

T.C
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ARDIŞIK ve GELENEKSEL SOL-JEL DALDIRMA KAPLAMA
YÖNTEMLERİ ile 7075 ALAŞIMI ÜZERİNE KAPLANMIŞ Ca / P ESASLI
SERAMİK KAPLAMALARIN ÖZELLİKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI**

ÖYKÜ TÜRK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

UYGULAMALI BİLİMLER VE TEKNOLOJİ ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI: Dr. Öğr. Üyesi Nilhan ÜRKMEZ TAŞKIN

EDİRNE-2021

ÖYKÜ TÜRK'ÜN hazırladığı “**ARDIŞIK ve GELENEKSEL SOL-JEL DALDIRMA KAPLAMA YÖNTEMLERİ ile 7075 ALAŞIMI ÜZERİNE KAPLANMIŞ Ca /P ESASLI SERAMİK KAPLAMALARIN ÖZELLİKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI** ” başlıklı bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından **Uygulamalı Bilimler ve Teknoloji** Anabilim Dalında bir **Yüksek lisans** olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri (Ünvan, Ad, Soyad):

İmza

Doç. Dr. Ayşe Şükran DEMİRKIRAN

Prof. Dr. Fikret IŞIK

Dr. Öğr. Üyesi Nilhan ÜRKMEZ TAŞKIN

Tez Savunma Tarihi: 22/01/2021

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

İmza

(Ünvanı, Ad, Soyad)

Dr. Öğr. Üyesi Nilhan ÜRKMEZ TAŞKIN

Tez Danışmanı

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

Prof. Dr. H. R. Ferhat Karabulut
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

T. Ü. FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
UYGULAMALI BİLİMLER VE TEKNOLOJİ ANABİLİM DALI YÜKSEK
LİSANS PROGRAMI
DOĞRULUK BEYANI

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada, tüm verilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini, kullanılan verilerde tahrifat yapılmadığını, tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını, kullanılan tüm literatür bilgilerinin bilimsel normlara uygun bir şekilde kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını ve bu tezin tamamı ya da herhangi bir bölümünün daha önceden Trakya Üniversitesi ya da farklı bir üniversitede tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

22/01/2021

Öykü TÜRK

Yüksek Lisans Tezi

Ardışık ve Geleneksel Sol-Jel Daldırma Kaplama Yöntemleri ile 7075 Alaşımı Üzerine Kaplanmış Ca / P Esaslı Seramik Kaplamaların Özelliklerinin Karşılaştırılması

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü

Uygulamalı Bilimler ve Teknoloji Anabilim Dalı

ÖZET

Farklı yüzey pürüzlülüklerinde alüminyum numuneler üzerine Ca/P esaslı biyoseramik kaplanması klasik daldırma kaplama yöntemi ve ardışık daldırma sinterleme uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Altlık malzemesinin yüzey kalitesinin, ardışık daldırma ve sinterleme sayısının kaplama özellikleri üzerine etkisini incelemek amacı ile farklı yüzey pürüzlülüklerine sahip 7075 serisi alüminyum yüzeyler üzerine Ca/P esaslı biyoseramik malzeme kaplanmıştır. Daldırma ve sinterleme işlemleri iki farklı şekilde uygulanmıştır. İlk yöntemde istenilen kaplama kalınlığı sağlanıncaya kadar üç kademeli daldırma ve ardından bir kez sinterleme işlemi uygulanmıştır. İkinci yöntem de ise her daldırmadan sonra 550 °C de sinterleme işlemi yapılmış ve üç kez daldırma ve üç kez sinterlemeden oluşan ardışık sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Hem daldırma sayısı hem de sinterleme sayısının kaplamanın yüzey yapısını etkilediği görülmüştür. Kaplamaların yüzey yapısını incelemek için stereo mikroskop ve tarama elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Kaplamanın bağlanma dayanımını incelemek için ise mikro çizik testi yapılmıştır. Alüminyum altlık ile Ca/P esaslı kaplamanın farklı ısı genleşme katsayılarındaki uyumsuzluk nedeni ile oluşan çatlama ve dökülmelere iki kez daldırma ve iki kez sinterleme uygulanmış olan numunelerde daha az rastlanmış olup düşük sıcaklıklarda ardışık daldırma ve sinterleme işleminin çatlak oluşumunu ve kaplama kusurlarını azalttığı gözlemlenmiştir.

Yıl : 2021

Sayfa Sayısı : 100

Anahtar Kelimeler : Biyomalzemeler, Seramik Kaplamalar, Ardışık Sinterleme, Sol-jel, Alüminyum.

Master Thesis

Comparison of the properties of Ca / P based ceramic coatings coated on 7075 alloy
with sequential and conventional sol-gel dip coating methods

Trakya University Institute of Natural Sciences

Applied Sciences and Technology

ABSTRACT

Ca/P based bioceramic coating on aluminum samples with different surface roughness was carried out by applying immersion coating method and sequential sintering. In this study, bioceramic material with Ca and P content was coated by immersion method on 7075 series aluminum surfaces with different surface roughness in order to examine the effect of substrate material surface roughness and sintering number on coating properties. Immersion and sintering were applied in two different ways. In the first method, three-stage dipping and then one-time sintering were applied until the desired coating thickness was achieved. In the second method, sintering was performed at 580 C after each immersion and sequential sintering was performed, consisting of three dips and three times sintering. Both the number of dips and the number of sintering have been shown to affect the surface structure of the coating. Stereo microscope and scanning electron microscope (SEM) were used to study the surface structure of coatings. A micro-scratch test was performed to examine the bonding strength of the closure. Aluminum base with/P coatings due to mismatch in thermal expansion coefficients of different dip and cracking and peeling off two times less sintering and sintering have been found in successive samples that went through the process under the conditions applied has been observed to reduce cracks and spills.

Year : 2021

Number of Pages : 100

Key Words : Biomaterials, ceramic coating, sequential sintering sol-gel, aluminum surfaces

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin yürütülmesi ve sonuçlandırılmasında fikir ve tecrübelerini esirgemeyen, her zaman büyük destek gördüğüm, kendisinden çok şey öğrendiğim Hocam Dr. Öğr. Üyesi Nilhan ÜRKMEZ TAŞKIN'a,

Deneysel çalışmalarım sırasında her türlü imkânından yararlandığım Trakya Üniversitesine ve deneysel çalışmalarım bana destek olan Hocam Doç. Dr. Vedat TAŞKIN'a,

2019/128 numaralı proje kapsamında maddi desteklerinden dolayı Trakya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (TÜBAP)'a teşekkür ederim.

Beni yetiştiren, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen kıymetli aileme ve dedeme teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	İV
ABSTRACT.....	V
TEŞEKKÜR.....	VI
İÇİNDEKİLER	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	X
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XII
ÇİZELGELER DİZİNİ	XIV
BÖLÜM 1.GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. Biyomalzemeler	4
2.2. Biyomalzemelerin Kullanım Alanları	7
2.3. Biyomalzemelerin Sınıflandırılması	9
2.3.1. Polimer Esaslı Biyomalzemeler	10
2.3.2. Seramik Esaslı Biyomalzemeler	11
2.3.3. Metal Esaslı Biyomalzemeler	15
2.3.4. Kompozit Biyomalzemeler	17
2.5. Sol-Jel Teknolojisi	20

2.6. Sinterleme Teknolojisi	23
BÖLÜM 3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	32
3.1. Malzemeler.....	33
3.2. Numune Hazırlama	34
3.3. Kaplama İşlemleri	36
3.3.1. Sol-jel Hazırlama	36
3.3.2. Daldırma İşlemleri	37
3.3.3. Sinterleme İşlemleri	38
3.4. Karakterizasyon.....	39
3.4.1. Mikroyapı İncelemeleri.....	40
3.4.2. Mikro Çizik Testleri.....	41
BÖLÜM 4.BULGULAR VE TARTIŞMA.....	45
4.1. Daldırma ve Kurutma İşlemleri	45
4.2. Klasik Kaplama İşlemleri.....	48
4.3. Ardışık Kaplama İşlemleri	52
4.4. SEM İncelemeleri.....	56
4.4.1. Daldırma ve Kurutma İşlemleri	57
4.4.2. Klasik Kaplama İşlemleri.....	61
4.4.3. Ardışık Sinterleme ile Kaplama İşlemleri.....	65
4.5. XRD Analizi	69
4.6. Mikro Çizik Testi	71
BÖLÜM 5.SONUÇLAR.....	79

KAYNAKLAR	81
ÖZGEÇMİŞ	86



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Al_2O_3	: Alümina
ZrO_2	: Zirkonya
ZrSiO_4	: Zirkonyum silikat
Co	: Kobalt
Cr	: Krom
Mo	: Molibden
Ca	: Kalsiyum
Ca(OH)_2	: Kalsiyum hidroksit
P	: Fosfat
H_3PO_4	: Fosforik asit
N	: Newton
μm	: mikrometre
F	: Kuvvet
W	: Çizik genişliği

Kısaltmalar

Al	: Alüminyum
----	-------------

HA	: Hidroksiapatit
PMMA	: Polimetilmetakrilat
PEEK	: Polietereterketon
PE	: Polietilen
PI	: Polieterimid
PVD	: Fiziksel Buhar Biriktirme
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
HP	: Sıcak Presleme
HIP	: Sıcak İzostatik Presleme
SPS	: Sıcak Plazma Presleme
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS	: X ışını Spektrometresi
XRD	: X ışını difratometresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2. 1. Biyomalzemelerin kullanıldığı başlıca sektörler	8
Şekil 2. 2. Biyomalzemelerin sınıflandırılması.....	10
Şekil 2. 3. Kemik ve HA yapı fotoğrafları	14
Şekil 2. 4. Daldırma ile kaplama yöntemi.....	22
Şekil 2. 5 (a) Sıvı faz sinterleme ve (b) katı faz sinterleme	25
Şekil 3. 1. Kaplama hazırlığında kullanılan kimyasallar	34
Şekil 3. 2. Yüzey hazırlama	35
Şekil 3. 3. Sol-Jel karışımının hazırlanma aşamaları a) işlem sırası b) işlem görüntüleri	37
Şekil 3. 4. . Daldırma işleminden geçmiş ve kurutulmuş numuneler	38
Şekil 3. 5. Sinterleme öncesi numuneler.....	39
Şekil 3. 6. Sinterleme sonrası numuneler.....	39
Şekil 3. 7. ZEISS - EVO® LS 10 SEM cihazı.....	41
Şekil 3. 8. Mikro çizik cihazı	43
Şekil 3. 9. Mikro çizik oluşturma.....	43
Şekil 4. 1. İki kez daldırma yapılmış numunelerin kurutma işlemi sonrası yüzey yapıları a) A2-S0, b) B2-S0, c) C2-S0.....	47
Şekil 4. 2. Üç kez daldırma yapılmış numunelerin kurutma işlemi sonrası yüzey yapıları a) A3-S0, b) B3-S0, c) C3-S0	47
Şekil 4. 3. İki kez daldırma bir kez sinterleme ile klasik kaplama yapılmış numuneler.	50
Şekil 4. 4. Üç kez daldırma bir kez sinterleme ile klasik kaplama uygulanmış numuneler a) A3-S1, b) B3-S1, c) C3-S1	51
Şekil 4. 5. Bir kez daldırma bir kez sinterleme ile kaplanmış numunelerin kaplama yapılarını gösteren fotoğrafları a) A1-S1, b) B1-S1, c) C1-S1	53
Şekil 4. 6. İki kez daldırma iki kez sinterleme ile ardışık kaplanmış numunelerin kaplama yapılarını gösteren fotoğrafları a) A2-S2, b) B2-S2, c) C2-S2.....	55

Şekil 4. 7. Üç kez daldırma üç kez sinterleme ile ardışık kaplanmış numunelerin kaplama yapılarını gösteren fotoğrafları a) A3-S3, b) B3-S3, c) C3-S3.....	56
Şekil 4. 8. Daldırma ve kurutma yapılmış numunelerin SEM görüntüleri	57
Şekil 4. 9. Sintersiz bir kez daldırma (A1-S0) numunesinin yüzey elementel haritası....	59
Şekil 4. 10. Sintersiz iki kez daldırma (A2-S0) numunenin yüzey elementel haritası....	59
Şekil 4. 11. Sintersiz üç kez daldırma (A3-S0) numunenin yüzey elementel haritası	60
Şekil 4. 12. Klasik yöntemle kaplanmış numunelerin SEM görüntüleri.....	62
Şekil 4. 13. Bir kez daldırma bir kez sinterleme ile üretilen numunelerin (A1-S1) EDS analizi	63
Şekil 4. 14. İki kez daldırma bir kez sinterleme ile üretilen numunelerin (A2-S1) EDS analizi	63
Şekil 4. 15. Üç kez daldırma bir kez sinterleme ile üretilen numunelerin (A3-S1) EDS analizi	64
Şekil 4. 16. Ardışık yöntemle kaplanmış numunelerin SEM görüntüleri	65
Şekil 4. 17. Bir kez daldırma bir kez sinterleme ile üretilmiş (A1-S1) numunenin yüzey elementel haritası	66
Şekil 4. 18. İki kez daldırma iki kez sinterleme ile üretilen (B2-S2) numunenin yüzey elementel haritası	67
Şekil 4. 19. Üç kez daldırma üç kez sinterleme ile üretilmiş (C3-S3) numunenin yüzey elementel haritası	68
Şekil 4. 20. Ardışık yöntemle sinterlenmiş numunelerin XRD paternleri	70
Şekil 4. 21. Klasik yöntemle sinterlenmiş numunelerin XRD paternleri.....	70
Şekil 4. 22. İki kez daldırma uygulanmış klasik ve ardışık kaplanmış numunelerin XRD paternlerinin karşılaştırılması.....	71
Şekil 4. 23. İki kez daldırma uygulanmış klasik ve ardışık kaplanmış numunelerin XRD paternlerinin karşılaştırılması.....	71
Şekil 4. 24. A grubu çizik SEM görüntüleri (a) A1-S1, (b) A2-S2, (c) A3-S3.....	73
Şekil 4. 25. B grubu çizik SEM görüntüleri (a) B1-S1 (b) B2-S2 (c) B3-S3	74
Şekil 4. 26. C grubu çizik SEM görüntüleri (a) C1-S1, (b) C2-S2, (c) C3-S3	75
Şekil 4. 27. A, B ve C grubu numunelerin çizik makroskopik görüntüleri (a) A1-S1, (b) A2-S2, (c) A3-S3, (d) B1-S1, (e) B2-S2, (f) B3-S3, (g) C1-S1, (h) C2-S2, (i) C3-S3...	76

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2. 1. Bazı metalik biyomalzemelerin mekanik özellikleri	6
Çizelge 2. 2. Alümina ve Zirkonyanın mekanik özellikleri	6
Çizelge 2. 3. Polimerik biyomalzemelerin mekanik özellikleri	7
Çizelge 2. 4. Biyopolimerlerin bazı kullanım alanları	11
Çizelge 2. 5. HA'nın özellikleri.....	13
Çizelge 2. 6. Kemik ve HA'nın bazı mekanik özellikleri.....	14
Çizelge 2. 7.Kaplama yöntemleri.....	19
Çizelge 2. 8. Sinterleme mekanizmaları (Geçkinli, 1992)	24
Çizelge 3. 1. Deney akış şeması (a) ve deney planı (b)	32
Çizelge 3. 2. 7075 serisi alüminyum alaşımının kimyasal kompozisyonu (Ağırlıkça %)	33
Çizelge 3. 3. 7075 Alüminyum alaşımının mekanik özellikleri.....	34
Çizelge 3. 4. Numune grupları, yüzey kaliteleri ve optik yüzey görüntüleri	35
Çizelge 3. 5. Kaplama işlemleri için numune kodları	36
Çizelge 4. 1. Daldırma ve kurutma işleminden geçmiş numuneler	46
Çizelge 4. 2. Kaplama yüzeyinde gözlenen kusurlar	48
Çizelge 4. 3. Kaplama uygulanmış numuneler	49
Çizelge 4. 4. Sinterlemenin yüzey kalitesine etkisi.....	56
Çizelge 4. 5. Sinterlenmemiş numunelerin EDS elementel oranları.....	60
Çizelge 4. 6. Klasik yöntemle kaplanmış numunelerin elementel yüzdeleri	64
Çizelge 4. 7. Ardışık yöntemle kaplanmış numunelerin elementel yüzdeleri.....	68
Çizelge 4. 8. Ardışık kaplanmış numunelerin çizik genişlikleri	77
Çizelge 4. 9. A, B ve C grubu numunelerin sertlik değerleri.....	78

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Biyomalzemeler, doku ve organların işlevlerini yerine getirecek veya onlarla beraber çalışabilecek, fonksiyonlarını arttıracak doğal veya yapay malzemeler olarak tanımlanır. Doğal biyomalzemeler; kollajen, selüloz, kitin, kitosan, DNA, RNA'dır. Yapay biyomalzemeler ise metal veya metal alaşımları, polimer, seramik ve kompozit esaslı olabilirler. Metalik biyomalzemeleri, polimer ve seramik esaslı biyomalzemelerden daha çok öne çıkaran özellikleri mekanik dayanımlarının ve tokluklarının yüksek olmasıdır. Ancak anti-korozif özelliklerini uzun süre koruyamadıkları için genellikle biyoseramik malzemelerle kaplanarak kullanılırlar.

Seramik esaslı biyomalzemeler; vücutta kullanılmak için tasarlanmış iyonik ve kovalent bağ içeren bileşiklerdir ve genellikle sert doku onarımında kullanılırlar. Genel olarak kendi içinde 3 gruba ayrılırlar. Doku ile bağ oluşturup taklit eden biyoaktif malzemeler, mekanik bağ oluşturan biyo inert ve bozunma özelliğine sahip olan biyobozunur seramikler. İçlerinden en sık tercih edilen biyoaktif seramiklerdir. Gözenekli yapıda olan bu seramikler yeni hücrelerin büyümesine olanak sağlayarak hücrelerin iyileşme süreçlerini hızlandırır (Gümüşderelioğlu, 2002).

Ca ve P içerikli biyoseramikler (HA, biyocam vb.), elementel kompozisyonları kemik, diş ve diş minesiyile benzerlik gösterdiğinden dolayı en sık kullanılan biyoaktif seramiklerdir (Baştan, 2012). Bu bileşiklerin sert kas ve deri dokularıyla biyoyumluluğunun yüksek olduğu gözlenmiştir. Makro gözenekli yapıdadırlar ve eğer biyoseramikler bir implantta kullanılacaksa bu gözenekli yapı sayesinde dokunun implanta doğru nüfus etmesini kolaylaştırırlar. Ayrıca gözenekler kanal sistemi gibi davranıp kemiğe vücut sıvılarını ve kanın iletimini kolaylaştırır (Yıldız, 2011).

Gözeneklilik, biyoseramiklerin dayanımını diğer malzemelere göre düşük hale getirdiğinden dolayı yüke maruz kalacak biyomalzeme uygulamaları için uygun değildir (Albayrak, 2016) ve bu nedenle metalik biyomalzemelerde kaplama malzemesi olarak kullanılırlar.

Biyoseramikler sert kemik doku uygulamalarında yük istenmeyen yerlerde kullanıldığı gibi metalik yapıların kaplama malzemesi olarak da sıklıkla kullanılmaktadır. Kaplama için en çok kullanılan yöntemler; kimyasal çöktürme, hidrotermal yöntemler, termal sprej yöntemleri, sprej-prolize ve sol-jel yöntemidir. Bu yöntemler arasında en popüler olanı sol-jel yöntemidir (Albayrak, 2016). Seramik, polimer ve kompozit malzeme üretiminde çözelti formundan yararlanıldığı için kolay üretim imkânı sağlar. Katı malzemelerin katı süspansiyon içindeki haline ya da katıların sıvı sistem içinde dağılmış haline sol denilirken katı molekülleri genişleyerek büyük boyutlara ulaşmış haline ise jel adı verilir. Jel hem katı hem de sıvı özellik göstermektedir. Yöntem kısaca çözeltinin hazırlanması, jelleştirilmesi ve çözücünün sistemden uzaklaştırılması esasına dayanır (Evcin, 2016).

Metal esaslı biyomalzeme olarak sıklıkla paslanmaz çelik ve titanyum alaşımları kullanılmaktadır. Her ne kadar bu malzemeler biyoyumlu olarak bilinse de insan vücudu ile temas süresi sınırlı kullanım ömürleri vardır. Biyoyumluluğu bu malzemeler kadar yüksek olmayan alüminyum esaslı malzemeler kemik dokuya yakın mekanik özellikler sergiler ancak korozyon ve biyoyumluluk problemleri nedeniyle tercih edilmez. Bu malzeme, gelişmiş kaplama malzemeleri ve yöntemleri ile kullanım ömürleri arttırıldığı takdirde vücut içi olmasa da vücuda temas eden hafif ve dayanımı yüksek medikal ürünlerin yapımında kullanılabilirler. Böylece, özgül dayanımı kemik dokuya daha yakın olması sebebi ile temas ettiği vücut dokularına daha az zarar verecek biyomalzeme kaplı alüminyum protez vb. ürünler için uygun malzemeler üretilmiş olacaktır (Sönmez, 2011).

Bu çalışmada Ca ve P içerikli bileşiklerden kaplama malzemesi hazırlanarak alüminyum alaşımı altlık üzerine kaplama yapılmıştır. Kaplama için iki farklı yöntem kullanılmıştır. İlk yöntem klasik yöntem yani daldırma, istenen kalınlığa gelene kadar bekletme ve ardından sinterleme işlemi uygulanan yöntemdir. İkinci yöntem ise her daldırma işleminden sonra sinterleme yapılarak gerçekleştirilen ardışık daldırma

sinterleme yöntemidir. Klasik ve ardışık gerçekleştirilen kaplama yöntemleri karşılaştırılarak kaplama yapısı ve dayanımı açısından değerlendirilmiştir.



BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

2.1. Biyomalzemeler

Biyomalzemeler; doku veya organların fonksiyonlarını iyileştirmek ve desteklemek için tasarlanan doğal veya sentetik malzemelerdir (Evcin, 2016). Biyomalzemelerin kullanım amacına göre tanımları değişebilir. Cerrahi alanında biyomalzeme; canlı dokuyla birlikte çalışıp canlı sistemin yerini alabilecek malzemeler olarak tanımlanırken Avrupa Biyomalzeme Topluluğuna göre de biyolojik sistemle ara yüzey oluşturup doku, organ veya sistemin yerini alarak onarma, iyileşme, büyüme sağlayan malzemeler olarak tanımlanır (Pasinli, 2004).

Biyomalzemeler bilimsel anlamda yeni bir çalışma alanı olmasına rağmen pratikte kullanımı çok eski tarihlere dayanmaktadır. Vücutta oluşan hasar onarımında kullanılan biyomalzemeler Yunan, Hindu ve Mısır medeniyetlerinin yazılı metinlerinde karşımıza çıkmaktadır. Buna en önemli örnek Mısır mumyalarında kullanılan yapay burun, göz ve dişlerdir (Tüylek, Sağlık Alanında Kullanılan Biyomateryallerde Biyouyumluluk, 2019). Uzun bir süredir hayatımızda yer alan biyomalzemeler zaman içinde gelişim göstermiştir. Bu gelişim sıralaması aşağıdaki gibidir (Gümüşderelioğlu, 2002):

- 1880 -İlk fildişi protezlerin vücuda yerleştirilmesi
- 1886 -Kemik kırıkları için çelik levha üzerine nikel kaplamalar
- 1893 -1912 -İmplant olarak çelik levha ve vidaların kullanılması
- 1912 -Vanadyum alaşımlı çelik levhaların üretilmesi
- 1924 -Kobalt-krom-molibden alaşımları ile implant tasarımları

- 1938 -İlk kalça protezi denemesi
- 1940 -Kemik başlarında ve kornea tamirinde PMMA kullanılması
- 1947 -Titanyum ve alaşımlarının araştırılmaya başlanması
- 1960 -Kalp kapakçığında biyomalzemenin ilk başarılı kullanılması
- 1969 -Titanyum implantın ilk kez Branemark tarafından kullanımı
- 1972 -Alümina ve Zirkonya araştırmalarının başlaması

İnsan vücudunda implant olarak kullanılacak malzemelerin sahip olması gereken özellikler aşağıda sıralanmıştır;

- Biyouyumlu olmalı,
- İnsan vücudunda toksik etki oluşturmamalıdır. Vücut içinde doku tepkimelerine yol açmamalıdır,
- Hücrelerin ve besinlerin geçişini sağlayacak üç boyutlu gözenekli bir yapıya sahip olmalıdır,
- Çatlama, pullanma gibi etkiler yaratmamalıdır,
- Kullanılacak olan dokuya uygun mekanik özelliklere sahip olmalıdır,
- Ekonomik açıdan üretilebilir ve uygulanabilir olmalıdır.

Biyomalzemelerin işlevlerini yerine getirebilmeleri için biyouyumluluk, mekanik dayanım ve yapısal bütünlük gerekli olan üç temel özelliktir. Biyouyumluluk, biyomalzemelerin en önemli özelliği olup biyomalzemelerin biyolojik performansını belirlemek için kullanılmaktadır. Biyouyumlu olan malzemelere biyomalzemeler denmiştir (Park, 2002). Fakat biyouyumluluğun çeşitli tanımları mevcuttur. Hem doku hem de vücut tarafından biyomalzemenin benimsenmesi olarak tanımlanabildiği gibi biyomalzemenin vücuda uygun cevabı verme yeteneği, kendini çevreleyen dokuların gelişimine engel olmayan ve dokularda istenmeyen reaksiyonlar meydana getirmemek olarak da tanımlanabilir (Güven & Çetin, 2007).

Biyomalzemeler insan vücudunda farklı doku ve organlarla çalışacak şekilde kullanılabilir. Direkt olarak kemikle temas eden için biyouyumluluk farklı, direkt kan ve dokularla temas eden için biyouyumluluk farklı açılardan düşünülmelidir. Araştırmacılardan bazıları biyouyumluluk teriminin kapsamını genişleterek biyomalzemenin yapısal ve yüzeysel uyumluluğu diye iki konu başlığına ayırmıştır. Yapısal uyumluluk; biyomalzemenin vücuttaki dokularla mekanik olarak uyum

sağlamasıdır. Yüzey uyumluluğu ise; malzemenin kimyasal, fiziksel ve biyolojik olarak uyum sağlamasıdır (Park, 2002).

Biyomalzemeler için önemli olan diğer bir özellik mekanik dayanımlarının yüksek olmasıdır. Biyomalzemeler vücudun farklı bölgelerinde değişken koşullar altında günlük yüklerimize maruz kalmaktadır. Bu yükler hareketlerimizle beraber sayısız çevrimli gerilmeler oluşturmaktadır. Kemiğin ve biyomalzemenin sahip olduğu elastiklik ve mekanik özellikleri birbirine yakın olmalıdır. Elastik modül değeri kemiğin elastik modül değerine yakın olursa gerilme oluşum miktarı azalır. Elastik modülün farklı olması kemik ve biyomalzeme arasında uyumsuzluğa yol açacaktır. Bu da kemiğe göre enerji emme kabiliyetini düşük hale getirecektir (Erkan, 2016). Çizelge 2.1, 2.2. ve 2.3'te sırası ile en sık kullanılan metalik, seramik ve polimerik biyomalzemelerin mekanik özellikleri karşılaştırılmıştır.

