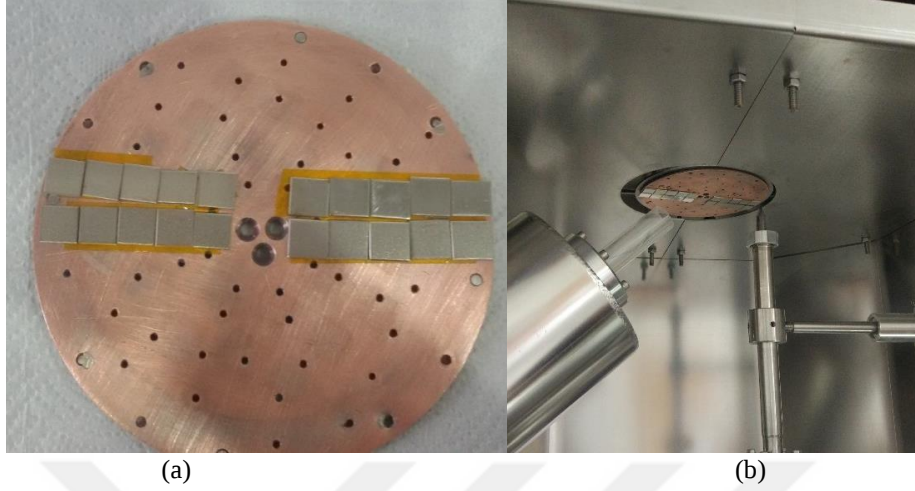


Şekil 5.12. Aerosol haznesi



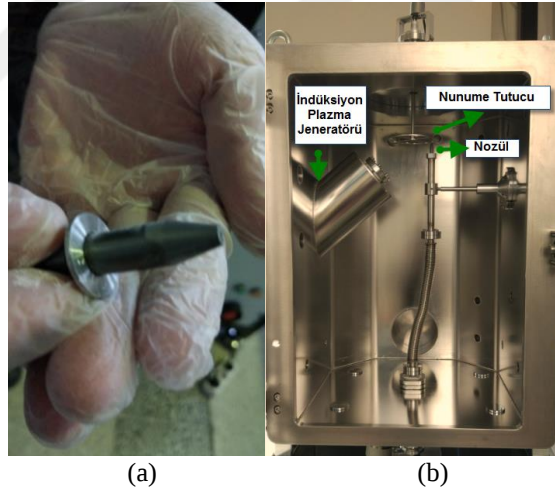
Şekil 5.13. (a) Aerosol haznesinin dörtte birinin HAP ile doldurulması (b) Aerosol karışımının oluşumu

3. Yüzeyleri temizlenen Titanyum plakalar numune tutucusuna yerleştirilmiştir.



Şekil 5.14. (a) Numunelerin numune tutucuya ve (b) cihaza yerleştirilmesi

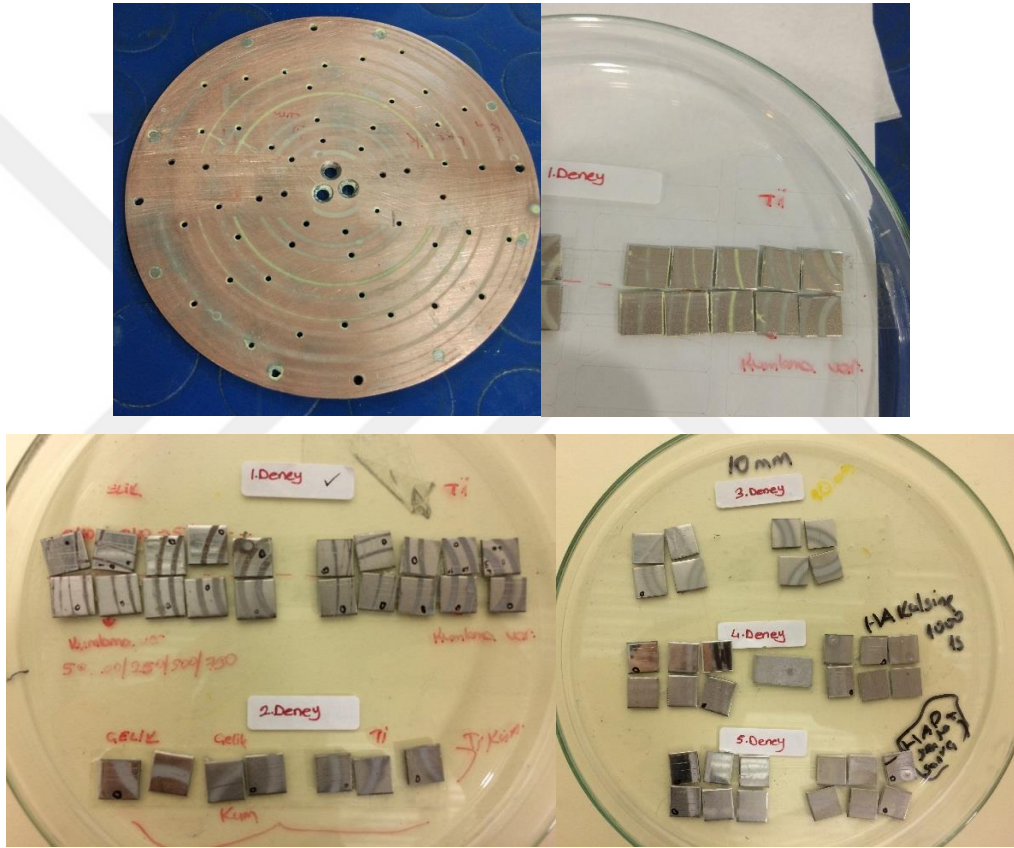
4. Nozülün durduğu yer ve nozül ile altlık arasına mesafe ayarlanmıştır.



Şekil 5.15. (a) Nozül ve (b) aerosol kaplama haznesi

5. Kaplama haznesi kapatılmıştır.
6. Cihaza ait tüm haznelerin kapalı olup olmadığı kontrol edilmiştir.
7. Mekanik pompa açılmıştır kaplama haznesinin basınç değeri $6,6 \times 10^{-4}$ MPa değerinde sabitlendiğinde turbo moleküler pompa açılmıştır ve kaplama haznesinin içindeki basınç $1,3 \times 10^{-6}$ MPa değerinde sabitlenmiştir.

8. Aerosol haznesine belirlenen hızlarda (1000, 2000, 5000, 10000, 15000 cm³/dak) argon gazı verilmiştir.
9. Aerosol haznesine titreşim verilmiştir. Böylece aerosol haznesinde aerosol karışım oluşmuştur.
10. Nozül ile aerosol hazne arası vana açılmış ve kaplama işlemi başlamıştır.
11. Numune tutucuyu ve nozülü hareket ettirerek kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir.
12. Kaplama işlemi sonra erdiğinde işlemler tersine sırayla uygulanarak cihaz kapatılmıştır.



Şekil 5.16. Kaplama sonrası numune tutucu ve kaplanan numunelerin görünümü

Şekil 5.16’te değişkenlerin denendiği kaplanmış Titanyum plakalar görülmektedir. Kaplama işlemi sonucunda elde edilen kaplama koşulları tablo halinde Tablo 5.4’te gösterilmiştir.

Tablo 5.4. Tez kapsamında yapılan Aerosol Kaplama parametreleri

TEZ KAPSAMINDA YAPILAN KAPLAMANIN KOŞULARI	
Kaplanan Toz ve Tane Büyüklüğü	HAP-b (255,3 nm), HAP-s (862,6 nm), HAP-k (1255 nm)
Nozül İlerleme Hızı	5 mm/s
Nozül Tipi, Açıklığı	Yuvarlak, 2 mm
Gaz Hızı	1000, 2000, 5000, 10000, 15000 cm ³ /dak
Kullanılan Gaz	Ar
Nozül Numune Arası Mesafe	3 mm, 7 mm, 10 mm
Numune Tutucu Dönme Hızı	0,125 tur/sn
Kaplama Öncesi Kaplama Çemberi Basıncı	1,3x10 ⁻⁵ bar
Kaplama Sırasında Kaplama Çemberi Basıncı	0,29 - 0,35 bar

5.5. Kaplanmış Titanyum Plakalara Uygulanan Mekaniksel Testler

5.5.1. Pürüzlülük testi

Aerosol kaplama tekniğinde kaplaması yapılacak ürünün altlık malzemesine kaplanması fiziksel olarak gerçekleşmektedir. Yani kaplama anında herhangi bir kimyasal birleşme olmamaktadır.

Farklı HAP toz özelliklerinin ve kaplama parametrelerinin yüzey pürüzlülüğüne etkisi incelenmek istenmiştir. Bu amaç doğrultusunda Titanyum plakaları kaplama öncesi ve kaplama sonrası yüzey pürüzlülüğü değerleri kaydedilmiştir.

Yüzey kalitesini ile ilgili birçok parametre olmasına rağmen yüzey kalitesi genel olarak yüzey pürüzlülüğü ile tayin edilir. Yüzey pürüzlülüğü değerleri Ra, Rz, ve Rmax ile simgelenmektedir. Pürüz tayini belirli bir mesafe boyunca girinti ve çıkıntı değerlerine göre belirlenir.

Ra: Pürüz yükseklik ve derinlik değerlerinin profil ortalama çizgisinden dikey sapmasının aritmetik ortalama değeridir. Diğer bir deyişle ortalama sapma denilebilir.

Rz: Ortalama pürüz yüksekliğinin profil ortalama çizgisine olan uzaklığıdır.

Rmax: En derin ve en yüksek pürüz arası mesafe değeridir.

Yüzey pürüzlülüğü değerlendirmek amacıyla pek çok cihaz ve teknik kullanılır. Mühendislik anlamında en önemlileri elektriksel sivri uçlu cihazlar, dokunarak yüzey

değerlendirme ve mekanik çalışan cihazlar, ışık etkileşim mikroskopları ile ölçüm tekniği ve yüzey kopyalama ile ölçüm tekniği şeklinde sıralanabilir.

Tez kapsamında yüzey pürüzlülüğünün ölçümü için mekanik olarak ölçüm TESKON-TR200 marka-marka cihazla yapılmıştır. Ölçüm aşağıdaki gibi yapılmıştır.

- Numune düz bir yüzey üzerine düz bir şekilde konulmuştur.
- Cihaz üzerinde yer alan ölçüm ucu numune üzerine paralel olacak şekilde serbest bir şekilde konulmuştur.
- Cihaza verilecek ölçüme başla komutuyla ölçüm ucu numune üzerinde yatay bir şekilde ilerlemiştir.
- Ölçüm ucu ilerlerken ölçüm ucu ucundaki elmas uç dikey olarak aşağı ve yukarı hareketlenmesi pürüzlülük bilgisini ortaya çıkarmıştır.



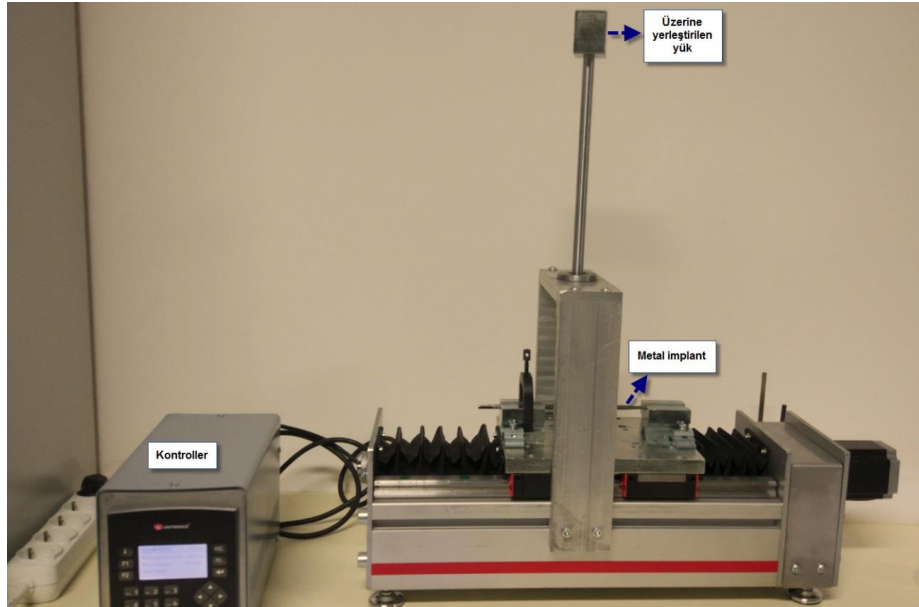
Şekil 5.17. TESKON-TR200 Pürüzlülük ölçüm cihazı

5.5.2. Çizik testi

Çizik testi kaplama numunesinin altlığa yapışma mukavemetini ölçmek için yapılır. Yapışma tanımı ASTM'ye göre (D907-70), iki yüzeyin ara yüzey kuvvetleri tarafından bir arada tutulduğu durumdur. İki yüzey arasındaki bağlanma kuvvetleri Van der Waals kuvvetleri veya elektrostatik kuvvetler olabilir. Kaplama yapışmasının ölçülmesi için mevcut olan tüm testlerden, çizilme testi yapışma mukavemetini değerlendirmede en yaygın kullanıma ulaşmıştır. Çizik testi hızlı, kolay ve tekrar edilebilir veriler sunduğu için, pratik adezyon değerlendirmeleri için en sık tercih edilen test sistemidir.

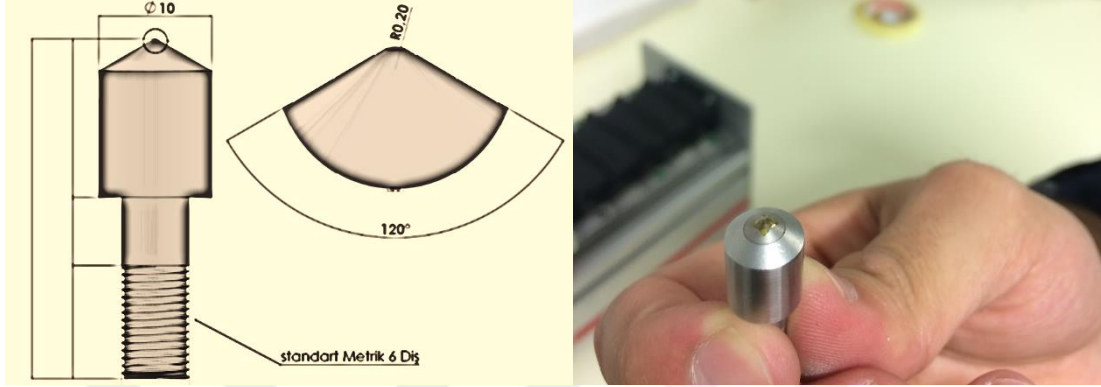
Bu test kaplama ve taban malzeme arasındaki ara yüzeyde gerilmeler oluşturmaktan ibarettir. Çizik testi, elmas bir çizici ucun, belirlenen bir mesafe boyunca, örnek yüzeyine sabit bir kuvvet ile bastırılmasıyla gerçekleştirilir. Test örneğinin sabit hızda yer değiştirmesiyle, taban malzeme-kaplama ara yüzeyinde meydana gelen makaslama gerilmeleri kaplamanın deformasyonuna, tabaka halinde veya parçalanarak ayrılmasına sebep olur. Kısaca test, numune sabit bir hızda yer değiştirirken üzerine bırakılan bir Vickers veya bir Rockwell C ile kaplama yüzeyinde artan veya sürekli artan ya da sabit bir yükün tatbik edilmesinden ibarettir. Çizik testi uygulamalarında belirgin bir hasarın meydana geldiği en küçük yük, kritik yük (Load critical, L_c) olarak isimlendirilir. Kaplamanın taban malzemesine yapışma kuvveti, kritik yük ile karakterize edilir ve bu değer ne kadar yüksek ise, yapışma kuvvetinin de o kadar yüksek olduğu söylenebilir [59] [60].

Çizik testi için kendi tasarımı olan çizik testi cihazı kullanılmıştır. Test düzeneği literatürde benzer çalışmalar ve standartlar referans alınarak çizik testi deney düzeneği Şekil 5.18'deki gibi oluşturulmuştur. Cihaz 3 ana elemandan oluşmaktadır: elmas uç ve üzerine konulan yüklük bölümü, numunelerin hareket ettirildiği tabla ve tablanın hızını ve hareket mesafesinin ayarlandığı kontroller bölümü.



Şekil 5.18. Çizik testi için oluşturulan deney düzeneği

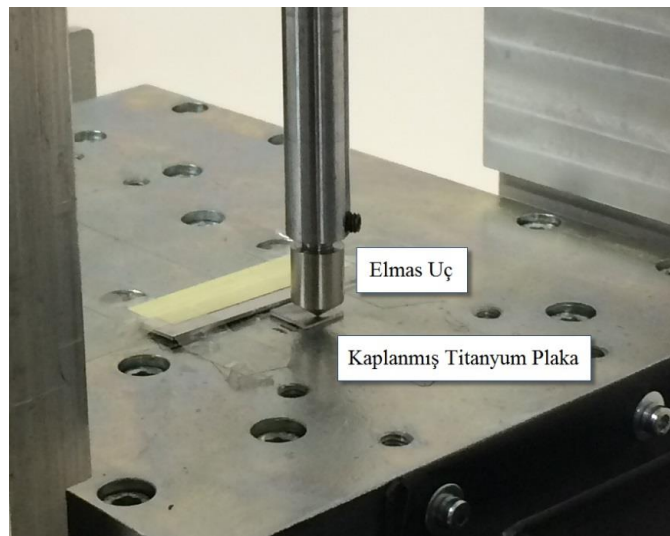
Çizik testinde ASTM (American Society of Testing Materials) C1624-05 standardına göre Şekil 5.19'deki gösterildiği gibi 120 derecelik uç açısına ve 0,2 mm uç yarıçapına sahip Rockwell-C profilinde olan konik şekilli elmas çizici uç kullanılmıştır.



Şekil 5.19. Çizik testi için kullanılan standart elmas uç

Çizik testi için belirlenen deneysel parametreler;

- Hız: 4 mm/sn
- Uygulanan yükler: 130gr, 500 gr, 800 gr, 1200 gr
- Çizilen bölge uzunluğu: 8 mm



Şekil 5.20. Çizik testi yapılışı

Kaplanmış numunelerin yüzey çizilme dayanımlarının incelenmesi için 10mmx10mmx1,5mm boyutlarında Titanyum plakaların Aerosol Kaplama yöntemi kaplanmış numunelerin yüzey çizilme davranışlarını karşılaştırmak amacı ile toz (HAP, 1000⁰C’de kalsine edilmiş HAP ve katkılandırma ile tane boyutu düşürülmüş HAP) ve cihaz parametreleri (Nozül mesafesi (3 mm, 7 mm, 10 mm), Argon gazı (1000, 2000, 5000, 10000, 15000 cm³/dak) çizik testine tabi tutulmuştur. Karşılaştırılmak üzere optik mikroskop görüntüleri çekilip literatür verilerinden yararlanılarak yorumlanmıştır.

5.6. Kaplanmış Titanyum Plakaların Karakterizasyonu

5.6.1. Optik mikroskop görüntüleri

Optik mikroskoplar görünür ışığı kullanır. Dolayısıyla görünür ışığın dalga boyu ile büyütme belli bir sınıra kadar olmaktadır. Optik mikroskop 3000 (uygulama ve teknolojinin gelişmesiyle bu rakam değişkenlik gösterebilir) defa büyütülebilen kompleks mercekler sistemidir. Güneş ışığı veya elektrik lambası ışığı ile çalışabilirler. Optik mikroskoplarda kullanılan optik merceklerin işlevleri fiziksel temelli ışığın kırılmasına dayanır. Büyütmeyi ışığın kırılmasıyla sağlarken, ışığın yansımasına göre de numune yüzeyinin analizine (boşluk, çatlak, farklı fazlar, kristal yönelim, elementlerin atomsal ağırlık farkı gibi) fırsat verir [61].

Aerosol kaplama yöntemiyle HAP kaplanmış Titanyum plakaların optik mikroskop görüntüleri Şekil 5.21’da görüldüğü gibi Zeiss marka Discovery.V20 model mikroskobuyla yapılmıştır. Görüntüler 11x ve 30x olmak üzere iki büyütme değerinde alınmıştır.



Şekil 5.21. Optik mikroskop görüntüler için kullanılan cihaz

5.6.2. XRD analizi

XRD her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Bragg yasasına göre hesaplanan bu kırınım bir kırınım profili oluşturur. Her kristal faz için kırınım profili kendine özgüdür. Bu sayede numunenin faz yapısı, kristal yapısı tanımlanabilir. XRD metodunun gerçekleştirilebilmesi için az miktarda numune yeterlidir. XRD metoduyla yapılan analiz sonucunda herhangi bir numune tahribi gerçekleşmez. X-Işını Kırınım cihazıyla malzemenin amorf yapıda olup olmadığı gibi bir bilgi edilebilir. XRD tekniği ile kayaçların, kristalin malzemelerin, ince filmlerin ve polimerlerin nitel ve nicel incelemeleri yapılabilir. XRD tekniğinin elverişli yapıda olması birçok alanda kullanılmasına sebep olmuştur: arkeoloji, jeoloji, seramik, polimer, metal ve alaşımları, uzay araştırmaları, ince film teknolojileri, ilaç endüstrisi gibi [62].

Tez kapsamında kaplanan tozların kaplama öncesi faz yapısı ile kaplama sonrası faz yapısını karşılaştırarak herhangi bir değişiklik olup olmadığı araştırılmak istenmiştir. Bu sebeple XRD analizine ihtiyaç duyulmuştur. X-ışını difraksiyon analizi için üniversitemiz bünyesinde bulunan Rigaku marka Miniflex 600 modellenli cihaz kullanılmıştır. $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) radyasyonu kullanılarak XRD ölçümler $2^\circ/\text{dak}$, 20-70 açıları arasında, 40 A ve 40 V ölçüm koşullarında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen diyagramlar üzerinde yapılan ölçüm ve hesaplamalardan bulunan düzlemler arası mesafe (d) değerleri ASTM kartları ile karşılaştırılarak numunelerin mineralojik analizleri kalitatif olarak tespit edilmiştir.

5.6.3. SEM ve EDX analizi

SEM numunenin yüzey morfolojisini görüntülemek için kullanılan bir yöntemdir. SEM mikroskobu vakum ortamında çalışır. SEM mikroskoplarında görüntü oluşumu bir elektron kaynağından gönderilen elektronların numune yüzeyi ile etkileşime girip algılayıcılar tarafından bu etkileşim sonucu enerji farkı analizi sonucunda ortaya çıkar. Elektron kaynağı için genelde volfram flaman kullanılır. Elektron koparmak için volfram flamana yüksek sıcaklık verilir. Elektronların etrafa saçılması ya da geri dönmesini önlemek ve numune yüzeyine odaklamak için sırasıyla anot plaka, kondansör mercek ve objektif mercek kullanılır. Son olarak objektif lensin odakladığı elektronlar numune yüzeyi ile etkileştikten sonra algılayıcılar tarafından toplanır ve böylece yüzey morfolojisi

ya da elementel analiz hakkında bilgi çıkartılır. SEM sırasında numuneye herhangi bir zarar gelmez.

EDX herhangi bir numunenin elementel kompozisyonunu tanımlamak için kullanılır. Noktasal ya da bölgesel elementel analiz yapılabilir. Numune yüzeyine çarptırılan yüksek enerjili elektronlar numunedeki elektronlara çarpar ve atomdan elektronların kopmasına sebep olur. Kopan elektronun yerine aynı atom içinde yer alan elektron yörüngesinden daha yüksek enerjili bir elektron kopan elektronun yerine geçer ve artan enerjiyi karakteristik X-ışını olarak yayar. İşte bu karakteristik X-ışını sayesinde malzemenin elementel analizi yapılabilmektedir.

