

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YÜKSEK HIZLI OKSİ-YAKIT PÜSKÜRTME (HVOF)  
TEKNOLOJİSİ İLE HİDROKSİAPATİT KAPLAMA**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Aydın KARABULUT**

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

**Mayıs 2014**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YÜKSEK HIZLI OKSİ-YAKIT PÜSKÜRTME  
TEKNOLOJİSİ İLE HİDROKSİAPATİT KAPLAMA**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Aydın KARABULUT**

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ ve MALZEME  
MÜHENDİSLİĞİ  
Enstitü Bilim Dalı : METALURJİ ve MALZEME  
MÜHENDİSLİĞİ

**Bu tez 23 / 07 / 2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.**

**Prof. Dr. Fatih ÜSTEL**  
**Jüri Başkanı**

**Doç. Dr. Nil TOPLAN**  
**Üye**

**Yard. Doç. Dr. Ekrem ALTUNCU**  
**Üye**

Bu alışma, Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatrlğ'nn 2014-50-01-031 numaralı "yüksek hızlı oksijen yakıt teknolojisi ile bioseramik hidroksiapatit tozlarının kaplanması" projesi ve Sakarya Üniversitesi Termal Sprey Araştırma ve Uygulama Laboratuvarı tarafından desteklenmiştir.

## ÖNSÖZ

Bu tez çalışması seramik biyomalzemelerin kaplama prosesinin tasarlanması ve mekanik özelliklerinin belirlenmesinde, akademik anlamda gelişimine katkı sunmak amacıyla yapılmıştır. Bu tez Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyon Başkanlığı tarafından desteklenmiştir.

Bu tezin yazılması süresince kıymetli katkılarından dolayı tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Fatih ÜSTEL'e, tez yazım sürecinde en az tez danışmanım kadar katkı sunan Sayın Uzm. Garip ERDOĞAN'a, tez çalışmam süresince bana yardımcı olan Arş Gör. Fatih Erdem Baştan ve Uzm. Murat Cihan ÇALIŞKAN'a, bu süreçte her türlü desteği sunan Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Termal Sprey Araştırma ve Uygulama Laboratuvarı çalışanlarına, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü çok değerli hocalarıma, dostluklarının yanı sıra ihtiyaç duyduğum her anda yardımına koşan, Metalurji ve Malzeme Mühendisliğinde çalışan araştırma görevlisi arkadaşlarıma, ayrıca tez yazım sürecinde benim yanımda olan ve bana destek olan annem Hanife KARABULUT, babam Ziya KARABULUT ve eşim Nilgün KAYA KARABULUT'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

# İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ .....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ .....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	vi
TABLolar LİSTESİ .....	vii
ÖZET.....	viii
SUMMARY .....	ix
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ .....	1
BÖLÜM 2.	
HİDROKSİAPATİT .....	3
BÖLÜM 3.	
MEDİKAL KAPLAMALAR.....	5
BÖLÜM 4.	
HİDROKSİAPATİT (HA) KAPLAMALARIN ÜRETİM TEKNİKLERİ.....	9
4.1. Sol-Jel Yöntemi .....	9
4.2. Elektroforetik Kaplama Yöntemi .....	11
4.3. Biyomimetik Kaplama.....	12
4.4. Termal Sprey Kaplama Yöntemleri.....	12
4.4.1. Plazma spre y yöntemi.....	13
4.4.2. HVOF yöntemi .....	14
4.5. HA Kaplama Tekniklerinin Karşılatırılması .....	16

BÖLÜM 5.	
HA KAPLAMALARININ ÜRETİM YÖNTEMLERİ; PLAZMA VE HVOF TEKNOLOJİSİ .....	19
BÖLÜM 6.	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	26
6.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Malzemeler, Cihazlar ve Yardımcı Gereçler .....	26
6.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Tozlar .....	27
6.3. Kullanılan Altlık Malzeme .....	29
6.4. Kullanılan Fiksator .....	30
6.5. Kaplama Operasyonu.....	31
6.6. Ön Çalışma Parametreleri .....	31
BÖLÜM 7.	
DENEYSEL SONUÇLAR.....	33
7.1. Sprey Parametrelerine Bağlı Olarak Splatların Morfolojik Analizleri ...	33
7.2. Kaplama Parametreleri ve Mikroyapısal İnceleme.....	36
7.3. Tozların ve Kaplamaların Faz Analizi.....	40
7.3.1. Tozların XRD analizleri .....	40
7.3.2. Kaplamaların XRD analizleri .....	41
7.4. Sonuçlar, Değerlendirmeler ve Öneriler .....	44
7.4.1. Sonuçlar ve değerlendirmeler .....	44
7.4.2. Öneriler .....	45
KAYNAKÇA.....	46
ÖZGEÇMİŞ .....	52

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

HA	: Hidroksiapatit
$\mu$	: Mikron
$2\theta$	: 2 Teta
ASTM	: Amerikan standart
EDS	: Enerji dağılım spektroskopisi
SEM	: Taramalı elektron mikroskopu
TCP	: Trikalsiyum fosfat
TGA	: Termo gravimetrik analiz
XRD	: X ışını kırınımı
BSF	: Bioactive Surface Functionalization
Ca	: Kalsiyum
P	: Fosfat
$\alpha$ -TCP	: $\alpha$ Tri kalsiyum fosfat
$\beta$ -TCP	: $\beta$ Tri kalsiyum fosfat
TTCP	: Tetra kalsiyum fosfat

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1. Kalsiyum Fosfat Seramiklerin ortopedik ve yapay göz olarak kullanımı	8
Şekil 4.1. Elektroforetik kaplamanın şematik görüntüsü .....	11
Şekil 4.2. Plasma sprej yönteminin şematik görüntüsü.....	14
Şekil 4.3. HVOF sprej yönteminin şematik görüntüsü .....	15
Şekil 4.4 Oksijen/Yakıt oranı ve cinsine bağlı olarak alev sıcaklığı grafiği.....	16
Şekil 5.1. Sprej mesafesine bağlı olarak yapışma mukavemeti değerleri .....	21
Şekil 5.2. Sprej mesafesine bağlı olarak sertlik ve elastik modül değerleri.....	22
Şekil 5.3 Üretilen kaplamaların XRD paternleri.....	23
Şekil 5.4. HA tozlarının yüksek sıcaklıklarda bozunma grafiği .....	24
Şekil 5.5. HA tozlarının splatlarının şematik görüntüsü .....	25
Şekil 6.1. a) Sprej Dryer (Püskürtmeli toz kurutucu), b) Lazer partikül ölçüm cihazı c) Multicoat cihazı .....	27
Şekil 6.2. HA10 ve HA30 tozlarının boyut dağılımları .....	28
Şekil 6.3. Kullanılan Tozlar, (a-c) x1000 büyütme, (b-d) x5000 büyütme.....	29
Şekil 6.4. Tasarlanan fiksatorün solidworks çizimi .....	30
Şekil 6.5. Fiksator .....	30
Şekil 6.6. Splat incelemeleri için kullanılan kaplama yolu .....	31
Şekil 6.7. Kaplama sırasında robotun izlemiş olduğu yol.....	31
Şekil 7.1. 200 NLPM oksijen, 280 NLPM hidrojen ile yapılan 1,2,3 ve 4 numaralı kaplamaların üst yüzey görüntüleri .....	33
Şekil 7.2. 5, 6, 7 ve 8 numaralı kaplamaların üst yüzey görüntüleri.....	34
Şekil 7.3. 9, 10,11 ve 12 numaralı numunerin üst yüzey görüntüleri .....	35
Şekil 7.4. HA30 ve HA10 tozlarının kaplamadan sonraki üst yüzey görüntüleri...	37
Şekil 7.5. HA30 ve HA10 tozları ile üretilen kaplamalarının kesit görüntüleri.....	38
Şekil 7.6. Parametrelere bağlı olarak üretilen kaplama kalınlıkları .....	39
Şekil 7.7. HA10 ve HA30 tozlarının XRD analizleri.....	41
Şekil 7.8. Kaplamaların XRD analizleri .....	43



## TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. HA'in fizikokimyasal, mekanik ve biyolojik özellikleri .....	4
Tablo 4.1 Farklı HA kaplama teknikleri ile üretilen HA kaplamaların yöntemlere bağlı özellikleri .....	18
Tablo 6.1. Kullanılan sprej parametreleri (HA30 tozları için).....	32
Tablo 7.1. Optimum Kaplama Parametreleri .....	37
Tablo 7.2. Kaplama öncesi ve sonrası altlık sıcaklık farkları .....	39
Tablo 7.3. Kaplamaların amorflaşma ve saflık yüzdeleri .....	42

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Hidroksiapatit, Biyomalzemeler, Termal sprey kaplama, HVOF kaplama

Bu çalışmada, bir biyoseramik malzeme olan hidroksiapatitin [ $\text{HA}:\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ], kimyasal yöntemle sentezlenmesi ve sinterlenme davranışı incelenmiştir. Kemik, diş gibi sert dokuların inorganik yapısını oluşturan kalsiyum fosfat esaslı bir seramik malzeme olan HA, biyouyumluluğu nedeniyle yapay kemik olarak protez yapımında, çatlak ve kırık kemiklerin onarımında, metalik biyomalzemelerin kaplanmasında ve dental uygulamalarda kullanılmaktadır. HA'nın özellikleri ile HA'nın kaplama yöntemleri kapsamlı bir şekilde açıklanmıştır. Yüksek mekanik, fiziksel ve biyolojik performanslarından dolayı, paslanmaz çelikler ve titanyum alaşımları biyomedikal uygulamalarda yaygın olarak kullanılan metalik malzemelerdir. Vücuda implante edilecek olan bu alaşımlardan imal edilmiş protezlerin üzerinde doğal kemik dokusunun büyüebilmesi için yüzeylerinin hidroksiapatit gibi biyoaktif bir yapı ile kaplanması gerekmektedir. Kırılgan yapısı ve düşük dayanımı nedeniyle hidroksiapatitin yük altında çalışacak klinik uygulamalarda kullanımı sınırlıdır. Metal esaslı implant malzemelerinin kaplanmasında başlıca; plazma püskürtme, HVOF püskürtme, laser, elektroforez, daldırma, sol-jel gibi yöntemler kullanılmaktadır. Ticari anlamda kullanılan en yaygın ve ekonomik kaplama yöntemi plazma püskürtme kaplamadır. Fakat çok yüksek sıcaklıklarda uygulanan bu yöntem, hidroksiapatitin yapısının bozunmasına ve ikincil fazların oluşmasına neden olmaktadır. HVOF; plazma püskürtme yönteminde oluşan olumsuzlukları büyük oranda giderebildiğinden alternatif kaplama yöntemi olarak kullanılabilir. Bu proje çalışması; biyomedikal uygulamalarda kullanılan 316L paslanmaz çeliğinin ve titanyum esaslı alaşımların yüzeylerine HVOF teknolojisi ile hidroksiapatit kaplanmasını amaçlamaktadır. Yapılan kaplamaların standartlara bağlı olarak analizleri yapılmış ve sonuçlar irdelenmiştir.

# **HYDROXYAPATITE COATING WITH HIGH VELOCITY OXY-FUEL TECHNIQUE (HVOF)**

## **SUMMARY**

Keywords: Hydroxyapatite, Biomaterials, Thermal spray coating, HVOF spray

In this project, hydroxyapatite synthesized by chemical method and sintering process of HA which is a bioceramic material inspected. HA which is a calcium phosphate based ceramic material forms inorganic tissue of bone and tooth as hard tissues is used in production of prosthesis for synthetic bone, fractured and broken bone restoration, coating of metallic biomaterials and dental applications because of its biocompatibility. HA coating method with the features of HA are described in a comprehensive manner. Stainless steels and titanium alloys are the most common used metallic materials in biomedical applications due to their high mechanical, physical and biological performance. To achieve natural bond growing on implanted prosthesis that is manufactured from metallic biomaterials, their surfaces should be coated with bioactive material such as hydroxyapatite (HA). The brittle structure and poor strength of HA restrict its clinical applications under load bearing positions. Different methods such as plasma spraying, HVOF spraying, laser, electrophoresis, dip coating, sol-gel methods are used to coat of metal based implant surfaces. Plasma spraying is the most common and economical method for industrial applications. Because of its high process temperature, this method causes defects on HA structure and occurrence of secondary phases. HVOF spray can be used as an alternative method to reduce problems in plasma spray coating.

The aim of this project is, applying HA coating on 316L stainless steel and Ti-based implants with to coat HVOF technology used in biomedical applications. The coating produced was investigated depending on analysis by the standard.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Biyomalzemelerin en önemli özellikleri biyouyumlulukları olup, yapısal ve yüzey uyumluluğu olarak iki şekilde incelenebilir [1]. Yüzey uyumluluğu, bir biyomalzemenin vücut dokularına fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak uygun olmasıdır [2]. Yapısal uyumluluk ise, malzemenin vücut dokularının mekanik davranışına sağladığı optimum uyumdur [3]. Seramik malzemelerin biyomedikal uygulama alanlarında kullanımı yaygındır. Genelde biyoseramikler eklem ya da doku protezlerinde, metallerin üzerine kaplama yapılarak veya dolgu malzemesi (grade) olarak kullanılarak biyouyumluluklarının artırılmasında, vücuttaki zarar görmüş dokuların onarılmasına yardımcı olmak için vücut tarafından emilip bunların yerine doku veya kemik gelişmesinde önemli rol oynamaktadır [4]. Üstün biyo aktifliğe, mükemmel biyouyumluluğa ve bunların yanı sıra çok poroz yapıya sahip olması sebebiyle de geniş bir kullanım alanına sahiptir. Poroz yapıya sahip olması kemik dokusunun malzemenin içerisine doğru ilerlemesine olanak sağlar ve apatit tabakasının oluşumu sayesinde doğal ve yapay kemik arasında bağlanmayı arttırıcı rol oynar. Mekanik özelliklerinin zayıf olması, bu malzemeler için bir dezavantaj teşkil eder ve kullanım alanlarını kısıtlar [3].

İnsan organizmasıyla mükemmel bir biyouyumluluğa sahip olan ve kemiğin inorganik kısmını oluşturan hidroksiapatit (HA), sert dokuların onarımı ve yapılandırılması amaçlarına yönelik olarak biyomalzeme üretiminde kullanılmaktadır.  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  kimyasal formülüne sahip olan hidroksiapatit fizyolojik şartlar altında yüksek kararlılık göstermektedir. Metal esaslı implant malzemelerinin kaplanmasında başlıca; plazma püskürtme, laser, elektroforez, daldırma, sol-jel gibi yöntemler kullanılmaktadır. Ticari anlamda kullanılan en yaygın ve ekonomik kaplama yöntemi plazma püskürtme kaplamadır. Fakat çok yüksek sıcaklıklarda uygulanan bu yöntem, hidroksiapatit yapısının bozunmasına ve ikincil fazlar olan kalsiyum oksit ( $\text{CaO}$ ), alfa-tri kalsitum fosfat ( $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ), beta-tri kalsiyum

fosfat( $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ), tetra kalsiyum fosfat ( $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)$ ) ve  $\beta$ -kalsiyum pirofosfat ( $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) gibi yapıların oluşmasına neden olmaktadır. HVOF teknolojisi, düşük uygulama/çalışma (max 2700°C) sıcaklığı sayesinde, plazma sprey yöntemine alternatif olarak öne çıkmaktadır. Bu teknoloji kullanımında HA'da parçalanma ve bozunma seviyesi yüzdesi daha düşük olmaktadır. Dolayısıyla HVOF teknolojisinin HA kaplama uygulamalarında kullanım potansiyeli araştırılmaktadır [4-5].

Bunun sebebi HVOF yönteminde alev sıcaklığı 2700 °C yi geçmemekle birlikte tozlara verilen ısı miktarı yüksek hızda bir proses olduğundan düşüktür. Bunun yanında HVOF teknolojisi ile yapılan kaplamalar bulunmaktadır [5-6].

## BÖLÜM 2. HİDROKSİAPATİT

Hidroksiapatit [ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ] bir kalsiyum tuzudur. Vücudumuzda; dişlerde mine ve dentin tabakaları ile kemiklerde bulunur. Kemik dokusunun inorganik yapısını oluşturan kalsiyum fosfat esaslı HA, tıp ve dişçilikte kullanılan bir biyoseramik malzeme olup, biyouyumluluğu nedeniyle yapay kemik olarak çeşitli protezlerin yapımında, catlak ve kırık kemiklerin onarımında ve metalik biyomalzemelerin kaplanmasında kullanılmaktadır. Hidroksiapatitin genel özellikleri;

- a) HA'nın en önemli özellikleri arasında mükemmel biyolojik uyumluluğu önde gelir.
- b) HA, sert dokularla direk kimyasal bağ kurar. HA partiküllerinin ya da gözenekli blokların kemiğe yerleştirilmesinde; yeni doku, 4–8 haftada şekillenir.
- c) HA gözenekli yapısı; hücrelerin, gözeneklerin içine doğru büyümesinden dolayı, dokuların implanta nüfuz etmesini sağlar. Ayrıca HA'nın yapısındaki gözenekler, bir kanallar sistemi gibi davranıp, kemik yapıya kanın ve diğer önemli vücut sıvılarının ulaşmasını sağlar.
- d) HA'nın emilimi yılda % 5-10 hızıyla gerçekleşir. Yapılan deneylerde HA implantların, öncelikle fibrovasküler doku ile kaplandığı ve zamanla bu dokudaki olgun lamellerin, kemiğe dönüştüğü tespit edilmiştir. HA'nın osteokondüktif özellikleri de implantların kemiğe sıkı yapışmasına ortam ve olanak sağlar.
- e) Ayrıca HA'nın lokal büyüme faktörlerine, özellikle kemik proteinlerine karşı kuvvetli kimyasal bağlanma eğilimi olduğu saptanmıştır.
- f) HA non-toksik (zehir etkisi olmayan) özelliklere sahip olması sayesinde meydana gelebilecek vücut reaksiyonları da minimumdur.
- g) Oksijen ile tepkimeye girmediğinden yanmaz.
- h) Elmasın sonra doğada bilinen en sert maddedir. Bu nedenle yalnızca elmasla aşındırılabilir. Zımparalamayla aşındırılmaz.