Çizelge 2. 1. Bazı metalik biyomalzemelerin mekanik özellikleri (Demir, 2014)

Malzeme	Yoğunluk (g/cm ³)	Elastik Modül (GPa)	Çekme Mukavemeti (MPa)	Uzama (%)
Ti	4.51	103	550	50
Ti ₆ Al ₄ V	4.43	100-110	900	10
Paslanmaz çelik	7.9	190-200	480-850	12-40
CoCrMo (Döküm)	8.3	230	665	8
CoNiCrMo (Dövme)	9.2	130	1800	8-50

Çizelge 2. 2. Alümina ve Zirkonyanın mekanik özellikleri (Shackelford, 1999)

Malzeme		Alümina (Al ₂ O ₃)	Zirkonya (ZrO ₂)
Yoğunluk	(g/cm ³)	3.8-3.9	5.95
Elastik modül	(GPa)	380	193
Tane büyüklüğü	(µm)	4	0.6
Eğme mukavemeti	(MPa)	595	1000
Sertlik	(GPa)	5	13
Basma mukavemeti	(MPa)	4250	2000
Kırılma tokluğu	(MPa.m ^{1/2})	5	7

Çizelge 2. 3. Polimerik biyomalzemelerin mekanik özellikleri (Akarsu, 2011)

Malzeme	Yoğunluk (g/cm ³)	Çekme Dayanımı (MPa)	Basma Dayanımı (MPa)	Elastik Modül (MPa)
PMMA	1.11-1.20	55-80	117	2850
PEEK	1.26-1.32	92	138	3000-4000
PEI	1.28-1.42	280	1130	3000
UHMWPE	0.94	37	19	600

Biyoaktiflik; malzeme ile dokunun arasında bağ oluşumu yeteneğini ifade eder. Biyoaktif malzeme, malzeme ara yüzeyinde tepkimeler oluşturup dokuları doğal iyileşme sürecindeki gibi taklit eder. Gözenekli yapıya sahip olan biyoaktif malzemeler, yeni hücreleri dokuya yerleştirerek dokunun hızlı gelişmesini sağlar. Biyoaktif malzemelere örnek olarak; biyoaktif cam, biyoaktif cam-seramik malzemeler ve hidroksiapatit (HA) verilebilir (Ramakrishna, 2004).

Bu özelliklerin dışında korozyon davranışı da biyomalzemelerin seçimi için önemli bir özelliktir. Malzemelerin (genellikle metalik malzemeler) bulundukları ortam ile girdikleri elektrokimyasal reaksiyonlar neticesinde yapısında meydana gelen istenmeyen değişiklikler korozyon olarak ifade edilebilir. Vücudumuz korozyon için uygun bir ortamdır ve malzemelerin yapısında var olan çukurların içerisine biriken vücut sıvıları bu bölgede yapısal değişime yol açarlar. Özellikle metalik esaslı biyomalzemeler kimyasal reaksiyonlar sonucu işlevlerini ve bütünlüklerini yitirebilir, vücut içerisine istenmeyen yapıların salınımına neden olabilirler. Metalik biyomalzemelerde en sık karşılaşılan korozyon türleri; yorgunluk ve çatlak korozyonudur. Bu tip korozyonları önlemek için metalik biyomalzemelerin üzerine kaplamalar yapılmaktadır. Fakat mikroyapıdaki hasarlar büyükse tekrarlanan hareketlerle malzemede tekrar hasara neden olurlar (Kümbüloğlu, 2013).

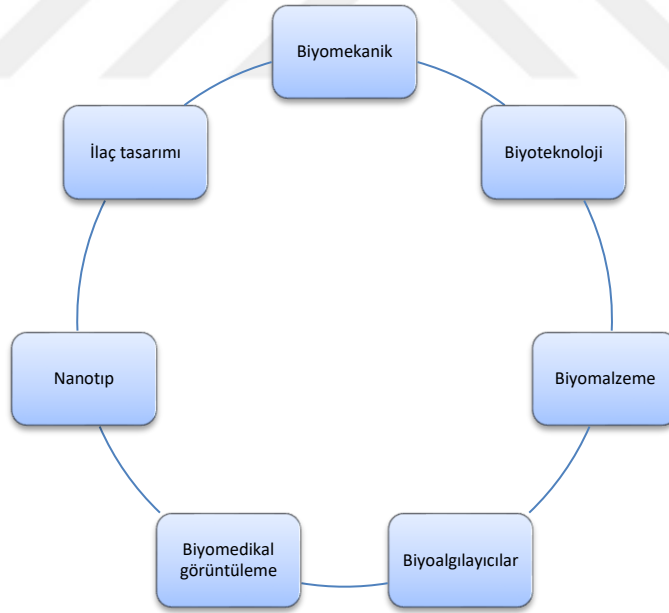
2.2. Biyomalzemelerin Kullanım Alanları

Biyomalzeme denince sadece implant olarak algılanmamalıdır. Vücutla etkileşim halindeki cihazlar, biyosensör, biyoayırma, ilaç taşıma sistemleri ve biyoçiplerde biyomalzeme tanımlarına dahildir. Eczacılık endüstrisinde kullanılan

malzemeler, görüntüleme cihazları da biyomalzemeler grubunda yer almaktadır. Şekil 2.1.'de biyomalzemelerin kullanıldığı başlıca sektörler başlıklar halinde verilmiştir.

Biyomalzemelerin kullanım alanları maddeler halinde sıralanabilir;

- Vücutta hastalıklı ya da hasar görmüş organ ya da uzuvların yerine kullanılan biyomalzemeler. Örneğin; diyaliz ve protezler
- Vücutta hasarlı organın fonksiyonelliğini arttırmak amacıyla kullanılan biyomalzemeler. Örneğin; lens, kalp pili, işitme cihazı ve benzeri
- Kozmetik sıkıntıları gidermek amaçlı kullanılan biyomalzemeler. Örneğin; diş teli ve cilt altı silikon uygulamaları
- Fonksiyon bozukluklarını gidermek amacıyla kullanılan biyomalzemeler. Örneğin; omurgalardaki bozukluklar için destekleyiciler
- Hasarlı bölgenin iyileşmesine yardımcı olan biyomalzemeler. Örneğin; Ameliyat iplikleri, cerrahi vida ve teller
- Hastalığın teşhisine yardımcı olma amaçlı kullanılan biyomalzemeler. Örneğin; endoskopi makinesi ve enjektör



Şekil 2. 1. Biyomalzemelerin kullanıldığı başlıca sektörler (Kümbüloğlu, 2013)

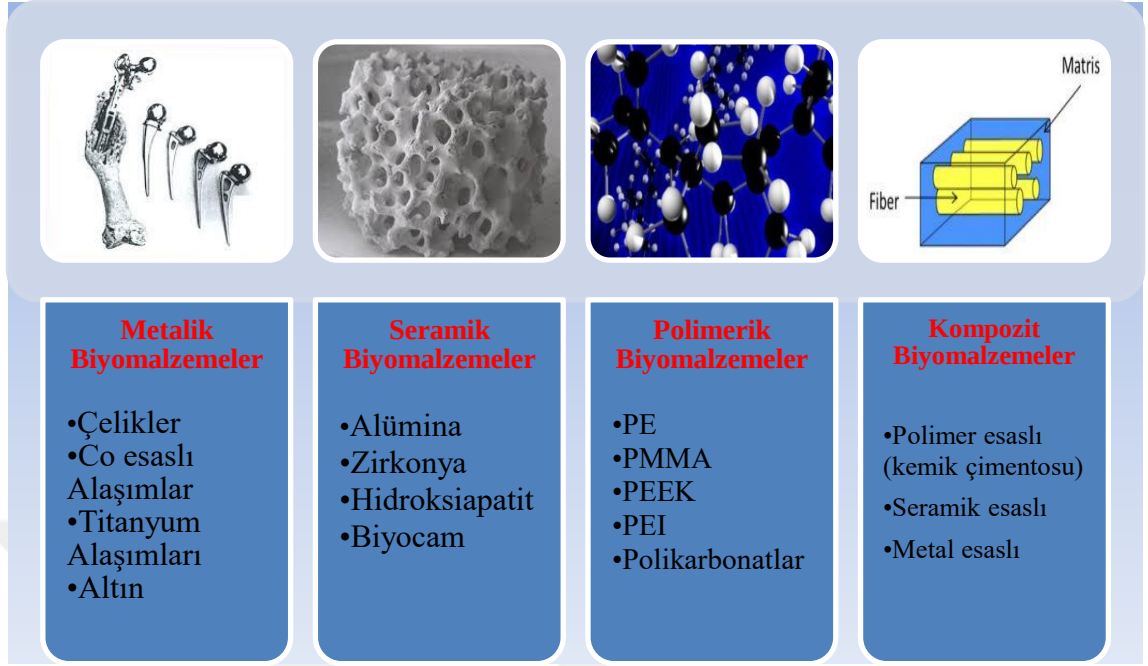
Nanoteknoloji, nano boyutlarda sistemlerin tasarlanması, geliştirilmesi, üretilmesi olarak tanımlanmaktadır ve tıptaki uygulamasının adına da nanotıp

denmektedir. Nanotıp, nano boyutlarda malzemeler kullanarak vücuttaki molekülleri izleme, yeniden yapılandırma, tedavi etme olarak ifade edilmektedir.

Nanoteknoloji yardımıyla geliştirilen biyorobotlar, biyomedikal birçok sorunu hızlı, kesin ve pratik olarak çözümlenmiş olacaktır. Damar içerisine yerleştirilen nano boyutlardaki robotlar ve çipler sayesinde tedavi yöntemleri geliştirilecek, biyomedikal görüntülemelerde hassas görüntüler elde edilip uygun tedavi yönteminin bulunması sağlanmış olunacaktır. Bakteri ve virüslerle vücudumuzun savunması için biyorobotik yapılarla vücut direnci arttırılacaktır. Diğer bir geliştirilmesi hedeflenen konu ise ilaç tasarımı ve salınımıdır. İlaç salınımında, hastalıklı olan bölge hedef alan olarak belirlenip bu bölgeye ilaç salınımı yapılarak sağlıklı olan diğer bölgelerde korunmuş olacaktır. Bu saydıklarımız var olan yapıların geliştirilmesi ile ilgili öngörülen hedeflerdir. Ayrıca vücudumuza ek özellik kazandırıcı çalışmaları nanotıptaki diğer hedeflerdendir. Bu sayede insanoğlunun özelliklerinin gelişebileceğini tahmin etmektedirler. Vücutta geliştirilen tamir mekanizmalarıyla insan ömrünün ciddi bir anlamda uzayabileceğini, bu yapılar sayesinde hafıza ile ilgili problemlerin ortadan kalkacağını düşünmektedirler.

2.3. Biyomalzemelerin Sınıflandırılması

Biyomalzemeler, doğal ve sentetik biyomalzemeler olarak gruplandırılmaktadır. Doğal biyomalzemeler; kollajen, jelatin, kitin, kitosan, selüloz, nişasta, DNA, RNA vb.dir. Sentetik biyomalzemeler ise metaller, seramikler, polimerler ve kompozitler olmak üzere dört ana gruba ayrılmaktadır. Metalik biyomalzemeler; titanyum alaşımları, çelik, kobalt alaşımları vb.dir. Metalik biyomalzemeler mekanik dayanımlarının yüksek olmasından dolayı tercih edilirler. Alümina, zirkonya, hidroksiapatit en sık kullanılan seramik esaslı biyomalzemelerdendir. Seramik biyomalzemeler ise mekanik dayanımlarının zayıf olmasına rağmen biyouyumluluğun yüksek olmasından dolayı tercih edilirler. Ortopedik uygulamalarda, diş uygulamalarında metalik ve seramik biyomalzemelerin kullanımları yaygındır. Polimerik biyomalzemeler doğal ve sentetik olmak üzere kendi içinde gruplandırılırlar. Nişasta, karbonhidrat doğal polimerler, polietilen (PE), polimetilmetakrilat (PMMA), polieteter eter keton (PEEK) vb. sentetik biyopolimerlerdir. Şekil 2.2’de biyomalzemelerin sınıflandırılması yer almaktadır.



Şekil 2. 2. Biyomalzemelerin sınıflandırılması (Evcin, 2016)

2.3.1. Polimer Esaslı Biyomalzemeler

Polimer, çok sayıda küçük molekülün (mer) bir araya gelmesiyle düzenli veya düzensiz yapıda oluşan yüksek molekül ağırlıklı yapılardır. Polimerler doğal ve sentetik olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Doğal polimerlerden bazıları; DNA, nişasta, selüloz, karbonhidrat, doğal kauçuktur. Düşük mekanik dayanımları, düşük bozunma hızları, aktivitelerinin kontrol zorluğundan dolayı kullanımları sınırlı kalmıştır. Sentetik polimerler ise bozunma kontrolü ve tasarım kolaylığı özelliklerinden dolayı doğal polimerlere göre daha çok tercih edilmektedir (Baştan, 2012). Sentetik polimerlerden en çok kullanılanlar; polimetilmetakrilat (PMMA), polietereterketon (PEEK), polieterimid (PEI), ultra molekül ağırlıklı polietilen (UHMWPE) ve polikarbonatlardır.

II. Dünya Savaşı sonrasında polimerler protez malzemesi olarak kullanılmaya başlanmıştır. Yapısal özelliklerinin istenildiği gibi ayarlanabilmesi ve ekonomik olmaları biyomalzeme olarak önem kazanmalarına neden olmuştur. Çizelge 2.4' te biyopolimerlerin kullanım alanlarından bazıları verilmiştir.

Çizelge 2. 4. Biyopolimerlerin bazı kullanım alanları (Yılmaz, 2002)

Sentetik Biyopolimerler		Kullanım Alanları
PE	(Polietilen)	Sonda, ortopedik malzemeler, eczacılık malzemeleri
PMMA	(Polimetilmetakrilat)	Lens, kemik çimentosu, kan malzemeleri
PP	(Polipropilen)	Tek kullanımlık şırıngalar, yapay damar dokuları, dikiş ipleri
PET	(Polietilentereftalat)	Kalp kapakçıkları, yapay damar dokuları, nakledilebilir dikiş ipleri
PVC	(Polivinilklorilid)	Sonda şişleri, diyaliz malzemeleri, cerrahi pakitleme, kap ve solüsyon torbaları
PS	(Polistiren)	Doku kültür kapları, silindir şişeler ve filtre malzemeleri
PU	(Poliüretan)	Film, tüpler ve tamamlayıcı parçaları
Naylon	(Poliamid)	Paketleme filmleri, sondalar, dikiş ipleri

2.3.2. Seramik Esaslı Biyomalzemeler

Seramikler; inorganik endüstriyel hammaddelerin belirli oranlarda karıştırıldıktan sonra şekillendirilip pişirilmesiyle elde edilen malzemelerdir. Vücutta hasarlanmış, işlevini yerine getiremeyen yapıların yerine tasarlanmış özel tasarımlı seramikler ise biyoseramik olarak adlandırılmaktadır. Biyoseramiklerin korozyon dirençleri yüksektir, yoğunlukları düşüktür, basma kuvvetine ve aşınmaya karşı dirençleri yüksektir. Estetik görünümüne sahiptirler ve en önemlisi biyouyumlulukları yüksektir yani doku içerisinde toksik etki oluşturmazlar (Bulut & Karakurt, 2011).

Biyoseramiklerin tercih edilme nedenlerinden biri de yüzey reaktiflikleridir. Bu özellikleri sayesinde kemik dokunun oluşup gelişmesine, kemik dokusuyla biyomalzemenin birleşmesine katkı sağlarlar (Hench, An Introduction to Bioseramic, 2013). Kimyasal reaktifliklerine göre biyoseramikler 3 gruba ayrılır:

- Biyoinert
- Biyoaktif
- Biyobozunur

Biyoaktif malzemeler dokunun hızlı bir şekilde kabulünden dolayı üstün özellikler sunmaktadır. Gözenekli yapıya sahip olan bu malzemeler; yeni hücrelerin yerleşmesiyle dokunun hızlı bir şekilde gelişmesini sağlar. Ayrıca biyoinert malzemelerin üzerine kaplama malzemesi olarak kullanılırlar ve biyoinert zayıf olan biyolojik bağlanma özelliğini azaltırlar. Biyoaktif malzemelere örnek olarak, biyoaktif cam, biyoaktif cam-seramik malzemeler ve hidroksiapatit (HA) verilebilir (Ramakrishna, 2004). Biyoinert seramikler ise doku ile aralarında mekanik bağ oluştururlar. Temas ettiği dokuyla herhangi bir kimyasal bağ oluşturmada kimyasal kararlılıklarını korurlar. Biyoinert seramiklere örnek olarak alümina ve zirkonya verilebilir (Shackelford, 1999). Biyobozunur seramikler doku ile yer değiştirirler. Biyobozunur seramikler ve kompozitler doku onarımında dolgu malzemesi olarak kullanılırlar (Gümüşderelioğlu, 2002).

Biyomalzeme olarak en sık kullanılan seramikler; alümina, zirkonya ve kalsiyum fosfat seramikleridir.

Alümina; ana kaynağı doğal korundum ve boksittir ($Al_2O_3 \cdot nH_2O$). Alümina formu, polikristalin alfa- Al_2O_3 'ün 1600-1700 °C sıcaklıkta sinterlenmesiyle elde edilir. Yüksek yoğunluk, yüksek basma mukavemeti ve yorulma direnci, yüksek elastik modül gibi mekanik özelliklere sahiptir. Kırılma toklukları düşüktür, gevrek yapıdadır ve alerjik etki göstermezler. 20 yılı aşkın süredir dental ve ortopedik uygulamalarda kullanılmaktadır. Sıklıkla diş implantı, kalça protezi, omur ara parçalarında kullanılırlar. Hareketli noktalarda taşıyıcı eleman olarak kullanılması yüksek sertliğinden kaynaklanmaktadır (Pasinli, 2004).

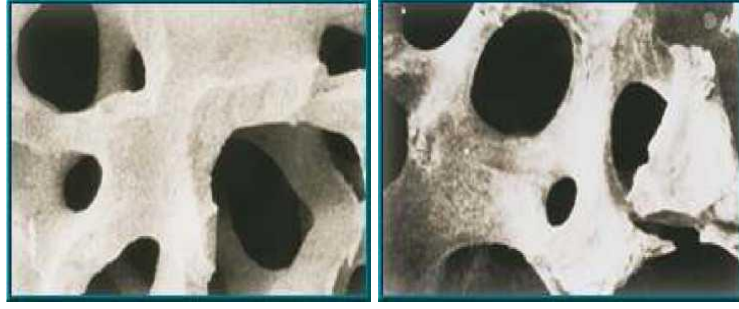
Zirkonya; $ZrSiO_4$ (zirkonyum silikat) yapısının kimyasal dönüşümleri sonucu elde edilir. Farklı sıcaklıklarda farklı kristal yapılarda bulunabilir (monoklinik, tetragonal, kübik). Birçok metalle benzer mekanik özelliklere sahiptir. Alüminaya nazaran çatlama ve bükülme direnci daha iyi olan zirkonyum uyluk kemiği protezlerinde kullanılmaktadır. Uygulamalarında en önemli problem yapısında bulunan radyoaktif elementlerdir (uranyum, toryum vb.). Bu elementleri yapı içerisinde uzaklaştırmak hem zor hem de pahalıdır. Radyoaktivite de bulunan alfa ve gama ışınlarından alfa ışınları belirli bir süre sonra sert ve yumuşak doku hücrelerinde tahribata neden olmaktadır (Pasinli, 2004).

Hidroksiapatit (HA); yüksek biyouyumluluk, kemik ve diş gibi yapılaraya yakın kimyasal kompozisyonu, kemikle güçlü bağ kurup hızlı ve kararlı tutunma gibi avantajlar sağlayan kalsiyum fosfat esaslı biyoseramiktir. Apatit kavramını $M_{10}(XO_4)_6Y_2$ formülüne sahip benzer özellikte yapılar oluşturur. Formülde yer alan M harfi metalleri, X harfi Si, S, P vb. , Y harfi ise Cl, F, OH gibi yapıları temsil etmektedir. $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ kimyasal formülüyle ifade edilir. Vücuda mekanik destek sağlayan kalsiyum ve fosfat için depo olarak kullanılan biyoseramiktir. Kimyasal olarak kemik organik matriks ve minerallerden oluşmaktadır. Organik kısmın %90'lık kısmını kollajen oluştururken kalan kısmını kollajen dışı mineraller oluşturur. Mineraller ise kalsiyum fosfat, kalsiyum karbonat, sodyum, demir, magnezyum fosfattan oluşmaktadır. Organik kısım kemiğe esneklik verirken inorganik mineraller kemiğe sertlik katarlar. Çizelge 2.5'de hidroksiapatitin bazı özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2. 5. HA'nın özellikleri (Cengiz, 2007)

Kimyasal Formülü	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$
Ca/P oranı	1.67
Yoğunluğu (g/cm ³)	3.16
Sertliği (HV)	3.43
Erime noktası (°C)	1614
Basma mukavemeti (MPa)	917
Elastik modülü (GPa)	114
Young modülü (GPa)	80-110
Kırılma Tokluğu (MPa.m ^{-1/2})	<1
Eğme mukavemeti (MPa)	147

şekil 2.3'te HA'nın ve kemiğin benzer yapıları, Çizelge 2.6'da ise bazı mekanik özelliklerinin karşılaştırıldığı bir tablo verilmiştir.



Şekil 2. 3. Kemik ve HA yapı fotoğrafları (Tirrell, 2001)

Çizelge 2. 6. Kemik ve HA'nın bazı mekanik özellikleri (Yılmaz, 2002)

Mekanik Özellikler		Kemik	HA
Yoğunluk	(g/cm ³)	1.6 - 1.7	3.16
Çekme mukavemeti	(MPa)	50 - 150	100
Basma mukavemeti	(MPa)	130 - 200	294
Elastik modül	(GPa)	7 - 30	4 - 217

HA'nın özellikleri aşağıdaki gibi sıralanabilir (Baştan, 2012);

- Elektriksel ve termal iletkenlikleri düşüktür.
- Bozunma hızı malzeme özellikleri ile kontrol edilebilir.
- Biyouyumluluğu yüksektir.
- Dokularla doğrudan bağ kurabilir.
- Oksijen ile reaksiyona girmez.
- Kimyasal olarak kararlıdır.
- Mekanik dayanımı oldukça düşüktür.
- Esnekliği düşüktür.

HA'nın en ilgi çekici özelliği biyouyumlu olmasıdır. Yüksek biyouyumluluk özelliğinden dolayı insan vücuduna implante edildiğinde toksik etki oluşturmaz. HA makro gözenekli yapıya sahiptir. Sahip olduğu gözenekli yapı dokunun implanta doğru nüfus etmesini sağlar. Ayrıca gözenekler kanal sistemi gibi davranıp kemik yapıya vücut sıvılarıyla kanın iletimini kolaylaştırır. Gözeneklilik gevrek malzemelerin dayanımını daha da düşüreceğinden yüke maruz kalacak implant uygulamalarında tek

başına kullanımı uygun değildir (Cengiz, 2007). Bu durumda metalik biyomalzemelerde kaplama malzemesi olarak kullanılırlar.

HA'nın üretimi ilk olarak 1963 yılında Hayek ve Newesely tarafından kimyasal çöktürme ile yapılmıştır. Diğer üretim yöntemleri; yaş kimyasal metot (çöktürme), hidrotermal yöntem, diğer kalsiyum fosfatların hidrolizi ve sol-jel'dir (Vazquez, 2005). Bunların dışında canlı hücrelerden üretimi de mümkündür. Canlı hayvan kemiği, balık kılçığı, yumurta kabuğundan temizleme, kalsinasyon ve ısıtma işlemiyle gerçekleştirilip üretim yapılır. Fakat hem pahalı bir yöntemdir hem de kötü bir koku salınımı olmaktadır.

Katı hal reaksiyonlarında daha iyi toz kalitesinde üretim gerçekleştirebilmesine rağmen yüksek sıcaklıklarda sinterleme, sinterleme süresi uzunluğu, sinterlenme özelliklerinin farklı olmasından dolayı diğer yöntemlere göre daha az tercih edilmektedir (Bahadır, 2008). Hidrotermal yöntem ile kimyasal bileşim ve yüzey kontrolü yapılabilir. Hazırlanan bileşik basınçlı kaplarda 1000-1200 °C sıcaklık aralığında belirli bir süre tutulur. Hidroliz yöntemiyle tek öncü ile tam olarak kalsiyumu eksik hidroksiapatite dönüştürülür. Kemiğin hidroksiapatite göre eksik hidroksiapatiti kabul etmesi daha kısa sürede gerçekleşmektedir. Sol jel yönteminde ise karışım hazırlandıktan sonra belirli sıcaklıklarda yaşlandırma işlemi gerçekleştirilir. Jelimsi yapıyı elde etmek için sıcaklık bir miktar arttırıldıktan sonra viskoz yapı elde edilir. En son kalsinasyon işlemiyle HA elde edilmiş olunur (Bahadır, 2008).

HA, protezlerde, implantlarda, kemik kırık ve çatlak onarımında, kemik dolgu malzemesi, tümör uygulamalarında, cerrahi kemik işlemlerinde, dişçilikte diş kökü beslemede, implant kaplamalarda kullanılır.

2.3.3. Metal Esaslı Biyomalzemeler

Biyomalzemeler içinde en uzun geçmişe sahip olan malzemeler metalik biyomalzemelerdir. Metalik biyomalzemeler yapılarında bulunan kuvvetli metalik bağlar ve kristal yapılarından dolayı ani, uzun süreli, değişken ve ağır yüklenmelere karşı özelliklerini değiştirmezler. Bu özelliklerinden dolayı doku-iskelet sistemlerinde

kullanım payları büyüktür. Eklem protezi, kemik yenileme, yüz ve çene cerrahisi, diş implantı, kalp-damar cerrahisinde sıkça kullanılmaktadır (Bulut & Karakurt, 2011).

Kullanılan ilk metalik biyomalzeme; Sherman Vanadyum çeliğidir. Kemik kırıklarında plaka ve vida olarak kullanılmıştır. Günümüzde en sık kullanılan metalik biyomalzemeler; paslanmaz çelik (genellikle 316L), titanyum ve alaşımları, altın, Co alaşımlarıdır. Miktarları az olmak koşuluyla vücutta kullanılan diğer metaller; demir, krom, nikel, kobalt, molibden, tantan, niyobyum ve tungstendir.

Kobalt alaşımları, medikal alanda 1920'li yıllardan beri Co-Cr alaşımı olarak kullanılmaktadır. Co alaşımlarından biyomalzeme olarak kullanılanları; Co-Cr-Mo ve Co-Cr-Mo-Ni alaşımlarıdır. Bileşimlerinde bulunan Co elementiyle korozyon direnci sağlanırken Cr elementiyle dirençleri daha da yükselmektedir. Mo elementi ise mekanik dayanım sağlamaktadır. Sahip oldukları yüksek korozyon ve aşınma dirençlerinden dolayı yapay kalça, diz ve diş uygulamalarında kullanılırlar. Co-Cr-Mo uzun yıllardır dişçilikte kullanılırken son yıllarda yapay eklem üretiminde kullanılmaya başlanmıştır. Co-Cr-Mo-Ni alaşımının ise ağırlıkça %35 kobalt, %35 nikelden oluşmaktadır ve daha yeni bir malzemedir. Diz ve kalça gibi fazla yük altında kalan yerlerde implant olarak kullanılmaktadır (Demir, 2014).

