

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÜÇ KATOTLU PLAZMA ÜRETECİ İLE
HİDROKSİAPATİT KAPLAMALARIN ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

Garip ERDOĞAN

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Fatih ÜSTEL

Şubat 2015

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÜÇ KATOTLU PLAZMA ÜRETECİ İLE
HİDROKSİAPATİT KAPLAMALARIN ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU

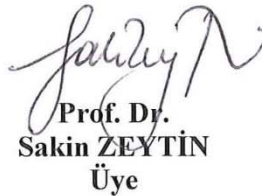
DOKTORA TEZİ

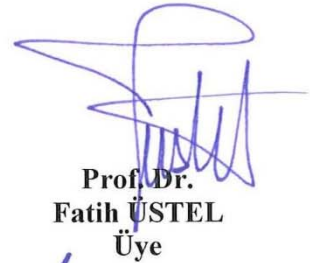
Garip ERDOĞAN

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ

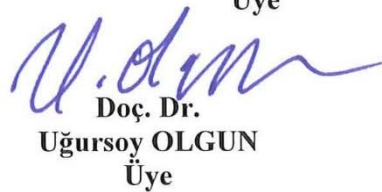
Bu tez 23 / 02 /2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr.
Mustafa ÜRGEN
Jüri Başkanı


Prof. Dr.
Sakin ZEYTİN
Üye


Prof. Dr.
Fatih ÜSTEL
Üye


Prof. Dr.
Ahmet TÜRK
Üye


Doç. Dr.
Uğursoy OLGUN
Üye

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarında tecrübesini, desteğini hiçbir koşul altında esirgmeden aktaran katkılarını, desteğini ve tecrübesini asla esirgemeyen tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Fatih ÜSTEL'e sonsuz teşekkürü borç bilirim.

Değerli hocalarım Prof. Dr. Ahmet TÜRK'e, Doç. Dr. Uğursoy OLGUN'a katkılarından ve desteklerinden ötürü teşekkür ederim. Sakarya Üniversitesi Termal Sprey Teknolojileri Araştırma Ve Geliştirme Merkezi araştırmacılarından Arş. Gör. Fatih E. Baştan'a, Arş. Gör. Aydın KARABULUT'a kaplamaların üretilmesinde ve karakterizasyonunda yardımcı olan Uzm. M. Cihan ÇALIŞKAN'a desteklerinden ötürü teşekkür ederim. Karakterizasyonda yardımcı olan Uzm. Fuat KAYIŞ'a Uzm. Tuğrul ÇETİNKAYA'ya ayrıca teşekkürlerimi sunarım. Çalışmaların sırasında tüm teknik destekleri sağlayan Tekniker Semih YÜCEL'e teknisyen Adnan ÜNSAL'a, Ahmet TUNCA'ya ve Metin TEKİN'e katkılarından ve emeklerinden dolayı teşekkürlerimi sunarım. Tekniker Metin GÜNAY'a ve tüm Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyeleri ve Araştırma Görevlilerine, tüm çalışma arkadaşlarıma gösterdikleri anlayış ve desteklerinden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca maddi ve manevi desteklerini asla esirgemeyen babam Suat ERDOĞAN'a, annem Şerife ERDOĞAN'a tüm tecrübelerini bizlere aktaran büyük atalarım Babaannem ve Dedeme, bana olan güvenlerinden, anlayışlarından, sabırlarından dolayı sonsuz saygı ve hürmetlerimi sunarım. Kardeşlerim M. Harun ERDOĞAN ve Hilal ERDOĞAN'a desteklerinden ötürü teşekkür ederim. Destek ve tecrübelerini eksiksiz sağlayan amcam Yrd. Doç. Dr. Necmettin ERDOĞAN'a teşekkür ederim. Yoğun emekler gerektiren çalışma süreci boyunca sonsuz sabırla beni destekleyen ve bebeğimizi dünyaya getirmeye hazırlanan eşim Züleyha ERDOĞAN'a destek ve anlayışlarından ötürü sonsuz şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
BİYOMALZEMELER.....	3
2.1. Biyouyumluluk Derecesi	7
2.2. Biyomalzemelerin Dokuya Sabitlenme Uygulamaları	11
BÖLÜM 3.	
BİYOSERAMİKLER	14
3.1. Giriş.	14
3.2. Kalsiyum Orto Fosfat Biyoseramikleri.....	15
3.2.1. Hidroksiapatit	17
3.2.1.1. Kaynak, bileşim ve yapı.....	19
3.2.1.2. Hidroksiapatitin özellikleri.....	22
3.2.1.3. Hidroksiapatit ve kemik yapısının karşılaştırılması biyouyum mekanizması	24
BÖLÜM 4.	
PLAZMA SPREY TEKNİĞİ ve HİDROKSİAPATİT KAPLAMALARIN ÜRETİLMESİ	33
4.1. Giriş.	33

4.2. Plazma Sprey Sistemi İlkeleri.....	34
4.2.1. Plazma oluşumu.....	39
4.2.2. Değişik yapılandırılmalı plazma üreteçleri.....	42
4.3. Plazma Sprey Parametrelerinin HA kaplamalara Etkisi	47
4.3.1. Termal davranış	50
4.3.2. Kaynak toz özelliklerinin etkileri	54
4.3.3. Plazma gücünün etkileri	55
4.3.4. Plazma gazının etkileri.....	56
4.3.5. Sprey mesafesi	58
4.4. Diğer Kaplama Yöntemleri	58
4.5. Hidroksiapatit Kaplamaların Özellikleri.....	60
4.5.1. Kaplama saflığı.....	60
4.5.2. Kaplama kristalinitesi	61
4.5.3. Yapışma özellikleri	62
4.5.4. Kalıntı gerilmeler.....	63
4.5.5. Kaplama kalınlığı	63
4.5.6. Yüzey pürüzlülüğü	64
4.5.7. Kaplama sonrası işlemler.....	64
4.6. Yeni Nesil Trendler	65
4.6.1. Bağ tabakalar	65
4.6.2. Kompozit ve katmanlı yapılar	65
4.7. Hidroksiapatit Kaplamaların Karakterizasyonu.....	67
4.7.1. Kaplama kristalinitesi	68
4.7.2. Kaplama porozitesi	70
4.7.3. Kaplama mikroyapısı ve özellikleri.....	70
4.7.4. In – vitro analizler.....	73

BÖLÜM 5.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR	75
5.1. Amaç ve Motivasyon	75
5.2. Yöntem ve Kapsam.....	77
5.3. Parametre Tasarımı	78
5.3.1. Tek katotlu plazma üretici.....	78

5.3.2. Üç katotlu plazma üretici	79
5.4. Hidroksiapatit Kaplama Üretimi.....	82
5.4.1. Kullanılan malzemeler.....	82
5.5. Partikül Hız ve Sıcaklık Ölçümleri	83
5.6. XRD Analizleri	85
5.6.1. XRD paternleri ile kaplama yapısının kantitatif analizi	85
5.6.2. Elde edilen sonuçlara uygulanan regresyon analizi.....	87
5.7. Kaplamaların SEM Çalışmaları	87
5.7.1. Numunelerin hazırlanması.....	87
5.7.2. SEM cihazı ve görüntü elde etme.....	87
5.8. Raman Analizleri	88

BÖLÜM 6.

DENEYSEL SONUÇLAR ve İRDELEMELER	89
6.1. Tek Katotlu Plazma Üretici ile Yapılan Çalışmalar	89
6.1.1. Plazma parametrelerinin partikül hızı ve sıcaklığına etkileri	90
6.1.1.1. Argon – hidrojen – akım değerlerinin partikül hızı ve sıcaklığına etkileri	90
6.1.1.2. Argon – helyum ve akım değerlerinin partikül hız ve sıcaklığına etkisi.....	95
6.1.2. Plazma gücüne etki eden faktörlerin incelenmesi.....	97
6.1.2.1. Argon - hidrojen gaz karışımının ve akımın plazma gücüne etkisi	97
6.1.2.2. Argon - helyum gaz karışımının ve akımın plazma gücüne etkisi	99
6.2. Üç Katotlu Sistem ve Optimizasyon Çalışmaları	100
6.2.1. Birincil parametrelerin partikül hızı ve sıcaklığına olan etkileri .	100
6.2.2. Birincil parametrelerin HA kaplamaların faz yapısına etkisi	104
6.2.2.1. Kaplamaların XRD analizleri.....	104
6.2.2.2. XRD sonuçlarının kantitatif değerlendirilmesi ve egresyonu	111
6.2.2.3. Birincil parametrelerle üretilen kaplamaların mikroyapı incelemeleri.....	116

6.2.3. İkincil püskürtme parametrelerinin değerlendirilmesi.....	127	
6.2.3.1. İkincil parametrelerin faz yapısı üzerine etkileri.....	127	
6.2.3.2. İkincil parametrelerin kaplama mikroyapısı üzerine etkisi.....	132	
6.2.3.2.1. Sprey mesafesinin etkisi.....	132	
6.2.4. Kaplama oluşum özellikleri.....	142	
6.3. Bölüm Değerlendirme ve Bakış Açısı	145	
BÖLÜM 7.		
GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME		149
7.1. Tek Katotlu Plazma Üretici	149	
7.2. Üç Katotlu Plazma Üretici	150	
7.2.1. Partikül hız ve sıcaklık sonuçları.....	150	
7.2.2. Faz yapısı ve özellikleri.....	151	
7.2.3. Mikroyapısal özellikler.....	152	
7.3. Regresyon Analizi Değerlendirmeleri.....	154	
7.4. Sonuç	154	
7.5. Öneriler	154	
KAYNAKLAR.....	156	
EKLER.....	174	
ÖZGEÇMİŞ	175	

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

ACP	: Amorf Kalsiyum Fosfat
ASTM	: Amerikan Malzeme Test Standart Organizasyonu
CPP	: Kalsiyum Piro Fosfat
HA	: Hidroksiapatit
TCP	: Tri Kalsiyum Fosfat
TTCP	: Tetra Kalsiyum Fosfat
TKA	: Tam Kalça Artoplastisi
XRD	: X Işınları Kırınımı

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Tam kalça implantının bileşenleri.....	7
Şekil 2.2. Kaplamasız yüzeylerin kemik doku ile olan etkileşimi	10
Şekil 2.3. Norveç'te yapılan kalça implantı operasyonlarının yıllara göre hasar sebepleri	12
Şekil 2.4. Norveç'te yapılan kalça implantlarında yıllara göre sabitleme metotları	12
Şekil 3.1. Biyoseramiklerin kullanım alanları şematik görüntüsü	15
Şekil 3.2. Diş minesi, özü ve kemiğin XRD patenlerinin karşılaştırılması.....	19
Şekil 3.3. Sığır Kemiği ve Sentetik HA XRD paternlerinin karşılaştırılması.....	19
Şekil 3.4. Su buharı bulunmayan bir ortamda CaO ve P ₂ O ₅ bileşiklerinin ikili faz diyagramı.....	20
Şekil 3.5. H ₂ O-CaO-P ₂ O ₅ 600°C sıcaklık için üçlü denge diyagramı	21
Şekil 3.6. Kısmi su buhar basıncına bağlı olarak CaO-P ₂ O ₅ ikili denge diyagramı a) su buharı bulunmayan ortam b) 500mmHg su buharı basıncı	21
Şekil 3.7. HA mineralinin birim kafes şematik görünümü a)koyu mavi:O ²⁻ , açık mavi: OH ⁻ , kırmızı Ca ²⁺ , yeşil: P ⁵⁺ , siyah: H ⁺ , b) dizilimin 63 ekseninde detay görünümü	22
Şekil 3.8. Kemik oluşumu ve yenilenme evreleri	26
Şekil 3.9. HA kaplanmış ve kaplanmamış titanyum implanta kemik dokunun birleşmesi	31
Şekil 3.10. Çeşitli implantların operasyondan 4 hafta sonra alınan görüntüsü: a) Kaplamasız titanyum b) Plazma Sprey HA kaplama c) Elektrokimyasal HA biriktirme, d) Kolajen ilaveli HA elektrokimyasal biriktirme.....	32
Şekil 4.1. Atmosfer koşullarına göre plazma sprej sistemleri.....	35
Şekil 4.2. Plazma gazlarının sıcaklığa bağlı olarak enerji içerikleri	36
Şekil 4.3. Çeşitli plazma gazlarının sıcaklığa bağlı ısı kapasitelerinin değişimi	37
Şekil 4.4. Argon gazının sıcaklığa bağlı olarak iyonizasyon mertebeleri.....	37
Şekil 4.5. Plazma sprej prosesinde kaplama kalitesine etki eden parametreler	38

Şekil 4.6. Bazı parametrelerin birikme verimine etkisi.....	39
Şekil 4.7. Sulzer Metco F4 tabancası ile Hidrojen ilavesine bağlı olarak güçte değişim	41
Şekil 4.8. Plazma sprey sisteminde kararsızlıkla sebep olan etkenler ve tepki süreleri.	41
Şekil 4.9. Tabanca yapılandırmasına bağlı olarak değişen ark hareketi a) geleneksel plazma tabancası b) nötr halkalar eklenerek üretilen tabancada ark hareketi	42
Şekil 4.10. Oerlikon Metco F4MB plazma üreticinde ark hareketi	43
Şekil 4.11. 200 µs süresinde elektrotlarda meydana gelen ark hareketi ve buna bağlı sıcaklık değişimi.....	43
Şekil 4.12. Tek katot ve anotlu sistemde çıkış hızı ve sıcaklıkları	44
Şekil 4.13. İlk geliştirilen üç katotlu plazma üretici.....	44
Şekil 4.14. Üçüncü nesil triplex tabancasına uygulanan simülasyona bağlı plazma gazı çıkışı	45
Şekil 4.15. Üçüncü nesil Triplex Pro 200 plazma tabancasına uygulanan matematiksel simülasyon sonuçları a) Plazma Sıcaklıkları b) Plazma çıkış hızları.....	46
Şekil 4.16. Çeşitli Kalsiyum Fosfat bileşiklerinin değişen pH değerlerine bağlı olarak çözünme davranışları	49
Şekil 4.17. Plazma jeti içerisinde HA mineralinin bozunma davranışı.....	53
Şekil 4.18. HA partikülünün çarpma anındaki davranışı	53
Şekil 4.19. Farklı güç değerlerinde suya püskürtülen HA tozlarının görüntüsü a)Düşük güç b) Yüksek güç (amorf yapı).	56
Şekil 4.20. Kaplamadan alınan TEM analizi [1] ve SEM analizi	71
Şekil 4.21. Hidroksiapatit kaplamaya uygulanan Raman analizi.....	71
Şekil 4.22. Hidroksiapatitin Raman analizi paterni	72
Şekil 4.23. β-TCP fazı Raman Analizi Paterni	72
Şekil 4.24. Çeşitli Kalsiyum fosfat fazlarının Raman analizleri üst) TTCP, orta) β- TCP, alt)HA	73
Şekil 5.1. Kaplamanın birikme sürecinde oluşan bölgesel farklılıkların şematik gösterimi.....	76
Şekil 5.2. Tek katotlu bir plazma üretici (F4MB -Sulzer Metco)	78

Şekil 5.3. Üç katotlu sistemin şematik görüntüsü	80
Şekil 5.4. Değişik nozul tiplerinin şematik görüntüsü	82
Şekil 5.5. Kaplama üretiminde kullanılan tozun boyut dağılım grafiği ve SEM görüntüsü.....	83
Şekil 5.6. Kaplama üretiminde kullanılan tozun boyut dağılım grafiği ve SEM görüntüsü.....	83
Şekil 5.7. Partikül hız ve sıcaklık ölçümlerinde kullanılan sistem ve ölçüm hacmi.	84
Şekil 5.8. Püskürtme anında SprayWatch cihazı ile elde edilen partiküllerin anlık görüntüsü.....	85
Şekil 5.9. Profile Fitting ve Kantitatif analiz işlemi için kullanılan MDI Jade yazılımının ekran görüntüsü.....	86
Şekil 6.1. Değişen argon debisine bağlı olarak 300A akımda ve hidrojen ilavesinin partikül hız ve sıcaklığı üzerine etkisi.....	90
Şekil 6.2. Değişen argon debisine bağlı olarak 400A akımda ve hidrojen ilavesinin partikül hız ve sıcaklık üzerine etkisi.....	91
Şekil 6.3. Değişen argon debisine bağlı olarak 500A akımda ve hidrojen ilavesinin partikül hız ve sıcaklık üzerine etkisi.....	92
Şekil 6.4. Akım değerine bağlı olarak farklı gaz karışımı ve debilerine bağlı olarak ölçülen partikül hız ve sıcaklık değerleri	93
Şekil 6.5. Primer plazma gazı olarak helyum gazının kullanılması durumunda partikül hız ve sıcaklığına farklı akım değerlerinde etkisi a) 400A b) 500A c) 600A d)700A	96
Şekil 6.6. Akım değerine bağlı olarak göre partikül sıcaklık ve hız değerleri.....	96
Şekil 6.7. 300A değerinde değişen argon ve hidrojen debilerine bağlı olarak net güç ve gerilim grafiği.....	98
Şekil 6.8. Sabit plazma gaz debilerinde akıma bağlı net güç ve gerilim değerleri .	98
Şekil 6.9. Helyum debisine bağlı olarak farklı akım değerlerinde gerilim ve net güç değişimi	100
Şekil 6.10. 300A değerinde Argon ve Helyum gaz debilerine bağlı olarak partiküllerin hız ve sıcaklık kontur grafikleri a) Partikül Sıcaklığı b) Partikül Hızı	101

Şekil 6.11. 500A değerinde Argon ve Helyum gaz debilerine bağlı olarak partiküllerin hız ve sıcaklık kontur grafikleri a) Partikül Sıcaklığı b) Partikül Hızı	102
Şekil 6.12. Aritmetik ortalama ile elde edilen parametrelerin partikül hızına ve sıcaklığına etki dereceleri.....	102
Şekil 6.13. d ₅₀ : 30µm toz boyut dağılımına sahip HA tozu ile üretilen kaplamaların XRD paternleri	105
Şekil 6.14. d ₅₀ :60µm toz boyut dağılımına sahip HA tozu ile üretilen kaplamaların XRD paternleri	105
Şekil 6.15. 30 NLPM Argon ve helyum gaz debilerinde ile 300A akım değerinde ve 30µm boyutlu toz kullanılarak üretilen kaplamanın XRD grafiği	106
Şekil 6.16. Helyum gaz ilavesine bağlı olarak değişen XRD paterni (30 µm başlangıç tozu).....	107
Şekil 6.17. Değişen argon ve helyum gaz oranlarına bağlı olarak kaplamaların XRD paternleri	108
Şekil 6.18. Değişen argon ve helyum gaz oranlarına bağlı olarak kaplamaların XRD analizleri.....	108
Şekil 6.19. Artan akım değerine bağlı olarak üretilen kaplamanın XRD grafikleri.....	109
Şekil 6.20. Değişik toz boyutlarında üretilen kaplamaların XRD sonuçları.....	110
Şekil 6.21. Isıl işlem öncesi ve sonrası kaplamanın XRD sonuçları.....	111
Şekil 6.22. Ortalama metodu ile parametrelerin kaplama faz yapılarına olan etkisi a) HA, b) β-TCP c) α-TCP d) CaO.	112
Şekil 6.23. 30µm boyutlu toz ile 300A üretilen kaplamaların parametre-faz yapısı ilişkisi a) HA b) β-TCP c) α-TCP d) CaO.....	113
Şekil 6.24. 30µm toz kullanılarak 500A değerinde üretilen kaplamaların argona ve helyum gazlarına bağlı olarak faz yapısı ilişkisi a) HA b) β-TCP c) α-TCP d) CaO	114
Şekil 6.25. Yüzde 95 güvenilirlik düzeyine göre sonuçların karşılaştırılması.....	115
Şekil 6.26. 300A Akım değerinde 30 µm toz kullanılarak üretilen kaplamaların üst yüzey SEM görüntüleri.	116
Şekil 6.27. Yüksek akım miktarında üretilen 30µm boyutlu toz ile üretilen kaplamaların üst yüzey SEM görüntüleri.....	117

Şekil 6.28. 300A akım değerinde 60 µm toz kullanılarak üretilen kaplamaların SEM üst yüzey görüntüleri.....	118
Şekil 6.29. 500A akım değerinde 60µm boyutlu toz kullanılarak üretilen kaplamaların SEM üst yüzey görüntüleri.....	119
Şekil 6.30. 300A akım ve 30µm boyutlu toz kullanılarak üretilen kaplamaların kesit mikroyapıları.	120
Şekil 6.31. Yüksek argon debisinde 30 µm boyutlu tozdan üretilen numunelerin (A03 ve A04) kesit SEM görüntüleri.	121
Şekil 6.32. A11 kodlu numunenin SEM Kesit görüntüleri.	122
Şekil 6.33. A12 kodlu kaplamanın kesit SEM görüntüleri.	123
Şekil 6.34. A14 kodlu numunenin SEM mikroyapı kesit görüntüleri.....	124
Şekil 6.35. Z03 Kodlu numunenin SEM Kesit mikroyapı görüntüleri.	125
Şekil 6.36. Z14 kodlu numunenin SEM kesit mikroyapı görüntüleri.	126
Şekil 6.37. Oda sıcaklığında altlık üzerine 30 µm toz kullanılarak püskürtülen kaplamaların sprej mesafesine göre XRD paternleri.	128
Şekil 6.38. Sprej mesafesine bağlı olarak çizilmiş XRD paternlerinin 30-36° arası detay görünümü.....	128
Şekil 6.39. Değişen altlık sıcaklıklarında 30 µm toz ile üretilen kaplamaların XRD analizleri.	129
Şekil 6.40. 25°C altlık sıcaklığında üretilen kaplamaların nozul tiplerine göre faz yapıları.....	130
Şekil 6.41. 200°C Altlık sıcaklığında farklı nozullar ile üretilen kaplamaların XRD analizleri.	131
Şekil 6.42. 9mm çaplı nozul ve 200°C altlık sıcaklığında değişik toz boyutunda üretilen kaplamaların XRD analizleri.	131
Şekil 6.43. 9mm çaplı nozul ile 60µm boyutlu toz kullanılarak değişik altlık sıcaklığında üretilmiş kaplamaların XRD analizleri.	132
Şekil 6.44. 30µm boyutlu toz ve 9mm çaplı nozul ile değişik sprej mesafesinde üretilen kaplamaların kesit SEM mikroyapı görüntüleri.....	133
Şekil 6.45. B1 kodlu numunenin yüksek büyütmedeki SEM görüntüsü.	134
Şekil 6.46. 60µm boyutlu toz ve 9mm çaplı nozul ile değişik sprej mesafesinde üretilen kaplamaların kesit SEM mikroyapı görüntüleri.....	135

Şekil 6.47. 6mm çaplı uzun nozul ile 30µm boyutlu toz kullanılarak üretilen kaplamaların değişik sprej mesafesine bağlı olarak kesit SEM görüntüleri.	136
Şekil 6.48. 6mm çaplı uzun nozul ile 60µm boyutlu toz ile farklı sprej mesafelerinde üretilen kaplamaların SEM kesit görüntüleri.	137
Şekil 6.49. 6mm kısa nozul ile 30µm boyutlu toz kullanılarak değişik sprej mesafesinde üretilen kaplamaların SEM Kesit görüntüleri.	138
Şekil 6.50. 6mm kısa nozul ile 60µm boyutlu toz kullanılarak değişik sprej mesafesinde üretilen kaplamaların SEM Kesit görüntüleri.	139
Şekil 6.51. 9mm nozul ve 15cm sprej mesafesinde artan altlık sıcaklığına bağlı üretilen kaplamaların kesit SEM görüntüleri.	140
Şekil 6.52. Artan altlık sıcaklığına bağlı olarak 9mm çaplı nozul ve 60µm boyutlu toz kullanılarak üretilen kaplamaların SEM görüntüleri.....	141
Şekil 6.53. Değişen altlık sıcaklığı ve nozul tipine göre kaplama SEM görüntüleri.	142
Şekil 6.54. A3 kodlu numunenin BSE ve üç boyutlu SEM görüntüleri.	143
Şekil 6.55. Kaplamanın belirli bölgesine uygulanan çizgi analizi.	143
Şekil 6.56. Altlık sıcaklığına bağlı olarak splatların SEM görüntüleri.	144
Şekil 6.57. Bir splatın merkez ve kenar bölgesinden alınan Raman analizi.	145
Şekil 6.58. Varolan sonuçlar ile gerçekleştirilen eğri uydurma ve farklar grafiği.	146
Şekil 6.59. Deneme numunesinin XRD paterni.	147
Şekil 6.60. Peak ayrıştırılması yapıldıktan sonra elde edilen patern.....	147
Şekil 6.61. Deneneme numunesine uygulanan kantitatif analizlerinin ekran görüntüsü.	147

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Çeşitli Biyomalzemeler kullanım alanları vi biyolojik özellikleri.....	10
Tablo 3.1. Kalsiyum Orto Fosfat Biyoseramiklerin kimyasal özellikleri	17
Tablo 3.2 Sentetik Hidroksiapatit mineralinin kimyasal bileşiminin biyolojik hidroksiapatit ile karşılaştırılması	18
Tablo 3.3. HA mineralinin değişik teknikler ile elde edilen Elastik modül değerleri ...	23
Tablo 4.1. Plazma sprej ile üretilmiş kaplamalarda gözlenen fazlar ve kısaltmaları	48
Tablo 4.2. HA parçalanmasının sıcaklık aralıkları.....	52
Tablo 4.3. HA kaplama üretimindeki metodların avantaj ve dezavantajları.....	59
Tablo 4.4. Hidroksiapatit kaplamalardan beklenen özellikleri	60
Tablo 4.5. Fazlar ve XRD patern bilgileri.....	68
Tablo 5.1. Partikül hız ve sıcaklık ölçümlerinde kullanılan parametreler	78
Tablo 5.2. Tek katot kullanan sistemde Helyum - Akım değerleri ile partikül hız ve sıcaklık ölçüm parametreleri	79
Tablo 5.3. Üç katotlu sistem için kullanılan birincil kaplama parametreleri	81
Tablo 5.4. İkincil kaplama üretim parametreleri	81
Tablo 5.5. Zımpara ve parlatma parametreleri.....	87
Tablo 6.1. Ölçülen partikül sıcaklığı ile hesaplanan partikül sıcaklığı değerlerinin karşılaştırılması	103
Tablo 6.2. Ölçülen ve hesaplanan partikül hızı değerlerinin karşılaştırılması.....	104
Tablo 6.3. 30µm toz boyutunda üretilen kaplamalara uygulanan parametre-regresyon analizi özet sonuçları.....	114
Tablo 6.4. Regresyon analizi ile elde edilen sonuç ve gerçek sonuçların karşılaştırılması	115
Tablo 6.5. Gözlenen ve hesaplanan % HA miktarının karşılaştırılması	116
Tablo 6.6. Kontrol üretim parametresi.....	146

ÖZET

Anahtar kelimeler: Hidroksiapatit kaplama, plazma sprey

Hasar görmüş organların fonksiyonlarını sağlamak ya da ikame etmek amacıyla canlı vücudu içerisinde kullanılan malzemelere biyomalzemeler denilmektedir. Biyomalzemeler vücut içi gibi ortamlarda birçok negatif faktörü etkisine dayanıklı olmalı ve çevre dokulara olumsuz etkiler göstermemelidirler. Kemik içi uygulamalar için genellikle Ti alaşımları tercih edilmekle birlikte kemik ve metal implantın birbiri ile tutunmasını geliştirilmesi için çimento adı verilen akrilik esaslı bağlayıcılar ile ya da kemik yapısında bulunan hidroksiapatit minerali ile kaplaması gerçekleştirilmektedir. Kemik çimentosu katılma sırasında oluşan yüksek sıcaklık ve hacimsel küçülme gibi nedenlerle olumsuz etkiler göstermektedir. Bu nedenle hidroksiapatit esaslı kaplamalar metal kemik tutunmasında daha önemli hale gelmektedir. Çeşitli yöntemler ile üretilen hidroksiapatit kaplamalar için plazma sprey tekniği ticari bir önem kazanmıştır. Plazma ile kaplama sürecinde bir takım reaksiyonlar ile parçalanma gösteren hidroksiapatit kaplamaların parçalanma ürünlerinin kaplama içerisinde oranları plazma sprey proses parametreleri ile önemle kontrol edilmelidir.

Bu çalışma kapsamında yeni nesil plazma sprey sistemi olan üç katot ve bir anot tasarımına sahip plazma üretici ile hidroksiapatit kaplamaların parametrelere bağlı olarak saflık dereceleri ve parçalanma özellikleri incelenmiştir. Ayrıca parametrelerin kaplamaların morfolojik ve mikroyapısal özelliklerine etkileri incelenerek bu tür kaplamalar için optimizasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Püskürtme sırasında partikül sıcaklık ve hızları da tespit edilerek partikül plazma etkileşimi açıklanmaya çalışılmıştır.

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF HYDROXYAPATITE COATINGS BY USING THREE CATHODE PLASMA GENERATOR

SUMMARY

Keywords: Hydroxyapatite coating, plasma spray

Some materials used to provide functionality of an organ or to replace of its functionality in a living body is called as biomaterials. Biomaterials under in – vivo conditions are affected by many factors causing from surrounding living tissues and they have to stand to negative effects of in – vivo conditions as well as not to show reverse effect to living tissues. Generally Titanium alloys are used for bone implants and acrylic based so called cement and hydroxyapatite based coatings are used to improve bone tissue and metallic implants interface coherence. During the application of cement there are several drawbacks coming from solidification reactions rising the temperature of the cement up to 80°C and shrinkage of the applied cements compounds. Therefore hydroxyapatite which is similar biological apatite found in bone tissue is coated onto metallic implants showing a good integrity and properties in terms of integration of implant and bone tissue. Several coating techniques are conducted to coat metallic implants with hydroxyapatite mineral. Only plasma spraying technique is being used for commercial applications. However during spraying hydroxyapatite mineral decomposes into several phase which effect durability of the coating. Those decomposition phases could be controlled by adjusting the spraying parameters therefore an optimization needs to be conducted to understand spraying parameters

In this work a new generation plasma generator consisting of three cathode and one anode was used to produce hydroxyapatite coating with different spraying parameters and the effect of parameters on the coating purity and crystallinity was determined. Furthermore the effect spraying parameters on the microstructural and morphological properties of produced coating was analysed in terms of spraying parameters. Particle temperature and particle temperatures during spraying were observed as well.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Dünyada ve ülkemizde sağlık sektörüne yönelik olarak çözüm arayışları; malzeme ve yüzey mühendisliği sahalarında yoğun araştırmalara sahne olmaktadır. Genel olarak biyomalzeme başlığı altında seramikler metaller, plastikler ve kompozitler geliştirilmeye çalışılmaktadır. Bu sahada dikkati çeken metalik malzemeleri en önemlisi titanyum ve titanyum alaşımlarıdır. Biyoinert olan titanyumun gerek doğrudan kullanımı gerekse kaplama olarak uygulamaları artarak devam etmektedir.

Titanyum kaplama uygulamalarında dikkati çeken teknolojiler: soğuk sprej ve plazma sprej yöntemleridir. Bu yöntemler ticari olarak kullanılmakta olup FDA (Food and Drug Administration) tarafından onaylanmıştır. Plazma sprej teknolojileri ile uygulanan biyomedikal kaplamalar gerek kimyasal gerekse mekanik özellikleri açısından uzun süreli vücut içi dayanımlarda en iyi sonuçları vermektedir. Ayrıca sentetik kemik tozları (Hidroksiapatit) kaplama uygulamaları uzun yıllardır başarı ile sektörde kullanılmaktadır. Titanyum ve hidroksiapatit kaplamalarının nihai özellikleri uygulama yöntemine bağlı olarak büyük değişiklikler gösterebilir. Uygulamadaki trend söz konusu kaplamaların plazma sprej yöntemi (Atmosferik ve Vakum Plazma Sprej) ile yapılmasıdır.

Atmosferik plazma sprej yöntemi açık atmosfer şartlarında vakum plazma sprej yöntemi ise bir vakum haznesi içerisinde yapılır. Reaktif bir metal olan titanyumun uygulamaları vakum plazma sprej yöntemi ile hidroksiapatit kaplamaların ise her iki yöntem ile de gerçekleştirilebilir. Plazma sprej yönteminde en önemli bileşen püskürtme tabancası ve konfigürasyonudur.

En yaygın kullanılan plazma sprej tabancası; tek katot ve tek anottan meydana gelen ve argon, hidrojen, helyum ve azot gazlarının doğru akım altında iyonize ederek plazma oluşturan cihazdır. Günümüzde yeni nesil plazma üreteçleri geliştirilmiş ve

titanyum ve hidroksiapatit uygulamalarındaki potansiyelleri araştırılmaktadır. Yeni nesil plazma üreteçlerinde anot ve katot sayıları artırılarak daha homojen ve kararlı plazma oluşturulması hedeflenmiştir.

Sunulan tez çalışmasında hidroksiapatit esaslı kaplamaların üretimde kullanılan tek katot ve tek anotlu plazma üreteci ile püskürtme süreçleri incelenerek püskürtme parametreleri ile partikül sıcaklığı ve hızı literatür ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen bilgiler ışığı altında yeni nesil plazma üreteci kullanılarak hidroksiapatit kaplamalar üretilerek prosesin optimizasyonuna çalışılmıştır.

Üç katotlu plazma üreteci kullanılarak üretilen hidroksiapatit kaplamalar püskürtme sırasında parçalanma göstererek yüksek kristalin hidroksiapatit (minimum amorf ve diğer fazlar) fazına sahip olacak şekilde optimize edilmiştir. Optimizasyon genel olarak aşağıda verilen parametreler değerlendirilerek gerçekleştirilmiştir.

- a) Plazma gaz karışımları ve akım değerleri – Püskürtme sırasında partikül sıcaklığı ve hızı
- b) Plazma gaz karışımları ve akım değerleri –Kaplama mikroyapısı ve faz yapısı
- c) Başlangıç toz boyutu – Kaplama mikroyapısı ve faz yapısı
- d) Sprey mesafesi, altlık sıcaklığı tabanca konfigürasyonu - Kaplama morfolojisi ve faz yapısı,

Arasındaki ilişkiler parametrik yaklaşımla incelenmiştir. Sonuç olarak multielektrot tasarımı tabanca kullanılarak en optimum yapıda: yüksek kristaliniteye sahip hidroksiapatit kaplamaların üretimine dair parametreler ve etkileri değerlendirilmiştir.

BÖLÜM 2. BİYOMALZEMELER

Medikal uygulamalar malzeme bilimi ve mühendisliği alanında en çok heyecan veren araştırma sahaları arasındadır. Günlük hayatta dahi duyulan sutürler, katerler, kalp kapakçıkları, göğüs implantlar, kırık kemik düzleyici ve tutucuları ve vidaları, diş dolgu malzemeleri, ortodontik teller ve tam kalça implantları gibi birçok alanda uygulamaları bulunmaktadır. Dünya genelinde yaşlı bireylerin nüfusundaki artış ve yaşlılık ile birlikte gelen kemik hastalıkları nedeni ile tedavide kullanılan implant malzeme miktarı da artmaktadır. Ayrıca yüksek riskli spor aktiviteleri, trafik kazaları gibi nedenler ile nispeten genç yaşlarda bir implant ile tedavi edilmek zorunda kalınan kemik eksenli hastalıklar ve kemik kırıkları gibi cerrahi operasyonlarda da artışlar yaşanmaktadır. Tüm implant malzemeler vücut tarafından kabul edilebilen özel malzeme sınıfından üretilmektedirler ve biyomedikal malzemeler ya da biyomalzemeler olarak adlandırılmaktadırlar. İnsan vücuduyla etkileşimde olan biyomalzemeler temas içerisinde bulunduğu organ ya da dokuyla herhangi bir yan etki göstermeyecek özelliklere sahip olmalıdır. Biyomalzemeler, insan vücudunun herhangi bir organ ya da dokusunun bir kısmını veya fonksiyonunu fizyolojik, güvenilir, estetik, ekonomik şartlar altında ikame etmesi için tasarlanmış sentetik malzemeler olarak tanımlanmaktadırlar [1].

Biyomalzeme terimi için birkaç tanım yapılmıştır. Biyomalzemeler, canlı doku veya organın değiştirilmesi ya da çok yakın temas halinde işlev gören sentetik ya da doğal malzemelerdir şeklinde konunun uzmanları tarafından oy birliği ile kabul edilmiştir. Daha sonrasında Eylül 2009 da yapılan bir tanımda ise biyomalzeme, insan ya da veterinerlik tıbbında, tedavi ya da tanı amaçlı canlı sistemin bileşeni ile temasının kontrolü ile ya da doğrudan kullanılan karmaşık ya da basit halde kullanılacak şekilde tasarlanmış bir malzemedir [2]. Tanımda yapılan bu değişiklik biyomalzemelerde zamanla meydana gelen biyolojik performansının beklentilerinde meydana gelen değişikliğin ifadede yer almasıdır. Bu tanıma göre biyomalzemeler ağaç, lif gibi

doğadan ya da canlıdan alınmış kemik, kolajen vs. biyolojik malzemeleri kapsamamaktadır. Biyomalzeme disiplini, malzeme bilimi-biyoloji-kimya-tıp ve makine bilimleri bilgileri üzerinde kurulmuş ve tüm bu bilgilerin yoğun bir şekilde kullanması ile implante edilebilen ve canlı doku ile birlikte çalışabilen bir sistem halini alabilir. Diğer alanlarla birlikte kimya malzeme bilimi ve mühendislik bilimleri biyomalzemelerin geliştirilmesinde etkin rol oynamaktadır. İyi klinik uygulamalar elde etmek için biyomedikal bilimleri araştırmaların önemli bir noktası haline gelmiştir. Araştırmalar hücre ve moleküler biyoloji anatomi ve insan ve hayvan psikolojisini de içermektedir. Klinik uygulamalardan önce tüm biyomalzemeler düzenli kontrollerden geçmelidir. Biyomalzemelerde son beklenti ise canlı organın içerisinde doğru biyolojik eşleşme göstermesidir. Malzeme üretimi, protezin tasarımı ve üretilmesi ve takip eden bir dizi testler sonrası bu beklentiler bazı aşamalar neticesinde sağlanırlar.

Seçilen malzemenin türüne ya da şekline bakılmaksızın insan vücudu yabancı herhangi bir malzemeye hassasiyetle reaksiyon verir. Bu reaksiyonlar bağışıklık sistemi, antijen ataklarının oluşturduğu yangı ve şişmeler ile tetiklenir ve makrofaj hücrelerinin aşırı tepkisi ile sonuçlanır. Bu nedenle kullanılacak malzemenin uygun seçiminin malzeme – vücut davranışları arasındaki etkileşimin iyice anlaşılıp değerlendirilmesi sonucunda gerçekleştirilmesi gerekmektedir.

Biyomalzemelerin en önemli özelliği diğer tür malzemelerden farklı şekilde davranabilmeleridir. Biyomalzemeler biyolojik ortamda iken çevresindeki dokulara zarar vermemeli ve/veya zarar görmemelidir. Genellikle implantlar (süturlar, kemik plakaları, eklem değiştiricileri, çapraz bağlar, yapay damarlar, vb.) şeklinde ve medikal cihazlar (biyosensörler, yapay kalpler) şeklinde tasarlanır ve kullanılırlar. Vücudun değişik bölgelerinde organın yenilenmesi ya da yerini alması bozuklukları düzeltmesi gibi amaçlarla farklı uygulamalarda geniş çapta kullanılırlar. Sonuç olarak biyomalzemeler sağlık alanında kullanılan ve bir doku ile etkileşim içerisinde olan malzemelerdir. İşitme cihazları ya da giyilebilir protezler gibi herhangi yapay bir malzeme cilt ile temas halinde kullanıldığında biyomalzeme sınıfında yer alamazlar çünkü doku ile temasında cilt önemli bir bariyer vazifesi görmektedir.

Tüm katı malzemeler metaller, polimerler, seramikler ve kompozit malzemeler olmak üzere dört ana grupta değerlendirilirler. Benzer şekilde tüm biyomalzemeler de benzer şekilde biyometaller, biyopolimerler, biyoseramikler ve biyokompozitler şeklinde adlandırılırlar. Tüm bu malzemelerde doku değiştirme ya da rejeneratif uygulamalarda önemli rol oynamaktadır. Biyomalzemeler alanında yapılan birçok çalışma olmakla birlikte bu tez kapsamında ise sadece biyoseramiklere ve özellikle de kalsiyum orto fosfat esaslı biyoseramikler üzerinde durulacaktır. Genelde biyoseramikler çeşitli polikristalin malzemelerden, camlardan, cam-seramiklerden ve seramik dolgulu biyoaktif kompozitlerden oluşmaktadır. Tüm bu malzemeler poroz (gözenekli) ya da rijit (yoğun yapı), toz, granül ya da kaplama yapısında üretilebilir.

İnsanoğlunun tarihte vücut tedavisinde ve tamirinde implant malzemeleri kullanımı Hindularda, Mısırlarda ve Yunan medeniyetlerinde ilk yazılı tıbbi metinlerde karşılaşılmaktadır. En eski başarılı implant malzemesi iskelet sisteminde olmuştur. İlk zamanlarda protez malzemelerin yapımı için malzeme seçimini etkileyen en önemli unsur onun bulunabilirliği üzerine olmuştur. Müzelerde görülen arkeolojik bulgularda biyomalzemelerin ilk örnekleri kemikler, dişler, ahşaplar ve bazı metallerin (altın ve gümüş) varlığı ön plana çıkmaktadır. Örneğin Etrüskler eksik dişler için öküz kemiğinin oyulup işlenmesi ile elde edilen köprü kanallı yapay dişleri kullanırlarken eski Fenikeliler ise eksik diş bölgesini tamamlamak için komşu dişler arasına altın tellerini kullanarak yapay diş üretmeye çalışmışlardır. On yedinci yüzyılda köpek kafatasından elde edilen yapay bir biyolojik malzeme Hollanda Düku'nün hasarlı kafatası eklemine başarılı bir şekilde implante edilmiştir. Eski Çin kaynakları ilk amalgam diş dolgusunun çürük dişin tedavisi için M.S 659 yılında kullanıldığını göstermektedir [3]. Ayrıca 1970 yılında Amodeo Bobbio kimisi 4000 yıldan daha yaşlı maya kafatası örneklerinde eksik dişlerin bir kısmının inci taşları ile değiştirildiğini keşfetmiştir [4]. Ancak ne yazık ki birçok toplumda yakma merasimlerinin varlığından ötürü eski toplumlarda kırık ya da eksik kemiklerin tedavisinde kullanılan ilk dönem implant malzemeler hakkında bilgiye ulaşılamamaktadır.

Alçı tarihte test edilmiş ve en geniş çapta kullanılan ilk yapay biyoseramiktir. Geçmişte birçok implant operasyonu enfeksiyon sebebi ile başarısız olmuş ve dahası

vücudun bağışıklık sistemi nedeni ile kullanılan malzemenin vücut tarafından kabul edilmemesi nedeni ile daha da kötü duruma gelmiştir.

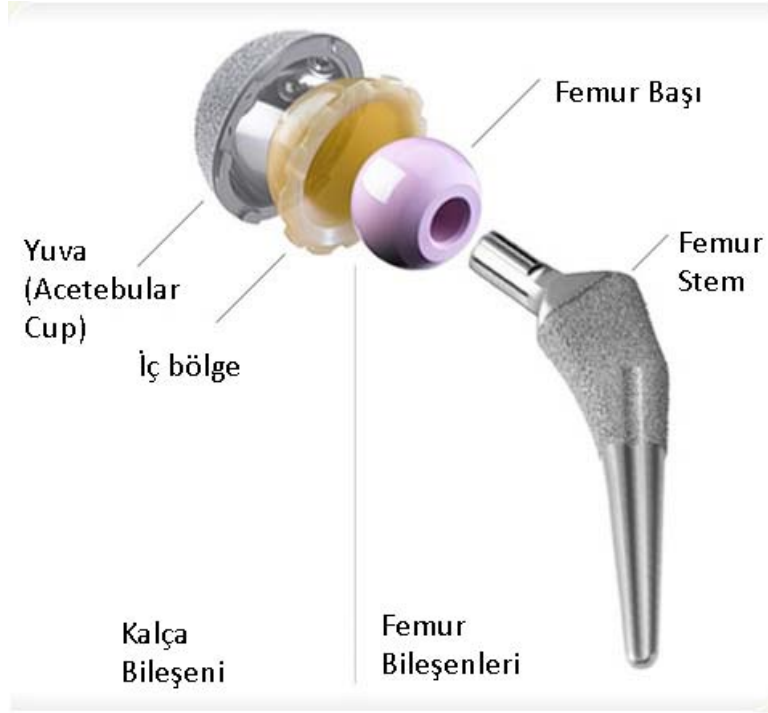
Biyomalzemeler biyolojik malzemelerden farklıdır çünkü malzeme doku tarafından kabul edilecek şekilde tasarlanır üretilir ve kullanılırlar ancak biyolojik malzemeler bir dizi biyolojik prosedür ile biyolojik sistemler (ahşap, pamuk, kemik, çitin vb.) kullanılarak üretilirler. Ek olarak ayrıca biomimetik malzemeler olarak adlandırılan bir diğer kavram vardır ve canlı organ tarafından yapılmamış olsa dahi kompozisyon yapısı ve özellikleri bu biyolojik malzemeler ile aynıdır.

Günümüzde biyoseramiklerin in – vivo ve in – vitro (klinik ve laboratuvar) testleri ile oluşan gelişme diğer malzemeler arasında en önde yer almaktadır. Öyle ki seramik biyomalzemeler üzerine yapılan araştırmaların sayısı ancak elektronik seramikleri ile yapılan araştırmalar ile karşılaştırılabilir [5]. Bu uygulamalar diş köklerinin tedavisinden damak protezlere veya leğen kemiğinden yapay ciltler, kalça ve diz kapağı iç protezleri gibi birçok sahaya kadar yer almaktadır.

Belirtmek gerekirse ABD ve AB’nde her yıl 1.200.000 den fazla kalça ve diz artroplastik ameliyatları gerçekleştirilmektedir. Almanya 2011 yılı itibari ile tüm medikal cihazlar için harcamaları yıllık 28 milyar Avro olarak Avrupa’nın en büyük ülkesi konumuna gelmiştir. Bu sektörde 2010 yılı verilerine göre implantın oranı 210.000 kalça ve 165.000 diz artroplastisi olarak yer almıştır [6]. ABD şu anda yıllık 500.000’den fazla Tam Kalça Artoplastisi (TKA) ve Tam Diz Artoplastisi (TKA) olarak gerçekleştirilmektedir. 2011 yılı içerisinde diz ve kalça implantları için market payı dünya çapında 14milyar ABD Doları büyüklüğündedir. 2016 yılı itibari ile %4,7 büyüme beklenildiği 2012 yılı tarihli market raporunda sunulmuştur [7]. Ne var ki eklemlerde kullanılan seramikler ABD’li cerrahlar tarafından çok kabul görmüş bir malzeme değildir. Yapılan operasyonların %10luk kısmı seramik eklemleri içermektedir.

Şekil 2.1.’de TKA uygulamalarında kullanılan modern bir implantın parçalarını göstermektedir. Bu yapıda biyoinert alümina, biyoinert metalik Cp Ti ve Ti6Al4V alaşımlarının sinerjistik olarak bir araya getirilmiş hali bulunmaktadır. Alüminaya karşı

alümina kullanılarak kaygan bir yüzey elde edilmesi ve nihayetinde düşük sürtünme katsayısına sahip bir malzeme olarak kullanılması eklem bileşenleri için önem arz etmektedir. Ancak çoğu çağdaş implant malzemelerde UHMW PE (Ultra Molekül Ağırlıklı Poli Etilen) kullanılmaktadır [8–11].



Şekil 2.1. Tam kalça implantının bileşenleri.

Günümüzde bir kalça implantı için beklenen tüm özellikleri sağlayacak bir malzeme henüz ortaya çıkmamıştır, bu nedenle birden fazla malzemenin bir arada kullanılması ile her birinin avantaj ve dezavantajları yanı sıra kişinin yaşı, cinsiyeti, genel sağlık durumu değerlendirilerek uygulamaya alınması gerekmektedir.

2.1. Biyouyumluluk Derecesi

Biyomalzemeler için en önemli özelliklerin başında biyouyumluluk gelmektedir. Öyle ki bu terim geçmişte dikkat çekerek tek başına bir özellik olamayacağını moleküller, hücre ve dokular şeklinde hiyerarşik etkileşimlerini doğrudan ilişkili olacağı yönünde birçok ihtilaf ortaya çıkarmıştır. Bu karmaşık durumda bir yaklaşımın geliştirilmesi gereklidir [12]. Günümüzde bu terim sadece canlı doku – malzeme arasında olan ilişkileri kapsamamakta aynı zamanda malzeme karakteristiği, tasarımı, paketlenmesi, sterilizasyonunu da kapsamaktadır.

Canlı doku ile birlikte olan etkileşime bağlı olarak biyomalzemeler, uyumsuz, biyo inert, biyo tolerant (biyouyumlu) ve biyoaktif malzeme olarak sınıflandırılmaktadır.

Uyumsuz malzemeler, vücut içerisinde toksik seviyeye ulaşabilecek ve bir takım alerjik reaksiyonları tetikleyecek ciddi sağlık sorunları oluşturabilecek bir takım maddelerin salınımına sebep olmaktadır [2,13].

Biyoinert malzemeler ise ne toksik maddelerin salınımı gibi negatif ne de pozitif etki gösterecek bir etkiyi vücut içerisinde ortaya çıkarmayan malzemelerdir. Vücudun bu tür malzemelere olan tepkisi malzeme etrafında yapışkan olmayan bağ doku geliştirilmesi ile ortaya çıkar. Kemik ile ilgili olan biyomalzemelerde basma kuvvetlerinin transfer edilmesi beklenmektedir. Biyoinert malzemelere alümina, zirkonya, titanya ve zirkonyum ile silisyum nitrid örnek olarak verilebilir [9].

Biyotolerant (biyouyumlu) malzemeler kemik çimentosu (PMMA) ayrıca cerrahi uygulamalarda kullanılan östenitik paslanmaz çelik (AISI 316L) ve Mg alaşımlarının da geniş çapta maddeler saldığını ancak herhangi bir toksik etkiye sebep olmadığı bilinmektedir. Bu malzemeler vücut tarafından kabul edilirler ve bağlayıcı bir doku tarafından uyumlu bir şekilde kemik ve malzeme arasında bağlanmayı gerçekleştirirler. Son zamanlarda Mg ve alaşımları gibi biyo bozunur malzemeler üzerine birçok araştırma faaliyeti gerçekleştirilmektedir [9,14,15].

Biyoaktif seramikler kemik oluşumunu tetiklediği gibi ayrıca kalsifiye olmuş kemik dokuya dönüştürülmektedirler. Yukarıda bahsedilen malzemelerden farklılıkları olgunlaşmamış kök hücrelerinin kemik hücrelerine başkalaşmasını da sağlarlar. Biyoinert malzemelerin aksine bir takım biyo kimyasal reaksiyonlar vasıtası ile kemik büyümesini sağlayacak proteinlerin ve hücrelerin çoğalmasını sağlayarak kemik oluşumunu tetiklemesi ile doğal bir bağ oluşturmasıdır. Kalsiyum fosfatların biyo aktiflik özelliklerinin ikincil hidroksi karbonat apatit oluşumu ile gerçekleştiğine inanılmaktadır [16]. Osteoconductivity olarak literatürde tanımlanan bu terim kemik oluşturucu veya kemikleştirici olarak adlandırılabilir. Kemik oluşturucu

(osteoconductive) terimi yeni kemik oluşumunu başlatan bir iç malzeme özelliğini tarif etmektedir [17,18].

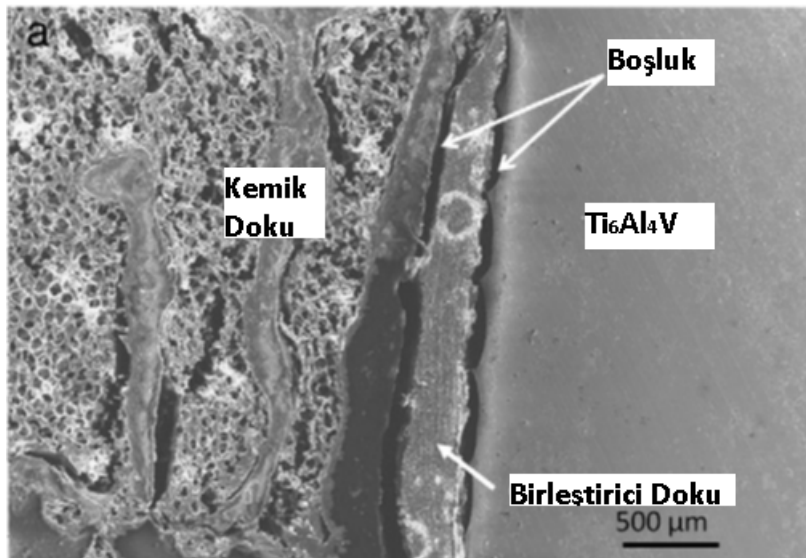
Biyo bozunur, biyo çözümler malzemeler, esasında biyoyumlu polimer ve kopolimerlerdir [15,19]. Esasında vücut içerisinde yavaş bozulan veya çözümlen ve büyüyen/gelişen dokuya yerini bırakan malzemelerdir. Tri ve tetra kalsiyum fosfat ile Mg bu sınıf malzemelerdendir [5,14].

Bu tür malzemeler basit mekanik ve triobolojik durumları karşılayacak şekilde vücut içerisinde uyumları göz önüne alınarak tasarlanır ve cerrahi aletler vücut içi sistemler ya da biyoelektronikler olmak üzere kullanımları gerçekleştirilmektedir. Son on yıl içerisinde kemik dokuyu hedef alan hidroksiapatit (HA) kaplamaları da kapsayan ilaç taşıyan sistemler geliştirilmiştir. Tablo 2.1.'de en yaygın metalik ve seramik biyomalzemeler ve onların etkileşimde oldukları dokular verilmektedir. Tablodan anlaşılacağı üzere biyomalzemeler hasar görmüş organ ve dokuların yaşamsal fonksiyonlarını geri kazandırmak için kullanılmaktadır.

Şekilde 2.2.'de Ti6Al4V alaşımının canlı doku ile etkileşimi gösterilmektedir. Biyoinert özellik gösteren bu malzeme kemik doku ile arasında bir protein tabakası olan ve mekanik kuvvetler anlamında iyi sonuçlar göstermeyen doku gelişimine sebep olmuştur. Doğal olarak bu şartlar altında uzun yıllar kullanılacak mekanik bağlanmayı gerçekleştirecek bir özellik sağlanamaz. Özellikle böyle bir arayüzey ile çekme ya da kayma kuvvetleri bir malzemedен diğerine iletemeyeceğinden mekanik yüklenmelerde olumsuz davranışlar sergileyebilmektedir.

Tablo 2.1. Çeşitli Biyomalzemeler kullanım alanları ve biyolojik özellikleri [5].

Malzeme Grubu	Malzeme	Örnek Uygulama	Biyolojik Davranış
Metal	Cp-Titanium	Kalça Eklemi Yuvası	Biyoinert
Metal	Titanyum Alaşımları	Femur, Diz, implantları	Biyoinert
Metal	Tantalyum	Damar içi stentler kalp stentleri	Biyoaktif
Metal	CoCrMo Alloy	Femur başları, Femur İmplantı	Biyoinert
Metal	Cerrahi Çelik (316L)	Kemik çivisi ve vidaları	Biyotolerant biyoinert /
Metal	Mg Alaşımları	Biyobozunur implantlar	Biyotolerant Biyoçözünür /
Seramik	Alumina	Femur başı, yapay kalp kapakçığı, diş kanalları	Biyoinert
Seramik	Zirkonya	Femur başı, diş içi dolguları	Biyoinert
Seramik	Titanya	Antibakteriyel yüzeyler,	Biyoaktif
Seramik	Titanyum Nitrür, Zirkonyum Nitrür	Aşınmaya dirençli Femur Başı ve diz eklemleri	Biyoinert
Seramik	Silisyum Nitrür	Femur Başı için Aşınmaya dirençli yüzey kaplama	Biyoinert
Seramik	Hidroksiapatit	Tam kalça implantlarında yüzey kaplama, kemik boşluğu dolgu maddesi, kulak içi implantlar	Biyoaktif
Seramik	Trikalsiyum Fosfat	Kemik değişimi	Biyoaktif Biyoçözünür /
Seramik	Tetrakalsiyum Fosfat	Diş çimentosu	Biyoçözünür
Seramik	Biyocamlar	Kemik Değişimi, Kulak implantları	Biyoçözünür
Seramik	Karbon Nanotüpler	İlaç Taşıyıcı Sistemler	Biyoinert
Kompozit	Hidroksiapatit/mPCL	Doku Mühendisliği kalıp malzemesi	Biyoçözünür



Şekil 2.2. Kaplamasız yüzeylerin kemik doku ile olan etkileşimi [1].

2.2. Biyomalzemelerin Dokuya Sabitlenme Uygulamaları

Eklem değişimleri kullanılan sabitleme metotlarına göre kemik çimentolu ve çimentosuz olarak sınıflandırılabilir. Çimentolu sabitlemede, medikal çimento protezi uygulanan kemik ile sabitlerken çimentosuz yöntemde ise sabitleme implant ve kemik arayüzeyi etkileşimine bağlı olarak gerçekleşir.

Çimentolu implantlar PMMA (Poli Metil Metakrilat) ile sabitlenirler. Ancak kemik çimentosu kullanmanın, arayüzeydeki süreksizlikler poroziteler ve mikro çatlaklar gibi birçok dezavantajı bulunmaktadır. Bu süreksizlikler arayüzde yorulma çatlaklarının oluşmasına ve neticesinde implatın sabitlendiği yerden gevşemesine sebep olmaktadır. Ayrıca bu yöntemde PMMA esaslı malzemenin polimerizasyon sırasında hacimsel küçülme göstermesi ve 80°C'lere varan ısınmalar göstermesi bahsedilen diğer dezavantajlarındanır. 1970li yıllarda yapılan klinik çalışmalarda radyografik birçok kusura sebep olan kemik çimentosu yerini çimentosuz uygulamaların araştırılmasına neden olmuştur [20,21].

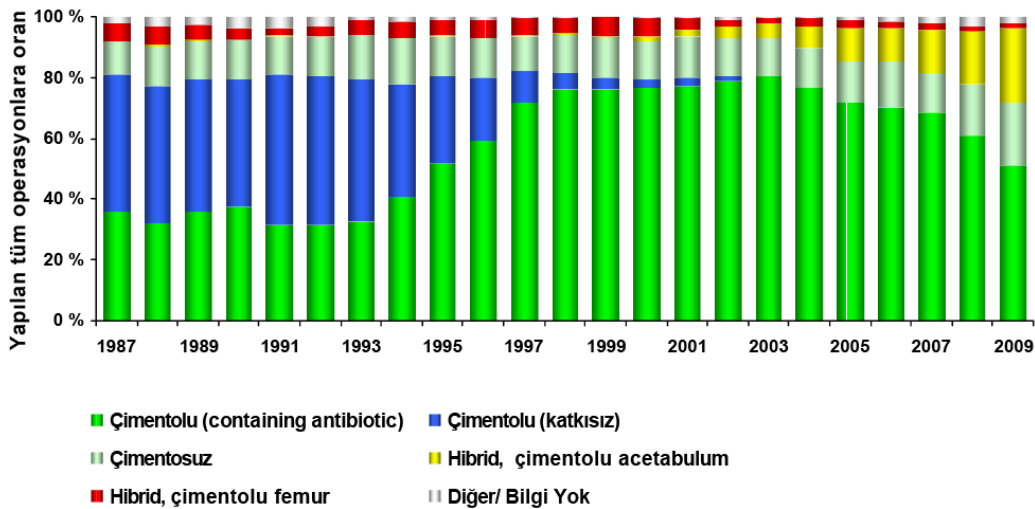
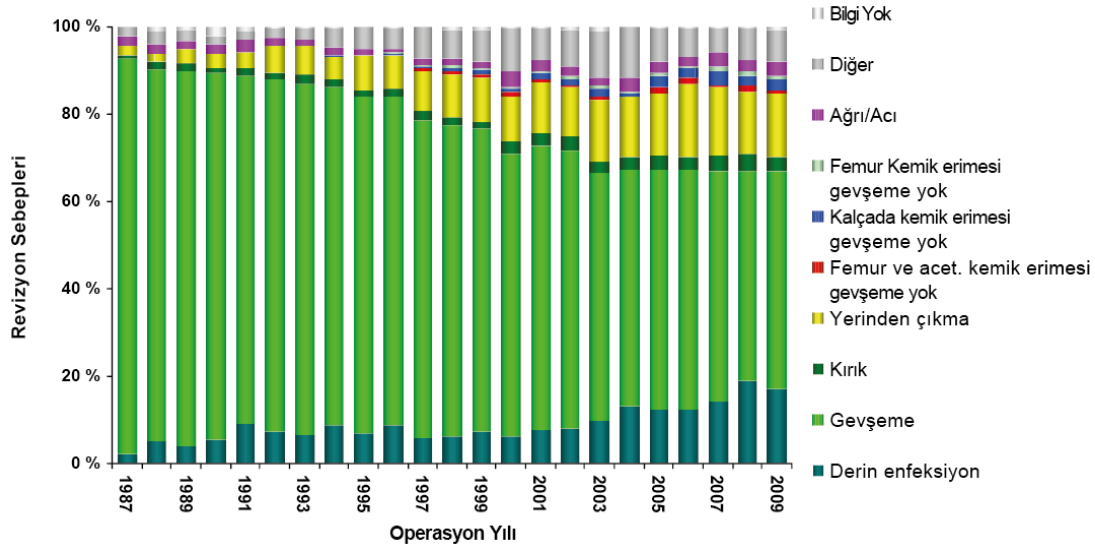
Çimentosuz sabitlemede, mekanik, biyolojik ve biyoaktif olmak üzere üç ana sabitlenme tipi bulunmaktadır. Mekanik sabitlenme metodu ise aktif ve pasif olmak üzere iki değişik sınıfa ayrılabilir. Aktif sabitleme metodunda çeşitli ebatlarda çiviler, somunlar ya da teller kullanılmaktadır. Pasif sabitlemede ise arayüzey özelliklerinden faydalanarak implant malzeme vücuda tutturulur.

Biyolojik sabitleme metodu, kemik dokusunun biyouyumlu poroz biyomalzeme içerisine doğru büyümesi ile gerçekleşir [22]. Bu porozitelerin hücrelerin büyümesine imkân sağlaması için 100 µm çapından daha büyük olması gerekmektedir [23,24]. Biyolojik sabitlemede boşluklara dolan kemik doku güçlü bağlanma sağlar ve mekanik bağlanmaya nispeten daha kompleks mekanik zorlanmalara karşı dayanıklı olmaktadır. Ancak yinede gerçek bir bağlanma söz konusu değildir.

Biyoaktif sabitlemede aktif bağ malzemenin yüzey aktif özelliklerinden ortaya çıkmaktadır. Biyoaktif malzeme tanımı özellikli malzeme ve biyolojik tepkilerin malzeme yüzeyinde doku gelişimini tetikleyen etkileri doğuran malzemeler için

geliştirilmiştir [23,24]. Yüzeyde oluşan kemik doku osteointegrasyon olarak tanımlanmaktadır. HA kaplı protezler 1980’li yıllardan beri başarı ile uygulanmaktadır [25].

Çimentosuz sabitleme tekniği ülkeden ülkeye önemli bir biçimde değişiklik göstermektedir. Norveç ulusal kayıt sisteminin 2010 yılı raporuna [26] göre implantların tekrar revizyona girme sebepleri Şekil 2.3.’te verilmektedir. Rapora göre ülke çapında yapılan operasyonlar kıyaslandığında kayıtların tutulmaya başlandığı ilk yıllarda revizyon operasyonları yüksek oranlarda iken uygulanan sabitleme (Şekil 2.4.) sistemine göre değişiklik gösterdiği rapor edilmektedir. Yine de en yüksek revizyon sebebi implantın arayüzeyden gevşemesi olarak değerlendirilmektedir.



Biyomalzemelerin biyolojik malzemeler ile bağlanması ve sabitlenmesinde en verimli davranan biyoaktif seramikler olmaktadır ve en yaygın olarak kullanılan malzemeler arasındadırlar. Ayrıca hekimler tarafından daha az PMMA esaslı çimento kullanımı tercih edilmeye başlanmış ve yüzey kaplama yöntemleri daha iyi sonuçla elde etmek için biyoaktif özellik gösteren seramikler ile kaplanmış malzemelerin kullanımı araştırılmaktadır.

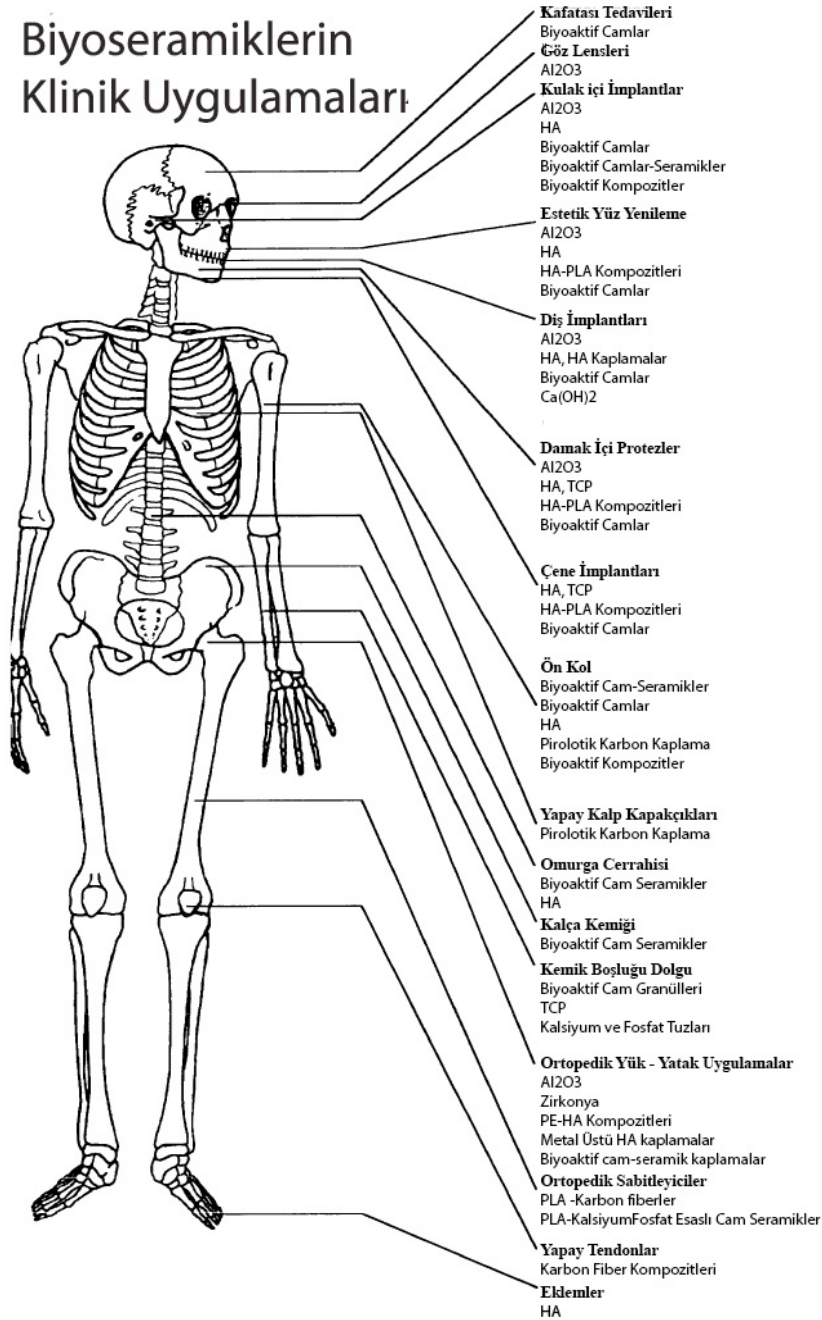
BÖLÜM 3. BİYOSERAMİKLER

3.1. Giriş

Biyomalzemelerin kullanımı Dr. J. Lister tarafından 1860 [27] yılında keşfedilen aseptik operasyon tekniğine kadar pratik olmamıştır. Biyoseramiklerin, eklemler ya da doku değiştirmelerinde yapısal elemanlar olarak yapısal fonksiyonları olabilir ayrıca metaller üzerine kaplama formunda üretilerek biouyumluluğu geliştirici özellikler sergilemektedirler. Ayrıca vücudun hasar gören dokuyu onarana kadar geçen zaman içerisinde şablon görevi gören ardından bozulan/parçalanan ya da çözünme özelliği de göstermektedirler. Bazı tip biyoseramiklerin ilaç taşıyıcı (drug-delivery) özellikleri de bulunmaktadır [28,29].

Biyoseramiklerin en genel karakteristiği yüzey reaktiflikleridir. Bu özellikleri ile kemik dokusunun oluşup gelişmesine ve kemik dokusuna birleşmesini geliştirmesine katkıları olmaktadır. İmplantasyon süresince, doku ve implant malzeme arasında zamana bağlı olarak yüzey karakteristiklerinde değişikliklere neden olan bir dizi etkileşim oluşur. Bu nedenle absorbe edilmeyen bir biyoseramik en azından 20 yıldan fazla dayanmalıdır. Bu talebin gereksinimi çok katı testlerden geçmesi ile sağlanmaktadır. 37°C korozif tuzlara karşı koyabilme, çok eksenli ve çevrimli yüklerle karşı koyabilme gibi gereksinimler birçok araştırma geliştirme ve kalite kontrol esasları ile sağlanmaktadır. Biyoseramiklerin vücut içerisinde kullanımlarını gösteren şematik görüntü Şekil 3.1.'de verilmektedir.

Biyoseramiklerin Klinik Uygulamaları



Şekil 3.1. Biyoseramiklerin kullanım alanları şematik görüntüsü [23].

3.2. Kalsiyum Orto Fosfat Biyoseramikleri

Kalsiyum orto fosfat esaslı biyoseramikler ve biyomalzemeler çeşitli formlarda uygulamalarda bulunmaktadır. Bu uygulama alanları; iskeletin tüm alanında diş implantlarında, perkutan cihazlarında ve diş teli uygulamalarında, kemik kusurlarını iyileştirilmesinde, kırıkların tedavisinde, tam kalça değişim uygulamalarında, ortopedi ve yüz ve ağız estetiği plastik cerrahi uygulamalarında (cranio-maxillofacial), kulak

içi implantlarda, göz kusurlarının tedavisinde kullanılan implantlarda ve spinal (bel omurgası) ameliyatlarında kullanılmaktadır [30,31].