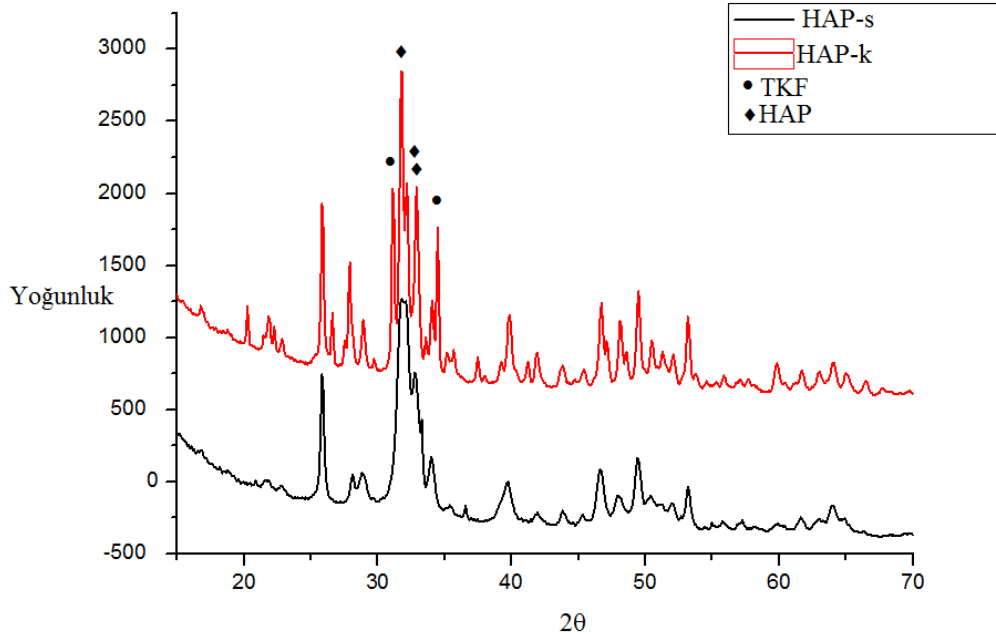
Farklı tozlar ve farklı değişkenlerle yapılan kaplamalar sonucunda kaplanmış yüzeylerin morfolojik ve elementel analizi yapılmıştır. Bu sebeple SEM mikroskobu kullanımına ihtiyaç duyulmuştur. SEM ve EDX analizi için FEİ Quanta FEG 250 marka-model cihaz kullanılmıştır. Tozların yüzey morfolojisi bilgisi için SE analizi yüksek vakum tekniği ile 30 kV'da 11 mm çalışma aralığında ve elementel analiz için EDX alan analizi şeklinde yapılmıştır. Kaplaması yapılmış numunelerin yüzey morfolojisi bilgisi için ikincil elektron (SE) analizi düşük vakum tekniği ile 20 kV'da 11,5 mm çalışma aralığında ve elementel analiz için EDX alan analizi şeklinde yapılmıştır.

6. DENEYSEL SONUÇLAR

6.1. Kaplama Tozlarının Karakterizasyonu

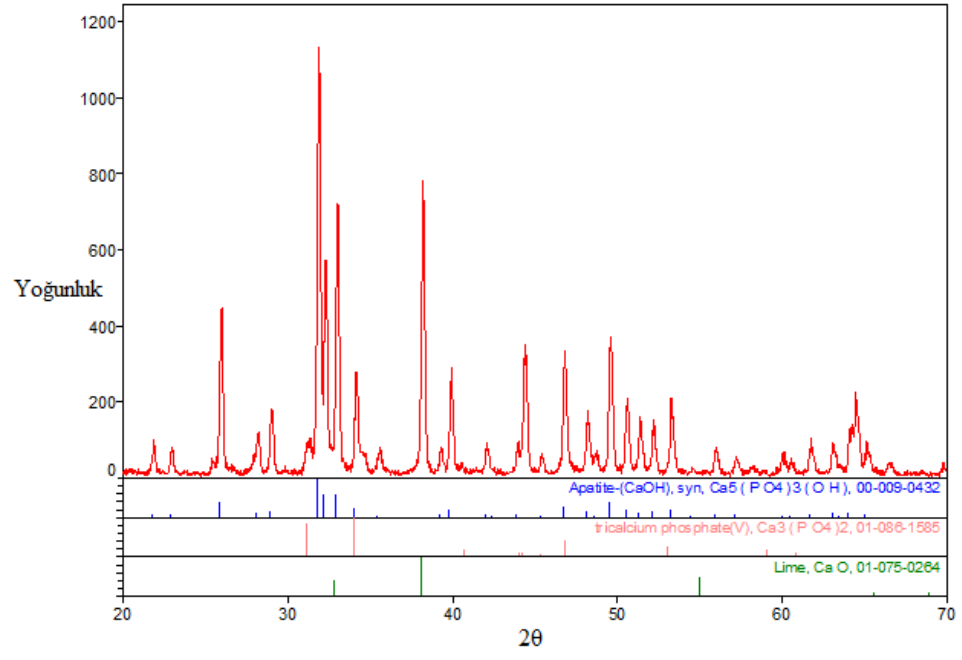
Tozların sentezlendikten sonra tozların faz yapısı, yüzey morfolojileri ve elementel analizleri yapılmıştır.

6.1.1. XRD analizi



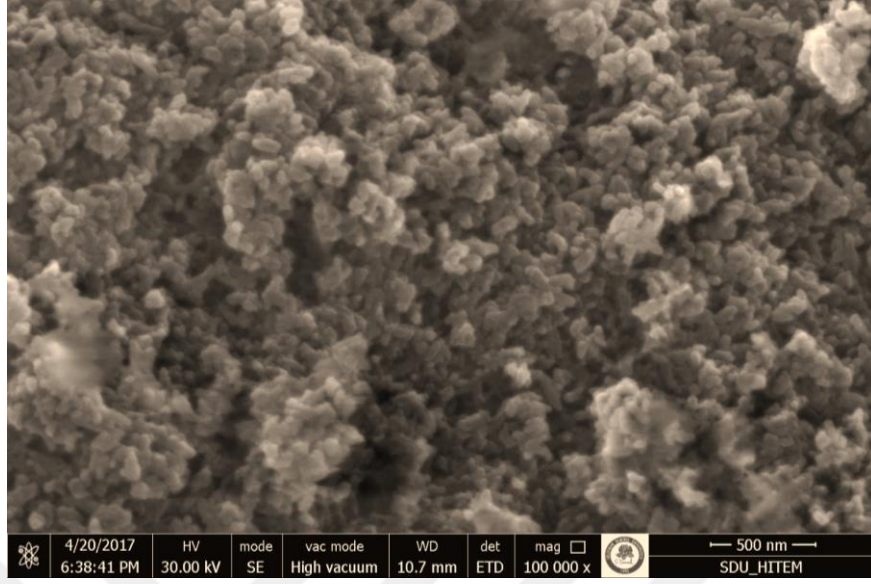
Şekil 6.1. HAP-s ve HAP-k'nın XRD örgüsü

Şekil 6.1'de sentezlenen HAP tozunun (HAP-s) faz yapısına bakıldığında HAP olduğu görülmüştür. Fakat HAP-k tozun yani HAP-s'nin 1000°C derecede 1 saat kalsine edildikten sonra yapıda hem TKF hem de HAP fazlarının oluştuğu gözlemlenmiştir. Tane boyutu düşürülmüş bor katkılı HAP-b tozunun faz yapısına Şekil 6.2'de bakıldığında yüksek oranda HAP fazı ve düşük oranda TKF fazı görülmektedir.

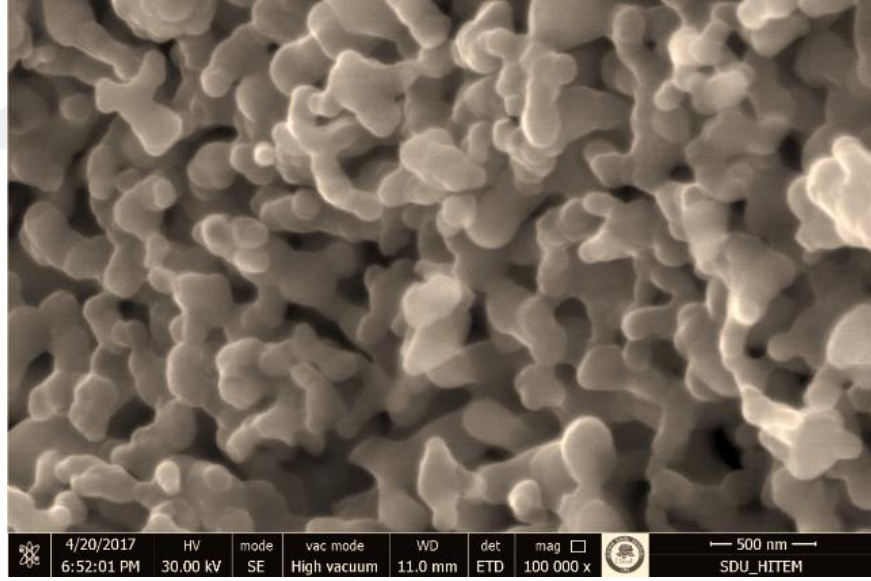


Şekil 6.2. HAP-b'nin XRD örgüsü

6.1.2. SEM ve EDX analizleri



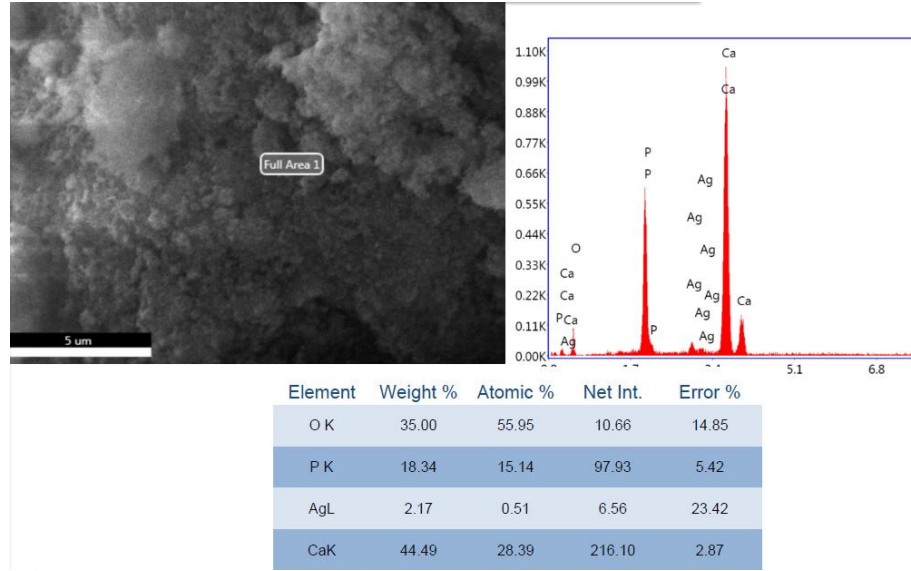
(a)



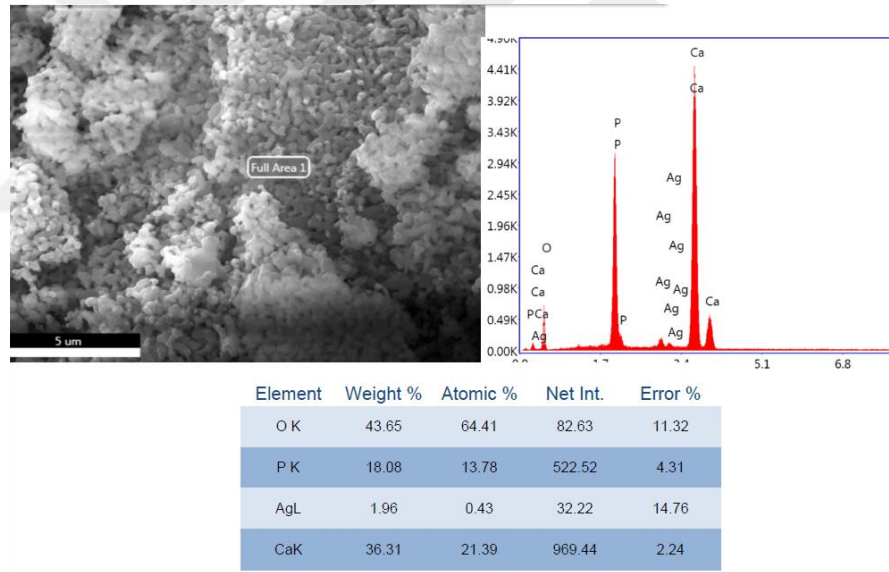
(b)

Şekil 6.3. (a) HAP-s ve (b) HAP-k tozlarına ait mikroyapı analizleri

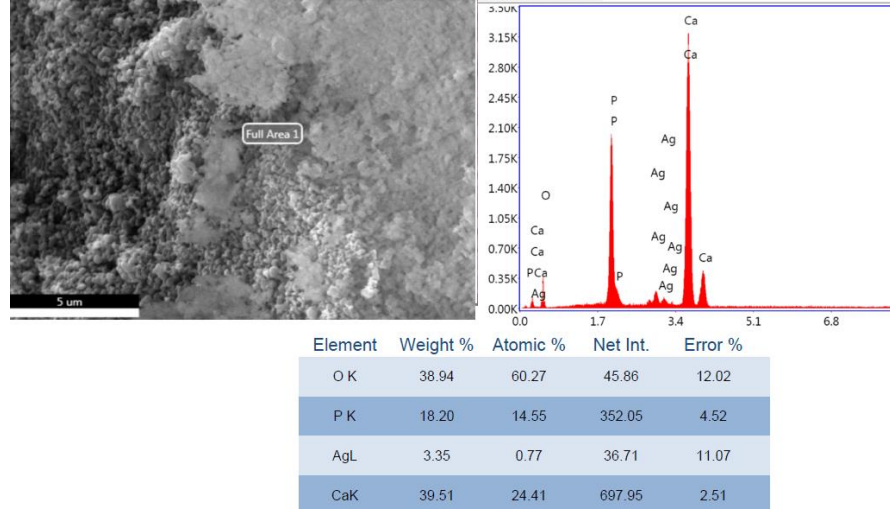
Sentezlenen tozların ısıtma işlemiyle birlikte tane boyutunun artması kalsine edilmemiş tozların ısıtma işlemi ile birlikte tanelerin birbirine yaklaştığı ve böylece büyüdüğü SEM görüntülerinden (100.000x büyütmede) anlaşılmıştır. Şekil 6.4, Şekil 6.5 ve Şekil 6.6’da ise sırasıyla HAP-s, HAP-k ve HAP-b’nin kimyasal analizler sonuçları verilmiştir. Aralarında kayda değer bir fark görülmemektedir.



Şekil 6.4. HAP-s'nin EDX analizi



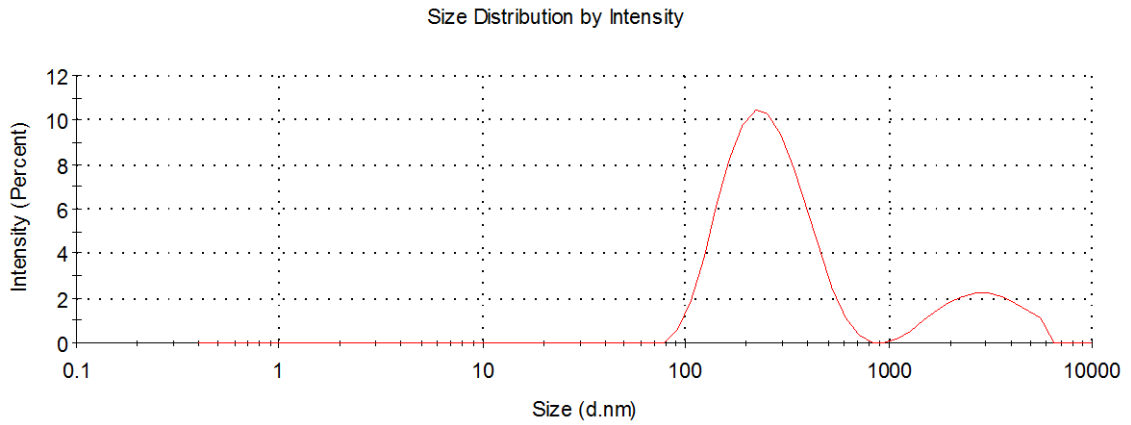
Şekil 6.5. HAP-k'nin EDX analizi



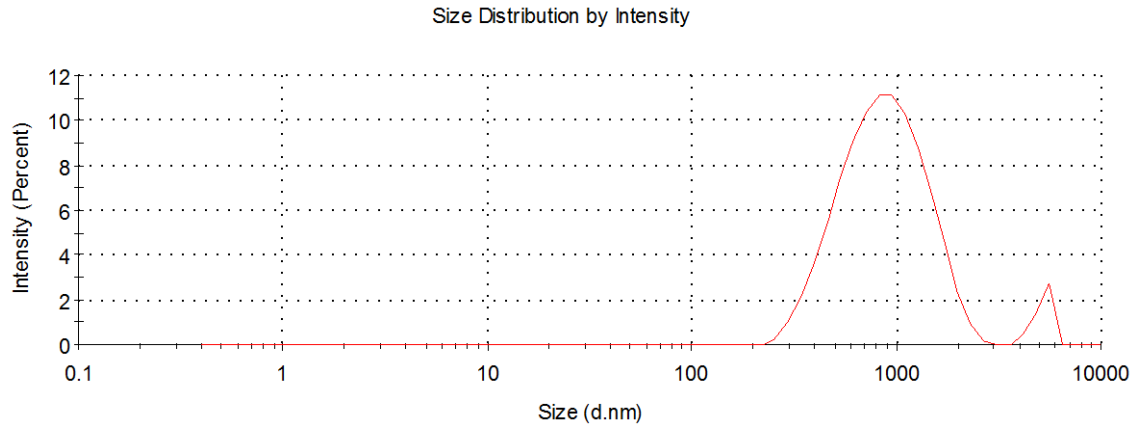
Şekil 6.6. HAP-b tozunun EDX analizi

6.1.3. Tane boyutu

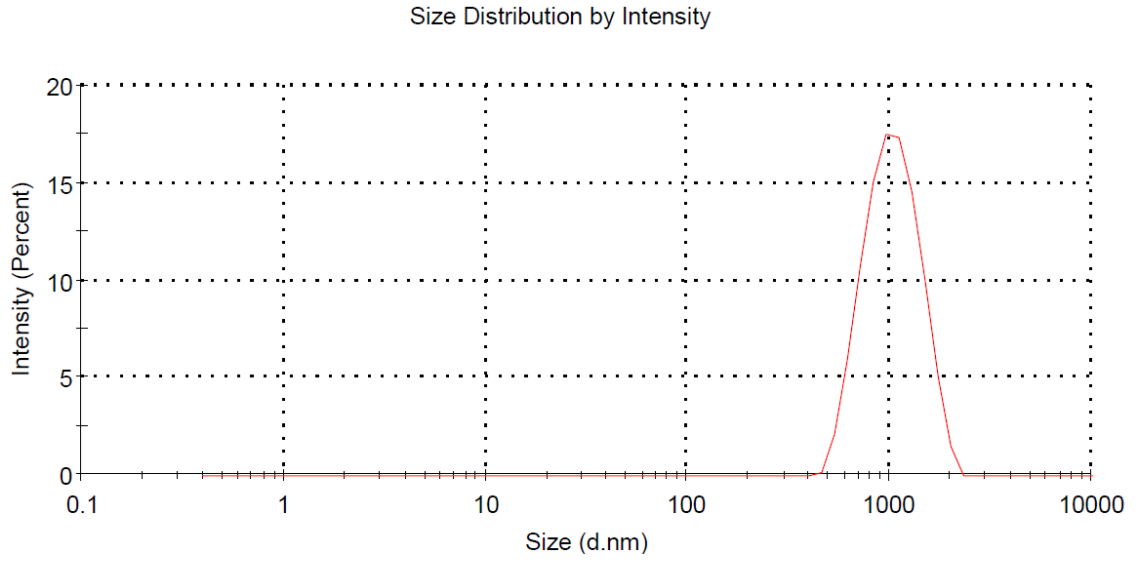
Yapılan tane boyutu analizine göre tane boyutu düşürülmüş bor katkılı HAP tozunun ortalama tane boyutu 255,3 nm sonucuna ulaşılmıştır. Sentezleme sonrası HAP tozunun ortalama tane boyutu 862,6 nm iken 1000°C’de ısıtılma işlemi yapıldıktan sonra ortalama tane boyutunun 1255 nm’ye kadar arttığı görülmüştür. Bu sonuca göre HAP-b tozunun tane boyutunu düşürme amacıyla yapılan planet bilyalı değirmen prosesinin başarılı şekilde yapıldığı görülmüştür.