Çelik, demir elementi ile genellikle % 0,2 ile % 2,1 oranlarında değişen karbon miktarının bileşiminden meydana gelen bir alaşımdır. Çelikler iki ana gruba ayrılır. Demir, karbon, fosfor, silisyum, mangan gibi elementlerden oluşan çeliğe karbon çeliği veya alaşımsız çelik denir. Karbon oranının % 1 den düşük ve demir, silisyum, fosfor, mangan içeren karbon çeliği ve alüminyum, kobalt, krom, molibden, nikel, kükürt, titanyum, vanadyum, tungsten içeren çelikler ise alaşımlı çeliklerdir. Karbon çeliklerine göre alaşımlı çelikler daha pahalıdır ve işlenmeleri zordur. Fakat alaşımlı çeliklerin ısı dirençleri yüksektir ve korozyona karşı dayanıklıdır. Alaşımın yapısında alüminyum, krom, nikel gibi elementler bulunuyorsa bu çelik paslanmaz çelik olarak tanımlanır. Biyomalzeme olarak en sık kullanılan paslanmaz çelik 316 L'dir. Ağırlığının % 60-65'i demir, %17-19 krom, %12-14 nikeldir. İçeriğindeki karbon oranının düşüklüğünden dolayı L harfiyle isimlendirilmiştir (Akarsu, 2011)

Titanyum alaşımları, 1930'lu yıllardan beri biyomalzeme olarak kullanılmaktadır. Kullanılan diğer metalik biyomalzemelere göre korozyon direncinin

iyi olması, toksik etki yaratmaması, üretim kolaylığı, ağırlığına göre yüksek dayanım göstermesi, elastik modülünün kemiğe yakın değerde olmasından dolayı biyomalzeme olarak kullanımı artmıştır (Akarsu, 2011). Titanyum ısıtma işlemleriyle sertleştirilemediğinden dolayı alaşımlı olarak kullanılmaktadır. Biyomedikal alanda en sık kullanılan alaşım; Ti-6Al-4V'dur ve şekil hafızalı alaşım olarak da bilinmektedir. Yani uygulanan işlemler kaldırıldığında gerçek şekli ve boyutuna geri dönebilen alaşımlardır. Ortopedik protezler, diş uygulamaları, yapay kalp kasları uygulama alanlarından bazılarıdır (Cengiz, 2007).

Altın ve alaşımları, uzun ömürlü oluşları, kararlılıkları ve korozyon dirençlerinden dolayı dişçilikte sıkça kullanılmaktaydı. Alaşımlarında %75 civarında altın içerip saf altına göre daha iyi mekanik dayanım sergilerler. İçeriğindeki diğer metaller ise; bakır, çinko, platindir. Bakır ve platin mekanik dayanımı artırır fakat platinin oranı % 4 den fazla olursa ergime sıcaklığını arttıracığından dolayı işlenmeyi zorlaştırır. % 83 ten fazla altın içeren alaşımlar ise yumuşak yapılarından dolayı dolgu malzemesi, altın oranı düşük olanlar daha sert yapıya sahip olduklarından dolayı kaplama malzemesi olarak kullanılırlar.

2.3.4. Kompozit Biyomalzemeler

İki ya da daha fazla farklı malzemenin özelliklerini koruyarak oluşturulan yeni malzemeler kompozit olarak tanımlanır. Kendisini oluşturan malzemelerin tek başına sahip olamayacağı üstün özellikleri taşırlar (Öğünç & Addemir , 2006).

Kompozit malzemenin ana yapısı en az iki bileşenden oluşmaktadır. Bu bileşenler; matris adı verilen ana faz ve taşıyıcı görev üstlenen takviye fazıdır. Matris fazı malzemeyi bir arada tutma görevini üstlenmektedir. Matris fazı metal, metal esaslı, seramik malzemelerden, takviye fazı ise cam, karbon, polimer lifler vb. oluşabilir.

Kompozit malzemelerin korozyon dirençlerinin yüksek olması, kırılma dayanımının az olması, düşük elastik modülleri, yüksek dayanımlarından dolayı tercih edilmektedirler. Ayrıca değişen ortam koşullarına göre bileşimleri değiştirilerek ortamlara uyum sağlayabilirler.

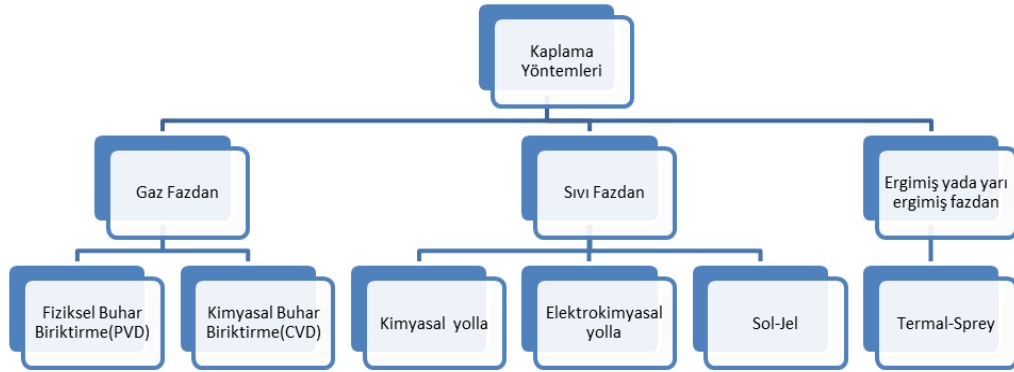
Biyokompozitlerin üretilmesindeki temel amaç, doku ve biyomalzemeler arasındaki fiziksel ve mekanik özellik farklılıklarından oluşan uyumsuzlukların azaltılmasıdır. Metal ve seramiklerin aşırı sert olması ve korozyon dayanımlarının zamanla azalması, polimerlerin aşınma ve kuvvetlere karşı dirençlerinin az olması nedeni ile vücutta belirli bir süre sonra problemler oluşmaktadır.ve kompozit biyomalzemeler bir bu sorunları geciktirecek malzemeler için alternatif oluşturmaktadır. Bu tip malzemelerin kullanımını kısıtlayan faktör ise maliyetlerinin yüksek olmasıdır. Kompozit biyomalzemelerin kullanım alanları; ortopedi, diş hekimliği, yumuşak doku implantları, kemik dokuları, kalp kapakçıkları, damar sistemleri vb.dir (Davis, 2008).

Kompozit biyomalzemeler polimer, seramik ve metal matrisli olarak üç gruba ayrılırlar. Polimer matrisli kompozit biyopolimerler özellikleri ayarlanabilir ve yeni tasarımlara olanak sağlayan özelliklerinden dolayı genellikle kemik implantı uygulamalarında tercih edilirler. Kalça protezlerinde, femur başlarında karbon fiber takviyeli PEEK, UHMWPE / UHMWPE, karbon ve cam fiber takviyeli PEI kullanılmaktadır. Seramik matrisli biyokompozitler ise daha çok kemik yedek malzemesi olarak tercih edilmektedir. Bunlar; HA / PHB, Bio-Glass / PHB, Bio-Glass / PE, HA / PLA, HA / PE'dir.

2.4. Kaplama Yöntemleri

Kaplama kelimesinin genel tanımı bir nesnenin yüzeyini örtme işlemidir. Bu işlemle birlikte nesneler kendi özelliklerini koruyarak kaplama ile elde edilmek istenen ve kaplama malzemesinin sahip olduğu mekanik, biyolojik, kimyasal vb. açıdan özellikleri sergilerler. Aynı özellik değişimini biyomalzemelerde de kullanmak mümkündür (Öztürk & Ürgen, 2003)Biyomalzemelerde yapılan kaplama çalışmalarının amacı biyoyumumluluğu yüksek malzeme üretmektir. Bu amaç doğrultusunda farklı kaplama yöntemleri kullanılmıştır. Bu yöntemler (Çizelge 2.7) katı, sıvı ve buhar fazında gerçekleştirilmektedir.

Çizelge 2. 7.Kaplama yöntemleri



Gaz fazında büyüme ince film kaplamada üstün sürtünme ve aşınma özelliği imkânı sunduğundan dolayı tercih edilmektedir. Yöntem fiziksel ve kimyasal fazda biriktirme diye ikiye ayrılmaktadır. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD); katı veya sıvı malzemeler vakum ortamında ya buharlaştırılarak ya da sıçratılarak malzeme yüzeyinde biriktirilirler. Buharlaştırma yönteminde ark, rezistans, lazer, elektron bombardımanı kullanılır. Sıçratmada ise elektrik alandan ve iyon demetlerinden yararlanılır. PVD yöntemi geleneksel yöntemlerle kaplama imkânı olmayan malzemelere kaplamaya olanak sağlar. En sık tercih edilen katodik ark ve püskürtmedir. Bu kaplamaların uygunluğu biriktirme sıcaklığı ve elektriksel iletkenliklerine bağlı olarak değişmektedir. PVD işlem sıcaklıkları genellikle 250-450 °C arasındadır. PVD ile geniş bir çalışma aralığında çevre problemi oluşturacak zehirli atık oluşturmadan ve yüksek verimde kaplama yapmak mümkündür. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) ise ısıtılmış malzemenin kapalı bir ortamda taşıyıcı gazlar yardımıyla kimyasal reaksiyonlar sonucu birikmesidir. Kaplamanın çalışma sıcaklığı kaplama malzemesine bağlı olarak 500-1100 °C arasında, işlem süresi ise 2-4 saat arasında değişmektedir. Karmaşık şekilleri, çok sayıda parçanın aynı anda kaplanması gibi avantajlar sağlar (Öztürk & Ürgen, 2003).

Sıvı fazda büyüme, elektrokimyasal yöntem, kimyasal banyo, sol-jel olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır. Elektrokimyasal yöntem, elektroliz olarak da bilinir ve altlıkların üzerine ince film biriktirir. Akım ve potansiyelin kontrolüyle istenilen kalınlık ve boyutlarda kaplama avantajı sağlar. Akım kontrollü de akım sabit potansiyel değişken, potansiyel kontrollü de akım değişken potansiyel sabittir. Kimyasal banyo metodu, ısıtıcılı manyetik karıştırıcı yardımıyla su banyosu oluşturulup kaplama

gerçekleştirilir. Diğer yöntemlerden avantajları, büyük yüzeylere yarıiletken film kaplamak için uygundur, ucuz, hızlı, tehlikesiz ve basit bir uygulamadır. Ayrıca pahalı deney ekipmanları gerektirmez. Sıvı fazda biriktirmede kullanılan yöntemlerin içinde en sık tercih edilen sol-jel'dir.

2.5. Sol-Jel Teknolojisi

Vücutta oluşan hasarlı ve hastalıklı yapıların yerine kullanılan biyomalzemelerde önemli olan iyileşme sürecini kısaltması, kendinden beklenen fonksiyonları yerine getirmesi, vücutta yabancı bir cisim olarak algılanıp istenmeyen yapılar oluşturmamasıdır. Toksik etki oluşturmamaları için yüksek biyoyumumluluğa sahip yapılar ile kaplanırlar. Son dönemlerde sıklıkla kaplama malzemesi olarak kalsiyum fosfat esaslı seramikler tercih edilirken sağladığı avantajlı durumlardan dolayı da tercih edilen kaplama yöntemi sol-jel'dir.

Sol-jel yöntemi; seramik, polimer ve kompozit malzeme üretimine çözelti formundan yararlanarak üretim imkânı sağlayan yöntemdir. Yöntemde önemli olan kavramlar; sol ve jel'dir. Katı malzemelerin katı süspansiyon içindeki haline ya da katıların sıvı sistem içinde dağılmış haline sol denilirken katı molekülleri genişleyerek büyük boyutlara ulaşmış haline jel adı verilmektedir. Jel hem katı hem de sıvı özellik göstermektedir. Sol-jel ile birlikte cam, metal, seramik üzerine yapılan kaplamaların yüzey kalitesi artar ve yeni özellikler kazandırılır. Yöntemin temel özelliği, metal bileşikleri sulu çözelti yardımıyla kendi başlangıç birimlerine dağıtmaktır. Bunu gerçekleştirmek için bazı başlangıç malzemeleri kullanılmaktadır ve sentezleme için kullanılan başlangıç malzemeleri iki gruba ayrılmaktadır (Sönmez, 2011).

- Metal-organik: Metal oksitler kullanılır.
- İnorganik: Metal tuzları kullanılır ve diğer yöntemlere göre daha ucuzdur.

Yöntem bir dizi işlem basamaklarından oluşur. İlk işlem basamağı çözelti oluşturulmasıdır. Uygun çözücülerle beraber başlangıç malzemeleriyle homojen çözelti elde edilir. Çözelti hazırlama işleminden sonraki basamaklar; hidroliz, polimerizasyon, yoğunlaşma, jelleşme, yıkama ve yaşlandırma'dır. Yöntemdeki adımları etkileyen birçok faktör vardır. Bunlar; sıcaklık, konstrasyon, ph, süre, yaşlandırma sıcaklığı ve süresidir.

Avantajları şu şekilde sıralanabilir;

- Homojen film yapısı elde edilebilir.
- Düşük sıcaklıklarda çalışılabilir.
- Enerji tasarrufu sağlar.
- Değişik geometrilerde çalışma imkânı sağlar.
- Kirliliğe yol açmaz.
- Prosesleri kontrol etme imkânı sağlar.
- Kaplama malzemesi hazırlamak kolaydır.
- Düşük kırılma indeksli kaplama oluşturulabilir.
- Çok katmanlı kaplama yapmaya imkân verir.

Avantajları yanında sahip olduğu dezavantajlarda aşağıdaki gibidir;

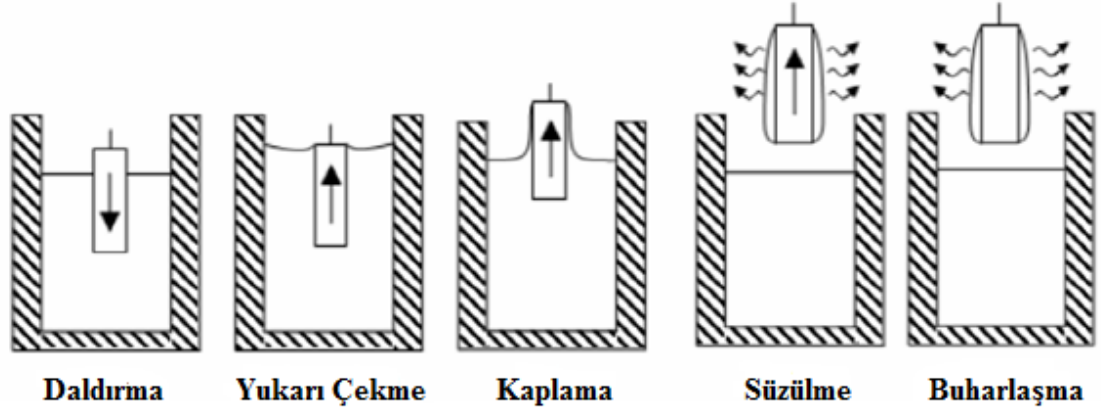
- Fazla malzeme kaybına yol açar.
- Tozların maliyeti yüksektir.
- İnce gözenekler yapıda kalabilir.

Sol-jel kaplama prosesinde kaplamayı yapmak için pek çok metot vardır. Ana iki tekniğin (daldırma ve döndürme) yanında yedi tane metot aşağıda sıralanmıştır;

- Daldırma ile kaplama (dip coating)
- Döndürme ile kaplama (spin coating)
- Püskürtme kaplama tekniği (spray coating)
- Akış kaplama tekniği (flow coating)
- Laminer kaplama yöntemi (laminar coating)
- Merdaneli kaplama yöntemi (roll coating)
- Baskı kaplama (printing)

Daldırma ile kaplama tekniğinde (dip coating), aşağıda verilen işlem sırasına göre yapılır ve Şekil 2.4’de şematik halde gösterilmiştir;

- Daldırma
- Çıkarma
- Kaplama
- Akıtma
- Buharlaştırma



Şekil 2. 4. Daldırma ile kaplama yöntemi (Şahin, 2010)

Daldırma safhasında sabit hızda solün içine altlık daldırılır ve aynı hızda yukarı doğru çekilir. Kaplama kısmında sole temas eden yerler kaplanmış olur. Kaplama sırasında yerçekimi kuvveti, sol ile altlık arasındaki sürtünme kuvveti ve gerilme kuvveti etkilidir. Süzülmede ise sol damlacıkları yüzeyi terk eder, buharlaşmada yüzeyde kalan son sol damlaları buharlaşır. En son yüzeyde kalan damlalarla fırınlandıktan sonra ince film oluşmuş olur.

Bu yöntemde homojen bir kaplama elde etmek için, düşük titreşim hızlarında sıvı yüzeyindeki hızın kontrolü sağlanmalıdır. Daldırma ve çıkarma hızları aynı olmalıdır. Elde edilmek istenen kaplama kalınlığı;

- Daldırma hızına
- Sıvının vizkozitesine
- Katının kalınlığına bağlı olarak değişmektedir.

2.6. Sinterleme Teknolojisi

Sinterleme, parçacıkların birbirine bağlanmasını sağlayarak önemli ölçüde mukavemet artışına ve özelliklerin iyileşmesine yol açan ısıtma işlemidir. Tarih öncesi çağlarda çanak çömlek üretiminde kullanılan ısıtma işlemi artık ham malzemelerin veya preslenmiş malzemelerin mukavemetini arttırmada kullanılmaktadır.

Sinterleme sıcaklıkları tek ve çok bileşenden oluşan yapılarda farklılık göstermektedir. Tek bileşenli yapılarda sinterleme sıcaklığı, ana bileşenin ergime sıcaklığının %50 veya %75 kadardır. Çok bileşenli sistemlerde ise genellikle en düşük ergime sıcaklığının üzerinde veya en yüksek ergime sıcaklığına sahip bileşenin ergime sıcaklığının altında sinterleme işlemi gerçekleştirilir. Sinterleme süresi ise kullanılan malzemelerin kimyasal kompozisyonuna göre değişkenlik göstermektedir.

Sinterleme mekanizması malzemelerin taşınımına dayanmaktadır. Malzeme taşınım mekanizmaları, yüzeysel ve hacimsel (latis) difüzyon, buharlaşma ve yoğunlaşma, tane sınırı difüzyonudur. Buharlaşma ve yoğunlaşma, buhar basıncı yüksek malzemelerde görülen bir mekanizmadır. Boyun büyümesi, gözenek yuvarlaşması ve kapanması buhar basıncının etkisiyle gerçekleşir. Hacimsel difüzyon, metalik malzemeler için önemli bir olaydır. Kristal yapı içindeki atomların hareketini içermektedir. Bu hareketlerin en önemlisi ise latis içindeki boşluklara atomların yerleşmesidir. Yüzey difüzyonu, dış yüzeyde yer alan atomların boşluklar sayesinde konkav veya konveks hareketlerle boyun bölgesine hareket ederler. Sinterlemeyi sağlayan güç, serbest yüzey enerjisindeki azalmadır. Yüzey enerjisi azalmasını sağlayan kuvvetler;

- Parçacık-parçacık temas alanının büyümesiyle özgül yüzey alanının azalması
- Gözenek hacminin azalması ve/veya gözeneklerin küreselleşmesi,
- Toz imalatı sırasında oluşan denge dışı kafes hata konsantrasyonlarının (nokta hataları, dislokasyonlar) ham parçada azalması,
- Çok elementli sistemlerde, konsantrasyon gradyanlarının azalmasıdır.

Sinterlemeyi etkileyen faktörler; malzeme ve proses değişkenleridir. Malzemeye bağlı değişkenler; ikincil faz, gözenek boyutu, gözenek dağılımı, kimyasal kompozisyon, başlangıç toz özellikleri (toz parçacık boyutu, partikül dağılımı, partikül şekli vb.) dir. Proses parametrelerindeki değişkenler ise, sıcaklık, basınç, yoğunlaşma, tane büyümesi vb.dir (Geçkinli, 1992)

Sinterleme mekanizmaları malzemenin cinsine, boyutuna ve şekline göre değişkenlik göstermektedir. Genel olarak katı, sıvı ve reaktif sıvı sinterlemesi olmak üzere üç ana gruba ayrılır. Bu gruplandırma aşağıdaki Çizelge 2.8’de yer almaktadır.

Çizelge 2. 8. Sinterleme mekanizmaları (Geçkinli, 1992)

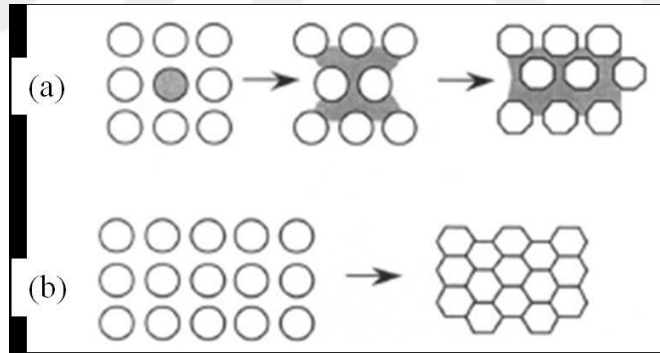
Sinterleme Tipi	Taşıyım Mekanizması	İtici Enerji
Buhar Fazı	Buharlaşma / Süblimleşme	Buhar basıncındaki fark
Katı hal	Yayınma	Serbest enerjideki fark
Sıvı faz	Viskoz akışı, yayınma	Yüzey gerilmesi, kapiler basınç
Reaktif sıvı	Viskoz akışı, yayınma	Yüzey gerilmesi, kapiler basınç

Katı hal sinterlemesi, genellikle saf ve tek fazlı malzemelerin sinterlenmesinde kullanılan kolay bir yöntemdir. Taşıyım mekanizması yayınma ile gerçekleşmektedir. Sinterlenecek malzemeler ısıtılarak ergime sıcaklıklarının 0.5-0.75 katına kadar çıkarılır. Bu sıcaklıklarda tozlar erimez ve partiküller bir araya gelerek atomik difüzyonlarla poroziteyi azaltırlar. Proses için gerekli olan itici güç boyun verme bölgesi ile toz yüzeyi arasında meydana gelen serbest enerji farkıdır. Enerji farkını, partikül boyutundaki artışla beraber genişleyen yüzey alanı ya da yoğunlaşmayla oluşan tane büyümesi oluşturur (Rahaman, 2003)Sinterlemeyi etki eden faktörler;

- Sıcaklık (sıcaklık arttıkça sinterleme hızlanır)
- Toz boyutu (ince tozlar için daha düşük sıcaklıklar ve daha kısa süre)
- Tozların sıkıştırılmasındaki homojenlik
- Toz boyutu dağılımı

Katı faz sinterlemesinde en sık karşılaşılan problem, yoğunlaşma prosesinde tane büyümesinin baskın olmasından dolayı yüksek yoğunluklu malzeme üretimi zorluğudur. Bu problemin sinterleme sıcaklığında tane sınırında sıvı faz oluşturularak çözüleceği belirtilmiştir (Geçkinli, 1992)

Sıvı faz sinterlemesi, katı faz sinterleme yönteminde ortaya çıkan problemler sonucunda geliştirilen bir sinterleme mekanizmasıdır. Ergime sıcaklıkları birbirinden farklı olan iki bileşenli faz sistemlerin sinterlenmesinde kullanılır. Bu yöntemde sinterleme sıcaklığında fazlardan biri viskoz haldedir ve sıvının miktarı boyutsal değişimi minimum seviyede tutacak kadar az istenilen yoğunluğu sağlayacak kadar çok olmalıdır. Ayrıca katı faz sıvı fazın içinde bir miktar çözünmelidir ve sinterleme sıcaklığında bu çözünmenin etkisiyle katı fazın etrafı sıvı faz ile çevrenmelidir. Sıvı faz sinterlemesinde, tozlar sıvının oluşturduğu sıcaklıkta sinterlenir. Sıvı faz tozları ıslatarak tozlar arasında yüksek kapiler basınç oluşturmakta ve sıvı fazla ıslanan katı parçacıklar yeni bir düzene girmektedir (Geçkinli, 1992)Şekil 2.5’de sıvı ve katı sinterlemesinin şematik olarak gösterimi yer almaktadır.



Şekil 2. 5 (a) Sıvı faz sinterleme ve (b) katı faz sinterleme (Çelik, 2010)

Reaktif sıvı sinterlemesi sıvı faz sinterlemesiyle benzerdir. Proseste ya sıvı bileşimi değişir ya da ayrışarak kaybolur. Uygulanan sinterleme sıcaklığında sıvı fazın içinde sınırlı miktarda katının çözünbildiği sistemlerde kullanılmaktadır.

Katı ve sıvı faz sinterlemesinde karşılaşılan yetersiz yoğunlaşma problemine çözüm olarak sinterleme esnasında basınç uygulanması geliştirilmiştir. Uygulanan basınçla beraber tane büyümesi etkilenmeden yoğunlaşma için gerekli itici güç

arttırılmıştır. Sinterlemede basınç uygulamaları; sıcak presleme, sıcak izostatik presleme, spark plazma sinterlemesi vb.'dir.

Sıcak presleme (HP); sıvı faz yöntemiyle üretilemeyen malzemelerin ve yüksek performanslı malzemelerin üretimi için kullanılan sinterleme tekniğidir. Grafit kalıpların içerisine tozlar yerleştirilir, sıcaklık ve basınç aynı anda uygulanmaya başlanır. Sinterleme sırasında basınç vakum altında uygulanmaktadır ve uygulanan basınç 10-75 MPa değerindedir. Sinterleme sıcaklığı ise maksimum 2000 °C civarındadır. Kalıp olarak genellikle grafit kullanılırken diğer alternatifler SiC, molibden, tungstendir. Sıcak preslemede sıklıkla karşılaşılan problem malzemelerin kullanılan kalıplara yapışmasıdır. Malzemeler kalıptan çıkarılırken numune de kalıpta zarar görebilir. Bu problemin çözümü ise kalıpların sinterleme işlemlerinden önce çeşitli yağlayıcılarla yağlanmasıdır (Öğünç & Addemir , 2006).

Sıcak izostatik presleme (HIP); malzeme özelliklerini geliştirmek için uygulanan sinterleme tekniğidir. Metot, tozun deforme olan kaba konulması, basınç uygulanması, sistem içerisine yerleştirilerek sıcaklık uygulanması işlem basamaklarını içerir. Sinterleme süresi boyunca difüzyon, plastik deformasyon, sürünme oluşumu meydana gelir. Bu oluşumlarla beraber gözenekli yapılar ve malzemedeki kusurlar kaybolup mekanik dayanımlar iyileştirilmiş olur.

Spark plazma sinterleme (SPS); elektrik enerjisinin düşük sıcaklıklarda kısa sürelerde aralıklı olarak toz partiküllerine verilmesi ve anlık yüksek sıcaklıklarda spark plazmalarının oluşması olarak ifade edilir. Tekrarlanabilirliği, kontrollerinin sağlanabilmesi, güvenilirliği, uygulama kolaylığından dolayı tercih edilmektedir. Diğer basınçlı yöntemlere göre daha az katkı ile daha hızlı sinterleme sağlamaktadır. Sıcaklık, basınç, voltaj ve akım değerleri sürekli kontrol edilir ve sinterlemenin başlayıp bittiği zaman hakkında yorum yapılmasını sağlar. Pek çok seramik üretiminde, kompozit malzeme üretiminde kullanılmaktadır (Çelik, 2010).

Sinterleme esnasında bazı problemlerle karşılaşılmaktadır. Bu problemler; çökme, çatlamlar, yanma, bağlayıcıların yanması, polimorfik dönüşümler vb.'dir. Çökme, malzemelerin yetersiz desteklenmesi, yaş malzemelerin homojen dağılmaması, istenmeyen yan ürün oluşumu, fazla pişme, aşırı tane boyutunda büyüme gibi sebeplerden kaynaklanmaktadır. Çökme sorununa çözüm olarak; numuneler için

kullanılan fırın özellikleri ve sıcaklıkları değiştirilebilir, yaş malzeme dağılımı daha homojen hale getirilebilir. Çökmeye sebep olan aşırı pışme ve tane boyutunun aşırı büyümesi aynı zamanda numunelerde şişmelere de sebep olabilir. Sinterleme sırasında ayrışma reaksiyonlarının kontrol edilmemesi de başka problemidir. Bu problemin kaynağı; hidratlı, nitratlı ve tuzlu yapıların kullanılmasıdır. Ayrışmaların gerçekleştiği sıcaklıkların altında reaksiyonlar gerçekleştirildiğinde problemler ortaya çıkmaktadır. Problemin olduğu sıcaklıkların üzerinde reaksiyonlar gerçekleştirilip kontrolleri sağlandığında ayrışma reaksiyonları düzenli olarak gerçekleşmektedir. Sinterlemede karşılaşılan diğer bir sorun ise polimorfik dönüşümlerdir ve en çok soğuma esnasında karşılaşılmaktadır. Buna örnek olarak zirkonyayı verebiliriz. Zirkonyadaki dönüşüm problemlerini ortadan kaldırmak için MgO, CaO vb. gibi katkı malzemeleri sinterleme esnasında ilave edilmektedir (Geçkinli, 1992).