Bu çerçevede kalsiyum orto fosfatların kullanımı kemik minerali ile olan benzerliğinden ötürü en mantıklı seçim haline gelmiştir [17]. Kalsiyum orto fosfatlar toksik özellik göstermemekte ve çevre doku hücrelerinin ölümüne sebep vermemektedir. Literatür çerçevesinde incelendiğinde kalsiyum orto fosfatların ilk kullanımının 1920 yılında yapay olarak hasar verilmiş tavşan kemiğinin tedavisi için kullanıldığı görülmektedir. Her ne kadar bu çalışma ilk bilimsel yaklaşım olsa dahi kullanılan kalsiyum orto fosfatın yığın halde mi yoksa toz veya granül formada mı olduğu bilinmemektedir. İkinci klinik çalışma ise 30 yıl sonra yayınlanmıştır. 25 yıl daha sonra ise kalsiyum orto fosfat ameliyat ile oluşturulmuş bir dental kusurun tedavisi için yoğun Hidroksiapatit (HA) silindirlerinin diş kökü değişimi için kullanıldığı rapor edilmiştir [32]. Mevcut veri tabanı ışığında ilk biyoseramik terimi 1971 yılında yayınlanan çalışmanın özet kısmında kullanılmıştır [33].

Kalsiyum orto fosfat seramiklerinin diş hekimliği ve ameliyat uygulamalarında ticarileşmesi ABD [34–36], Avrupa ve Japonya’da [32,37–39] bağımsız çalışmalar neticesinde olmuştur.

Kalsiyum fosfat bioseramikleri kalsifiye olmuş (kemik diş vb.) dokulara olan benzerliğinden ötürü birçok araştırmacı tarafından ilgi çekici bir malzeme olmuştur. Birden fazla kalsiyum fosfat bileşiği bulunmaktadır ve en önemlileri Tablo 3.1.’de verilmektedir. Hidroksiapatit (HA) kemik dokudaki kalsiyum fosfat bileşiğine en yakın özelliğe sahip bir malzeme olarak en ilgi çekici fazdır. Kalsiyum fosfat seramikleri dental implantlar için ortopedik operasyonlar ile diş eti tedavilerinde 30 yıldır yaygın olarak kullanılmaktadır [3,5,40–45].

Kalsiyum ortofosfat seramikler arasında biyolojik kemik dokusunda da gözlenen Hidroksiapatit (HA) minerali en çok dikkat çekenlerin arasındadır [46]. Ortopedik protezlerde kullanılan kaplamalarda genellikle HA minerali kaplamalar halinde uygulanarak kullanılmaktadır [47]. Bu tür seramik malzemeler yük iletimi ve taşıması

olacak kısımlarda daha çok, tok bir yüzeye kaplama olarak kullanılmaktadır. HA kaplamalar ise ticari olarak kalça ve diz kapağı implantlarında kullanılmaktadır.

Tablo 3.1. Kalsiyum Orto Fosfat Biyoseramiklerin kimyasal özellikleri [3,43].

Ca/P molar oranı	Bileşik	Formül	Çözünürlük 25 °C, log(Ks)	Çözünürlük - 25 °C, g/L	Kararlı pH aralığı
0,5	Mono kalsiyum fosfat monohidrid	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,14	~18	0,0-2,0
0,5	Mono kalsiyum fosfat anhidroz	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	1,14	~17	c
1,0	Dikalsiyum fosfat dihidrat (brüsit)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6,59	~0,088	2,0-6,0
1,0	Dikalsiyum fosfat anhidroz (monetit)	CaHPO_4	6,90	~0,048	c
1,33	Okta kalsiyum fosfat (OCP)	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	96,6	~0,0081	5,5-7,0
1,5	Tri Kalsiyum Fosfat (α -TCP)	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	25,5	~0,0025	a
1,5	Tri Kalsiyum Fosfat (β -TCP)	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	28,9	~0,0005	a
1,2-2,2	Amorf kalsiyum fosfat (ACP)	$\text{Ca}_x\text{H}_y(\text{PO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n = 3 - 4.5$; 15 - 20% H_2O	b	b	~5-12d
1,5-1,67	Eksik kalsiyum hidroksiapatit (CDHA)	$\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$ ($0 < x < 1$)	~85	0,0094	6,5-9,5
1,67	Hidroksiapatit (HA, HAp)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	116,8	~0,0003	9,5-12
1,67	Florapatit (FA, FAp)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	120,0	~0,0002	7-12
1,67	Oksiapatit (OA, OAp, OXA)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$	~69	~0,087	a
2,0	Tetra kalsiyum fosfat (TTCP, TetrCP)	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	38-44	~0,0007	a

a: Sulu çözeltilerden elde edilemez. b: Tam olarak ölçümü gerçekleştirilememektedir. c: 100°C üstünde kararlıdır.

3.2.1. Hidroksiapatit

Apatit fosfat minerallerinden bir gruba verilmiş bir isimdir ve en geniş bulunan mineraller kristal kafesinde yüksek konsantrasyonda bulunan OH^- , F^- , Cl^- iyonlarına göre çeşitli ekler olarak minerallerin adlandırılması sağlanmaktadır. En sık karşılaşılan mineraller $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$ (HA: HidroksiApatit), $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ (FA: FlorApatit), ve $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ (CA: KlorApatit) olmaktadır. Werner [4,21,44,48] hidroksiapatit mineralini ilk adlandıran bilim adamıdır. Yunanca aldatıcı/aldatmak anlamına gelen

apatitlerden almıştır. Bazen Hidroksiapatit olarak da adlandırılmaktadır [40]. Hidrokispatit (HA) apatit grup seramiklerden, kalsiyum fosfat mineralinin hidrate olmuş halidir. 1788 yılında Proust ve Klaprota kalsiyum fosfat biyoseramiği ile kemiğin mineral kısmının benzerliğini keşfetmişlerdir [21]. Ticari veya ticari olmayan kalsiyum fosfat esaslı malzemelerin üretimi gelişimi bu benzerlik üzerine olmuştur. 1920 yılında Albee başarılı bir şekilde hasarlı bir kemiği kalsiyum fosfat içeren bir sistem ile tedavi etmiştir [49]. Dental ve medikal alanlarda kullanılacak seramik malzemelerin üretimi Levitt ve Monroe tarafından 1960 yılların sonları ile 1970’li yılların başları arasında geliştirilmiştir [23]. Araştırmalar Avrupa, Japonya ve ABD’de eşzamanlı ve bağımsız olarak devam etmiş 1970li yılların ortalarında HA mineralinin ticarileşmesini sağlamıştır [44]. Günümüzde HA sentetik olarak üretilmekte ve çeşitli implant malzemelere kaplama olarak kullanılmaktadır. Tablo 3.2.’de biyolojik ve sentetik hidroksiapatit mineralinin özelliklerinin karşılaştırılması verilmektedir.

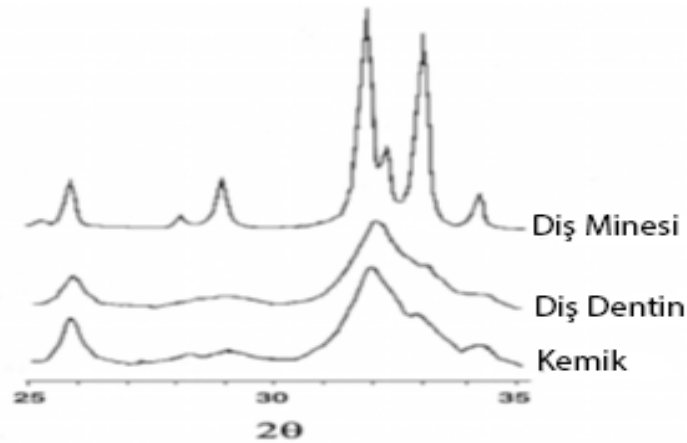
Tablo 3.2 Sentetik Hidroksiapatit mineralinin kimyasal bileşiminin biyolojik hidroksiapatit ile karşılaştırılması [11,17].

Kompozisyon	Diş Minesi	Diş	Kemik
Kalsiyum	36,5	35,1	34,10
Fosfor	17,7	16,9	15,2
Sodyum	0,5	0,6	0,9
Magnezyum	0,44	1,23	0,72
Potasyum	0,010	0,05	0,03
Karbonat	3,5	5,6	7,4
Florür	0,01	0,06	0,03
Klorür	0,30	0,01	0,13
Pirofosfat P ₃ O ₇ ⁴⁻	0,022	0,10	0,07
Toplam İnorganik malzeme	97,0	70,0	65,0
Toplam Organik bileşenler	1,5	20,0	25,0
Aborbe Su	1,5	10,0	10,0
Kristalografik Özellikleri			
Lattis Parametreleri (+0.0003nm)			
a-ekseni	0,9441	0,9421	0,941
c-ekseni	0,610100	0,610107	0,6109
Kristalinite endeksi	70-75	33-37	33-37
Kristalin boyu (nm)	0,13x0,03	0,020x0,004	0,025x0,003
Yanma Ürünleri (1000°C)			
	β-TCMP*+HA	β-TCMP*+HA	HA+CaO

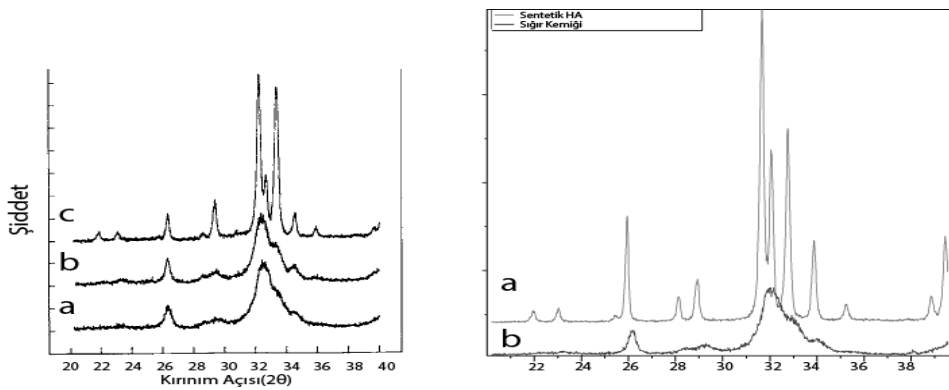
*: Magnezyum dop edilmiş Tri Kalsiyum Fosfat

3.2.1.1. Kaynak, bileşim ve yapı

Apatit mineralleri doğal olarak doğada bulunabileceği gibi kimyasal yöntemler ile de üretilmektedir. Temelde iki farklı apatit kaynağı vardır, birincisi doğal apatit ve diğeri ise mineral çökmesi ile oluşmaktadır [50]. Bozulmuş kemik ve bazı deniz mercanları implant üretmek için kullanılmaktadır [51,52]. Şekil 3.2.'de XRD paterni diş, diş minesi ve kemik için verilmektedir. Şekil 3.2.'den anlaşılacağı üzere diş minesinin paterni çok keskin piklere sahipken kemik ve diş yapısı bu denli bir paterne sahip değildir. Bu durum hem daha büyük tane boyuna ve yüksek kristaliniteye sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Bu durum diş minesinin kristalografik yapısı nedeni ile daha dayanıklı olacağı anlamı çıkmaktadır. Ayrıca Şekil 3.3.'te verilen sentetik HA ve sığır kemiğinin XRD paternleri karşılaştırıldığında sığır kemiğinin daha küçük tanelerden oluştuğu ve görülmektedir.

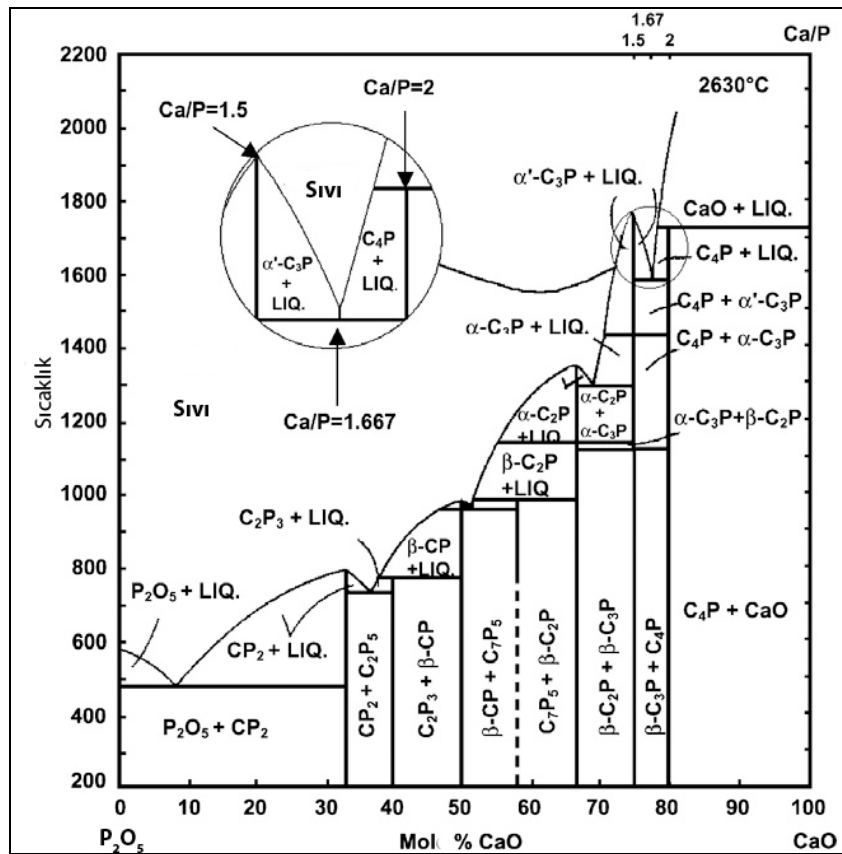


Şekil 3.2. Diş minesi, özü ve kemiğin XRD patenlerinin karşılaştırılması [11].

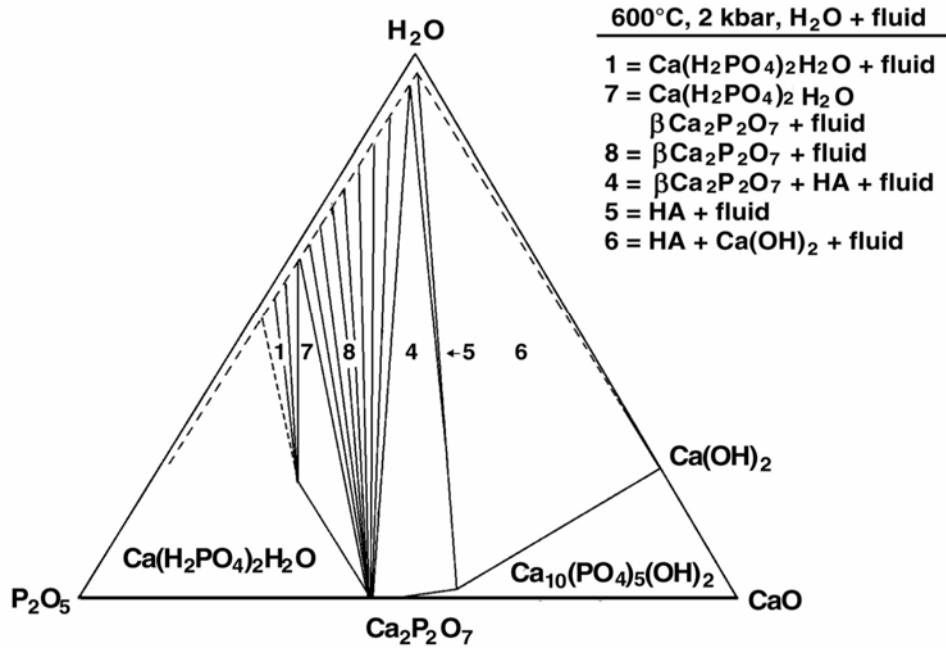


Şekil 3.3. Sığır Kemiği ve Sentetik HA XRD patenlerinin karşılaştırılması [53].

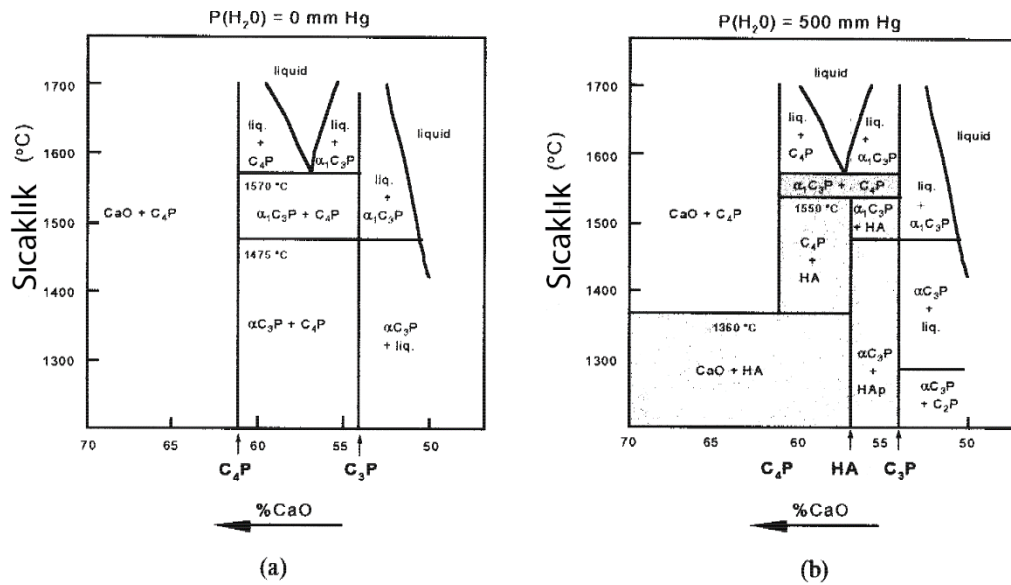
Daha önceki bölümlerde bahsedildiği gibi HA minerali CaO ve P₂O₅ bileşiminin hidrate olmuş halidir. Şekil 3.4.'te CaO ve P₂O₅ bileşenlerine göre sıcaklığa bağlı ikili faz diyagramı verilmektedir. 1,67 Ca/P oranında ortaya çıkan ürünün 200°C sıcaklıkta β-TCP ve TTCP fazları olduğu gözlenmektedir. Buna bağlı olarak Şekil 3.5.'te verilen H₂O-CaO- P₂O₅ üçlü denge diyagramı incelendiğinde HA yalnızca belirli bir aralıkta oluşan ötektik bir bileşik olarak ortaya çıkmaktadır. Gross ve Berndt'in 1997 yılında yaptıkları çalışmada [54] değişik kısmi su buharı basıncı altında ısıl işleme tabi tuttukları CaO ve P₂O₅ için bir faz diyagramı yayınlamışlardır. Çalışmalarında elde ettikleri ikili denge diyagramı Şekil 3.6.'da verilmektedir. Şekilden de anlaşılacağı üzere yüksek su buharı basıncında hidroksiapatit minerali oluşmakta ve 1550°C sıcaklığa kadar kararlı kalabilmektedir. Ancak su buharı olmayan bir ortamda 1200°C sıcaklıkta dahi HA oluşumu gerçekleşmemektedir. Ancak su buharı olan ortamda HA 1550 °C sıcaklık değerine kadar kararlı kalabilmektedir [55,56].



Şekil 3.4. Su buharı bulunmayan bir ortamda CaO ve P₂O₅ bileşiklerinin ikili faz diyagramı. 2CaO.3P₂O₅ şeklindeki bileşik C₂P₃ şeklinde gösterilmektedir [43,57].



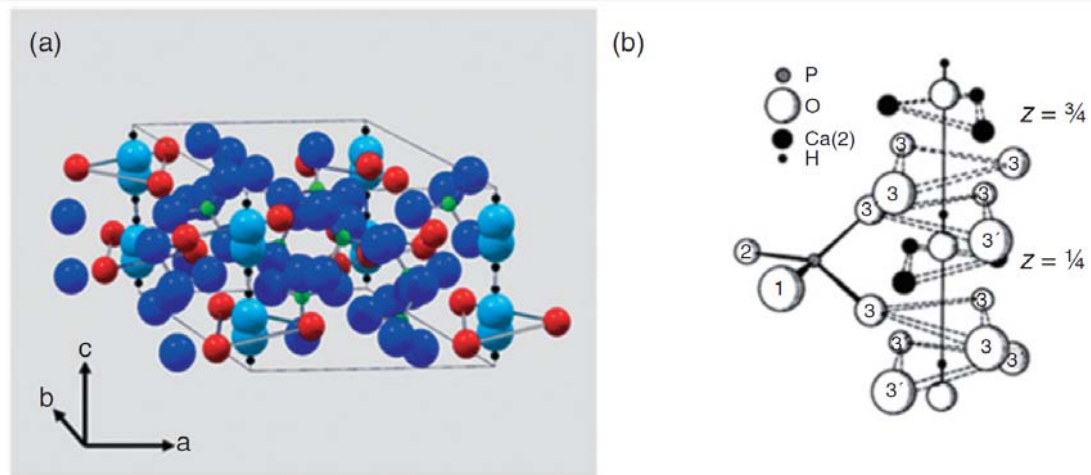
Şekil 3.5. H₂O-CaO-P₂O₅ 600°C sıcaklık için üçlü denge diyagramı [11].



Şekil 3.6. Kısmi su buhar basıncına bağlı olarak CaO-P₂O₅ ikili denge diyagramı a) su buharı bulunmayan ortam b) 500mmHg su buharı basıncı [54].

Apatit yapısındaki mineral grupları $A_{10}(BO_4)_6X_2$ hegzogonal rombik formunda kristalize olur. Şekil 3.7.'de şematik görüntüsü verilen HA birim kafesinde $a = 0,432$ nm ve c ekseninde $0,6101$ nm kafes parametrelerinden teşekkül olmaktadır [23]. HA'nın atomik yapısı bazal düzlem üzerinde c eksenini boyunca şekillendirilebilir. Dikkat edilmelidir ki hidroksil iyonları bazal düzlemin kenarlarında yerleşmiş ve kafes parametresi değerinin yarısına eşit olacak şekilde eş uzaklıklarda yer almaktadır. Birim

kafesteki 10 kalsiyum atomundan 6'sı, kenarlardaki hidroksil grupları ile birlikte dikeyde bir formda etkileşirler. Bu şekilde aralarında güçlü bir etkileşim meydana getirir. Hidroksiapatitin ideal Ca/P oranı 10/6 dır ve hesaplanmış yoğunluk değeri 3.219 g/ml'dir [11]. Hidroksil iyonlarının F iyonları ile birlikte çökmesi, en yakın Ca atomuna göre daha iyi koordinasyon sağlamasından dolayı daha iyi yapısal kararlılık vermektedir. Diş hekimliğinde florür içerikli uygulamalarında kullanılmasında sebep de bundan ileri gelmektedir. Florür ile yer değiştirmiş HA mineralinin kristal yapısı şekilde görülmektedir ve a eksenini artan F ilavesi ile birlikte küçülmektedir. Hidroksiapatit, apatiti yapısında olmasından ötürü bir takım iyonları bünyesine yer almasına olanak verir. Eğer bir kalsiyum ya da karbonat grubunda bir eksiklik ya da kusur varsa Sodyum (Na^+), magnezyum (Mg^{2+}) fosfat asitleri (HPO_4) potasyum (K^+), karbonat (CO_3^{2-}) Floride ve klorür iyonları yapıya dahil olurlar. Stronsiyum, baryum ve kurşun da eser elementler olarak gözlemlenebilirler. Hidroksiapatit çöktürmek için birçok metot bulunmaktadır. Ancak yöntemlere göre mekanik özellikleri değişiklik göstermektedir. Küçük tane boyutlu HA daha yüksek kırılma tokluğu vermektedir.



Şekil 3.7. HA mineralinin birim kafes şematik görünümü a) koyu mavi: O^{2-} , açık mavi: OH^- , kırmızı Ca^{2+} , yeşil: P^{5+} , siyah: H^+ , b) dizilimin 6_3 ekseninde detay görünümü [5].

3.2.1.2. Hidroksiapatitin özellikleri

HA mineralinin biyokimyasal ve mekanik özellikleri kemik ve dişteki HA ile benzer özelliklere sahiptir. Ayrıca moleküler yapıları da benzerdir. Yine de mineral ve

proteinden meydana gelmiş bir kompozitte birbirleri ile olan ilişkileri tam anlamamaktadır.

3.2.1.2.1. Mekanik özellikler

HA mekanik özellikleri ile ilgili yayınlanan çalışmalar incelendiğinde mekanik özelliklerin geniş bir aralıkta değiştiği görülür. Jarcho vd. [36] tarafından yayınlanan bir çalışmada tamamen kristalin edilmiş HA numunesinin basma ve çekme kuvvetleri sırasıyla 917 MPa ve 196 MPa olduğu raporlanmıştır. Kato vd. [58] basma mukavemetinin 294 MPa eğme mukavemetinin 147 MPa ve Vickers Sertliğinin 3.43 GPa olduğunu belirtmişlerdir.

Park 2008 yılında [11] yayımladığı kitabında çeşitli referanslardan derlediği diş minesinin, diş özünün, insan kemiğinin ve kaniş kemiğinin elastik modüllerini değerlendirmiştir ve bu elastik modülü değerleri Tablo 3.3.'te verilmektedir. Sonuçlarda geniş farklılıklar olmasına rağmen mineralize olmuş bir dokuya göre HA daha yüksek bir elastik modüle sahip olduğu görülmektedir. HA mineralinin Poisson's oranı 0.27 civarındadır ve kemik ile bir şekilde benzer bir özellik göstermektedir [59].

Tablo 3.3. HA mineralinin değişik teknikler ile elde edilen elastik modül değerleri [11].

Test Metodu	Malzeme	Elastik Modül (GPa)
Ultrasonik girişim tekniği	Hidroksiapatit(mineral)	144
	Hidroksiapatit (sentetik)	117
	Diş Özü	21
	Diş Minesi	74
Tahrifat tekniği	İnsan Süngerimsi kemiği	24,6-35
Rezonans frekans tekniği	Hidroksiapatit (sentetik)	39,4-63
	Kaniş süngerimsi kemiği	12-14,6

3.2.1.2.2. Kimyasal özellikler

Hidroksiapatitin en ilgi çekici özelliği ise üstün biyo uyumluluğudur [1,5,11,12,44,58,60] ve biyoaktif malzeme olarak tanımlanmaktadır. HA, fizyolojik ortamda oldukça kararludur yine de in vivo şartlarında iyonizasyona uğramaktadır. Çözünme oranı, kristalinizasyon derecesi, tane boyutu, proses şartları (sıcaklık, basınç, kısmi su buhar basıncı) ve porozite gibi birçok faktörden etkilenmektedir. Hidroksiapatit asidik çözeltilerde çözünmekteyken alkali çözeltilerde çözünme

göstermez. Ayrıca çok az olmak üzere distile su içerisinde de çözünme göstermektedir. Distile suya ilave edilmiş elektrolitler ile HA çözünme oranı artmaktadır. Bu çözünürlük özellikleri, HA dokudaki protein ve diğer bileşikler ile kimyasal etkileşimleri ile biyoyumluluğunda ilişkilidir. Yine de çözünme oranı form, porozite, kristal ebatları, kristallinite ve kristalin boyutları ile değişkenlik göstermektedir. Sinterlenmiş HA'nın çözünme oranı çok düşüktür. Deri altında yapılan testlere göre çözünme oranı 0,1 mg/yıl kadardır [41]. HA, proteinler lipidler ve diğer organik ya da inorganik yapılar ile aktif bir şekilde reaksiyona girerler ve sert dokular ile doğrudan kimyasal bağ kurduğuna dair düşünceler ortaya çıkarmaktadır [58].

3.2.1.2.3. Hidroksiapatitin uygulamaları

Hidroksiapatitlerin implant olarak kullanılmalarının izleri “triple calcium phosphate”ların sulu çözeltilerinin 1920 yılında kemik iyileşme süresini hızlandırmak için kullanılmasına kadar dayanmaktadır [49]. Diğer araştırmacılar bu nedenle kalsiyum fosfat bileşiğini denemişler ancak kemik iyileşme hızında bir artış görememişlerdir [61]. HA kaplama teknikleri ilk olarak diş hekimliği uygulamalarında alümina seramiklerine, kırık kemik plakları için metaller (paslanmaz çelik, Co-Cr alaşımları, Ti alaşımları Ta alaşımları) üzerine uygulanmıştır. Ardından ortopedik implantlar HA çözeltilisine daldırılarak ve yüksek sıcaklıklarda sinterleyerek ya da plazma sprej yöntemi ile kaplanarak kullanılmaya başlanmışlardır. HA'nın implant olarak kullanımı yanı sıra çıkan problemlerden başlıcası zayıf mekanik özellikleri nedeni ile kaplama yöntemi ile kullanımı ile çözülebilmıştır. Hidroksiapatitin başlıca uygulama yöntemi plazma sprej yöntemi ile kaplanmasıdır. Altlık ve hidroksiapatit kaplama tabakasının bağlanması en yüksek öneme sahip bir etkidir.

3.2.1.3. Hidroksiapatit ve kemik yapısının karşılaştırılması biyoyum mekanizması

Implantların HA ile kaplanmasının temel sebebi metalik implantların insan kemiğine olan bağlanma özelliği nedeniyle kullanıldığı için insan kemiğinin yapısı ve kemiğin oluşumu ve tekrar kendini tamir etmesi gibi özelliklerinin anlaşılması gerekmektedir. Bu şekilde doğal kemiğe uygun mikroyapı ve dizayn işlemleri gerçekleştirilebilir.

Genelde iki çeşit kemik çeşidi olup bunlar yüksek ve düşük poroziteli olmak üzere sınıflandırılır ve kompakt ve süngerimsi kemik olarak adlandırılmaktadırlar (trabecular) [62]. Porozite oranı %75- 95 arasında [62], süngerimsi kemik genellikle kompakt kemiklerin uçlarında yer almaktadır [63]. Yüksek yoğunluklu kemik ise uzun kemiklerin boyda orta kısımlarında ve dış yüzeylerinde bulunurlar. Bu kompakt yapı %5-10 arası porozite içermektedir [62,63].

Kemik, kolajen, HA minerali, su ve kolajen olmayan proteinler ve proteoglikanlardan oluşmaktadır [62,64]. Genelde kemik matrisinin %30'u organik kolajenlerden oluşurken %70 inorganik maddelerden oluşmaktadır. Kolajen birçok organda bulunan bir proteindir. Kolajenin çözünürlüğü ve kemik matrisine doğru sürekli kan akışı nedeni ile florit ve karbonatlar gibi safsızlıklar kemik altyapısında bulunan HA yapısına eklenebilirler [62].

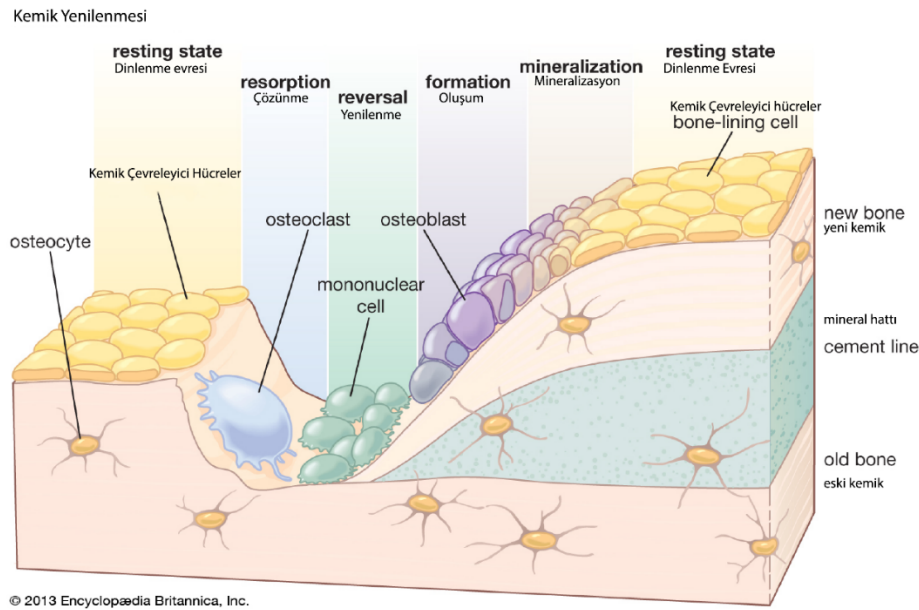
Robinson ve Elliot [65] tarafından yapılan çalışmada insan kemiğine yakın olan köpek kemikleri üzerine yapılan deneylerde organik yapının çoğunu kolajenlerin oluşturduğu anlaşılmaktadır. Dahası HA mineralinin %50'ye yakın bir kısmının kolajen proteinleri ile bir arada olduğu dolayısı ile kolajen yapısının kemik mineralizasyonunda önemli bir etken olduğunu göstermektedir.

3.3.2.3.1. Kemik oluşumu ve yenilenmesi

Oluşum ve yenilenme kemik yapısında sürekli bir süreçtir. Osteoblast, osteoclast, osteocid ve kemik çevresindeki dört değişik kemik hücresi bu süreçten sorumludur [66]. Osteoklastlar çok çekirdekli kemik yüzeyinin yüzde birini kapsayan hücrelerdir [66]. Bu hücreler kemik matrisinin yeniden emilimden sorumludurlar. Hücreler ilk önce kemik yüzeyini demineralize etmek için asit üretirler ve ardından kemik kolajenlerini enzimler ile çözerler [62]. Bu proses sayesinde osteoclastlar kemiği günde on mikrometre civarında çözebilirler [62].

Osteoblastlar tek çekirdekli ve kemik yapıcı yüzeylerde yer alan hücrelerdir [67]. Yaklaşık yirmi mikrometre civarında bir çapa sahiptirler [67]. Bu hücrelerin temel

görevleri kemik matrisinin organik bileşeni olan kolajenleri ve diğer organik maddelerin üretimlerini sağlamaktır [62,67]. Bu süreç ile günde bir mikrometre civarında gerçekleşmektedir ve kemik yerleştirme (bone apposition) olarak adlandırılır. Araştırmalar göstermektedir ki kemik yıkımında görev alan osteoclastlar osteoblastlar tarafından kontrol edilirler [67,68]. Bazı osteoblastlar kemik oluşumu sırasında kemik matrisinde sıkışır. Hücrelerin %10luk bir kısmı kendilerini osteocidlere dönüştürerek kemik matrisinin uzun süreli işlevsel tutmasını sağlarlar [66]. Şekil 3.8’de kemik oluşumu ve yenilenmesinin şematik görüntüsü verilmektedir.



Şekil 3.8. Kemik oluşumu ve yenilenme evreleri [69].

İki değişik kemik oluşum prosesi vardır ki endokronal ve membranlar arası oluşum şeklinde adlandırılırlar [70]. Özel hücreler kemik yapısını tekrar mineralize edebilmek için demineralize olmuş dokuya ihtiyaç duymaktadır. Ancak kemik büyüdükçe ve geliştikçe yumuşak dokunun yükü taşıyabilmesi için mineralize edilerek sertleşmeye gereksinim artmaktadır. Bu nedenle, basma ve basınç kuvvetlerine karşı koyma yetisi yüksek olan kıkırdak doku kemiğin mineralizasyonunu sağlayacak hücreler için kaynak olarak davranmaktadır [62]. Uzun kemikler boylar ekseninde uzamaktadırlar. Bu nedenle kıkırdak doku kemiğin her iki ucunda yer alarak bu görevi sağlamaktadır. Sonraları osteoblastlar ve osteoclastlar kemiğin oluşumu ve yenilenmesinde görev alarak ikincil kemik matrisinin mineralizasyonunda görev alır ve birincil ve ikincil kemikleşme olarak adlandırılır.

Birincil kemik matrisinin oluşumundan (modelling) sonra, kalıcı oluşum kademesi (remodelling) başlar. Bu oluşumun asıl sebebi iskelette meydana gelen yüklere karşı koyabilme kabiliyetinin geliştirilmesidir [71,72]. Bu nedenle Wolff's kuralına göre meydana gelen düşük genlemeler kemik yıkımını artırırken yüksek genlemeler kemik matrisinin üretimini artırmaktadır. Ayrıca yeniden oluşum kemik matrisinde meydana gelen küçük kusurların tedavisine olanak sağlamaktadır [71]. Böylelikle herhangi bir kemiğin %20'si yeniden oluşum sürecindedir ve yıl içerisinde kemik yapısının tamamı yenilenmiş olur [62,71].

Yeniden oluşum süresi kemik yapısında gerekli olan değişik bölgelerinde yer almaktadır. Osteoclastlar ve osteoblastlar bir arada çalışarak temel çok hücreli sistemi (ÇHS, basic multicellular unit- BMU) oluştururlar. BMUlar üzerinde çok çalışılmış bir sistem olmaması ile birlikte osteocid tipi hücreler kemik matrisinde gerilimi algılayarak kemiğin yıkımı ve yeniden oluşturulması için BMU hücrelerini aktive ederler [71,72].

3.3.2.3.2. Kemiğin mekanik özellikleri

Kemik her yeri aynı özellikleri gösteren bir malzeme değildir. Bu nedenle kompakt ya da süngerimsi kemik olarak iki farklı mekanik özellik göstermektedir. Kompakt kemiğe göre süngerimsi kemiğin porozite oranı çok yüksektir ve bu nedenle yoğunluk ve Young Modülü bu dokuda düşüktür. Ayrıca yükün uygulanma yönü çok önemlidir. Rauber tarafından hazırlanan bir kitap bölümünde [62] insan kemiği üzerine yapılmış bir dizi mekanik testler değerlendirilerek kemiğin uzunluğu yönünde elastik modülünün 17.4GPa olduğunu kesit doğrultusunda ise 9,6 GPa olduğunu vurgulamışlardır.

Berdnt vd. bir kitap bölümünde [40] verdiği tabloda HA ile kolajen madde arasındaki mekanik özellikler yönünde ciddi bir fark olduğu göstermiştir. Bu nedenle kompozit yapıda olan kemiğin mekanik özellikleri bu iki malzeme arasında yer almaktadır ve kemiğin mineralizasyon derecesine göre değişiklik göstermektedir. [62,64,73]. Daha önce de bahsedildiği gibi HA kaplamalar hem diş hekimliğinde hem de medikal

implantlarda klinik olarak kullanılmaktadırlar. Bu nedenle HA – Kemik ile HA – İmplant ara yüzeyleri, uzun ömür ve iyi bir performans için kritik bir önem oluşturmaktadır.

3.3.2.3.3. Hidroksiapatit ve kemik doku birleşmesi

Biyomalzemeler ile canlı doku arasında gerçekleşecek bağ mekanizmasını tanımlamak için 3 değişik yaklaşımın olduğu çeşitli kaynaklarda belirtilmiştir. Albrektsson ve Johansson 2001 yılında yaptıkları çalışmada [74] bu üç terimin literatürde sıklıkla karıştırılarak yanlış anlamda kullanıldığını belirtmiş ve doğru terminoloji için bir takım tanımlamalar getirmiştir. Osteoindüksiyon (Osteoinduction: Karşılaşılacak Türkçe terminoloji için bkz: [75]), Osteokondüksiyon (Osteocondiction: Karşılaşılacak Türkçe terminoloji için bkz: [76]) ve Osseointegrasyon (Osseointegration: [77]) olarak adlandırılan bu üç durum kemik oluşumunun türü ve başlangıçları olmak üzere farklı mekanizmaları içerdiğinden biyomalzeme-canlı doku etkileşiminde bağlanma mekanizmasının tanımlanması için önemli olmaktadır.

Osteoindüksiyon: İlk ya da başkalaşmamış ve/veya kök hücrelerin bir şekilde uyarılarak kemik oluşturucu hücrelere dönüşmesi ile başlayan kemik oluşum süreci için kullanılan bir terim olmakla beraber genellikle bu mekanizma açık yaraların iyileşmesi sırasında da karşılaşılan fizyolojik bir olaydır. Hasar görmüş bir kemik dokunun kendi iyileştirilmesi sırasında osteogenesis adı verilen dönüşüm süreci ile mezenşim hücrelerin dönüşmesi ile süreç başlamaktadır. Biyomalzemeler ile doğrudan ilişkisi olmasa dahi kemik oluşturucu hücreler dönüşümünün başlaması ile devam eden diğer süreçler devreye girerek implant – doku arayüzeyinde bağlanma mekanizmasının ilk adımında ortaya çıkmaktadır [74].

Osteokondüksiyon: Bu terim genellikle bir yüzey etrafında kemik büyümesi için kullanılmaktadır. Osteokondüktif bir malzeme, yüzeyinde veya boşluklar arasında bir kemik dokunun büyümesine imkân tanır.

Osseointegrasyon: Branemark [77] tarafından ilk defa ortaya atılmış olan bu terim Albrektsson tarafından detaylı olarak tanımlanmış ve ışık mikroskopunda

görülebilecek bir yakınlıkta implant arayüzeyi ve canlı kemik arasındaki doğrudan etkileşim için kullanılmaktadır. Bir başka tanıma göre implant ile canlı doku arasında herhangi bir fibröz doku oluşmadan kemik benzeri veya kemik hücreleri ile doğrudan bağlanma olarak tanımlanmaktadır [74].

Alberktson ve Johansson'a göre [74] Osteindiksiyon biyolojik faktörelere bağlı iken, osteokondüksiyon ve osseointegrasyon sadece biyolojik faktörlere bağlı değil aynı zamanda biyomalzemenin vücut içinde tepkilerine de bağlı faktörler olarak tanımlanmaktadır.

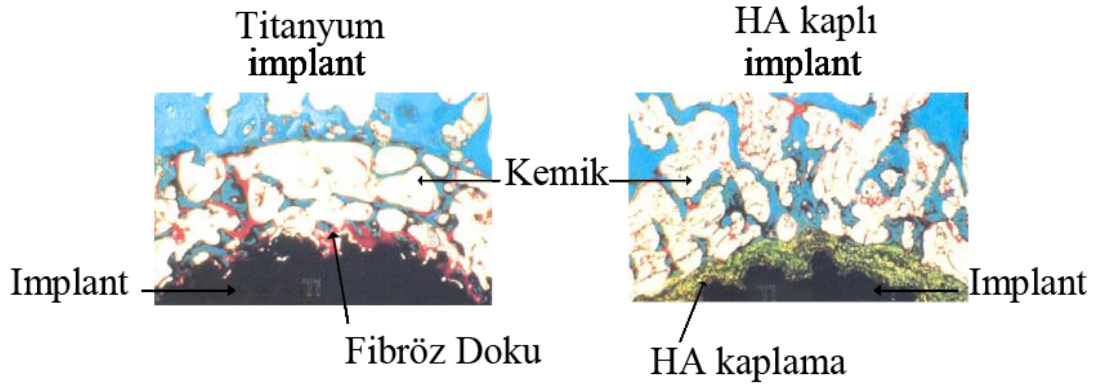
Schwartz ve Boyan tarafından 1994 yılında yapılan çalışmada [78] biyomalzeme üzerinde kemik oluşumunu etkileyen faktörleri; kompozisyon, yüzey enerjisi, yüzey pürüzlülüğü ve yüzey topoğrafyası olarak tanımlamıştır. Kompozisyonun malzemedan gelen metal iyonların kemik hücreleri oluşumunda etkin olduğunu, pürüzlü yüzeylerde kemik oluşumunun hızlıca gelişirken daha düzgün yüzeylerde ise fibröz dokununun oluştuğunu vurgulamıştır. Ayrıca malzemenin yüzey enerjisinin ıslatılabilirlik özelliklerini de etkilediği dolayısı ile hücre yapışmasının önemli ölçüde etkilediğini belirtmişlerdir. Aynı çalışmada yer alan şematik gösterime göre implantasyonun yapıldığı ilk anda malzeme yüzeyinde vücut serumunun absorbe olması ve 0-3 gün aralığında mezenşim hücrelerin çoğalmasının gerçekleştiği belirtilmiştir. Hücrelerin oluşması ile yüzeye yapışmaları aynı süre içerisinde gerçekleşmekte ve 3-6 gün içerisinde mezenşim hücrelerinin osteoblast hücrelerine (kemik yapıcılar) dönüşümünün ardından malzeme yüzeyinde kemik oluşumunun başladığı belirtilmiştir.

Hidroksiapatit kaplama uygulanmış bir implant malzeme için in- vivo testlerden elde edilen sonuçlara göre HA ile kemik doku arasında herhangi bir fibröz doku oluşmadan doğrudan bağlanma olduğu gözlenmiştir [58,79–81]. Başka yapılan çalışmalar ile daha kesin bir ifade ile doğrudan biyo kimyasal bir reaksiyon neticesinde oluşan bağlar elektron mikroskobu ile doğrulanmıştır [1,11,81]. İmplantasyondan birkaç saat sonra makrofaj hücreleri yaralı bölgeye akın ederek ölü hücre kalıntılarını temizlemeye başlarlar. Ayrıca makrofaj hücreleri HA yüzeyine doğru tepki göstererek yüzeyin pürüzlenmesine sebep olurlar ve biyolojik apatite göre fark edilmeyecek bir kimyasal

apatit oluşumuna sebep olurlar. Ardından osteoblast hücreleri pürüzlenmiş HA yüzeyine osteocidler olarak yayılmaya başlarlar. HA ve osteoid eşeksenli çekirdeklenme bölgeleri oluşturarak biyolojik apatit üretirler. Kemik oluşumu aradaki boşluk kapanıncaya kadar devam eder [82].

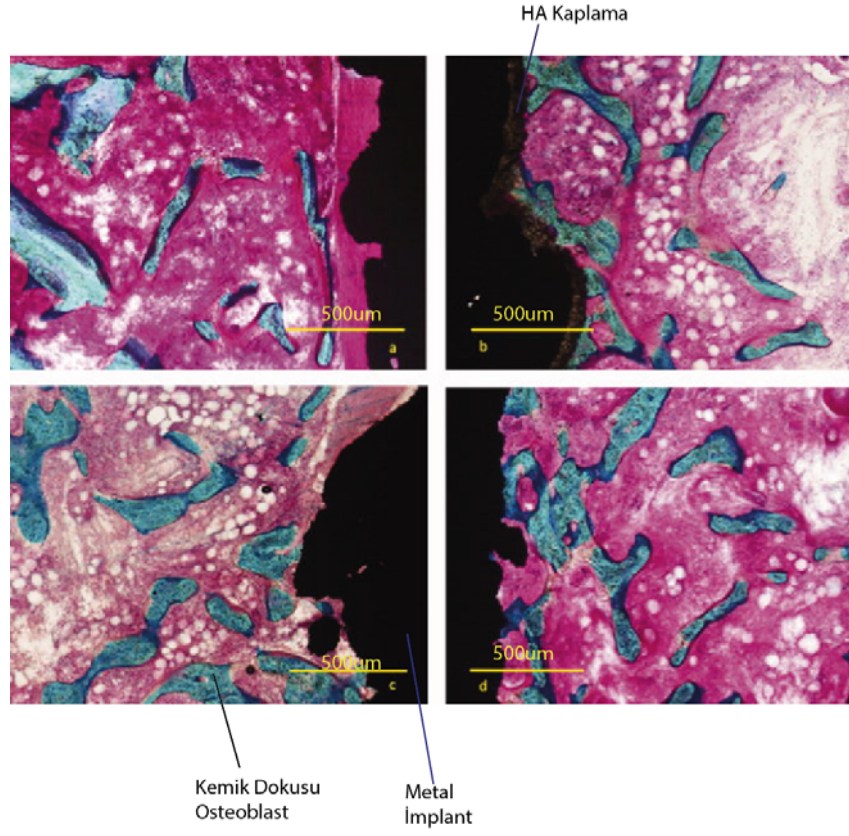
HA üstün biyo uyumluluğu için öne sürülen tezlerden birisi de osteoblast tipi hücrelerin HA yüzeyine Ca^{+2} iyonlarına fibronectin (bir çeşit protein) ortamlarında bağlanmasıdır. Kısacası kemik hücrelerinin malzeme yüzeyine yapışması Ca^{+2} yapısına protein ile bağlanması ile gerçekleşir. Böylelikle, hücreler kendilerini, malzeme yüzeyine sabitleyip bağlayarak yayılabilir ve hücre büyümesi ile başkalaşması sonrasında kemik dokunun doğrudan malzeme yüzeyinde büyümesini gerçekleştirerek birleşme sağlanır. HA'nın bu şekilde biyo aktivitesi olmadan hücreler yüzeye yapışamayacakları öne sürülmektedir [83,84].

Park kitabında [11] verdiği referanslar ile birlikte bir köpeğin uyluk kemiğine yüzeyi sadece kumlanmış Ti alaşımı ile yaptığı implantasyonda çekme kuvvetinin maksimum 5.5 MPa olduğu gözlemlendiğini ve HA kaplanmış implantta ise 12 MPa değerine ulaştığını vurgulamıştır. Aynı çalışmada yapılan implantı çekerek çıkarma testinde ise HA kaplanmış bir implantasyon ile birleşmenin tamamlandığı kemiğe yapılan testte ortaya çıkan test sonucu ise 22- 26 MPa arasında bulunmuştur ki kortikal kemiğin kayma mukavemetine yakın değerlerdedir, ancak kemik implant kompozitinin kayma mukavemeti değerlerinden çok çok aşağıdadır. Levingstone [85] 2008 yılında hazırladığı doktora tezinde alıntılanmış bir çalışmada HA kaplanmış ve kaplanmamış iki implant malzemenin vücut içerisinde kalma süresi belirtilmemesine rağmen kemik dokunun titanyum implanta fibröz doku ile bağlandığını, HA kaplanmış implantta ise fibröz doku oluşmadan doğrudan kemik dokusunun bağlandığını göstermiştir. Şekil 3.9'da verilen bu görüntüye göre kemik doku her iki implant malzemedede oluşmuş ancak kaplama olmayan implantın arayüzeyinde fibröz doku oluştuğu görülmektedir. Ayrıca bu bulgu kemikten malzemeye sabitlenmenin bir fibröz doku oluşması ile olması durumunda kuvvet iletiminin dolayısı ile sabitlemenin zayıfladığını da belirtmiştir.



Şekil 3.9. HA kaplanmış ve kaplanmamış titanyum implanta kemik dokunun birleşmesi [85].

Daugaard vd. [86] 2009 yılında yaptıkları çalışmada değişik yöntemler ile üretilmiş HA kaplamalar ve kolajen ilaveli HA kaplamaların klinik performanslarını değerlendirmişlerdir. Raporladıklarına göre kaplanmamış titanyum yüzeyinin yoğun bir fibröz doku ile kemik iliği ile kaplandığını plazma sprej ile HA kaplanmış implantta fibröz dokunun oluşmadığı kaplamanın hala 50µm civarında 4 hafta sonunda gözlendiğini diğer yöntemler ile üretilmiş HA kaplamalarda ise kalan HA olmadığını belirtmişlerdir. Dört hafta sonunda alınan numunenin görüntüleri Şekil 3.10.'da verilmektedir. HA kaplı implantlarda osteoblast tipi hücrelerin implant yüzeyinde gözlendiğini ve plazma sprej ile üretilmiş HA kaplamada hücrelerin yüzeye dik bir şekilde yerleştiğini ve elektrokimyasal yöntemle üretilmiş HA kaplamalarda ise noktalar şeklinde oluştuğunu belirtmişlerdir. Ayrıca plazma sprej ile üretilmiş kaplamada bağlanma özelliğinin daha çok olduğunu raporlamışlardır. Kolajen ilavesinin bazı etkilerinin olduğu ancak osteoindüksiyon özelliklerini pek değiştirmedeği de çalışmada araştırmacıların elde ettikleri diğer bulgular arasındadır.



Şekil 3.10. Çeşitli implantların operasyondan 4 hafta sonra alınan görüntüsü: a) Kaplamasız titanyum b) Plazma Sprey HA kaplama c) Elektrokimyasal HA biriktirme, d) Kolajen ilaveli HA elektrokimyasal biriktirme [86].

BÖLÜM 4. PLAZMA SPREY TEKNİĞİ VE HİDROKSİAPATİT KAPLAMALARIN ÜRETİLMESİ

4.1. Giriş

Bir biyoseramik malzeme olan HA tozlarının farklı kaynaklardan üretilerek vücut içi uygulamalarda kullanıldığı daha önceki bölümlerde bahsedilmiştir. Her ne kadar termal sprej yöntemleri 90 yılı aşkın bir süredir kullanılıyor olsa dahi klinik amaçlı uygulamalar için kullanımı 1980li yıllarda başlamıştır. İlerleyen çalışmalar neticesinde özellikle HA'nın püskürtülmesi için yapılan çalışmalar bu yöntemin klinik amaçlı kullanılabileceğini göstermiştir.

Kaplamaların üretim prosesleri kaplamanın özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Bu nedenle kaplama yönteminin iyice anlaşılması Ar-Ge ve Ür-Ge faaliyetlerinde büyük önem arz etmektedir. Önceki bölümlerde HA kaplamalar için kullanılan yöntemlerden bahsedilmiş ve biomimetik [87–90], daldırma yöntemi (dip coating) [91–95], sol-gel metodu [96,97], batırma yöntemi (immersion coating) [47], plazma sinterleme [98–102], iyon destekli biriktirme (IBAD) [103–105], elektroforetik biriktirme [106–109], plazma, alev ve HVOF yöntemleri olmak üzere termal sprej sistemleri [110–116] genel olarak bu yöntemlerin arasındadır.

Bu yöntemlerin hepsinin gerekli mekanik özellikleri ve klinik beklentileri sağlamada kendine has dezavantajları vardır. Bağ mukavemeti, emprüteler ve proses sıcaklığından kaynaklanan altlık malzemesinin yapısını değiştirmesi bunlar arasında sayılmaktadır.

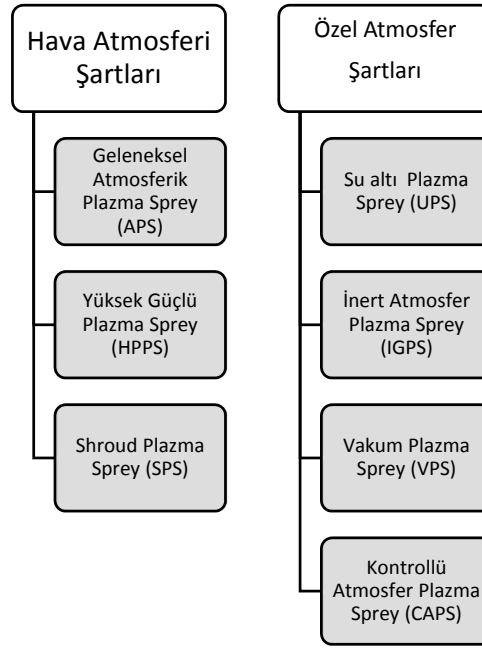
Bütün bu yöntemler arasında termal sprej özellikle de plazma sprej yöntemi FDA tarafından onaylanmıştır [117–119]. Plazma sprej metodu kompleks şekilli parçalarda iyi yapışma mukavemeti sağlayabilecek yöntemdir [114,116]. Plazma sprej yöntemi biyomedikal alanda biyoyumluluk, bağlanma, aşınmaya direnç gibi faydalı olacak

birçok özelliği sağlayabilme kabiliyetine sahiptir [1,112,120,121]. Plazma sprej metodu (1) iyi kimyasal ve mikro yapı kontrolü, (2) değişik yüzeyler ve şekillere uygulanabilirliği, (3) değişen kalınlıkta kaplama üretimi (4) ve altlık malzemesinin yorulma direnci gibi özellikleri sağlayabilmektedir [116].

Plazma sprej prosesinde elliye aşkın parametre doğrudan kontrol edilebilir ve birincil parametre olarak adlandırılır. İkincil parametreler ise birincil parametrelerden etkilenir [112,120,122]. Tercih edilen kaplama ancak kaplama kalitesine etki eden parametrelerin iyice anlaşılması ile üretilebilir. Plazma sprej prosesinin ana parametreleri, güç, plazma oluşturuvcu gazlar, toz besleme oranı, taşıyıcı gaz, sprej mesafesi ve tabanca ilerleme hızıdır.

4.2. Plazma Sprej Sistemi İlkeleri

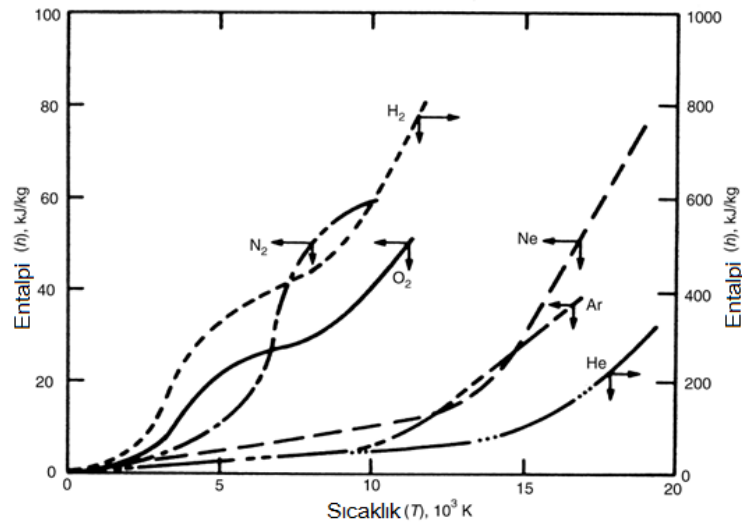
Termal sprej sistemi yüksek sıcaklıkta bir alev ya da jet oluşturan bir cihaza ihtiyaç duymaktadır. Plazma sprej sisteminde plazma üretici olarak adlandırılan cihaz içinde akışkan gazlara yüksek frekans veya ark boşalması uygulanarak gazların iyonizasyona uğramaları sağlanarak yüksek sıcaklıkta plazma jeti elde edilir. Plazma üreticinin yapılandırılmasına bağlı olarak elde edilen plazma jetine dik veya paralel olmak üzere tozlar enjekte edilerek ergimesi ve hızlanması gerçekleştirilir. Hızlanmış ve ergmiş toz partikülleri altlığa çarpma anında katılarak kaplama formu oluşturulur. Şekil 4.1.'de plazma sprej sistemlerinin atmosfer şartlarına göre çeşitli sınıflandırılması verilmektedir.



Şekil 4.1. Atmosfer koşullarına göre plazma sprej sistemleri [123].

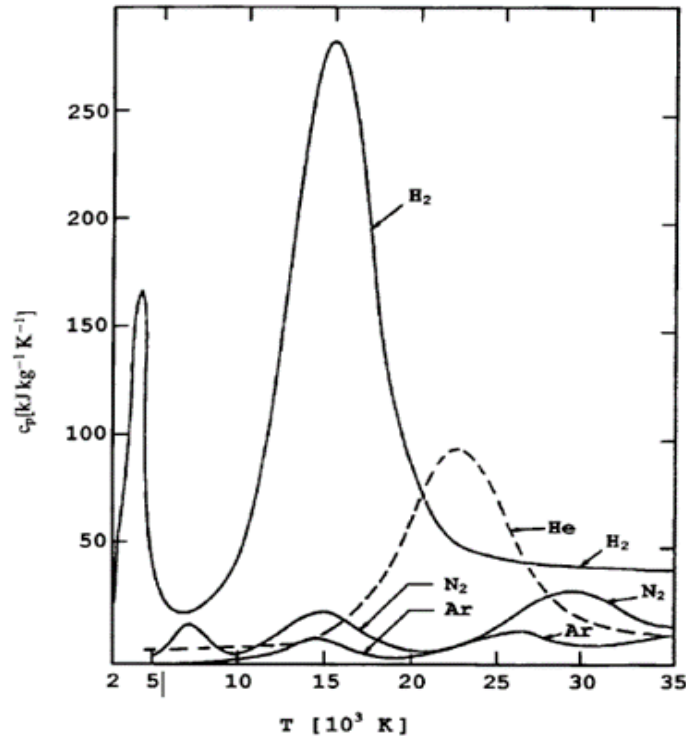
Bir plazma sprej sisteminde yüksek frekansta yüksek voltaj uygulanarak toryum dop edilmiş tungsten katot ile nozul şeklinde tasarlanmış bakır anot arasında ark oluşur. Su soğutmalı her iki anot elektrot ile işlem gazları nozula doğru gaz dağıtım memesinden geçerek elektrotlar arasından nozul dışına çıkar. Çalışma gazları elektrotlar arasındaki yüksek gerilim farkı nedeni ile ateşlenen ark gaz atom veya molekülleri etkileşerek kısmi olarak iyonize olarak plazma oluşturur. Moleküler formulu gazlar iyonizasyondan önce parçalanarak tek atomlu hale gelirler. Bu nedenle sıcak gaz aslında oransal olarak bir kısım iyonize parçacıklar ve atomlardan meydana gelmiştir. Bu tür gaz karışımında yüklü parçacıklar artık serbest halde hareket edebilmekte ve bu özelliği ile çalışma gazları iletken özellik göstermeye başlamaktadır. Dikkat edilmelidir ki bu gaz karışımı bütün olarak ele alındığında toplam yükü nötrdür ve yüklü plazmalar ile kıyaslandıklarında soğuk plazma olarak adlandırılırlar [124].

Basit bir şekilde ısıtma ile tipik plazma gazlarından argon, helyum, azot ve hidrojenin, iyonizasyon, disasyon veya iyonize olma sıcaklıkları ile sıcaklığa bağlı olarak ısı sığalarındaki değişimi Şekil 4.2.'de göstermektedir.



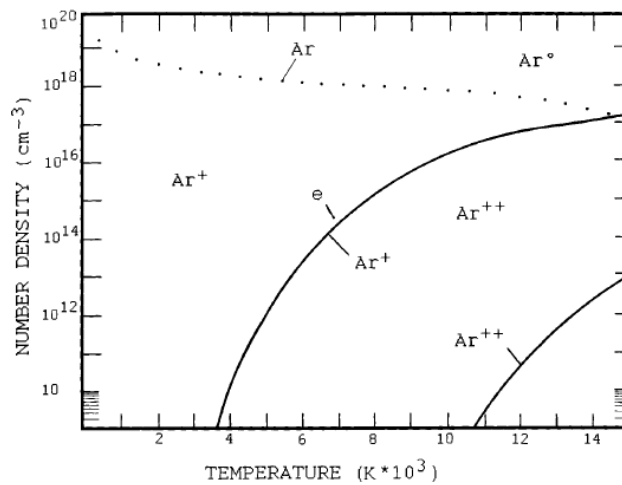
Şekil 4.2. Plazma gazlarının sıcaklığa bağlı olarak enerji içerikleri [122].

Artan gaz sıcaklığı ile birlikte birim hacimdeki enerji miktarı çalışma gazına göre farklılık göstermektedir. Aynı sıcaklıkta bulunan gazlar için örneğin helyum gazı daha düşük enerjiye sahip iken hidrojen gazı daha fazla enerjiye sahip olmaktadır. Helyum ve argon gibi tek atomlu gazlar doğrudan iyonize olarak plazma formunu oluştururlar ancak hidrojen moleküler yapıdaki gazlar ilk önce elementel hale geçiş için enerjiye ihtiyaç duydıklarından daha yüksek entalpiye plazma gazı oluştururlar. Bu nedenle argon gazı yanına helyum ya da hidrojen gazının ilavesi ile daha sıcak veya daha yüksek entalpiye sahip plazma oluşturularak yüksek sıcaklıkta ergiyen malzemelerin ergimeleri kolaylaştırılmaktadır. Şekil 4.3.'te plazma gazlarının sıcaklığa bağlı olarak ısı kapasitelerinin değişimi verilmektedir. Açıkça görüldüğü üzere hidrojen gazı belirli bir kritik seviyeden sonra ısı sığasında önemli bir düşüş göstermektedir ki o noktadan sonra aynı miktar enerji akısında hidrojen gazının sıcaklığı daha hızlı artacaktır. Bütün olarak değerlendirildiğinde tüm gazlara sabit bir enerji akısı uygulandığında ısı sığası en düşük olan gaz daha yüksek sıcaklığa yükselecektir. Bu durum ise yüksek sıcaklığa sahip plazma üretilmesi ile plazmadan toz partiküllerine ısı transferi daha da kolaylaşacağı anlamı çıkmaktadır. Bu nedenle uygulamaya göre uygun plazma gazları tercih edilmelidir [123].



Şekil 4.3. Çeşitli plazma gazlarının sıcaklığa bağlı ısı kapasitelerinin değişimi [123].

Plazma fazına geçiş için gazların temelde yoğun enerjiye maruz kalması ve takibinde iyonize olmaları gerekmektedir. Şekil 4.4.'te en çok kullanılan plazma gazlarından argon gazının sıcaklığa bağlı olarak iyonizasyon dereceleri gösterilmektedir. Şekilden anlaşılacağı üzere artan gaz sıcaklığı ile beraber argon gazı bir üst iyonizasyon mertbesine geçmektedir. Kullanılan plazma gazının ısı sığası, iyonizasyon dereceleri gibi özellikleri plazma fazına geçiş kademesini ve toplam enerji miktarlarını etkilemektedir.

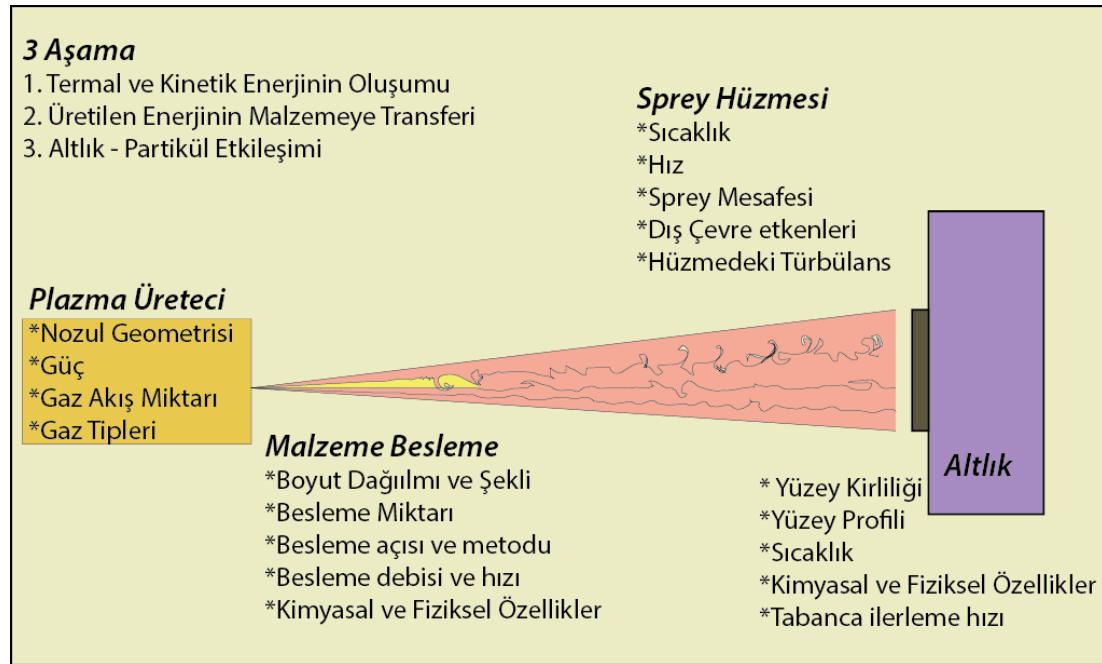


Şekil 4.4. Argon gazının sıcaklığa bağlı olarak iyonizasyon mertebeleri [123].

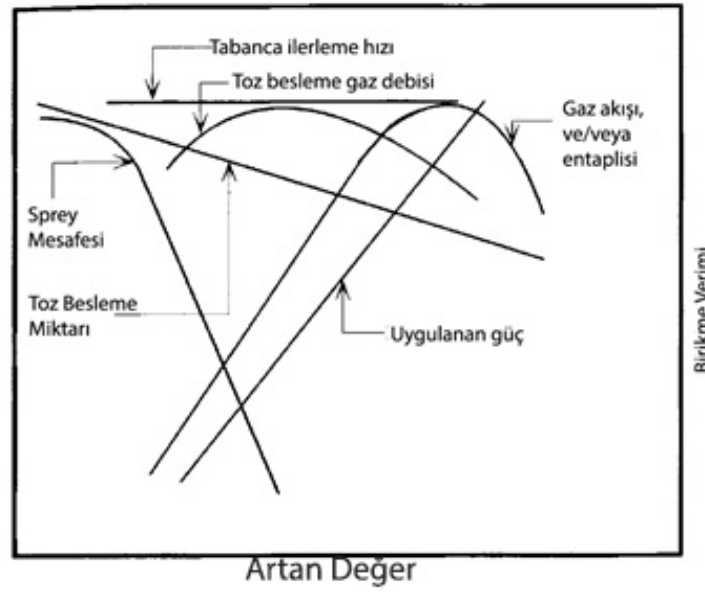
Elektrik boşalması yöntemi ile üretilen plazmada ilk etapta yalıtılan olan gazların yüksek frekans ve voltaj ile üretilen elektrik arkının doğrudan gaz üzerine gönderilmesi ile plazma fazı oluşur. Bu şekilde plazma fazına geçirilmiş gazlar artık iletken özellik göstermekte ve uygulanan elektrik enerjisi ile gaz sıcaklığı sürekli sabit tutularak plazma üretimi sağlanır.

Termal sprej sistemlerinde elliye aşkın parametrelerin en önemlileri Şekil 4.5.'te verilmektedir [123].

Kaplama üretimi sırasında dış atmosfer sıcaklığı, nemi gibi yan etkenlerde bulunmakta ve kaplama kalitesine plazma jetinin türbülans göstermesinden ötürü etkileyici olmaktadır. Başlıca parametrelerin kaplama birikme verimine olan etkisi Şekil 4.6.'da verilmektedir.



Şekil 4.5. Plazma sprej prosesinde kaplama kalitesine etki eden parametreler [123].



Şekil 4.6. Bazı parametrelerin birikme verimine etkisi [123].

Şekil 4.6.'da görüleceği üzere plazma gazının debisi arttıkça birikme verimi artış göstermekte ancak kritik bir noktadan sonra azaldığı anlaşılmaktadır. Gazların plazma formuna geçmesi için uygulanan enerji miktarı artırıldığında birikme verimi lineer bir şekilde artış göstermekte iken toz besleme miktarının artırılması ile birikme verimi lineer bir şekilde düşüş göstermektedir. Ayrıca spray mesafesinin artırılması ile birikme verimi kritik bir noktadan sonra hızlıca düştüğü dikkati çekmektedir.

4.2.1. Plazma oluşumu

Genellikle tabanca olarak adlandırılan plazma üreteçleri tüm plazma spray sistemlerinin en önemli parçaları olmaktadır. Diğer elemanlar olan güç kontrol sistemleri, ısı değiştiriciler, gaz kontrol sistemleri plazma spray sisteminin diğer parçalarını oluşturmaktadır. Plazma üreteci elektrik enerjisini ısı enerjisine dönüştüren sistemler olmakla beraber uygulanan enerjinin sadece bir kısmı gazları iyonize etmek, parçalamak veya ısıtmak için kullanılmaktadır. Diğer geri kalan enerji ise tabanca konfigürasyonunda soğutma suyuna aktarılarak kaybedilir.

Temel olarak plazma oluşumunda moleküle ya da atoma enerji transfer edilir ve enerji eğer yeterli ise iyonizasyon sürecini başlatır. Bu anlamda iki temel mekanizma vardır.