Şekil 6.7. HAP-b tozunun tane boyut dağılımı



Şekil 6.8. HAP-s tozunun tane boyut dağılımı

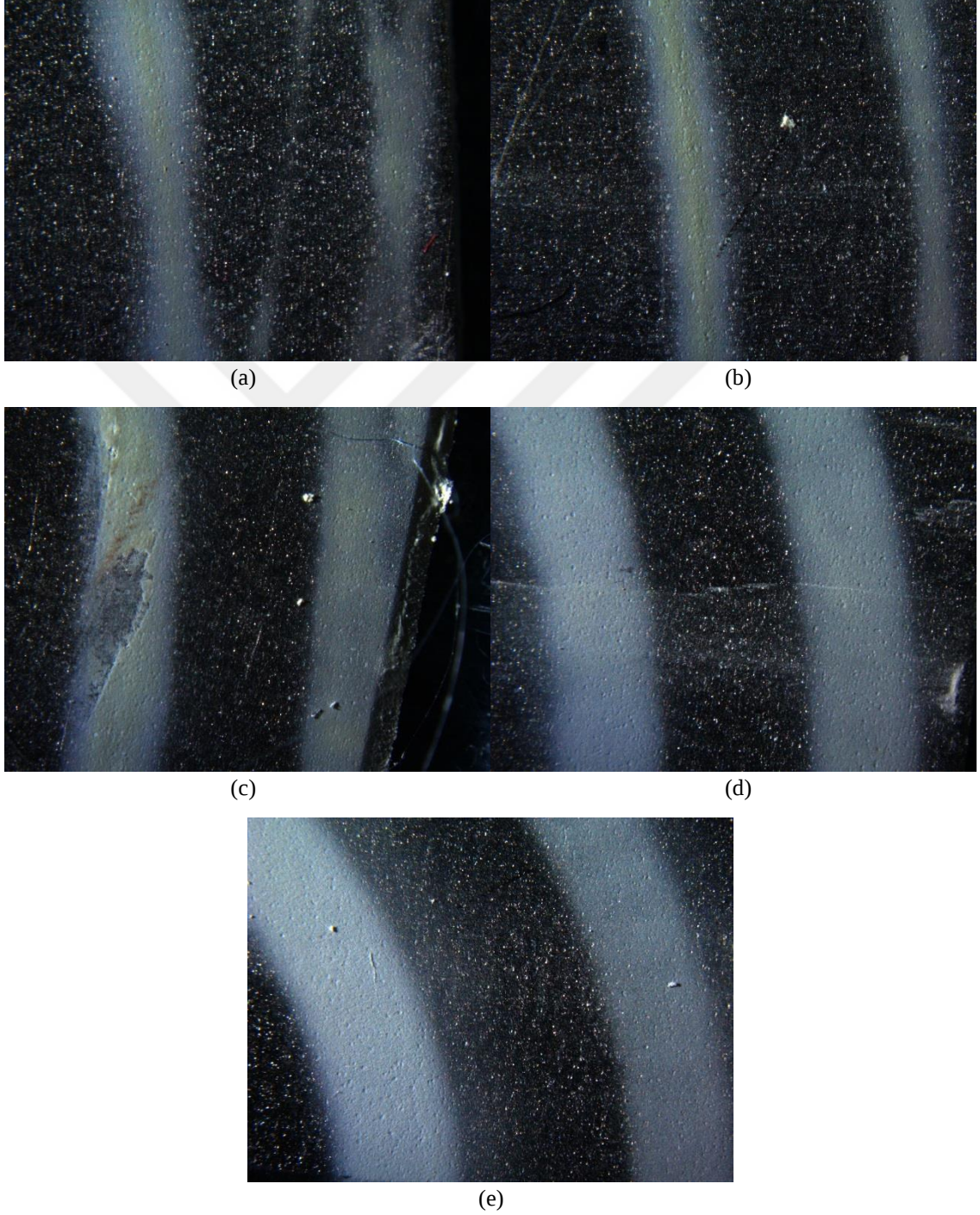


Şekil 6.9. HAP-k tozunun tane boyut dağılımı

6.2. Kaplamanın Mikroyapı ve Kimyasal Karakterizasyonları

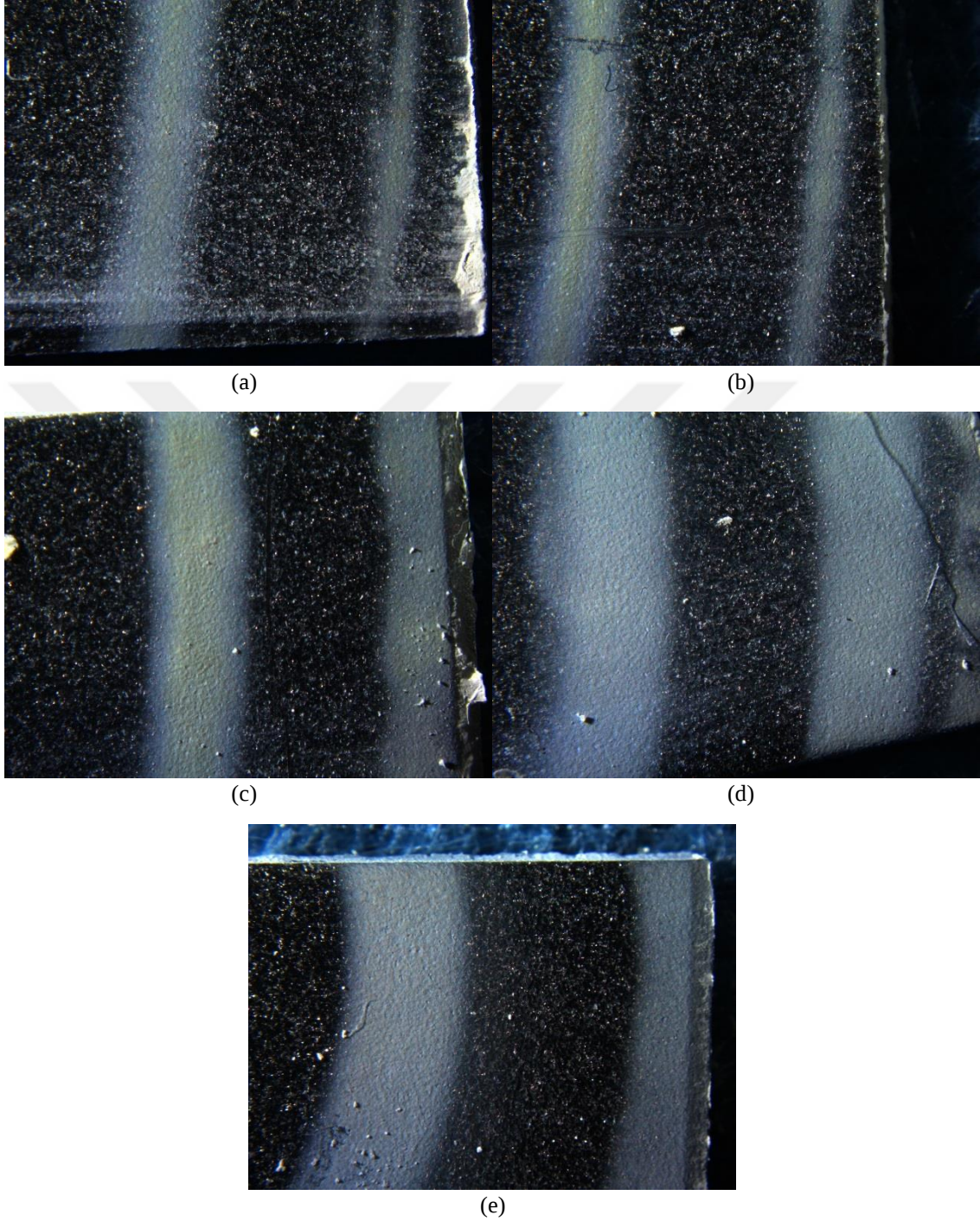
6.2.1. Optik mikroskop görüntüleri

- ❖ HAP-b ile kumlanmamış Titanyum plaka üzerine 3 mm mesafeden yapılan kaplama sonrası 11x büyütmede çekilen optik mikroskop görüntüleri



Şekil 6.10. (a) $1000 \text{ cm}^3/\text{dak}$, (b) $2000 \text{ cm}^3/\text{dak}$, (c) $5000 \text{ cm}^3/\text{dak}$, (d) $10000 \text{ cm}^3/\text{dak}$, (e) $15000 \text{ cm}^3/\text{dak}$ gaz akış hızı ile kaplanmış numunelerin 11x büyütmede optik mikroskop görüntüleri

- ❖ HAP-b ile kumlanmış Titanyum plaka üzerine 3 mm mesafeden yapılan kaplama sonrası 11x büyütmede çekilen optik mikroskop görüntüleri



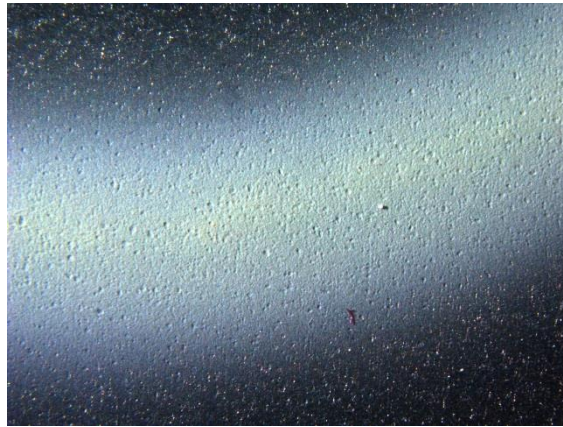
Şekil 6.11. (a) $1000 \text{ cm}^3/\text{dak}$, (b) $2000 \text{ cm}^3/\text{dak}$, (c) $5000 \text{ cm}^3/\text{dak}$, (d) $10000 \text{ cm}^3/\text{dak}$, (e) $15000 \text{ cm}^3/\text{dak}$ gaz akış hızı ile kaplanmış numunelerin 11x büyütmede optik mikroskop görüntüleri



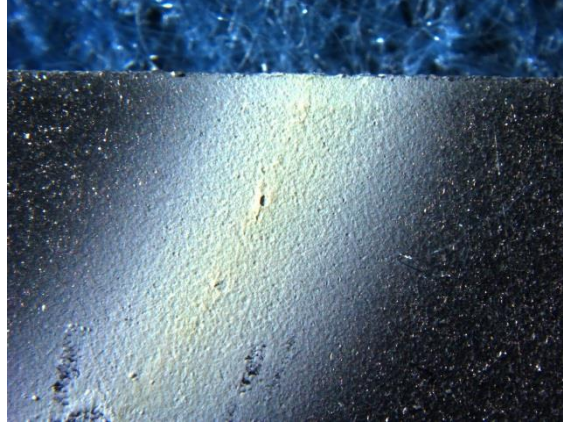
Şekil 6.12. HAP-b ile kumlanmamış Titanyum plaka üzerine 7 mm mesafeden yapışan kaplama sonrası çekilen 11x büyütmede çekilen optik mikroskop görüntüsü ($15000 \text{ cm}^3/\text{dak}$ gaz akış hızı)



Şekil 6.13. HAP-b ile kumlanmış Titanyum plaka üzerine 7 mm mesafeden yapışan kaplama sonrası çekilen 11x büyütmede optik mikroskop görüntüsü ($15000 \text{ cm}^3/\text{dak}$ gaz akış hızı)



Şekil 6.14. HAP-b ile kumlanmamış Titanyum plaka üzerine 10 mm mesafeden yapışan kaplama sonrası çekilen 11x büyütmede optik mikroskop görüntüsü ($15000 \text{ cm}^3/\text{dak}$ gaz akış hızı)



Şekil 6.15. HAP-b HAP ile kumlanmış Titanyum plaka üzerine 10 mm mesafeden yapılan kaplama sonrası 11x büyütmede çekilen optik mikroskop görüntüsü



Şekil 6.16. HAP-s ile kumlanmamış Titanyum plaka üzerine 3 mm mesafeden yapılan kaplama sonrası 11x büyütmede çekilen optik mikroskop görüntüsü (15000 cm³/dak gaz akış hızı)



Şekil 6.17. HAP-s ile kumlanmış Titanyum plaka üzerine 3 mm mesafeden yapılan kaplama sonrası 11x büyütmede çekilen optik mikroskop görüntüsü (15000 cm³/dak gaz akış hızı)



Şekil 6.18. HAP-k ile kumlanmış Titanyum plaka üzerine 3 mm mesafeden yapılan kaplama sonrası çekilen 11x büyütmede optik mikroskop görüntüsü (15000 cm³/dak gaz akış hızı)



Şekil 6.19. HAP-k HAP ile kumlanmış Titanyum plaka üzerine 3 mm mesafeden yapılan kaplama sonrası 11x büyütmede çekilen optik mikroskop görüntüsü (15000 cm³/dak gaz akış hızı)

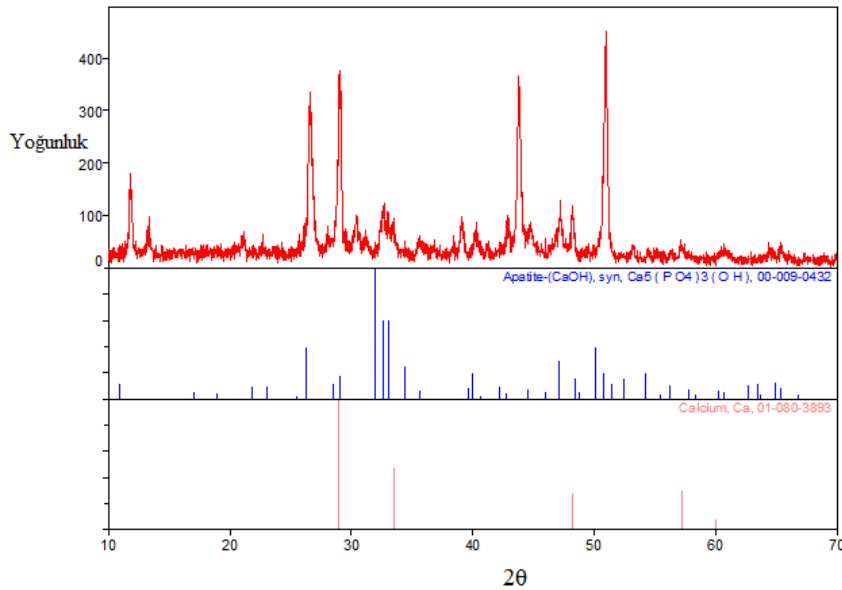
Optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde;

- Gaz akış hızı arttıkça daha homojen ve daha geniş kaplamaların elde edildiği görülmüştür.
- Kumlanmış ve kumlanmamış altlıklara 1000 cm³/dak 2000 cm³/dak 5000 cm³/dak ile kaplanmış tozların iç kısımlarının dış kısımlarına göre daha yoğun bir kaplama olduğu görülmüştür.
- Optik mikroskop görüntülere göre kumlanmış ve kumlanmamış altlıklara yapılan kaplamalarda pek bir fark görülmemektedir.
- Görüntülere göre nozül mesafesinin artışı kaplama genişliğinin artışına sebep olmuştur.

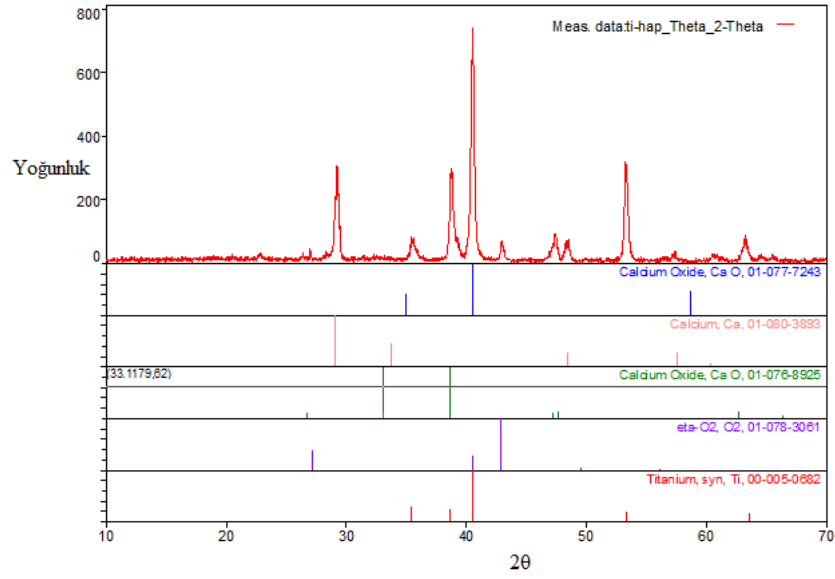
- HAP-s altlığa kaplanamamış ve ancak yüzeyde birbiri üzerine birikmişleridir. Kaplamanın yapılamaması tanelerin kaplama yapabilecek yeterli yoğunlukta olmamaları sebebiyle olduğu düşünülmektedir. HAP-b ve HAP-k tozları ısıtılardan geçmiştir dolayısıyla HAP-s'ye göre daha yoğun yapıda olduklarından bu tozların kaplanması yapılabilmektedir. Çünkü tozun yoğunluğu ne kadar yüksek olursa kinetik enerjiyi çarpışma sonrası parçalanma ve yoğunlaşmaya o kadar çok aktarabilecektir.
- HAP-k tozunun Titanyum üzerine kaplanabildiği görülmektedir. Fakat kaplama çok azdır. Buna iki açıklama yapılabilir; biri tane boyutunun büyük olması sebebiyle tanelerin bir top gibi yüzeye çarpıp sekmeleri dolayısıyla ancak toz içerisinde ortalamanın altında kalan tane boyutlu HAP-b'lerin kaplanabildiği diğeri az miktarda büyük toz tanesinin parçalanmasıyla yüzeye kaplandığı.

6.2.2. XRD analizi

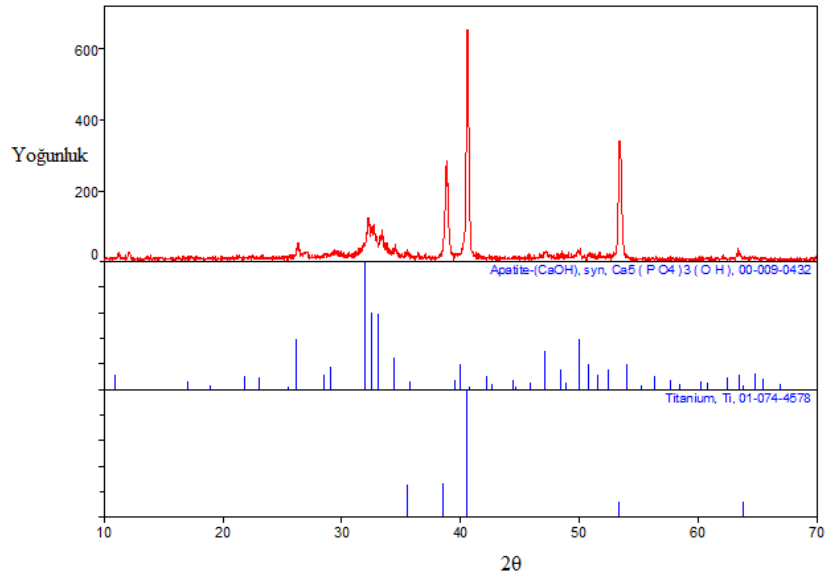
XRD analizi kaplama sonrası faz yapısının değişip değişmediğini incelemek amacıyla yapılmaktadır. XRD analizi aynı anda aynı parametrelerle kaplanmış çelik ve titanyum altlıklara kaplanmış olan HAP-b, HAP-s ve HAP-k olmak üzere 3 numuneye yapılmıştır. Kaplama şartları her numunede aynı gaz akışı $15000 \text{ cm}^3/\text{dak}$, nozül ile altlık arası mesafe ise 3 mm 'dir. XRD örgüler aşağıdaki gibidir.



Şekil 6.20. $15000 \text{ cm}^3/\text{dak}$ gaz akış hızıyla ve HAP-b ile kaplanmış çelik numunesinin XRD örgüsü



Şekil 6.21. 15000 cm³/dak gaz akış hızıyla ve HAP-s ile kaplanmış çelik numunesinin XRD örgüsü



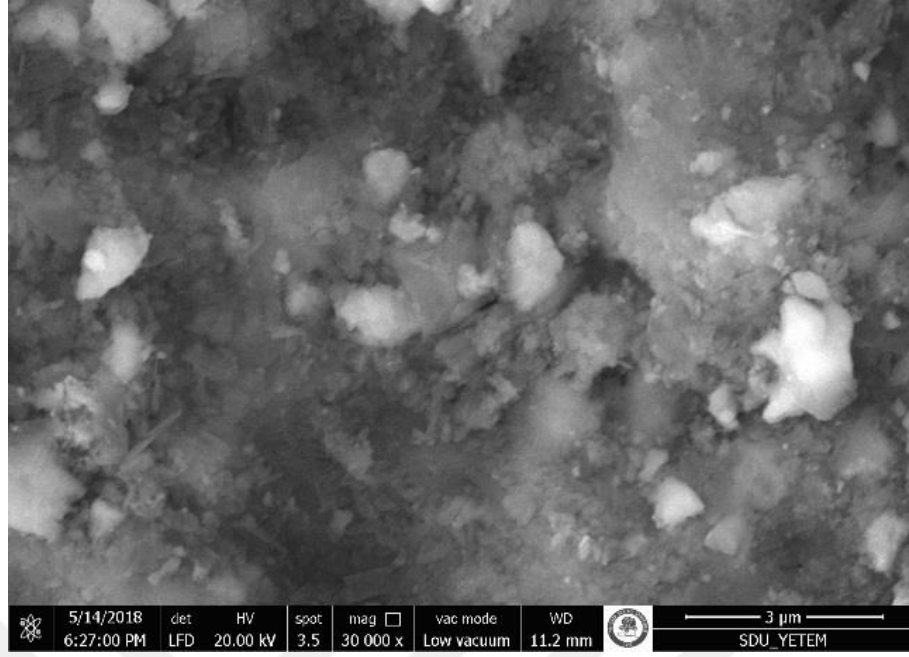
Şekil 6.22. 15000 cm³/dak gaz akış hızıyla ve HAP-k ile kaplanmış titanyum numunesinin XRD örgüsü

XRD örgüleri incelendiğinde cihazın yapabildiği maksimum gaz akış hızıyla yapıldığında bile faz farkı oluşmadığı gözlemlenmiştir. Jun Akedo'nun dediği gibi partiküllerin altlık ile çarpışmaları sonucu ısı oluşsa bile bunun faz yapısını etkileyecek derecede olmadığını göstermektedir. Kaplama esnasında ya da sonrasında faz farkının

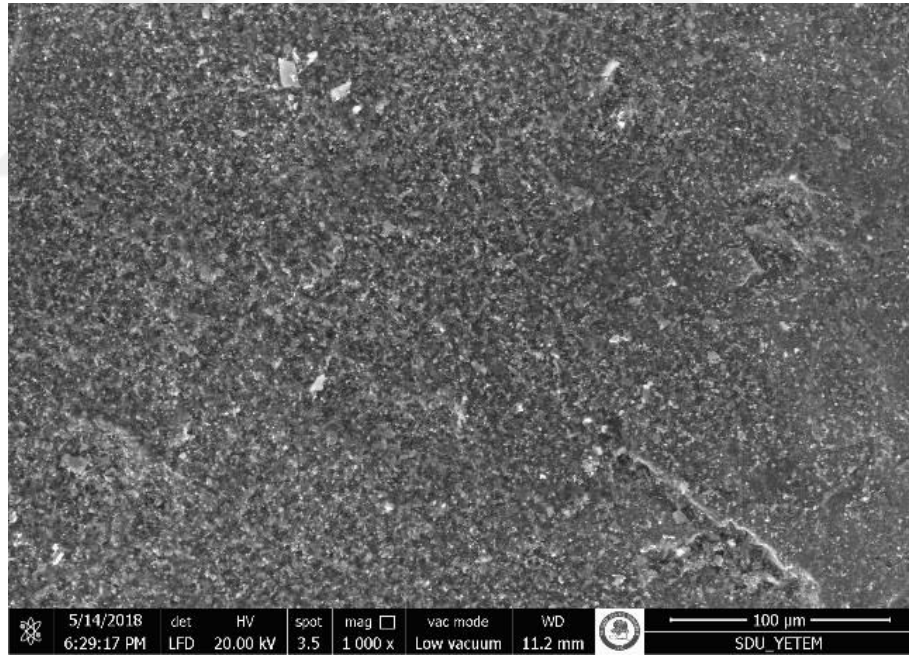
oluşmaması da Aerosol Kaplama yönteminin en büyük avantajlarından biri olarak gösterilmektedir.

6.2.3. SEM ve EDX analizleri

Aerosol Kaplama yöntemiyle kaplaması yapılan tüm numunelerin SEM cihazında görüntüleri alınmıştır. Kaplama parametrelerinin SEM görüntülerine bakıldığında yüzey morfolojisi anlamında birbirinden bir farkı görülmemiştir. Ancak kaplamada kullanılan toz değiştiğinde yüzeyde farklılıklar görülmektedir. Şekil 6.23'den 6.30'ya kadar ilk görüntü 1.000x ve ikinci görüntü 30.000x büyütmelerde, Şekil 6.31 ve Şekil 6.32'de ilk görüntü 1.000x ve ikinci görüntü 20.000x büyütmelerde görüntü alınmıştır. Küçük tane boyutlu HAP tozlarının kumlanmamış ve kumlanmış plakaların 3 mm nozül altlık mesafesi ile 1000 cm³/dak ve 15000 cm³/dak gaz akışıyla yapılan kaplamaların görüntüsü verilmiştir. Ayrıca kumlanmış altlığa 7 mm, 10 mm nozül mesafesi ile yapılan kaplamaların görüntüsü ve kumlanmış altlığa kalsine olmuş ve olmamış HAP ile yapılan kaplamanın görüntüsü de verilmiştir.