2.7. Literatür Araştırması

Albayrak (2008) Ti ve Ti₆Al₄V alaşımına elektroforetik yöntem ile Hidroksiapatit (HA) kaplamıştır. Ana amacı yüzey gerilimini azaltıp yüzeyde oluşan çatlakları gidermektir. Bu amaç doğrultusunda nano boyutlu ve doğal olarak türetilmiş mikron altı boyutlu HA kullanmıştır. HA tozlarını metalik altlık üzerine kaplarken tozların hem kalsine edilmiş halini hem de kalsine edilmemiş halini kullanarak yapışma mukavemetine etkisini incelemiştir. Kalsine edilmiş tozlarla yapılan bu kaplamalarda yüzeyde çatlaklar oluşmadığı tespit etmiştir.

Albayrak ve Uğurlu (2016) tarafından yüksek biyouyumlu HA ile kemik oluşumuna katkı sağlayan borun (B) etkilerinin birleştirilmesi düşüncesiyle asit-baz metodu ile HA üretimi gerçekleştirilmiştir. Farklı oranlarda borun ve farklı sinterleme sıcaklığının mekanik özelliklere, faz oluşumuna, faz kararlılığına etkisini incelemişlerdir. İncelemeler sonucunda borun sinterleme ile HA yapısına dahil olduğunu, katkısız ve katkılı HA'nın özelliklerinin karşılaştırılması sonucunda yoğunluk, sertlik, basma mukavemetlerinde artış olduğunu tespit etmişlerdir.

Albayrak ve Çinici (2016) biyomedikal uygulamalarda kullanılmak üzere mevcut biyomalzemelerden daha hafif, biyolojik olarak daha kararlı, doku ile uyumlu malzeme üretmeyi hedeflemişlerdir. Belirli basınç ve sıcaklık değerlerinde presleme

yöntemiyle Mg alaşımlarından numuneler hazırlayıp dip-coating yöntemiyle de kaplama gerçekleştirmişlerdir. SEM ve XRD analizleriyle farklı daldırma sürelerinin kaplamaya etkisini yorumlamışlardır.

Ayu ve Izman (2017) “metalik implantların biyoaktivite özelliklerini arttırmak için yüzey modifikasyonuna ihtiyaç duyulur” fikrinden yola çıkarak Co-Cr-Mo alaşımıyla çalışmışlardır. Öncelikle yüzeyde CrO_2 ara tabakası oluşturup üzerine hidroksiapatit kaplamışlardır. Bu ara tabakanın yapışma dayanımına olan etkisini incelemişlerdir. Bu oksitli ara tabaka gözenekli yapıda ve pürüzlü bir yüzey yapısına sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Karakterize etmek için taramalı elektron mikroskobu ve X ışınları kırınım tekniklerini, yapışma dayanımı tespiti için ise çizik testi uygulayarak yüzey morfolojisi hakkında yorum yapmışlardır. Oluşturulan bu ara tabaka ile yüzeyde oluşan çatlamların önlenilebileceği sonucuna varmışlardır.

Bahadır (2008) gümüş katkısıyla antibakteriyel özellik kazandırmayı hedeflemiştir. Çökelme yöntemiyle hidroksiapatitin yapısına Ag ihtiva etmiştir. Toz formunda yapısına Ag ilave edilen HA preslenerek pelet numuneler haline getirilmiştir. 500 °C’den 1300 °C’ye kadar değişen sıcaklıklarda sinterlenen numuneler XRD, FTIR, SEM analizlerinden geçirilmiştir. Bakteriyel testler ile gümüşün bakteriyel özelliğe etkisi incelenmiştir.

Baştan (2012) çalışmasında kemik minerali olan hidroksiapatitin üretilmesi, antibakteriyel özellik kazanması için toz yapısına gümüş ilavesi ve plazma spray kaplama tekniğinde uygulanabilmesi için spray dryer ile şekillendirilmesi hedeflenmiştir. Aynı ortam ve koşullarda üretilen tozlar çeşitli parametreler kullanılarak karşılaştırma yapılması sağlanmıştır. Bu doğrultuda üretilen tozlar çeşitli testlerden geçirilmiş ve standartlara uygun olup olmadığı analiz edilmiştir. Baştan anti-bakteriyel kaplamaya uygun Ca(OH)_2 ve $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ hammaddeleriyle HAp tozu üretimi plazma spray yöntemine uygun şekilde üretmiştir. Saf ve antibakteriyel özellik gösteren hidroksiapatit üretmiş olup dört farklı bakteri türüne karşı %1 ilaveli hidroksiapatit % 100 antibakteriyel aktivite göstermiştir. Spray Dryer ile hazırlanan çözelti için optimum parametreler 175 °C giriş sıcaklığı ve 1,5 bar basınçtır, su ile hazırlanan çözeltiler için ise 190 °C giriş sıcaklığı ve 1,5 bar basınçtır ve gümüş ilaveli hidroksiapatit için 205 °C giriş sıcaklığı ve 1,5 bar basınçtır.

Bulut (2014) çalışmasında HA-alümina, HA-zirkonyum tozları karışımına ticari cam ilave edip kompozit malzeme üretimi gerçekleştirmiştir. Üretilen numuneleri 1000, 1100, 1200 ve 1300 °C sıcaklıklarda 4 saat boyunca sinterlemiştir. Mekanik, fiziksel, biyoaktivite özellikleri belirlenerek biyomedikal alanda kullanıma en uygun malzeme seçimi yapmayı amaçlamıştır. Arşimet yöntemiyle yoğunluk ölçümü, mikroyapı belirlemek için SEM, oluşan fazlar için XRD, mekanik özellikler için basma ve sertlik, biyoaktiflik için ise in-vitro testlerini yapmıştır. Sinterleme sıcaklığının artmasıyla beraber yoğunluk artmış fakat porozitenin düştüğünü, mikroyapıya cam ilavesiyle HA-alüminanın yapısında porozite azalarak yapının düzeldiğini, sıcaklık artışıyla basma mukavemetinin azaldığını ve biyoaktivitenin arttığını tespit etmiştir.

Cengiz (2007) tarafından sol-jel, ters misel ve yapay vücut sıvısı içerisinde kimyasal çöktürme yöntemiyle HA sentezlenmiştir. Yapay vücut sıvısı olarak sıklıkla kullanılan SBF'ye ek olarak CaPTris de kullanmıştır. Farklı parametreler deneyerek diğer çalışmalarla karşılaştırmıştır. Farklı yöntemlerle üretilen HA numunelerin kristal çaplarını ölçüp izotropik özellikler açısından karşılaştırmıştır.

Demir (2014) hidroksiapatite toz halindeyken farklı takviye oranlarında MgF_2 ilave edip farklı sinterleme sıcaklıklarında kompozit malzeme üretmeyi amaçlamıştır. Üretilen malzemenin biyolojik, mekanik ve fiziksel etkilerini incelemiştir. Silindirik olarak hazırlanan numuneler 1000, 1100, 1200 ve 1300 °C sıcaklıklarda 4 saat sinterlenmiştir. Mekanik özellik değişimi için basma testi ve vickers mikrosertlik testleri, mikroyapı özellikleri için SEM ve XRD uygulanmıştır. Farklı MgF_2 katkı oranlı numunelerin sinterleme sıcaklığının artmasıyla basma mukavemeti ve mikrosertlik değerlerinin arttığını tespit etmiştir. Aynı oranda yoğunluk artışı olduğunu gözlemlemiştir. Fakat MgF_2 katkısı arttıkça mekanik özelliklerde azalma olduğu yorumu yapılmıştır.

Er (2005) tarafından klasik döküm yöntemiyle biyoaktif cam-seramik üretimi yapılmıştır. Üretilen bu yapıların karakterizasyonları için mekanik-fiziksel-kimyasal testler yapılmıştır. Seramik numuneleri yapay olarak hazırlanan vücut sıvıları içerisinde farklı sürelerde bekletrek biyoaktif özellikleri belirlenmiştir. SEM, XRD ve FTIR analizleri yapılmıştır. Mekanik ve fiziksel karakterizasyon için yoğunluk, gözeneklilik, eğilme mukavemeti, aşınma mukavemetleri belirlenmiştir. Yapay sıvı içerisinde

bekletmenin yoğunluğu etkilemediği eğilme mukavemetinde az da olsa bir artışa neden olduğu tespit edilmiştir.

Fan ve Tsui (2004), üç boyutlu bir model belirleyip hidroksiapatite polietereketon (PEEK) takviyesinin mekanik özelliklere etkisi konusunda çalışmışlardır. Oluşturulan kompozit malzemede tabakalı bir yapı elde etmişlerdir. Tanecikli yapıda elde edilen biyokompozitin mekanik özelliklerinin modellenmesine uygun tabakalar arası bağlar oluşturmuşlardır.

Gelibolu (2015) hidroksiapatiti farklı kaynaklardan üreterek kemik çimentosu (PMMA) yapısına katılımına etkisini incelemeyi hedeflemiştir. Bu hedefle yüksek mukavemetli ve düşük polimerizasyon sıcaklığına sahip PMMA üretmiş olacaktır. Farklı Ca kaynakları kullanarak ve farklı yaşlandırma sürelerinde elde edilen HA'nın kemik çimentosunun basma mukavemetine etkisi incelenmiştir. SEM, XRD, FTIR, TG / DTA analizleri sonucunda farklı HA kaynaklı kemik çimentosunun basma mukavemetinin arttığı, polimerizasyon sıcaklığının düştüğü gözlenmiştir.

Hasret (2010) tarafından mikrodalga ışıınımı ve çöktürme yöntemiyle HA sentezlenmiştir. Ph, sıcaklık, mikrodalga ışıınımı parametrelerinde farklılık oluşturarak HA üretimine etkisini incelemiştir. Hayvan kemiğinden elde edilen HA, sentetik HA ve sentezlenen HA'nın SEM, XRD, FTIR analiz sonuçları karşılaştırılmıştır.

Nie ve arkadaşları (1999) tarafından 6082 serisi alüminyum üzerine sert oksit seramiği mikro ark deşarj yöntemi olarak bilinen plazma elektrolit yöntemiyle kaplanmıştır. Kaplama farklı elektrolitler kullanılarak yapılmış ve karakterizasyon için XRD, EDS, SEM, aşınma ve çizilme testleri yapılmıştır. Bu testlerin sonucunda 23 GPa sertlikte oluşan ~500 µm kalınlığındaki kaplamanın yapışma direncinin en iyi olduğu sonucuna varılmıştır.

Pernotta ve Minncik (1995), Alüminyum levha üzerine kalsiyum fosfat içerikli kaplama yaparak biyouyumluluk üzerine çalışmışlardır. Esas amaçları ince film olarak biyouyumluluğu artırıcı bir apatit esaslı kaplama geliştirmektir. Apatitin kemik, diş gibi yapılarda bulunduğu için doğal olma özelliğinden yararlanılarak alüminyum levhaların üzerine kaplanması hedeflenmiştir. Seçilen levha alüminyum-magnezyum alaşımıdır. Kaplama için ilk olarak yüzeyde kalsiyum biriktirilmiştir. Ardından fosfat ve uygun parametrelerde apatit yapısı oluşturulmuştur. Fosfatla birlikte yapıya flor da ilave

edilmiştir. Alüminyum dışında bakır ve demir gibi metallerin üzerine apatit kaplanabileceğini belirtmişlerdir.

Sönmez ve Aksakal (2011) ve arkadaşları, AA6061-T4 alaşımına biyoseramik kaplamaların etkisini incelemiştir. Isıl işlem görmüş AA6061 alüminyum alaşımına nano ve mikro boyutlarda HA'yı sol-jel yöntemiyle kaplamışlardır. Adezyon testleriyle kaplamanın yapışma dayanımı, SEM ve XRD analizleriyle mikroyapı tayini yapılmıştır. Mikro ve nano boyutlardaki HA kaplamaların adezyon testleri karşılaştırılarak mikro yapıdaki yapışmanın daha iyi olduğunu tespit etmişlerdir.

Tosun ve arkadaşları (2020) tarafından $Ti_6Al_{17}Nb$ alaşımının üzerine sol-jel yöntemiyle bir gruba TiO_2 sonrasında hidroksiapatit diğer guruba ise sadece TiO_2 kaplama çalışması yapılmıştır. 30-60-120 dakika kaplama süresinin kaplamanın mikroyapısına ve aşınma davranışlarına olan etkisini incelemiştir. 25x25x4 mm boyutlarındaki numuneler 180-240-400-600-800-1000-1200 mesh yüzey kalitelerinde hazırlanmıştır. İki farklı grup için seçilen kaplama malzemelerine daldırıldıktan sonra etüvde kurutulan numuneler kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Kalsinasyondan sonra aynı parametrelerle tekrardan kaplama-kurutma ve kalsinasyon işlemleri numunelere uygulanmıştır. Numunelerin bu işlemler sonucunda aşınma davranışını belirlemek için karbür uç kullanarak çizik testi uygulanmıştır. Çizilme genişlikleri karşılaştırılarak değerlendirilmiştir.

Vitry ve arkadaşları (2007) Al-Cu-Mg alaşımından altlık kullanarak Nikel-Bor karışımı kaplama malzemesi ile iki farklı süre ve sıcaklıkta (400 °C'de bir saat ve 180 °C'de dört saat) sinterleme işlemleri gerçekleştirmişlerdir. Numuneleri nano ve mikrosertlikleri belirlenmiş ve sinterleme süresi ve sıcaklığın kaplama sertliği üzerine etkisi karşılaştırılmıştır.

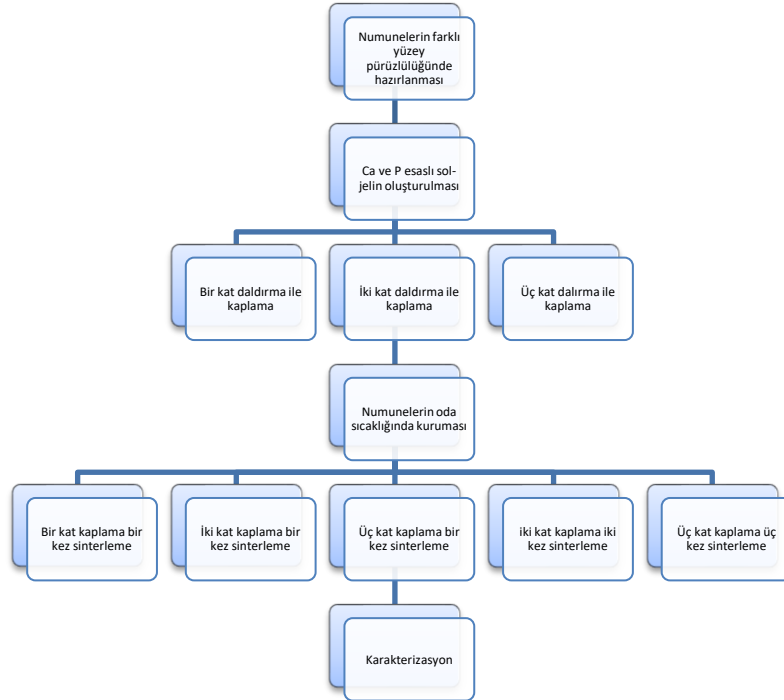
Yıldız (2011) tarafından yapay vücut sıvıları içerisinde kalsiyum nitrat tetrahidrat ve diamonyum hidrojen fosfat başlangıç malzemeleri kullanarak 1,67 Ca/P oranında HA sentezi yapmıştır. Üretilen HA tozları spark plazma yöntemiyle sinterlendikten sonra sertlik ve yoğunluk değerleri tespit edilerek ticari HA ile karşılaştırılması SEM, XRD, FTIR, TG/DTA analizleri ile yapılmıştır.

BÖLÜM 3

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Alüminyum numuneler üç farklı yüzey kalitesinde hazırlanmıştır. Numuneler CaO ve P esaslı kaplama malzemesiyle sol-jel (daldırma ile kaplama) yöntemi kullanarak kaplanmıştır. Kaplanan numuneler oda sıcaklığında kurutulduktan sonra ardışık sinterleme işlemlerine tabi tutulmuştur. Karşılaştırma yapmak amacı ile aynı kalınlıkta ve tek seferde sinterleme işlemi yapılmış numuneler de üretilmiştir. Karakterizasyon işlemleri için SEM, EDS ve optik mikroskop kullanılmış ayrıca kaplamaların mekanik dayanımlarının belirlenmesi için mikro çizik testleri yapılmıştır. Uygulanan işlemlerin deney akış şeması Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3. 1. Deney akış şeması (a) ve deney planı (b)



(a)

Numune kodu	Yüzey kalitesi (Mesh)	Numune Sayısı	Daldırma Sayısı	Sinterleme Sayısı
A1-S0	180	3	1	-
A2-S0	180	3	2	-
A3-S0	180	3	3	-
A2-S1	180	3	2	1
A3-S1	180	3	3	1
A1-S1	180	9	1	1
A2-S2	180	9	2	2
A3-S3	180	9	3	3
B1-S0	400	3	1	-
B2-S0	400	3	2	-
B3-S0	400	3	3	-
B2-S0	400	3	2	1
B3-S1	400	3	3	1
B1-S1	400	9	1	1
B2-S2	400	9	2	2
B3-S3	400	9	3	3
C1-S0	1200	3	1	-
C2-S0	1200	3	2	-
C3-S0	1200	3	3	-
C2-S1	1200	3	2	1
C3-S1	1200	3	3	1
C1-S1	1200	9	1	1
C2-S2	1200	9	2	2
C3-S3	1200	9	3	3

(b)

3.1. Malzemeler

Kaplama işlemleri için EN AW 7075 alüminyum metalik altlık olarak kullanılmıştır. Kullanılan altlık malzemesinin Çizelge 3.2’de kimyasal kompozisyonu ve Çizelge 3.3’de mekanik özellikleri belirtilmiştir.

Çizelge 3. 2. 7075 serisi alüminyum alaşımının kimyasal kompozisyonu (Ağırlıkça %)

Fe	Si	Cu	Mn	Mg	Zn	Cr	Diğer	Al
0,5	0,5	1,2-2,0	0,3	2,1-2,9	5,1-6,1	0,18- 0,28	0,15	Kalan

Çizelge 3. 3. 7075 Alüminyum alaşımının mekanik özellikleri

Akma mukavemeti (MPa)	Çekme mukavemeti (MPa)	Uzama (%50)	Brinell sertlik (MPa)	Elastik modül (GPa)
105	225	17	60	72

Kaplama malzemesi olarak ise Ca ve P esaslı malzeme tercih edilmiştir. Sentezi için kalsiyum kaynağı olarak kalsiyum hidroksit (CaOH_2), fosfor kaynağı olarak orto fosforik asit (H_3PO_4) kullanılmıştır. Şekil 3.1’de kaplama için kullanılan kimyasallar görülmektedir. Kalsiyum hidroksit; beyaz ve kokusuzdur ayrıca gliserin ve asitlerde çözünürken alkollerde çözünmez. 74.093 gr/mol molekül ağırlığına, 580 °C ergime sıcaklığına ve 2.211 gr/cm³ yoğunluğa sahiptir. Sert doku oluşumunu uyaran antimikrobiyal özelliğe sahip bileşiktir ve diş hekimliği uygulamalarında sıklıkla kullanılan materyallerden birisidir. Fosforik asit ise tüm nükleotidlerin yapısında bulunur ve nükleik asitlere asidik özellik kazandıran gruptur.



Şekil 3. 1. Kaplama hazırlığında kullanılan kimyasallar

3.2. Numune Hazırlama

Alüminyum numuneler 20x10 mm boyutlarında hazırlanmıştır ve numunelere Metkon FOR.CIPOL cihazında 180-400-1200 meshlik su zımparasıyla farklı yüzey kalitelerinde zımparalama işlemi uygulanmıştır. Yüzey zımparalama parlatma işleminde kullanılan cihaz ve işlemler sırasındaki görüntüler Şekil 3.2’de yer almaktadır.



Şekil 3. 2. Yüzey hazırlama

Farklı yüzey kalitesine sahip numunelerin ayırt edilmesi için her bir kalite değeri için farklı harf kodu verilmiştir. 180 meshlik su zımparası ile hazırlanan alüminyum yüzeylere “A” kodu, 400 meshlik su zımparası ile hazırlanan alüminyum yüzeylere “B” kodu ve 1200 meshlik su zımparası ile hazırlanan alüminyum yüzeylere “C” kodu verilmiştir. Tekrarlı ve klasik sinterleme işlemleri için üç numune grubundan her işlem çeşidi ve her bir yüzey kalitesinden 3 numune olmak üzere toplamda 126 adet numune hazırlanmıştır. Numune kodları, yüzey kaliteleri ve zımparalama işlemi sonrası yüzey yapılarını gösteren görüntüler Çizelge 3.4’te verilmiştir.

Çizelge 3. 4. Numune grupları, yüzey kaliteleri ve optik yüzey görüntüleri

Numune Grubu	Yüzey Kalitesi (Mesh)	Pürüzlülük (Ra- μ m)	Görünüm	Numune sayısı
A	180	0.55-0.70		42
B	400	0.35-0.20		42
C	1200	0.10-0.05		42

3.3. Kaplama İşlemleri

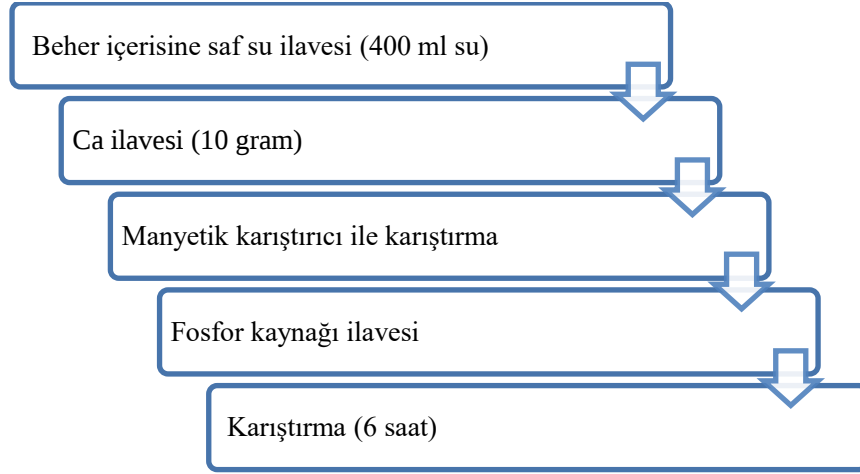
Daldırma işlemi sayısını belirtmek için harf kodlarının yanına daldırma sayıları ilave edilmiştir. A1 bir kez daldırma, A2 iki kez daldırma ve A3 üç kez daldırma olarak kodlanmıştır. Ayrıca sinterleme işlemi “S” harfi ile belirtilmiş olup sinter sayısı da yanına rakam ile kodlanmıştır. S0 sintersiz numuneleri, S1 bir kez, S2 iki kez ve S3 üç kez sinterleme işlemini ifade etmektedir. Çizelge 3.5’de kaplama işlemleri için hazırlanan numune kodları ve numune sayıları verilmiştir. Yöntemin kontrol edilebilirliği, ekonomik oluşu, geniş kullanım alanlarından dolayı numunelerin kaplanması için sol-jel yöntemi kullanılmıştır.

Çizelge 3. 5. Kaplama işlemleri için numune kodları

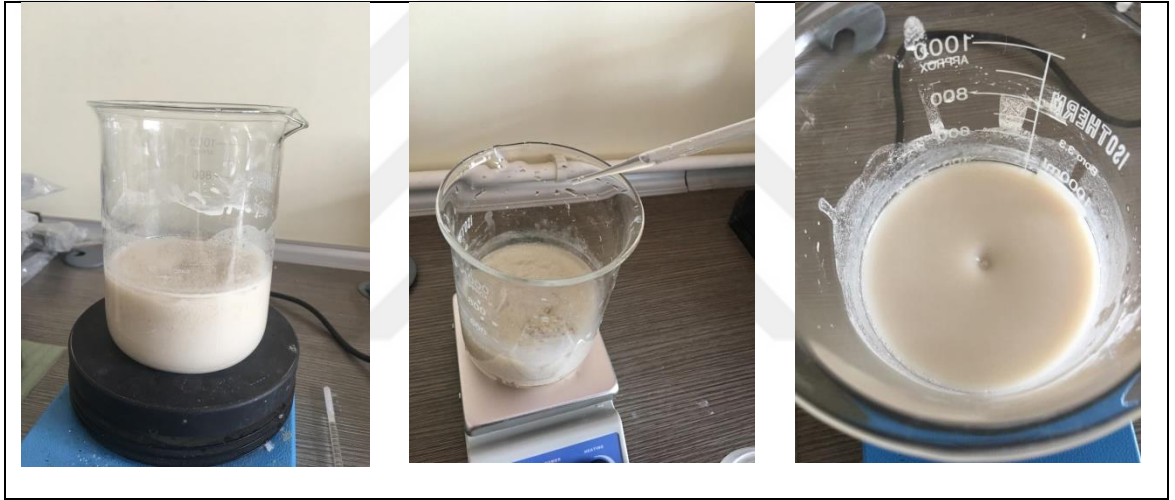
Numune adı	Yüzey kalitesi (Mesh)	Numune sayısı	Numune adı	Yüzey kalitesi (Mesh)	Numune sayısı	Numune adı	Yüzey kalitesi (Mesh)	Numune sayısı
A1-S0	180	3	B1-S0	400	3	C1-S0	1200	3
A2-S0	180	3	B2-S0	400	3	C2-S0	1200	3
A3-S0	180	3	B3-S0	400	3	C3-S0	1200	3
A2-S1	180	3	B2-S1	400	3	C2-S1	1200	3
A3-S1	180	3	B3-S1	400	3	C3-S1	1200	3
A1-S1	180	9	B1-S1	400	9	C1-S1	1200	9
A2-S2	180	9	B2-S2	400	9	C2-S2	1200	9
A3-S3	180	9	B3-S3	400	9	C3-S3	1200	9

3.3.1. Sol-jel Hazırlama

Farklı yüzey kalitelerinde hazırlanan numunelerin kaplama malzemesi olarak Ca ve P esaslı çözelti mol oranı 1,67 Ca/P oranı esas alınarak hazırlanmıştır. Şekil 3.3’a ve b’de işlem basamakları verilen sol-jel hazırlanması işleminde çözelti sıcaklığı 40 °C ve karıştırma süresi 6 saat olarak uygulanmıştır.



(a)



(b)

Şekil 3. 3. Sol-Jel karışımının hazırlanma aşamaları a) işlem sırası b) işlem görüntüleri

3.3.2. Daldırma İşlemleri

Alüminyum numuneler; tek kat, iki kat ve üç kat olmak üzere daldırma işlemine tabii tutulmuştur. Her bir durum için üç adet numune kullanılmıştır. Numuneler eşit zaman aralıklarında Ca ve P esaslı kaplama malzemesine özel aparat yardımıyla daldırılıp çıkarılmıştır. Daldırma işlemleri kronometre yardımıyla 10 saniye eşit zaman aralıklarında gerçekleştirilmiştir. Her daldırma işleminin ardından numuneler oda

sıcaklığında 24 saat kurutulmuştur. Şekil 3.4'te daldırma işleminden geçmiş kurutulmuş numune fotoğrafları yer almaktadır.