- i) Esnekliği az ve kırılıgandır.
- j) Tatsız ve kokusuzdur.
- k) Kimyasal olarak kararlıdır. Organik çözücülerde ve asit haricindeki inorganik çözücülerde çözünmez.
- l) Hidroksil iyonlarıyla yapı taşlarına ayrılabilir.
- m) Mekanik dayanımı düşüktür ve plastisitesi yoktur. [1]

Tablo 2.1. HA'in fizikokimyasal, mekanik ve biyolojik özellikleri [1]

Özellikler	Değerler
Molekül formülü	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
Ca/P oranı	1.67
Kristal yapı	Hegzagonal
Elastiklik modülü (GPa)	114
Basma dayanımı (MPa)	400 – 900
Gerilme dayanımı (MPa)	115 – 200
Yoğunluk ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	3.16
Bağıl yoğunluk (%)	95 – 99.5
Kırılma dayanımı ( $\text{MPa m}^{1/2}$ )	0.7 – 1.2
Sertlik (HV)	600
Mohs sertliği (Mohs)	5
Bozunma sıcaklığı ( $^{\circ}\text{C}$ )	> 1000
Erime noktası ( $^{\circ}\text{C}$ )	1614
Dielektrik sabiti	7.40
Isıl iletkenlik ( $\text{W}/\text{cmK}$ )	0.013
Biyoaktiflik	Yüksek
Biyoygunluk	Yüksek
Biyobozunma	Düşük
Hücreyel uygunluk	Yüksek
Kemik iletkenliği	Yüksek

## BÖLÜM 3. MEDİKAL KAPLAMALAR

İnsan vücuduna implant olarak yerleştirilen malzemelerden beklenen fonksiyon bio uyumlu olmasının yanında mekanik zorlanmalara karşı mukavemet ve aşınma direncidir.

Bu açıdan bakıldığında 3 tür malzeme gurubu karşımıza çıkmaktadır. Bunlardan birincisi metalik esaslı malzemeler (özellikle Ti ve Ti alaşımları, CoCr ve CoCrMo alaşımları), ikincisi seramik esaslı malzemeler (HA, CaO,  $\alpha$ -TCP,  $\beta$ -TCP ve TTCP), son olarak polimer esaslı malzemeler (PMMA) 'dir.

Protez ve implant olarak kullanılan malzemeler yüksek mekanik özellikleri, düşük elastiklik modülü, yüksek korozyon direnci ve mükemmel vücut uyumluluğundan dolayı biomedikal ortopedik implant uygulamaları için en iyi ürün Ti ve Ti alaşımlarıdır.

Sert doku implantları olarak kullanılan diğer bir malzeme grubunda kalsiyum fosfat malzemeler ve özellikle hidroksiapatit (HA:  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) dir. HA, doğal kemik dokusuna yakın olan yüksek bio-uyumluluğundan ve bio-aktifliğinden dolayı diş ve medikal uygulamalarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [7].

Polimerler esas olarak doku mühendisliği, medikal aletlerin implantasyonu, yapay organ ve protezlerin üretimi, oftalmoloji, diş hekimliği, kemik tamiri ve ilaç taşıyıcı sistemlerde kullanılan, polimetilmetakrilat (PMMA), polietilen (PE), polipropilen (PP), politetrafloroetilen (PTFE) ve teflon gibi medikal uygulamalarda kullanılan örneklerdir.

Yeni nesil biyomedikal kaplamalarda biouyumluluk, yüksek korozyon direnci özellikleri yanında antibakteriyel özellikleri de önem kazanmaktadır. Gümüş katkı



hap kaplamalar bu bağlamda kullanılmaktadır. Katkı oranı ve kaplama yapısı kaplamaların performans özelliklerini etkilemektedir. Plazma sprey prosesi bu bağlamda en çok tercih edilen kaplama yöntemlerinden biridir [8].

Plazma sprey prosesi dışında sol-jel kaplama prosesi, manyetik sıçratma ile fiziksel buhar biriktirme methodu, elektroforetik biriktirme ve sıcak izostatik press tekniği gibi birçok yöntem olmasına karşın plazma sprey prosesi ticari açıdan kabul gören yegâne method durumundadır [9].

Diğer kaplama yöntemleri ile karşılaştırıldığında plazma sprey yöntemi ile üretilen Hap kaplamaların metalik esaslı implant yüzeyine yapışma dayanımı daha yüksektir [3,5,7-9].

Medikal implant uygulamalarında kullanılan kaplamaların bir veya birden fazla fonksiyonu olabilir. Bunlar doku büyümesi ve gelişimini hızlandırıcı nitelikte dolgu amaçlı kemik greftleri, kalsiyum fosfat bileşikleri ve HA yanında aşınma ve sürtünmeyi azaltıcı ince film sert kaplamalarıdır. Bunlar aşağıda sırasıyla açıklanmaktadır.

- Doku büyümesi kaynaşması amaçlı yapılan kaplamalar
- Cam ve cam seramikler (kemik çimentosu-Dolgu veya rekonstruktif amaçlı)

Cam ve cam-seramikler, silika esaslı seramikler olup cam seramikler (Li/Al veya Mg) alüminyum kristalleri içeren camlardır. Biyocam ise silika gruplarının bazıları kalsiyum, fosfor veya sodyum ile yer değiştirmiştir ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{NaO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Böylece doku ve biyomalzeme arasında kimyasal bağlanma gerçekleşir. Belirli bileşimdeki camlar ve cam-seramikler dokuya bağlandıkları için biyoaktif malzeme olarak isimlendirilirler [10]. Kemik yerine kullanılan bir cam ise mika kristalleri içeren mika cam-seramikleridir. Mika kristalleri cam-seramiğin işlenebilmesini sağlamakta ve tıbbi operasyon sırasında daha kolay bir uyumun oluşmasına yol açmaktadır. Diş dolgusunda da cam ve cam-seramikler kullanılır. Bu malzemeler organik bir reçine ile karıştırılmış cam tozları şeklinde kullanılır. Karışımdaki reçine diş oyuklarını kavrur.

Cam cam-seramiklerin bu uygulamada ayrıca renklendirmenin yanı sıra aşınma direnci de sağlar. Biyoseramikler, iskeletteki sert bağ dokusunun tamiri veya yenilenmesinde kullanılırlar [11].

Yaşlılarda, kemikler çok kırılğan olduğundan, ihtiyaçları özellikle ilerleyen yaşlarda ortaya çıkar. Çünkü kemik yoğunluğu ve dayanımı azalmakta ve kemik üreten hücreler, yani osteoblastların yeni kemik üretiminde ve kemikte oluşan mikroçatlakların kapanmasındaki üretkenliği azalmaktadır [12-15].

Biyoseramiklerin kullanımını sınırlayan nedenlerin en önemlileri; bazı klinik uygulamalardaki yavaş ilerleyen çatlaklar, düşük mekanik dayanım, kırılğanlık ve işlenmelerinin zor olmasıdır. Bu olumsuzlukları önlemek için kullanılan iki yeni yaklaşımdan birisi, biyoaktif kompozitler diğeri ise, biyoaktif seramiklere yapılan kaplamalardır [16-18].

Kalsiyum fosfat seramikler, kalsiyum fosfat esaslı biyoseramikler, özellikle tıpta ve dişçilikte yaklaşık 25 yıldır kullanılmaktadır. Diş implantları, cildiye işlemleri, diş eti işlemi, çene kemiği yapısı, ortopedi, estetik cerrahi, kulak, burun ve gırtlak tamiri ile bel kemiği cerrahisinde, kalça ve diz protezlerinde “kemik tozu” olarak kullanılırlar. Tüm kalsiyum fosfat seramikleri değişen hızlarda biyolojik olarak bozunurlar. Kalsiyum fosfat seramikleri, gözenekli yapıda da hazırlanabilirler. Gözenekli seramik biyo malzemelerin en büyük avantajı, kemik seramik malzemenin gözenekleri içerisinde büyüdüğünde oluşan arayüzeyin mekanik açıdan yüksek kararlılığa sahip olmasıdır.

Kalsiyum Fosfat Seramikleri:

- Hidroksiapatit
- Trikalsiyum fosfat
- Oktakalsiyum fosfat

Kalsiyum fosfat seramiklerin mekanik davranışı biyomalzeme olarak kullanılmalarını büyük oranda etkiler. Çekme ve basma mukavemetiyle yorulma direnci, toplam

porozite hacmine bağlıdır. HA türü kalsiyum fosfat seramikler; toz, küçük biyomalzemeler, metal biyomalzemeler üzerine kaplamalar, poroz biyomalzemeler veya bir kompozitte biyoaktif faz olarak kullanılabilirler. İyi biyolojik uyumluluğu nedeniyle kalsiyum fosfatlar, yük binmemiş kısımlarda kemiğin yerine, biomalzemeler ve oyukları doldurmada çimento olarak kullanılırlar. HA seramikler mükemmel biyolojik uyumluluğu ve biyoaktivitesi nedeniyle kemik yerine kullanılan uygulamalar için artan miktarda kullanılan malzemedir. Ancak yük taşıyan implantasyon olarak bu malzemenin değerlendirilmesi gevrekliği yüzünden oldukça sınırlıdır [2-3, 14]. Şekil 2.1’de kalsiyum fosfat seramiklerin ortopedik ve yapay göz olarak kullanımı görülmektedir.



Şekil 3.1. Kalsiyum Fosfat Seramiklerin ortopedik ve yapay göz olarak kullanımı [3]

## **BÖLÜM 4. HİDROKSİAPATİT (HA) KAPLAMALARIN ÜRETİM TEKNİKLERİ**

HA kaplamalar plazma sprej, sıçratma, elektroforetik biriktirme, elektrokimyasal biriktirme ve sol-jel yöntemleriyle üretilebilmektedir. Kaplama tekniğinin etkinliğini belirleyen faktörler, üretilen yapının vücut içinde çözünme oranı, yapışma direnci ve nihai kaplamanın karakteristik (Yüzey kalitesi, porozitesi) özellikleridir. Bu faktörler kimyasal bileşim, kristal yapı, kristalinite, porozite, tane boyutu, HA tozlarının yüzey alanı ve kaplamalara bağlıdır. Ayrıca kaplama kalınlığı ve her kaplama tekniği parametreleri de bu faktörleri büyük ölçüde etkiler. Tablo 3.1'de farklı tekniklerle üretilen kaplamaların yaklaşık kalınlıkları, her metodun kısıtlamaları ve avantajları verilmiştir [19].

### **4.1. Sol-Jel Yöntemi**

Sol-jel yöntemi, farklı yapılarda inorganik malzemelerin hazırlanmasını sağlayan düşük sıcaklık tekniğidir. Solüsyonun hazırlanması, solüsyonun jelleşmesi ve sıvının giderilmesi bu hazırlama işleminde gerekmektedir. Sol, polimer moleküllerinin sıvısında veya çözeltilisindeki kolloidal parçacıkların kararlı karışımı olarak tanımlanır. Sol içerisinde katı parçacıklar sıvıdakinden daha yoğun olmalıdır. Bu katı parçacıklar, kolloidlerden oluşur ve bu kolloidlerin büyüklüğü 1-1000 nm arasında değişir. Jel terimi ise sıvı ortamda üç boyutlu, gözenekli ve birbiriyle bağlantılı katı ağ yapısının sıvı ortam kabı boyunca genişlemesidir. Kolloidal ve polimerik yöntem olarak adlandırılan iki farklı işlem mevcuttur. Kolloidal yöntem için jel, kolloidal sol parçacıklarından yapılırken; polimerik yöntemde jel, sub-kolloidal (polimerik zincirler) kimyasal birimlerden yapılır [19-21].

Hidroliz, yoğunlaşma, jelleşme, yaşlandırma, kurutma ve kurutulmuş jellerin sinterlenmesi sol-jel işleminin diğer basamaklarıdır. Başlangıç maddeleri olarak; inorganik tuzlar veya metal alkoksitler (MOR)<sub>x</sub> kullanılır. Hidroliz basamağında

başlangıç maddeleri, başlangıç maddesinin özelliklerine bağlı olarak su veya alkol ile hidroliz edilirler. Hidrolizi bulk veya filmlerin oluşturulmasını sağlayan yoğunlaşma basamağı izler. Bu ürünler; daha sonra yapıdan organik grupları, son seramik üründen uzaklaştırmak amacıyla kalsine edilirler [19].

Diğer kaplama yöntemleri ile kıyaslandığında sol-jel yöntemleri bazı avantajlara sahiptir. Sol-jel işlemi ile yüksek saflık ve stokiometrik ürünler elde edilebilir. İşlem süresince gerekli sıcaklık sınırlıdır ve bu termal spreycaplamalarda görülen bozulma problemlerinden kaçınılmasını sağlar. Sol-jel prosesi ile bileşenleri moleküler seviyede karıştırmak kolaydır ve bu sayede homojen filmler üretilebilir. Sol-jel yöntemiyle üretilmiş bu filmlerde çatlak problemi azaltılabilir.

Sol-jel yöntemi, başlangıç maddelerinin kimyasal olarak yaşlandırılması ile işlem sırasında kolayca işlenebilir ve hidroliz ile yoğunlaşma oranları üzerinden sistem kontrol edilebilir. Bu nedenle, nihai ürünün porozitesinde çeşitlilikler elde etmek mümkündür. Bu tür sistemlerde; gözenekli ağ, biyolojik apatit tabakalarının büyümesi için heterojen çekirdeklenmelere kalıp olabilir. Daha sonraki adımlarda, yaşlandırma ve kurutma işlemleri, talep edilen bileşim ve mekanik dayanıma göre de düzenlenebilir.

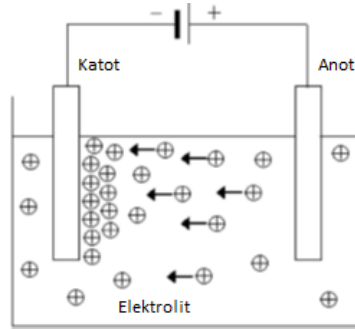
Organik ve inorganik biyomoleküllerin sol-jel ağına katılması, hidrofobluk için florinin, antimikrobiyal sonuçlar için gümüşün ve mekanik özellik modifikasyonları için çeşitli polimerlerin katılmasıyla farklı işlevlerin eklenmesi sol-jelden elde edilen fonksiyonlara örnektir. Sol-jel ayrıca geniş nihai ürün çeşitleri de sunar. Tozlar, fiberler, ince filmler, bulk amorf ve monolitik katılar bu yöntemle elde edilebilir. Kaplamalar için, altlık kaplama prosesi de çeşitlidir ve rotasyon ile daldırma kaplama yöntemleri bu yöntemde kullanılır. Böylece, kompleks altlıklar üzerine kolayca kaplama yapılabilir. Bu avantajlara ek olarak, gerekli teçhizat da pahalı değildir.

Sol-jel yönteminde ayrıca bazı kısıtlamalar da vardır. Başlangıç maddeleri genellikle pahalıdır ve neme duyarlıdır. Dikkatli yaşlandırma ve kurutma gerektiğinde, sol-jel yöntemi vakit harcayan bir yöntem olur. Sol-jel yönteminde yapışma mukavemeti düşüktür [19-22].

#### 4.2. Elektroforetik Kaplama Yöntemi

Elektroforetik kaplamada; sıvı ortamda, dağılmış veya asılı olarak bulunan yüklü HA parçacıkları, zıt yüklü iletken altlık üzerine, DC elektrik alanının uygulanmasıyla çekilirler ve birikirler. Kaplamanın meydana geldiği elektrodun özelliklerine bağlı olmak üzere iki tür elektroforetik kaplama yöntemi vardır. Partiküller pozitif yüklendiğinde kaplama katotta meydana gelir ve işlem katodik elektroforetik kaplama olarak adlandırılır [23].

Negatif yüklü parçacıkların pozitif yüklü elektrot (anot) üzerine kaplanmasında ise işlem anodik elektroforetik kaplama olarak adlandırılır. Şekil 3.2 elektroforetik kaplamayı göstermektedir.



Şekil 4.1. Elektroforetik kaplamanın şematik görüntüsü [19]

Kaplama zamanı, uygulanan voltaj, katı süspansiyonun konsantrasyonu ve altlığın iletkenliği, elektroforetik kaplamanın verimliliğini etkileyen parametrelerdir. Bunların yanında, HA tozlarının parçacık boyutu ve zeta potansiyeli, sıvının dielektrik sabiti, süspansiyonun iletkenliği ve viskozitesi gibi kaplamanın kalitesini etkileyen diğer parametrelerdir. Elektroforetik kaplama kısa bir sürede yüksek tekrarlanabilirlik sağlayan hızlı bir işlem olmasının yanında düşük maliyetlidir. Buna karşın HA kaplamalarının zayıf yapışma mukavemeti elektroforetik kaplamanın dezavantajıdır.

İşlem aynı zamanda bağlanma kuvvetinin artırılabilmesi için yüksek sinterleme sıcaklığına gerek duyar. Dahası çatlaksız bir kaplama çok zor elde edilir ve HA yapısında meydana gelen bozulmalar çözünürlüğünün artmasına sebep olabilir [24].