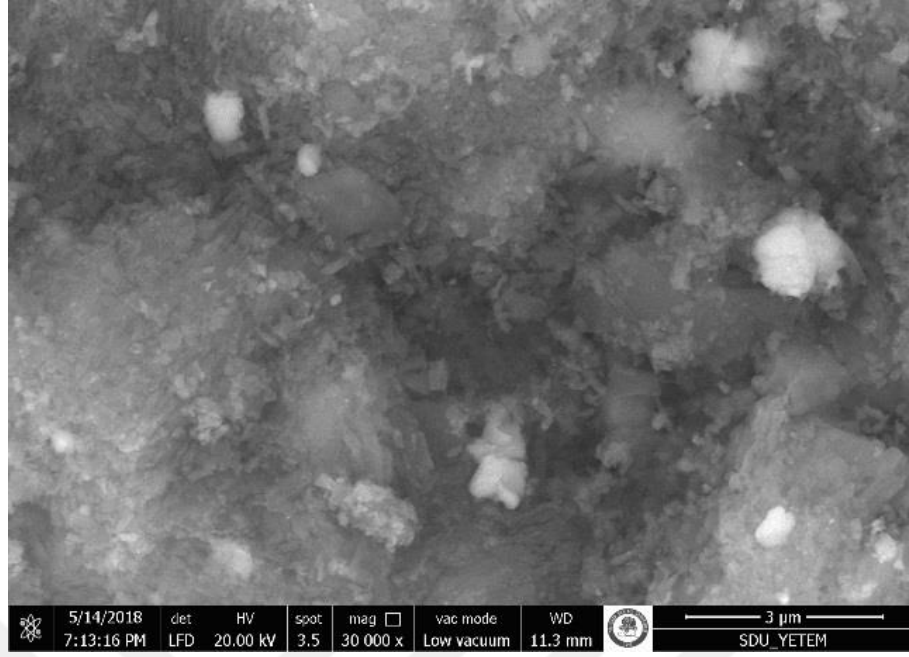


(a)

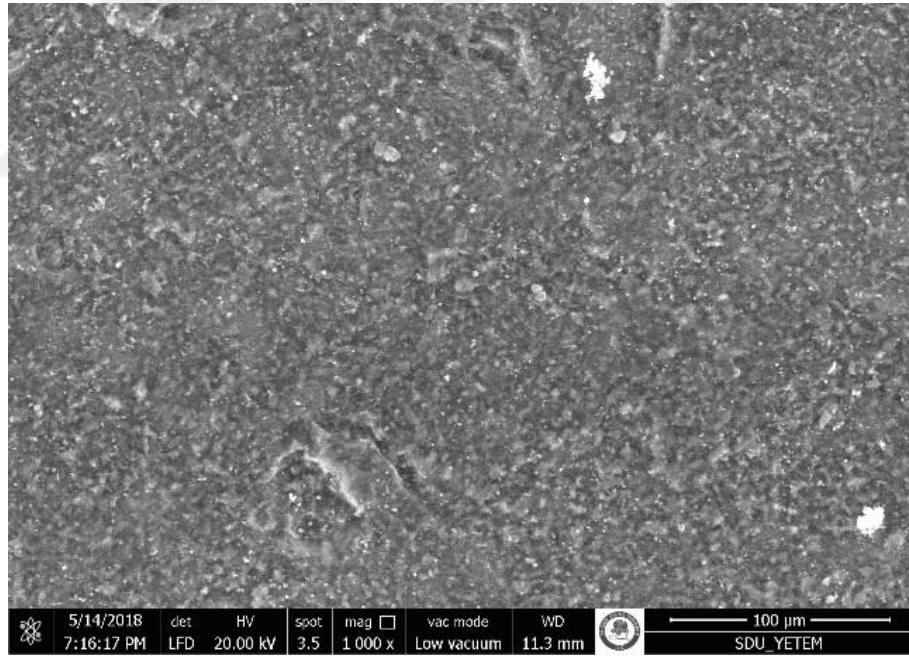


(b)

Şekil 6.23. HAP-b ile kumlanmamış Titanyum plaka üzerine 3 mm mesafeden yapılan kaplama sonrası alınan (a) 30.000x ve (b) 1.000x büyütmede alınan SEM görüntüleri (1000 cm³/dak gaz akışıyla) (5 tur)

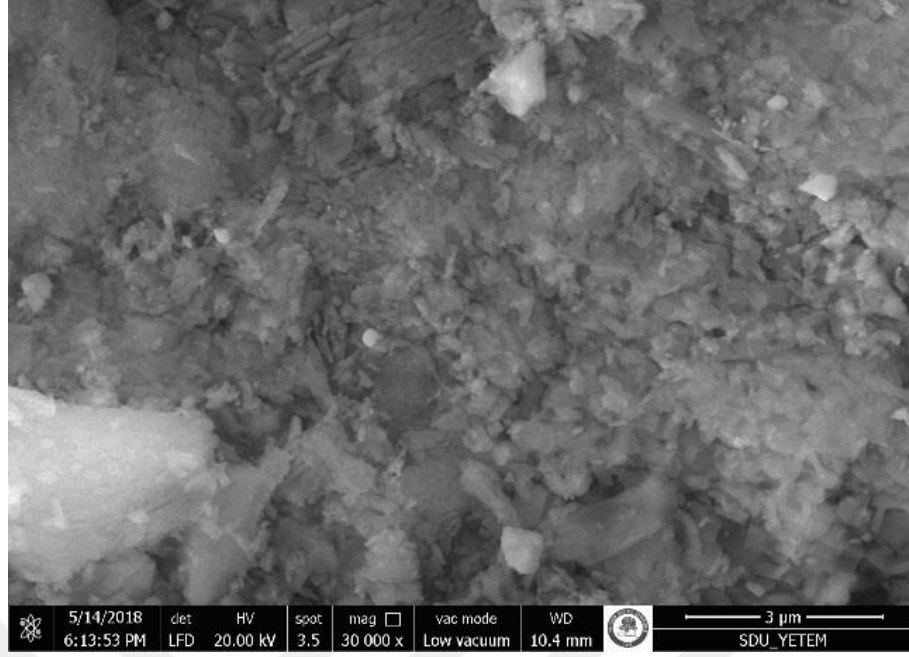


(a)

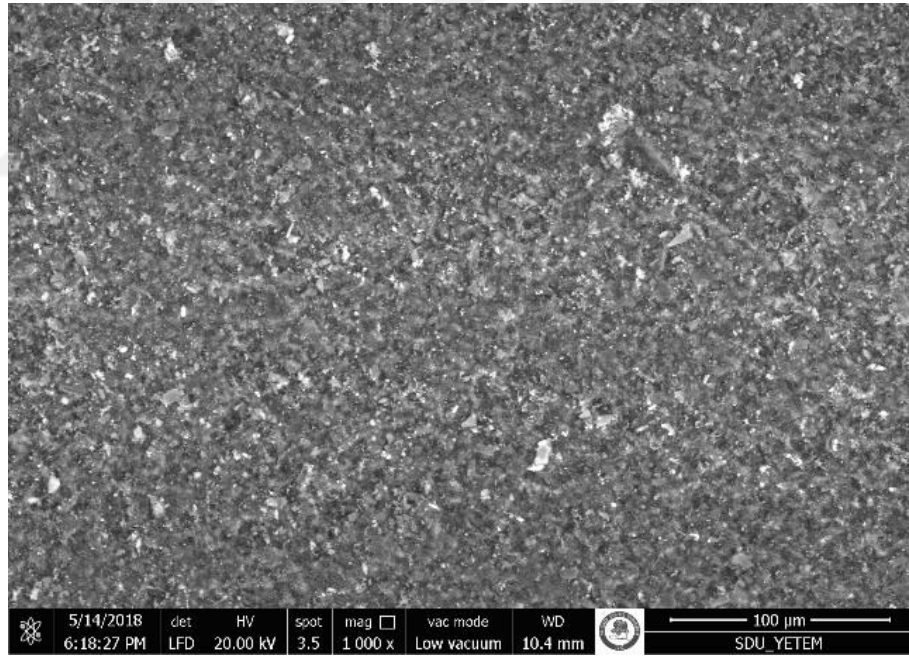


(b)

Şekil 6.24. HAP-b ile kumlanmamış Titanyum plaka üzerine 3 mm mesafeden yapılan kaplama sonrası alınan (a) 30.000x ve (b) 1.000x büyütmede alınan SEM görüntüleri (15000 cm³/dak gaz akışıyla) (5 tur)

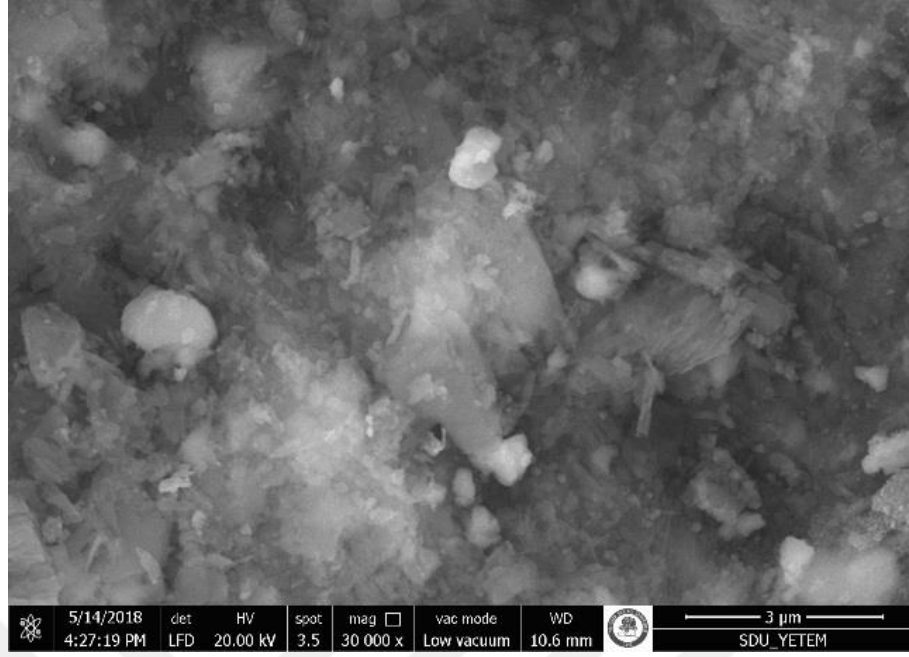


(a)

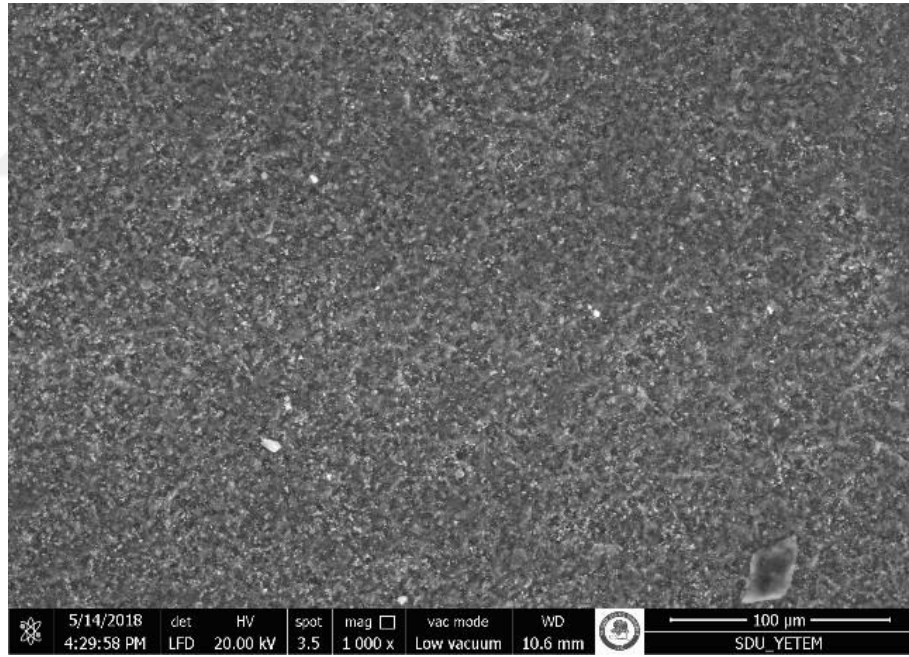


(b)

Şekil 6.25. HAP-b ile kumlanmamış Titanyum plaka üzerine 3 mm mesafeden yapılan kaplama sonrası alınan (a) 30.000x ve (b) 1.000x büyütmede alınan SEM görüntüleri (15000 cm³/dak gaz akışıyla) (10 tur)

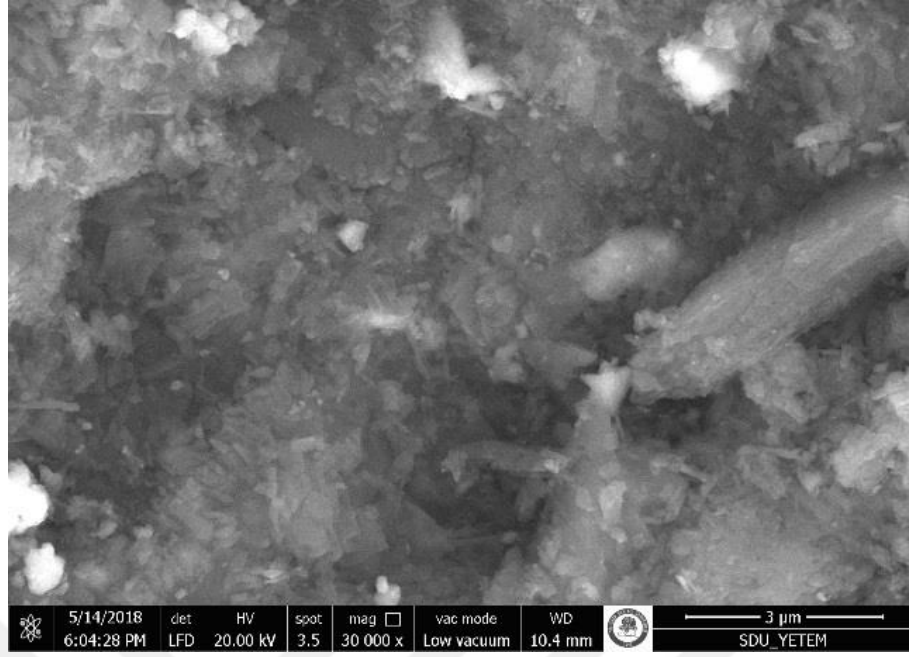


(a)

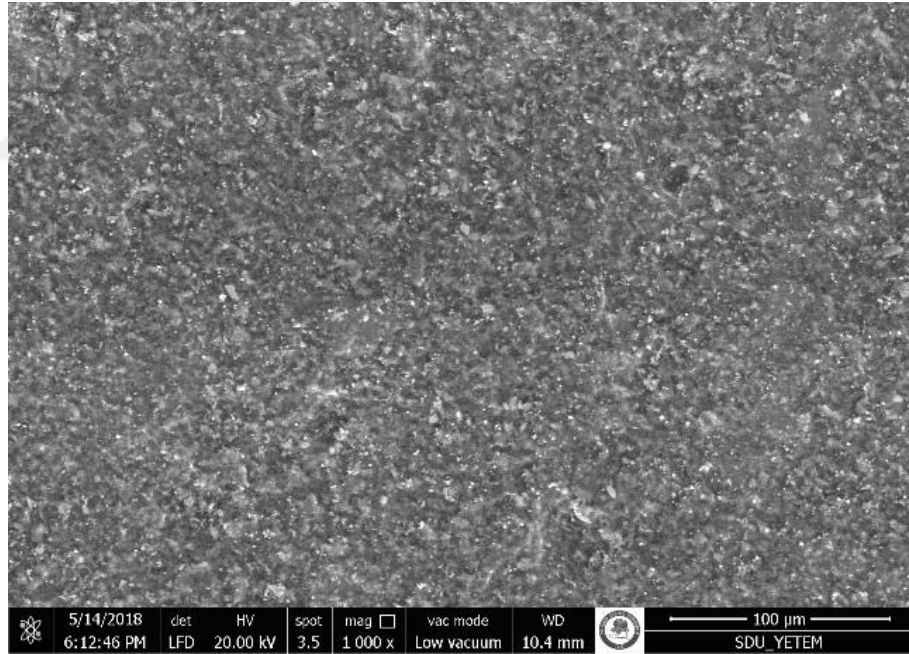


(b)

Şekil 6.26. HAP-b ile kumlanmış Titanyum plaka üzerine 3 mm mesafeden yapılan kaplama sonrası alınan (a) 30.000x ve (b) 1.000x büyütmede alınan SEM görüntüleri (1000 cm³/dak gaz akışıyla) (5 tur)

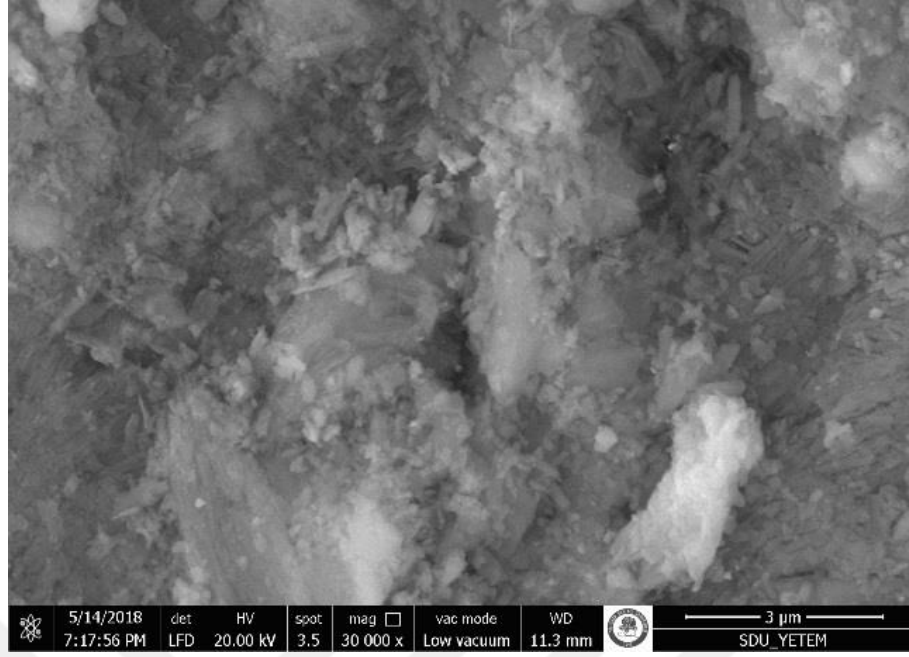


(a)

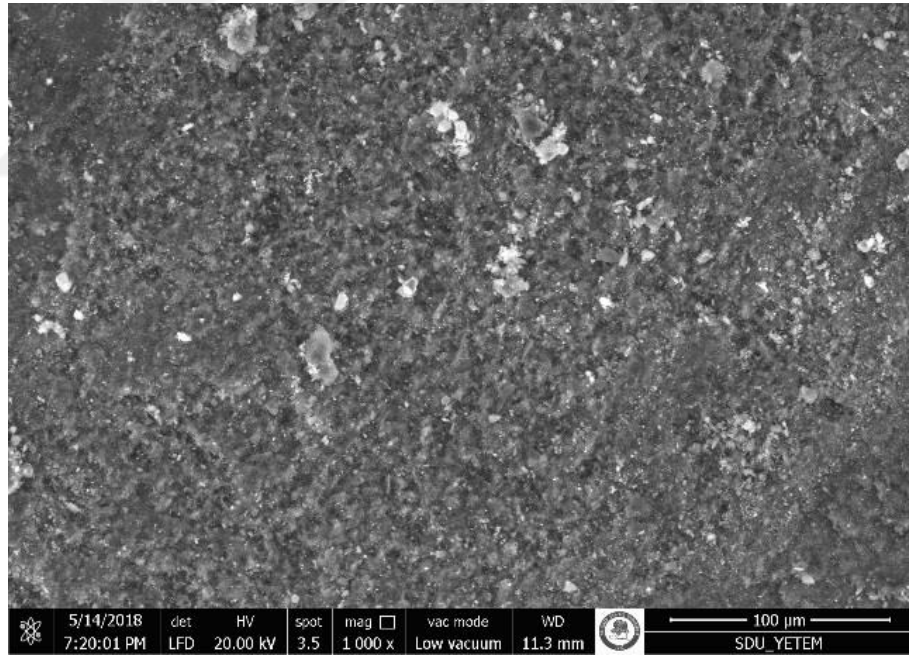


(b)

Şekil 6.27. HAP-b ile kumlanmış Titanyum plaka üzerine 3 mm mesafeden yapılan kaplama sonrası alınan (a) 30.000x ve (b) 1.000x büyütmede alınan SEM görüntüleri (15000 cm³/dak gaz akışıyla) (5 tur)

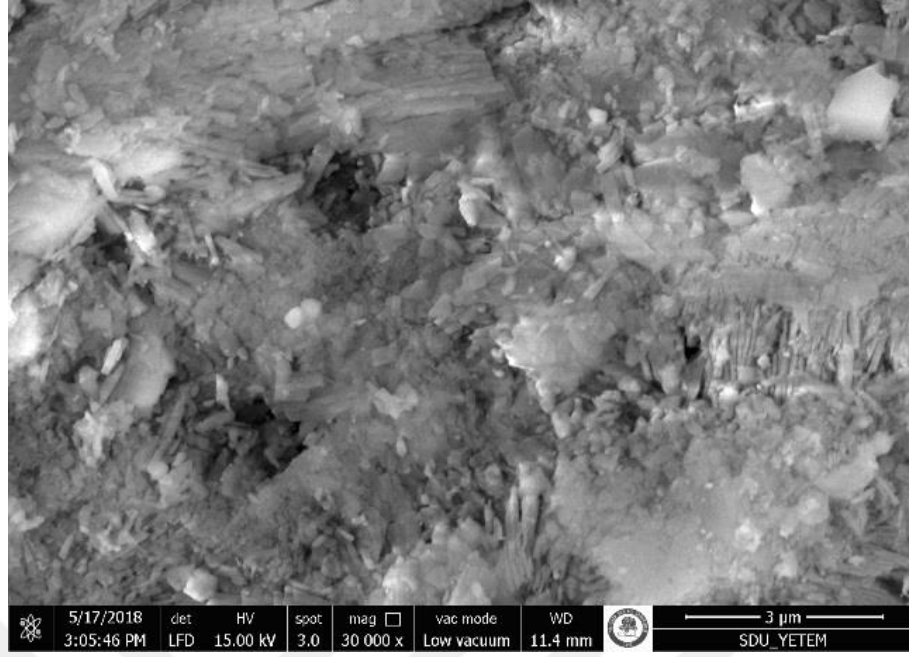


(a)

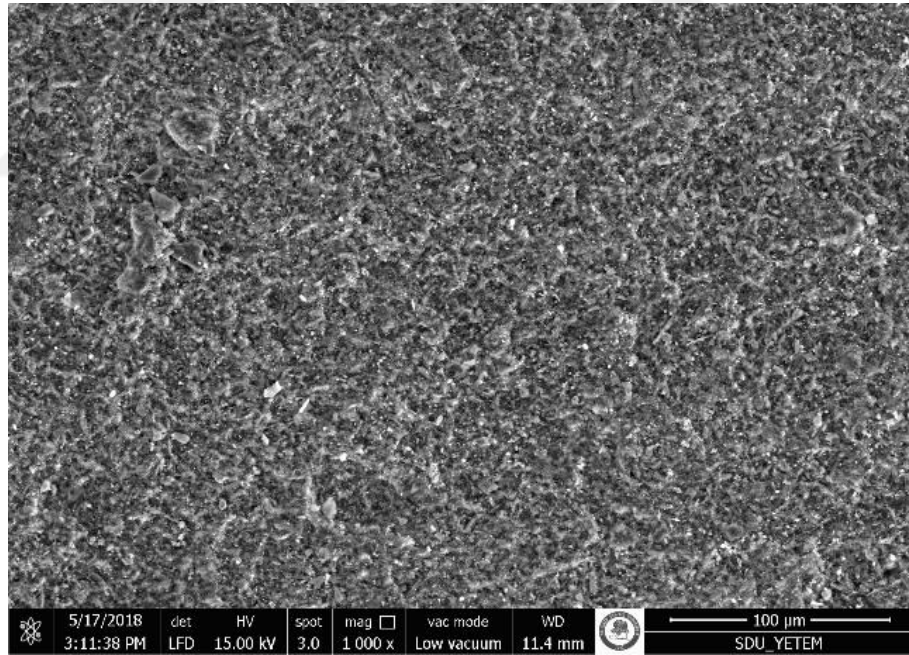


(b)