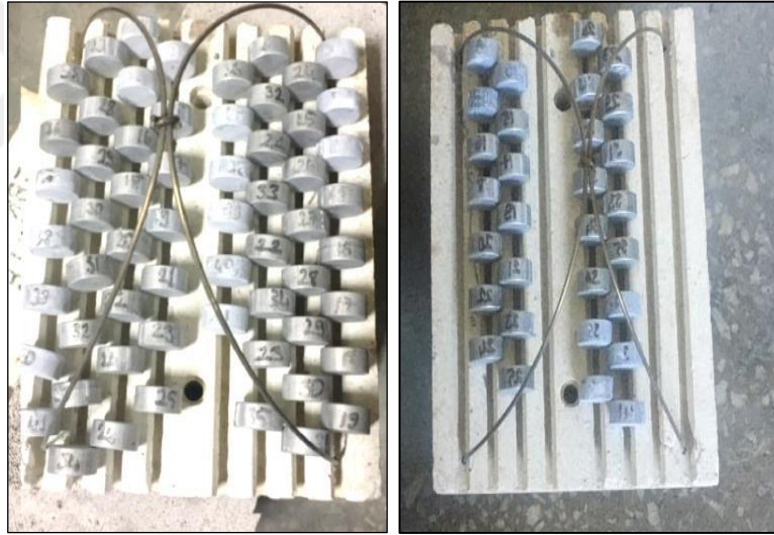
Şekil 3. 4. . Daldırma işleminden geçmiş ve kurutulmuş numuneler

3.3.3. Sinterleme İşlemleri

Kaplama işlemlerinden önce gerçekleştirilen ön çalışmalar ile metalik altlık olarak seçilen alüminyum numunelerin maksimum sinterleme sıcaklıklarını belirlemek için denemeler yapılmıştır. Üç farklı sıcaklıkta (600 °C - 570 °C - 550 °C) yapılan sinterleme denemeleri sonucunda alüminyumun ergime derecesine yakın sinterleme sıcaklıklarında numunelerde bozulmalar meydana geldiğinden dolayı sinterleme sıcaklığı 550 °C olarak belirlenmiştir. 24 saat kuruma işlemine tabi tutulan numuneler numaralandırılarak hazırlanan seramik kalıplara yerleştirilmiş ve 550 °C sıcaklıkta beş saat sinterlenmiştir. Seramik kalıplara yerleştirilen numunelerin sinterlenmiş ve sinterlenmemiş görüntüleri sırasıyla Şekil 3.5 ve Şekil 3.6'da yer almaktadır.



Şekil 3. 5. Sinterleme öncesi numuneler



Şekil 3. 6. Sinterleme sonrası numuneler

3.4. Karakterizasyon

Farklı yüzey kalitelerinde ve farklı şartlarda kaplanmış alüminyum numunelerin kaplama karakterizasyonları için SEM görüntüleri, EDS analizi, XRD analizi, yüzey haritalandırma ve mikro çizik testleri yapılmıştır.

3.4.1. Mikroyapı İncelemeleri

Ardışık ve klasik sinterleme işlemlerinin kaplama yapısında oluşturduğu değişim ve özellikleri belirlemek için SEM görüntüleri, EDS analizi, XRD analizi ve yüzey haritalandırma işlemleri yapılmıştır.

SEM analizi Trakya Üniversitesi Teknoloji Araştırma Geliştirme Merkezi TÜTAGEM’ de bulunan EVO LS 10 model cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.7’de SEM cihazının fotoğrafı yer almaktadır. Diğer bir adı taramalı elektron mikroskobu olan SEM hızlandırılmış elektron demeti yardımıyla yüzeyi tarama prensibiyle çalışmaktadır. Tarama sonucunda yüzey topografisi ve morfolojisi hakkında bilgi verir. Aynı cihazda EDX analiziyle aynı anda malzeme yüzeyinde oluşan yapılar tespit edilmiş ve yüzey haritalandırma işlemi de gerçekleştirilmiştir. EDS, numunelerin yüzeyindeki elementel kompozisyonu belirlemek için kullanılır. Numune yüzeyine taramalı elektron demeti gönderilerek analiz yapılır. Çarpan elektronlar yörüngeden bir elektron koparır. Atomik kararlılığın devamı için kopan elektron yerine elektron geçişi sağlanır. Buraya yerleşen elektron dış yörüngeden yüksek enerjiyle geldiği için fazla enerjisini ışıma olarak atar. Bu ışımalarda o yüzeydeki elementel kompozisyon hakkında yorum yapmamızı sağlar. Yüzey haritalandırma; malzeme yüzeyine gönderilen X ışını yüzeyde var olan elementlere renklendirme yaparak yüzeyi haritalandırmamızı sağlar. Haritalandırma işlemi 20.000 kV’ta X ışını gönderme mesafesi 10 mm olarak ayarlanarak 1000 kat büyütmedeki alanlarda gerçekleştirilmektedir.

SEM görüntüleri için; her yüzey kalitesinden bir kat daldırma bir kez sinterleme, iki kat daldırma bir kez sinterleme, üç kat daldırma bir kez sinterleme, iki kat daldırma iki kez sinterleme, üç kat daldırma üç kez sinterleme numunelerinden üçer adet seçilmiştir. Cihazda görüntüleme yapılırken SE1 elektronları kullanılmıştır. Elektronlar 8,5 mm uzaklığından gönderilerek görüntüler 250X-500X-1000X büyütmelerde elde edilmiştir. EDS analizi için; B1-S1 olarak adlandırılan 400 meshlik yüzey kalitesinden bir kat daldırma bir kez sinterleme numunesi, A2-S1 olarak adlandırılan 180 meshlik yüzey kalitesinden iki kat daldırma bir kez sinterleme numunesi, A3-S1 olarak adlandırılan 180 meshlik yüzey kalitesinden üç kat daldırma bir kez sinterleme

numunesi, C3-S3 olarak adlandırılan 1200 meshlik yüzey kalitesinden üç kat daldırma üç kez sinterleme numunesi kullanılmıştır.



Şekil 3. 7. ZEISS - EVO® LS 10 SEM cihazı

XRD analizi, foton ve madde etkileşimiyle oluşan karakteristik X ışınları ve saçılma fotonlarının oluşturduğu karakterizasyon yöntemidir. Her atomun kendine özgü olan atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarının bir düzen içerisinde kırılması esasına dayanmaktadır. Farklı işlem gören numune çeşitlerinden birer örnek alınarak kaplama yapılarının tanımlanması için XRD analizleri yapılmıştır.

3.4.2. Mikro Çizik Testleri

Sertlik, malzemelerin batma, çizilme ve aşınma gibi plastik şekil değiştirmeye karşı oluşturduğu direnç olarak tanımlanabilir. Sertlik direkt bir büyüklük olmamakla

beraber malzemede oluşan deformasyonlar üzerinden üç farklı şekilde değerlendirilebilir; geri tepme sertliği, batma sertliği ve çizilme sertliğidir. Geri tepme sertliği, belirli yükseklikten bırakılan bir ucun malzeme üzerinde bıraktığı izin geometrisi ile, batma sertliği; Vickers, Rockwell, Brinell gibi statik bir yükün küresel, koni veya piramit şeklindeki bir batıcı uc vasıtasıyla belirli bir süre yüzeye uygulanması ile oluşan izin batma derinliği veya alanı ile karakterize edilir. Çizik sertliği ve davranışı ise uygun profile sahip sert bir uc ile yüzeyin belirli veya değişken bir yük altında çizilmesi sonucu oluşan izin incelenmesi ve çizime işlemi sırasında yük, akustik veriler, sürtünme kuvveti gibi fiziksel büyüklüklerin incelenmesi sonucu belirlenir.

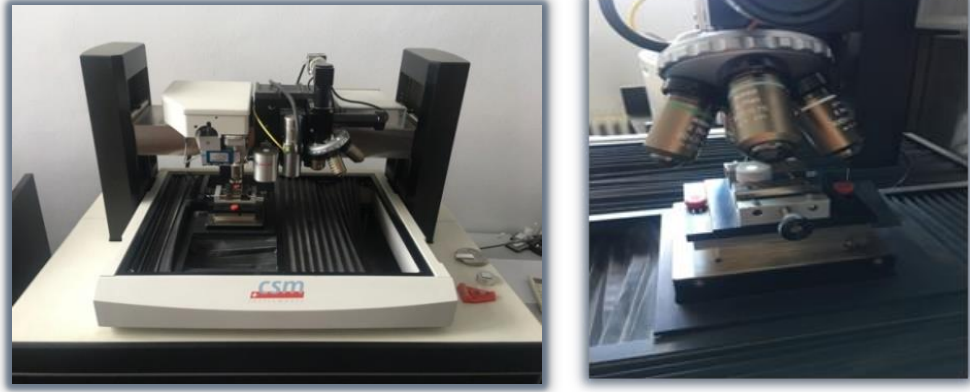
Mikro Çizik Testi ise artan veya sabit yük altında kaplamaların karakterizasyonunu ve alt tabaka ile kaplamanın yapışma karakterini belirlemede kullanılan bir test türüdür. Sabit yük altında yapılan testler kaplamanın başarısız olduğu yükü daha uzun sürede, daha istatistiksel olarak belirler. Artan yük altında yapılan testler daha hızlı sonuç veren ve araştırmalarda sıklıkla kullanılan bir türdür.

Nano ve mikro çizik testinde kullanılacak numunelerin sonuçlarda hata oluşturmaması için yüzeylerinin çok iyi hazırlanması gerekmektedir. Numuneler cihaza yerleştirildikten sonra çizik testi üç aşamada gerçekleştirilir; İlk aşamada cihaza yerleştirilen numunelerin yüzeyleri malzemeye zarar vermeyecek basınçla birlikte taranır. İkinci aşamada önceden belirlenen hız, kuvvet ve derinliklerde çizik testi başlar. Üçüncü aşamada yine malzemeye zarar vermeyecek basınçlarda hasar alanlarının sonuçları alınır.

Malzemelerin kusurlu bölgelerinde belirli yüke maruz kalmasıyla birlikte çatlak oluşmaya başlar. Yapılarında bulunan mikro gerilmelerin birleşmesiyle birlikte gevrek veya sünek çatlamlar, dökülme, burkulma gibi hasar mekanizmaları oluşur.

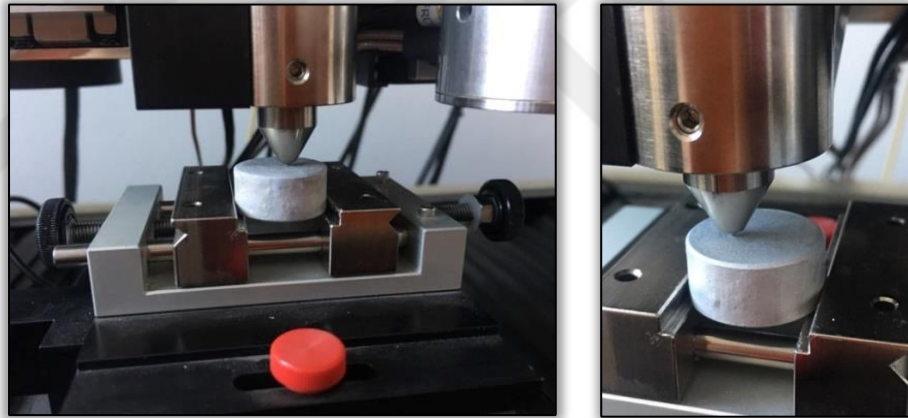
Şekil 3.8’de mikro çizik cihazının bölümleri yer almaktadır. Cihaz dört bölümden oluşmaktadır:

- Mikro Indenter – Scratch
- Nano Indenter
- Atomik Kuvvet Mikroskobu
- Optik Mikroskop



Şekil 3. 8. Mikro çizik cihazı

Şekil 3.9’da sırasıyla numunenin cihaza yerleştirilmiş hali ve cihazın keskin elmas uç yardımıyla numunelere çizik oluşturma görüntüleri yer almaktadır.



Şekil 3. 9. Mikro çizik oluşturma

Çizik testi için üç farklı yüzey kalitesinden bir kat daldırma bir kez sinterleme, iki kat daldırma bir kez sinterleme, üç kat daldırma bir kez sinterleme, iki kat daldırma iki kez sinterleme, üç kat daldırma üç kez sinterleme numuneleri kullanılmıştır. Test için ilk olarak numune belirli olan X ve Y konumlarına göre cihaza yerleştirilmiştir. Cihazın çalışma aralığı 0-5 mm arasında olarak seçilmiştir. Cihazda kuvvet keskin elmas uç yardımıyla uygulanmıştır. Bu uçla birlikte 0.2-2N arasında artan yük uygulandıkça uygulama kuvveti, sürtünme kuvveti ve ilerleme derinliği belirlenmiştir.

Bu parametreler ses bilgisiyle birlikte değerlendirilerek kaplamanın mekanik özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca optik mikroskop ile kaplama kusurları gözlemlenmiştir.



BÖLÜM 4

BULGULAR VE TARTIŞMA

Alüminyum numuneler klasik ve ardışık olmak üzere iki farklı kaplama yöntemi kullanılarak Ca-P esaslı kaplama malzemesine daldırılıp sinterlenmiştir. Numuneler öncelikle gözle muayene edilmiştir. Daldırma ve oda sıcaklığında kurutma işlemi uygulanmış numunelerde yüzey yapısı incelenmiştir. Aynı muayene işlemleri klasik ve ardışık yöntemle kaplanıp sinterlenmiş numunelere de uygulanarak aralarındaki farklar belirlenmiştir. Kaplama malzemesinde dökülme, pullanma, kabuk kopma vb. kusurların varlıkları tespit edilmiştir. Numunelerin yüzey morfolojisini incelemek için her yüzey kalitesinin farklı büyütme ölçeklerinde SEM görüntülerinde inceleme yapılmıştır. Yüzeyde oluşan elementlerin varlığı tespit edilmiş ve yüzey haritalandırmaları yapılmıştır. Klasik ve Ardışık kaplama işlemlerinin kaplama yüzeyinde oluşan fazlar arasındaki fark oluşup oluşmadığı XRD analiziyle tespit edilmiştir. Kaplamaların mekanik özellikleri mikro çizik testi ile belirlenmiştir.

4.1. Daldırma ve Kurutma İşlemleri

Üç farklı yüzey kalitesindeki alüminyum numuneler Ca-P esaslı sol-jel çözeltisine sırası ile bir, iki ve üç kez daldırılmak sureti ile numune üzerinde farklı kalınlıklarda tabakalar oluşturulmuş ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. Her bir daldırma sayısı için üçer adet numune kullanılmıştır. Çizelge 4.1’de farklı yüzey kalitelerinde daldırma ve kurutma işlemi uygulanmış numunelerin daldırma sayısı ve numune sayıları yer almaktadır.

Çizelge 4. 1. Daldırma ve kurutma işleminden geçmiş numuneler

Numune Kodu	Yüzey kalitesi (Mesh)	Numune Sayısı	Daldırma Sayısı
A1-S0	180	3	1
A2-S0	180	3	2
A3-S0	180	3	3
B1-S0	400	3	1
B2-S0	400	3	2
B3-S0	400	3	3
C1-S0	1200	3	1
C2-S0	1200	3	2
C3-S0	1200	3	3

Kurutma işlemleri sonucunda kaplama çözeltisinin yüzeylerdeki tutunma kabiliyeti gözle incelenerek; dökülme, kabuklanma, çatlama, pullanma vb. kusurların varlığı tespit edilmiştir. Genel olarak Ca/P esaslı kaplamalara sinterleme işlemleri altlık malzemesine bağlı olarak 1000 °C ile 1200 °C arasında değişen sıcaklıklarda 1-6 saat süre ile yapılmaktadır. Bu çalışmada altlık malzemesinin düşük ergime sıcaklığına sahip alüminyum alaşımı seçilmesinden dolayı literatürde yapılmış uygulamalar da dikkate alınarak sinterleme sıcaklığı 550 °C ve süre olarak 5 saat seçilmiştir. Nispeten düşük sıcaklıkta yapılan işlemlerin oluşturduğu farklılıkları gözlemlemek amacı ile sinterleme yapılmadan farklı sayılarda daldırma işlemleri yapılarak çözeltinin altlık malzemesine tutunması gözlenmiş ve farklı sayıda daldırma ve sinterleme yapılarak elde edilen kaplama yüzeyleri için karşılaştırma numuneleri olarak kullanılmıştır. Farklı yüzey kalitesine sahip numunelerin daldırma ve kurutma işlemleri sonucu aralarında oluşan farkları gösteren fotoğrafları sırasıyla Şekil 4.1 ve 4.2’de verilmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4. 1. İki kez daldırma yapılmış numunelerin kurutma işlemi sonrası yüzey yapıları
a) A2-S0, b) B2-S0, c) C2-S0



(a)



(b)



(c)

Şekil 4. 2. Üç kez daldırma yapılmış numunelerin kurutma işlemi sonrası yüzey yapıları
a) A3-S0, b) B3-S0, c) C3-S0

Tüm yüzey kalitelerinde bir kat daldırma ile kaplamada yüzeyde ince ve homojen bir tabaka oluşmuştur. Yüzeylerde dökülme, pullanma, kabuklanma gibi kusurlara rastlanmamıştır sadece yüzeyde oluşan tabakada kalınlık farklılıkları tespit

edilmiştir. İki ve üçüncü kat daldırma ile kaplama kalınlığı değişmiş ancak yine yüzeyin farklı bölgelerinde farklı kalınlıkta tabakalar oluşmuştur. İki ve üç kez daldırma ve kurutmanın ardından oluşan tabakalarda dökülme ve pullanma gözlenmiştir. İki kez daldırılan ve kurutulan numunelerde üç kez daldırma kurutma yapılan numunelerden daha az dökülme ve pullanma meydana geldiği görülmüştür. Farklı yüzey kalitesine sahip numune serilerinde kurutma işlemleri sonucunda farklılıklar oluşmuştur. A serisi (180 mesh) numunelerde dökülme, pullanma ve kabuk kopma oranları daha az B serisi (400 mesh) numunelerde biraz daha fazla ve C serisi (1200 mesh) numunelerde en fazla yüzey kusuru oluşmuştur. Tüm numuneler için kurutma işlemi sonucunda yapılan gözle incelemede tespit edilen kusurların mevcudiyeti Çizelge 4.2’de özetlenmiştir.

Çizelge 4. 2. Kaplama yüzeyinde gözlenen kusurlar

Numune Grubu								
A			B			C		
Daldırma sayısı								
1	2	3	1	2	3	1	2	3
Kaplama kusurları (Dökülme, pullanma v.b.)								
-	-	+	-	+	+	-	+	+

-: Yok, +: Mevcut

4.2. Klasik Kaplama İşlemleri

Farklı sayıda daldırma işleminden geçmiş ve kurutulmuş tüm numunelere sinterleme işlemi 550 °C de beş saat olacak şekilde uygulanmıştır. Her yüzey kalitesi için daldırma sayısı ve sinterleme sayısı sinterleme parametreleri olarak belirlenmiştir. Çizelge 4.3’ de daldırma ve sinterleme işlemleri uygulanan numunelerin kodları ve sayıları verilmiştir. Bu aşama sonunda; bir kez daldırma bir kez sinterleme (A1-S1, B1-S1, C1-S1) İki kez daldırma bir kez sinterleme (A2-S1, B2-S1, C2-S1), üç kez daldırma bir kez sinterleme (A3-S1, B3-S1, C3-S1), iki kez daldırma iki kez sinterleme (A2-S2, B2-S2, C2-S2) ve üç kez daldırma üç kez sinterleme (A3-S3, B3-S3, C3-S3) işlemi uygulanmış toplamda 99 adet numune elde edilmiştir.

Çizelge 4. 3. Kaplama uygulanmış numuneler

Numune Kodu	Yüzey kalitesi (Mesh)	Numune Sayısı	Daldırma Sayısı	Sinterleme Sayısı
A1-S1	180	9	1	1
A2-S1	180	3	2	1
A3-S1	180	3	3	1
A2-S2	180	9	2	2
A3-S3	180	9	3	3
B1-S1	400	9	1	1
B2-S1	400	3	2	1
B3-S1	400	3	3	1
B2-S2	400	9	2	2
B3-S3	400	9	3	3
C1-S1	1200	9	1	1
C2-S1	1200	3	2	1
C3-S1	1200	3	3	1
C2-S2	1200	9	2	2
C3-S3	1200	9	3	3

Numunelere uygulanan daldırma ve sinterleme işlemleri klasik sinterleme ve ardışık sinterleme işlemleri olarak iki kısımda incelenerek değerlendirilmiştir. Klasik sinterleme, istenen kaplama kalınlığının daldırma sayısının arttırılması ile elde edilmesi ve istenen kaplama kalınlığına ulaşıldıktan sonra sinterleme işleminin gerçekleştirilmesi ile sonuçlanan klasik sol-jel kaplama işlemleridir. Bu grupta bir, iki ve üç kez daldırılmış farklı yüzey kalitesine sahip numuneler bir kez sinterlenmiştir. Şekil 4.3 ve 4.4'te A, B ve C grubu numunelerin sırası ile iki kez daldırma bir kez sinterleme ve üç kez daldırma ve bir kez sinterleme işlemi yapılarak kaplanmış numunelerin klasik sinterleme işlemi sonucunda elde edilen yüzey fotoğrafları verilmiştir. İki kez daldırma ve bir kez sinterleme yapılmış A2-S1, B2-S1 ve C2-S1 numunelerinin yüzey fotoğraflarını incelediğimizde beklendiği gibi daldırma sayısının dolayısı ile kaplama kalınlığının sinterleme sonrasında kaplama kalitesine etki ettiği görülmüştür. Kaplama kalınlığı arttıkça sinterleme sonrasında dökülme, pullanma, kabarma ve kabuk halinde kopma problemleri daha çok gözlenmiştir. İki kat kaplama bir kez sinterleme yapılan

numunelerde üç kez daldırma bir kez sinterleme yapılan numunelere göre daha az hata gözlenmiştir. Ancak farklı yüzey kalitesine sahip numunelerde kaplamanın yüzeye tutunma miktarları ve oluşan hatalar değişiklik göstermiştir. A2-S1, B2-S1 ve C2S1 A ve B grubu numunelerde kaplama yapısında benzer kusurlar görülürken C grubu numunelerin kaplamalarında daha fazla dökülme ve kabuk olarak kopma gözlenmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4. 3. İki kez daldırma bir kez sinterleme ile klasik kaplama yapılmış numuneler

a) A2-S1, b) B2-S1, c) C2-S1



(a)



(b)



(c)

Şekil 4. 4. Üç kez daldırma bir kez sinterleme ile klasik kaplama uygulanmış numuneler a) A3-S1, b) B3-S1, c) C3-S1

Yüzey pürüzlülüğü daha az olan C grubu numunelerde kaplamanın daha az tutunduğu gözlenmiştir. A3-S1, B3-S1 ve C3-S1 numunelerin fotoğrafları karşılaştırıldığında ise üç kez daldırma bir kez sinterleme işleminde, iki kat daldırma bir kez sinterleme işlemine göre daha fazla dökülme ve kabuklanma olduğu gözlenmiştir. Albayrak ve arkadaşları (2017), AZ91 magnezyum alaşımını Ca-P esaslı malzemeye daldırma kaplama yöntemiyle kaplamıştır. Farklı daldırma sayıları uygulanarak yapılan kaplamalarda homojen bir yapı elde ettikleri fakat yüzeylerde çatlamlar oluştuğu belirtilmiştir. Bu çatlamların sinterleme sırasında yapıdaki uçucu maddelerin kaybolmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir. Ayrıca daldırma sayısı arttıkça yani kaplama kalınlığı arttıkça SEM görüntüleri incelendiğinde çatlak boyutunda büyüme tespit etmişlerdir. Benzer şekilde; Tosun ve arkadaşları (2020), titanyum alaşımından altlıkların ($Ti_6Al_{17}Nb$) bir kısmının üzerine sol-jel yöntemiyle titanyumoksit sonra hidroksiapatit, bir diğer gruba ise sadece hidroksiapatit kaplamışlardır. Kaplama işlemleri için daldırma, etüvde kurutma, sinterleme ve tekrar aynı sırayla daldırma, etüvde kurutma, sinterleme işlemlerini gerçekleştirmişlerdir. 30, 60 ve 120 dakikalarda gerçekleştirilen kaplamalarda süre arttıkça kaplama kalınlığının arttığını ve yüzeyde oluşan tabakanın kalınlaştığını tespit etmişlerdir. Kısa süreli yapılan kaplamalarda

tutunmanın az olduğu süre arttıkça kaplama malzemesindeki tutunmanın arttığı sonucuna varmışlardır.

Bu çalışmada da klasik yöntemle kaplamada, daldırma sayısı arttıkça ve yüzey pürüzlülüğü azaldıkça kaplamanın yüzeylerde tutunma miktarı azalmış, kabuk kopma ve dökülme miktarı çoğalmıştır.

4.3. Ardışık Kaplama İşlemleri

Ardışık kaplama işlemleri, istenen kaplama kalınlığının sağlanması için her bir daldırma işleminden sonra takiben sinterleme işleminin yapılması ile gerçekleştirilmiştir. Bir kez daldırma arkasından sinterleme sonra ikinci kez daldırma ve arkasından ikinci sinterleme ve üçüncü kez daldırma ve arkasından üçüncü kez sinterleme işlemi yapılmıştır. Her daldırma ve sinterleme işlemi birbirinin tekrarı olacak şekilde aynı işlem parametreleri kullanılarak eşit şartlarda gerçekleştirilmiştir. Ardışık sinterlemenin amacı kaplama malzemesi ile altlık malzemesi arasında sinterleme sırasında ortaya çıkan termal genleşme farklılıkları sebebiyle kaplamada oluşacak çatlak ve benzeri kusurların takip eden daldırma işlemi ile giderilmesi ve böylece klasik sinterlemeye nazaran daha az kusurlu kaplamalar elde edilmesidir.

Ardışık sinterleme işlemleri her bir grup için 18 adet olmak üzere toplamda 54 numuneye uygulanmıştır. Numunelerde bozulma ve deformasyon oluşmamıştır. Kaplama üst yüzeylerinde yapılan görsel incelemelerde her grupta sinterleme sayısına bağlı olarak yüzeylerde farklılıklar meydana geldiği tespit edilmiştir. Bir kez daldırma ve bir kez sinterleme yapılmış ve numunelerin yüzey fotoğrafları karşılaştırma yapmak amacıyla Şekil 4.5'te verilmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4. 5. Bir kez daldırma bir kez sinterleme ile kaplanmış numunelerin kaplama yapılarını gösteren fotoğrafları a) A1-S1, b) B1-S1, c) C1-S1

Bir kez daldırma bir kez sinterleme yapılmış numunelerde her grup için yüzeyde benzer özelliklerde kaplama malzemesinin homojen yapıda tutunduğu gözlenmiştir.