### **4.3. Biyomimetik Kaplama**

Biyomimetik kaplama fizyolojik sıcaklıkta, fizyolojik sıvıya (sentetik vücut sıvıları) substratın daldırılarak apatit tabakasının oluşumuna dayanan basit bir işlemdir. Biyoaktif yüzeyin işlevselliği (bioactive surface functionalization-BSF) sert malzeme yüzeyinde in situ (bulunduğu ortama benzer) olarak üretilen biyoaktif seramik fazlarının yüzey modifikasyonuna izin verir. Titanyum metalinin kimyasal yüzey modifikasyonu BSF'ye mükemmel bir örnektir. Titanyumun NaOH çözeltisine daldırılması, biyoaktif titanat yüzeyinin oluşmasını sağlar. Fizyolojik sıvılarda Ca iyonunun salınmasıyla meydana gelen tüm reaksiyonlar titanyum yüzeyinde apatit tabakasının oluşumuna sebep olmaktadır. Biyomimetik kaplama metodu; düşük kaplama sıcaklıkları ve kademeli kaplama sağladığından büyük ilgi görmektedir. Fakat zaman alıcı olması ve fizyolojik sıvıların pH ayarlarının zorluğu bu yöntemin belli başlı kısıtlamalarıdır. Bu yöntemde kaplama prosesinden sonra amorf yapıyı kristalliğini arttırmak için yüksek sinterleme prosesi gerekmektedir. Yüksek sıcaklıklarda HA ikincil fazlara dönüşmektedir. [19, 25]

### **4.4. Termal Sprey Kaplama Yöntemleri**

Termal sprej proseleri kullanılan enerji kaynakları ve besleme malzemesi ve çevreyi saran etkilere göre çeşitli gruplara ayrılmıştır. Termal sprej ailesini meydana getiren teknolojiler, farklı enerji kaynaklarını kullanarak HA tozlarının kaplanmasını sağlamaktadır. Bunlar sırasıyla plazma sprej yöntemi, HVOF (Yüksek Hızlı oksijen Yakıt) yöntemi, soğuk (cold) sprej yöntemi, HVSFS (High velocity suspension flame spray) yöntemi olmak üzere gruplara ayrılabiliriz [19, 26-28].

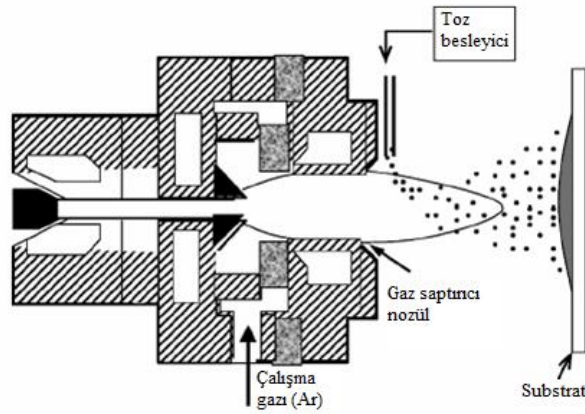
#### 4.4.1. Plazma sprej yöntemi

Plazma sprej tekniği HA kaplama teknikleri arasında endüstride en yaygın kullanılan yöntemdir. Şekil 3.3 gaz tünel tipi plazma sprej tekniğini şematik olarak göstermektedir. Kaplama, HA tozlarının plazma alevine (30000 K'e kadar) püskürtülmesi ile ve argon gazı gibi taşıyıcı bir gaz yardımı ile erimiş ya da ısıtılarak yumuşatılmış HA'nın metal yüzeyine beslenmesi ile yapılır. İşlem, tabakanın çok hızlı katılaşması ile tamamlanır hızlı soğutulması ile sona erer.

Plazma spreyle yapılmış HA kaplamaların kalitesini etkileyen başlıca üç parametre vardır: beslenen tozun özellikleri, altlık malzeme ve sprej parametreleri. Saflık, kristalinite, mikroyapı, porozite ve HA tozunun morfolojisi plazma sprej kaplamaların kalitesine etki eder. Kaplama tozu olarak genellikle saf ve yüksek kristalin HA tozları seçilir. Buna rağmen plazma sprej yönteminde yüksek işlem sıcaklıkları, HA tozunun bozulmasına ve soğuma sırasında tri-kalsiyum fosfat, tetrakalsiyum fosfat, kalsiyum oksit ve amorf fazlar gibi yeni fazların ortaya çıkmasına neden olur. Bu durumun bir sonucu olarak nihai HA kaplama tabakası düşük kristaliniteye sahip olur ve fiziksel koşullarda HA'nın çözünme oranını büyük ölçüde artırır [19, 22-28].

Kaplama kalitesi aynı zamanda, HA tozlarının mikroyapısından ve porozitesinden de etkilenir. Farklı por büyüklüklerine sahip tozlar, iyi yassılaştırmış damlalar, yığılmış damlalar, küreselleşmiş partiküller, kısmen ya da erimemiş partiküllere neden olabilir. Erimemiş ve oldukça gözenekli tozlar, kaplamanın yapışma kuvvetini azaltır ve kaplamanın sıyrılmasına neden olur.





Şekil 4.2. Plasma spray yönteminin şematik görüntüsü [19]

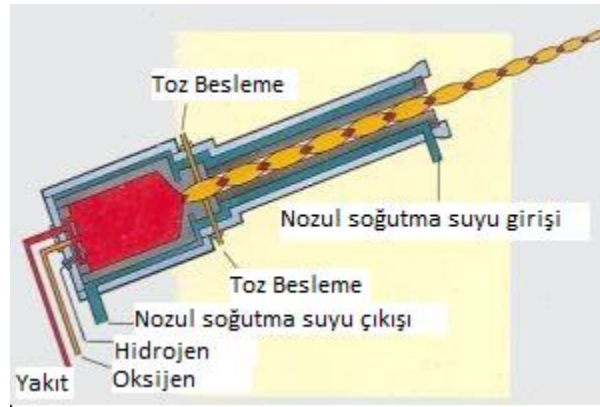
HA kaplamalarının mikroyapısı ve faz bileşimi spray parametrelerine de bağlıdır. Dyshlovenko vd., elektrik kuvveti, spray mesafesi ve taşıyıcı gazın akış hızının, kaplamada kristalin HA fazın elde edilebilmesi için önemli parametreler olduğunu belirtmiştir [30]. Benzer şekilde Tsui vd., HA kaplamalarının; düşük porozite, yüksek kohezyon ve yapışma dayanımı, yüksek kristalinite, kimyasal saflık, faz kararlılığı gibi ideal özelliklerinin sadece spreyleme parametrelerinin ayarlanması ile sağlanabileceğini belirtmiştir [29-31].

Günümüzde plazma spray neredeyse tek kabul görmüş endüstriyel üretim metodu olarak düşünülebilir. Fakat yinede bu yöntem mükemmel bir HA kaplama ürünü sunamamaktadır. Plazma spray metodunun kısıtlamaları; faz saflığını, kristaliniteyi ve hatta HA kaplamaların çözünürlük hızını etkileyen, yüksek proses sıcaklığı ve ardından gerçekleştirilen ani soğutmaya bağlıdır [19].

#### 4.4.2. HVOF yöntemi

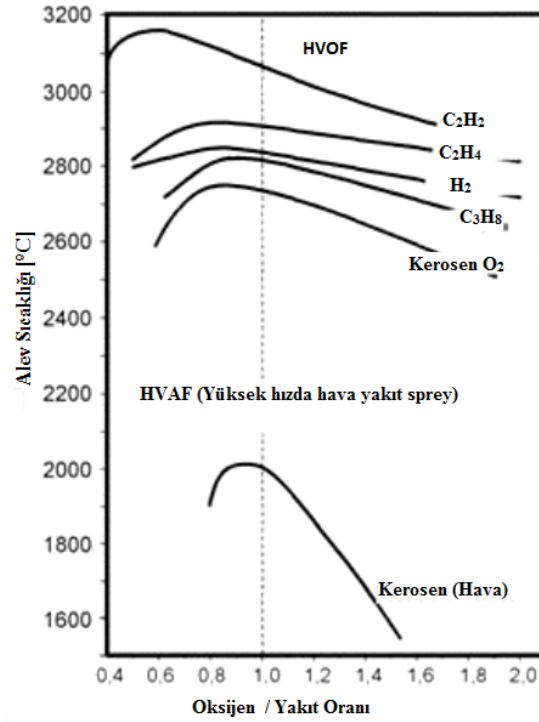
HVOF termal sprejde, yüksek basınçta oksijen gazı ve yakıt gazı ile çok yüksek partikül hızı oluşturabilmek için yanma meydana getirilerek uzun nozul yardımıyla hem tozu ısıtmak hemde toza hız kazandırmak suretiyle yapılan bir kaplama tekniğidir. Bu yakıt karışımı propilen, propan, kerosen veya hidrojen içerebilir (Son yıllarda HVOF kaplamalarda gaz yakıttan sıvı yakıtta doğru gelişme olmuştur). Yakıt gazları HVOF tabancasının önünde bulunan bölmede karıştırılır. Karışım gazları nozuldan

tabancaya enjekte edilirler ve tutuşturulurlar. Oluşan alev çembersel bir konfigürasyon gösterir ve toz halindeki kaplanacak malzemeyi sarar. Bu tozlar oluşan yüksek basınçla kaplama tabancasından püskürtülürler. Alev sıcaklığı kullanılan yakıtta ve oksijenin kullanılan yakıtta oranına bağlı olarak 2500°C ile 3200°C arasında değişmektedir. Dairesel alev şekli kaplanacak olan toz malzemenin ısınması, ergimesi ve hızlanmasını sağlamaktadır [32]. Şekil 3.4'te HVOF tabancasının şematik bir görüntüsü gösterilmektedir.



Şekil 4.3. HVOF sprey yönteminin şematik görüntüsü [19]

Bu yöntemde kullanılan yakıtta bağlı olarak Şekil 4.5 te alev sıcaklığı grafik üzerinde gösterilmektedir. Grafik üzerinde görüldüğü üzere hidrojenin stokiometrik oranlarına bakıldığında en yüksek alev sıcaklığı oksijen/hidrojen oranının 0,86 olduğu anlaşılmaktadır. Ancak bunun yanında sisteme dakikada beslenen oksijen ve yakıt miktarı da önemlidir. Bunun sebebi tozların ergimesi için gereken ısı miktarını, toz alevi terkedinceye kadar alması gerekmektedir. Şekil 3.5'te [6] görüleceği üzere sistemde yakıt olarak kerosen kullanılması yakıcı gaz olarak havada kullanılabilir.



Şekil 4.4 Oksijen/Yakıt oranı ve cinsine bağlı olarak alev sıcaklığı grafiği [7]

#### 4.5. HA Kaplama Tekniklerinin Karşılaştırılması

Hidroksiapatit tozları ile yapılan kaplama teknikleri aşağıda verilmektedir; Termal sprey yöntemleri, sıçratma yöntemi, biyomimetik kaplama, sol-jel yöntemi, elektroforetik kaplama ve elektro kimyasal kaplama yöntemleri gibi metodlarla kaplamalar üretilmektedir. Kaplama yöntemlerinin en avantajlı olanı istediğiniz kaplama kalınlığına bağlı olarak termal sprey yöntemleri ile üretilebilir. Ancak termal sprey yönteminde kaplama kalınlığı 30 mikron altına çok düşmemektedir. Bunun yanında termal sprey yönteminde HA tozları hızlı soğuma nedeniyle bir miktar dönüşüme uğrayarak amorf yapı oluşmaktadır. Geniş yelpazede kaplama kalınlığına bakılacak olursa Biyomimetik kaplama yönteminde 1  $\mu\text{m}$ 'den 500  $\mu\text{m}$ 'ye kadar kaplama kalınlığı elde etmek mümkündür. Kompleks yüzeylere kaplamalar yapılabilir. Biyomimetik kaplama yönteminde yüksek sinterleme sıcaklıklarına çıkılması gerektiğinden termal genleşme uyumsuzluğu oluşmaktadır. Zaman gerektiren bir yöntemdir. Sıçratma yönteminde 0,5-3  $\mu\text{m}$  arasında kaplama kalınlığı elde edilebilmektedir. Düz yüzeylere kaplama yapılabilir. Kaplama oldukça sıkı ve gözeneksiz yapıya sahiptir. Ayrıca pahalı ve zaman gerektiren bir teknik olması ve

amorf kaplama üretmesi sebebiyle tercih edilmemektedir. Sol-jel yöntemi ile kompleks şekilli parçalara kaplama yapılabilir. Ucuz ve ince kaplamalar üretilebilir, ancak kaplama sonrası kontrollü atmosferde sinterleme gereklidir. Elektroforetik ve elektro kimyasal kaplama metodlarında kompleks şekiller kaplanabileceği gibi uniform kaplama kalınlığı üretilebilir. Sabit pH'lı elektrolit çözeltisi gerekmektedir. Elektroforetik kaplama yönteminde çatlaksız kaplama üretmek mümkün değildir. Elektroforetik yöntemde 2 µm kalınlığına kadar, elektro kimyasal yöntemde ise 80 µm kalınlığa kadar kaplama üretmek mümkündür. Günümüzde bu yöntemlerden en çok kullanılanı termal sprey yöntemi olan plazma spray yöntemidir. Bu yöntem ile düşük maliyette kaplama üretilebilmekte ve ticari olarak yapılmaktadır [33-34].

Farklı HA kaplama teknikleri ile üretilen HA kaplamaların yöntemlere bağlı özellikleri Tablo 4.1'de verilmiştir [19].

Tablo 4.1 Farklı HA kaplama teknikleri ile üretilen HA kaplamaların yöntemlere bağlı özellikleri [19]

Yöntem		Kalınlık	Avantaj	Dezavantaj
Termal Sprey	APS	30-200 $\mu\text{m}$	Yüksek biriktirme oranları, düşük maliyet	Yüksek sıcaklıkta bozunma olur, hızlı soğutmayla amorf yapı oluşur
	HVOF			
Sıçratma		0,5-3 $\mu\text{m}$	Düz yüzeylerde üniform kaplama kalınlıkları, sıkı kaplama	Pahalı ve vakit harcayan bir teknik, amorf kaplama üretir
Biyomimetik Kaplama		0,05-0,5 mm	Pahalı değildir, kaplama kolay uygulanır, kompleks yüzeyler kaplanabilir	Yüksek sintreleme sıcaklıkları gerektirir, termal genleşme uyumsuzluğu
Sol-jel		<1 $\mu\text{m}$	Kompleks şekiller kaplanabilir, düşük işlem sıcaklıkları, oldukça ucuz ve ince kaplamalar	Bazı işlemler kontrollü atmosfer işlemleri gerektirir, pahalı hammadde
Elektroforetik Kaplama		0,1-2,0 $\mu\text{m}$	Üniform kaplama kalınlıkları, hızlı biriktirme oranları, kompleks yüzeyler kaplanabilir	Çatlaksız kaplama üretmek zor, yüksek sintreleme sıcaklıkları gerektirir
Biyomimetik Kaplama		<30 $\mu\text{m}$	Kemiğimsi apatit oluşabilir, kompleks yüzeylere kaplanabilir, kemik büyüme faktörlerini uyarabilir	Zaman harcayan bir yöntem, yenileme ve sabit pH'ta sentetik vücut sıvısı gerektirir
Elektrokimyasal Kaplama		80 $\mu\text{m}$	Kompleks şekillere kaplanabilir, üniform kaplamalar	Sabit pH'lı elektrolit çözeltisi gerektirir

## **BÖLÜM 5. HA KAPLAMALARININ ÜRETİM YÖNTEMLERİ; PLAZMA VE HVOF TEKNOLOJİSİ**

Plazma yöntemi ile yapılan kaplamalar, proses maliyetleri ve aynı anda birden fazla ürünün kaplanabilmesi ve üretilen kaplamaların biyo uyumlu olması (ISO 10993'e göre) prosesi ekonomik ve cazip kılmaktadır. Plazma sprej prosesinde kullanılan parametreler aşağıda sıralanmaktadır [35].

- a) Akım
- b) Voltaj
- c) Sprej mesafesi
- d) Toz besleme oranı
- e) Plazma gazlarının türü
  1. Argon gazı
  2. Hidrojen gazı
  3. Helyum gazı

Yukarıda verilen parametreler kaplama morfolojisini ve kalınlığını, saflık derecesini, kaplamanın kristallik oranını, kaplama da kullanılan tozun ergime davranışını ve hızını etkilemektedir. Hidroksiapatit tozunun ergime derecesi 1650°C'dir [36]. Tabancada, oluşturulan plazmanın sıcaklığı yaklaşık 20000°C'dir. Plazma tabancasına gönderilen tozun oluşturulan plazmanın içerisinde 1 (bir) saniyeden az kalması gerekmektedir. Çünkü eriyen partiküller altlığa yapıştıklarında hızlı soğuyarak farklı yapıların ( $\alpha$ -tri kalsiyum fosfat,  $\beta$ - tri kalsiyum fosfat, tetra kalsiyum fosfat, whitlokit ve kalsiyum oksit) oluşmasına sebep olmaktadır [37]. Plazma yöntemi ile yapılan kaplamalarda partikül hızı 190-230 mm/s ve partikül sıcaklığı 1600-1800°C civarında olmaktadır [38].

Kullanılan tozlar, genel olarak ortalama 25  $\mu\text{m}$  [39], 30  $\mu\text{m}$  [39-41], 40  $\mu\text{m}$  [42], 60  $\mu\text{m}$  [39,41,43-44], 70  $\mu\text{m}$  [41], 90  $\mu\text{m}$  [44], 120  $\mu\text{m}$  [45] olmak üzere farklı boyut aralıklarına sahip olup, kaplamanın uygulama yerine bağlı olarak (diz, kalça, vida,...vs.) değişmektedir.

Üretilen HA kaplamaları mekanik testlerle (sertlik ve yapışma mukavemeti), mikro yapı ve morfolojik özellikler noktasında ise SEM ile analiz (kalınlık ve porozite) Yapısal analizlerinde ise kaplamanın XRD ile faz yapısı incelenmiş, FT-IR ile molekül bağları karakterize edilmektedir.

Örnek bazı çalışmalar aşağıda açıklanmıştır.

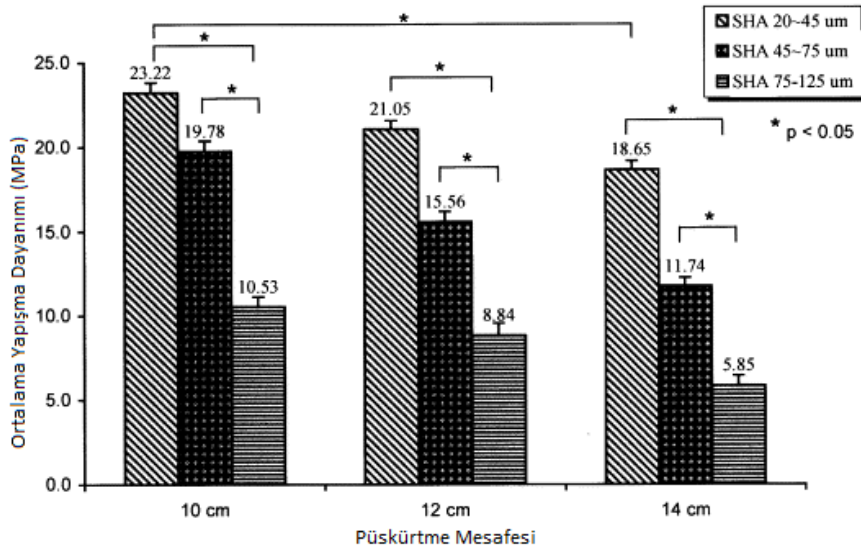
Tsui'nin 1998 yılında yapmış olduğu çalışmada, Ti yüzeyine plazma sprey yöntemi ile hidroksiapatit tozları püskürtmüş ve hidroksiapatit kaplamalar üretmiştir. Kaplamalar 50 SLPM Ar birincil gazı ve 4-9 SLPM Hidrojen ikincil gazı oluşturularak 270 mm'den püskürtülmüştür. Üretilen kaplamaların kalıntı gerilme seviyesi araştırılmıştır. Ayrıca Tsui çalışmasında hidroksiapatitin termal iletkenlik değerinin ( $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) 283 ile 1352 K arasında 0,72 ile 2,16  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  olarak değişmekte olduğunu referanslarıyla göstermiştir. Bunun yanında ergime sıcaklığı 1923 K ve Poisson oranının 0,30 olduğunu göstermektedir [46] .

Tsui'nin 1998 yılında yapmış olduğu çalışmasında ise biyomedikal uygulamalarda kullanılan hidroksiapatit kaplamaların kristallik oranı %65-70 olduğunda biyo uyumluluğunun iyi olduğunu belirtmektedir. Hidroksiapatit kaplamaların ısıl işlem yardımı ile kristallik oranlarının %100'e çıkabileceğinin mümkün olduğunu ayrıca kaplama öncesinde yapılacak 1 ve 2 saatlik ısıl işlem sonucunda yine kristallik derecesinin arttığı görülmektedir. Hidroksiapatit sinterlenmesi sırasında önce dekompoze olarak  $\alpha$ -trikalsiyum fosfat ardından yaklaşık 1000°C  $\beta$ -trikalsiyum fosfat 1400°C'de ise tetra kalsiyum fosfatın oluştuğu ifade edilmektedir [47] .

Sun ve arkadaşlarının 2000 yılında yapmış olduğu bir araştırmada, molce Ca/P oranının 1,67 olduğunda HA yapısının stabil olduğunu ve kaplama sırasında yapının

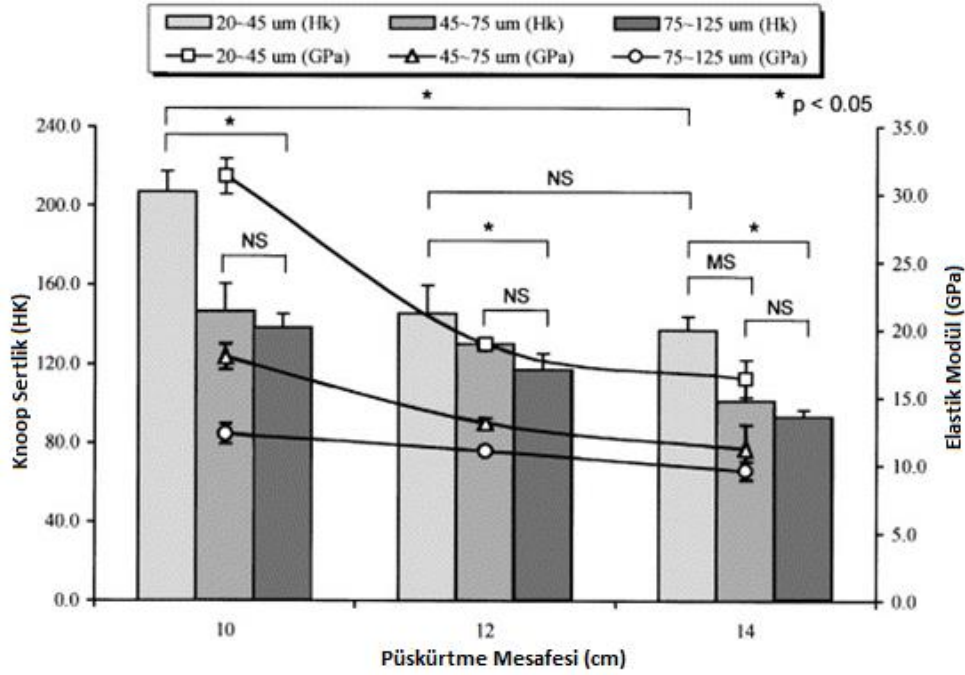
dönüşebileceği fazları XRD patern numaraları ve kristal kafes yapıları ile birlikte vermektedir. Farklı yöntemlerle HA kaplamalarının yapılabileceğini ve bu yöntemler arasındaki avantaj ve dezavantajları karşılaştırmıştır. Termal sprej proseslerinde toz besleme oranlarının artırılabilmesi, bio korozyon direncinin iyi olması, kaplama kalınlığının artırılabilmesi ve kaplamanın homojen kalınlıkta olması şeklinde birçok avantajı bulunmaktadır. Plazma sprej yöntemi ile üretilen hidroksiapatit kaplamaların gerilme dayanımları yapının sinterlenme süresi uzadıkça artmaktadır [48].

Kweh, 2000 yılında yapmış olduğu çalışmasında ortalama 20-45, 45-75 ve 75-125 mikron arası tozlarını 50 psi Ar ve 30 psi He ile 12 kW enerji ile 15 gr/dk toz besleyerek 10, 12 ve 14 cm püskürtme mesafesinden plazma sprej ile kaplama yapmıştır. Yapılan kaplamaların ASTM C633 e göre yapışma dayanımları test edilmiş ve uzaklığa bağlı olarak grafik üzerinde gösterilmiştir (Şekil 5.1'de). Aynı zamanda kaplamaların knoop sertlik değerleri ve sprej mesafesine bağlı olarak elastik modülleri hesaplandıktan sonra grafik üzerinde gösterilmektedir (Şekil 5.2'de). Bunun yanında kaplamaların 600, 800 ve 900 °C de sinterlenmesi ile değişen sertlik ve elastik modül değerleri grafik üzerinde incelemiştir [49].



Şekil 5.1. Sprej mesafesine bağlı olarak yapışma mukavemeti değerleri [49]





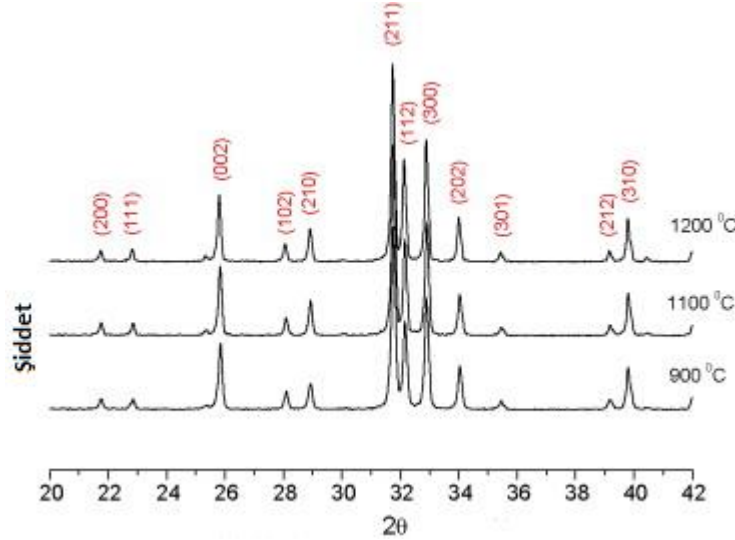
Şekil 5.2. Sprey mesafesine bağlı olarak sertlik ve elastik modül değerleri [49]

En yüksek yapışma mukavemeti sertlik ve elastik modülü ortalama 20-45 mikron arası olan tozlar ile 10 cm sprej mesafesinden yapılan kaplamalarda çıkmıştır [49].

Li, 2006 yılında yapmış olduğu çalışmasında hidroksiapatit kaplama için ortalama 30, 40 ve 60 mikron boyutunda tozlar kullanmıştır. Plazma oluşturmak için tasarlanan gaz debileri 40 NLPM Ar ve 22 NLPM He kullanılmıştır. Kullanılan tozlar ile yapılan kaplamalarda elde edilen sonuçlara göre toz boyutu küçüldükçe elastik modül değeri artmaktadır. Sonuç olarak ortalama 30 mikron boyutundaki HA tozları ile yapılan kaplama da elastik modül 60 GPa olarak bulunmuştur [50].

Renghini, 2008 yılında yapmış olduğu çalışmada, Plazma sprej yöntemi ile Ti6Al4V üzerine hidroksiapatit tozlarını püskürtmüştür. Kaplama parametrelerini 7,5 cm den 20 gr/dk toz besleme ile birincil gazı 42 NLPM Ar ve ikincil gaz olan H 8 NLPM ile plazma oluşturulup, kaplamalar üretilmiştir. Üretilmiş olan kaplamada nano yapı granüller elde etmiştir. ISO 13779-2 standardına [39] göre en az 50 µm kalınlığında olan kaplamaların yapışma mukavemetini  $37 \pm 2,2$  MPa olarak bulmuştur. Bu çalışmada Renghini, kaplama karakterizasyonu için XRD paternlerini 20-42° arası

almıştır. Bunun sebebi ana pikin bu açı aralığında bulunmasından ve yapının kristalliğinin buradan bulunmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 4.3'ten görüleceği üzere HA piklerinin en yoğun olduğu aralık 20-42 derece arasında bulunmaktadır. Renghini XRD paternlerinde HA kaplamalarının hangi düzlemler üzerinde büyüdüğünü göstermektedir [51].



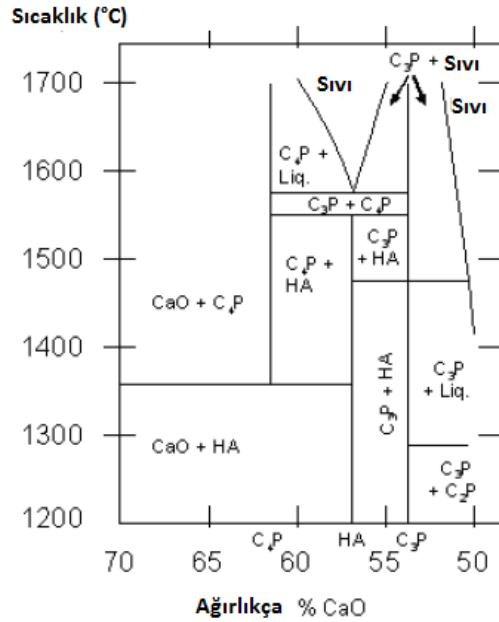
Şekil 5.3 Üretilen kaplamaların XRD paternleri [51]

HVOF yöntemi ile üretilen kaplamalarda oksijen, azot ve koruyucu gaz (shroud gas) kaplamayı etkileyen temel parametrelerdir. Yakıt gazı olarak hidrojen, propan, propilen ve kerosen gibi yakıtlarda temel parametreler arasındadır. Bunun yanında toz besleme hızı da ikincil olarak kaplamayı etkileyen faktörlerden biridir.

Aşağıda HVOF yöntemi ile hidraksiapatit kaplamalara bir kaç örnek bulunmaktadır;

Knowles ve arkadaşları, 1996 yılında yaptığı çalışmada, FS (alev sprej), HVOF, ve APS (Atmosferik plazma sprej) teknikleriyle HA kaplamalar yapmış ve bunları karşılaştırmışlardır. Yönteme bağlı olarak sprej hızlarını sırasıyla 50-80 m/sn, 280-320 m/sn, 150-180 m/sn hızlar bulunmuştur. Kullanılan toz boyutları sırasıyla 10-40 µm ve 30-80 µmetre olmak üzere 2 farklı toz kullanılmış. Partikül sıcaklıkları sırasıyla 1800°C, 1700°C ve 2900°C olarak bulunmuştur [52].

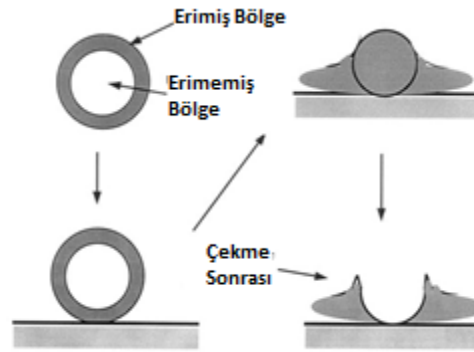
Gross 1998 yılında yaptığı çalışmada, HA biyomedikal malzemesinin bozunma haritasını çıkarmıştır (Şekil 4.4'te). Partiküllerin sıcaklığa bağlı olarak faz dönüşümünü ayrıntılı bir şekilde incelemiştir [53].



Şekil 5.4. HA tozlarının yüksek sıcaklıklarda 500 mmHg basınçta bozunma grafiği [53]

Haman, 1999 yılında yaptığı çalışmada, üretmiş olduğu kaplamalarda mekanik özellikleri incelenmiştir. ASTM C633 testiyle yapışma dayanımını incelemiş ve 4 nokta eğme testiyle eğme dayanımını hesaplamıştır. HVOF ve plazma sprej yöntemleri ile yapmış olduğu kaplamalardan, çekmiş olduğu XRD paternlerinde plazma sprej kaplamaların HVOF kaplamaya göre daha amorf olduğu görülmüştür. Yapışma dayanımı plazma sprejde 31 MPa, HVOF ile kaplamada ise 10 MPa olarak ölçülmüştür [54].

Li, 2000 yılında yaptığı çalışmasında, HVOF ile hidroksiapatit kaplamaların yapışma mukavemetini ölçmüştür. Analiz sonucunda yapışma mukavemeti 31 MPa olarak bulmuştur. Kaplamaları oluşturan toz boyutu 30  $\mu\text{m}$ 'dir. Kaplama da Amorf yapı miktarının çok az olduğunu söylemektedir. Çalışmada HA tozlarının sadece dış kabuğun ergidiğini ve ergiyen kısmın TCP ve CaO olduğu belirtilmektedir. Ergimeyen kısım olan çekirdeğin ise HA olarak kaldığı şekil 5.4'te görülmektedir. Kendi kaplamasında yapıda bir miktar  $\alpha$ -TCP olduğunu söylemektedir [55].



Şekil 5.5. HA tozlarının splatlarının şematik görüntüsü [55]

Khor, 2003 yılında yaptığı çalışmada,  $30\pm 5$  Ve  $50\pm 5$   $\mu\text{m}$  tozlar ile HA kaplamalar üretmiştir. Kaplamaların in-vitro testleri yapılmıştır. SBF çözeltisi içerisinde 6 hafta bekletilen kaplamalar incelenmiştir. Nano indentasyon yöntemi ile Young modülü 120 GPa olarak bulunmuştur [56].

Lima, 2005 yılında yaptığı çalışmada Ti6Al4V üzerine HA kaplama yapmış bununla birlikte kaplama sırasında tozların hızlarını ve partikül sıcaklığını ölçmüştür. Analizlerine göre  $1826\pm 346$  °C partikül sıcaklığı elde ederken tozların hızı ise  $638\pm 82$  m/s olarak bulmuştur. Bununla birlikte makalesinde ergiyen tozların vücut içerisinde kolay çözüldüğünü ve ergimeyen tozların ise vücut içerisinde çözünmeden kaldığını iddia etmektedir. İn vitro testleri sonucunda nano poroziteli ağimsı yapı elde ettiğini ifade etmektedir. Lima, kaplamalarında HA harici olan ikincil fazların neredeyse hiç bulunmadığını söylemektedir. Uniform HA kalınlığının ise 35  $\mu\text{m}$  olduğunu söylemiştir [57].

Lima, 2010 yılında yapmış olduğu çalışmasında ise biyomedikal alanda yapılan termal sprey kaplamaların HVOF yöntemiyle nano yapılı titanyum ve HA tozları ile kaplamalar üretilmiştir. %10 HA tozu bulunan titanyum karışımı, HVOF ile yapılan kaplamada yapışma dayanımı 77 MPa' dan yüksek çıkmıştır. Yapılan kaplamalarda HA'nın titanyum içine yerleştirilmesi kalıntı gerilmeyi ve poroziteyi arttırmaktadır [58].

## **BÖLÜM 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR**

Bu çalışmada, sert doku uygulamalarında genel olarak tercih edilen hidroksiapatitin yapısal özelliklerini ve yapışma kabiliyetini geliştirmek amacıyla, yüksek hızlı oksit yakıt (High velocity oksit-fuel-HVOF) püskürtme teknolojisi kullanılarak; yüksek yapışma mukavemetli ve daha yoğun bir kaplama elde edilmiştir. Farklı parametreler de gerçekleştirilen kaplamalar karakterize edilmiştir.