Şekil 6.28. HAP-b ile kumlanmamış Titanyum plaka üzerine 3 mm mesafeden yapılan kaplama sonrası alınan (a) 30.000x ve (b) 1.000x büyütmede alınan SEM görüntüleri (15000 cm³/dak gaz akışıyla) (10 tur)

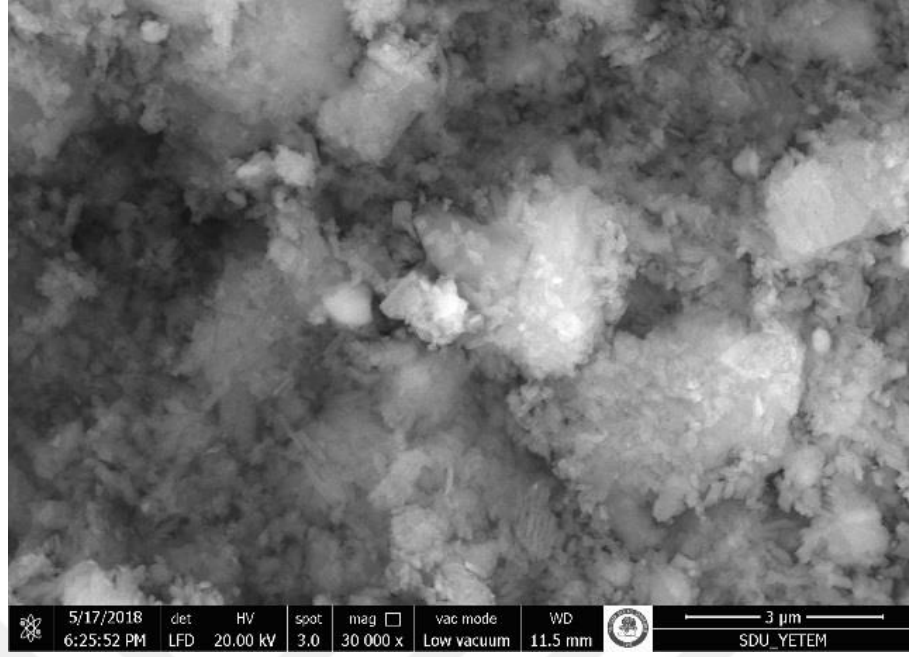


(a)

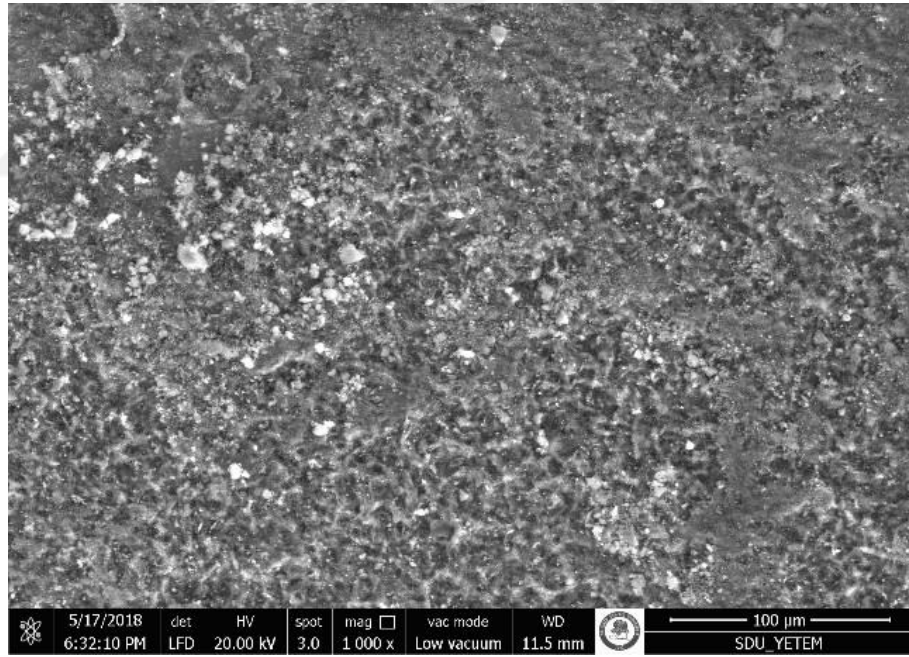


(b)

Şekil 6.29. HAP-b ile kumlanmış Titanyum plaka üzerine 7 mm mesafeden yapılan kaplama sonrası alınan (a) 30.000x ve (b) 1.000x büyütmede alınan SEM görüntüleri SEM görüntüsü (15000 cm³/dak gaz akışıyla) (10 tur)

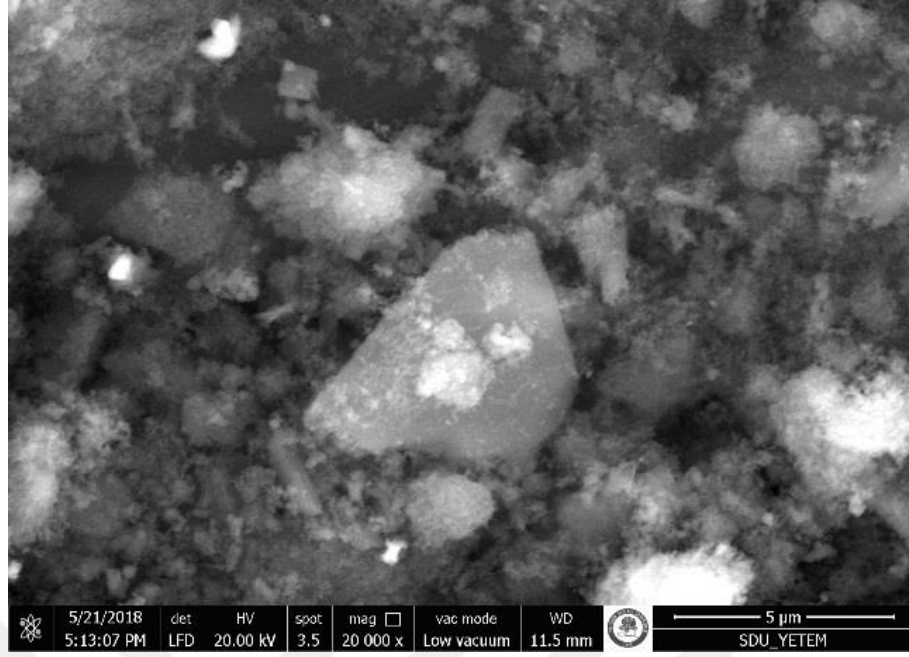


(a)

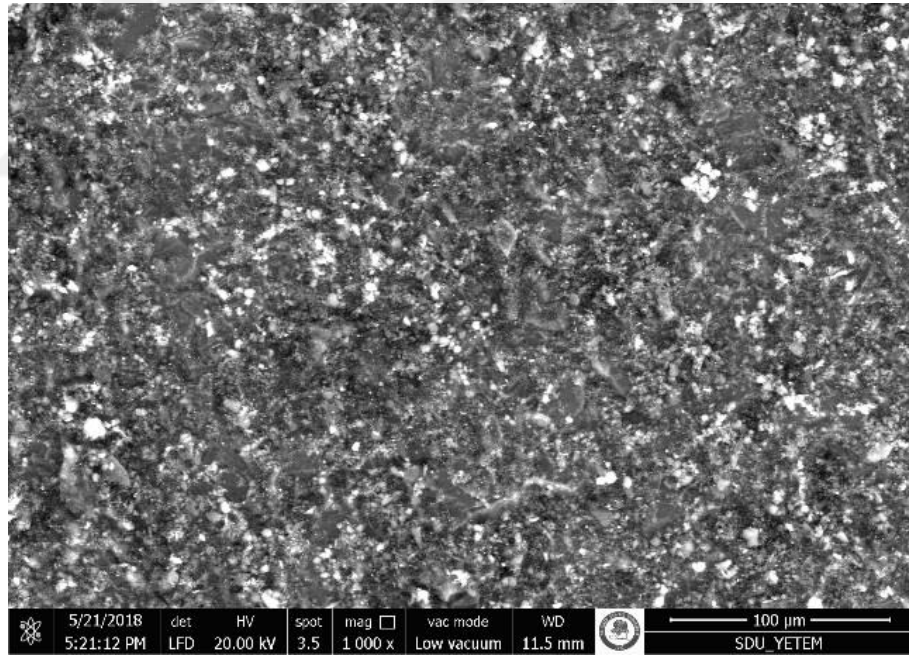


(b)

Şekil 6.30. HAP-b Titanyum plaka üzerine 10 mm mesafeden yapılan kaplama sonrası alınan (a) 30.000x ve (b) 1.000x büyütmede alınan SEM görüntüleri (15000 cm³/dak gaz akışıyla) (10 tur)

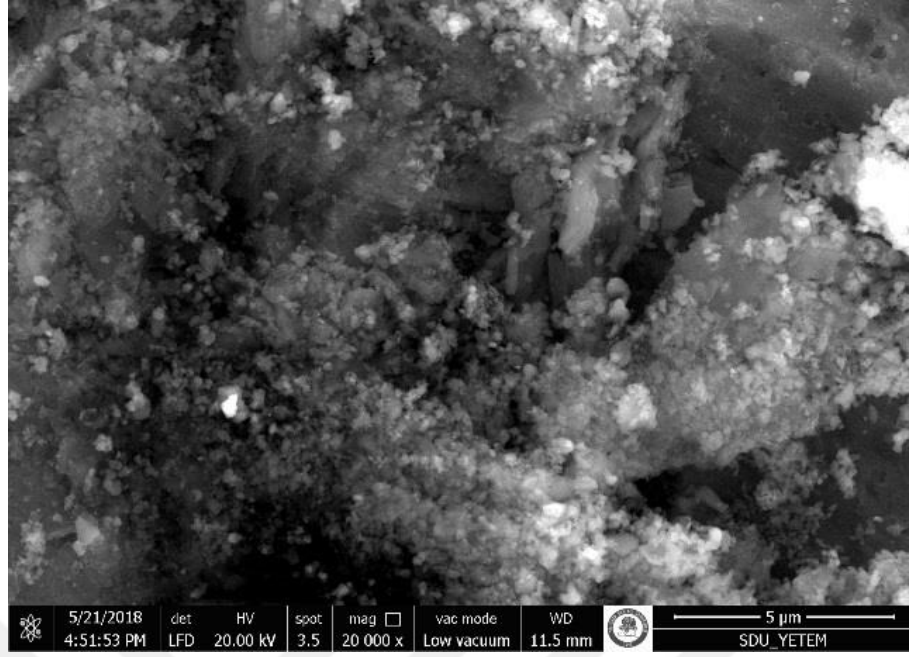


(a)

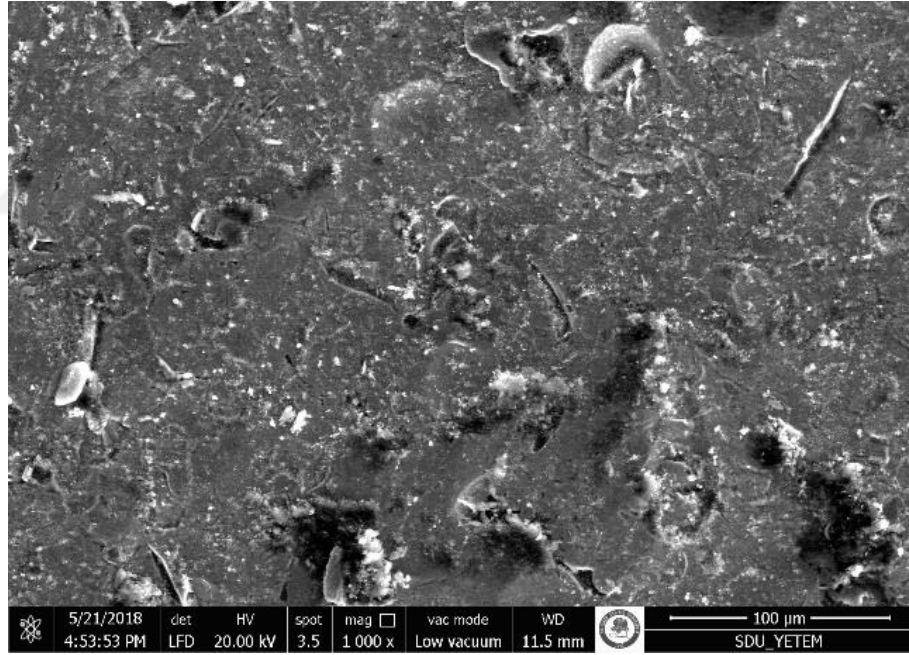


(b)

Şekil 6.31. HAP-s Titanyum plaka üzerine 3 mm mesafeden yapılan kaplama sonrası alınan (a) 20.000x ve (b) 1.000x büyütmede alınan SEM görüntüleri (15000 cm³/dak gaz akışıyla) (10 tur)



(a)

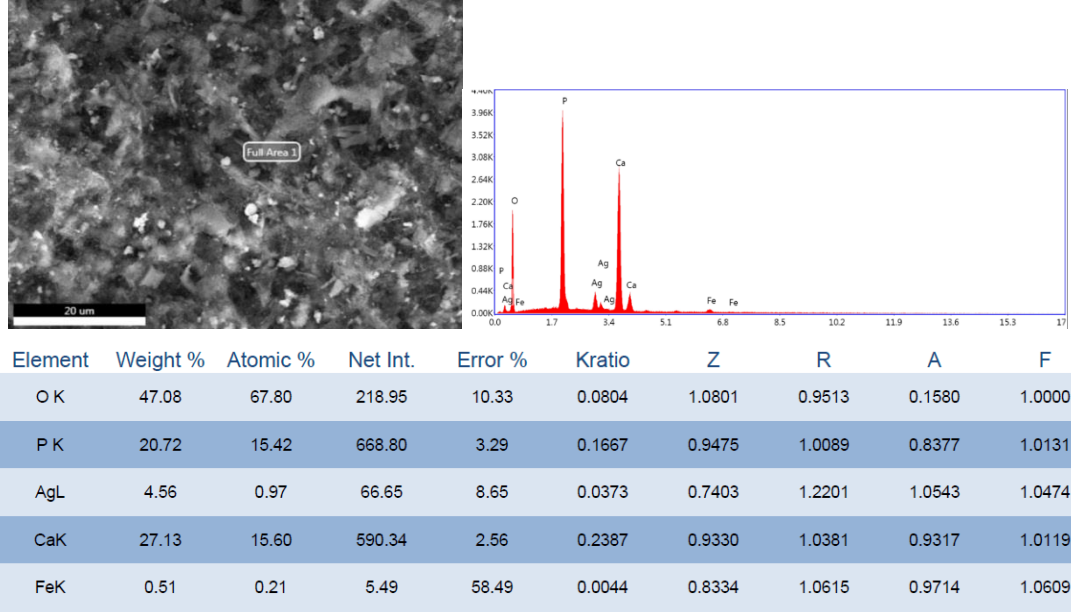


(b)

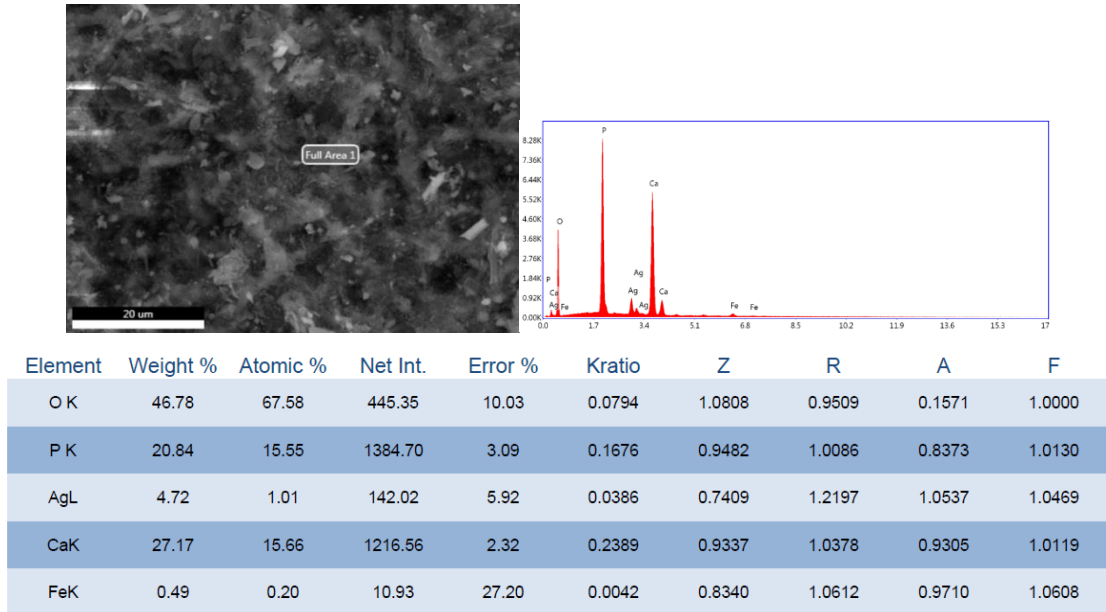
Şekil 6.32. HAP-k HAP ile kumlanmış Titanyum plaka üzerine 3 mm mesafeden yapılan kaplama sonrası alınan (a) 20.000x ve (b) 1.000x büyütmede alınan SEM görüntüleri (15000 cm³/dak gaz akışıyla) (10 tur)

EDX analizi için diğer numunelerle aynı şartlarda aynı ortamda aynı anda kaplanan çelik plakalar kullanılmıştır. EDX sonuçlarına bakıldığında her toz ve parametre için yaklaşık aynı element ve oran görülmüştür. 3 farklı tozun EDX analiz sonuçları

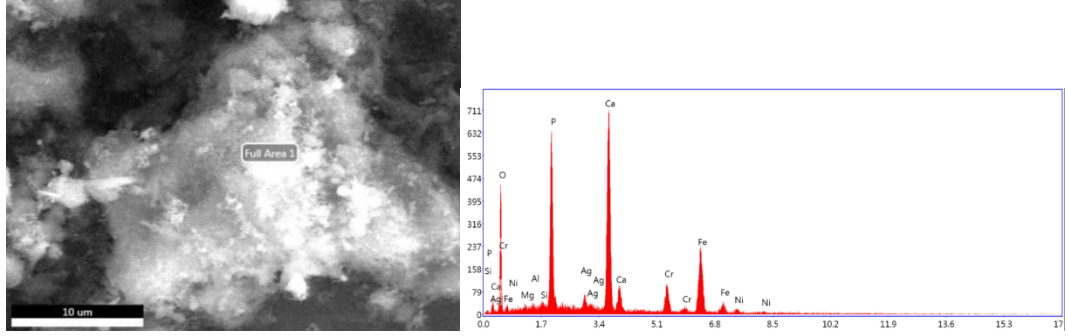
aşağıdaki gibidir. EDX analiz sonuçlarına göre kaplama öncesi ve sonrası malzemenin durumunda herhangi bir değişiklik olmadığı söylenebilir.



Şekil 6.33. HAP-b ile kumlanmamış Titanyum plaka üzerine 7 mm mesafeden yapılan kaplama sonrası alınan EDX analizi (15000 cm³/dak gaz akışıyla) (10 tur)



Şekil 6.34. HAP-k ile kumlanmamış Titanyum plaka üzerine 3 mm mesafeden yapılan kaplama sonrası alınan EDX analizi (15000 cm³/dak gaz akışıyla) (10 tur)



Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	R	A	F
O K	30.49	54.29	45.50	11.69	0.0629	1.1301	0.9246	0.1825	1.0000
MgK	0.25	0.29	1.25	76.30	0.0010	1.0493	0.9626	0.3619	1.0049
AlK	0.16	0.16	1.05	76.48	0.0008	1.0114	0.9708	0.5012	1.0087
SiK	0.22	0.23	1.90	68.20	0.0015	1.0345	0.9786	0.6342	1.0147
P K	12.99	11.95	103.81	5.47	0.0976	0.9944	0.9860	0.7448	1.0140
AgL	2.16	0.57	8.84	25.97	0.0186	0.7779	1.1954	1.0469	1.0610
CaK	24.50	17.42	152.44	3.33	0.2326	0.9807	1.0181	0.9388	1.0308
CrK	5.99	3.28	24.25	8.03	0.0549	0.8819	1.0380	0.9497	1.0950
FeK	21.36	10.90	62.66	4.57	0.1887	0.8777	1.0454	0.9649	1.0426
NiK	1.87	0.91	4.20	31.97	0.0168	0.8871	1.0506	0.9571	1.0568

Şekil 6.35. HAP-s ile kumlanmamış Titanyum plaka üzerine 3 mm mesafeden yapılan kaplama sonrası alınan EDX analizi (15000 cm³/dak gaz akışıyla) (10 tur)

6.3. Kaplamaların Mekanik Karakterizasyonları

6.3.1. Pürüzlülük testi

Her numune üzerinden pürüzlülük testi sonucu alınan 3 değerın ortalamasının yazıldığı Ra(µm) biriminden sonuçlar Tablo 6.1’te verilmiştir.

Tablo 6.1. Değişkenlere göre pürüzlülük değer sonuçları

Kumlanmamış Titanyum Plaka (Ra)		Kumlanmış Titanyum Plaka (Ra)	
0,807		1,075	
Gaz Akış Hızı	Tur Sayısı	Kumlanmamış Titanyum Plaka (Ra)	Kumlanmış Titanyum Plaka (Ra)
1000 cm ³ /dak	5 Tur	0,687	1,118
	10 Tur	1,087	1,235
2000 cm ³ /dak	5 Tur	0,798	1,03
	10 Tur	1,141	1,143
5000 cm ³ /dak	5 Tur	0,845	1,193
	10 Tur	0,958	1,171
10000 cm ³ /dak	5 Tur	1,043	1,061
	10 Tur	0,87	1,032
15000 cm ³ /dak	5 Tur	1,016	1,339
	10 Tur	1,071	1,32
Nozül Altlık Arası Mesafe		Kumlanmamış Titanyum Plaka (Ra)	Kumlanmış Titanyum Plaka (Ra)
3 mm		1,071	1,32
7 mm		1,311	1,136
10 mm		1,334	1,137
Toz Tane Boyutu		Kumlanmamış Titanyum Plaka (Ra)	Kumlanmış Titanyum Plaka (Ra)
HAP-b		1,071	1,32
HAP-s		0,69	1,284
HAP-k		0,906	1,262

Yüzey pürüzlülük değerleri incelendiğinde;

- Tur sayısı arttıkça çok küçük değerlerde pürüzlülüğün arttığı görülmektedir.
- Gaz akış hızının değişmesinin pürüzlülük üzerine belirgin bir etkisinin olmadığı söylenebilir.
- Kumlanmış ve kumlanmamış Titanyum plakaların kaplama sonrası pürüzlülüklerinin kaplama öncesine göre arttığı görülmüştür.
- Kumlanmamış Titanyum plakada nozül mesafesi artışı pürüzlülüğü arttırırken kumlanmış Titanyum plakada yüzey pürüzlülüğünde 7 mm ve 10 mm de azaldığı görülmüştür. Bu mesafe artışıyla yapışmanın tam olarak sağlanamadığı

dolayısıyla kumlanmış titanyum yüzeyine yakın bir pürüzlülük elde edildiği şeklinde yorumlanabilir.

