

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TAM FAKTÖRİYEL DENEY TASARIMI TEKNİĞİ İLE HİDROKSİAPATİT
KAPLI TİTANYUM İMPLANT MALZEMELERİN MEKANİK
ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE PARAMETRELERİN ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Zeynep ZÜMRÜT**

Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Programı : Malzeme Mühendisliği

HAZİRAN 2009

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TAM FAKTÖRİYEL DENEY TASARIMI TEKNİĞİ İLE HİDROKSİAPATİT
KAPLI TİTANYUM İMPLANT MALZEMELERİN MEKANİK
ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE PARAMETRELERİN ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Zeynep ZÜMRÜT
(506061420)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 04 Mayıs 2009

Tezin Savunulduğu Tarih : 04 Haziran 2009

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Yılmaz TAPTIK (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN (İTÜ)
Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU (YTÜ)**

HAZİRAN 2009

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans Tezimin hazırlanmasında, değerli bilgi ve fikirleriyle maddi ve manevi her türlü desteği vererek çalışmalarımın tamamlanmasını sağlayan saygıdeğer hocalarımdan başta Prof. Dr. Yılmaz TAPTIK ve Yrd. Doç. Dr. Özgül KELEŞ olmak üzere çalışmalarında yardım ve önerileriyle katkılarını esirgemeyen tüm hocalarıma teşekkür ederim.

Yardım ve önerilerini benimle paylaşmaktan çekinmeyen ve desteğini esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Faik Nüzhet OKTAR'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sırasında kaplamaların gerçekleştirilmesinde emeği geçen Araş. Gör. Fırat Eşit'e, çekme testlerinde yardımcı olan Teknisyen Mızrap Canıbeyaz'a, SEM ve XRD analizleri için Sevgin Türkeli ve başta Hüseyin Sezer olmak üzere tüm Biyomalzemeler Laboratuvarı çalışanlarına yardımlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Akademik çalışmalarım için iş yaşamımda bana göstermiş oldukları anlayış ve destekten dolayı başta kariyeri ve kişiliğine saygı duyduğum, MNG Teknik Kalite Müdürü Sayın Aytekin Özdilek ve tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Tüm hayatım boyunca daima yanımda olan, bana hayat veren ve bilimsel alanda çalışmamı her zaman destekleyen aileme ve tüm arkadaşlarıma bugüne kadar gösterdikleri sabır ve destek için teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2009

Zeynep Zümrüt
(Metalurji Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	v
KISALTMALAR.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ	xi
ÖZET	xiii
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. BİYOMALZEMELER	3
2.1 Biyomalzemelerin Tarihsel Gelişimi	3
2.2 Biyomalzeme Uygulamaları	5
2.2.1 Kullanılan malzemeler.....	6
2.3 Biyomalzemelerden Beklenen Temel Özellikler	7
2.3.1 Biyouyumluluk.....	7
2.3.2 Kemige yakın elastik ve mekanik özellikler	8
2.3.3 Korozyon direnci.....	8
2.3.4 Biyoaktivite	8
2.3.5 Tasarım	8
3. BİYOMALZEMELERİN SINIFLANDIRILMASI	11
3.1 Polimer Yapılı Biyomalzemeler	12
3.2 Seramik Yapılı Biyomalzemeler	13
3.3 Metalik Biyomalzemeler	15
3.4 Kompozit Yapılı Biyomalzemeler	18
4. TİTANYUM.....	19
5. HİDROKSİAPATİT	21
5.1 Hidroksiapatit Kaplamalar.....	252
6. TERMAL SPREY KAPLAMA YÖNTEMLERİ	25
6.1 Plazma Sprey Kaplama.....	256
6.1.1 Plazma sprej kaplama sistemi	27
6.1.1.1 Plazma sprej tabancası	278
6.1.1.2 Güç ünitesi	278
6.1.1.3 Gaz besleme ünitesi ve plazma gazları.....	278
6.1.1.4 Toz besleme ünitesi	279
6.1.2 Plazma sprej kaplama yöntemleri	30
6.1.3 Plazma sprej kaplamaların temel özellikleri.....	31
6.1.3.1 Mikroyapı.....	31
6.1.3.2 Porozite	32
6.1.3.3 Mukavemet ve elastisite.....	32
6.1.3.4 Sertlik.....	32
6.1.3.5 Termal genleşme	33

6.1.4 Plazma sprej kaplamaların uygulama alanları	33
7. DENEYSEL TASARIM TEKNİĞİ	37
7.1 Tam Faktöriyel Deney Tasarımı	37
8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	39
8.1 Deneysel Tasarım.....	40
8.2 Ön Hazırlık	41
8.2.1 Kaplama tozlarının karakterizasyonu.....	41
8.2.2 Yüzey hazırlama	41
8.3 Plazma Sprej Kaplama	42
8.4 Kaplamaların Karakterizasyonu	44
8.4.1 Yüzey pürüzlülüğü ölçümü	44
8.4.2 Metalografik inceleme.....	45
8.4.3 Kaplama kalınlığı ölçümü	45
8.4.4 Sertlik ölçümü.....	46
8.4.5 Kaplama mukavemeti ölçümü	46
9. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA	47
9.1 Kaplama Tozları ve Altlık Malzeme Analizi	48
9.2 Kaplamaların Analizi	51
9.2.1 Yüzey pürüzlülüğü sonuçları.....	52
9.2.2 Metalografik sonuçlar	52
9.2.3 Kaplama kalınlığı sonuçları.....	58
9.2.4 Sertlik sonuçları	61
9.2.5 Mukavemet sonuçları	62
10. GENEL SONUÇLAR	73
11. GELECEK ÇALIŞMALAR	75
KAYNAKLAR.....	77
EKLER	81

KISALTMALAR

PMMA	: Polimetil metakrilat
HA	: Hidroksiapatit
HCA	: Hidroksi karbona apatit
MIT	: Massachusetts Institute of Technology
PE	: Polietilen
PTFE	: Politetrafloroetilen (Teflon)
PET	: Polietilenteraftalat
TCP	: Trikalsiyum fosfat
HVOF	: Yüksek hızlı oksit yakıt
APS	: Atmosferik plazma sprej
IPS	: İnert gaz altında plazma sprej
VPS	: Vakum altında plazma sprej
SPS	: Su altında plazma sprej
HPPS	: Yüksek basınç plazma sprej
HDTE	: Her defada tek etken
BK	: Bağlanma katmanı
SM	: Sprej Mesafesi
ASTM	: American Society for Testing and Materials
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
SEM	: Scanning Electron Microscope
EDS	: Enerji dağılım spektroskopisi
XRD	: X-ışını difraksiyonu
ANOVA	: Analysis of Variance
SBF	: Simulated Body Fluid

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Biyomalzemelerin tarihi.	3
Çizelge 2.2 : Biyomalzeme uygulamaları.	6
Çizelge 3.1 : Biyoseramik türleri.	14
Çizelge 3.2 : Yaygın olarak kullanılan metalik implantların mekanik özellikleri. ...	17
Çizelge 5.1 : HA, kemik ve dişe ait mekanik özellikler.	21
Çizelge 6.1 : Termal spre y yöntemleri karşılaştırması.	26
Çizelge 6.2 : Plazma gazları temel özellikleri.	29
Çizelge 8.1 : Plazma spre y kaplama prosesine ilişkin parametreler ve seviyeleri. ...	40
Çizelge 8.2 : Yapılan deneysel tasarıma ait parametre seviyelerinin kombinasyonu ve deney grupları.	41
Çizelge 8.3 : Plazma spre y kaplama prosesi spre y parametreleri..	43
Çizelge 9.1 : Titanyum altlık kimyasal bileşim analizi	50
Çizelge 9.2 : Farklı parametrelerle kaplanan deney gruplarına ait mukavemet, sertlik ve kalınlık değ erleri.	51
Çizelge 9.3 : Yüzey pürüzlülü ğ ü ölçüm değ erleri.	52
Çizelge 9.4 : Kaplama kalınlı ğ ı değ erleri.	60
Çizelge 9.5 : Sertlik değ erleri.	61
Çizelge 9.6 : Kaplama mukavemeti değ erleri.	63
Çizelge 9.7 : Tüm etki ve etkileşimlerle yapılan ANOVA analizi.....	66
Çizelge 9.8 : Tüm etki ve etkileşimlerle yapılan regresyon analizi	66
Çizelge 9.9 : Tekli etkilerle ANOVA analizi.	67
Çizelge 9.10 : Tekli etkilerle regresyon analizi.	68
Çizelge 9.11 : Tekli ve üçlü etkilerle ANOVA analizi.	68
Çizelge 9.12 : Tekli ve üçlü etkilerle regresyon analizi.	69
Çizelge 9.13 : Sonuç ANOVA analizi.	69
Çizelge 9.14 : Sonuç regresyon analizi.	69

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1 : Antik Mısır dönemine ait bir ayak protezi ve son teknoloji ile yapılmış robotik ayak protezi.	11
Şekil 3.2 : İnsan vücudunda biyoseramikler.	15
Şekil 6.1 : Termal sprej kaplama yöntemleri.	25
Şekil 6.2 : Plazma sprej prosesinin şematik görünüşü.	27
Şekil 6.3 : Plazma sprej kaplama sistemi düzeneği.	28
Şekil 6.4 : Plazma sprej kaplama yöntemleri.	30
Şekil 6.5 : Plazma spreyle uygulanmış kaplamaların karakteristik mikroyapısı.	31
Şekil 6.6 : Plazma sprej kaplama uygulamaları.	34
Şekil 8.1 : HA'in plazma sprej kaplama prosesine ait balık kılıcı.	39
Şekil 8.2 : Deney prosesi akış şeması.....	40
Şekil 8.3 : Elle kumlama cihazı kabin içi ve ASTM F67-89 titanyum ingotların kumlama sonrası görüntüsü.	42
Şekil 8.4 : Plazma sprej kaplama ünitesi.	43
Şekil 8.5 : Döner tabla üzerine vidalanmış numunelerin plazma sprej kaplama sırasındaki görüntüsü.	44
Şekil 8.6 : Instron 1125 çekme testi cihazı.	46
Şekil 9.1 : Hidroksiapatit tozu morfolojileri.	48
Şekil 9.2 : TiO_2 tozu morfolojileri.	48
Şekil 9.3 : Hidroksiapatite ait XRD grafiği.	49
Şekil 9.4 : Titanyumdioksit'e ait XRD grafiği.	50
Şekil 9.5 : Kaplama sonrası numunelerin görüntüsü.	52
Şekil 9.6 : Kaplanmış numunelerin optik mikroskop görüntüleri.	53
Şekil 9.7 : Kaplanmış numunelerin SEM görüntüleri.	54
Şekil 9.8 : 1. grup deney numunesine ait çizgi taraması ile EDS analizi.	55
Şekil 9.9 : 6. grup deney numunesine ait çizgi taraması ile EDS analizi.	55
Şekil 9.10 : 7. grup deney numunesine ait çizgi taraması ile EDS analizi.	56
Şekil 9.11 : 1. gruptan seçilen numuneye ait harita görüntüsü.	56
Şekil 9.12 : 6. gruptan seçilen numuneye ait harita görüntüsü.	57
Şekil 9.13 : 7. gruptan seçilen numuneye ait harita görüntüsü.	58
Şekil 9.14 : Kaplanan numunelerin kaplama kalınlığı ölçüm görüntüleri.	59
Şekil 9.15 : Çekme testi sonrası kopma yüzeyleri.	63
Şekil 9.16 : Proses parametrelerinin mukavemet üzerine etkileri.....	67
Şekil A.1 : Saf HA kaplı deney numunesine ait titanyum altlık spektrumu.	83
Şekil A.2 : Saf HA kaplı deney numunesine ait HA üst yüzey kaplaması spektrumu... ..	83
Şekil A.3 : %5 TiO_2 + % 95 HA kaplı deney numunesine ait titanyum altlık spektrumu.	835
Şekil A.4 : %5 TiO_2 + % 95 HA kaplı deney numunesine ait TiO_2 bağlanma katmanı spektrumu.	836
Şekil A.5 : %5 TiO_2 + % 95 HA kaplı deney numunesine ait üst yüzey kaplaması spektrumu	837

Şekil A.6 : %10 TiO ₂ + % 90 HA kaplı deney numunesine ait titanyum altlık spektrumu.	838
Şekil A.7 : %10 TiO ₂ + % 90 HA kaplı deney numunesine ait TiO ₂ bağlanma katmanı spektrumu	839
Şekil A.8 : %10 TiO ₂ + % 90 HA kaplı deney numunesine ait üst yüzey kaplaması spektrumu.	90

ÖZET

TAM FAKTÖRİYEL DENEY TASARIMI TEKNİĞİ İLE HİDROKSİAPATİT KAPLI TİTANYUM İMPLANT MALZEMELERİN MEKANİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE PARAMETRELERİN ETKİSİ

Malzeme bilimi içinde çalışmalara yeni başlanmış olmasına karşın, biyomalzeme örnekleri insan yaşamında çok eskiden hatta milattan öncesinden bu yana yer almaktadır. Yapay göz ve dental uygulamalarının yanı sıra ortopedi ve travmatoloji alanlarında da implant malzemesi olarak geniş kullanıma sahiptirler.

Biyomalzemelerde, özellikle implantlar için biyouyumluluk çok önemlidir. Yani malzeme insan vücudunda herhangi bir reaksiyona, alerjiye, pıhtı ya da iltihaba neden olmamalıdır. Biyouyumluluğun sağlanması için çeşitli implant malzemeleri (paslanmaz çelik, kobalt alaşımları, titanyum alaşımları) kullanılmıştır. Ancak son yıllarda mekanik ve kimyasal özelliklerinin iyi olmasının yanı sıra insan vücuduna en uyumlu ve en hafif metal olan titanyum ile çalışılmaya başlanmıştır. Titanyumun mekanik özelliklerinden fayda sağlanırken, seramik malzemelerden kemik yapısına benzer olan hidroksiapatit kaplama ile de biyouyumluluğun artırılması yönünde çalışmalar yapılmıştır.

Bu çalışma kapsamında ise, kemik yapısının inorganik yapısında olması, insan vücuduna yerleştirilen implantın çevresindeki kemik ile bütünleşmesini ve güçlü bir bağ oluşturmamasını hızlandırması sebebiyle saf titanyum altlık malzeme üzerine hidroksiapatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) ve TiO_2 tozları kullanılarak plazma sprej kaplama yapılmıştır. Bağlanma katmanı, hidroksiapatite ilave edilen TiO_2 %'si ve sprej mesafesi parametreleri üç seviyeli olarak seçilmiş ve kaplamalar tam faktöriyel deney tasarımı tekniği kullanılarak plazma spreyleme teknolojisi ile gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen hidroksiapatit (HA) kaplamaların metalografik ve mekanik özellikleri incelenmiş ve kaplamaların yapışma mukavemetleri üzerine seçilen parametrelerin etkileri değişimlerin analizi (Analysis of Variance, ANOVA) ve regresyon analizleri yapılarak değerlendirilmiştir.

Bu çalışma sonucunda; titanyum implant üzerine yapılan hidroksiapatit kaplamanın içeriğindeki TiO_2 tozunun kaplama mukavemeti üzerinde olumlu etkisi olduğu görülmüştür. Yapılan analizler sonucunda en etkili parametre TiO_2 %'si olarak belirlenmiş ve sprej mesafesi de ikinci sırada yer almıştır.

SUMMARY

PARAMETER EFFECTS ON MECHANICAL PROPERTIES OF HA COATED TITANIUM IMPLANT MATERIALS WITH FULL FACTORIAL DESIGN OF EXPERIMENT TECHNIQUE

Despite the studies in material science have been recently accelerated, biomaterials have taken place in human life for a long period of time starting Before Christ. Biomaterials, as implants, have wide areas of useage in human body covering from artificial eye, dental applications, orthopedic and to traumatology areas.

Biocompatibility is important, in biomaterials, especially for implants. In other words, materials to be chosen as implants must not cause any reaction, allergy, clot or inflammation. So far as implant materials (stainless steel, cobalt alloys and titanium alloys) have been utilized. However, lately besides its good mechanical and chemical properties, titanium, being the lightest, has been selected to be the most preferred. Studies on titanium recently aim increasing its biocompatibility by hydroxyapatite coatings that have similar chemical properties to bone structures.

In the scope of this study, pure titanium surface is coated by using hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) and TiO_2 powders by plasma spray coating method. This coating accelerates the integration and bonding of inserted implants into the human body. Parameters selected for this study are: addition of TiO_2 to hydroxyapatite spraying distance parameters are defined as three stages and coatings are performed with plasma spray and bond coat presence. Experiments were designed using full factorial design technique. Coatings were subjected to metallographical, mechanical and surface characterization. In addition, tensile strengths of coatings were analysed by ANOVA and regression analyses in order to understand that the effect of parameters chosen on the adhesion strength of coatings. As a result of the study, TiO_2 addition in hydroxyapatite coatings have positive effects on tensile strengths.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Biyomalzemeler için en önemli özellik biyouyumluluktur. Yani biyomalzemedeki kendisini çevreleyen dokularla uyum içinde olması ve dokuların gelişimine engel olmaması, dokuda iltihap ve pıhtı oluşturmaması beklenir. Çünkü insan vücuduna yerleştirilen her yabancı madde, vücut tarafından hemen kabul edilmez ve çoğunlukla vücudun reaksiyon göstermesine neden olur. Bunun önüne geçilmesi için de vücuda yerleştirilecek malzemenin biyouyumluluğunun yüksek olması istenmektedir.

İnsan vücudunda gerek ortopedik gerekse hareket sistemi açısından görülen rahatsızlık, bozukluk ya da dejenerasyonların giderilmesinde implant denilen malzemeler kullanılmaktadır. İmplant kelime anlamıyla, ortopedi ve travmatolojide kullanılan, vücut içerisine kemik ve eklemler düzeyinde yerleştirilmiş, vücut içerisinde erimeden kalabilen ve vücut dokularıyla uyumluluk gösteren her türlü malzeme anlamına gelmektedir. Yıllar boyu doğru implant malzemesi seçimi için çalışmalar yapılmıştır. Kristal yapıları ve güçlü metalik bağları nedeniyle üstün mekanik özellikler taşıyan titanyum, paslanmaz çelik, altın, kobalt ve alaşımları implant malzemesi olarak kullanılmaktadır. Ancak son yıllarda yapılan çalışmalarla da metaller arasında, insan vücudunda implant uygulaması için yüksek özelliklere sahip titanyum ön plana çıkmıştır.

Titanyumun mekanik özelliklerinin implant uygulamaları için yeterli olmasına karşın biyouyumluluk açısından geliştirilmesi için seramik kaplamalar kullanılmaktadır. Kemikle çok benzer yapıda olan hidroksiapatit malzemesi bu noktada karşımıza çıkmaktadır. İmplantların insan vücudunda yerleştirildiği bölgede çevre dokuyla uyum içinde ve kemik yapısıyla kaynaşarak uzun süre kalabilmesi için hidroksiapatitin metal implant yüzeyine kaplanması geliştirilmiştir. Ayrıca mekanik dayanımın daha da artırılması ve insan vücudunun günlük faaliyetleri sırasında maruz kaldığı yükün implant tarafından karşılanabilmesi için hidroksiapatit içerisine yüksek mukavemetli bazı katkıları yapılmaktadır.

İmplant malzemelerin hidroksiapatitle kaplanmasında en sık tercih edilen yöntem bir termal sprej tekniğı olan plazma sprejdir. Plazma sprej sayesinde kemiğın büyümesini hızlandırıcı ve yapısına benzerliğı artırıcı poroz yapılar elde edilebilmektedir. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda kullanım olanağı sağladığından ergime sıcaklığı yüksek tozların da kullanılmasına olanak vermektedir.

Çalışmanın amacı, insan vücudunda belirli bir yük altında çalışan implantların biyolojik uyumluluğunu bozmadan mukavemet değerlerinin artırılmasıdır. Bu doğrultuda biyouyumlu olan HA yapısı ve titanyum seçilerek, mukavemeti geliştirici olarak da farklı yüzdelerde TiO_2 tercih edilmiştir. Ayrıca mukavemet üzerine etkisi olabilecek, bağlanma katmanı uygulaması ve plazma sprej prosesinde sprej mesafesi parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Bu şekilde 3 parametre belirlenerek, parametrelerin 3 farklı seviyede analizi yapılmış ve HA kaplamaların mukavemet değerleri üzerine en etkin olanı belirlenmiştir.

2. BİYOMALZEMELER

Biyomalzemeler, insan vücudunda bulunan canlı dokuların görevini yerine getiremediği veya destek gerektirdiği durumlarda kullanılan doğal ya da sentetik malzemelerdir. Bu malzemelerin kullanımı, tamamen vücut içinde, kısmen vücut içinde ya da tamamen vücut dışında olabilir. Tamamen vücut içine bir daha çıkarılması planlanmadan yerleştirilen biyomalzemelere kalp kapakçığı, yapay kalp, kalp destek araçları, göğüs ve diş implantları, damarlar, omuz, kalça, eklem protezleri, katarakt için intra oküler lensler, biyolojik yapıştırıcılar örnek olarak verilebilir [1].

Biyomalzemelerin geliştirilmesi açısından, 50 yılı aşkın bir süredir tıp ve özellikle mühendislik alanında çalışmalar yapılarak, doku ile etkileşime giren biyomalzemelerde büyük değişiklikler yapılmıştır. Günümüzde ise bu malzemelerin kullanımı, insanlara yaşam veren kalp pili ya da yapay kalp, görmeyi sağlayan yapay göz ve kalça bağlantılarındaki hasar nedeniyle yürüyemeyen insanların yürümesini sağlayan implantlara kadar uzanmıştır [2].

2.1 Biyomalzemelerin Tarihsel Gelişimi

Malzeme bilimi içerisinde diğer konulara göre daha yeni çalışılmaya başlanmış bir konu olsa da tarihsel gelişiminin çok eskiye dayandığı Çizelge 2.1'den de görülmektedir.

Çizelge 2.1 : Biyomalzemelerin tarihi.

Kullanıldığı Yıl	Kullanan Kişi	Kullanılan Biyomalzeme
~500 M.Ö.	Etruscan	Diş uygulamaları için altın plaka
~100 M.S.	Romalı Askerler	Demirden diş implantı (Fransa'nın güneyinde 1995'de bulunmuştur.)

Çizelge 2.1 (devam) : Biyomalzemelerin tarihi.

1565	Petronius	Doğuştan olan Palatum fissumun kaplanmasında kullanılan altın plaka
17. yüzyıl	Hieronymus Fabricius	Yaralar için suturelerde kullanılan demir, altın ve bronz teller
1829	Levert	Vücuttaki metallerin biyouyumluluğu araştırıldı: En az tahriş gösteren Pt, Zehirli olan ise Pb.
1869-1883	J. Lister	Kırılan dizkapağının yerleştirilmesi için gümüş tel kullanımı ve antiseptis geliştirme
1886	H. Hansmann	İlk kemik plakası (çelik üzerine nikel kaplama)
1893-1912	W. A. Lane	Kemik kusurlarını tedavi için çelik vida ve plakaların geliştirilmesi
1909	A. Lambotte	Al, Ag ve Cu plakaların geliştirilmesi
1912	W.O'Neil Sherman	Yüksek mukavemetli V alaşımı çelikten ilk kemik plaka
>1920	Krupp	Cr-Ni ve Cr-Ni-Mo çeliklerinin geliştirilmesi
1930	Erdle	CoCr (Vitalyum) alaşımının geliştirilmesi ve alçı protezde ilk kez kullanımı
1938	P. Wiles	İlk bütün kalça protezi

Çizelge 2.1 (devam) : Biyomalzemelerin tarihi.

1940-1950	Leventhal	Ta, Ti, soğuk şekillendirilmiş W ve Ni içeren Co alaşımlarının implant malzemesi olarak incelenmesi
>1946	J. Cotton	Ti ve Ti alaşımlarının ticari üretimi
1956	McKee and Farrar	Uzun ömürlü bütün kalça protezi

[3].

Biyomalzeme uygulamalarında; kullanılan malzemelerin, üretim yöntemlerinin ve cerrahi tekniklerin geliştirilmesiyle 1960’lardan itibaren ciddi ilerlemeler katedilmiştir. 1972 yılında seramik yapılar keşfedilerek alümina ve zirkonya kullanılmış, ancak çevre dokuyla bağ yapabilme kabiliyetleri düşük olduğundan zayıf kalmışlardır. Bu probleme çözüm olarak aynı dönemde Hench tarafından biyoaktif seramikler olarak adlandırılan biyocam ve hidroksiapatit yapılar geliştirilmiştir. 1980’li yıllarda ise insan kemiğinin kimyası ve yapısı hakkında sonuçlar ortaya konmuş ve hastalar için gereken bölgelere uygun kemik dokusunu geliştirmek mümkün kılınmıştır [4].

2.2 Biyomalzeme Uygulamaları

İnsan vücudunda kullanılan biyomalzemeler iki farklı amaçla kullanılırlar. Birincisi geçici olarak insan vücuduna yerleştirilen ve sonrasında alınan, ikincisi ise kalıcı olarak yerleştirilip herhangi bir organ ya da dokunun görevini üstlenen biyomalzemelerdir.

Geçici Uygulamalar (Çok kısa ve kısa süreli uygulama)

- Cerrahi ekipmanlar
- Kırılan kemiği sabitlemek için kullanılan teller, plakalar, vidalar

Kalıcı Uygulamalar

- İmplantlar (Dişler, omurga kafesi)
- Eklem implantları

- Anevrizma mandalları
- Anevrizma halkaları
- Kalp stentleri
- Vidalar

2.2.1 Kullanılan malzemeler

- Soy metaller ve türetilmiş alaşımlar,
- Paslanmaz çelikler,
- Kobalt esaslı alaşımlar,
- Hafızalı alaşımlar,
- Titanyum esaslı alaşımlar,
- Metalik biyomalzemelerin kombinasyonları

Kullanılan malzemeleri kullanıldıkları bölgeye göre sınıflarsak Çizelge 2.2 ortaya çıkmaktadır [3].

Çizelge 2.2 : Biyomalzeme uygulamaları [4].

UYGULAMA BÖLGESİ		MALZEME TÜRÜ
İskelet Sistemi	Eklemeler Kırık kemik uçlarını tespitite kullanılan ince metal levhalar Kemik dolgu maddesi Kemikte oluşan şekil bozukluklarının tedavisinde Yapay tendon ve bağlar Diş implantları	Titanyum, Ti-Al-V alaşımları Paslanmaz çelik, Co-Cr alaşımları, Polimetil metakrilat (PMMA) Hidroksiapatit (HA) Teflon, polietilenteraftalat Titanyum, alümina, kalsiyum fosfat
Kalp Damar Sistemi	Kan damarı protezleri Kalp kapakçıkları Kataterler	Teflon, polietilenteraftalat, poliüretan Paslanmaz çelik, karbon Silikon kauçuk, teflon, poliüretan
Organlar	Yapay kalp	Poliüretan
Duyu Organları	İç kulak kanalında Göz içi lensler Kontakt lensler Kornea bandajı	Platin elektrotlar PMMA, silikon kauçuk, hidrojel Silikon-akrilat, hidrojel Kolajen, hidrojel

2.3 Biyomalzemelerden Beklenen Temel Özellikler

İnsan vücudunda kullanılacak bir malzemenin, üstlendiği biyolojik fonksiyonu çevre dokulara zarar vermeden yerine getirebilmesi için bazı temel özelliklere sahip olması gerekmektedir. Yerleştirildiği bölgedeki dokular tarafından kabul edilmediği durumda, malzeme vücutta toksik etkiye neden olur ve çevre dokular da zarar görür [5].

2.3.1 Biyouyumluluk

Biyomalzemeler için en önemli özellik biyouyumluluktur. Yani biyomalzemedan kendisini çevreleyen dokularla uyum içinde olması ve dokuların gelişimine engel olmaması, dokuda iltihap ve pıhtı oluşturmaması beklenir. Araştırmacılar ‘biyomalzeme’ ve biyouyumluluk’ terimlerini, malzemelerin biyolojik performanslarını belirtmek için kullanmışlardır. Biyouyumlu olan malzemeler, biyomalzeme olarak adlandırılmış ve biyouyumluluk; uygulama sırasında malzemenin vücut sistemine uygun cevap verebilme yeteneği olarak tanımlanmıştır.

Bazı araştırmacılar tarafından biyouyumluluk kavramı daha geniş ele alınarak, yüzey uyumluluğu ve yapısal uyumluluk olmak üzere 2 ayrı başlık altında değerlendirilmiştir.

Yapısal Biyouyumluluk: İmplant yapısının, etrafını çevrelediği dokuların mekanik karakterine olan uyumdur.

Yüzeysel Biyouyumluluk: İmplantın, kendisini çevreleyen dokularla fiziksel, kimyasal, biyolojik ve morfolojik olarak uyumlu yüzey özellikleri göstermesidir [3].

Biyoyumluluğu yüksek malzemeler bedene yerleştirilerek, fonksiyonunu veya görevini gerçekleştiremeyen doku ya da organların yerine kullanılırlar. İmplant malzeme bünyeye yerleştirildiğinde, doku implant malzemesini ya tam anlamıyla kabul eder, ya da tam anlamıyla reddeder veya bazı komplikasyonlar yaratarak bünye içerisinde tutar.

Bir biyomalzemedan beklenen, hiçbir komplikasyona sebep vermeden bünye tarafından kabul edilmesidir [1].

2.3.2 Kemiğe yakın elastik ve mekanik özellikler

Biyomalzeme olarak kullanılacak bir implantın biyouyumluluk özelliğinin yanında, insan kemiği ile benzer karakteristiklere sahip olması gerekmektedir. Bir insanın günlük yaşamı sırasında kemikleri yaklaşık olarak 4 MPa, tendonları ise 40-80 MPa değerinde gerilim altında çalışırlar. Bir kalça ekleminde ortalama yük, vücut ağırlığının 3 katına, sıçrama durumunda ise 10 katına kadar çıkabilmektedir. Vücudun maruz kaldığı bu gerilimler oturma, ayakta durma, koşma faaliyetleri sırasında devamlı tekrarlanırlar. Kemik ya da eklem görevi görececek bir implantın mekanik olarak bu zor çalışma koşullarına karşı dayanıklı olması beklenmektedir [4].

2.3.3 Korozyon direnci

Korozyon, cerrahi implantasyonda dikkat edilmesi gereken en önemli konulardan biridir. Özellikle metalik malzemeler, korozivitesi yüksek sıvılardan kolayca etkilenirler. İnsan vücudu ve esas olarak vücut sıvısı da metallere yüksek korozyon koşulları oluşturacak dinamik bir ortamdır. İmplant olarak insan vücuduna yerleştirilen bir metalin korozyona uğraması durumunda, korozyon sonucu oluşan ürünler vücut için büyük tehlike taşırlar. Bu açıdan, biyomedikal alanda insan vücudunda kullanılacak malzemelerin korozyon direncinin mümkün olduğunca yüksek olması istenmektedir.