Isı enerjisi uygulanarak tüm gaz hacminde gazların serbestlik derecesi ve enerji içeriği artar. Artan enerji içeriği ile birlikte atom veya moleküllerin iyonize olması ortaya çıkar ve iyonize olmuş partiküllerin çarpışmaları başlar. Çarpışma etkisi ile elektromanyetik ışımının fotonyonizasyonu ile plazma açığa çıkar. Verimli bir iyonizasyon süreci için gaz sıcaklığında önemli ölçüde artış göstermeden enerjinin sıcak gazlara sırasıyla elektromanyetik ışımaya ve elektrik akımı ile transferi aşamalarından oluşmaktadır. Bu şekilde üretilen plazmalar dengesiz (nonequilibrium) bir halde gaz sıcaklığına göre yüksek elektron sıcaklığına sahip plazmalardır (nonisothermal plazma).

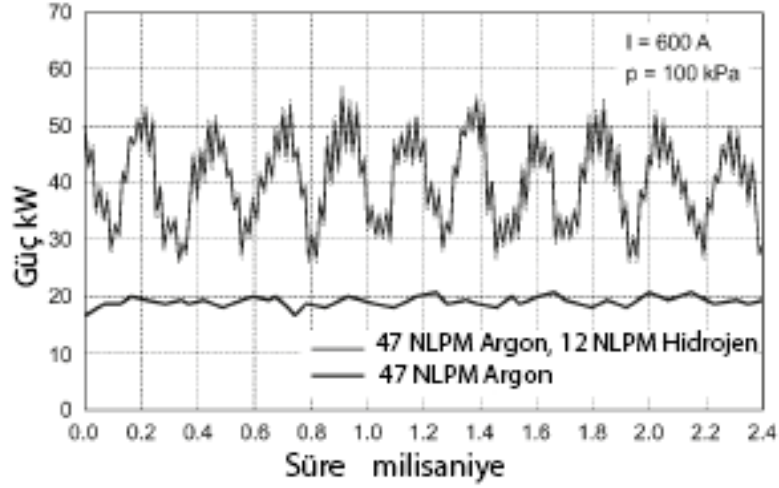
Başlangıçta yüksek voltaj veya yüksek frekans ile üretilen ark kıvılcımları gazları iyonlara dönüştürür. Uygulanan doğru akım ile birlikte üretilen ilk kıvılcıklar genişleyerek plazma miktarını artırır. Sürekli akan plazma gazları ile bu proses sabit bir şekilde devam eder ve ark anoda ulaşır ve denge haline geçer. Dengeli ark elde edildikten sonra kaplama işlemi için uygun parametrelerin ayarlanması akım miktarı ve/veya ikincil gazların ilavesi ile entalpi, sıcaklık ayarlamaları yapılır. Plazma jetinin karakteristiği aynı zamanda toz partiküllerinin ergime davranışına etki ederek kaplama özelliklerinde belirleyici olmaktadır.

Bu nedenle aşağıda verilen parametreler plazma üreticinin performansında belirleyici olmaktadır.

1. Kullanılan gazlar
2. Elektrotlar arasındaki elektrik akımı
3. Tabanca Konfigurasyonu
4. Isı transfer kayıplar

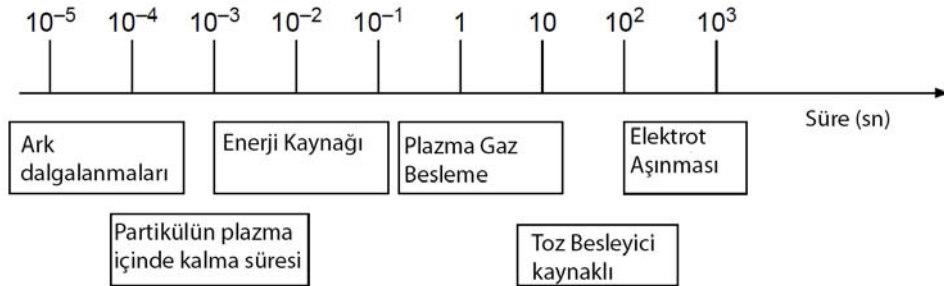
Kullanılan gazların ısı kapasiteleri ve iyonizasyon derecelerine göre olan etkilerinden bahsedilmiştir. Ancak kullanılan gazların plazma sprej tabancasında gözlenen düzensizlikler, gazların bazı diğer özelliklerinin de değerlendirilmesi gerektiği sonucuna çıkarılmaktadır. Şekil 4.7.'de bir plazma üreticinde hidrojen ilavesi ile üretilen güç miktarındaki dalgalanmalar görülmektedir. Dalgalanmaların asıl sebebinin

elektrotlar arasında ark kırılması sırasında değişen gerilimden kaynaklandığı belirtilmektedir [124].

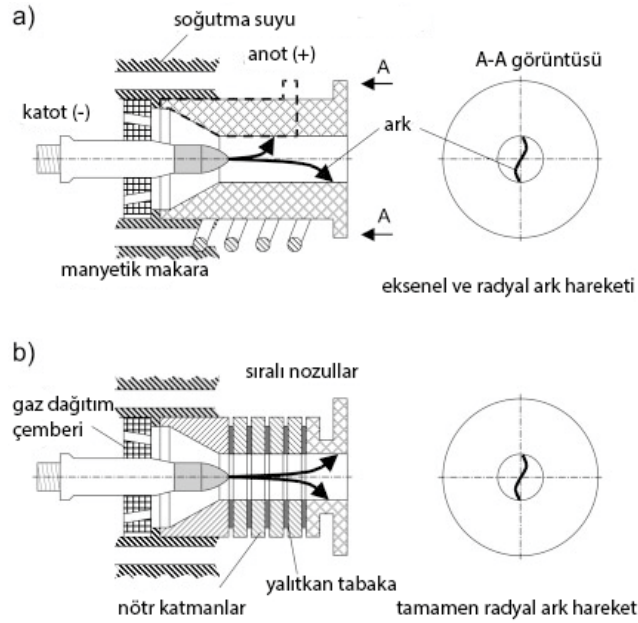


Şekil 4.7. Sulzer Metco F4 tabancası ile Hidrojen ilavesine bağlı olarak güçte değişim [124].

Şekil 4.8.'da ise bir plazma üreticinde tüm plazma sprej değerlerine dalgalanmalarına sebep olan etkiler ve etkileme frekansları gösterilmektedir. Şekilden anlaşılacağı üzere en sık dalgalanmaya sebep olan etken ark hareketlerine bağlı olarak gerçekleşen dalgalanmaların olduğu anlaşılmaktadır. Bu etkileri değiştirmek ya da kontrol altına almak için ark hareketlerini değiştirecek tabanca yapılandırılmaları üzerine çalışmalar yapılmıştır. Ark hareketleri anot ve katot arasında Şekil 4.9.'da verilen kesit görüntüsünde yapılandırılması değiştirilmiş bir plazma üreticinde üretilen ark a) ile gösterilen görüntüde hem aksel hem de radyal hareket yaparken bir dizi sıralı nötr grup eklenerek bu hareket sadece radyal harekete indirgenerek plazma üretiminin ve dalgalanmasını azaltılması hedeflenmiştir.



Şekil 4.8. Plazma sprej sisteminde kararsızlıkla sebep olan etkenler ve tepki süreleri [125].

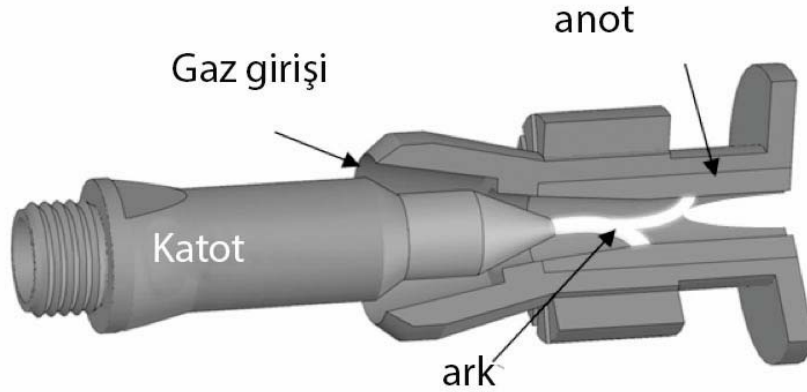


Şekil 4.9. Tabanca yapılandırmasına bağlı olarak değişen ark hareketi a) geleneksel plazma tabancası b) nötr halkalar eklenerek üretilen tabancada ark hareketi [124].

4.2.2. Değişik yapılandırmalı plazma üreteçleri

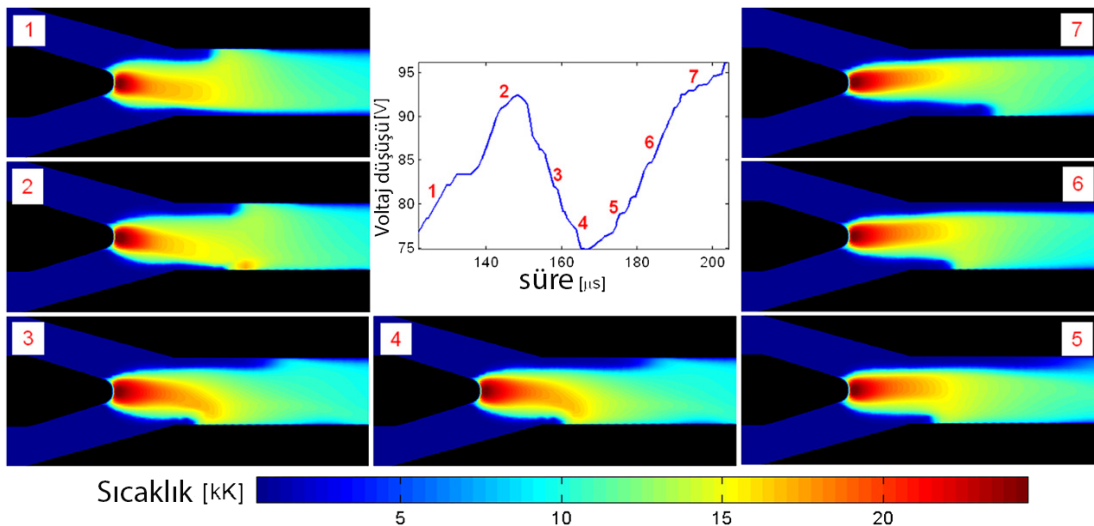
Ark hareketinin kontrol edilmesi ve üretilen plazmanın daha kararlı olması için farklı plazma üreteç tasarımları yapılmaktadır. Bu tasarımlarda ilk değerlendirilen parametre ark hareketi iken ikinci değerlendirme plazma gazının nozul içerisinden geçerken türbülans etkilerini azaltmaya yönelik olmaktadır. Çok anotlu veya çok katotlu olmak üzere değişik tasarımlar ve bunların yanı sıra nötr katmanlı sistemler ve bir dizi mıknatıs ile ark yönlendirme sistemine sahip sistemler de bulunmaktadır. Çalışmanın kapsamı açısından TESLAB imkanları dahilinde bulunan tek katotlu ve üç katot ile nötr halka içeren tabancaların yapıları üzerinde durulacaktır. Şekil 4.10.'de Sulzer Metco (Oerlikon Metco : 2014 yılı itibari ile şirket isim değiştirmiştir.) tarafından F4MB olarak ticarileştirilen bir tek katot ve tek anot sisteminin şematik görünüşü verilmektedir. Bu sistemde anot ve katot birbirine çok yakın durmaktadır ve üretilen ark hem radyal hem de eksenel hareketler yapmaktadır. Bu ark hareketleri genellikle katot üzerine aşırı termal yükler biriktirmektedir. Şekil 4.9. a)'da gösterilen AA kesit görüntüsünde bu ark hareketinin anotun kuzey güney yönlerinde hareket ettiği anlaşılmaktadır ve anot malzemesinin belirli bölgelerine sürekli deşarj gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Ayrıca Şekil 4.10.'da verilen şematik görüntüde ark deşarjlarının

eksen yönünde hareket ettiği ve ark boyunun da değiştiği sonuç olarak plazma bölgelerinin farklılaştığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.10. Oerlikon Metco F4MB plazma üreticinde ark hareketi.

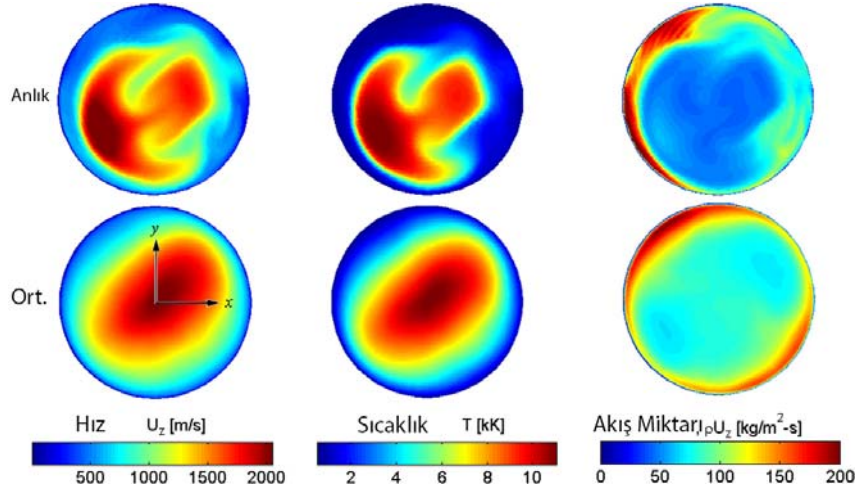
Trelles vd. [126] tarafından tek katot ve anot tasarımına sahip bir plazma üretici üzerine yapılan simülasyon modelleme çalışmasında ark hareketi sırasında oluşan voltaj değişimi ve elektrotlar arasındaki sıcaklık dağılımı analizleri gerçekleştirilmiştir. En sıcak bölgenin katot üzerinde olduğu ark boşalmaları sırasında voltaj değişimlerine bağlı değerlendirmişlerdir. İlgili kaynaktan alınan görüntü Şekil 4.11.'de verilmektedir.



Şekil 4.11. 200 µs süresinde elektrotlarda meydana gelen ark hareketi ve buna bağlı sıcaklık değişimi [126].

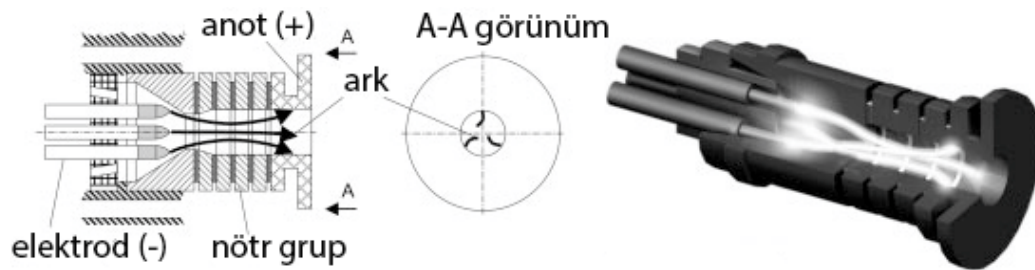
Trelles vd. [126] aynı çalışmada tabanaca nozul çıkış sıcaklıkları ve hızlarının modellemesini gerçekleştirerek bu tip bir konfigürasyonda plazma sıcaklığının ve jet

hızının homojen olmadığını modelleyerek göstermiştir. Şekil 4.12.'de verilen çalışmadan alınan görüntüden anlaşılacağı üzere anlık olarak tabanca çıkış sıcaklığı farklılık göstermekte ve ortalama olarak merkezde en yüksek sıcaklık elde edildiği hız ve sıcaklık değerlerinin ise uyumlu olduğu görülmektedir.



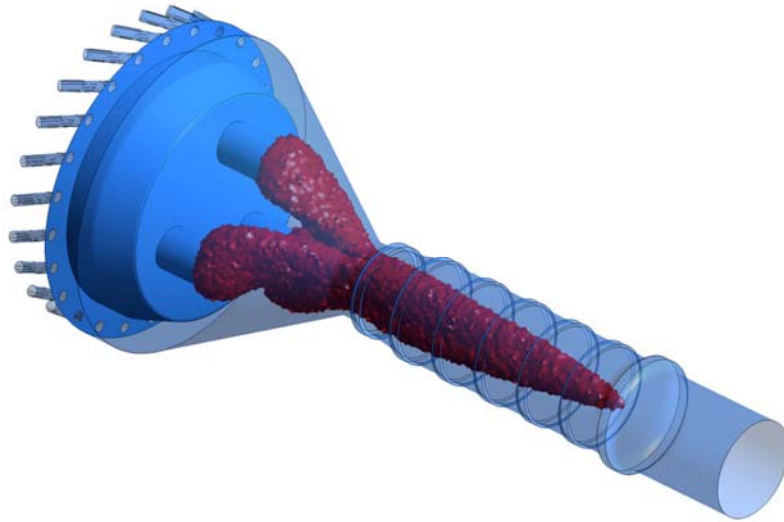
Şekil 4.12. Tek katot ve anotlu sistemde çıkış hızı ve sıcaklıkları [126].

1990'lı yılların ortalarında [127] Sulzer Metco tarafından standart tek anot ve katotlu sistemlerde karşılaşılan kararlı plazma üretilmesindeki güçlülere karşı yeni tasarımlar geliştirilmiştir. Ufak uçları yuvarlatılmış üç adet katot ile çoklu elektrot ve bir nötr grup ile geliştirilen sisteme Triplex ismi vererek ticarileştirmişlerdir. Şekil 4.13.'te farklı şematik görüntüleri verilen bu üç katotlu sistem ile kısmi ark uçları ile anot üzerine düşük noktasal termal yükleri azaltarak anot malzemenin ergime sonucu aşınması azaltılmıştır. Kısaltılmış anot ile birlikte ark deşarjı esnasında ark hareketi daraltılarak kararsızlıkların azaltılması hedeflenmiştir.



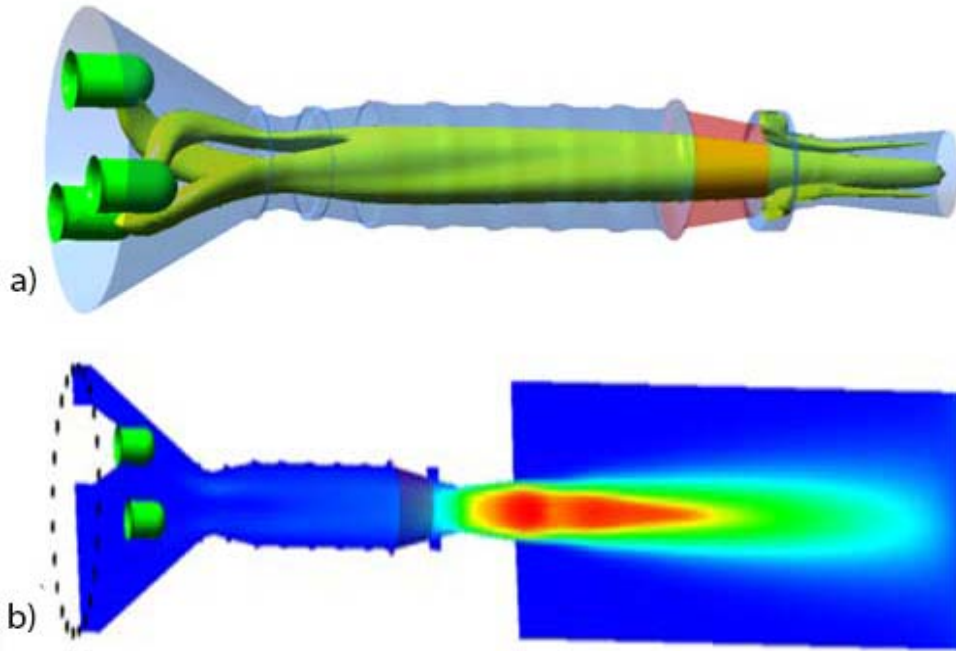
Şekil 4.13. İlk geliştirilen üç katotlu plazma üretici [124].

Klasik plazma tabancalarında gözlenen anot yapının konik başlangıcı gazların plazma fazına geçen ile geçmeyen kısmın karışması ve ısı transferini iyileştirici özellikler bulunmaktadır. Üç katot tasarıma sahip Triplex tabancasında bu özelliğin kazandırılması için gaz besleme memesi ekzantirik açılmış kanallar ile sağlanmıştır. Ayrıca nozul tasarımında koniklik kaldırılarak gazların çıkış ve giriş hızlarının homojenizasyonu sağlanmıştır. Marques vd [128] yaptıkları çalışmada Bobzin vd. yaptıkları yayından yaptığı alıntıya göre simülasyonu gerçekleştirilen ve üçüncü nesil Triplex Pro 200 tabancasının diğer etkenler göz ardı ederek hazırlanan modelde katottan anota doğru homojen sıcaklık dağılımı gözlenmiş katottan çıkış yapan gaz sıcaklığını nozul boyunca homojen karışımla anota doğru ilerlediği raporlanmıştır. Çalışmadan alınan görüntü Şekil 4.14'te verilmektedir.



Şekil 4.14. Üçüncü nesil triplex tabancasına uygulanan simülasyona bağlı plazma gazı çıkışı [128].

2007 yılında Muggli vd. [129] yaptıkları çalışmada çeşitli ark vektörel kuvvetler göz önüne alınarak hazırladıkları modelleme ile gerçekleştirilen simülasyon verilerine göre ark ilerlemesini ve birbiri ile olan etkileri değerlendirilmiştir. Bu çalışmada elde edilen veriler Şekil 4.15.'te verilmektedir. Şekil 4.15 a)'da verilen plazmanın sıcaklığı nozul boyunca değerlendirilmiş ve homojen bir dağılım olduğu değerlendirilmiştir. Ayrıca Şekil 4.15 b)'da nozul çıkış hızları değerlendirilerek plazmanın en hızlı çıkışının tabanca nozulunda olduğu değerlendirilmiştir.



Şekil 4.15. Üçüncü nesil Triplex Pro 200 plazma tabancasına uygulanan matematiksel simülasyon sonuçları a) Plazma Sıcaklıkları b) Plazma çıkış hızları [129].

Maggli aynı çalışmada ark oluşumunu Lorentz kuvvetini de dahil ederek yaptığı hesaplamada ark kıvılcımlarının taşıdığı akım yoğunluğunu da hesaplayarak oluşturacağı manyetik akıyı değerlendirmiştir. 3 farklı ark kıvılcımı oluşturularak üretilen plazmada aslında manyetik akı ve kuvvetlerinde etkisinin var olduğunu böylece Lorentz kuvvetinin etkisi ile üç farklı ark birleşerek gaz akışının yapısını değiştirdiğini vurgulamıştır.

Bobzin vd. 2011 yılında [130] üçüncü nesil Triplex Pro 200 plazma tabancasına matematiksel simülasyon uygulanarak plazma çıkış sıcaklıklarını değişen gaz akış miktarına göre hesaplayarak tomografik yöntemler kullanarak aynı tabanca üzerinde gerçek değerlerin ölçümü ile kıyaslamasını yapmıştır. Çalışmada elde edilen bulgular Maggli ile benzerlik taşımakta ancak artan gaz akışı ile birlikte sıcaklık dağılımını değiştirdiği hem simülasyon hem de tomografik ölçümlerden gözlenmiştir.

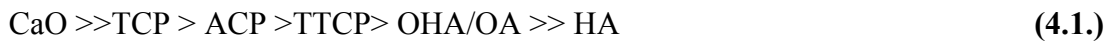
Yeni nesil plazma tabancası ile istikrarlı plazma elde edildiği ayrıca gaz çıkış özelliklerinin de dalgalanmadan çıktığı yapılan birçok çalışmada belirtilmiştir. Ayrıca çoklu elektrot sistemi ile tasarlanan tabanca ile ark dalgalanmaları ve katot bölgesinde ark yoğunluğunun azaltılarak anot bölgesinde ark oluşturulması ile daha verimli

plazma elde edilerek yüksek toz besleme miktarında yüksek birikme verimliği sağlanacağı vurgulanmıştır.

4.3. Plazma Sprey Parametrelerinin HA kaplamalara Etkisi

Kemik dokuda gözlenen mineral yapısına benzer özellik gösteren ve osseointegrasyon özellik gösteren hidroksiapatit tek başına zayıf özelliklerinden ötürü metal esaslı (Ti alaşımları, CoCr alaşımları) üzerine kaplamalar olarak kullanılmakta ve implant kemik arasında bağlanmayı artırıcı özellik göstermektedir. Önceki bölümlerde belirtildiği üzere plazma sprej ile üretilmiş HA minerali kemik ile bağlanma mekanizmalarını en iyi tetikleyen malzemelerden biri olmasına rağmen plazma sprej yöntemi ile üretilen HA kaplamalardaki kristalinite ve parçalanma problemlerinden dolayı tam olarak tatmin edici sonuçlar vermemektedir. Plazma sprej ile kaplanmış bir metalik implant, operasyon sonrasında incelendiğinde kaplama ile metal arayüzeyinin bozulduğu görülmüştür [131]. Ayrıca plazma sprej sırasında ortaya çıkan fazlar değişik çözünme oranları göstermektedir. HA kaplamalarda ortaya çıkan fazlar ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, α -TCP, β -TCP ve γ -TCP), tetra kalsiyum fosfat ($\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$, TTCP), kalsiyum oksit (CaO), oksihidroksiapatit (OHA), ve oksiapatit (OA) şeklinde olmaktadır ve kısaltmaları ve kimyasal formülleri ile birlikte Tablo 4.1.'de verilmektedir.

HA kaplamanın plazma sprej yönteminin yüksek sıcaklık ve hızlı soğuma doğası nedeniyle amorf faz (ACP) olarak da biriktiği bilinmektedir. . Bu fazların fizyolojik ortam çözünürlük sıralaması çeşitli kaynaklara [1,11,112,132] göre;



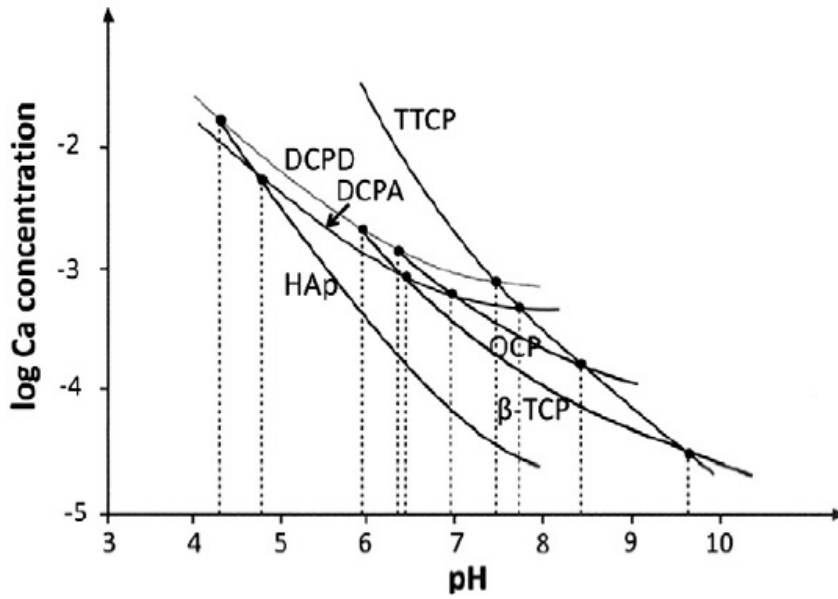
Dorozhkin'e göre [3] aşağıda verildiği gibi olmaktadır



Tablo 4.1. Plazma sprey ile üretilmiş kaplamalarda gözlenen fazlar ve kısaltmaları.

Ca/P Oranı	Kalsiyum Fosfat	Kimyasal Formül	Kısaltma	
1,67	Hidroksiapatit	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	HA	[133]
2,0	Tetra kalsiyum fosfat	$Ca_4O(PO_4)_2$	TTCP	[133]
	Oksi-Hidroksiapatit	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-2x}$	OXHA	[112]
1,67	Oksiapatit	$Ca_{10}(PO_4)_6O$	OXA	[133]
1,5	β -Tri kalsiyum fosfat	$Ca_3O(PO_4)_2$	β -TCP	[133]
1,5	α - Tri kalsiyum fosfat	$Ca_3O(PO_4)_2$	α -TCP	[133]
1,5	γ - Tri kalsiyum fosfat	$Ca_3O(PO_4)_2$	γ - TCP	[133]
1,00	Kalsiyum pirofosfat (α - β - γ)	$\alpha - \beta - \gamma - Ca_2P_2O_7$	CPP	[133]
1,00	Kalsiyum pirofosfat dihidrat	$Ca_2P_2O_7 \cdot 2H_2O$	CPPD	[133]
0,65	Tetra kalsiyum dihidrojen fosfat	$Ca_4H_2P_6O_{20}$	TDHP	[133]
0,5	Kalsiyum meta fosfat (α - β - γ)	$Ca(PO_3)_2$	CMP	[133]
	Kalsiyum Oksit	CaO	CaO	
	Amorf kalsiyum fosfat	$Ca_3O(PO_4)_2 \cdot 3H_2O^*$	ACP	[133]

In-vitro testlerinde HA çözünme oranı, bileşimdeki kristalinite oranına bağlıdır. Ca/P oranı, F ve Mg iyonu gibi safsızlıklar micro ve makro porozitelerin varlığı ile diğer fazların mevcudiyetlerinin biyo bozunma üzerine etkileri yüksektir. Ayrıca çözünme davranışına ortam pH'nın da etkisi bulunmaktadır. Klin ve diğerlerinin [23] çalışmasına göre sadece iki kalsiyum fosfat malzemesi oda sıcaklığında bir sıvı ile temas halinde kararlı olmaktadır. Bu iki malzemeden hangisinin kararlı olacağına çözeltinin pH derecesi belirleyici olmaktadır. Bu malzemelerden pH değeri 4.2 den düşük ortamlarda Dikalsiyum fosfat (DCP) kararlı iken daha yüksek pH değerlerinde ise HA kararlı kalmaktadır [23]. Değişik fazların çözünme davranışları Şekil 4.16.'da verilmektedir.



Şekil 4.16. Çeşitli Kalsiyum Fosfat bileşiklerinin değişen pH değerlerine bağlı olarak çözünme davranışları [134].

Fizyolojik ortamın pH derecesi 7,4 tür. Şekilden anlaşılacağı üzere kristalin HA bu aralıkta kararlıyken β -TCP, Okta kalsiyum fosfat (OCP), Di kalsiyum fosfat anhidroz ile Dikalsiyum Fosfat Dihidrat daha az kararlı olmaktadır. Amorf kalsiyum fosfat ise kristalin HA'ya göre daha az kararlıdır [23]. Parçalanma ürünleri (CaO, TCP, OHA, OH) in vivo şartlarında HA'ya göre kararsız kalmaktadırlar ve fizyolojik şartlarda çözünme davranışları bu sıralamaya göre olmaktadır [23,112]. Bu fazların arasında, CaO, silikat bileşikleri oluşturduğunda biyoyumlu hale gelmektedir [135]. Ancak CaO- P₂O₅ diyagramında ki herhangi bir faza göre çok daha fazla çözünürlük gösterir [5]. Bu nedenle ortopedik uygulamalarda CaO fazı istenmeyen faz konumundadır. HA kaplamanın çözünme oranı porozite ve yüzey alanı ile birlikte artmakta iken artan kristalinite ve partikül boyutlarında azalmaktadır.

Kalsiyum fosfat sistemin vücut içerisinde bozunma süreci tam açık olmamakla beraber Yamada vd. [136] Nagona vd. [137] ve Groot 'a göre bu durum fizyo- kimyasal bir süreçtir ve yüzeye yapışan osteoklast benzeri hücreler tarafından çözülerek hücreler arası yıkım gerçekleşmektedir. Bu çözünme reaksiyonu tane sınırları ile dislokasyonlar etrafında gerçekleşmektedir [138]. Uyumlu olmayan tane sınırları, yarı uyumlu tane sınırlarına göre çözülmeye daha elverişlidir [139].

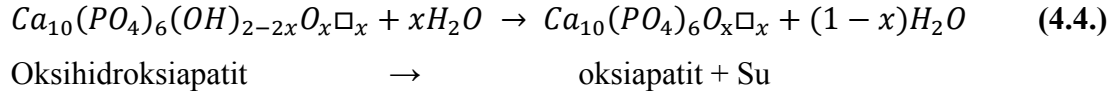
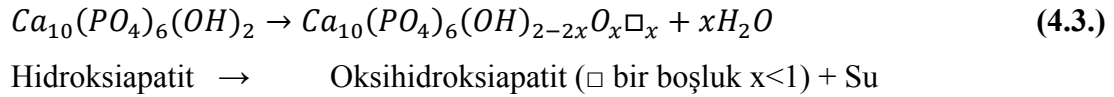
Kararsız fazların çözünmesi mekanik özellikleri düşürdüğünden dolayı arzu edilen bir durum değildir. Ancak bu çözünme süreçleri beraberinde kemik dokunun büyümesinin daha hızlı olduğu gözlenmiştir [140,141]. Duheyne vd. [142] yaptıkları çalışmada üç değişik kaplamayı kıyaslamışlardır. Bu kaplamalar poli laktik asit / eksik kalsiyum HA, eksik kalsiyum HA ve oksihidroksiapatit / α -TCP/ β -TCP yanı sıra kaplanmamış implantların in vivo testleri gerçekleştirilmiştir. Bu üç kaplama içerisinde en iyi performansı oksihidroksiapatit / α -TCP/ β -TCP göstermiştir. Kalsiyum fosfat kaplı implantın kaplanmamış olana göre daha fazla kemik büyümesine olanak sağladığını belirtmişlerdir.

Porter vd. [141] %70 \pm 5 kristaliniteye sahip kaplamalar ile ısıtılmış %93 kristaliniteye sahip kaplamaların in – vivo davranışlarını değerlendirmiştir. Çalışmaya göre ısıtılmış kaplamaların yüzeyinde iğnemi yapıda biyolojik HA'nın 3 saat sonrası olduğu gözlemlenmiştir. Ancak daha yüksek kristaliniteye sahip kaplamada bu oluşum 10 gün içerisinde gerçekleşmiştir.

Plazma sprey ile üretilmiş HA kaplamalar önemli ölçüde değişik kristal yapı, faz bileşimi ve morfoloji sergilerler. Bu farklılık, plazma sprey sırasında partiküllerin yarı ya da tam eritilmiş hale getirilerek püskürtülmesi sırasında partiküllerin bozulması ve her partikülün faz düzeninde bozulmalar meydana getirmesine neden olmaktadır. Plazma jeti içerisinde partiküllerin davranışının iyice anlaşılması kaplamanın gerekli değerlerde üretilebilmesi için gereklidir.

4.3.1. Termal davranış

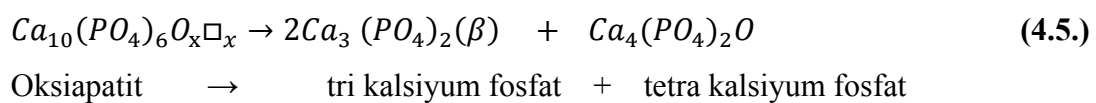
Hidroksiapatitin ısıtılması üç değişik prosese neden olmaktadır. Bunlar, yapıdaki suyun buharlaşması (1), Hidroksil iyonlarının uzaklaşması (dehydroxylation, 2) ve parçalanma (3) süreçleri olarak açıklanabilir. Hidroksiapatit suyu nem olarak tutabilecek özelliğe sahiptir ve gözeneklerinde ya da yüzeyine absorbe olmuş su bulunabilir [143]. Absorbe olmuş su partikül ısıtıldığında buharlaşmaya başlar ve ısıtma rejimi devam ettikçe kristal yapıdaki suyun bozulmasıyla devam eder [144]. Dehidroksilleşme birçok araştırmacı tarafından bildirilmiştir [144,145] ve aşağıda belirtildiği şekilde ortaya çıkar.



İlk adımda hidroksil iyonu eksik ürün oluşumudur ve Oksihidroksiapatit (OHA) olarak isimlendirilmektedir. OHA iki değerlikli oksijen ve tek değerlikli iki OH iyon için boşluk ile karakterize edilebilir [144]. İkinci adımda ise OHA bünyesinde bulunan OH iyonları uzaklaşır ve oksiapatit (OA) oluşur. OA ve OHA su bulunan ortamlarda tekrar HA yapısına geri dönmektedir [112].

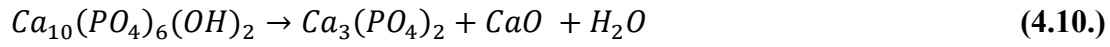
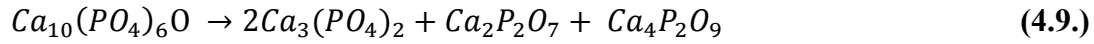
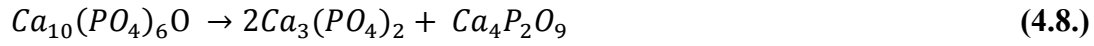
HA daha yüksek sıcaklıklarda değişik fazlara dönüşmektedir. Kritik noktaya kadar kristal düzeni aynı kalan HA bu kritik noktanın ötesinde geri dönüşü olmayan diğer fazlara parçalanmaktadır. Kalsiyum tri fosfat (α - β TCP), tetra kalsiyum fosfat (TTCP) gibi fazlar ilk aşamada görülen parçalanma ürünleridir. İlk olarak oksiapatit tetra kalsiyum fosfat ve β -TCP fazlarına parçalanır. Ardından bu fazlarda bulunan P_2O_5 yapıdan uzaklaşarak CaO fazı ortaya çıkar [144,146,147]. Kimyasal denklemler aşağıda verilen en genel üç reaksiyon ile tanımlanabilir.

Bu parçalanma reaksiyonları Liao vd. [143] göre biraz farklılık göstermektedir ve CPP fazının oluşumu da gösterilmektedir. Denklem 4.8. ile Denklem 4.5. benzerlik göstermekte ancak Denklem 4.9.'da verilen bir kademenin daha oluştuğu bu kademe ile CPP fazının oluşumu Liao tarafından eklenmektedir. Ayrıca HA parçalanmasında OA/OHA fazları oluşmadan doğrudan TCP ve CaO fazlarının açığa çıkabileceğinden bahsetmektedir. Söz konusu Denklem 4.10.'da verilmektedir. Yalnız bu reaksiyonda P_2O_5 uzaklaşması ile ilgili bir bilgi verilmemektedir ve stokiometrik bir eksiklik olduğu düşünülmektedir.





Tri kalsiyum fosfat → kalsiyum oksit + fosfor penta oksit

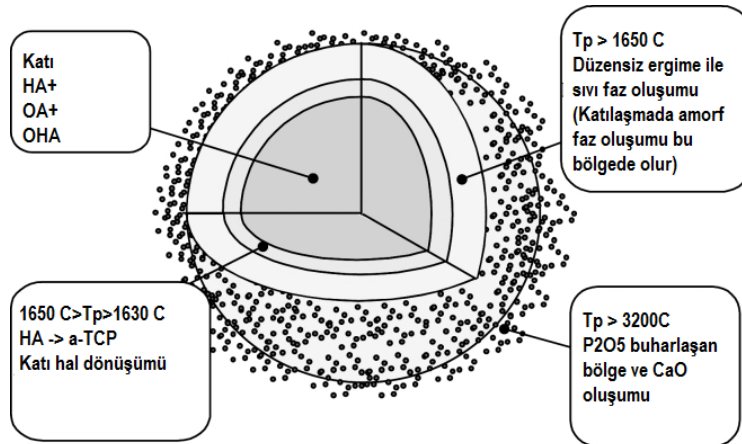


HA mineralinin dönüşüm reaksiyonlarının tam başladığı sıcaklıklardan bahsetmek güçtür çünkü geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir. Tablo 4.2.'de özet hali verilmektedir. Ancak bu veriler henüz bir DC plazma sistemi için doğrulanmamıştır.

Tablo 4.2. HA parçalanmasının sıcaklık aralıkları [112].

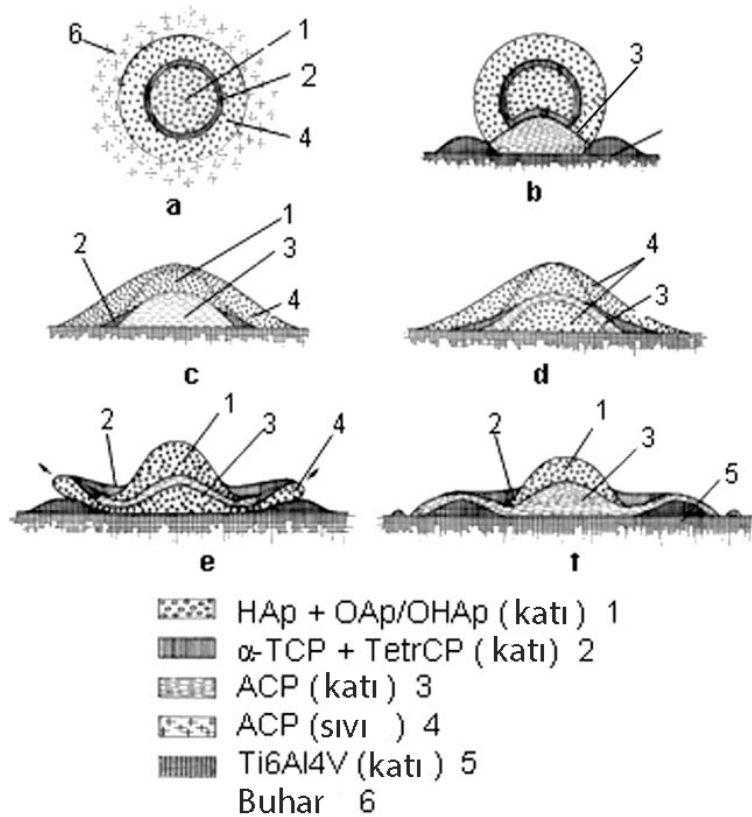
Sıcaklık	Reaksiyonlar
25-600°C	Absorbe suyun uzaklaşması
600-800°C	Bağlı karbonil kökü varsa uzaklaşması
800-900°C	Kristal suyun HA yapısından uzaklaşması ve kısmen dehidroksilleşmiş OHA oluşumu yada tamamen dehidroksilleşme ile Oksiapatit Oluşumu
1050-1400 °C	Hidroksiapatit β ve α TCP fazlarına parçalanır
<1120°C	β – TCP bu sıcaklığa kadar kararlıdır.
1120-1470°C	β-TCP α-TCP'ye dönüşür.
1550°C	Hidroksiapatitin ergime sıcaklığı
1630°C	TTCP'in ergime sıcaklığı ve CaO oluşumu
1730°C	TCP fazlarını ergimesi

Dyshklovenko vd. 2004 ve 2006 [148,149] yılında yaptığı farklı çalışmalarında HA mineralinin plazma jeti içerisinde davranışını modellemiştir. Araştırmacının modeline göre plazma jetine giren partikülün parçalanma davranışı incelenmiştir. Çalışmalarında yaptıkları modele göre bir partikülün ilk önce dış çeperi aşırı ısınarak CaO mineraline kadar parçalanmakta ve dış katmanın altında ise amorf fazı oluşturacak ergimiş HA bölgesinin olduğunu söylemiştir. Ergimiş bölgenin altında kalan kısımda ise katı halde bulunan HA'nın TCP fazlarına dönüştüğünü belirtmiştir. Bu bölgenin de altında ise HA, OA ve OHA yapıların bir arada bulunduğu bölge iç çekirdek olarak değerlendirmiştir. Yapılan bu çalışmanın şematik hali Şekil 4.17.'de verilmektedir.



Şekil 4.17. Plazma jeti içerisinde HA mineralinin bozunma davranışı [148,149].

Dyshlovenko'nun bu yaklaşımını Heimann [112] ise partikül çarpma anındaki saçılımı da göz önüne alarak tekrar değerlendirmiştir. Heimann'a göre iç çekirdekte katı olan bölge çarpma anında deformasyon göstermeyerek aynen yapısını korumaktadır. Partikülün çarpma anındaki davranışı Şekil 4.18.'de verilmektedir.



Şekil 4.18. HA partikülünün çarpma anındaki davranışı [112].

4.3.2. Kaynak toz özelliklerinin etkileri

Hidroksiapatit tozu herhangi bir termal sprey prosesi için en önemli başlangıç malzemesi ve parametresidir. ASTM standardı F1609 [150] ya da birbirine benzer olan diğer FDA veya ISO standartları başlangıç tozu için bir takım sınırlamalar getirmişlerdir. Getirilen bu sınırlamalar kristalinite, partikül şekli ve in vivo ile in vitro davranışları üzerine olmaktadır. Bu nedenle bazı ortak etken HA başlangıç tozu için kabul görmüştür. Genel olarak tamamen kristalin ve saf HA temel olarak fosfat ve kalsiyum iyonları içeren bileşiklerin karıştırılması ve takibinde kalsinasyonu ile üretilir [116].

ASTM standart şartlarına göre cerrahi implantları için kullanılacak HA tozunun en az %95 HA içermesi gerektiği ve [151] diğer eser elementlerin oranlarını ise minimum Arsenik 3ppm, Kadmiyum 5ppm, civa 5ppm, ve kurşun 30 ppm olacak şekilde belirtilmektedir. BS ISO 13779-2: 2000 standardında ise [152] kristalinite oranını en az %45 olarak belirlemiş ve ağır metaller için izin verilen toplam miktarı 50ppm olarak tanımlamıştır. Ayrıca Ca/P oranı cerrahi araçlarda kullanılacak HA için 1.65 ile 1.82 arasında olmalıdır [151].

Plazma sprey ile üretilecek kaplamanın kalitesi HA tozunun şekline bağlıdır. Kısmen eritilmiş ya da erimiş partiküllerin plazma sprey sisteminde püskürtülmesi sırasında ısı transferi önemli bir parametre haline almaktadır. Isı transferi, düzensiz şekilli partiküllerde geniş yüzey alanı nedeni ile küresel şekilli tozlara göre daha fazla gerçekleşir [85,112,153].

Partikül boyut dağılım aralığı küçük olan tozlar ile daha net sonuçlar elde edilmektedir. Cheang ve Khor [110] yaptıkları çalışmalarda birbirine zayıf bağlanmış HA partiküllerinin plazma sprey sırasında parçalandığını ve daha küçük boyutlu partiküller açığa çıkararak kaplamanın yapısının değiştiğini göstermişlerdir.

4.3.3. Plazma gücünün etkileri

Kaplama üzerine en önemli parametre plazma gücüdür. Püskürtme prosesi için seçilen güç, partiküllerin doğru bir şekilde eritilebilmesi için uygun olmalıdır. HA püskürtmek için tipik akım değeri 350-1000 A arasındadır ve 15-60kW enerjiye eşittir.

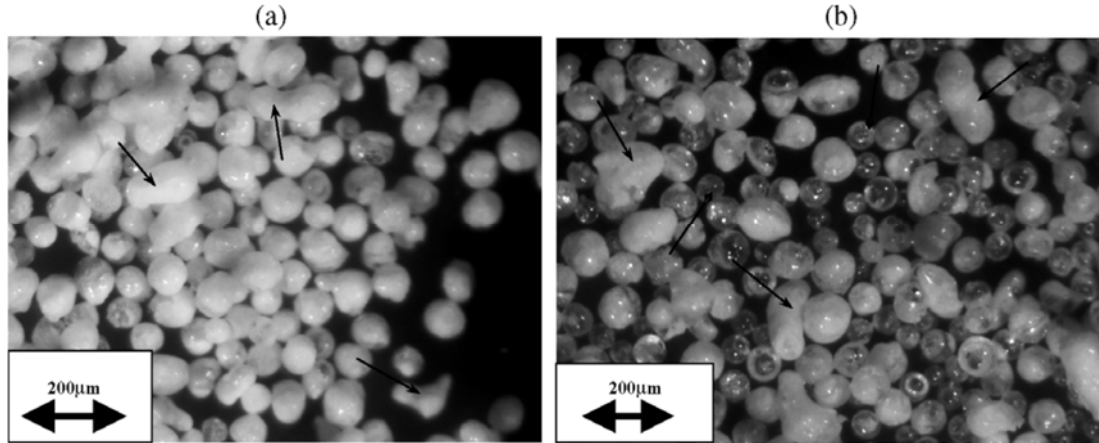
Cizek vd. [154] ve Guesseama vd. [155] plazma gücünün plazma jetinin sıcaklığına ve partiküllerin hızına olan ilişkisini incelemişlerdir. Bildirdiklerine göre artan plazma gücünde partikül hızı ve sıcaklığı artarken Cizek bulgularına göre yüksek enerji plazma jetinin sıcaklığını ve partiküllerin erime derecesini artırmıştır. Aynı şekilde artan enerji değeri plazma jetinin hızını artırmaktadır.

Plazma gücünde yapılan net 10kW bir artışın partikül sıcaklığını üzerinde 80 °C arttırdığı gözlenmiştir. Aynı şekilde partikül hızlarında ise 60m/sn bir artışa sebep olmaktadır. Artan güç HA kaplamanın kristalinitesini düşürmekte ve saflık derecesini azaltmakta olduğu Tsui vd. [156] ile Sun vd. [157] tarafından belirtilmiştir. Yang ve diğerlerinin [158] bulguları ile çelişen bu sonuçlara göre artan akım ile birlikte kaplamada kristalinite değerinin arttığı bildirilmiştir. Ayrıca Tsui'nin [156] çalışmasına göre artan enerji ile birlikte porozite ve mikro çatlakların azaldığı gözlenmiş bunun yanı sıra Quek [159] tarafından yapılan çalışmada ise yoğun, düşük poroziteli kaplamalar yüksek akım uygulandığında üretilmiştir.

Düşük enerjili plazma sprey parametreleri (27.5kW) ile elde edilen kaplamada kristalinite değeri yüksek çıkarken, daha yüksek enerji değerine sahip (42kW) plazma parametresinde elde edilen kristalinite değeri daha düşük çıkmaktadır ve yüksek amorf faz sergilemektedir [132]. Kaplamadaki kararsız fazların değişik oranlarda çözümleri kaplamanın mekanik özelliklerinde önemli bir değişime / düşüşe yol açmaktadır. Ayrıca şu unutulmamalıdır ki çözünen fazlar kemik iyileşmesini ve entegrasyonunu önemli ölçüde artırmaktadır [141,142].

Dyshlovenko vd 2006 yılında [160] Pierlot vd. 2007 yılında [161] yaptıkları benzer çalışmada değişik güç uygulanarak suya tozları püskürtmüşler ve sudan toplanan partikülleri görüntülemişlerdir. Değerlendirmeye göre yüksek güç ile püskürtülen

tozların camsı şeffaf görüntüde olduğundan amorf yapıda oldukları düşük güçte olanların ise mat görünüme sahip olduklarından kristalin olduklarını vurgulamışlardır ve her iki çalışmada benzer sonuçlardan bahsetmişlerdir. Dyshlovenko vd. belirlediği görüntü [160] Şekil 4.19.'da verilmektedir.



Şekil 4.19. Farklı güç değerlerinde suya püskürtülen HA tozlarının görüntüsü [160]. a)Düşük güç b) Yüksek güç (amorf yapı).

4.3.4. Plazma gazının etkileri

Plazma gazları da kaplama özellikleri üzerinde önemli etkilere sahiptir. Genel olarak kullanılan dört değişik plazma gazı vardır ve başlıca argon, helyum, hidrojen ve azot olarak sıralanabilir. Plazma gazlarının seçiminde tabancanın yapısı, kullanılan anot malzemesine göre değişiklik gösterebilir. Ancak nispeten ucuzluğundan, kolay iyonize olmasından ve inert özelliklerinden dolayı ana plazma gazı olarak endüstride kullanılır. Fauchais vd. [120] tarafından yapılan çalışmaya göre hidrojen ilave edilmiş argon kullanılan bir sistemde plazma jeti 600 ila 2200 m/sn hızlara çıkabilir. Pahalı bir gaz olan helyum ise yüksek sıcaklıklı düşük yoğunluklu ve entalpili bir plazma jeti oluşturduğundan sadece özel durumlarda tercih edilmektedir [123]. İki atomlu molekül olan H_2 ve N_2 gazları ise tek atomlu gazlara göre plazma jetinde daha iyi ısı transferi özellikleri sağlamaktadır. Ancak zirkonya, titanyum niobyum gibi malzemelerin püskürtülmesinde hidrojenin kullanılması kırılgenliklere sebep olmaktadır [112,120]. Ucuz olan azot gazı ise tabanca düzeneğinin elektrotlarının aşınmasına neden olmaktadır ve karbür esaslı malzemelerde tercih edilmemektedir.

Plazma gaz akış oranı ve uygulanan güç kararlı bir plazma jeti elde etmek için uygun bir şekilde ayarlanmalıdır. Gaz akış oranının partikül hızı üzerine doğrudan etkisi vardır. Artan gaz oranı püskürtme sırasında partiküllerin hızını artmasına sonuç vermektedir [155]. Ayrıca Gueesema [155] göstermiştir ki 30 litreden 50 litreye artan gaz miktarı ile partikül hızlarında 189 m/sn den 270 m/sn 'e bir artış meydana gelmektedir. Ayrıca bu artış ile birlikte partikül sıcaklığında $2,516 \pm 131$ °C den $2,526 \pm 203$ °C ye artırmıştır.

Vardelle vd. [162,163] çalışmasında plazma jetinin boyu ve şekli ile taşıyıcı gazın momentumunun toz partiküllerine değişik etkileri olduğunu belirlemiştir. Taşıyıcı gaz tozları doğrudan plazma jetinin merkezine beslemektedir. Bu nedenle taşıyıcı gazın hızı tozların doğru noktaya gönderilmesi açısından ciddi bir öneme sahiptir. Düşük bir taşıyıcı gaz hızında partiküllerin plazma jetinin ortasına iletilmesi başarısız olabilir. Aynı şekilde çok yüksek bir taşıyıcı gaz hızında ise tozlar plazmanın merkezini gelecek ancak yüksek hızdan dolayı bu noktada kalmayıp devam edecektir. İdeal taşıyıcı gaz oranı plazma jetinin momentumuna eşit olacak şekilde seçilmelidir.

Taşıyıcı olarak en çok argon gazı kullanılmasına rağmen Leung vd. [164] çalışmalarında azot kullanımda tozların momentumlarının argona göre %37 daha yüksek olduğu helyum kullanıldığında ise %10 daha az olduğu bulunmuştur.

Toz bir değişik ifade ile ana malzeme plazma jetine 10m uzunluğundaki hortumlar vasıtası ile taşınırlar. Toz boyut dağılımının ergime davranışları ve dolaylı olarak kaplama kalitesine etkileri yüksek olacaktır. Cheang ve Khor [110] 55umdan daha büyük partiküllerin ergimemediğini ve tamamen kristalin kaldığını. 55 ile 30 um arasındaki tozların ise kısmen ergidiği ve kaplamada kristalin ve amorf fazların olduklarından bahsetmiştir. 30um altı tozlarda ise kaplamada çoğunlukla amorf fazlar olduğu ve CaO izlerine rastlanıldığını raporlamışlardır.

Ayrıca toz besleme miktarı kaplama kalınlığına dolaylı olarak tabanca hızının doğru ayarlanmasına etkilidir. Ekonomik etkenler göz önünde bulundurulduğunda toz besleme oranı ile doğru tabanca ilerleme hızları ile en ekonomik durum tespit

edilmelidir. İkinci olarak toz besleme oranının plazma jetinin sıcaklığını etkilediği bilinmektedir [85].

4.3.5. Sprey mesafesi

Sprey mesafesi; altlık ile plazma sprej tabancasının arasındaki mesafeyi belirtmekle beraber partikül hızının ve partiküllerin plazma jeti içerisinde kalma süresinin belirlenmesinde önemli bir etkiye sahiptir ve partiküllerin ergime davranışları üzerinde belirleyici bir rol oynamaktadır. Yüksek bir sprej mesafesinde partiküllerin hızlarında bir düşüş ortaya çıkacaktır. Kısa bir sprej mesafesinde ise altlık yüksek ısılarla maruz kalacaktır. Kweh vd. [165] yaptıkları çalışmada sprej mesafesinin kaplama kalitesini etkilediğini belirtmiştir.

Sun ve diğerleri [157] sprej mesafesini 80 ile 160 mm arasında değiştirerek uzun sprej mesafesinde partiküllerin erimesinin arttığı porozitenin düştüğü ve mikroçatlak değerlerinde önemli artış olduğunu bildirmişlerdir. Lu vd. [166] ise 80 ile 200 mm arasında sprej mesafesi değerlerini incelemiş uzun mesafede partiküllerin soğumaya başladığını ve hatta katılaştığını dolayısıyla kaplama kristalinitesinin arttığını raporlamışlardır. Cizek vd. [154] ise 50 – 150mm sprej mesafelerinde partiküllerin hızı ve sıcaklığını değerlendirerek bu iki sprej mesafesi arasında partikül sıcaklığının 220 °C partikül hızının ise 90 m/sn değiştiğini bulmuştur.

4.4. Diğer Kaplama Yöntemleri

Termal sprej yöntemlerinden HVOF tekniğinin son zamanlarda HA püskürtülmesinde kullanımı için çalışmaların olduğu bilinmektedir [111,167,168]. Aynı zamanda D-Gun [169] bu proseslerin arasındadır. HVOF prosesinde oksijen ile yanmaya maruz bırakılan bir yanıcı gaz ile artan sıcaklık ve basınç etkisi ile hızlanan alevin içerisine partiküller gönderilir. Bu proste yanıcı bileşikler olarak asetilen, kerosen, propan, propilen ve hidrojen kullanılmaktadır [122]. Püskürtme esnasında alev sıcaklığı 3000 °C sıcaklığa kadar ulaşabilir ki bu sıcaklık diğer tekniklerde elde edilebilecek en düşük sıcaklıklardan daha düşük kalmaktadır [170]. Ancak henüz ticari bir uygulama bulamamıştır.

Fiziksel buhar biriktirme (PVD) tekniği ya da kimyasal buhar biriktirme (CVD) tekniği gibi buhar fazından biriktirme teknikleri kalsiyum fosfat esaslı seramiklerin kaplamasında kullanılmışlardır. Fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile üretilmiş tipik bir HA kaplama amorf yapı göstermiştir. Bu yöntem ile ileri derecede yapışma özelliği ve düzgün bir yüzey [171–173] ile kaplama üretilmesine rağmen kaplama kalınlıklarının çok ince olması nedeni ile in – vivo davranışları bazı endişeleri de yanında getirmektedir. Kim vd. [174] tarafından yapılan çalışmada 638nm kalınlığında kaplama üretildiği bildirilmiştir. Kullanılan farklı teknik veya metotların avantaj ve dezavantajları Tablo 4.3.'te özetlenmiştir.

Tablo 4.3. HA kaplama üretimindeki metodların avantaj ve dezavantajları [116].

Yöntem	Özellik	Düşünceler
Daldırma (Dip)/ Sinterleme	Yüksek sıcaklıkta sinterleme metalik altlığın özelliklerini olumsuz etkileyebilir ve HA ile yapışma sorunları doğurabilir.	Ortopedik implantlarda uygun değil.
Elektroforetik biriktirme	Yüksek sıcaklık gerektiren işlem olduğu için daldırma yöntemi ile benzer sorunlar	
Daldırma (immersion)	1500°C yi aşan sıcaklıklardan dolayı kaplamada HA olmayan fazların oluşması	
Solüsyon metodu	Düşük sıcaklıkta hazırlanmış çözeltilerin çökmesi ile pürüzlendirilmiş yüzeye çökmesi Maksimum 20µm kalınlık elde edilebilir.	Avrupa kullanılmakta ancak ABD'de onaylanmamıştır.
Sıçratma Kaplama	Çok yavaş birikme kabiliyeti, RF sıçratma kullanıldığında Ca/P oranı sentetik HA'ya göre yüksek olmaktadır.	
Termal sprey kaplama	Yüksek birikme oranı, iyi kimyasal ve mikroyapı kontrolü, biyokorozyon direnci, altlık yorulma direnci. Kaplama kalınlığı istenildiği gibi kontrol edilebilir ve karmaşık şekillerde kullanılabilir.	

Çok az araştırmacı ise CVD tekniği ile HA kaplama üretimini denemişlerdir. Çeşitli altlık üzerine CVD yöntemi ile kaplama çalışmaları denenmiş özellikle fiber formunda stokiometrik olmayan HA yapıları elde edilmiştir [175–179].

Elektroforetik biriktirme yöntemi ile HA kaplama sürecinde bir elektrik akımı yöntemi ile partiküller altlık yüzeyine yönlendirilmektedir. Bu yöntem ile 500 mikrometreye kadar kaplama kalınlığı elde edilse [180] bile bu kalınlığa ulaşabilmek için uzun süreler gerekmektedir. Wang vd. [181] Stoch vd. [85] elektroforetik kaplama tekniği ile HA kaplanmasında karşılaşılabilecek sorunların çözümleri üzerine araştırmalar

yapmışlardır. Düzgün kaplama kalınlığı dağılımı eldesi çok zor iken [181] kaplamanın mekanik özellikleri çok zayıf olmasının üzerine çalışmalar yürütülmüştür [182,183]. Bu teknik ile elde edilen kaplama partikülleri birbirine bağlı olmadığından yüksek sıcaklıklarda sinterleme tekniklerine ihtiyaç duyulmaktadır [138].

4.5. Hidroksiapatit Kaplamaların Özellikleri

Klinik uygulamalardan beklenen bir takım özellikler FDA, ASTM ve ISO gibi çeşitli standartlar [152,184] ile belirtilmektedir. Bu tür standartlarda ifade edilen değerler kaplamanın saflık derecesi ile kristalinite değerleri üzerine olmaktadır. Heimann [1] klinik olarak kullanılacak HA kaplamalardan beklenen özellikleri belirtmiş ve bu özellikler Tablo 4.4.'te verilmektedir.

Tablo 4.4. Hidroksiapatit kaplamalardan beklenen özellikleri.

Özellik	Optimum Değer	İşlev
Kaplama kalınlığı	<50 μ m <200 μ m	Kolay absorblanma Uzun süreli kararlılık
Yüzey Pürüzlülüğü/Porozite	>75 μ m	Optimum hücre büyümesi
HA içeriği	>%95	Kimyasal Kararlılık
Kristalinite Derecesi	>%90	Çözünme Direnci
Yapışma Mukavemeti	>35 MPa	İmplant tam yapışma

4.5.1. Kaplama saflığı

Nihai kaplamanın saflık derecesi püskürtme operasyonu sırasında oluşan parçalanma reaksiyonuna bağlıdır. Daha önce de bahsedildiği gibi kaplama sırasında yüksek sıcaklıklara maruz kalan HA partikülleri parçalanmaktadır ve 1050°C'den yüksek sıcaklıklarda B-TCP ve TTCP fazlarına 1120°C yukarısında β -TCP α -TCP fazına dönüşmektedir [52, 58, 59]. Sprey sırasında kullanılan paramtrelere bağlı elde edilen plazma jeti sıcaklığı ve partiküllerin plazma jeti içerisinde kalma sürelerine bağlı olarak ısınma ve parçalanma davranışlarının kaplama kalitesine etkisi çok büyüktür.

ISO 13779-2:2008 standardına göre Hidroksiapatit kaplamalarda izin verilen yabancı fazların toplam oranı %5'i geçmemelidir. Bu nedenle HA kaplamaların üretiminde oluşan fazların daha önceki bölümlerde bahsedildiği üzere çözünürlük özelliklerinin farklılıkları nedeni ile yapının saflık derecesinin kontrolü önem taşımaktadır.

4.5.2. Kaplama kristalinitesi

Plazma sprey sırasında altlığa ulaşan partiküller genellikle kısmen ergimiş özellikte ve bir miktar ergimemiş çekirdekten oluşmaktadırlar. Ergimiş bölge ya yeniden kristalize olmakta yada amorf faza dönüşmektedirler [157,185].

Gross vd. [186] yaptıkları çalışmada altlık yüzeyine yakın olan tabakalarda kaplamanın kristalinitesinin düşük olduğu ancak altlıktan kaplama yüzeyine doğru kristalinite değerinin arttığını vurgulamışlardır. Bu durum doğal olarak titanyumun HA'a göre daha yüksek termal geçirgenlik değerine sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Bir diğer çalışmada ise minimum 20 um kalınlığında kaplama tabakası aşıldıktan sonra amorf fazların azalması ortaya çıkmaktadır [185].

Yeniden kristalleşme ayrıca HA parçalanması ile de ilişkilidir. Hidroksiapatit yapısının zaten kompleks ve karmaşık olmasından dolayı difüzyon ve atom hareketliliği çok güç olmaktadır [187]. OH⁻ grubunun kaybolması ile oluşan dehidroksilleşme ise kafeste oluşturduğu boşluklar ve distorsiyonlar nedeni ile atomların yeniden dizilimi ve difüzyonunu zorlaştırmaktadır [157]. Bu nedenle yeniden kristalleşme ancak OH iyonlarının yoğun bulunduğu kısımlarda olmaktadır [186,187].

Daha önce de belirtildiği üzere yüksek kristaliniteye sahip kaplamaların in – vivo ortamında çözünürlük davranışı düşük kristaliniteye göre daha azdır ve bu nedenle vücut içerisinde daha kararlı olmaktadır [23,112]. Çok amorf içeren bölgeler daha az amorflik içeren bölgelere göre daha hızlı çözünecek ve kaplamanın mekanik ve bütünsellik özellikleri etkilenecektir. Ancak birçok çalışmada belirtildiği üzere ACP yapısının kemik oluşumunu tetiklediği ve biyouyumu arttığı gözlenmiştir [188]. İmplant ve doku arasında yer alan vücut sıvısı içerisinde çözünme ile artan Ca²⁺ ve HPO₄²⁻ iyonları ile birlikte kemik oluşumunu tetiklemektedir. Ancak artan iyon seviyeleri nedeni ile pH değerinin yükselmesi buna bağlı olarak kemik hücrelerine olan sitotoksite etkisi ortaya çıkmaktadır [112].

Beklenen en iyi sonucu veren kaplamanın hem kristalin HA hem de amorf fazlarından oluştuğu kabul edilmiş bir olgu olmasının yanı sıra bu fazların karışımının vücut şartlarında en iyi sonucu veren miktarı henüz net değildir. Yine de ISO 13779-2:2000 standardında [152] belirtildiği üzere HA kaplama içerisinde beklenen mekanik özellikleri sağlaması için kristalin HA oranının %45'ten büyük olması beklenmektedir. Literatürde belirtilen kristalinite oranı ise değişiklik göstermektedir. Tsui ve vd. [189] tarafından yapılan çalışmada ise yaygın olarak kullanılan HA kaplamaların kristalinite değerlerinin %65 – 70 arasında olduğundan bahsedilmektedir. Dalton ve Cook [190] dört değişik ticari implantın kaplamalarını karşılaştırmışlar ve kristalinite değerlerinin %57 – 61 arasında değiştiğini bulmuşlardır.

4.5.3. Yapışma özellikleri

ISO [152] şartlarına göre kaplamaların yapışma mukavemeti değerinin 15 MPa değerinden daha yüksek olması gerekmektedir. Kohesiv yapışma özelliği ise kaplama içerisinde her bir splat lamelinin birbirine yapışmasıdır. Yang vd. [191] yapışma mukavemeti testleri sırasında kaplamaların genellikle kohesiv ayrıldığını vurgulamışlardır. Kohesiv bağlanma daha çok porozite, kaplama kusurları ve kalınlık ile ilişkilidir.

Püskürtme yöntemi ile üretilen tüm kaplamalarda porozite oluşumu karakteristik özelliklerden birisidir. Termal sprey kaplamalardaki poroziteler açık ve/veya kapalı poroziteler halinde olabilmektedir. Hidroksiapatit kaplama için porozite miktarı FDA tarafından belirtilmemiştir.

Gözenekli bir kaplamada kemik hücreleri kaplama içerisinde daha iyi nüfuz edebilecek ve daha iyi bağlanma gösterebilecektir [192]. Aynı zamanda yüksek yüzey alanı nedeni ile çözünürlük derecesini artıracaktır. Fakat artan porozite miktarı ile birlikte kaplamanın mekanik özelliklerinin düşeceği bilinmelidir. Ayrıca yoğun kaplamalarda düşük risklerde olsa dahi vücut sıvısı gibi ortamlarda dökülme, ayrılma ve çatlama gibi bağlanma özelliklerinin zayıflaması da ortaya çıkabilir [112].

Dalton ve Cook [190] ticari olarak bulunan kaplamaları test etmişlerdir. Bu implantları kanişlere implante ederek kaplama kalınlığındaki 3, 6 ve 12 haftalık süreçlerde değişimi incelemişlerdir. En yüksek ve büyük porlu gözenek içeren kaplamada bozunmanın daha çok olduğunu vurgulamışlardır.

4.5.4. Kalıntı gerilmeler

Kalıntı gerilmeler dışardan bir yük olmasa dahi üretim şartlarında malzemede oluşan gerilmelerdir [193]. Kalıntı gerilmeler altık ve kaplama arasındaki farklılıklar nedeni ile tüm termal spreycaplamalarda ortaya çıkmaktadır. Kalıntı gerilmelerin varlığı kaplamanın soyulmasına, pul pul dökülmesine yada yapısında çatlakların oluşmasına sebep verebilir [122,125]. Kalıntı gerilmeyi etkileyen faktörlerden başlıcaları plazma jeti sıcaklığı ile partikülün özellikleridir. Kaplama kalınlığının da kalıntı gerilmeler üzerine etkisi önemli derece fazla olmaktadır. Tsui vd. [156] kaplamaların kalıntı gerilme değerlerin ölçmüş ve 18- 41 MPa arasında değiştiğini tespit etmiştir. Yang vd. [191] ise 44 MPa civarında olduğunu belirtmiştir.

4.5.5. Kaplama kalınlığı

Nihai kaplamanın kalınlık değeri püskürtme sırasında tabancanın numune üzerinden kaç kere geçtiği ile doğrudan ilişkilidir. Ayrıca işlem sırasında toz besleme miktarı da diğer bir belirleyici etkindir. Paso miktarı arttıkça kaplama kalınlığı artacaktır. Aynı şekilde toz besleme miktarı ile de kaplama kalınlığı aynı paso sayısına göre artacaktır. Sprey mesafesinin artması ile birlikte birikme verimi azalacaktır [114,158]. Kaplama sırasında yüzeye çarpan partiküllerin (splat) yayılması ve yassılaştırması da ayrıca kaplamanın kalınlığı açısından önemlidir.

Kalın kaplamalar vücut içerisinde uzun süre kalabilirler. Ayrıca metalik altlıktan gelecek metal iyonlarına da karşı koruma sağlarlar. Ancak artan kaplama kalınlığında kaplamaların kırılma özelliği artış göstermektedir. İnce kaplamalar daha iyi mekanik özellikler gösterirken metal iyon salınımının önüne geçilmesinde pek faydalı olamamakta ve çok hızlı çözünme göstermektedir. Genel olarak HA kaplama 50 ile 200 um arası kaplama kalınlığına sahiptirler [116].