- HAP-s'nin HAP-b'ye göre pürüzlülüğün az çıkması homojen tane şekline sahip olmayan ve çarpışmayla tanelerin yeterli parçalanmasının/sıvanmasının gerçekleşmemesi olarak açıklanabilir.
- HAP-k'nın HAP-b'ye göre pürüzlülüğün az çıkması tanelerin optimumdan büyük olması ve/veya tanelerin sertliğinden dolayı yalnızca küçük boyutlu tanelerin kaplanması ya da az sayıda büyük toz tanesinin parçalanmasıyla yüzeye kaplandığı şeklinde yorumlanmıştır.
- Hap-s'nin pürüzlülüğünün az çıkması HAP-s tozlarının sertliği nispeten düşük olduğu için çarpışma esnasında tozların parçalanmadan ziyade sıvanma yaparak yüzeye yayılması olarak açıklanabilir.
- Araştırmalara göre implant yüzey özelliklerinin kemiğin iyileşmesinde rol oynamaktadır. Pürüzlü yüzeyin kemik iyileşmesinde pozitif bir etkisi vardır. Bir yüzeyi kemik iyileşmesinde başarılı olarak nitelendirebilmek için 1-2 μm (mikrometre) arasında olması gerektiği belirtilmiştir [63]. Sevindirici haber çoğu sonuç istenen bu değerler arasında çıkmıştır. Hem kumlanmış hem de kumlanmamış plakaların kaplanması sonucunda pürüzlülük değerleri artmıştır. Bu da olumlu bir gelişmedir.
- Tablodaki değerlere bakıldığında pürüzlülük anlamında kumlanmış plakalara 1500 cm^3/dak gaz akışıyla 5 tur ve 3 mm nozül mesafesi ya da kumlanmış plakaya 1500 cm^3/dak ile 10 tur ve 10 mm nozül mesafesinde HAP-b ile kaplama yapıldığında pürüzlülük açısından en uygun sonuca ulaşılabilir.

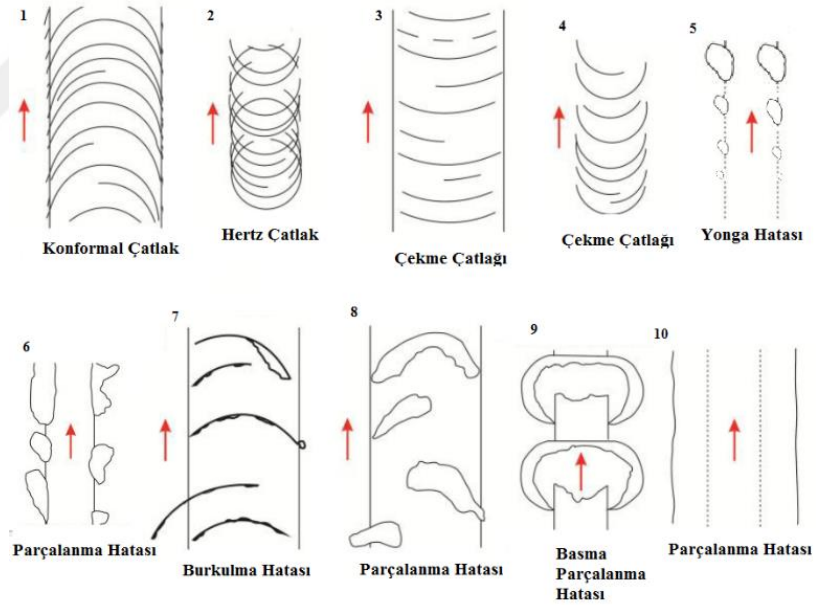
6.3.2. Çizik testi

Çizik testi sonucunda kritik yükü tayin etmenin mikroskobik görüntü, sürtünme kuvveti grafiği ve akustik emisyon grafiği incelemesi olmak üzere 3 tekniği vardır. Tez kapsamında yapılan çizik testi sonucunda cihazdan bir grafik çıktısı alınamadığı için mikroskobik görüntü üzerinden kritik yük değeri bulunmuştur. Dolayısıyla literatürden faydalanılarak kaplamanın hangi ağırlıkta deforme olduğu anlaşılmıştır. Tablo 6.2 incelendiğinde tez kapsamında altlık olarak kullanılan Titanyum plakalar sünek özellik gösterirken kaplaması yapılan HAP kırılgan özelliğe sahiptir. Sonuç olarak çizik testi

neticesinde yonga veya parçalanma hatası görüleceği anlaşılmaktadır. Beklenildiği gibi yapılan çizik testi sonucu numuneler mikroskop altında bakıldığında numunelerin Şekil 6.36'da yer alan 6 numaralı parçalanma hatasına benzer şekilde deformasyona uğradığı görülmüştür. Yapılan çizik testi sonucu kaplamaların gr biriminden deformasyona uğradığı değerler Tablo 6.3'de yer almaktadır. Çizik testi sonucu deformasyona uğrayan değer ve noktalarının optik mikroskop görüntüleri ise Şekil 6.37 ile Şekil 6.54 arasında verilmiştir.

Tablo 6.2. *Kaplama altlık kombinasyonlarına göre çizik testi hatalarının oluşumu* [59]

Kaplama	Altlık	Mikroskobik Görüntü
Kırılkan	Sünek	Yonga veya parçalanma hatası görülür
Sünek	Sünek	Kaplama ve altlık birlikte deforme olur. Burkulma hatası görülür
Sünek	Kırılkan	Kaplama sık sık gerilir ve yırtılır, konformal hata gözlenir
Kırılkan	Kırılkan	Çekme çatlağı ardından yonga veya parçalanma hatası görülür

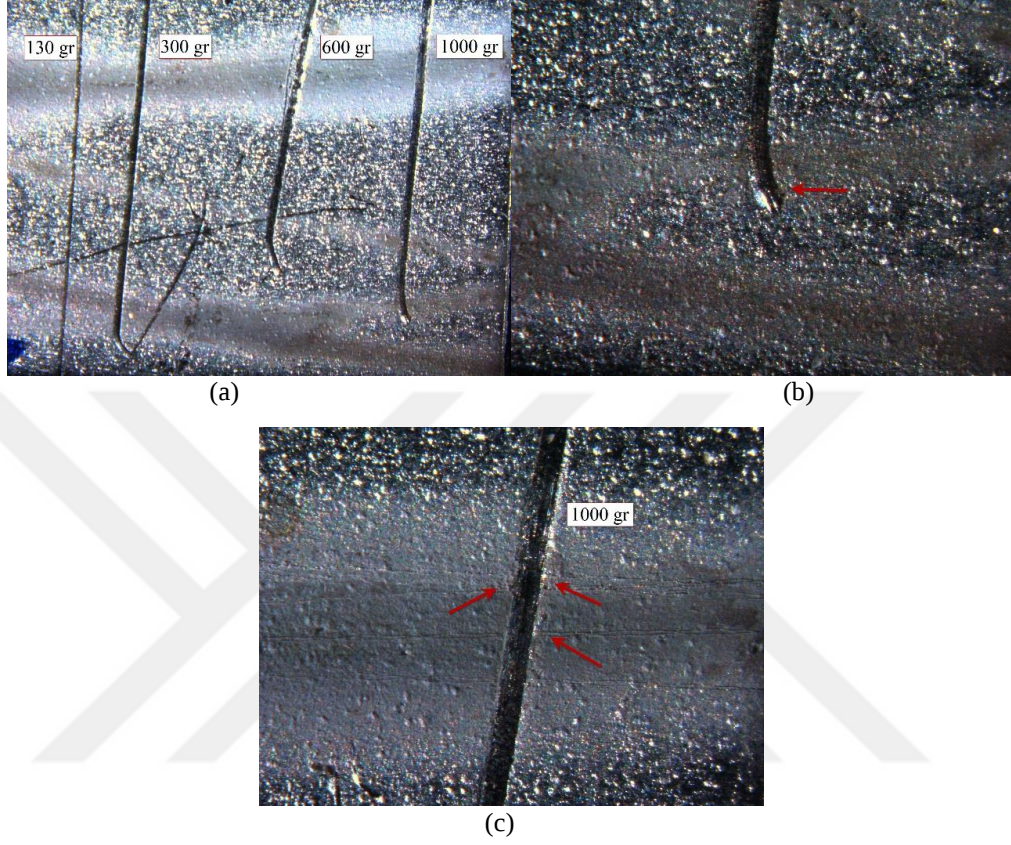


Şekil 6.36. *Çizik Testi Hataları Şematik Gösterimi* [64]

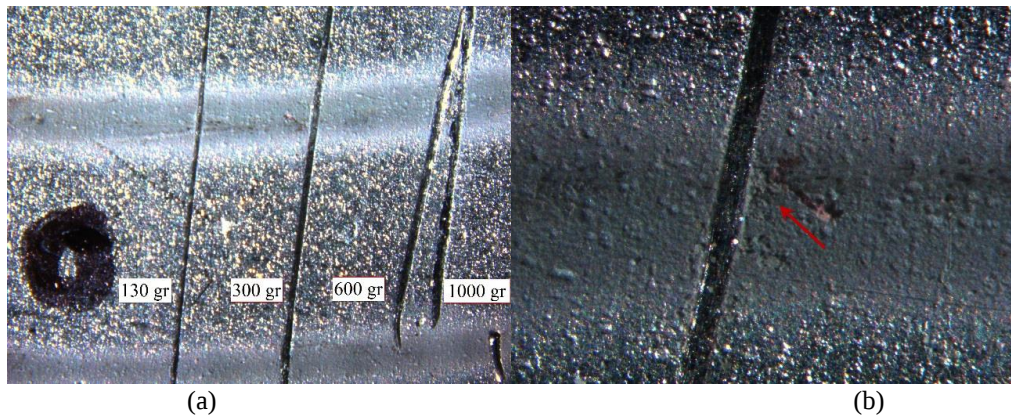
Tablo 6.3. Değişkenlere göre çizik testi analizi sonuçları

Gaz Akış Hızı	Tur Sayısı	Kumlanmamış Titanyum Plakanın Deformasyona Uğradığı Değer (gr)	Kumlanmış Titanyum Plakanın Deformasyona Uğradığı Değer (gr)
1000 cm ³ /dak	5 Tur	1000	1000
	10 Tur	1000	600
2000 cm ³ /dak	5 Tur	1000	130
	10 Tur	600	130
5000 cm ³ /dak	5 Tur	1000	130
	10 Tur	600	130
10000 cm ³ /dak	5 Tur	1000	130
	10 Tur	130	130
15000 cm ³ /dak	5 Tur	1000	130
	10 Tur	1000	130
Toz Tane Boyutu		Kumlanmamış Titanyum Plakanın Deformasyona Uğradığı Değer (gr)	Kumlanmış Titanyum Plakanın Deformasyona Uğradığı Değer (gr)
HAP-b		1000	130
HAP-s		130	130
HAP-k		300	130
Nozül Altlık Arası Mesafe		Kumlanmamış Titanyum Plakanın Deformasyona Uğradığı Değer (gr)	Kumlanmış Titanyum Plakanın Deformasyona Uğradığı Değer (gr)
3 mm		1000	130
7 mm		300	130
10 mm		130	130

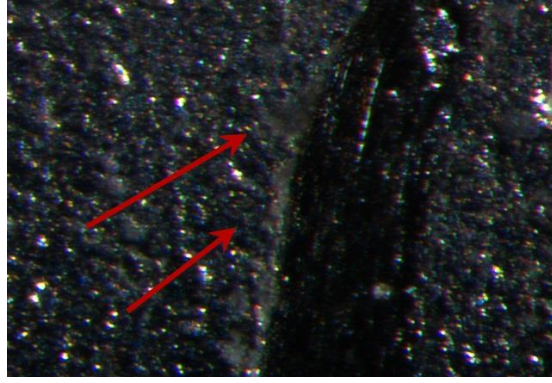
- ❖ HAP-b ile kumlanmamış Titanyum plaka üzerine 3 mm mesafeden yapılan kaplama sonrası yapılan çizik testi görüntüleri



Şekil 6.37. (a) Genel görünüm, (b) 5 tur 1000 gr ve (c) 10 tur 1000 gr deformasyonları ($1000 \text{ cm}^3/\text{dak}$ gaz akışı)

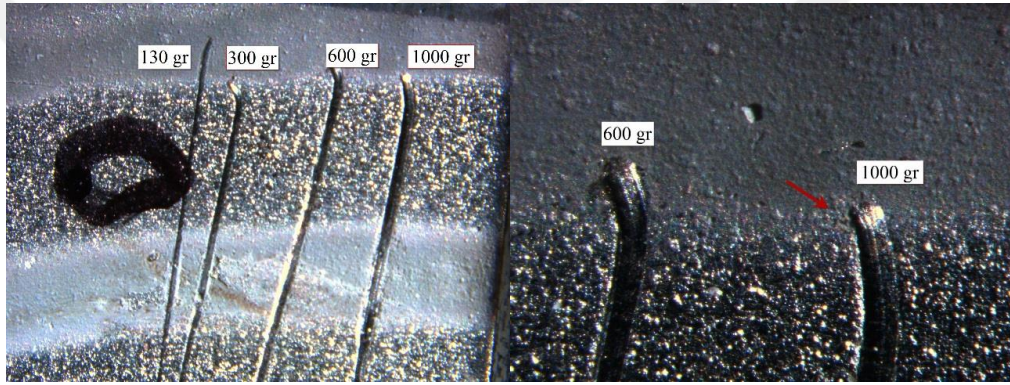


Şekil 6.38. (a) Genel görünüm, (b) 10 tur 600 gr ve (c) 5 tur 1000 gr deformasyonları ($2000 \text{ cm}^3/\text{dak}$ gaz akışı)



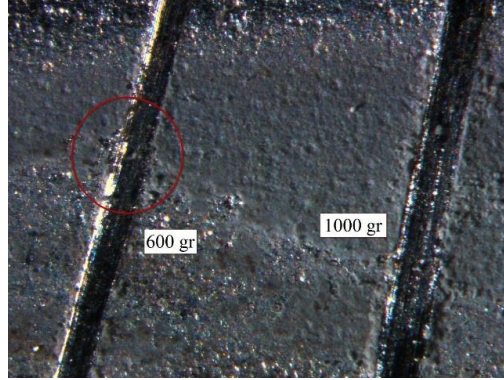
(c)

Şekil 6. 38. (Devam) (a) Genel görünüm, (b) 10 tur 600 gr ve (c) 5 tur 1000 gr deformasyonları ($2000 \text{ cm}^3/\text{dak}$ gaz akışı)



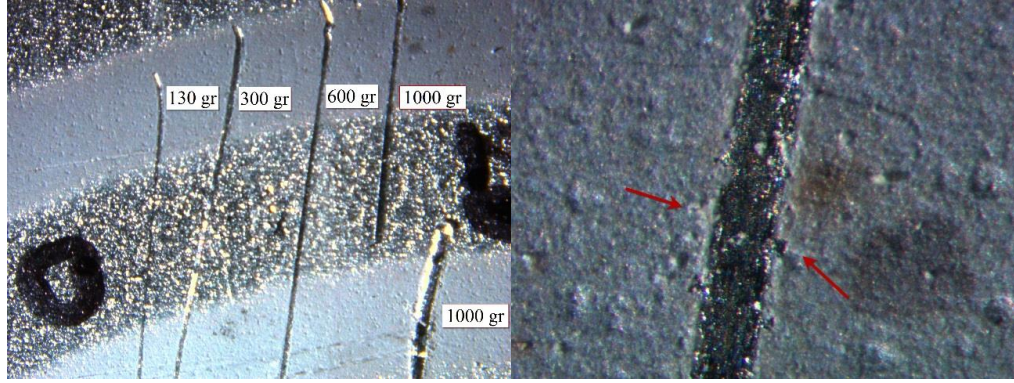
(a)

(b)



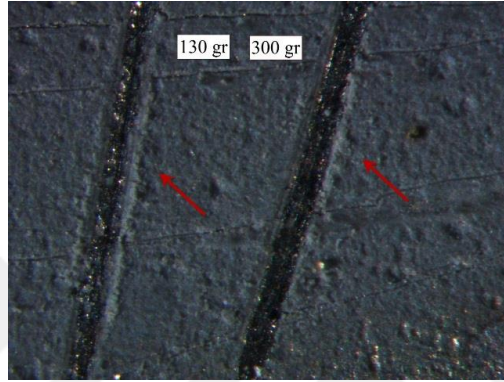
(c)

Şekil 6.39. (a) Genel görünüm, (b) 5 tur ve (c) 10 tur deformasyonları ($5000 \text{ cm}^3/\text{dak}$ gaz akışı)



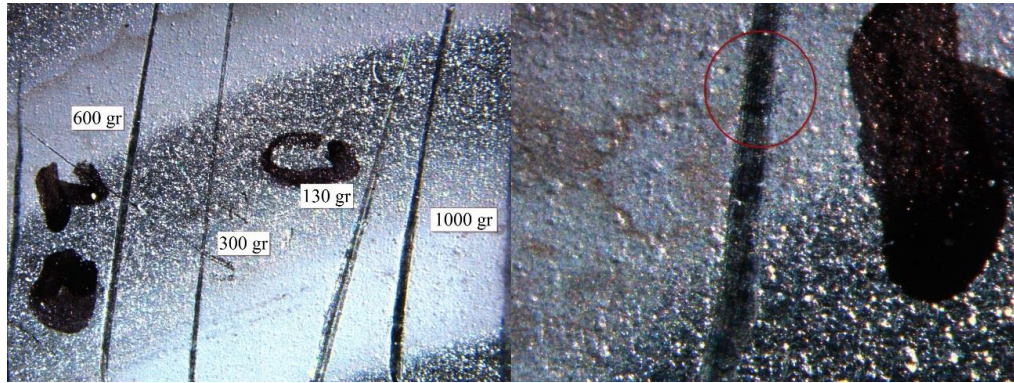
(a)

(b)



(c)

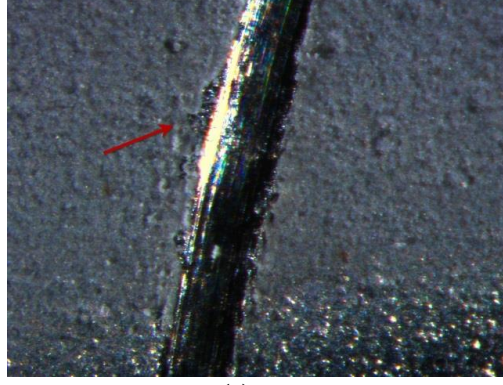
Şekil 6.40. (a) Genel görünüm, (b) 5 tur ve (c) 10 tur 1000 gr deformasyonları ($10000 \text{ cm}^3/\text{dak}$ gaz akışıyla)



(a)

(b)

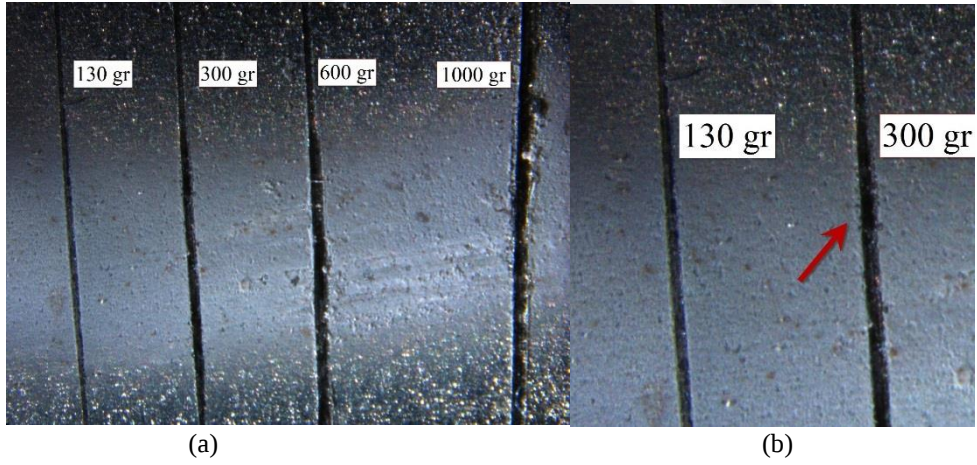
Şekil 6.41. (a) Genel görünüm, (b) 5 tur 1000 gr ve (c) 10 tur 1000 gr deformasyonları ($15000 \text{ cm}^3/\text{dak}$ gaz akışıyla)



(c)

Şekil 6.41. (Devam) (a) Genel görünüm, (b) 5 tur 1000 gr ve (c) 10 tur 1000 gr deformasyonları (15000 cm^3/dak gaz akışıyla)

- ❖ HAP-b ile kumlanmamış Titanyum plaka üzerine 7 mm mesafeden yapışan kaplama sonrası yapılan çizik testi görüntüleri

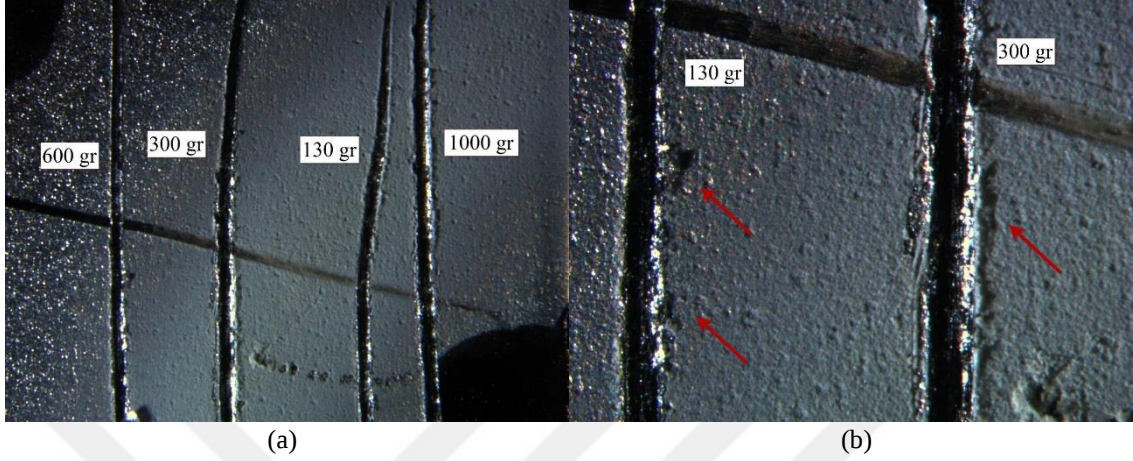


(a)

(b)

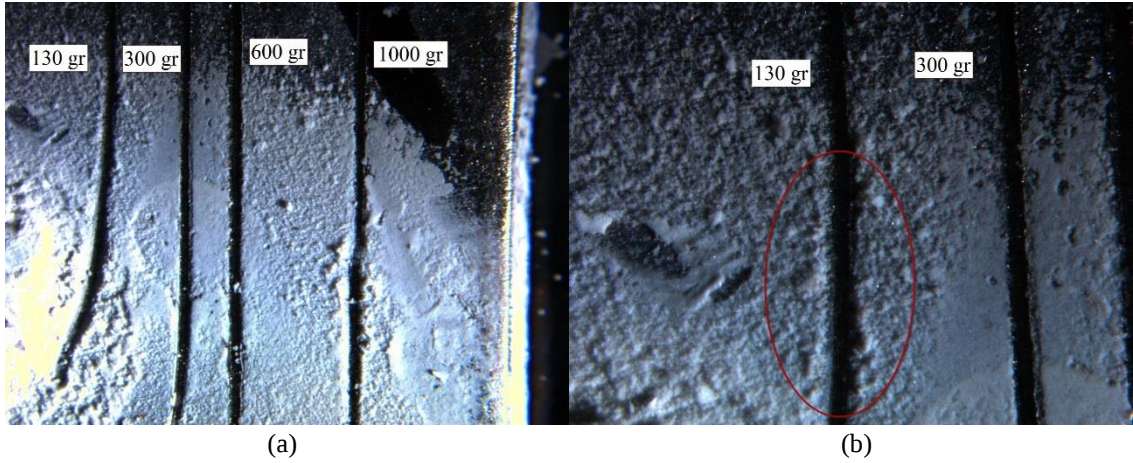
Şekil 6.42. (a) Genel görünüm ve (b) deformasyon noktası (15000 cm^3/dak gaz akışıyla)