2.3.4 Biyoaktivite

Biyoaktiflik, malzemenin arayüzeyinde oluşan özel bir biyolojik tepkime sayesinde, malzeme ile doku arasında bağ oluşması olarak açıklanabilir. Biyoaktivitesi yüksek malzemelerden olan biyoseramiklerin en belirgin özelliği, insan vücudunda bulunan kolojen doku lifleriyle biyolojik etkileşime girerek, yüzeylerinde hidroksi karbona apatit (HCA) tabakası oluşturmalarıdır. İmplant olarak kullanılan biyoaktif yapı üzerinde görülen HCA tabakası, hem fiziksel hem de kimyasal açıdan insan kemiğinin yapısına birebir benzerdir. İmplantın, doku ile arayüzeyde bağ oluşturmalarının temel nedeni de bu benzerlik olarak açıklanabilir [6].

2.3.5 Tasarım

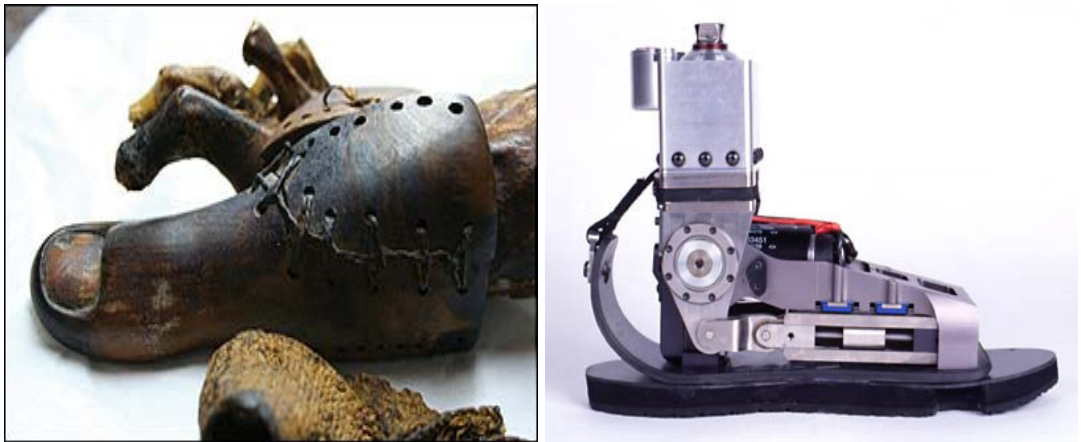
Biyomalzemeler için, yukarıda sıralanan özelliklerin yanı sıra doğru tasarım yapılmış olması da büyük önem taşımaktadır. İşte bu nedenle, biyomalzemeler kullanım

şekline ve yerine göre gerekli fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri taşıırken aynı zamanda o bölgeye uygun tasarıma sahip olmalıdır [1].

3. BİYOMALZEMELERİN SINIFLANDIRILMASI

Biyomalzemeler, insan vücudunda herhangi bir doku ya da organın işlevini tam olarak yerine getiremediği durumlarda kullanılan yapay malzemelerdir. Bilimsel anlamda yeni yeni tanınmasına karşın, Çizelge 2.1’de görüldüğü üzere aslında uygulamada çok eski zamanlara kadar dayanmaktadır. Mısır mumyalarında görülen yapay göz, burun ve dişler biyomalzemelerin tarihteki uygulamalarına kanıt oluşturmaktadır. Milattan önceki dönemde ise bronz ve bakır kemik protezleri kullanılmıştır. Ayrıca Altın’ın diş hekimliğindeki uygulaması, 2000 yıl öncesine kadar uzanmaktadır. Bakır iyonunun vücutta zehirleyici etkisi bulunmasına rağmen 19. yüzyıl ortalarına kadar daha uygun bir malzeme bulunamadığından bu protezlerin kullanımına devam edilmiştir. 19. yüzyıl ortasından itibaren de yabancı malzemelerin biyomalzeme olarak vücut içerisinde kullanımında ciddi ilerlemeler kaydedilmiştir [7].

Bu ilerlemeler, Şekil 3.1’de gösterilen Antik Mısır döneminde yapılmış bir ayak protezi ve günümüzde son teknoloji kullanılarak MIT tarafından yapılan robotik ayak protezi ile başarılı bir şekilde göz önüne çıkmaktadır.



Şekil 3.1 : Antik Mısır dönemine ait bir ayak protezi ve son teknoloji ile yapılmış robotik ayak protezi [8-9].

İnsan vücudunda gerek ortopedik gerekse hareket sistemi açısından görülen rahatsızlık, bozukluk ya da dejenerasyonların giderilmesinde, geçirilen kazalar,

kalıtım ya da doğum bozuklukları ve hastalıklar sebebiyle implant denilen malzemeler kullanılmaktadır. İmplant kelime anlamıyla, ortopedi ve travmatolojide kullanılan, vücut içerisine kemik ve eklemler düzeyinde yerleştirilmiş, vücut içerisinde erimeden kalabilen ve vücut dokularıyla uyumluluk gösteren her türlü malzeme anlamına gelmektedir. Yıllar boyu doğru implant malzemesi seçimi için çalışmalar yapılmıştır. Ancak hiçbir implant madde kemiğin mekanik özelliklerine bire bir eşdeğer değildir [10].

Biyomalzemeler; polimerler, seramikler, metaller ve kompozitler olmak üzere 4 ana gruba ayrılırlar.

3.1 Polimer Yapılı Biyomalzemeler

Polimerik biyomalzemeler, çok değişik kimyasal kompozisyon ve biçimde üretilibilmeleri, çok çeşitli kaynaklardan elde edilebilmeleri (petrokimya ürünü, mikrobiyolojik kökenli, canlı dokusu kökenli) gelişmiş üretim teknolojileri sayesinde çok sayıda ve çok karmaşık tasarımların kolaylıkla gerçekleştirilebilmesi açısından yapay doku, organ veya cihazların yapımında avantaj sağlarlar. Örneğin ortopedik implant uygulamalarında yüksek dayanım ve düşük esneme özelliklerinden dolayı, polietilenin (PE) yüksek molekül ağırlığına sahip formları görülmektedir. Malzemenin üretimine bağlı olarak, PE elastik ve esnek veya sert olabilir. Ultra yüksek moleküler ağırlıktaki polietilenin yumuşak yüzeyi diğer malzemelerle oldukça düşük sürtünme sağlayarak, yapay eklemlerde uzun ömürlülüğü sağlamaktadır [11]. Ticari adıyla Teflon olan Politetrafloroetilen (PTFE), düşük yoğunluk, elastik modülü, yüzey gerilimi ve sürtünme katsayısına ve yüksek kristaliteye sahip olmasından dolayı yapay damarlar şeklinde kullanılmaktadır. İşlenebilme özelliklerinden dolayı poliamidler ameliyat ipliği ya da yara örtü materyali olarak kullanılırlar. Kalp kapakçıklarının dikilmesinde ise Polietilenteraftalat (PET) tercih edilen bir polimerdir.

Polimerlerin vücut ortamından özellikle sıcaklık ve pH gibi faktörlerden etkilenmemesi için yapım aşamasında bazı kimyasallar ve üretimin kolaylaşması amacıyla birtakım maddeler kullanılır. Kullanılan bu kimyasallar ve yabancı maddelerin zamanla insan vücuduna sızma potansiyeli polimerler için dezavantaj oluşturmaktadır.

Polimerler, birbirini tekrarlayan ve uzun zincirler halinde birbirlerine bağı küçük birimlerden, veya izomerlerden oluşmaktadır. Polimerlerde mekanik özelliklerin gelişmesinin nedeni çapraz bağlanma olarak açıklanabilir. Çapraz bağlanma, polimer zincirlerinin birbirleriyle zincirin boyu sırasınca birleşmesi şeklinde olur. Bu bağlanma şekli de malzemelerin yoğunluğunu arttırarak mukavemetlerini ve sertliklerini geliştirebilir. Fakat çapraz bağı malzemeler genelde esnekliklerini kaybederek gevrekleşirler [11].

Biyomalzeme olarak kullanılacak polimerlerin seçimi konusunda biyolojik ortamdaki davranışları rol oynamaktadır. Kalça protezi olarak kullanılacak bir polimerik biyomalzeme için yüksek yoğunluğa sahip polietilen seçilirken, kırık tedavisinde kullanılacak bir vidanın işlevini yerine getirip görevini tamamlamasının ardından yerleştirildiği noktada kendinden parçalanabilen (bozunma ürünleri toksik yapıda olmayan) polimer yapısında olması tercih edilir [1].

3.2 Seramik Yapılı Biyomalzemeler

İnsanlık tarihinin en eski doğal kaynaklara dayalı sentetik malzemeleri seramiklerdir. Tıp alanında özellikle de biyomalzeme olarak kullanımı Eski Mısırlılar dönemine kadar uzanmaktadır [12].

Biyoseramikler, yüksek korozyon ve sürtünme direncine sahip, alerjik ve kanserojen olmayan inorganik maddeler olmalarının yanı sıra vücut ile biyouyumluluğu yüksek ve yoğunluğu düşük malzemelerdir [13]. Biyomedikal uygulamalarda diz, kalça ve kas gibi yük taşıyan bölgelerde ve dişçilik endüstrisinde çenenin yeniden yapılandırılması ve çene kemiğinin sabitleştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Biyoseramikler, temas halinde bulunduğu kemik dokusunun verdiği tepkiye göre biyoinert, biyoaktif ve biyobozunur seramikler olmak üzere üç kategoriye ayrılabilir.

Biyoinert seramikler kimyasal açıdan oldukça kararlıdır ve kendilerini çevreleyen canlı dokuyu değiştirmeksizin herhangi bir bağlanma olmadan bir arada bulunabilirler. Alümina (Al_2O_3) ve zirkonya (ZrO_2) biyoinert malzemelere en iyi örneklerdir. Ayrıca titanyum oksit (TiO_2), baryum titanat ($BaTiO_3$) ve kalsiyum alüminat ($CaOAl_2O_3$) gibi diğer seramikler de deneysel olarak test edilmiştir [14-15].

Biyoaktif seramikler kemikle ya da canlı organizmanın yumuşak dokusu ile kimyasal bağ yapma özelliğine sahiptirler. Kuvvetli ve uygun bir biyoaktif malzemeden üretilen bir implant sayesinde, implant ile kemik doku arasında çabuk ve kuvvetli bir bağ oluşturulabilir. Bir kalsiyum fosfat bileşimi olan hidroksiapatit de biyoaktif seramiklere örnek gösterilebilir. Kemiğin kimyasal yapısına oldukça yakın ve kemikten daha tok bir yapısı vardır. Kemiğe oranla daha düşük kırılma tokluğuna sahip olmasına rağmen sert doku implantı olarak yaygın kullanıma sahip bir malzemedir.

Biyobozunur seramikler implante edildiklerinde doku ile yer değiştirerek normal doku yerlerine geçerler. Örneğin kırık bir kemik tedavisi için biyobozunur seramikler tercih edilebilir. İmplantasyon öncesinde; kemikte kırığın oluşturduğu boşluk, kan pıhtısı ile dolar ve bu boşluğa implant yerleştirilmesiyle doku ile implant ara yüzeyi biyoaktif hale gelir. Biyoaktif ara yüzeyin karakteristiği doğal doku gibi zamanla değişmesidir. Değişimin yeterince hızlı olması implantın çözünerek ya da bozunarak, doku ile yer değiştirmesine neden olur.

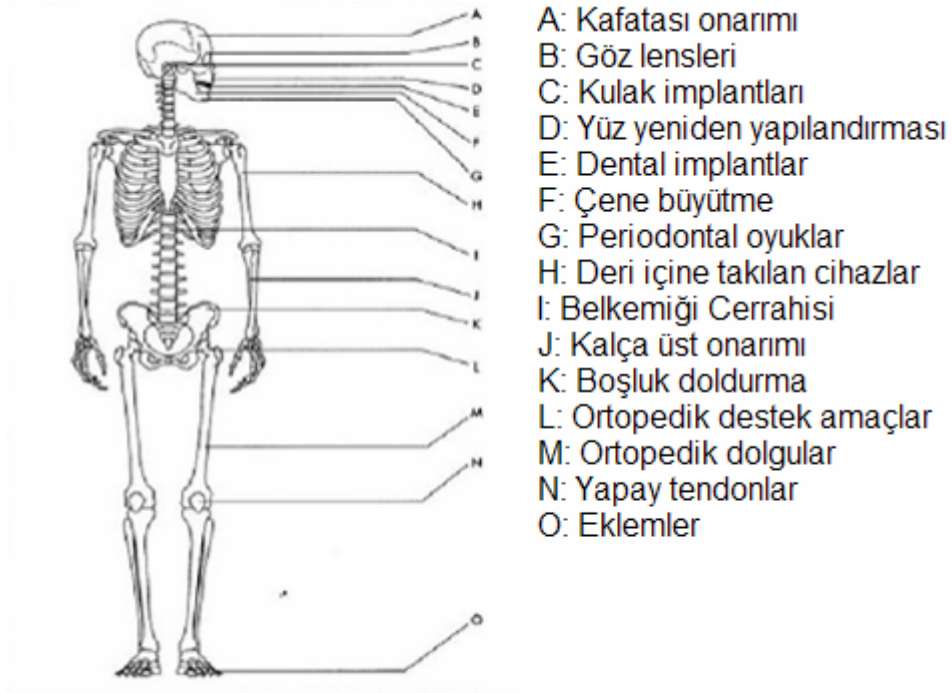
Çizelge 3.1 : Biyoseramik türleri [16].

Biyoseramik Çeşidi	Doku ile verdiği tepki	Örnekler
Biyoinert	Mekanik Bağ	Al, Zr, Ti oksitler
Biyoaktif	Kimyasal Bağ	HA, biyoaktif cam, cam seramikler
Biyobozunur	Yer Değiştirme	TCP (Trikalsiyum fosfat)

Poröz özellik gösteren biyoseramik malzemeler diğer biyomalzemelere göre daha düşük mukavemet değerleri sergilerler ancak metalik implantlar üzerinde kaplama olarak kullanılmaları oldukça yararlıdır. Kaplama malzemesi, implantın çevre dokuların içerisine büyüyerek, dokuya mekanik olarak bağlanmasını poröz yüzeyi sayesinde gerçekleştirir [11].

İmplant kaplama malzemesi olarak doku ile kimyasal bağ yapabilen bir seramikle beraber mekanik bağ gücü yüksek olan bir seramiğin birlikte kullanılmasıyla hem mekanik özellikleri geliştirilmiş hem de dokuyla uyumlu implantasyon sağlanmış olur.

Biyoseramiklerin insan vücudunda kullanıldığı bölgeler Şekil 3.2’de ayrıntılı olarak gösterilmektedir.



Şekil 3.2 : İnsan vücudunda biyoseramikler [17].

3.3 Metalik Biyomalzemeler

Biyouyumluluklarının düşük olması, korozyona uğramaları, dokulara göre çok sert olmaları, yüksek yoğunlukları ve alerjik doku reaksiyonlarına neden olabilecek metal iyonu salımı gibi dezavantajlarına rağmen, kristal yapıları ve sahip oldukları güçlü metalik bağlar nedeniyle üstün mekanik özellikler taşıyan; titanyum ve titanyum alaşımları, paslanmaz çelikler, altın ve kobalt gibi metal ve metal alaşımları implant malzemesi olarak kullanılmaktadır. Tedavi ya da teşhis amacıyla kullanılan biyomedikal cihazların üretiminde de yine metalik biyomalzemelere rastlanmaktadır [18].

Maruz kaldıkları yük altında mukavemetli davranışları, üstün yorulma dirençleri ve plastik deformasyon göstererek kırılmaları gibi nedenler metalleri kullanışlı hale getirmiştir [19]. Fakat diğer yandan metallerin biyolojik ortamda kullanılabilmesi korozyona karşı gösterdikleri dirençle bire bir ilişkilidir. İnsan vücudunda yer alan kan, su, çözünmüş oksijen, klorür ve hidroksit gibi çeşitli iyonlar biyomalzeme olarak kullanılan metaller için oldukça korozif bir ortamdır. Korozyon malzemeleri

zayıflatır ve daha da önemlisi korozyon sonucu oluşan ürünler doku içerisine girip hücrelere zarar verirler.

İnsan vücuduna biyomalzeme olarak giren ilk metal Vanadyum Çeliğidir ve kemik kırıklarında plaka ve vida olarak kullanılmıştır. Mukavemet ve elastisitesini uzun süre koruyabilen, % 0,7-1,4 Cr ve % 1,5-2,5 Vanadyum içeren bir çelik türüdür [18].

Günümüzde ise implant malzemesi olarak en yaygın kullanıma sahip metaller, düşük karbonlu paslanmaz çelikler (316L), kobalt alaşımları, nikel-titanyum alaşımları, saf titanyum ve titanyum-alüminyum-vanadyum alaşımı olan Ti6Al4V'dur.

Çeliğin genel olarak iki farklı kullanımı bulunmaktadır. Karbon çeliği olarak adlandırılan çelik türü demir, karbon, az miktarda fosfor, silisyum ve mangandan oluşur. Alaşım çeliği ise, %1'den daha düşük karbon içeriğine sahiptir ve diğer metaller ve ametalleri de içerecek şekilde hazırlanan çelik türüdür. Alaşım çeliklerinin, karbon çeliklerine oranla daha pahalı ve işlenmelerinin zor olmasının yanında korozyon ve ısıl dirençleri çok daha yüksektir. Alaşım çelikleri içeriklerinde alüminyum, krom, kobalt, bakır, kurşun, mangan, molibden, nikel, fosfor, silisyum, kükürt, titanyum, tungsten ve vanadyum gibi elementleri bulundurabilirler.

Alüminyumun eklenmesiyle aşınma direncinde artış görülürken, kromun yüksek oranlarda ilavesi de korozyon ve ısıl direncini arttırır. Bu tür çelikler “paslanmaz çelik” olarak isimlendirilirler [7].

Özellikle kırık tedavisinde yaygın kullanıma sahip paslanmaz çelikler diğer ortopedik cerrahi malzemelerine göre yüksek elastisite modülü ve çekme mukavemetine sahiptirler. Paslanmaz çelikleri kullanılabilir kılan diğer bir özellikleri de sünek olmalarıdır. Çoğu zaman, plakaların kemiğin anatomik yapısına uygun olabilmeleri için eğmeye maruz kalmaları gerekmektedir ki bu durumda süneklik önem kazanır.

İnsan vücudunda özellikle de kalça bağlantılarında kullanılacak implantlar için yorulma direnci de önemlidir. Çünkü yılda ortalama bir milyon adım atan bir insanın kalça bağlantılarına vücudunun iki üç katı kadar yük binmektedir. Ancak bu noktada büyük tane boyutları ve düşük yorulma dirençlerinden dolayı dökme paslanmaz çelikler ortopedik uygulamalar için tercih edilmezler. İçlerinden 316L düşük karbonlu paslanmaz çelik en uygun olanıdır. Fakat paslanmaz çeliklerin kemik ya da

yumuşak doku ile bağ yapabilme kabiliyetleri zayıf olduğundan doku ile bütünleşmenin önemli olduğu uygulamalarda kullanımları sınırlıdır [1].

Genel olarak biyomalzeme amaçlı kullanılan kobalt alaşımı, kobalt-krom olanıdır. Kobalt-krom alaşımları korozyona karşı yüksek dirence sahip olup paslanmaz çeliklere oranla daha yüksek elastik modül, mukavemet ve sertliğe sahiptirler. Ancak süneklik ve talaşlı şekillendirilebilirlik açısından daha zayıf karakter sergilerler. Temelde kobalt-krom-molibden ve kobalt-nikel-molibden kullanılmakta olan alaşımlardır. Özellikle diş uygulamaları ve yapay eklem yapımında kobalt-krom-molibden tercih edilirken, diz ve kalça gibi yük altında çalışan eklemler ve protezlerde kobalt-nikel-molibden ön plana çıkmaktadır.

Isıya maruz kaldıklarında bozulan şekillerini eskiye döndürme özelliğine sahip nikel-titanyum alaşımları da “şekil hafızalı alaşımlar” olarak adlandırılırlar. Diş köprüleri, kafatası içerisindeki damar bağlantıları, yapay kalp için kaslar ve ortopedik protezler bu alaşımların gerekli olduğu uygulamalardandır [19].

Paslanmaz çelik ve kobalt alaşımlarına göre daha hafif bir metal olan titanyum ve alaşımları biyomalzeme alanında 1930’lu yılların sonuna doğru kullanılmaya başlanmıştır. Ticari safılıkta titanyum, biyouyumlu bir metal olup, insan vücudunda toksik etki yaratmaması sebebiyle en çok tercih edilen metallerin başında gelmektedir. Titanyumun biyomalzeme uygulamalarında kullanımı hakkında geniş bilgi Bölüm 4’te verilmiştir.

Çizelge 3.2 : Yaygın olarak kullanılan metalik implantların mekanik özellikleri [20].

Malzeme Özellik	Kemik	Paslanmaz Çelik 316	Titanyum	Ti-6Al-4V alaşımı	Co-Cr-Mo alaşımı
Yoğunluk (g/cm ³)	2,0	7,9	4,51	4,43	9,2
Çekme Muk. (MPa)	650	483-850	550	860-1140	655
Akma Muk. (MPa)	500	190-690	485	795-1070	455
Elastisite Modülü (GPa)	17,1	190-200	103	100-110	230

3.4 Kompozit Yapılı Biyomalzemeler

İmplant olarak kullanılacak malzemeler hem vücudun fizyolojik ve mekanik yükünü taşıyabilmeli hem de herhangi bir toksik etki yaratmamalıdır. Malzemelerin bu özellikleri aynı anda taşıyabilmeleri için geliştirilen kompozitler, fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikler açısından farklılık gösteren polimerlerin, seramiklerin ve metallerin birleşiminden oluşmaktadırlar. Kompozit malzemelerin geliştirilmesinin amacı, elementel olarak zayıf özelliklerdeki malzemelerin bir arada kullanılıp, gelişmiş özelliklerde malzemeler üretmektir [21].

4. TİTANYUM

Titanyum ve titanyum alaşımları, doku tarafından kabul edilebilirliği yüksek ve kemikle bağlanması iyi olan metalik biyomalzemelerdendir. Fiziksel ve kimyasal açıdan üstün özellikler gösteren titanyum, 316 paslanmaz çelik ve kobalt alaşımlarına göre daha hafif ve yumuşaktır. Özellikle kemiğe yakın dayanımda olması, implant malzemesi olarak kullanımı için avantaj oluşturmaktadır.

Özgül ağırlığı $4,5 \text{ gr/cm}^3$, ergime sıcaklığı 1680°C olan ve oda sıcaklığında sıkı dizilmiş hekzagonal kafes yapısına sahip bir metaldir [18].

Son yıllarda yapılan çalışmalarla da metaller arasında, insan vücudunda implant uygulaması için aşağıdaki yüksek özelliklere sahip titanyum diğer metallere göre ön plana çıkmıştır.

- Uzun süreli implantasyonda (deri içine yerleştirme) en iyi biyouyumluluğa sahiptir.
- Enjekte edilen maddelerle kimyasal reaksiyon verme olasılığı çok düşüktür.
- Manyetik olmaması nedeniyle Manyetik Rezonans için uygundur.
- Düşük yoğunluklu ve hafiftir.
- Alerjik özelliği azdır.
- Rahatlıkla küçük boyutlu numuneler üretilebilir.
- Mekanik özellikleri iyidir.
- Elastisite modülü kemiğinkine çok yakındır.

Tüm bu özelliklere ek olarak implant malzemelerin dayanımının yanında biyouyumluluğun artırılması için apatit formunda kaplamalar kullanılmaktadır. Titanyum implantların kaplanması yaygın olarak kullanılan yöntem termal sprey tekniğidir. Bu tekniğin alt grup elemanlarından ise HVOF (yüksek hızlı oksî-yakıt) ve plazma sprey yöntemleri tercih edilmektedir. Özellikle plazma sprey, yüksek termal verimliliği, ticari ve seri üretim uygulamalarında sağladığı kolaylık sebebiyle en sık kullanılan yöntemdir.

Plazma sprey tekniği ile HA kaplanan titanyum implantlar sayesinde, daha kuvvetli kemik-implant bağlantısı, kemik içinde daha hızlı sabitleşme, kemiğin implant tarafından salınan metal iyonlarından korunması sağlanmıştır.

Kemik içi ve suberiestal implant olarak 25 yılı aşkın bir süredir titanyum tercih edilmektedir. Kemik içi implant uygulamalarında çubuk, destek verici ya da yassı kemik şeklinde saf veya alaşımlı olarak kullanılır [22].

5. HİDROKSİAPATİT

Kemik dokusunun inorganik yapısında olan kalsiyum fosfat esaslı hidroksiapatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), biyouyumlu karakteri sayesinde yapay kemik olarak çeşitli protezlerin yapımında, çatlak ve kırık kemiklerin onarımında ve metalik biyomalzemelerin kaplanması için kullanılmaktadır [19].

Mineral yapısı olarak kemik ve dişlerle çok büyük benzerlik göstermektedir. “Apatit” kelimesi, benzer yapıda fakat farklı bileşimlerde olan bileşim ailesi anlamına gelmektedir. Hekzagonal yapıda olan hidroksiapatit doğada elmasan sonra bilinen en sert moleküldür. Hem sert dokularla hem de deri ve kas dokularıyla biyouyumluluğu çok iyidir [23-24]. Termal ve elektriksel iletkenliği düşüktür ve kemik ile son derece uyumlu elastik özelliklere sahiptir. Ayrıca malzeme özelliğinin değişimi ile bozunma hızını kontrol edebilme yeteneği vardır [25].

İnsan vücudu ile yüksek biyouyumluluk göstermesine karşın, zayıf mekanik özellikleri sebebiyle hidroksiapatitin kullanımı, vücudun fazla yük taşımayan bölgelerinde yoğunlaşmıştır. Bazı mekaniksel özelliklerinin insan kemiği ve dişle karşılaştırması Çizelge 5.1’de verilmiştir [1-26].

Çizelge 5.1 : HA, kemik ve diş ait mekanik özellikler.

Mekanik Özellikler	Malzeme	HA	Kemik	Diş
Eğme Mukavemeti (MPa)		90-120	50-160	245-268
Kırılma Tokluğu (MPa.m ^{1/2})		≤1	2-12	
Basma Mukavemeti (MPa)		917		295, diş minesini-384

Mekanik özelliklerin geliştirilmesi için farklı yöntemlerde çalışmalar yapılmaktadır. Titanyum ve diğer metal implantlar üzerinde kaplama malzemesi olarak kullanımı oldukça yaygındır.

Metal altlık üzerine HA kaplayarak makro kompozitler elde edip metalin yüksek mekanik özellikleriyle HA'nın biyouyumluluğunun birleştirilmektedir [24]. Çalışmaların diğer bir kolu ise, mikroyapının kontrolü ve HA yanında ilave değişik takviyeler kullanımı tarafındadır. Özellikle HA kaplamalarda kaplama tozuna yüksek mukavemetli seramik tozlarının belirli oranlarda karıştırılması ile kaplama mukavemetinin geliştirilmesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır.

Hidroksiapatit, insan vücudunda değişmeden kalabilme özelliğine sahiptir. Kemik dokusunun oluşumu için adeta şablon veya kalıp görevi görerek doku ve kemik ile kaynaşır. Tıpta osteokondüktif anlamına gelen yapısı sayesinde vücut bütünlüğü bozulmadan implant bölgesinde hızlı iyileşme sağlanır [27].

Hidroksiapatit tozları, kalsiyum-iyon içeren bir çözelti ile fosfat içeren bir çözeltinin karışımından kimyasal çökeltme yöntemi ile elde edilir ve sonrasında kalsinasyon işlemine geçilir. Üretilen HA partiküllerinin çapı ve boyut dağılımı kaplama verimi ve yoğunluğu açısından oldukça önemlidir. Plazma sprej yöntemiyle üretilen HA kaplamalarda, plazma arkının merkezinden geçen partiküller aşırı ısınarak tam ergime sağlarken, arkın çevresinden geçen partiküller yeterince ergimez. Bu nedenle partikül boyutuna bağlı olarak hız ve ark içerisinde kalma süresi değişeceğinden kaplama özellikleri de değişmektedir [28]. Püskürtülen HA tozlarının altlık malzeme üzerinde farklı ergimesi ve soğuması aynı zamanda kaplamanın mikroyapısını da değiştirmektedir. Maksimum küreselleşme çapından daha küçük boyutta olan partiküller tamamen ergir ve altlık malzemeye çarpmadan küresel veya damlacık şeklini alır. Bu damlacıklar, daha iri partiküllere oranla daha sağlam ve daha uyumlu ve lamelli bir mikroyapı oluştururlar.

5.1 Hidroksiapatit Kaplamalar

Metalik biyomalzemelere uygulanan hidroksiapatit kaplamalar ile metalin mekanik özelliklerinden yararlanırken aynı zamanda kemik bağlayıcı ve biyouyumlu karakterin geliştirilmesi amaçlanmaktadır. İnsan vücudunun maruz kaldığı günlük yüklere karşı gerekli mekanik özellikleri karşılayan metal altlık üzerine hidroksiapatit kaplama sayesinde implantın kemikle bağlanması ve yükün iskelete transferi sağlanmaktadır.

Hidroksiapatit kaplama için farklı yöntemler geliştirilmiştir ve her yöntemin belirli karakteristikleri bulunmaktadır.

- Daldırma ile kaplama
- Püskürtme ile kaplama
- Darbeli lazer depozisyonu
- Sıcak pres ve sıcak izostatik presleme
- Elektroforetik depozisyon
- Sol-gel metodu
- Plazma-sprey

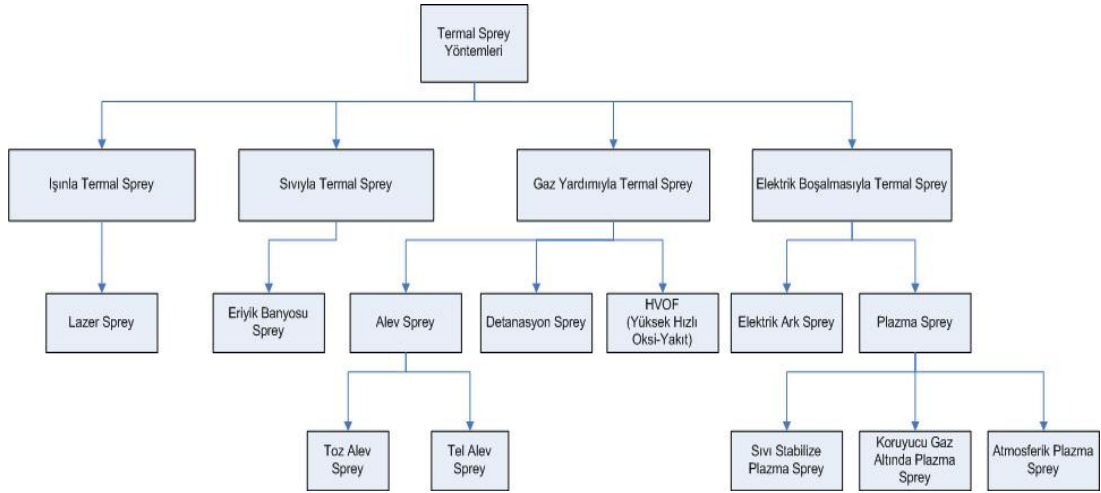
Yukarıda listelenen tekniklerden özel olarak sadece plazma püskürtme yöntemi, sağladığı bazı avantajları sebebiyle ticari olarak kabul edilmiştir:

- İyi ısı transferi,
- Ergime noktası yüksek metal ve alaşımlarla çalışma olanağı,
- Geniş kaplama kalınlığı aralığı,
- Her türlü malzeme kaplama kabiliyeti,
- Her büyüklükte ve geometrideki iş parçaları ile çalışabilme,
- Mükemmel otomizasyon,
- Esnek, iyi tekrarlanabilir, yüksek hassasiyette ve kalite standartlarında kaplama,
- Diğer yöntemlere göre uygun yatırım ve işletme maliyetleri.

Son yirmi yılda plazma sprej yöntemi ile üretilen HA kaplamalı implantlar, birçok şirketin ortopedik ve dental uygulamalarında yerini almıştır [29].

6. TERMAL SPREY KAPLAMA YÖNTEMLERİ

Termal spreylere kaplama teknolojisi, tel, çubuk veya toz formundaki kaplama malzemesinin bir püskürtme tabancasında yanıcı, yakıcı ve taşıyıcı gazlar yardımıyla kaplama yapılacak altlık yüzeyine ergimiş ya da yarı ergimiş olarak püskürtülmesi esasına dayanır. Püskürtülen partiküllerin katılaşmasıyla altlık yüzeyine kuvvetli mekanik bağlanma gerçekleşir. Termal spreylere ailesi uygulanma şekillerine göre Şekil 6.1’de görüldüğü gibi dört ana grup altında toplanabilir [30].



Şekil 6.1 : Termal spreylere kaplama yöntemleri.

Plazma, HVOF ve alev spreylere yöntemlerinde toz malzemelerle kaplama yapılırken, elektrik ark ve alev tel spreylere yöntemlerinde teller kullanılmaktadır [30].

Termal spreylere yöntemleri uygulama koşulları ve oluşturulan kaplama özellikleri açısından Çizelge 6.1’deki şekilde değerlendirildiğinde plazma yöntemiyle son derece yüksek sıcaklıklara çıkılabildiği ve ergime sıcaklığı yüksek tozların kaplanması en ideal yöntem olduğu görülmektedir.

Çizelge 6.1 : Termal sprej yöntemleri karşılaştırması [31].

Kaplama Teknikleri	Sıcaklık (°C)	Püskürtme Hızı (m/sn)	Kaplama Hızı (kg/saat)	Maliyet (1 düşük)	Bağ Muk. (MPa)	Porozite (%)	Oksit (%)	Güç (kW)
Tel Alev Püskürtme	3000	50-100	7	3	7-28	10-15	5-15	25-27
Toz Alev Püskürtme	3000	20-50	9	3	14-35	5-10	5-15	50-100
Elektrik Ark Püsk.	4000	50-100	16	1	14-62	10-15	5-15	4-6
Toz Alev Püskürtme + Ergimiş Kaplama	3000	20-50	8	4	70+	0	1-5	50-100
Plazma	15000	100-500	5	5	35-70	<1-5	<1-5	30-80
HVOF	2500	300-700	14	5	41-97	<1	<1-2	100-270

6.1 Plazma Sprej Kaplama

Termal sprej ailesinin alt grubundan olan plazma sprej kaplama teknolojisi 1937 yılında Reineck tarafından bulunmuş ve Amerikan şirketlerince geliştirilmiş bir yöntemdir. İlk endüstriyel uygulamaları 1960'lı yıllarda havacılık sahasında görülmüştür [32].

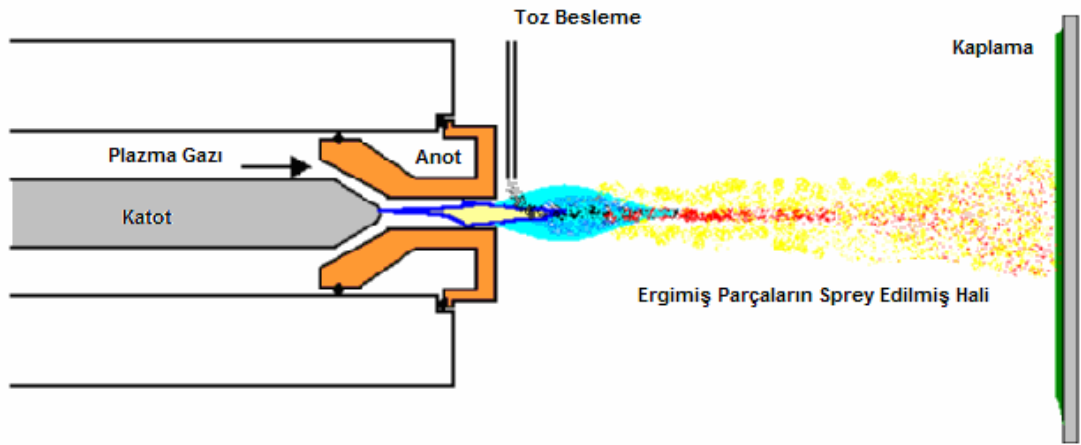
Metallerin aşınmaya, oksitlenmeye, korozyona ve ısıya dayanıklı hale getirilmesi amacıyla çeşitli tozlarla kaplanmasında yaygın olarak kullanılan bir termal sprej kaplama yöntemidir. Plazma sprej kaplama yöntemi ile oluşturulan ince bir kaplama sayesinde istenen özellikler elde edildiği gibi, altlık malzemenin tokluk ve kolay şekillendirilebilme gibi üstün özellikleri de korunmaktadır. Bu kaplama yöntemi sayesinde, metal ve seramiklerin seçici özelliklerinin yeni bir malzemede toplanması sağlanmış olur [33].

Plazma sprej kaplama teknolojisi, metalik, seramik, karbür, oksit, plastik veya kompozit karakterli tozların, kaplanması istenen altlık yüzeyine bir plazma enerjisinde ergitilmesi esasına dayanmaktadır. Maddenin dördüncü hali olarak da

bilinen ve eşit sayıda elektron ve pozitif iyon bulunduran plazma, prosesin temel enerji kaynağıdır.

Bir gaz kütlesine mekanik, ısı, ışın, manyetik ve elektrik enerjisi yardımıyla bir enerji sağlanarak plazma hali sağlanabilmektedir. Bunun için en kolay ve yaygın yöntem, gaz kütlesine elektrik boşalması şeklinde enerji vermektir.

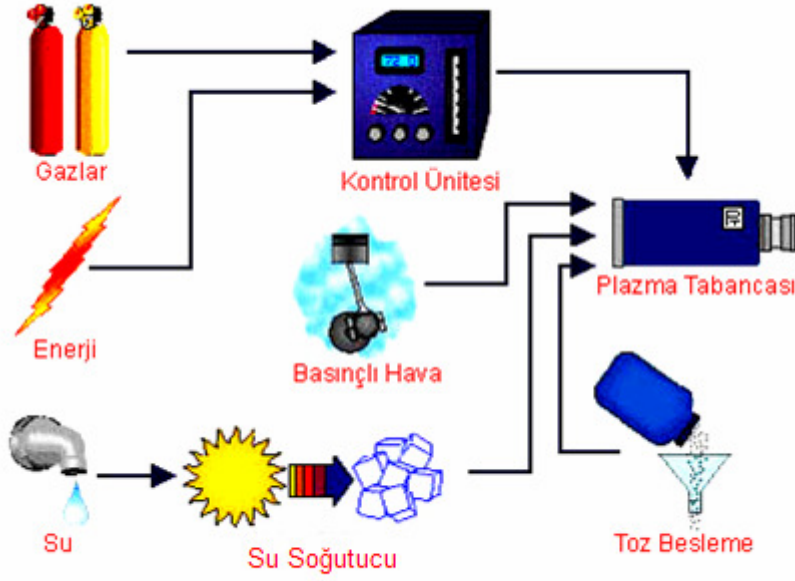
Plazma ile bilinen tüm malzemeleri katı halden sıvı hale getirebilecek kadar yüksek sıcaklık elde edebilir ve diğer malzemelere daha iyi ısı transferi sağlanabilir. Ergime noktası yüksek metal ve alaşımlarla çalışmak, yüksek işlem sıcaklığına sahip plazma spray tekniği sayesinde mümkün olmaktadır. Plazma spray prosesinin, kaplama sırasındaki düzeneği Şekil 6.2’de gösterilmiştir.



Şekil 6.2 : Plazma spray prosesinin şematik görünüşü [33].

6.1.1 Plazma spray kaplama sistemi

Kaplama işleminin gerçekleştirildiği plazma spray sistemi plazma tabancası, güç ünitesi, gaz besleme ünitesi, toz besleme ünitesi, soğutma ünitesi ve kontrol ünitesinden meydana gelmektedir. Sisteme ait düzenek Şekil 6.3’te gösterilmektedir [32].



Şekil 6.3 : Plazma sprej kaplama sistemi düzeneği.

6.1.1.1 Plazma sprej tabancası

Plazma sprej prosesinin en önemli bileşeni, plazma sprej tabancasıdır. Plazma enerjisinin üretilmesi sırasında gerçekleşen dissosiyasyon, iyonizasyon ve plazma hali süreçleri püskürtme tabancası içerisinde gerçekleşir. Tabancanın tipi, dizaynı ve güç özellikleri, kaplama kalitesini doğrudan etkiler. Toz beslemenin ve ergitmenin yeterli yapılması, kaplamanın altlık malzeme üzerinde birikme verimi plazma sprej tabancasının gücü ve dizaynına bağlıdır.

6.1.1.2 Güç ünitesi

Kaplamaların kalitesi açısından, kullanılan güç önemli bir etkidir. Plazma sprej sisteminin ilk zamanlarında 40 kW'lık üniteler kullanılırken sonraları 80, 120 ve 220 kW'lık güç üniteleri kullanılmaya başlamıştır. Gücün artmasıyla, katottan yayılan serbest elektronların hızı anot ile katod arasında potansiyel farklılığı yaratır ve hızlı çarpımlarına bağlı olarak plazma gazı daha fazla iyonize olur. Bu sayede, tozlar altlık malzemeye daha hızlı çarpar ve daha yoğun bir kaplama elde edilir.

6.1.1.3 Gaz besleme ünitesi ve plazma gazları

Plazma gazının ana işlevi, püskürtülen tozları, parçacıkları hızlandırarak altlık malzeme yüzeyine taşımaktır. Aynı zamanda parçacıkların etrafını sararak, sıcak yüzeyi atmosferin kimyasal etkisine karşı korur. Plazma sprej gazları farklı ısı

kapasiteleri, iyonlaşma ve dissosiyasyon (ayrışma) özellikleri açısından önem taşırlar. Plazma sprej prosesinde kullanılan gazlar Ar, He, N₂, H₂'dir. Kullanılan gazların temel özellikleri Çizelge 6.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 6.2 : Plazma gazları temel özellikleri.

Plazma Gazları	Ar	He	N₂	H₂
Özellik				
Relatif Molar Ağırlık	39,944	4,0002	28,016	2,0156
Özgöl Ağırlık (0 C, 100 kpa) (kgm ³)	1,783	0,1785	1,2505	0,0898
Isıl İletkenlik Katsayısı (0 C) (W/mK)	0,01633	0,14363	0,0238	0,1754
Özgöl Isı Kapasitesi (20 C) (kJ/kgK)	0,511	5,233	1,046	14,268
İyonizasyon Potansiyeli (V)				
İlk Kademe	15,7	24,05	14,5	13,5
Son Kademe	27,5	54,01	29,4	-
Sıcaklık (K)	14000	20000	7300	5100
Ark Voltajı (V)	40	47	60	62
Ark Girişi (kW)	-	50	65	120

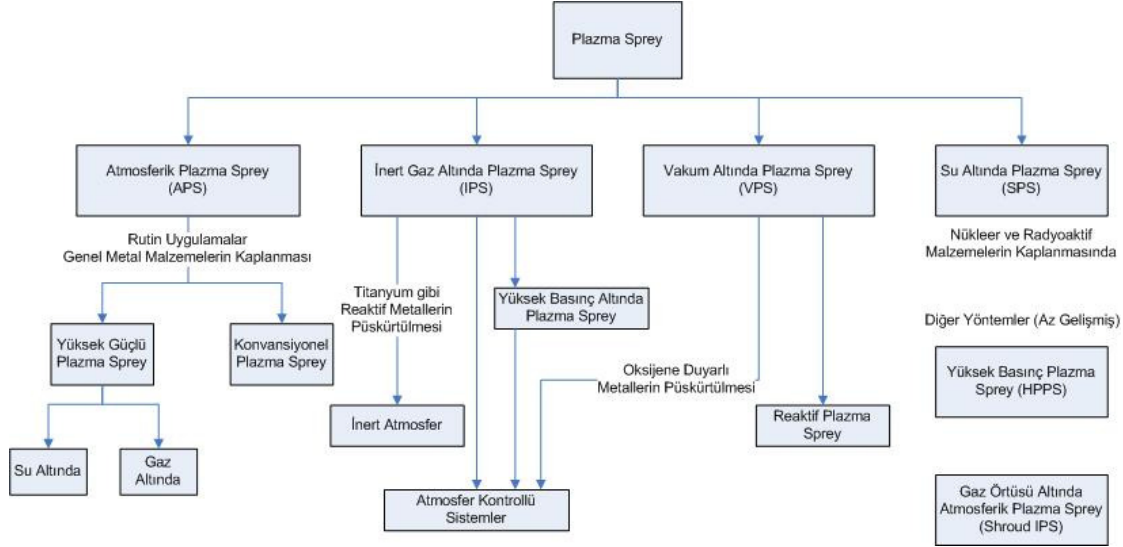
[33]

6.1.1.4 Toz besleme ünitesi

Toz besleme ünitesi, kaplama tozlarının plazma hüzmesi içerisine taşınmasını sağlayan bölümdür. Homojen kaplama kalınlığı ve yüksek kalitede kaplama elde edebilmek için, tozların ergitme ortamına taşınımı düzenli ve yeterli miktarlarda olmalıdır. Tozların taşınması için genellikle azot (N₂) ve argon (Ar) gazları kullanılır [32].

6.1.2 Plazma sprej kaplama yöntemleri

Plazma sprej tekniği, prosesin gerçekleştirildiği atmosfer şartlarına (hava, inert gaz, vakum ve su) göre dört ana gruba ayrılmıştır.



Şekil 6.4 : Plazma sprej kaplama yöntemleri [31].

Plazma sprej yöntemleri arasında en yaygın ve endüstriyel çapta uygulananı, seramik ve metalik kaplamalar için kullanılabilen “Atmosferik Plazma Sprej (APS)” yöntemidir. Bu yöntemde, kaplama ortamı havadır ve plazma tabancasından püskürtülen pulvarize partiküller altlık malzeme yüzeyine gelirken erir ve büyük bir hızla yüzeye çarparak kaplamayı oluşturur.

Diğer bir kaplama tekniği ise, “İnert Gaz Örtülü Plazma Sprej”dir. İnert gaz atmosferi, eriyik sprej partiküllerini atmosferin oksitleyici etkisinden korur. Ayrıca inert gaz örtülü plazma sprej yöntemi, atmosferik plazma spreyle kaplanamayan refrakter metaller gibi reaktivitesi yüksek ve parçalanma riski taşıyan TiC, TiN veya B₄C gibi malzemelerle çalışma imkanı sağlar. İnert gaz olarak genellikle argon kullanılır [32].

Plazma sprej prosesinin vakum ortamında ya da düşük basınçtaki koruyucu gazlarla doldurulmuş vakum çemberlerinde gerçekleştirildiği durumlarda yöntem “Vakum Altında Plazma Sprej (VPS ya da LPPS)” adını alır. Püskürtme kaplamaların kalitesi, düşük basınç altında yapılan kaplama yöntemleri ile önemli ölçüde geliştirilmiştir. Püskürtülen partiküller, seyreltilmiş bir ortamdan daha az soğuyarak ve daha az yavaşlayarak geçerler ve kaplama tabakası, daha yüksek kinetik enerjiye

sahip partiküllerle üretilir. Açık atmosfer şartlarına göre hızın 2-3 kat artması ve kontrollü atmosfer şartlarının uygulanması sonucu oksidasyon önemli derecede azaltılarak yüksek kaplama yoğunluğu ve düşük oksit içeriğine sahip kaplamalar elde edilebilmektedir.

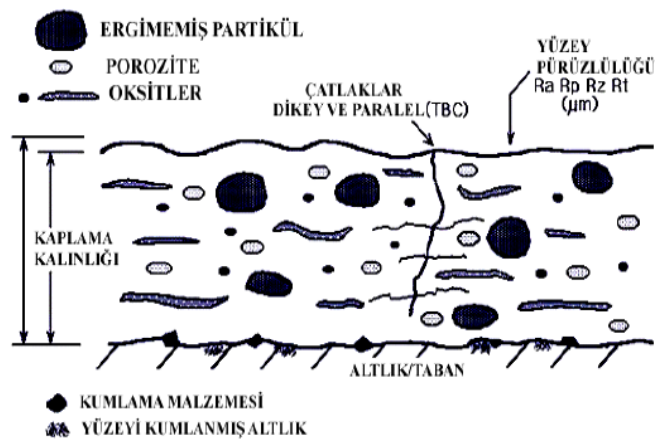
Plazma sprej teknolojisindeki en son yeniliklerden birisi de, kaplama işleminin su altında (SPS) gerçekleştirilmesidir [31].

6.1.3 Plazma sprej kaplamaların temel özellikleri

Plazma sprej kaplamalar, aynı tozdan üretilmiş kompakt yapıdaki malzemelere göre farklı özellikler gösterirler. Bu özellikler belli başlıklar altında verilmektedir [32].

6.1.3.1 Mikroyapı

Plazma aleviyle ergitilen partiküller, altlık malzemeye ulaşınca kadar yüzey gerilimlerinin etkisiyle yağmur damlası şeklinde küresel olarak bulunurlar. Ergiyen partiküller, çok yüksek bir kinetik enerjiyle sıvı veya yarı sıvı formda altlık yüzeyine çarpar ve ince taneli tabakalar halinde katılışırlar. Bu şekilde milyonlarca ergimiş toz üstüste birikerek lamelli kaplama tabakasını oluştururlar. Altlık yüzeyine çarparak deformasyona uğrayan her yapıya “splat” denir. Splatların katılma hızına bağlı olarak kaplama yapısı yarı kararlı veya amorf halde olabilmektedir. Kullanılan kaplama tozlarına ve sprej yöntemine bağlı olarak mikroçatlaklı, heterojen ve anizotropik özellikte kaplamalar elde edilirken kaplama yapısında tamamen ergimemiş ve yüzeyi oksitlenmiş partiküller de görülmektedir. Plazma sprej kaplama yapısına ait tipik bir örnek Şekil 6.5’te görülmektedir.



Şekil 6.5 : Plazma sprejle uygulanmış kaplamaların karakteristik mikroyapısı [33].

6.1.3.2 Porozite

Plazma sprej kaplamaların belirgin karakteristiği olan porozite, kaplama tabakası içerisindeki boşlukların yapısal bir göstergesidir. Kaplama malzemesinin yüzeyde düzensiz bir biçimde birikmesiyle oluşan porların geometrisi ve dağılımı uniform değildir. Tabanca gücünün artırılması ve sprej mesafesinin azalmasıyla porozites oranı da düşürülebilir. Kaplamalarda porozitenin artması, sertlik, aşınma direnci, mukavemet gibi özellikleri olumsuz etkiler.

Bazı durumlarda porozite özellikle istenen bir durum haline gelmektedir. Uçak motorlarının türbin kanatçıklarının kaplanması gibi termal izolasyon ve filtrasyon uygulamalarında porozite önemlidir. Kaplama bünyesinde yer alan porların içine hapsolan hava, tabakanın ısı iletkenliğini düşürerek metalik türbin palesi için koruma sağlar. Yüksek poroziteli kaplamalar üretmek için, iri taneli tozlar kullanılarak uzun sprej mesafesi tercih edilmelidir [33].

6.1.3.3 Mukavemet ve elastisite

Plazma sprej kaplamalar için, kaplamanın ana malzemeye yapışması oldukça önemlidir. Yapışma, seramik esaslı kaplamalarda mekanik, metal esaslı kaplamalarda Vander Waals kuvvetleri ile ya da difüzyonla gerçekleşmektedir. Sprej malzemesinin uniform olmayan dağılımı, kaplama ile altlık malzeme arasındaki termal genleşme farklılığı ve ana malzemenin homojen ısıtılmaması gibi nedenlerden ötürü kaplamalarda basma-çekme iç gerilmeleri oluşmaktadır. Bu gerilmeler sonucu kaplamalarda ayrılmalara ve çatlamalara görülmektedir. Altlık malzemenin kaplama öncesi ön ısıtılmaya tabi tutulması veya bağlanma katmanı uygulamaları ile iç gerilmeler azaltılabilmektedir.

Kaplama mukavemetine etki eden diğer bir parametre de kaplama kalınlığıdır. Artan kaplama kalınlığı ile iç gerilmelerde de artış gözleneceğinden kaplamanın altlık malzemesinden ayrılması kolaylaşırken yapışma mukavemetinde de düşme görülür.

Kaplamanın elastisite modülünün yükselmesi, porozite ve oksit içeriğinin artması da kaplama mukavemetini negatif yönde etkiler.

6.1.3.4 Sertlik

Plazma sprej kaplamalarda sertlik değeri, kullanılan kaplama tozuna bağlı olarak 200-1500 HV arasında değişir.

Sertlik, uygulanan yüke, porozite miktarına ve tabakanın heterojen yapısına bağlı bir parametredir.

6.1.3.5 Termal genleşme

Kaplama ve ana malzemenin termal genleşme katsayıları arasındaki farkın mümkün olduğunca az olması kaplama ile altlık arasındaki uyumun o kadar iyi yönde olduğunu göstermektedir.

6.1.4 Plazma sprej kaplamaların uygulama alanları

Plazma sprej yöntemiyle üretilen kaplamalar, sanayide geniş bir kullanım sahasına sahiptir. Ergime noktası yüksek metal ve alaşımlarla çalışma imkanı veren plazma sprej yöntemi aynı zamanda farklı ana malzemeler üzerinde sayısız kaplama tozları ve kombinasyonlarının uygulanmasına imkan vermektedir. Bu özellik, bu yöntemle oluşturulan kaplamaların kullanım potansiyelini artırmaktadır.

Plazma sprej yöntemi, uçak ve uzay endüstrisinde kullanılan yüksek sıcaklık oksidasyonuna karşı korunması gereken parçaların seramik kaplamasında ilk çözüm olmuştur. Özellikle uçak ve gaz türbin motorlarında, türbin kanat ve yanma odalarında verimlilikle beraber türbin ömrünü de arttırmıştır. Havacılık sektöründe elde edilen başarılar, yöntemin diğer alanlarda da kullanılmasına olanak sağlamıştır. Kullanıldığı endüstri alanlarında plazma püskürtme sistemi ile metalik, intermetalik, alaşım, plastik, oksitli, karbürlü, nitrürlü seramik veya sermet gibi kompozit esaslı kaplamalar tek katman veya çok katmanlı olarak uygulanabilmektedir [34].

Başlıca kullanım alanları;

Kimya endüstrisinde, petrol arama ve sondaj çalışmalarında kullanılan takımların Cr_2O_3 kaplamalarında,

Otomotiv endüstrisinde, dizel motorların piston başlıkları, subap yüzeyleri ve silindir kapaklarının seramik kaplamalarında,

Uzay ve havacılık endüstrisinde, gaz türbin motorları, türbin kanat ve yanma odaları kaplamalarında,

Demir-çelik endüstrisinde, sürekli tavlama proses hattında kullanılan soğutma silindirlerinde,

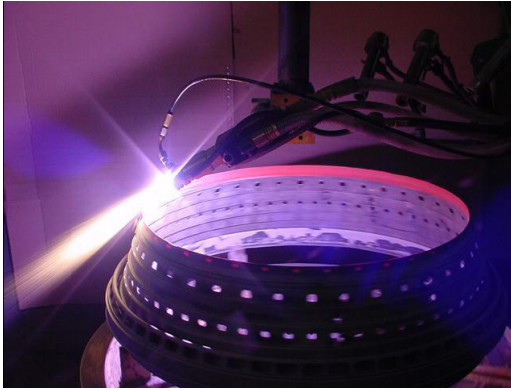
Tıp ve biyomedikal uygulamalarında, diş sabitleştirici vidalar, diz eklemleri, kalça protezleri gibi biyomalzemeler ve ortopedik amaçlı kullanılan implant malzemelerin hidroksiapatit ile kaplamalarında,

Baskı endüstrisinde ambalaj baskı işlemlerinde kullanılan Anilox merdanelerinin ve korona silindirlerin kaplanmasında ve kağıt endüstrisinde kullanılan Yankee kurutucularının kaplamalarında,

Tekstil endüstrisinde çekme ve sarma makinalarında kullanılan iplik yönlendirme kılavuzları, galetler, domuz kuyrukları gibi aksamaların kaplanmasında,

Nükleer endüstrisinde tokamak füzyon cihazı parçalarında ve

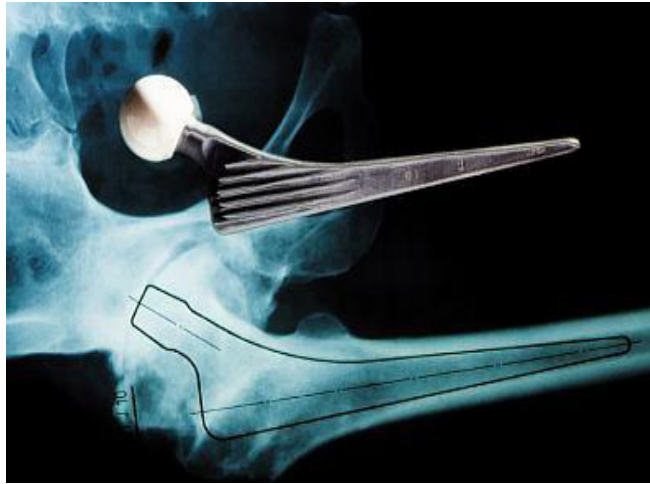
Günlük yaşantımızda yapışmayan tavalar, kaygan ütüler ve elektrik ocak üstleri olarak sıralanabilir. Plazma spreylere kaplamanın kullanım alanlarına ait örnekler Şekil 6.6'da gösterilmiştir [33].



Bir uçak motorunda termal spreylere uygulaması
(termal bariyer amaçlı $ZrO_2+Y_2O_3$)



Demir-çelik endüstrisinde sürekli tavlama
proses hattında kullanılan silindirlerin
kaplaması

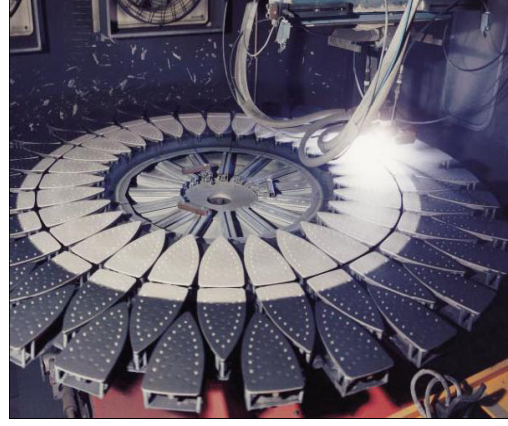


Hidroksiapatit ile kaplanmış bir kalça protezi

Şekil 6.6 : Plazma spreylere kaplama uygulamaları.



Seramik kaplanmış iplik sargı, makara ve kılavuzları



Plazma püskürtme ile kaplanan ütü tabanı

Şekil 6.6 (devam) : Plazma sprej kaplama uygulamaları [33].

7. DENEYSEL TASARIM TEKNİĞİ

Deneysel çalışmalarda, belirlenen parametrelerin en az deney sayısı ile sonuç değişken üzerine etkilerinin incelenmesi ve optimum koşulların belirlenmesi amacıyla deneysel tasarım teknikleri kullanılmaktadır. Bağımlı değişkeni etkilediği düşünülen bağımsız değişkenler farklı seviyelerde ele alınarak etkileşim incelenmektedir. İyi bir deney tasarımı, temel ilkelere bağlı bir şekilde basit, esnek, sağlam ve uydurulan modelin uygunluğunu denetleyen kontrollere sahip olmalıdır.

Deneysel tasarım yöntemleri kullanılarak en az işle en fazla bilgi edinme amaçlanmaktadır ve aşağıda listelendiği üzere çok çeşitli yöntemler uygulanmaktadır [34].

- Her Defada Tek Etken (HDTE),
- Eşleştirilmiş Karşılaştırma
- Tam Faktöriyel
- Kısmi Faktöriyel
- Latin Kareler
- Graceo-Latin Kareler
- Box-Behnken
- Plackett-Burman
- Taguchi

7.1 Tam Faktöriyel Deney Tasarımı

Deneysel çalışmalarda birden çok faktörün farklı seviyelerde ele alınarak etkilerinin incelenebildiği tasarımlardır. Tam faktöriyel yöntemine göre deney sayısı,

$$N=n^k \quad (7.1)$$

(N: deney sayısı, n: seviye sayısı, k: parametre, faktör, değişken sayısı)

formülü ile hesaplanmaktadır.

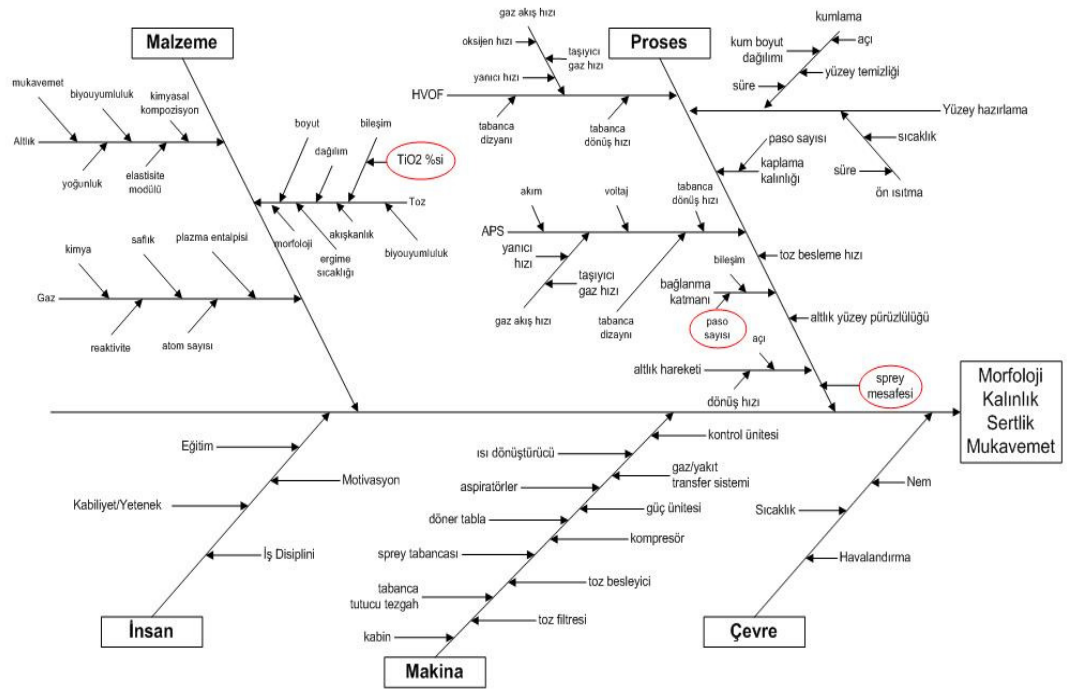
Tam faktöriyel deney tasarımı; çok boyutlu bir yöntem olması, fonksiyonların lineerliğinin araştırılması ve faktörlerin karşılıklı etkileşimlerinin bağımlı değişkene

olan etkisinin bulunarak sistem üzerinde ekonomik yönden değerlendirme yapma olanağı sağlaması yönünden avantajlı bir tasarım yöntemidir. Bu sayede proseslerin maliyetlerinin azaltılması, kalitenin geliştirilmesi ve iyileştirilmesi sağlanabilmektedir.

Ayrıca tam faktöriyel tasarımda yüksek seviyeli etkileşimler istenmediği durumlarda ya da sadece düşük seviye etkileşimler ve temel etkiler incelenmek istendiğinde daha az sayıda deney yapılmak istendiğinde kesirli faktöriyel tasarımlar da kullanılabilmektedir [35].

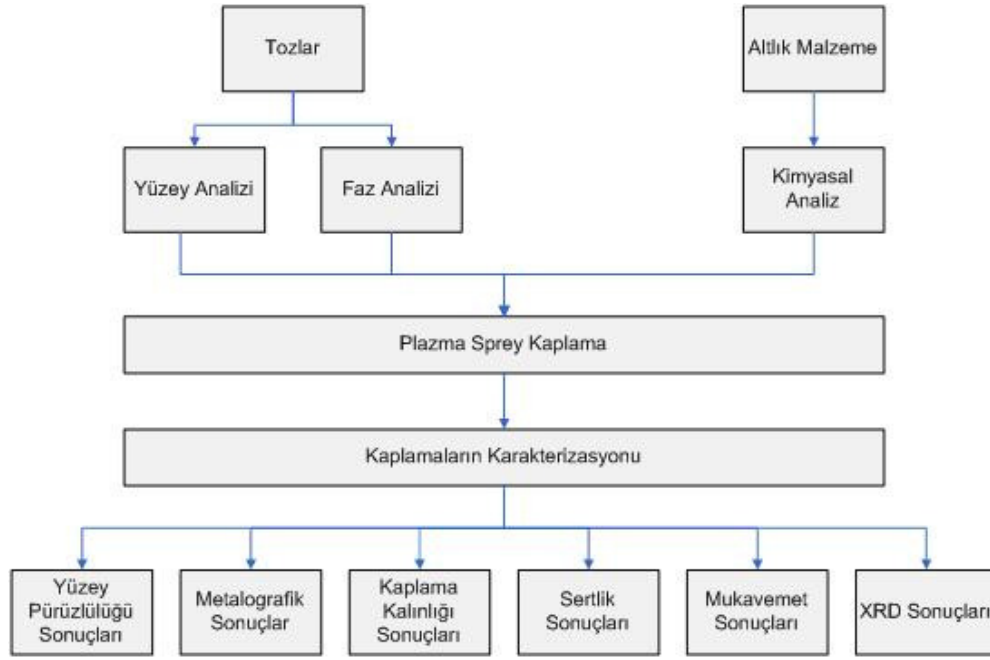
8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalar 4 ayrı bölümden oluşmaktadır. İlk bölümde biyomalzemeler alanında plazma spray tekniğiyle yapılan kaplamalar için değişkenlerin etkisini ve deney sisteminde hangi parametrelerin ele alınacağını görmek amacıyla Şekil 8.1'deki balık kılıçlığı analizi çıkarılmış ve proses parametreleri belirlenerek deneysel tasarım yapılmıştır.



Şekil 8.1 : HA'in plazma spray kaplama prosesine ait balık kılıçlığı.

İkinci bölümde ise kaplama prosesinde kullanılacak hammaddelerin analizi ve yüzey hazırlama, üçüncü bölümde kaplama prosesi ve son olarak da kaplanan numunelerin karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Tüm deneyler sırasında izlenen yol, Şekil 8.2'de yer alan akış şemasında gösterilmiştir.



Şekil 8.2 : Deney prosesi akış şeması.

8.1 Deneysel Tasarım

İnsan vücudunda işlevini en iyi şekilde yerine getirebilmesi için implanttan beklenen özellikler ve plazma sprej prosesi ile titanyum yüzeylerine yapılacak HA kaplama gözönüne alınarak bir sebep sonuç analizi yapılmıştır. Bu analizde (bkz : Şekil 8.1) kaplamaların kalınlık, sertlik ve mekanik özelliklerine etki eden kontrol edilebilecek üç parametre seçilmiştir.

HA kaplamanın mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi ve altlık malzemeye daha sıkı bağlanabilmesi amacıyla TiO_2 hem bağlanma katmanı olarak kullanılmış hem de ana kaplama tozu olan HA'ye eklenmiştir. Diğer parametreler bağlanma katmanı kalınlığı ve sprej mesafesi olarak belirlenmiş ve her parametre üç seviyeli olarak incelenmiştir. Çizelge 8.1'de seçilen parametreler ve seviyeleri gösterilmiştir.

Çizelge 8.1 : Plazma sprej kaplama prosesine ilişkin parametreler ve seviyeleri

Seviyeler Parametreler	1. seviye (-1)	2. seviye (0)	3. seviye (+1)
1: TiO_2 %si	0%	5%	10%
2: BK	yok	2 Paso bağlanma katmanı	4 Paso bağlanma katmanı
3: SM	50	60	70

Bağlanma katmanı, kaplama tozu bileşimi (%TiO₂) ve sprej mesafesi olarak belirlenen parametreler için, tam faktöriyel tasarımda (000) noktasında 2 tekrarlı tasarım ile toplam $2^3 = 8 + 2 = 10$ farklı deney Çizelge 7.2'deki gibi planlanmıştır.

Çizelge 8.2 : Yapılan deneysel tasarıma ait parametre seviyelerinin kombinasyonu deney grupları.

Deney Grupları	Parametreler			Değerler		
	1.parametre	2.parametre	3.parametre	TiO ₂ (%)	BK (paso sayısı)	SM (mm)
1. grup	-1	-1	-1	0	0	50
2. grup	-1	1	-1	0	4	50
3. grup	-1	1	1	0	4	70
4. grup	-1	-1	1	0	0	70
5. grup	0	0	0	5	2	60
6. grup	0	0	0	5	2	60
7. grup	1	1	1	10	4	70
8. grup	1	1	-1	10	4	50
9. grup	1	-1	1	10	0	70
10. grup	1	-1	-1	10	0	50

8.2 Ön Hazırlık

Kaplama malzemesi olarak Sulzer Metco firmasına ait -53+15 µm boyutunda HA (XPT-D-703) ve -45+5 µm boyutunda TiO₂ (Amdry 6505) tozları kullanılmıştır.

Altlık malzemesi olarak da ASTM F67-89 (IMI Titanium Ltd., ABD) standartlarına uygun sertleştirilmiş 23 mm çapında saf titanyum ingot kullanılmıştır.

8.2.1 Kaplama tozlarının karakterizasyonu

Kaplamada kullanılacak tozların taramalı elektron mikroskobu, SEM (Scanning electron microscope), kullanılarak morfolojileri ve tane boyutları incelenmiş ve faz analizleri X-ışınları difraksiyon tekniği kullanılarak CuKα (λ=1,54Å) ve 20kV ile gerçekleştirilmiştir.

8.2.2 Yüzey hazırlama

Kaplama öncesi, titanyum altlık malzemeler aseton ile temizlenmiş ve altlık ile kaplama arasında güçlü bir mekanik bağ sağlamak amacıyla kumlama aşamasına geçilmiştir. Tüm numuneler 90° açı ile 25 cm mesafeden kumlanmıştır. Kumlama işleminden sonra, parça üzerinde kumlama sırasında meydana gelen istenmeyen

partiküller basınçlı temiz ve kuru hava püskürtülerek temizlenmiştir. Kumlama prosesi ve numunelerin kumlanmış yüzeyleri Şekil 8.3'te gösterilmiştir.



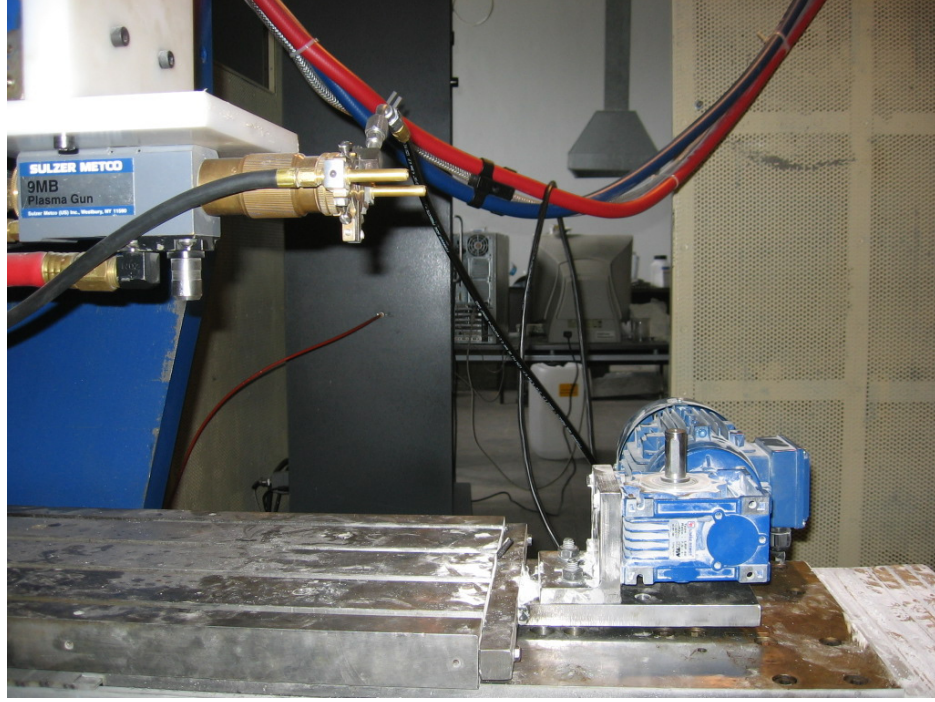
Şekil 8.3 : Elle kumlama cihazı kabin içi ve ASTM F67-89 titanyum ingotların kumlama sonrası görüntüsü.

Kumlama işleminin performansını ve bağlanmaya etkisini araştırmak için kumlama öncesi ve sonrası pürüzlülük değerleri mekanik pertometre ile ölçülerek sonuçlar kısmında belirtilmiştir.

Kumlama sonrası, titanyum altlık malzemesinde görülebilecek iç gerilmeleri azaltmak ve yapışmayı arttırmak için ön ısıtma uygulanmıştır. Kaplama için döner tablaya bağlanan numuneler öncelikle 200 °C'de 30 dk süre ile ısıtılıp sonrasında kaplama işlemine geçilmiştir.

8.3 Plazma Sprey Kaplama

Kaplama işlemi, İstanbul Teknik Üniversitesi (İTÜ), Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümü, Termal Sprey Kaplama Laboratuvarı'nda bulunan kaplama cihazında gerçekleştirilmiştir. Titanyum ingot numunelere kaplama öncesinde dış açılarak, döner tabla etrafına vidalanmaları sağlanmıştır. Şekil 8.4'te görülen kaplama cihazında 9 MB tabanca tipi ile ve 12 numuneyi aynı anda kaplayabilen döner tabla sayesinde atmosferik plazma spre yöntemi otomatik olarak uygulanmıştır.



Şekil 8.4 : Plazma spreyl kaplama ünitesi.

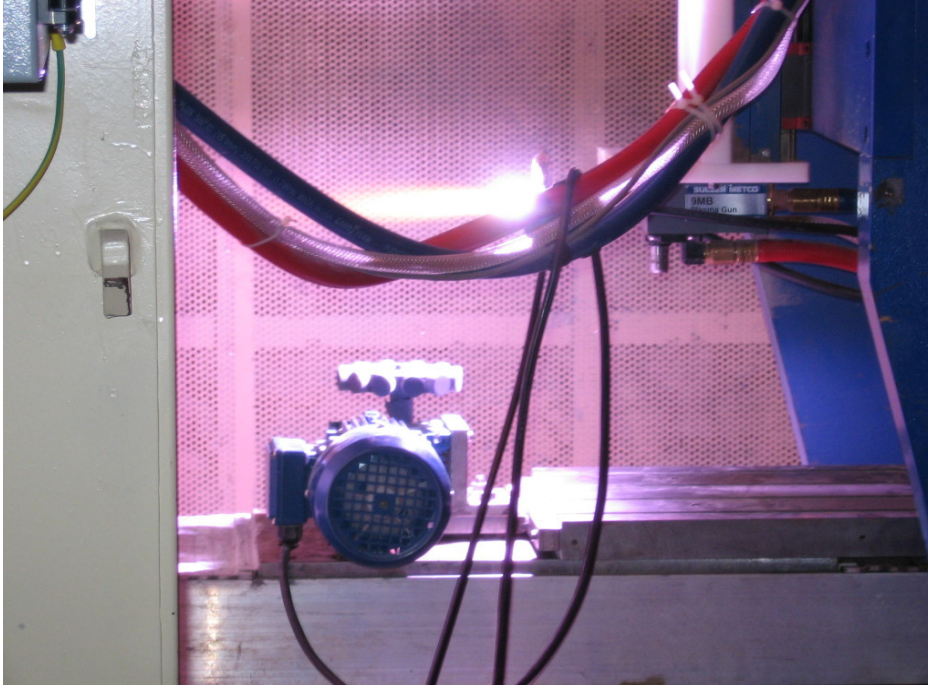
Plazma spreyl kaplama işleminde arayüzey kaplaması ve ana kaplama için spreyl parametreleri Çizelge 8.3'teki gibi ayrı şekilde ayarlanmıştır.

Çizelge 8.3 : Plazma spreyl kaplama prosesi spreyl parametreleri.

	Bağlanma Katmanı	Üst Katman
Taban Malzeme	Titanyum	Titanyum
Taban Malzeme Yüzeyi	Kumlanmış	Kumlanmış
Kaplama Sistemi	Atmosferik Plazma Spreyl, Otomatik	Atmosferik Plazma Spreyl, Otomatik
Plazma Tabanca Tipi	9 MB	9 MB
Kaplama Tozu ve Kodu	TiO ₂ , Amdry 6505	HA, XPT-D-703
Güç Besleme (A)	500	400
Plazma Gazı Basıncı/Debi	689,47 kPa / 2,26 scm/h	517,19 kPa / 2,54scm/h
Taşıyıcı Gaz Basıncı/Debi	275,79 kPa / 0,37 scm/h	275,79 kPa / 0,38 scm/h
İkincil Gaz (H₂) Basıncı/Debi	344,73 kPa / 0,42 scm/h	344,73 kPa / 0,36 scm/h
Taban Malzeme Dönüş Hızı-z Eksen Hızı-Paso Sayısı	186 RPM-600 mm/dk -2 ve 4 paso	140 RPM-200 mm/dk-6 paso
Toz Besleme Hızı (gr/dk)	50	25
Püskürtme Mesafesi (mm)	85	50-60-70
Püskürtme Açısı (°)	90°	90°

Yukarıdaki proses parametreleri ayarlanarak ilk olarak, yapılan deney tasarımına göre bağlanma katmanı uygulanacak numuneler kaplanmıştır. Sonrasında arayüzey

kaplanmış ve kaplanmamış olan numunelere, farklı püskürtme mesafelerinde, önceden hazırlanan %100 HA, %5 TiO₂+%95 HA, %10 TiO₂+%90 HA içeren kaplama tozları ile Şekil 7.5’de görüldüğü gibi üst katman kaplamaları uygulanmıştır.



Şekil 8.5 : Döner tabla üzerine vidalanmış numunelerin plazma spreylere kaplama sırasındaki görüntüsü.

8.4 Kaplamaların Karakterizasyonu

Farklı faktörlerin etkilerini incelemek amacıyla plazma spreylere yöntemiyle kaplanan numunelerin karakterizasyonu kapsamında;

- Yüzey pürüzlülüğü ölçümü,
- Metalografik inceleme,
- Kaplama kalınlığı ölçümü,
- Sertlik ölçümü,
- Kaplama mukavemeti ölçümü,

işlemleri gerçekleştirilmiştir.

8.4.1 Yüzey pürüzlülüğü ölçümü

Kaplama ile altlık malzemesinin daha iyi bir mekanik birleşme sağlayabilmesi için yüzey pürüzlülüğü önem taşımaktadır. Bu yüzden kaplama yapılmadan önce

titanyum altlık malzemesi kumlanarak yüzeyi pürüzlendirilmiştir. Aradaki farkı kolayca görebilmek için kumlama öncesi saf titanyum altlık malzemesinin, kumlanmış yüzeyin, bağlanma katmanının, bağlanma katmanı içermeyen HA kaplamanın, tek kat bağlanma katmanı içeren HA kaplamanın ve 2 kat bağlanma katmanı içeren HA kaplamanın yüzey pürüzlülük değerleri S8P Pertometre ile ölçülmüştür.

8.4.2 Metalografik inceleme

Çalışma kapsamında kaplama işlemi yapıldıktan sonra, numunelerin her birinden kesit örneği alınarak, soğuk kalıplanmış ve zımparalama işlemine geçilmiştir. Sırasıyla 180, 240, 320, 600, 800, 1200 ve 2500 numaralı SiC zımparalar kullanılmıştır. Zımparalama sonrasında yine sırasıyla 3 µm, 1 µm ve 0,25 µm'luk çuhalar kullanılarak parlatma yapılmıştır. Numuneler son olarak da koloidal silika ile parlatılarak asetonla silinmiştir.

İncelenmek üzere hazırlanan numuneler öncelikle optik mikroskopta daha sonra SEM cihazında 10 kV'da analiz edilmiştir.

Yalnızca HA ile 50 mm mesafeden bağlanma katmanı olmadan kaplanan 1. grup numunesi, tek kat bağlanma katmanı ve %5 TiO₂ ilavesiyle 60 mm mesafeden kaplanan 6. grup numunesi ve 2 kat bağlanma katmanı içeren %10 TiO₂ ilavesiyle 70 mm mesafeden kaplanan 7. grup numunesinin SEM fotoğrafları çekilmiştir. Çekilen SEM görüntüsünde, belirli bir hat üzerinde görülen elementler taranmış ve haritalama yöntemiyle de numunelerin bölgesel analizi yapılmıştır.

Ayrıca Enerji Dağılım Spektroskopi (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS) analiziyle de kaplamaların bütün katmanlarının içeriğinde bulunan elementler tespit edilmiş ve 1., 6. ve 7. grup numuneleri için elde edilen spektrumlar ekler bölümünde verilmiştir.

8.4.3 Kaplama kalınlığı ölçümü

Kaplanan numunelerin Leica DMRX-DFC 320 optik mikroskobu kullanılarak çekilen görüntüleri üzerinden hem üst yüzey hem de bağlanma katmanı kalınlıkları Leica görüntü analiz programı yardımıyla ölçülmüştür.

8.4.4 Sertlik ölçümü

Kaplamaların sertlikleri, metalografik inceleme için soğuk kalıplanan ve parlatılan kesit numunelerinin Leica marka VMHT MOT model mikrosertlik cihazında tabanı kare piramit olan Vickers ucu ve 12 sn süre ile 200 gr yük uygulanarak ölçülmüştür.

8.4.5 Kaplama mukavemeti ölçümü

Kaplama mukavemeti ölçümü için, ASTM C633-79 standardına göre yapılan çekme testleri Şekil 8.6’da gösterilen Instron marka model 1125 test cihazında gerçekleştirilmiştir. Kaplama olan numune, çıplak yüzeyli diğer bir numuneye yapıştırılıp; numunelerin arka taraflarına önceden açılan vida dişlerine iki taraftan çekme çubukları ile tutturularak, cihazın çenesine yerleştirilmiş ve çekme işlemi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 8.6 : Instron 1125 çekme testi cihazı.

9. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA

İnsan vücudunda ortopedik sistem uygulamalarında kullanılmak üzere tasarlanan implant yapılarının taşınması gereken en önemli özellik biyouyumluluktur. Bu özellikten yola çıkarak çalışma kapsamında, kemik dokusuna benzerliği ve uyumu dolayısıyla HA malzemesi seçilmiştir. Korozyon ve mekanik özellikler açısından üstün özellikler taşıyan saf titanyum altlık üzerine kemikle kaynaşmayı ve biyouyumluluğu sağlayabilmek amacıyla HA kaplama plazma püskürtme yöntemiyle uygulanmıştır. HA'nın mekanik özelliklerinin yetersiz olmasından dolayı kaplamaya ilaveler yapılarak kompozit yapılar oluşturulmuştur. Hidroksiapatit tozuna ilave olarak genellikle seramik tozları tercih edilmektedir. Araştırmacılar daha çok Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 ve bu tozların ikili karışımları üzerinde çalışmalar yapmışlardır.

Çalışmamızda deneysel tasarım yöntemi kullanılarak, kaplama prosesinde TiO_2 'den oluşan bağlanma katmanı, hidroksiapatite eklenen TiO_2 %'si ve sprej mesafesi olmak üzere 3 ayrı parametre 3 farklı seviyede ele alınmıştır.

Bağlanma katmanı olarak TiO_2 seçilmesinin nedeni, TiO_2 'in altlık yüzeyinde pasif koruyucu bir film oluşturarak altlık üzerini çevrelemesi ve metal altlık tarafından iyon salınımına karşı bariyer oluşturmaktır. Bu bariyer sayesinde de implant malzemenin korozyon direnci artmaktadır. Biyomalzemeler için korozyon direncinin artması, kan sıvısından etkilenmenin düşmesi ve biyouyumluluğun artması açısından önem taşımaktadır [36].

Li ve Khor'un çalışmalarında, hidroksiapatite belirli oranlarda katılan TiO_2 'nin kesme mukavemeti üzerine pozitif etkisi olduğu görülmüştür [37]. Ayrıca TiO_2 'nin geçirgenliğinin ve biyouyumluluğun iyi olması sebebiyle, porozitesi yüksek olan hidroksiapatit yapısını taşınması açısından tercih edilmiştir.

Chang ve Ark. [38] SEM uygulamalarında düz yüzey elde etmek amacıyla tablet metal üzerine çalışarak, çekme deneylerinde silindirik yapıları tercih etmişlerdir. Ayrıca birçok araştırmacı da kaplamanın altlık yüzeyine daha sıkı bağlanmasını sağlamak amacıyla yüzey pürüzlendirme yöntemini uygulamışlardır.

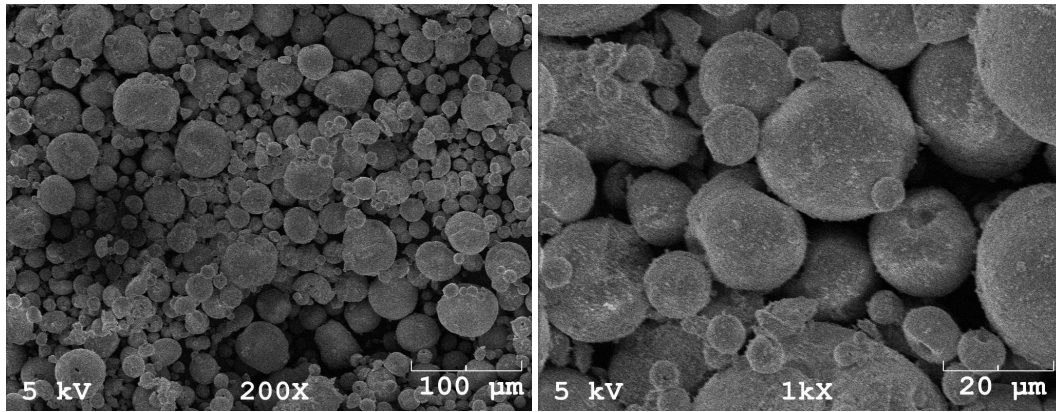
Bu çalışmada da altlık malzeme olarak yüksek biyouyumluluk gösteren, 23 mm çapında silindirik döküm saf titanyum kullanılmıştır. Ayrıca kaplamanın, altlık

malzemeye daha iyi bağlanabilmesi için kumlama ile altlık yüzeyi pürüzlendirilmiştir.

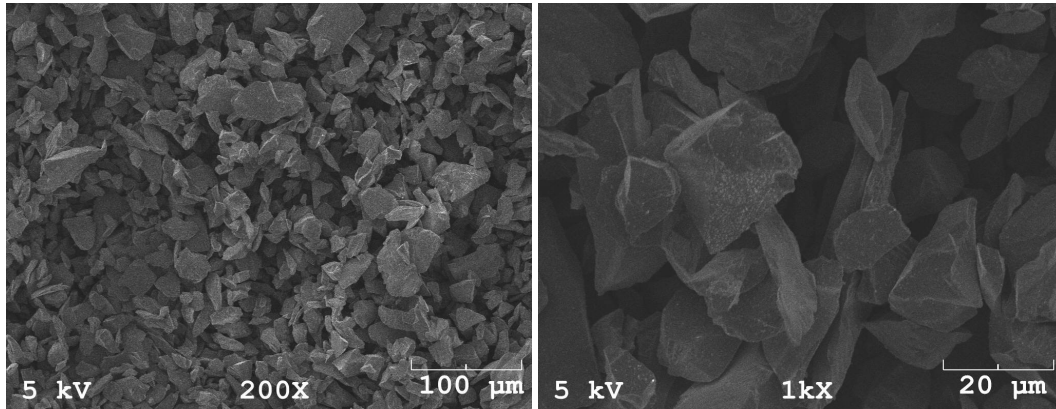
9.1 Kaplama Tozları ve Altlık Malzeme Analizi

Deneysel çalışmalar öncesinde kaplama tozları ve altlık malzemesi olarak kullanılan titanyumun karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Tozların gerek morfolojisi gerekse dağılımı SEM görüntüleri ile incelenmiş ve. Şekil 9.1 ve Şekil 9.2'deki görüntüler elde edilmiştir.



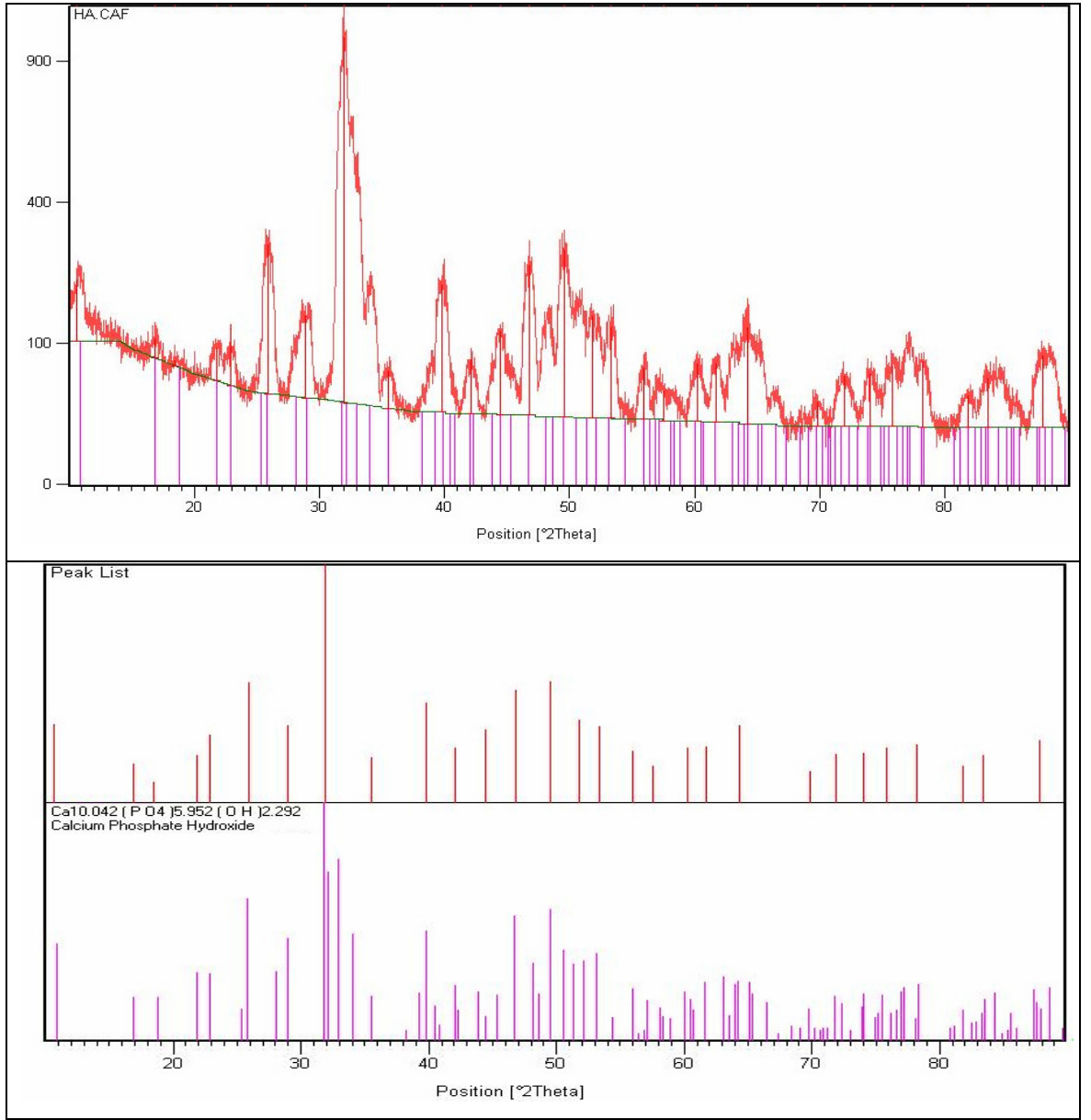
Şekil 9.1 : Hidroksiapatit tozu morfolojileri.



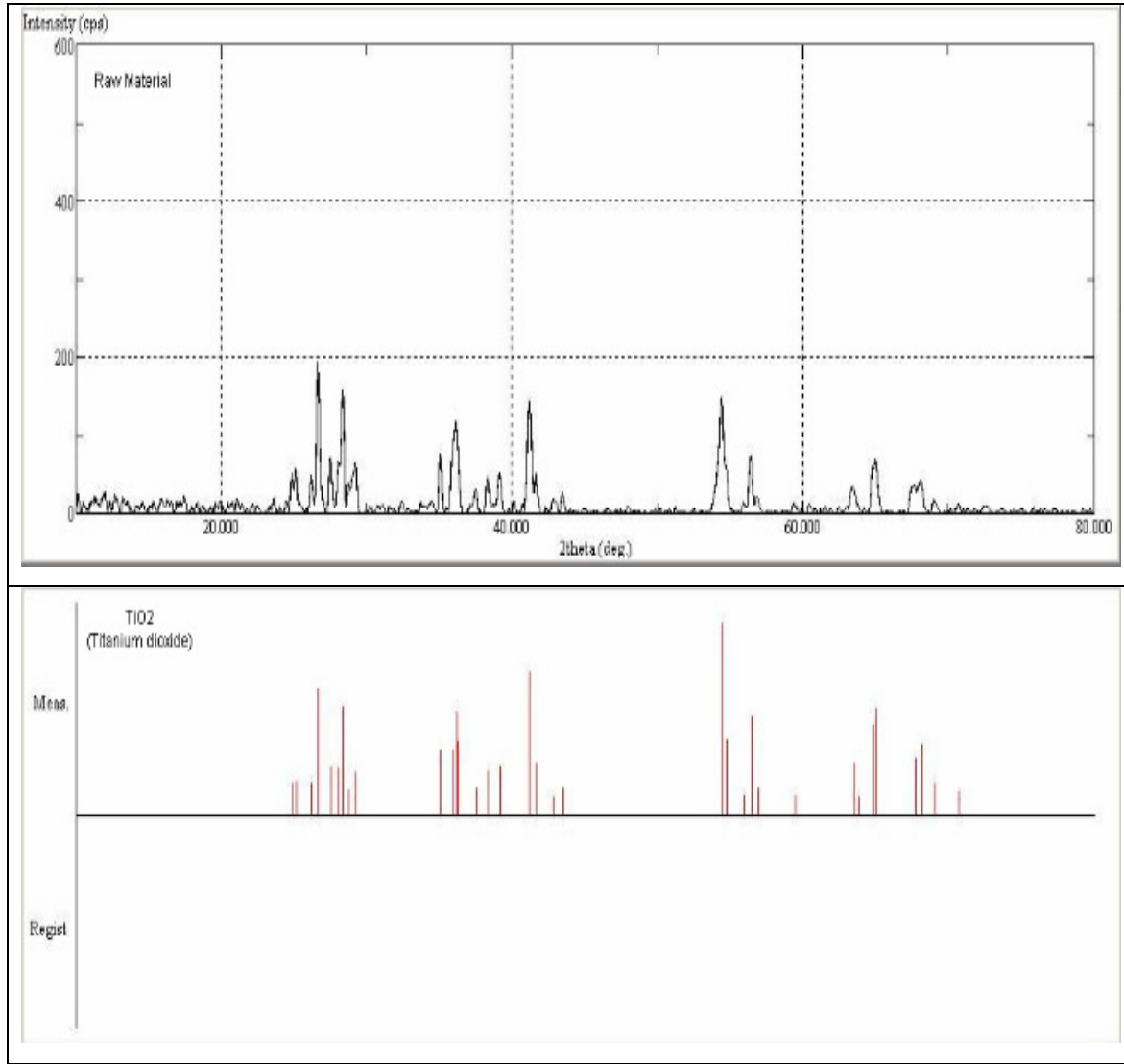
Şekil 9.2 : TiO₂ tozu morfolojileri.

Şekil 9.1 ve 9.2'den görüldüğü üzere hidroksiapatit tozlarının morfolojisi küresel ve partikül boyutları birbirine yakın dağılım göstermektedir. Titanyumdioksit partikülleri ise daha köşeli ve sivri bir morfolojiye sahiptir.

Tozların X-ışınları difraksiyonu ile CuK α ($\lambda=1,54\text{\AA}$) kullanılarak 20 kV altında kimyasal karakterizasyon analizi yapılmış ve tozların verdiği pikler standart piklerle karşılaştırılarak sonuçlar Şekil 9.3 ve 9.4'te verilmiştir.



Şekil 9.3 : Hidroksiapatite ait XRD grafiği.



Şekil 9.4 : Titanyumdioksite ait XRD grafiği.

Kaplama tozlarına ait XRD çekimlerinde Şekil 9.3 ve 9.4'te üst tarafta yer alan grafikler tozlardan elde edilenleri, alt taraftakiler de grafiklerdeki piklere göre standart kataloglardan seçilenleri göstermektedir. HA için 89-6437 numaralı $\text{Ca}_{10,042}(\text{PO}_4)_{5,592}(\text{OH})_{2,292}$ ve TiO_2 için de 65-0192 numaralı TiO_2 (Rutil) standart grafikleri ile karşılaştırıldığında tozların kimlikleri kesinleştirilmiştir.

Altlık malzeme olarak seçilen saf titanyumun kimyasal bileşim analizi yapılarak titanyum oranının $\% 99,5 \pm 0,0764$ olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 9.1 : Titanyum altlık kimyasal bileşim analizi

Element	% değer $\pm$ standart sapma
Ti	99,5 $\pm$ 0,0764
O	0,279 $\pm$ 0,0701

Çizelge 9.1 (devam) : Titanyum altlık kimyasal bileşim analizi

Fe	0,0746±0,0215
Al	0,0625±0,0145
W	0,0410±0,00078
Mo	0,0142±0,0008
V	0,0062±0,001
Nb	0,005±0
Sn	0,0046±0,00010
C	0,0042±0,0056
Cr	0,004±0,0012
H	0,0029±0,00047
Si	0,0015±0,0004
Cu	0,00057±0,00010
Zr	<0,01±0
Mn	<0,001±0

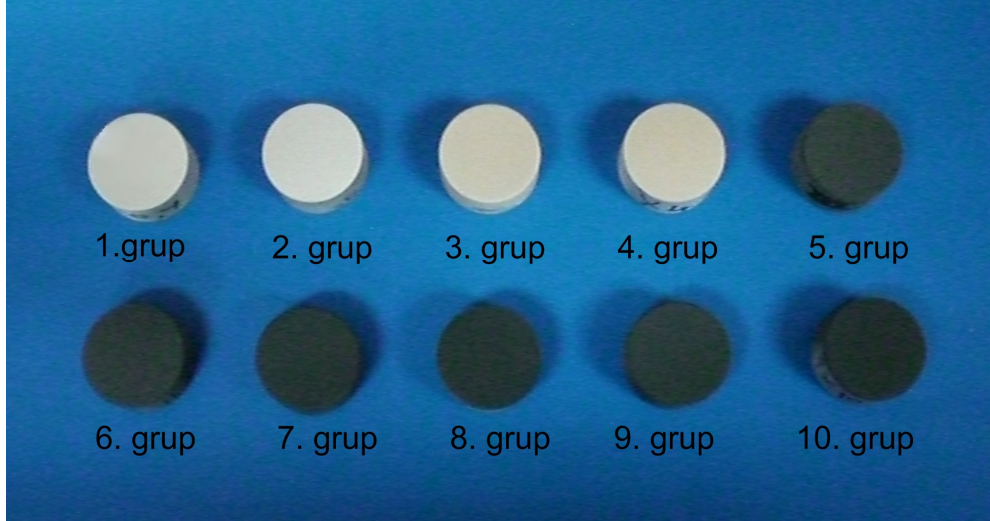
9.2 Kaplamaların Analizi

Deneysel çalışmalar sonucu kaplanan numuneler metalografik ve mekanik açıdan karakterize edilerek elde edilen veriler deneysel tasarım sonuç değişkenine yansıtılmıştır. Karakterizasyon kapsamında, numunelerin yüzey pürüzlülüğü, sertlik ve mukavemet değerleri ölçülmüştür. Ayrıca optik mikroskop ve SEM yardımıyla morfolojik sonuçlar elde edilmiştir. Minitab programı kullanılarak Çizelge 9.2’de görülen sonuçlardan temel sonuç değişken seçilen mukavemet sonuçları için Regresyon ve Anova analizi yapılmıştır.

Çizelge 9.2 : Farklı parametrelerle kaplanan deney gruplarına ait mukavemet, sertlik ve kalınlık değerleri

	% TiO ₂	BK	SM	Kalınlık (µm)	Sertlik (HV)	Mukavemet (MPa)
1. grup	-1	-1	-1	319,82	308	1,59
2. grup	-1	1	-1	328,79	321,33	5,01
3. grup	-1	1	1	326,71	259	8,62
4. grup	-1	-1	1	307,91	194	7,44
5. grup	0	0	0	469,54	302	9,82
6. grup	0	0	0	420,55	254	11,02
7. grup	1	1	1	333,96	190	15,11
8. grup	1	1	-1	378,63	359	11,21
9. grup	1	-1	1	341,2	328	10,23
10. grup	1	-1	-1	368,97	307	10,33

Farklı parametrelerle kaplanan ve 10 ayrı gruptan oluşan titanyum numunelerin kaplanmış görüntüleri Şekil 9.5’te verilmiştir.



Şekil 9.5 : Kaplama sonrası numunelerin görüntüsü.

9.2.1 Yüzey pürüzlülüğü sonuçları

Altlık malzemenin kumlama ile pürüzlendirilmesi kaplamanın metale daha kuvvetli bir şekilde bağlanmasını sağlamaktadır.

Farklı özellikteki yüzeylerin ölçülen pürüzlülük değerleri Şekil 9.3'te gösterilmiştir.

Çizelge 9.3 : Yüzey pürüzlülüğü ölçüm değerleri.

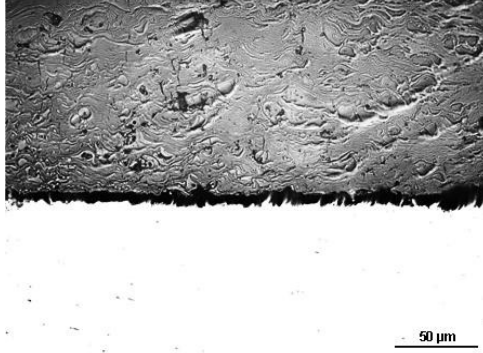
Yüzey	Yüzey Pürüzlülüğü, Ra (μm)
Saf Titanyum	0,18
Kumlanmış Titanyum	2,79
Bağlanma Katmanı	5,00
Bağlanma Katmanı İçermeyen HA Kaplama	5,25
Tek Kat Bağlanma Katmanı İçeren HA Kaplama	4,98
2 Kat Bağlanma Katmanı İçeren HA Kaplama	4,63

Kumlama öncesi altlık malzemenin yüzey pürüzlülüğü 0,18 μm iken, kumlama ile bu değer yaklaşık olarak 15 katına denk gelen 2,79 μm 'a çıkmıştır. Kumlanmış yüzeye püskürtülen bağlanma katmanı ile de bu değer hemen hemen 2 kat daha artarak daha pürüzlü bir yüzey elde edilmiştir.

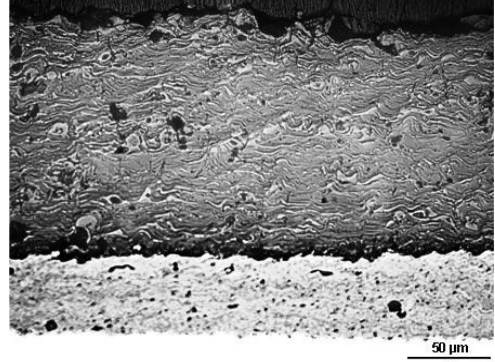
9.2.2 Metalografik Sonuçlar

Plazma ışını sayesinde ergitilen ve püskürtülen partiküller, yüzeye çarptıktan sonra yassı ve lamelli yapıda bir kaplama oluşturmaktadır. Termal sprey kaplamalar, karakteristik özelliği olan tabakalı yapıların yanında çeşitli oranlarda porozite, oksit, ergimemiş partikül ve inklüzyon içerirler [39].

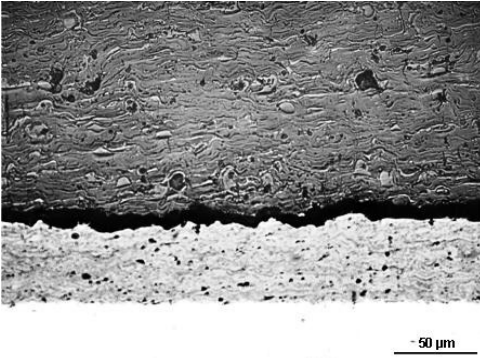
Kaplamaların kesit incelemelerinde Leica DFC 280 kameralı optik mikroskop ile Şekil 9.6'daki görüntüler elde edilmiştir.



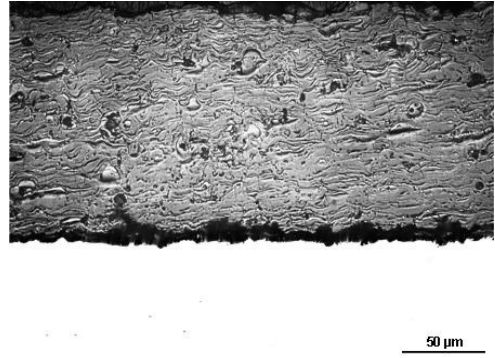
1. grup optik mikroskop görüntüsü



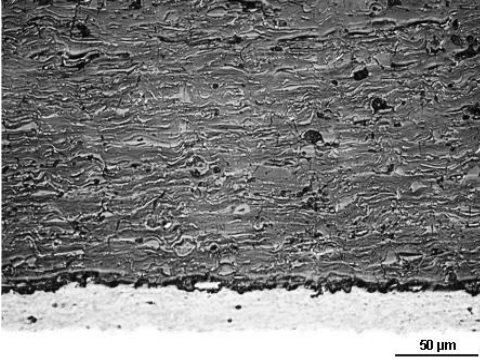
2. grup optik mikroskop görüntüsü



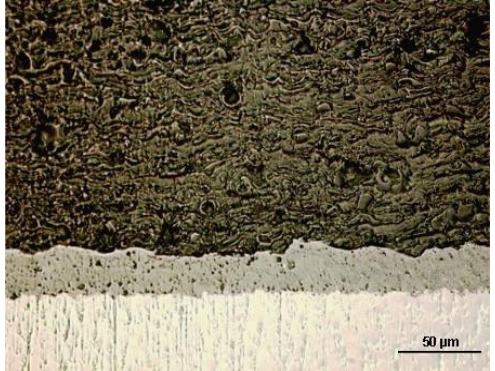
3. grup optik mikroskop görüntüsü



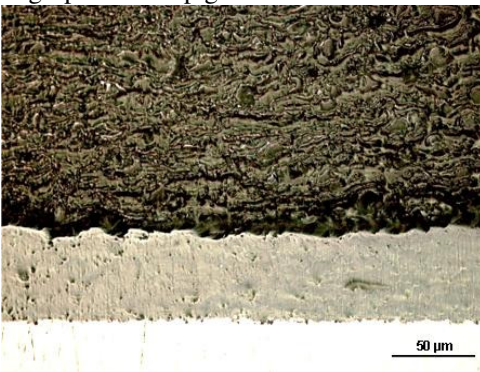
4. grup optik mikroskop görüntüsü



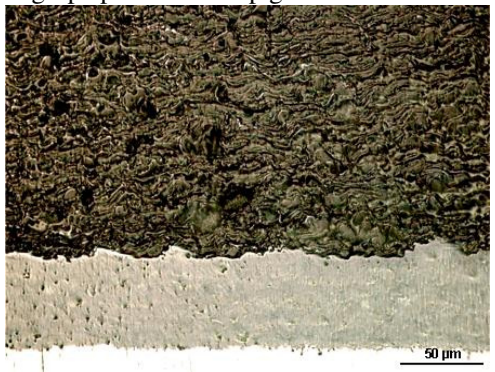
5. grup mikroskop görüntüsü



6. grup optik mikroskop görüntüsü



7. grup optik mikroskop görüntüsü

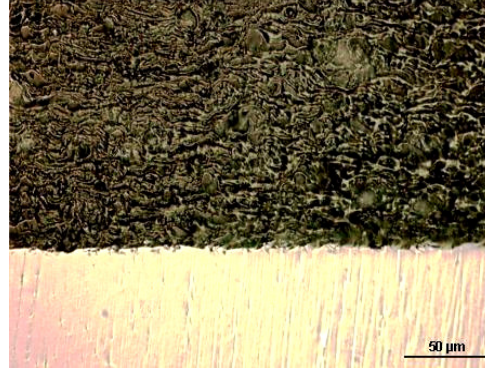


8. grup optik mikroskop görüntüsü

Şekil 9.6 : Kaplanmış numunelerin optik mikroskop görüntüleri.



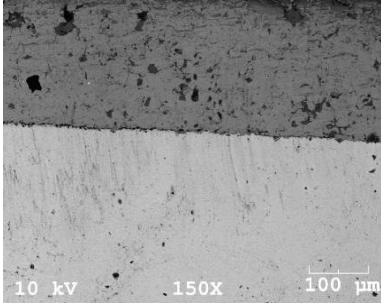
9. grup optik mikroskop görüntüsü



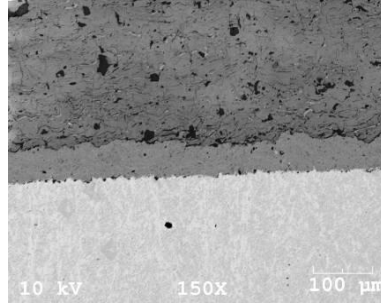
10. grup optik mikroskop görüntüsü

Şekil 9.6 (devam) : Kaplanmış numunelerin optik mikroskop görüntüleri.

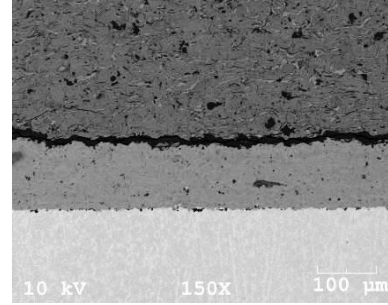
Ayrıca 3 farklı gruptan seçilen numunelere ait SEM görüntüleri Şekil 9.7’deki gibidir.



1. grup-150x büyütmede SEM görüntüsü



6. grup-150x büyütmede SEM görüntüsü

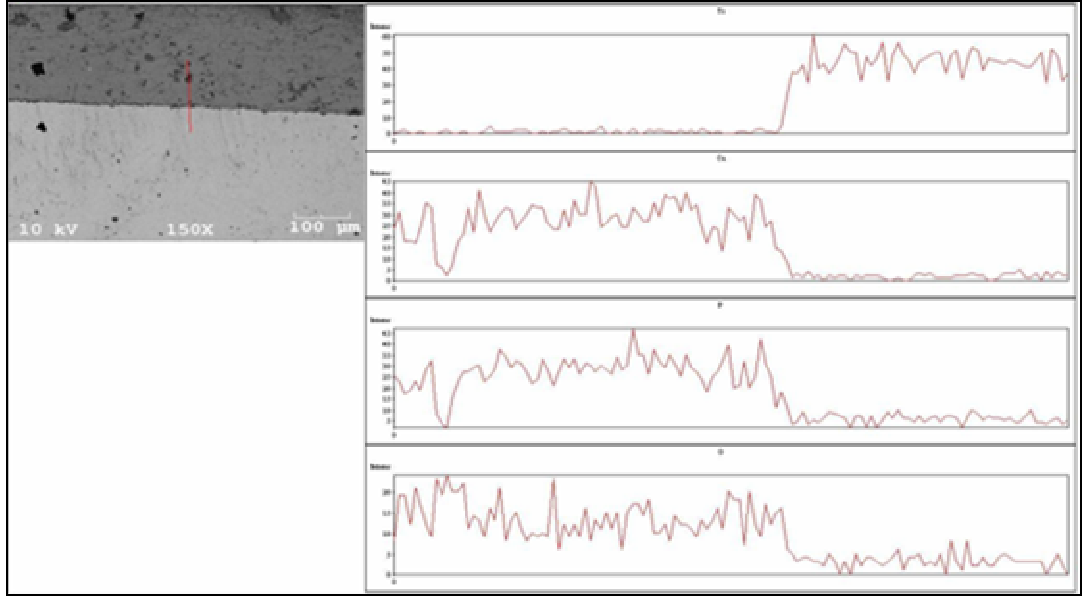


7. grup-150x büyütmede SEM görüntüsü

Şekil 9.7 : Kaplanmış numunelerin SEM görüntüleri.

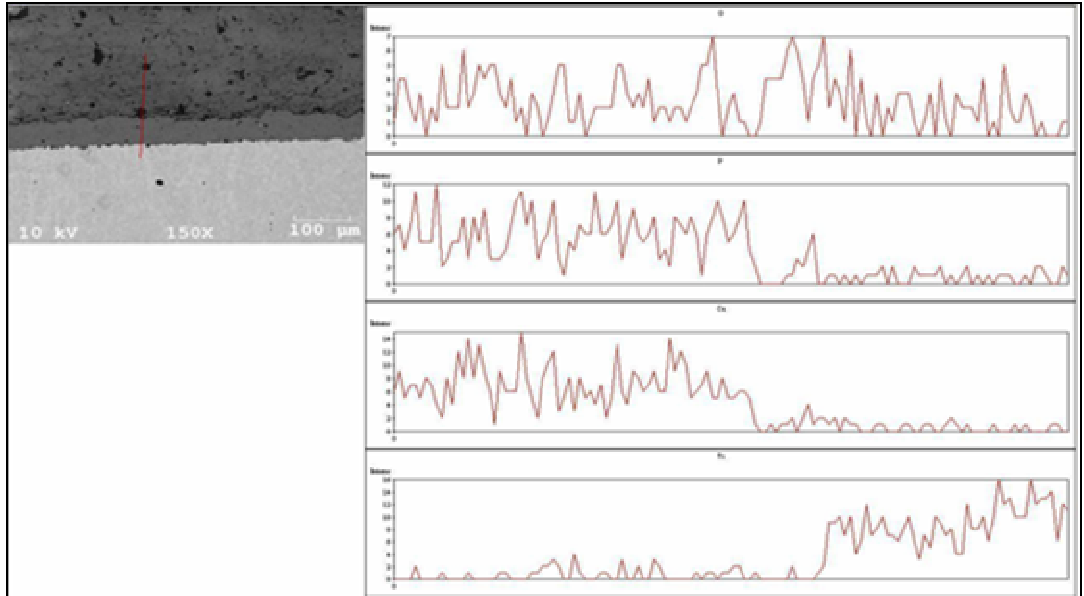
SEM incelemelerinde üniform ve lamelli yapıda oldukları tespit edilmiştir. Ayrıca görülen koyu (siyah) ve açık (beyaz) renkli bölgeler için yapılan EDS analizi ile siyah bölgelerin plazma sprej kaplamanın bir karakteristiği olan yer yer boşluk (porozite) ve oksit kalıntıları , beyaz bölgelerin de kaplamanın içeriğinde bulunan TiO_2 olduğu tespit edilmiştir.

Saf HA ile kaplanmış numunede hidroksiapatitin içeriğinden ve altlık malzemesi titanyumdan gelen pikler Şekil 9.8’de görülmektedir.



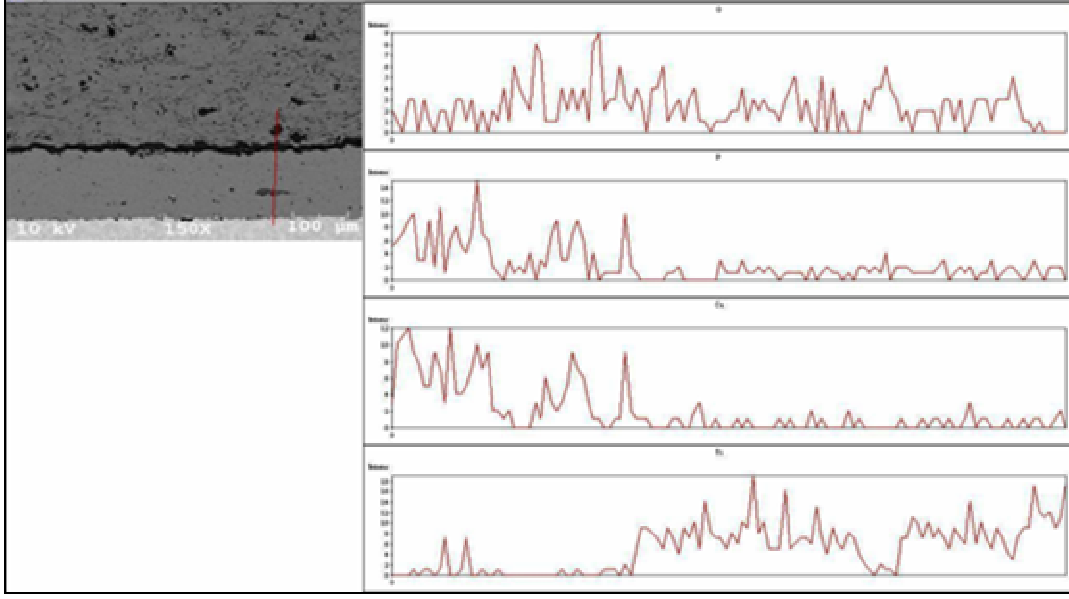
Şekil 9.8 : 1. grup deney numunesine ait çizgi taraması ile EDS analizi.

%5 TiO₂ katkısıyla HA kaplama yapılan 6. grup numunesinin Şekil 9.9’da görüldüğü gibi tüm bölgelerini kapsayacak şekilde alınan çizgi taraması ile kaplamaların içerdiği elementlerin bölgeden bölgeye geçişi ve kaplamada görülen koyu renkli bölgelerin içeriği araştırılarak ortaya konmuştur.



Şekil 9.9 : 6. grup deney numunesine ait çizgi taraması ile EDS analizi.

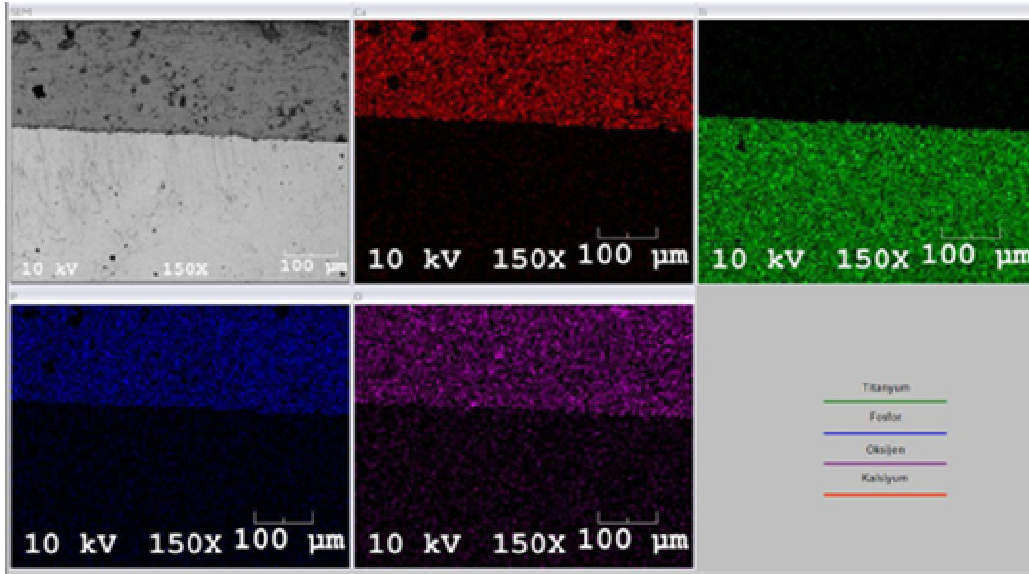
%10 TiO₂ içeren HA kaplanmış numunede ise, hem TiO₂ oranındaki artış hem de üst yüzey ile bağlanma katmanı arasındaki ayrılmaya paralel olarak oksijen ve titanyum piklerinin yükselmesi Şekil 9.10’de görülmektedir.



Şekil 9.10 : 7. grup deney numunesine ait çizgi taraması ile EDS analizi.

Bölgesel olarak yapılan tarama sonrası kaplamaların bütününe geçilerek, tüm alanlarda gözlenen elementler haritalama yöntemiyle analiz edilmiştir.

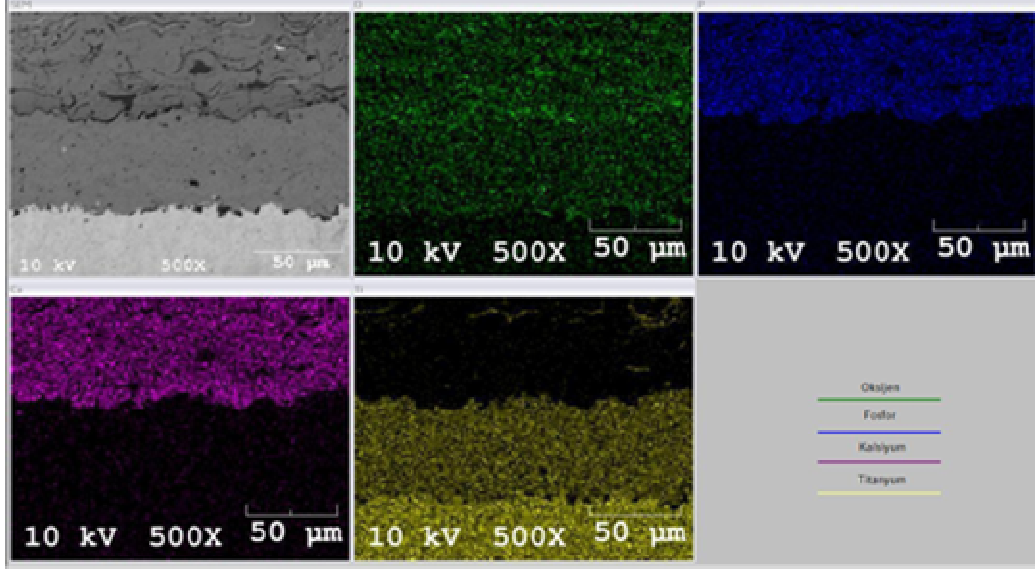
Saf HA kaplanmış 1. grup numunesine ait çekilen SEM görüntüsü ve Ca, P, O, Ti elementlerine göre haritalanmış görüntüsü Şekil 9.11'deki gibidir.



Şekil 9.11 : 1. gruptan seçilen numuneye ait harita görüntüsü.

Kaplama saf HA tozlarından elde edildiği için, üst yüzeyde yalnızca HA'nin içeriğinde olan Ca, P ve O yoğun bir şekilde gözlenmiştir. Altlık malzemeye geçildiğinde ise, titanyuma ait bölgeler görülmeye başlamıştır.