4.5.6. Yüzey pürüzlülüğü

Kaplamaların yüzey pürüzlülük değeri bir anlamda partiküllerin ergime derecesi ile ilişkilidir. Kaplamanın yüzey pürüzlülük değeri kullanılan tozların boyut dağılımı ile doğrudan ilişkilidir. Yüzey pürüzlülüğü osteoblast hücrelerinin yüzeye yapışması ve kemik büyümesini başlatmasında etkili bir özelliktir. Fibroblast ve epitel hücrelerin daha düzgün ve pürüzsüz yüzeye yapışmalarına karşın osteoblast hücreleri daha pürüzlü yüzeylere iyi yapışma gösterirler [78,138]. Yüksek yüzey pürüzlülüğü aynı zamanda yüksek çözünme davranışını doğuracaktır. Yüzey pürüzlülüğü için optimal bir değer henüz tanımlanmamıştır.

4.5.7. Kaplama sonrası işlemler

Plazma sprej ile üretilmiş HA kaplamalar prosesin yüksek sıcaklıklarda çalışması nedeni ile yapısında sürekli yüksek oranda amorf fazlar bulundurmaktadır. Kaplama sonrası işlemler arasında atmosferik şartlarda [16,111,138,189] yapılan çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Kaplamanın kristalinitesini arttırdığı gibi HA dışındaki fazların giderilmesine de olanak sağlamaktadır [111,194].

Tsui vd. [189] yaptıkları çalışmada 700°C ve 1 saat ısıtılmanın kristalizasyon için yeterli olduğunu ve herhangi bir mekanik özelliği önemli derece etkilemeden dönüşümün gerçekleştiğini söylemişlerdir. Aynı çalışmada 600°C yapılan ısıtılmalarda TTCP, CaO ve TCP gibi fazlar varlığını devam ettirirken 700°C yapılan ısıtılmalarda bu fazların gözlenilmediği raporlanmıştır. Lu vd. [195] yaptıkları çalışmada ısıtılma sıcaklık ve süresinin kristalizasyon üzerine etkisini incelemişler ve sıcaklığın zamandan daha etkili bir parametre olduğunu bulmuşlardır.

4.6. Yeni Nesil Trendler

4.6.1. Bağ tabakalar

Bağ tabaka, seramik karakterli üst yüzey kaplama ile metalik altlık arasına uyum, koruma vs amaçlarla uygulanan ikinci bir ara katman kaplamadır. İmplant ve kaplama arasına uygulanan bağ tabaka kaplama altlık arasındaki mekanik yapışma mukavemeti artırması gibi avantajlar sunmaktadır. Ayrıca bu tür bağ tabakaların uygulanması ile metal altlıktan iyon salınımlarını azalması ya da önüne geçilmesi ile biyo uyumluluğun artışı sağlanabilir.

Bağ tabaksı olarak birçok malzeme denenmiş ve en iyi bağ tabakasının hem altlık hem de HA malzeme arasında en uyumlu olan malzemenin titanya olduğu belirtilmektedir [112]. Ayrıca titanya bağ tabaksının yapışma mukavemetini önemli ölçüde geliştirdiğini vurgulamışlardır. Titanya haricinde zirkonya [196,197]ve DiKalsiyum Sülfat [196] malzemeleri de bağ tabaka olarak denenmiştir. Kurzweg vd. [196] tiyanya bağ tabakası kullanımının bağ tabakasının kullanılmadığı yapışma mukavemeti değerlerinin iki katı değere sahip olduğunu vurgulamışlardır.

Bağ tabaka olarak zirkonya kullanımında da bağ mukavemetinde artış olduğu bazı araştırmacılar tarafından bulunmuştur [197,198]. Chou ve Chang [198] bağ mukavemeti değerinde 28 MPa değerinden 36 MPa değerine artış olduğunu bulmuştur

4.6.2. Kompozit ve katmanlı yapılar

Hidroksiapatit özelliklerini ve karakteristiğini geliştirmek için yapısı içerisine birçok malzeme ilave edilmiştir. Bu ilavelerin amaçları arasında biyo aktifliği [139], termal kararlılığı ve mekanik özellikleri [199] geliştirmek bulunmaktadır.

Silisyumun kemik kalsifikasyonunda önemli bir etkiye sahip olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle Porter vd. [139] HA kaplama içerisinde silika ekleyerek bu ilavenin etkilerini incelemişlerdir. Ca, P ve Si iyonlarının seramik taneler arasından kemik-HA arayüzeyine doğru konsantrasyon farkından doğan itici güç ile difüze olduğu ve

yüzeyde artan iyon konstantrasyonu nedeni ile biyolojik HA çökmesini hızlandırdığı gözlenmiştir.

Tampieri vd [200] HA içerisine $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ilave ederek HA yapısının termal kararlılığını artırmayı amaçlamışlar ve çok yüksek sinterleme sıcaklıklarında ortaya çıkan Ca/P oranındaki sapmayı kompanse ettiğini gözlemlemişlerdir. Genel olarak 1450°C 'ye kadar herhangi bir parçalanma gözlemlememişlerdir. En iyi sonucu toz hazırlama sırasında % 4-2 arasında yapılan katkılarda elde etmişlerdir.

Hidroksiapatit içerisine yitrium stabilize zirkonya (YSZ) ilavesi Fu vd. [201,202] tarafından araştırılmıştır. Yaptıkları çalışmada püskürtme sonrası gözlenen CaO, TCP ve TTCP fazlarında bir azalma gözlemlemişler ve ayrıca çözünme hızının yavaşladığı ve bağ mukavemetinin çok iyileştiğini vurgulamışlardır.

İşlevsel kademeli kaplamalar (İKK) işlevleri nedeni ile birden fazla malzemenin değişik oranda karışımından oluşan çok katmanlı kaplamalara verilen isimdir. Hidroksiapatit – Cam [53], HA- Ti [140,141] Florapatit (FA) ve β -TCP [142] şeklinde üretilen kaplamalar araştırmacılar tarafından incelenmiştir.

Yamada vd. [136] yaptığı çalışmada cam içeriği, en içten dışa doğru artırmıştır. HA – Ti işlevsel kademeli kaplama yapısında, kalıntı gerilme değerinin düştüğünü kaplamanın mekanik özelliklerinin arttığı, mikroyapıda gelişmeler olduğu, porozite, yoğunluk ve sertlikle iyileşmeler olduğu çeşitli araştırmacılar tarafından bildirilmiştir [203].

Florapatit ve β -TCP'den oluşturulmuş işlevsel kademeli kaplama Wong vd. [204] tarafından üretilmiştir. Kaplamadaki HA içeriğinin kemik iyileşmesini artıracak FA içeriğinin ise uzun zamanlı fiksasyonu (sabitlemeyi) sağlayacağı amaçlanmıştır.

Hidroksiapatit kaplamaların geliştirilmesinde bir diğer alan ise ilaç salım özelliğine sahip HA esaslı kaplama geliştirmektir. Kaplama yapısında bazı tabakalar implant yüzeyinde oluşacak enfeksiyonlara karşı dirençli olması için ilaç salınım özelliği ile

birlikte üretilirler. Martin vd. [205] kolajen – hidroksiapatit karışımı kaplamanın potansiyel ilaç salınımı özelliği gösterdiğini belirtmiştir.

4.7. Hidroksiapatit Kaplamaların Karakterizasyonu

HA kaplamaların XRD paternleri birden çok keskin piklerden, difüzyon arka planı (background)'ndan oluşmaktadır. Keller ve Dolase [206]'ye göre ACP fazı 20 – 40 ° arasında ve maksimum 30,5° olacak şekilde bir tepe paterni verdiğini belirtmişlerdir. Aynı çalışmada %100 amorf faz ile %100 kristalin HA üzerine çeşitli denklemler geliştirilerek amorf fazın XRD ile tespiti üzerine çalışmalar yapılmış ve amorf fazın FWHM değerinin 4-5 ° arasında olduğunu hesaplamıştır. Plazma sprey metodu ile üretilmiş HA kaplamada oluşan amorf fazın nicel olarak belirlenmesi için ASTM tarafından “Standard Practice for X-ray Diffraction Determination of Phase Content of Plasma-Sprayed Hydroxyapatite Coatings” [207] bir uygulama metodu belirtilmiştir. Bu uygulama metoduna göre kaplama içerisinde yer alan fazların oransal değerlerinin tespiti için piklerin gerçek yükseklik değerlerinin entegrasyon metodu ile belirlenmesi ve ardından bir referans yükseklik değeri (RIR: Reference Intensity Ratio) ile orantılanması ve malzemenin X-Ray soğurma değerleri ile birlikte Denklem 4.11'de verilen formül yöntemi ile hesaplanmasını önermektedir. Elde edilen toplam değerlerin %100'den farkının ise ACP fazının miktarını vereceğini bahsetmişlerdir. 2010 yılında yayınlanan bu standart'ın günümüz itibari ile tekrar değerlendirilmeye alındığı ASTM tarafından web sitesinde yer almaktadır. Yine standarda göre XRD paterninde yer alan piklerin entegrasyonunun sadece bilgisayar yazılımları ile yapılması şartı koşulmuştur.

Denklem 4.11.'de I_i^{hkl} incelenen fazın (hkl) düzeleminde gelen pikin integre şiddeti veya tüm piklerin integre şiddetler toplamı, I_i^{REL} incelenen fazın (hkl) düzeleminde gelen göreceli şiddeti veya tüm piklerin toplam şiddeti, X_m karışımın kütle absorpsiyon katsayısı, X_s standart numunenin kütle absorpsiyon katsayısı, I_s^{Pure} ideal şartlar altında ölçülmüş standart malzemenin en şiddetli pikin integre şiddet değeri, RIR_i standart ve incelenen fazın şiddetlerin nisbi oranı olarak değerlendirilmelidir.

$$W_i = \left(\frac{I_i^{hkl}}{I_i^{REL}} \right) \left(\frac{X_m}{X_s} \right) \left(\frac{1}{RIR_i I_s^{Pure}} \right) \quad (4.11.)$$

XRD ile analizi yapılacak bir HA kaplamada literatürde sıklıkla yer alan kart numaraları daha önceden J.C.P.D.S olarak bilinen ICDD (International Crystal Diffraction Database) XRD patern veri tabanına göre fazların veri tabanı numaraları ve en yüksek şiddet pikleri Tablo 4.5.'te yer almaktadır.

Tablo 4.5. Fazlar ve XRD patern bilgileri.

Bileşik	Kısaltma	Formül	%100 Şiddet	Kart No: ICSD
Hidroksiapatit	HA	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	31,8	00-009-0432
α tri kalsiyum fosfat	α -TCP	$Ca_3(PO_4)_2$	30,8	00-009-0348
β tri kalsiyum fosfat	β -TCP	$Ca_3(PO_4)_2$	31,1	00-009-0169
Tetra Kalsiyum Fosfat	TTCP	$Ca_4P_2O_9$	29,8	00-025-1137
α -Kalsiyum pirofosfat	α -CPP	$Ca_2P_2O_7$	11,987	41-0489
Kalsiyum Oksit	CaO	CaO	37,346	00-037-1497
Oksiapatit	OA	$Ca_{10}(PO_4)_6O$	31,7	00-089-6495
Okta kalsiyum fosfat	OCP	$Ca_8H_2(PO_4)_{6,5}H_2O$	4,722	00-026-1056
Di-Kalsiyum fosfat Anhidroz	DCPA	$CaHPO_4$	30,2	9-80

4.7.1. Kaplama kristalinitesi

Temel olarak kaplamanın kristalinitesinin belirlenmesinde kullanılan 3 değişik metod bulunmaktadır. Rutland Metodu, Karşılaştırma Şiddet Metodu ve Rietveld Metodu olarak isimlendirilen bu yöntemlerden en yaygın kullanılanı Rutland metodudur [90, 109, 147]. Bu metoda göre XRD paterni altında kalan toplam alan ile amorf bölge altında kalan bölgenin toplam alanın oranı kullanılmaktadır. Yüzde kristalinite değeri ise Denklem 4.12.'ye göre A_c kristalin piklerin alanları toplamı ile A_a amorf bölge alanına göre hesaplanmaktadır. Bu yöntemde kristalin ve amorf bölgelerin iyice tanımlanması gerekmekte ve analiz cihazı malzemenin X ışını absorblama özelliği göz ardı edildiği için bazı dezavantajları bulunmaktadır.

$$\%Kristalinite = \frac{\sum A_c}{\sum A_c + \sum A_a} \times 100 \quad (4.12.)$$

Bu tür hesaplamaların yapılması için XRD ölçümleri $20 - 40^\circ$ arasında yada $20 - 60^\circ$ arasında gerçekleştirilerek yapılabilir. Bu metodu kullanılmanın dezavantajlarından

birisi ise amorf bölgenin altında kalan alanın hesaplamasının birbiri içerisine geçen piklerin verdiği yanılğı nedeni ile güç olmasdır.

Karşılaştırmalı şiddet değeri metodunda ise kaplamanın en yüksek piki ile referans HA malzemesinin en yüksek pikinin şiddet değerlerinin birbiri ile kıyaslanması ve Denklem 4.13.'e göre ($A_{[221]}$: HA kaplamanın HA (221) integre pik alanı, $AS_{[221]}$: HA mineralinin pik alanı) hesaplanması ile yapılmaktadır. Yine üst üste geçen piklerin gerçek şiddeti vermemesi nedeni ile bu yöntem diğer metodlara göre daha doğru sonuçlar vermemektedir. Kweh vd [111] ve Yang vd. [110] gibi araştırmacılar bu yöntemleri çalışmalarında kullanmışlardır.

Rietveld metodu birçok araştırmacı tarafından kullanılmıştır. Knowles vd. [148] ve Rogers vd. [149] bu metodu kullanan araştırmacılar arasındadır. Rietveld metodunda küçük kareler metodu kullanılarak ölçüm noktalarına göre bir paternin matematiksel hesabı verilen referans paterne benzeyene kadar gerçekleştirilmektedir. Bu metod birden fazla üst üste geçmiş piklerin varlığı durumunda gerçek şiddet değerlerinin belirlenmesinde etkili olmaktadır. Ancak bu yöntem çok karmaşıktır ve doğru bir şekilde çalıştırmak için özel bilgisayar yazılımları kullanılması gereklidir.

$$\%Kristalinite = \frac{A_{[221]}}{AS_{[221]}} \times 100 \quad (4.13.)$$

Hidroksiapatit kaplamaların saflık değerinin belirlenmesinde HA harici piklerinin toplamı ile gerçekleştirilmektedir. Kaplama içerisinde varlığı tesbit edilen diğer fazların en yüksek piklerin alanlarını toplamı ile kristalin HA fazının en yüksek pikinin alanın farklarını oranı ile hesaplanmaktadır.

Rietveld metodu kaplama içerisindeki fazların kalitatif olarak hesaplanmasında kullanılmaktadır. Eğri profillerinin eşleştirilmesi ile fazların kalitatif değerleri bulunabilir. Bu metod çok miktarda safsızlıklar içeren kaplamaların kalitatif değerlendirilmesinde kullanışlıdır.

Yine de literatürde araştırmacılar arasında kristalinite ve safsızlığın hesaplanmasında metodlar arası bir takım endişeler vardır. Bu sorun ise ISO tarafından standardize edilmiş ve ISO 13779 – 3, Implants for surgery – Hydroxyapatite- Chemical analysis and characterization of crystallinity and phase” isminde bir standard belirlenmiştir.

4.7.2. Kaplama porozitesi

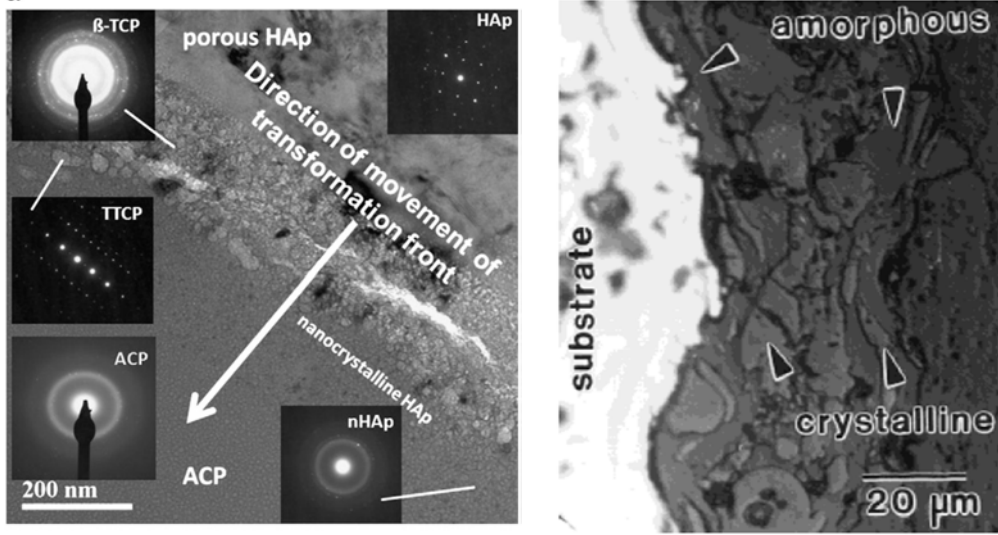
Hidroksiapatit kaplamaların porozite ölçümleri yaygın olarak kesitten alınan mikroskop görüntülerinin işlenmesi ile gerçekleştirilmektedir. İmaj analiz yazılımları ile kaplama ile porozite oranları hesaplanabilmektedir. Bu metod ise seramik kaplamalar için DD ENV 1071 – 5: 1995 standardı ile belirlenmiştir.

4.7.3. Kaplama mikroyapısı ve özellikleri

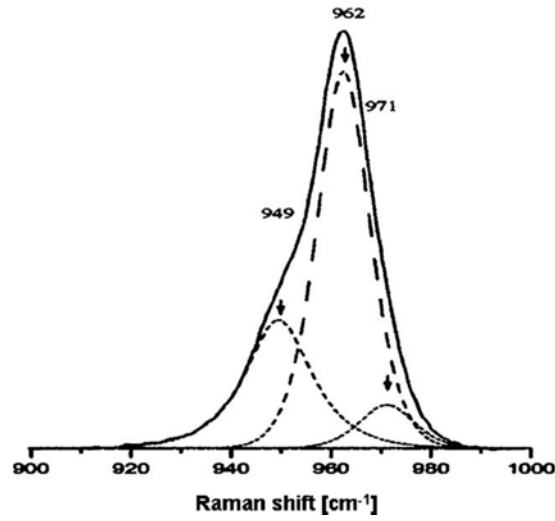
Kaplamaların mikroyapıları optik mikroskop ya da elektron mikroskobu ile gerçekleştirilebilir. En yaygın inceleme metodu ise SEM ve TEM teknikleridir. TEM tekniği kullanılarak kaplama yapısında gözlenen bileşenlerin faz yapıları hakkında bilgi edilmektedir. Şekil 4.20. a’da in-vitro şartlarında test edilmiş bir ACP malzemenin TEM analizi verilmektedir ve bu bölgelerde gözlenen yapıların TTCP, β -TCP, HA ve ACP bölgeleri kolayca tespit edilmiştir. Şekil 4.20. b’de plazma sprey ile üretilmiş bir HA kaplamanın SEM analizi verilmektedir. Şekilde kristalin bölgeler ile amorf bölgeler renklere göre tecrübeye dayalı ayrımı yapılmıştır.

Ayrıca kaplama üzerinden alınan çeşitli Raman analizleri ile kaplama bölgelerinin hangi fazlara ait olduğu analizleri de yapılmaktadır. Şekil 4.21.’de HA kaplama için yapılmış bir Raman analizi ve analizde gözlenen piklerin hangi fazlara ait olduğu görülmektedir. Raman analizinin XRD yöntemine göre bir üstünlüğü ise amorf fazın doğrudan tespit edilebilmesidir. Şekilde gösterilen bir pik çakışmaların ve bileşke fazların ayrıştırılması sonunda gözlenen gerçek değerler ışığında değerlendirildiğinde 962 cm^{-1} bölgesi doğrudan HA mineralini, 949 cm^{-1} bölgesi ise ACP bölgesini göstermektedir. 971 cm^{-1} ise distorsiyeye olmuş HA veya OAP, OA, TCP fazlarını göstermektedir [112]. Şekil 4.22.’de ise kristalin HA mineralinin $50\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ Raman analizi gösterilmektedir. PO_4 kökü için üç değişik titreşim bölgesi ile tespit edilen bu

malzemede ayrıca OH kökü için 3570 cm^{-1} bölgesinde titreşim bandının oluştuğu bilinmektedir [208].

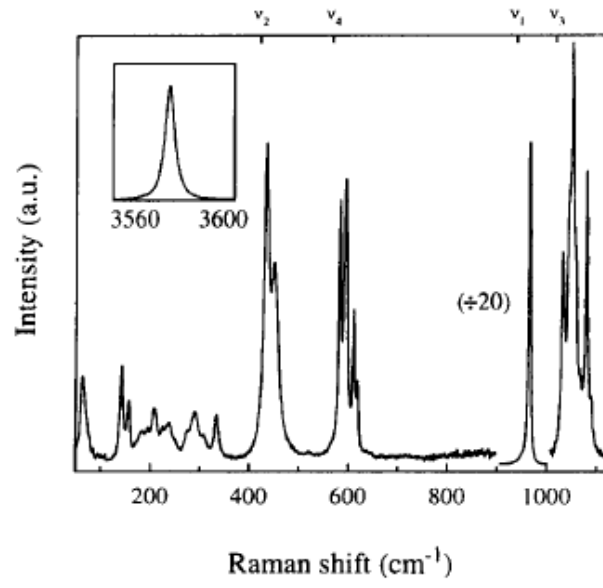


Şekil 4.20. Kaplamadan alınan TEM analizi [1] ve SEM analizi [55].

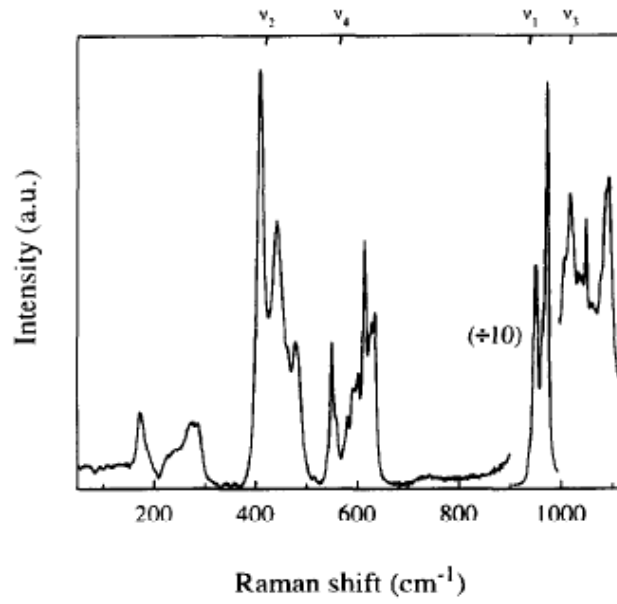


Şekil 4.21. Hidroksiapatit kaplamaya uygulanan Raman analizi [112].

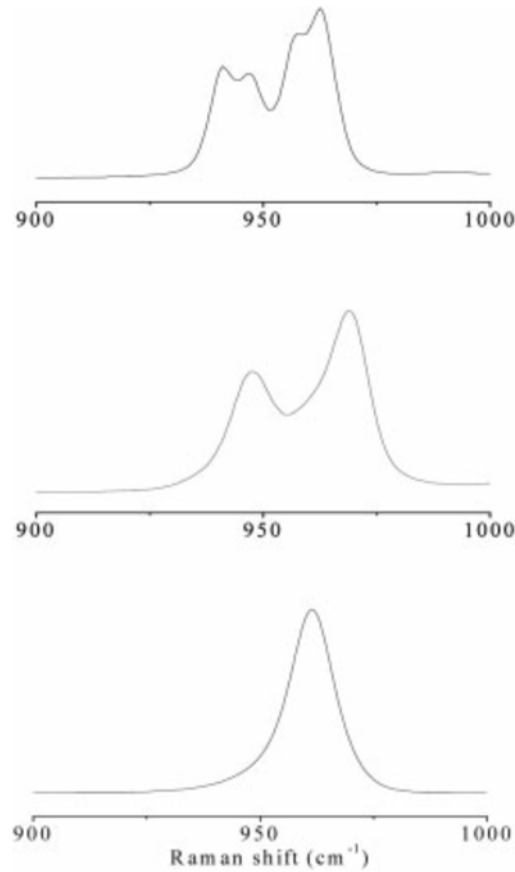
β -TCP fazı için gerçekleştirilen Raman analizinin görüntüsü Şekil 4.23.'te verilmektedir. 4 değişik PO_4 band titreşimi olduğu belirtilen bu fazda ise HA ile benzerlik göstermesine rağmen piklerin şiddet ve konumları farklı olmaktadır [208]. Şekil 4.24.'te ise TTCP, β -TCP ve HA fazlarının Raman analizlerinin $900\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki paternleri görülmektedir. Bu bölgeden açıkça görüleceği üzere malzemenin özelliğine göre ν_1 bandındaki titreşim bölgeleri sağa ya da sola kaymaktadır.



Şekil 4.22. Hidroksiapatitin Raman analizi paterni [208].



Şekil 4.23. β -TCP fazı Raman Analizi Paterni [208].



Şekil 4.24. Çeşitli Kalsiyum fosfat fazlarının Raman analizleri üst) TTCP, orta) β -TCP, alt)HA [209].

4.7.4. In – vitro analizler

In- vitro çalışmalar kaplamaların in – vivo şartlarında nasıl davranacağını belirleyebilmek için kullanışlı bir yöntem olarak değerlendirilmektedir. Biyoseramikler için uygulanan yöntemlerin arasında tuzlu su çözeltisine daldırma [74], veya vücut sıvısı içerisine daldırma [22, 135, 151] ya da hücrelerin kaplama yüzeyinde davranışlarını incelenmesi bulunmaktadır [122, 152-155]. Hücre kültürü yönteminde belirli bir süre içerisinde hücrelerin şekillerinin değişmesi, hücre sayısının değişmesi ya da canlı ve ölü hücrelerin sayılarının belirlenmesi ile gerçekleştirilmektedir. Ayrıca biyokimyasal değişimler gibi hücrelerin değişimlerinin gözlenmesi ile kemik dokunun oluşması gibi değerler de incelenmektedir.

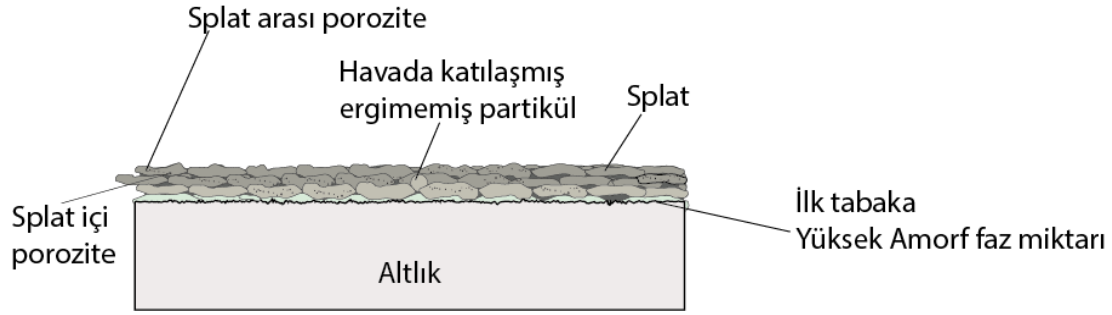
Hücre çoğalmasını ölçümü kaplama üzerinde hücrelerin büyüüp büyümeyeceği sorusu için önemli sonuçlar vermektedir. Deneysel çalışmalar için birkaç değişik tip hücre bulunmaktadır. Bu hücreler genellikle farelerden, sıçanlardan ya da insan

kemiğinden elde edilmektedir. En yaygın kullanılan hücreler insan kemiği osteoblast benzeri hücreleri Saos -2 [122] ve MG- 63 [155] kodlu hücreler ile sıçan kaynaklı osteoblast benzeri hücrelerde ROS ve RCT -3 kodlu hücrelerdir. Bu hücrelerin davranış şekillerinden elde edilen sonuçlar in – vivo testlerinde elde edilen sonuçlar ile benzerlik arz etmektedir [159].

BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Amaç ve Motivasyon

HA kaplamalar, püskürtme sırasında çeşitli fazlara (CaO, α,β -TCP, TTCP, CPP, ACP) parçalanmakta ve plazma spreyin doğasında olan hızlı soğuma sonucunda amorf yapıyı bünyesinde bulundurmaktadır. Parçalanma sonrası yapıda oluşan değişik fazları birarada bulunması, bu fazların vücut içerisinde farklı çözünme davranışları gösterdikleri bilinmektedir. Püskürtme sırasında metalik altlığa biriken ilk tabakanın sonra oluşacak katmanlara göre amorf faz içeriği daha yüksek olmaktadır (Şekil 5.1.). Bu durum Gross vd. [186] belirttiği üzere altlık ve kaplama tabakalarının termal iletkenlik özelliklerinin birbirinden farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Kaplamanın birikmeye başlamasıyla oluşan ilk katman, ergimiş damlacıkların metal altlığa çarpmasıyla çok hızlı bir şekilde katılaşmakta ve kaplama tabakaları meydana gelmektedir. Birikmenin devamında oluşacak sonraki tabakalar, ilk oluşan seramik karakterli ilk katmanın üzerine birikecektir. Bu durumda metalik yüzeye biriken ilk katman ile seramik tabaka üzerine biriken sonraki tabakaların amorf faz miktarları birbirine göre farklı olmaktadır. Amorf yapının diğer fazlara göre yüksek çözünme hızı gösterdiği bilinmekte olup ve bu şekilde üretilen kaplamalarda ilk tabakanın diğer tabakalara göre vücut içerisinde hızlıca çözünmektedir [3]. Hızlı çözünen amorf yapının kaplama – altlık arayüzeyinde fazla miktarda bulunması nedeni ile vücut içi uygulamalarda implant – kemik bütünlüğünü uzun sürelerde bozması yönünde problem oluşturmaktadır.



Şekil 5.1. Kaplamanın birikme sürecinde oluşan bölgesel farklılıkların şematik gösterimi.

Kaplama bünyesinde bulunan amorf ve diğer kristalin fazların çözünme davranışlarındaki farkın bir dezavantaj doğurması yanında kemik iyileşmesi ve doku gelişimi yönünde avantajları bulunmaktadır. HA kaplamaların klinik incelemelerinde, çözünebilen fazların kemik büyümesini hızlandığı gözlenmiştir [80,90,140,154,212]. Bu durumda kaplamanın tamamen kristalin yapıda olmasındansa bazı çözünebilen yapıları (kristalin ve/veya amorf) içerecek şekilde üretilmesi kemik iyileşmesine olumlu katkı yapmaktadır.

Bu nedenle HA kaplamaların faz yapısı ve bileşimi, üretim parametrelerine bağlı olarak kontrol edilmelidir ve faz miktarları doğru ayarlanmalıdır. Plazma sprey ile üretim sürecinde HA kaplamaların yapısı (saflık, kristalinite) üzerine en çok etkiyi, plazma gazları ve plazma gücü göstermektedir [57,154,210,211].

Yapılan tez çalışmasının amacı, ilk olarak püskürtme parametrelerinin kaplamaların faz yapıları üzerine olan etkisinin istatistiksel olarak değerlendirilmesi ve amorf yapının ilk katmanda oluşumunu en az düzeyde tutan bunun yanında da en yüksek HA miktarını veren püskürtme parametrelerinin araştırılmasıdır. Literatürde HA kaplamaların üretiminde kullanımına rastlanılmayan multi elektrot dizaynına sahip bir plazma üretici temel alınarak; ayrıca sprey mesafesi, altlık sıcaklığı, toz boyut dağılımı, püskürtme tabancası dizaynının kaplamaların faz ve mikroyapısı üzerine olan etkileri ikincil parametreler olarak çalışılmıştır.

5.2. Yöntem ve Kapsam

Plazma püskürtme prosesinde kaplama yapısını kontrol eden yüzü aşkın parametre bulunmaktadır. Bu parametreler arasında en etkin olanlar; plazma gaz türü ve debisi yanında plazma gücünü belirleyen akımdır. Bu parametrelerin yanı sıra sprey mesafesi, altlık sıcaklığı, toz morfolojisi ve boyut dağılımı, tabanca yapısı ve tasarımı gibi değişkenler de kaplamaların yapısal özellikleri üzerine etki eden ikincil derecede önemli olan faktörlerdir.

Çalışmada plazma üreteçlerinden tek anod-tek katot (F4 MB, Sulzer Metco, Switzerland) ile tek anod-3 katot tasarımlı plazma üreteçleri (Triplex Pro 200, Sulzer Metco, Switzerland) baz alınarak parametrik yaklaşımlar gerçekleştirilmiştir. Parametrik yaklaşımın kapsamında sadece sadece üç katot yapılandırılmasına sahip tabancanın kullanılarak kaplama üretimi ve optimizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Tek katot kullanan plazma üretici ile partikül hız ve sıcaklık değerleri; değişen akım ve gaz oranlarına bağlı olarak ölçülmüştür. Literatürde tek katotlu plazma üretici ile yapılmış birçok çalışmada [154,213] kaplamaların mikroyapı, faz kompozisyonları partikül-plazma etkileşimleri çeşitli araştırmacılar tarafından incelenmiştir. [148,214–216]. Üç katot kullanan bir plazma üretici kullanılarak yapılan çalışmalar genellikle uzay havacılık sahasına yönelik olup [217], HA kaplamaların üretimi ile ilgili bir çalışmaya rastlanılmamıştır. HA kaplamaların üretiminde, kaplamaların faz ve mikroyapısına etki eden faktörlerin (gaz tipi ve debisi, akım, sprey mesafesi, toz tipi, altlık sıcaklık, plazma nozulu) belirlenmesi;

- a) parametre – partikül sıcaklık ve hız değerleri,
- b) parametre – kaplama faz kompozisyonu,
- c) parametre – mikro yapı özellikleri,

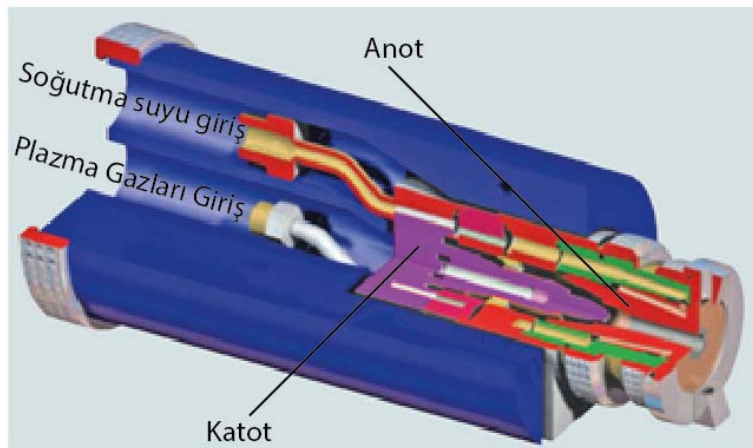
gibi ikili yaklaşımları içerek şekilde kapsamlandırılmıştır.

5.3. Parametre Tasarımı

Plazma gazları ve akım değerinin partikül hız ve sıcaklıkları üzerine olan etkileri tek ve üç katotlu plazma üreteçlerine bağlı olarak değerlendirilmiştir. Tek katotlu sistem ile sadece partikül hız ve sıcaklık değerleri ölçülmüştür. Her iki üreteçte tabanca yapılandırılmasının farklı olmasından dolayı farklı akım ve gaz değerleri kullanılmıştır. Örneğin tek katotlu sistemde hidrojen gazı kullanımı mümkün iken üç katotlu sistemde mümkün olmamaktadır.

5.3.1. Tek katotlu plazma üreteci

Plazma gazlarının partikül hız ve sıcaklıkları üzerine olan etkisinin belirlenmesi amacıyla tek anot ve tek katot tasarımlı (F4MB, Sulzer Metco, Switzerland) plazma üreteci (Şekil 5.2.) kullanılarak Argon – Hidrojen gaz karışımlarına göre Tablo 5.1.'de verilen parametreler ile partikül hız ve sıcaklıkları ölçülmüştür. Söz konusu değerler cihazın maksimum ve minimum limitleri göz önüne alınarak belirlenmiştir.



Şekil 5.2. Tek katotlu bir plazma üreteci (F4MB -Sulzer Metco).

Tablo 5.1. Partikül hız ve sıcaklık ölçümlerinde kullanılan parametreler.

Parametre Sayısı	Argon [NLPM]	Hidrojen [NLPM]	Akım [Amper]
16 Adet	30	3, 9, 15	300, 400, 500, 540, 600, 700*
16 Adet	50	3, 9, 15	300, 400, 500, 540, 600, 700*
16 Adet	70	3, 9, 15	300, 400, 500, 540, 600, 700*
16 Adet	90	3, 9, 15	300, 400, 500, 540, 600, 700*
16 Adet	110	3, 9, 15	300, 400, 500, 540, 600, 700*
16 Adet	130	3, 9, 15	300, 400, 500, 540, 600, 700*

* Maksimum 3 NLPM hidrojen gaz debisinde çalışmaktadır.

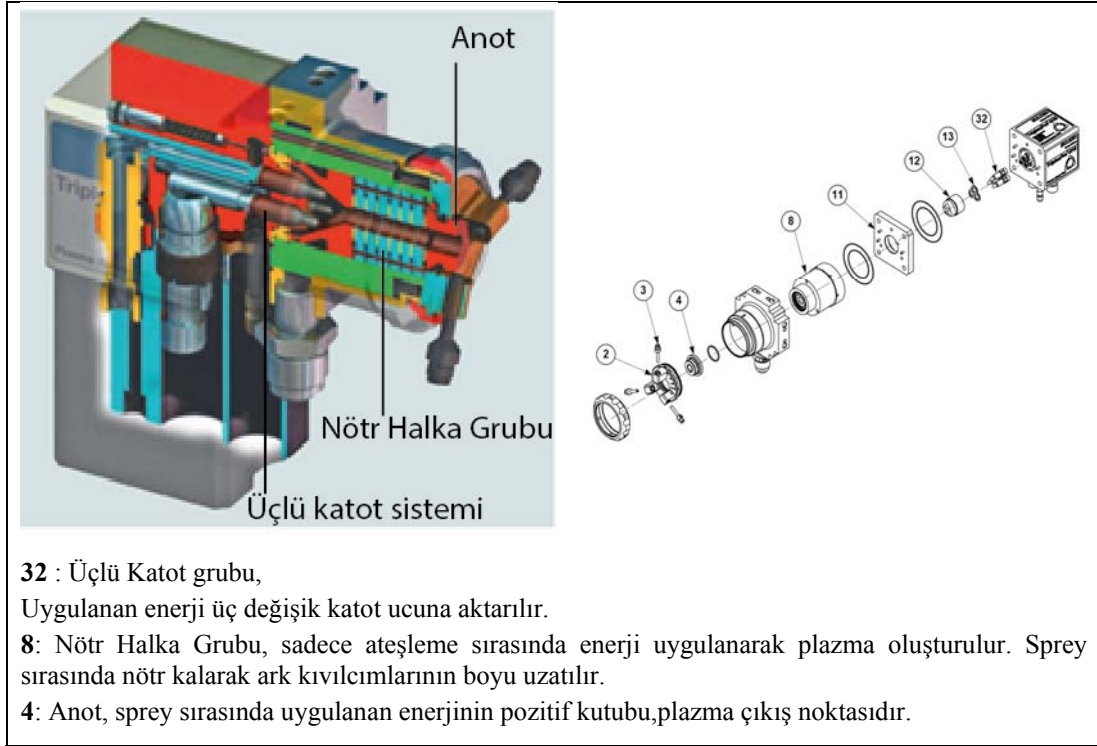
Argon-helyum gaz karışımı ve değişen debilerinde tek katotlu sistem için de partikül sıcaklık ve hız ölçümlerinde kullanılan parametreler Tablo 5.2.'de verilmektedir. Helyum gazının etkisinin anlaşılması için argon gazı debisi sabit tutularak ölçümler gerçekleştirilmiştir. Argon gazı sistemin çalışması için minimum 30 NLPM değerinde olmalıdır. Dolayısıyla helyum gazı primer gaz olarak kullanılmış ve artan helyum ilavesi ile bu gazın, partikül hız ve sıcaklıkları üzerine olan etkileri ile H₂ gazının partikül hız ve sıcaklığına olan etkileri karşılaştırılmıştır.

Tablo 5.2. Tek katot kullanan sistemde Helyum - Akım değerleri ile partikül hız ve sıcaklık ölçüm parametreleri.

Parametre Sayısı	Helyum [NLPM]	Argon [NLPM]	Akım [Amper]
5 Adet	30	30	300, 400, 500, 600, 700
5 Adet	50	30	300, 400, 500, 600, 700
5 Adet	70	30	300, 400, 500, 600, 700
5 Adet	90	30	300, 400, 500, 600, 700
5 Adet	110	30	300, 400, 500, 600, 700
5 Adet	130	30	300, 400, 500, 600, 700

5.3.2. Üç katotlu plazma üretici

Tek katotlu sistemde plazma gazları üç katotlu sisteme göre birim hacimde daha az iyonize gaz içerir. Buna karşılık doğrudan plazma jetinin toplam enerji miktarını etkilemektedir. Şekil 5.3.'te şematik görüntüsü verilen diğer bir tabanca konfigürasyonuna sahip olan Triplex Pro 200 ticari isimli üç katot prensibi ile çalışan plazma kaplama tabancası tek katotlu sisteme göre geliştirilerek üç katot tasarımına ve bir nötr halka grubu ilave edilmiştir. Üç katot ile birlikte üç adet ark kıvılcımı nötr grupta herhangi bir etkiye maruz kalmadan boyu uzatılarak doğrudan anot halkasına yönlendirilerek uzun ve 3 adet ark kıvılcımları elde edilmesine olanak sağlamıştır. Sonuç olarak gönderilen plazma gazları hem daha verimli plazma fazına geçebilmekte hem de anot tasarımının değişmesi ile plazma gazının akışında türbülansa yer vermemesi ile plazma jeti içerisinde daha kolay toz ilave edilmesine olanak sağlamıştır.



Şekil 5.3. Üç katotlu sistemin şematik görüntüsü.

HA kaplamalar için üç katotlu sistemin plazma parametreleri ile kaplama yapısına olan ilişkisinin anlaşılması için klasik ve istatistiksel yöntemler yerine her iki yöntemi de kapsayacak bir parametre tasarımı yapılmıştır. Bu çalışmada, iki aşamalı parametre tasarımı ile birlikte en etken birincil parametreler olan gaz akış oranı, plazma gaz karışımı ve akım değerleri üzerine belirlenen 15 adet parametre kullanılarak iki değişik toz boyutu ile kaplama üretimleri gerçekleştirilmiş ve üretim sırasında partikül sıcaklığı ve hızları ölçülmüştür. Üretilen kaplamaların faz kompozisyonlarına bağlı olarak tercih edilen en yüksek HA oranını veren iki parametre ise bir sonraki ikincil parametreler için optimum ana parametre kabul edilerek ikincil plazma parametrelerinde üretilmiştir. Tablo 5.3.'te yer alan faktörlere bağlı kalınarak değişik toz boyutu ve morfolojisine sahip iki değişik toz tipinde tekrarlanarak birincil parametrelerde 30 adet ikincil parametrelerde ise 40 adet kaplama üretimi gerçekleştirilmiştir. İkinci aşama parametreleri Tablo 5.4.'te yer almakta olup nozul tipi, atlık sıcaklığı, sprey mesafesi gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir.

Tablo 5.3. Üç katotlu sistem için kullanılan birincil kaplama parametreleri.

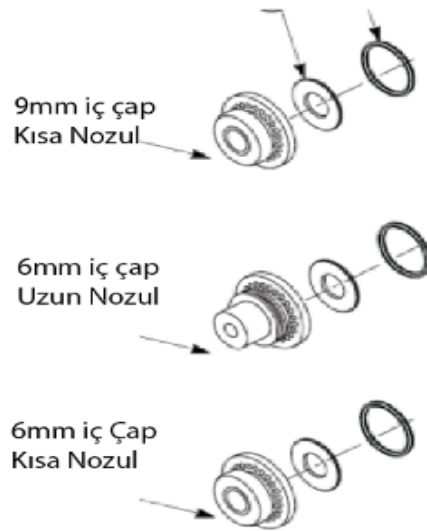
N.K. 30µm Boyutlu Toz	N.K. 60µm Boyutlu Toz	Argon (NLPM)	Helyum (NLPM)	Akım (Amper)	Sprey Mesafesi	Nozul Tipi	Altlık Sıcaklı ığı (°C)	Değer Grupları
A01	Z01	30	30	300	15cm	9mm	25	Düşük Plazma gücü Sabit Akım grubu
A02	Z02	30	50	300	15cm	9mm	25	
A03	Z03	60	50	300	15cm	9mm	25	
A04	Z04	60	30	300	15cm	9mm	25	
A05	Z05	45	40	300	15cm	9mm	25	Orta nokta kontrol parametresi
A06	Z06	30	30	400	15cm	9mm	25	Orta Plazma Gücü Sabit Akım grubu
A07	Z07	30	50	400	15cm	9mm	25	
A08	Z08	60	50	400	15cm	9mm	25	
A09	Z09	60	30	400	15cm	9mm	25	
A10	Z10	45	40	400	15cm	9mm	25	Orta nokta kontrol parametresi
A11	Z11	30	30	500	15cm	9mm	25	Yüksek Plazma Gücü Sabit Akım grubu
A12	Z12	30	50	500	15cm	9mm	25	
A13	Z13	60	50	500	15cm	9mm	25	
A14	Z14	60	30	500	15cm	9mm	25	
A15	Z15	45	40	500	15cm	9mm	25	Orta nokta kontrol parametresi

*: 15 Adet parametre İki farklı toz boyutu için tekrarlanmıştır. N.K. : Numune Kodu

Tablo 5.4. İkincil kaplama üretim parametreleri.

N.K. (30um Toz)	N.K. (60um Toz)	Parametreler	Sprey Mesafesi	Altlık Sıcaklığı	Nozul Tipi	Açıklama
B01	T01	Ar60,He50,Ak300	13cm	25° C	9mm	Sprey Mesafesi
B02	T02	Ar60,He30,Ak300	13cm	25° C	9mm	
B03	T03	Ar60,He50,Ak300	17cm	25° C	9mm	
B04	T04	Ar60,He30,Ak300	17cm	25° C	9mm	
B05	T05	Ar60,He50,Ak300	15cm	100° C	9mm	Altlık Sıcaklığı
B06	T06	Ar60,He30,Ak300	15cm	100° C	9mm	
B07	T07	Ar60,He50,Ak300	15cm	200° C	9mm	
B08	T08	Ar60,He30,Ak300	15cm	200° C	9mm	
B09	T09	Ar60,He50,Ak300	13cm	25° C	6mm uzun	Nozul Tipi-S.M
B10	T10	Ar60,He30,Ak300	13cm	25° C	6mm uzun	Nozul Tipi-S.M
B11	T11	Ar60,He50,Ak300	17cm	25° C	6mm	Nozul Tipi-S.M
B12	T12	Ar60,He30,Ak300	17cm	25° C	6mm	Nozul Tipi-S.M
B13	T13	Ar60,He50,Ak300	15cm	100° C	6mm uzun	Nozul –Altlık S.
B14	T14	Ar60,He30,Ak300	15cm	100° C	6mm uzun	Nozul –Altlık S.
B15	T15	Ar60,He50,Ak300	15cm	200° C	6mm	Nozul –Altlık S.
B16	T16	Ar60,He30,Ak300	15cm	200° C	6mm	Nozul –Altlık S.
B17	T17	Ar60,He50,Ak300	15cm	25° C	6mm	Nozul –Altlık S.
B18	T18	Ar60,He30,Ak300	15cm	25° C	6mm	Nozul –Altlık S.
B19	T19	Ar60,He50,Ak300	15cm	25° C	6mm uzun	Nozul –Altlık S.
B20	T20	Ar60,He30,Ak300	15cm	25° C	6mm uzun	Nozul –Altlık S.

Tablo 5.4.'te belirtilen nozul (bu sistemde anotlar aynı zamanda nozul işlevi görmektedir) tiplerinin şematik görüntüleri Şekil 5.4.'te verilmektedir. Herhangi bir uygulamada geniş çaplı nozul kullanılması durumunda plazma jetinin çıkış hızı azalır ve buna bağlı olarak partiküllerin plazma jeti içerisinde kalma süresi artacaktır. Bu durum plazma jetinden ergitilmek istenen toza enerji transfer süresinde artışa veya azalmaya neden olarak tozun ergime yada parçalanma davranışı üzerine etki etmektedir. Bu çalışmada ise düşük parçalanma hedeflenen HA kaplama için dar çaplı ve uzun boylu nozul kullanılarak yüksek plazma jeti hız ve düşük partikül sıcaklığı beklentilerini karşılayacağı düşünülmüş ve deneysel parametrelere nozul tipi faktör olarak eklenmiştir.



Şekil 5.4. Değişik nozul tiplerinin şematik görüntüsü.

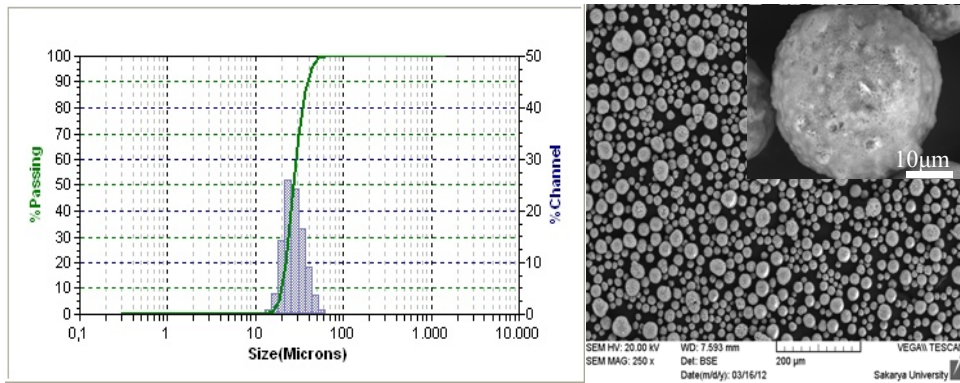
5.4. Hidroksiapatit Kaplama Üretimi

5.4.1. Kullanılan malzemeler

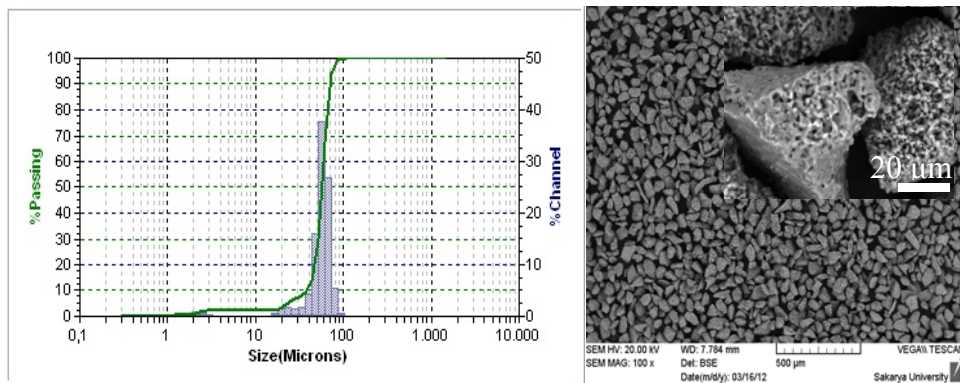
Kaplamaların üretiminde altlık olarak 2x3cm ebatlarında Ti6Al4V alaşımı kullanılmıştır. Kaplama tozları olarak Şekil 5.5.'te verilen $d_{50}=30\mu\text{m}$ (Captal30, Biotall Plasma, UK) ve Şekil 5.3.'te verilen $d_{50}=60\mu\text{m}$ (Captal60, Biotall Plasma, UK) boyut dağılımına sahip tozlar kullanılarak 15gr/dk toz besleme miktarında kaplamaların üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretim sırasında robot ilerleme hızı olarak 300mm/sn olarak sabit tutulmuş ve numuneler kaplama sürecinde ekstra soğutmaya

tabi tutulmamıştır. Kaplamaların kalınlıkları $100\mu\text{m}$ - $150\mu\text{m}$ olacak şekilde üretim gerçekleştirilmiştir.

Birinci aşamada üretilen HA kaplamaları XRD ve SEM yardımıyla karakterize edilmiştir. En yüksek HA oranını veren kaplama parametreleri ise ikinci aşamada diğer etkenlere göre incelenmiş, XRD ve SEM kullanılarak kaplamaların birikme verimi ve parçalanma davranışı incelenmiştir. Sonuç olarak; plazma gazları, tür ve debileri, akım miktarı, altlık sıcaklığı, nozul tipinin dahil edildiği bir yaklaşımla en düşük parçalanma ve amorf miktarına sahip HA kaplanmasının üretimi için ideal parametre değerlerinin belirlenmesine çalışmıştır.



Şekil 5.5. Kaplama üretiminde kullanılan tozun boyut dağılım grafiği ve SEM görüntüsü.



Şekil 5.6. Kaplama üretiminde kullanılan tozun boyut dağılım grafiği ve SEM görüntüsü.

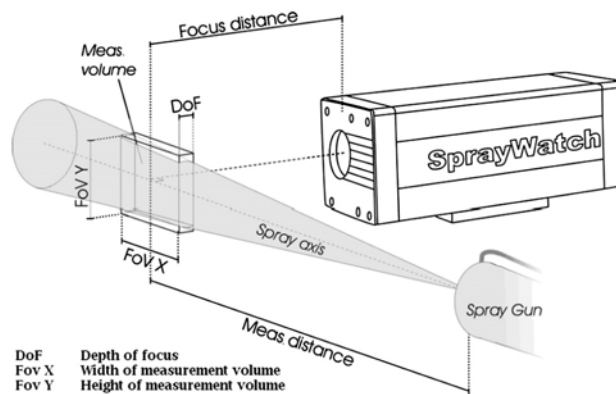
5.5. Partikül Hız ve Sıcaklık Ölçümleri

Bir CCD dedektör kullanan SprayWatch (Oseir Oy, Finlandiya) sistemi yüksek hızlı kamera donanımı yardımıyla püskürtme sırasında partiküllerin anlık görüntülerini

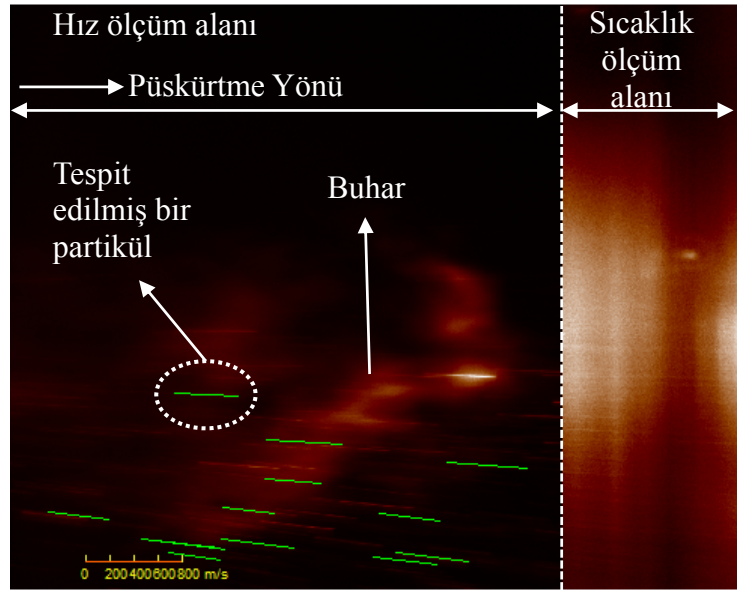
almakta ve yazılım vasıtası ile alınan görüntülerin işlenmesi sonucu partikül hızları anlık olarak hesaplanmaktadır. Şekil 5.7.'de şematik görüntüsü verilen bu sistemde CCD sensörü üzerine yerleştirilmiş bir optik film partikül sıcaklıklarının ortalama değerini ölçmektedir. Tek bir CCD sensörü ile hız ve sıcaklık ölçümlerinin yapılabilir olması kullanım ve kurulum kolaylığı sağlamasına rağmen elde edilen partikül sıcaklık değeri o anda alınan görüntüde yer alan tüm partiküllerin (kaba, ince) ortalama sıcaklık değerini ifade ettiğinden bir dezavantaj ortaya çıkarmaktadır.

Bu sistem ile yapılan ölçümler belirli bir mesafeden yapılan odaklanma ile odak derinliği ve odak açıklığı değerleri göz önüne alındığında şematik görüntüde verildiği gibi bir ölçüm hacmi oluşturulmakta ve bu hacimden geçen partiküllerin anlık görüntülerinden sıcaklık ve hız değerleri ölçülmektedir. Yapılan deneysel çalışmalarda elde edilen bir görüntü Şekil 5.8.'de verilmektedir. Şekilde görülen yeşil çizgi cihazın bir partikülün uçuş sırasında oluşturduğu kuyruklu yıldız benzeri izin uzunluğunun yazılım tarafından tespit edilmesi suretiyle (görüntü alma süresi, odak açıklığı, odak mesafesi, ışık şiddeti gibi etkenler ile kalibre edilmiş yazılım ile) partikül hızını ölçmektedir. Partikül sıcaklıkları için ise aynı sensör üzerinde bulunan filme gelen ışık sensör üzerinde ışık şiddetinde meydana gelen değişimine bağlı olarak partikül sıcaklığının ortalama değerini ölçmektedir.

CCD kamera plazma hüzmesine 25cm uzaklıkta konumlandırılmıştır ve ölçümler 30sn süresince yapılmıştır. Alınan ölçümlerin aritmetik ortalaması değerlendirilerek püskürtme parametrelerine bağlı olarak partikül hız – sıcaklık ilişkileri incelenmiştir.



Şekil 5.7. Partikül hız ve sıcaklık ölçümlerinde kullanılan sistem ve ölçüm hacmi.



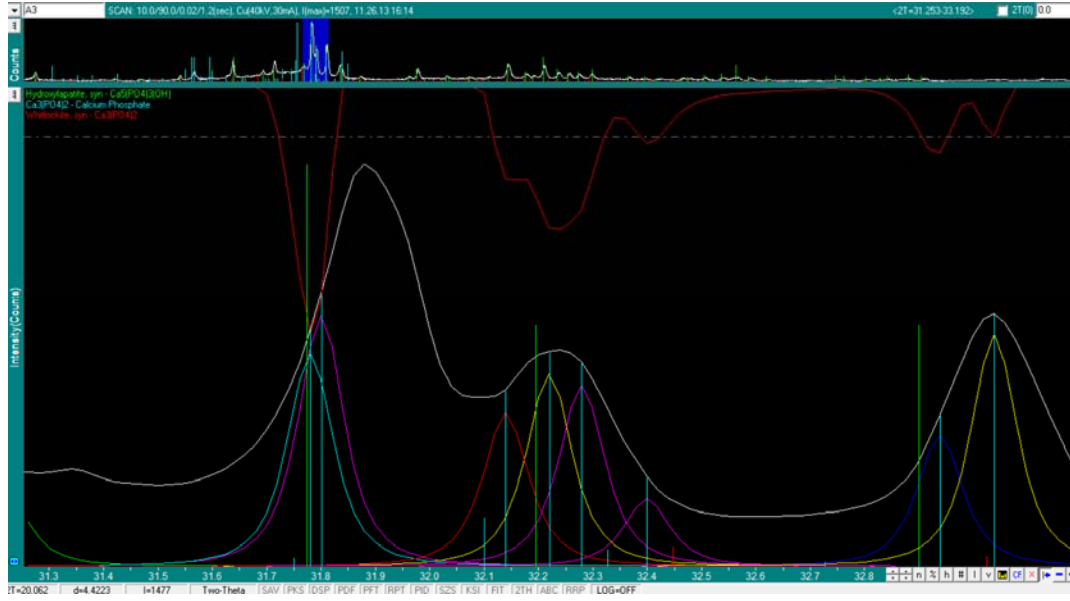
Şekil 5.8. Püskürtme anında SprayWatch cihazı ile elde edilen partiküllerin anlık görüntüsü.

5.6. XRD Analizleri

Üretilen 30 adet kaplamanın faz yapısının belirlenmesi amacıyla GID (Grazing Incident Diffraction) metodu tercih edilmiştir. İncelemelerde $\text{CuK}\alpha$ ışınımı (40kV, 30mA) kullanan X-Ray cihazı (Rigaku) ile XRD paternleri alınmıştır. Kademe ilerleme $0,02^\circ$ ve ölçüm süresi 1,2 sn olarak $10-90^\circ$ aralığında tarama gerçekleştirilmiştir. Faz belirlemeleri için ICDD kartları ile karşılaştırma yapılmıştır.

5.6.1. XRD paternleri ile kaplama yapısının kantitatif analizi

XRD metodu ile yapılan analizler daha sonra ASTM F04 Committee, “Practice for X-ray Diffraction Determination of Phase Content of Plasma-Sprayed Hydroxyapatite Coatings,” ASTM International, 2010 [207] standardına göre bazı piklerin çözümlenerek kantitatif analizler gerçekleştirilmiştir. Bu standarda göre piklerin çözümlenmeleri bir yazılım ile yapılmıştır. Bu çalışmada, MDI Jade (Versiyon 6.5) yazılımı ile profile fitting işlemi ile çakışan pikler ayrıştırılmış ve gözlenen şiddet değerleri yerine gerçek şiddet değerleri elde edilmiştir. Söz konusu yazılımda gerçekleştirilen bu işlemin ekran görüntüsü Şekil 5.9.’da verilmiştir.



Şekil 5.9. Profile Fitting ve Kantitatif analiz işlemi için kullanılan MDI Jade yazılımının ekran görüntüsü (beyaz çizgi deneysel patern, renkli çizgiler çözümlenmiş patern ifade etmektedir.)

ASTM F04 metoduna göre [207] kantitatif analiz yapılabilmesi için üst üste geçmiş piklerin birbirlerinden ayrıştırılması gerekmektedir. Kullanılan yazılımın kantitatif analiz modülü bulunmakla beraber ayrıştırma işleminden sonra standartta belirtilen her bir faz için herhangi bir çakışma noktası olmayan piklerin şiddetleri RIR metodu ile değerlendirilip kaplama içerisinde bulunan yüzde oranları elde edilmiştir. Pik integrasyonu için standartta, β -TCP fazı için $30,5^\circ$ - $31,5^\circ$ arasındaki (0 2 10) piki kullanılması gerektiği ve bu bölgede cihazdan ve numuneden kaynaklanan gürültü şiddeti (background) lineer kabul edilerek Pearson VII metodu ile integrasyon işlemi gerçekleştirilmesi ifade edilmektedir. Çalışmada, β -TCP fazı için (0 2 10) pik şiddeti kullanılmıştır. CaO miktarının belirlenmesi amacıyla $37,0 - 38,5^\circ$ arasındaki (200) piki, β -TCP fazının (1 2 11) piki ve (3 1 5) pikinden ayrıştırılarak çözümlenmesi gerektiği ilgili standartta belirtilmiştir ve çalışmada bu yöntem takip edilmiştir. HA fazının kantitatif değerinin belirlenmesi için ise $38,5 - 59^\circ$ arasındaki piklerin tümünün kullanılması belirtilmektedir. Ancak bu standart α -TCP, TTCP ve CPP fazları için herhangi bir bilgi vermemektedir. İlgili standart bu fazlar ile ilgili bir bilgi vermediğinden fazların hesaplamaya katılması için fazların kart bilgileri karşılaştırılarak herhangi bir bölgede çakışma yapmayan piklerin kullanımı tercih edilmiştir. Amorf miktarın tayini için ise kullanılan metodların hiç biri doğru sonuçlar vermemiş ve sonuçlara dahil edilmemiştir.

5.6.2. Elde edilen sonuçlara uygulanan regresyon analizi

Tablo 5.3.'te verilen parametreler ile iki farklı toz boyutu ile toplamda 30 adet numune üretilmiştir. Üretilen numuneler arasından $d_{50}=30\mu\text{m}$ boyutlu tozdan üretilen kaplamaların orta nokta kontrol parametreleri hariç tutularak (3 adet) 12 adet parametre ile kantitatif analiz sonucu ile elde edilen HA faz oranı arasında regresyon analizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen regresyon değerleri ile değerlendirilmeye katılmayan 3 adet parametre ise kontrol parametreleri olarak kullanılmıştır. Parametreleri içeren bir matris ve kantitatif sonuçlarını içeren bir vektör oluşturularak Matlab yazılımı yardımıyla parametreler arası etkileşim araştırılmıştır. Ayrıca kaplama parametreleri ve sonuçlar arasında OriginLab Origin yazılımı ile Countur Plot çizimi gerçekleştirilerek nümerik olmayan regresyon sonuçları elde edilmiş ve değerlendirilmiştir.

5.7. Kaplamaların SEM Çalışmaları

5.7.1. Numunelerin hazırlanması

Üretilen kaplama numuneleri hassas bir şekilde kesilerek vakum altında kalıplanmıştır. Hazırlanan numunelerin zımparalama ve parlatma işlemleri otomatik bir zımparalama/ parlatma (Tegramin, Struers, Danimarka) cihazı yardımıyla ile Tablo 5.5'te verilen parametreler doğrultusunda yapılmıştır.

Tablo 5.5. Zımpara ve parlatma parametreleri.

Kademe	Süre / Kuvvet	Zımpara / Keçe Tipi
Kaba zımpara	5dk / 40N	MD 220 / Su
Zımpara	5dk / 40N	MD 600 / Su
İnce Zımpara	5 dk / 30N	MD Allegro / Su
Parlatma	5 dk / 25N	MD DAC / 1 μm Elmas solüsyon

5.7.2. SEM cihazı ve görüntü elde etme

Bir altın sıçratma ünitesinde (Cregiston Sputter Coater 108, İngiltere) numune yüzeyleri 10mA akım değerinde 30 sn boyunca altın kaplanmıştır.

Kaplamaların SEM incelemeleri hem yüzeyden hem de kesitten BSE yöntemi ile Vega Tescan SBU II model bir cihaz kullanılarak yapılmıştır. Görüntü alımları 20kV flaman gerilimi altında 45sn tarama süresinde gerçekleştirilmiştir.

5.8. Raman Analizleri

Metal altlık üzerine biriken ilk katman yapılarında amorf bölgelerin tespit edilmesi amacıyla Raman analizi kullanılmıştır. Analizde 780nm dalga boylu lazer kullanan Raman cihazı (Kaiser Optical Systems INC Raman RXN1, USA) 5mv gerilim değerinde 60 saniye süresince yüzeyden ölçüm alınmak suretiyle analizler gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM 6. DENEYSEL SONUÇLAR ve İRDELEMELER

Parametrelere bağılı olarak partikül sıcaklık ve hızları hem tek katot hem de multi elektrot tasarımı plazma üreteçleri için ölçümleri gerçekleştirilmiş, sonucunda elde edilen sonuçlar, parametre – partikül hız ve sıcaklığı arasındaki ilişki değerlendirilmiştir. Kaplama üretiminde sadece üç katotlu sistem kullanılmış ve üretilen kaplamalar, parametrelere bağılı olarak; kaplama faz içeriği ve mikroyapı özellikleri yönünden değerlendirilmiştir.

6.1. Tek Katotlu Plazma Üreteci ile Yapılan Çalışmalar

HA kaplamaları konu alan çalışmalarda, tek katotlu plazma üreteci ile kaplamalar üretilmiş ve birçok optimizasyon incelemeleri yanı sıra kaplama özelliklerini geliştirecek katkı malzemelerinin incelendiği görülmektedir. Çalışmada laboratuvar şartların altında plazma gaz tipi ve akım değerinin etkileri tek katotlu sistem ile partikül sıcaklığı ve hızı yönünden incelenerek literatür ile karşılaştırmalar yapılmıştır.

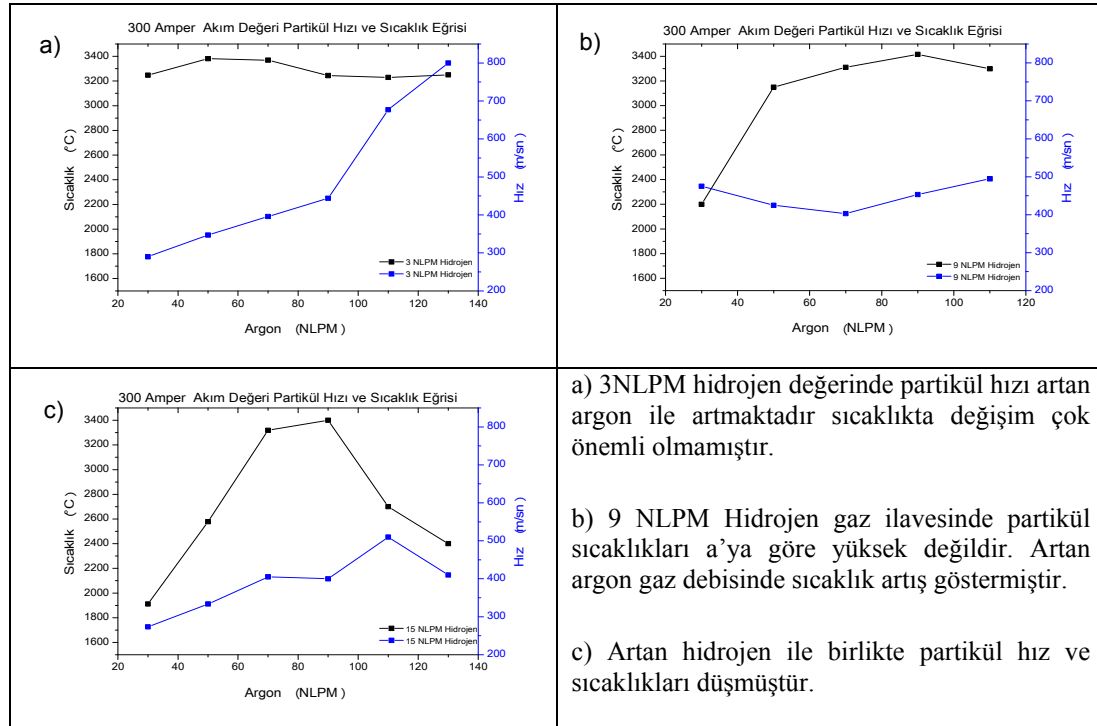
Kaplama sahasında son yıllarda geliştirilen multi elektrot tasarımı plazma üreteçleri belirtildiği üzere yüksek verim performans göstermektedir. Ancak daha yenilikçi bir yöntem olan üç katotlu bir plazma üreteci kullanılarak üretilmiş HA kaplamalar üzerine analiz, karakterizasyon ve optimizasyonuna yönelik herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu nedenle üç katotlu üreteç kullanılarak yapılan optimizasyon çalışmasında elde edilecek sonuçların karşılaştırılması için ilk etapta partikül hız ve sıcaklık değerleri tek katotlu sistem ile ölçülerek literatüre uygunluğu araştırılmıştır.

6.1.1. Plazma parametrelerinin partikül hızı ve sıcaklığına etkileri

Tek katot dizaynına sahip plazma üretici ile ölçülen partikül hız ve sıcaklıkları, Tablo 5.1’de verilen değişen argon-hidrojen gaz debilerine ve akım değerlerine göre ölçülmüştür.

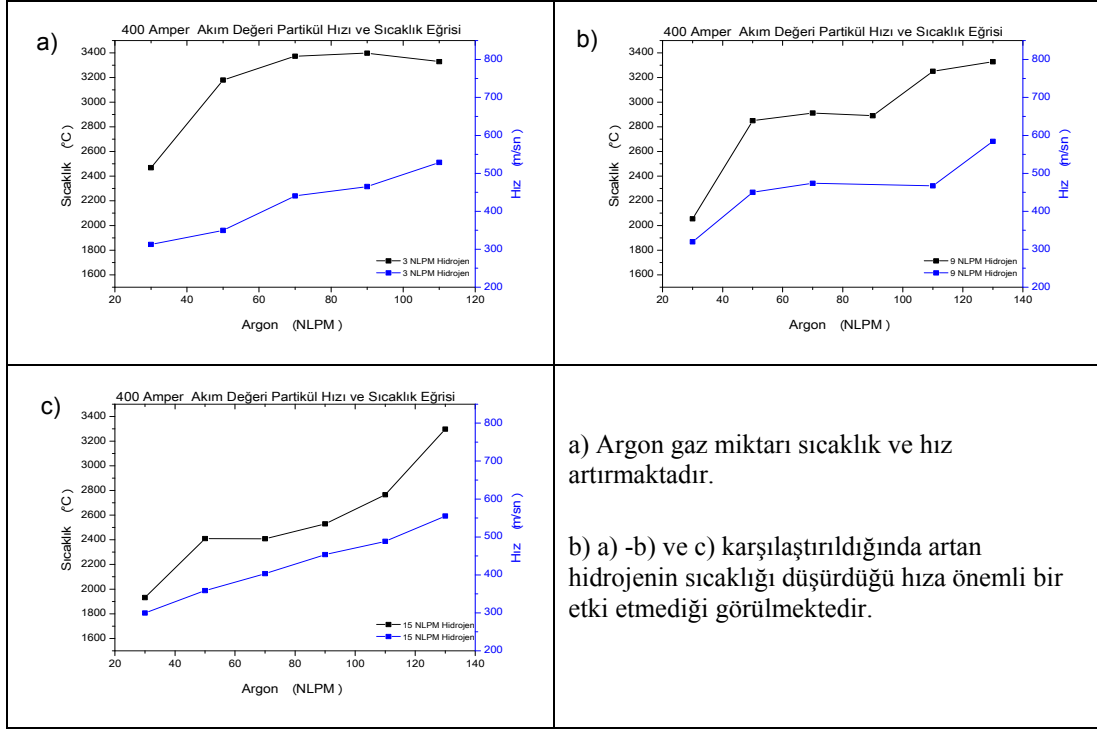
6.1.1.1. Argon – hidrojen – akım değerlerinin partikül hızı ve sıcaklığına etkileri

Şekil 6.1.’de Değişen argon ve hidrojen gazlarına bağlı olarak 300A değerinde gerçekleştirilen ölçümlerin sonuçları verilmiştir. 3 NLPM Hidrojen gaz debisinde ve artan argona debisine göre edilen partikül hız ve sıcaklık eğrisi a) grafiğinde görülmektedir. Grafiğe göre artan argon gaz debisine bağlı olarak partikül hızları 300 m/sn’den 800m/sn değerine kadar bir artış göstermiştir. Grafik incelendiğinde Argon gazı debisinin 90 NLPM’e kadar hızın artış trendi göreceli olarak yavaş iken 110 NLPM değerinden sonra argon gaz debisinin artışına bağlı olarak hız daha yüksek bir ivme ile artış göstermiştir. Şekil 6.1.b ve c grafikleri plazma gazına ilave edilmiş 9 NLPM, 15 NLPM Hidrojen değerinin etkilerini göstermektedir. İlave edilen hidrojen miktarının artması sonucu partikül hız ve sıcaklığında bir azalma gözlenmiştir.



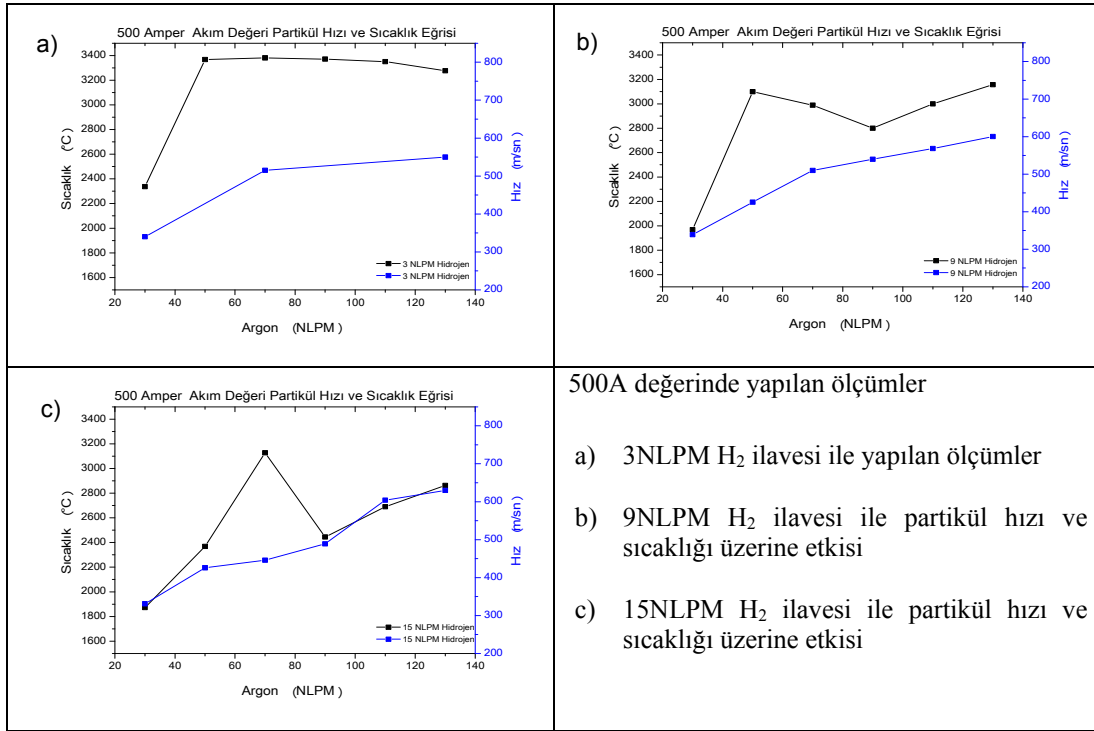
Şekil 6.1. Değişen argon debisine bağlı olarak 300A akımda ve hidrojen ilavesinin partikül hız ve sıcaklığı üzerine etkisi.

Akımın, partikül hız ve sıcaklık üzerine olan etkisinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen ölçüm sonuçları Şekil 6.2.'de verilmiştir. Şekil 6.1 ve Şekil 6.2 karşılaştırıldığında artan akım değerinin farkı anlaşılmaktadır ve artan akım ile birlikte partikül hızında artış ancak bunun yanında partikül sıcaklığında bir azalma meydana geldiği görülmüştür.



Şekil 6.2. Değişen argon debisine bağlı olarak 400A akımda ve hidrojen ilavesinin partikül hız ve sıcaklık üzerine etkisi.

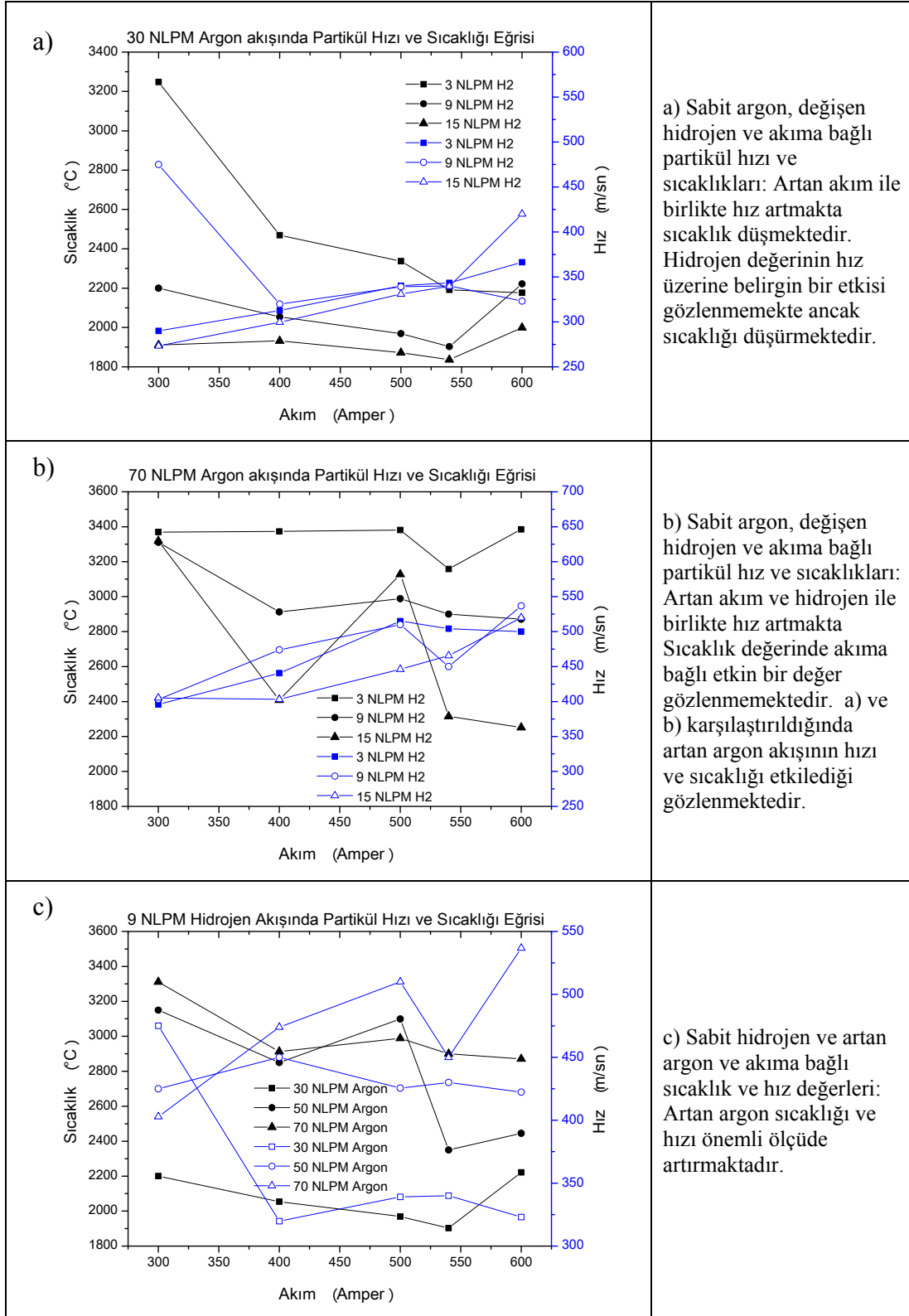
Şekil 6.3'te verilen 500A akım değerine artırılması durumunda da benzer etkiler görülmüştür. 600A ve 700A değerinde alınan ölçümlerin grafikleri benzer ilişkiler göstermekte olup Ek 1.A'da verilmiştir.



Şekil 6.3. Değişen argon debisine bağlı olarak 500A akımda ve hidrojen ilavesinin partikül hız ve sıcaklık üzerine etkisi.

Akım etkisinin daha iyi anlaşılması amacıyla aynı verilen kullanılarak akım değerine bağlı çizilen grafik Şekil 6.4.'te verilmektedir. Akım miktarı bağlı olarak partikül sıcaklığının azaldığı bunun yanında artan hidrojen oranının partikül sıcaklığı üzerine aynı şekilde düşürdüğü gözlenmiştir.

Verilen sonuçlara göre plazma sprej parametrelerinden gaz tipi ve akış değerleri ile uygulanan akım değerlerinin partikül hız ve sıcaklığı üzerine etkileri değerlendirilmiştir. Özetle artan argon gaz debisinin partikül sıcaklığını ve hızını artırdığı, artan hidrojen gaz debisinin ve artan akım değerinin partikül sıcaklığını düşürdüğü gözlenmiştir. bunun yanı sıra artan akım değerinin partikül hızını artırdığı ve hidrojen gaz debisinin ise partikül hızı üzerine belirli bir etkisi olmadığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 6.4. Akım değerine bağlı olarak farklı gaz karışımı ve debilerine bağlı olarak ölçülen partikül hız ve sıcaklık değerleri.

Semenov ve Cetegen'in 2001 yılında yapmış oldukları bir çalışmada [218], gaz tipleri, debileri ve akım değerinin plazma jeti sıcaklığına olan etkilerini incelemiştir. Artırılan akım değerinin plazma jetin sıcaklığını artırdığı artan argon gaz debisinin ise plazma jeti sıcaklığını yarı yarıya azalttığını göstermişlerdir. Argon gazına ilave edilen hidrojen miktarının artırılması sonucu plazma jeti sıcaklığının da önemli ölçüde arttığını ifade etmişlerdir. Bu çalışmada sadece plazma jeti sıcaklığı değerlendirilmiş partikül hız ve sıcaklıkları ile ilgili bir değerlendirme yapılmamıştır.

Değişen argon, hidrojen ve akım değerlerine bağlı gerçekleştirilen partikül hız ve sıcaklık ölçümlerine göre, argon gaz debisindeki artışla birlikte partikül sıcaklığında bir artış gözlenmiştir. Aslında beklenti, plazma jetinin sıcaklığının argon artışı ile düşmesi sonucunda, partikül sıcaklıklarında bir düşüş olması yönündedir.

ZrO₂ + %8 Y₂O₃ partiküllerinin sıcaklığını ve hızını ölçen bir başka araştırmacı 1992 yılında yaptığı çalışmada [162] argon gaz debisinin artışına bağlı olarak partikül hız ve sıcaklık ölçümlerini gerçekleştirmişlerdir. Tez çalışmasında elde edilen sonuçlara benzer şekilde; partikül hızının ve sıcaklığının argon gaz debisi ile birlikte artış gösterdiğini tespit etmişlerdir. Cizek vd. 2007 yılında [154] yaptıkları bir çalışmada HA partiküllerinin sıcaklığını bir hızlı kamera düzeneği (SprayWatch) ile ölçmüşler ve artan argon gaz debisine bağlı olarak partikül sıcaklığının ve hızının arttığını taguchi yöntemi kullanarak ispatlamışlardır. Bu araştırmacılar ikincil gaz olarak kullanılan helyumun partikül sıcaklığı üzerine bir etkisi olmadığını belirtmişlerdir.

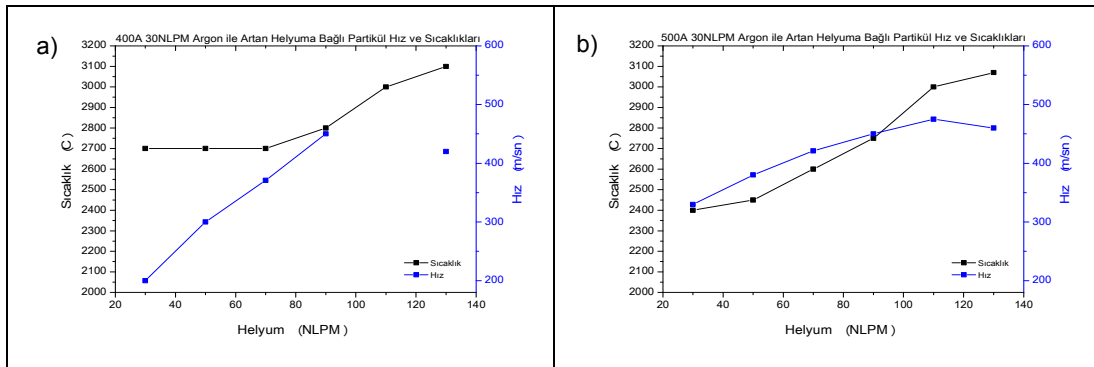
Tez çalışmasında elde edilen bulgular ve literatürde verilen partikül sıcaklığı ve hızı değerleri ile uyumluluk göstermektedir. Artan plazma jeti sıcaklığında beklentilerin aksine ortaya çıkan düşük partikül sıcaklıklarını Fauchais [162], partiküllerin plazma jeti içerisinde bulunduğu sırada partikül yüzeylerinde buharlaşmanın meydana gelmesi ve buhar zonunun, plazma jetinden partiküle ısı transferini engellediği yönünde açıklamaktadır. Bölüm 4.'te açıklandığı gibi plazma jeti içerisinde bulunan HA partikülleri önce parçalanma reaksiyonları göstermekte (Denklem 4.5.) ve sonrasında HA parçalanma ürünlerinden olan (Şekil 4.17.) P₂O_{5(g)} uzaklaşması ile geriye CaO_(k) partikül dış çeperinde kaldığı belirtilmiştir. Dolayısı ile yüksek plazma jeti sıcaklığında parçalanmaya maruz kalan HA partikülleri etrafında daha fazla buhar fazı

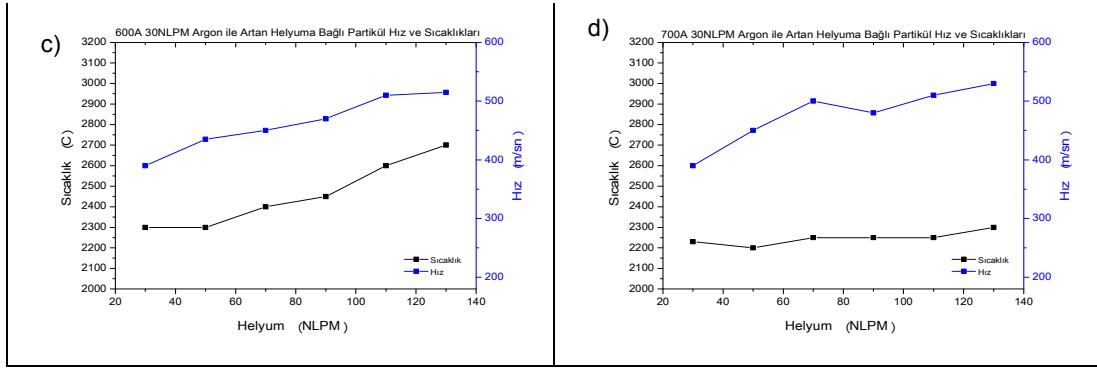
zonu açığa çıkararak plazmadan partiküle ısı transferini azaltmakta ve reaksiyonun devam etmesi ile daha düşük sıcaklıkta bulunan iç kabuğun açığa çıkması ile düşük sıcaklığın ölçülmesine neden olduğu düşünülmektedir.

6.1.1.2. Argon – helyum ve akım değerlerinin partikül hız ve sıcaklığına etkisi

Tek katotlu tasarıma sahip olan plazma üretici ile Tablo 5.2.'de verilen parametrelere göre partikül hızı ve sıcaklıkları ölçülmüştür. 300A akım değerinde gerçekleştirilen ölçümlerde partikülerin hız ve sıcaklık değerleri kullanılan optik sistemin limitleri dışında kalmıştır ve bu nedenle herhangi bir veri alınamamıştır. Akım miktarının artırılmasıyla, 400, 500, 600 ve 700A değerlerinde yapılan ölçümlerin sonuçları artan helyum gaz debisine bağlı olarak 30NLPM sabit argon gaz değerinde ölçülmüştür (Şekil 6.5.).

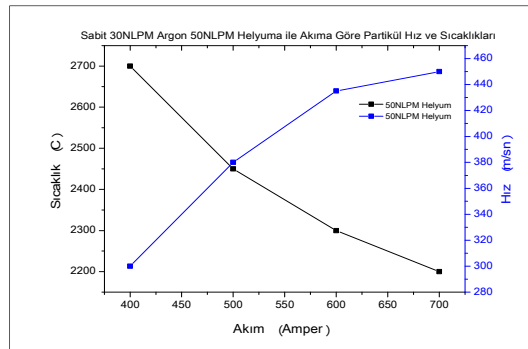
Ölçüm sonuçları incelendiğinde, artan helyum gaz miktarının partikül hızı ve sıcaklığını artırdığı gözlenmiştir. Benzer etki ana gaz olarak argon kullanıldığında da görülmüştür. Yüksek ısı iletim katsayısına sahip helyum gazının ana gaz (primer) olarak kullanılması durumunda da artan gaz miktarı ile birlikte partikül sıcaklıkları ve hızı artış göstermiştir.





Şekil 6.5. Primer plazma gazı olarak helyum gazının kullanılması durumunda partikül hız ve sıcaklığına farklı akım değerlerinde etkisi a) 400A b) 500A c) 600A d)700A.(Devamı)

Şekil 6.6.'da artan akım değerinin partikül hızı ve sıcaklığına olan etkisi görülmektedir. 30NLPM helyum değerinde akıma bağlı olarak çizilen grafiğe göre artan akım değeri ile birlikte partikül sıcaklıklarında bir azalma görülmekte partikül hızlarında ise bir artış gözlenmektedir.



Şekil 6.6. Akım değerine bağlı olarak göre partikül sıcaklık ve hız değerleri.

Ar-H₂ gaz karışımının plazma gazı olarak kullanılması durumunda, gözlenen hız ve sıcaklık değerleri ile He-Ar gaz karışımının plazma gazı olarak seçilmesi durumunda gözlenen hız ve sıcaklık değerleri karşılaştırıldığında partikül sıcaklıklarının Ar-H₂ plazmasında dalgalandığı, Ar-He plazmasında ise daha belirgin artışlar gözlenmiştir. Kaplama olarak kullanılan HA yapısını kaplama kesitinde morfoloji ve faz yapısı olarak homojenliğini olumsuz yönden etkileyeceği aşikârdır.

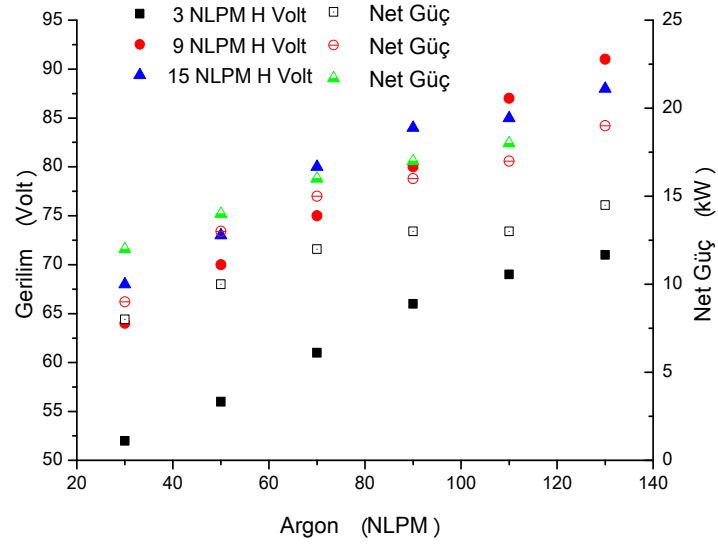
6.1.2. Plazma gücüne etki eden faktörlerin incelenmesi

Püskürtme sürecinde plazma üreticinin gücü, kullanılan plazma gazları ve akıma bağlı olarak değişmektedir. Açığa çıkan plazma gücü doğrudan plazma jetinin hız ve sıcaklığına etki etmektedir. Ayrıca plazma üreticinde bulunan soğutma sıvısı (saf su), plazmaya transfer olacak net enerji miktarını da doğrudan etkilemektedir. Sistemde üretilen toplam güç uygulanan akım ve voltaj üzerinden hesaplanmaktadır. Soğutma sıvısının giriş ve çıkış sıcaklıklarına bağlı olarak hesaplanan net güç değeri ise plazmaya geçen enerji miktarı olup partiküle transfer edilebilecek maksimum enerjiyi göstermektedir.

6.1.2.1. Argon - hidrojen gaz karışımının ve akımın plazma gücüne etkisi

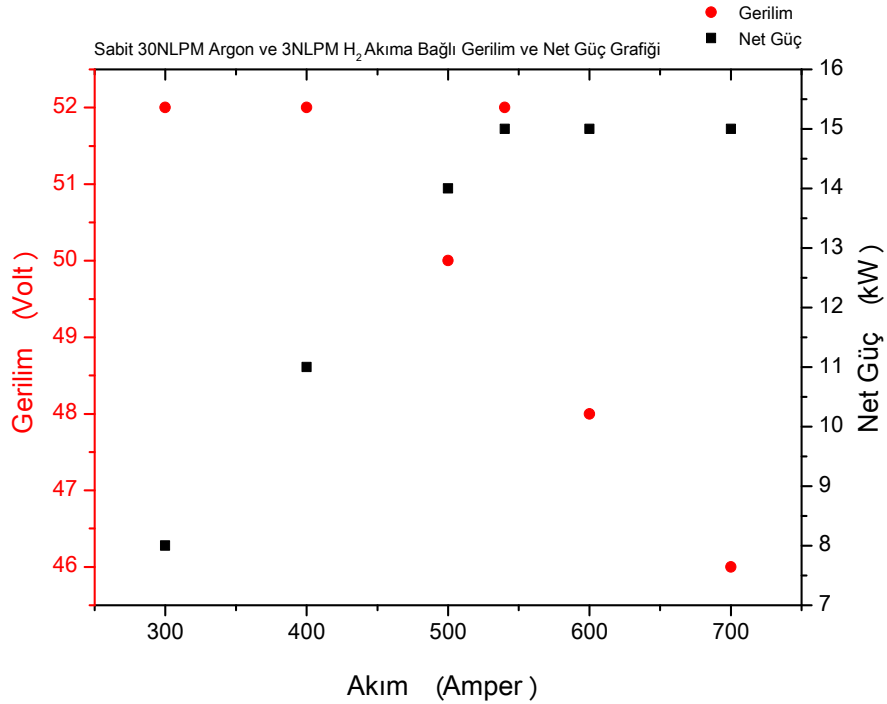
PLC kontrollü sprej sisteminde plazma gazları ve ayarlanan akım değeri $\pm\%1$ olacak şekilde kontrol edilmektedir. Püskürtme operasyonu sırasında plazma üreticinin anot ile katot arasında oluşan gerilim değeri kontrol edilememektedir. Dolayısı ile sabit bir akım değerinde dahi olsa gerilim değeri buna bağlı olarak net güç değeri değişmektedir. Yapılan çalışmada argon ve hidrojen gaz debisine bağlı olarak 300A sabit akım değerinde değişen gerilim ve net güç değerleri Şekil 6.7.'de verilmektedir.

Şekil 6.7. incelendiğinde argon debisi (3NLPM H₂ için) 30 NLPM'den 130 NLPM'e çıkarıldığında gerilim değerinin 52V'dan 71V'a yükseldiği görülmektedir. Başka bir ifadeyle argon miktarında dört kattan fazla bir artış olduğunda gerilim değerinde %37lik bir artış buna bağlı olarak da net güç değerinde ise %81 oranında bir artış meydana geldiği söylenebilir. Ayrıca 30NLPM sabit argon gaz debisinde hidrojen miktarı 3 NLPM'den 15NLPM'e artırılması durumunda gerilim değerinde %30 oranında bir artış yanı sıra net güç değerinde ise %50 oranında bir artış ortaya çıkmaktadır.



Şekil 6.7. 300A değerinde değişen argon ve hidrojen debilerine bağlı olarak net güç ve gerilim grafiği.

Şekil 6.8. incelendiğinde artan akım miktarının anot-katot arasında oluşan gerilime belirgin bir etkisi olmadığı elde edilen verilerin rastgele olduğu görülmektedir.



Şekil 6.8. Sabit plazma gaz debilerinde akıma bağlı net güç ve gerilim değerleri.

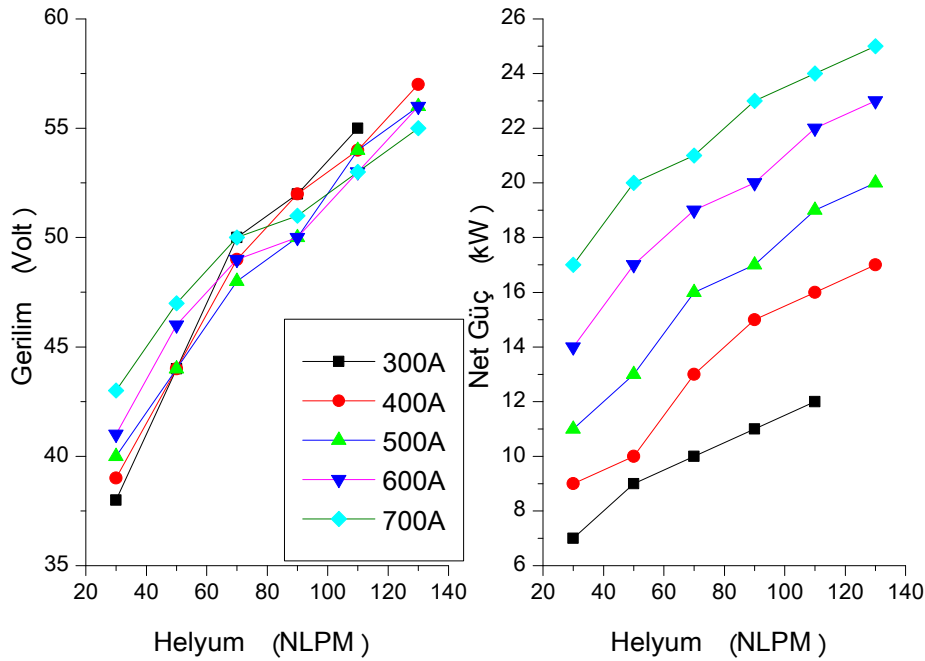
Plazma gazlarının net güç ve gerilim üzerine etkisi ve akım değerinin net güce olan etkisi karşılaştırıldığında hidrojen ilavesinin net güç üzerine önemli bir etkisi olduğu görülmüştür.

Ancak artan akım miktarının toplam gücü artırması yanı sıra üretilen güç değerinin birçoğunun soğutma sıvısına transfer edildiği sonucu çıkarılmaktadır. Dolayısı ile katot malzemesinin aşırı ısıtıldığı anlamı ortaya çıkmaktadır. Katot malzemesinin aşırısı ısıtılması aşınma problemlerini doğurmasıyla malzeme ömrünü kısaltması yanı sıra aşınma partiküllerinin kaplama bünyesine geçmesi riski ortaya çıkarmaktadır. Biyo malzemelerin püskürtülmesi sürecinde bu tür partiküllerin kaplama bünyesine geçme riski arzu edilen bir durum değildir.

Elde edilen bulgulara göre plazma gazı olarak kullanılan argon ve hidrojen karışım miktarı değiştiğinde argon miktarının artışı ile net gücün arttığı ve plazma gazlarının daha verimli iyonlaştırıldığı, hidrojen miktarının artışının net güce olan etkisi argona göre daha fazla olduğu düşünülmektedir.

6.1.2.2. Argon - helyum gaz karışımının ve akımın plazma gücüne etkisi

Plazma üreticinde plazma oluşum sürecinde ve sonrasında partikül etkileşimlerini daha iyi anlamak için gerilim ve net güç değerleri helyum ana gaz olarak kullanıldığında elde edilen gerilim değeri ve soğutma suyuna transfer edilen enerji çıkarıldıktan sonra elde edilen net güç değeri baz alınarak değerlendirilmiştir. Şekil 6.9.'da 30NLPM argon ikincil gaz değerinde değişen helyum ana gaz akış miktarı ve akım değerlerinde elde edilen gerilim ve net güç grafiği verilmektedir. Ar-H₂ gaz kombinasyonunun aksine He-Ar gaz karışımı kullanılması durumunda akım miktarı, net gücü belirgin bir şekilde artırmaktadır. Helyum gazının primer plazma gaz olarak kullanılmasının partikül sıcaklığı ve net güç üzerine olan etkileri göz önüne alındığında daha homojen kaplama yapısının elde edileceği sonucuna varılmaktadır.



Şekil 6.9. Helyum debisine bağlı olarak farklı akım değerlerinde gerilim ve net güç değişimi.

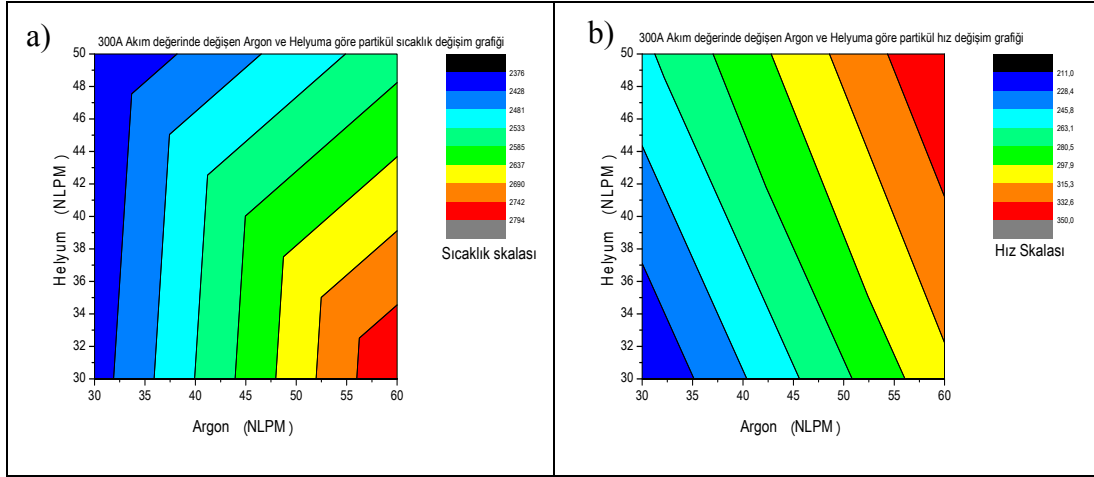
6.2. Üç Katotlu Sistem ve Optimizasyon Çalışmaları

Tek katotlu sistemin aksine üç katot ve bir nötr halka kullanarak daha uzun arklar elde eden bu sistem ile gazların daha fazla iyonize edilmesi ve daha az enerji ile yüksek verimli kaplamaların elde edilmesi amaçlanarak sistem çeşitli firmalar tarafından (Sulzer Metco) geliştirilmiştir. Bu tip bir plazma üretici ile üretilmiş kaplamaların karakterizasyonuna literatürde sadece uzay ve havacılık malzemeleri sahasına yönelik çalışmalar bulunmaktadır. HA kaplamalarının üretimine yönelik herhangi bir yayına rastlanılmamıştır.

6.2.1. Birincil parametrelerin partikül hızı ve sıcaklığına olan etkileri

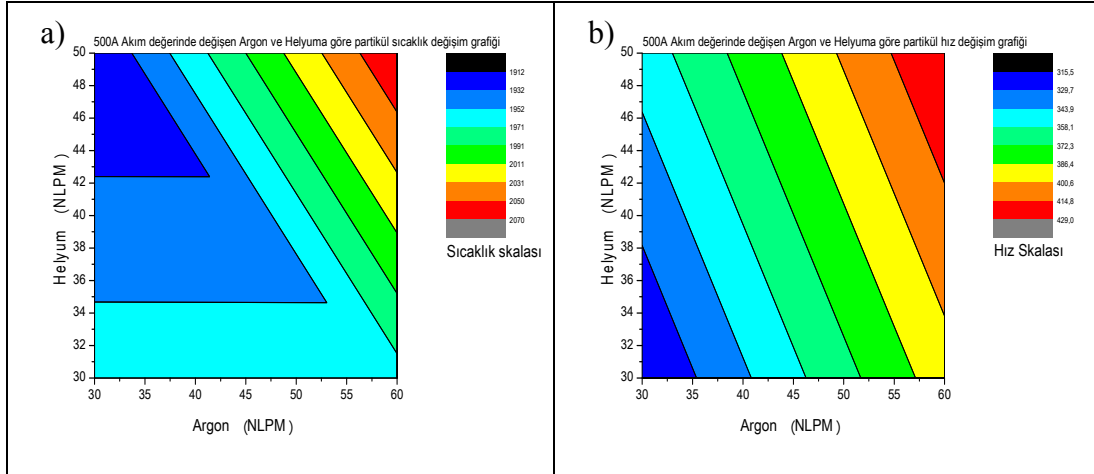
Tablo 5.3.'te verilen birincil parametrelerin kullanılmasıyla ölçülen partikül hız ve sıcaklık değerleri regresyon analizine tabi tutulmuştur. Kontur grafik çizimleri elde edilen nümerik olmayan analiz sonuçlarından 300A akıma göre yapılan değerlendirme Şekil 6.10.'da verilmektedir. Grafikten anlaşılacağı üzere 300A akım değerinde artan argon gaz debisi, partikül sıcaklığını yükseltmektedir bunu yanı sıra artan gaz artan argon gaz debisinde partikül hızında artış gözlenmiştir. Helyum miktarının artması ile

birlikte partikül sıcaklığında azalma olduğu gözlenmiştir. Plazma gazlarının partikül sıcaklığına olan etkisine benzer şekilde artan plazma gaz debisinde partikül hızlarında artış kaydedilmekte olup bu artışa en büyük katkıyı argon gazı sağlamaktadır.



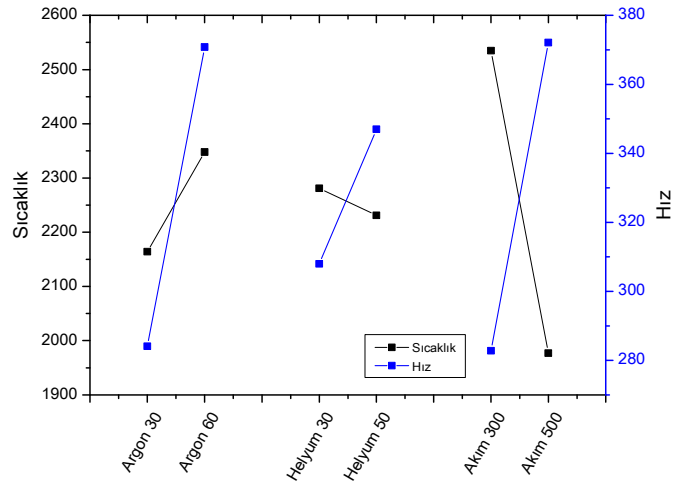
Şekil 6.10. 300A değerinde Argon ve Helyum gaz debilerine bağlı olarak partiküllerin hız ve sıcaklık kontur grafikleri a) Partikül Sıcaklığı b) Partikül Hızı.

500A değerinde yapılan ölçüm sonuçlarına bağlı çizilen kontur grafikleri Şekil 6.11.'de verilmektedir. Gözlenen sonuçlar, 300A akım değerinde elde edilen sonuçlara paralellik arz etmektedir. Akım değerinin artırılması ile helyum gazının partikül hız ve sıcaklığına olan etkisini değiştirdiği gözlenmiştir. Örnek olarak Şekil 6.10.'da verilen kontur grafiğin 30 Argon ve 30 Helyum noktalarının partikül sıcaklığı değeri 2376 °C – 2428 °C aralığında olmaktadır. Aynı noktalarda 500A akım değerinde ise 1952° C – 1971° C aralığına denk gelmektedir. Sonuç olarak, tek katotlu sistemde elde edilen sonuçlara benzer şekilde artan akım değerinin partikül sıcaklıklarını düşürdüğü ifade edilebilir.



Şekil 6.11. 500A değerinde Argon ve Helyum gaz debilerine bağlı olarak partiküllerin hız ve sıcaklık kontur grafikleri a) Partikül Sıcaklığı b) Partikül Hızı.

Birincil parametreler kullanılarak gerçekleştirilen partikül hız ve sıcaklık ölçüm sonuçlarının istatistiksel olarak değerlendirilmesi için aritmetik ortalama yöntemi kullanılmıştır. Örneğin 30 NLPM Argon değerinde tasarlanmış tüm parametrelerin sonuçlarının aritmetik ortalaması alınmıştır. 60 NLPM Argon değeri ile başlayan parametrelerin sonuçlarının aritmetik ortalamaları karşılaştırılarak argon gazının etkisi ortaya koyulmuştur. Diğer tüm değişkenler için tekrarlanarak elde edilen sonuçlar Şekil 6.12.'de verilmiştir. Partikül hızını tüm faktörler artırmakta iken en fazla etkiyi argon gazı ve akım değerindeki değişimler sağlamaktadır. Ayrıca partikül sıcaklığı sadece argon gazının artışıyla gerçekleştiği ve en yüksek düşüşün artan akım miktarı ile birlikte olduğu ortaya çıkmıştır.



Şekil 6.12. Aritmetik ortalama ile elde edilen parametrelerin partikül hızına ve sıcaklığına etki dereceleri.

Tek katotlu sistemde helyum gaz debisinin kullanılarak partikül sıcaklığı ölçümlerinde artan helyumun partikül sıcaklığını arttırdığı gözlenmişken üç katotlu sistemde ise elde partikül sıcaklığında azaltıcı etki şeklinde görülmüştür. Üç katotlu sistemde gözlenen partikül sıcaklığındaki bu değişim küçük olmakla beraber daha önce tek katotlu sistemde elde edilen sonuçlara göre, yüksek partikül sıcaklığının düşük plazma sıcaklığında oluştuğu ve elde edilen düşük partikül sıcaklıklarının ise nispeten yüksek plazma sıcaklığında olduğu belirtilmiştir. Sonuç olarak üç katotlu sistemde helyum ilavesi ile plazma sıcaklığının arttığı buna bağlı olarak partikül sıcaklığı sonucuna varılmaktadır.

Tablo 5.3.'te verilen birincil parametrelerden 5, 10 ve 15 numaralı parametreler orta nokta değerleri temsil etmekte ve uygulanan regresyon analizine (%95 doğruluk) dahil edilmeyerek kontrol noktası olarak kullanılmıştır. Regresyon sonrası üretilen deneye dayalı formül Denklem 6.1.'de verilmektedir.

$$Partikül\ Sıcaklığı = Argon * 6,46 - Helyum * 3,76 - Akım * 2,76 + 3193,20 \quad (6.1.)$$

Bu formüle göre yapılan hesaplamalar ve kontrol parametreleri ile karşılaştırma Tablo 6.1.'de verilmektedir. Yapılan bu karşılaştırmaya göre akım değerinin 400A değerinde yapılan ölçüm ve denkleme göre hesaplanan değerlerde yüksek hata yüzdesi gözlenmiştir ve akımın partikül sıcaklığı üzerine lineer bir etki göstermediği sonucuna varılmıştır. Ancak diğer parametreler lineer bir şekilde partikül hızı ve sıcaklığını etkilemektedir.

Tablo 6.1. Ölçülen partikül sıcaklığı ile hesaplanan partikül sıcaklığı değerlerinin karşılaştırılması.

Deney No	Argon	Helyum	Akım	Gözlenen değer (°C)	Hesaplanan değer (°C)	% Hata
5	45	40	300	2417,8	2505,5	%3,5
10	45	40	400	2263,3	2133,5	-%6,08
15	45	40	500	1885,0	1953,5	%3,51

Partikül hızının belirlenmesi üzerine yapılan regresyon analizi sonrası üretilen deneye dayalı formül Denklem 6.2.'de verilmektedir ve Tablo 6.2.'de gözlenen ve hesaplanan sonuçların karşılaştırılması yapılmaktadır. Tablo incelendiğinde hesaplanan ve

gözlenen değerlerin birbirine çok yakın olduğu ve parametrelerin partikül hızına olan etkilerin lineer bir şekilde olduğu görülmektedir.

$$\text{Partikül Hızı} = \text{Argon} * 2,75 + \text{Helyum} * 1,96 + \text{Akım} * 0,45 - 56,882 \quad (6.2.)$$

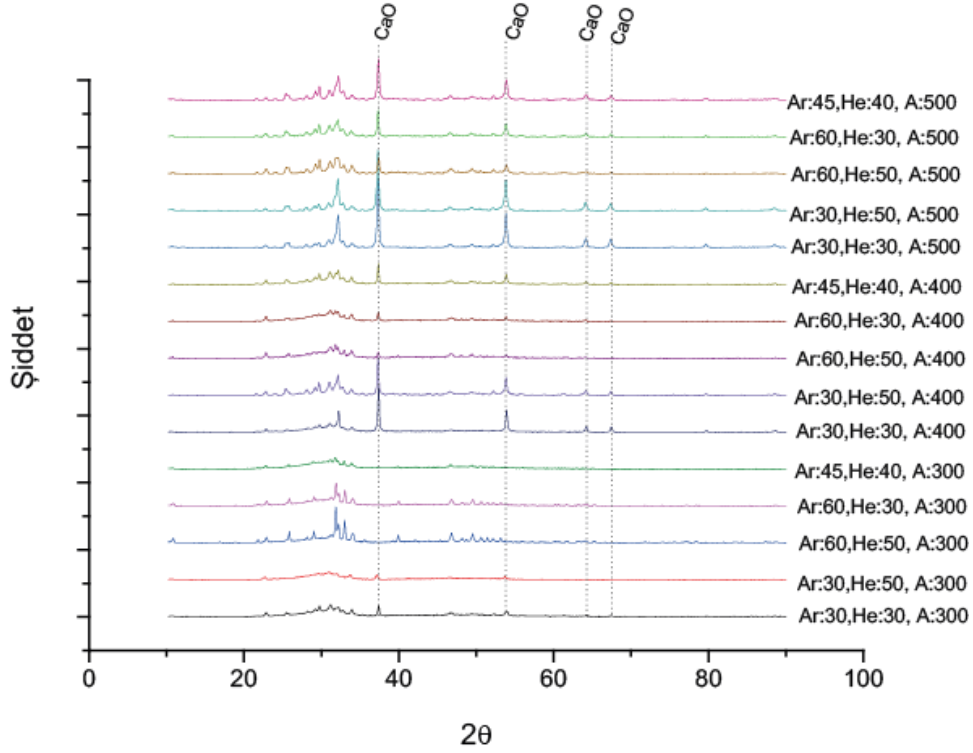
Tablo 6.2. Ölçülen ve hesaplanan partikül hızı değerlerinin karşılaştırılması.

Deney No	Argon	Helyum	Akım	Gözlenen değer (m/sn)	Hesaplanan değer (m/sn)	% Hata
5	45	40	300	278,62	279,57	%0,36
10	45	40	400	324,27	324,3996	%0,04
15	45	40	500	362,28	369,1823	%1,91

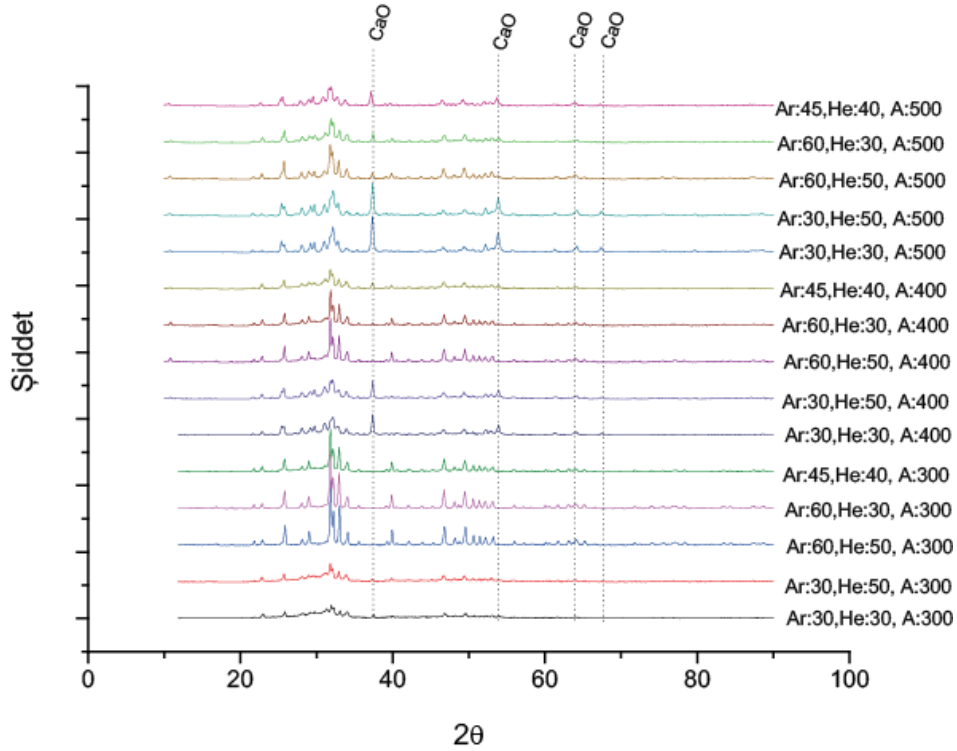
6.2.2. Birincil parametrelerin HA kaplamaların faz yapısına etkisi

6.2.2.1. Kaplamaların XRD analizleri

Üç katotlu sistem ile üretilen kaplamalardan alınan XRD paternleri değerlendirilmiştir. Optimizasyonda amaçlanan en yüksek kristalin HA ve en düşük parçalanmayı verecek üretim parametrelerinin bulunması yönünde kurgulanmış olup Şekil 6.13.'te $d_{50}=30\mu\text{m}$ toz boyut dağılımına sahip HA tozu ile yapılmış 15 adet kaplamanın XRD paternleri bir arada verilmiştir. Şekil 6.14.'te ise $d_{50}=60\mu\text{m}$ boyut dağılımlı toz ile üretilmiş kaplamaların XRD paternleri görülmektedir. Genel olarak yapılan bu değerlendirmeye göre artan akım miktarına bağlı olarak CaO pikleri gözlenmiş olup püskürtme sırasında HA tozunun parçalandığı görülmektedir. XRD verileri ile partikül sıcaklığı ölçümünde karşılaştırıldığında en düşük partikül sıcaklığını veren parametrede en yüksek parçalanma oranı gözlenmiştir. Cizek ve Khor'un [213] 2012 yılında yaptıkları bir çalışmada partikül sıcaklığına bağlı olarak açığa çıkan CaO faz miktarı değerlendirilmiştir. Elde ettikleri sonuca göre en yüksek partikül sıcaklığında en düşük CaO miktarı tespit edilmiştir. Tek katotlu sistemde partikül sıcaklıkları üzerine yapılan değerlendirmede, yüksek plazma gücünde elde edilen düşük partikül sıcaklıklarının yüksek parçalanmaya bağlı olarak oluşan buhar fazı zonunun varlığından kaynaklanmış olabileceği öne sürülmüş ve XRD sonuçları ile bu yaklaşım desteklenmiştir.



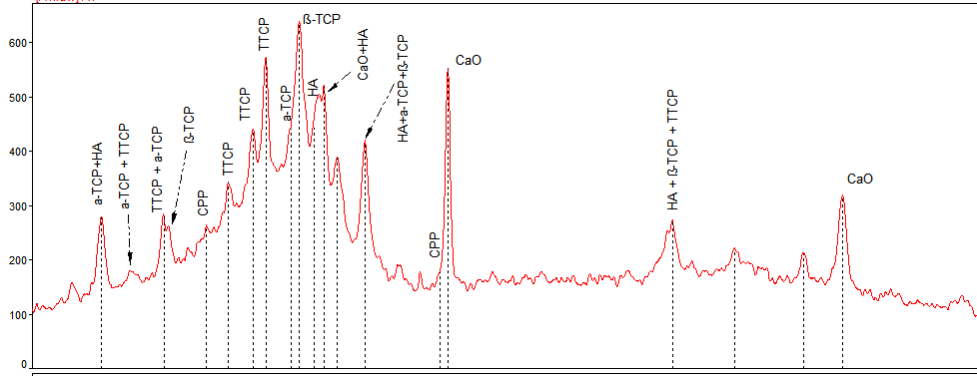
Şekil 6.13. d50: 30µm toz boyut dağılımına sahip HA tozu ile üretilen kaplamaların XRD paternleri.



Şekil 6.14. d50:60µm toz boyut dağılımına sahip HA tozu ile üretilen kaplamaların XRD paternleri.

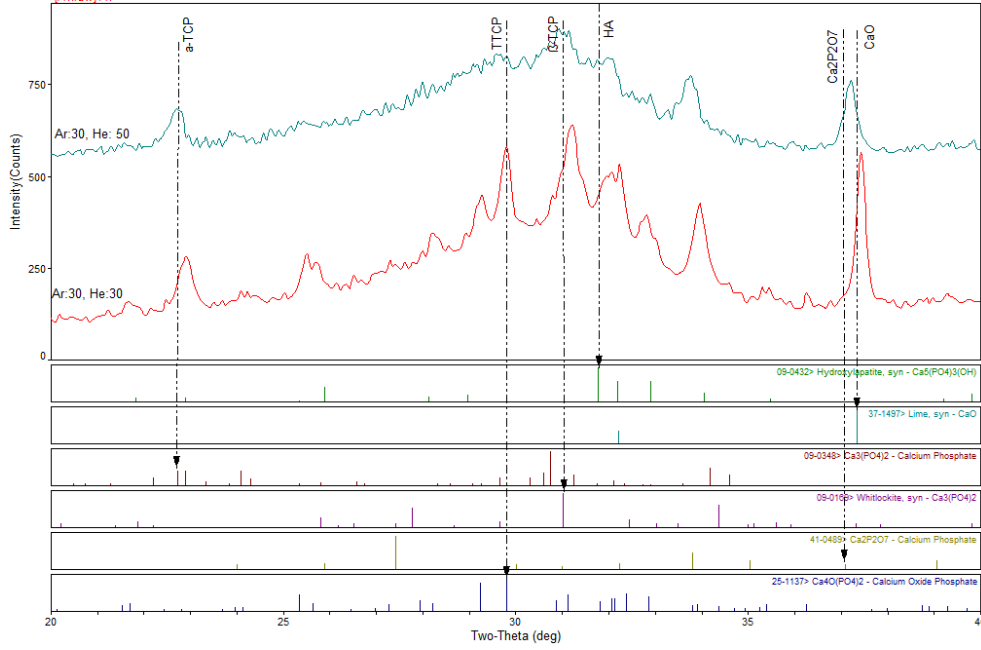
Şekil 6.15.'te 30 NLPM Ar ve He gaz debilerinde 300A akım değerinde ve 30µm boyutlu toz ile üretilen kaplamanın 20-60° arasındaki XRD paterni verilmektedir. Bu aralık, kaplama bünyesinde bulunması olası tüm fazların gözlenebileceği bir aralıktır.

Şekil 6.15.'te verilen XRD grafiği incelendiğinde kaplamanın yoğun bir şekilde TTCP fazından oluştuğu bunun yanı sıra parçalanmayı işaret eden CaO fazlarının yapıda yer aldığı görülmektedir. Ayrıca β -TCP, α -TCP, CPP ve HA fazları da XRD paterninde yer aldığı görülmektedir. Bu parametreler ile üretilen kaplamaların üretim sırasında partikül sıcaklıkları yaklaşık 2400°C olarak ölçülmüştür.



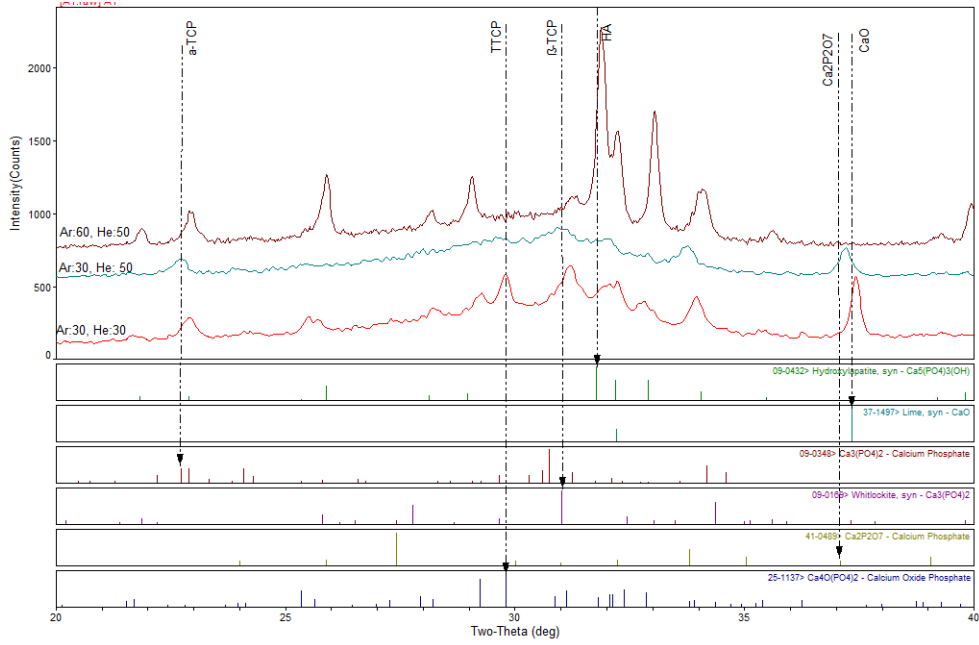
Şekil 6.15. 30 NLPM Argon ve helyum gaz debilerinde ile 300A akım değerinde ve 30µm boyutlu toz kullanılarak üretilen kaplamanın XRD grafiği.

30 NLPM Argon ve 50 NLPM Helyum, 300A ve $d_{50}=30\mu\text{m}$ değerlerinde üretimi gerçekleştirilen kaplamanın XRD paterni karşılaştırılmalı olarak Şekil 6.16.'da verilmektedir. Artan helyum debisi ile kaplama yapısındaki CaO ve TTCP fazlarının şiddetlerinin azaldığı ve kaplamanın her ikisinde de amorf oluşuma benzer bir eğim gözlenmektedir. Ayrıca bu parametre kullanılarak yapılan üretimlerinde partikül sıcaklığı 2375°C civarında olduğu gözlenmiştir. Helyum gazının ilavesi ile TTCP fazının şiddetinin azaldığı bunun yanı sıra β -TCP fazının şiddetinin artmasına açtığı bununla beraber amorf yapıyı işaret eden kavisin varlığını devam ettirdiği gözlenmektedir.



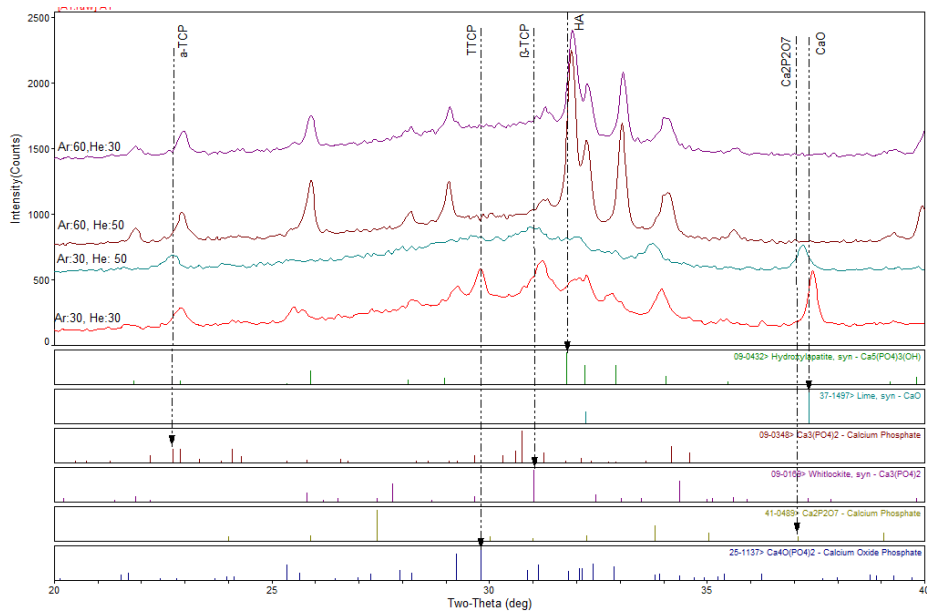
Şekil 6.16. Helyum gaz ilavesine bağlı olarak değişen XRD paterni (30 µm başlangıç tozu).

60 NLPM Argon ve 50 NLPM helyum miktarında 300A ve $d_{50}=30\mu\text{m}$ toz kullanılarak üretilen kaplamanın XRD paterni önceki parametrelerle karşılaştırılmalı olarak Şekil 6.17.'de verilmektedir. Dikkati çeker şekilde artan argon miktarı ile kaplamada gözlenen parçalanma fazlarının pikleri kaybolmuş, amorflik derecesi azalmış ve arzu edilmeyen CaO fazı görülmemiştir. Paternlerde sadece α ve β –TCP fazlarının pikleri gözlenmiştir. Artan argon gaz oranının helyum gazının aksine kaplamada faz yapısı üzerine olan etkisi daha fazla olmaktadır. Bu parametreler ile üretilen kaplamaların partikül sıcaklıkları ise yaklaşık 2560°C civarı ölçülmüştür.



Şekil 6.17. Değişen argon ve helyum gaz oranlarına bağlı olarak kaplamaların XRD paternleri.

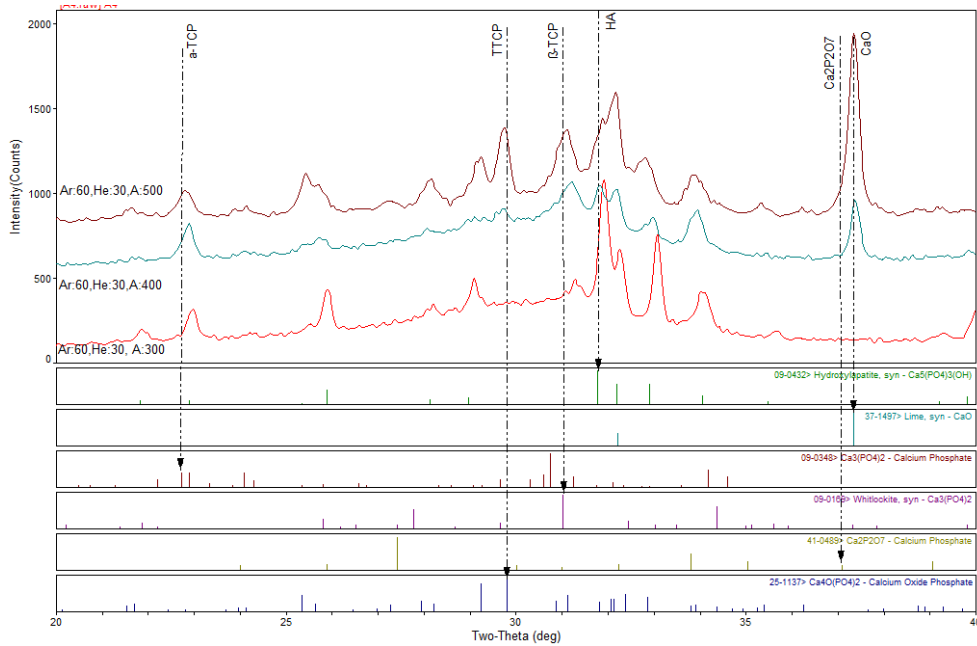
Tablo 5.3.'te A04 numara ile verilen parametreye bağlı olarak üretilen kaplamanın XRD sonucu karşılaştırmalı olarak Şekil 6.18.'de verilmektedir. 60 NLPM argon değerinde değişen helyum miktarları karşılaştırıldığında kaplamanın faz yapısında önemli bir etkinin olmadığı ancak 20 – 40° arasında gözlenen kavisin tepe noktasının yükseldiği anlaşılmaktadır. Bu parametre ile üretilen kaplamaların ise ortalama sıcaklıkları 2800°C olarak ölçülmüştür.



Şekil 6.18. Değişen argon ve helyum gaz oranlarına bağlı olarak kaplamaların XRD analizleri.

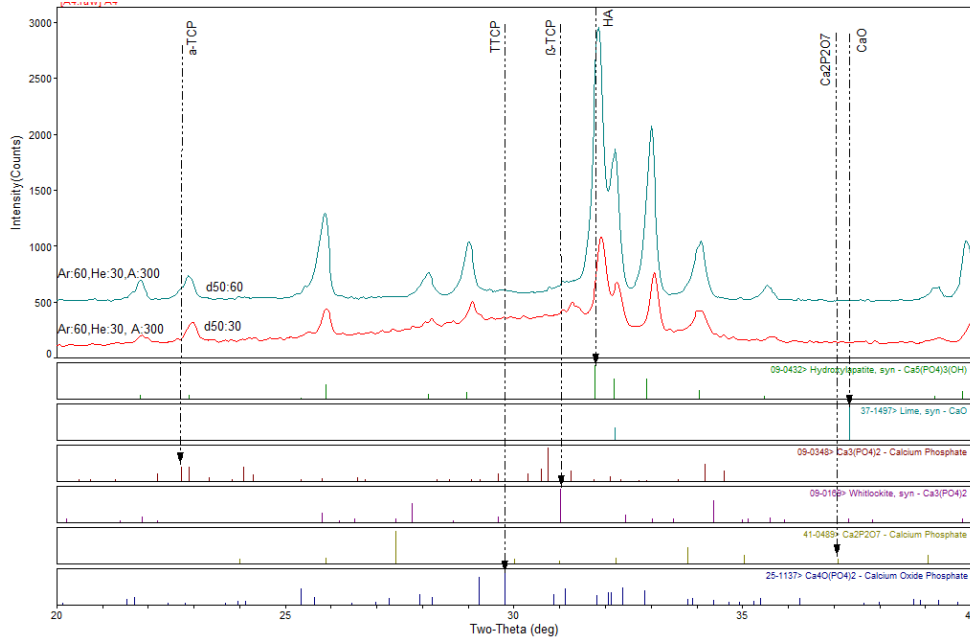
300A akım değeri ve $d_{50}=30\mu\text{m}$ toz kullanılarak üretilen kaplamaların argon ve helyum debilerine bağlı olarak değişen faz yapılarında en önemli etkiyi argon gazı gösterdiği bulunmuştur. Helyum gaz oranının artırılmasının büyük bir etkisi gözlenmemekle birlikte düşük argon debisinde artan helyum gazı partiküllerin püskürtme sırasında parçalanmadan daha ziyade amorflaşmasına neden olduğu düşünülmektedir. Yüksek argon debisinde ise artan helyum ilavesi ile birlikte amorf oluşuma işaret 20-40° arasında ve 30,5°'de tepe noktası yapan amorf kavisin şiddet değerinin düştüğü gözlenmiştir. Dolayısı ile artan helyum ilavesinde partiküllerde parçalanmanın azaldığı ancak parçalanma açısından argon gazı kadar etkili olmadığı görülmüştür. Bu davranış partikül hızı ve sıcaklığı ölçümlerinde teyit edilmiştir. Yüksek ısı iletkenlik katsayısına sahip helyum gazı kullanılması durumunda plazmadan partiküle ısı transferini argon gazına göre daha etkili olmaktadır.

Değişen akım değerlerinin kaplamaların faz yapısına olan etkilerini gösteren XRD grafikleri Şekil 6.19.'da görülmektedir. XRD sonuçlarına göre uygulanan akım değerinin artmasıyla kaplama bünyesinde parçalanma ürünü olan CaO ve TTCP ve CPP yapıların piklerinin şiddet değeri artmaktadır. Akım değerinin artması ile birlikte gözlenen amorf yapısının azalmasının nedeni ise ACP fazını oluşturacak yapıyı geriye kalmaması olarak açıklanabilir.



Şekil 6.19. Artan akım değerine bağlı olarak üretilen kaplamanın XRD grafikleri.

60µm boyutlu toz kullanılarak üretilen kaplamalarda argon, helyum ve akım değerlerinde 30µm boyutlu toza benzer etkiler gözlenmiştir. 30µm boyutlu toz kullanarak üretilen kaplamalarda en düşük parçalanmanın gözlendiği üretim parametresi; 60 NLPM Argon, 30 NLPM Helyum, 300A'dır. Bu değerler ile farklı toz boyutlarında üretilen kaplamaların XRD grafikleri Şekil 6.20.'de verilmektedir.

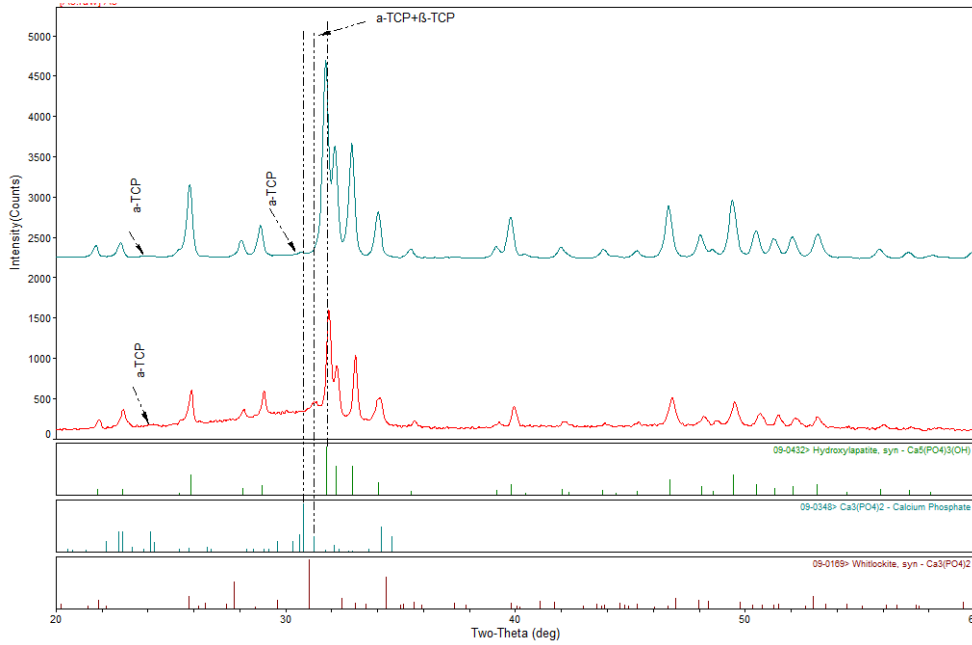


Şekil 6.20. Değişik toz boyutlarında üretilen kaplamaların XRD sonuçları.

XRD paternlerinden görüleceği üzere büyük boyutlu toz kullanıldığında amorf fazı işaret eden kavisin şiddeti azalmıştır.