- ❖ HAP-b ile kumlanmamış Titanyum plaka üzerine 10 mm mesafeden yapılan kaplama sonrası yapılan çizik testi görüntüleri



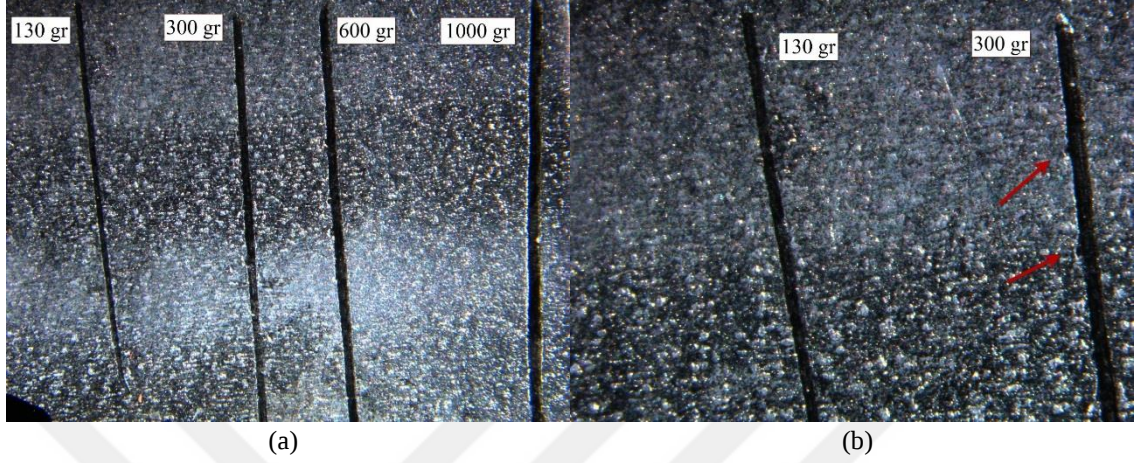
Şekil 6.43. (a) Genel görünüm ve (b) deformasyon noktası ($15000 \text{ cm}^3/\text{dak}$ gaz akışıyla)

- ❖ HAP-s ile kumlanmamış Titanyum plaka üzerine 3 mm mesafeden yapılan kaplama sonrası yapılan çizik testi görüntüleri



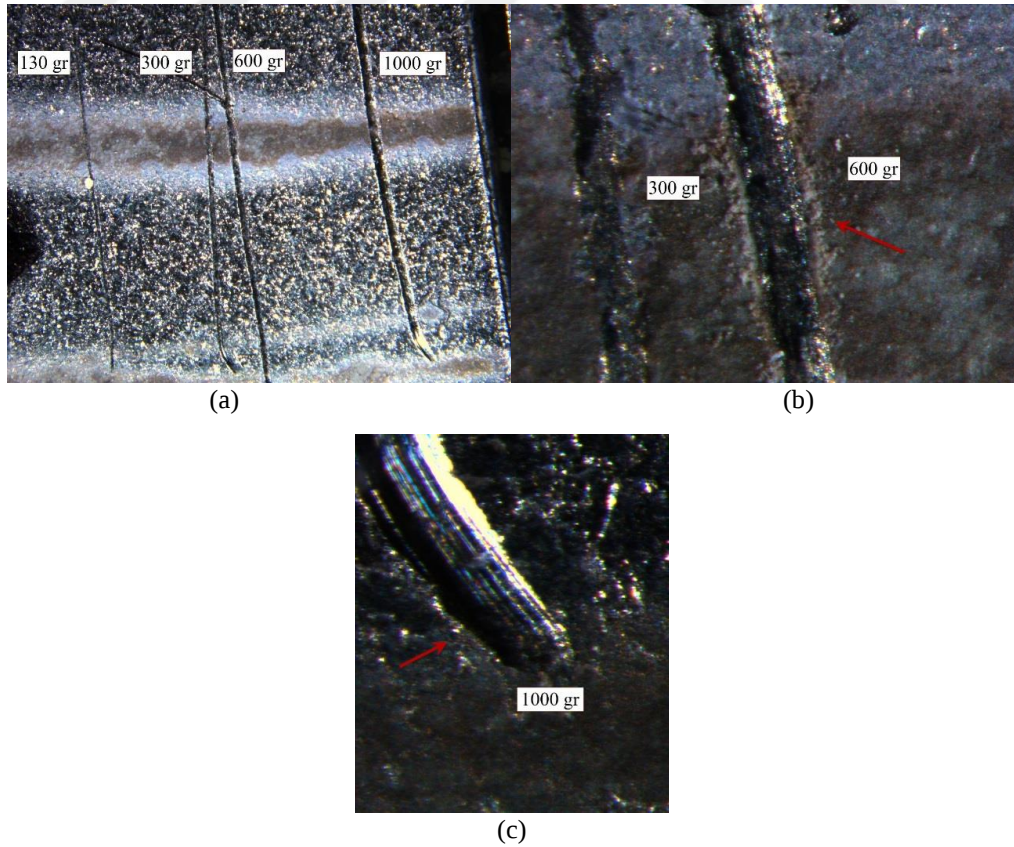
Şekil 6.44. (a) Genel görünüm ve (b) deformasyon noktası ($15000 \text{ cm}^3/\text{dak}$ gaz akışıyla)

- ❖ HAP-k ile kumlanmamış Titanyum plaka üzerine 10 mm mesafeden yapılan kaplama sonrası yapılan çizik testi görüntüleri

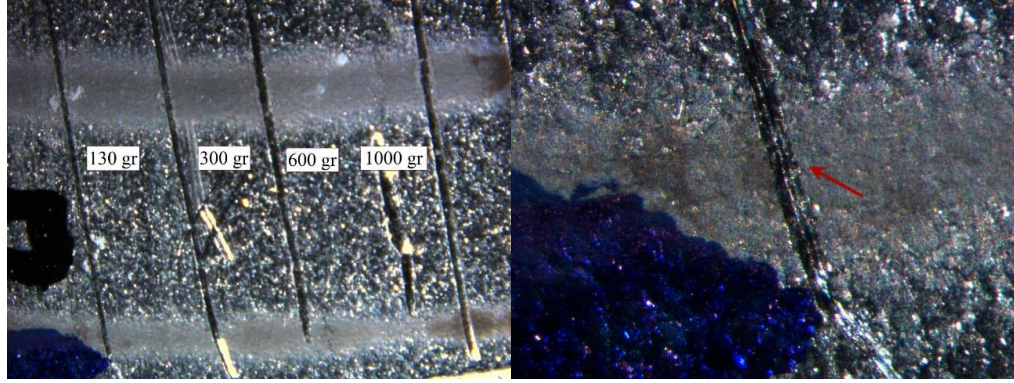


Şekil 6.45. (a) Genel görünüm ve (b) deformasyon noktası ($15000 \text{ cm}^3/\text{dak}$ gaz akışıyla)

- ❖ HAP-b ile kumlanmış Titanyum plaka üzerine 3 mm mesafeden yapılan kaplama sonrası yapılan çizik testi görüntüleri

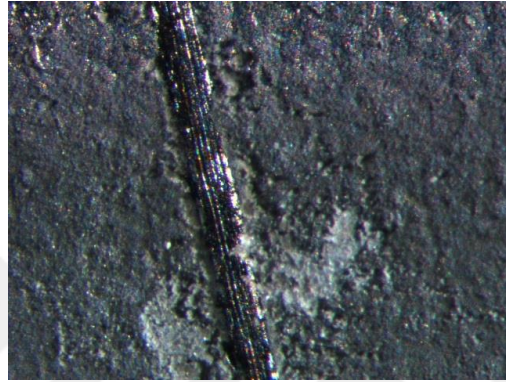


Şekil 6.46. (a) Genel görünüm, (b) 10 tur ve (c) 5 tur deformasyonları ($1000 \text{ cm}^3/\text{dak}$ gaz akışıyla)



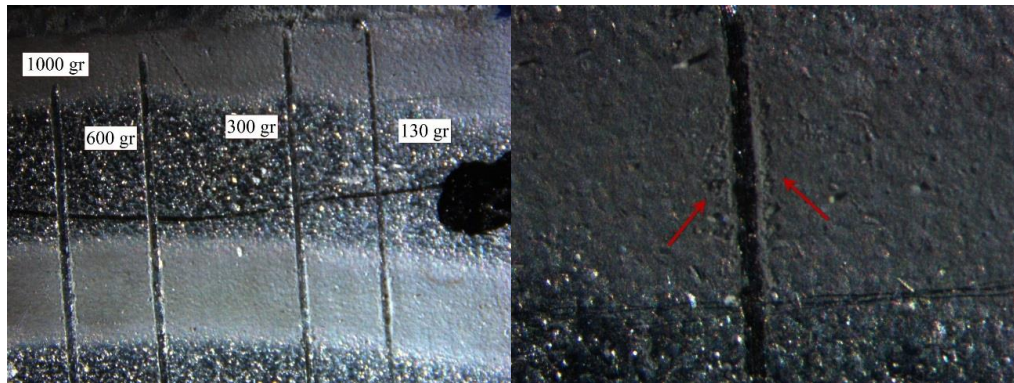
(a)

(b)



(c)

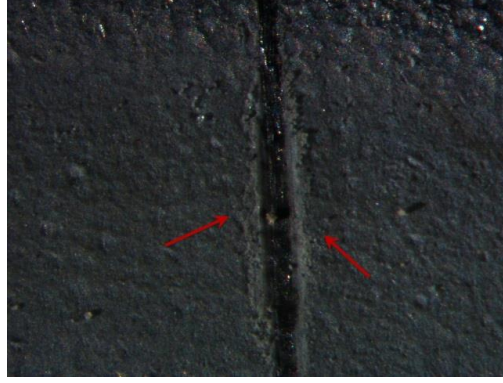
Şekil 6.47. (a) Genel görünüm, (b) 5 tur 130 gr ve (c) 10 tur 130 gr deformasyonları ($2000 \text{ cm}^3/\text{dak}$ gaz akışıyla)



(a)

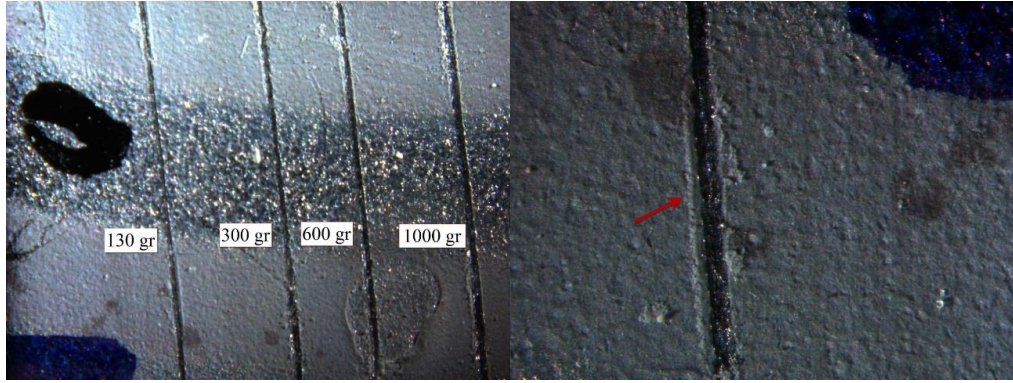
(b)

Şekil 6.48. (a) Genel görünüm, (b) 5 tur 130 gr ve (c) 10 tur 130 gr deformasyonları ($5000 \text{ cm}^3/\text{dak}$)



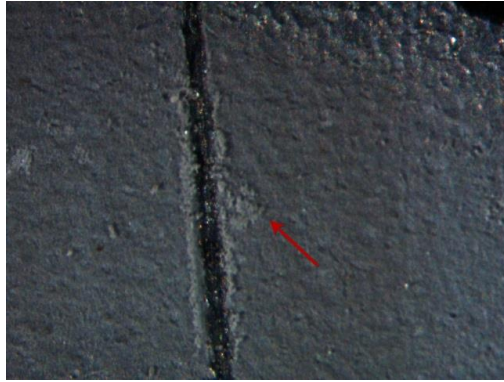
(c)

Şekil 6.48. (Devam) (a) Genel görünüm, (b) 5 tur 130 gr ve (c) 10 tur 130 gr deformasyonları ($5000 \text{ cm}^3/\text{dak}$)



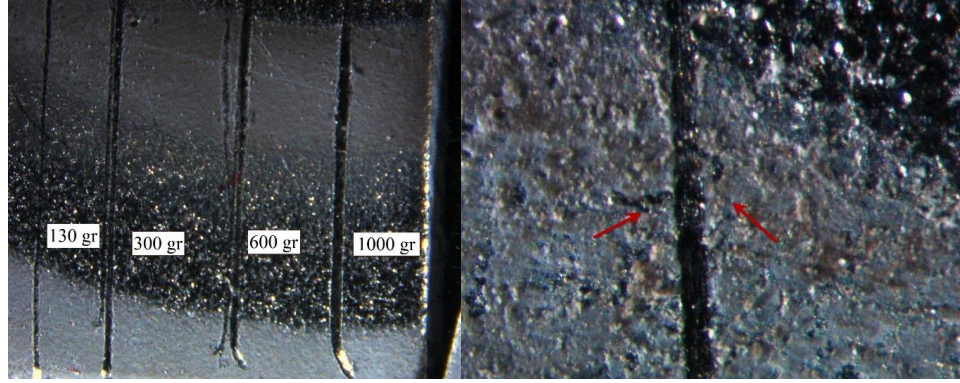
(a)

(b)



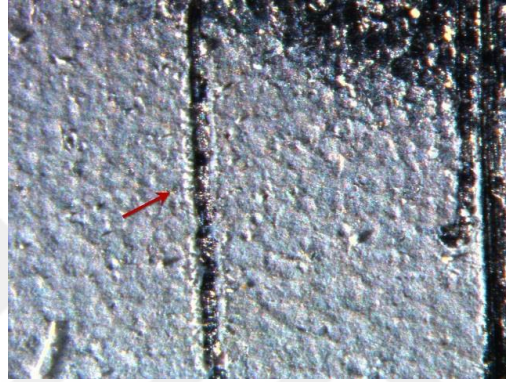
(c)

Şekil 6.49. (a) Genel görünüm, (b) 5 tur 130 gr ve (c) 10 tur 130 gr deformasyonları ($10000 \text{ cm}^3/\text{dak}$)



(a)

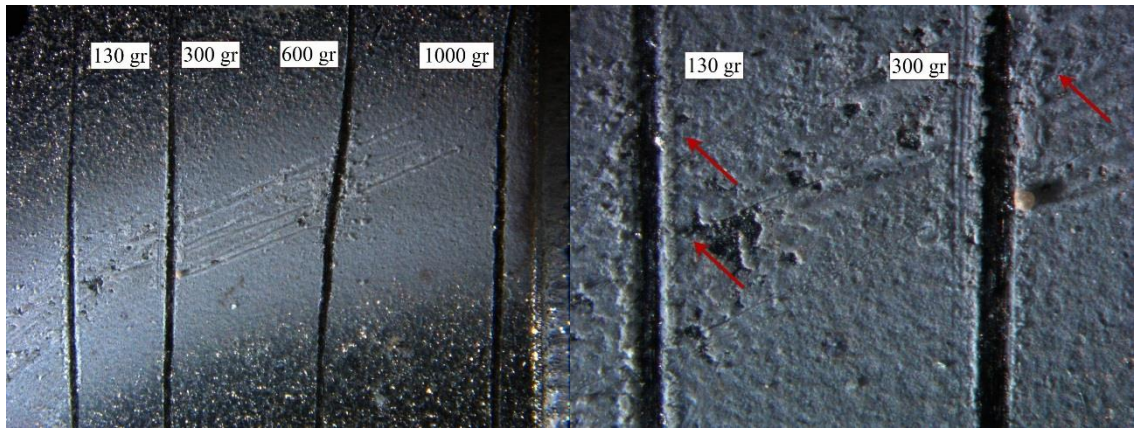
(b)



(c)

Şekil 6.50. (a) Genel görünüm, (b) 5 tur 130 gr ve (c) 10 tur 130 gr deformasyonları ($15000 \text{ cm}^3/\text{dak}$)

- ❖ HAP-b ile kumlanmış Titanyum plaka üzerine 7 mm mesafeden yapılan kaplama sonrası yapılan çizik testi görüntüleri

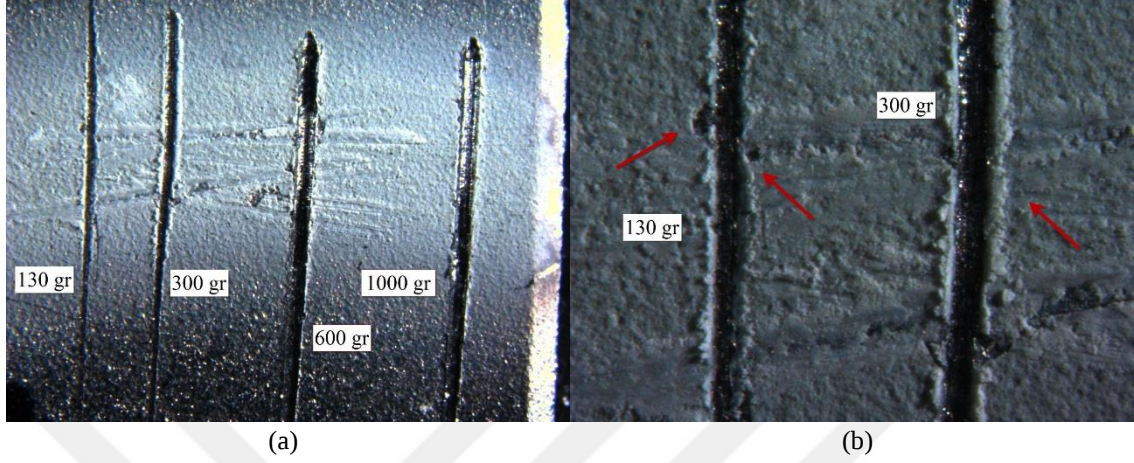


(a)

(b)

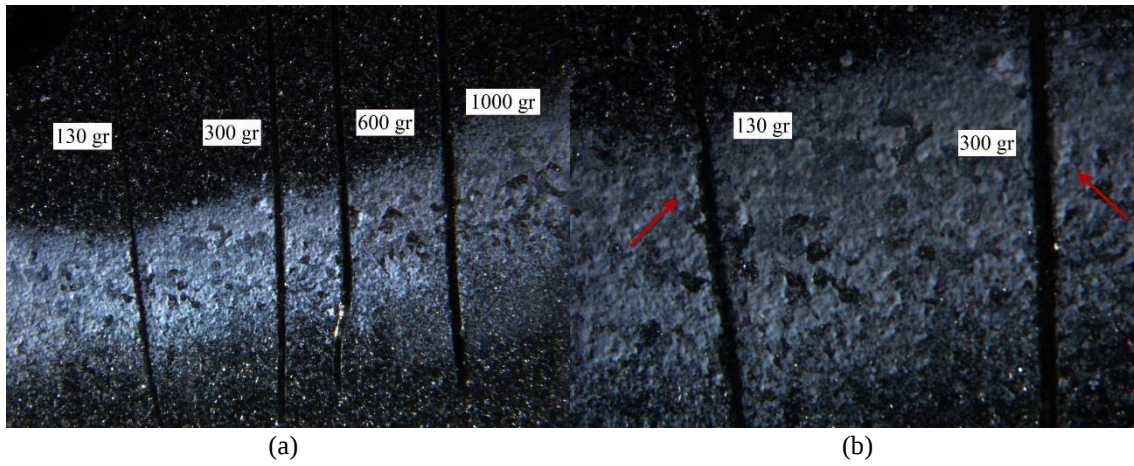
Şekil 6.51. (a) Genel görünüm ve (b) deformasyon noktası ($15000 \text{ cm}^3/\text{dak}$ gaz akışıyla)

- ❖ HAP-b ile kumlanmış Titanyum plaka üzerine 10 mm mesafeden yapılan kaplama sonrası yapılan çizik testi görüntüleri



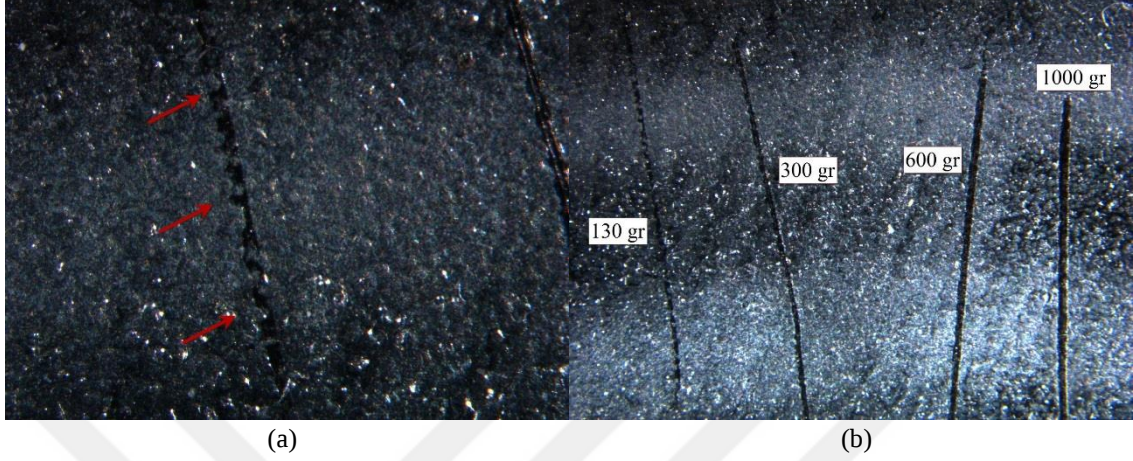
Şekil 6.52. (a) Genel görünüm ve (b) deformasyon noktası ($15000 \text{ cm}^3/\text{dak}$ gaz akışıyla)

- ❖ HAP-s ile kumlanmış Titanyum plaka üzerine 3 mm mesafeden yapılan kaplama sonrası yapılan çizik testi görüntüleri



Şekil 6.53. (a) Genel görünüm ve (b) deformasyon noktası ($15000 \text{ cm}^3/\text{dak}$ gaz akışıyla)

- ❖ HAP-k ile kumlanmış Titanyum plaka üzerine 3 mm mesafeden yapılan kaplama sonrası yapılan çizik testi görüntüleri



Şekil 6.54. (a) Genel görünüm ve (b) deformasyon noktası (15000 cm³/dak gaz akışıyla)

Çizik testi sonuçlarına bakıldığında;

- HAP kaplamanın kumlanmamış titanyuma kumlanmış titanyuma göre daha iyi tutunduğu görülmektedir.
- Gaz akış hızının kaplama tutunmasına kayda değer bir değişim yaratmadığı görülmüştür. Nozül ile altlık arası mesafe arttıkça kaplama tutunma mukavemetinin azaldığı görülmüştür. Tur sayısı ile kaplama kalınlığı arttığı görülmüş ve dolayısıyla kaplama tutunma mukavemetinin tur sayısı artışıyla düştüğü görülmüştür.
- HAP-s'nin kaplama tutunma mukavemetinin HAP-k'nın tutunma mukavemetinden düşük olmasının sebebi tane şekillerinin daha yuvarlak olması olarak düşünülmüştür. Ulaşılan çıktılarına göre literatürde de görüldüğü gibi sadece tane boyutunun değil aynı zamanda tanelerin şeklinin de önemli olduğu görülmüştür [33].
- En iyi tutunma mukavemetinin en düşük ortalama tane değerine sahip HAP-b tozunun olduğu görülmüştür.
- Sonuçlar incelendiğinde kaplama mukavemeti açısından en ideal kaplama kumlanmamış plakaya parametreleri 1500 cm³/dak gaz akışı, HAP-b tozuyla 3 mm nozül altlık arası olan bir kaplamadır.