### **6.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Malzemeler, Cihazlar ve Yardımcı Gereçler**

Bu çalışmada kullanılan ticari hidroksiapatit tozu (Plasma Biotallimited- Captal30 (HA30), U.K.) ve kimyasal yöntemle, püskürtmeli kurutucudan geçirilerek üretilmiş ve toz tane boyut analizi sınıflandırma yapılarak en küçük toz boyutu olarak 10 µm altı tozlar kullanılmıştır (Şekil 6.1-a'da). HA30 ve HA10 tozlarının akışkanlığının artırılması ve topaklanmasının önlenmesi amacıyla tozlar etüv de kurutulmuştur. Tozların, parçacık boyut analizi lazer partikül ölçer (Microtrac S3500, USA, Şekil 6.1-b'de) cihazında yapılmıştır. Hassas kalınlık ölçümü alabilmek için 0-25 mm aralığında 0.001 mm hassasiyetinde elektronik kumpas kullanılmıştır. Numuneler 25,4 mm çapında lazerde kestirilerek hazırlanmıştır. Kaplama öncesinde tozların paslanmaz çelik üzerine sağlam bir şekilde yapışabilmesi için kumlama makinesinde 60 mesh'lik alümina kum kullanılarak kumlama yapılmıştır. Kaplamaların düzgün ve her yerinde homojen kaplama kalınlığı sağlayabilmek için multicoat cihazı (Sulzer Metco sistemi, İsviçre, Şekil 6.1-c'de) içerisinde robotik kol kullanılarak kaplamalar üretilmiştir. Kaplama prosesi sonrasında numuneler manuel kesme cihazında, inoc kesme taşı ile kesildi. Kesilen parçalar vakumda soğuk reçineye alınarak (Struers ecovac, Almanya) otomatik parlatma cihazında (Struers Tegrapol-21; Tegraforce-5, Almanya) 220, 500 ve Largo ile zımparalar (Struers MD-X, Almanya) ile zımparalandı. Zımparalanan numuneler 9 µm, 3 µm, 1 µm aşındırıcılar (Alümina/Elmas) (Struers Diapro, Almanya) kullanılarak parlatıldı. Parlatılan numuneler önce sıçratma yöntemi ile altın

kaplandı (Cressington Sputter Coater 108 Auto). Yüzey incelemeleri için SEM cihazında (Vega-2, Çek Cumhuriyeti) görüntüleri alındı. Kaplanan numunelerin ve HA tozlarının yapısal analizleri için XRD ölçümleri yapılmıştır.



(a)



(b)

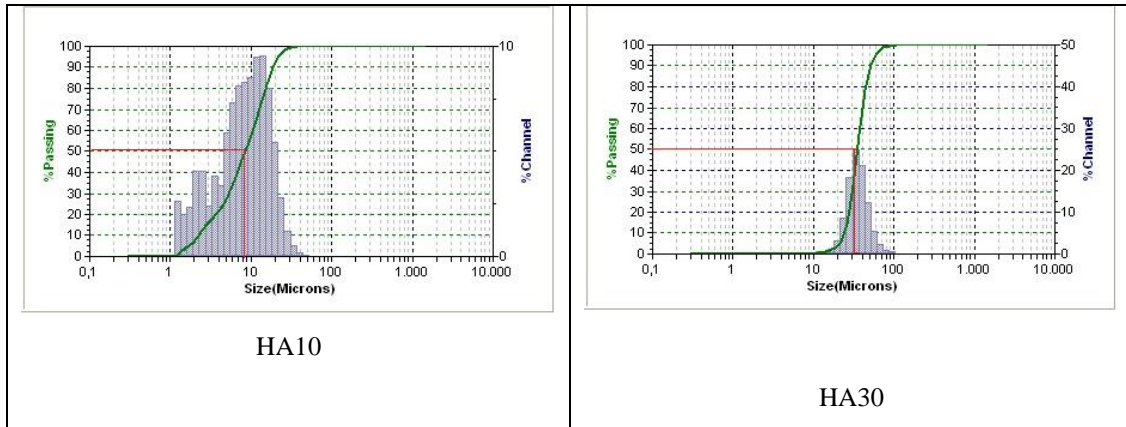


(c)

Şekil 6.1. a) Sprey Dryer (Püskürtmeli toz kurutucu), b) Lazer partikül ölçüm cihazı c) Multicoat cihazı

## 6.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Tozlar

Deneysel çalışmalarda, HA30 (Captal 30) ticari tozu ve kimyasal yöntemle üretilmiş ve ardından püskürtmeli kurutucudan geçirilerek sınıflandırılan HA10 tozları kullanılmıştır.

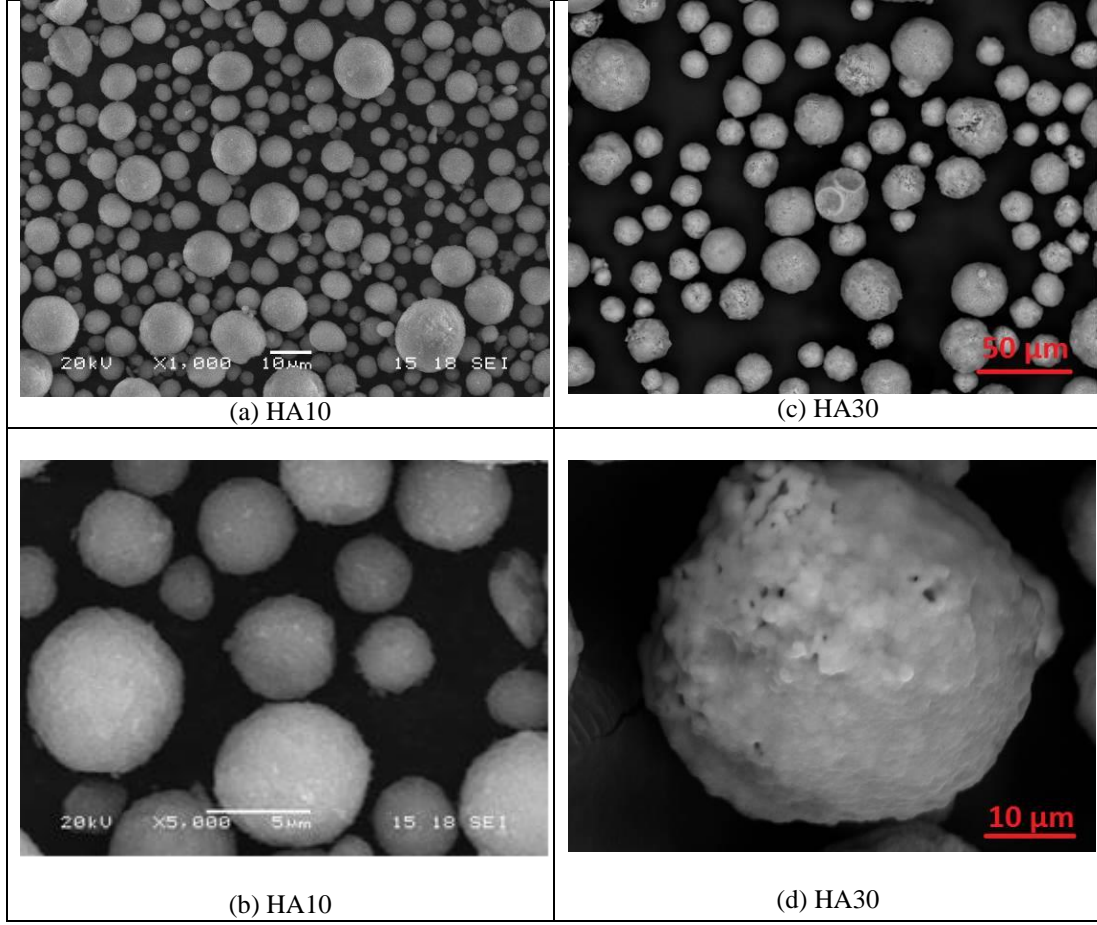


Şekil 6.2. HA10 ve HA30 tozlarının boyut dağılımları

HA30 ve HA10 tozlarının lazer partikül ölçümleri Şekil 6.2’de verilmektedir. Tozların analiz sonuçlarından %50’yi geçen boyut miktarlarına bakıldığında ortalama toz tane boyutunun HA10 için 8  $\mu\text{m}$  ve HA30 tozları için ise 28,50  $\mu\text{m}$  olduğu belirlenmiştir.

Tozların şekil ve boyut analizleri Taramalı Elektron Mikroskopunda 20.00 ve 30.00 kV’lık enerjiler kullanılarak 1000 ve 5000 büyütmelerde 15.18 mm ve 15.50 mm den SE (Secunder electron) ile çekilmiştir. Şekil 6.3 (a-b)’de kimyasal yöntemle üretilmiş tozlar ve (c-d)’de ise ticari saflıktaki HA30 tozları bulunmaktadır. Görüntülerin skalaları HA10 tozları için (a-b)’de sırası ile 10  $\mu\text{m}$  ve 5  $\mu\text{m}$ ’dir. HA30 tozları için ise (c-d)’de sırası ile 50  $\mu\text{m}$  ve 10  $\mu\text{m}$  olarak verilmektedir. Görüldüğü üzere tozlar küresel formda üretilmiş olup, tozların ortalama tane boyutu HA10 tozları için 8  $\mu\text{m}$ , HA30 tozları için ise 30  $\mu\text{m}$  boyutundadır.

Tozların lazer partikül ölçümleri ile SEM görüntülerinden alınan sonuçlara bakıldığında ortalama toz boyutları birbirini desteklemektedir. Bunun yanında HA10 ve HA30 tozlarının küresel olduğu, ayrıca HA30 tozlarının gözenekli olduğu görüntülerde görülmektedir.



Şekil 6.3. Kullanılan Tozlar, (a-c) x1000 büyütme, (b-d) x5000 büyütme

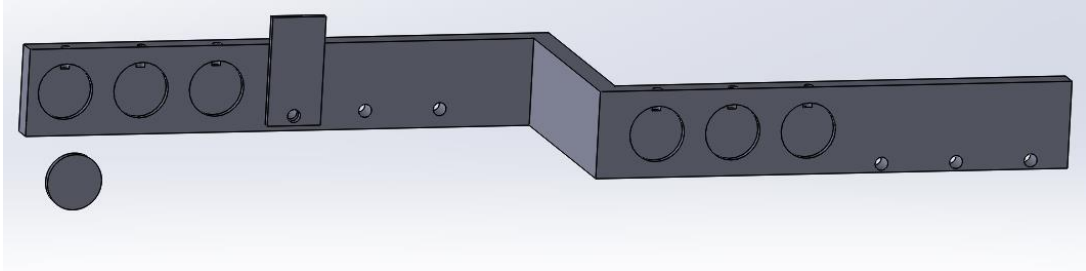
### 6.3. Kullanılan Altlık Malzeme

Kullanılan altlık malzeme 3 mm kalınlığında titanyum (Grade 2) olup ticari safliktadır. Altlık numuneler önce plasma da 25,4 mm (1 inch) çapında 3 er adet numune yapışma mukavemeti için ve diğer analizler ve karakterizasyonlar için 25 mm genişliğinde 50 mm uzunluğunda 3'er adet numune kestirilmiştir. Kesilen numunelerden dikdörtgen olanlarına tutucuya (Fiksator) bağlayabilmek için 6 mm genişliğinde delikler açılmıştır. Lazer de kesilerek hazırlanan numuneler önce çapakları temizlenmiş daha sonra ise prosese bağlı olarak numaralandırılmıştır. Şekil 6.4'te numune örnekleri fiksaör üzerinde gösterilmiştir.



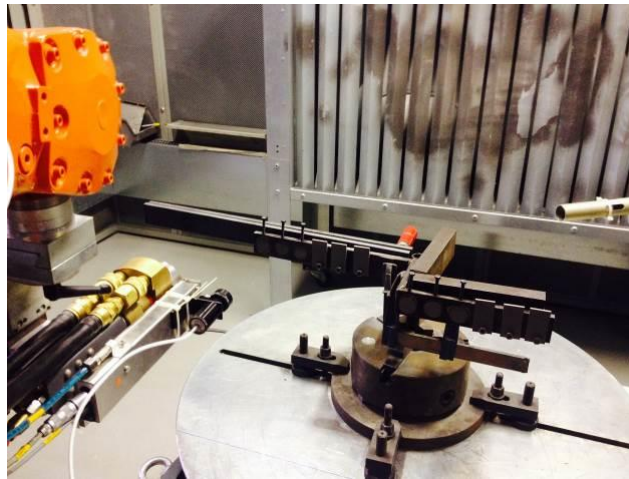
#### 6.4. Kullanılan Fiksator

Kaplama sırasında mesafenin etkisi değiştiğinde aynı koşulların sağlanabilmesi için fiksator tasarlanmış olup Şekil 6. 4’de fiksator üzerine numuneler bağlanarak fotoğrafı verilmiştir.



Şekil 6.4. Tasarlanan fiksatorün solidworks çizimi

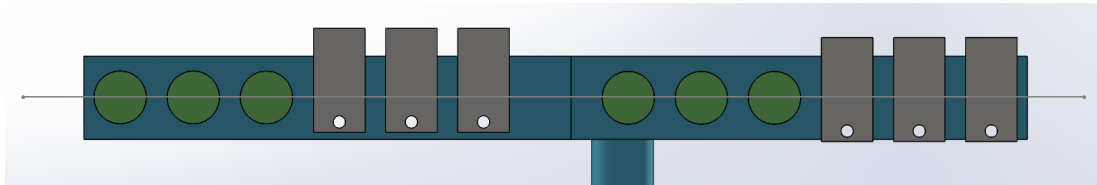
Fiksator (Şekil 6.5) üzerinde arka kısmına yerleştirilen lamalar ile ısıyı transfer ederek altlık olarak kullandığımız grade 2 titanyum numunelerinin yzeyinde TiO<sub>2</sub> oluşumu önlenmeye çalışıldı.



Şekil 6.5. Fiksator

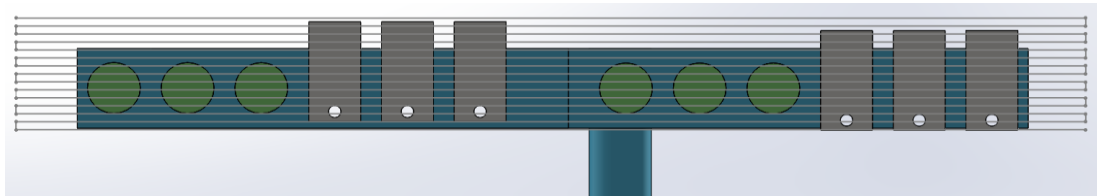
## 6.5. Kaplama Operasyonu

Tozların farklı mesafelerde (10 cm, 20 cm, 30 cm) oluşturduğu splatları görebilmek için hazırlanan fiksatorün üzerinden tek bir paso ile Şekil 6.6'daki yol izlenerek splatlar oluşturulmuştur.



Şekil 6.6. Splat incelemeleri için kullanılan kaplama yolu

Kaplama yapılırken ise fiksatöre bağlanan numunelerin üzerinde 4 mm aralıklarla Şekil 6.7'de görülen yol (zik-zak hareketi), robot yardımı ile izlenerek kaplama yapılmıştır. Kaplamaları karşılaştırabilmek ve mesafenin etkisi ile kaplamada toz birikme verimini görebilmek için seçilen parametre ile yapılan kaplamalara 5'er paso toz püskürtülmüştür.



Şekil 6.7. Kaplama sırasında robotun izlemiş olduğu yol

## 6.6. Ön Çalışma Parametreleri

Parametreler Şekil 4.5'te verilen gaz oranlarına bağlı olarak belirlenmiştir. Splat denemeleri için altlık olarak kullanılan paslanmaz çelikler önce parlatılmıştır. Ardından robot yardımı ile HVOF teknolojisi kullanılarak üzerine bir paso toz püskürtülmüş ve splat morfolojileri incelenmiştir.

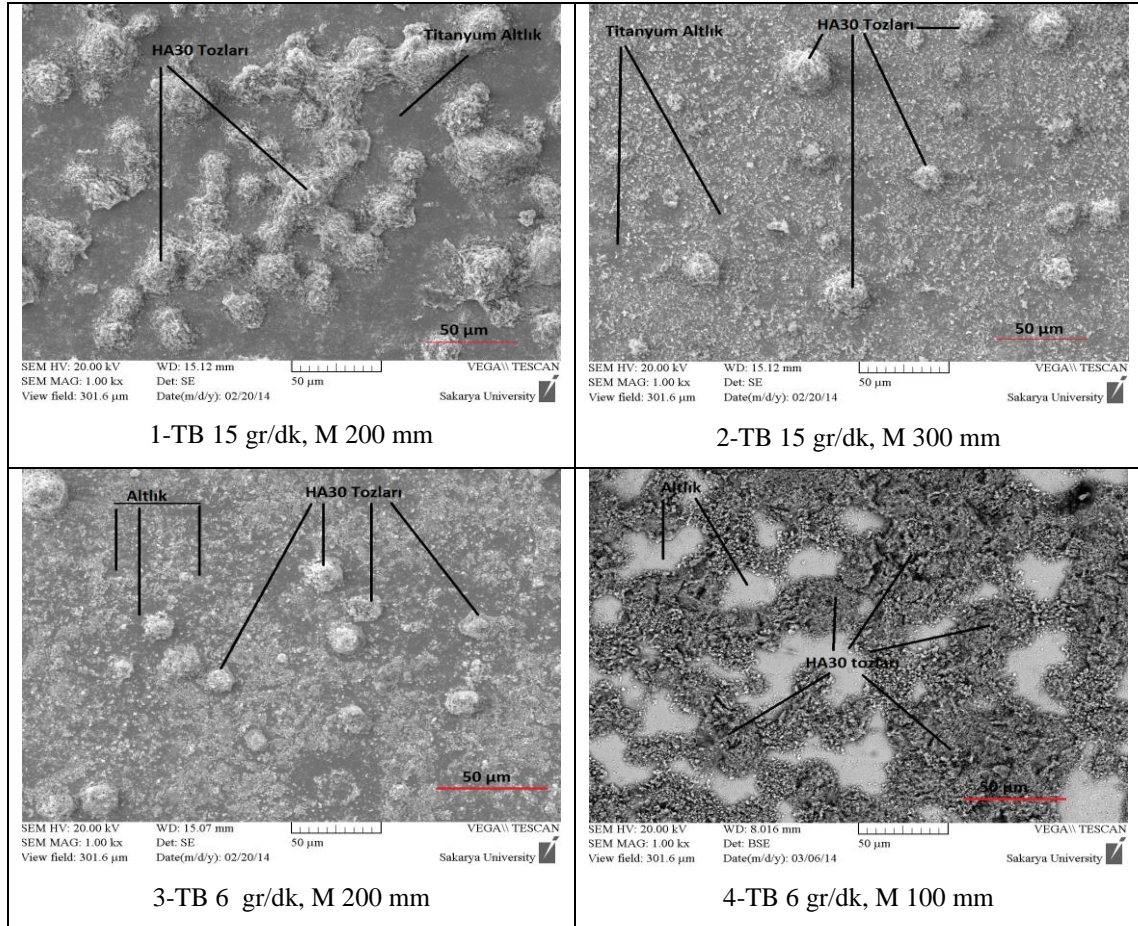
Tablo 6.1. Kullanılan sprej parametreleri (HA30 tozları için)