Numunelerin yüzey kalitelerinden kaynaklanan farklılıklar mevcut olup, en homojen ve kaplama kusuru bulunmayan iyi yüzey görüntüsü B grubu numunelerde gözlenmiştir. Sinterleme sayısı arttıkça kaplama sayısı da arttığından dolayı yüzeyde oluşan tabaka kalınlığı da artmıştır. Kalınlık artışından dolayı yüzeylerde bölgesel olarak yoğunlaşmalar görülmektedir. İki kez daldırma ve iki kez sinterlenmiş numunelerin kaplama yüzey görüntüleri Şekil 4.6'da verilmiştir. Daldırma sayısı arttıkça yüzey üzerinde farklı kalınlıklara sahip homojen olmayan girintili çıkıntılı bir yapı olduğu gözlenmiştir. Ancak kaplama yüzeylerinde çatlama ve benzeri kusurlar gözlenmemiştir. Üç kez daldırma ve üç kez sinterleme yapılmış numunelerin bazılarında alt tabakalar ile üstünde oluşan yeni tabaka arasında tutunma eksikliği ve dolayısı ile dökülmeler tespit edilmiş ancak sadece yeni oluşturulan son tabakada dökülme gözlenmiş olup alt tabakalarda kaplama kusuru oluşmadığı görülmüştür. Klasik kaplamada bu tür bir yapı oluşmamakta kaplama hasarı kaplamanın tamamında oluşup altlık malzemesinin ortaya çıkması şeklinde gerçekleşmektedir. Üç kez daldırma ve üç kez sinterleme uygulanmış numunelerin yüzey fotoğrafları Şekil 4.7 de verilmiştir. Ayrıca tüm numuneler için farklı kaplama işlemleri sonucunda tespit edilen kusurların mevcudiyeti Çizelge 4.4'de özetlenmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4. 6. İki kez daldırma iki kez sinterleme ile ardışık kaplanmış numunelerin kaplama yapılarını gösteren fotoğrafları a) A2-S2, b) B2-S2, c) C2-S2



(a)



(b)



(c)

Şekil 4. 7. Üç kez daldırma üç kez sinterleme ile ardışık kaplanmış numunelerin kaplama yapılarını gösteren fotoğrafları a) A3-S3, b) B3-S3, c) C3-S3

Çizelge 4. 4. Sinterlemenin yüzey kalitesine etkisi

A (180 Mesh)					B (400 Mesh)					C (1200 Mesh)				
Daldırma sayısı + Sinterleme sayısı														
1+1	2+1	3+1	2+2	3+3	1+1	2+1	3+1	2+2	3+3	1+1	2+1	3+1	2+2	3+3
Kaplama kusurları varlığı (Dökülme, pullanma)														
-	+	+	-	-	-	+	+	-	-	-	+	+	-	+

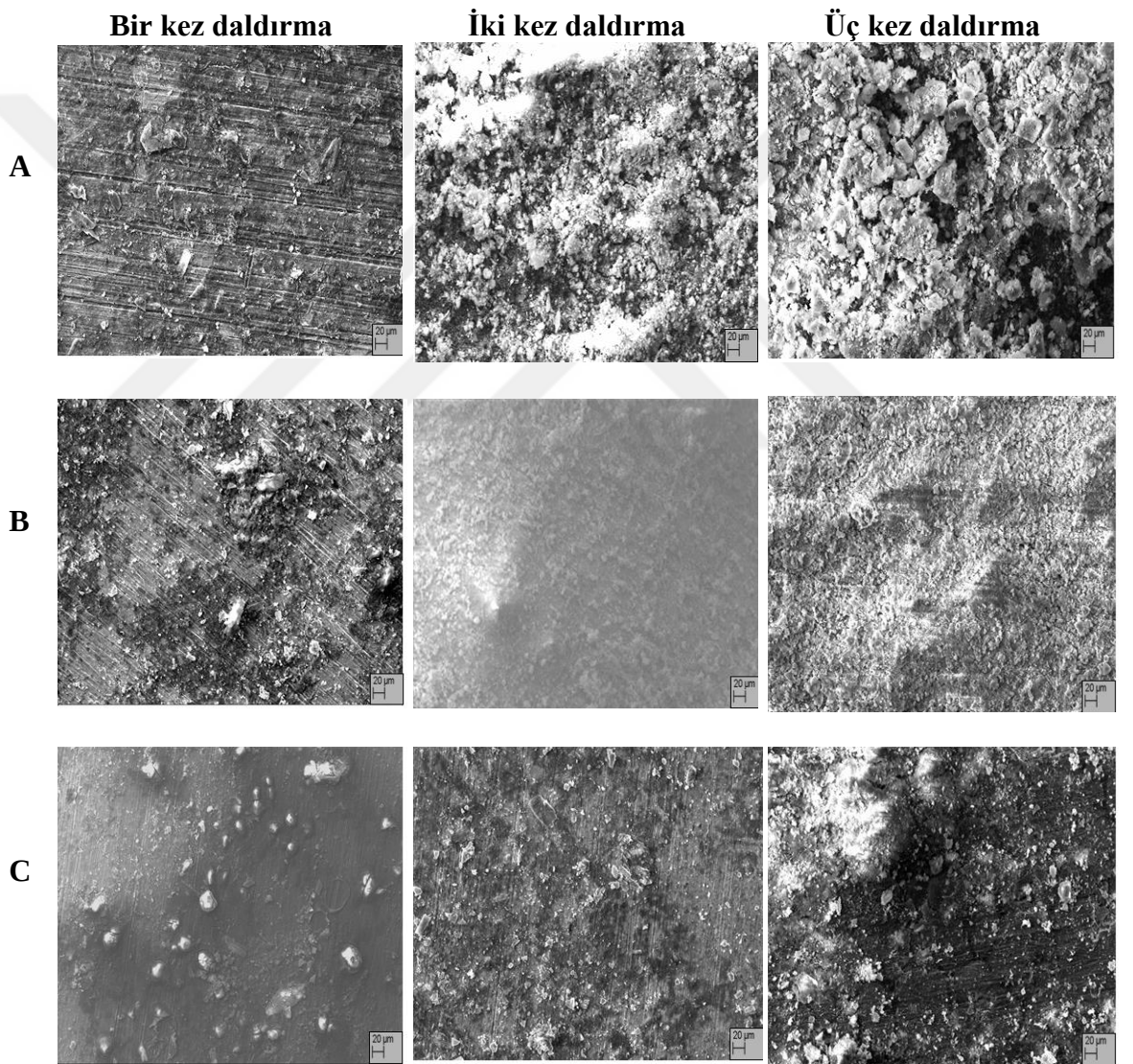
:- Yok, +: Mevcut

4.4. SEM İncelemeleri

Alüminyum numuneler Ca/P solüsyonu ile daldırma kaplama yöntemi kullanılarak iki farklı proses ile kaplanmıştır. Klasik sinterleme ve ardışık sinterleme olarak ayrılabilen bu iki yöntem ile yapılan kaplamalarda daldırma sayısına bağlı olarak yüzeyde oluşan morfolojik, elementel farklılıkları belirlemek amacı ile SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, EDS elementel analizi ve kaplamanın elementel olarak yüzeyde dağılımını gösteren yüzey haritalandırma işlemi yapılmıştır. Bu işlemler arada oluşan farkların tam olarak ortaya konması amacı ile sinterlenmemiş bir, iki ve üç kez daldırma işlemi uygulanmış numunelerde dahil olmak üzere tüm numunelere uygulanmıştır.

4.4.1. Daldırma ve Kurutma İşlemleri

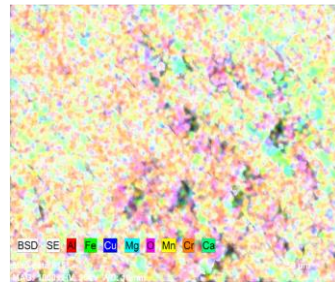
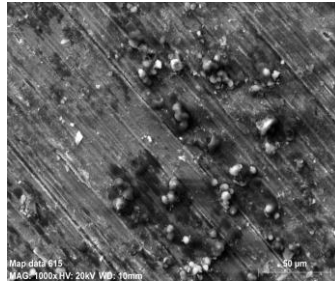
Daldırma ve kurutma işlemleri sonrasında numunelerin yüzeyleri SEM ile görüntülenip analiz edilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde daldırma sayısına ve yüzey kalitesine bağlı olarak yüzeyde tutunan kaplama malzemesinin yapısında farklılıklar gözlenmiştir. Bu farklılıklar Şekil 4.8’de verilmiştir.

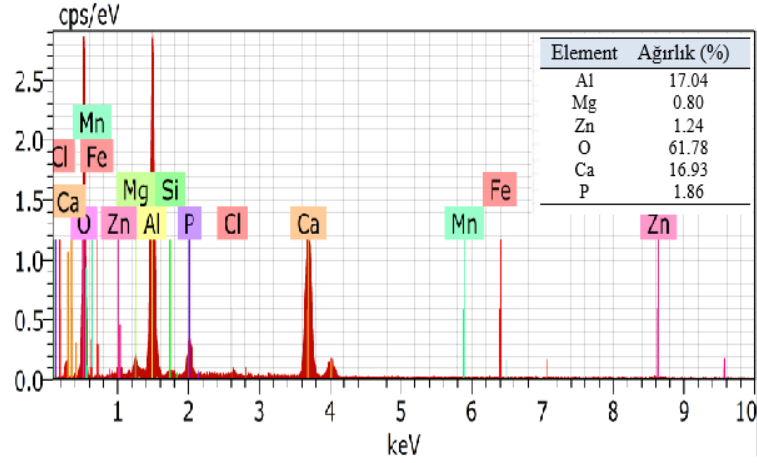


Şekil 4. 8. Daldırma ve kurutma yapılmış numunelerin SEM görüntüleri

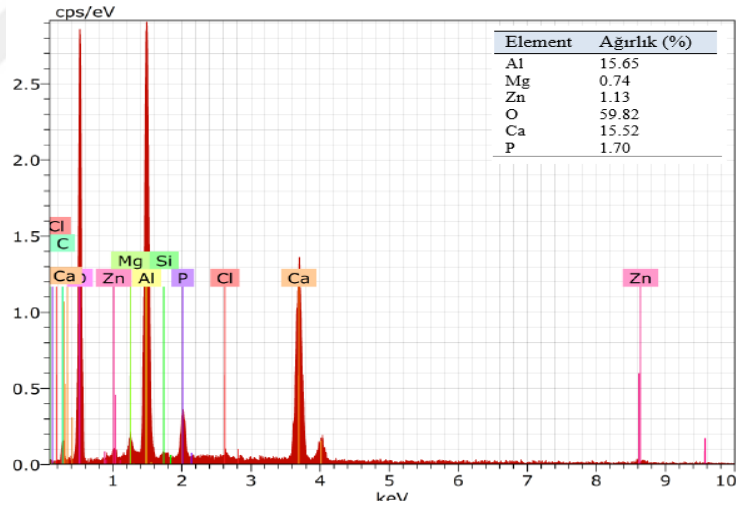
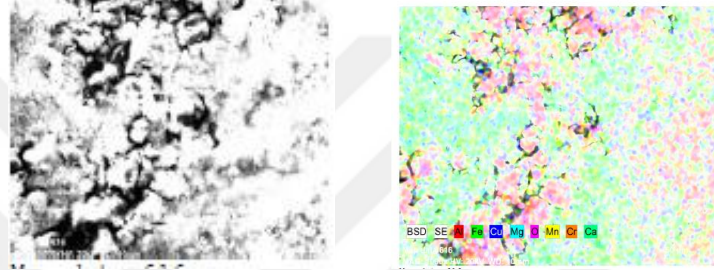
Sinterleme işlemi uygulanmamış numunelerde, bir kat daldırma ile üç farklı yüzey kalitesine sahip numuneler üzerinde kaplama solüsyonunun yüzeyde belirgin olmayan çok ince ve homojen olmayan tabakalar halinde tutunduğu, yüzeydeki zımpara izlerini kapatmadığı gözlenmiştir. Yüzeyde oluşmaya başlayan kaplama tabakasının dağınık ve seyrek olduğu görülmüştür. İki kat daldırma ile oluşan kaplama tabakasının dağılımının homojenleşmeye ve belirli bölgelerde yoğunlaşmaya başladığı gözlenmiştir. Yüzeyde bazı bölgelerdeki yoğunlaşmalardan dolayı girintili çıkıntılı yapılar oluşmaya başlamıştır. Üçüncü katın ardından yüzeydeki tabakanın kalınlaşıp yoğunlaşmaya başladığı tespit edilmiştir. A, B ve C grubu numuneler arasında A ve B grubu numunelerde tutunmanın nispeten daha fazla olduğu gözlenmiştir.

Sinterlenmemiş numunelere de karşılaştırma amacı ile EDS ve Yüzey haritalandırma işlemleri uygulanmıştır. Yüzey haritalandırma işlemi, 20.000 kV ve X ışını gönderme mesafesi 10 mm olarak ayarlanarak 1000 kat büyütmedeki alanlarda gerçekleştirilmiştir. Cihazda her elementin kendine has rengi bulunmaktadır ve yüzeydeki yoğun olan elementten gelen sinyaller renk kodları olarak yüzeyde şekillenmiş ve yüzey haritaları elde edilmiştir. Şekil 4.9, 4.10 ve 4.11’de sırasıyla sinterlenmemiş numunelerden bir kez daldırma, iki kez daldırma ve üç kez daldırma yapılmış numunelerin EDS analizleri ve yüzeylerin elementel harita görüntüleri verilmiştir.





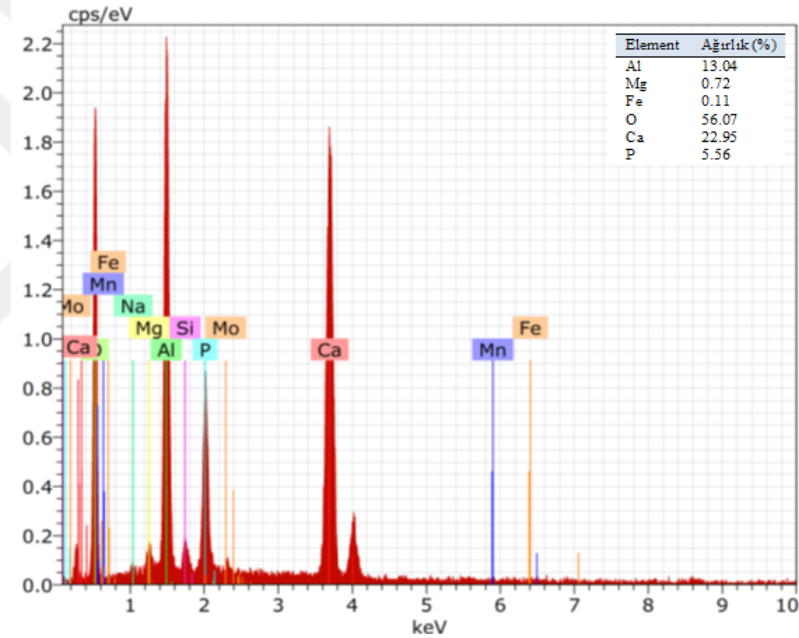
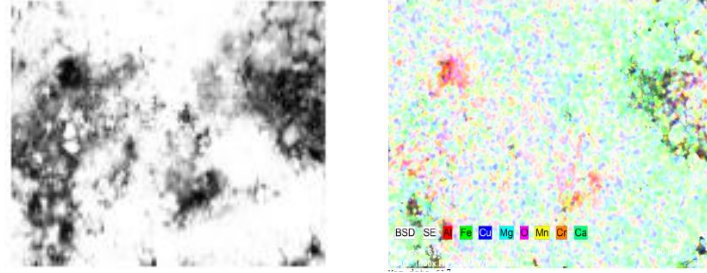
Şekil 4. 9. Sintersiz bir kez daldırma (A1-S0) numunesinin yüzey elementel haritası



Şekil 4. 10. Sintersiz iki kez daldırma (A2-S0) numunenin yüzey elementel haritası

Farklı daldırma sayılarında sinterlenmemiş numunelerin Yüzeylerinde oluşan tabakaların EDS analizlerinde (Çizelge 4.5) Al elementinin ağırlıkça oranı bir, iki ve üç kez daldırma işleminden sonra sırasıyla % 17.04, % 15.65 ve % 13.04 olarak, Ca oranı sırasıyla % 16.93, % 15.52 ve % 22.95, P oranı ise % 1.86, % 1.70 ve % 5.56 ve O oranı % 61.70, % 59.82 ve % 56.07 olarak tespit edilmiştir. Bu veriler ve yüzey haritalandırma görüntülerine dayanarak daldırma sayısı arttıkça Al ve O elementlerinin

ağırlıkça yüzdelерinin azaldığı Ca ve P yüzdelерinin ise arttığı söylenebilir. Ayrıca yüzey haritalandırma fotoğraflarından bir kez daldırma işleminden sonra altlıktan gelen Al alaşımını oluşturan elementlerin yüzeyde daha fazla etkin olduğu, kaplama malzemesinden gelen Ca ve P miktarının az olduğu, daldırma sayısı arttıkça Ca ve P miktarlarının arttığı ancak Al ve O miktarının azaldığı söylenebilir.



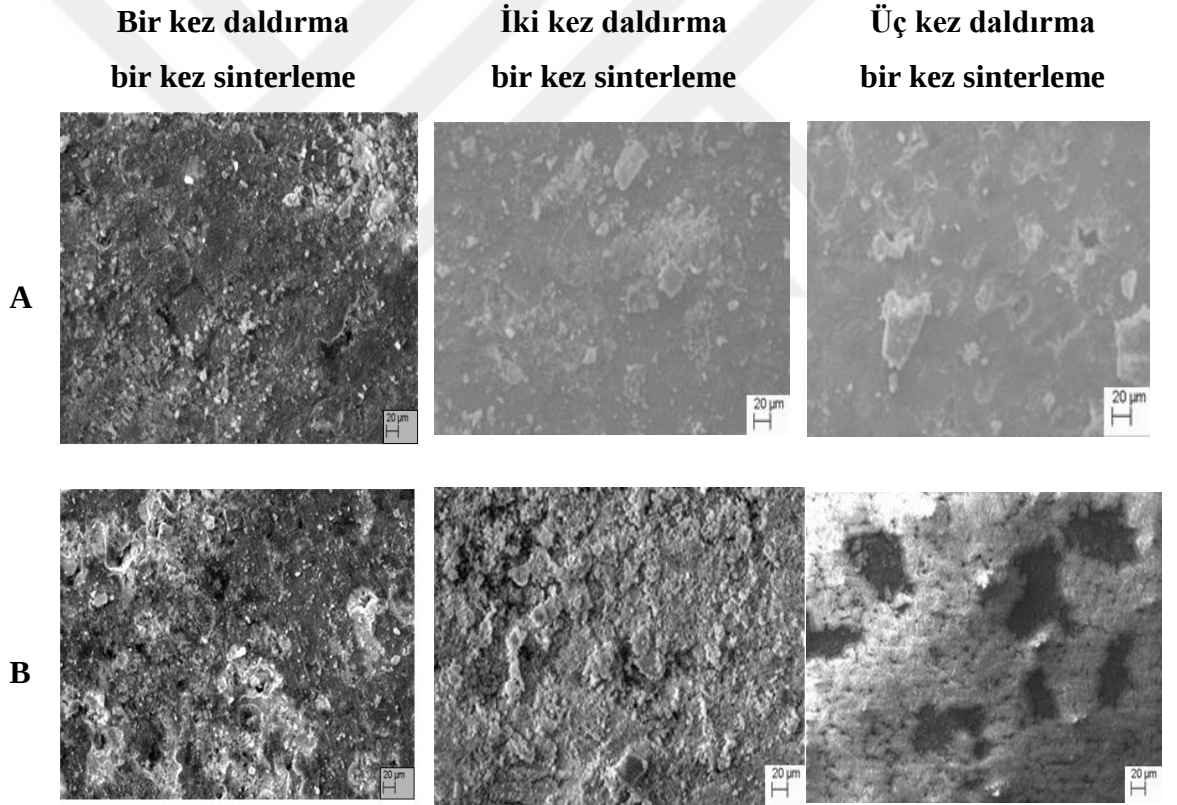
Şekil 4. 11. Sintersiz üç kez daldırma (A3-S0) numunenin yüzey elementel haritası

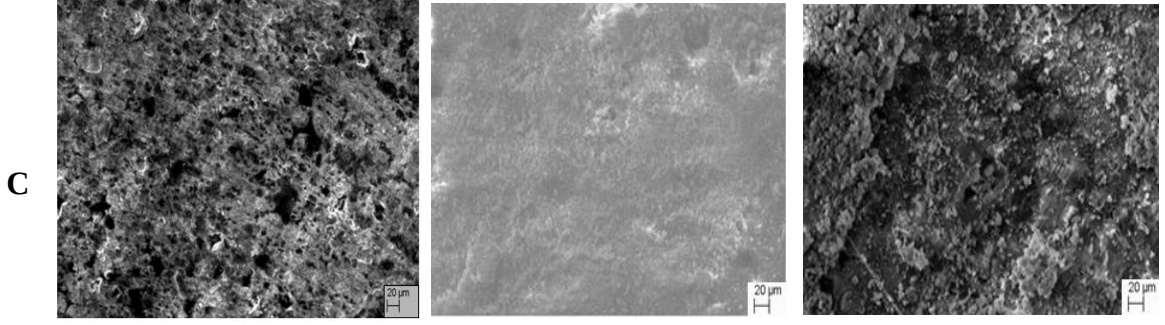
Çizelge 4. 5. Sinterlenmemiş numunelerin EDS elementel oranları

Element	Oran (%)		
	Daldırma sayısı		
	1	2	3
O	61.78	59.82	56.07
Al	17.04	15.65	13.04
Ca	16.93	15.52	22.95
P	1.86	1.70	5.56
Zn	1.24	1.13	-
Mg	0.80	0.74	0.72

4.4.2. Klasik Kaplama İşlemleri

Farklı yüzey kalitesine sahip alüminyum numunelerin istenen kaplama kalınlığına ulaşmaya kadar tekrarlı daldırma ve arkasından sinterleme işlemi yapılan klasik sinterleme yöntemi ile kaplanması sonucunda numunelerden SEM görüntüleri alınmış ve numuneler arasında yüzey kalitesine ve daldırma sayısına bağlı olarak farklılıklar olduğu gözlenmiştir. Bir kez daldırma bir kez sinterleme, iki kez daldırma bir kez sinterleme, üç kez daldırma bir kez sinterleme işlemine ait SEM görüntüleri Şekil 4.12’de verilmiştir.

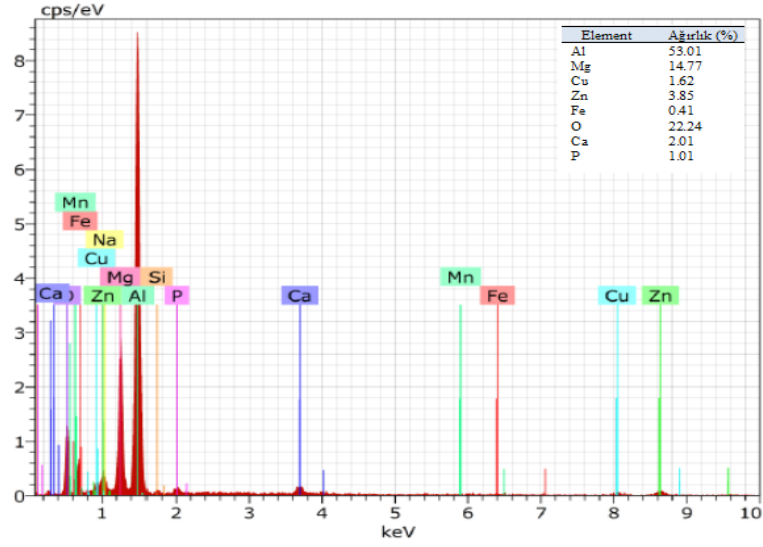




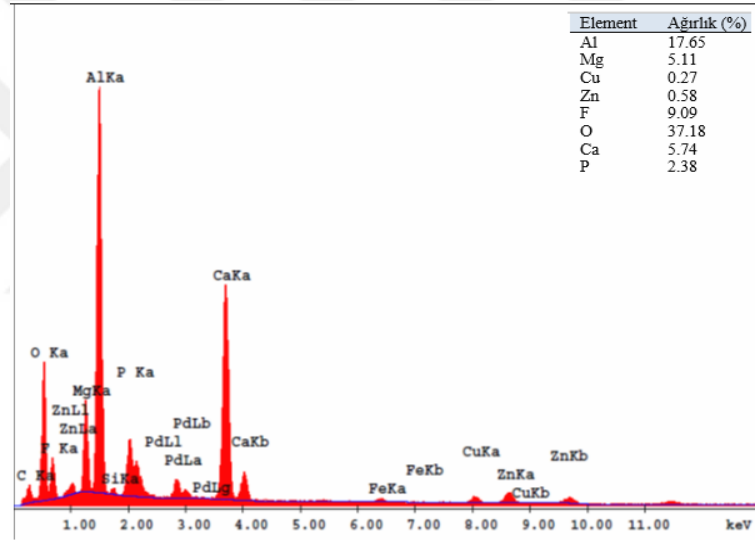
Şekil 4. 12. Klasik yöntemle kaplanmış numunelerin SEM görüntüleri

Bir kat daldırma bir kez sinterleme işlemi görmüş numunelerde tüm yüzey kalitelerinde yüzeyde ince bir film tabakası oluşmuştur. Yüzeyde oluşan ince tabakanın altında zımpara izleri mevcuttur. Farklı kalınlıkta homojen görünümlü bir tabaka yapısı görülmektedir. Daldırma sayısı arttıkça kaplama kalınlığının arttığı ancak kaplama kalınlıklarının yüzeyde homojen oluşmadığı özellikle üç kez daldırma bir kez sinterleme ile üretilen numunelerde yüzeyde homojen olmayan kaplama tabakası, boşluklu yapı ve dökülmeler gözlenmiştir. Ayrıca, A ve B grubu numunelerin yüzeyleri C grubu numunelerin yüzeylerinden daha homojen bir yapıya sahip görülmekte ve yüzeyde çatlak görülmemektedir. Kaplama malzemesinin genişleyerek altlık malzemesini tam anlamıyla kaplamadığı görülmüştür. İki kez daldırma bir kez sinterleme ile üretilen numunelerin yüzeyinde oluşan kaplama malzemesinin dağılımı homojenleşmeye başlamıştır. Daldırma sayısının artmasıyla yüzeyde yoğunlaşmalar oluşmuştur. Görüntülerde bazı bölgelerde boşluklar bulunmaktadır. Bu boşluklar kaplamanın zayıf olduğu bölgeleri işaret etmektedir. Üç kez kaplama bir kez sinterleme ile üretilen numunelerinin görüntülerinde kaplama kalınlığının artmasıyla birlikte yüzeyde girintili çıkıntılı yapılar oluşmuştur. Kaplamanın az olduğu bölgelerde altlık malzemesinden kaynaklı koyu renkli bölgeler oluşmuştur. Kaplamanın yoğun oluşmaya başladığı bölgelerde açık renk hakimdir. C grubunda yer alan SEM görüntüsünde A ve B grubuna göre kaplamanın daha az homojen olduğu ve yer yer boşluklu yapı olduğu görülmektedir.

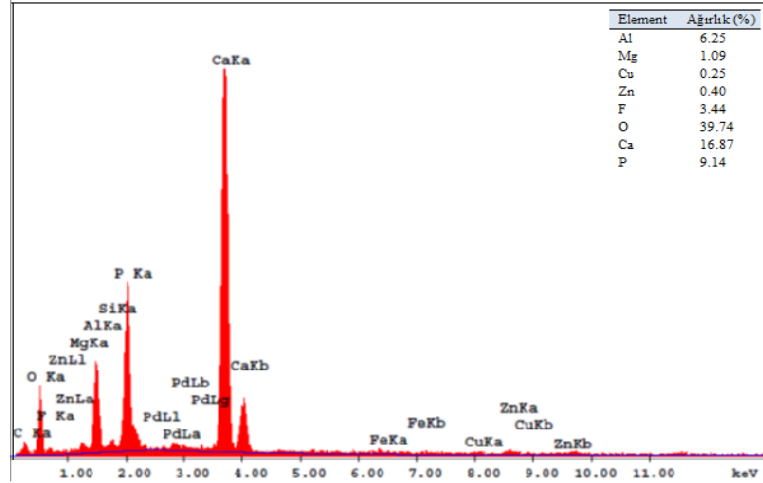
Klasik sinterlenmiş 180 meshlik yüzey kalitesine sahip numunelerden bir, iki ve üç kez daldırma yapılarak 1 kez sinterlenen numunelerinin EDS analizleri sırasıyla Şekil 4.13 - 4.15'te verilmiştir.