7. TARTIŞMA

Sağlık alanında yapılan gelişmelere paralel olarak yaşam kalitesi gün geçtikçe artmaktadır. Birçok alanda olduğu gibi ortopedik cerrahide de ihtiyaçlar ve beklentiler artmıştır. Bunun bir sonucu olarak günümüzde ortopedik cerrahide implant kullanımı çok yüksek sayılara ulaşmıştır. Ortopedi alanında kullanılan implantların büyük çoğunluğu metalik malzemelerden oluşmaktadır. Metalik malzemeler yüksek mekanik özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir. Fakat metalik malzemeler nispeten düşük biyouyumluluk sergilerler. Ayrıca metalik malzemeler biyoaktif olmadıkları için kemik dokularına iyi yapışma, bütünleşme özelliği gösteremezler. Kemikle mekanik bütünleşmenin, sabitlenmenin sağlanması için, metaller yüksek biyouyumluluğa sahip biyoaktif seramiklerle kaplanmalıdırlar. Seramiklerin doğrudan implant olarak kullanılamamasının sebebi seramiklerin şekillendirme zorluğu ve düşük mekanik özelliklere sahip olmalarıdır. Bu sebeple metaller gibi vücutta yük taşıyan bölgelerde kullanılamazlar. Bu problemin çözümü için metalik malzemeler içerisinde en biyouyumlu ve mekanik anlamda kemik yapısına en yakın Titanyum'dan üretilmiş plakalara, kemik yapısına yakın biyouyumlu ve biyoaktif seramik HAP malzemenin kaplama çalışması yapılmıştır. Bu kapsamda tez içeriğinde biyomalzemelerden ve kaplama tekniklerinden kısaca bahsedilip yeni bir teknik olan Aerosol Kaplama tekniği açıklanmıştır.

Bu çalışmada ısıtma işlemi gerektirmeden oda şartlarında metal yüzeyine seramik kaplama yapılmaya çalışılmıştır. Tez kapsamında her ne kadar tam ve yeterli bir kaplama edilemese de yapılan çalışmalar sonucunda Aerosol Kaplama yöntemiyle sinterleme prosesine ihtiyaç duyulmadan uygun parametrelerle oda şartlarında seramik kaplamanın yapılabilirdiği/yapılabileceği görülmüştür. Ayrıca Aerosol Kaplama yönteminin kaplama kalitesini belirleyecek parametreleri literatürden yararlanılarak seçilmiş ve denenmiştir. Böylece optimum bir kaplama eldesi için hangi parametrelerin göz önünde bulundurulacağı ortaya konmuştur.

Ülkemizde Aerosol Kaplama ile ilgili henüz herhangi bir çalışma yapılmamıştır. Bu çalışma aynı zamanda Aerosol Kaplama yöntemini türkçe literatüre fayda sağlayacağı düşünülmektedir. Tez kapsamında Aerosol Kaplama sistemi ayrıntılı şekilde tanıtılmış ve çalışma prensibi anlatılmıştır. Ayrıca Aerosol Kaplama yönteminin tarihsel sürecinden, avantajlarından, dezavantajlarından, diğer kaplama yöntemlerinden farklarından, açıklanamamış yönlerinden ve literatürdeki örneklerinden bahsedilmiştir.

Aerosol Kaplama yöntemiyle yapılan ilk denemelerle birlikte literatür gözden geçirildiğinde tez kapsamında parametreler belirlenmiştir. Bu bağlamda parametrelerin kaplama kalitesine etkisi incelenmek üzere üç farklı özellikte HAP tozunun, beş farklı gaz çıkış hızının, iki farklı yüzey morfolojisinin, üç farklı nozül altlık arası mesafesinin kaplamaya etkisinin incelenmesine karar verilmiştir.

Yapılan deneylerin sonuçları genel olarak özetlenirse;

- a) Üretilen tozların çoğunlukla apatit fazında olduğu görülmüştür. En düşük tane boyutlu tozun bor katkılı hazırlanan HAP tozunun, en yüksek tane boyutuna da kalsine edilmiş HAP tozunun sahip olduğu görülmüştür. Sentez sonrası HAP ise iki tozun arasında bir tane boyutu değerine sahiptir.
- b) Tozların XRD örgüleri ile kaplama sonrası yüzeydeki kaplamanın XRD örgüsü karşılaştırıldığında faz farkının oluşmadığı görülmektedir.
- c) Kaplama sonucunda elde edilen numunelerin optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde;
 - i. Gaz akış hızının artmasıyla daha homojen ve daha geniş bir kaplamanın elde edildiği görülmüştür. Öyle ki ancak 5000 cm³/dak gaz akış hızı sonrasında homojen kaplama elde edilmiştir.
 - ii. Optik mikroskop görüntülere göre kumlanmış ve kumlanmamış altlıklara yapılan kaplamalarda pek bir fark görülmemektedir.
 - iii. Nozül mesafesi artışı kaplama genişliğinin artışına sebep olmuştur.
 - iv. HAP-b tozu mikroskopta incelendiğinde güzel bir görüntü verirken HAP-s tozunun yüzeye tutunmadığı gibi birbiri üzerine biriktiği ve HAP-k ile çok silik bir kaplama elde edildiği görülmüştür.
- d) Kaplama parametrelerin SEM görüntülerine bakıldığında yüzey morfolojisi anlamında birbirinden bir farkı görülmemiştir. Ancak kaplamada kullanılan toz değiştiğinde yüzeyde farklılıklar görülmektedir. EDX sonuçlarına bakıldığında her toz ve parametre için yaklaşık aynı element ve oran görülmüştür.
- e) Kaplama sonucunda elde edilen numunelerin pürüzlülük sonuçları incelendiğinde;
 - i. Tur sayısı iki katına çıkmış ve pürüzlülükte küçük değerlerde artış görülmüştür.

- ii. Gaz akış hızının pürüzlülük değerine pek bir etkisinin olmadığı görülmüştür.
- iii. Titanyum plakaların kaplama sonrası pürüzlülük değerlerinin düştüğü görülmüştür.
- iv. Kumlanmamış Titanyum plakada nozül mesafesi artışı pürüzlülüğü arttırırken kumlanmış Titanyum plakada yüzey pürüzlülüğünde 7 mm ve 10 mm de azaldığı görülmüştür. Bu mesafe artışıyla yapışmanın tam olarak sağlanamadığı dolayısıyla kumlanmış titanyum yüzeyine yakın bir pürüzlülük elde edildiği şeklinde yorumlanabilir.
- v. Kumlanmamış titanyumun pürüzlülüğünde pek bir değişikliğe sebep olmamıştır. Kumlanmamış üzerine de kaplama topaklanma eğiliminde olduğundan pürüzlülüğü yüksek çıkmıştır.
- vi. HAP-s ve HAP-k'nın HAP-b'ye göre pürüzlülük değerleri düşük çıkmıştır.
- vii. HAP-s'nin HAP-b'ye göre pürüzlülüğün az çıkması homojen tane şekline sahip olmayan ve çarpışmayla tanelerin yeterli parçalanmasının/sıvanmasının gerçekleşmemesi olarak açıklanabilir.
- viii. HAP-k'nın HAP-b'ye göre pürüzlülüğün az çıkması tanelerin optimumdan büyük olması ve/veya tanelerin sertliğinden dolayı yalnızca küçük boyutlu tanelerin kaplanması ya da az sayıda büyük toz tanesinin parçalanmasıyla yüzeye kaplandığı şeklinde yorumlanmıştır.
- ix. Hap-s'nin pürüzlülüğünün az çıkması HAP-s tozlarının sertliği nispeten düşük olduğu için çarpışma esnasında tozların parçalanmadan ziyade sıvanma yaparak yüzeye yayılması olarak açıklanabilir.
- x. Bir yüzeyi kemik iyileşmesinde başarılı olarak nitelendirebilmek için 1-2 μm (mikrometre) arasında olması gerekiyor. Çoğu sonuç istenen bu değerler arasında çıkmıştır. Hem kumlanmış hem de kumlanmamış plakaların kaplanması sonucunda pürüzlülük değerleri artmıştır. Bu da olumlu bir gelişmedir.

- xi. Tablodaki değerlere bakıldığında pürüzlülük anlamında kumlanmış plakalara 1500 cm³/dak gaz akışıyla 5 tur ve 3 mm nozül mesafesi ya da kumlanmış plakaya 1500 cm³/dak ile 10 tur ve 10 mm nozül mesafesinde HAP-b ile kaplama yapıldığında pürüzlülük açısından en uygun sonuca ulaşılabilir.
- f) Kaplama sonucunda elde edilen numunelerin çizik testi sonuçları incelendiğinde;
 - i. HAP kaplamanın kumlanmamış titanyuma kumlanmış titanyuma göre daha iyi tutunduğu görülmektedir.
 - ii. Gaz akış hızının kaplama tutunmasına kayda değer bir değişim yaratmadığı görülmüştür.
 - iii. Tur sayısı ile kaplama kalınlığı arttığı görülmüş ve kaplama tutunma mukavemetinin tur sayısı artışıyla düştüğü görülmüştür.
 - iv. HAP-s'nin kaplama tutunma mukavemetinin HAP-k'nın tutunma mukavemetinden düşük olmasının sebebi tane şekillerinin daha yuvarlak olması olarak düşünülmüştür.
 - v. Nozül ile altlık arası mesafe arttıkça kaplama tutunma mukavemetinin azaldığı görülmüştür.
 - vi. Optik ve çizik test sonuçları göz önünde bulundurulduğunda en iyi tutunma mukavemetinin en düşük ortalama tane değerine sahip HAP-b tozunun olduğu ve en kötü tutunma mukavemetinin HAP-s tozunun olduğu görülmüştür.
 - vii. Sonuçlar incelendiğinde kaplama mukavemeti açısından en ideal kaplama kumlanmamış plakaya parametreleri 1500 cm³/dak gaz akışı, HAP-b tozuyla 3 mm nozül altlık arası olan bir kaplamadır.

Aerosol Kaplama yönteminde seramik parçacıklarının kaplama sırasında birbirlerine ve altlığa bağlanma mekanizması tam olarak açıklanamamıştır. Aerosol Kaplama Cihazı ile yapılacak çalışmalarla bu soruna yönelik çalışmalar yapıp literatüre katkıda bulunabilir. Yine aynı şekilde bu alanda fazla çalışma yapılmadığından birçok parametre denenip literatüre katkıda bulunabilir. Örneğin; nozül tipinin kaplama kalitesine etkisi, toz parçacıklarının hız analizi, her bir taşıyıcı gazın kaplamaya etkisi, tozların çarpışma anındaki tepkileri, kaplanacak yüzey özellikleri, optimum kaplama kalınlığı belirlenmesi, kaplanacak ve kaplaması yapılacak malzeme (polimer, kompozit

vb.) gibi birçok çalışma yapılabilir. Ayrıca Aerosol Kaplama sisteminin bir dezavantajı olan kaplama verimliliğinin artırılması yönünde çalışmaların yapılması önem teşkil etmektedir. Sonuç olarak edindiğimiz bu bilgiler ışığında daha fazla çalışmalarla birlikte metal üzerine seramik kaplama oda şartlarında yapılabileceği ve intramedüller çiviler, kalça protezleri, diş protezleri gibi bir çok uygulamada başarıyla kullanılabileceği düşünülmektedir. Yapılacak olan kaplamalara in vivo ve in vitro testlerinin olumlu çıkmasıyla birlikte bu implantlar ve Aerosol Kaplama sistemi reel anlamda yerel piyasada kullanılabilir.



KAYNAKÇA

- [1] Ceyhan, T. ve Köse, N. (2011). Ortopedide biyomalzeme kullanımı: Genel bilgiler ve tanımlar. *Türk Ortopedi ve Travmatoloji Birliği Derneği*, 10(2), 79–82.
- [2] Chen, Q. ve Thouas, G. A. (2015). Metallic implant biomaterials. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 87, 1–57.
- [3] Parsinli, A. (2004). Biyomedikal uygulamalarda kullanılan biyomalzemeler. *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 4, 25–34.
- [4] Subaşı, M. vd. (2012). Titanyum ve Titanyum Alaşımlarından Yapılan İmplantlar Üzerine İnceleme. *Politeknik Dergisi Journal of Polytechnic Cilt Digital Object Identifier*, 15152(10), 87–103.
- [5] Hench, L. L. ve Jones, J. R. (2005). Biomaterials, artificial organs and tissue engineering. Florida: CRC Press.
- [6] Altuncu, E. ve Üstel, F. (2008). Medikal Kaplamalar ve Teknolojik Beklentiler. *Türk Mühendis Ve Mimar Odaları Birliği Metalurji Mühendisleri Odası Dergisi*, 65–69.
- [7] Azem, F. A. ve Çak, A. (2009). Sol-jel Yöntemiyle 316L Paslanmaz Çelik Altı k lar Üzerine HAP Kaplama Üretimi, *14th National Biomedical Engineering Meeting'te* sunulan bildiri, Bornova, İzmir: Dokuz Eylül Üniversitesi.
- [8] Bosco, R. vd. (2013). Instructive coatings for biological guidance of bone implants. *Surface and Coatings Technology*. Elsevier B.V., 233, 91–98.
- [9] Akedo, J. (2008). Room temperature impact consolidation (RTIC) of fine ceramic powder by aerosol deposition method and applications to microdevices. *Journal of Thermal Spray Technology*, 17(2), 181–198.
- [10] Bergmann, C. P. ve Stumpf, A. (2013). *Dental Ceramics: Microstructure, Properties and Degradation*, Berlin ; New York : Springer.
- [11] Gümüşderelioğlu, M. (2002). Biyomalzemeler. *Bilim ve Teknik*, Temmuz Sayısı, 1-23.

- [12] GÜVEN, Ş. Y. (2014). Biyouyumluluk ve Biyomalzemelerin Seçimi. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 2(3), 303–311.
- [13] <https://www.nibib.nih.gov/science-education/science-topics/biomaterials> (Erişim tarihi: 27.05.2018).
- [14] Park, J. ve Lakes, R. S. (2007). *Biomaterials: An introduction*. (3.baskı). NY: Springer.
- [15] Niinomi, M. (1998). Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 243(1–2), 231–236.
- [16] de Viteri, V. S. ve Fuentes, E. (2013). Titanium and Titanium Alloys as Biomaterials. *Tribology - Fundamentals and Advancements*, 1–4.
- [17] Ajami, E. ve Aguey-Zinsou, K.-F. (2012). Calcium Phosphate Growth at Electropolished Titanium Surfaces. *Journal of Functional Biomaterials*, 3(4), 327–348.
- [18] Overgaard, S. (2001). *Calcium phosphate coatings for fixation of bone implants. Evaluated mechanically and histologically by stereological methods*, *Acta Orthopaedica Scandinavica*. Doktora Tezi. Aarhus: Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Aarhus Üniversitesi.
- [19] Akan, F. (2011). *Biomimetik Yöntemle Hidroksiapatit Kaplama*. Yüksek Lisans Tezi. Afyon: Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon Kocatepe Üniversitesi.
- [20] Pekşen, C. (2012). *İmplant Malzemelerine Antimikrobiyal Özellik Kazandırılması*. Doktora Tezi. Eskişehir: Fen Bilimleri Enstitüsü, Anadolu Üniversitesi.
- [21] Jones, J. R. vd. (2016). Bioglass and Bioactive Glasses and Their Impact on Healthcare. *International Journal of Applied Glass Science*, 7(4), 423–434.
- [22] Karasu. B. vd. (2017). Bioactive glasses. *El-Cezerî Journal of Science and Engineering*, Vol: 4, No: 3, 436–471.
- [23] Evcin, A. vd. (2009). Hidroksiapatit Tozlarının Plazma Sprey Yöntemiyle Paslanmaz Çelik Üzerine Kaplanması. 5. *Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu (IATS'09)*'nda sunulan bildiri. Karabük: Karabük Üniversitesi.

- [24] Dorozhkin, S. V. (2016). Calcium orthophosphates (CaPO₄): occurrence and properties, *Progress in Biomaterials. Prog Biomater*, 5:9–70.
- [25] Dorozhkin, S. V. (2016). Multiphasic calcium orthophosphate (CaPO₄) bioceramics and their biomedical applications. *Ceramics International*. Elsevier, 42(6), 6529–6554.
- [26] Xiao, F. vd. (2005). Deagglomeration of HA during the precipitation synthesis. *Journal of Materials Science*, 40(20), 5439–5442.
- [27] Ramesh, S. vd. (2007). The influence of Ca/P ratio on the properties of hydroxyapatite bioceramics. *International Conference on Smart Materials and Nanotechnology in Engineering*'ta sunulan bildiri. Çin: Harbin Institute of Technology.
- [28] Çiftçi, N. (2009). *Sol-Gel Yöntemi İle 316 Lss Ve Ti İmplant Malzemelerin Üzerine Hidroksiapatit(Hap) Kaplamaların Üretilmesi Ve Korozyon Davranışlarının Elektrokimyasal Yöntemle İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Afyon: Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon Kocatepe Üniversitesi
- [29] Sarsılmaz, F. vd. (2003). Ortopedide Kullanılan Polimer Esaslı Kompozit Malzemeler. *Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları*, 3, 113-117.
- [30] Yeşildal, R. ve Günay, Y. (2007). Plazma Sprey Yöntemi İle Kaplama Ve Sprey Karakteristiklerinin İncelenmesi. *Deü Mühendislik Fakültesi Fen Ve Mühendislik Dergisi*, 9(1), 59–76.
- [31] Campbell, A. A. (2003). Bioceramics for implant coatings. *Materials Today*, 6(11), 26–30.
- [32] Büyüksağış, A. (2010). The Coating of Hydroxyapatite (HAP) on 316L Stainless Steel and Ti6Al4V Alloy use by Sol-Gel Method. *Electronic Journal of Machine Technologies*, 7(1), 1–11.
- [33] Masahiro, T. (2003). Hydroxyapatite Film Formation by Aerosol Deposition. *Trans. JWRI*, Vol.32 No.1, 87-90.
- [34] S Dorozhkin, S. V. (2015). Calcium orthophosphate deposits: Preparation, properties and biomedical applications. *Materials Science and Engineering C*.

Elsevier B.V., 55, 272–326.

- [35] <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1405> (Erişim Tarihi 15.05.2018).
- [36] <https://www.gordonengland.co.uk/ps.htm> (Erişim Tarihi: 20.06.2018).
- [37] <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=2635> (Erişim Tarihi: 15.06.2018).
- [38] Toygun, ř. vd. (2013). General Principles Of Sol - Gel. *Journal of Engineering and Natural Sciences*, Sigma (31), 456-476.
- [39] <https://www.visual-science.com/projects/magnetron-sputtering/technical-illustration/> (Erişim Tarihi: 16.06.2018).
- [40] Ammam, M. (2012). Electrophoretic deposition under modulated electric fields: A review. *RSC Advances*, 2(20), 7633–7646.
- [41] http://www.toray-eng.com/lcd/coater/l_neup/esc.html (Erişim Tarihi: 23.06.2018).
- [42] Hanft, D. vd. (2015). An overview of the Aerosol Deposition method: Process fundamentals and new trends in materials applications. *Journal of Ceramic Science and Technology*, 6(3), 147–181.
- [43] <https://clarivate.com/products/web-of-science/> (Erişim Tarihi: 25.05.2018).
- [44] Akedo, J. (2006). Aerosol deposition of ceramic thick films at room temperature: Densification mechanism of ceramic layers. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(6), 1834–1839.
- [45] Kitajima, A., Tsukamoto, M. ve Akedo, J. (2010). Hydroxyapatite film coated on poly-L-lactic acid by Aerosol Deposition Method. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 118(1378), 417–420.
- [46] Hahn, B. D., Park, D. S., vd. (2009). Dense nanostructured hydroxyapatite coating on titanium by aerosol deposition. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(3), 683–687.
- [47] Park, D. S. vd. (2010). Improved biocompatibility of hydroxyapatite thin film prepared by aerosol deposition. *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*, 94(2), 353–358.

- [48] Hahn, B. D. vd. (2010). Aerosol deposition of silicon-substituted hydroxyapatite coatings for biomedical applications. *Thin Solid Films*, 518(8), 2194–2199.
- [49] K. Naoe, M. Nishiki, and A. Yumoto (2013). Relationship between impact velocity of Al₂O₃ particles and deposition efficiency in aerosol deposition method. *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 22, no. 8, 1267–1274.
- [50] Naoe, K., Nishiki, M. ve Yumoto, A. (2013). Relationship between impact velocity of Al₂O₃ particles and deposition efficiency in aerosol deposition method. *Journal of Thermal Spray Technology*, 22(8), 1267–1274.
- [51] Hahn, B. D., Park, D. S., Choi, J. J., Ryu, J., Yoon, W. H., Choi, J. H., Kim, H. E., vd. (2011). Aerosol deposition of hydroxyapatite-chitosan composite coatings on biodegradable magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology*, 205(8–9), 3112–3118.
- [52] Hahn, B. D., Park, D. S., Choi, J. J., Ryu, J., Yoon, W. H., Choi, J. H., Kim, J. W., vd. (2011). Preparation and in vitro characterization of aerosol-deposited hydroxyapatite coatings with different surface roughnesses. *Applied Surface Science*, 257(17), 7792–7799.
- [53] Kim, S. G. vd. (2011). Aerosol deposition of hydroxyapatite and 4-hexylresorcinol coatings on titanium alloys for dental implants. *Journal of Oral and Maxillofacial Surgery*, 69(11), e354–e363.
- [54] Hahn, B. D., Lee, J. M., vd. (2009). Mechanical and in vitro biological performances of hydroxyapatite-carbon nanotube composite coatings deposited on Ti by aerosol deposition. *Acta Biomaterialia*, 5(8), 3205–3214.
- [55] Katanoda, H. ve Matsuo, K. (2006). Gasdynamic Simulation of Aerosol Deposition Method. *Materials Transactions*, 47(7), 1620–1625.
- [56] https://content.lms.sabis.sakarya.edu.tr/Uploads/54795/45742/nayapılı_malzemeleer-3.pdf (Erişim Tarihi: 14.05.2018).
- [57] https://content.lms.sabis.sakarya.edu.tr/Uploads/66614/42118/deney_6.pdf (Erişim Tarihi: 14.05.2018).
- [58] <http://merlab.metu.edu.tr/tr/parcacik-boyut-analiz-cihazı> (Erişim Tarihi:

22.05.2018).

- [59] Dyrda, K. M. (1999). *Adhesion Characterization of Hard Ceramic Coatings by the Scratch Test*. Yüksek Lisans Tezi. Ontario: Fizik Departmanı, Queen's University at Kingston.
- [60] Gölgeçen, Ö. (2011). *Soy olmayan dental alaşımlara uygulanan farklı yüzey kaplama materyallerinin yüzey özelliklerine ve mikrobiyal yapışmaya etkisi*. Doktora Tezi. Kayseri: Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Erciyes Üniversitesi
- [61] <http://cevre.beun.edu.tr/dersnotu/cevremikrobiyolojisi/mikroskop.pdf> (Erişim Tarihi: 08.06.2018).
- [62] <http://merlab.metu.edu.tr/tr/x-isini-difraktometresi> (Erişim Tarihi: 22.05.2018).
- [63] Uzun, G., ve Keyf, F., (2007). İmplantların Yüzey Özellikleri ve Osseointegrasyon. *Atatürk Üniv. Diş Hek. Fak. Dergisi*, 2, 43 -50.
- [64] Tomastik, J. ve Ctvrtlik, R. (2013). Nanoscratch test — A tool for evaluation of cohesive and adhesive properties of thin films and coatings. *EPJ Web of Conferences*'ta sunulan bildiri.
https://www.epj-conferences.org/articles/epjconf/pdf/2013/09/epjconf_OAM2012_00027.pdf. (Erişim tarihi: 10.06.2018)