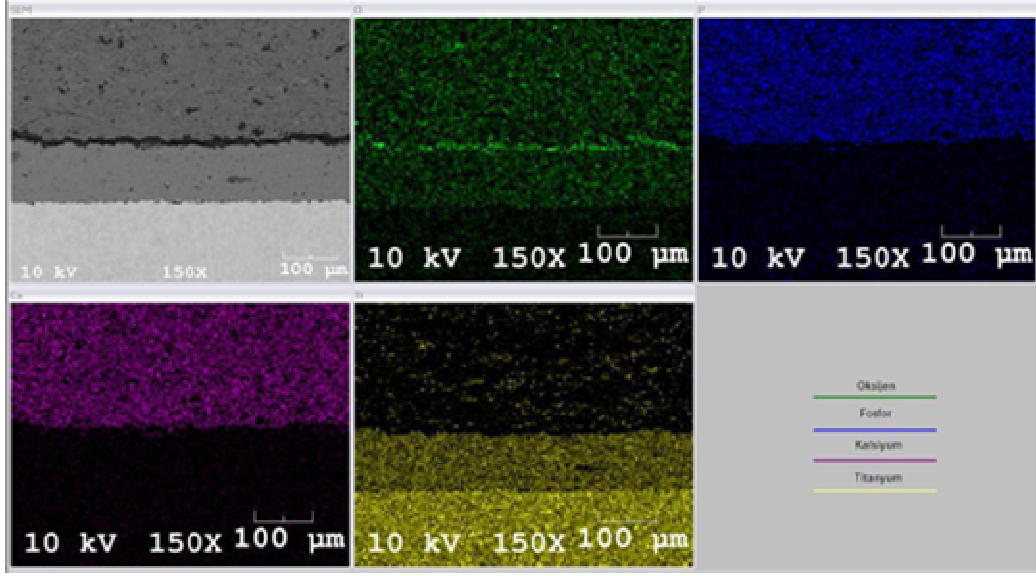
%5 TiO₂ katkısıyla HA kaplanan ve tek kat bağlanma katmanı içeren grup numunesine ait çekilen SEM görüntüsü ve Ca, P, O, Ti elementlerine göre haritalanmış görüntüsü Şekil 9.12'deki gibidir.



Şekil 9.12 : 6. gruptan seçilen numuneye ait harita görüntüsü.

6. grup numunesinde kaplamanın en üst tabakasında HA ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)'den gelen Ca, P, O yoğun bir şekilde ve %5 katkısından dolayı az miktarda Ti tespit edilmiştir. İkinci tabaka olan bağlanma katmanı ise TiO₂'den oluştuğu için Ti ve O yoğunluğu artarak devam etmiştir. Üçüncü katman olarak gözlenen altlık malzemenin de Ti olması sarı bölgenin yoğunluğunu arttırmıştır.

%10 TiO₂ katkısıyla HA kaplanan ve iki kat bağlanma katmanı içeren grup numunesine ait SEM ve Ca, P, O, Ti elementlerine göre haritalanmış görüntüsü Şekil 9.13'deki gibidir.



Şekil 9.13 : 7. gruptan seçilen numuneye ait harita görüntüsü.

Şekil 9.13'ten görüldüğü gibi 6. grup numuneye benzer olarak kaplamanın en üst tabakasında HA ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) 'den gelen Ca, P ve O yoğun bir şekilde tespit edilmiştir. Ayrıca %10 TiO_2 katkısından dolayı Ti ve O içeren bölgelerde 6. numuneye göre yoğunluk artmıştır. İkinci tabaka olan bağlanma katmanı ise TiO_2 'den oluştuğu için Ti ve O yoğunluğu artarak devam etmiştir. Üçüncü katman olarak gözlenen altlık malzemenin de Ti olması titanyuma ait bölgenin yoğunluğunu arttırmıştır.

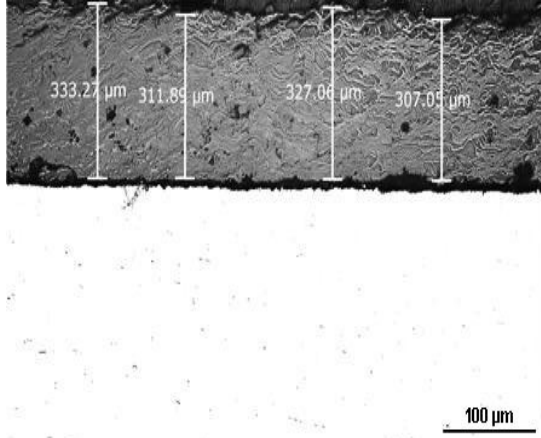
Ayrıca 7. grup numunesinin üst yüzey kaplaması ile bağlanma katmanı arasında numune hazırlama esnasında alınan hasar nedeniyle ayrılma gözlenmesine bağlı olarak, bu kısımda oksijen birikmesi yoğunudur.

Ek olarak numunelerin optik özelliklerine bakıldığında, TiO_2 ilavesi ile kaplamaların beyazdan siyah renge dönüştüğü gözlenmiştir.

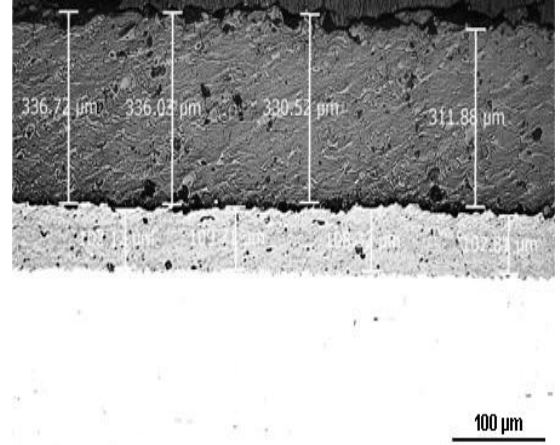
9.2.3 Kaplama kalınlığı sonuçları

Hidroksiapatit kaplamalarda, kaplama kalınlığı mekanik özellikler açısından önemli bir parametredir. Kaplamanın kalınlığının artmasıyla beraber, oluşan tabaka içindeki iç gerilmelerde artış gözleneceğinden bu gerilmelerin bağ mukavemetini aştığı noktada kaplama tabakasında kopma görülmektedir. Bu nedenle kaplama kalınlığının fazla olması istenmemektedir.

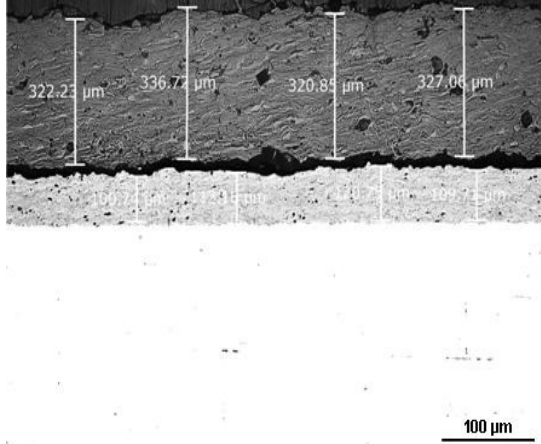
Numunelere ait kaplama kalınlığı ölçümlerini gösteren optik mikroskop görüntüleri Şekil 9.14'deki gibidir.



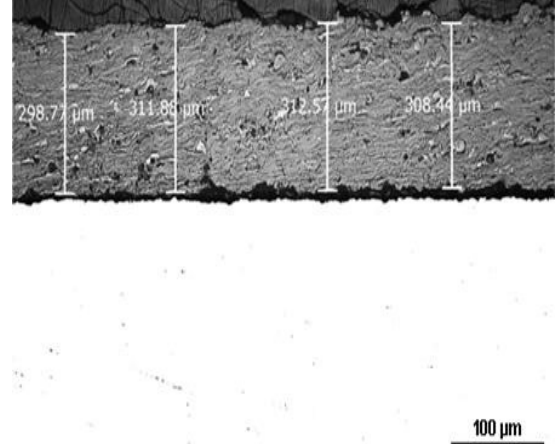
1. grup kalınlık ölçüsü



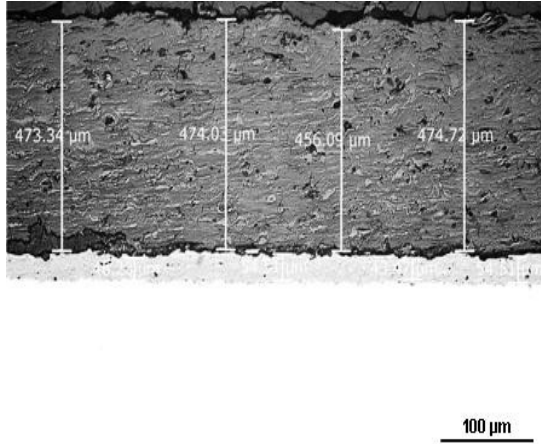
2. grup kalınlık ölçüsü



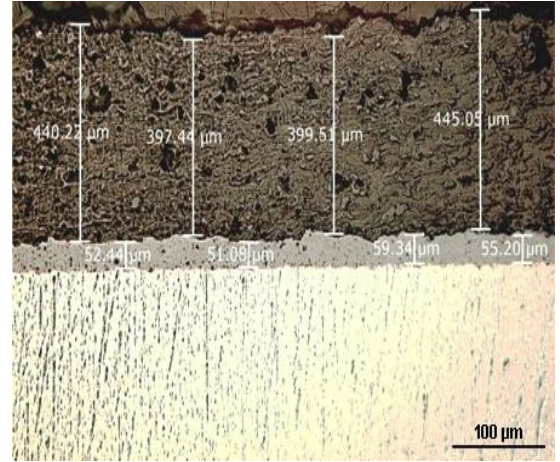
3. grup kalınlık ölçüsü



4. grup kalınlık ölçüsü

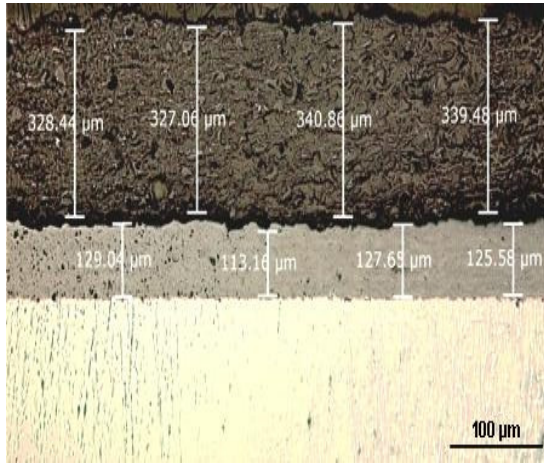


5. grup kalınlık ölçüsü

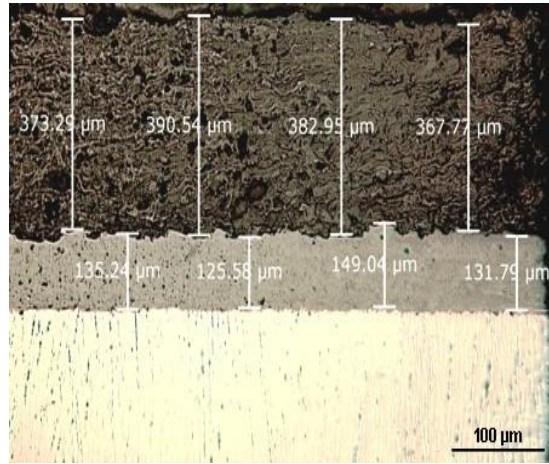


6. grup kalınlık ölçüsü

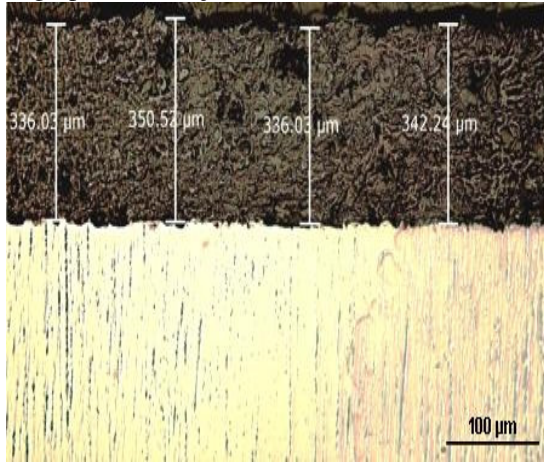
Şekil 9.14 : Kaplanan numunelerin kaplama kalınlığı ölçüm görüntüleri.



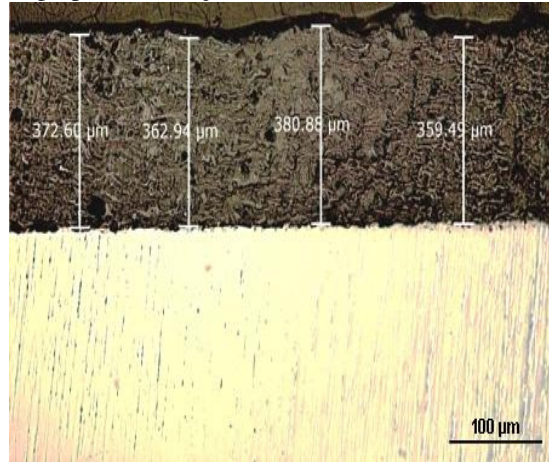
7. grup kalınlık ölçüsü



8. grup kalınlık ölçüsü



9. grup kalınlık ölçüsü



10. grup kalınlık ölçüsü

Şekil 9.14 (devam) : Kaplanan numunelerin kaplama kalınlığı ölçüm görüntüleri.

Farklı parametrelerle kaplanan numunelere ait optik mikroskop yardımıyla her numunden 4 ölçüm alınarak elde edilen kaplama kalınlığı değerleri Çizelge 9.4'te verilmiştir.

Çizelge 9.4 : Kaplama kalınlığı değerleri.

Deney Grupları	Üst Yüzey Kalınlığı (Ortalama $\pm$ St. Sapma)	Bağlanma Katmanı Kalınlığı (Ortalama $\pm$ St. Sapma)
1. grup	319,82 $\pm$ 10,71	-
2. grup	328,79 $\pm$ 10,05	105,74 $\pm$ 3,32
3. grup	326,71 $\pm$ 6,22	111,09 $\pm$ 7,18
4. grup	307,91 $\pm$ 5,5	-
5. grup	469,54 $\pm$ 7,78	49,7 $\pm$ 4,93
6. grup	420,55 $\pm$ 22,15	54,51 $\pm$ 3,15
7. grup	333,96 $\pm$ 6,25	123,85 $\pm$ 6,3
8. grup	378,63 $\pm$ 8,76	135,41 $\pm$ 8,59
9. grup	341,20 $\pm$ 5,94	-
10. grup	368,97 $\pm$ 8,38	-

Üretilen HA kaplamaların kalınlık değerlerinde, kaplama tozuna %5 TiO₂ eklenmesiyle en yüksek kaplama kalınlığı olan 469,54 µm ölçülmüş, ancak TiO₂ oranının %10'a çıkarılmasıyla değer 330-370 µm aralığında değişmiştir.

Kaplama kalınlıklarındaki sapmaların çevresel koşullara ve toz besleme esnasında toz akışında artan TiO₂ miktarına bağlı olarak meydana gelen değişimler büyüklüğü nedeniyle olduğu düşünülmektedir. Kalınlık değerlerindeki standart sapmaların ortalama %10 olduğu ancak 6. deneyde bu değer %20 lere ulaştığı görülmüştür. Bunun nedeni toz akışkanlığında kontrol edilemeyen sapmalar ya da kalınlık ölçümlerinde yapılan insan hataları olabilir. İlk sebebin bu sapmada katkısının daha çok olduğu düşünülmektedir.

9.2.4 Sertlik Sonuçları

Kaplamalara ait sertlik sonuçları Çizelge 8.5'te verilmiştir. Her numune için titanyum altlık, üst yüzey kaplaması ve bağlanma katmanı olanlarda bağlanma katmanına ait sertlik değerleri her numuneden 3 ölçüm alınarak tespit edilmiştir.

Çizelge 9.5 : Sertlik değerleri.

Deney Grupları	Sertlik	1. ölçüm	2. ölçüm	3. ölçüm	Ortalama± Standart Sapma
1	Titanyum	164	176	200	180 ± 14,97
	HA	303	285	336	308 ± 21,12
2	Titanyum	232	242	219	231 ± 9,42
	HA	356	288	320	321,3 ± 27,78
	Bağlanma	774	822	699	765 ± 50,61
3	Titanyum	208	226	219	217,6 ± 7,4
	HA	264	266	247	259 ± 8,52
	Bağlanma	732	668	680	693,3 ± 27,78
4	Titanyum	184	207	197	196 ± 9,42
	HA	191	174	217	194 ± 17,68
5	Titanyum	177	182	180	179,67 ± 2,05
	HA	330	262	314	302 ± 29,03
	Bağlanma	743	661	732	712 ± 36,34
6	Titanyum	183	187	188	186 ± 2,16
	HA	280	235	246	253,67 ± 19,15
	Bağlanma	688	600	670	652,67 ± 37,96
7	Titanyum	248	246	208	234 ± 18,4
	HA	184	222	164	190 ± 24,05
	Bağlanma	747	616	739	700,67 ± 59,95
8	Titanyum	183	172	180	178,33 ± 4,64
	HA	363	352	363	359,33 ± 5,18
	Bağlanma	721	614	660	665 ± 43,82

Çizelge 9.5 (devam) : Sertlik değerleri.

9	Titanyum	189	175	177	180,33 ± 6,18
	HA	324	310	350	328 ± 16,57
10	Titanyum	196	172	198	188,67 ± 11,81
	HA	302	346	275	307,67 ± 29,26

Plazma sprej kaplamalar, uygulama koşullarına bağlı olarak ergimemiş partikül, inklüzyon ve bir miktar porozite içeriklerinden dolayı sertlik açısından da düzensiz dağılım gösterebilmektedirler. Sertlik, kaplamanın kristal yapısı ve porozitesi ile herhangi basit bir ilişki sergilememektedir. Faktörlerin her ikisi de kaplamada bulunan kristal HA, içerdiği diğer faz bileşenleri ve mikroyapı özellikleri ile bir bütün olarak düşünülmelidir [40].

Bu nedenle plazma sprej kaplamalarda yalnızca sertlik değerlerine bakarak değerlendirme yapmak doğru değildir.

TiO₂'den oluşan bağlanma katmanında 652-765 HV arasında değişen oldukça yüksek sertlik değerlerine ulaşılırken, üst yüzey kaplamaların sertlik değerleri daha düşük ölçülmüştür. En yüksek değer olan 359 HV, 8. grup numunesinde 50 mm mesafeden püskürtülen %10 TiO₂ ilavesi ve 4 paso bağlanma katmanı içeren HA kaplama ile elde edilmiştir. En düşük değer (190 HV) ise 70 mm mesafeden püskürtülen %10 TiO₂ ilavesi ve 4 paso bağlanma katmanı içeren 7. grup numunesinde ölçülmüştür.

Benzer olarak, Morks ve Ark. [41] tarafından yapılan çalışmaya göre hidroksiapatit kaplamaya ait sertlik değerleri 250-400 HV arasında değişirken, sprej mesafesinin azalmasıyla sertlik değerlerinde artış gözlenmiştir.

9.2.5 Mukavemet Sonuçları

Termal sprej yöntemiyle yapılan kaplamalar, çeşitli miktarlarda por ve oksit içermektedirler. Altlık malzemeye gönderilen partiküller, yüzeye çarptığı anda birbiri üzerine binerek tabakalı formda yayılırlar. Kaplamada görülen porozite ve oksit kalıntıları gibi homojensizlikler tabakayı zayıflatırlar.

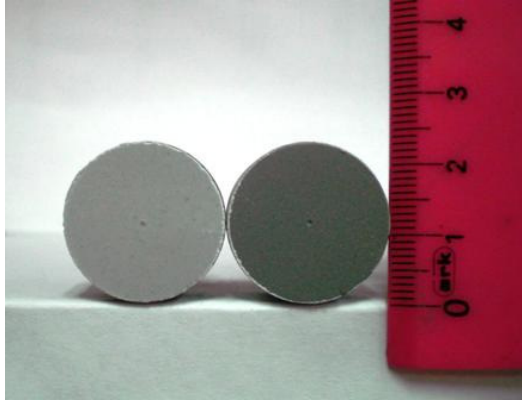
Plazma sprej yöntemiyle üretilen seramik kaplamaların kırılma dayanımı ve yapışma mukavemetini ölçebilen herhangi bir standart yöntem bulunmamaktadır. Fakat kolay uygulanabilir olması ve standartlar çerçevesinde gerçekleştirilen çekme testi (tensile test), mukavemet hakkında bilgi verebilmektedir. ASTM C633-79 standardında olan çekme testi ile, kaplamanın adhesif-kohesif bağ mukavemeti ölçülebilmektedir.

Çekme testi sonrası kopma yüzeyleri incelendiğinde, kopmanın nereden gerçekleştiğine bakılarak, adheziv-koheziv karakter belirlenebilmektedir. Kopma, kaplama-altlık malzeme arayüzeyinde ise adhesif, kaplamanın kendisinde ise kohesif karakterdedir [42].

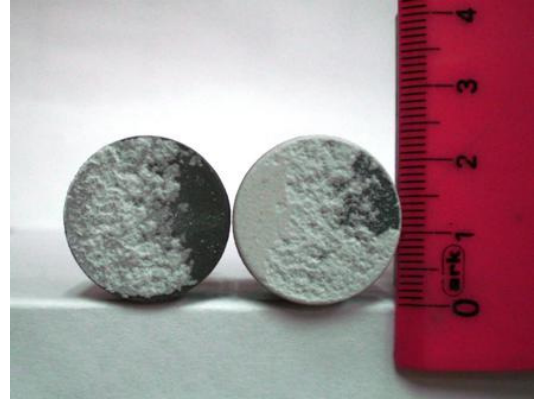
Çekme testi sonucu elde edilen yük değerlerinin, numune yüzey alanına bölünmesiyle çekme gerilmesi yani kaplamanın kopma değeri ki bu da bize kaplama mukavemetini vermektedir. Kaplama mukavemeti sonuçları Çizelge 9.6'da ve kopma yüzeyleri de Şekil 9.15'te verilmiştir.

Çizelge 9.6 : Kaplama mukavemeti değerleri.

Gruplar	Kaplama Mukavemeti (MPa)
1	1,59±0,06
2	5,01±0,29
3	8,62±0,51
4	7,44±0,76
5	9,82±0,09
6	11,02±0,31
7	15,11±0,88
8	11,21±0,42
9	10,23±0,56
10	10,33±0,29

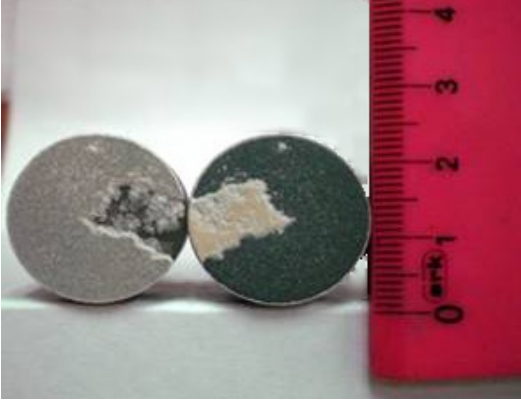


1. grup-70 kg'da kopan numunenin kopma yüzeyi (Adheziv)

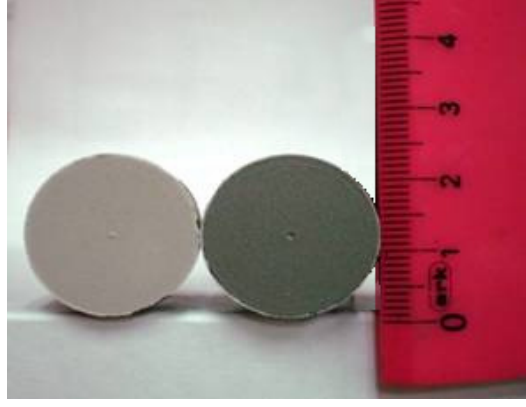


2. grup-225 kg'da kopan numunenin kopma yüzeyi (Koheziv)

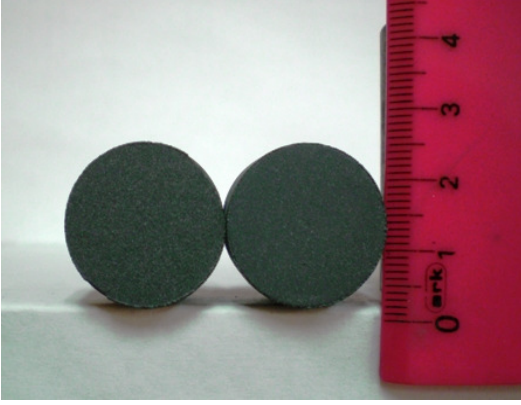
Şekil 9.15 : Çekme testi sonrası kopma yüzeyleri.



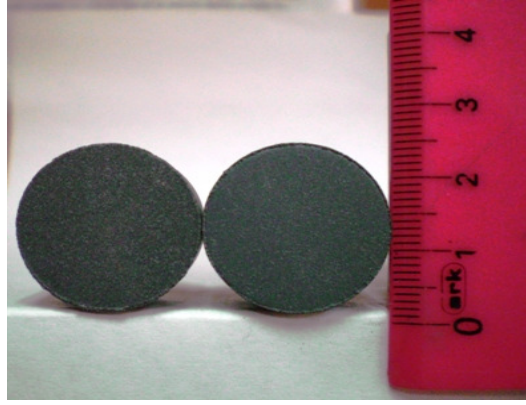
3. grup-385 kg'da kopan numunenin kopma yüzeyi (Koheziv)



4. grup-300 kg'da kopan numunenin kopma yüzeyi (Adheziv)



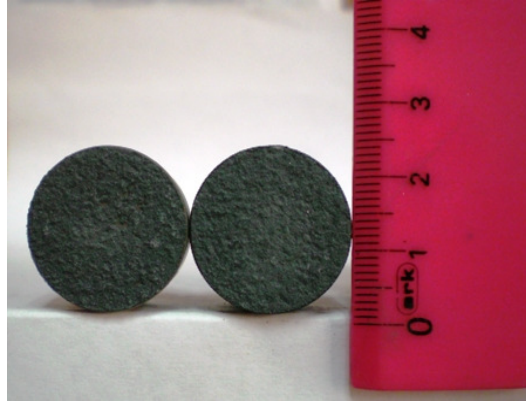
5. grup-420 kg'da kopan numunenin kopma yüzeyi (Adheziv)



6. grup-460 kg'da kopan numunenin kopma yüzeyi (Adheziv)

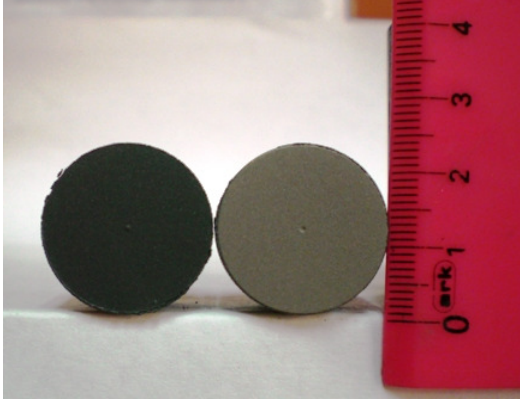


7. grup-690 kg'da kopan numunenin kopma yüzeyi (Koheziv)

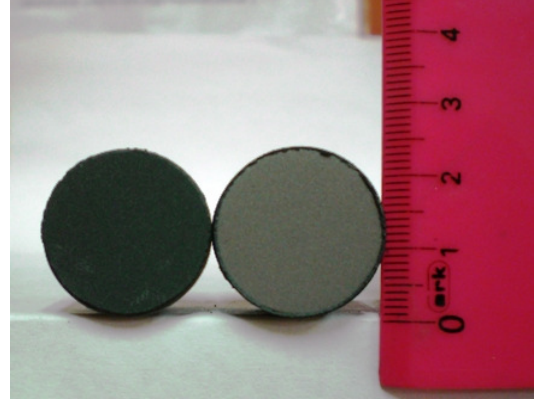


8. grup-460 kg'da kopan numunenin kopma yüzeyi (Koheziv)

Şekil 9.15 (devam) : Çekme testi sonrası kopma yüzeyleri.



9. grup-450 kg'da kopan numunenin kopma yüzeyi (Adheziv)



10. grup-425 kg'da kopan numunenin kopma yüzeyi (Adheziv)

Şekil 9.15 (devam) : Çekme testi sonrası kopma yüzeyleri.

Yapışma mukavemet değerleri ile gruplar arası kıyaslamalı sonuçlara ulaşılmıştır. İki paso bağlanma katmanı içeren saf HA kaplamada (2. grup), bağlanma katmanı olmayana (1. grup) göre yaklaşık 3 kat yüksek mukavemet değerine ulaşılmıştır.

Saf HA kaplama yapılan numuneler arasında (ilk 4 grup) bağlanma katmanı paso sayısı ve sprej mesafesinin birlikte artması ile en yüksek mukavemet değeri olan 8,62 MPa elde edilmiştir.

Bağlanma katmanı kalınlığı ve sprej mesafesi maksimum ve minimum değerler arasına getirilip, saf HA kaplama tozu içerisine %5 oranında TiO_2 eklenmesiyle mukavemet değerinde artış devam etmiştir.

Saf HA kaplama tozu içerisine eklenen TiO_2 oranının %10 değerine ulaştığı numunelerde mukavemet değeri 10 MPa'nı üzerine çıkmıştır.

Bağlanma katmanı kalınlığı ve sprej mesafesinin maksimum olduğu durumda saf HA tozuna %10 eklenen TiO_2 ile maksimum mukavemet değeri olan 15,11 MPa'a ulaşılmıştır.

Bağlanma katmanı kalınlığı ve sprej mesafesinin minimum olduğu saf HA kaplamanın mukavemet değeri, iki parametrenin de maksimum değere getirilmesi ve %10 TiO_2 katkısıyla yaklaşık 9,5 kat arttırılmıştır.

Sonuç değişkenlerden hedef alınan ve implant malzemelerin dayanıklılığı ve biyouyumluluğunun devamı açısından önem taşıyan mukavemet için ilk olarak tüm parametrelerin etkileri, ikili ve üçlü etkileşimleri ANOVA ve Regresyon analizleri ile Minitab'de incelenmiştir ve Çizelge 9.7 ve 9.8'deki sonuçlara ulaşılmıştır.