Şekil 4. 13. Bir kez daldırma bir kez sinterleme ile üretilen numunelerin (A1-S1) EDS analizi



Şekil 4. 14. İki kez daldırma bir kez sinterleme ile üretilen numunelerin (A2-S1) EDS analizi



Şekil 4. 15. Üç kez daldırma bir kez sinterleme ile üretilen numunelerin (A3-S1) EDS analizi

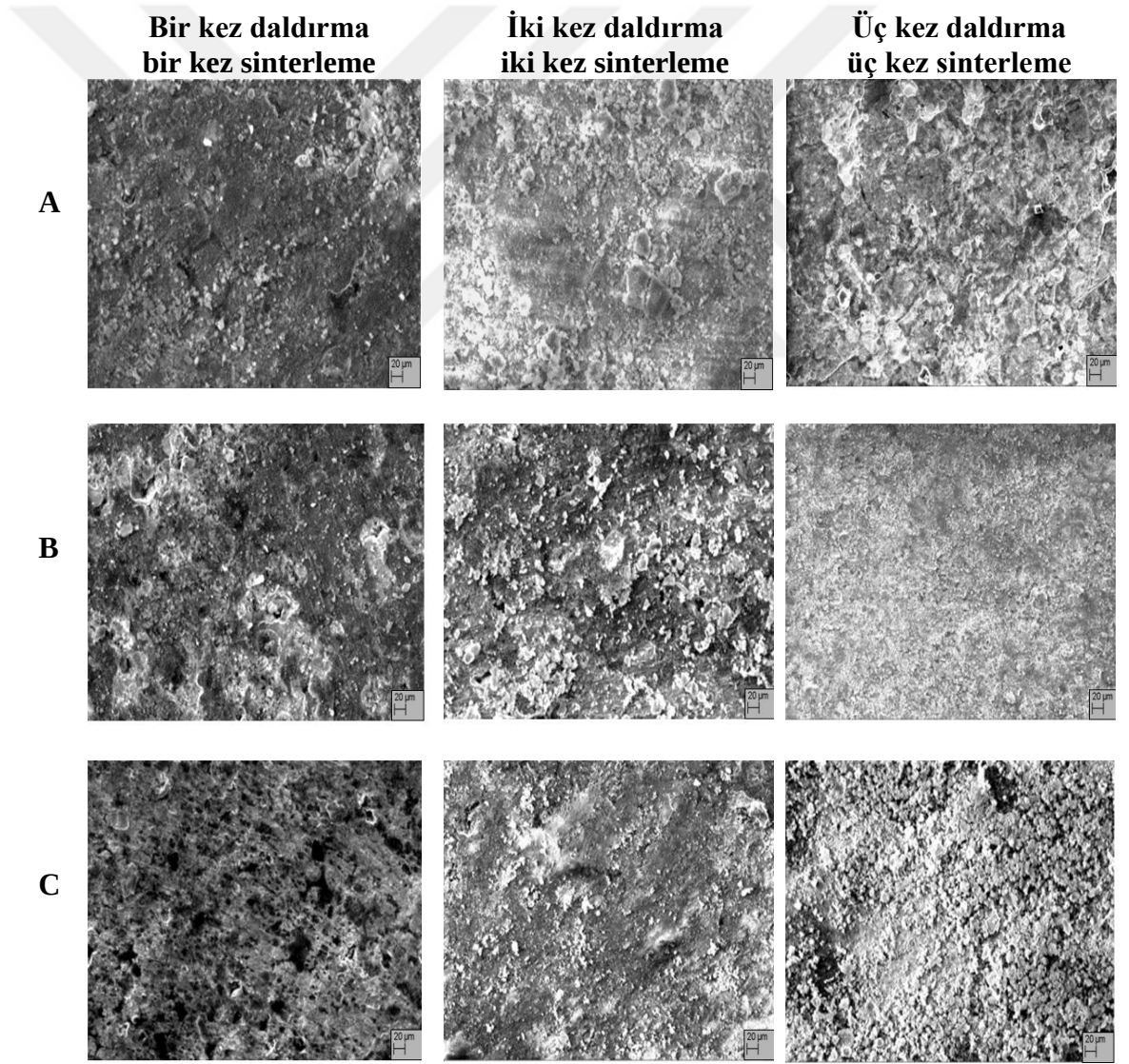
Yüzeyde oluşan tabakanın EDS analizlerinde (Çizelge 4.6) Al elementinin bir, iki ve üç kez daldırma sonucunda ağırlıkça oranı sırasıyla %53.01, %17.65 ve % 6.25 olarak, Ca oranı sırasıyla % 2.01, % 5.74 ve % 16.87, P oranı ise % 1.01, % 2.38 ve % 9.14 ve O oranı % 22.24, %37.18 ve % 39.74 olarak tespit edilmiştir. Elementel analiz verilere göre daldırma sayısı arttıkça Ca, P ve O oranları ağırlıkça artarken, altlık malzemesinden gelen Al, Mg, Zn, Cu, Fe gibi elementlerin yüzdeleri daldırma sayısı arttıkça azalmıştır.

Çizelge 4. 6. Klasik yöntemle kaplanmış numunelerin elementel yüzdeleri

Element	Oran (%)		
	Daldırma Sayısı		
	1	2	3
Al	53.01	17.65	6.25
Mg	14.77	5.11	1.09
Cu	1.62	0.27	0.25
Zn	3.85	0.58	0.40
Fe	0.41	-	-
F	-	9.09	3.44
O	22.24	37.18	39.74
Ca	2.01	5.74	16.87
P	1.01	2.38	9.14

4.4.3. Ardışık Sinterleme ile Kaplama İşlemleri

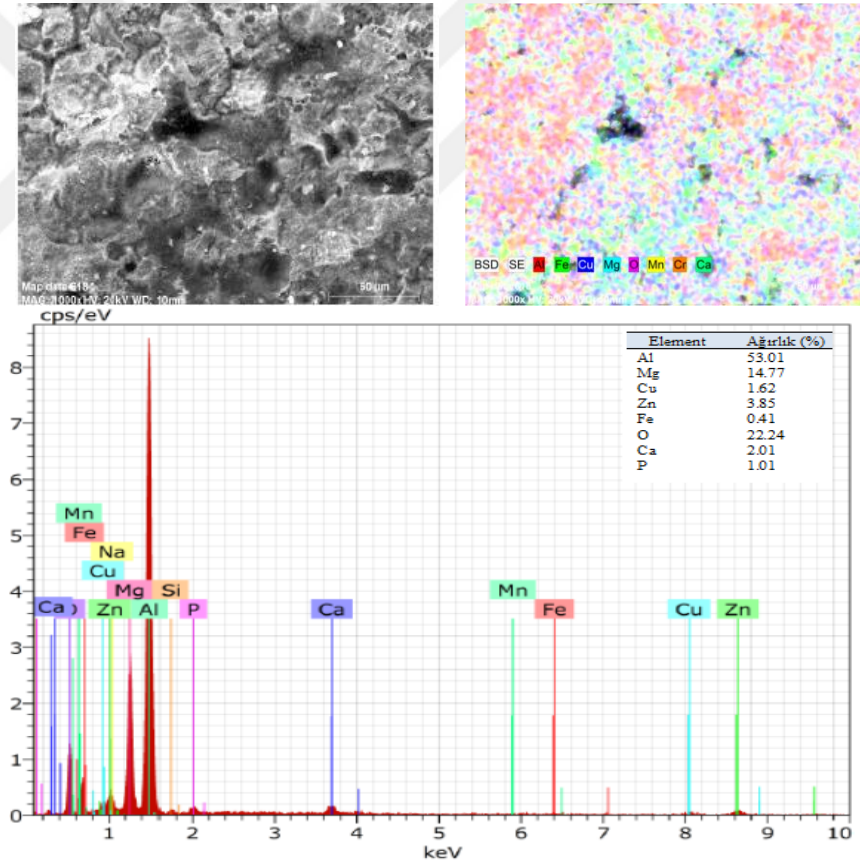
Farklı yüzey kalitesine sahip Alüminyum numunelerin ardışık daldırma ve arkasından sinterleme işlemi uygulanarak kaplanması sonucunda numunelerden SEM görüntüleri alınmış ve numuneler arasında yüzey kalitesine ve sinterleme sayısına bağlı olarak farklılıklar olduğu gözlenmiştir. İki kez daldırma iki kez sinterleme, üç kez daldırma üç kez sinterleme işlemine ait SEM görüntüleri ile bir kez daldırma bir kez sinterleme işlemine ait SEM görüntüleri karşılaştırma amacı ile Şekil 4.16'da verilmiştir.



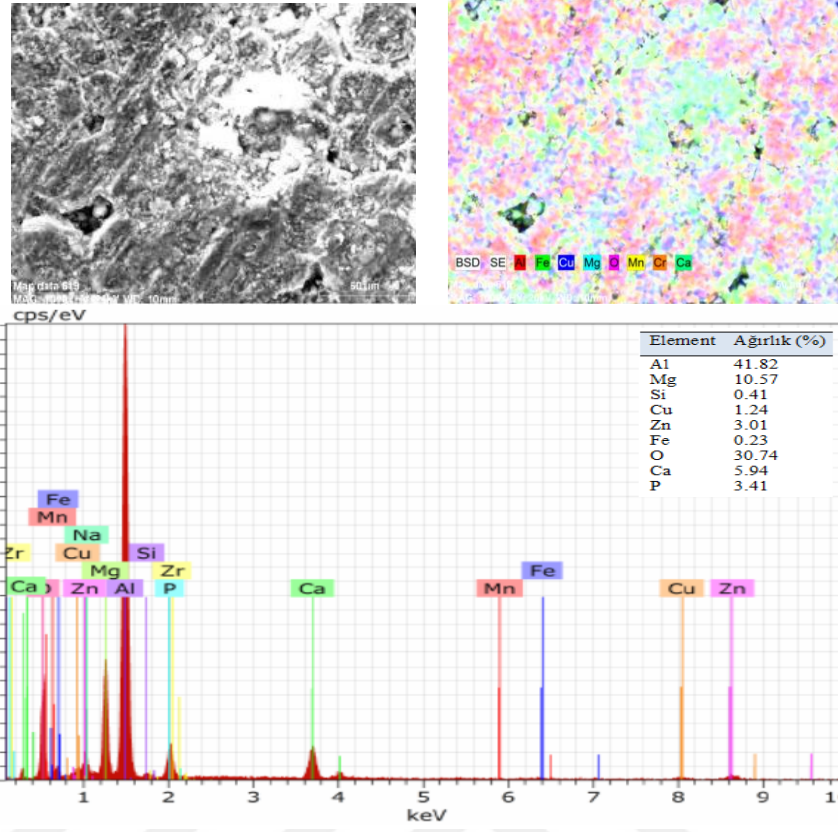
Şekil 4. 16. Ardışık yöntemle kaplanmış numunelerin SEM görüntüleri

İki kez daldırma iki kez sinterleme yapılmış numuneler üzerinde oluşan kaplama tabakasının daha homojen ve yoğun olduğu ve tüm yüzeyde tutunduğu gözlenmiştir. Yüzeylerde dökülme, çatlama gibi yüzey kusurları mevcut değildir. C grubu (iki kez daldırma iki kez sinterleme) numunelerin kaplamalarının daha homojen ve kesintisiz olduğu görülmektedir. Kplama malzemesine işaret eden yapılar daha belirgin şekilde oluşmuştur. Ardışık olarak üç kez gerçekleştirilen sinterleme işlemiyle kaplama malzemesinin yüzeye nüfus etme oranı artmıştır. 400 ve 1200 meshlik numunelerde kaplama boşluksuz ve homojen dağılımlı şekilde gerçekleştirilmiştir.

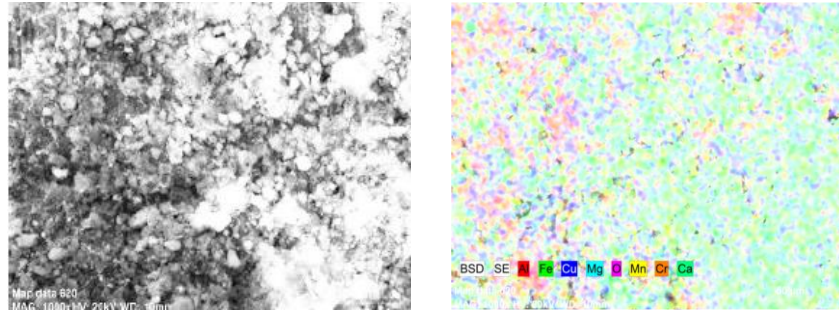
Şekil 4.17’de A grubu numunenin bir kez daldırma bir kez sinterleme, Şekil 4.18’de B grubu numunenin iki kez daldırma iki kez sinterleme, Şekil 4.19’da ise C grubu numunenin üç kez daldırma ve üç kez sinter numunesine ait yüzey elementel haritası yer almaktadır.

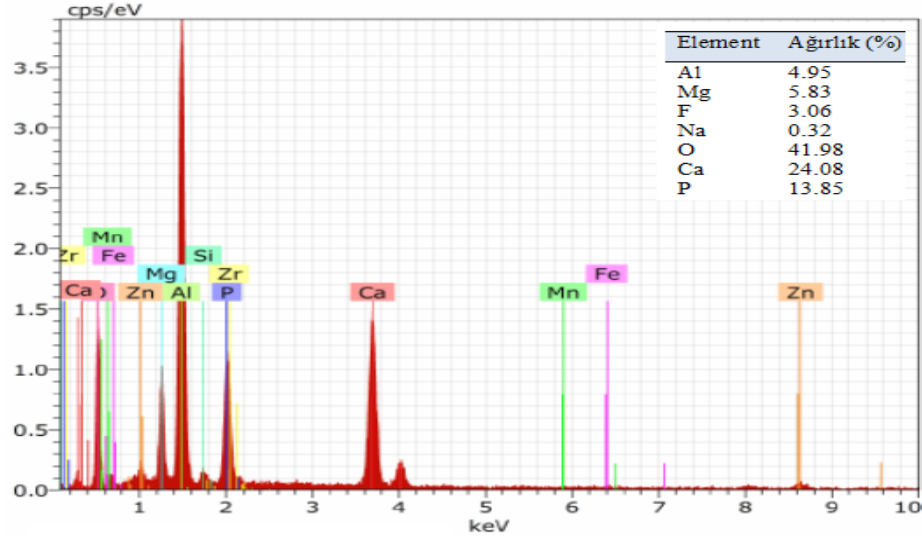


Şekil 4. 17. Bir kez daldırma bir kez sinterleme ile üretilmiş (A1-S1) numunenin yüzey elementel haritası



Şekil 4. 18. İki kez daldırma iki kez sinterleme ile üretilen (B2-S2) numunenin yüzey elementel haritası





Şekil 4. 19. Üç kez daldırma üç kez sinterleme ile üretilmiş (C3-S3) numunenin yüzey elementel haritası

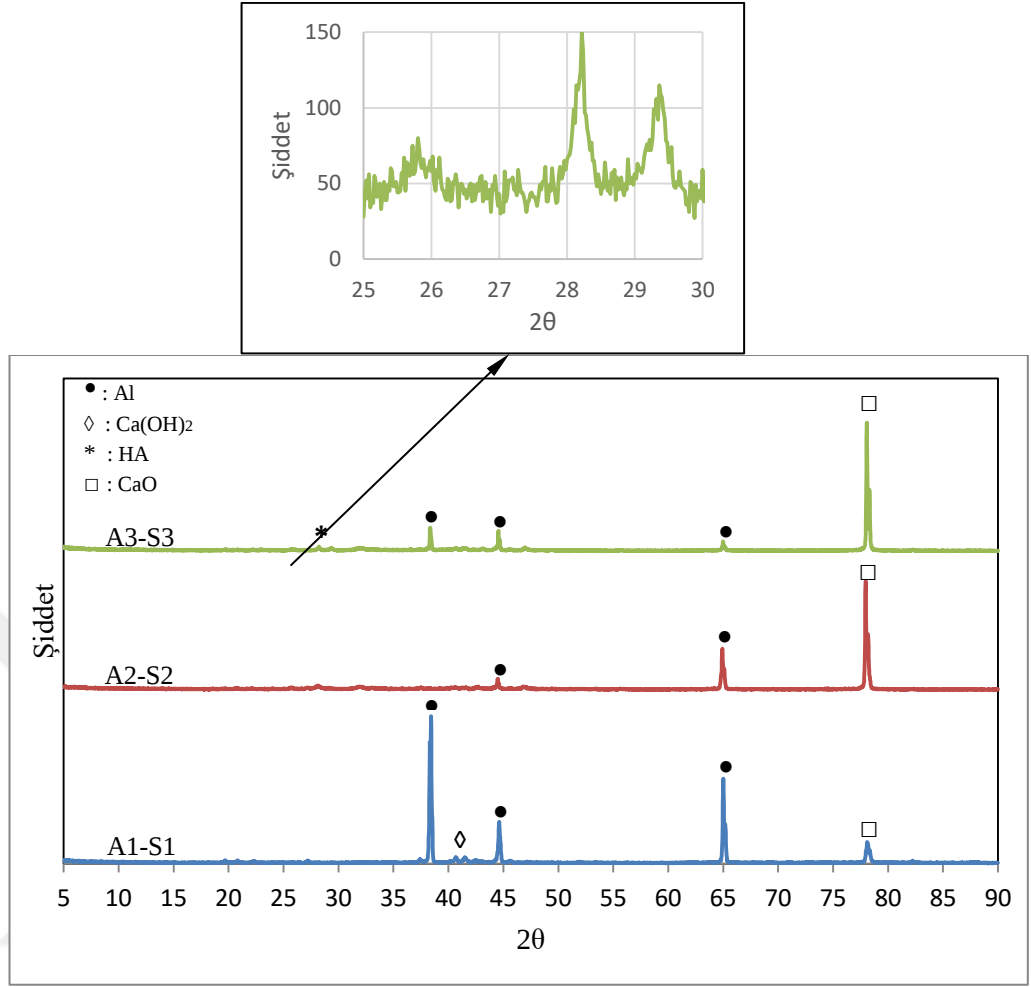
Yüzeylerde oluşan tabakanın EDS analizlerinde (Çizelge 4.7) Al elementinin bir, iki ve üç kez daldırma sonucunda ağırlıkça oranı sırasıyla % 53.01, % 41.82 ve % 4.95 olarak, Ca oranı sırasıyla % 2.01, % 5.94 ve % 24.08, P oranı ise % 1.01, % 3.41 ve % 13.85 ve O oranı % 22.24, %30.74 ve % 41.98 olarak tespit edilmiştir. Altlık elementinden gelen elementlerin miktarlarının azalıp kaplama malzemesinden gelen Ca, P ve O miktarlarının artışı kaplama malzemesinin yüzeye bütünleştiğini ifade etmektedir. Bu saptama yüzey haritalama görüntüleri ile desteklenmektedir.

Çizelge 4. 7. Ardışık yöntemle kaplanmış numunelerin elementel yüzdeleri

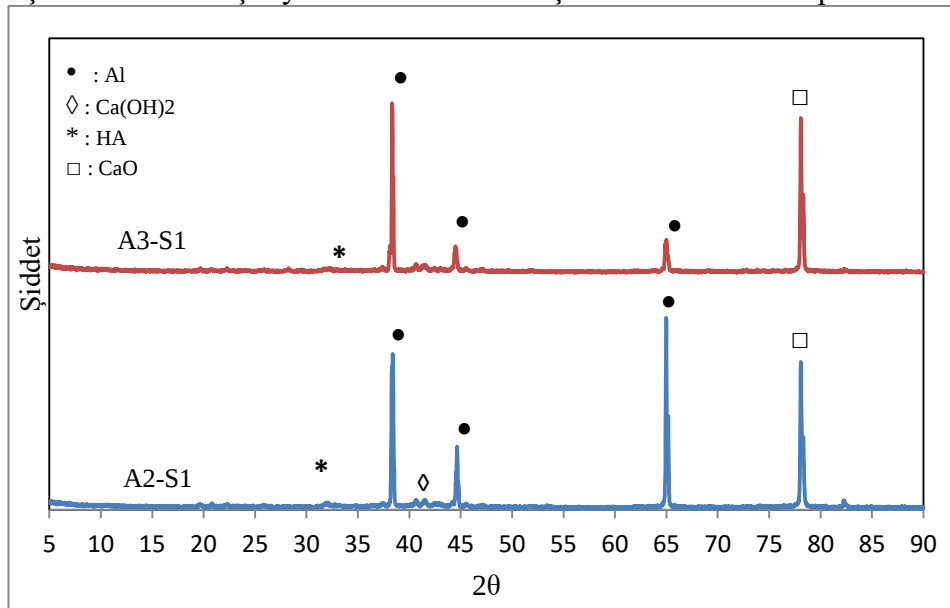
Element	Bir kez daldırma Bir kez sinterleme	İki kez daldırma İki kez sinterleme	Üç kez daldırma üç kez sinterleme
Al	53.01	41.82	4.95
Mg	14.77	10.57	5.83
Cu	1.62	1.24	-
Zn	3.85	3.01	-
Fe	0.41	0.23	-
O	22.24	30.74	41.98
Ca	2.01	5.94	24.08
P	1.01	3.41	13.85

4.5. XRD Analizi

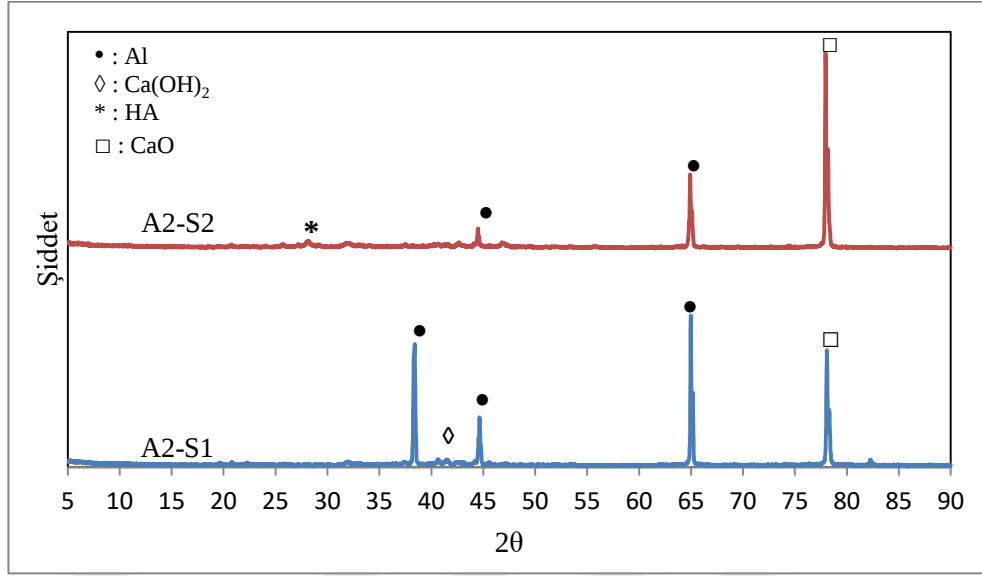
Klasik ve ardışık sinterleme yöntemleriyle kaplanmış numunelerin XRD paternleri Şekil 4.20-23'te verilmiştir. XRD analiziyle numunelerde oluşan fazların tespiti yapılmış ve pik şiddetlerindeki değişimler gözlemlenmiştir. Ardışık yöntemle bir kez daldırılıp bir kez sinterlenerek üretilen numunelerde alüminyum miktarı yüzeyde oluşan ince film tabakasından dolayı yüksek miktardadır ve altlık malzemesinde mevcut olan elementlerin oluşturduğu bileşikler yapıda mevcuttur. Ardışık yöntemde sinterleme sayısı arttıkça yapıdaki alüminyum miktarı azalmış kaplama malzemesi bileşiklerinin miktarı artmıştır. Klasik yöntemle sinterlenen numunelerde ise alüminyum değişim oranlarında belirgin bir fark gözlenmemiştir. Daldırma sayısının artmasının farklı bir faz oluşumuna sebep olmadığı görülmektedir. Kaplama malzemesinde oluşabilecek fazların piklerinde kısmi artış gözlenmiştir. Ardışık ve klasik yöntemle sinterlenmiş numunelerin karşılaştırmasının yer aldığı Şekil 4.22 ve Şekil 4.23'de ardışık sinterleme numunesinde alüminyum varlığının klasik sinterleme numunesine göre daha az olduğu ve numunede kaplama malzemesinden oluşabilecek fazların miktarlarının fazla olduğu gözlenmiştir. Grafiklerde oluşabilecek olası fazlar ise; CaO, MgO, Ca(OH)₂, trikalsiyum fosfattır.



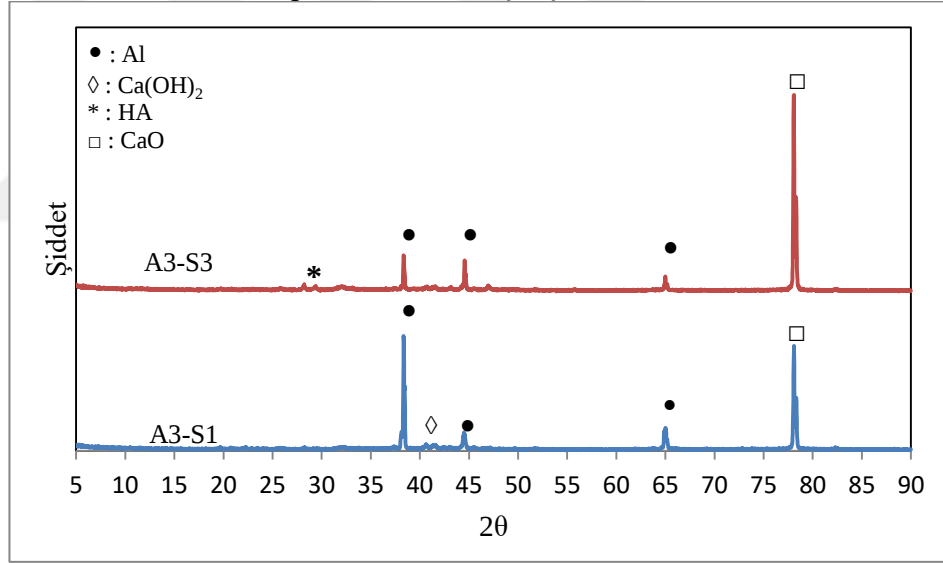
Şekil 4. 20. Ardışık yöntemle sinterlenmiş numunelerin XRD paternleri



Şekil 4. 21. Klasik yöntemle sinterlenmiş numunelerin XRD paternleri



Şekil 4. 22. İki kez daldırma uygulanmış klasik ve ardışık kaplanmış numunelerin XRD paternlerinin karşılaştırılması



Şekil 4. 23. İki kez daldırma uygulanmış klasik ve ardışık kaplanmış numunelerin XRD paternlerinin karşılaştırılması

4.6. Mikro Çizik Testi

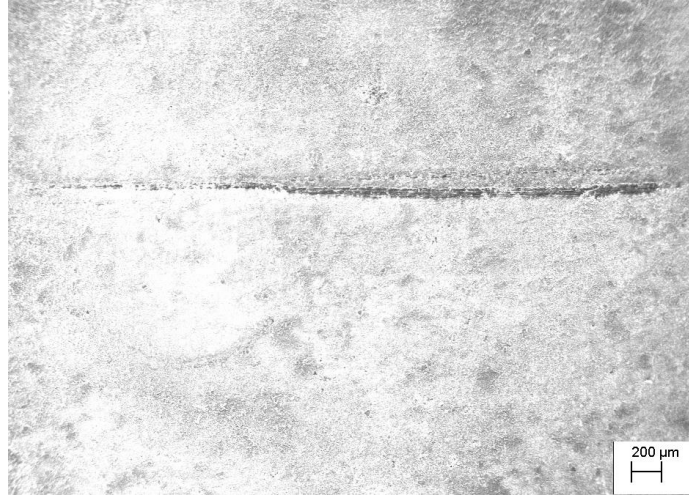
Üç farklı yüzey kalitesine sahip altlıklar üzerine klasik ve ardışık kaplama yöntemleri uygulanmış ve kaplamanın mekanik özelliklerini belirlemek amacıyla mikro çizik testi yapılmıştır. Çizik testi sonuçları sinterleme işlemlerine göre karşılaştırılmıştır.