Deney No	Oksijen (NLPM)	Hidrojen (NLPM)	Shroud Gaz (NLPM)	Taşıyıcı Gaz (NLPM)	Toz Besleme (gr/dk)	Spray Mesafesi (mm)	Paso	Uygunluk
1	200	280	250	12	15	200	1	-
2					15	300		-
3					6	200		-
4						100		-
5	100	-						
6	200	-						
7	100	-						
8	200	-						
9	100	-						
10	200	-						
11	100	100			+			
12	300	600			200	+		

## BÖLÜM 7. DENEYSEL SONUÇLAR

### 7.1. Sprey Parametrelerine Bağlı Olarak Splatların Morfolojik Analizleri

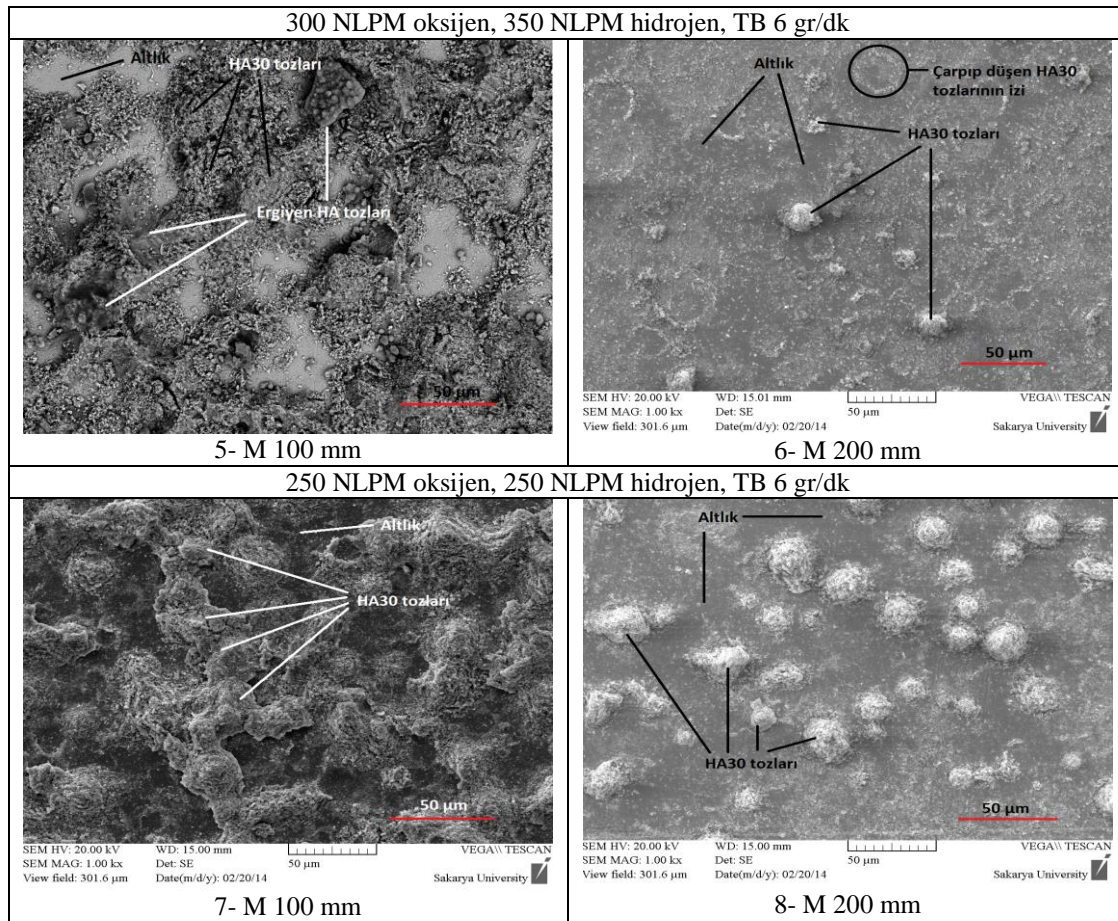
Tablo 6.1’de verilen kaplama parametrelerine bağlı olarak splat morfolojilerine ait SEM görüntüleri Şekil 7.1, Şekil 7.2 ve Şekil 7.3’te deney numaralarına bağlı olarak görülmektedir.



Şekil 7.1. 200 NLPM oksijen, 280 NLPM hidrojen ile yapılan 1,2,3 ve 4 numaralı kaplamaların üst yüzey görüntüleri

1 ve 2 numaralı numunelerde 15 gr/dk toz gönderilirken 3 ve 4 numaralı numunelerde 6 gr/dk toz beslenmiştir. Ayrıca 1 ve 2 numaralı numunelerde püskürtme mesafeleri sırası ile 200 mm ve 300 mm olarak seçilirken 3 ve 4 numaralı numunelerde ise mesafe

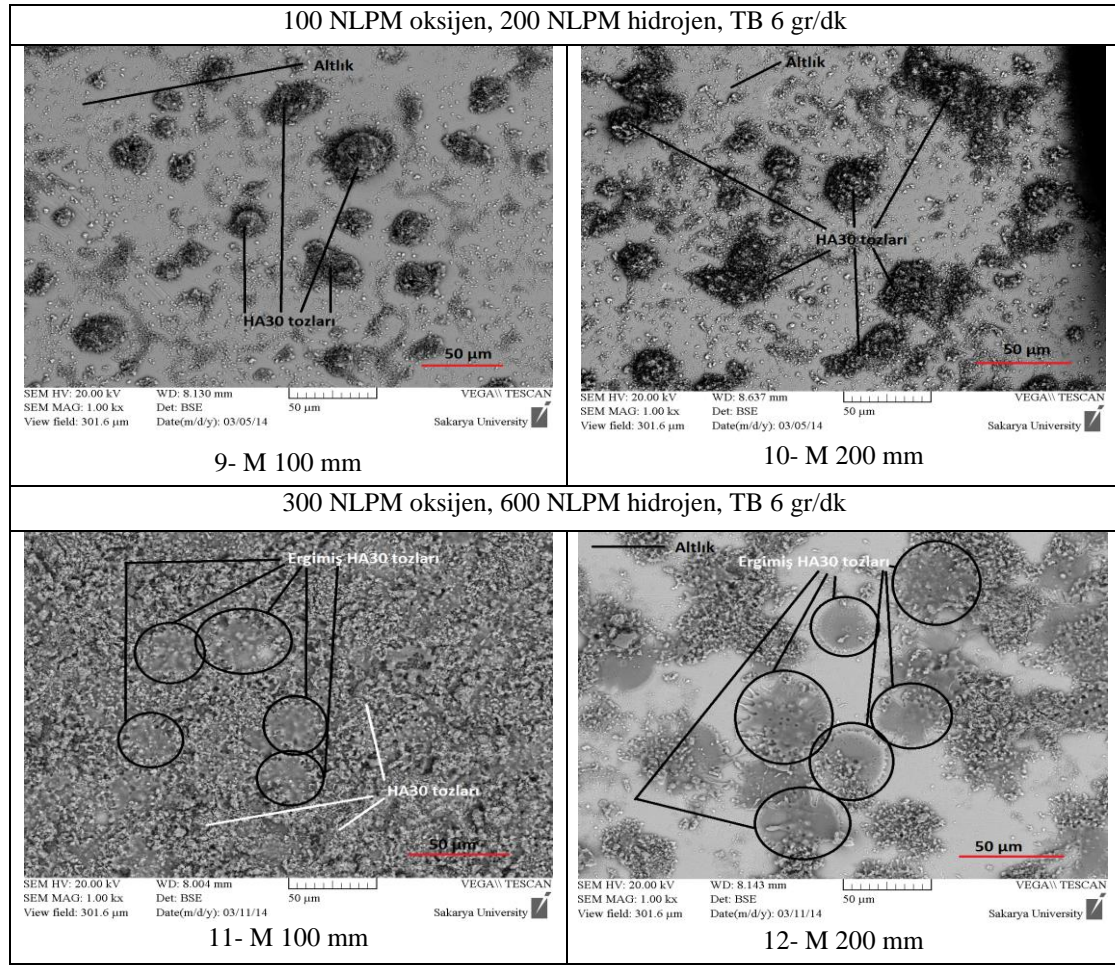
200 ve 100 mm olarak seçilmiştir. Kaplamalar üst yüzeyden incelendiğinde 1 ve 2 numaralı numunelerde gönderilen fazla toz 200 mm de 3 numaralı numuneye göre daha fazla yapışmasını sağlamıştır. Ancak üst yüzey görüntülerinden de anlaşılacağı üzere tozların splat olarak herhangi bir görüntüsü bulunmamaktadır. 2 numaralı numunede 300 mm den 15 gr /dk toz besleme hızı ile yapılan çalışmada ise nerede ise yüzeyde yapışan tozun olmadığı görüldüğünden 300 mm mesafeyi devre dışı bırakarak 100 mm mesafe devreye alındı. Bunun yanında 3 ve 4 numaralı numunelere bakıldığında tozlar 200 mm mesafede yüzeyde birikme sağlayamamış ve aynı zamanda tozlar da ergime görülmemektedir. 4 numaralı numunede 100 mm den atılan tozlar da birikme var, ancak tozlarda ergime görülmemektedir.



Şekil 7.2. 5, 6, 7 ve 8 numaralı kaplamaların üst yüzey görüntüleri

Şekil 7.2'deki 5 ve 6 numaralı örneklere bakıldığında kaplama parametreleri 200 mm ve 100 mm mesafede, gaz debileri ise 300 NLPM oksijen ve 350 NLPM hidrojen kullanılarak splatlar oluşturulmuştur. 5 numaralı numune de tozlar yüzeye çarpmış

fakat yapışmamıştır. Yüzeyde yapışmayan tozların izleri görülmektedir. 6 numaralı numunede ergimiş tozlar bulunmakta ve ergiyen tozlar yapışmayı artırarak toz birikme verimi artmıştır. 7 ve 8 numaralı örnekler bakıldığında kaplama parametreleri 200 mm ve 100 mm mesafede, gaz debileri ise 250 NLPM oksijen ve 250 NLPM hidrojen kullanılarak splatlar oluşturulmuştur. 7 numaralı numunede tozlar yüzeyde ergime olmadan durmaktadır. 8 numaralı numunede ise birikme verimi daha yüksek ve 100 mm mesafeden atılan tozlar mekanik kitlenme ile yüzeyde durmaktadır.



Şekil 7.3. 9, 10, 11 ve 12 numaralı numunenin üst yüzey görüntüleri

Şekil 7.3'teki 9 ve 10 numaralı örnekler bakıldığında kaplama parametreleri 100 mm ve 200 mm mesafede, gaz debileri ise 100 NLPM oksijen ve 200 NLPM hidrojen kullanılarak splatlar oluşturulmuştur. 9 numaralı örnekte HA30 tozlarında ergime görülmemekte ve tozlar yüzeyde görülmektedir. 10 numaralı numunede ise 200 mm den atılan tozlarda birikme veriminin yüksek olması yüksek debi ile oluşturulacak alevin tozları ergitebileceği düşünülmüştür. 11 ve 12 numaralı örnekler bakıldığında

kaplama parametreleri 100 mm ve 200 mm mesafede, gaz debileri ise 300 NLPM oksijen ve 600 NLPM hidrojen kullanılarak splatlar oluşturulmuştur. 11 numaralı örnekte altlık görülmemekte ve toz birikme verimi daha yüksektir ancak tozların hepsinin ergimemesi bir çok tozun mekanik kitlenme ile bir arada durduğu düşünülmektedir. 12 numaralı numunede ise 200 mm den atılan HA30 tozlarında omlet şeklinde splatlar görülmüştür. Altlık üzerinde ergimeyen tozlar da bulunmaktadır.

Kaplama da elde edilen sonuçlara göre 1, 4, 6 ve 8 numaralı numunelerde toz birikmiş ancak splat görülmemektedir. 2, 3, 5, 9 ve 10 numaralı numuneler üzerinde toz birikmesi nerede ise hiç bulunmamaktadır.

SEM görüntülerinden de görüldüğü üzere 11 ve 12 numaralı örneklerde splat formunda yapılar görülmüştür. Bu yüzden 11 ve 12 numaralı kaplama parametreleri ile deneylere devam edilmiştir. Kaplama sonrasında çekilen SEM görüntülerinden anlaşıldığı üzere içerisinde ergimeyen partiküllerin olduğu anlaşıldığından toz boyutu daha düşük olan Termal Sprey Laboratuvarında kimyasal yöntemle üretilmiş HA10 tozları kullanılarak karşılaştırılmıştır. Yapılan kaplamalara 11 ve 12 numaralı parametre kullanıldığı için tekrar kod verilmiştir. Tablo 7.1’de kaplama parametreleri kaplama numaraları yapılan kaplamalarla birlikte verilmektedir.

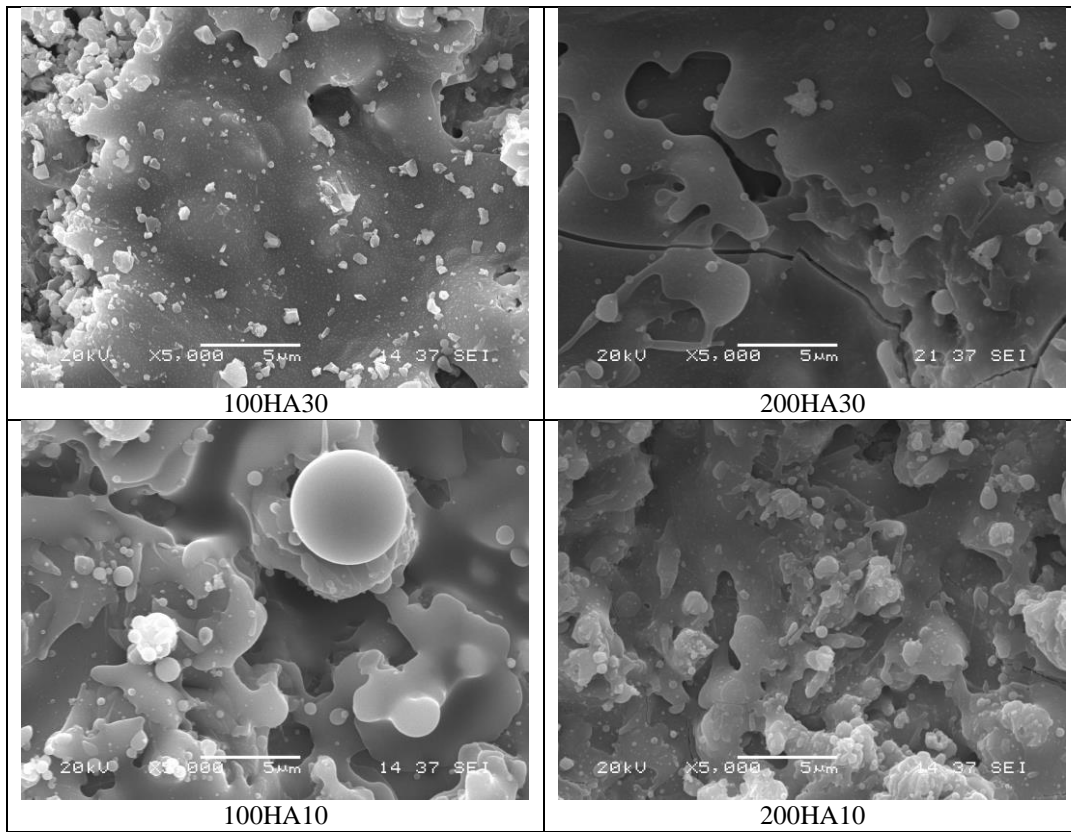
## **7.2. Kaplama Parametreleri ve Mikroyapısal İnceleme**

Ön parametrik çalışmalarda elde edilen sonuçlara bakıldığında, 300 NLPM oksijen ve 600 NLPM hidrojen gazı kullanılarak 100 mm ve 200 mm mesafelerde elde edilen splatlar şekilsel olarak tozların ergidiğini göstermektedir. Bu yüzden kaplama parametrelerini sabit tutarak püskürtme mesafesi ve toz boyutu dışındaki kaplama parametreleri sabit tutulmuştur. Tablo 7.1’de kaplama parametreleri bulunmaktadır. Üretilen kaplamaların sadece sprej mesafesi ve kullanılan toz boyutu değiştiğinden kaplamalara yeni kodlar verilmiştir.

Tablo 7.1. Optimum Kaplama Parametreleri

Deneş No	Oksijen (NLPM)	Hidrojen (NLPM)	Shroud Gaz (NLPM)	Taşıyıcı Gaz (NLPM)	Toz Besleme (gr/dk)	Spray Mesafesi (mm)	Paso	Toz Boyutu (µm)
100HA30	300	600	250	12	6	100	8	30
200HA30						200		
100HA10						100		10
200HA10						200		

Tablo 7.1’de verilen kaplama parametrelerine bağlı olarak Ti altlık üzerine kaplanan HA tozlarının üst yüzey görüntüleri Şekil 7.4’de verilmektedir.

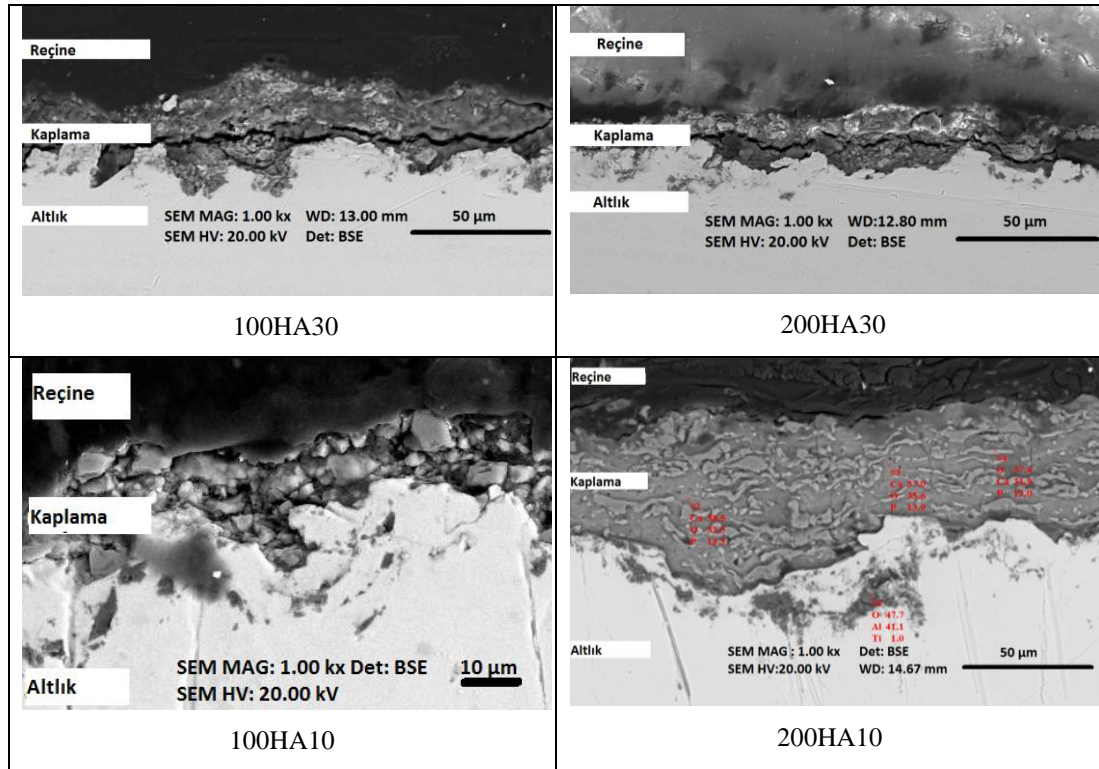


Şekil 7.4. HA30 ve HA10 tozlarının kaplamadan sonraki üst yüzey görüntüleri

Yapılan HA kaplamalara üst yüzeyden bakıldığında 100HA30 nolu resimde HA30 tozları 100 mm mesafeden püskürtülmüş ancak ergitme çok az olmuştur. Çünkü ergiyen splatın altında ergimemiş HA tozları ergiyen splatların kuvveti ile bir arada durmaktadır. 200HA30 nolu görüntüde ise HA30 tozları 200 mm mesafeden püskürtülmüş ve ergimenin olduğu görülmektedir. 100HA10 nolu görüntüde HA10

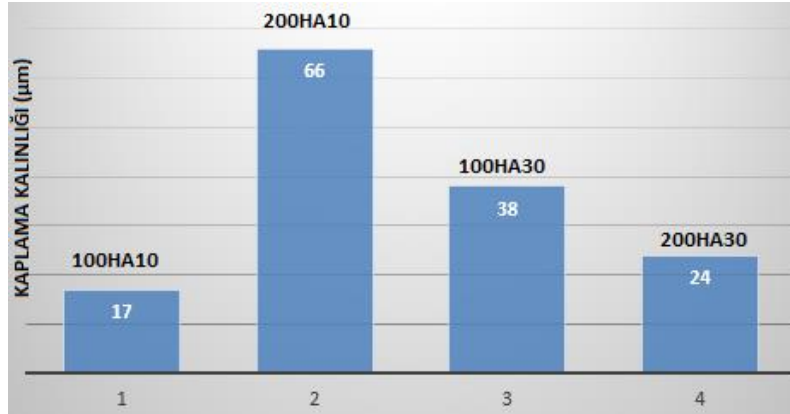


tozları 100 mm mesafeden Titanyum altlık üzerine püskürtülmüş ve tozların neredeyse tamamen ergidiği görülmektedir. 200HA10 nolu görüntüde ise 200 mm mesafeden püskürtülen HA10 tozları titanyum altlık üzerinde tamamen ergimiş vaziyette bulunmaktadır. Tablo7.1’de verilen parametrelerden hangisinde birikme veriminin yüksek olduğu Şekil 7.5’de verilmektedir.



Şekil 7.5. HA30 ve HA10 tozları ile üretilen kaplamaların kesit görüntüleri

Farklı sprej mesafelerinde püskürtülmüş HA10 ve HA30 tozlarının kesitinden alınan SEM görüntüleri kaplamaların birikme verimi konusunda fikir vermektedir. 100HA10 nolu kaplama bölgesindeki beyaz adacıklar ergiyen HA tozlarının kesitten görünümüdür. Kaplama bölgesindeki diğer gri kısımlar ise ergimeyen tozların splatlar arasında kaldığını gösterirken aynı zamanda kaplama kalınlığında açıklamaktadır.



Şekil 7.6. Parametrelere bağlı olarak üretilen kaplama kalınlıkları

Kaplama öncesi ve kaplama sonrası kalınlık ölçümüne bağlı olarak kaplama kalınlığı Şekil 7.6'da verilmektedir. İlk incelemelerde kaplama öncesi kalınlık ölçümü ve kaplama sonrası kalınlık ölçümü alınarak farkı 66 mikron olarak bulunmuştu. Ancak kaplamaların kesitten görüntüleri incelendiğinde sadece 200HA10 nolu kaplama parametresinde HA10 tozları kullanılarak 200 mm mesafeden titanyum altlık üzerine püskürtülen tozlar güzel bir ergime sağlayarak kaplama oluşturmuştur. Diğer parametrelerde kaplama oluşması için atılan HA30 ve HA10 tozları mekanik kitlenme ve splat olarak yapışan tozların kuvveti ile bir arada durmaktadır.

Kaplama sırasında altlık sıcaklıkları ortalama 200 °C civarında artış göstermiştir. 100 mm'den yapılan kaplamalarda kullanılan altlıkların arka kısımları mavi renge dönüşmüştür. 20 cm'den yapılan kaplamalarda ise herhangi bir değişim görülmemiştir. Tablo 7.2'de altlıkların kaplama sırasında max sıcaklık değerlerini göstermektedir.

Tablo 7.2. Kaplama öncesi ve sonrası altlık sıcaklık farkları

Kaplama	Sıcaklık (°C)	Sıcaklık (°C)	Sıcaklık (°C)	Sıcaklık (°C)
	100HA30	200HA30	100HA10	200HA10
Öncesi	20			
Sonrası	258	204	268	220
Fark	238	184	248	200

### 7.3. Tozların ve Kaplamaların Faz Analizi

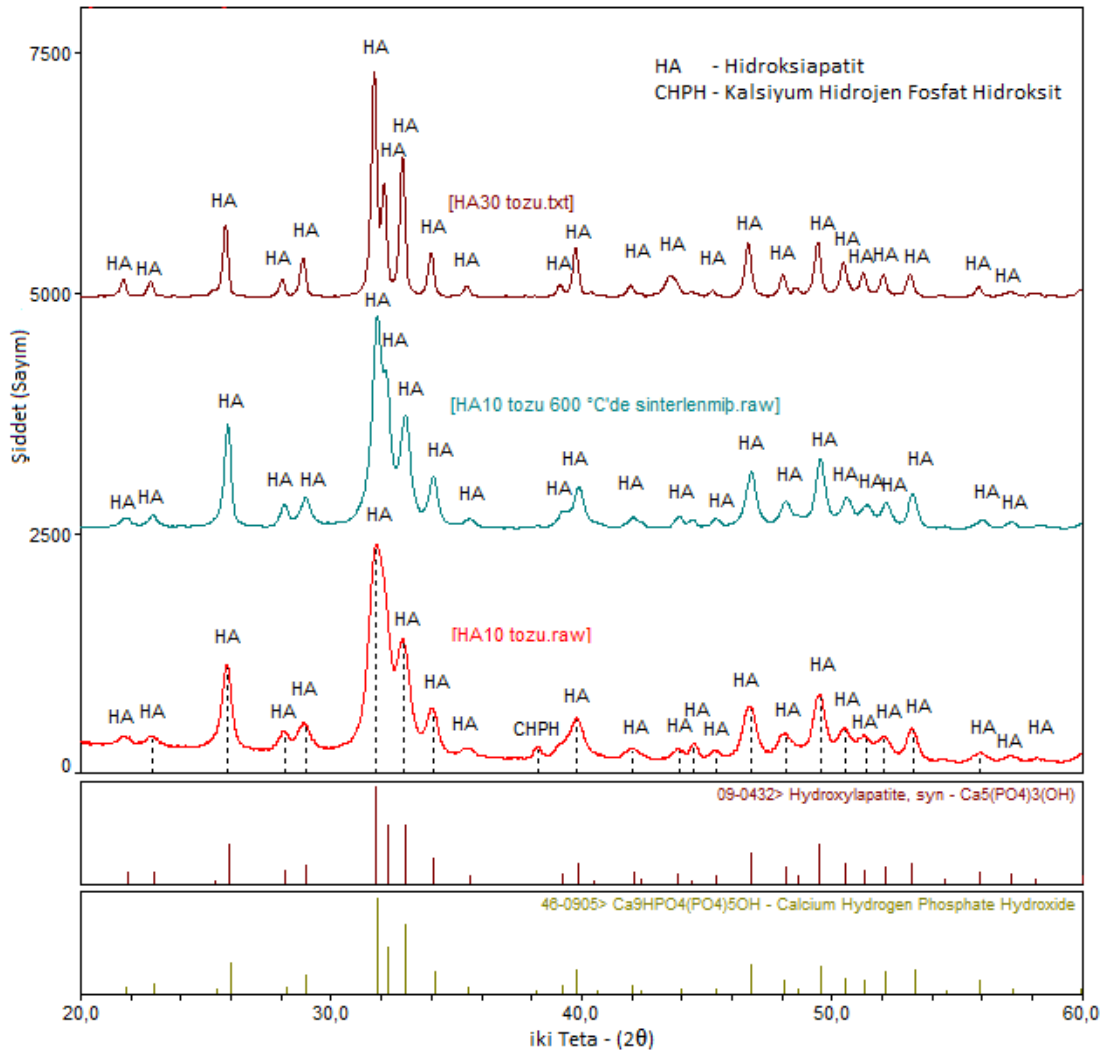
HA tozları ve HA kaplamalarını kendi arasında tozların XRD analizleri ve kaplamaların XRD analizleri olarak ikiye ayrılmıştır. Literatürde ısıtılma maruz kalmış HA tozlarının XRD analizlerinde  $2\theta$  açısı  $25-55^\circ$  arasında bulunan amorf/camsı yapıların varlığından bahsedilmektedir [5].

#### 7.3.1. Tozların XRD analizleri

Kaplama öncesi tozların faz yapılarının belirlenmesi amacı ile XRD analizleri yapılmıştır. XRD cihazında, Cu  $K\alpha$  ışınması kullanılarak analizlerin  $2\theta$  değeri  $20 - 60^\circ$  aralığında  $0,02^\circ/\text{dak.}$  tarama hızında yapılmıştır.

HA10 tozları kimyasal yöntemle üretildikten sonra püskürtmeli kurutucudan geçirilerek kurutulmuştur. Kurutulan tozların XRD paterni Şekil 7.7’de verilmektedir. Elde edilen tozların yapısını kristalize edebilmek için  $600^\circ\text{C}$  de 1 saat ısıtılma işlemi yapılmıştır. Isıtılma işlemi yapılan tozların tekrar XRD paternleri çekilerek Şekil 7.7’ye eklenmiştir.

Tozların XRD analizlerine bakıldığında ısıtılma işlemi görmemiş HA10 tozlarındaki piklerin hidroksiapatit ve eksik kalsiyumlu HA pikleriyle tozların hidroksiapatit piklerinin kart numarası 00-009-0432, 00-046-0905 ile tam olarak uyduğu görülmektedir. Ayrıca ısıtılma işlemi tabii tutulmuş HA10 tozlarının yapısı ile HA30 tozlarının yapısı arasında bir farklılık görülmemektedir. Bu sonuç, sadece kaplamaların üzerinde karşılaştırma yapabilmeyi sağlamaktadır.



Şekil 7.7. HA10 ve HA30 tozlarının XRD analizleri

### 7.3.2. Kaplamaların XRD analizleri

Tablo 7.1’de görülen kaplama parametrelerine bağlı olarak yapılan kaplamaların yapısal analizlerini belirlemek için XRD cihazında Cu K $\alpha$  ışınması kullanılarak 20 – 60° aralığında 0,02° / dak. tarama hızında yapılmıştır. Şekil 7.8’de Tablo 7.1’e bağlı olarak yapılan kaplamaların XRD analizleri verilmektedir.

Analizler incelendiğinde tozun yapısı ile kaplamaların yapısının HA olduğu ve kart numarası 00-009-0432 ile tam çakıştığı görülmektedir. Bunun yanında kaplamalarda witlokite ve  $\beta$ -tri kalsiyum fosfat fazları mevcut değildir [59].

HA30 tozlarının ortalama toz boyutu 30 mikron olduğu için tozların neredeyse tamamına yakını ergimediği ve tozlarda amorflik derecesi bu yüzden düşük hesaplanmaktadır.. HA10 tozlarında ise SEM görüntülerinden de anlaşılacağı üzere ergime daha fazla olduğu için kaplamalarda amorf faz miktarı yüksek çıkmıştır. Kaplamaların XRD datalarına bağlı olarak saflık ve amorfleşme yüzdesi hesaplanmıştır. Saflık yüzdesi formül 6.1'den, amorfleşme yüzdesi formül 6.2'den yararlanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Saflık (\%)} = \frac{\sum A_c - \sum A_i}{\sum A_c} \times 100 \quad (7.1)$$

$\sum A_c$  = HA piklerinin alanı

$\sum A_i$  = HA harici diğer piklerin alanı

$$\text{Amorfleşme (\%)} = 1 - \frac{I_x \times B_o}{I_o \times B_x} \times 100 \quad (7.2)$$

$B_o$  = Referans numunenin Background değeri

$I_o$  = Referans numunenin pik şiddeti

$B_x$  = Örnek numunenin Background değeri

$I_x$  = Örnek numunenin pik şiddeti

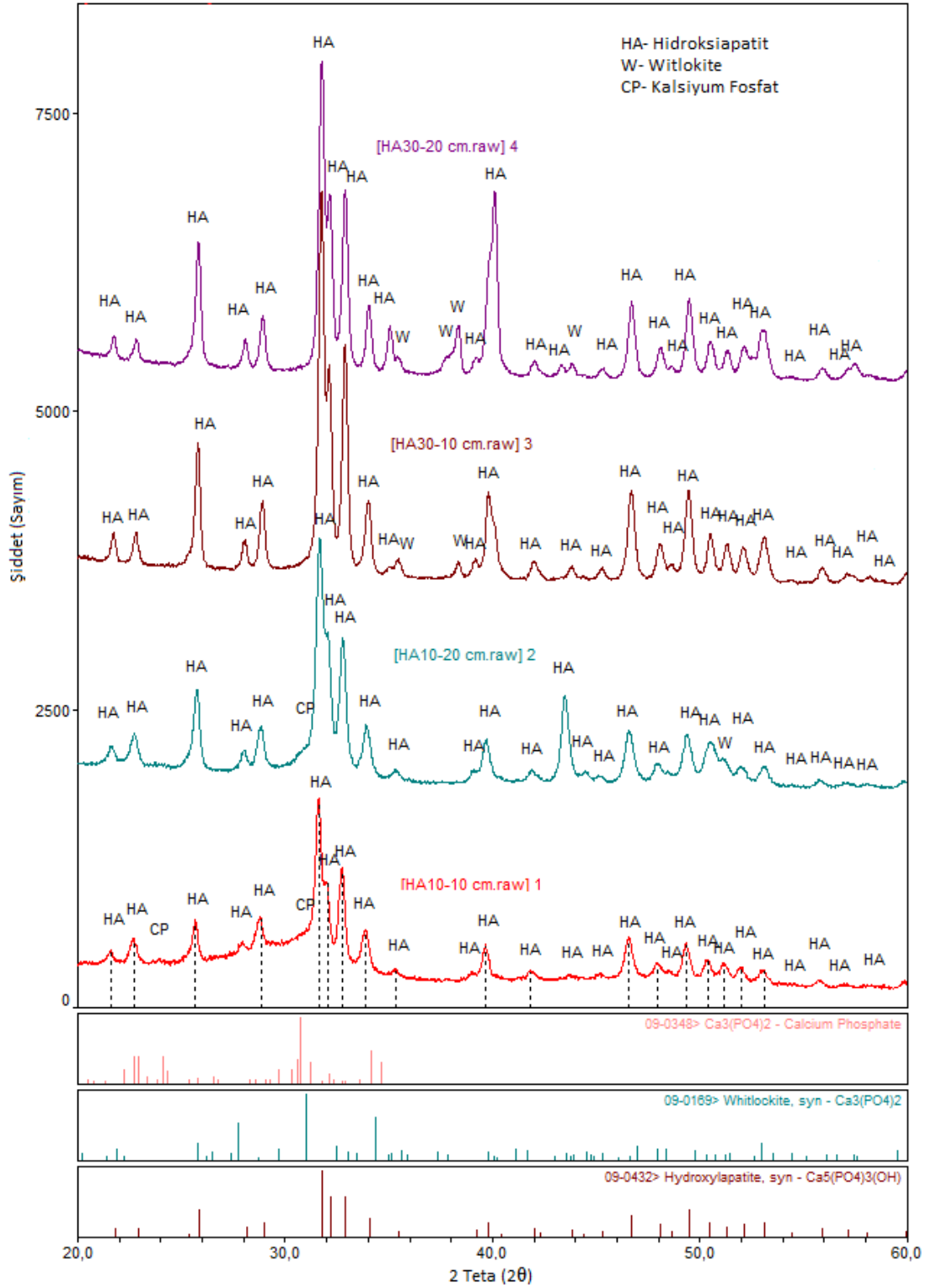
Hesaplanan amorfleşme miktarları ve HA fazının saflık yüzdesi Tablo 7.3'te verilmektedir.

Tablo 7.3. Kaplamaların amorfleşme ve saflık yüzdeleri

Kaplama No	100HA30	200HA30	100HA10	200HA10
Amorfleşme (%)	17	8	28	19
Saflık (%)	90	96	82	86

Amorfleşme miktarı en düşük 200HA30 nolu parametrede daha sonrasında ise 200HA10 nolu parametredeki kaplamalarda hesaplanmıştır. En yüksek amorfleşme yüzdesi ise 100HA10 nolu parametrede elde edilmiştir. Bununla birlikte en yüksek kaplamaya sahip 10 mikron altı olan HA10 tozlarının 200 mm den atılan parametresinde, kaplamanın amorfleşme yüzdesi en düşük çıkmıştır. Kaplamaların saflık miktarlarına bakıldığında HA30 tozları ergiyemediğinden tozların saflık ve

amorflaşıma yüzdesi diğerlerine göre yüksek çıkmıştır. Şekil 7.8’de kaplamaların XRD sonuçları verilmektedir.



Şekil 7.8. Kaplamaların XRD analizleri

## 7.4. Sonuçlar, Değerlendirmeler ve Öneriler

### 7.4.1. Sonuçlar ve değerlendirmeler

Üretilen HA kaplamalardan elde edilen sonuçları aşağıda sıralanmaktadır.

Parametrelere bağlı olarak yapılan kaplamalarda büyük boyutlu (10  $\mu\text{m}$ <) tozların HVOF yöntemi ile ergitilemeden kaplama yapıldığını bu yüzden yapı tamamen hidroksiapatit çıktığı görölmektedir. Bunun yanında kaplamalara kesitten SEM görüntülerine bakıldığında tozların ergimedığı ve kaplamaların mekanik kitlenmeler ve <10  $\mu\text{m}$  tozların oluşturmuş olduğu splatlar ile bir arada durduğu görölmektedir.

XRD analizleri incelenip kaplamaların kristalinitesi ve saflık oranı göz önüne alındığında 100HA10 nolu parametrede oluşturulan kaplama saflığı ve kristalinitesi düşük çıkmıştır. Ancak kaplama kalınlığı incelendiğinde 200HA10 nolu parametre ile üretilen kaplamaların kristalinitesi 100 mm'den püskürtülen tozlara göre daha yüksek çıkmıştır.

Bu çalışmada 200HA30 nolu parametre ile üretilen HA kaplaması olumlu sonuçlanmıştır. Diğer parametrelerde ise kaplama yeterli miktarda oluşturulamamıştır. HVOF yönteminde Yakıt olarak Hidrojen ve Yakıcı gaz olarak oksijen kullanarak biyoseramik esaslı HA tozları kaplanabilmektedir.

Hali hazırda yapılan plazma kaplamaların kristallik oranlarının düşük olmasının yanı sıra ikincil fazlar da bulunmaktadır. Kaplamamızda ikincil fazlar istenmiyor ise bu yöntem kullanılması tercih sebebidir.

HVOF yönteminde kaplama içerisinde kurum oluşturmaması için Hidrojen gazı seçiliyorsa, maliyet göz önüne alındığında fizibilite çalışmasında fiyat çok yüksek çıkmaktadır.

Bu yöntemin avantajı yapı içerisinde Hidrojen (H) ve Oksijen (O) elementleri ile su (H<sub>2</sub>O) oluşturarak, suyun oluşum enerjisine bağlı olarak yüksek enerjiler elde edilebilmektedir ve kaplama için gerekli ısı ve hız oluşturulabilmektedir. HVOF ta alev sıcaklığı 3100 °C'ye kadar yükselmektedir.

#### **7.4.2. Öneriler**

Kaplamayı propan, propilen veya kerosen gibi diğer yanıcılar ile kullanıldığında amorflaşma oranı yüksek ancak ikincil fazların neredeyse hiç bulunmadığı bir kaplama elde edilmesi muhtemeldir. Hidroksiapatit kaplamaların HVOF teknolojisi kullanılarak yapılabilmesi mümkündür. Ancak 10 µm< tozları hidrojen yakıt kullanarak ergitebilmek mümkün değildir. Bundan dolayı ısı verimi daha yüksek olan gazlar veya sıvı yakıt kullanılabilir.



## KAYNAKÇA

- [1] WINTERMANTEL, E., MAYER, J., BLUM, J., ECKERT, K.L., LÜSCHER, P. AND MATHEY, M Tissue engineering scaffolds using superstructures, *Biomaterials*, 17, 83-91, 1996.
- [2] KARAKAŞ, A., Sentetik vücut sıvısında hidroksiapatit kaplama Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2012.
- [3] PASINLI, A., Biyomedikal uygulamalarda kullanılan biyomalzemeler. *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi* 4: 25-34. 2004.
- [4] YILDIZ, T., Biyomimetik yöntemle hidroksiapatit hazırlama Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul 2012.
- [5] KARABULUT A., ERDOĞAN G., USTEL F., Production and characterization of hvof sprayed hydroxyapatite coatings using different feedstock powder size distribution, *ITSC 2014*.
- [6] ÜSTEL F., Thermal sprej kaplamalar ders notları, Haziran 2010.
- [7] A. B. H. YORUC, A. KARAKAS, H. GOKCE, C. BUYUKPINAR, A. KARABULUT, Effect of different phosphorus precursors on biomimetic hydroxyapatite powder properties, 2nd International Advances In Applied Physics & Materials Science Congress, Antalya, 2012.
- [8] BAŞTAN F. E., Kimyasal çöktürme yöntemi ile hidroksiapatit üretimi ve srey dryer ile şekillendirilmesi, Sakarya Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2012.
- [9] KARABULUT A., BÜYÜKDEMIRCI K., Zirkonyum dop edilmiş hidroksiapatit tozlarının daldırma kaplama prosesi ile kaplanması, Yıldız Teknik Üniversitesi, Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği, İstanbul, 2011.
- [10] KELEŞOĞLU E., Sert kaplamalar üretim teknikleri ve özellikleri, İstanbul, 2011.
- [11] [www.werkomed.co.za](http://www.werkomed.co.za), Erişim Tarihi: 15.02.2013.
- [12] [www.cmpnews.co.uk](http://www.cmpnews.co.uk), Erişim Tarihi: 15.02.2013.

- [13] GÜMÜŞDERELİOĞLU, M., *Biyomalzemeler, Bilim Ve Teknik Dergisi, Tübitak, Temmuz Özel Sayısı, 2002.*
- [14] KARAKAŞ A., HAZAR YORUÇ A. B., ELKOCA O., CEYLAN ERDOĞAN D., *Yttria-doped zirconia-hydroxyapatite composite coating on cp-ti implants by biomimetic method, 14th International Conference On Advances In Materials&Processing Technologies-AMPT2011-İstanbul. Temmuz 2011.*
- [15] KARABULUT A., SANDAL T., *Biyomimetik yöntemle hidroksiapatit üretimi ve sinterleme prosesinin tasarlanması, Yıldız Teknik Üniversitesi, Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği, İstanbul, 2011.*
- [16] BOCCACCINI A.R., KAYA C., CHAWLA K.K., *Use of electrophoretic deposition in the processing of fibre reinforced ceramic and glass matrix composites: A Review. Composites - Part A: Applied Science And Manufacturing, 32(8), 997-1006. 2001.*
- [17] YORUÇ H. A.B., ELKOCA O., EKŞİOĞLU YILDIZ H., KOYUN A., *Wear behaviour of ti6al4v alloy blasted with zirconia/hydroxyapatite powders. industrial lubrication and tribology, 66(3). 2014.*
- [18] RAVAGLIOLI A. AND KRAJEWSKI A. *Bioceramics materials properties applications, 1992.*
- [19] ÜN N. S., *Development of sol-gel derived hydroxyapatite-titania coatings, Nisan 2008.*
- [20] ERGÜN Y., BAŞPINAR M. S, TAKTAK Ş, EVCİN A, *Titanyum yüzeyine sol-jel yöntemiyle hidroksiapatit kaplanması, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Özel Sayı 15-21,2009.*
- [21] BÜYÜKSAĞIŞ A, *316L Paslanmaz çelik ve Ti6Al4V alaşımı üzerine sol jel yöntemi ile hidroksiapatit (hap) kaplanması Teknolojik Araştırmalar Dergisi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Özel Sayı 7-1, 2009.*
- [22] PARK, J. B., KON KIM, Y. *Metallic biomaterials, 2000.*
- [23] CORNI I., RYAN M. P. AND BOCCACCINI A. R., *Electrophoretic deposition: from traditional ceramics to nanotechnology. Journal Of The European Ceramic Society, 28(7): P. 1353-1367. 2008.*
- [24] MA J., WANG C. And PENG K. W., *Electrophoretic deposition of porous hydroxyapatite scaffold. biomaterials, , 24(20): P. 3505-3510. 2003.*
- [25] YAN W., NAKAMURA T., KOBAYASHI M., KIM H., MIYAJI F. AND KOKUBO T., *Bonding of chemically treated titanium implants to bone, Journal of biomedical Materials Research, 37(2): P. 267-275. 1997.*

- [26] KUO M. C. And YEN S. K., The process of electrochemical deposited hydroxyapatite coatings on biomedical titanium at room temperature, materials science and engineering: C, 20(1-2): P. 153-160, 2002.
- [27] LU X., ZHAO Z. AND LENG Y., Calcium phosphate crystal growth under controlled atmosphere in electrochemical deposition, Journal of crystal growth, 284(3-4): P. 506-516, 2005.
- [28] ALTUNCU E. Termal sprey teknolojisinde son trend soğuk sprey prosesi, Industrial Paint And Surface, Cilt. 9, Pp. 32 - 37, Issn:, Doi:, Mayıs- Haziran -Temmuz, 2013.
- [29] RAHAMAN M. N., ceramic processing and sintering; sol-gel processing, second edition, Marcel Dekker Inc., New York, Usa, 2003.
- [30] DYSHLOVENKO S., PAWLOWSKI L., ROUSSEL P., MURANO D. AND 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, 12-13, P. 3845-3855, 2006.
- [31] TSUI Y. C., DOYLE C. AND CLYNE T. W., Plasma sprayed hydroxyapatite coatings on titanium substrates part 1: mechanical properties and residual stress levels, biomaterials, 19(22): P. 2015-2029, 1998.
- [32] <http://www.ytmk.sakarya.edu.tr/yuzey.html>. Erişim Tarihi: 15.02.2013.
- [33] ALTUNCU E., USTEL F. Soğuk sprey (cold spray) teknolojisi ve uygulama alanlari, Tmmob Metalurji Mühendisleri Odası Dergisi, Cilt. 157, Pp. 29 - 40, 2010.
- [34] BELLUCCI D., BOLELLI G., CANNILLO V., GADOW R., KILLINGER A., LUSVARGHI L., SOLA A., STIEGLER N. High velocity suspension flame sprayed (hvsfs) potassium-based bioactive glass coatings with and without tio2 bond coat Surface And Coatings Technology Volume 206, Issues 19–20, 25 May 2012.
- [35] Use Of International Standard Iso-2 10993, Biological evaluation of medical devices part 1: evaluation and testing draft guidance for industry and food and drug administration staff draft guidance this guidance document is being distributed for comment purposes only, document issued on: 23 April 2013.
- [36] TSUI Y.C., DOYLE C, CLYNE T.W. Plasma sprayed hydroxyapatite coatings on titanium substrates part 1: Mechanical properties and residual stress levels biomaterials, volume 19, issue 22, Syf 2017, November 1998.

- [37] ZHENG X, HUANG M, DING C BOND, Strength of plasma-sprayed hydroxyapatite/ti composite coatings”, *Biomaterials*, Volume 21, Issue 8, , Pages 841–849, April 2000.
- [38] FANTASSI S., VARDELLE M., VARDELLE A., FAUCHAIS P., Influence of the velocity of plasma-sprayed particles on splat formation, *Journal Of Thermal Spray Technology*, Volume 2, Issue 4, Pp 379-384 , December 1993.
- [39] DYSHLOVENKOA S., PAWLOWSKIA L., ROUSSELA P., MURANOB D., LE MAGUERA A., Relationship between plasma spray operational parameters and microstructure of hydroxyapatite coatings and powder particles sprayed into water , *Surface And Coatings Technology*, Volume 200, Issues 12–13, , Pages 3845–3855, 31 March 2006.
- [40] YANG Y.-C., YANG C.-Y., Mechanical and histological evaluation of a plasma sprayed hydroxyapatite coating on a titanium bond coat, *ceramics international* Volume 39, Issue 6, , Pages 6509–6516, August 2013.
- [41] GADOW R., KILLINGER A., STIEGLER N. Hydroxyapatite coatings for biomedical applications deposited by different thermal spray techniques, 01-2010.
- [42] PAWLOWSKI L, BIGAN M, JAWORSKI R, MARTEL M Phase evolution of hydroxapatite coatings suspension plasma sprayed using variable parameters in simulated body fluid remain d 'haese, *surface and coatings technology (Impact Factor: 1.94).*; 204:1236-1246. Doi: 10.1016/J., *Surfcoat.*, 2009.10.22., 01/2010.
- [43] TANYA J., Optimisation of plasma sprayed hydroxyapatite coatings *Doktora Tezi* 2008.
- [44] LI H., KHOR K.A., CHEANG P. Impact formation and microstructure characterization of thermal sprayed hydroxyapatite/titania composite coatings, 2003.
- [45] BARRY J.N., TWOMEY B., COWLEY A., O'NEILL L., MCNALLY P.J., DOWLING D.P. Evaluation and comparison of hydroxyapatite coatings deposited using both thermal and non-thermal techniques, 2011.
- [46] TSUI Y.C., DOYLE C., CLYNE T.W Plasma sprayed hydroxyapatite coatings on titanium substrates part 2: optimisation of coating properties *Biomaterials* Volume 19, Issue 22, November 1998.
- [47] TSUI Y.C., DOYLE C., CLYNE T.W. Plasma sprayed hydroxyapatite coatings on titanium substrates part 1: mechanical properties and residual stress levels *Biomaterials* Volume 19, Issue 22, November 1998.

- [48] 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 Syf. 570-592, 27 November 2000.
- [49] KWEH S.W.K, KHOR K.A, CHEANG P Plasma-sprayed hydroxyapatite (HA) coatings with flame-spheroidized feedstock: microstructure and mechanical properties Biomaterials Volume 21, Issue 12, June 2000.
- [50] LI H., KHOR K.A. Characteristics of the nanostructures in thermal sprayed hydroxyapatite coatings and their influence on coating properties Surface And Coatings Technology Volume 201, Issue 6, 4 December 2006.
- [51] RENGHINI C., GIRARDIND E., FOMINE A.S., MANESCU A., SABBIONIF A., BARINOVE S.M., KOMLEVE V.S., ALBERTINID G., FIORI F. Plasma sprayed hydroxyapatite coatings from nanostructured granules Materials Science And Engineering: B Volume 152, Issues 1–3, 25 August 2008.
- [52] KNOWLES J.C., GROSS K., BERNDT C.C., BONFIELD W., Structural changes of thermally sprayed hydroxyapatite investigated by rietveld analysis” Biomaterials, Volume 17, Issue 6, Pages 639–645, March 1996.
- [53] KA G., BERNDT CC., Thermal processing of hydroxyapatite for coating production, J Biomed Mater Res. 15; 39(4):580-7, Mart 1998.
- [54] HAMAN JD, CHITTUR KK, CRAWMER DE, LUCAS LC., Analytical and mechanical testing of high velocity oxy-fuel thermal sprayed and plasma sprayed calcium phosphate coatings, J Biomed Mater Res;48(6):856-60., 1999.
- [55] LI H, KHOR K.A, CHEANG P, Effect of the powders’ melting state on the properties of hvof sprayed hydroxyapatite coatings, Materials Science And Engineering: A Volume 293, Issues 1–2, Pages 71–80, 30 November 2000.
- [56] KHOR K.A, LI H, CHEANG P, Characterization of the bone-like apatite precipitated on high velocity oxy-fuel (hvof) sprayed calcium phosphate deposits”, Biomaterials, Volume 24, Issue 5, Pages 769–775, February 2003.
- [57] LIMA R.S., KHOR K.A, LI H., CHEANG P., MARPLE B.R, Hvof spraying of nanostructured hydroxyapatite for biomedical applications, Materials Science And Engineering: A Volume 396, Issues 1–2, 15, Pages 181–187, April 2005.
- [58] LIMA R. S., DIMITRIEVSKA S., BUREAU M. N., MARPLE B. R., PETIT A., MWALE F., ANTONIOU J., Hvof-sprayed nano TiO<sub>2</sub>-HA coatings exhibiting enhanced biocompatibility, Journal Of Thermal Spray Technology, Volume 19, Issue 1-2, Pp 336-343, January 2010.

- [59] Standard Practice For X-Ray Diffraction Determination Of Phase Content Of Plasma-Sprayed Hydroxyapatite Coatings, Astm International. 100 Barr Harbour Dr. P.O. Box C-700 West Conshohocken, Pennsylvania United States, 28.05.2014.
- [60] Standard Test Method For Adhesion Or Cohesion Strength Of Thermal Spray Coatings , Astm International, 100 Barr Harbour Dr. P.O. Box C-700 West Conshohocken, Pennsylvania United States, 28.05.2014.

## ÖZGEÇMİŞ

Aydın KARABULUT, 24.06.1987 de Düzce'de doğdu. İlk ve Orta eğitimini Büyükgazi ilköğretim okulunda, lise eğitimini ise Adapazarı Atatürk Lisesi'nde tamamladı. 2004 yılında Adapazarı Atatürk Lisesi, Fen Bölümünden mezun oldu. 2006 yılında başladığı YTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünü 2011 yılında bitirdi. 2012 yılının şubat ayında Yıldız Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümüne Yüksek Lisans yapmaya hak kazandı ve 2012 yılının ekim ayında Sakarya Üniversitesine Yatay geçiş yaptı. Haziran 2010 dan Temmuz 2010'a kadar LASZIRH şirketinde yönetim ve malzeme şekillendirmesi stajını yaptı. Temmuz 2010'dan eylül 2010'a kadar İstanbul Altın Rafinerisi'nde Üretim Stajını tamamladı. 2011 – 2012 yılları arasında Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez laboratuvarında mühendis olarak çalıştı. Eylül 2012 den beri Sakarya Üniversitesi'nde Araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.