Çizelge 9.7 : Tüm etki ve etkileşimlerle yapılan ANOVA analizi

Terim	Etki	Katsayı	Standart Hata Katsayısı	T	P
Sabit		8,69	0,30	28,98	0,022
% TiO ₂	6,05	3,03	0,30	10,09	0,063
Bağlanma Katmanı	2,59	1,29	0,30	4,32	0,145
Sprey Mesafesi	3,31	1,66	0,30	5,53	0,114
% TiO ₂ * Bağlanma Katmanı	0,29	0,14	0,30	0,48	0,713
% TiO ₂ * Sprey Mesafesi	-1,41	-0,71	0,30	-2,36	0,255
Bağlanma Katmanı * Sprey Mesafesi	0,44	0,22	0,30	0,73	0,597
% TiO ₂ * Bağlanma Katmanı * Sprey Mesafesi	1,56	0,78	0,30	2,6	0,234
Merkez Nokta		1,72	0,67	2,58	0,236

$$S = 0,848528$$

$$R^2 = 99,42 \%$$

$$PRESS = *$$

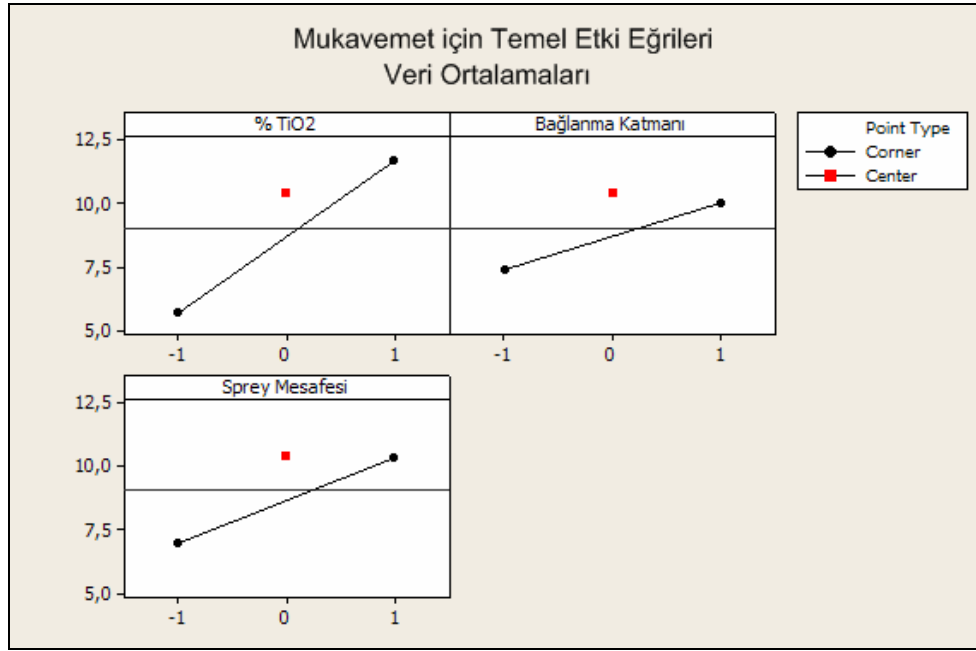
$$R^2 (\text{pred}) = * \%$$

$$R^2 (\text{adj}) = 94,76 \%$$

Çizelge 9.8 : Tüm etki ve etkileşimlerle yapılan Regresyon analizi

Kaynak	Serbestlik derecesi	Karelerinin Toplamı	Ortalama Kareler	F oranı	P değeri
Temel Etkiler	3	108,72	36,24	50,33	0,10
İkili Etkileşimler	3	4,56	1,52	2,11	0,46
Üçlü Etkileşimler	1	4,87	4,87	6,76	0,23
Eğrilik	1	4,77	4,77	6,63	0,23
Hata	1	0,72	0,72		
Saf Hata	1	0,72	0,72		
Toplam	9	123,64			

Tüm parametrelerin etkileri ve bütün etkileşimler incelendiğinde, etki katsayısının 6,05 çıkması sebebiyle deney sistemi üzerinde en etkili parametrenin kaplama tozuna eklenen TiO₂ %'si olduğu belirlenmiştir. İkinci etkili parametre ise etki değeri 3,31 olan spray mesafesi olmuştur. Mukavemet üzerine parametrelerin etki analizi Şekil 9.16'daki eğrilerden de görülmektedir.



Şekil 9.16 : Proses parametrelerinin mukavemet üzerine etkileri

Analizlerle oluşturulan modelin uygunluğunu gösteren R^2 terimi, bağımsız değişkenlerden türetilen bağımlı değişkendeki değişim oranıdır. Anova analizi ile hesaplanan R değerinin 1'e yakın olması bağımlı değişkenlerle bağımsız değişkenler arasında kuvvetli bir ilişki olduğunu ifade etmektedir. Ancak bu analizde 2-3-4-6-7-8-9 numaralı deneyler modelin dışında kaldığı için R^2 (pred) değeri hesaplanamamıştır.

Yapılan bu analize göre mukavemet değeri (y) aşağıdaki gibi formülüne edilmiştir:

$$y = 8,69 + 3,03(\%TiO_2) + 1,29(BK) + 1,66(SM) + 0,14(\%TiO_2 * BK) - 0,71(\%TiO_2 * SM) + 0,22(BK + SM) + 0,78(\%TiO_2 * BK * SM) \quad (9.1)$$

Bu modelde tekli, ikili ve üçlü etkileşimler yer alıyor. Modelin analizi bunlardan sadece tekli etkileri modele katarak tekrarlandığında mekanik mukavemet üzerinde parametrelerin tekli etkileri Çizelge 9.9 ve 9.10'da ortaya çıkmıştır.

Çizelge 9.9 : Tekli etkilerle ANOVA analizi

Terim	Etki	Katsayı	Standart Hata Katsayısı	T	P
Sabit		8,69	0,50	17,26	0,000
% TiO ₂	6,05	3,03	0,50	6,01	0,002
Bağlanma Katmanı	2,59	1,29	0,50	2,57	0,050
Sprey Mesafesi	3,31	1,66	0,50	3,29	0,022
Merkez Nokta		1,72	1,12	1,53	0,186

$$S = 1,42457 \quad \text{PRESS} = 46,4442$$

$$R^2 = 91,79 \% \quad R^2 (\text{pred}) = 62,44 \% \quad R^2 (\text{adj}) = 85,23 \%$$

Tekli etkilerle yapılan analize göre mukavemet değeri (y) denklemi;

$$y = 8,69 + 3,03(\% \text{TiO}_2) + 1,29(\text{BK}) + 1,66(\text{SM}) \quad (9.2)$$

haline dönüşmüştür.

Çizelge 9.10 : Tekli etkilerle Regresyon analizi

Kaynak	Serbestlik derecesi	Karelerinin toplamı	Ortalama kareler	F oranı	P değeri
Temel Etkiler	3	108,72	36,24	17,86	0,004
Eğrilik	1	4,77	4,77	2,35	0,186
Hata	5	10,15	2,02		
Uyumsuzluk	4	9,43	2,35	3,27	0,390
Saf Hata	1	0,72	0,72		
Toplam	9	123,64			

R^2 (pred) değeri % 62,44 olarak hesaplanmış ancak hata oranı çok yüksek bulunduğu için bu analiz ile de yeterli sonuçlar elde edilememiştir.

Tekli etkilere ek olarak üçlü etkileşim değerleri de incelenerek Çizelge 9.11 ve 9.12’de görüldüğü üzere, R^2 değeri artarak 1’e yaklaşmış ve hata değeri 5,28’e düşürülmüştür.

Çizelge 9.11 : Tekli ve üçlü etkilerle ANOVA analizi

Terim	Etki	Katsayı	Standart Hata Katsayısı	T	P
Sabit		8,69	0,40	21,4	0,000
% TiO ₂	6,055	3,03	0,40	7,45	0,002
Bağlanma Katmanı	2,590	1,29	0,40	3,19	0,033
Sprey Mesafesi	3,315	1,66	0,40	4,08	0,015
% TiO ₂ * Bağlanma Katmanı *					
Sprey Mesafesi	1,5600	0,78	0,40	1,92	0,127
Merkez Nokta		1,728	1,1262	1,9	0,130

$$S = 1,15 \quad \text{PRESS} = 41,16$$

$$R^2 = 95,73 \% \quad R^2 (\text{pred}) = 66,71 \% \quad R^2 (\text{adj}) = 90,39 \%$$

$$y = 8,69 + 3,03(\% \text{TiO}_2) + 1,29(\text{BK}) + 1,66(\text{SM}) + 0,78(\% \text{TiO}_2 * \text{BK} * \text{SM}) \quad (9.3)$$

Çizelge 9.12 : Tekli ve üçlü etkilerle Regresyon analizi

Kaynak	Serbestlik derecesi	Karelerinin toplamı	Ortalama kareler	F değeri	P değeri
Main Effects	3	108,721	36,24	27,46	0,004
Üçlü Etkileşimler	1	4,87	4,87	3,69	0,127
Eğrilik	1	4,77	4,77	3,62	0,13
Hata	4	5,28	1,32		
Uyumsuzluk	3	4,56	1,52	2,11	0,459
Saf Hata	1	0,72	0,72		
Toplam	9	123,64			

Son olarak parametrelerin tek etkilerinin, üçlü etkileşimin ve sistemde en etkili iki parametre olan TiO₂ %'si ile sprej mesafesinin ikili etkileşiminin ele alınmıştır.

Çizelge 9.13 : Sonuç ANOVA analizi

Terim	Etki	Katsayı	Standart Hata Katsayısı	T	P
Constant		8,69	0,23	37,71	0,000
% TiO ₂	6,055	3,03	0,23	13,13	0,001
Bağlanma Katmanı	2,590	1,29	0,23	5,62	0,011
Sprej Mesafesi	3,315	1,66	0,23	7,19	0,006
% TiO ₂ * Sprej Mesafesi	-1,4150	-0,71	0,23	-3,07	0,055
% TiO ₂ * Bağlanma Katmanı * Sprej Mesafesi	1,5600	0,78	0,23	3,38	0,043
Merkez Nokta		1,728	0,51	3,35	0,044

S= 0,65
R²= 98,97 %

PRESS= 17,62
R² (pred)= 85,75 %

R² (adj)= 96,91%

Çizelge 9.14 : Sonuç Regresyon analizi

Kaynak	Serbestlik derecesi	Karelerinin toplamı	Ortalama kareler	F değeri	P değeri
Temel etkiler	3	108,721	36,24	85,24	0,002
İkili Etkileşimler	1	4,00	4,00	9,42	0,055
Üçlü Etkileşimler	1	4,87	4,87	11,45	0,043
Eğrilik	1	4,77	4,77	11,23	0,044
Hata	3	1,27	0,42		
Uyumsuzluk	2	0,55	0,27	0,39	0,75
Saf Hata	1	0,72	0,72		
Toplam	9	123,64			

Çizelge 9.13 ve 9.14’te görüldüğü üzere, hata değeri 1,27’ye düşürülmüş, en yüksek ve 1’e en yakın R^2 değeri % 98,97 bulunarak modelin işlemi simgelemek için yeterli olduğu anlaşılmış ve 9.4 denklemi elde edilmiştir.

$$y=8,69+3,03(\%TiO_2)+1,29(BK)+1,66(SM)-0,71(\%TiO_2*SM)+0,78(\%TiO_2*BK*SM) \quad (9.4)$$

Ayrıca Çizelge 9.14’te verilen eğrilik değerine bakarak da, denkleme ait eğrinin lineer değil, parabolik değişim gösterdiği söylenebilmektedir.

Bu deneysel çalışma ile, titanyum implant yüzeylerinin hidroksiapatit ile kaplama prosesine ait parametrelerin kaplama mukavemetine olan etkisi irdelenerek, sistem üzerinde etkili parametreler belirlenmiştir. İmplant yapılarında, vücut tarafından belirli bir yükü kaldırabilme özelliği gerektiğinden, mukavemeti artırma amaçlı çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Çalışmalarda yöntem olarak özellikle en yaygın kullanılanı pratik olmasının yanı sıra parametrelerde değişiklik yapma olanağı sağlayan plazma sprey olmuştur.

Sola ve Ark. [43] çalışmalarında, kaplama ile altlık arasındaki termal genleşme farklılıklarını en aza düşürmek ve hidroksiapatit ile metal altlığın direkt kontağını önlemek amacıyla bağlanma katmanı uygulamışlardır. Bağlanma katmanı sayesinde altlık metali tarafından kaplamaya metal iyon salınımı da önlenmiştir. Bu çalışmada da, bağlanma katmanının etkisi ile, kaplama ile altlık arasında görülebilecek termal genleşme farklılıkları önlenerek, bağlanmanın daha iyi sağlandığı ve mukavemet artışı olduğu gözlenmiştir.

Saf HA kaplamanın zayıf mekanik özellikler göstermesi de, kaplamanın ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 gibi seramik katkıları yapılarak uygulanmasına yön vermiştir. Kim ve Ark. [44] da hidroksiapatite çeşitli oranlarda TiO_2 katkısı ile sol-gel metodunu kullanarak kaplama yapmış ve TiO_2 ’nin HA içerisinde oranının artmasıyla mukavemetin olumlu yönde geliştiği sonucuna varmıştır. Ayrıca %30 TiO_2 ilaveli kaplamada 56 MPa değerine ulaşarak mukavemetin saf HA kaplamanınkine oranla %50 arttığını gözlemlemişlerdir. TiO_2 ’nin titanyum yüzeye olan kimyasal affinitesi dolayısıyla bağlanmanın güçlendiği belirtilmiştir. Sonuç olarak da kopmanın, kaplama-altlık arayüzeyinden değil kaplamanın kendisinden meydana geldiği ortaya konmuştur. Kim ve Ark.’na ait çalışmaya benzer olarak, bizim çalışmamızda da hidroksiapatit tozuna %5 ve %10 oranlarında TiO_2 eklenerek mukavemet çalışmaları yapılmıştır.

Eklenen % TiO_2 oranının artmasıyla kaplamanın altlık ile bağlanması güçlenerek, mukavemet değeri artmıştır. Yüksek mukavemet değerlerinde ayrılma, kaplamanın kendisinde meydana gelmiştir. Plazma sistem parametreleri sabit tutulmuş ve bağlanma katmanı, % TiO_2 katkısı ve plazma sprej mesafesi birarada ele alınarak, yalnızca %10 TiO_2 ilavesi ve 4 paso uygulanan bağlanma katmanı ile en yüksek mukavemet değeri olan 15,11 MPa'a ulaşılmıştır. Bu değer, insan vücudunda günlük ortalama 3-4 MPa [4] mukavemete maruz kalan kemiklerde implant kullanımı için çalışmada bulunan kaplama mukavemeti değerlerinin yeterli olabileceği öngörülebilir. Ancak, tendonlarda erişilmesi istenen 40-80 MPa [4] arası mukavemetlere karşı gerekli dayanımı sağlayabilmek için hidroksiapatite % TiO_2 katkısının artırılması gereklidir.

Kaplamaya ait bağlanmayı ve mukavemeti geliştirici bağlanma katmanı ve katkı uygulanmasının yanı sıra plazma sprej sistemine ait parametrelerde de değişiklik yapılarak çalışmalar yürütülmüştür [43]. Bu çalışma kapsamında ise, sabit sistem parametreleri ile çalışılarak 15,11 MPa mukavemet değeri sağlanmıştır. Ancak parametre olarak sistemin gücü ve gazların akış hızı değiştirilerek mukavemeti çok daha yüksek değerlere çıkarmak mümkün olabilir.

10. GENEL SONUÇLAR

Çalışma kapsamında, numunelere plazma sprey yöntemiyle hidroksiapatit kaplama yapılmıştır. Kaplama prosesinde yapılan deney tasarımına göre bağlanma katmanı, hidroksiapatite eklenen TiO_2 %'si ve sprey mesafesi parametreleri ele alınmıştır. Kaplanan numuneler metalografik ve mekanik olarak incelenerek aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

- Sulzer Metco firması tarafından sağlanan kaplama tozlarının optik mikroskop ile yapılan incelemeleri sonucu hidroksiapatit tozlarının küresel, TiO_2 'nin ise köşeli morfolojide olduğu görülmüştür.
- Kaplama tozlarının XRD analizleri ile tozların kimliği kesinleştirilmiştir.
- Bağlanmanın daha güçlü olabilmesi için yapılan kumlama işlemi sonrası numunenin yüzey pürüzlülüğünün, parlatılmış bir yüzeye oranla yaklaşık 15 katı kadar olduğu gözlenmiştir.
- Kaplamaların optik mikroskop ve SEM incelemelerinde üniform ve lamelli yapıda oldukları tespit edilirken siyah bölgelerin de plazma sprey kaplamanın bir karakteristiği olan porozite olduğu belirlenmiştir.
- TiO_2 içeren kaplamalarda yapılan metalografik incelemelerde beyaz olarak gözlenen yerlerin TiO_2 bölgeleri olduğu tespit edilmiştir.
- 7. gruptan seçilen numunenin SEM incelemesinde, bağlanma katmanı ile üst yüzey kaplaması arasında ayrılma görülmüş ve bu bölgede oksitlenme olduğu belirlenmiştir.
- Üretilen HA kaplamaların kalınlık değerlerinde, kaplama tozuna %5 TiO_2 eklenmesiyle artış gözlenirken TiO_2 oranının %10'a çıkarılmasıyla düşme görülmüştür. Kaplama kalınlıklarındaki sapmaların çevresel koşullara bağlı olarak toz beslemenin istenen biçimde yapılamamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.
- Ölçülen sertlik değerleri ile deney parametreleri arasında lineer bir ilişki gözlemlenmemiştir. Ancak TiO_2 'den oluşan bağlanma katmanına ait sertlik değerleri üst yüzey kaplama sertliğine oranla oldukça yüksek bulunmuştur.

- Bağlanma katmanı uygulanan saf HA kaplamada, bağlanma katmanı olmayana göre yaklaşık 3 kat yüksek mukavemet değerine ulaşılmıştır.
- Saf HA kaplama yapılan numuneler arasında bağlanma katmanı kalınlığı ve sprej mesafesinin birlikte artması ile en yüksek mukavemet değerine (8,62 MPa) ulaşılmıştır.
- Bağlanma katmanı kalınlığı ve sprej mesafesi maksimum ve minimum değerlerine arasına getirilip, saf HA kaplama tozu içerisine %5 oranında TiO_2 eklenmesiyle mukavemet değerinde artış devam etmiştir.
- Saf HA kaplama tozu içerisine eklenen TiO_2 oranının %10 değerine ulaştığı numunelerde mukavemet değeri 10 MPa'ın üzerine çıkmıştır.
- Bağlanma katmanı kalınlığı ve sprej mesafesinin maksimum olduğu durumda saf HA tozuna %10 eklenen TiO_2 ile maksimum mukavemet değerine ulaşılmıştır ve bu değer 15,11 MPa'dır.
- Bağlanma katmanı kalınlığı ve sprej mesafesinin minimum olduğu saf HA kaplamanın mukavemet değeri, iki değer de maksimum olması ve %10 TiO_2 katkısıyla yaklaşık 9,5 kat arttırılmıştır.
- Deney tasarımının analizi ile, sonuç değişken olan mukavemet üzerinde en etkin parametrenin TiO_2 %'si, sonrasında da sprej mesafesi olduğu bulunmuştur.
- Anova ve regresyon analizi ile parametrelerin tek etkilerinin, üçlü etkileşimin ve sistemde en etkili iki parametre olan TiO_2 %'si ile sprej mesafesinin ikili etkileşiminin ele alınmasıyla, deneysel tasarım sisteminde 1,27 hata ile R^2 değeri % 98,97 bulunarak;

$$y = 8,69 + 3,02 * (\%TiO_2) + 1,65(SM) + 1,29*(BK) - 0,70 * (\%TiO_2 * SM) + 0,78 * (\%TiO_2 * BK * SM)$$

modelinin
kaplama

mukavemetini simgelemek için yeterli olduğu anlaşılmıştır.

11. GELECEK ÇALIŞMALAR

Plazma sprej yöntemiyle farklı parametrelerin değiştirilmesi sonucu hidroksiapatit kaplanan titanyum numunelerin gelecek çalışmalarında SBF (Simulated Body fluid) testi, kopma yüzeyleri incelenmesi ve TiO_2 'nin akışkanlığının iyileştirilmesine ilişkin konular yer almaktadır.

SBF testi ile, numuneler yapay vücut sıvısı içinde belirli sürelerde bekletilerek insan vücudu ile olan uyum ve bütünleşme görülebilmektedir.

Kopma yüzeylerinin incelenmesi de kaplamalardaki zayıf bölgelerin tespiti ve değişkenlerin kopma yüzeyine olan etkisi açısından anlamlıdır.

Plazma sprej prosesi sırasında akışkanlığı çok da iyi olmayan ve zaman zaman sprej tabancasının tıkanmasına neden olduğu düşünülen TiO_2 'nin akışkanlığını arttırmak için yöntemler araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Keskin, A. O.**, 2000. Hidroksiapatit seramiklerin mekanik özelliklerinin zirkonya ilavesi ile geliştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ, İstanbul.
- [2] **Park, J., Lakes, S.**, 1992. Biomaterials: An Introduction, 2nd ed., Plenum Press, New York.
- [3] **Scharnweber, D.**, 2005. *Molecular Bioengineering*, Metals as Biomaterials, Lecture 01.
- [4] **Gümüşderelioğlu, M.**, 2002. Yeni ufuklara biyomalzemeler, *Bilim ve Teknik Dergisi*, **7**, 2-5.
- [5] **Hench, L. L., Wilson, J.**, 1993. *An Introduction to Bioceramics*, Chapter 1, p. 4, World Scientific, Singapore.
- [6] **Black, J., Hastings, G.**, 1998. *Handbook of Biomaterial Properties*, Chapman and Hall Publication, London
- [7] **Pasinli, A.**, 2004. Biyomedikal uygulamalarda kullanılan biyomalzemeler, Teknolojik Araştırmalar, *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 25-34, İzmir.
- [8] <http://www.egyptologyblog.co.uk/2007/07/index.html> , alındığı tarih 19.11.2008
- [9] <http://www.gearability.com/2007/08/02/robotic-foot-prosthesis/> , alındığı tarih 19.11.2008
- [10] **Hench, L. L.**, 1999. *Bioactive glasses and glasses-ceramics*, Trans Tech Publication, 37–64, Switzerland.
- [11] **Bonfield, W., Taner E.**, 1997. Hydroxyapatite composite biomaterials – Evolution and applications, *Materials World*, **5**, No.1, 18-20.
- [12] **Agrawal, C. M.**, 1998. Reconstructing the human body using biomaterials, *JOM, Journal of the minerals metals & materials society*, **50**, 31-35.
- [13] **Bose, S., Darsell, J., Yang, L., Sarkar, D. K., Bandyopadhyay, A.**, 2000. Processing, biocompatibility and biomechanical testing of porous alumina ceramics, *Bioceramics: Materials and Applications III*, Ceramic Transactions, **110**, 167-168.
- [14] **Genç Y.**, 2003. Use of factorial design experiments in the development of zirconia toughened hydroxyapatite composites, *Yük. Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi, İstanbul.
- [15] **Brown, S. A., Lemons, J. E.**, 1994. *Medical applications of titanium and its alloys*, The material and biological issues, ASTM (PCN):04-012720-54, Arizona.
- [16] **Dubok, V. A.**, 2000. Bioceramics-Yesterday, Today, Tomorrow, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **39**, 381-394.

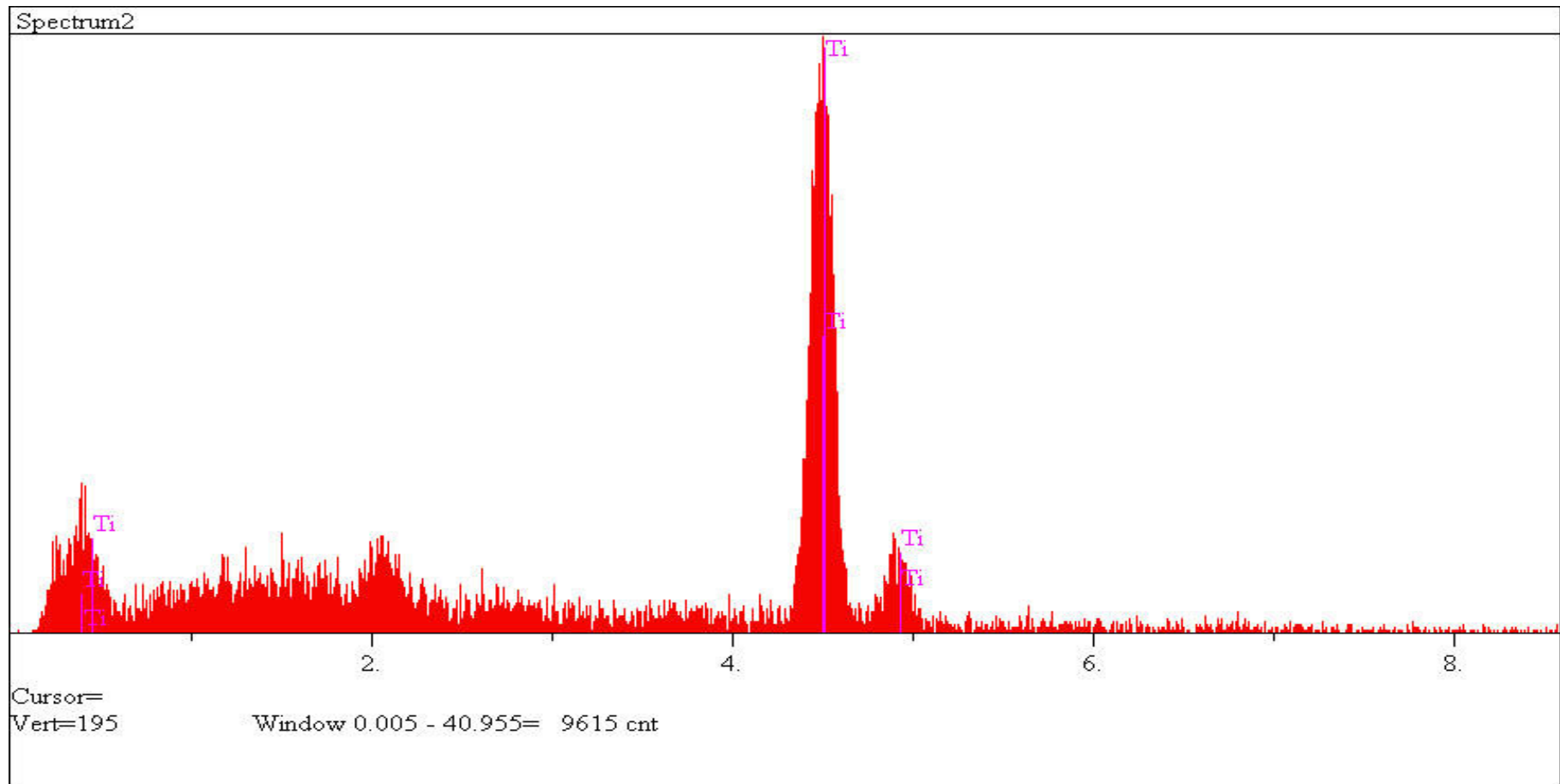
- [17] **Evcin, A.**, *Seramik biyomalzemeler*, Ders notu, Kocatepe Üniversitesi, Afyon.
- [18] **Evcin, A.**, *Metalik biyomalzemeler*, Ders notu, Kocatepe Üniversitesi, Afyon.
- [19] **Tanner K. E., Downes R. N., Bonfield, W.**, 1994, Clinical Applications of hydroxyapatite reinforced materials, *British Ceramic Transactions*, **93**, No.3, 104-107.
- [20] **Silverman, B. M.**, 2005. A quantitative study of chemically modified metallic surfaces for use in surgical implants, *PhD Thesis*, Chemistry, Princeton University, New Jersey.
- [21] **Rogier, R., Pernot, F.**, 1992. Phosphate glass-ceramic-cobalt-chromium composite materials, *Journal of Material Science*, **27**, 2914-2921.
- [22] <<http://www.ido.org.tr/dergiarsiv091.asp?ID=702>>, alındığı tarih 26.03.2009
- [23] **Chiba, A., Kimura, S., Raghukandan, K., Morizono, Y.**, 2003. Effect of alumina addition on hydroxyapatite biocomposites fabricated by underwater-shock compaction, *Materials Science and Engineering A350*, 179-183.
- [24] **Özyeğin, L. S., Oktar, F. N., Göller, G., Kayalı, E. S., Yazıcı, T.**, 2004. Plasma-sprayed bovine hydroxyapatite coatings, *Materials Letters*, **58**, 2605-2609.
- [25] **Khor, K. A., Cheang, P.**, 1994. Characterization of thermal sprayed hydroxyapatite powders and coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, **3(1)**, 45-50.
- [26] **Genç, Y., Oktar, F. N., Erkmen, E. Z., Göller, G., Toykan, D., Haybat, H.**, 2004. Sintering effect of mechanical properties of enamel derived and synthetic hydroxyapatite-zirconia composites, *Key Engineering Materials*, **264-268**, 1961-1964.
- [27] **Dobrucalı, M.**, 2005. Plazma Sprey Yöntemi ile Elde Edilmiş Hidroksiapatit Kaplama Özelliklerinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Sakarya Üniversitesi, Sakarya.
- [28] **Okumuş, S. C., Yılmaz, F.**, 2002. Powder Size Distribution and Morphology in Plasma Spray Coatings, *Proceedings of the 3rd International Conference on Powder Metallurgy*, September 4-8, Ankara.
- [29] <<http://www.azom.com/Details.asp?ArticleID=1405>>, alındığı tarih 20.02.2009.
- [30] **Sakarya Üniversitesi**, Termal Sprey Laboratuvarı, Ders notu, <http://www.termalspreylab.sakarya.edu.tr/ders_not/alev2008.pdf>, alındığı tarih 02.03.2009.
- [31] **Toplan, N., Yılmaz F.**, 2001. Termal püskürtme kaplamalar ve demir-çelik sektöründeki uygulamalar, *I. Demir-Çelik Sempozyumu*, 3-5 Ekim, Zonguldak.
- [32] **Yüksek, E., Altuncu E., Şeker İ.Y., Üstel, F.**, 2002. Plazma Sprey Kaplama Yöntemi ve Teknolojik Uygulamaları, *Ders Notu*, Sakarya Üniversitesi, Termal Sprey Laboratuvarı, Sakarya.

- [33] **Gazi Üniversitesi**, Otomotiv bilim ve teknoloji topluluğu, Ders notu, <<http://www.obitet.gazi.edu.tr/sunular/42.ppt>>, alındığı tarih 28.02.2009.
- [34] **Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü**, *Deney Tasarımı*, Ders notu, <<http://www.gyte.edu.tr/Dersler/103/CMB523/cmb523-7a.ppt>>, alındığı tarih 29.04.2009.
- [35] **Keleş, Ö.**, *Deneyel Tasarım*, Ders notu, İTÜ, İstanbul.
- [36] **Sing, B., Annergren, I., Soutar, A. M., Khor, K. A., Jarfors, A. E. W.**, 2005. Characterisation of a duplex TiO₂/CaP coating on Ti6Al4V for hard tissue replacement, *Biomaterials*, **26**, 1087-1095.
- [37] **Lia, H., Khor, K. A., Cheang, P.**, 2002. Titanium dioxide reinforced hydroxyapatite coatings deposited by high velocity oxy-fuel (HVOF) spray, *Biomaterials*, **23**, 85-91.
- [38] **Chang, E., Chang, W. J., Wang, B. C., Yang, C. Y.**, 1997. Plasma spraying of zirconia-reinforced hydroxyapatite composite coatings on titanium, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **8**, 193-200.
- [39] **Sampath, S., Herman, H.**, 1996. Rapid solidification and microstructure development during plasma spray deposition, *J. Therm. Spray Tech.*, **5**, 445-456.
- [40] **Sun, L.**, 2002. Microstructural studies of thermal spray coatings for biomedical applications, *PhD Thesis*, Materials Science and Engineering, State University of New York, Stony Brook.
- [41] **Morks, M. F., Kobayashi, A.**, 2007. Influence of spray parameters on the microstructure and mechanical properties of gas-tunnel plasma sprayed hydroxyapatite coatings, *Materials Science and Engineering*, **139**, 209-215.
- [42] **Demirci, M.**, 1994. Plazma sprej kaplamalarda bazı malzeme parametrelerinin bağlanma mukavemetine etkileri, *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi, İstanbul.
- [43] **Cannillo, V., Lusvarghi, L., Sola, A.**, 2008. Production and characterization of plasma-sprayed TiO₂-hydroxyapatite functionally graded coatings, *Journal of the European Ceramic Society*, **28**, 2161-2169.
- [44] **Kim, H. W., Kim, H. E., Salih, V., Knowles, J. C.**, 2004. Hydroxyapatite and titania sol-gel composite coatings on titanium for hard tissue implants; mechanical and in vitro biological performance, *J Biomed Mater Res*, **72B**, 1-8.
- [45] **Qu, H., Wei, M.**, 2008. Improvement of bonding strength between biomimetic apatite coating and substrate, *J Biomed Mater Res*, **84B**, 436-443.

EKLER

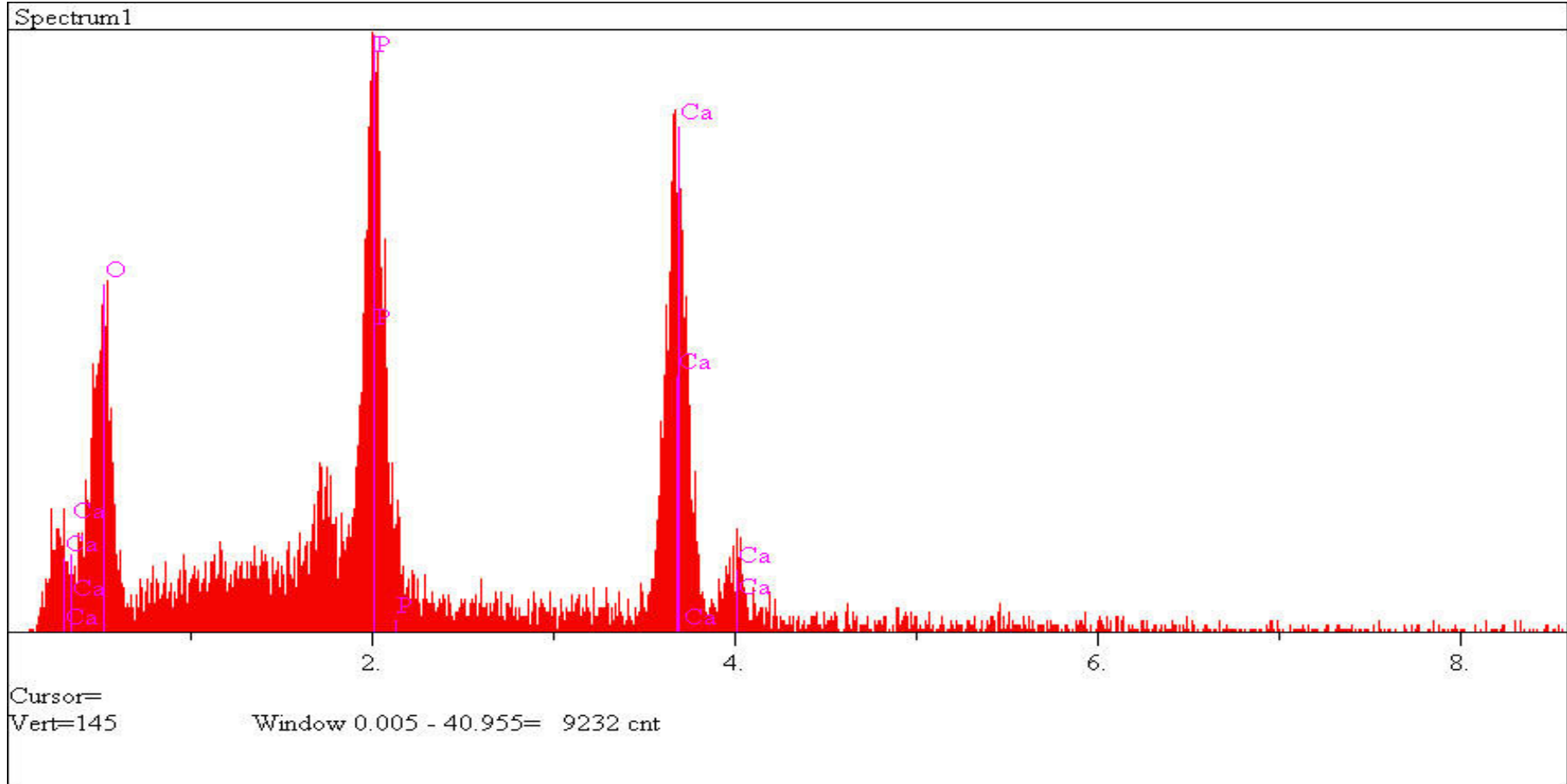
- EK A.1 :** Saf HA kaplı deney numunesine ait titanyum altlık spektrumu
EK A.2 : Saf HA kaplı deney numunesine ait HA üst yüzey kaplaması spektrumu
EK A.3 : %5 TiO₂ + % 95 HA kaplı deney numunesine ait titanyum altlık spektrumu
EK A.4 : %5 TiO₂ + % 95 HA kaplı deney numunesine ait TiO₂ bağlanma katmanı spektrumu
EK A.5 : %5 TiO₂ + % 95 HA kaplı deney numunesine ait üst yüzey kaplaması spektrumu
EK A.6 : %10 TiO₂ + % 90 HA kaplı deney numunesine ait titanyum altlık spektrumu
EK A.7 : %10 TiO₂ + % 90 HA kaplı deney numunesine ait TiO₂ bağlanma katmanı spektrumu
EK A.8 : %10 TiO₂ + % 90 HA kaplı deney numunesine ait üst yüzey kaplaması spektrumu

EK A.1



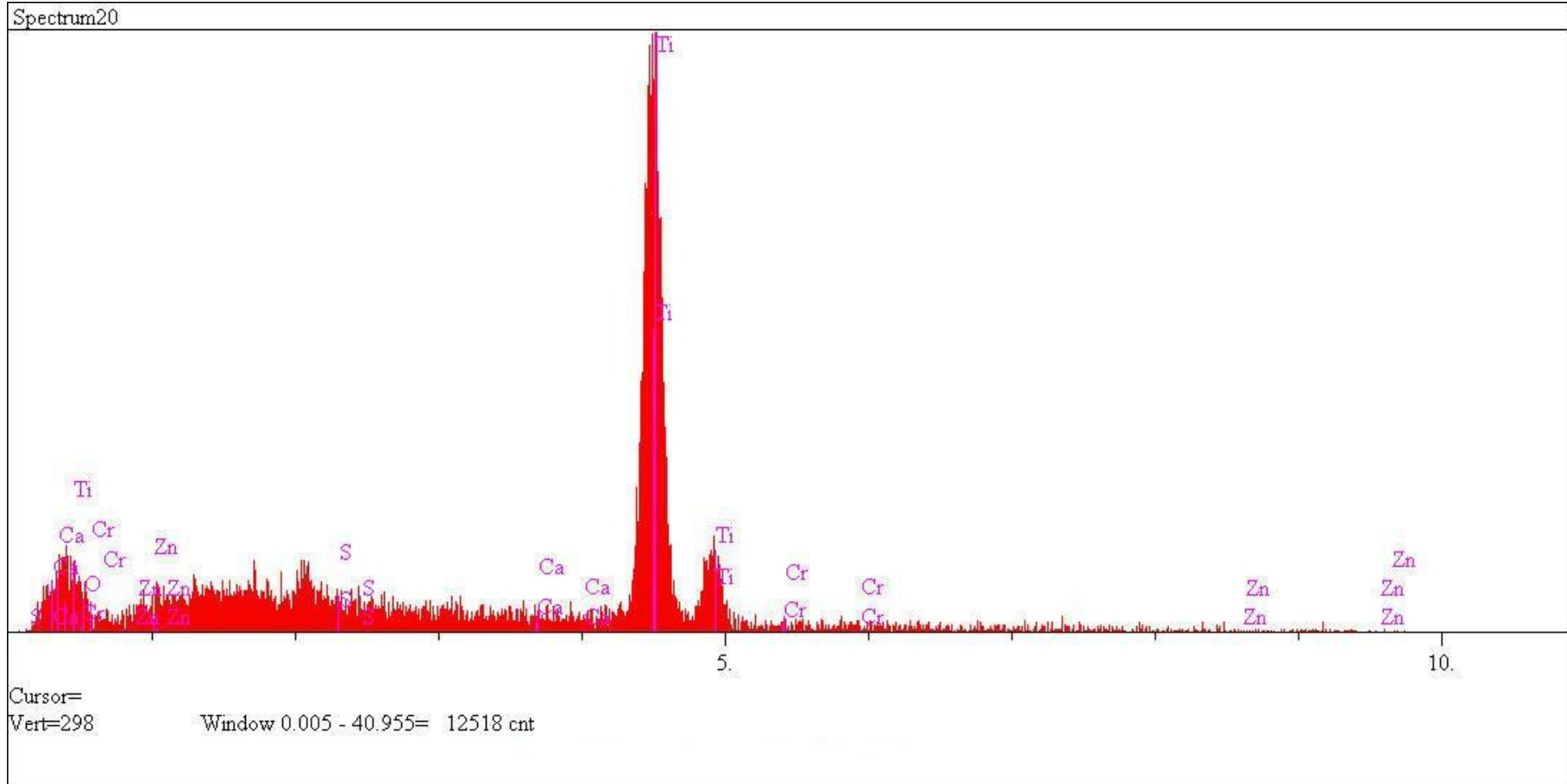
Şekil A.1 : Saf HA kaplı deney numunesine ait titanyum altlık spektrumu.

EK A.2



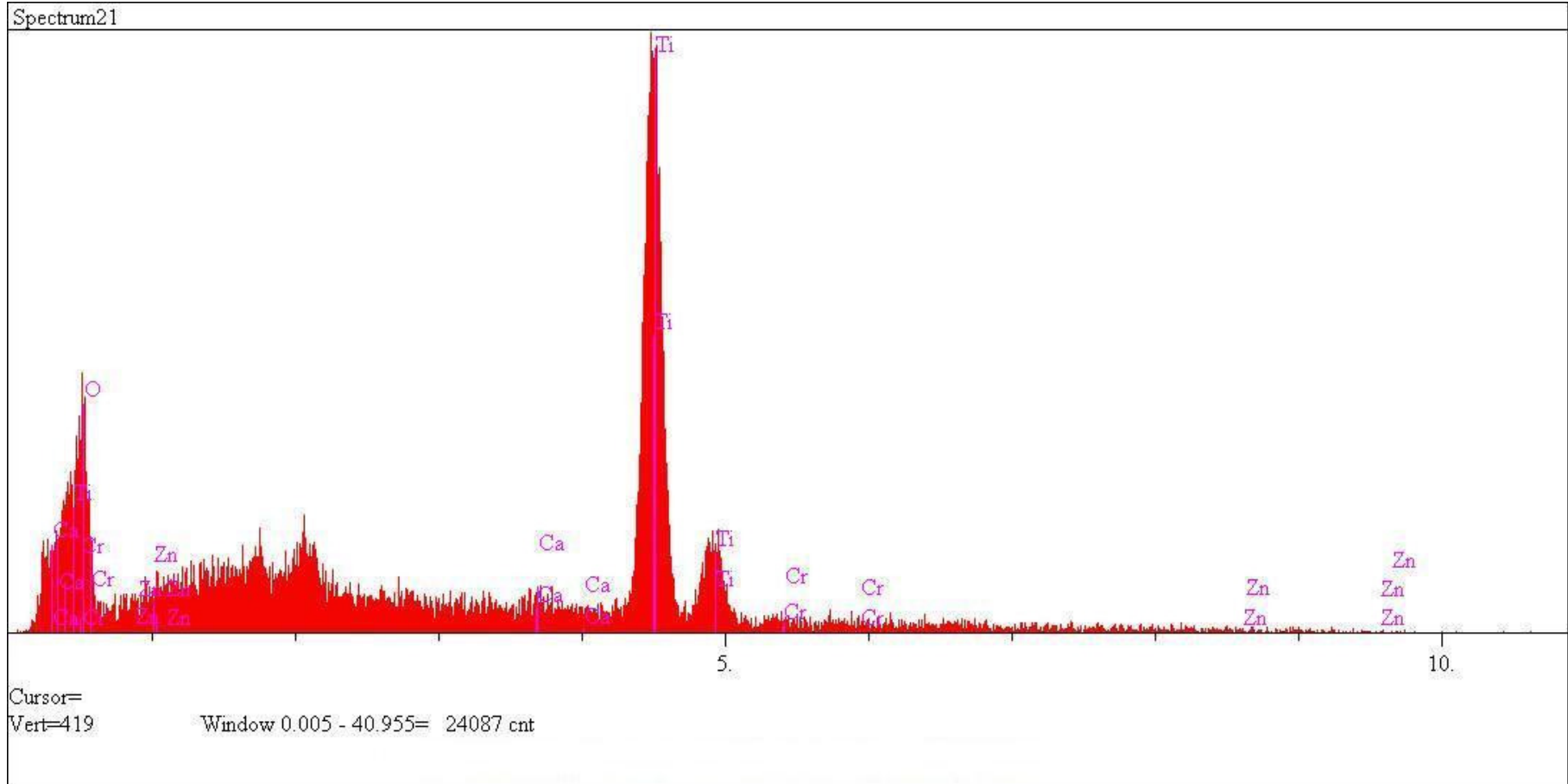
Şekil A.2 : Saf HA kaplı deney numunesine ait HA üst yüzey kaplaması spektrumu.

EK A.3



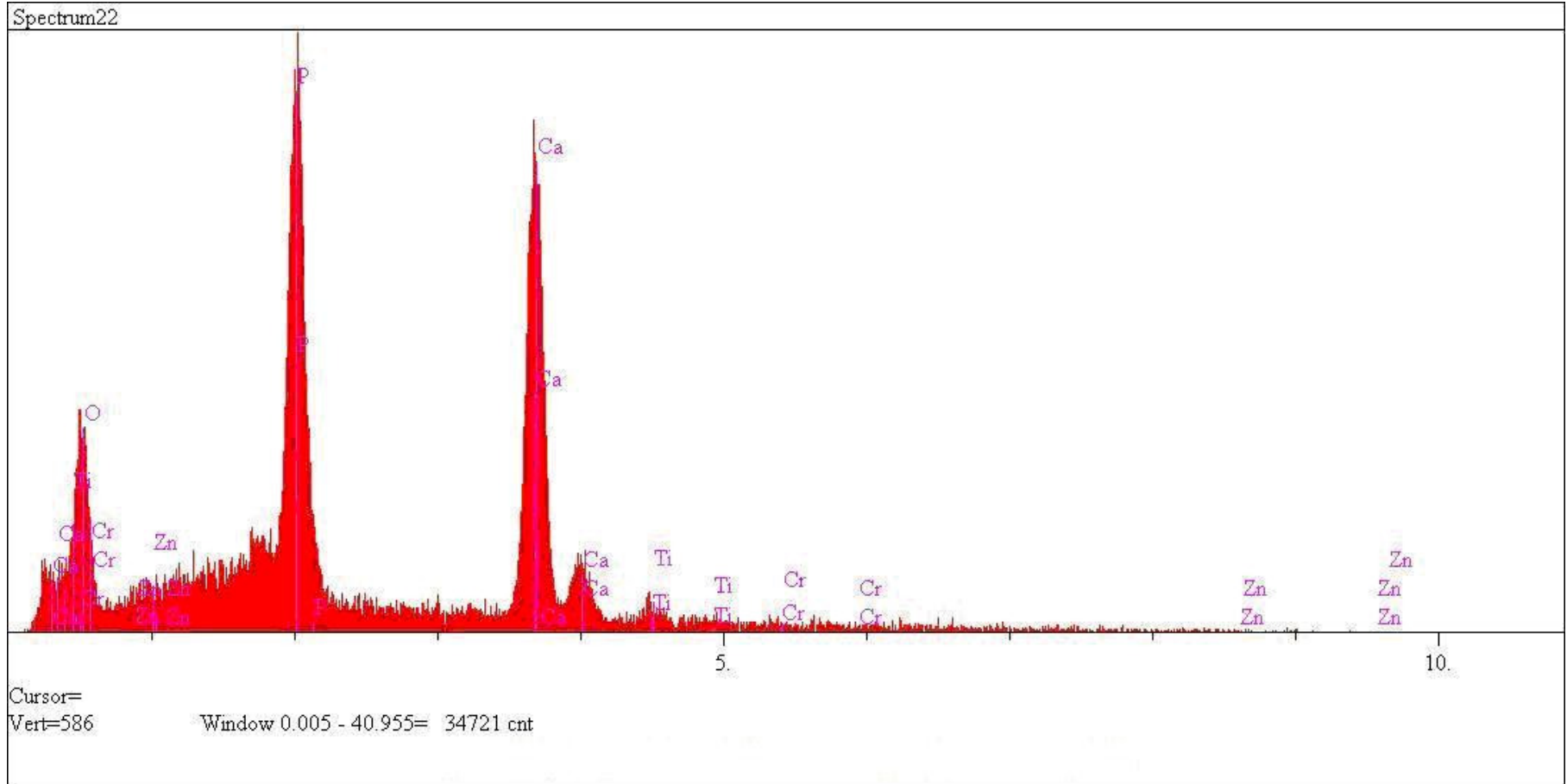
Şekil A.3 : %5 TiO₂ + % 95 HA kaplı deney numunesine ait titanyum altlık spektrumu.

EK A.4



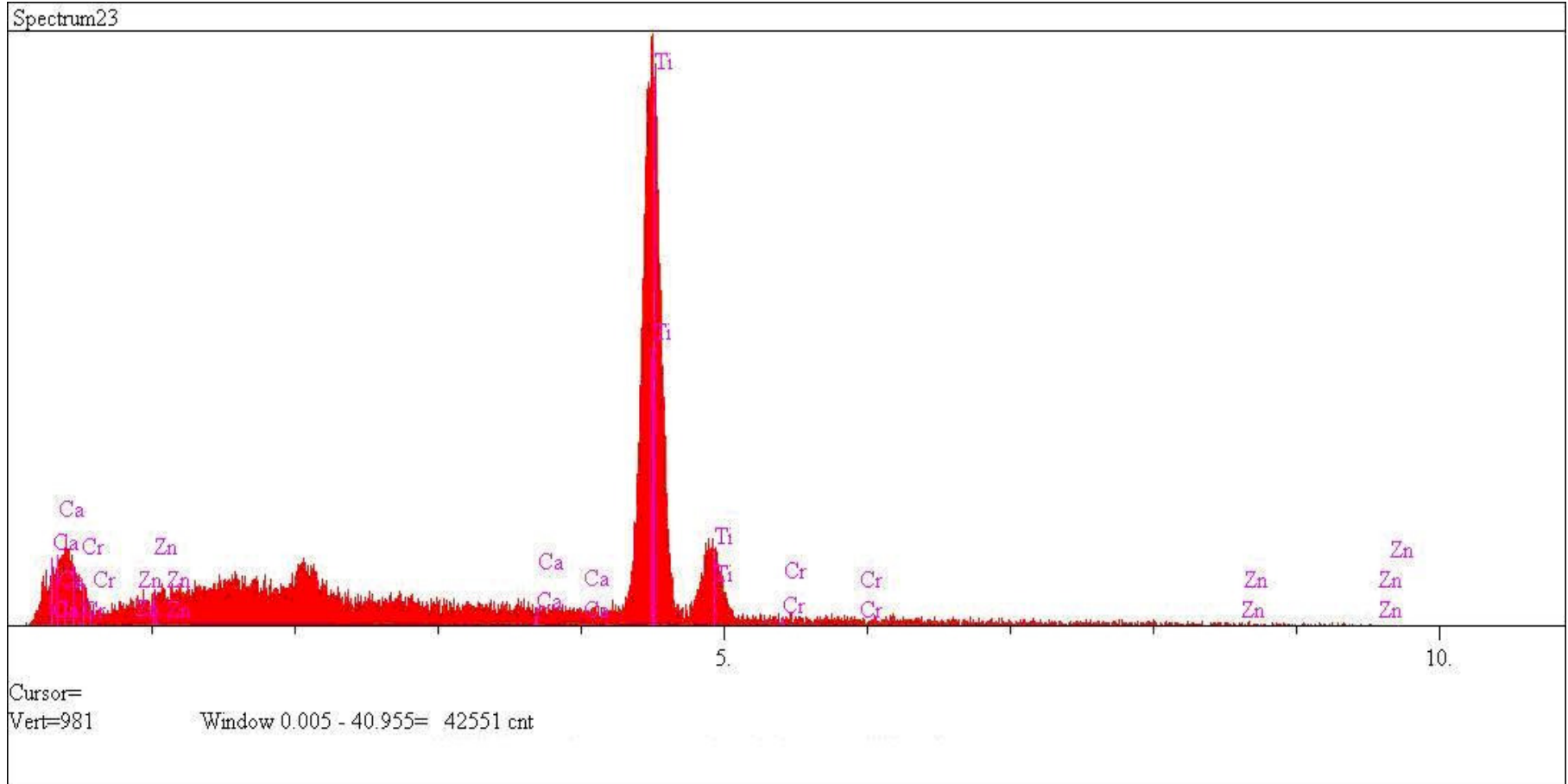
Şekil A.4 : %5 TiO₂ + % 95 HA kaplı deney numunesine ait TiO₂ bağlanma katmanı spektrumu.

EK A.5



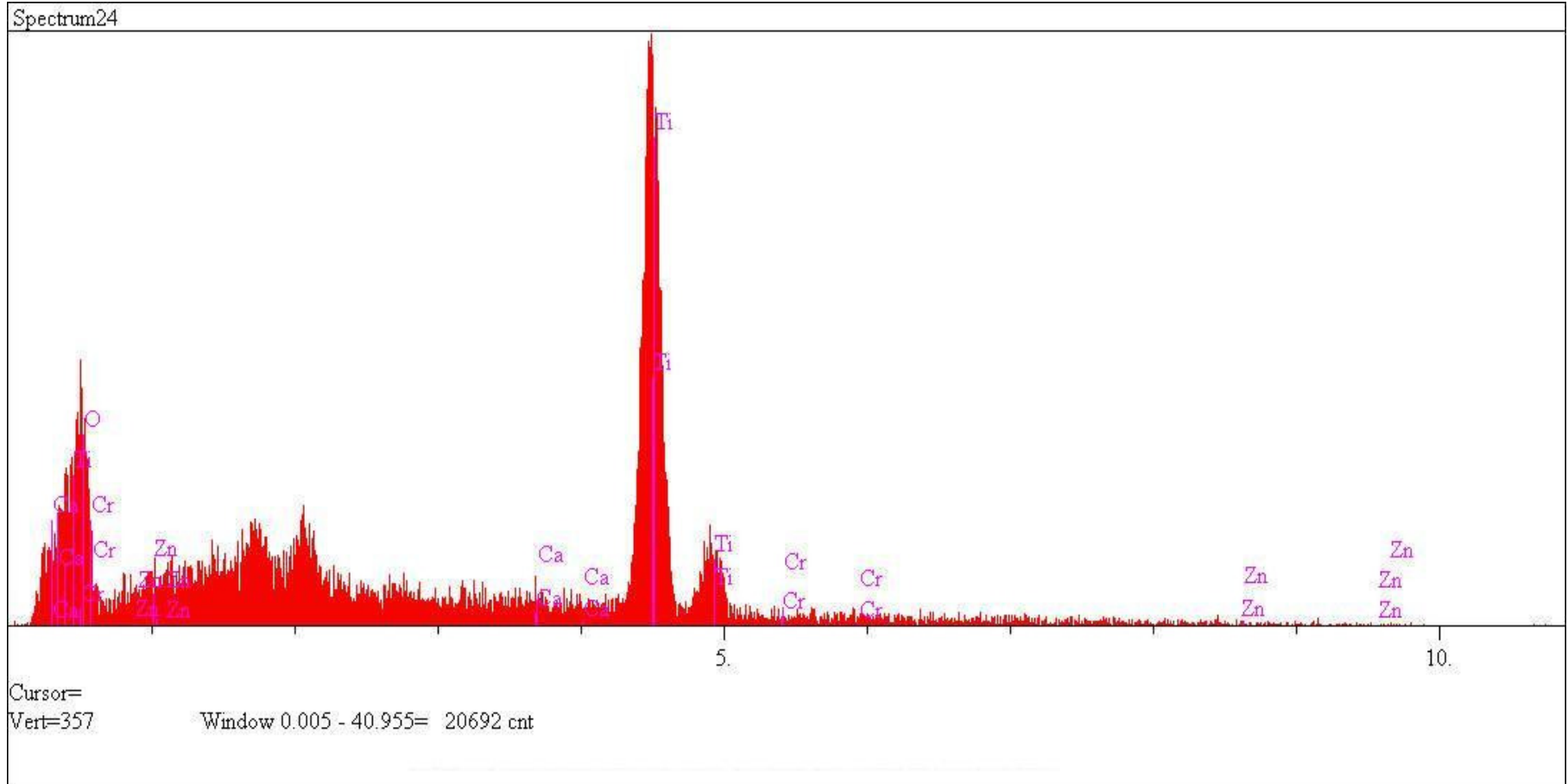
Şekil A.5 : %5 TiO₂ + % 95 HA kaplı deney numunesine ait üst yüzey kaplaması spektrumu.

EK A.6



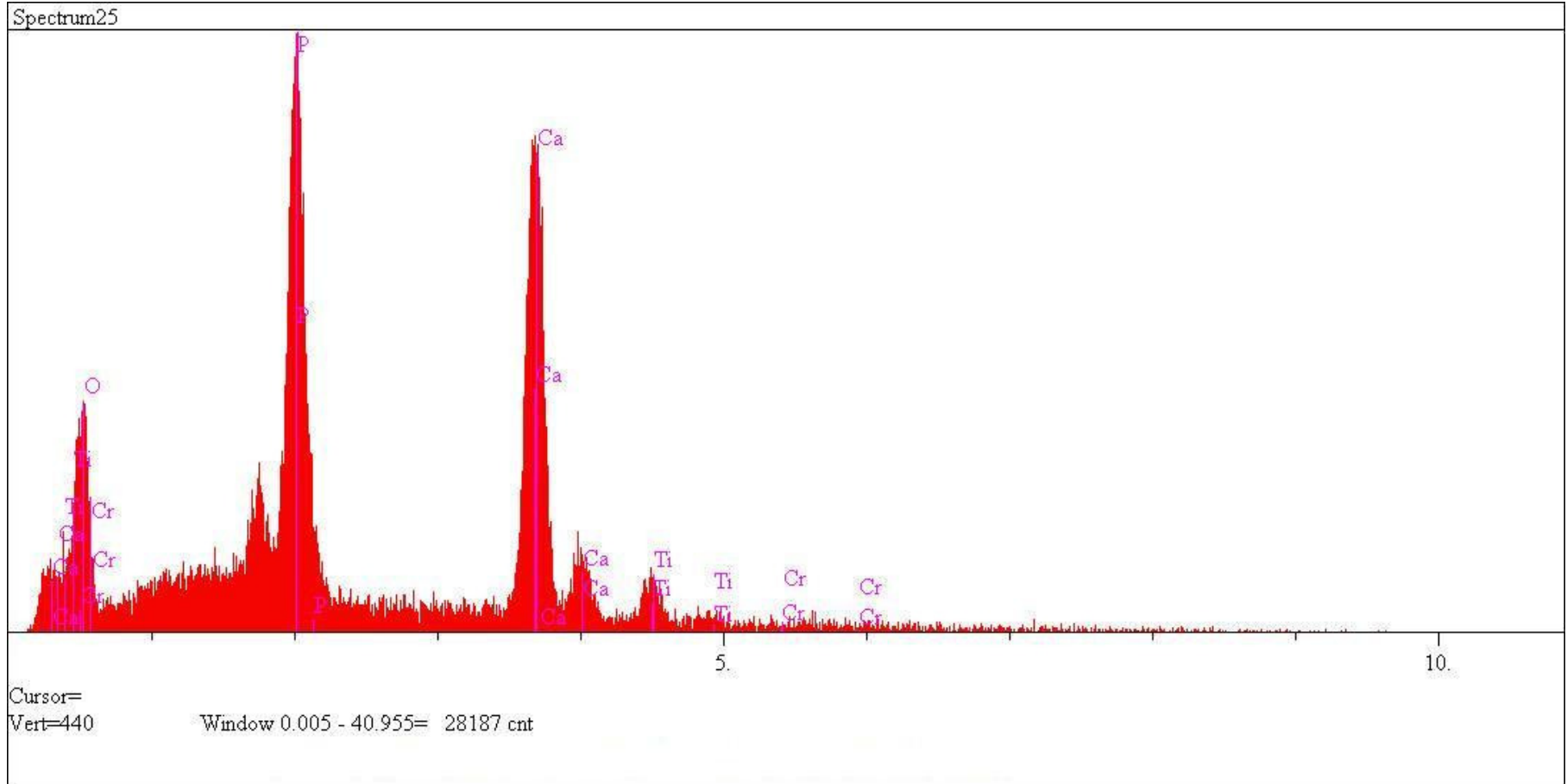
Şekil A.6 : %10 TiO₂ + % 90 HA kaplı deney numunesine ait titanyum altlık spektrumu.

EK A.7



Şekil A.7 : %10 TiO₂ + % 90 HA kaplı deney numunesine ait TiO₂ bağlanma katmanı spektrumu.

EK A.8



Şekil A.8 : %10 TiO₂ + % 90 HA kaplı deney numunesine ait üst yüzey kaplaması spektrumu.

ÖZGEÇMİŞ

Zeynep ZÜMRÜT

Tel: 0 (212) 547 86 44

0 (533) 719 52 99

E-mail: zeynepzmrt@yahoo.com

Doğum Tarihi :27.03.1984

Doğum Yeri :İstanbul

Uyruğu :T.C.

Medeni Hali :Bekar

Eğitim Durumu :

2006 - 2009

İstanbul Teknik Üniversitesi

Metalurji ve Malzeme Müh. Malzeme Prog. Yüksek Lisans Eğitimi

2002 – 2006

İstanbul Teknik Üniversitesi

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Lisans Eğitimi

1998 – 2002

Pertevniyal Anadolu Lisesi (İstanbul)

Lise Eğitimi

Yabancı Diller :

İngilizce

(Çok İyi Seviye)

Almanca

(Başlangıç Seviyesi)

İş Deneyimi :

2008 (Nisan, devam) **MNG Teknik Uçak Bakım Hizmetleri** (Kalite Mühendisi)

Sertifikalar :

- Kalite Yöneticisi Sertifikası
- ISO 9001:2000, ISO/TS 16949:2002 OHSAS 18001:2007 Sistem Sertifikaları
- ISO 9001:2000, ISO/TS 16949:2002 OHSAS 18001:2007 Sistemleri İç Denetçi Sertifikası

Başarı Belgeleri :

İstanbul Teknik Üniversitesi Lisans Eğitimi

4 Yıldan Daha Az Sürede Mezuniyet Başarı Belgesi ve Plaketi

İstanbul Teknik Üniversitesi Lisans Eğitimi

2004-2005 Bahar, 2005-2006 Güz, 2005-2006 Bahar Dönemleri Onur Listesi

Bilgisayar Bilgisi : Microsoft Windows 95/98/XP, Office Araçları