Küçük boyutlu toz kullanılarak üretilen (A03 kodlu parametre) kaplamaya yapılan ısıtma işlemi (600°C, 1saat) sonucunun XRD paterni Şekil 6.21.'de verilmiştir. Isıtma işlemi öncesi kaplama yapısında gözlenen kavisin ısıtma işlemi sonrası gözlenmemiştir. Sonuç olarak tüm kaplamalarda gözlenen kavisin amorf yapıdan kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Ayrıca ısıtma işlemi öncesi kaplamada 31,2° gözlenen pik ısıtma işlemi sonrası gözlenmemiştir. Bu değerde gözlenen pikin α, β - TCP fazlarının ve amorf fazın yarattığı arka plan (background) üzerinde β - TCP fazının (0 2 10) düzleminde 31,02° gelen %100 piki ile α -TCP fazının 31,25°'de verdiği (5 1 1) düzleminde gelen %30 pikinin bileşkesi olarak gözlenmektedir. Ayrıca dikkat edilmesi gereken bir diğer husus ise α -TCP fazının varlığı, HA kaplama yapısında birçok fazın piklerinin bileşkesi oluşturması nedeniyle, genellikle 22,9°'de (2 4 1) %40 şiddetinde ya da 23,8°'de %4

(3 3 1) piki ile karakterize edilmek zorunda olmasıdır. Dolayısı ile ısıtılma işlemi sonrası kaplama yapısında β -TCP fazı ile amorf fazın kaybolduğu ancak α -TCP fazının bu sıcaklık ve süreden sonra hala varlığını koruduğunu gözlemlenmiştir.



Şekil 6.21. Isıl işlem öncesi ve sonrası kaplamanın XRD sonuçları.

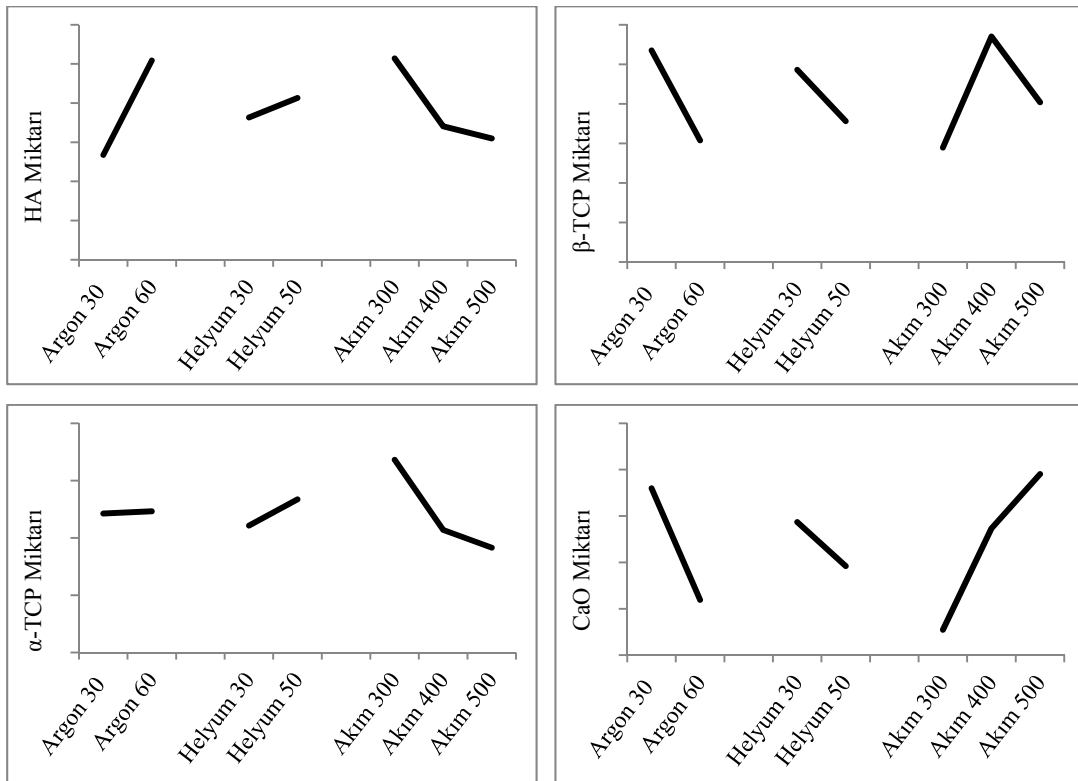
6.2.2.2. XRD sonuçlarının kantitatif değerlendirilmesi ve regresyonu

Uygulanan kantitatif analizde belirlenen fazların karakteristik pikleri (bileşke / çakışma yapmayan) kullanılarak ve bileşke yapan piklerin bilgisayar yazılımı Pearson IV fonksiyonuna göre iterasyonu ile integrasyonu gerçekleştirilerek RIR metodu ile kantitatif analizi gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen sonuçlar ayrıca lineer regresyon metodu ile matematiksel olarak formüle edilmeye çalışılmıştır. Daha önce partikül sıcaklığı ve hızı üzerine yapılan bir parametreyi sabit tutarak diğer parametrelerdeki değişim göz ardı edilerek değerlendirilen ortalama metodu ile her faz için hesaplanan yüzde miktarların ortalaması alınarak parametrelerin kaplama faz yapısına olan etkisi grafik olarak değerlendirilmiştir. HA, α , β -TCP ve CaO için yapılan bu değerlendirmelerin grafiği Şekil 6.22.'de verilmektedir. Partikül sıcaklığı ve kaplama miktarlarını gösteren grafikler (60 μ m toz boyutunda üretilen kaplamalar, Şekil 6.12.) birlikte incelendiğinde artan argon ile

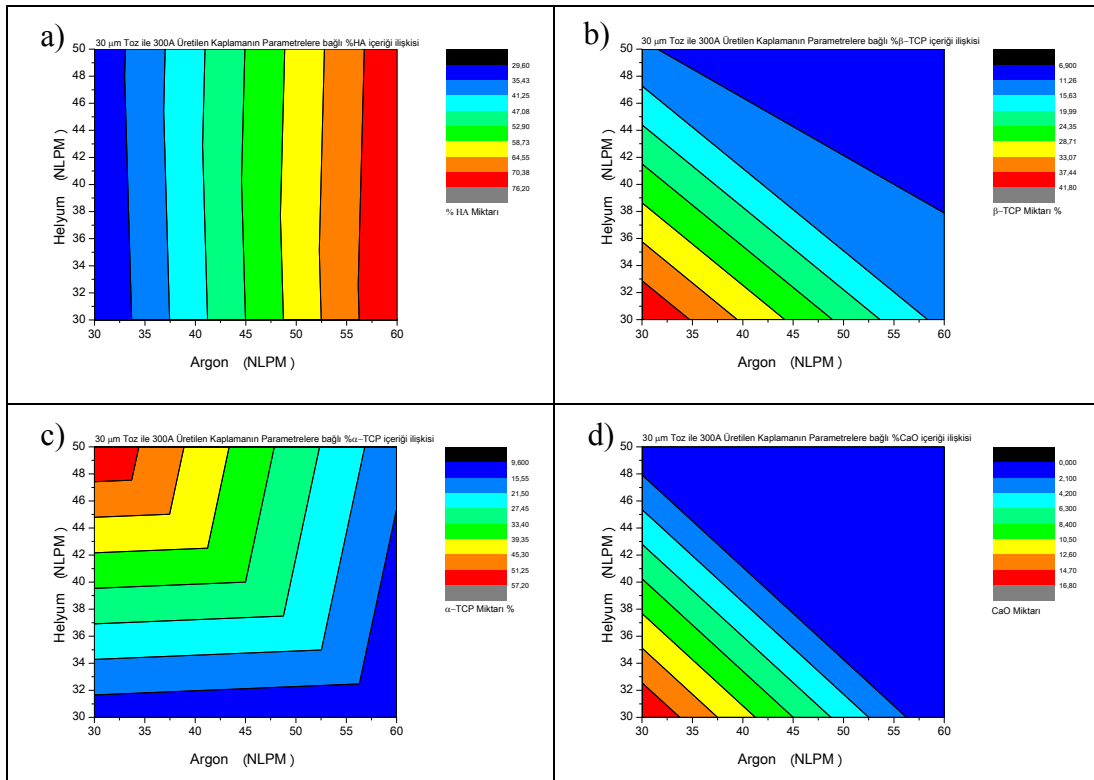
birlikte artan partikül sıcaklığı kaplamada HA miktarının artmasına ve diğer yüksek sıcaklık parçalanma ürünlerinin azalmasına neden olmaktadır.

Partikül sıcaklığına en çok etki eden plazma gazlarından argon aynı şekilde kaplama yapısının içeriğine de etki etmektedir. Benzer şekilde artan akım miktarı ile partikül sıcaklıkları düşmüş ancak kaplamada CaO miktarı artarken HA miktarı azalma göstermiştir. Dikkati çeken bir diğer etken ise parçalanma sonrası açığa çıkan iki tip üründen α -TCP ve β -TCP ürünlerinin varlığına etki etmesidir. Helyum ilavesi ile HA miktarında gözlenen artış yanında β -TCP fazında gözlenen düşüş miktarları aynı olmamaktadır. Doğal olarak helyum ilavesi ile azalan HA parçalanması aynı zamanda hali hazırda parçalanmış bir miktar β -TCP fazının ise daha yüksek sıcaklıklarda kararlı olan α -TCP fazına dönüştürdüğünü ortaya çıkarmaktadır. Kısacası daha yüksek ısı iletim katsayısına sahip He gazı en dış katmanda bulunan parçalanmış tabakanın sıcaklığını bir miktar artırdığı dolayısı ile β - α TCP dönüşümüne neden olduğu düşünülmektedir.



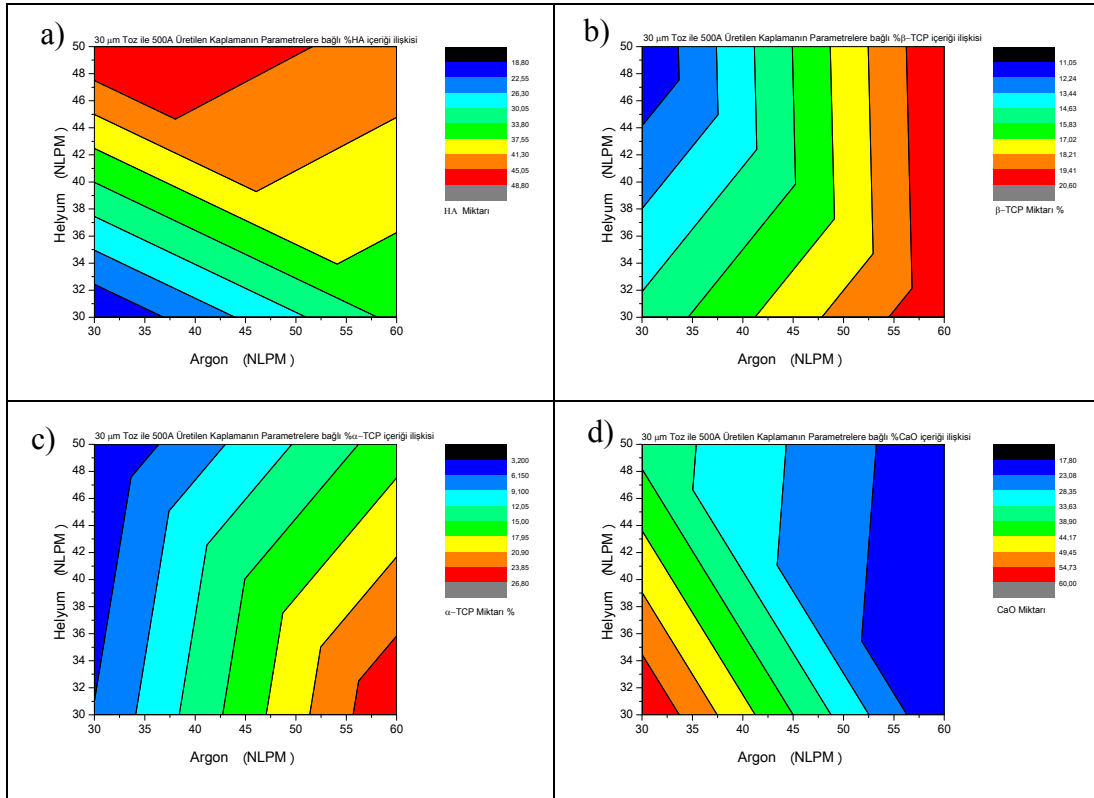
Şekil 6.22. Ortalama metodu ile parametrelerin kaplama faz yapılarına olan etkisi a) HA, b) β -TCP c) α -TCP d) CaO.

Toz boyut dağılımı 30 μ m olan HA tozu ile üretilen kaplamaların % faz içeriklerine göre hazırlanan kontur grafikleri Şekil 6.23.'te verilmektedir. Şekilde %HA içeriği için en önemli etkiyi argon gazının gösterdiği anlaşılmakta olup helyum gazının ciddi bir etki göstermektedir. Bunun yanı sıra helyum gazı α - β TCP fazlarının dönüşümlerine etkili olduğu gözlenmektedir. Argon ve helyum gazlarının artışı ile kaplama bünyesindeki CaO fazını azaltma yönünde etki etmektedir.



Şekil 6.23. 30 μ m boyutlu toz ile 300A üretilen kaplamaların parametre-faz yapısı ilişkisi a) HA b) β -TCP c) α -TCP d) CaO.

Aynı toz boyutu (30 μ m) ile 500A akım değerinde üretilen kaplamaların parametre-faz yapısını gösteren kontur grafikler Şekil 6.24.'de verilmektedir. Diğer tüm değerlendirmelere göre benzer sonuçlar gözlenmekte sadece helyum gaz miktarının artışı ile 300A değerinde görülen α -TCP faz miktarındaki artış bu akım değerinde artık gözlenmemiştir.

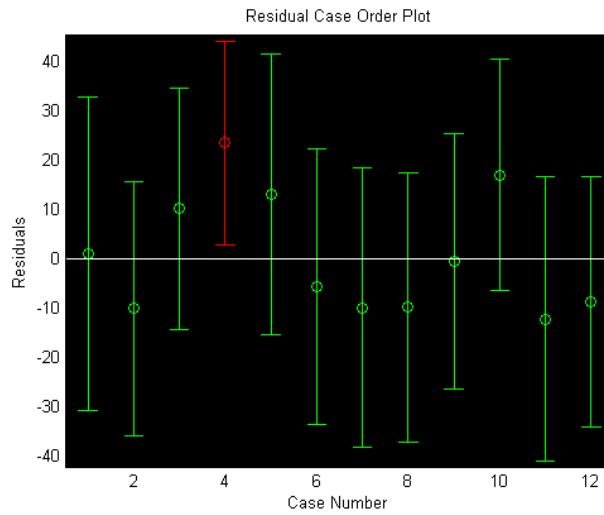


Şekil 6.24. 30 μ m toz kullanılarak 500A değerinde üretilen kaplamaların argona ve helyum gazlarına bağlı olarak faz yapısı ilişkisi a) HA b) β -TCP c) α -TCP d) CaO.

Tablo 5.3.'te verilen birincil parametrelerden orta nokta kontrol değerleri (45 Argon ve 40 Helyum) hariç diğer parametreler ile üretilen kaplama faz yapılarının parametreye bağlı uygulanan regresyon analizi verileri Tablo 6.3.'te yer almaktadır. Kontrol noktası değerleri ve hesaplanan değerler arasında gözlenen yüksek fark parametreler ile faz yapısı arasında lineer bir ilişki olmadığını göstermektedir. %95 güvenilirlik hattına göre yapılan bu analiz ile elde edilen bu verilerin güvenilirlik hat çizimleri Şekil 6.25.'te verilmektedir. Elde edilen değerler ve hesaplamaların karşılaştırmalı sonuçları Tablo 6.4.'te verilmektedir.

Tablo 6.3. 30 μ m toz boyutunda üretilen kaplamalara uygulanan parametre-regresyon analizi özet sonuçları.

	Standart			P-değeri	Düşük	Yüksek	Düşük	Yüksek
	Katsayılar	Hata	t Stat		%95	%95	95,0%	95,0%
Kesişim	0	#YOK	#YOK	#YOK	#YOK	#YOK	#YOK	#YOK
Argon	0,801711	0,237321	3,378176	0,008151	0,264854	1,338568	0,264854	1,338568
Helyum	0,614867	0,324171	1,896734	0,090359	-0,11846	1,348193	-0,11846	1,348193
Akım	-0,04597	0,034719	-1,32406	0,218124	-0,12451	0,03257	-0,12451	0,03257



Şekil 6.25. Yüzde 95 güvenirlilik düzeyine göre sonuçların karşılaştırılması.

Regresyon analizinden elde edilen %HA miktarı için edilen parametre etken katsayıları kullanılarak üretilen eşitlik Denklem 6.3.'te verilmiş olup orta nokta kontrol parametreleri ile sonuçların karşılaştırılması ise Tablo 6.5.'te verilmektedir. Tabloda gözlenen farklar göstermektedir ki %HA miktarının parametrelere bağlı olarak lineer bir davranış sergilememektedir. HA içeriği için uygulanan bu analiz diğer faz yapılarına, artan HA içeriği ile diğer faz yapılarının azalması beklendiğinden uygulanmamıştır.

Tablo 6.4. Regresyon analizi ile elde edilen sonuç ve gerçek sonuçların karşılaştırılması.

Gözlem	Parametre Kodu	Öngörülen HA	Farklar	Standart Farklar
1	A01	28,70633	0,993667	0,084256
2	A02	41,00367	-10,1037	-0,85672
3	A03	65,055	10,125	0,858527
4	A04	52,75767	23,44233	1,98774
5	A06	24,10933	12,99067	1,101514
6	A07	36,40667	-5,70667	-0,48388
7	A08	60,458	-9,958	-0,84437
8	A09	48,16067	-9,86067	-0,83611
9	A11	19,51233	-0,61233	-0,05192
10	A12	31,80967	16,99033	1,440657
11	A13	55,861	-12,261	-1,03964
12	A14	43,56367	-8,76367	-0,7431

$$\%HA = 0,802 * Argon + 0,615 * Helyum - 0,046 * Akım$$

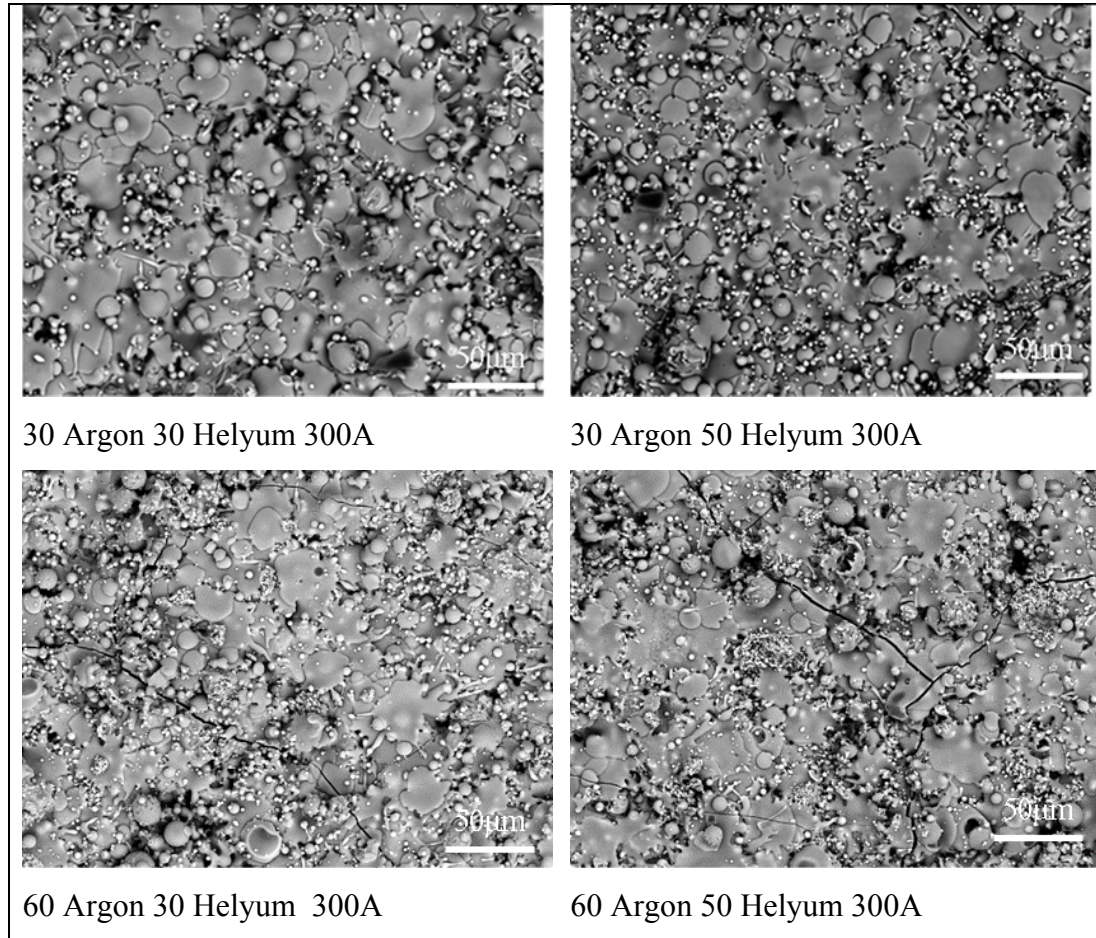
(6.3.)

Tablo 6.5. Gözlenen ve hesaplanan % HA miktarının karşılaştırılması.

Parametre Kodu	Argon	Helyum	Akım	Hesaplanan Değer %	Kantitatif Analiz Değeri %	% Hata
A05	45	40	300	46,88067	59,2	+20,81
A10	45	40	400	42,28367	27,3	-54,89
A15	45	40	500	37,68667	48,9	+22,93

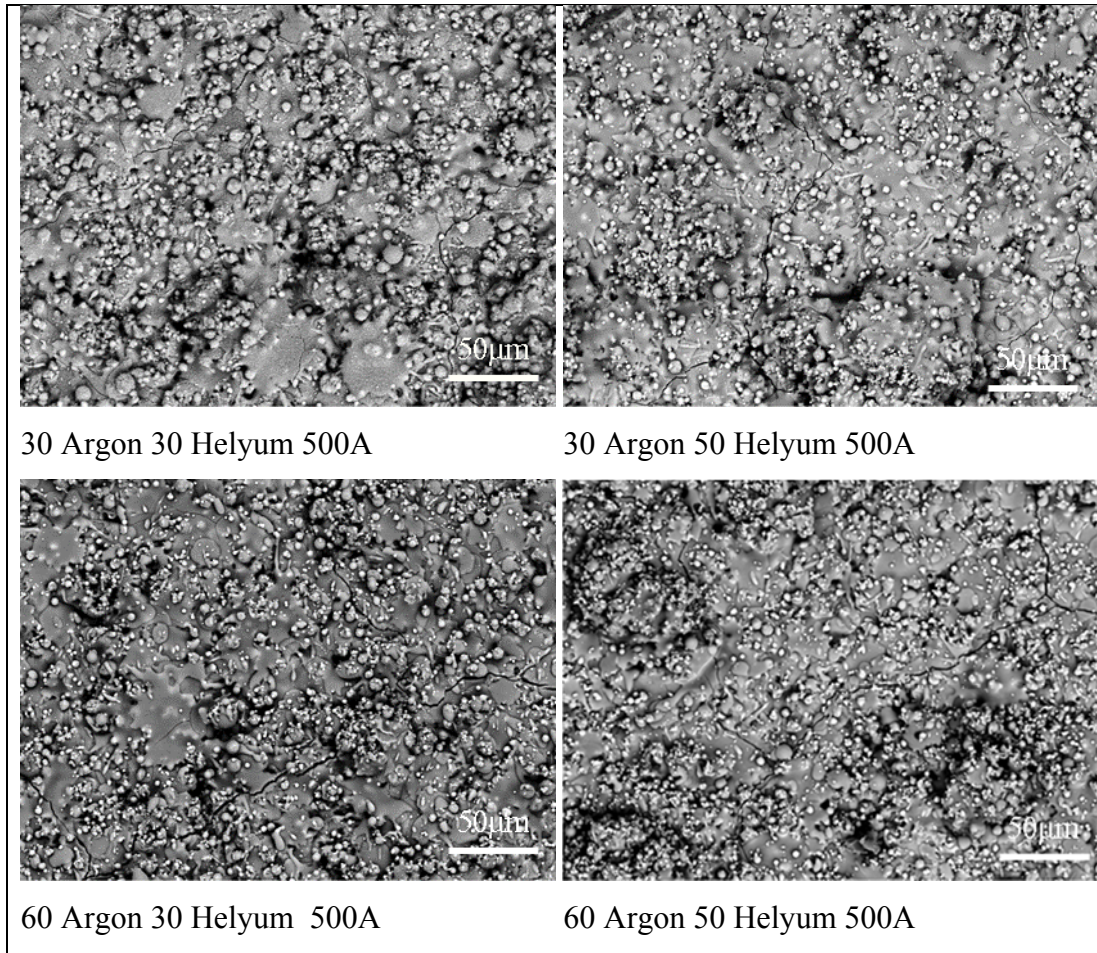
6.2.2.3. Birincil parametrelerle üretilen kaplamaların mikroyapı incelemeleri

Birincil parametreler ile üretilen kaplamaların SEM ile mikro yapı analizleri gerçekleştirilmiştir. Mikroyapı değerlendirmelerinde 300A akım miktarı ve 30 μ m boyutlu toz ile üretilen kaplamaların üst yüzeyde görüntüleri Şekil 6.26.'da görülmektedir. Yüksek argon miktarında kaplama bünyesinde gözlenen ince partikülsü yapılar tozların düşük ergime gösterdiğine işaret etmektedir. Splatların yapılarının argon ile birlikte önemli olarak değiştiği de gözlenmektedir.



Şekil 6.26. 300A Akım değerinde 30 μ m toz kullanılarak üretilen kaplamaların üst yüzey SEM görüntüleri.

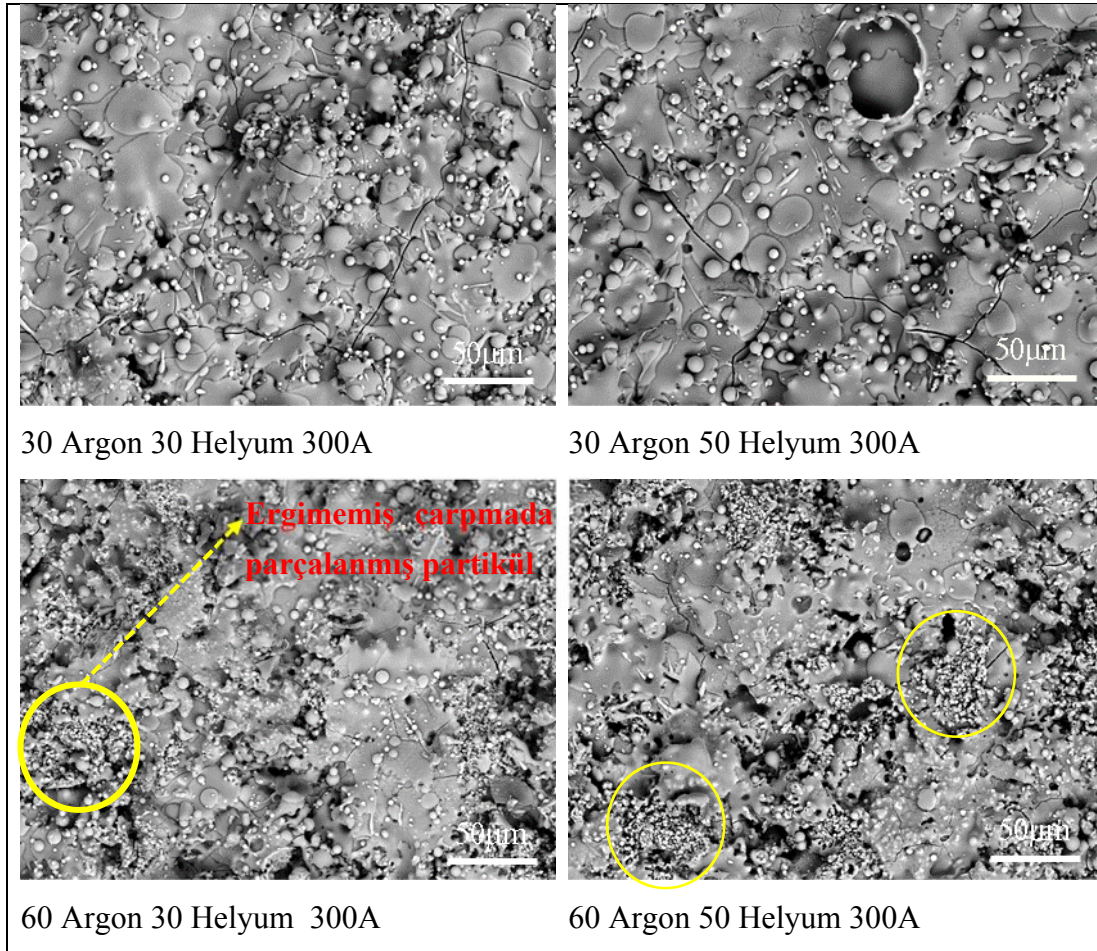
500A akım değerinde üretilen kaplamalara ait üst yüzey SEM görüntüleri Şekil 6.27.'de verilmektedir. Şekil 6.26. ile karşılaştırıldığında akım miktarının artmasıyla düşük plazma gazları debisinde kaplama üst yüzeyinde splat yapısının tamamen bozulduğu ve kaplamanın üst yüzeyinin ince küçük partiküllerden oluştuğu görülmektedir. Yüksek akım ve düşük plazma gazı debilerinde (argon+helyum) XRD değerlendirmesinde en yüksek parçalanma bu parametrelerde üretilen kaplamalarda gözlenmiş olup bu ince partiküllerin püskürtme sırasında parçalanmış tozların çaplarının küçülmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 6.27. Yüksek akım miktarında üretilen 30µm boyutlu toz ile üretilen kaplamaların üst yüzey SEM görüntüleri.

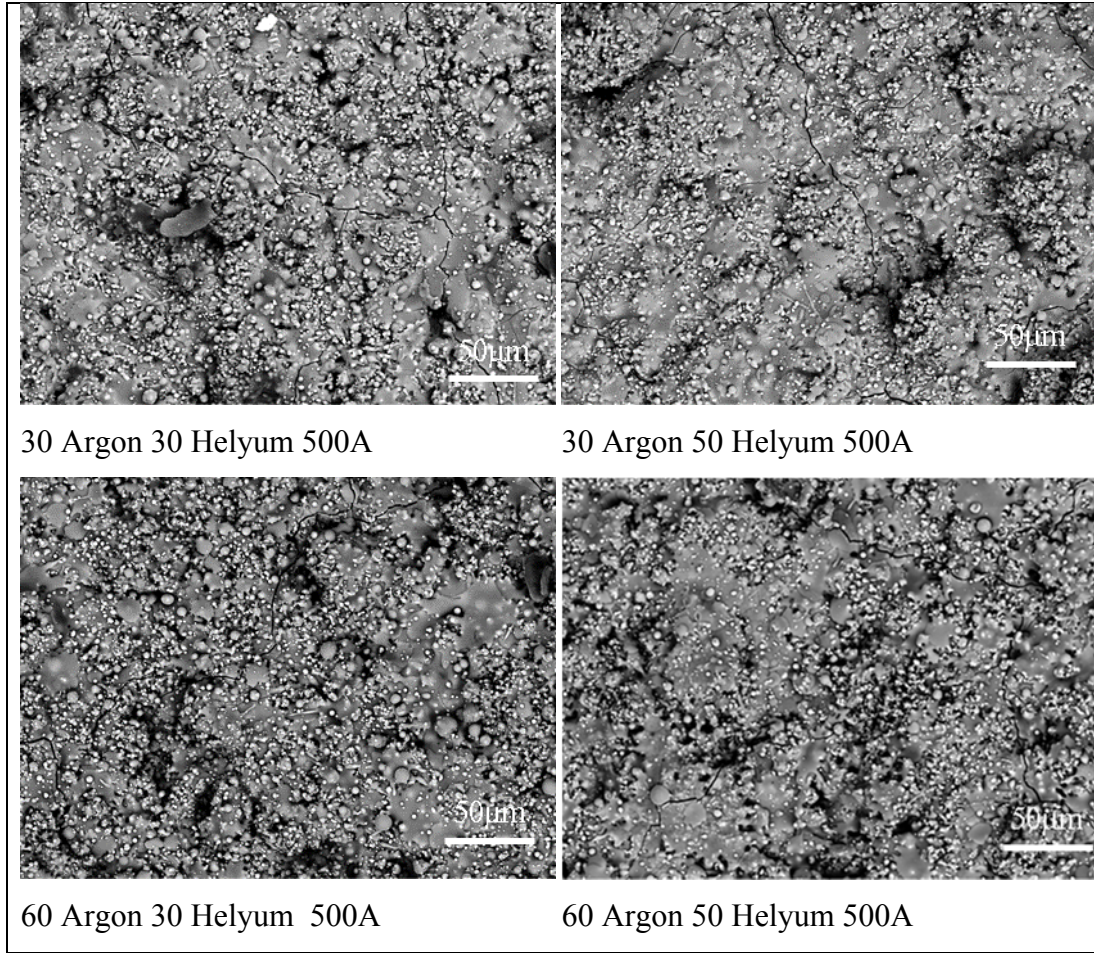
60 µm boyut dağılımına sahip toz ile üretilen kaplamaların üst yüzey görüntüleri ise Şekil 6.28.'de verilmektedir. Kullanılan iki değişik toz tipinde de düşük akım ve düşük plazma gaz debilerinde üretilen kaplamaların splat yapıları net bir şekilde gözlenmektedir. Ancak düşük akım değerinde artan gaz oranı ile birlikte büyük

boyutlu toz kullanılarak üretilen kaplamalarda tozun ergimesinin azaldığı, agglomerate yapıyla başlangıç tozunun küçük parçacıklarının kaplama yapısında gözlenmesi ile anlaşılmaktadır. Şekilde halka içerisinde işaretlenmiş bu yapıların kaplama yapısında gözlenmesi ergimemiş diğer bir değişler parçalanmamış yapının kaplama yapısında bulunması bu boyut tozun kullanılması ile yüksek HA miktarının elde edilmesini kolaylaştırmaktadır. Zaten bu boyutlu tozda daha yüksek HA oranları elde edilmiştir.



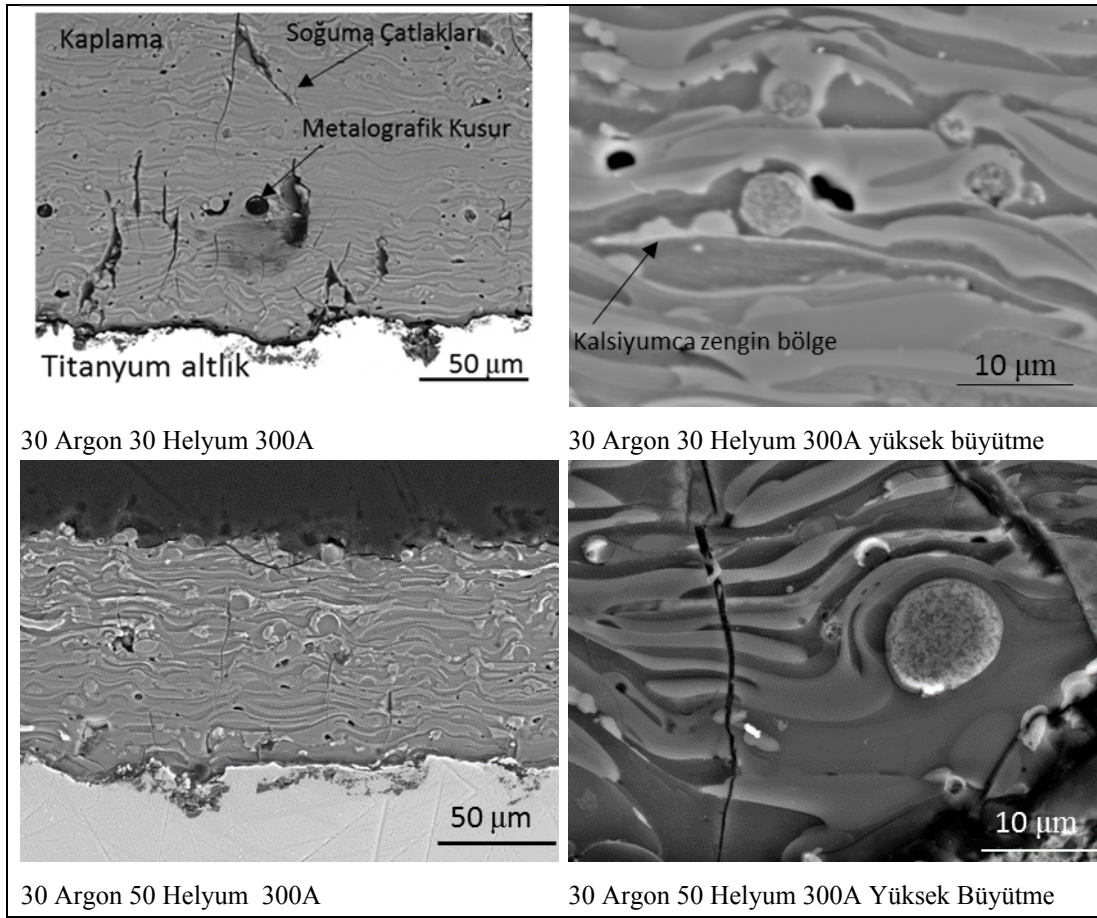
Şekil 6.28. 300A akım değerinde 60 µm toz kullanılarak üretilen kaplamaların SEM üst yüzey görüntüleri.

Yüksek akım değerinde (500A) 60µm boyutlu toz ile üretilen kaplamaların üst yüzey görüntüleri Şekil 6.29.'da verilmektedir. 500A akım değerinde düşük toz boyutu ile üretilen kaplamalarda gözlenen etkilere benzer şekilde artan akımla splat yapısı bozulmuş ve düşük akım grubunda sadece büyük boyutlu tozlarda gözlenen ergimemiş ancak çarpma sonucu parçalanmış partiküllerin yapısı kaplama üst yüzeyinde gözlenmemiştir. Küçük boyutlu toz ile üretilen kaplamalarda olduğu gibi ince küresel yapılar büyük boyutlu toz kullanılarak üretilen kaplama üst yüzeyinde gözlenmiştir.



Şekil 6.29. 500A akım değerinde 60µm boyutlu toz kullanılarak üretilen kaplamaların SEM üst yüzey görüntüleri.

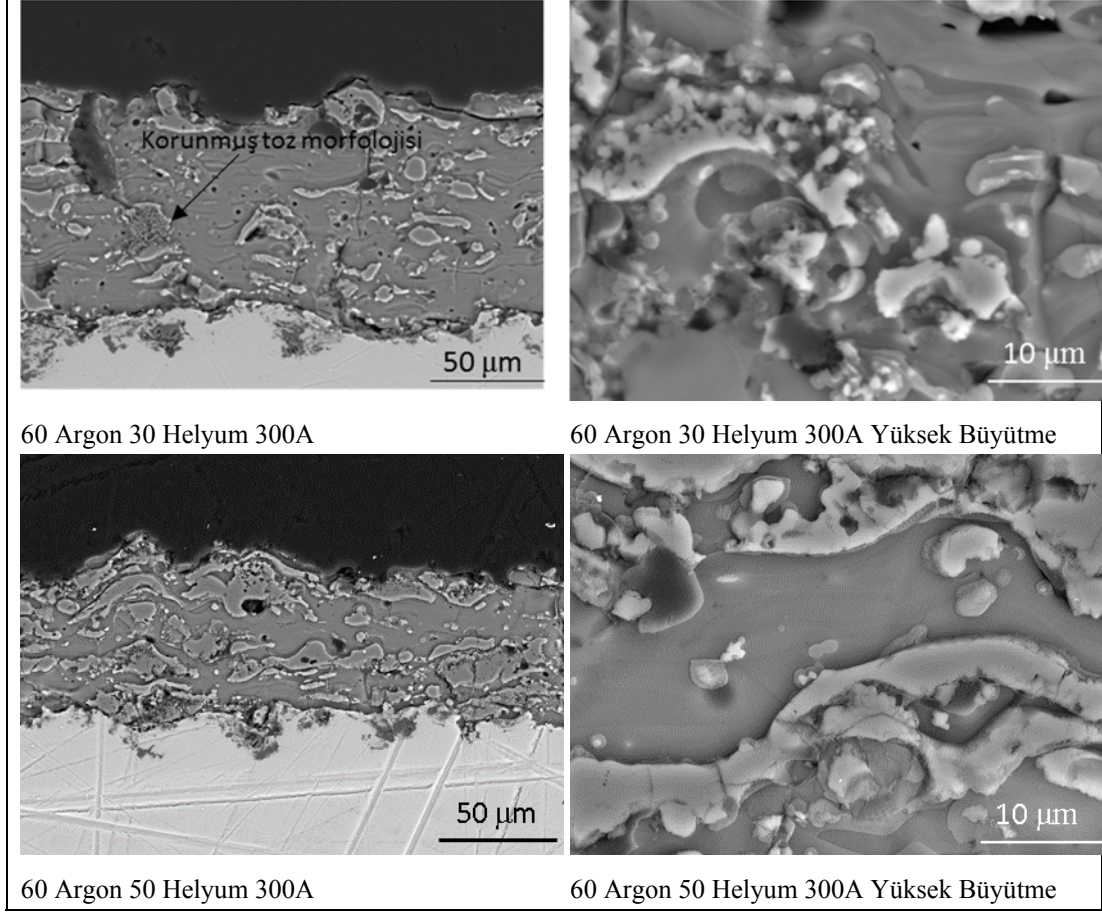
300A değerinde 30µm boyutlu toz kullanılarak üretilen kaplamaların kesit incelemelerinden elde edilen mikroyapı görüntüleri Şekil 6.30.'da (değişen helyum debisine bağlı olarak) verilmektedir. Kesit görüntüleri incelendiğinde kaplamalarda porozitesiz olduğu olduğu ancak metalografik işlemlerden kaynaklanan ve havada katılmış ya da ergimemiş partiküllerin kaplamadan dökülmesi sonucu küresel formda yapılar görülmektedir. Artan helyum gaz debisiyle birlikte kaplamada soğuma çatlaklarının arttığı ayrıca kesitten gözlenen kalsiyumca zengin bölgelerin varlığının arttığı gözlenmektedir.



Şekil 6.30. 300A akım ve 30µm boyutlu toz kullanılarak üretilen kaplamaların kesit mikroyapıları.

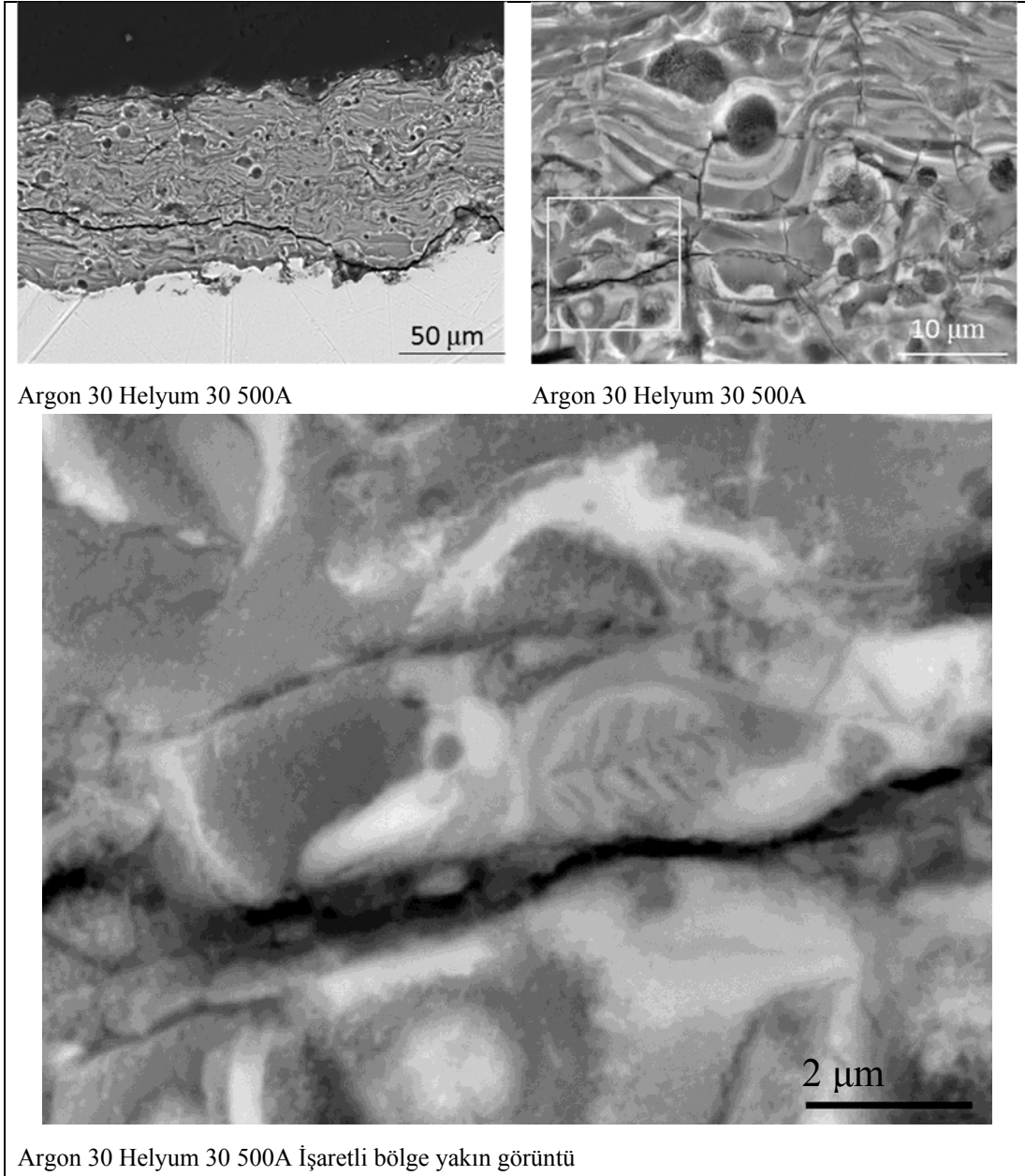
300A Akım değerinde 60 NLPM ve 30µm boyutlu toz kullanılarak üretilen kaplamanın kesit görüntüleri Şekil 6.31.'de verilmektedir. Yüksek argon debisi ile birlikte splat yapılarında kalınlaşma olduğu gözlenmiştir. Şekil 6.30. ve Şekil 6.31 kıyaslandığında Artan Argon ile splatların yassılaşmasının azaldığı ayrıca bu etkinin helyumda gözlendiği ancak argon gazı kadar etkin olmadığı sonucuna varılmaktadır. XRD verileri ile yapılan değerlendirmede yüksek argon debisinde 300A akım değerinde CaO fazı gözlenmemiş az miktarlarda α - β TCP fazları ile amorf yapı gözlenmiştir. Bu parametrelerde üretilen kaplamanın kesit görüntüsünde, yapıda irtifa farklarına sahip bölgeler gözlenmekte olup bu bölgelerin HA yapısında olduğu düşünülmektedir. Nispeten yüksek sertliğe sahip HA yapısının bu bölgelerin parlatılması sırasında daha az aşınması sonucu ortaya çıktığı düşünülmektedir. Kaplamalarda düşük irtifada bulunan bölgelerin ise diğer parçalanma ürünlerinden oluştuğu varsayılmaktadır. Benzer düşünceler Khor vd. [168] HVOF ile ürettikleri

kaplamaların mikroyapı incelemelerinde ve Sun vd. [157] plazma sprey ile ürettikleri kaplamaların splat yapıları üzerine mikroyapı gözlemlerinde de belirtilmiştir.



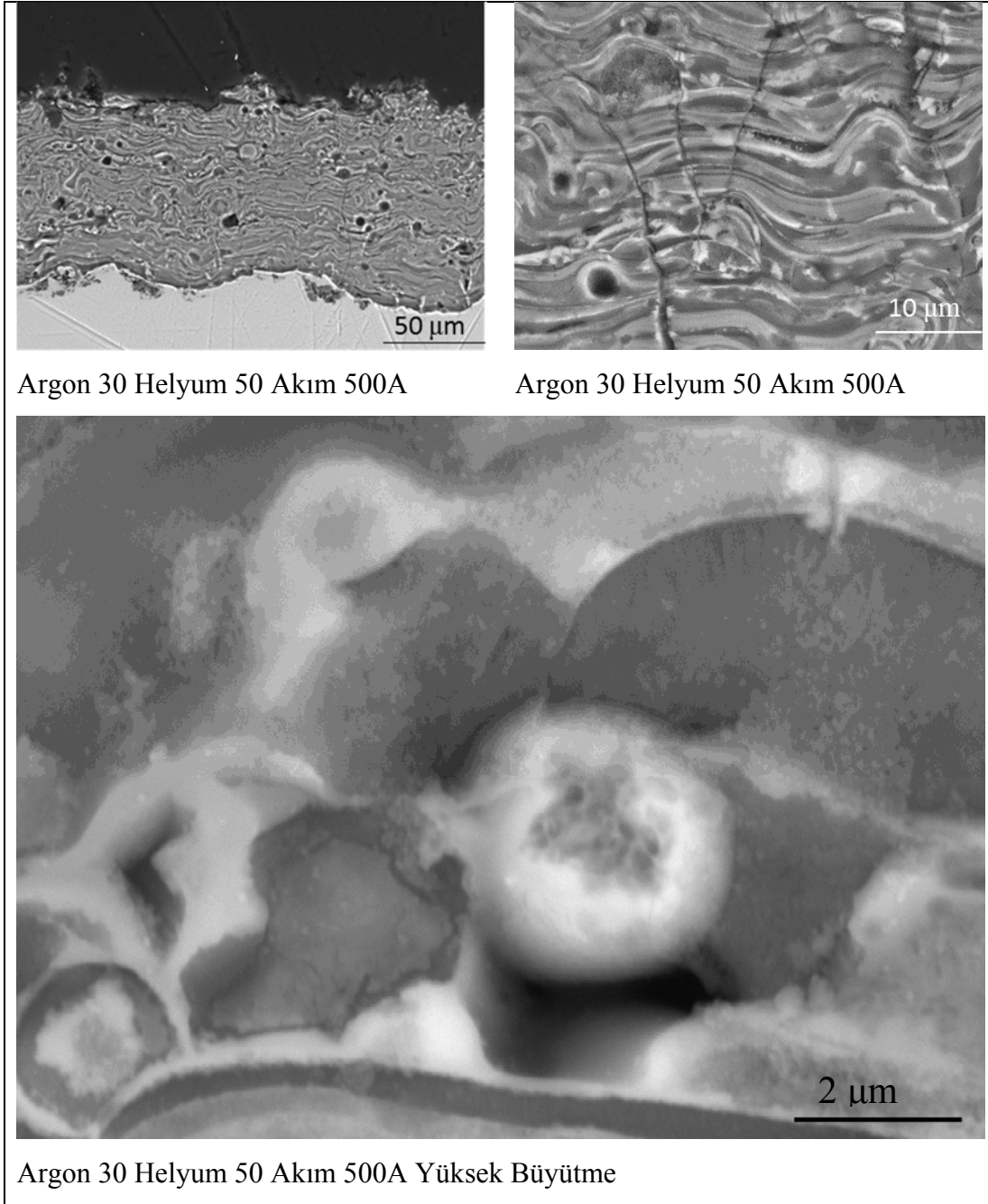
Şekil 6.31. Yüksek argon debisinde 30 µm boyutlu tozdan üretilen numunelerin (A03 ve A04) kesit SEM görüntüleri.

XRD analizlerinde yüksek parçalanmanın gözlemlendiği 500A değerinde üretilen kaplamalardan A11 kodlu numunenin SEM kesit görüntüsü Şekil 6.33'te verilmektedir. Şekilde verilen genel görüntü, 300A değerinde üretilen kaplamaların genel görüntüleri kıyaslandığında; 500A değerinde üretilen kaplamanın yapısında splatları çevreleyen arayüzeylerin daha belirgin hale geldiği ve daha parlak görüntüler oluşturduğu anlaşılmaktadır. Daha önce yapılan XRD analizlerine göre 500A değerinde üretilen kaplamada CaO fazları yüksek oranda gözlenmiş olup bu yapıların splat çevrelerine yerleştiği gözlenmektedir. Şekil 6.32'teki yüksek büyütme SEM görüntüsünde bir splat içerisinde geçiş zonunu andıran yapılar mevcuttur. Bu yapıların dıştan içe doğru CaO ve TCP/TTCP fazlarından oluştuğu düşünülmektedir.



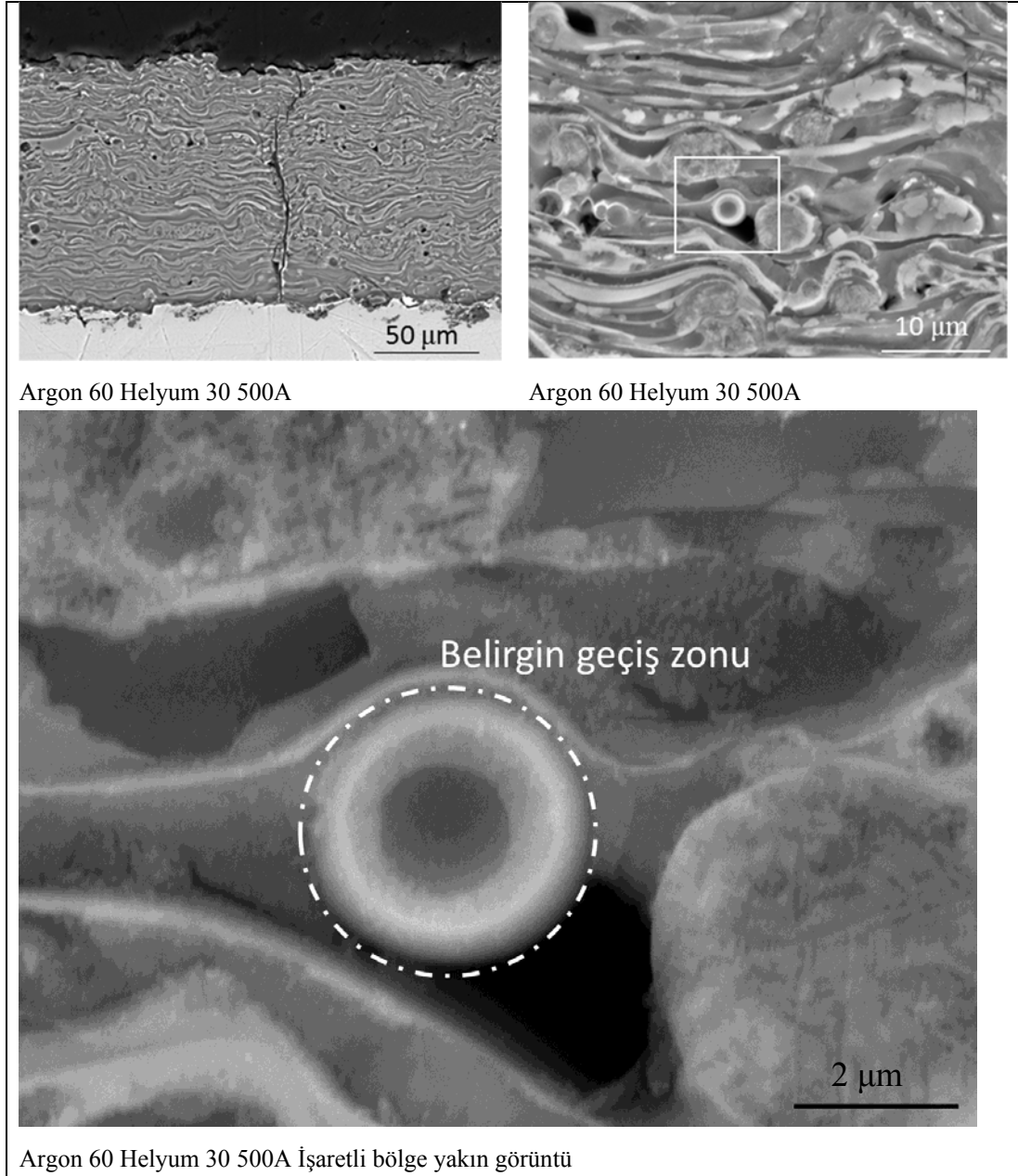
Şekil 6.32. A11 kodlu numunenin SEM Kesit görüntüleri.

500A akım değerinde ve 30µm boyutlu toz kullanılarak üretilen A12 kodlu kaplamanın SEM mikroyapı görüntüleri Şekil 6.33.'te verilmektedir. A11 kodlu numunenin görüntüleriyle karşılaştırma yapıldığında helyum debisindeki artışla kaplama yapısında belirgin bir fark gözlenmemiştir.



Şekil 6.33. A12 kodlu kaplamanın kesit SEM görüntüleri.

500A ve 30µm boyutlu tozdan üretilen A14 kodlu kaplamanın kesit SEM görüntüleri Şekil 6.34.'te verilmektedir.



Şekil 6.34. A14 kodlu numunenin SEM mikroyapı kesit görüntüleri.

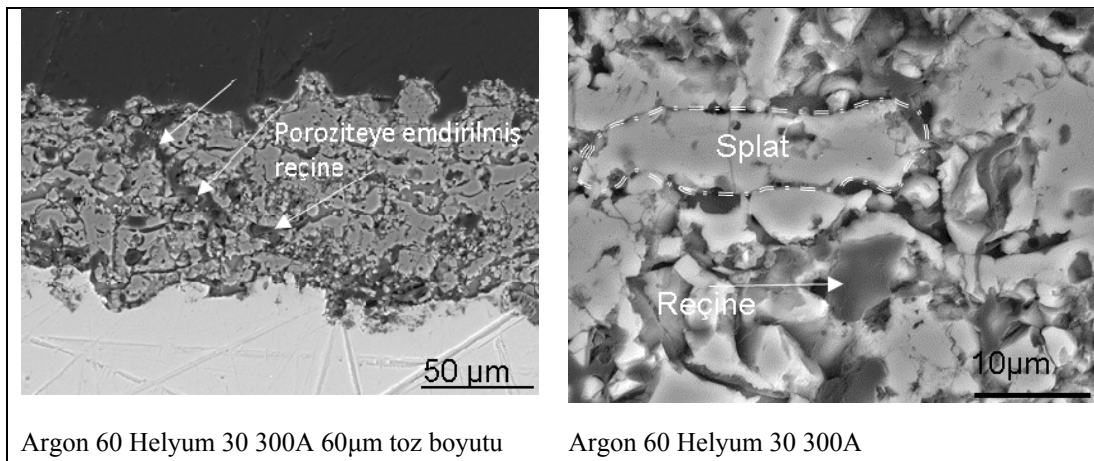
Artan argon gaz debisi ile birlikte 500A değerinde üretilen kaplamaların mikroyapılarında belirgin değişiklikler; splat çevrelerini kuşatan parlak bölgelerin azaldığı gözlenmiştir. Ayrıca Şekil 6.34.'te verilen yüksek büyütme görüntüde havada katılmış olan bir partikülün en dış kabuğunun daha parlak olduğu partikülün içine doğru ise renk kontrastının azaldığı dikkati çekmektedir. Bu oluşum artan argon miktarı ile birlikte bu geçiş zonunu daha belirgin hale getirdiği gözlenmiştir. Helyum gazının kaplama morfolojisine çok etkisinin olmadığı bunu yanı sıra akım miktarının

ise kaplamanın morfolojisinden ziyade faz yapısı üzerine etki ettiği SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır.

Tablo 5.3.'te verilen birincil parametrelerle üretilen numunelerin bir kısmı SEM analizlerinde irdelenmiş diğer parametrelerde üretilen kaplamalarda görülmüştür.

Toz boyutu değiştirilerek üretilen Z grubu kaplamalardan (60µm boyutlu toz kullanılarak üretilen kaplamalar) Z03 ve Z14 kodlu numunelerin mikroyapı görüntüleri Şekil 6.35.'te ve Şekil 6.36.'da sırasıyla verilmektedir.

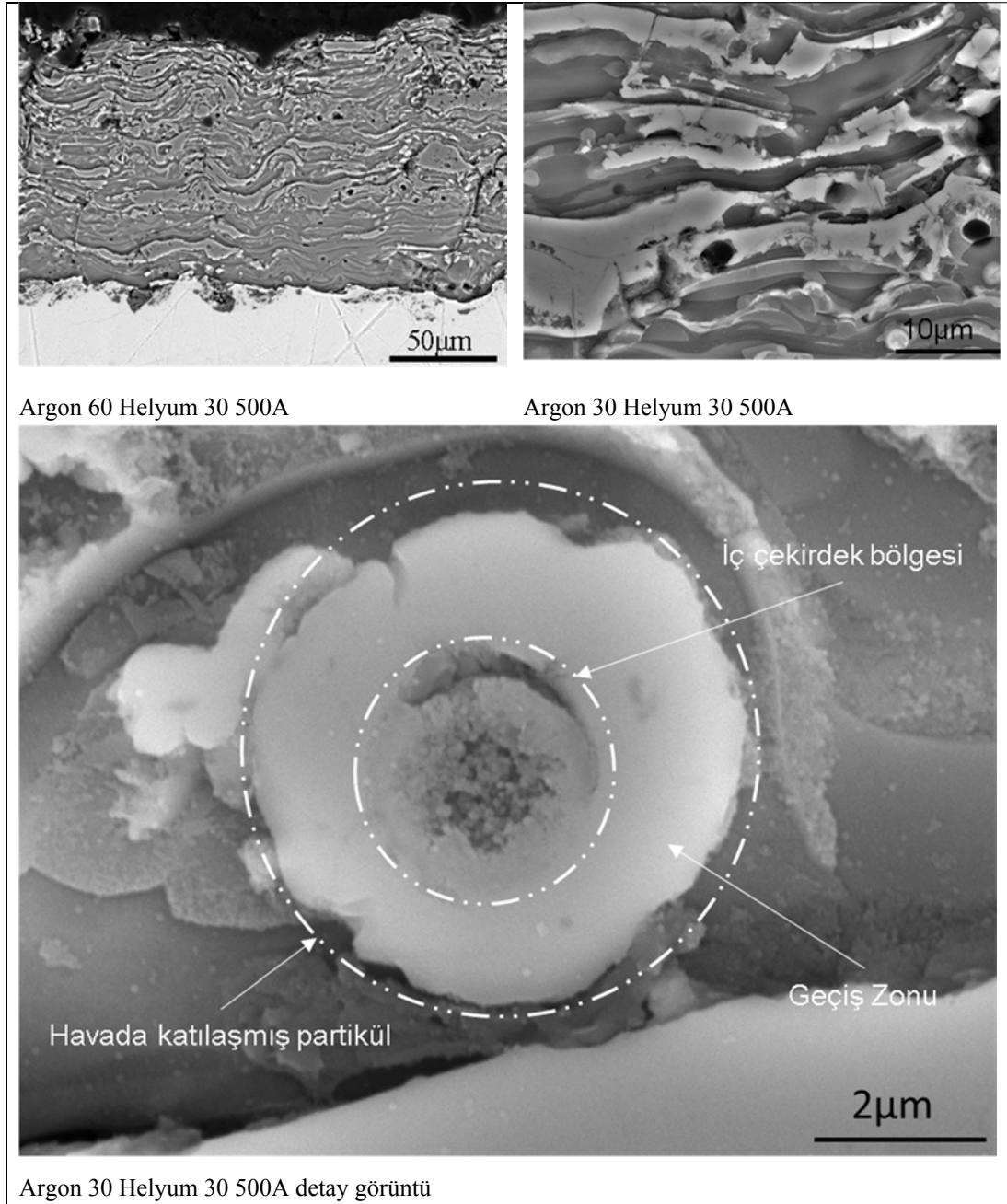
300A akım değerinde üretilen Z03 kodlu numunenin kesit mikroyapısı dikkate alındığında kaplama bünyesinde yoğun poroziteler bulunduğu kaplamanın genel olarak sadece yassılaştırmış kaba splatlardan yapılarından oluştuğu gözlenmiştir. Artan toz boyutu ile birlikte tozların daha az ergimesi sonucu kaplamanın yoğun tabaka yapısından uzaklaştığı görülmüştür. Düşük parçalanma istenilen HA kaplama uygulamalarında görülen bu zayıf ergime davranışı düşük parçalanmayı işaret etmesi olumlu bir sonuç olarak ortaya çıkmakla birlikte yapışma mukavemetini olumsuz etkileyeceği düşünülmektedir.



Şekil 6.35. Z03 Kodlu numunenin SEM Kesit mikroyapı görüntüleri.

60µm boyutlu toz kullanılarak üretilen kaplamalarda yüksek akım değeri (500A) ile birlikte yüksek oranda ergimenin daha fazla olduğu splat yapılarından anlaşılmaktadır (Şekil 6.37.). 30µm boyutlu toz kullanılarak üretilen kaplamalara benzer şekilde splat

çevrelerinde parlak yapılar gözlenirken benzer yapılar büyük boyutlu toz ile üretilen kaplama bünyesinde de görülmüştür. Şekil 6.36.'da yüksek büyütme SEM görüntüsünde ise havada katılaşmış bir partikülün detay görüntüsü verilmiş olup partikülün merkezinde başlangıç toz yapısından ergimeden kalmış yapının varlığı gözlenmiştir.



Şekil 6.36. Z14 kodlu numunenin SEM kesit mikroyapı görüntüleri.

Kesit mikroyapılarında toz boyutunun ergime davranışına etkili olduğu ve ergime davranışı ile birlikte kaplamanın porozite özelliklerine etki ettiği sonucuna

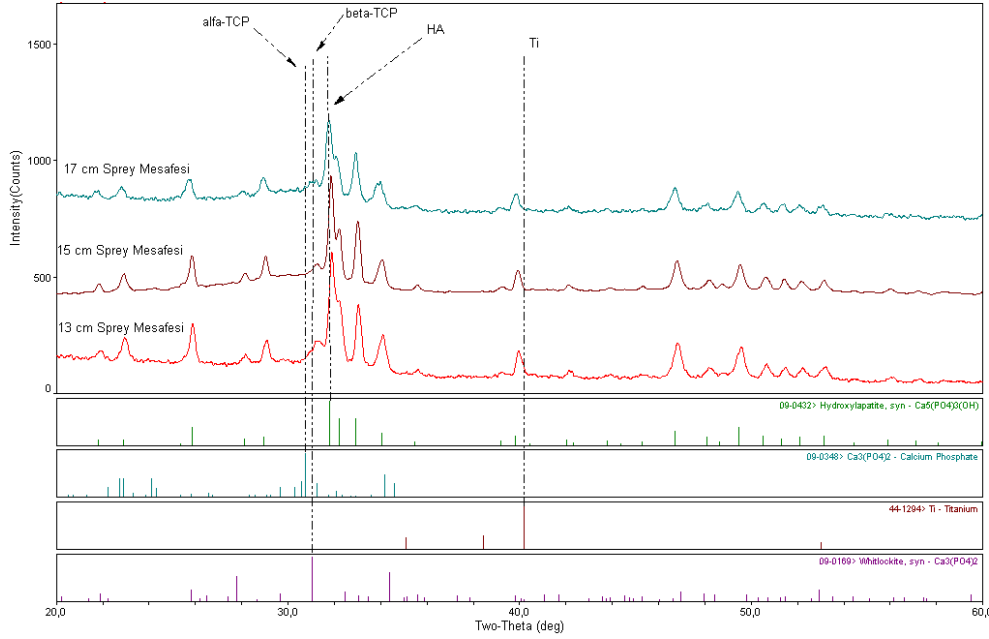
varılmaktadır. Ancak artan akım miktarı ile birlikte daha yüksek ergimenin gerçekleşmesi ile toz boyutunun etki derecesi azalmıştır.

6.2.3. İkincil püskürtme parametrelerinin değerlendirilmesi

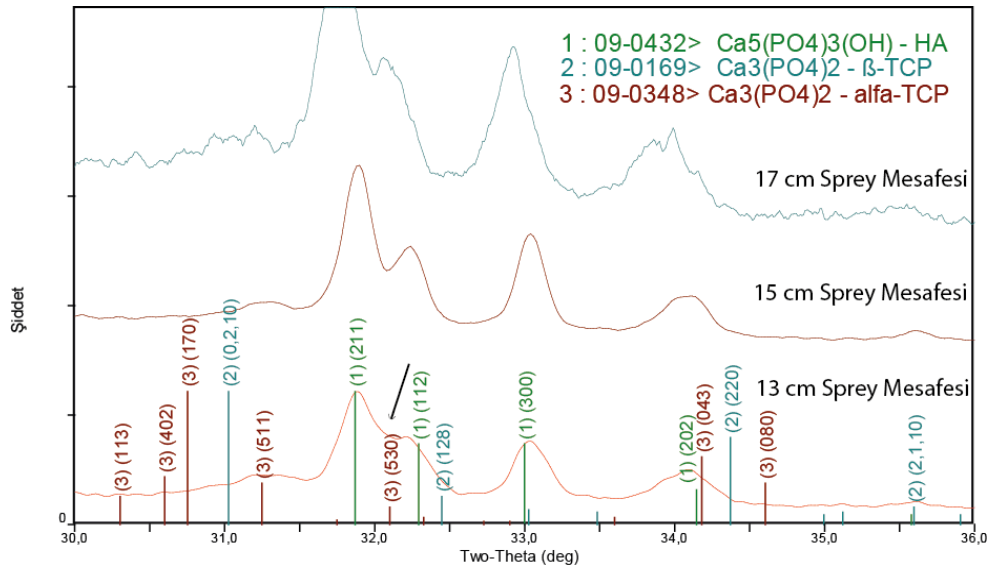
Birincil püskürtme parametrelerinde gözlenen en yüksek HA değerini veren iki parametre (1. Parametre A3-Z3: Argon 60 Helyum 50 Akım 300, 2. Parametre A4-Z4: Argon 60 Helyum 30 Akım 300) seçilerek diğer etkenlerden Tablo 5.4.'te verilen değerlere göre incelenmişlerdir. Söz konusu parametreler altlık sıcaklığı, sprey mesafesi, nozul iç çapı gibi etkenlerden oluşmakta ve bu etkenlere bağlı üretilen kaplamalar her iki toz boyutuna göre kurgulanmıştır. Ayrıca ikincil parametrelerde kaplama üretimi sadece 3 paso geçişi olacak şekilde gerçekleştirilmiş ve kaplama kalınlıklarının kıyaslanması ile süreç verimi göreceli olarak incelenmiştir.

6.2.3.1. İkincil parametrelerin faz yapısı üzerine etkileri

Birincil parametrelerden elde edilen sonuçlara göre seçilen optimum iki parametre alınarak oda sıcaklığındaki altlık üzerine 13-17 cm sprey mesafesinde püskürtülen kaplamalardan alınan XRD paternleri Şekil 6.37.'te verilmektedir. $31,25^\circ$ 'de gözlenen pikin artan sprey mesafesi ile şiddet değerinde bir azalma olduğu gözlenmektedir. Bu noktadaki pik β -TCP fazının $31,02^\circ$ 'de verdiği %100 (0 2 10) piki ile α -TCP fazının (511) pikinin bileşke şiddetlerine işaret etmektedir. Şekil 6.38'de $30-36^\circ$ arasında görülen bir bileşke pik olduğu anlaşılmaktadır. Şekilde ayrıca $32,10^\circ$ 'de ok ile işaretlenen bölgedeki derinliğin azalması α -TCP fazının (5 3 0) düzleminden gözlenen pik şiddetinden kaynaklanmaktadır. Dolayısı ile artan sprey mesafesinde bu bölgede gözlenen çukur artmakta ve α -TCP fazının azaldığına ayrıca işaret etmektedir. Dolayısıyla artan sprey mesafesi daha yüksek sıcaklıkta açığa çıkan α -TCP fazının miktarında bir azalma artan sprey mesafesine bağlı olarak partikülün uçuş süresinin artmasına dolayı gerçekleşen yavaş soğuma nedeniyle β -TCP fazının daha belirginleştiği görülmektedir.

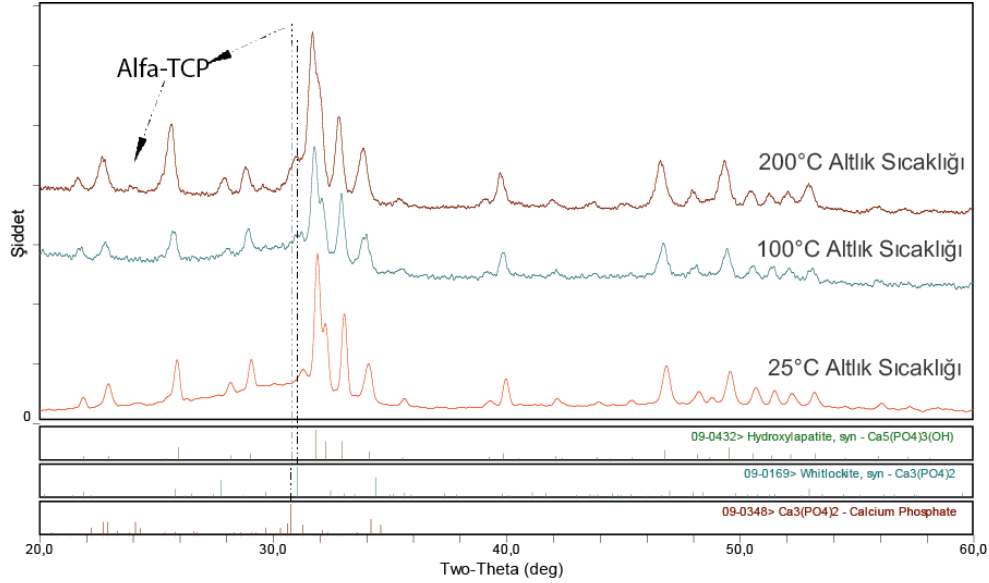


Şekil 6.37. Oda sıcaklığında altlık üzerine 30 μm toz kullanılarak püskürtülen kaplamaların sprej mesafesine göre XRD paternleri.



Şekil 6.38. Sprej mesafesine bağlı olarak çizilmiş XRD paternlerinin 30-36° arası detay görünümü.

15cm sprej mesafesinde ve titanyum altlığın ısıtılarak (100, 200°C) yapılan kaplama işlemlerinde (Argon 60, Helyum 50, 30 μm boyutlu toz) artan altlık sıcaklığına bağlı olarak yapılan XRD analizi Şekil 6.39.'da verilmektedir. Altlık sıcaklığının artması ile birlikte kaplama bünyesinde bulunan karışık α ve β TCP fazlarından α -TCP fazı daha belirgin hale gelmeye başlamıştır. Ayrıca kaplama bünyesinde daha önce de gözlenen amorf fazın varlığı her üç altlık sıcaklığında da birbirine yakın değerlerde gözlenmiştir.

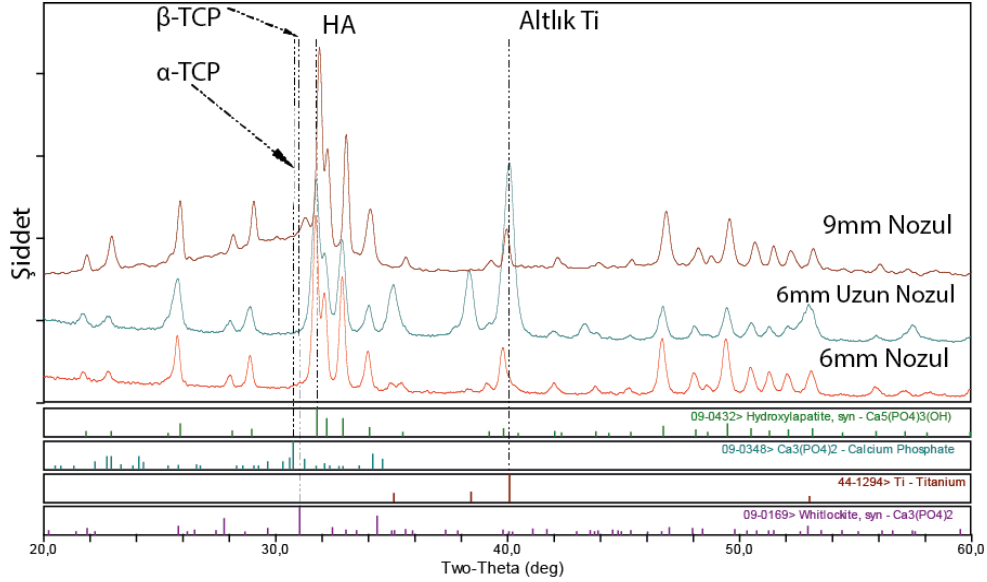


Şekil 6.39. Değişen altlık sıcaklıklarında 30 µm toz ile üretilen kaplamaların XRD analizleri.

Altlık sıcaklığı ve spray mesafesine bağlı olarak kaplama üretimleri, plazma jetinin hızlanma özelliğini diğer bir ifadeyle partiküllerin plazma jetinde kalma süresini değiştiren farklı nozul tipleri kullanılarak tekrarlanmıştır. Kullanılan nozul plazma jetini hızlandırması ile plazma jeti içerisinde enjekte edilen partiküllerin plazma jeti içerisinde kalma süresini (dwell time) ısı transferi süresini azaltarak daha düşük sıcaklıklarda kaplama yapılmasına olanak sağlayacaktır. Nozul tipi ve altlık sıcaklıklarına bağlı olarak 15cm spray mesafesinde ve 30µm boyutlu toz kullanılarak üretilen kaplamaların XRD analizleri 25 ° C altlık sıcaklığı için Şekil 6.40.'da ve 200°C altlık sıcaklığı için ise Şekil 6.41.'de verilmektedir.

Düşük altlık sıcaklığında 6mm çapında uzun nozul kullanılarak üretilen kaplamada altlıktan gelen Ti piki en yüksek olarak gözlenmektedir. 6mm normal nozul kullanılarak üretilen kaplamalarda ise Ti piki hala görülmekte olup ancak şiddet değerinin azaldığı görülmektedir. 9 mm nozul kullanılarak üretilen kaplamalarda ise α - β TCP fazları meydana gelmiştir. Neredeyse hiç parçalanma göstermemiş tamamen HA yapısına ait piklerden oluşan kaplama, 6mm uzun nozul ile elde edilmiş olup ancak aynı paso sayısında üretilmelerine rağmen daha düşük kaplama kalınlığı vererek birikme veriminin olumsuz yönde etkilediği anlaşılmıştır. Küçük çaplı nozul kullanılması durumunda plazma gazları nozuldan daha yüksek hızlarda çıkarak tozların plazma jeti içerisinde kalma süresini kısaltmış ve parçalanmayı en aza indirmiştir. Birikme verimi açısından her ne kadar dezavantaj olarak görülse de

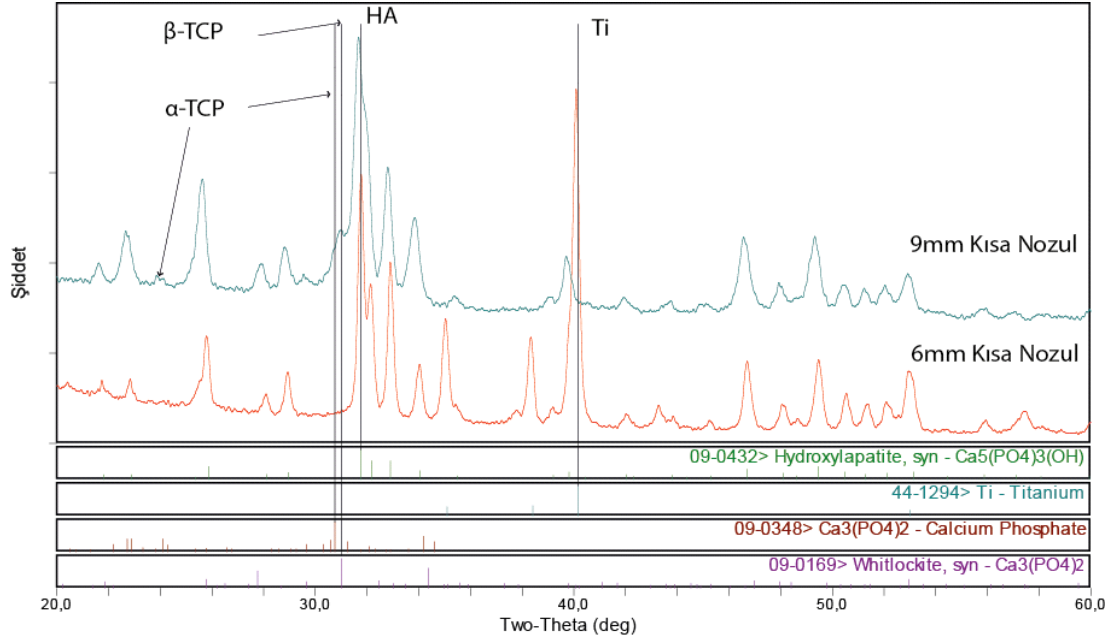
yüksek oranda HA birikmeye imkan vermesi açısından avantaj sağlayacağı düşünülmektedir.



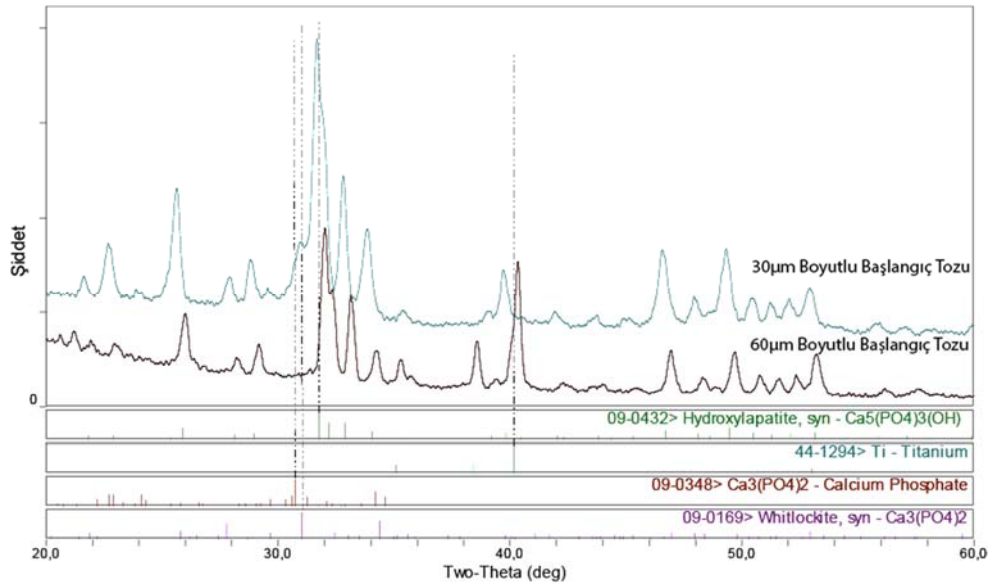
Şekil 6.40. 25°C altlık sıcaklığında üretilen kaplamaların nozul tiplerine göre faz yapıları.

Şekil 6.41’de 200°C altlık sıcaklığında iki farklı tip nozul ve 30 µm toz ile üretilen kaplamaların XRD analizleri verilmektedir. Oda sıcaklığında üretilen kaplamalara benzer etkiler gözlenmektedir.

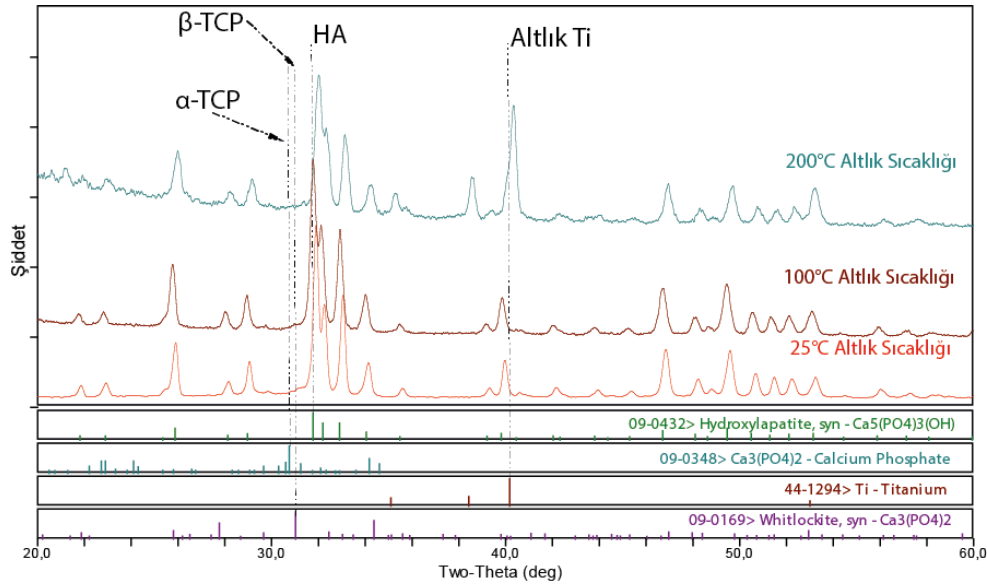
9mm çaplı nozul ve 200°C altlık sıcaklığında üretilen değişik toz boyutlu kaplamaların XRD analizleri Şekil 6.41’de verilmektedir. 60µm boyutlu toz ve 9mm çaplı nozul ile 200°C altlık sıcaklığında üretilen kaplamada, çekme gerilmesi barındıran malzemelerde gözlenen kayma, XRD analizleri incelendiğinde tüm pikler için geçerlidir. Şekil 6.43.’te 60µm boyutlu toz ile 9mm çaplı nozul kullanılarak değişik altlık sıcaklıklarında üretilen kaplamaların XRD analizleri verilmektedir.



Şekil 6.41. 200°C Altık sıcaklığında farklı nozullar ile üretilen kaplamaların XRD analizleri.



Şekil 6.42. 9mm çaplı nozul ve 200°C altık sıcaklığında değişik toz boyutunda üretilen kaplamaların XRD analizleri.



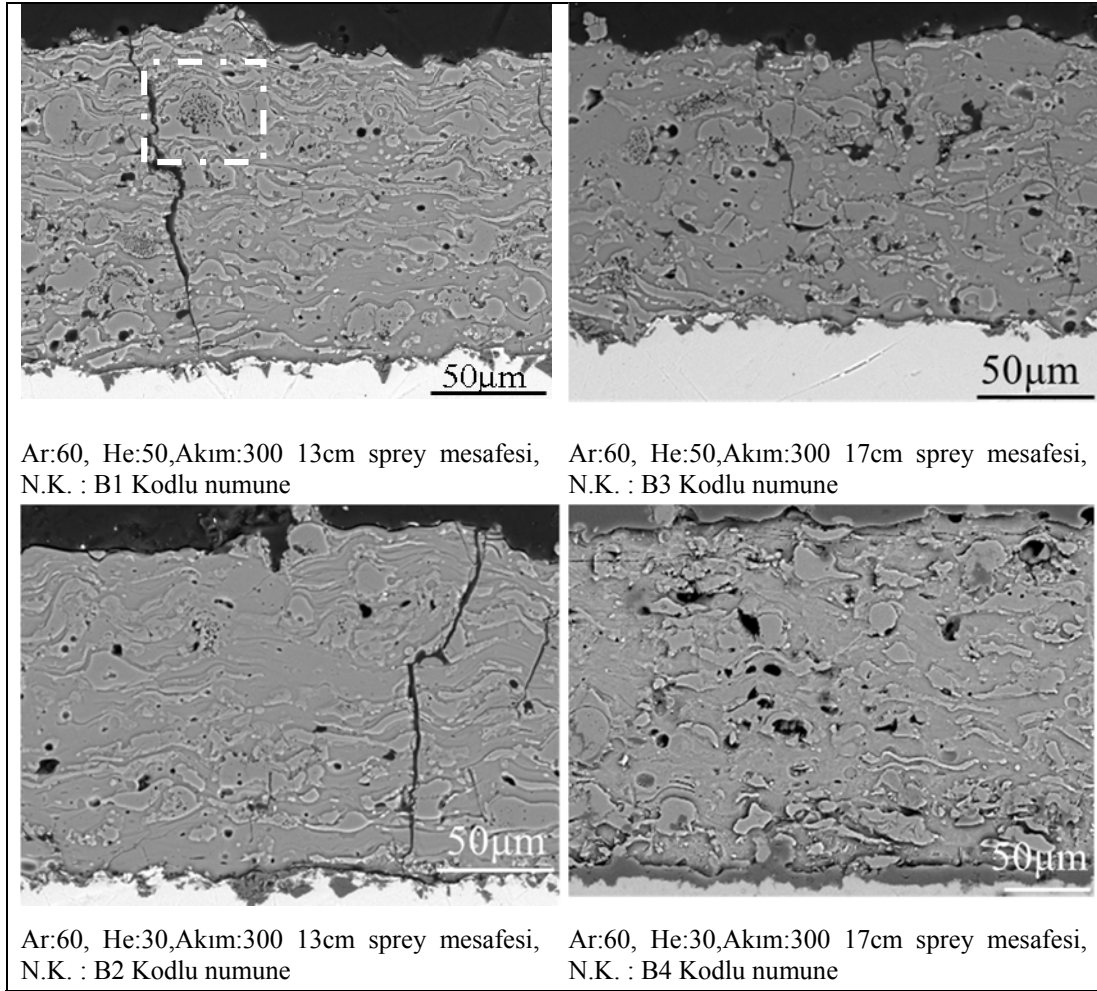
Şekil 6.43. 9mm çaplı nozul ile 60µm boyutlu toz kullanılarak değişik altlık sıcaklığında üretilmiş kaplamaların XRD analizleri.

İkincil parametrelerin; sprej mesafesi, altlık sıcaklığı ve nozul tipinin kaplamanın faz yapılarına olan etkileri her iki toz boyutunda (30-60µm) değerlendirilmiştir. Kaplama üretiminde farklı altlık sıcaklıklarında kaplamada amorf miktarını azaltacağı öngörülmüş olmakla birlikte amorf yapısında belirgin bir değişim gözlenmemiştir. Sadece kaplama faz yapısında çok etkin olmamakla beraber α - β TCP dönüşümleri gözlenmiştir. Ayrıca artan altlık sıcaklığında kaplamaların piklerinde sağa doğru kaymalar tespit edilmiştir. Sprej mesafesinin etkisi de benzer şekilde α - β TCP fazlarının dönüşümüne etki ettiği gözlenmiştir. Değişik nozul çaplarında üretilen kaplamalarda ise 6mm çaplı uzun tip nozul kullanılması durumunda kaplama yapısının tamamen HA yapısından oluştuğu gözlenmiştir.

6.2.3.2. İkincil parametrelerin kaplama mikroyapısı üzerine etkisi

6.2.3.2.1. Sprej mesafesinin etkisi

30µm boyutlu toz ve 9mm çaplı nozul ile değişik sprej mesafelerinde üretilen kaplamaların kesitinden alınan mikroyapı görüntüleri Şekil 6.44'de verilmektedir. Değişik sprej mesafesinde üretilen kaplamaların porozite miktarına bağlı olarak yapılan değerlendirme sonucunda porozitenin ciddi bir şekilde etkilenmediği görülmüştür.

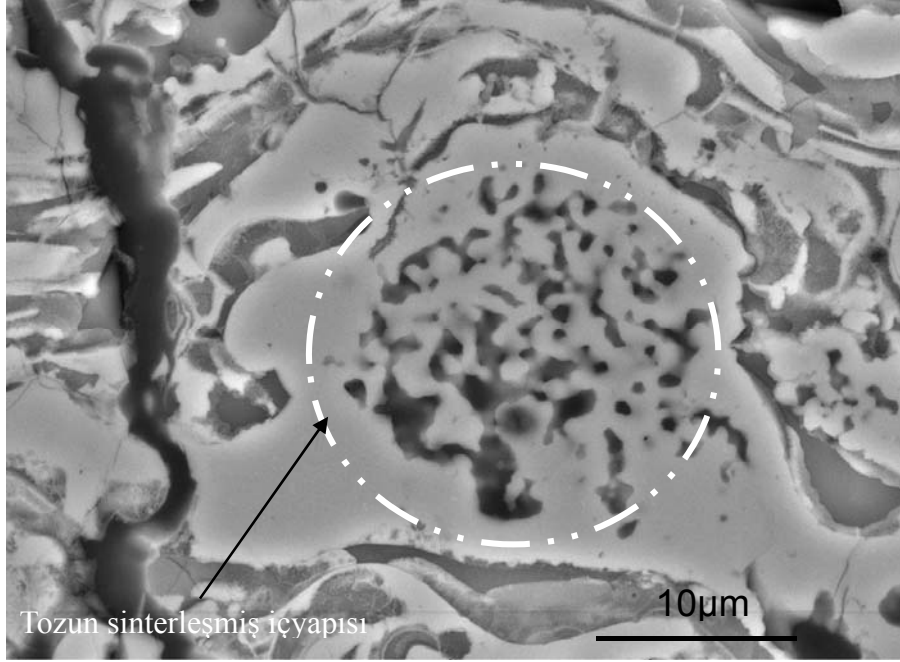


Şekil 6.44. 30µm boyutlu toz ve 9mm çaplı nozul ile değişik sprej mesafesinde üretilen kaplamaların kesit SEM mikroyapı görüntüleri.

Diğer taraftan 13cm sprej mesafesinde kaplama kalınlığı boyunca gözlenen soğuma çatlakları artan sprej mesafesi ile birlikte ciddi oranda azalma gösterdiği diğer bir bulgu olmaktadır. Bu sprej mesafelerinde diğer en iyi parametre olan değişen helyum değerlerinde ise pek ciddi farklılıklar gözlenmemektedir. Aynı paso sayısında üretilen kaplamaların kaplama kalınlıklarının değişen sprej mesafesi ve değişen He gaz debisinden etkilenmediği gözlenmemiştir.

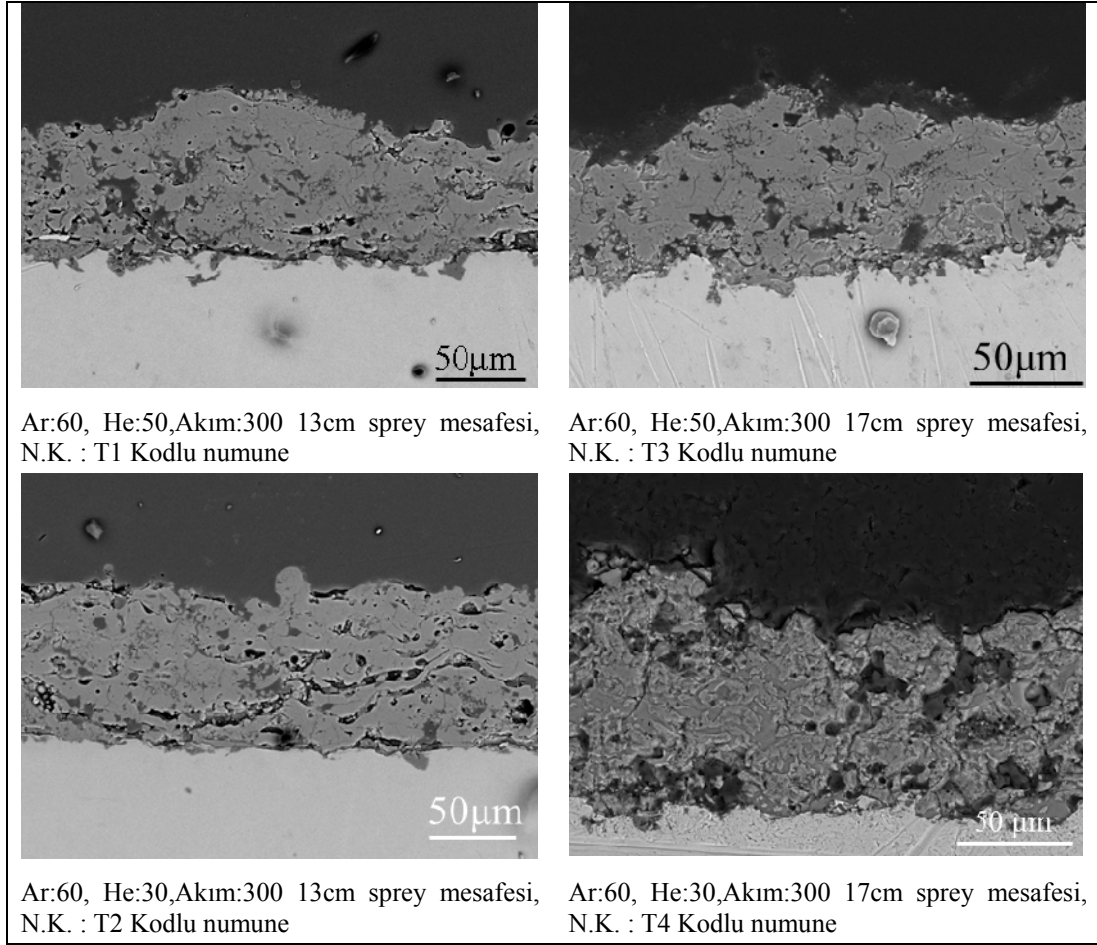
Şekil 6.44.'te kesit görüntüsü verilen B1 kodlu numunenin işaretlenmiş bölgesinin yüksek büyütme SEM görüntüsü Şekil 6.45.'te verilmektedir. Daire içerisinde gösterilen bölgede başlangıç tozunun orijinal yapısını kısmen koruduğu ancak edilmiş ince partiküller arasında sinter boyunları verdiği gözlenmiştir. Bu etki 30µm boyutlu

toz ile 9mm nozul kullanılarak üretilen 13cm ve 17cm sprej mesafelerinin tümünde gözlenmiştir.



Şekil 6.45. B1 kodlu numunenin yüksek büyütmedeki SEM görüntüsü.

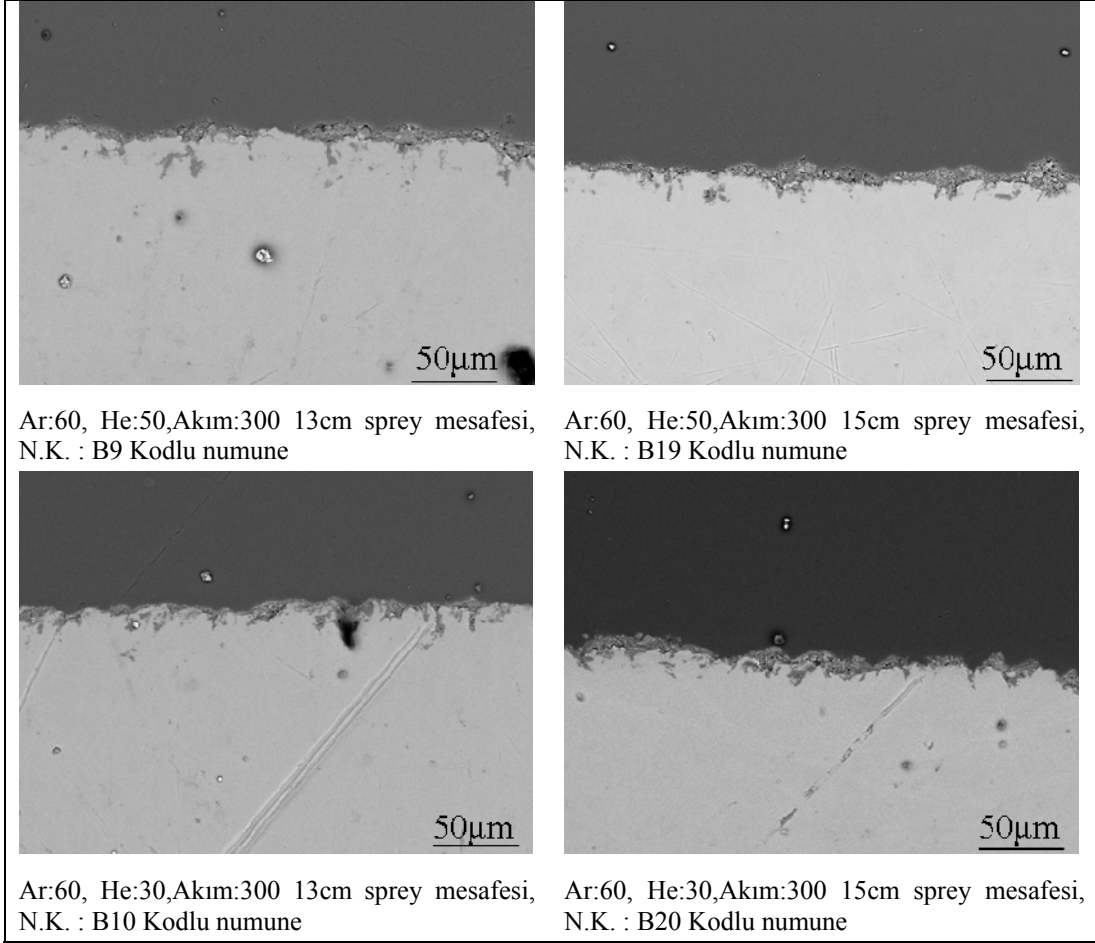
Kaba taneli toz ile üretilen kaplamaların kesit mikroyapı görüntüleri Şekil 6.46.'da verilmektedir. İnce taneli tozlarda gözleendiği gibi artan sprej mesafesi ile kaplamaların kalınlıklarında herhangi bir değişim gözlenmemiş porozite miktarlarında bir kısım artış yanı sıra artan sprej mesafesi ile splatların yassılaşıması azalmıştır. İnce taneli toz ile üretilmiş kaplamalar ile büyük taneli tozlar ile üretilmiş kaplamalar kıyaslandıklarında toz boyutunun mikroyapıya etki ettiği görülmektedir. Büyük boyutlu toz kullanıldığında mikroyapıda gözlenen porozite miktarında artış gözlenmektedir. Yüksek helyum debisinde sprej mesafesi kaplama mikroyapısına etki göstermemekte iken, düşük helyum gazı debisinde artan sprej mesafesi ile kaplama daha poroz bir hale gediği anlaşılmaktadır.



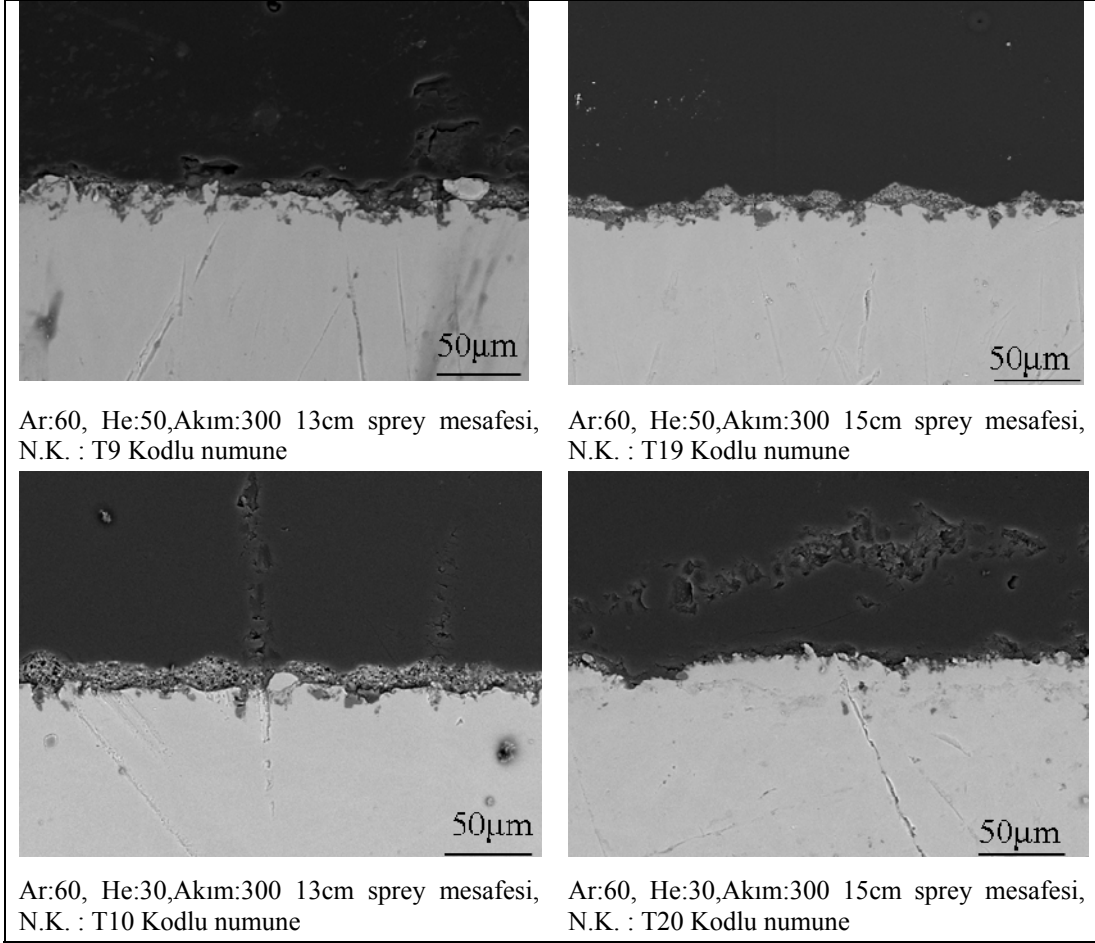
Şekil 6.46. 60µm boyutlu toz ve 9mm çaplı nozul ile değişik spray mesafesinde üretilen kaplamaların kesit SEM mikroyapı görüntüleri.

6mm uzun nozul tipi ile farklı spray mesafelerinde üretilen kaplamaların kesit SEM mikroyapı görüntüleri Şekil 6.47’de verilmektedir. Bu nozul tipinde kaplamada 3 paso sonunda çok az birikme gözlenmiş ve birikme verimi kullanışlı olmayacak şekilde yetersiz kaldığı gözlenmektedir.

Kaba taneli toz kullanılarak tekrarlanan bu parametreler ile elde edilen kaplamaların kesit görüntüleri Şekil 6.48.’de verilmektedir. Toz boyutu değiştirildiğinde 6mm uzun nozul kullanılarak üretilen kaplamalarda ince taneli tozlar ile elde edilen bulguların aynısı gözlenmektedir. Bu tipte bir nozul ile ne ince ne de kaba taneli tozlar birikme verimi çok düşük olmasına rağmen XRD analizlerinde gözlenen en düşük parçalanma göstermiştir. Bu anlamda ilk katman kaplamaların üretimi dar çaplı tip bir nozul ile üretimi gerçekleştirilmesi halinde az parçalanma ve düşük amorf oranı elde edilebileceği sonucuna varılmaktadır.

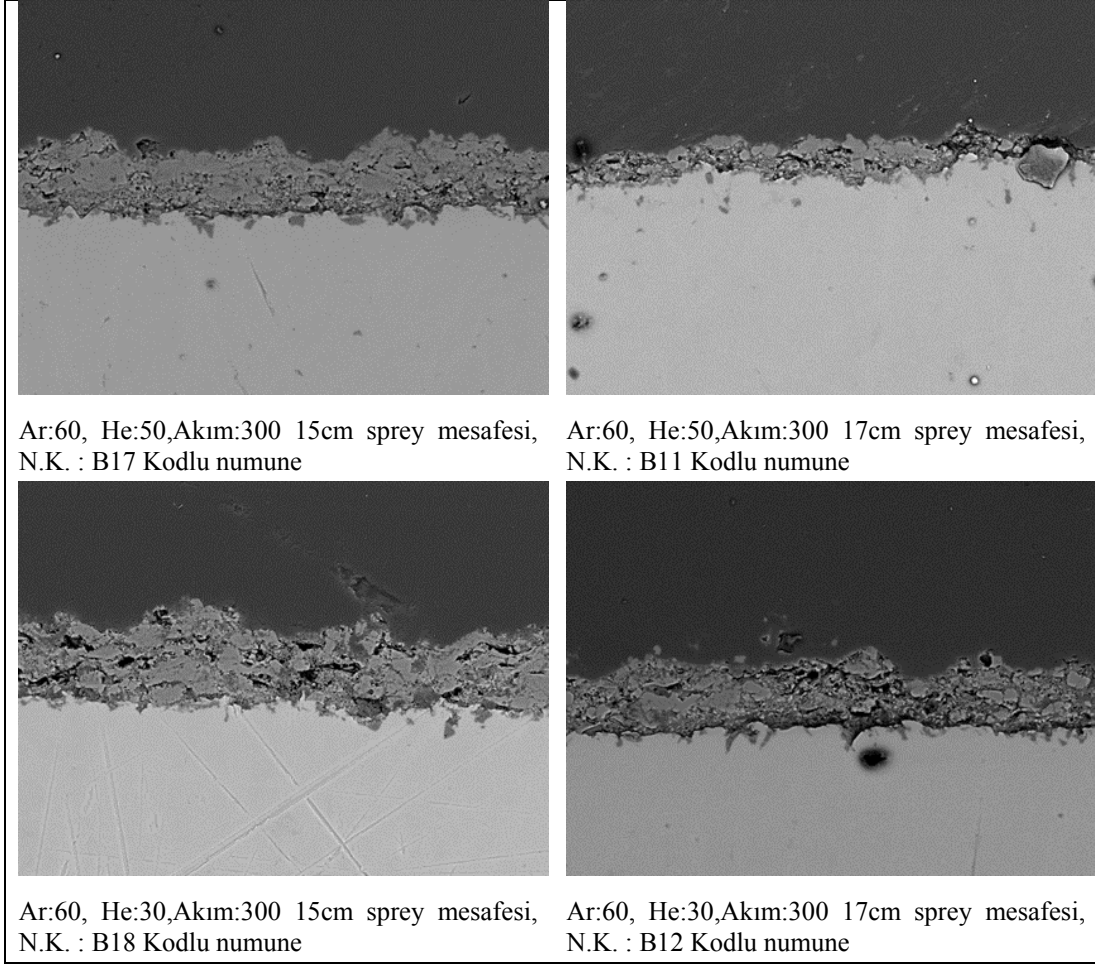


Şekil 6.47. 6mm çaplı uzun nozul ile 30µm boyutlu toz kullanılarak üretilen kaplamaların değişik sprej mesafesine bağlı olarak kesit SEM görüntüleri.



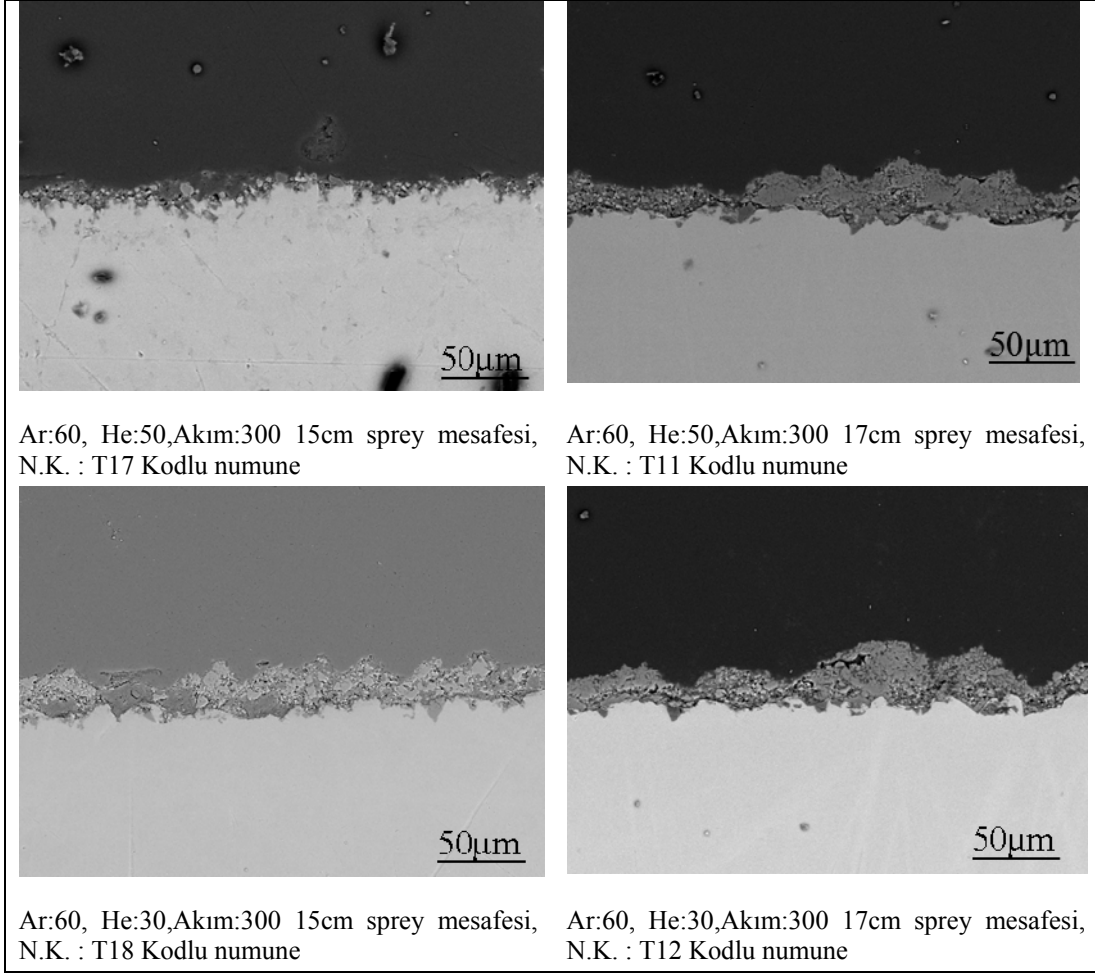
Şekil 6.48. 6mm çaplı uzun nozul ile 60µm boyutlu toz ile farklı sprej mesafelerinde üretilen kaplamaların SEM kesit görüntüleri.

6mm çaplı normal nozul ile değişen sprej mesafelerinde 30µm boyutlu toz kullanılarak üretilen kaplamaların SEM kesit görüntüleri Şekil 6.49'da verilmektedir. Nispeten kısa nozul kullanıldığında kaplama veriminde belirgin bir artış olduğu gözlenmektedir. XRD verilerinde ise neredeyse hiç parçalanma gözlenmeyen bu nozul ile üretilen kaplamalarda porozite görülmemiştir. Vücut içerisinde kullanılan bu tür HA kaplı malzemelerde beklenen belirli oranda porozite içeriği istenildiğinden olumsuz bir yan olarak ortaya çıkmaktadır.



Şekil 6.49. 6mm kısa nozul ile 30µm boyutlu toz kullanılarak değişik sprej mesafesinde üretilen kaplamaların SEM Kesit görüntüleri.

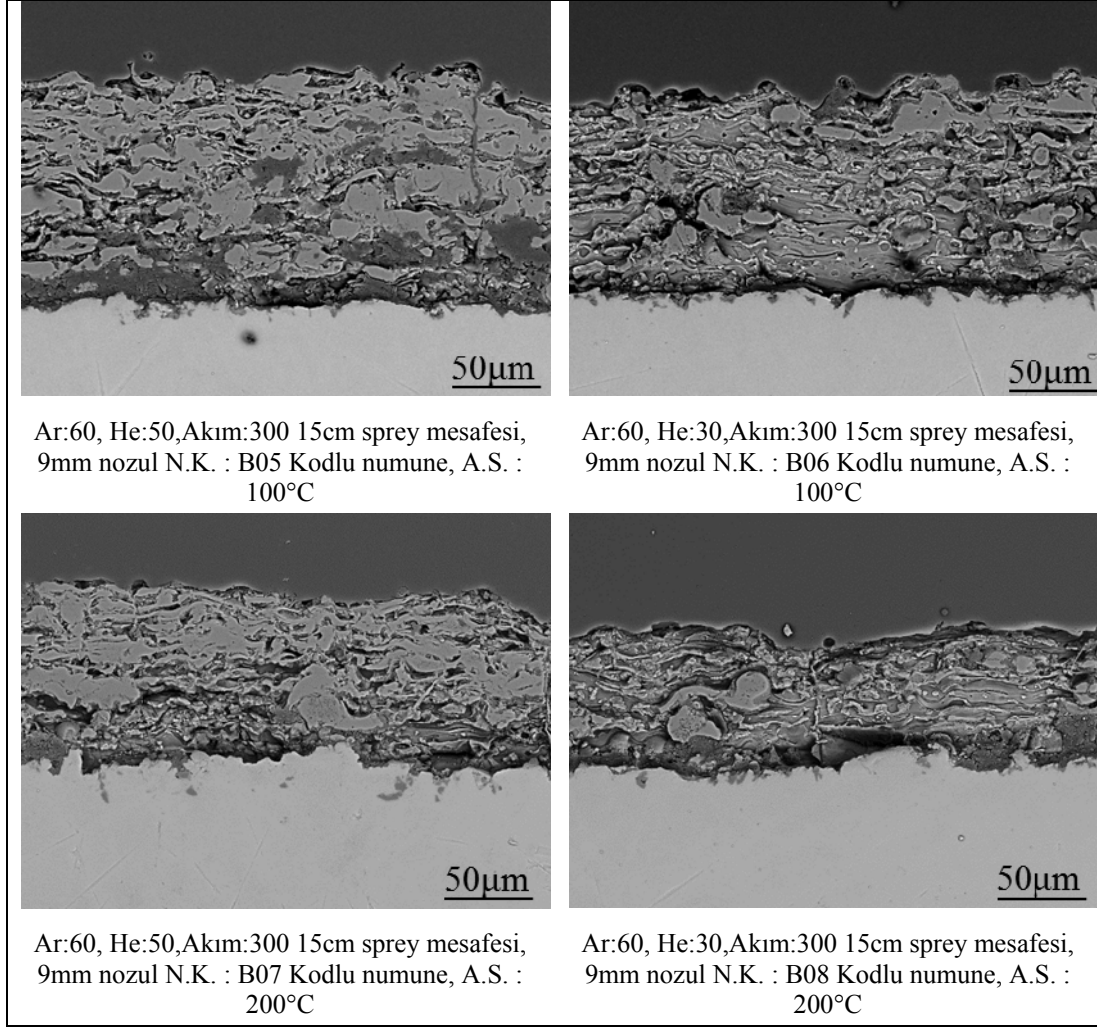
60µm boyutlu toz ve 6mm kısa nozul ile 15-17cm sprej mesafelerinde üretilen kaplamaların kesit görüntüleri Şekil 6.50.'de verilmektedir. Bu toz boyutunda elde edilen veriler ince taneli tozdan üretilen kaplamalara benzerlik göstermektedir. Sadece gözlenen porozite miktarlarında bir azalma olduğu dikkat çekmektedir.



Şekil 6.50. 6mm kısa nozul ile 60µm boyutlu toz kullanılarak değişik sprej mesafesinde üretilen kaplamaların SEM Kesit görüntüleri.

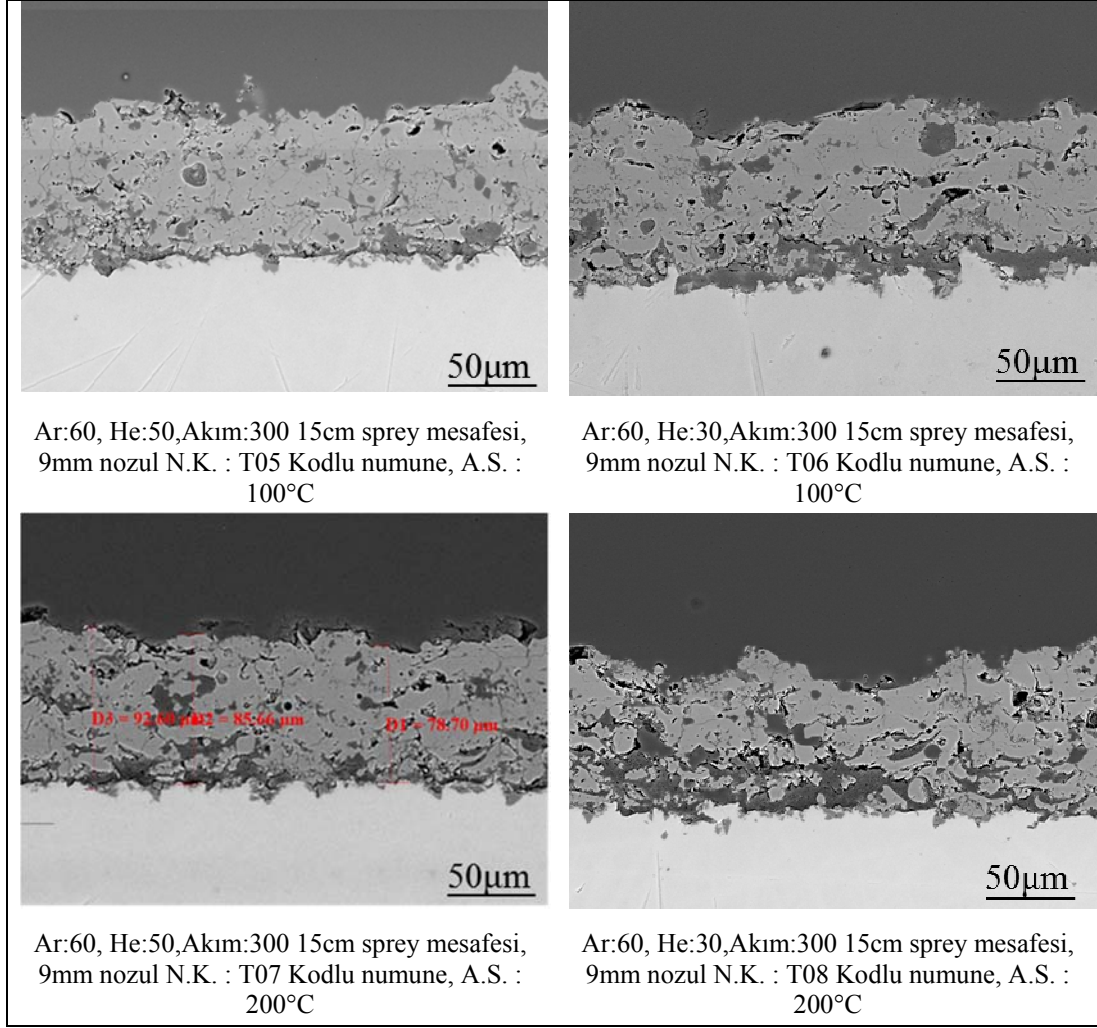
6.2.3.2.2. Altık sıcaklığının etkisi

İnce taneli toz kullanılarak 9mm nozul üretilen kaplamaların kesit görüntüleri Şekil 6.51.'de verilmiştir. Birincil parametrelerde üretilen kaplamalar 25° sıcaklığındaki altık üzerine püskürtülmüş ve elde edilen mikroyapılar Şekil 6.31'de verilmiştir. Artan sıcaklığının artması sonucu kaplamalarda yapışma problemleri ortaya çıkmış bunun yanı sıra porozite miktarlarında bir değişim olduğu gözlenmiştir.



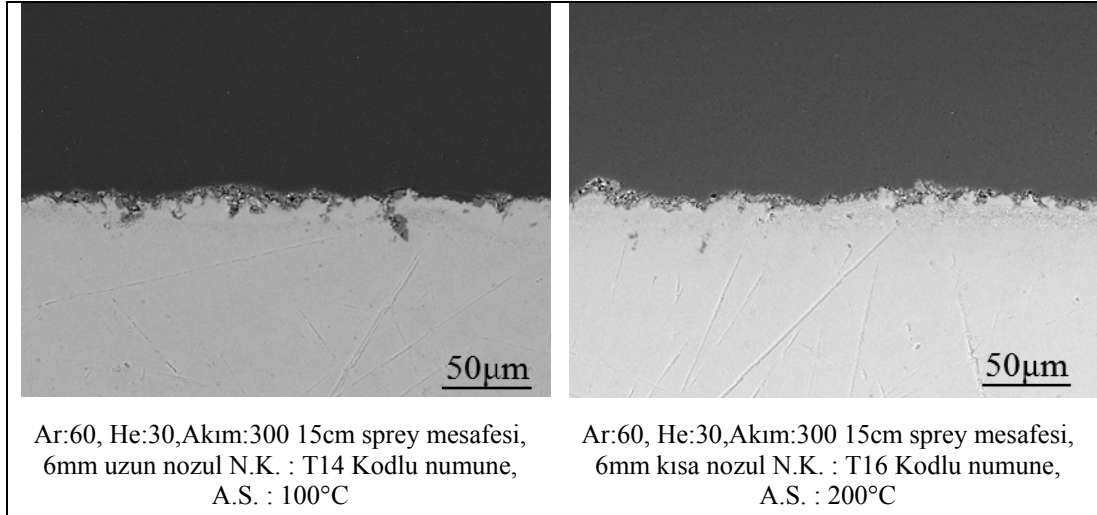
Şekil 6.51. 9mm nozul ve 15cm sprej mesafesinde artan altlık sıcaklığına bağlı üretilen kaplamaların kesit SEM görüntüleri.

60µm boyutlu toz ile 100 ve 200°C altlık sıcaklıklarında üretilen kaplamaların kesit görüntüleri Şekil 6.52.'de verilmektedir. Artan altlık sıcaklığı ile birlikte kaplamalarda yapışma problemlerinin ortaya çıktığı altlık-kaplama arayüzeyinden anlaşılmaktadır. Şekil 6.52.'de karşılaştırmalı olarak verilen farklı helyum gaz debilerinin ise kaplama yapısına etki etmemiştir.



Şekil 6.52. Artan altlık sıcaklığına bağlı olarak 9mm çaplı nozul ve 60µm boyutlu toz kullanılarak üretilen kaplamaların SEM görüntüleri.

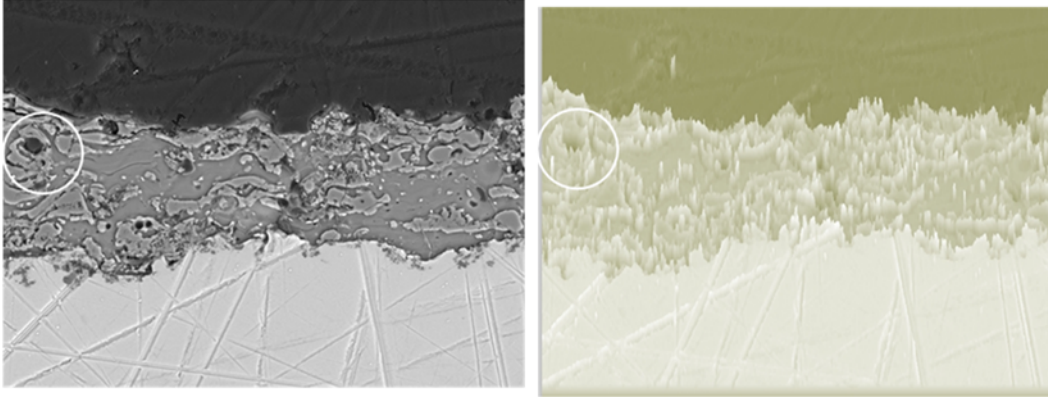
6mm çaplı uzun ve kısa nozul ile üretilen kaplamaların sadece 100-200°C altlık sıcaklığı için kesit görüntüleri Şekil 6.53.'te verilmektedir. Daha önce değerlendirmesi yapılan ve 25°C altlık sıcaklığında 6mm uzun nozul kullanılarak üretilen kaplamalarda birikme veriminin düşük olduğu tespit edilmiş aynı durum 100 ve 200°C'de üretilen kaplamalarda da görülmüştür. 30µm ve 60µm boyutlu tozlar kullanılarak üretilen kaplamalar dar çaplı nozullarda yetersiz kalınlık elde edildiğinden dolayı altlık sıcaklığının etkisinden bahsedilecek somut verilere ulaşamamıştır.



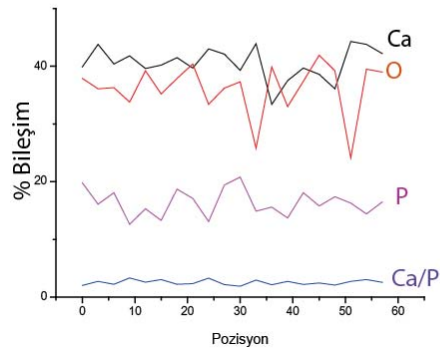
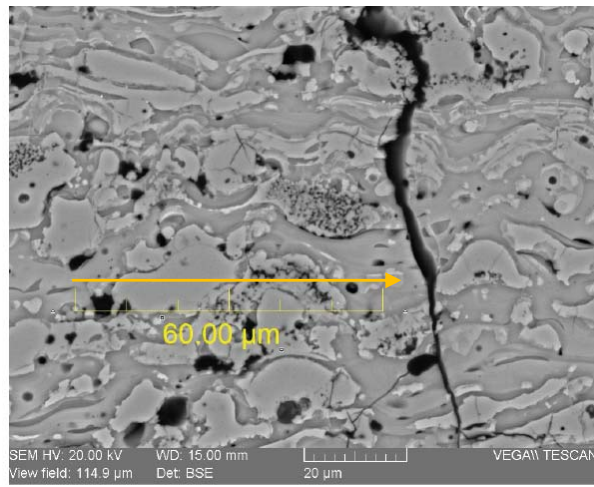
Şekil 6.53. Değişen altlık sıcaklığı ve nozul tipine göre kaplama SEM görüntüleri.

6.2.4. Kaplama oluşum özellikleri

Birincil ve ikincil deney parametreleriyle üretilen kaplamaların kesit görüntülerinde irtifa farkları olduğu ayrıca bu irtifa farklarının farklı fazların sertlik değerlerinin ve çözünme özelliklerinin farklılıklarından kaynaklandığı daha önce ifade edilmiştir. Ayrıca kaplamalarda artan altlık sıcaklığı ile birlikte altlık-kaplama arayüzeyinde ayrılmalar olduğu görülmüş ve bu etkilerin temelde kaplama oluşumundan sürecinden kaynaklandığı sonucuna varılmaktadır. Kaplamaların aynı metalografik hazırlama aşamalarına tabi tutulmasına rağmen tabaka bünyesinde görülen yükseklik farkları SEM ile alınan topografik görüntülere bağlı olarak değerlendirilmiştir. Şekil 6.54.'te verilen görüntü Tablo 5.3.'te A3 kodu ile verilen parametreyle üretilen kaplamanın kesit ve üç boyutlu yapısını göstermektedir. Aslında püskürtme sırasında tek bir splat tanesinin parçalanma reaksiyonları sonunda birden fazla fazlardan oluşmasından dolayı yükseklik farkı olduğu değerlendirilmektedir. Literatürde genel olarak HA yapısının Ca/P oranı 1,67 olduğu belirtilmektedir ve TCP fazları için bu oranın 1,5 değerine tekabül etmektedir. TTCP fazı için ise 2,0 olduğu belirtilmektedir. Splat yapılarının EDX analizlerinde bu sonuçlara yakın değerler çıkması beklenmektedir. Şekil 6.55.'te verilen çizgi analizinde splat içinde Ca/P oranının yükselerek HA ve/veya OAP mineraline denk geldiği splat dışında ise Ca/P oranının düşerek TCP fazına denk geldiği anlaşılmaktadır.



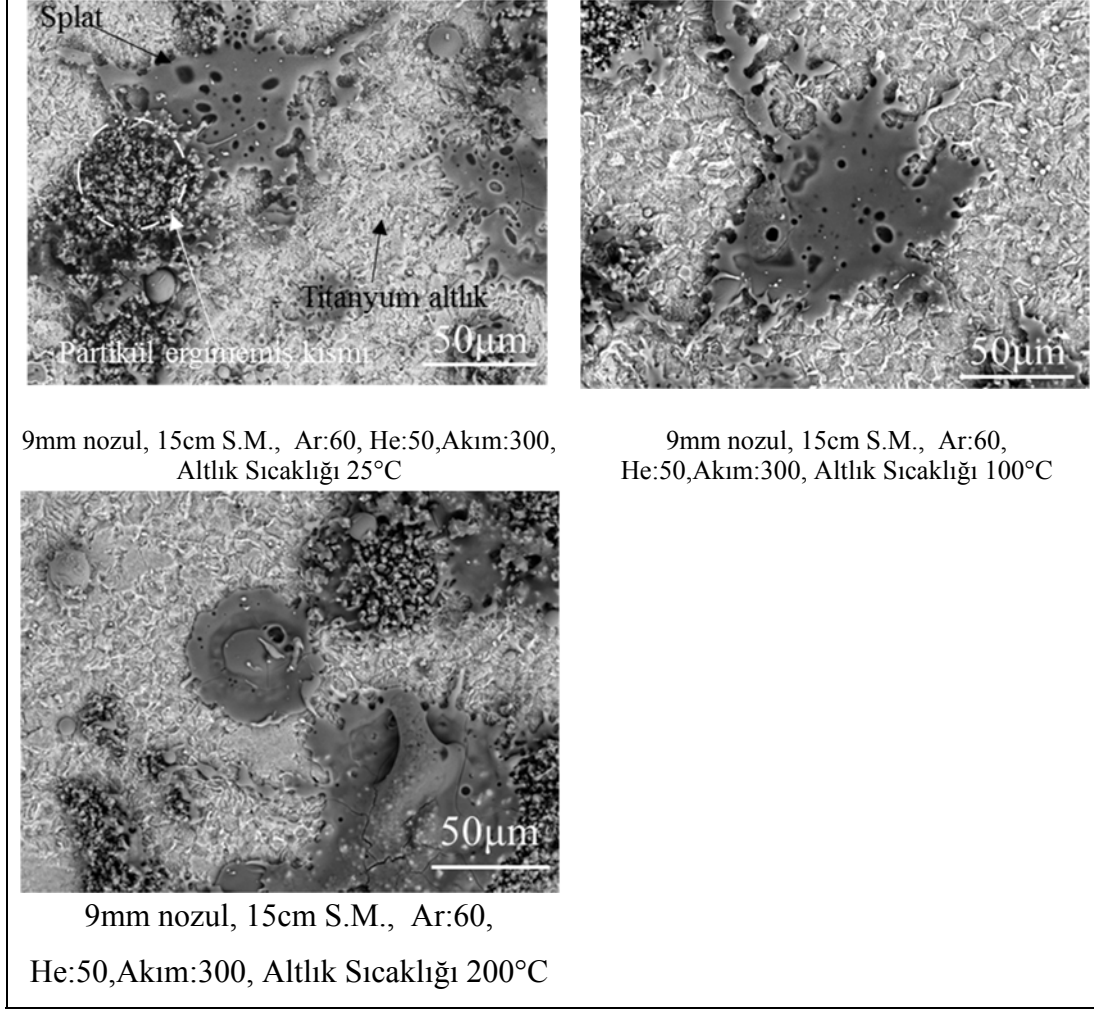
Şekil 6.54. A3 kodlu numunenin BSE ve üç boyutlu SEM görüntüleri.



Şekil 6.55. Kaplamanın belirli bölgesine uygulanan çizgi analizi.

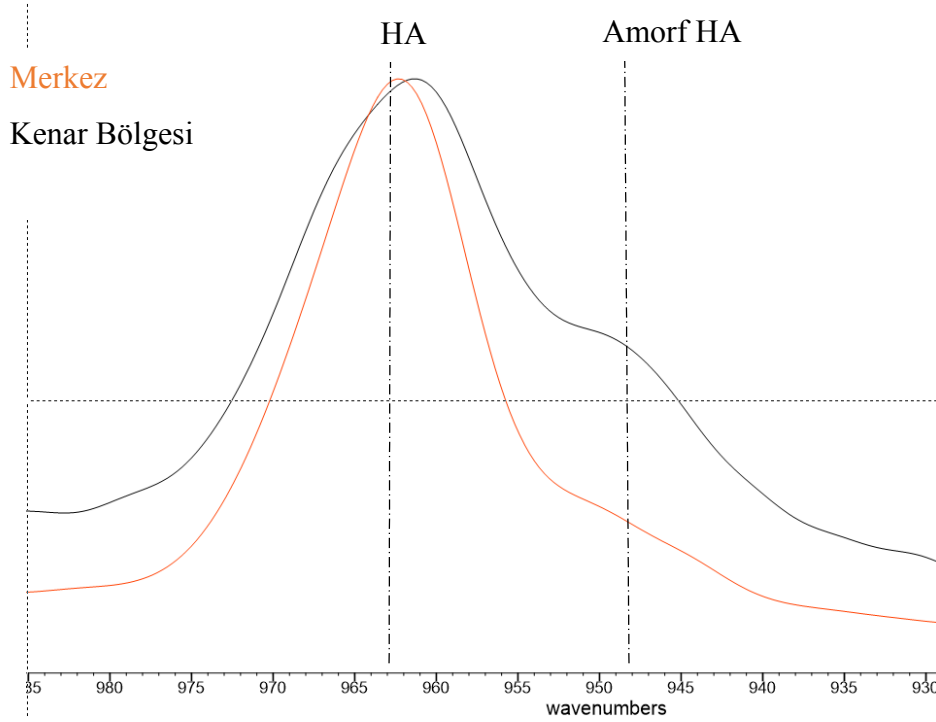
Farklı altlık sıcaklığında 15cm spray mesafesinde 60NLPM Argon 50 NLPM He ve 9mm nozul kullanılarak 60µm boyutlu toz kullanılarak tek splatların SEM BSE görüntüleri değerlendirilmiştir. Şekil 6.56.'da üretim sırasında oluşan splatların değişik altlık sıcaklığına göre SEM üst yüzey görüntüleri verilmektedir. Artan altlık sıcaklığı ile birlikte splat yapılarının iğnemsî ve uçları toparlanma göstererek dairesel bir hal almıştır. Artan altlık sıcaklığında kesitten mikroyapılar üzerine yapılan

değerlendirmelerde yapışma problemleri gözlenmiş bu problemin aslında splatlarının katılma davranışlarından olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 6.56. Altlık sıcaklığına bağlı olarak splatların SEM görüntüleri.

Kaplama kesit yapısında gözlenen irtifa farklarının aslında parçalanma ürünlerinin splat çevrelerinde oluşmasının bir sonucu olduğu ve metalografik hazırlama sürecinde hızlı çözünmeden kaynaklandığı değerlendirilmiştir. Tek bir splat üzerine yapılan Raman analizinde bir splatın çevresinden ve merkezinden alınan Raman analizi 60NLPM Argon 50 NLPM Helyum 300A akım ve 9mm nozul ve 15cm sprej mesafesinde üretilen tek bir splat üzerine yapılmıştır. Söz konusu Raman analizi Şekil 6.57.'de verilmiştir ve splat yapısının merkezi HA yapısından ve çevresinde ise amorf yapının daha yoğun olduğu görülmüştür.

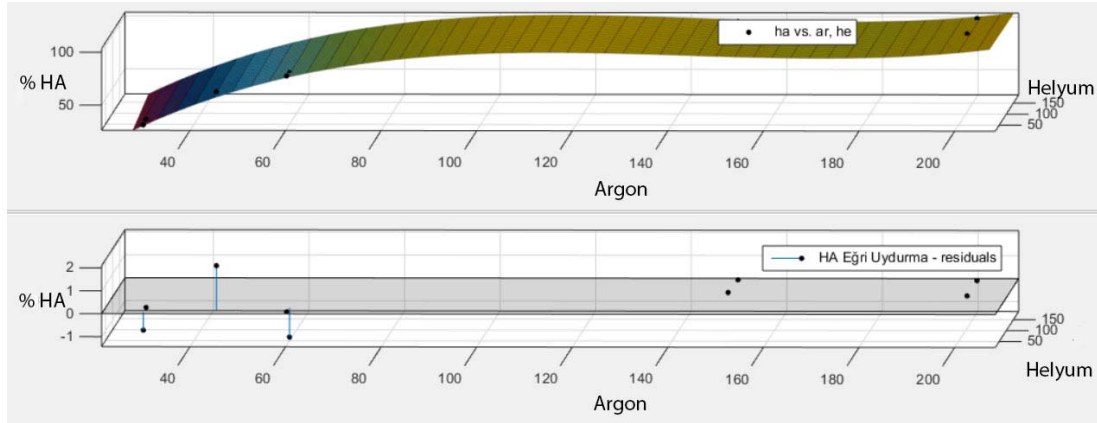


Şekil 6.57. Bir splatın merkez ve kenar bölgesinden alınan Raman analizi.

6.3. Bölüm Değerlendirme ve Bakış Açısı

Yapılan çalışma ile HA kaplamaların püskürtme sırasında partikül hız ve sıcaklıkları tek ve üç katotlu sistemler ile değerlendirilmesi gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın kapsamını oluşturan düşük parçalanmaya yüksek HA içeriğine sahip kaplama üretimine ve buna bağlı püskürtme parametrelerinin yapısal faz ve mikroyapı özellikleri üzerine olan etkileri XRD, SEM ve Raman teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak çalışmanın temel amacı olan ilk katman kaplamanın yüksek HA oranı ile sadece plazma gazları değiştirilerek elde edileceği sonucuna varılmıştır.

300A akım değerinde ve 30µm boyutlu toz kullanılarak üretilen kaplamanın içeriğinin HA oranı ile parametrelere bağlı olarak tahmin edilebilmesi için varolan sonuçlar MATLAB yazılımı ile eğri uydurmaya tabi tutularak bir fonksiyon geliştirilmiştir. Üretilen fonksiyon Denklem 6.4.'te verilmektedir. Eğri uydurma sonucunda R^2 değeri 0,9991 olarak gerçekleştirilmiştir ve eğri uydurma sonucuna bağlı olarak gerçek değerler arasında ortaya çıkan fark grafiği ve eğri uydurma grafiği Şekil 6.58.'de verilmektedir.



Şekil 6.58. Varolan sonuçlar ile gerçekleştirilen eğri uydurma ve farklar grafiği.

$$\% HA = 3,368 * X + 0,02741 * Y - 0,02439 * X^2 - 0,0002653 * X * Y + 6,661E - 5 * X^3 + 6,241E - 7 * X^2 * Y \quad (6.4.)$$

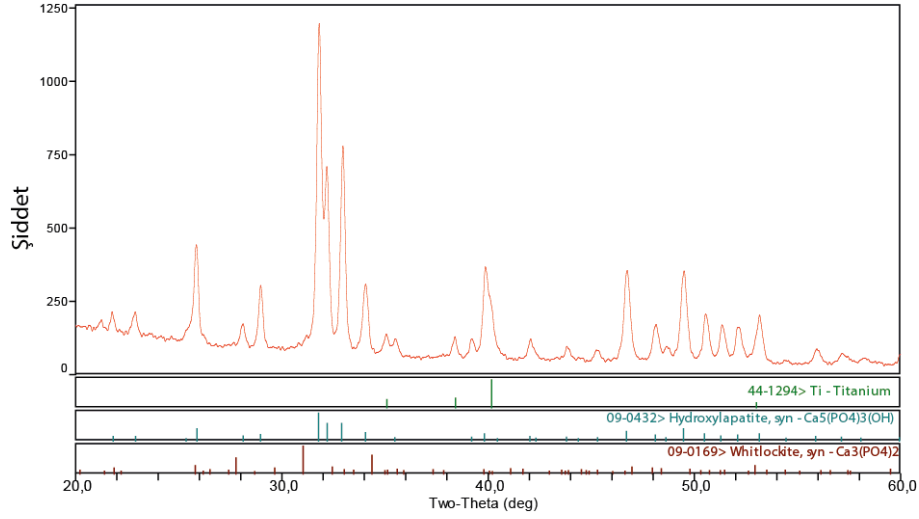
X: Argon gaz debisi

Y: Helyum gaz debisi

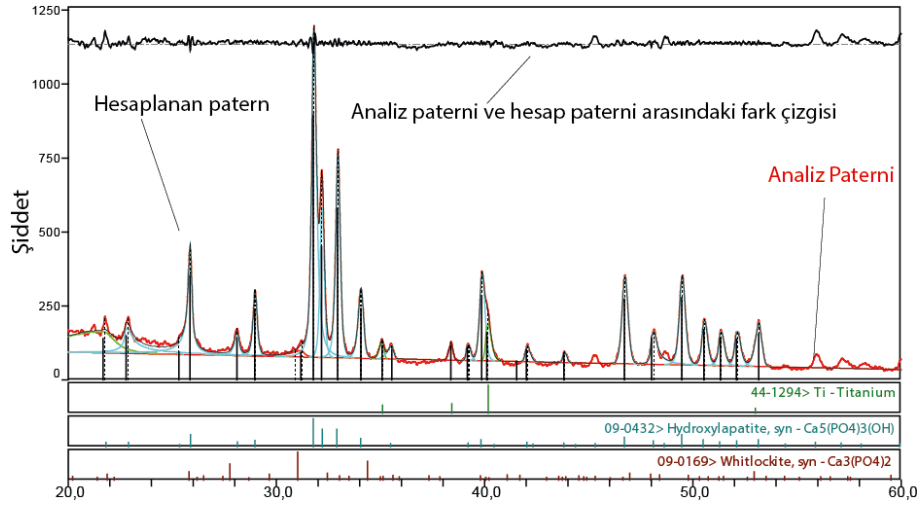
Üretilen eşitliğin doğrulanması için Tablo 6.6.'da verilen parametreler ile üretilen numuneneden elde edilen XRD grafiği Şekil 6.59.'da verilmektedir. Kaplamada β -TCP, HA ve altlıktan gelen Ti pikine rastlanıldığı şekilden anlaşılmaktadır. Profil fitting ve Pearson IV fonksiyonu ile peak integrasyonu yapıldıktan sonra elde edilen XRD paterni Şekil 6.60.'da verilmektedir. Daha önce kullanılan yazılım ile gerçekleştirilen kantitatif analizinin sonuç ekran görüntüsü Şekil 6.61.'de verilmektedir.

Tablo 6.6. Kontrol üretim parametresi.

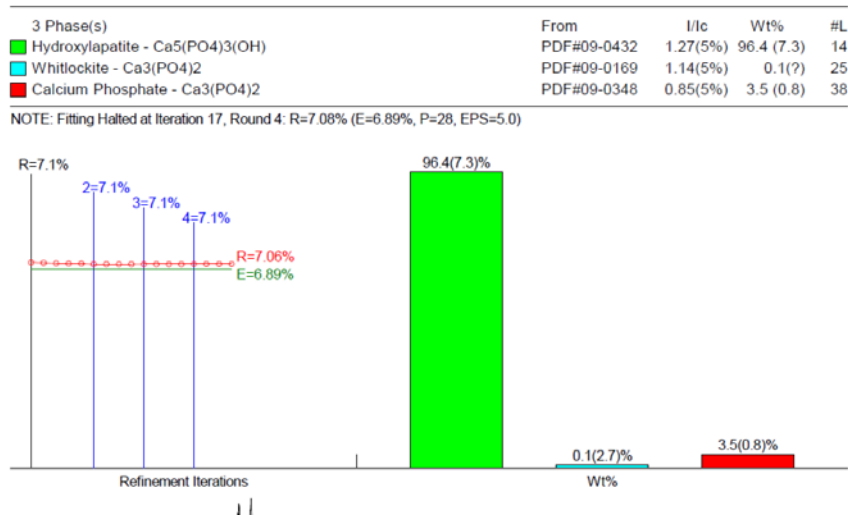
Toz	Argon	Helyum	Akım	Altlık Sıcaklığı	Nozul Tipi
30 μ m	110 NLPM	0	300	25°	9mm



Şekil 6.59. Deneme numunesinin XRD paterni.



Şekil 6.60. Peak ayrıştırılması yapıldıktan sonra elde edilen patern.



Şekil 6.61. Deneme numunesine uygulanan kantitatif analizlerinin ekran görüntüsü.

Üretilen eşitlik kullanıldığında elde edilen sonuç aşağıda verilmektedir.

$$\% HA = 3,368 * 110 + 0,02741 * 0 - 0,02439 * 110^2 - 0,0002653 * 110 * 0 + 6,661E - 5 * 110^3 + 6,241E - 7 * 110^2 * 0 \quad (6.5.)$$

$$\% HA = 97,98 \quad (6.7.)$$

Üretilen kaplamaya uygulanan kantitatif analiz ve eşitlik sonuçları birbirine çok yakın çıktığı ve üretilen eşitliğin kullanışlı olduğu sonucuna varılmaktadır. İstenilen %HA içeriği bu iki gaz bileşimine göre multi katot tasarımlı bir sistemde 300A akım değeri için üretilebileceği sonucu elde edilmiştir.

BÖLÜM 7. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışmanın amacı titanyum altlıklar yüzeyine kaplananan ilk kaplama tabakasının mümkün olan en yüksek kristaliniteye diğer bir ifade ile düşük amorf yapı içeriğinde üretiminin amaçlanmasıdır. Bu amacı gerçekleştirmek için tek katotlu ve üç katotlu plazma üretçileri ile çalışmalar yapılmış bunlardan üç katotlu sistem kullanılarak HA kaplamalar farklı parametrelere bağlı deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Kullanılan parametrelerin, püskürtme sırasında partikül hızı ve sıcaklığı, kaplama faz yapısı ve genel mikroyapı özellikleri noktasında irdelenmiştir.

7.1. Tek Katotlu Plazma Üretici

Tek katotlu plazma üretici ile yapılan parametre-partikül hız ve sıcaklık ilişkilerinden elde edilen sonuçlar;

1. Argon – Hidrojen gaz karışımının plazma gazı olarak kullanılması durumunda, artan argon gaz miktarına bağlı olarak partikül sıcaklıklarında bir artış gözlenmiştir. Her iki gaz miktarında da artan gaz oranları ile birlikte partikül hızları önemli ölçüde artış göstermiştir. Sabit enerji altında artan hidrojen miktarı ile partikül sıcaklıklarının düştüğü değerlendirilmiştir. Bu düşüş aslında partiküllere hidrojen gazının daha yüksek ısı iletim katsayısına sahip olmasından kaynaklı HA partiküllerinin parçalanmasını tetiklediği ve reaksiyonlar sırasında partikül sıcaklıklarında düşüş olduğu şeklinde anlaşılmıştır. Ayrıca elde edilen partikül hızı ve sıcaklıkları hidrojen gazının miktarı artırıldığında yüksek dalgalanmalar göstermiştir.
2. Ana gaz olarak helyum gazının kullanılması durumunda argon gazının etkilerine benzer şekilde artan helyum gazı miktarı ile birlikte partikül sıcaklıklarında ve hızında doğrusal olarak etki gösterdiği tespit edilmiştir.

3. Değişen akım miktarlarına göre yapılan değerlendirmede, artan güç değerine bağlı olarak partikül hızlarında bir artış gözlenirken partikül sıcaklıklarında ise bir azalma gözlenmiştir.
4. Sabit akım miktarında argon gazı artırıldığında püskürtme sistemi tarafından kayıt edilen soğutma suyuna transfer edilen enerji ve toplam enerji değerleri karşılaştırılmıştır. Yapılan değerlendirmelerde artan argon gaz miktarlarında elde edilen net enerji doğrusal bir şekilde artış göstermiştir. Hidrojen gaz miktarı artırıldığında ise daha yüksek net enerji değerleri elde edilmiştir. Sabit gaz akışında uygulanan akım miktarı değiştiğinde ise net enerjide elde edilen artış hidrojen gazına nispeten düşük kalmış ve uygulanan enerjinin birçoğunun katoda transfer edildiği sonucu elde edilmiştir.
5. Sabit miktarda plazma gazına yüksek değerlerde uygulanan akım ile birlikte plazma jetinin sıcaklığında artış gerçekleşmesi yanında partikül sıcaklıklarında gözlenen azalmanın sebebi HA tozunun parçalanma davranışından kaynaklandığını ortaya koymaktadır.

7.2. Üç Katotlu Plazma Üreteci

7.2.1. Partikül hız ve sıcaklık sonuçları

1. Plazma gazı olarak kullanılan Ar-He karışımları değiştirilerek sabit enerji miktarları altında yapılan ve farklı toz boyutlarında tekrarlanan verilere göre her iki toz boyutunda da partikül sıcaklıkları, argon ve helyum gaz miktarının artışıyla artmaktadır.
2. Tek katotlu sisteme benzer şekilde yüksek akım miktarında partikül sıcaklığında düşüş, partikül hızında ise artış gözlenmiştir.
3. Doğrusal analiz yöntemi ile yapılan değerlendirmelerde partikül hız ve sıcaklıkları, parametrelere (akım ve gaz debileri) bağlı olarak doğrusal olarak arttığı gözlenmiştir.

7.2.2. Faz yapısı ve özellikleri

1. En az parçalanma düşük akım değerlerinde gözlenmiştir ve istenmeyen CaO fazı, üretimde kullanılan 15 adet parametreden sadece ikisinde; düşük akımda ve yüksek argon gaz miktarında elde edilmiştir. En düşük parçalanmayı veren iki parametre Argon: 60, Helyum: 50 - 30, Akım: 300 olarak tespit edilmiştir. Ancak kaplamada amorf yapı olduğu gözlenmiştir.
2. Argon gazının miktarı artırıldığında kaplamada gözlenen parçalanma ürünlerinin miktarında önemli ölçüde azalma gözlenirken, helyum gaz miktarı artırıldığında kaplamalarda gözlenen parçalanma ürünlerinin azalması argona göre daha düşük kaldığı tespit edilmiştir.
3. Düşük enerji ve düşük gaz miktarlarında kaplama yapısında miktarları sırasıyla TTCP, β -TCP, α -TCP, HA, ACP, CaO, CPP fazları olarak gözlenmiş diğer parametreler sabit iken helyum miktarı artırıldığında bu sıralama β -TCP, TTCP, α -TCP, ACP, HA, CaO şekline dönüştüğü saptanmıştır. Artan argon gazı ile birlikte bu sıralama HA, β -TCP, α -TCP, ACP haline gelmiştir.
4. Büyük boyutlu (60 μ m) toz ile üretilen kaplamalarda ise amorf miktarının küçük boyutlu (30 μ m) tozun kullanılması durumuna göre azaldığının gözlenmesi toz boyutunun parçalanma üzerine etkisi olduğunu göstermiştir. Yüksek boyutlu toz kullanılarak yapılan çalışmalarda ise partikül parçalanmalarında kısmi bir düşüş gözlenmiştir.
5. Yapılan regresyon analizlerinde, gaz karışımları ve akım parametrelerinin kaplamanın HA içeriğini doğrusal bir şekilde etkilemediği tespit edilmiştir. Artan gaz debilerinin kaplamanın HA oranı artırırken akım değerinin ise azalttığı belirlenmiştir.

6. En iyi iki parametre kullanılarak değiştirilen diğer parametrelerde artan sprej mesafesinde kaplamada gözlenen HA miktarı değişmemiş ancak kaplamada gözlenen diğer parçalanma fazlarının miktarının değiştiği bu fazlardan daha düşük sıcaklıklarda oluşan β -TCP fazı yüksek sprej mesafesi değerinde daha fazla oranda yapıda bulunduğu gözlenmiştir. Sprej mesafesinin faz yapısına önemli bir etki olmadığı sonucuna varılmıştır.
7. Altlık sıcaklığı kaplamada amorf yapının miktarı üzerine bir etki göstermediği sadece parçalanma ürünlerinden TCP fazının polimorfik dönüşümüne etki ettiği ve α -TCP fazının oluşmasına teşvik ettiği gözlenmiştir.
8. Yüksek hızlarda plazma jeti üretilmesine olanak sağlayan değişik nozul tiplerinin kullanılmasıyla amorf yapının ve parçalanma ürünlerinin önemli ölçüde azaldığı gözlenmiştir. Üretim sürecinde en yüksek birikme verimi 9mm çaplı nozul kullanılması durumunda ve en az birikme verimi ise 6mm uzun nozulda gözlenmiştir. En yüksek parçalanma ve amorflaşma 9mm çaplı nozul ile üretilen kaplamalarda elde edilmiştir. XRD verilerinde titanyum piklerine rastlanıldığından birikme verimi ve düşük parçalanma özellikleri dikkate alındığında en uygun sonuç 6mm (kısa) çaplı nozulun kullanılması üretilen kaplamalarda gözlenmiştir.
9. 60 μ m boyutlu toz ve 200°C altlık sıcaklığında üretilen kaplamaların XRD analizlerinde tüm piklerin sağa kaydıkları gözlenmiş olup bu durum kaplamaların arayüzeyden ayrılmasına sebep olabilecek çekme gerilmelerine işaret etmektedir.

7.2.3. Mikroyapısal özellikler

1. Üretilen kaplamalarda argon gazı, splat morfolojisine helyum gazına kıyasla daha ciddi etki ettiği anlaşılmıştır.

2. Sabit plazma gaz miktarında akım değerinden elde edilen veriler splat morfolojisinin iyice yassılaştırılmasına ve havada katılaşmış ince küçük partiküllerden oluşmasına neden olduğu sonucuna ortaya çıkmıştır.
3. Kaplamaların kesit SEM incelemelerinden karakteristik lamelli bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. Splat içlerinin daha koyu bölgelerden oluştuğu ve splat çevrelerinin daha açık bölgelerden oluştuğu bunun yanı sıra parlak bölgelerin artan akım ile birlikte artış göstermiştir.
4. Kaplamaların kesit incelemesinde, havada katılaşmış kaplama bünyesinde görülen küresel şekilli toz partikülünün yüksek büyütme SEM görüntüsünde parçalanma zonları belirgin bir şekilde görülmüştür. Artan argon gaz miktarının artırılmasına bağlı olarak düşen plazma sıcaklığında tek bir partikülde en dış kabuktan çekirdeğe doğru parçalanma zonları belirgin bir şekilde görülmektedir. Geçiş zonu düşük He debisinde daha belirgin olduğu yüksek He debisinde ise iç çekirdeğe doğru gözlenen parçalanma zonunun arttığı anlaşılmıştır.
5. 60µm boyutlu toz kullanılması durumunda tozların ergime davranışları zayıflamaktadır ve kaplama morfolojisine önemli etkiler göstermektedir. Akım değerinin artması ile birlikte tozların ergime derecesi artarak kaplama yapısında kompaktlaşma meydana geldiği anlaşılmıştır.
6. Sprey mesafesinin kaplamanın mikroyapısı üzerine ve birikme verimine bir etkisi olmamasına ve rağmen nozul tipine bağlı olarak kaplama birikme veriminin azaldığı görülmüştür.
7. Altlık sıcaklığı kaplama morfolojisinde altlık kaplama arayüzeyini olumsuz etkilediği ve kaplama tabakasının altlıktan ayrılma yönünde etkilediği kesit görüntülerinden ortaya çıkmıştır.
8. Altlık yüzeyine biriktirilen ilk katmanın amorflik derecesinin belirlenmesi amacıyla püskürtülmüş tek splat yapılarının değerlendirilmesinde Raman

analizi kullanılarak bir splatın merkez ve kenar bölgelerinin yapısal analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucundan merkez bölgesinin kristalin HA yapısında kenar bölgelerinin ise ACP ve HA yapılarının karışımından meydana geldiği tespit edilmiştir.

7.3. Regresyon Analizi Değerlendirmeleri

Püskürtme işlemi sırasında partiküllerin ölçülen hız ve sıcaklık değerlerinin parametreler arasında korelasyonu regresyon çözümlemesi ile belirlenerek her bir parametrenin (Argon ve Helyum Debisi, Akım Değeri) etki dereceleri bulunmuştur. Üretilen eşitlik, partikül hız ve sıcaklıklarının hesaplanmasında doğru sonuçlar vermektedir. Ancak geliştirilen bu yaklaşım HA kaplamalarının faz yapılarının önceden belirlenmesi için eğri uydurma yöntemi ile bir eşitlik üretilmiştir ve eşitlik ile doğrulama numunesi arasında uygun sonuçlar elde edilmiştir. % HA miktarı üç katotlu plazma üretici 300A değeri için uyumlu sonuçlar vermekte ve bileşim kontrolü için geçerli olduğu anlaşılmıştır.

7.4. Sonuç

Literatürde HA mineralinin püskürtülmesi için üç katotlu bir sistem ile yapılmış bir çalışmaya rastlanılmamış ve bu çalışma ile HA püskürtme parametrelerinin bir değerlendirilmesi ve optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Ayrıca kaplama oluşumu sırasında splat yapılarının parçalanma bölgeleri ortaya çıkartılmıştır. Düşük parçalanma veren parametre kullanılarak ilk katmanı oluşturacak yüksek argona akışı ile üretimi yapıldıktan sonra takip eden paso miktarlarında nispeten daha düşük argon akışı ile istenilen %HA içeriği ayarlanabilir.

7.5. Öneriler

Benzer araştırmalar yapmak isteyen araştırmacılar TEM analizi gerçekleştirerek splat çevrelerinin faz bileşimlerini tam olarak değerlendirilmesini gerçekleştirmeleri, ayrıca çalışma kapsamında incelenmemiş olan taşıyıcı gaz debisi, toz besleme miktarı, toz besleme açısı, enjektör çapı ve enjektör yüksekliği gibi parametrelerin etkilerini

incelemeleri önerilmektedir. Yapışma değerlerinin tespiti bu çalışmanın kapsamında değerlendirilmemiş ve HA kaplamaların altlık-yapışma derecesi parametrelere bağlı olarak incelenmesi tavsiye edilen bir diğer araştırma konusudur.

KAYNAKLAR

- [1] HEIMANN, R.B., Structure, properties, and biomedical performance of osteoconductive bioceramic coatings. *Surface And Coatings Technology*, 233: 27–38, 2013.
- [2] WILLIAMS, D.F., On the nature of biomaterials. *Biomaterials*, 30: 5897–5909, 2009.
- [3] DOROZHKIN, S., Medical Application of Calcium Orthophosphate Bioceramics. *BIO*, 1: 1–51, 2011.
- [4] DOROZHKIN, S.V., A detailed history of calcium orthophosphates from 1770s till 1950. *Materials Science And Engineering: C*, 33: 3085–3110, 2013.
- [5] HEIMANN, R.B., *Bioceramic Materials, Classic and Advanced Ceramics*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Ed, pp. 347-349, 2010.
- [6] <http://www.bvmed.de/de/english/industry-report> , Erişim Tarihi:21.10.2014.
- [7] <http://www.marketstrat.com/market-reports/orthopedics/orthopedic-reconstruction-devices-hip-a-knee-implants-worldwide.html>, Erişim Tarihi: 21.10.2014.
- [8] ANSELME, K., Osteoblast adhesion on biomaterials. *Biomaterials*, 21: 667–681, 2000.
- [9] BURDICK, J.A., MAUCK, R.L., *Biomaterials for Tissue Engineering Applications.*, Springer Vienna, Vienna,pp:9-245, 2011.
- [10] HRYNIEWICZ, T., ROKICKI, R., ROKOSZ, K., PIGNATELLO, R., Magneto-electropolished Titanium Biomaterial, *Biomaterials Science and Engineering*, InTech, Ed, Pignatello, Rosario, pp.227-249, 2011.
- [11] PARK, J.B., *Bioceramics properties, characterizations, and applications.*, Springer, New York,pp. 2-8, 2008.
- [12] WANG, H., *Hydroxyapatite degradation and biocompatibility*, The Ohio State University, Ph.D. Thesis, 2004.
- [13] BARTSCH, I., WILLBOLD, E., YARMOLENKO, S., WITTE, F., In vivo fluorescence imaging of apoptosis during foreign body response. *Biomaterials*, 33: 6926–6932, 2012.

- [14] BORNAPOUR, M., MUJA, N., SHUM-TIM, D., CERRUTI, M., PEKGULERYUZ, M., Biocompatibility and biodegradability of Mg–Sr alloys: The formation of Sr-substituted hydroxyapatite. *Acta Biomaterialia*, 9: 5319–5330, 2013.
- [15] NING, Y., WEI, T., DEFU, C., YONGGANG, X., DA, H., DAFU, C., LEI, S., ZHIZHONG, G., The research of degradability of a novel biodegradable coralline hydroxyapatite after implanted into rabbit. *Journal Of Biomedical Materials Research Part A*, 88A: 741–746, 2009.
- [16] CHANG, C., HUANG, J., XIA, J., DING, C., Study on crystallization kinetics of plasma sprayed hydroxyapatite coating. *Ceramics International*, 25: 479–483, 1999.
- [17] LEGEROS, R.Z., Properties of osteoconductive biomaterials: Calcium phosphates. *Clinical Orthopaedics And Related Research*, 81–98, 2002.
- [18] SUN, J.-S., LIN, F.-H., HUNG, T.-Y., TSUANG, Y.-H., CHANG, W.H.-S., LIU, H.-C., The influence of hydroxyapatite particles on osteoclast cell activities. *Journal Of Biomedical Materials Research*, 45: 311–321, 1999.
- [19] JOHN, A., HONG, L., IKADA, Y., TABATA, Y., A trial to prepare biodegradable collagen–hydroxyapatite composites for bone repair. *Journal Of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 12: 689–705, 2001.
- [20] WISE, D.L., TRANTOLO, D.J., LEWANDROWSKI, K.-U., GRESSER, J.D., CATTANEO, M.V., YASZEMSKI, M.J., *Biomaterials engineering and devices: human applications.*, Springer, pp. 281-287, 2000.
- [21] YASZEMSKI, M.J., *Biomaterials in orthopedics.*, M. Dekker, New York, pp. 1-7,, 2004.
- [22] BRONZINO, J.D., PETERSON, D.R., *The Biomedical Engineering Handbook.*, Taylor & Francis Group, pp. 844-859, 2012.
- [23] HENCH, L.L., *An Introduction to bioceramics.*, Imperial College Press, London, pp.1-24, 2013.
- [24] KATTI, K.S., *Biomaterials in total joint replacement. Colloids And Surfaces B: Biointerfaces*, 39: 133–142, 2004.
- [25] Patent, Implants for bones, joints or tooth roots, Patent Numarası: US4223412 <http://www.google.com/patents/US4223412>, Erişim Tarihi: 26.10.2014.
- [26] <http://nrlweb.ihelse.net/eng/default.htm>, Erişim Tarihi:11.12.2013
- [27] http://tr.wikipedia.org/w/index.php?title=Joseph_Lister&oldid=14459370, Erişim Tarihi: 24.10.2014.

- [28] GINEBRA, M.-P., CANAL, C., ESPANOL, M., PASTORINO, D., MONTUFAR, E.B., Calcium phosphate cements as drug delivery materials. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64: 1090–1110, 2012.
- [29] SATCHI-FAINARO, R., DUNCAN, R., *Polymer Therapeutics II: Polymers as Drugs, Conjugates and Gene Delivery Systems*, Springer, pp. 171-173, 2006.
- [30] BOHNER, M., Resorbable biomaterials as bone graft substitutes. *Materials Today*, 13: 24–30, 2010.
- [31] DAVIS, J.R., *Handbook of materials for medical devices*, ASM international, pp. 1-9, 2003.
- [32] DENISSEN, H.W., DE GROOT, K., Immediate dental root implants from synthetic dense calcium hydroxylapatite. *The Journal Of Prosthetic Dentistry*, 42: 551–556, 1979.
- [33] BLAKESLEE, K.C., CONDRADE, R.A., Vibrational Spectra of Hydrothermally Prepared Hydroxyapatites. *Journal Of The American Ceramic Society*, 54: 559–563, 1971.
- [34] JARCHO, M., SALSBUURY, R.L., THOMAS, M.B., DOREMUS, R.H., Synthesis and fabrication of β -tricalcium phosphate (whitlockite) ceramics for potential prosthetic applications. *Journal Of Materials Science*, 14: 142–150, 1979.
- [35] JARCHO, M., O'CONNOR, J.R., PARIS, D.A., Ceramic Hydroxylapatite as a Plaque Growth and Drug Screening Substrate. *Journal Of Dental Research*, 56: 151–156, 1977.
- [36] JARCHO, M., BOLEN, C.H., THOMAS, M.B., BOBICK, J., KAY, J.F., DOREMUS, R.H., Hydroxylapatite synthesis and characterization in dense polycrystalline form. *Journal Of Materials Science*, 11: 2027–2035, 1976.
- [37] AKAO, M., AOKI, H., KATO, K., Mechanical properties of sintered hydroxyapatite for prosthetic applications. *Journal Of Materials Science*, 16: 809–812, 1981.
- [38] KAKUTANI, Y., YAMAMURO, T., NAKAMURA, T., KOTOURA, Y., Strengthening of bone—implant interface by the use of granule coatings on alumina ceramics. *Journal Of Biomedical Materials Research*, 23: 781–808, 1989.
- [39] KOCH, B., WOLKE, J.G.C., DE GROOT, K., X-ray diffraction studies on plasma-sprayed calcium phosphate-coated implants. *Journal Of Biomedical Materials Research*, 24: 655–667, 1990.
- [40] BEN-NISSAN, B., *Advances in Calcium Phosphate Biomaterials*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 1-13, 2014.

- [41] BROWN, P.W., VEYSSIÈRE, K.H.J.B.W.C.C.F.I.J.K.M., Calcium Phosphates in Biomedical Engineering, Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition), Elsevier, Oxford, Ed, Veyssièrè, K. H. Jürgen Buschow Robert W. Cahn Merton C. Flemings Bernhard Ilshner Edward J. Kramer Subhash Mahajan Patrick, Oxford, pp.893-897, 2001.
- [42] COMMITTEE, A.I.H., Engineered Materials Handbook: Ceramics and glasses., ASM International, 1991.
- [43] DOROZHKIN, S.V., Biphasic, triphasic and multiphasic calcium orthophosphates. Acta Biomaterialia, 8: 963–977, 2012.
- [44] DOROZHKIN, S.V., Calcium Orthophosphates as Bioceramics: State of the Art. Journal Of Functional Biomaterials, 1: 22–107, 2010.
- [45] PAITAL, S.R., DAHOTRE, N.B., Calcium phosphate coatings for bio-implant applications: Materials, performance factors, and methodologies. Materials Science And Engineering: R: Reports, 66: 1–70, 2009.
- [46] HEANEY, R.P., MARTIN, J.P.B.G.R.J., Chapter 79 - Calcium, Principles of Bone Biology (Third Edition), Academic Press, San Diego, Ed, Martin, John P. Bilezikian Lawrence G. Raisz T. John, San Diego, pp.1697-1710, 2008.
- [47] LACEFIELD, W.R., Hydroxyapatite Coatings. Annals Of The New York Academy Of Sciences, 523: 72–80, 1988.
- [48] DOROZHKIN, S.V., Bioceramics of calcium orthophosphates. Biomaterials, 31: 1465–1485, 2010.
- [49] ALBEE, F.H., Studies in bone growth. Annals Of Surgery, 71: 32–39, 1920.
- [50] DUFF, E.J., Orthophosphates. Part V. Phase equilibria in the system calcium oxide–phosphorus pentoxide–calcium fluoride–water along the fluoroapatite–hydroxyapatite join under aqueous conditions. J. Chem. Soc. A, 1895–1898, 1971.
- [51] LOSEE, F.L., HURLEY, L.A., Bone treated with Ethylenediamine as a Successful Foundation Material in Cross-Species Bone Grafts. Nature, 177: 1032–1033, 1956.
- [52] MAATZ, R., BAUERMEISTER, A., A Method of Bone Maceration. The Journal Of Bone & Joint Surgery, 39: 153–166, 1957.
- [53] KOKUBO, T., Bioceramics and their Clinical Applications., Woodhead Publishing, Cambridge, England; Boca Raton, 2008.
- [54] GROSS, K.A., BERNDT, C.C., Thermal processing of hydroxyapatite for coating production. Journal Of Biomedical Materials Research, 39: 580–587, 1998.

- [55] GROSS, K.A., BERNDT, C.C., STEPHENS, P., DINNEBIER, R., Oxyapatite in hydroxyapatite coatings. *Journal Of Materials Science*, 33: 3985–3991, 1998.
- [56] SHUAI, C., LI, P., LIU, J., PENG, S., Optimization of TCP/HAP ratio for better properties of calcium phosphate scaffold via selective laser sintering. *Materials Characterization*, 77: 23–31, 2013.
- [57] CARAYON, M.T., LACOUT, J.L., Study of the Ca/P atomic ratio of the amorphous phase in plasma-sprayed hydroxyapatite coatings. *Journal Of Solid State Chemistry*, 172: 339–350, 2003.
- [58] KATO, K., AOKI, H., TABATA, T., OGISO, M., Biocompatibility of apatite ceramics in mandibles. *Biomaterials, Medical Devices, And Artificial Organs*, 7: 291–297, 1979.
- [59] GRENOBLE, D.E., KATZ, J.L., DUNN, K.L., GILMORE, R.S., MURTY, K.L., The elastic properties of hard tissues and apatites. *Journal Of Biomedical Materials Research*, 6: 221–233, 1972.
- [60] ZHENG, X., CHEN, Y., XIE, Y., JI, H., HUANG, L., DING, C., Antibacterial Property and Biocompatibility of Plasma Sprayed Hydroxyapatite/Silver Composite Coatings. *Journal Of Thermal Spray Technology*, 18: 463–463, 2009.
- [61] HALDEMAN KO, MOORE JM, Influence of a local excess of calcium and phosphorus on the healing of fractures: An experimental study. *Archives Of Surgery*, 29: 385–396, 1934.
- [62] MARTIN, R.B., BURR, D.B., SHARKEY, N.A., *Skeletal Tissue Mechanics*, Springer New York, New York, NY, pp. 79-181, 1998.
- [63] <http://global.britannica.com/EBchecked/topic/129490/compact-bone>, Erişim Tarihi:23.10.2014.
- [64] MEYERS, M.A., CHEN, P.-Y., LIN, A.Y.-M., SEKI, Y., Biological materials: Structure and mechanical properties. *Progress In Materials Science*, 53: 1–206, 2008.
- [65] ROBINSON, R.A., ELLIOTT, S.R., The Water Content of Bone. *The Journal Of Bone & Joint Surgery*, 39: 167–188, 1957.
- [66] SCHLICHTING, K., SCHELL, H., KLEEMANN, R.U., SCHILL, A., WEILER, A., DUDA, G.N., EPARI, D.R., Influence of Scaffold Stiffness on Subchondral Bone and Subsequent Cartilage Regeneration in an Ovine Model of Osteochondral Defect Healing. *The American Journal Of Sports Medicine*, 36: 2379–2391, 2008.
- [67] RAGGATT, L.J., PARTRIDGE, N.C., Cellular and Molecular Mechanisms of Bone Remodeling. *Journal Of Biological Chemistry*, 285: 25103–25108, 2010.

- [68] <http://global.britannica.com/EBchecked/topic/684133/bone-remodeling>, Erişim Tarihi: 23.10.2014.
- [69] <http://global.britannica.com/media/full/138385>, Erişim Tarihi:27.10.2014.
- [70] RAUCH, F.,JÜPPNER, F.H.G.M.P., Chapter 16 - Pediatric Bone Histomorphometry, Pediatric Bone (Second Edition), Academic Press, San Diego, Ed, Jüppner, Francis H. GlorieuxJohn M. PettiforHarald, San Diego, pp. 383-401, 2012.
- [71] DEMPSTER, D.W.,MARTIN, J.P.B.G.R.J., Chapter 22 - Histomorphometric Analysis of Bone Remodeling, Principles of Bone Biology (Third Edition), Academic Press, San Diego, Ed, Martin, John P. BilezikianLawrence G. RaiszT. John, San Diego, pp.447-463, 2008.
- [72] SEEMAN, E.,MARTIN, J.P.B.G.R.J., Chapter 1 - Modeling and Remodeling: The Cellular Machinery Responsible for the Gain and Loss of Bone's Material and Structural Strength, Principles of Bone Biology (Third Edition), Academic Press, San Diego, Ed, Martin, John P. BilezikianLawrence G. RaiszT. John, San Diego, pp. 1-28, 2008.
- [73] JÄGER, I., FRATZL, P., Mineralized collagen fibrils: a mechanical model with a staggered arrangement of mineral particles. *Biophysical Journal*, 79: 1737–1746, 2000.
- [74] ALBREKTSSON, T., JOHANSSON, C., Osteoinduction, osteoconduction and osseointegration. *European Spine Journal*, 10: S96–S101, 2001.
- [75] http://dent.ege.edu.tr/yayinlarimiz/bitirme_tezleri/pdf/51.pdf, Erişim Tarihi:28.10.2014.
- [76] KÖMÜRCÜ, E., İNANMAZ, M.E., IŞIK, C., AKAN, B., KÖSE, K.Ç., Kemik Yerine Geçen Biyomateryaller 1. Kısım: İnsan Kaynaklı Greftler. 13: 59–61, 2011.
- [77] <http://tr.wikipedia.org/w/index.php?title=Osseointegrasyon&oldid=9870415>, Erişim Tarihi: 28.10.2014.
- [78] SCHWARTZ, Z., BOYAN, B.D., Underlying mechanisms at the bone–biomaterial interface. *Journal Of Cellular Biochemistry*, 56: 340–347, 1994.
- [79] LANDI, E., LOGROSCINO, G., PROIETTI, L., TAMPIERI, A., SANDRI, M., SPRIO, S., Biomimetic Mg-substituted hydroxyapatite: from synthesis to in vivo behaviour. *Journal Of Materials Science: Materials In Medicine*, 19: 239–247, 2008.
- [80] DEY, A., NANDI, S.K., KUNDU, B., KUMAR, C., MUKHERJEE, P., ROY, S., MUKHOPADHYAY, A.K., SINHA, M.K., BASU, D., Evaluation of hydroxyapatite and β -tri calcium phosphate microplasma spray coated pin intra-medullary for bone repair in a rabbit model. *Ceramics International*, 37: 1377–1391, 2011.

- [81] STEWART, M., WELTER, J.F., GOLDBERG, V.M., Effect of hydroxyapatite/tricalcium-phosphate coating on osseointegration of plasma-sprayed titanium alloy implants. *Journal Of Biomedical Materials Research Part A*, 69A: 1–10, 2004.
- [82] KITSUGI, T., YAMAMURO, T., NAKAMURA, T., KOKUBO, T., TAKAGI, M., SHIBUYA, T., TAKEUCHI, H., ONO, M., Bonding behavior between two bioactive ceramics in vivo. *Journal Of Biomedical Materials Research*, 21: 1109–1123, 1987.
- [83] GROSS, K.A., MULLER, D., LUCAS, H., HAYNES, D.R., Osteoclast resorption of thermal spray hydroxyapatite coatings is influenced by surface topography. *Acta Biomaterialia*, 8: 1948–1956, 2012.
- [84] OONISHI, H., YAMAMOTO, M., ISHIMARU, H., TSUJI, E., KUSHITANI, S., AONO, M., UKON, Y., The effect of hydroxyapatite coating on bone growth into porous titanium alloy implants. *Journal Of Bone & Joint Surgery, British Volume*, 71-B: 213–216, 1989.
- [85] LEVINGSTONE, T.J., Optimisation of plasma sprayed hydroxyapatite coatings, Dublin City University, Ph.D. Thesis, 2008.
- [86] DAUGAARD, H., ELMENGAARD, B., BECHTOLD, J.E., JENSEN, T., SOBALLE, K., The effect on bone growth enhancement of implant coatings with hydroxyapatite and collagen deposited electrochemically and by plasma spray. *Journal Of Biomedical Materials Research Part A*, 92A: 913–921, 2009.
- [87] AYDIN, E., PLANELL, J.A., HASIRCI, V., Hydroxyapatite nanorod-reinforced biodegradable poly(l-lactic acid) composites for bone plate applications. *Journal Of Materials Science: Materials In Medicine*, 22: 2413–2427, 2011.
- [88] BONGIO, M., VAN DEN BEUCKEN, J., NEJADNIK, M., LEEUWENBURGH, S., KINARD, L., KASPER, F., MIKOS, A., JANSEN, J., Biomimetic modification of synthetic hydrogels by incorporation of adhesive peptides and calcium phosphate nanoparticles: in vitro evaluation of cell behavior. *European Cells And Materials*, 22: 359–376, 2011.
- [89] HABIBOVIC, P., BARRÈRE, F., VAN BLITTERSWIJK, C.A., DE GROOT, K., LAYROLLE, P., Biomimetic Hydroxyapatite Coating on Metal Implants. *Journal Of The American Ceramic Society*, 85: 517–522, 2002.
- [90] PEZZOTTI, G., SAKAKURA, S., Study of the toughening mechanisms in bone and biomimetic hydroxyapatite materials using Raman microprobe spectroscopy. *Journal Of Biomedical Materials Research Part A*, 65A: 229–236, 2003.
- [91] HIJÓN, N., VICTORIA CABAÑAS, M., PEÑA, J., VALLET-REGÍ, M., Dip coated silicon-substituted hydroxyapatite films. *Acta Biomaterialia*, 2: 567–574, 2006.

- [92] LEE, J., AOKI, H., Hydroxyapatite coating on Ti plate by a dipping method. *Bio-medical Materials And Engineering*, 5: 49–58, 1995.
- [93] LI, T., LEE, J., KOBAYASHI, T., AOKI, H., Hydroxyapatite coating by dipping method, and bone bonding strength. *Journal Of Materials Science: Materials In Medicine*, 7: 355–357, 1996.
- [94] MAVIS, B., TAŞ, A.C., Dip Coating of Calcium Hydroxyapatite on Ti-6Al-4V Substrates. *Journal Of The American Ceramic Society*, 83: 989–991, 2000.
- [95] YILDIRIM, O.S., AKSAKAL, B., HANYALOGLU, S.C., ERDOGAN, F., OKUR, A., Hydroxyapatite dip coated and uncoated titanium poly-axial pedicle screws: an in vivo bovine model. *Spine*, 31: E215–E220, 2006.
- [96] MONTENERO, A., GNAPPI, G., FERRARI, F., CESARI, M., SALVIOLI, E., MATTOGNO, L., KACIULIS, S., FINI, M., Sol-gel derived hydroxyapatite coatings on titanium substrate. *Journal Of Materials Science*, 35: 2791–2797, 2000.
- [97] WENG, W., BAPTISTA, J.L., Preparation and Characterization of Hydroxyapatite Coatings on Ti6Al4V Alloy by a Sol-Gel Method. *Journal Of The American Ceramic Society*, 82: 27–32, 1999.
- [98] GU, Y.W., KHOR, K.A., CHEANG, P., Bone-like apatite layer formation on hydroxyapatite prepared by spark plasma sintering (SPS). *Biomaterials*, 25: 4127–4134, 2004.
- [99] KUMAR, R., PRAKASH, K.H., CHEANG, P., KHOR, K.A., Microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered zirconia-hydroxyapatite nano-composite powders. *Acta Materialia*, 53: 2327–2335, 2005.
- [100] LAHIRI, D., SINGH, V., KESHRI, A.K., SEAL, S., AGARWAL, A., Carbon nanotube toughened hydroxyapatite by spark plasma sintering: Microstructural evolution and multiscale tribological properties. *Carbon*, 48: 3103–3120, 2010.
- [101] LI, H., KHOR, K. A., CHOW, V., CHEANG, P., Nanostructural characteristics, mechanical properties, and osteoblast response of spark plasma sintered hydroxyapatite. *Journal Of Biomedical Materials Research Part A*, 82A: 296–303, 2007.
- [102] LIU, Y., SHEN, Z., Dehydroxylation of hydroxyapatite in dense bulk ceramics sintered by spark plasma sintering. *Journal Of The European Ceramic Society*, 32: 2691–2696, 2012.
- [103] BAI, X., SANDUKAS, S., APPLEFORD, M., ONG, J.L., RABIEI, A., Antibacterial effect and cytotoxicity of Ag-doped functionally graded hydroxyapatite coatings. *Journal Of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 100B: 553–561, 2012.

- [104] BAI, X., MORE, K., ROULEAU, C.M., RABIEI, A., Functionally graded hydroxyapatite coatings doped with antibacterial components. *Acta Biomaterialia*, 6: 2264–2273, 2010.
- [105] BLALOCK, T.L., BAI, X., NARAYAN, R., RABIEI, A., Effect of substrate temperature on mechanical properties of calcium phosphate coatings. *Journal Of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 85B: 60–67, 2008.
- [106] CHEN, F., LAM, W.M., LIN, C.J., QIU, G.X., WU, Z.H., LUK, K.D.K., LU, W.W., Biocompatibility of electrophoretical deposition of nanostructured hydroxyapatite coating on roughen titanium surface: In vitro evaluation using mesenchymal stem cells. *Journal Of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 82B: 183–191, 2007.
- [107] DREVET, R., FAURÉ, J., BENHAYOUNE, H., Thermal Treatment Optimization of Electrodeposited Hydroxyapatite Coatings on Ti6Al4V Substrate. *Advanced Engineering Materials*, 14: 377–382, 2012.
- [108] JAMESH, M., KUMAR, S., NARAYANAN, T.S.N.S., Electrodeposition of hydroxyapatite coating on magnesium for biomedical applications. *Journal Of Coatings Technology And Research*, 9: 495–502, 2012.
- [109] ZHANG, J., DAI, C.-S., WEI, J., WEN, Z.-H., Study on the bonding strength between calcium phosphate/chitosan composite coatings and a Mg alloy substrate. *Applied Surface Science*, 261: 276–286, 2012.
- [110] CHEANG, P., KHOR, K.A., Thermal spraying of hydroxyapatite (HA) coatings: Effects of powder feedstock. *Journal Of Materials Processing Technology*, 48: 429–436, 1995.
- [111] FERNÁNDEZ, J., GAONA, M., GUILMANY, J.M., Effect of Heat Treatments on HVOF Hydroxyapatite Coatings. *Journal Of Thermal Spray Technology*, 16: 220–228, 2007.
- [112] HEIMANN, R.B., Thermal spraying of biomaterials. *Surface And Coatings Technology*, 201: 2012–2019, 2006.
- [113] KHOR, K.A., CHEANG, P., Plasma sprayed hydroxyapatite(HA) coatings produced with flame spheroidised powders. *Journal Of Materials Processing Technology*, 63: 271–276, 1997.
- [114] MANCINI, C.E., BERNDT, C.C., SUN, L., KUCUK, A., Porosity determinations in thermally sprayed hydroxyapatite coatings. *Journal Of Materials Science*, 36: 3891–3896, 2001.
- [115] STIEGLER, N., BELLUCCI, D., BOLELLI, G., CANNILLO, V., GADOW, R., KILLINGER, A., LUSVARGHI, L., SOLA, A., High-Velocity Suspension Flame Sprayed (HVSFS) Hydroxyapatite Coatings for Biomedical Applications. *Journal Of Thermal Spray Technology*, 21: 275–287, 2012.

- [116] SUN, L., BERNDT, C.C., GROSS, K.A., KUCUK, A., Material fundamentals and clinical performance of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings: A review. *Journal Of Biomedical Materials Research*, 58: 570–592, 2001.
- [117] BALANI, K., ANDERSON, R., LAHA, T., ANDARA, M., TERCERO, J., CRUMPLER, E., AGARWAL, A., Plasma-sprayed carbon nanotube reinforced hydroxyapatite coatings and their interaction with human osteoblasts in vitro. *Biomaterials*, 28: 618–624, 2007.
- [118] BALANI, K., CHEN, Y., HARIMKAR, S.P., DAHOTRE, N.B., AGARWAL, A., Tribological behavior of plasma-sprayed carbon nanotube-reinforced hydroxyapatite coating in physiological solution. *Acta Biomaterialia*, 3: 944–951, 2007.
- [119] OSHIDA, Y., Chapter 5 - Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials, Elsevier, Oxford, Ed OSHIDA, Oxford, pp. 105-124, 2007.
- [120] FAUCHAIS, P., Understanding plasma spraying. *Journal Of Physics D: Applied Physics*, 37: R86–R108, 2004.
- [121] KWEH, S.W.K., KHOR, K.A., CHEANG, P., High temperature in-situ XRD of plasma sprayed HA coatings. *Biomaterials*, 23: 381–387, 2002.
- [122] DAVIS, J.R., Handbook of Thermal Spray Technology., ASM International, ABD, pp.191-193, 2004.
- [123] HEIMANN, R.B., Plasma Spray Coating., Wiley-VCH, Weinheim Germany Germany, pp. 37-43, 2008.
- [124] BACH, F.-W., MÖHWALD, K., LAARMANN, A., WENZ, T., Modern Surface Technology., John Wiley & Sons, Weinheim, Germany, pp.159-178, 2006.
- [125] PAWLOWSKI, L., The science and engineering of thermal spray coatings., John Wiley & Sons, Chichester, England; Hoboken, NJ, pp. 167-214, 2008.
- [126] TRELLES, J.P., PFENDER, E., HEBERLEIN, J.V.R., Modelling of the arc reattachment process in plasma torches. *Journal Of Physics D: Applied Physics*, 40: 5635–5648, 2007.
- [127] <http://www.unibw.de/eit2/Forschung/schwerpunkte/plasmaquellen-entwicklung/plasmaquelle-typ-triplex>, Erişim Tarihi: 02.11.2014.
- [128] MARQUÉS, J.L., FORSTER, G., SCHEIN, J., Multi-electrode plasma torches: Motivation for development and current state-of-the-art. *Open Plasma Physics Journal*, 2: 89–98, 2009.
- [129] MUGGLI, F.A., MOLZ, R.J., MCCULLOUGH, R., HAWLEY, D., Improvement of Plasma Gun Performance using Comprehensive Fluid Element Modeling: Part I. *Journal Of Thermal Spray Technology*, 16: 677–683, 2007.

- [130] BOBZIN, K., BAGCIVAN, N., ZHAO, L., PETKOVIC, I., SCHEIN, J., HARTZ-BEHREND, K., KIRNER, S., MARQUÉS, J.-L., FORSTER, G., Modelling and diagnostics of multiple cathodes plasma torch system for plasma spraying. *Frontiers Of Mechanical Engineering* , 6: 324–331, 2011.
- [131] FILIAGGI, M.J., COOMBS, N.A., PILLIAR, R.M., Characterization of the interface in the plasma-sprayed HA coating/Ti-6Al-4V implant system. *Journal Of Biomedical Materials Research*, 25: 1211–1229, 1991.
- [132] SUN, L., BERNDT, C.C., KHOR, K.A., CHEANG, H.N., GROSS, K.A., Surface characteristics and dissolution behavior of plasma-sprayed hydroxyapatite coating. *Journal Of Biomedical Materials Research*, 62: 228–236, 2002.
- [133] KEHOE, S., Optimisation of hydroxyapatite (HAp) for orthopaedic application via the chemical precipitation technique, Dublin City University. School of Mechanical and Manufacturing Engineering, Ph.D. Thesis, 2008.
- [134] WANG, L., NANCOLLAS, G.H., Calcium Orthophosphates: Crystallization and Dissolution. *Chemical Reviews*, 108: 4628–4669, 2008.
- [135] CANNILLO, V., PIERLI, F., SAMPATH, S., SILIGARDI, C., Thermal and physical characterisation of apatite/wollastonite bioactive glass–ceramics. *Journal Of The European Ceramic Society*, 29: 611–619, 2009.
- [136] YAMADA, K., IMAMURA, K., ITOH, H., IWATA, H., MARUNO, S., Bone bonding behavior of the hydroxyapatite containing glass–titanium composite prepared by the Cullet method. *Biomaterials*, 22: 2207–2214, 2001.
- [137] NAGANO, M., NAKAMURA, T., KOKUBO, T., TANAHASHI, M., OGAWA, M., Differences of bone bonding ability and degradation behaviour in vivo between amorphous calcium phosphate and highly crystalline hydroxyapatite coating. *Biomaterials*, 17: 1771–1777, 1996.
- [138] FAZAN, F., MARQUIS, P.M., Dissolution behavior of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings. *Journal Of Materials Science: Materials In Medicine*, 11: 787–792, 2000.
- [139] PORTER, A.E., PATEL, N., SKEPPER, J.N., BEST, S.M., BONFIELD, W., Comparison of in vivo dissolution processes in hydroxyapatite and silicon-substituted hydroxyapatite bioceramics. *Biomaterials*, 24: 4609–4620, 2003.
- [140] DUCHEYNE, P., QIU, Q., Bioactive ceramics: the effect of surface reactivity on bone formation and bone cell function. *Biomaterials*, 20: 2287–2303, 1999.
- [141] PORTER, A.E., HOBBS, L.W., ROSEN, V.B., SPECTOR, M., The ultrastructure of the plasma-sprayed hydroxyapatite–bone interface predisposing to bone bonding. *Biomaterials*, 23: 725–733, 2002.

- [142] DUHEYNE, P., BEIGHT, J., CUCKLER, J., EVANS, B., RADIN, S., Effect of calcium phosphate coating characteristics on early post-operative bone tissue ingrowth. *Biomaterials*, 11: 531–540, 1990.
- [143] LIAO, C.-J., LIN, F.-H., CHEN, K.-S., SUN, J.-S., Thermal decomposition and reconstitution of hydroxyapatite in air atmosphere. *Biomaterials*, 20: 1807–1813, 1999.
- [144] SRIDHAR, T.M., KAMACHI MUDALI, U., SUBBAIYAN, M., Sintering atmosphere and temperature effects on hydroxyapatite coated type 316L stainless steel. *Corrosion Science*, 45: 2337–2359, 2003.
- [145] YANG, Y., KIM, K.-H., AGRAWAL, C.M., ONG, J.L., Interaction of hydroxyapatite–titanium at elevated temperature in vacuum environment. *Biomaterials*, 25: 2927–2932, 2004.
- [146] LAONAPAKUL, T., RAKNGARM NIMKERDPHOL, A., OTSUKA, Y., MUTOH, Y., Failure behavior of plasma-sprayed HAp coating on commercially pure titanium substrate in simulated body fluid (SBF) under bending load. *Journal Of The Mechanical Behavior Of Biomedical Materials*, 15: 153–166, 2012.
- [147] LAZIĆ, S., ZEC, S., MILJEVIĆ, N., MILONJIĆ, S., The effect of temperature on the properties of hydroxyapatite precipitated from calcium hydroxide and phosphoric acid. *Thermochimica Acta*, 374: 13–22, 2001.
- [148] DYSHLOVENKO, S., PAWLOWSKI, L., PATEYRON, B., SMUROV, I., HARDING, J.H., Modelling of plasma particle interactions and coating growth for plasma spraying of hydroxyapatite. *Surface And Coatings Technology*, 200: 3757–3769, 2006.
- [149] DYSHLOVENKO, S., PATEYRON, B., PAWLOWSKI, L., MURANO, D., Numerical simulation of hydroxyapatite powder behaviour in plasma jet. *Surface And Coatings Technology*, 179: 110–117, 2004.
- [150] Standart ASTM F1609–08, Standard Specification for Calcium Phosphate Coatings for Implantable Materials.
- [151] Standart ASTM F1185 - 03(2014), Standard Specification for Composition of Hydroxylapatite for Surgical Implants, <http://portal.astm.org/download/F1185.4662.pdf>, Erişim Tarihi: 12.07.2013.
- [152] Standart ISO, B., 13779-2: 2000: Implants for surgery—Hydroxyapatite—Part 2: coatings of hydroxyapatite. British Standards Institution, London, UK,
- [153] HASAN, S., Design of experiment analysis of high velocity oxy-fuel coating of hydroxyapatite, Dublin City University, Ms. Sci. Thesis, 2009.
- [154] CIZEK, J., KHOR, K.A., PROCHAZKA, Z., Influence of spraying conditions on thermal and velocity properties of plasma sprayed hydroxyapatite. *Materials Science And Engineering: C*, 27: 340–344, 2007.

- [155] GUESSASMA, S., MONTAVON, G., CODDET, C., Velocity and temperature distributions of alumina–titania in-flight particles in the atmospheric plasma spray process. *Surface And Coatings Technology*, 192: 70–76, 2005.
- [156] TSUI, Y.C., DOYLE, C., CLYNE, T.W., Plasma sprayed hydroxyapatite coatings on titanium substrates Part 1: Mechanical properties and residual stress levels. *Biomaterials*, 19: 2015–2029, 1998.
- [157] SUN, L., BERNDT, C.C., GREY, C.P., Phase, structural and microstructural investigations of plasma sprayed hydroxyapatite coatings. *Materials Science And Engineering: A*, 360: 70–84, 2003.
- [158] YANG, C.Y., WANG, B.C., CHANG, E., WU, J.D., The influences of plasma spraying parameters on the characteristics of hydroxyapatite coatings: a quantitative study. *Journal Of Materials Science: Materials In Medicine*, 6: 249–257, 1995.
- [159] QUEK, C.H., KHOR, K.A., CHEANG, P., Influence of processing parameters in the plasma spraying of hydroxyapatite/Ti–6Al–4V composite coatings. *Journal Of Materials Processing Technology*, 89–90: 550–555, 1999.
- [160] DYSHLOVENKO, S., PAWLOWSKI, L., ROUSSEL, P., MURANO, D., LE MAGUER, A., Relationship between plasma spray operational parameters and microstructure of hydroxyapatite coatings and powder particles sprayed into water. *Surface And Coatings Technology*, 200: 3845–3855, 2006.
- [161] PIERLOT, C., PAWLOWSKI, L., TOMASZEK, R., DYSHLOVENKO, S., BIGAN, M., Interdependence of different properties of hydroxyapatite coatings and powders plasma sprayed into water. *Chemometrics And Intelligent Laboratory Systems*, 86: 153–158, 2007.
- [162] FAUCHAIS, P., COUDERT, J.F., VARDELLE, M., VARDELLE, A., DENOIRJEAN, A., Diagnostics of thermal spraying plasma jets. *Journal Of Thermal Spray Technology*, 1: 117–128, 1992.
- [163] VARDELLE, M., FAUCHAIS, P., VARDELLE, A., LI, K.-I., DUSSOUBS, B., THEMELIS, N.J., Controlling particle injection in plasma spraying. *Journal Of Thermal Spray Technology*, 10: 267–284, 2001.
- [164] LEUNG, K., HEBERLEIN, J., PFENDER, E., Particle Trajectory Control with the Use of Different Carrier Gases, ASM International, Materials Park, ABD, pp. 334-345, 1995.
- [165] KWEH, S.W.K., KHOR, K.A., CHEANG, P., Plasma-sprayed hydroxyapatite (HA) coatings with flame-spheroidized feedstock: microstructure and mechanical properties. *Biomaterials*, 21: 1223–1234, 2000.
- [166] LU, Y.P., LI, S.T., ZHU, R.F., LI, M.S., Further studies on the effect of stand-off distance on characteristics of plasma sprayed hydroxyapatite coating. *Surface And Coatings Technology*, 157: 221–225, 2002.

- [167] KARABULUT, A., Yüksek Hızlı Oksi Yakıt Püskürtme ile Hidroksiapatit Kaplamaların Üretimi ve Karakterizasyonu, Sakarya Üniversitesi, Ms. Sci. Thesis, 2014.
- [168] KHOR, K., LI, H., CHEANG, P., Processing–microstructure–property relations in HVOF sprayed calcium phosphate based bioceramic coatings. *Biomaterials*, 24: 2233–2243, 2003.
- [169] GLEDHILL, H.C., In-vitro fatigue testing of thermally sprayed hydroxyapatite coatings, University of Bath, Ph.D., 1997.
- [170] NICHOLSON, J.W., *The Chemistry of Medical and Dental Materials.*, Royal Society of Chemistry, pp. 77-78, 2002.
- [171] DING, S.-J., Properties and immersion behavior of magnetron-sputtered multi-layered hydroxyapatite/titanium composite coatings. *Biomaterials*, 24: 4233–4238, 2003.
- [172] NELEA, V., MOROSANU, C., ILIESCU, M., MIHAILESCU, I.N., Microstructure and mechanical properties of hydroxyapatite thin films grown by RF magnetron sputtering. *Surface And Coatings Technology*, 173: 315–322, 2003.
- [173] YOSHINARI, M., OHTSUKA, Y., DÉRAND, T., Thin hydroxyapatite coating produced by the ion beam dynamic mixing method. *Biomaterials*, 15: 529–535, 1994.
- [174] KIM, T.N., FENG, Q.L., LUO, Z.S., CUI, F.Z., KIM, J.O., Highly adhesive hydroxyapatite coatings on alumina substrates prepared by ion-beam assisted deposition. *Surface And Coatings Technology*, 99: 20–23, 1998.
- [175] DARR, J.A., GUO, Z.X., RAMAN, V., BOUOUDINA, M., REHMAN, I.U., Metal organic chemical vapour deposition (MOCVD) of bone mineral like carbonated hydroxyapatite coatings. *Chemical Communications*, 6:696-697, 2004.
- [176] KOSMA, V., TSOUFIS, T., KOLIOU, T., KAZANTZIS, A., BELTSIOS, K., DE HOSSON, J.T.M., GOURNIS, D., Fibrous hydroxyapatite–carbon nanotube composites by chemical vapor deposition: In situ fabrication, structural and morphological characterization. *Materials Science And Engineering: B*, 178: 457–464, 2013.
- [177] SATO, M., TU, R., GOTO, T., UEDA, K., NARUSHIMA, T., Hydroxyapatite formation on Ca-PO coating prepared by MOCVD. *Materials Transactions*, 49: 1848, 2008.
- [178] SATO, M., TU, R., GOTO, T., UEDA, K., NARUSHIMA, T., Hydroxyapatite Formation on MOCVD-CaTiO₃ Coated Ti. *Key Engineering Materials*, 352: 301–304, 2007.

- [179] WU, Q., SADAKANE, M., OGIHARA, H., UEDA, W., Nano-scale deposition of hydroxyapatite on bioactive and bioinert fibers using carbon nanofibers as templates. *Advanced Materials Research*, 236: 2122–2125, 2011.
- [180] STOCH, A., BROŹEK, A., KMITA, G., STOCH, J., JASTRZĘBSKI, W., RAKOWSKA, A., Electrophoretic coating of hydroxyapatite on titanium implants. *Journal Of Molecular Structure*, 596: 191–200, 2001.
- [181] WANG, C., MA, J., CHENG, W., ZHANG, R., Thick hydroxyapatite coatings by electrophoretic deposition. *Materials Letters*, 57: 99–105, 2002.
- [182] MOHSENI, E., ZALNEZHAD, E., BUSHROA, A.R., Comparative investigation on the adhesion of hydroxyapatite coating on Ti–6Al–4V implant: A review paper. *International Journal Of Adhesion And Adhesives*, 48: 238–257, 2014.
- [183] SUN, G., MA, J., ZHANG, S., Electrophoretic deposition of zinc-substituted hydroxyapatite coatings. *Materials Science And Engineering: C*, 39: 67–72, 2014.
- [184] Standart ASTM F1185-03, Standard Specification for Composition of Hydroxylapatite for Surgical Implants.
- [185] TONG, W., CHEN, J., XINGDONG, Z., Amorphization and recrystallization during plasma spraying of hydroxyapatite. *Biomaterials*, 16: 829–832, 1995.
- [186] GROSS, K.A., BERNDT, C.C., Amorphous phase formation in plasma-sprayed hydroxyapatite coatings. *Journal Of Biomedical Materials Research*, 39: 405–414, 1998.
- [187] WENG, J., LIU, X.-G., LI, X.-D., ZHANG, X.-D., Intrinsic factors of apatite influencing its amorphization during plasma-spray coating. *Biomaterials*, 16: 39–44, 1995.
- [188] DOROZHKIN, S.V., Amorphous calcium (ortho)phosphates. *Acta Biomaterialia*, 6: 4457–4475, 2010.
- [189] TSUI, Y.C., DOYLE, C., CLYNE, T.W., Plasma sprayed hydroxyapatite coatings on titanium substrates Part 2: optimisation of coating properties. *Biomaterials*, 19: 2031–2043, 1998.
- [190] DALTON, J.E., COOK, S.D., In vivo mechanical and histological characteristics of HA-coated implants vary with coating vendor. *Journal Of Biomedical Materials Research*, 29: 239–245, 1995.
- [191] YANG, Y.C., CHANG, E., LEE, S.Y., Mechanical properties and Young's modulus of plasma-sprayed hydroxyapatite coating on Ti substrate in simulated body fluid. *Journal Of Biomedical Materials Research Part A*, 67A: 886–899, 2003.

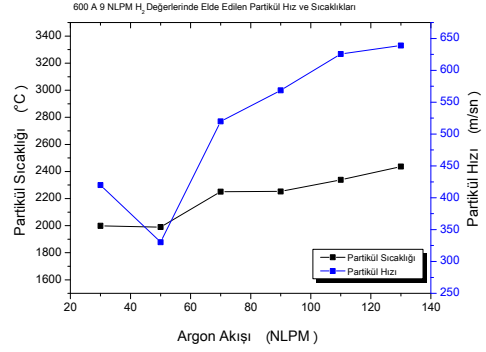
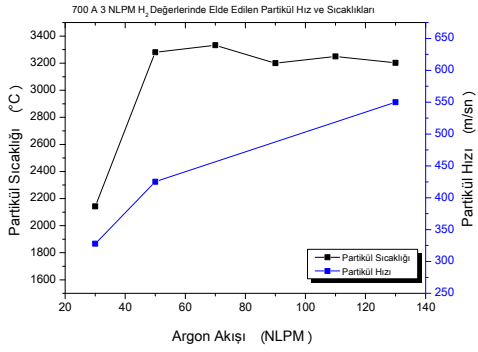
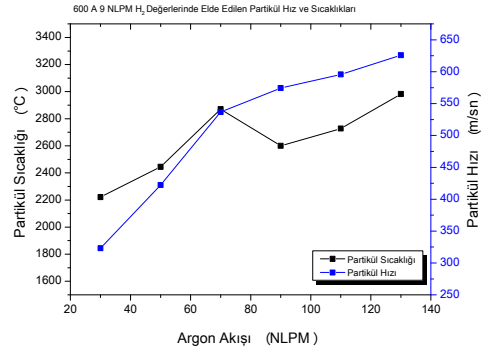
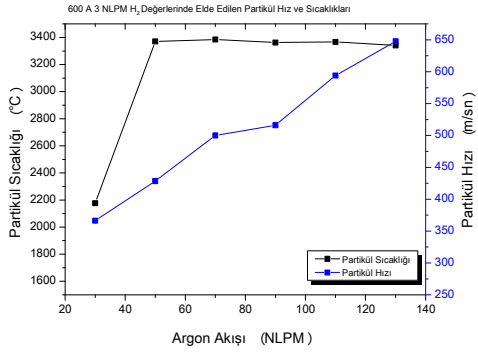
- [192] ROUAHI, M., CHAMPION, E., HARDOUIN, P., ANSELME, K., Quantitative kinetic analysis of gene expression during human osteoblastic adhesion on orthopaedic materials. *Biomaterials*, 27: 2829–2844, 2006.
- [193] YANG, Y.-C., CHANG, E., Measurements of residual stresses in plasma-sprayed hydroxyapatite coatings on titanium alloy. *Surface And Coatings Technology*, 190: 122–131, 2005.
- [194] WANG, B.C., CHANG, E., LEE, T.M., YANG, C.Y., Changes in phases and crystallinity of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings under heat treatment: A quantitative study. *Journal Of Biomedical Materials Research*, 29: 1483–1492, 1995.
- [195] LU, Y.-P., SONG, Y.-Z., ZHU, R.-F., LI, M.-S., LEI, T.-Q., Factors influencing phase compositions and structure of plasma sprayed hydroxyapatite coatings during heat treatment. *Applied Surface Science*, 206: 345–354, 2003.
- [196] KURZWEG, H., HEIMANN, R.B., TROCZYNSKI, T., Adhesion of thermally sprayed hydroxyapatite–bond-coat systems measured by a novel peel test. *Journal Of Materials Science: Materials In Medicine*, 9: 9–16, 1998.
- [197] KURZWEG, H., HEIMANN, R.B., TROCZYNSKI, T., WAYMAN, M.L., Development of plasma-sprayed bioceramic coatings with bond coats based on titania and zirconia. *Biomaterials*, 19: 1507–1511, 1998.
- [198] CHOU, B.-Y., CHANG, E., Plasma-sprayed hydroxyapatite coating on titanium alloy with ZrO₂ second phase and ZrO₂ intermediate layer. *Surface And Coatings Technology*, 153: 84–92, 2002.
- [199] LIMA, R., KUCUK, A., BERNDT, C., Evaluation of microhardness and elastic modulus of thermally sprayed nanostructured zirconia coatings. *Surface And Coatings Technology*, 135: 166–172, 2001.
- [200] TAMPIERI, A., CELOTTI, G., SPRIO, S., MINGAZZINI, C., Characteristics of synthetic hydroxyapatites and attempts to improve their thermal stability. *Materials Chemistry And Physics*, 64: 54–61, 2000.
- [201] FU, L., AIK KHOR, K., PENG LIM, J., The evaluation of powder processing on microstructure and mechanical properties of hydroxyapatite (HA)/yttria stabilized zirconia (YSZ) composite coatings. *Surface And Coatings Technology*, 140: 263–268, 2001.
- [202] FU, L., KHOR, K.A., LIM, J.P., Yttria stabilized zirconia reinforced hydroxyapatite coatings. *Surface And Coatings Technology*, 127: 66–75, 2000.
- [203] BAI, X., Processing and Characterization of Functionally Graded Hydroxyapatite Coatings for Biomedical Implants, North Carolina State University, Ph.D., 2009.

- [204] WONG, L.H., TIO, B., MIAO, X., Functionally graded tricalcium phosphate/fluoroapatite composites. *Materials Science And Engineering: C*, 20: 111–115, 2002.
- [205] MARTINS, V.C.A., GOISSIS, G., RIBEIRO, A.C., MARCANTÔNIO JR, E., BET, M.R., The Controlled Release of Antibiotic by Hydroxyapatite: Anionic Collagen Composites. *Artificial Organs*, 22: 215–221, 1998.
- [206] KELLER, L., DOLLASE, W.A., X-ray determination of crystalline hydroxyapatite to amorphous calcium-phosphate ratio in plasma sprayed coatings. *Journal Of Biomedical Materials Research*, 49: 244–249, 2000.
- [207] Standart F04 COMMITTEE, Practice for X-ray Diffraction Determination of Phase Content of Plasma-Sprayed Hydroxyapatite Coatings, <http://www.astm.org/doiLink.cgi?F2024>, Erişim Tarihi:, 13.5.2013.
- [208] CUSCÓ, R., GUITIÁN, F., AZA, S. DE, ARTÚS, L., Differentiation between hydroxyapatite and β -tricalcium phosphate by means of μ -Raman spectroscopy. *Journal Of The European Ceramic Society*, 18: 1301–1305, 1998.
- [209] HEIMANN, R.B., TRAN, H.V., HARTMANN, P., Laser-Raman and Nuclear Magnetic Resonance (NMR) studies on plasma-sprayed hydroxylapatite coatings: Influence of bioinert bond coats on phase composition and resorption kinetics in simulated body fluid. *Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik*, 34: 1163–1169, 2003.
- [210] ILAVSKY, J., ALLEN, A.J., LONG, G.G., KRUEGER, S., BERNDT, C.C., HERMAN, H., Influence of Spray Angle on the Pore and Crack Microstructure of Plasma-Sprayed Deposits. *Journal Of The American Ceramic Society*, 80: 733–742, 1997.
- [211] FENG, C.F., KHOR, K.A., LIU, E.J., CHEANG, P., Phase transformations in plasma sprayed hydroxyapatite coatings. *Scripta Materialia*, 42: 103–109, 1999.
- [212] SØBALLE, K., Hydroxyapatite ceramic coating for bone implant fixation. *Acta Orthopaedica*, 64: 1–58, 1993.
- [213] CIZEK, J., KHOR, K.A., Role of in-flight temperature and velocity of powder particles on plasma sprayed hydroxyapatite coating characteristics. *Surface And Coatings Technology*, 206: 2181–2191, 2012.
- [214] DEMNATI, I., PARCO, M., GROSSIN, D., FAGOAGA, I., DROUET, C., BARYKIN, G., COMBES, C., BRACERAS, I., GONCALVES, S., REY, C., Hydroxyapatite coating on titanium by a low energy plasma spraying mini-gun. *Surface And Coatings Technology*, 206: 2346–2353, 2012.
- [215] HOUBEN, J. (JOS), Relation of the adhesion of plasma sprayed coatings to the process parameters size, velocity and heat content of the spray particles, Technische Universiteit Eindhoven, Ph.D. Thesis, 1988.

- [216] FANG, J.C., ZENG, H.P., WU, W.J., ZHAO, Z.Y., WANG, L., Prediction of in-flight particle behaviors in plasma spraying. *J. Achiev. Mater. Manufact. Eng.*, 18: 283–286, 2006.
- [217] BOBZIN, K., ERNST, F., ZWICK, J., RICHARDT, K., SPORER, D., MOLZ, R.J., Triplex Pro 200—Potential and Advanced Applications. *Thermal Spray 2007: Global Coating Solutions*, 14–16, 2007.
- [218] SEMENOV, S., CETEGEN, B., Spectroscopic temperature measurements in direct current arc plasma jets used in thermal spray processing of materials. *Journal Of Thermal Spray Technology*, 10: 326–336, 2001.

EKLER

EKA



ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Malatya’da doğan Garip ERDOĞAN ilk ve ortaöğrenimini Malatya’da tamamladıktan sonra 2002 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde lisans eğitimini İngilizce destekli olarak başlamıştır. 2007 yılında aynı üniversitede Yüksek Lisans programına başlamış ve 2009 yılında Doktora programına kayıt olmuştur. Genellikle yüzey mühendisliği sahasında araştırmalar yapan ERDOĞAN yüksek sıcaklık kaplamaları ve biyomedikal kaplamalar sahasında araştırmalarını yoğunlaştırmıştır. Yazar hala Sakarya Üniversitesi’nde Uzman kadrosunda çalışmaktadır.