Aynı zamanda çizik testi uygulanmış numunelerde oluşan çiziklerin kalınlıkları ölçülerek çizik sertlikleri hesaplanmıştır. Çizik kalınlığını ölçmek için aynı büyütmelerde çizik boyu beş bölgeye ayrılmıştır ve her bölgeden üç farklı yerden kalınlık ölçülmüştür. Çizik başladığı ve bittiği bölgeler dikkate alınmayıp homojen çizik oluşan bölgeler eşit aralıklarla bölünerek ve her kısımdan en az üç ölçüm yapılarak çizik kalınlıkları tespit edilmiştir. Sinterlenmemiş ve klasik yöntemle sinterlenmiş numunelerde gevrek ve zayıf oluşan kaplamalar nedeniyle çizik testi gerçekleştirilememiş, ölçü alınabilecek ve karşılaştırma yapılabilecek çizik görüntüleri elde edilememiştir. Ardışık sinterleme yapılan numunelerde mikro çizik testi yapılmış ve numuneler arası farklılıklar gözlenmiştir. Elmas ucun oluşturduğu izler ince ve yüzeysel oluşursa kaplama malzemenin sert, izler derin oluşuyorsa kaplama malzemesinin yumuşak olduğu anlaşılır. Ardışık sinterleme numunelerinde oluşan çiziklerde bir kez daldırma bir kez sinterlemede izler daha derin oluşurken sinterleme sayısı arttıkça çizikler daha yüzeysel hal almıştır.

A, B ve C grubu numunelerde çizik boylarının tespiti için alınan SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.24- 4.26'da yer almaktadır. (a) bir kat daldırma bir kez sinterleme, (b) iki kat daldırma iki kez sinterleme, (c) üç kat daldırma üç kez sinterleme işlemi numunelerine aittir.



a)

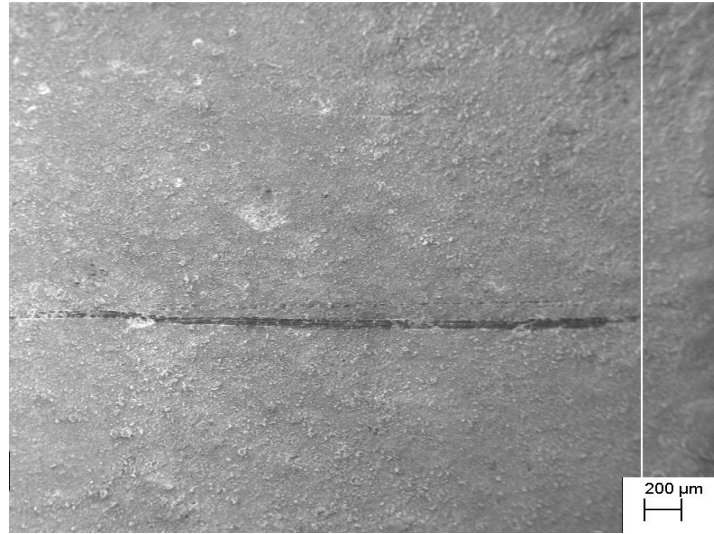


(b)

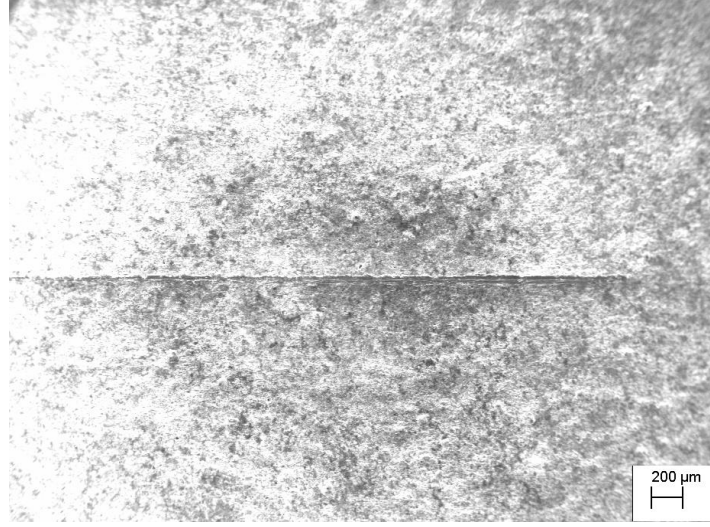


(c)

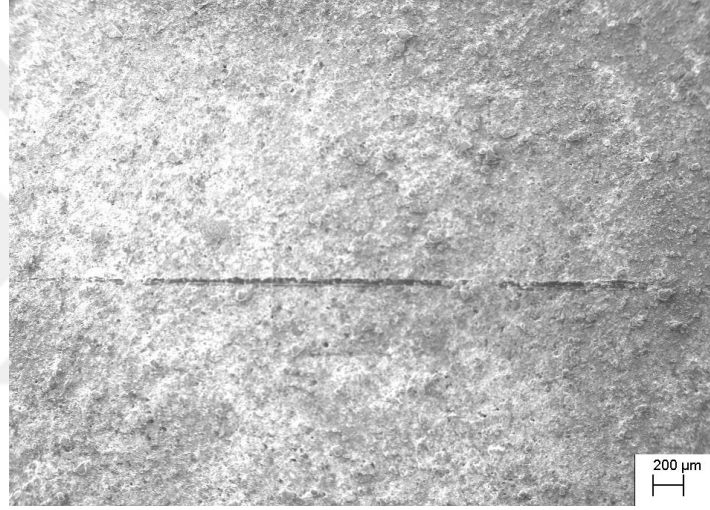
Şekil 4. 24. A grubu çizik SEM görüntüleri (a) A1-S1, (b) A2-S2, (c) A3-S3



(a)

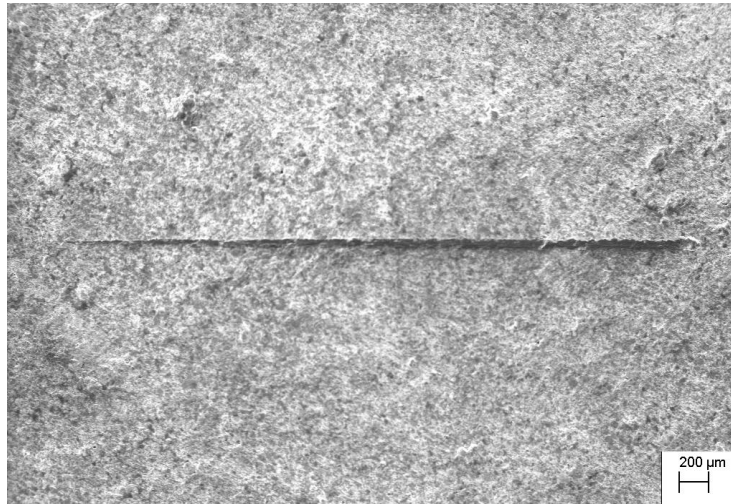


(b)

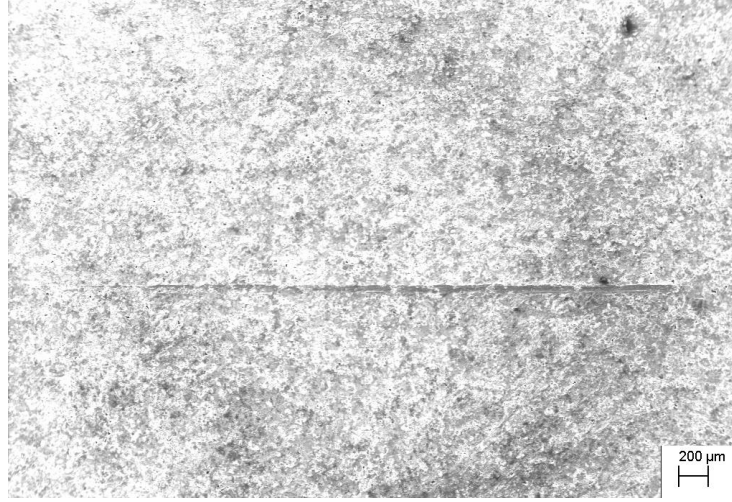


(c)

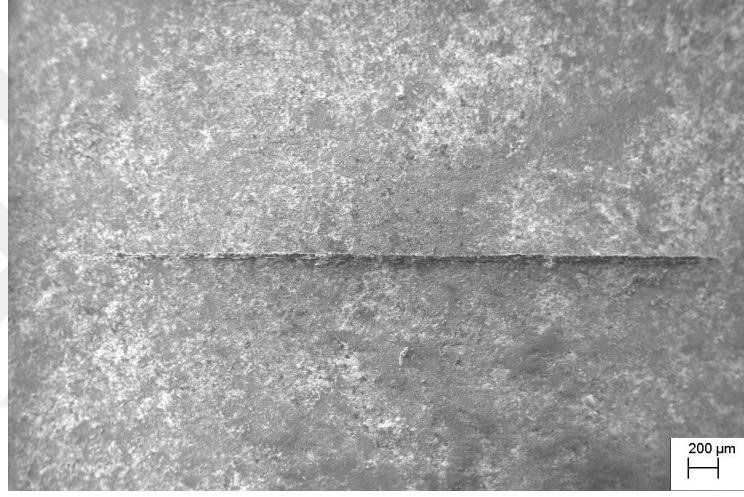
Şekil 4. 25. B grubu çizik SEM görüntüleri (a) B1-S1 (b) B2-S2 (c) B3-S3



(a)



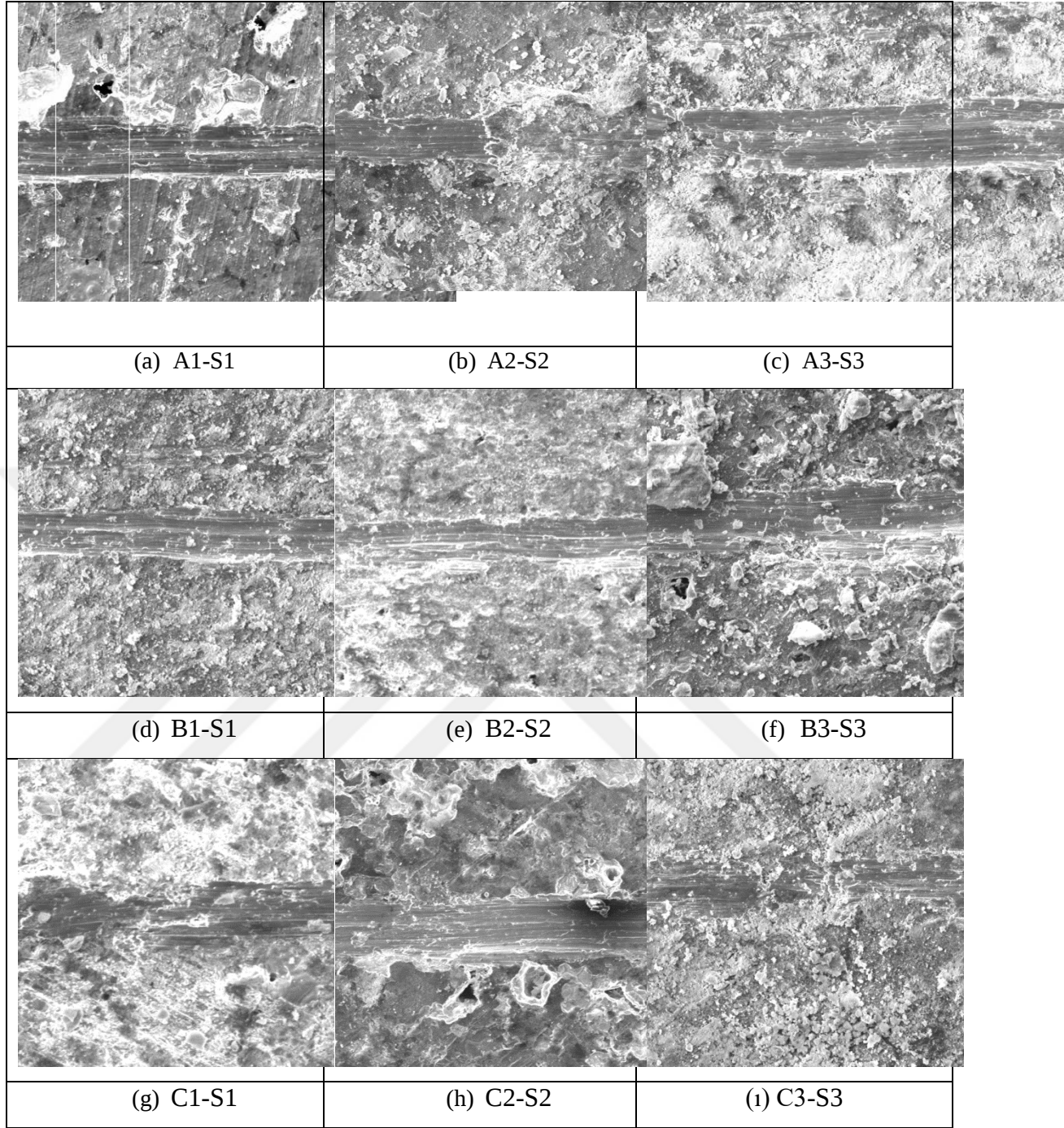
(b)



(c)

Şekil 4. 26. C grubu çizik SEM görüntüleri (a) C1-S1, (b) C2-S2, (c) C3-S3

Şekil 4.27’de sırasıyla A, B, C grubu numunelerin çizik genişliği ölçümü sırasında alınan SEM görüntüleri yer almaktadır. Çizelge 4.8’de ise A, B ve C grubu numunelerin yüzeyinde oluşan çizik genişlik ölçüm ortalamaları mevcuttur. Genişlik ölçüm görüntüleri incelendiğinde tüm yüzeylerde bir kez daldırma bir kez sinterleme numunelerinde çizik etrafında topaklanma, çapaklanma azdır. Sinterleme sayısı arttıkça kaplama kalınlığı da arttığından dolayı çizik etrafında oluşan birikmelerde artış gözlenmiştir.



Şekil 4. 27. A, B ve C grubu numunelerin çizik makroskobik görüntüleri (a) A1-S1, (b) A2-S2, (c) A3-S3, (d) B1-S1, (e) B2-S2, (f) B3-S3, (g) C1-S1, (h) C2-S2, (i) C3-S3

Çizelge 4. 8. Ardışık kaplanmış numunelerin çizik genişlikleri

	Çizik Genişliği (µm)		
	A grubu	B grubu	C grubu
Bir kez daldırma bir kez sinterleme	65,94±1,61	80,34±1,75	59,99±2,79
İki kez daldırma iki kez sinterleme	52,74±12,53	60,87±5,34	62,72±3,15
Üç kez daldırma üç kez sinterleme	62,4±0,83	50,50±5,33	45,79±1,78

Çizelge 4.8’de üç farklı yüzeyin çizik testi sonucunda ölçülen izin genişlikleri karşılaştırıldığında; B ve C grubu numunelerde sinterleme sayısı arttıkça çizik genişliklerinde azalma görülmektedir. A grubu numunelerde ise iki kez daldırma iki kez sinterleme işlemiyle azalan çizik genişlikleri üç kez daldırma üç kez sinterleme işleminden sonra tekrar artış göstermiştir. Genişliğin azalması yüzeylerde çizilmeye karşı olan direncin arttığını göstermektedir. A grubu numunelerde iki kez daldırma iki kez sinterleme işleminden sonra yüzeyin çizilmeye karşı olan direnci artmışken üç kez daldırma üç kez sinterlenmiş numunelerde çizilmeye karşı olan direnç azalmıştır. B grubu numunelerde sinterleme sayısı arttıkça yüzeylerin çizilmeye karşı olan direnci artmaktadır. C grubu numunelerde iki kez daldırma iki kez sinterleme işleminden sonra çizik genişliği artarken üç kez daldırma üç kez sinterleme işlemi uygulanmış numunelerde çizik genişlikleri azalmıştır.

Üç farklı yüzey kalitesine sahip numuneler üzerine yapılan kaplamaların çizik genişlikleri ölçülerek ortalamaları ve standart sapmaları hesaplanmıştır. Genişlik ölçümleri yapılan numunelerin sertlikleri hesaplanıp sinterleme işleminin malzeme sertliğine olan etkisi incelenmiştir. Çizelge 4.11’de ise üç farklı yüzeyin sertlik değerleri bulunmaktadır.

$$\text{Çizik sertliği} = k \times F_n / W^2$$

Burada;

F_n = Uygulanan normal yük (N)

W = Çizik genişliği (mm)

k = 2.31 (sabit)

Üç farklı yüzey yüzey kalitesine sahip numuneler üzerine uygulanan kaplamaların sertlik değerleri çizik genişliği ortalaması değişimleriyle benzerlik göstermektedir. B grubu numunelerde sinterleme sayısı arttıkça malzeme sertliği daha belirgin olarak artmıştır. A grubu numunelerde en yüksek sertlik değeri iki kez daldırma iki kez sinterleme ile 1848 MPa olarak elde edilirken B grubunda üç kez daldırma üç kez sinterleme numunelerinde 1850 MPa olarak, C grubundaki numunelerde ise üç kez daldırma üç kez sinterleme yapılmış numunelerde 2310 MPa olarak en yüksek sertlik değeri elde edilmiştir.

Çizelge 4. 9. A, B ve C grubu numunelerin sertlik değerleri

	Sertlik Değerleri (MPa)		
	A grubu (180 mesh)	B grubu (400 mesh)	C grubu (1200 mesh)
Bir kez daldırma	1100	722	1283
Bir kez sinterleme			
İki kez daldırma	1848	1247	1216
İki kez sinterleme			
Üç kez daldırma	1215	1850	2310
Üç kez sinterleme			

BÖLÜM 5

SONUÇLAR

Sonuçlar iki farklı açıdan değerlendirilmiştir. İlki farklı yüzey kalitesinin yapışma dayanımına olan etkisi ikincisi ise farklı sinterleme parametrelerinin kaplama dayanımına olan etkisidir. İncelemeler gözle muayene, SEM incelemeleri, EDS ve XRD analizleri, yüzey haritalandırma ve mikro çizik testleriyle değerlendirilmiştir.

- 1) Üç farklı yüzey kalitesine sahip alüminyum numuneler sinterleme sıcaklığı 550 °C ve süresi 6 saat olmak üzere düşük sıcaklıkta klasik ve ardışık kaplama yöntemleri ile kaplanmıştır.
- 2) Yüzey kalitesinin kaplama malzemesinin yüzeye tutunma miktarına etkisi açısından fark oluşmuştur. Sinterleme işlemi uygulanmamış numunelerde yüzey pürüzlülüğü azaldıkça kaplamanın yüzeye tutunmasının azaldığı gözlenmiştir.
- 3) Klasik sinterleme uygulanmış numunelerde daldırma sayısı arttıkça kaplama kusurları artmıştır. Dökülme, pullanma ve kabuk kopması gözlenmiştir. Klasik sinterleme ile kaplanan numunelerde sertlik ölçümü yapılacak dayanıma sahip kaplama elde edilememiştir.
- 4) Ardışık sinterleme uygulaması ile kaplama malzemesinin alüminyum yüzeylere daha iyi tutunduğu, çatlama dökülme gibi kusurların oluşmadığı gözlenmiştir. Kaplama kalınlığı artsa bile yüzeylerde kaplama kusuru gözlenmemiştir.
- 5) Ardışık sinterleme ile kaplanmış numunelerde çizik testi sonucunda çizik sertliği hesaplanmış ve klasik sinterlemeye nazaran sertliği ölçülebilir kaplama tabakaları oluşmuştur.

6) En yüksek çizik sertlik değeri C grubu numunelerde 2310 MPa olarak elde edilmiş sinter sayısı arttıkça kaplama sertliğinin arttığı gözlenmiştir.



KAYNAKLAR

- Akarsu, U. (2011). *Biyobozunur Polimer Nanokompozit Geliştirilmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). Gazi Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Alain, C. P. (1998). *Introduction to Sol-Gel Processing, Massachusetts*. New York: Kluwer Academic Publishers.
- Albayrak, Ö. (2016). Bor Katkılı Hidroksiapatit Üretimi ve Karakterizasyonu (Bor oranı ve sinterleme sıcaklığının yapı ve mekanik özellikler üzerindeki etkisi). *Gazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Dergisi*, 31(3), 750-759.
- Bahadır, A. (2008). *Gümüş Katkılı Kalsiyumfosfat Malzemelerden Karmaşık Mimarili Skafolt Fabrikasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Baştan, F. E. (2012). *Kimyasal Çöktürme Yöntemiyle Gümüş İlaveli Hidroksiapatit Üretimi ve Karakterizasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi). Sakarya Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Bulut, M., & Karakurt, L. (2011). Seramikler. *TOTBİD Dergisi*, 10(2), 87-95.
- Cengiz, B. (2007). *Hidroksiapatit Nanoparçacıklarının Sentezi*. (Yüksek Lisans Tezi). Ankara Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Çelik, Y. (2010). *Bor Karbürün Spark Plazma Yöntemiyle Sinterlenmesi, Çeşitli Sinterleme Katkılarının Sinterleme ve Malzeme Üzerine Etkisi*. (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Çulhaoğlu, A. K., Özkır, S. E., & Türkkal, F. (2018). *PEEK Polimer Altlık Üzerine Ti Esaslı Kaplamalar ve Uygulama Alanları*. (Yüksek Lisans Tezi). Celal Bayar Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa.

- Davis, H. E. (2008). Hybrid and Composite Biomaterials in Tissue Engineering. Haziran 2019 tarihinde ResearchGate: https://www.researchgate.net/publication/229016123_Hybrid_and_Composite_Biomaterials_in_Tissue_Engineering adresinden alındı.
- Demir, N. (2014). *Magnezyum Florür Katkı Sığır Hidroksiapatit Esaslı Kompozit Biyomalzeme Üretim ve Karakterizasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Erkan, E. (2016). *Biyoaktif Seramik Katkı Kemik Çimentosunun Mekanik Özelliklerinin Araştırılması*. (Yüksek Lisans Tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Evcin, A. (2016). *Kaplama Teknikleri / Sol-jel Kaplama*. Mart 2019 tarihinde <http://blog.aku.edu.tr/evcin/dersler/> adresinden alındı.
- Evcin, A. (2016). *Seramik Biyomalzemeler*. Ocak 2019 tarihinde <http://blog.aku.edu.tr/evcin/dersler/> adresinden alındı.
- Fan, J. P. (2004). Influence of Interphase Layer on the Overall Elasto-plastic behaviors of HA/PEEK Biocomposite. *Biometaterials*, 25, 5363-5373.
- Geçkinli, E. (1992). *İleri Teknoloji Malzemeleri*. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası.
- Gelibolu, N. (2015). *Farklı Kaynaklardan Üretilmiş Hidroksiapatit Katkısının Kemik Çimentosunun Dayanımına Etkisinin İncelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Güler, M. O. (2004). *Kaplama Teknolojileri*. Nisan 2019 tarihinde Slideplayer: <https://slideplayer.biz.tr/amp/10666183/> adresinden alındı.
- Gümüşderelioğlu, M. (2002). Yeni Ufuklara (Biyomalzemeler). *Bilim ve Teknik*, 1-23.
- Güven, Ş. Y. (2010). *Ortopedik Malzemelerin Biyouyumlulukları ve Mekanik Özelliklerine Göre Seçimi* 2. Ulusal İmalat ve Analiz Kongresinde sunulan bildiri, Balıkesir.Erişim adresi: <http://timak.balikesir.edu.tr>.

- Güven, Ş. Y. (2014). Biyouyumluluk ve Biyomalzeme Seçimi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 2(3), 303-311.
- Güven, Y., & Çetin, H. (2007). *Metalik Biyomalzemeler ve İmplantlar*. 15. Yıl Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Sempozyumunda sunulan bildiri, Isparta. Erişim adresi: <https://akademik.yok.gov.tr>.
- Hasret, E. (2010). *Hidroksiapatit Sentezi, Karakterizasyonu ve Adsorban Özelliğinin İncelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Hench, L. (1998). *Bioseramics*. ABD: Imperial College Press
- Hench, L. (2013). *An Introduction to Bioseramic*. ABD: Imperial College Press.
- Kükürtcü, B. (2008). *Biyoaktif Cam ve Cam-Seramik Malzemelerin Üretimi ve Yapay Vücut Sıvı İçerisindeki Davranışının İncelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kümbüloğlu, Ö. O. (2013). Biyomateryaller. *Ege Üniversitesi Dış Hekimliği Dergisi*, 34(1), 27-33.
- Nather, A. (2005). *Bone Grafts and Bone Substitutes: Basic Science and Clinical Applications*. Singapur: World Scientific Publishing Co.
- Öğünç, H., & Addemir, O. (2006). *Sıcak Presleme ile Sinterlenmiş A-SiC Matriksli B4C Kompozitlerinin Özelliklerinin İncelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Öztürk, A., & Ürgen, M. (2003). *Manyetik Sıçratma Tekniği İle Üretilmiş Mo2N Ve Nanokompozit Mo-N-Cu Kaplamaların Kazımalı Aşınma Davranışlarının Karşılaştırılması*. (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Park, J. B. (2002). *Biomaterials: Principles and Applications*. ABD: CRC Press.
- Pasinli, A. (2004). Biyomedikal Uygulamalarda Kullanılan Biyomalzemeler. *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 2004(4), 25-34.

- Rahaman, M. N. (2003). *Ceramic Processing and Sintering*. ABD: CRC Press.
- Ramakrishna, S. H. (2004). *An Introduction to Biocomposites-series on Biometarials and Bioengineering*,. Londra: Imperial Collage Press.
- Saçak, M. (2005). *Polimer Teknolojisi*. Ankara: Gazi Kitapevi.
- Saydam, N. (2012). *Polimetilmetakrililat (PMMA) Plastik Atıkların Pirolitik Katalizörü*. (Yüksek Lisans Tezi). Ankara Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği, Ankara.
- Sevencan, A. S. (2011). Polymers. *Türk Ortopedi ve Travmatoloji Derneği*, 10(2), 96-102.
- Shackelford, J. F. (1999). Bioseramics. *Materials Science Forum*, 293, 1-4.
- Sönmez, S. (2011). *Biyoseramik Kaplamanın AA6061-T4 Alaşımında Korozyon Direncine Etkisi*. 6th International Advanced Technologies Symposium (IATS'11) sunulan bildiri,. Elazığ. Erişim adresi: <https://docplayer.biz.tr>.
- Tirrell, M. K. (2001). The Role Of Surface Science in Bioengineer Materials. ResearchGate:https://www.researchgate.net/publication/222695082_The_Role_of_Surface_Science_in_Bioengineered_Materials adresinden alınmıştır.
- Tüylek, Z. (2019). Sağlık Alanında Kullanılan Biyomateriyallerde Biyouyumluluk. *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 8(2), 154-164.
- Tüylek, Z. (2017). Biometarials and Use Their in Health. *Bozok Tıp Dergisi*, 7(4), 81-89.
- Vazquez, C. G. (2005). Stoichiometric Hydorxyapatite Obtained by Precipitation and Sol Gel Process. Mayıs 2019 tarihinde ResearchGate: https://www.researchgate.net/publication/28112758_Stoichiometric_hydroxyapatite_obtained_by_precipitation_and_sol_gel_processes/fulltext/036d347b0cf2ce8aa052fec7 adresinden alındı.

- Yamanoğlu, R. (2011). *Atomizasyon Teknikleri ile Toz Üretimi, Sinterlenmesi ve Karakterizasyonu*. (Doktora Tezi). Kocaeli Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- Yeşilay, S. (2006). *Sentetik Hidroksiapatitin Kemik Porseleni Bünyesinde Kullanımı*. (Yüksek Lisans Tezi). Anadolu Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Yıldız, T. (2011). *Kimyasal ve Biyomimetik Yöntemle Sentezlenmiş Hidroksiapatit Tozlarının Karakterizasyonu ve Sinterlenebilirlik Özelliklerinin İncelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Yılmaz, T. (2002). *PEEK ve Kompozitlerinde Kısa Fiber Takviyesi ve Mikroyapının Tribolojik Özelliklere Etkisi*. (Yüksek Lisans Tezi). Kocaeli Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Öykü TÜRK

EĞİTİM DURUMU

Lise : Babaeski Anadolu Lisesi

Üniversite : Sakarya Üniversitesi/ Mühendislik Fakültesi/ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği