

**TERMAL PÜSKÜRTME TEKNİKLERİ İLE MAGNEZYUM ÜZERİNE TİSZ
TAKVİYELİ HA KAPLAMALARIN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ayşe AKÇAY

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Yusuf KAYALI

İkinci Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Muhammet KARABAŞ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

HAZİRAN 2018

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**TERMAL PÜSKÜRTME TEKNİKLERİ İLE MAGNEZYUM
ÜZERİNE TİSZ TAKVİYELİ HA KAPLAMALARIN ÜRETİMİ VE
KAREKTERİZASYONU**

Ayşe AKÇAY

Danışman
Dr. Öğr. Üyesi Yusuf KAYALI

İkinci Danışman
Dr. Öğr. Üyesi Muhammet KARABAŞ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

HAZİRAN 2018

TEZ ONAY SAYFASI

Ayşe AKÇAY tarafından hazırlanan “Termal Püskürtme Teknikleri ile Magnezyum Üzerine TıSZ Takviyeli HA Kaplamaların Üretimi ve Karakterizasyonu” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 29/06/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Yusuf KAYALI
İkinci Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Muhammet KARABAŞ

İmza

Başkan : Prof. Dr. Fatih ÜSTEL
Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi
Üye : Prof. Dr. Yılmaz YALÇIN
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi
Üye : Prof. Dr. Şükrü TALAS
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi
Üye : Dr. Öğr. Üyesi Yusuf KAYALI
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi
Üye : Dr. Öğr. Üyesi Muhammet KARABAŞ
Hakkari Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun
...../...../..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. İbrahim EROL
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

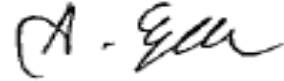
Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

31/07/2018

İmza


Ayşe AKÇAY

ÖZET
Yüksek Lisans Tezi

TERMAL PÜSKÜRTME TEKNİKLERİ İLE MAGNEZYUM ÜZERİNE TiSZ
TAKVİYELİ HA KAPLAMALARIN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Ayşe AKÇAY
Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Yusuf KAYALI

İkinci Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Muhammet KARABAŞ

Magnezyum ve alaşımları biyolojik ve kemik dokusu ile uyumlu mekanik özellikleri ile implant malzemesi olarak kullanımı mümkün olan malzemelerden birisidir. Fakat, bu malzemelerin zayıf korozyon direnci implant uygulamalarında kolay bozulmasına sebep olmaktadır. İmplant malzemelerinin korozyon direncini ve biyoyumluluğunu arttırmak amacıyla yüzeyleri HA ile kaplanmakta ve bu kaplama implant çevresinden biyolojik doku gelişimini hızlandırmaktadır. Bu çalışmada, HA ve ağırlıkça %10, 20, 30 TiSZ ile desteklemiş kompozit kaplamalar termal püskürtme teknikleri ile tek ve çift katman olarak magnezyum altlık üzerine üretilmiştir. Biyoseramik HA ve HA+TiSZ kaplamalar plazma püskürtme ile üretilmiş olup, Ti ara katman yüksek hızlı oksitasyon tekniği ile üretilmiştir.

Kaplanan numuneler XRD ve SEM-ED mikroyapı incelemeleri yardımı ile yapılmıştır. Kaplamaların korozyon davranışları vücut sıvısı içerisinde elektrokimyasal korozyon testleri ile belirlenmiştir. Kaplamaların yapışma ve kohezyon özelliklerini belirlemek için Rockwell-C yapışma ve çizik testleri uygulanmıştır. Mikroyapısal incelemeler sonucu yoğun sürekli bir Ti ve HA, HA+TiSZ tabakası başarılı şekilde üretildiğini göstermiştir. HA ve HA+TiSZ biyoseramik kaplamalar plazma sprey ile üretilen kaplamaların geleneksel mikroyapısal özelliklerinden olan mikroporoziteli ve lameller bir yapı sergilemiştir. Ayrıca, kaplama katmanları arasında sürekli bir yapışmanın sağlandığı görülmüştür. Kaplamaların XRD analizleri incelendiğinde ise HA kaplamalar

için sadece HA yapısına ait pikler elde edilmiş olup, TiSZ ile desteklenmiş kaplamalarda tetragonal ZrO₂ piklerinin de varlığı belirlenmiştir.

Korozyon test sonuçları değerlendirildiğinde ise HA kaplamaların TiSZ ile desteklenmiş kaplamalara göre korozyon direncinin daha düşük olduğu görülmüştür. Buna ek olarak, çift katman HA-Ti kaplamanın tek katman kaplamaya göre korozyona daha dirençli olduğu tespit edilmiştir. Korozyon testleri sonucu yapılan karakterizasyon çalışmalarında kaplamalarda herhangi bir faz dönüşümü ve mikroyapısal değişime rastlanmamıştır.

Rockwell-C testleri sonucu yapılan SEM analizlerinde ise TiSZ ilavesi ve Ti ara katman uygulaması ile kaplamaların yapışma mukavemetlerinin arttığı anlaşılmıştır. Çizik test sonuçları ise TiSZ ilavesinin kaplamaların çizik davranışını geliştirmediğini göstermiştir.

2018, xiv + 120 sayfa

Anahtar Kelimeler: Magnezyum, TiSZ, Hidroksiapatit+TiSZ, Biyoseramik Malzeme, Korozyon, Plazma Püskürtme, HVOF.

ABSTRACT
M.Sc. Thesis

**PRODUCTION AND CHARACTERISTICS OF TISSUE-REINFORCED HA COATS
ON MAGNESIUM WITH THERMAL SPRAYING TECHNIQUES**

Ayşe AKÇAY

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Supervisor: Asst. Prof. Yusuf KAYALI

Co-Supervisor: Asst. Prof. Muhammet KARABAŞ

Magnesium and its alloys are potential biodegradable implant materials due to their attractive biological and mechanical properties. But their poor corrosion resistance may result in sudden failure of the implants. In order to increase corrosion resistance and bone bioactivity of magnesium implant materials, hydroxyapatite (HA: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$) is often coated on their surface so that real bond with surrounding bone tissue can be formed. In present study, HA and HA+ 10, 20, 30 % wt. TiSZ reinforced coatings were deposited on magnesium substrate as a single and double layer using thermal spray processes. Bioceramic HA and HA+TiSZ coatings were fabricated by plasma spray. Ti buffer layer was produce by high velocity oxy-fuel technique for double layer coatings

The coated specimens were characterized by X-ray diffraction (XRD) analysis, field emission scanning electron microscopy (SEM, EDS). The corrosion behaviors in simulated body fluid (SBF) of coatings were investigated by electrochemical corrosion test. Rockwell-C adhesion and scratch test were performed in order to determine adhesion and cohesion properties of the coatings. Microscopic observation show that, dense, continious Ti buffer layer and bioceramic HA, HA+TiSZ coatings were produced successfully. Bioceramic top layer have been traditional plasma sprayed HA microstructure with the micro porous and lamellar structure. In addition, the continuous adhesion between the coating layers and the substrate is obtained. XRD analysis reveal

that phase structure of HA coatings is pure HA. Also, TiSZ tetragonal ZrO_2 peaks are observed for HA+TiSZ composite coatings.

According to corrosion test results, pure hydroxyapatite coating provides excellent corrosion resistance compared to HA+TiSZ composite coatings. In addition, the double layer HA-Ti coating on magnesium substrate is more resistant to corrosion than single layer HA coating. There is no observed phase transformation and microstructural deformation after corrosion tests.

Rockwell-C adhesion tests show that adhesion of coatings improve with the addition of TiSZ and Ti buffer layer application. Also, Scratch test results indicate that TiSZ addition is not improved scratch behavior of the coatings.

2018, xiv + 120 pages

Keywords: Magnesium, TiSZ, Hydroxyapatite + TiSZ, Bioceramic Material, Corrosion, Plasma Spray, HVOF.

TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın konusu, deneysel çalışmaların yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarından dolayı tez danışmanlarım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Muhammet KARABAŞ ve Dr. Öğr. Üyesi Yusuf KAYALI'ya, kaplamaların üretimi aşamasında yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Yılmaz TAPTIK'a, finansal desteklerinden dolayı Hakkari Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne, her konuda öneri ve eleştirileriyle yardımlarını gördüğüm hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bu araştırma boyunca maddi ve manevi desteklerinden dolayı aileme teşekkür ederim.

Ayşe AKÇAY

AFYONKARAHİSAR, 2018

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
RESİMLER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. BİYOMALZEMELER ve BİYOUYUMLULUK	6
2.1 Metalik Biyomalzemeler.....	9
2.2 Seramik Biyomalzemeler.....	13
2.2.1 Oksit Seramikler	15
2.2.2 Kalsiyum-fosfat seramikler.....	16
2.3 Polimer Biyomalzemeler	16
3. BİYOSERAMİK HA KAPLAMALAR VE ÖZELLİKLERİ	18
3.1 Hidroksiapatit Esaslı Kaplamaların Avantajları	22
3.2 Hidroksiapatit Kaplamaların Kimyasal Bağ Prensipleri.....	25
3.3 Plazma Püskürtme ile Üretilmiş HA Kaplamaların Kritik Özellikleri ve Anahtar Parametreleri	28
3.3.1 Kaplama Kalınlığı	29
3.3.2 Faz Yapısı ve Kristalinite	30
3.3.2.1 Hidroksiapatitin Dehidroksilasyon ve Termal Ayrışması	32
3.3.2.2 Kaplama Kristalinitesi	38
3.3.2.3 Kalsiyum Fosfat Fazlarının Çözünürlüğü ve Faz Dönüşümü	41
3.3.3 Gözeneklilik ve Yüzey Pürüzlülüğü.....	45
3.3.3.1 Gözeneklilik	45
3.3.3.2 HA Kaplamaların Mikro ve Nano Yüzey Topografyası	48
3.3.4 Kaplamaların Adezyon ve Kohezyon Dayanımı	50
3.3.5 HA Kaplamalarda Kalıntı Gerilmeler.....	53
4. TERMAL PÜSKÜRTME TEKNİKLERİ	57
4.1 Alev Püskürtme Tekniği	57

4.2 Atmosferik Plazma Püskürtme (APS)	58
4.3 Elektrik Ark Püskürtme Yöntemi (EAS)	60
4.4 Yüksek Hızlı Oksijen Yakıtlı Püskürtme (HVOF)	61
5. MATERYAL ve METOT	64
5.1 Altlık Malzeme ve Kaplama Tozları.....	64
5.2 Kaplamaların Üretimi	66
5.3 Kaplamaların Karakterizasyonu.....	69
5.3.1 Mikroyapı ve Faz Analizi	69
5.3.2 Elektrokimyasal Korozyon Testleri.....	69
5.3.3 Rockwell-C Yapışma Testleri	70
5.3.4 Çizik Testleri	71
6. BULGULAR	73
6.1 Kaplamaların Kesit ve Yüzey Mikroyapısı.....	73
6.2 Kaplamaların Faz Analizi	81
6.3 Kaplamaların Korozyon Testleri.....	83
6.3.1 Korozyon sonrası kaplamaların karakterizasyonu.....	85
6.4 Rockwell-C Yapışma Testleri.....	88
6.5 Çizik Testi Sonuçları	91
7. SONUÇ	95
8. KAYNAKLAR.....	97
ÖZGEÇMİŞ.....	118

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

μm	Mikro Metre
nm	Nano Metre
MPa	Mega Pascal
Al_2O_3	Alümina
ZrO_2	Zirkonya
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Hidroksiapatit
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Dikalsiyum Fosfat Dihidrat
SiO_2	Silika
Na_2O	Sodyum Oksit
CaO	Kalsiyum Oksit
P_2O_5	Fosfor Pentaoksit
$\text{CaH}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{OH}$	Ortakalsiyum Fosfat
CH_3OH	Metil Alkol (metanol)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Etil Alkol (etanol)
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	Propil Alkol (propanol)
PO_4^{3-}	Fosfat İyonu
HCO_3^-	Karbonat İyonu
Na	Sodyum
Ca	Kalsiyum
K	Potasyum
H	Hidrojen
O	Oksijen
Fe	Demir
Ni	Nikel
Cr	Krom
C	Karbon
Al	Alüminyum
Ti	Titanyum
V	Vanadyum
Mg	Magnezyum
n	Metalin değerine göre değişen değerlik
e^-	Elektron
$\text{KH}_2(\text{PO}_4)$	Monopotasyum Fosfat
CaCO_3	Kalsiyum Karbonat
TiO_2	Titanyum Dioksit
MgO	Magnezyum Oksit
WE	Çalışma Elektrodu
RE	Referans Elektrot
CE	Karşıt Elektrot
Ag	Gümüş
ε	Gerinme
σ	Gerilme (MPa)
$\sigma_{0.2}$	%0,2'ye karşılık gelen akma gerilmesi (MPa)
F	Kuvvet(N)
Δl	Birim uzama (mm)

Simgeler (Devamı)

AgCl	Gümüş Klorür
mV/s	Milivolt/saniye
I_{cor}	Korozyon akımı
E_{cor}	Korozyon potansiyeli
E	Potansiyel (mV)
t	Zaman
mA	Miliamper
cm	Santimetre
$\mu A/cm_2$	Mikroamper/santimetrekare
ρ (g/cm ³)	Yoğunluk
g	Gram
rpm	Dakikadaki devir sayısı
ml	Mililitre
mmHg	Milimetre civa
$\tilde{\epsilon}(\max)$	Maksimum kesme gerilmesi(MPa)
$\emptyset$	Çap
~	Yaklaşık olarak
ppm	Parts per milion
U	Uranyum
OHA	Oksihidroksiapatit
OA	Oksatpatit
Ca (H ₂ PO ₄) 2H ₂ O	Kalsiyum Dihidrojen Fosfat Monohidrat
CaHPO ₄	Monetit
Ca(OH) ₂	Portlandit

Kısaltmalar

ACP	Amorf Kalsiyum Fosfat
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
APS	Atmosferik Plazma Püskürtme
CVD	Kimyasal Buhar Yoğunlaştırma
DNA	Deoksiribonükleik asit
EAS	Elektrik Ark Sprey Yöntemi
ECF	Ekstraselüler sıvı
ECM	Elektronik kontrol modülü
EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
FIB	Odaklanmış iyon demeti
HA	Hidroksiapatit
HVOF	Yüksek Hızlı Oksijen Yakıtlı Püskürtme
LEPS	Düşük Enerjili Plazma Püskürtme
LPSS/VPS	Düşük Basıncılı Plazma Püskürtme
MIPS	Mikroplazma
OPG	Osteoprotegerinin
PA	Poliasetal
PE	Polietilen
PET	Polietilentetraftalat
PGA	Poliglikolik asit
PLA	Poliaktik asit
PMMA	Polimetilmetakrilat
PP	Polipropilen
PS	Polisülfon
PTFE	Politetrafloroetilen
PU	Poliüretan
PVC	Polivinilklorür
PVD	Fiziksel Buhar Yoğunlaştırma
RNA	Ribonükleik asit
SBF	Simulated Body Fluid
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SPPS	Solüsyon Plazma Püskürtme
SPS	Süspansiyon Plazma Püskürtme
SR	Silikon Kauçuk
TCP	Trikalsiyum Fosfat
TTCP	Tetrakalsiyum Fosfat
XRD	X-ışınları difraktometresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 3.1	HA kaplamaların in-vivo fonksiyonu, a) kaplanmamış Ti6Al4V, b) HA kaplanmış Ti6Al4V	22
Şekil 3.2	a) Plazma püskürtme yöntemi HA ile kaplanmış bir kalça implantı ve protezi, b) Yüzey SEM görüntüsü, c) Kesit SEM görüntüsü.....	23
Şekil 3.3	Hücre-implant-kaplama etkileşiminin şematik gösterimi.	27
Şekil 3.4	Susuz ortamda CaO-P ₂ O ₅ ikili faz diyagramı (a), 65.5 kPa su kısmi basıncında CaO-P ₂ O ₅ - (H ₂ O) faz diyagramı (b).	31
Şekil 3.5	a) CaO-P ₂ O ₅ -H ₂ O üçlü faz diyagramında 0.5<Ca/P<2 için fazların teorik bileşimi, b) Hidrotermal koşullar altında (300 ° C, 2 kbar su basıncı) CaO-P ₂ O ₅ -H ₂ O faz diyagramı.....	32
Şekil 3.6	Küresel bir HA partikülünün plazma jetinde termal bozunmasının şematik gösterimi	34
Şekil 3.7	Kaplama kesiti boyunca HA faz içeriği	36
Şekil 3.8	Plazma püskürtme ile üretilmiş HA kaplamanın FIB ile çekilmiş implant-kaplama arayüzeyi STEM görüntüsü	37
Şekil 3.9	24 kW'lık bir plazma gücüne püskürtülmüş bir HA kaplama plazmanın ACP içeriğini belirlemek için doğrusal olmayan en küçük kare bağlantı elemanı .	38
Şekil 3.10	Kaplama kesiti boyunca kristalinitenin üstel bir fonksiyon olarak düşüşü	39
Şekil 3.11	Plazma püskürtme HA kaplamaların a) gerisaçılım, b) katodoluminesans modunda SEM görüntüleri	40
Şekil 3.12	PH değerine bağlı olarak Kalsiyum Fosfat fazlarının çözünürlüğü.	42
Şekil 3.13	Vücut sıvısında bir hafta bekletilen kaplamada ACP fazlarının kritsaliin fazlara dönüşümünün STEM görüntüsü	43
Şekil 3.14	a) Geleneksek plazma püskürtme, b) Süspansiyon plazma püskürtme ile üretilmiş HA kaplamaların kesit mikroyapısı.	48
Şekil 3.15	Plazma püskürtme ile üretilmiş bir HA kaplamada kalınlığa bağlı olarak Cauchy gerilme tensörü σ_{11} (a) ve σ_{33} (b) bileşenleri ve kesme gerilmesi tensörü σ_{13} (c), (d) kalıntı gerilme genliği (σ_{11} - σ_{33})	55
Şekil 4.1	Plazma püskürtme yönteminin şematik gösterimi	58
Şekil 4.2	HVOF püskürtme tekniği	59
Şekil 4.3	Elektrik ark püskürtme araçları ve ark oluşumu	61
Şekil 4.4	HVOF tabanca tekniği	62

Şekil 5.1 Kaplama üretiminde kullanılan tozlara ait SEM resimleri, a)HA, b)Ti, c)TiSZ.	65
Şekil 5.2 Tozlara ait XRD kırınım desenleri, a)HA, b)TiSZ, c) Ti.	65
Şekil 5.3 VDI 3198 standardına göre hatalarının görünüşleri	71
Şekil 6.1 a,b) Tek katman HA, c,d)çift katman HA-Ti Kaplamaların kesit mikroyapısı	73
Şekil 6.2 a,b) Tek katman HA+%10TiSZ, c,d)çift katman HA+%10TiSZ-Ti kaplamaların kesit mikroyapısı.	74
Şekil 6.3 a,b) Tek katman HA+%20TiSZ, c,d)çift katman HA+%20TiSZ-Ti kaplamaların kesit mikroyapısı	75
Şekil 6.4 a,b) Tek katman HA+%30TiSZ, c,d)çift katman HA+%30TiSZ-Ti kaplamaların kesit mikroyapısı	76
Şekil 6.5 Tek katman biyoseramik kaplamaların yüzey SEM görüntüleri, a, b)HA, c, d)HA+%10TiSZ, e,f) HA+%20TiSZ, g,h) HA+%30TiSZ.	78
Şekil 6.6 Çift Katman Biyoseramik kaplamaların yüzey SEM görüntüleri, a, b)HA, c, d)HA+%10TiSZ, e,f) HA+%20TiSZ, g,h) HA+%30TiSZ.	79
Şekil 6.7 a) Ti tozuna, b)Ti kaplamaya ait XRD kırınım grafikleri.	81
Şekil 6.8 a)HA, b)HA+%10TiSZ, c)HA+%20TiSZ, d)HA+%30TiSZ kaplamalara ait XRD grafikleri.	82
Şekil 6.9 Kaplamaların Tafel eğrileri, a)Tek katman, b) Çift katman.	85
Şekil 6.10 Korozyon sonrası yüzey mikroyapıları, a) HA, b)HA+%10TiSZ, c) HA+%20TiSZ, d)HA+%30TiSZ, e)HA-Ti, f)HA+%10TiSZ-Ti, g)HA+ HA+%20TiSZ-Ti, h)HA+%30TiSZ-Ti.	86
Şekil 6.11 Korozyon testleri sonrası biyoseramik kaplamaların XRD analiz sonuçları, a)HA, b)HA+%10TiSZ, c) HA+%20TiSZ, d) HA+%30TiSZ.	87
Şekil 6.12 Rockwell-C indentasyon bölgelerinin SEM görüntüleri, a)HA, b)HA-Ti, c)HA+%10TiSZ, d)HA+%10TiSZ-Ti, e)HA+%20TiSZ, f)HA+%20TiSZ-Ti, g) HA+%30TiSZ, h) HA+%30TiSZ-Ti.	90
Şekil 6.13 Çiziklerin optik mikroskop resimleri, a)HA, b)HA-Ti, c)HA+%10TiSZ, d)HA+%10TiSZ-Ti, e)HA+%20TiSZ, f)HA+%20TiSZ-Ti, g) HA+%30TiSZ, h) HA+%30TiSZ-Ti.	92
Şekil 6.14 Çizik grafikleri, a)HA, b)HA-Ti, c)HA+%10TiSZ, d)HA+%10TiSZ-Ti, e)HA+%20TiSZ, f)HA+%20TiSZ-Ti, g) HA+%30TiSZ, h) HA+%30TiSZ-Ti.	94

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1 İmplantlarda kullanılan doğal ve sentetik malzemeler.....	7
Çizelge 2.2 Farklı implant malzemelerin mekanik ve fiziksel özellikleri.....	13
Çizelge 2.3 Biyoseramikler ve biyouyumluluk davranışları	14
Çizelge 3.1 Plazma püskürtme ile üretilmiş HA kaplamaların performans profili.	21
Çizelge 3.2 Hidroksiapatitin termal bozunma basamakları.....	33
Çizelge 5.1 Mg altlık malzeme kimyasal bileşimi (%ağ).	64
Çizelge 5.2 Titanyum ara katman kaplamaların üretim parametreleri.....	67
Çizelge 5.3 Seramik kaplamaların üretiminde kullanılan plazma püskürtme parametreleri.....	68
Çizelge 6.1 HA+TiSZ kaplamalardan elde edilen EDS analiz sonuçları.....	80
Çizelge 6.2 Kaplamaların Korozyon Parametreleri.	84

RESİMLER DİZİNİ

Sayfa

Resim 2.1 Mg ve alaşımlarından üretilmiş implant parçalar, a) kemik vidalama plakası, b) vidalar, c)kemik içine yerleştirilen gözenekli iskelet.....	11
Resim 4.1 Elektrik ark püskürtme araçları ve ark oluşumu.....	61
Resim 5.1 HVOF kaplama üretim düzeneği.	66
Resim 5.2 Metco 9MB plazma püskürtme tabancası.....	67
Resim 5.3 Üretim aşamalarında numune yüzeylerinin görünümü.....	68
Resim 5.4 Bakalite alınmış korozyon deneyi numunesi.	69
Resim 5.5 Çizik testlerinin yapılışı.	72

1. GİRİŞ

Dünya genelinde, hidroksiapatit (HA , $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) tabanlı biyoseramik malzemelerin geliştirilmesi ve özelliklerinin iyileştirilmesi birçok ülkede sağlık ile ilgili yapılan araştırmalar içerisinde büyük bir paya sahiptir. Biyomalzemeler ile ilgili yapılan çalışmalar elektronik seramikler ile ilgili yapılan çalışmalardan sonra ikinci sırada gelmektedir. Bu durumun sebebi gelişmiş ülkelerde yaşlı insan nüfusunun artması ile iskelet sistemini oluşturan kemiklerin değişimi ve tamirine veya kaybedilen iskelet sistemi fonksiyonlarının restorasyonuna olan ihtiyacın artmasıdır. Bu fonksiyonlar diş, kalça kemikleri, omuriliğe bağlı kalça eklemleri ve diz protezleri gibi uygulamalardır. Günümüzde hastalara uygulanan ve giderek artan kalça ve diz gibi büyük eklem implantları eklemlerin hareket kabiliyetini sınırlandırmayacak şekilde kolayca uygulanabilmektedir. Buna ilaveten küçük diş ve omur implantları da biyomedikal implantolojinin hedefleri arasındadır. Dünya genelinde yılda 10 milyon civarında hastaya metalik, seramik ve polimer malzemelerden üretilmiş farklı tip implantlar tedavi için uygulanmaktadır. Bu nedenle, implant uygulamaları için cerrahi operasyon sayısı her yıl %10-12 artış göstermektedir. Günümüzde sadece kalça ve diz eklem ve kemik implantları için dünya genelinde 16.7 milyon ABD doları gibi bir bütçe harcanmıştır. 2022 yılında implant teknolojisi için pazar payının 33 milyon ABD dolarını geçeceği tahmin edilmektedir (Heimann 2016).

Kalsiyum fosfat bileşikler hayatin sürdürülebilirliği açısından büyük önem taşımaktadır ve kemik dokusunu oluşturan hidroksiapatitin en önemli inorganik bileşenidir (Surmenev *et al.* 2014).

Bununla birlikte, kemik minerali, mineralojik üç üyeli hidroksiapatitte bulunan hidroksil iyonlarının % 15'ini içermektedir. Buna ilaveten kemik dokusu, kütlece yaklaşık %6 karbonat anyonları ve %3 su içermektedir (Pasteris 2016).

Bu tür hidroksil ve kalsiyumca eksik Hidroksiapatit (HA) iskelet sistemini oluşturan kemiklerin ve dişlerin mekanik özelliklerini belirleyen ve onlara gerilmelere karşı mukavemet, yerçekimine karşı ise hafiflik gibi özellikler kazandıran doğanın sağlamış olduğu en önemli inorganik bileşiklerden biridir. Ayrıca doğal biyolojik Hidroksiapatit kolajen kompozit yapısı mekanik dayanım yanında kemik dokusuna esneklikte

kazandırmaktadır. Buna ek olarak, poroziteli yapıda oluşu, dokular arasında besin geçişine de imkan sağlamaktadır. Kemik dokusu oluşumu kemik hücrelerinin uygun fiziksel ve kimyasal şartlarda biyolojik olarak uyumlu emilme ve çökelme davranışı ile büyümesi ve oluşan kemik dokusunu yiyen osteoklast hücrelerinin kemik içerisindeki boşlukları oluşturması şeklinde açıklanabilir. Dolayısıyla, kemik dokusuna benzeyen ve kalsiyum eksikliği bulunan hidroksiapatit, ihtiyaç duyulduğunda vücuda iletilebilen bir fosfor deposudur (Pasteris 2008).

İnsan hayatı için önemli bir bileşik olan kalsiyum fosfatların biyomalzeme araştırmalarına konu olması uzun bir kökene sahiptir. Yaklaşık olarak yüz yıl önce, Albee & Morrison (Albee 1920) kemiğin yenilenmesi için seçilen malzemeyi kemiğin ve dişin kimyasal yapısını taklit ederek kalsiyum fosfat olarak düşünmüşlerdir.

Fakat daha sonra kalsiyum fosfat yerine daha az kalsiyum içeren ve kemik dokusunu oluşturan proteinlere daha yakın hidroksiapatiti önermişlerdir.

Yaklaşık kırk yıl önce, araştırmacılar malzemelerin insan vücuduna dahil edilmesi için yüksek saflıkta alumina (Drummond *et al.* 1981) ve zirkonya (Jarcho 1981, Jarcho *et al.* 1976, LeGeros 1982) gibi diğer biyoinert seramiklerle birlikte tamamen biyouyumlu kristalin sentetik hidroksiapatiti kullanmışlardır.

Bu gelişmeler birinci nesil biyomalzemelerin ortaya çıkması olarak değerlendirilmektedir. Bir sonraki aşamada kemik gibi biyoaktif hidroksiapatit, diğer bir deyişle kemik büyümesini destekleyen (osteokonduktif) malzeme olarak ortaya çıkmıştır ve böylece ikinci nesil biyomalzemeleri oluşturmuştur. İlk uygulamalarının arasında diş implantları için plazma püskürtmeli kaplamalar ve bu kaplamaların çevresindeki kemik ile implant entegrasyonunu iyileştirmek için kalça endoprotezinin gövdesi kaplanmıştır (Ducheyne *et al.*1980) .

Endoprotezler başlangıçta CoCrMo alaşımı ve östenitik paslanmaz çelikler gibi biyoinert metallerden üretilmiştir (AISI 316L, AISI 304), daha sonra korozyona direnci arttırılmış cp-Ti'den sonra Ti6Al4V gibi $\alpha+\beta$ -tipi çift fazlı Ti esaslı alaşımlar

takip etmiştir. Fakat vanadyumun vücutta toksik etkisinden dolayı Ti6Al7Nb ve Ti5Al2.5Fe gibi Ti alaşımları geliştirildi. Bu alaşımların mekanik özelliklerini kemiğe yaklaştırmak için daha sonraları ise Zr içeren β -tipi Ti13Nb13Zr gibi alaşımlar biyomalzeme araştırmalarına konu olmuştur.

Araştırmacılar ikinci nesil biyomalzemelerin ortaya çıkışı ile malzeme temelli bir yaklaşımın belirli bir sınıra ulaştığını fark ettiler. Bu sebeple biyomalzeme araştırmaları doğal biyolojik süreçlerden ilham alan üçüncü nesil biyomalzemeler ile devam ettirildi (Hench *et al.*2002).

Bu malzemelerin fonksiyonları hasar görmüş yada kaybedilmiş dokuların moleküler ölçekte onarılması ve yenilenmesi üzerine yoğunlaştırıldı. Örneğin, biyoseramikler yada biyopolimerlerin yüzeyleri kemik dokusunu oluşturan proteinler ve diğer kemiğin yapıtaşını oluşturan kollajenler ile kullanıma uygun hale getirildi ve bu proteinlerin oluşturduğu biyokimyasal sinyaller ile implantlar üzerinde doğal kemik dokusunun oluşumu ve bu işlemin hızlandırılması sağlanmaya çalışıldı (Hildebrand *et al.* 2006).

Günümüzde doku mühendisliği alanında aşağıdaki yenilikler kısmen sunulmaktadır (Service 2000):

- Genetik onarım mekanizmalarını harekete geçirip sürdürülebilir üçüncü nesil biyomalzemelerin geliştirilmesi,
- Doku mühendisliğinde moleküler kafeslerin kullanılması,
- Kemik kök hücrelerini de içeren kök hücre mühendisliği ve,
- Biyomalzeme-hücre etkileşimini değerlendirmek için hızlı ve güvenilir in-vitro test teknikleri

Sonuç olarak, biyomalzeme araştırmaları kavramsal olarak üç farklı nesille sınıflandırılabilir. Bunlar, mekanik ve boşluk doldurma fonksiyonlarına sahip ilk nesil biyoinert malzemeleri içeren osteokondaktif fonksiyon sağlamak için ikinci nesil biyoaktif ve biyolojik olarak parçalanabilir malzeme ve üçüncü nesil malzemeler moleküler seviyede spesifik hücre ve doku oluşumunu uyarmak ve hızlandırmak üzerine tasarlanmıştır (Navarro *et al.* 2008).

Ayrıca, hesaplamalı modelleme de biyomalzemeler ve doku mühendisliği çalışmalarında yaygın olarak kullanılan bir diğer yardımcı tekniklerdendir (Groen *et al.* 2016).

Yakın zamanda Nigh ve ark. (Ning *et al.* 2016) temel araştırma ve klinik kullanım için güçlü tanısal ve tedaviyle ilgili veriler toplamak amacıyla elektronik sistemlerin insan vücuduna entegre edilmesine dayanan dördüncü nesil biyomalzemeler fikrini önerdi.

Bu gibi biyomalzeme sisteminin işlevlerinin doku yenilemesi için hücrel biyoelektrik tepkilerin manipüle edilmesinin yanısıra biyoelektrik sinyaller vasıtasıyla ev sahibi dokuyla iletişim kurmak için hücrel tepkilerin izlenmesi düşünülmektedir. Dördüncü nesil biyoseramik malzemeleri geliştirmek ve klinik olarak test etmek için plazma püskürtmeli kalsiyum fosfatların komuta edici bir rol oynayacağı öngörülmektedir. Özellikle de zayıf elektriksel olarak iletken geçiş metali (Heimann 2012) Ti, Zr yerine geçen kalsiyum fosfatlar, 4×10^{-12} S $\cdot$ m'den (Silva *et al.* 2006) daha fazla katı hal iyonik iletkenliği göstermekte ve NASiCON (Na süperiyonik iletken) bu görevleri üstlenebilmektedir.

Bu çalışma kapsamında mekanik özellikleri ile implant teknolojisinde kullanılması muhtemel malzemelerden olan magnezyum ve magnezyum üzerine HVOF ile üretilmiş Ti esaslı kaplamalar üzerine plazma püskürtme ile HA ve TiSZ takviyeli HA+TiSZ biyoseramik kaplamaların üretimi gerçekleştirilmiş ve çeşitli karakterizasyon ve testlere tabii tutulmuştur. Günümüze kadar HA biyoseramik kaplamaların yapışma mukavemeti, sertlik, tokluk gibi özelliklerini geliştirmek için YSZ, TiO₂, Al₂O₃ gibi seramik takviye malzemesi olarak denenmiştir ve başarılı sonuçlar alınmıştır. Fakat bu malzemelerin HA esaslı biyoseramik kaplamaların korozyon direncine olumsuz etki ettiği belirlenmiştir. TiSZ ise günümüze kadar HA biyoseramik kaplamalar için takviye malzemesi olarak hiç bir çalışmaya konu olmamış olup, HA kaplamalar üzerindeki etkisi bilinmemektedir. Magnezyum esaslı altlık üzerine üretilen HA esaslı kaplamalarda en önemli problem ise daha önceki çalışmalarda belirtildiği gibi poroziteli kaplamadan altlığa doğru çözelti sızması sonucu hızlı korozyon meydana gelmesi ve oluşan boşluklar sonucu kaplamaların altlıktan ayrılması olarak bildirilmiştir. Ti ara katman

uygulamasý da bu probleme bir  getirmek için denenmiřtir. Ayrıca Ti ara katman uygulamasý kaplamaların yapışma mukavemetini arttırdığı da daha önceki çalıřmalarda bildirilmiřtir.



2. BİYOMALZEMELER ve BİYOUYUMLULUK

Biyomalzemeler, insan vücudunda önemli ölçüde değişken koşullara sahip ortamlarında kullanılırlar. Örneğin vücut sıvılarının pH değeri farklı dokulara göre 1 ile 9 arasında değişim göstermektedir. Günlük hayatımızda kemiklerimiz yaklaşık 4 MPa, tendonlar ise 40-80 MPa değerlerinde gerilme kuvvetine maruz kalırlar. Bir kalça eklemine bulunan ortalama yük, vücut ağırlığının yaklaşık 3 katına kadar çıkabilir, zıplama gibi ekstrem faaliyetler sırasında ise bu değer vücut ağırlığının 10 katı kadar olabilir. Vücudumuzdaki gerilimler ayakta durma, oturma ve koşma gibi faaliyetler sırasında sürekli tekrarlanmaktadır. Biyomalzemeler tüm bu zor koşullara rağmen dayanıklı olması gerekir. Geçmişte gerek tahta, kauçuk gibi doğal malzemelerin gerekse altın, cam gibi yapay malzemelerin deneme yanılma yoluyla biyomalzeme olarak kullanımına karar verilmekteydi. Vücudun bu malzemelere verdiği tepkiler son derece farklıydı. Belirli koşullar altında, bazı malzemeler vücut tarafından kabul edilirken, aynı malzemeler koşullar değiştiğinde vücut tarafından reddedilebilmekteydi. Geçtiğimiz 30 yıl içerisinde biyomalzeme\doku etkileşimlerinin çözümlenmesi konusunda önemli bilgilere ulaşılmıştır. Özellikle de canlı ve cansız malzemeler arasında çok büyük farklılıklar keşfedilmiş durumdadır. Araştırmacılar, “biyomalzeme” ve “biyoyumluluk” kelimelerini, malzemelerin biyolojik performanslarını belirtmek için kullanmışlar. Biyoyumlu olan malzemeler, biyomalzeme olarak adlandırılmıştır ve biyoyumluluk; kullanım sırasında malzemenin vücut sistemine uygun tepki verebilme yeteneği olarak tanımlanmıştır. Biyoyumluluk, bir biyomalzemenin en önemli özelliğidir. Biyoyumlu, yani “vücutla uyumlu” bir biyomalzeme, kendisini çevreleyen dokuların standart değişimlerine engel olmayan ve dokuda istenmeyen sonuçlar (iltihaplanma , pıhtı oluşumu, vb) meydana getirmeyen malzemelerdir. Wintermantel ve Mayer bu terimi biraz genişleterek biyomalzemenin yapısal ve yüzeysel uyumluluğunu ayrı şekilde tanımlamışlardır ve bir biyomalzemenin vücut dokularına fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak uygun olmasını “yüzey uyumluluğunu”, malzemenin vücut dokularının mekanik davranışındaki optimum uyumu da yapısal uyumluluk olarak tanımlamışlardır. Biyoyumluluğu yüksek olan malzemeler, vücuda yerleştirilebilir cihazların hazırlanmasında da kullanılmaktadır. Ancak halihazırda kusursuz biyoyumluluğa sahip bir malzeme sentezi gerçekleştirilebilmiş değildir (Agrawal 1998, Sönmez 2011, Wintermantel *et al.* 1996).

Biyomalzemeler herhangi bir fonksiyonu yerine getirebilir, geliştirebilir veya değiştirebilir ki, bu sunulan fonksiyon herhangi bir hastalık veya sakatlıkla kaybedilmiş bir fonksiyondur. Biliniyor ki hiçbir zaman bu fonksiyon orijinal olarak yerine konamayacaktır (Wintermantel *et al.* 1996).

Çizelge 2.1'de implant cihazlarda kullanılan çeşitli doğal ve yapay malzemelere örnekler verilmiştir.

Biyouyumluluğu yüksek olan malzemeler, kısacası biyomalzemeler metaller, seramikler, polimerler ve kompozit malzemeler olarak dört ana gruba ayrılmaktadır.



Çizelge 2.1 İmplant cihazlarda kullanılan doğal ve sentetik malzemeler (Sönmez 2011).

Uygulama Alanı	Malzeme Türü
İskelet Sistemi	
Eklemler	Titanyum, Titanyum-Alüminyum-Vanadyum alaşımları
Kırık kemik uçlarını tespit için kullanılan ince metal levhalar	Paslanmaz çelik, kobalt-krom alaşımları
Kemik dolgu maddesi	Hidroksiapatit
Kemikte oluşan şekil bozukluklarının tedavisinde	Teflon, poli(etilen tetraftalat)
Yapay tendon ve bağlar	Titanyum, alümina, kalsiyum fosfat
Dış implantları	
Kalp-damar Sistemi	
Kan damarı protezleri	Poli(etilen tetraftalat), teflon, poliüretan
Kalp kapakçıları	Paslanmaz çelik, karbon
Kataterler	Silikon kauçuk, teflon, poliüretan
Organlar	
Yapay kalp	Poliüretan
Duyu organları	
İç kulak kanalında	Platin elektrotlar
Göz içi lensler	PMMA, silikon kauçuk, hidrojel
Kontakt lensler	Silikon-akrilat, hidrojel
Kornea bandajı	Kolajen, hidrojel

Alüminyum oksit, biyoaktif cam, karbon ve hidroksiapatit (HA) biyouyumlu seramik grubu malzemelere verilebilecek örneklerden bazılarıdır. Biyomalzeme olarak kullanılan bazı metal ve alaşımları ise, altın, tantal, paslanmaz çelik ve titanyum alaşımlarıdır. Polietilen (PE), poliüretan (PU), politetrafloroetilen (PTFE), poliasetal (PA), polimetilmetakrilat (PMMA), polietilenteraftalat (PET), silikon kauçuk (SR), polisülfon (PS), polilaktik asit (PLA) ve poligliserik asit (PGA) gibi çok sayıda polimer, cerrahi uygulamalarda kullanılmaktadır. Her malzemenin kendine özgü

kullanım alanı mevcuttur. Polimerler, çok değişik bileşimlerde ve şekillerde (lif, film, jel, boncuk, nano partikül) üretilebilmeleri nedeniyle biyomalzeme olarak çok geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Ancak, bazı uygulamalar için örneğin, ortopedik alanda mekanik dayanımları zayıftır. Ayrıca, sıvıları yapısına alarak tepkimeye girebilir ya da istenmeyen zehirli ürünler (monomerler, antioksidanlar gibi) salgılayabilirler. Metaller, mukavemetleri, şekillendirilebilir olmaları ve aşınmaya karşı dirençli olmaları nedeniyle biyomalzeme olarak bazı uygulamalarda tercih edilmektedirler. Metallerin olumsuz özellikleriyse, biyouyumluluklarının düşük olması, korozyona uğramaları, dokulara göre çok fazla sert olmaları, yüksek yoğunlukları ve alerjik doku reaksiyonlarına neden olabilecek metal iyonu salınımlarıdır.

Seramikler; biyouyumlulukları son derece yüksek olan ve korozyona oldukça dayanıklı malzemelerdir. Fakat bu avantajlarının yanı sıra, kırılğan, işlenmesi zor, düşük mekanik dayanıma sahip, esnek olmayan ve yüksek yoğunluğa sahip olma gibi dezavantajları da vardır. Homojen özellik gösteren ve kullanım açısından dezavantajlara sahip olan bütün bu malzemelere alternatif olarak da kompozit malzemeler geliştirilmiştir. Tıbbi uygulamalarda kullanılan biyomalzemeler; sert doku yerine kullanılacak biyomalzemeler ve yumuşak doku yerine kullanılacak biyomalzemeler olarak iki ana grupta da toplanabilir. Ortopedik ve diş implantları, genelde birinci grup kapsamına giren metal ve seramiklerden hazırlanırken, kalp-damar sistemi ve genel plastik cerrahi malzemeleri polimerlerden üretilen ikinci grup kapsamına girmektedir. Ancak, böyle bir gruplandırma her koşulda geçerli değildir (Sönmez 2011).

Örneğin, bir kalp kapakçığı polimer, metal ve karbondan hazırlanabilir; bir kalça protezi de metal ve polimerlerin kompozitlerinden üretilebilir. İmplantlar için kullanılan pek çok yapay biyomalzeme, malzeme mühendisliği ve biliminde başta gelen malzemelerdir.

2.1 Metalik Biyomalzemeler

Kristal yapıları ve sahip oldukları güçlü metalik bağlar nedeniyle yüksek mekanik özellikler taşıyan metal ve alaşımlarının biyomalzeme alanındaki payı büyüktür. Bir yandan ortopedik tıbbi uygulamalarda eklem protezi ve kemik yenileme malzemesi olarak kullanılırken, diğer yandan yüz ve çene cerrahisinde, örneğin diş-çene implantı

gibi, ya da kalp damar cerrahisinde yapay kalp parçaları, katater, vana ve kalp kapakçığı olarak da kullanılmaktadırlar (Gökçek 2006, Özkan 2006, Sönmez 2011, Wintermantel *et al.* 1996).

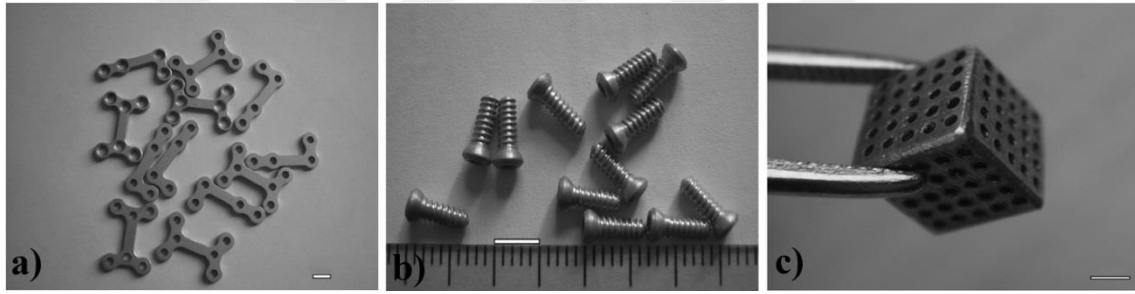
Bu bağlamda metalik biyomalzemeler hasar görmüş veya işlevini yitirmiş dokuların tamirinde veya görevini almada önemli bir rol oynamayı sürdürmektedirler. Bu metaller; yüksek aşınma, mekanik dayanımları ve kırılma tokluklarından dolayı seramik ve polimerik malzemelere kıyasla, özellikle yüklemelere maruz kalan hareketli eklemlerde aşınmaya dayanıklı yatak görevi görmeleri için çok daha elverişlidir (Staiger *et al.* 2006).

İnsan vücudunda kullanılmak üzere üretilen ve geliştirilen ilk metal “Sherman-Vanadyum Çeliği”dir. Biyomalzeme üretiminde kullanılan Demir, Bakır, Krom, Kobalt, Nikel, Titanyum, Tantal, Molibden ve Vanadyum gibi çok sayıdaki metal, az miktarda kullanılmak şartıyla canlı vücuduna biyouyumluluk gösterirler. Vücut içerisinde fazla miktarda bulunmasıyla zararlı olan bu metaller metabolizma etkisindeki faaliyetler sırasında da oluşabilirler. Örneğin, kobaltın B12 vitamininden sentezlenmesi veya demirin hücre fonksiyonu olarak meydana gelmesi gibi. Toksik metalik iyonlarının salınımı olasılığı ile korozyon ya da aşınma (Jacobs *et al.* 1998, Jacobs *et al.* 1998, Lhotka *et al.* 2003) işlemi yoluyla oluşan partiküller mevcut metalik biyomalzemelerin biyouyumluluğunu azaltan ve doku kaybına sebep olan iltihaplanmayı artıran, sınırlılıklardır (Granchi *et al.* 1999, Niki *et al.* 2003, Wang *et al.* 2002).

Biyomalzemelerin vücut içerisinde bulundukları ortam, çok çeşitli anyon (Cl^- , PO_4^{3-} , HCO_3^- vs.), kation (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} vs.), organik bileşikler ve çözünmüş oksijen içerirler. Vücut içerisinde pH'ı 7,4 ortam sıcaklığı ise 37 °C'dir. Her zaman için bu biyolojik ortamın değişmeyen bir değerde kalması beklenemez. Vücut ortamında meydana gelebilecek değişiklikler korozyonu tetikleyebilir. Başka bir deyişle, korozyon ilk başlarda pasif bir durumda iken ortaya çıkan değişimler (hücre aktiviteleri, oksijen miktarındaki değişiklik, pH'ın değişimi) sonucunda aktif hale geçen bir reaksiyon haline gelebilir. Biyolojik ortamda uzun zaman kalması gereken metallerin içerisinde bulundukları ortamın korozif etkisine karşı dayanıklı olması gerekmektedir (Korkusuz 2003, Yılmaz 2006).

Staiger ve arkadaşlarının yaptığı "Ortopedik biyomalzeme olarak Mg ve Mg alaşımlarının derlenmesi" çalışmasında yaygın olarak kullanılan metalik biyomalzemeler ile kemik dokunun elastisite modülü istenildiği gibi eşleşmediğinden oluşan bu durumun, yeni kemik oluşumu için uyarılmanın azalmasına neden olduğunu söylemişlerdir (Staiger *et al.* 2006).

Günümüzde yaygın olarak kullanılan metalik biyomalzemeler, özellikle de sürekli olarak kalıcı bir şekilde sabitlenen ve ileri düzeydeki kırıkların tedavisinde kullanılan kompresyon plakalar, intramedular çiviler, pedikül ve kortikal vidalar doku iyileştikten sonra çıkarılmalıdır. Tekrar eden ameliyatlar hastanın iyileşme sürecini uzatmakla kalmaz aynı zamanda sağlık hizmetleri sistemine olan maliyeti de çok fazla artırır (Aksakal *vd.* 2004).



Resim 2.1 Mg ve alaşımlarından üretilmiş implant parçalar, a) kemik vidalama plakası, b) vidalar, c) kemik içine yerleştirilen gözenekli iskelet (Yang 2013).

$1,74 \text{ g/cm}^3$ yoğunluğuyla Magnezyum çok hafif bir metaldir. Magnezyum, alüminyum ve çelikten sırasıyla 1,6 ve 4,5 kat daha az yoğundur (Çizelge 2.2). Magnezyum'un kırılma tokluğu HA gibi biyoseramik malzemelerden daha büyüktür. Magnezyumun elastisite modülü ve akma mukavemeti doğal kemik verilerine yakın olmasına rağmen, yaygın olarak kullanılan metalik implantlar; paslanmaz çelik, titanyum ve krom-kobalt alaşımlarıdır (Lhotka *et al.* 2003, Saris *et al.* 2003).

Yaklaşık olarak yarısının kemik dokusunda depolandığı magnezyum, 70 kg 'lık yetişkin bir insanda tahminen 1 mol civarındadır ve insan vücudundaki dördüncü en fazla olan mineralidir. Mg; DNA ve RNA yapılarını düzenler ve bir çok enzime ko-faktör'lük yapar. Kas felci, düşük tansiyon, solunum sıkıntısı ve 6-7 mol/L gibi yüksek serum seviyelerinde meydana gelen kalp rahatsızlığına yol açan 1,05 mol/L 'yi aşan

seviyedeki serum magnezyuma karşın idrarla elementlerin verimli bir şekilde boşaltımından dolayı aşırı magnezyum görölme olasılığı çok azdır (Saris et al. 2000, Vormann 2003, Zreiqat *et al.* 2002).

Çoğu mühendislik uygulamalarında magnezyumun en büyük dezavantajı; onun elektrolitik ve sulu ortamlardaki düşük korozyon dayanımıdır. İdrar ile zararsız bir şekilde dışarı atılan toksik olmayan bir çözücünün oluşumu olan magnezyum bazlı implantların vücut içerisindeki korozyonu biyomalzeme uygulamaları için çok önemli bir özellik durumundadır. Dahası fonksiyonel rolleri ve kemik dokusunda bulunuşlarından dolayı; aslında magnezyum yeni kemik dokunun gelişmesi üzerine uyarıcı bir etkiye sahip olabilir (Yamasaki *et al.* 2002, Zreiqat *et al.* 2002).

Böylece Mg ve Mg alaşımları hafif, bozunabilir, yük taşıyıcı olarak kemik doku iyileşip sonuç olarak doğal doku ile yer değıştiriyorken 12-18 haftadan daha fazla bir süre mekanik güvenilirliğini koruyan ve vücutta uzun süre kalabilen ortopedik implantlar olarak uygulanabilirler (Wen *et al.* 2001, Witte *et al.* 2005).

İmplanta ev sahipliğı yapan doku ile hızlı bir şekilde etkileşim içerisine girilen korozyon sürecinde hidrojen gazı çıkışı, doku iyileşmeden önce saf Mg' un mekanik bütünlüğünün düşmesi, fizyolojik çevrenin yüksek mineral ve fizyolojik pH'ı (7,4-7,6), çok çabuk oksitlenebilmesi en büyük dezavantajıdır (Witte *et al.* 2005). Mevcut metalik biyomalzemeler (titanyum alaşımları vb.) vücutta kalma süresi bakımından Mg' a göre daha uyumluyken , muhtemelen Mg bazlı implantlar başlangıçta çok az başarılı olunmasına rağmen vücut içerisindeki korozyon süreci boyunca gaz üretiminden dolayı kullanılamaz hale gelir. Alaşım elementi kullanılarak ve koruyucu kaplamalar yapmak suretiyle toksik olmayan ve biyouyumlu olan malzemelerle, magnezyumun korozyona uğrama oranının en az hale getirilme olasılığı vardır (Lhotka *et al.* 2003, Witte *et al.* 2005).

Çizelge 2.2 Farklı implant malzemelerin mekanik ve fiziksel özellikleri (Sönmez 2011).

Özellikler	Doğal Kemik	Sentetik HA	Mg	Ti Alaşımı	Co-Cr Alaşımı	Paslanmaz Çelik	Ta	Al
Yoğunluk (g/cm ³)	1,8-2,1	3,1	1,74-2,0	4,4-4,5	8,3-9,2	7,9-8,1	16,65	2,7
Elastisite Modülü (GPa)	3-20	73-117	41-45	110-117	230	189-205	186,15	70-80
Akma Dayanımı (MPa)	130-180	600	65-100	758-1117	450-1000	170-310	241	145
Kırılma Tokluğu (MPa ^{1/2})	3-6	0.7	15-40	55-115	N/A	50-200	-	-

Al alaşımlarının biyouyumluluk seviyesi Ti ve 316L gibi iyi olmadığından sadece implant ve protez malzemesi olarak kullanımları bulunmamaktadır. Önceden yapılan çalışmalarda "Al" implant malzemesi olarak kullanılan Ti alaşımı, (Ti6Al4V) malzemesinde alaşım elementi olarak kullanılmıştır (Drnovsek *et al.* 2009; Khor *et al.* 2000, Zhao *et al.* 2006).

2.2 Seramik Biyomalzemeler

Milyonlarca yıl önce ateşin keşfiyle, kilin seramik çanak çömleğe dönüştürülmesi; insan topluluklarının göçebe avcılıktan yerleşik tarımsal yaşama geçişinde en büyük etken olmuştur. Seramiklerin insan yaşamında neden olduğu bir diğer büyük devrimse, geçtiğimiz 40 yılda vücudun hasar gören veya işlevini yitiren parçalarının tamiri, yeniden yapılandırılması ya da yerini alması için özel geliştirilmiş seramiklerin tasarlanması ve kullanımıyla gerçekleşmiştir. Bu nedenle kullanılan seramikler, ‘biyoseramikler’ olarak adlandırılmaktadırlar. Biyoseramikler, polikristalin yapıları seramik (alümina ve hidroksiapatit), biyoaktif cam, biyoaktif cam seramikler veya biyoaktif kompozitler (polietilen–hidroksiapatit) şeklinde kullanılabilirler. İnorganik malzemelerin çok önemli bir grubunu oluşturan bu malzemeler, sağlık sektöründe çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Örneğin, gözlük camları, tıbbi teşhis cihazları, termometreler, doku kültür kapları, endoskopide kullanılan fiber optikler, bunlar arasındadır. Çözünemez gözenekli camlar, enzim, antikör ve antijen işlevinin dışında taşıyıcı olarak da kullanılmaktadırlar. Mikroorganizmalara, sıcaklığa, çözücülere, pH

değişimlerine ve yüksek basınçlara olan dayanımları, bu tür uygulamalar açısından büyük avantaj sağlamaktadır. Seramikler, dişçilikte dolgu malzemesi, altın-porselen kaplama ve protez parçaları olarak yaygın bir biçimde kullanılmakta ve ‘diş seramikleri’ olarak adlandırılmaktadırlar. Biyoseramikler, diş tedavisi haricinde sert doku implantı olarak kullanılmaktadırlar. Biyoseramiklerin başka malzemelere kıyasla çok fazla avantajı vardır. Bunlar; diğer malzeme türlerinden daha sert olmaları, metal ve polimerlerden daha fazla ısı ve korozyon dayanımına sahip olmaları, metal ve metal alaşımlarından daha az yoğunluğa sahip olmaları, ham maddelerinin çok daha bol ve ucuz olmalarıdır. Pek çok biyomalzeme bileşiminin ağır metal zehirlenmelerine ve aynı zamanda insan vücudunda istenmeyen sonuçlara sebep olduğu görülmektedir. Bu durumların bir sonucu olarak yüksek özelliklerinden dolayı biyoseramikler cerrahi alanında önemli bir yere sahiptirler (Sönmez 2011).

Çizelge 2.3 Biyoseramikler ve biyouyumluluk davranışları.

Biyouyumluluk	Doku ile etkileşim	Örnekler
Biyoinert	Mekanik bağ	Al, Zr, Ti oksitleri
Biyoaktif	Kimyasal bağ	HA, bazı cam seramikler
Biyobozunur	Yer değiştirme	TCP (Trikalsiyum Fosfat)

Biyoseramikler; biyoinert, biyoaktif ve biyobozunur olmak üzere üç gruba ayrılabilir. Biyoinert seramikler takıldıkları yerde herhangi bir tepkimeye sebep olmazlar. En önemli ve kullanılan biyoinert seramikler alümina ve zirkonyadır. Biyoinert seramikler; yüksek yoğunluğa, yüksek saflığa, uygun değer basınç dayanımına, yüksek korozyon dayanımına, yüksek aşınma dayanımına, düşük poroziteye, yüksek biyouyumluluğa, yüksek eğilme mukavemetine ve basit üretilme özelliklerine sahip malzemelerdir. Biyobozunur seramikler vücut dokusunun yenilenmesiyle onun yerini alırken vücutta bozulan malzemeler olarak adlandırılırlar. Biyoaktif seramikler; sadece yüzeyinde olmak şartıyla vücutta kimyasal reaksiyona uğrarlar. Böylece biyoaktif malzemelerde, doku ve malzeme arasında bir bağın oluşumuyla sonuçlanan kendine özgü biyolojik bir durum meydana çıkar. En önemli ve kullanılan biyoaktif seramikler, hidroksiapatit ve cam seramiklerdir. Biyoaktif seramikler; düşük elastisite modülüne, düşük süneklığe, yüksek biyobozunma dayanımına, düşük sürtünme faktörüne ve pH değişimlerinde yüksek dayanımına sahip olup, yapısal işlevlerine göre bu seramikleri oksit seramikler

ve kalsiyum-fosfat seramikler olarak gruplandırmak mümkündür (Kamitakahara *et al.* 2008).

2.2.1 Oksit Seramikler

İnert yapıda olan ve oksijen iyonlarının oluşturduğu düzlemde metal iyonlarının dağılmasıyla oluşan polikristalin seramikleri olup, alümina (Al_2O_3) ve zirkonya (ZrO_2), bunlara verilebilecek en çok kullanılan örneklerdir.

Alümina : Yüksek yoğunluk ve yüksek saflığa (>%99.5) sahip alümina, iyi korozyon dayanımı, yüksek mekanik dayanımı ve iyi biyouyumluluğu özelliğinden dolayı kalça protezlerinde ve diş implantlarında yaygın kullanıma sahiptir. Bu uygulamalarda kullanılan alüminanın çoğu, çok iyi tane yapısına sahip, polikristalin $\alpha-Al_2O_3$ 'ün 1600-1700 °C'de preslenmesi ve sinterlenmesi sonucu elde edilir. Alümina, 20 yılı aşkın zamandır ortopedik uygulamalarda kullanılmaktadır (Sáenz *et al.* 1999, Wu *et al.* 2006, Xu *et al.* 2009).

Zirkonya : Alümina gibi bulunduğu fiziksel ortam üzerinde inert tepki gösterir. Zirkonya'nın diğer seramiklere göre avantajı, çok daha yüksek çatlama ve bükülme dayanımına sahip olmasıdır. Zirkonya, uyluk kemiği protezlerinde başarıyla kullanılmaktadır. Ancak uygulamalarında üç önemli sorunla karşılaşmaktadır. Bunlar; fizyolojik sıvılar nedeniyle belirli zaman aralığında gerilme direncinin azalması, kaplama özelliklerinin zayıf olması ve potansiyel radyoaktif malzemeler içermesidir. Zirkonya içerisinde yarılanma ömrü oldukça uzun olan radyoaktif elementler bulunur (uranyum, toryum, vb). Bu elementleri yapıdan ayırmak oldukça zor ve pahalı işlemler gerektirir. Zirkonya bazlı seramiklerde 0,5 ppm U_{235} tespit edilmiştir. Alfa ve gama etkileşimi olarak ortaya çıkan radyoaktivitede, alfa-radyasyonu daha fazladır ve alfa-parçacıkları yüksek iyonlaştırma kapasitesine sahip olduklarından yumuşak ve sert doku hücrelerine hasar verebilirler. Radyoaktivite düzeyi küçük olduğunda da bu etkinin uzun zaman dağılımındaki sonuçlarının incelenmesi gerekir (Li *et al.* 2008, Wen *et al.* 2007, Yen *et al.* 2006).

2.2.2 Kalsiyum-fosfat seramikler

Kalsiyum ve fosfat atomlarının çoklu oksitleri şeklindeki yapılardır. Hidroksiapatit, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, trikalsiyum fosfat $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (emilebilir) ve oktakalsiyum fosfat $\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_6$ bu yapılara örnek gösterilebilir. Kalsiyum fosfat bazlı biyoseramikler tıpta ve diş cerrahisinde 20 yıldan beri kullanılmaktadır. Bu malzemeler, ortopedik kaplamalar ve diş cerrahisinde, yüz kemiklerinde, kulak kemiklerinde, kalça ve diz protezlerinde "kemik tozu" olarak kullanılmaktadırlar. HA, yetersiz mekanik özelliklerinden dolayı direkt olarak implant üretiminde kullanılamaz. Ancak metalik malzemelerin yüzeylerinde kaplama malzemesi olarak kullanılması durumunda malzemelerin biyouyumluluğunu yükseltmede önemli bir rol oynar (Ducheyne *et al.* 1984, Sáenz *et al.* 1999).

Kalsiyum fosfat seramiklerin sinterlenmesi genellikle 1000-1500 °C'de gerçekleşir ve bunu istenilen şekli alması izler. Tüm kalsiyum fosfat seramikler değişken hızlarda biyolojik olarak bozunurlar. Kalsiyum fosfat seramikler, gözenekli yapıda da olabilirler. Gözenekli seramik implantların en önemli avantajı; "kemik", seramik malzemenin gözenekleri içerisinde büyüdüğünde, oluşan ara yüzeyin mekanik açıdan yüksek kararlılığa sahip olmasıdır. Gözenekli implantlar kemik oluşumunda yapı iskelesi olarak kullanılırlar. Gözenekli malzemeler, her zaman için yığın formlarında daha zayıftırlar ve artan gözeneklilikle birlikte, malzemenin dayanımı daha da azalır. Kemik kırıklarını doldurmak için gözenekli sentetik kalsiyum fosfat seramikler kullanılırken, diş implantlarında kaplama olarak gözenekli hidroksiapatit seramik malzemesi kullanılmaktadır (Sönmez 2011).

2.3 Polimer Biyomalzemeler

Polimerik biyomalzemeler prostetik, optik, dental ve ilaç salınımı gibi uygulamalarda genel olarak kullanılmaktadırlar. En önemli yararları metal ve seramiklere göre hafif olmaları ve kompleks yapılarda üretilebilmeleridir. Polimerik biyomalzemelerden beklenen hususlar başka biyomalzemeler gibi biyouyumluluk, uygun mekanik ve kimyasal özellikler, steril edilebilme ve işlenebilmedir. Biyomalzemelerin önemli bir sınıfını ortaya çıkaran polimerler örgü ve özellik olarak geniş bir dağılıma sahiptirler.

Esas olarak kovalent bağlı moleküllerden oluşan bu örgüler ikincil bağları da yapılarında bulundurulur. Bu uzun zincir örgüler bir çok kolay b k lebilirler. Polimerlerin fiziksel özellikleri, kimyasal bileşimleri ve zincirlerin dizilimlerine bağlıdır. Bu da beklenen özellikte kolayca üretilibilmeleri anlamına gelmektedir.

Saf polimerler biyolojik olarak üretilirler. Proteinler, polisakkaritler ve polinükleotidler (DNA ve RNA) en önemli doğal polimerlerdir. Çözelti/jel, sünger, k re/mikroküre, t p, membran ve toz formda  retilabilen doğal polimerler ilaç salınım sistemleri, ortopedik protezlerin kaplanması, kemik dolgu ve onarımı gibi teknik alanlarda biyomalzeme olarak kullanılırlar. Sentetik polimerler ise kimyasal stabilite, korozyon dayanımı, yüksek mukavemet, düşük alerjik reaksiyonlara sebep olma ve uygun ilaç salınımı profili ile dolgu malzemesi, damar protezleri, kalp kapakçıkları, eklem, çene, burun ve dış kulak protezleri ve kalp pili gibi birçok alanda kullanılmaktadırlar (Yılmaz 2016).

Polimerler sentetik veya doğal yollarla  retilibilirken, sentetik polimerler mekanik açıdan daha uygun olsa da doğal polimerler biyouyumlu ve biyo   n r d r. Ancak  retim sınırlamaları mevcuttur. Sentetik ve doğal biyomalzemelerin olumlu eklemeleriyle birlikte faydalanılması için bu malzemelerin karıştırılmasıyla yeni malzemeler geliştirilmiştir. Böylelikle hem termal ve mekanik özellikler açısından üstünlük hem de biyouyumluluk bir malzemede bir araya getirilmiştir. Saf olarak hayvanlardan elde edilen polimerler çitosan, kolajen, çitin, keratin, elastin ve ipektir. Metal ve seramik biyomalzemelere göre daha kolay işlenmeleri, az masraflı olmaları, geniş yelpazede farklı kimyasal ve fiziksel özelliklerde üretilibilmeleri gibi yararlarının yanında zayıf mekanik özellikleri, zor steril edilmeleri ve kullanımları sırasında sağlığa zararlı bazı kimyasallar açığa çıkarmaları polimerlerin biyomalzeme olarak kullanılmalarını sınırlar. Çok fazla kullanılan polimer biyomalzemeler; polivinilklorür (PVC), polistiren (PS), polietilen (PE), poliamid ve polipropilen (PP)'dir (Yılmaz 2016).

3. BİYOSERAMİK HA KAPLAMALAR VE ÖZELLİKLERİ

Osteokondüktif ve hidroksiapatite dayalı osteoindüktif kaplama hala modern implantolojinin temel dayanak noktalarıdır. Hastalıklı veya kemik eksikliğinin onarımı ve yenilenmesi için kemik bileşimine yakınlığı nedeniyle kalsiyum fosfat kullanımıyla etkileyici ilerlemeler elde edildi. Ancak Habraken ve arkadaşları tarafından yakın zamanda yapılan bir araştırmada (Habraken *et al.* 2016), bu alanda çok önemli sonuçlar elde edildi.

İmplantolojide kalsiyum fosfatların belirleyici rolünü tanımaya yönelik araştırmalarda ihmal edilen, ancak hala cam olarak kullanılmayan potansiyel kalsiyum fosfatlar, biomedikal implantlar için kaplamada dahil olmak üzere biomineralizasyon alanında bulunur (Dorozhkin *et al.* 2012; Heimann *et al.* 2015).

Yeni kapsamlı bir incelemede, nova kemik oluşumu için kalsiyum fosfat kaplamaların önemini vurgulamaktadır (Surmenev *et al.* 2014).

HA esaslı kaplamalar çeşitli biriktirme teknikleri ile elde edilebilmektedir. Fakat bunlar arasında plazma püskürtme yöntemi en çok kullanılan yöntemdir. Dünyadaki birçok araştırma grubu tarafından HA biyoseramik kaplamaların plazma püskürtme ile üretimi ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır (Heimann 2016).

Bununla birlikte, düşük basınçlı plazma püskürtme (LPPS/VPS) (Gruner 1986; Heimann *et al.* 1997), süspansiyon plazma püskürtme (SPS) (Bouyer *et al.* 1997, Gross *et al.* 2009), solüsyon plazma püskürtme (SPPS) (Huang *et al.* 2010) ayrıca mikrop plazma (MIPS) (Borisov *et al.* 2006) düşük enerjili plazma püskürtme (LEPS) (Demnati *et al.* 2012) gibi alternatif teknikler plazma tabanlı tekniklerde HA kaplamaların üretiminde denenmiştir.

Tüm bu plazma tabanlı kaplama teknikleri hızlı, kontrol edilebilir, ekonomik açıdan avantajlı kaplama teknikleri olup uygun ergime noktasına sahip her türlü altlık malzeme üzerine kaplama yapılmasına olanak sağlamaktadır. Plazma ortamında ergitilen ve altlık

malzemeye püskürtülen tozlar altlık malzeme yüzeyinde hızlıca katılır. Bu ısınma ve soğuma rejimine göre HA parçalanmaya uğrayarak $(Ca_3(PO_4)^{-2}$, α +B-TCP) ve tetrakalsiyum $(Ca_3O(PO_4)^{-2}$, TTCP) fosfatlara hatta kalsiyum oksit CaO fazlarına ayrışabilir (Combes *et al.* 2010, Heughebaert *et al.* 1982).

Bu nedenle, termal püskürtme teknikleri ile üretilen biyoseramik kaplamalar, kimyasal ve faz kompozisyonunda kristalliniteleri, kristalin boyutunda ve doğal kemik benzeri apatitten farklı özelliklere sahip olabilir. Ayrıca geleneksel plazma püskürtme 20 μ m kalınlıktan daha fazla kaplamaların üretimine imkan sağlamaktadır. Daha ince kaplama tabakaları elde etmek için son zamanlarda süspansiyon (SPS) ve çözelti plazma püskürtme (SPPS) teknikleri geliştirilmiştir. Plazma püskürtme ile karmaşık geometrili parçaların kaplanması da oldukça zordur ve kaplama üretimi esnasında altlık malzemenin ısınması da mikroyapı ve mekanik özelliklerin değişimine sebebiyet verebilir. Örneğin titanyum ve alaşımları için α/β faz geçişini tetikleyebilir. Bunlara ek olarak, üretilen kaplama da işlem parametreleri ve toz morfolojisine bağlı olarak gözeneklilik kontrolü oldukça zordur ve poroziteli kaplama yapısı yerine daha yoğun kaplamalar üretilebilir. Bu durum kemik hücrelerinin oluşumunu ve büyümesini teşvik etmek için gerekli olan 75 μ m'yi aşan gözenek boyutlarını gerektiren biyomedikal ihtiyaçları karşılayamamaktadır (Çizelge 3.1). Genelde yoğun, stokiometrik ve iyi kristalize hidroksiapatit kaplamalar implant uygulamaları için oldukça etkisiz kalmaktadır. Bunun nedeni kaplama tabakasının çözünürlüğüne dayalı osteokondüktif özelliğini kaybetmesi sebebiyle kaplamaların biyoinert olma eğiliminde olmasıdır (Heimann 2016).

HA kaplamalarda yüksek biyoaktivite ve osteokondüktivite elde etmek için HA yapısında bulunan Ca iyonları ile vücut sıvısında bulunan Mg, Sr, Na, K gibi elementlerin yer değiştirmesi ve ortofosfat (tip-B yer değiştirme) ve hidroksil (tip-A kusur) anyonları için karbonat iyonlarının yerine geçmesi ile oluşan stokiometrik olmayan bazı türevlerine sahip olmalıdır (Pasteris *et al.* 2014; Peroos *et al.* 2006).

Özellikle, düşük sıcaklıklarda apatitlerde karbonat iyonları kanal yerlerindeki iyonlardan ziyade fosfat ile yer değiştirmeyi tercih ettiği tespit edilmiştir (Goldenberg *et*

al. 2015).

Bu stokiometrik olmayan yapıların yerine geçen, bozulmuş ve az çözünen nanokristal CHA bileşimleri, yaklaşık olarak $\text{Ca}^{2+}_x(\text{HPO}_3)_x(\text{PO}_4)_{9-x}(\text{OH},\text{O},\text{Cl},\text{F},\text{CO}_3)_{2-x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $0 < x < 1$; $0 < n < 2.5$ formülüne sahiptir ve kemik benzeri biyolojik apatit olarak adlandırılır. Kimyasal değişkenlik ile geniş alanda fonksiyonel davranış gösterebilmektedir (Liu *et al.* 2001).

Son zamanlarda, Pasteris, biyomalzeme olarak sentezlenen tipik olarak biyolojik apatit ile kalsiyum fosfat fazları arasındaki benzerlikleri ve farklılıkları belirtmiştir (Pasteris 2016).

Çizelge 3.1 Plazma püskürtme ile üretilmiş HA kaplamaların performans profili.

Özellik	(Callahan, Gantenberg, & Sands, 1994)	(Erich Wintermantel & Ha, 1998)	ISO 13779-2	Fonksiyon
Kalınlık (µm)		<50 50 < x <200		Kolay çözünme, İyi yapışma Uzun stabilite, kötü yapışma
Porozite boyutu (µm)		>75		Optimum hücre büyümesi
HA içeriği (%)	>95	>95	>50	Kimyasal kararlılık
CaP içeriği (%)			< 5	Hızlı çözünme
Kristalinite (%)	>62	>90	>45	Çözünme direnci
Kalıntı element içeriği (ppm)	<50		<45	Biyouyumluluk, Düşük toksik etki
Yapışma mukavemeti (Mpa)		>35	>15	İmplant-kaplama bütünlüğü, kaplama atmasına direnç
Çekme Mukavemeti (Mpa)	>51			Çatlak direnci, Kaplama bütünlüğü
Kesme Mukavemeti (Mpa)	>22			In vivo yapışma
Ca/P oranı			1,67-1,76	Faz saflığı, Düşük çözünürlük

Plazma püskürtme ile üretilmiş HA kaplamaların dezavantajlarını gözönüne alarak araştırmacılar bu kaplamaları daha düşük sıcaklıklarda üretmek ve implantolojide kullanımı üzerine araştırmalar yapmaktadır (Heimann 2016).

Ancak kaplama mekanik dayanımının ve yapışmanın artırılması için ısıl işlem elzemdir ve uygulanmalıdır. Kaplamaların yapışma ve kohezyon mukavemetlerini arttırmak için uygun bağ katman ve kaplama yapısına takviye edici polimerik malzemelerin eklenmesi bu sorunu bir miktar çözmektedir (Heimann 1999, Heimann 2007, Martínez-Vázquez, *et al.* 2013). Apatit dışı hidratlı, oktakalsiyum fosfat ($\text{Ca}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)-5\text{H}_2\text{O}$, OCP), dikalsiyum fosfat dihidrat ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, DCPD, bruşit) gibi fazların dönüştürülmesi ve sol-gel, elektroforetik biriktirme vb. kaplama üretim işlemlerinde kullanılan organik bağlayıcıların uçurulması için ısıl işlem gereklidir.

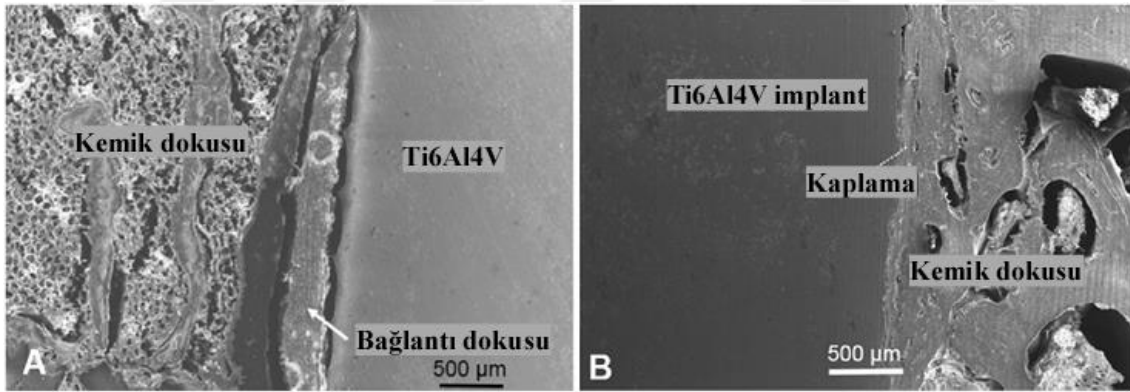
Plazma püskürtme ile üretilen HA kaplamalarda ısı etkisi ile bozunum ve faz dönüşümleri meydana gelmesine rağmen bu teknik uluslararası kuruluşlar (FDA gibi)

tarafından da implant malzemelerinin yüzeylerinin kaplanması için en uygun teknik olarak önerilmektedir (Heimann 2016).

Günümüzde hala optimum mekanik, kimyasal, mikroyapısal ve biyomedikal özelliklere sahip hidroksiapatit kaplamaların üretilmesi için araştırmalar devam etmektedir.

3.1 Hidroksiapatit Esaslı Kaplamaların Avantajları

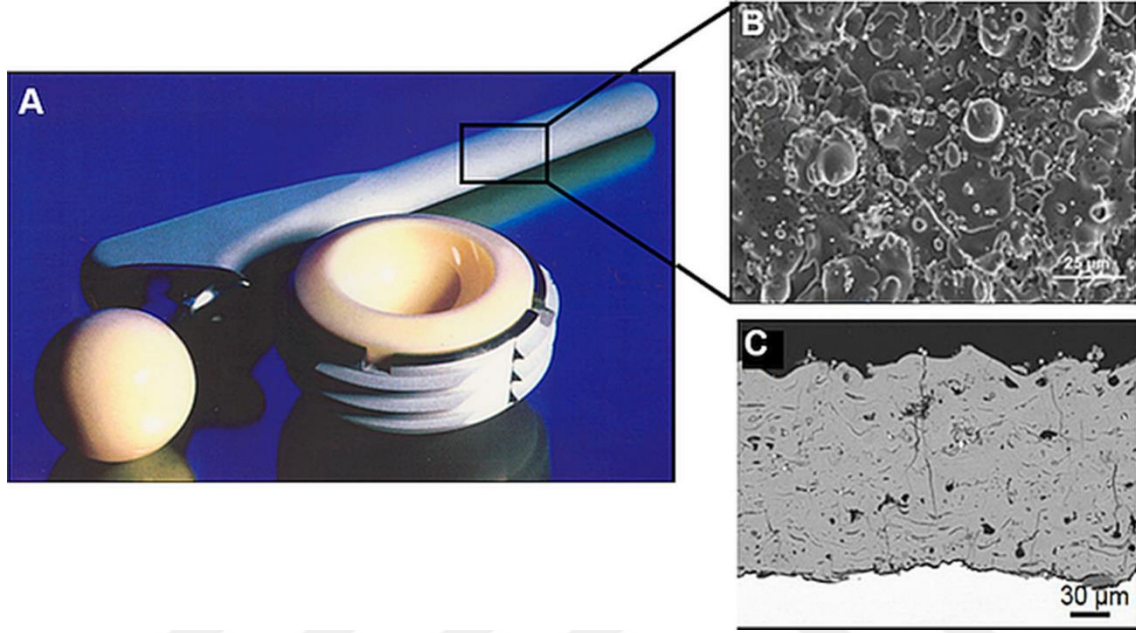
Plazma püskürtme yöntemiyle kalça endoprotez implantlarının metalik gövdesi üzerine yapılan hidroksiapatit kaplamalar, kimyasal bağ için gereken zamanı belirgin şekilde azaltır ve doku oluşumu sağlar, yani implant ile kemik dokusu arasında bir bağ dokusu olmaksızın biyokimyasal bir köprü oluşturarak doku oluşumunu ve büyümesini destekler. Vücut dokusuna uygulanan implantlar üzerinde seramik biyolojik olarak iyi iletken bir kaplama olmadığında implant çevresinde büyüme ve çoğalma eğilimi olmayan bir doku oluşur ve implantın vücuda uyumu, kimyasal bağ oldukça zorlaşır ve uzun zamanlar alır (Şekil 3.1 a).



Şekil 3.1 HA kaplamaların in-vivo fonksiyonu, a) kaplanmamış Ti6Al4V, b) HA kaplanmış Ti6Al4V (Heimann *et al.* 2004, Itiravivong, *et al.* 2003).

Bu durumun aksine Şekil 3.1b’de HA kaplamaların fonksiyonu olan bağ dokusu tabakasının oluşmasını önlemesi ve implant ile kemik arasında güçlü ve sürekli bir bağlantıya yol açması net olarak görülmektedir. Dolayısıyla, kalça implantlarının hidroksiapatit kaplanması, insan vücudunda uzun süreli varlığını sürdürmüş, uygun tasarım seçimi de dahil olmak üzere belirli şartların sağlanması koşuluyla; hastanın ömrü boyunca sağlam kalarak hastanın yeterli kemik kalitesine ulaştırılmasını

sağlamaktadır. Bu durum cerrahi operasyonlar ve araştırmalarda net olarak saptanmıştır. HA kaplanmış kalça protezleri ile gözenekli titanyum kaplamalar karşılaştırıldığında, HA kaplanmış protezlerin kemik dokusuna daha hızlı uyum sağlayarak uyluk ağrılarını ve kemik erimesini azalttığı bildirilmiştir (Chen *et al.* 2015; Heimann 2016).



Şekil 3.2 a) Plazma püskürtme yöntemi ile HA ile kaplanmış bir kalça implantı ve protezi, b) Yüzey SEM görüntüsü, c) Kesit SEM görüntüsü (Heimann 2016).

Hidroksiapatit bazlı kaplamaların avantajları arasında (Heimann *et al.* 2015):

- Yüksek biyouyumluluk,
- Yüksek biyoaktivite,
- Daha hızlı ve gelişmiş osseointegrasyon,
- İmplantı çevreleyen elyaf benzeri bağ dokusunun olmaması,
- Osseointegrasyonun hastanın neden olduğu implantla kemik arasındaki mikro hareket durumunda bile mümkünlüğü,
- Kaplamanın kalınlığına bağlı olarak 35 ila 100 MPa arasında oluşan yapışma mukavemetli implant ve kemik arasında kuvvetli bir bağ oluşumu,
- Ameliyat sonrası ağrı azalması,
- İyileşme safhasından sonraki erken implant yüklemesinin teşvik edilmesi,
- Cp-titanyum, Titanyum alaşımı (Ti6Al4V, Ti6Al7Nb, Ti24Nb4Zr8Sn), CoCrMo

alaşımları ve östenitik paslanmaz çelikleri (AISI 316L, AISI 304) dahil olmak üzere çeşitli metalik implantlar üzerine üretim mümkünlüğü,

- Değişken pürüzlü ve gözenekli yüzey yapılarının elde edilebilmesi,
- APS kaplamaların kalınlığı, uygulamaya bağlı olarak 50 ila 250 μm arasında seçilebilir. Bununla birlikte, süspansiyon (SPS) veya çözelti plazma sprey (SPPS) gibi yeni kaplama teknikleri, 20 μm 'nin altındaki kaplamaların birikiminin mümkün olması,
- Kaplamanın tabakalar halinde dizilmesi ve in vivo olarak kaplama kalkması ile ilgili nadir sorunlar,
- Potansiyel olarak sitotoksik metalik iyonların kaplanmış implant yüzeyinden çevresindeki canlı dokuya salınımının azaltılması veya ortadan kaldırılması,
- Uygun çözünme/ vücut sıvısı ile temas halinde emilim direnci,
- Kalite kontrol ve standart aletler ASTM F 1185-03 ve ISO 13485 tanımlarına göre temin edilebilir.

Şekil 3.2 de HA ile kaplanmış bir kalça implant gövdesi ve aluminadan üretilmiş femur başı ve asetabulum eklemleri görülmektedir. Bu kalça protezlerinin femur başı ve asetabulum kısımlarında kullanılan alumina seramikler birbirleri arasında çok düşük sürtünme katsayısı sergiler ve eklem sıvısının yokluğunda sürtünmeyi en aza indirecek şekilde tasarlanır. Şekil 3.2 (a) da ise Ti6Al4V alaşımından üretilmiş olan kalça protezi gövdesinin plazma püskürtme ile HA kaplanmış bölümlerine ait yüzey (b) ve kesit (c) mikroyapı resimleri görülmektedir. Bu kaplama için kaplama kalınlığı $160\pm 10\ \mu\text{m}$, yüzey pürüzlülüğü $9\pm 0.5\ \mu\text{m}$, %8 porozite içeriği, 10-20 μm aralığında porozite büyüklüğü ve $38\pm 9\ \text{MPa}$ yapışma mukavemeti gibi değerler rapor edilmiştir (Graßmann (Graßmann *et al.* 2000).

Kaplama yüzey SEM görüntüsünde, plazma içerisinde geçip eriyerek altlık malzemeye çarparak yassı halde üstüste birikmiş ve yarı ergiyik halde altlığa ulaşarak küresel şekilde kaplama üzerinde yapışmış partiküller içermektedir. Bu yassı halde birikmemiş ve kaplamaya zayıf tutunan partiküller in-vivo testler sırasında kaplama yüzeyinden ayrılabilen ve vücutta bu durum meydana geldiğinde iltihap gibi zararlı bazı semptomların ortaya çıkmasına sebep olabilir (Gallo *et al.* 2013).

Sonuç olarak, böyle istenmeyen kaplama özelliklerinin bulunmaması için büyük özen gösterilmelidir.

3.2 Hidroksiapatit Kaplamaların Kimyasal Bağ Prensipleri

Hidroksiapatit kaplamaların kemik gelişimini uyarıcı fonksiyonu en iyi şekilde osteokondüktivite ve osteoindüktivite şeklinde adlandırılan iki ifade ile açıklanabilir. Osteokondüktivite bir doku ile temas eden bir malzemenin kemik hücrelerini kılcal damarların ve bu damarlar etrafındaki perivasküler dokuların büyümesini destekleme kabiliyeti olarak tanımlanabilir. 100 ile 300 µm boyutlarında birbiri ile bağlantılı gözenekli yapılar kemik dokusu oluşumunu ve dokuya osseointegrasyonu kolaylaştırır ve destekler. Bu nedenle, kaplamalarda gözenek boyutu ve yapısının kontrolü büyük önem taşımaktadır. Çünkü gözeneksiz yoğun kaplamalar biyoaktivitelerini kaybetmekte ve biyoinert malzemeler gibi davranmaktadır. Osteoindüktivite ise farklılaşmamış öncül kök hücrelerin kemik doku oluşurken farklılaşmasıyla ortaya çıkan öncü kemik hücrelerine dönüşme yeteneğini ifade eder. Bu işlem kolajen olmayan proteinlerin osteoindüktif etkisine dayanır (Heimann 2016).

Genellikle kalsiyum fosfat esaslı biyoseramik malzemelerin biyouyumluluğu, osteokondüktivite ve osteoindüktivite karakteristikleri kimyasal bileşimleri, yüzey özellikleri, gözeneklilik yapısı, biyoadhezyon davranışı ve optimum çözünme kinetiği gibi parametrelere bağlıdır. Kalsiyum fosfat kemik hücresi ile ilgili güncel çalışmalara göre, HA kaplamanın bozulması ile vücut sıvısına Ca^{2+} ve $[\text{PO}_4]^{3-}$ iyonlarının salınımı kemik oluşumu sırasında olgunlaşmamış kemik hücresi göçünü, çoğalmasını ve farklılaşmasını derinden etkiler. Fakat, kemik yapısının ilk başta şekillenmesini sağlayan kesin mekanizmalar halen tartışılmaya devam etmektedir. Moleküler ölçekte apatit nükleasyonunun, hidroksiapatite göre daha doymuş olan hücre dışı vücut sıvısından (ECF) kalsiyum fosfat proto-çekirdeklerinin (embriyo) nükleasyonu ile başladığı düşünülmektedir. ABD invitro kuantum hesaplamaları, ilk çökeltme ürünlerinin, enerjik olarak en çok tercih edilen ve dolayısıyla en kararlı konfigürasyona sahip Posner kümesi $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]_3$ 'ü içerdiğini göstermektedir. Ancak, bu kümelerden Ca ile geçişin nasıl gerçekleştiği, HA için $\text{Ca/P} = 1,5$, $\text{Ca/P} = 1,67$ oranlarının ve

organik türlerin varlığının bu dönüşüm mekanizmasını nasıl etkileyeceği halen net değildir (Heimann 2016).

Doğal ortamda yapılan elektron hızlandırıcı küçük açılı x-ışını saçılımı (SAXS) karakterizasyonları sonucu elde edilen veriler sitar ve oksalat gibi korboksilat ligandlarının HA çekirdeklenmesinin başlangıcını göstermektedir. Oysa osteokalsin, osteonektin ve proteoglikanlar gibi kollajen olmayan proteinler daha gelişmiş ileri nükleasyona yol açmaktadır (Schofield *et al.* 2005).

Özellikle, osteokalsin HA için yüksek afinite gösterir ve kemik oluşumu için hücre uyarılmasında önemli bir rol oynar (Hoang *et al.* 2003).

Ayrıca, hidroksiapatit nükleasyonu basamaklarından birisi olan oktakalsiyum fosfat ($\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, OCP) bileşiklerinin varlığı, önemli ölçüde ilerlemiş olan kemik oluşumunu desteklemektedir (Shiwaku *et al.* 2012).

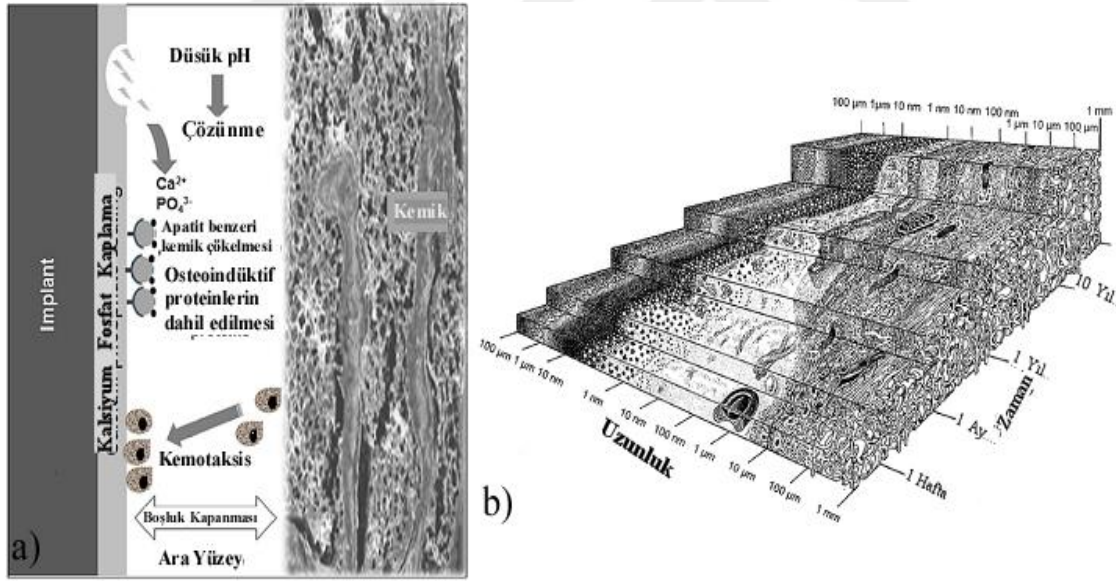
Hücresel düzeyde, kemik mineralizasyonunda, hücrelerde kalsiyum ve fosfat iyonlarının toplu hareketi ile matriks vesikülleri adı verilen hücre kaynaklı mikroyapıları oluşturduğu düşünülmektedir (Anderson 1969).

Vesiküllerin plazma membranı içinde, integrinler ve hidrolaz enzimi alkalın fosfataz gibi proteinler tarafından aracılık edilen fosfatidilserin-kalsiyum fosfat kompleksleri üretilmektedir. Bu enzimler fosfatidilserini fosfat gruplarından ayırır ve böylece kalsiyum fosfat depozisyonu olarak hareket ederler. Bu nedenle, her iki Ca^{2+} katyonu fosfolipidlere ve PO_4^{3-} çözünen kalsiyum fosfat biyomateryalinden salınan anyonlar, vesikül membranında nano-kristalin hidroksilapatite (n-HA) dönüştürülen nükleat ACP'ye birleşir (Luo *et al.* 2015).

Sonuç olarak, matriks vesikülleri plazma membranından ekstraselüler matriks (ECM) ile etkileşime giren bölgelerde tomurcuklanır ve bu şekilde apatitin çekirdeklenmesini kalsiyum ve fosfat iyonları, lipidler ve proteinler sağlar. Bu işlem fosfat taşıyıcısının çeşitlenmesi ile kontrol ediliyor gibi görünmektedir. Pyro $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ ve polifosfat

$[PnO_3n + 1]^{(n+2)-}$ iyonlarının bulunduğu yerde minerilasyon işlemi durmuştur. Oysaki hidrojen fosfat $[HPO_4]^{2-}$ iyonları direkt olarak üçlü spiral kolajenin büküldüğü yeri ve çatlak boşluğundaki kalıp keselerinin dışında (ECM) çekirdeklenmeyi sağlar. Hidroksiapatit esaslı biyoaktif seramik kaplamalar geliştirilmek istenen dokular için uygun ortam sağlayarak bakteriyel etkileri azaltır, biyouyumluluk sağlayarak hücreler için tutunma alanı oluşturur ve bu dokuların dönüşümünü ve gelişimini destekler (Hynes 1992, Mandracci *et al.* 2016).

Hücre şeklini ve göçünü kontrol eden hücre dışı adezyon molekülleri özel hücre membran proteinleri ile birleştirilecektir. Bir ara yüzey hidroksiapatit tabakası bu yapışma moleküllerini uygun bir yapıda absorbe edecek ve lokal yapışma merkezlerinin oluşumunu teşvik edecektir. Belirli büyüme faktörleri (sitokinler) ayrıca spesifik hidroksiapatit yüzeylerinde adsorbe edilebilir, böylece kimyasal bağ oluşması daha da teşvik edebilir (Heimann 2016).



Şekil 3.3 Hücre-implant-kaplama etkileşiminin şematik gösterimi (Heimann 2009).

(Şekil 3.3 a)'da çözünen kalsiyum fosfat kaplamanın üstünde birikmiş kemiksi hidroksiapatit tabakanın içindeki hücre zarı proteinlerinin birleşme ve emilmesiyle indüklenmiş osteoindüksiyon şematik olarak verilmiştir. Ca^{2+} ve PO_4^{3-} iyonlarının artan konsantrasyonunun, kemokinlerin kortikal kemik yatağından salınmasını uyardığı

görülmektedir (Rahbek *et al.* 2001).

Şekil 3.3, implant (a) ve kemik (b) arasındaki arayüzün dinamik davranışının şematik bir görüntüsüdür.

Arayüz alanının yeniden oluşumu moleküler seviyeden hücre ve doku seviyesine kadar bütün boyutsal seviyelerde ilk birkaç saniyeden aşılama yapıldıktan birkaç yıl sonrasındaki zaman sıkalasında gerçekleşmiştir (Kasemo 1991).

İmplant işleminden sonra takip eden zamanda, boşluk hidroksiapatit kaplanmış implant yüzeyine (solda) bitişik var olan biyo sıvı ile doldurulmuştur. Zamanla, kemik büyümesini destekleyici proteinler osteointegrasyonun artmasıyla kök hücrelerin çoğalması ve kemik hücrelerine dönüşmesi, revaskülarizasyon ve sonuçta boşlukları kapayacak ve kaplama yüzeyinde emilecektir. Kapanma yönü iki yönlü bir konudur: yeni kemik maddesi kortikal kemikten hem de implant (aşı) yüzeyinden boşluğa doğru büyür. Büyüme yeni kemik maddesi, implant yüzeyinden olduğu kadar kortikal kemikten de boşluğa doğru olmak üzere iki yönde meydana gelmektedir.

3.3 Plazma Püskürtme ile Üretilmiş HA Kaplamaların Kritik Özellikleri ve Anahtar Parametreleri

Plazma püskürtme tekniği ile üretilen HA esaslı biyoseramik kaplamalar kimyasal bileşimi, faz yapısı, kristallinitesi, yoğunluğu gibi fiziksel ve kimyasal özellikleri ile apatit esaslı doğal kemik dokusuna mümkün olduğu kadar benzer olması istenmektedir. Bir yandan bu kaplamalar, osteokondüktivite veya hatta osteoindüktivite gibi vücut içerisinde performanslarını olumlu yönde etkileyen biyomedikal özelliklere sahip olması istenirken, bu kaplamalar için biyouyumluluğu olumsuz etkileyen bazı özelliklerden kaçınılması gerekmektedir. Gerekli anahtar kaplama özellikleri arasında uygun kaplama kalınlığı, kararlı faz bileşimi ve faz saflığı, toksik elemanların yokluğu, yeterince yüksek fakat sınırlı kristalleşme, yeterli gözeneklilik ve pürüzlülük, optimum yüzey mikrotopografisi ve yüksek adhesiv ve kohesiv yapışma mukavemetleri yer almaktadır. Ayrıca *in vivo* koşullarında kaplamaların zarar görerek altlık malzemeden

ayrılmasına sebep olması muhtemel kaplama içerisindeki kalıntı gerilmelerde bir diğer dikkat edilmesi gereken parametrelerden birisidir. Son yıllarda, bu tür avantajlı özelliklere sahip klinisyen kaplamalarına ulaşma arayışı, literatürde çığ gibi bir araştırma katkısını tetiklemiştir. Artık, hem termal hem de termal olmayan çok sayıda kaplama tekniği ile üretilmiş HA biyoseramikler hakkında, ilgili dergilerde çok sayıda makale bulunabilmektedir. Bu çalışmalardan bazıları da implant uygulamaları için biyoseramik kaplamalar ile ilgili kitaplarda yayınlanmıştır (Heimann 2016).

İnsan vücudu ve sahip olduğu dokular basit gibi görünse de aslında çok karmaşık sistemlerdir. Bir biyomalzemenin insan vücudunu içerisindeki davranışını görmek için tasarlanan in vivo testleri çoğu zaman kararsız sonuçlar vermekte ve hala günümüzde bir biyomalzemenin insan vücudundaki davranışını tam olarak belirlemek imkânsızdır. Callahan ve ark. tarafından yapılan çalışmalarda elde edilen veriler A.B.D Gıda ve İlaç idaresi tarafından yayınlanan kılavuzlarda kullanılmaktadır (Callahan *et al.* 1994).

Ayrıca Sun ve Ark. tarafından Plazma püskürtme ile üretilmiş HA kaplamalar ile ilgili kalite standartlarını içeren ISO 13485 ve ASTM F1185-03 kodlu standartlar yayınlanmıştır.

3.3.1 Kaplama Kalınlığı

Plazma püskürtme ile üretilmiş HA biyoseramik kaplamalarda ince bir kaplama tabakası (<50 µm) daha kalın kaplamalara göre implant üzerine daha iyi yapışma sergilemektedir. Bu durumun sebebi ince kaplamaların daha az kalıntı gerilme içermesidir (Heimann *et al.* 2000).

Kaplama üretimi esnasında partiküller altlık malzemeye yapışıp soğumakta ve altlık malzemeyi ısıtmaktadır. Ayrıca kaplama üretimi esnasında plazma ısı da altlık malzemenin ısınması üzerinde etkilidir. Altlık malzemenin ısınması kaplama ile altlık malzeme arasında termal genleşme farklılıklarından dolayı bir gerilme ortaya çıkmasına sebep olmaktadır. Bu termal stres çekme veya basma yönünde olabilmektedir. Bununla birlikte, vücut dışındaki testlerle de teyit edildiği gibi, kalıntı gerilim vücut içerisindeki testlerde kemik entegrasyonu sırasında hızlı bir şekilde azalacaktır (Topić *et al.* 2006).

Kalın kaplamalar ($\pm 150 \mu\text{m}$), önemli ölçüde zayıf yapışma mukavemeti göstermelerine rağmen, bazı durumlarda kalıcı bir biyolojik etki ile implantın stabilitesini sürdürmesi ve doku ile implant arasında kalıcı bir bağ sağlamak için gerekli olabilir (Heimann *et al.* 2004, Heimann *et al.* 2004).

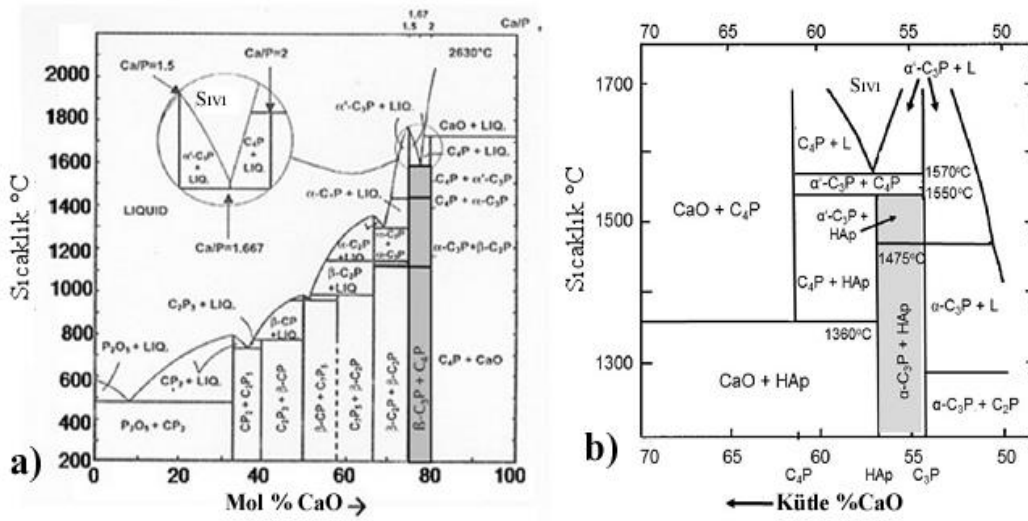
Bu durum özellikle hasar görmüş implantın değişim operasyonlarında bazı problemlerin ortaya çıkmasına sebep olabilmektedir. İnce bir kaplama tabakası hızlı bir şekilde vücut sıvısında eriyerek kaybolacak ve implant üzerinde kemik dokusu oluşumu için yeterli sürede gereken şartları oluşturamayacaktır (Heimann *et al.* 2004).

Bu sebeple daha kalın kaplamalara ihtiyaç olacaktır. Fakat kaplama yapışma mukavemeti ile kemik oluşumunu destekleyen biyolojik etkiyi oluşturma arasında bir denge sağlanması gerekmektedir. Burada optimum ortamın elde edilebilmesi için plazma püskürtme işleminin detaylı tasarlanması ve kalite yönetimine dikkat edilmesi gerekmektedir.

3.3.2 Faz Yapısı ve Kristalinite

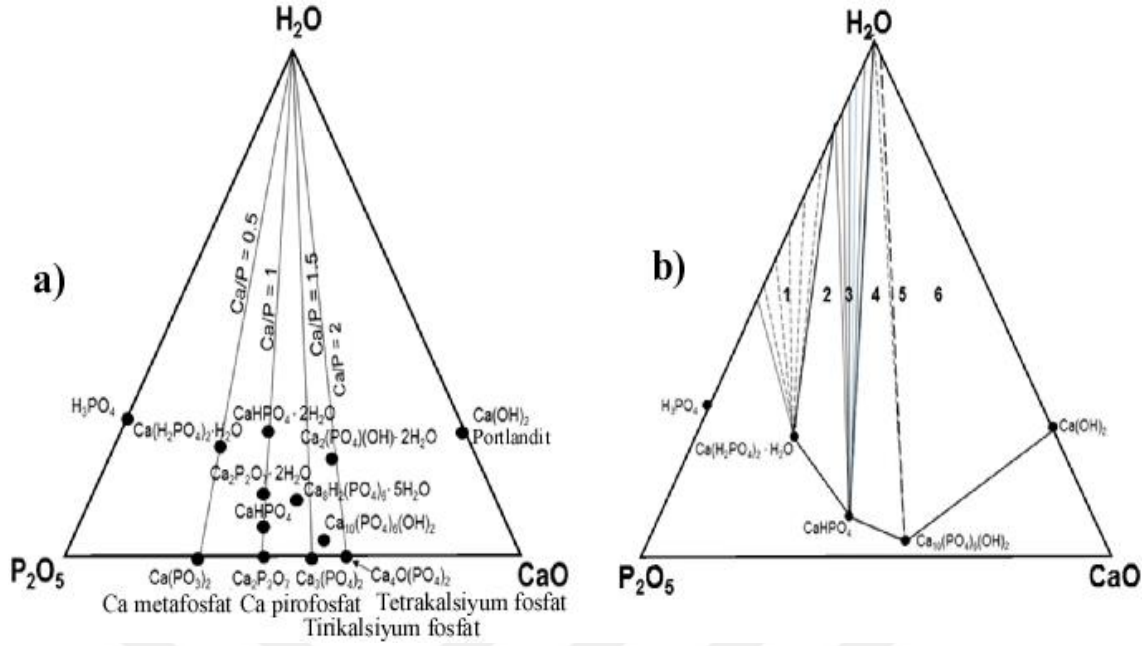
Kaplamaların faz bileşimi ve kristallinite özellikleri vücut içerisinde çözünme davranışını kontrol ettiği için, servis şartlarında kaplama stabilitesi için hayati önem taşımaktadır (de Bruijn *et al.* 1994, Ducheyne *et al.* 1993).

Şekil 3.4'te gösterilen $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ ikili faz diyagramında, osteokondüktif kaplamalar bağlamında biyolojik olarak uygun olduğu birçok bileşim mevcuttur.



Şekil 3.4 Susuz ortamda CaO-P₂O₅ ikili faz diyagramı (a), 65.5 kPa su kısmi basıncında CaO-P₂O₅- (H₂O) faz diyagramı (b) (Heimann 2016).

Bunlar hidroksiapatit (Ca/P = 1,67), trikalsiyum fosfat (Ca/P = 1,5) ve tetrakalsiyum fosfattır (Ca/P = 2). Ayrıca CaO-P₂O₅-H₂O üçlü faz diyagramında HA'e ek olarak, vücut sıvısında HA oluşumuna öncülük eden oktakalsiyum fosfat (Ca/P = 1,33) ve bruşit (Ca/P = 1) gibi kalsiyum fosfat hidrat fazlarını içermektedir. Ancak, hidrotermal koşullar altında stabil denge fazları (300 °C, 2 kbar), kalsiyum dihidrojen fosfat monohidrat, Ca (H₂PO₄) 2H₂O; monetit, CaHPO₄; hidroksiapatit; ve portlandit, Ca(OH)₂ (Şekil 3.5, b) fazlarıdır (Skinner 1974).



Şekil 3.5 a) CaO-P₂O₅-H₂O üçlü faz diyagramında 0.5<Ca/P<2 için fazların teorik bileşimi, b) Hidrotermal koşullar altında (300 ° C, 2 kbar su basıncı) CaO-P₂O₅-H₂O faz diyagramı (Heimann 2016).

3.3.2.1 Hidroksiapatitin Dehidroksilasyon ve Termal Ayrışması

Plazma jetinde 15.000 °C'nin üzerindeki aşırı yüksek sıcaklığa maruz kalan hidroksiapatit toz partikülleri, plazma jetinin sıcak bölgelerinde çok kısa sürelerde kalmasına rağmen dehidroksilasyon ve termal ayrışma gibi istenmeyen durumlara maruz kalabilir. Bu termal ayrışma dizisi birbirini izleyen beş adımda gerçekleşmektedir (Çizelge 3.2).

Bu dekompozisyon dizisine bağlı olarak partiküllerin plazma jetinden çıkışı ve altlık malzemeye kadar uçuşu için birkaç model geliştirilmiştir (Antolotti *et al.* 1998; Graßmann *et al.* 2000, Gross *et al.* 1998).

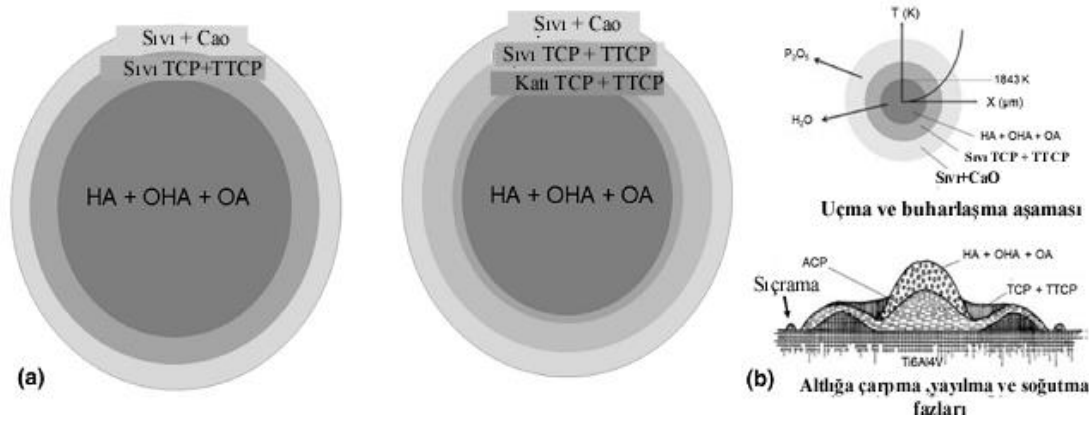
Şekil 3.6a'da fourier yasasına göre bir parabolik sıcaklık gradyanına maruz kalan, küresel bir hidroksiapatit parçacığı için meydana gelen faz dönüşüm modellerini göstermektedir. Partikülün plazma jetindeki çok kısa kalış süresi boyunca hidroksiapatitin düşük termal difüzivitesinin sonucu en içteki çekirdek hala 1550°C'nin altında bir sıcaklıktadır (Kijima *et al.* 1979).

Sonuç olarak, hidroksiapatit (HA) ve oksihidroksi / oksiapatit (OHA / OA) mevcut olan tek fazdır (Çizelge 3.2, reaksiyon 1 ve 2).

Çizelge 3.2 Hidroksiapatitin termal bozunma basamakları (Heimann 2016).

1. aşama	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (Hidroksiapatit) $\rightarrow$ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2x}\text{O}_x\text{□}_x + x\text{H}_2\text{O}$ (oksihidroksiapatit)
2. aşama	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2x}\text{O}_x\text{□}_x$ (oksihidroksiapatit) $\rightarrow$ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}_x\text{□}_x + (1-x)\text{H}_2\text{O}$ (oksiapatit)
3. aşama	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}_x\text{□}_x$ (oksiapatit) $\rightarrow$ $2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (Trikalsiyum fosfat) + $\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ (Teterakalsiyum Fosfat)
4. aşama	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightarrow 3\text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5$
5. aşama	$\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2 \rightarrow 4\text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5$

Yüksek su kısmi basıncında, hidroksiapatit (1570 °C) erime noktasının üzerindeki bir sıcaklığa ısıtıldığında, ikinci kabuk, eritilmiş tri- ve tetrakalsiyum fosfat karışımından oluşur (Çizelge 3.2, reaksiyon 3). Partikülün en dış küresel kabuğu, P_2O_5 'in buharlaşmasından dolayı katı CaO^+ eriyiği içerir veya daha büyük bir olasılıkla H_2^- zengin plazma jetinde P_2O_5 'in indirgenmesiyle meydana gelen P kaybı bileşimi sıvı faz boyunca CaO^- zengin fazlara doğru kaydırır. (Çizelge 3.2, reaksiyon 4). Sıcaklık 1800 °C'nin çok üstüne çıkar ise erimemiş tek kompozisyon CaO 'tir (Heimann 2016).



Şekil 3.6 Küresel bir HA partikülünün plazma jetinde termal bozunmasının şematik gösterimi (Heimann 2009).

Hidroksiapatitin kısmi dehidroksilasyon ürünleri olarak OHA'nın varlığı önceden bildirilmiş olmasına rağmen, OA'nın varlığı synchrotron x-ray ve katı hal nükleer manyetik rezonans spektroskopisi gibi modern analitik karakterizasyon tekniklerinin kullanılması ile bilimsel çalışmalarda tartışmalara konu olmuştur (Heimann 2015).

OA'nın yapısını stabilize etmek için küçük miktarlarda OH iyonlarının her zaman gerekli olduğunu ve kimyasal olarak bağlı hidroksil iyonlarının %75'i kadar yüksek bir kaybın apatit kanal yapısını koruduğunu bildirmiştir. Sınırlayıcı bileşim daha sonra kütle olarak %1.34'lük bir su kaybına karşılık gelen $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})=0,5 \text{ O}=0,75 \text{ h}=0,75$ 'dir. Bu nedenle, kısmen dehidroksile hidroksiapatit (oksi hidroksiapatit, OHA olarak adlandırılır) ya stoikiometrik olmayan bir kusurlu çarpık yapıli hidroksiapatit (Hartmann *et al.* 2003) veya 50:50 stoikiometrik HA ve oksipatitin katı çözeltisi olarak tanımlanabilir (Kijima *et al.* 1979).

Dyshlovenko ve diğerleri (Dyshlovenko *et al.* 2004) Şekil 3.6 a'nın sağ tarafında gösterilen 1360 ve 1570 °C arasında hidroksiapatitin TCP ve TTCP ye katı hal dehidrasyon dönüşümünü gösteren geliştirilmiş modeli sunmuşlardır (Şekil. 3.4a).

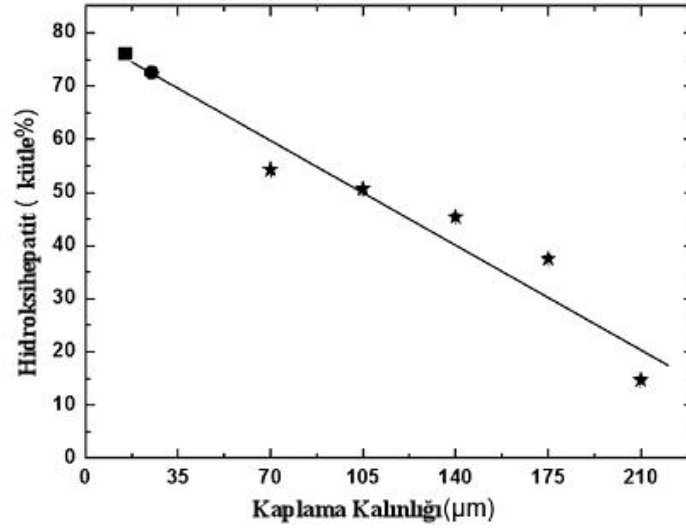
Bu fazlar çok düşük su kısmi basıncında deneysel olarak (Liao *et al.* 1999) tespit edilmiştir (Şekil 3.6a). Bu nedenle, ikinci kabuk HA'nın uyumsuz erime noktasının hemen altında bulunan 1360 < T < 1570 °C'lik bir sıcaklığa kadar ısıtıldığında, katı hal dağılımıyla α' –TCP ve TTCP karışımından meydana gelmiştir. Ca/P oranı 1,67 olan

üçüncü kabuk, 1570 °C'nin üzerindeki bir sıcaklığa kadar ısıtıldı (Çizelge 2, tepkime 3) (Carayon *et al.*2003).

Bazı katı CaO'lardan ve çeşitli kompozisyonların erime aşamalarından oluşan en dıştaki dördüncü kabuk, Ca/P oranı, ikili faz diyagramının CaO-P₂O₅ sıvısı boyunca sürekli olarak P₂O₅ kaybı ile CaO'ce zengin fazlara doğru, yani TTCP'ye kaymaktadır (Çizelge 3.2, tepkime 4). Altlık malzemeye hızla çarpan HA partikülleri çeşitli Ca/P oranları ile ACP üretmek için hızla katılaşır (Carayon *et al.* 2003, Gross *et al.*1998, Heimann *et al.*2006).

Süpersonik hıza hızlanan yarı erimiş partiküllerin çarpma kuvveti, ortaya çıkan kaplamanın bileşimini ve morfolojisini önemli derecede etkileyen bir dizi olayı tetikler. Şekil 3.6a'da gösterilen düzgün bir şekilde sıralanan küresel kabukların ardı ardına çarpışma sonucu deformasyona uğrayacak ve birbirine karışmış fazların, yani hidroksiapatit ve oksihidroksiapatit karışımlarına yakın ACP faz bölgelerini oluşturacaktır (Şekil. 3.6b). Buna ek olarak, süpersonik hıza hızlanan parçacıkların etkisiyle altlık malzeme içine doğru hareket eden bir şok dalgası oluşabilir. Bu şok dalgası önceden katılaşmış kaplama bileşenlerinin bir kısmının yeniden eriyebilmesini sağlayan, izentropik genleşme ile lokal ısınmaya neden olur (Danouni *et al.* 2016, Heimann *et al.*1988).

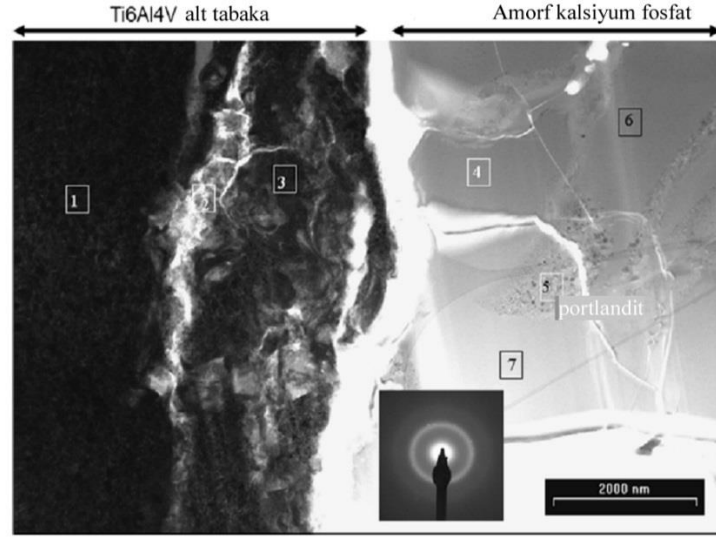
Yanal yayılma dağılımının neden olduğu heterojen yapıya ek olarak, kaplamanın faz bileşimi derinlikle önemli ölçüde değişir. Kaplama kesitinden yapılan karakterizasyon çalışmalarında HA içeriğinin, artan kaplama kalınlığı ile lineer olarak azaldığı görülmüştür (Şekil 3.7). Kaplama yüzeyinde, kristalin fazların geri kalanı kütlece %15 TTCP, % 4 β-TCP ve %1,5 CaO olarak bulunmuştur.



Şekil 3.7 Kaplama kesiti boyunca HA faz içeriği (Ntsoane *et al.* 2016).

Bu değerler, altlık-kaplama arayüzünde kütlece %3 TTCP'ye ve β -TCP ve CaO'nun her biri için %0,5 değerlerine düşmektedir. Dengenin, altlık-kaplama arayüzünde yaklaşık %80'e ulaşmış olan erimiş partiküllerin hızlı soğuması ile ACP'nin oluştuğu düşünülmektedir (Ntsoane, T. P., *et al.* 2016). Metalik altlığın hemen bitişiğinde oluşan bu ACP katmanı, Şekil 3.8'deki taramalı-geçirimli elektron mikroskobu (STEM) görüntüsünde gösterilmiştir. Şekil 3.8'de Ti6Al4V altlık (solda, durum 1 ve 3) üzerinde bir plazma püskürtme ile üretilmiş kalsiyum fosfat (sağda, durum 4 ve 7) kaplamanın kesitine ait FIB (odaklanmış iyon demeti) görüntüsü verilmiştir.

Yüzeyi alumina ile kumlanmış ve pürüzlendirilmiş Ti6A4V (durum 3) altlıkta yüzeyde kalıntı alumina partikülleri kalmaktadır (durum 2). ACP katmanı yaklaşık Ca/P=1.38 olduğu yerde 5µm kalınlığındadır (durum 4: Ca/P = 1,38; Durum 6: Ca/P = 1,43; durum 7: Ca/P = 1,32). Bu amorf tabakanın ötesinde, Ca/P=~ 1,67 ile stoikiometrik HA'ya yakın tam kristalin bir bölge vardır.



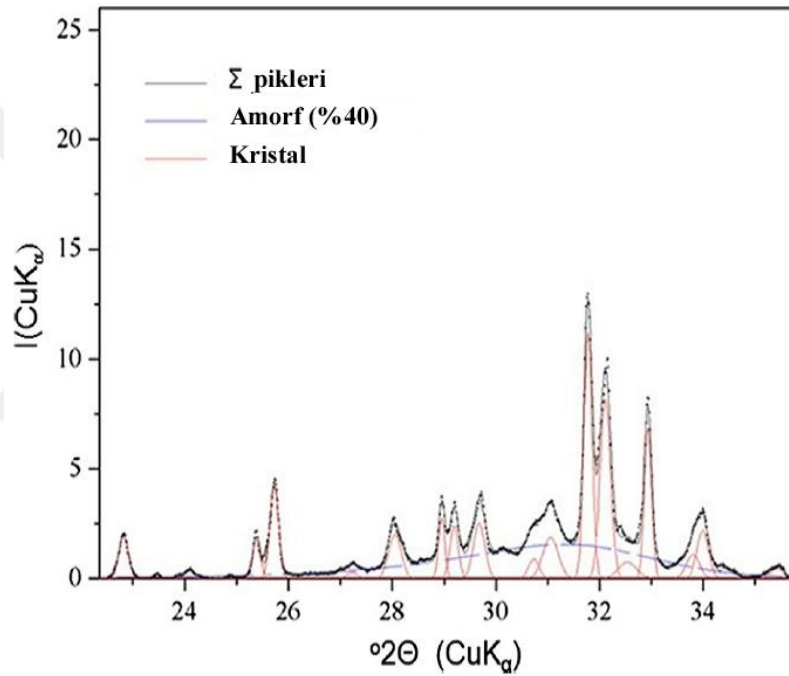
Şekil 3.8 Plazma püskürtme ile üretilmiş HA kaplamanın FIB ile çekilmiş implant-kaplama arayüzeyi STEM görüntüsü (Heimann 2016).

5. pozisyonda ise CaO ile atmosferdeki nemin reaksiyonu sonucu Şekil.4 a ve b tepkimelerine göre oluşan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ portlanditi göstermektedir (Çizelge 3.2). Tercihen ACP'nin HA'ya dönüşümü, kaplamadaki çatlaklar boyunca gerçekleşir, bu da ortaya çıkan çatlak enerjisinin, katı-hal dönüşüm reaksiyonu için bir itici güç olabileceğini göstermektedir. ACP'nin Ca/P oranı başlangıçta $\text{Ca/P} = 1,67$ 1 ve 2 dehidrasyon tepkimeleri (Çizelge 3.2) ile sabitlenirken, eriyikte ne kadar TCP çözüldüğüne bağlı olarak $<1,67$ değerlerine doğru kayma gösterebilir. Bu durumda soğutma sırasında, ACP Ca/P oranı değişmeden TCP ve TTCP'ye dönüşür. Oluşan TCP, TTCP ve CaO'nun miktarları HA'nın ayrışma oranına bağlıdır. Yüksek plazma entalpilerinde elde edilen yüksek ayrışma oranı, büyük miktarlarda TCP + TTCP + ACP'ye ve daha sonra TTCP'nin $\text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5$ 'e ayrışmasına yol açar (Çizelge 3.2, tepkime 4b). TCP tamamen erimeden çözülecek ve Ca/P oranı 1,5'e yaklaşacaktır. Soğutmada, sadece TCP'nin kristalleşmesi meydana gelir. Tersine, daha düşük plazma entalpisinde düşük ayrışma oranı, oldukça azaltılmış bir miktarda TCP + TTCP + ACP oluşumuna yol açar. Eriyiğin Ca / P oranı 1,67'ye yaklaşır ve HA'nın soğumasıyla bazı TTCP ve TCP fazları kristalleşecektir. Bu, deneysel olarak, Ca / P = 1,67 ile OH taşıyan ACP'nin, 510 °C kadar düşük bir sıcaklığa ısıtılıncaya stokiyometrik HA'yı oluşturmak üzere kristalleştiğini gösteren Gross ve arkadaşları (Gross *et al.* 1998) tarafından doğrulanmıştır.

Ancak genellikle ACP içerisinde OH^- tespit edilememiştir ve kristalize olma $\text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}^-$ denklemi ile ilişkili olarak OH^- oluşur.

3.3.2.2 Kaplama Kristalinitesi

Kaplama kristalinitesini belirlemek için analitik yöntemler, geleneksel ve synchrotron x-ışını kırınımı, Raman mikrospektroskopisi hem de uzaysal olarak çözünmüş katodoluminesans mikroskopisi gibi karakterizasyon teknikleri kullanılabilir (Heimann 2016).

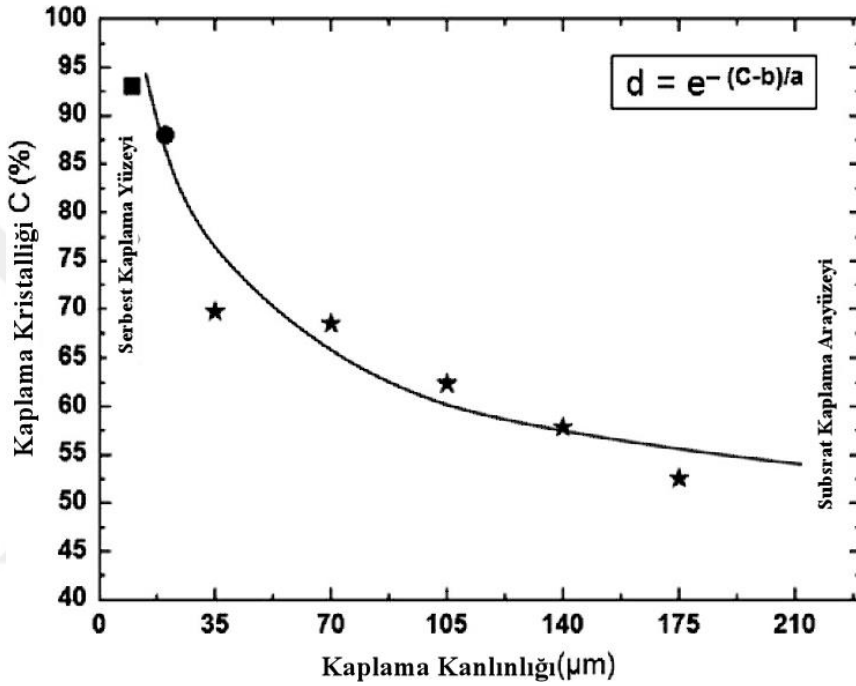


Şekil 3.9 24 kW'lık bir plazma gücüne püskürtülmüş bir HA kaplama plazmanın ACP içeriğini belirlemek için doğrusal olmayan en küçük kare bağlantı elemanı (Keller *et al.* 2000).

Keller & Dollase yöntemi (Keller, L., & Dollase, W. 2000), kristal pikleri alanına uyan lineer olmayan son kareler ve değeri 25° ile 35° arasında 2θ 'lik bir centroid değeri $31,5^\circ$ 2θ olan geniş biçimsiz (amorf) "kambur" alanlardan oluşur.

Bilinmeyen oranların bir karışımındaki ACP miktarı, ölçülen "kambur" bölümünden, sadece tek bir kalibrasyon sabiti gerektiren bir doğrusal ifade ile elde edilir. Şekil 3.9, yaklaşık %40 ACP'ye sahip bir plazma püskürtmeli HA kaplamasının bir synchrotron x-ışını kırınım modelini göstermektedir (Heimann 2009).

Kaplama, ortalama partikül boyutu 120 µm olan hidroksiapatit tozundan elde edilmiştir. Plazma püskürtme parametreleri ise, 24 kW'da plazma gücü, 50 slpm'de toplam plazma gazı akış hızı, 18 g / dak'da toz besleme hızı, 100 mm'de sprej mesafesi ve 0,5 m/s'de dönel tabla hızı olarak bilinmektedir. Görülebilen tek kristal fazlar, oksatpatit (ICDD kart no: 89-649) ve β-trikalsiyum fosfat (ICDD kart no: 9-016978) idi.

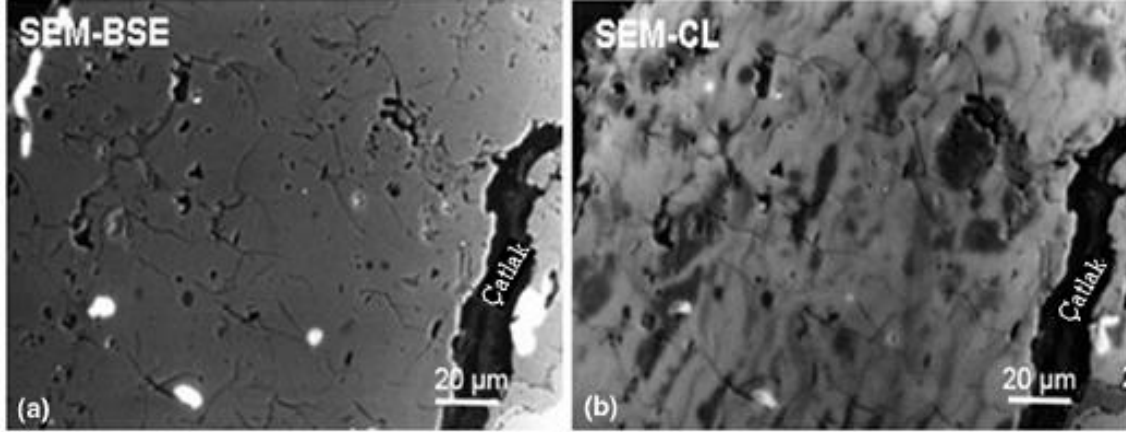


Şekil 3.10 Kaplama kesiti boyunca kristalinitenin üstel bir fonksiyon olarak düşüşü (Ntsoane et al. 2016).

Kristallik dağılımı plazma püskürtme ile üretilmiş HA kaplamaların (Şekil 3.10) kesiti boyunca yapılmış analizlerde yüzeye yakın bölgede %93, kaplama-altlık ara yüzeyine yakın bölgede ise %53'lük bir kristalinite oranı hesaplanmıştır. Düşüş, $d = 35 \mu\text{m}$ 'de görünen aykırı değer göz ardı ederek, $a = -14.3$, $b = 128.3$ ve $r^2 = 0.97$ olan $d = e^{-(C-b)/a}$ denklemiyle devam eder (Ntsoane et al. 2016).

Her bir müteakip birikmiş tabaka, daha önce biriktirilen soğutma tabakasını tekrar ısıttığından, sıcaklık farkı ile birlikte soğutma oranı üssel olarak azalırken artan kaplama kalınlığı Fourier yasası tarafından kontrol edilir. Bir yandan, artan sıcaklık, daha sonra gelen damlacıkların daha az soğuması anlamına gelir ve bu durum kaplama kalınlaştıkça amorf faz miktarında ve termal bozunma ürünlerinde azalma ile

sonuçlanır. Diğer yandan, sıcaklığın yeterince yüksek olması durumunda, kaplamaya sonradan çarpıp splat olarak dağılan ergimiş partiküller önceden hızlı soğumuş fazları sertleştirecektir. Böyle bir durumda, termal bozunma ürünleri HA'yı oluşturmak üzere yeniden yapılandırılabilir.



Şekil 3.11 Plazma püskürtme HA kaplamaların a) gerisaçılım, b) katodoluminesans modunda SEM görüntüleri (Götze *et al.* 2001).

Geleneksel kırınım (konvansiyonel difraksiyon) tekniklerine ek olarak, durumsal olarak çözölmüş katodoluminesans (CL) mikroskopi, implant yüzeylerinde biriken HA kaplamalarının gerçek yapısını incelemek için hassas bir analitik araç olarak kullanılabilir. Özellikle, bu teknik, bu tür kaplamalar içinde kristal ve amorf fazları ayırt etmek için eşsiz bir yöntemdir (Götze *et al.* 2001, Gross *et al.* 1998).

Şekil 3.11b, kristalin kalsiyum fosfat fazları boyunca dağılmış ACP yapılarını göstermektedir. ACP'nin bu düzensiz dağılımı, altlık yüzeyinde çarpma ile plazma jetinde eritilmiş veya yarı erimiş hidroksiapatit partiküllerinin soğuması sonucudur, bu şekilde ACP kristalin bileşenler arasında dağılır (Şekil. 3.6b). Gross ve Phillips (Gross *et al.* 1998) tarafından tarama katodoluminesans mikroskobu ile yapılan kaplama mikroanalizleri, parlatılmış enine kesitlerdeki koyu bölgelerin Şekil 3.11 b'de gösterildiği gibi amorf fazı temsil ettiğini doğrulamıştır.

Daha az olduğu görünen kristalin faza kıyasla, elektron ışınlaması sırasında amorf fazdan daha yoğun olan katodoluminesans emisyonu, aynı örnek içindeki yapısal olarak sıralanan (kristalin) ve düzensiz (amorf) alanları ayırt etmek için kullanılabilir. 450

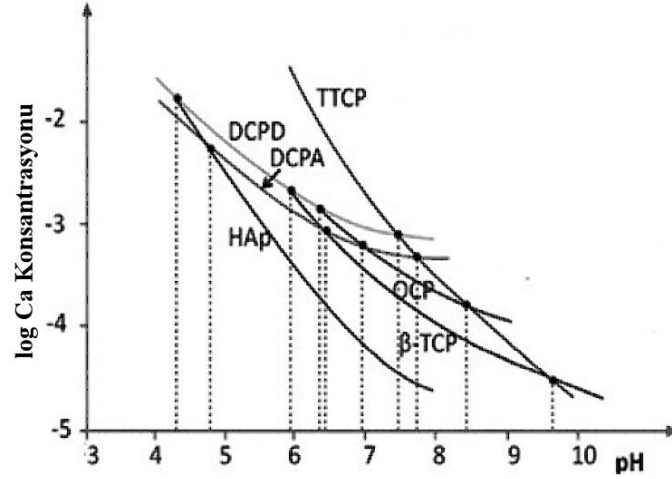
nm'de esas elektron emisyonunun en yüksek seviyesini seçerek, yüzeyi elektron ışıını ile taramak ve parlatılmış bölümlerde bir ACP dağılımı haritası üretmek mümkündür. Ek olarak, bu haritalar mikro-Raman spektroskopisi ile elde edilmiştir (Demnati *et al.* 2014).

Amorf faz ve hidroksiapatitten farklı ışık emisyonlarına dayanan katodoluminesans mikroskobu, plazma püskürtme HA kaplamalarda ACP bileşenini tanımlamak ve haritalamak için yararlı bir araç olmasına rağmen, karbonatlı hidroksiapatitlerde farklı karbonlaşma dereceleri arasında ayırım yapmak için de kullanılabilir (Gross *et al.* 2000).

3.3.2.3 Kalsiyum Fosfat Fazlarının Çözünürlüğü ve Faz Dönüşümü

Faz diyagramlarında gösterilen kalsiyum fosfat fazları, Ca/P oranları ile ifade edilen farklı kimyasal bileşimlere sahiptir, fakat aynı zamanda Şekil 3.12'de gösterildiği gibi geniş çapta çözünebilirliğe de sahiptirler. Yüksek kristalin HA, 4,5 üzerindeki PH değerlerinde çok kararlıdır, biyoinert davranış göstererek alkalın fosfat enzimlerinin aktivitesini düşürür ve osteokalsin peptit hormonu salgılanmasını azaltır (DeSantis *et al.* 1996, Tranquilli *et al.* 1994).

Bu proteinler yeniden kemik dokusu oluşumunu teşvik ettiğinden, bir biyomalzemenin osteokondüktif aktivitesinin etkinliğini belirlemek için hassas araçlardır. Bunun tersine, ACP, trikalsiyum fosfat (TCP), tetrakalsiyum fosfat (TTCP) ve kalsiyum oksit (CaO) gibi termal dekompozisyon ürünlerinin yanı sıra dehidroksilasyon ürünleri oksihidroksilatit (OHA) ve / veya oksapatit (OA) insan hücre dışı sıvı (hECF) ve simüle vücut sıvısında yüksek çözünürlüğe sahiptir ($\text{CaO} \gg \text{TCP} > \text{ACP} > \text{TTCP} > \text{OHA/OA} \gg \text{HA}$) (De Bruijn *et al.* 1994).



Şekil 3.12 PH değerine bağlı olarak Kalsiyum Fosfat fazlarının çözünürlüğü (Heimann 2016).

Yüksek saflıkta ve iyi kristalize olmuş hidroksilapatit, sulu çözeltilerde oldukça karardır ve , $K_{ip} = [Ca^{2+}]^5 [PO_4^{3-}]^3 [OH^-] = 2,27 \cdot 10^{-58}$ bir çözünürlük ürününü oluşturmaktadır (LeGeros, 1991a). Bir tarafta, implant-doku arayüzeyinde biyoakışkanlı boşlukta kısmen artmış Ca_2^+ ve H_2PO_4 iyonlarının kemik yeniden şekillenmesine yardımcı olması istenir (Courteney-Harris *et al.*1995).

Diğer yandan, HA'nın kolayca çözünen bileşiklerden serbest kalan aşırı miktardaki iyonlar bölgesel pH değeriyle birlikte eşzamanlı olarak canlı kemik hücrelerindeki sitotoksik etkiyi artırır (Chou *et al.* 1999, LeGeros *et al.* 1991).

Sonuç olarak, kalsiyum fosfat fazlarının çözülmesinden kaynaklanan yüksek konsantrasyonlu iyonların kısa süreli salınması, püskürtülen kaplamada iyi kristalize edilmiş HA miktarının optimize edilmesiyle ayrı tutulmalıdır. Bu, plazma entalpisini önemli ölçüde etkileyen ve daha sonra HA'nın termal değişimini kontrol eden plazma sprey parametrelerinin optimize eden birkaç kriterle sağlanabilir (Graßmann *et al.* 2000).

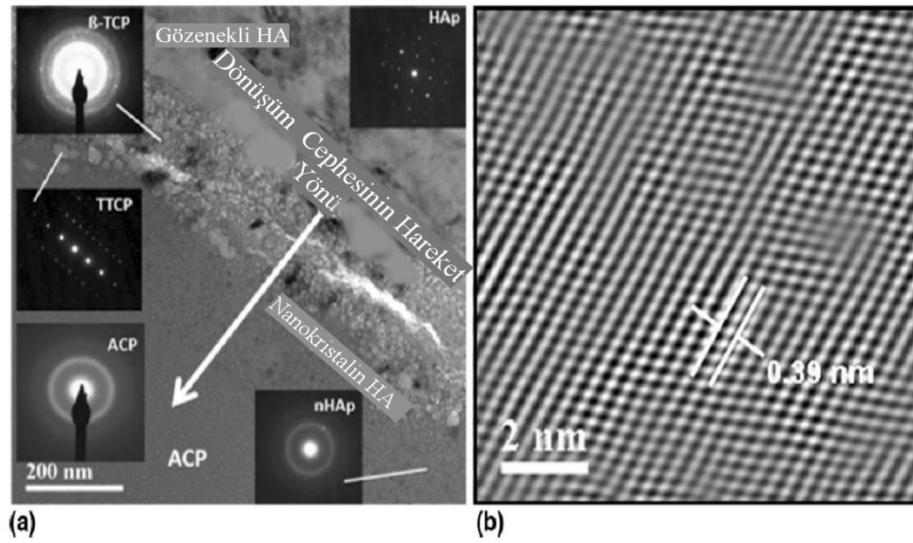
Ek olarak, bir biyoinert bağ katmanının mevcudiyeti, HA kaplama ve metal yüzey alanı (Heimann 1999, Ng *et al.*2005) arasındaki yapışmayı iyileştirir ve ACP'nin yok olmasında HA'nın gelişmiş kristalizasyonuna yardımcı olabilecek bir termal bariyer görevi görür.

Nispeten soğuk olan altlık yüzeyine çarpan ergimiş kalsiyum fosfat partiküllerinin hızlı

soğuması ile oluşan ACP, bazı önemli etkilere sahiptir. Kaplama tabakasında ACP'nin düzensiz dağılımına ek olarak (Bakınız Şekil 3.11b), altlık-kaplama arayüzüne bitişik olarak oluşturulmuş ince bir ACP katmanı, canlı yaşam süresi boyunca in vivo şartlarında kesme gerilmelerine maruz kaldığında çatlak ilerlemesini kolaylaştırarak kaplamanın tabakalar halinde ayrılmasına sebep olur (Park *et al.*2002).

Ara yüzeyine kadar uzanan çatlak ağı tarafından kanalize edilen vücut sıvısı ile temas halinde olan ACP kolay çözünürlüğü sayesinde tercihen çözülecektir (Ducheyne *et al.* 1993).

Sonuç olarak, kaplamanın yapışma mukavemeti daha da azalacaktır. ACP'nin vücut sıvısı ile teması sonucu, ACP'yi Ca eksikliği olan kemik benzeri hidroksiapatit dahil olmak üzere daha Ca bakımından zengin bileşimlere dönüştüren bir dizi çözünme-çökme reaksiyonu oluşturacaktır (Şekil 3.13) (Götze *et al.* 2001).



Şekil 3.13 Vücut sıvısında bir hafta bekletilen kaplamada ACP fazlarının kritsalin fazlara dönüşümünün STEM görüntüsü (Heimann 2016).

ACP'den HA'ya giden bu tepkime dizisi deneysel olarak plazma-püskürtme ile üretilmiş hidroksiapatit kaplamalarının insan hücre dışı sıvısının bileşimine benzer vücut sıvısı (hECF) içine daldırılmasıyla araştırılmıştır. Kaplamaların vücut sıvısında bekletilmesi ile (inkübasyon), potansiyel biyouyumluluğu ve osteokondüktivitesini belirlemek için uygulanan tekniklerden birisidir. ACP muhtemelen PO_4^{3-} gruplarının ilerlemiş hidrolizi

vasıtasıyla vücut sıvısında kristalin fazlarla temasa geçmesiyle dönüşür. Bu dönüşüm çoğunlukla kaplamalardaki çatlaklar ve çatlaklar boyunca meydana gelir. Geçirimli elektron mikroskobu görüntüleri (STEM, Şekil 3.13 a), ACP fazı boyunca dönüşen kaplama yüzeyine yakın bölgelerin, elektron kırınım paterni ile gösterildiği gibi, gözenekli kristalin hidroksiapatit kaplamanın iç kısımlarına doğru nasıl uyardığını gösterir (Şekil 3.13 a'nın sağ üst eki) (Heimann 2016).

Dönüşüm bölgesinin ön kısmında, β -TCP ve TTCP olarak seçilen alan elektron kırınımı (SAED) ile belirlenebilen kristalin bölgeler meydana gelir. Bazı fazlar muhtemelen kaplama üretimi esansında da oluşmaktadır (Çizelge 2.3, tepkime 3). Elektron kırınım modelinde, sırasıyla, (211) ve (301) düzlemlerine karşılık gelen, $d = 0,282$ nm ve $d = 0,251$ nm ile iki dağınık halkayı oluşturan bir nano-kristalin malzeme bölgesi gözlemlenebilir. Dönüşüm bölgesinin önünde hala bozulmamış ACP'nin elektron kırınım deseninde, minimum özgül serbest yüzey enerjisine sahip bir kafes düzlem, olan hidroksiapatitin (100) 'e tekabül eden kısa aralıklı düzen (SRO) konfigürasyonunu düşündüren $d \sim 0.809$ nm'lik dağınık bir tek halka ile karakterize edilir (Tung *et al.* 2001).

Şekil 3.13 a'nın gözenekli bölgesinde HA'nın yüksek çözünürlüklü elektron kırınım görüntüsünde düzlemlerarası boşluklar, 0,344 nm (002), 0,306 nm (210) ve 0,277 nm olarak gözükmektedir. (Şekil 3.13 a, sağ üst eki). Ek olarak, zayıf yansıma (difraksiyon) halkaları, muhtemelen $\langle 110 \rangle$ TTCP bölgesinin yansıma noktalarının yanı sıra, β -TCP (Şekil 3.13 a, sol üst eki) ile ilişkili görünmektedir (Şekil 3.13 a, sol orta (merkez) eki). HA'nın daha büyük tek kristalleri HRTEM mikrograflarında gösterilen (Şekil 3.13 b), $d = 0,389$ nm'de (111) HA'ya karşılık gelen yayılma (difraksiyon) saçakları ise 0,39 nm aralıktadır.

Bu sonuçlara rağmen, ACP'nin Ca/P oranı $< 1,5$ den Ca / P oranı 1,67 olan HA 'e hücre (in vivo) dönüşümünün ne kadar ayrıntılı olarak gerçekleştiği hala tamamen net değildir. Luo ve diğerleri, fosforlanmış bakteriyel selüloz (BC) nanolifleri üzerinde $ACP > \beta\text{-TCP} > OCP > HA$ dönüşüm dizisini doğrulamak için yakın-kenar spektroskopisi (XANES) ile kaplamalar üzerinde bazı karakterizasyonlar gerçekleştirdi ve biyomineralizasyonun temel mekanizmasına yeni bir bakış açısı kazandı. OCP'nin

HA'ya iyi bilinen dönüşümü, hidroksiapatit ve oktakalsiyum fosfatın epitaksiyal bir arayüz oluşturabildiği için kristalografik olarak kontrol edilebildiği gösterildi (Fernández *et al.* 2003).

Yazarlar, en az arayüz serbest enerji optimizasyonunu kullanarak, bu yeni OCP-HA arayüz modelini Brown (Brown 1962) tarafından önerilen daha önceki bir yapılandırma arayüz modeline dayandırdı.

Bu şekilde, HA'nın bir birim hücresinin yarısından ve OCP'nin ise bir birim hücresinin bileşiminden oluşan bir kafes yapısı meydana gelir. Bu birim kafes yapısında HA'nın [001]'i, OCP'nin [001]'ine paralel ve HA'nın [12.0]'si, OCP'nin [010] 'a paraleldir. Bu modeldeki atomların, HA ve OCP birim hücrelerindeki benzer ortamlara sahip olduğu ve HA ve OCP birim hücre parametreleri arasındaki uyumsuzluk nedeniyle, bu arabirimin dislokasyon benzeri özellikler sergilediği gösterilmiştir.

Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi-diffüz yansıma kızılötesi yansıması (FTIR-DRIFT) tekniği ile elde edilen ACP spektrumlarında, ACP'nin kemikte nano-kristalin HA (n-HA)'ya geçiş mekanizmasına daha derin bir bakış açısı kazandırmak için ayrı ayrı gözlemlenebilmesine izin verir (Brangule *et al.* 2015).

3.3.3 Gözeneklilik ve Yüzey Pürüzlülüğü

3.3.3.1 Gözeneklilik

Plazma püskürtme ile üretilmiş hidroksiapatit kaplamaların porozite oranı %3 ile %20 arasında değişmektedir. Kemik hücrelerinin biyoseramik kaplamalar üzerinde büyümesini arttırmak için yüksek gözeneklilik oranı avantajlı olsa da, kaplamaların sürtünme ve aşınma direnci gibi tribolojik davranışları üzerinde olumsuz etkisi vardır. Böylece, kaplama performansını optimize etmek için gözeneklilik oranının sıkı bir şekilde kontrol edilmesi gerekmektedir. Plazma püskürtme ile üretilmiş seramik kaplamalarda gözenek oluşumunun yaygın nedenleri arasında (Heimann 2008)

- Plazma jetinden geçip altlık malzemeye ulaşmadan önce katılaştıran veya büyük boyutlarından dolayı tamamen erimemiş parçacıkların etrafındaki büyük, küresel gözenekler oluşturması,
- Daha sonra gelen bir parçacık daha önce gelenler üzerine sıçradığında gölge etkisi. Bu lamellar katman içinde bir boşluk bırakabilir,
- Splat lamelleri arasında dar düzlemsel gözenekler ve / veya gaz boşlukları,
- Hızlı ısıtma, aşırı partikül hızları ve dolayısıyla da bozucu şok dalgalarının meydana gelmesi nedeniyle dağılan parçacıklar,
- Kısıtlı termal büzülme kaynaklı stres salınımının bir sonucu olarak soğutma sırasında oluşan sabit düzlemsel, çatlak benzeri gözenekler,
- Erimiş malzemede gazın çözünmesinden kaynaklanan gaz dolu boşluklar,
- Kısmen buharlaştırılmış parçacıkların yoğunlaşmasından kaynaklanan mikro gözenekler,
- Katılma, soğuma, harici yükleme vb. ile mikro çatlaklar ve boşlukların oluşumu sağlanır.

Hidroksiapatit bazlı kaplamaların gözenekliliği ve yüzey pürüzlülüğü, endoprotez implantların biyomedikal performansını artırılmasında önemli rol oynar. Optimum kaplama gözenekliliği ve pürüzlülük(Wintermantel *et al.* 1998), kemik hücrelerinin iç büyümesi için zorunlu gereklilikler iken, altlık / kaplama arayüzünde makro gözeneklerin birikmesi, kohezyon kuvvetleriyle birlikte kaplama yapışma mukavemetinin önemli derecede zayıflamasına yol açar.

Biyoseramik kaplamanın mikro yapısı yoğunlaştıkça, agresif vücut sıvıları ile hücre teması sırasındaki çatlama ve delaminasyon ile bozulma riski daha düşüktür (Yang *et al.* 1995).

Altlık-kaplama arayüzünün bütünlüğü ve sürekliliği implantlar için büyük önem taşıdığından, kolay kemik hücresi büyümesi için gözeneklilik ihtiyacının iki çelişkili gereksinimi ve üstün yapışma için yüksek kaplama yoğunluğuna olan ihtiyaç dikkate alınmalıdır (Graßmann *et al.* 2000).

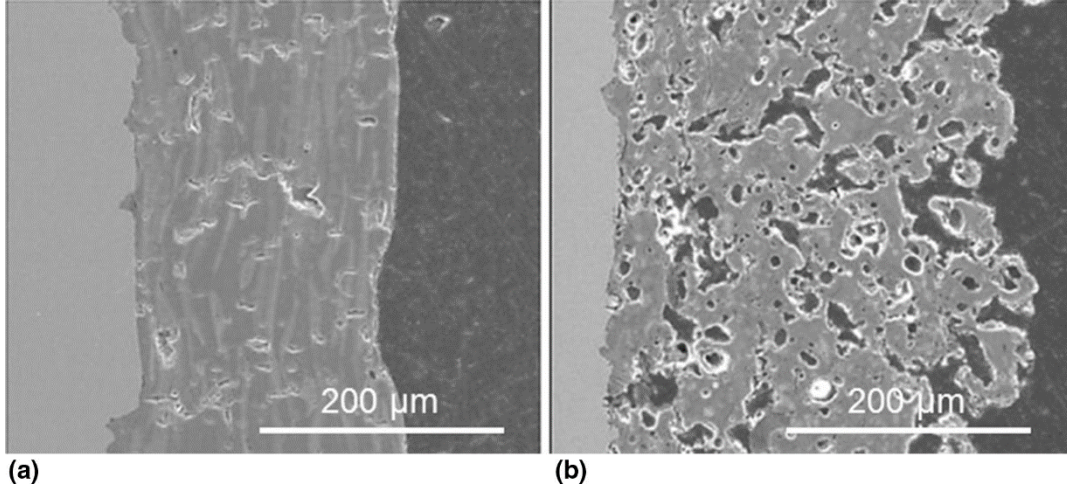
Bu, insan vücudu boyunca lenfatik sistem tarafından dağıtılacak ve istenmeyen dev hücrelerin ve fagositlerin (bakteri yiyen lökosit-yutar hücre) oluşumuyla iltihaplı tepkilere yol açtığı bilinen canlı organizmadaki kaplama partiküllerinin salınım riski düşünüldüğünde özellikle önemlidir (Lemons 1994).

Bu nedenle, çelişen iki gözeneklilik gereksiniminin dengelenmesi, uygun plazma püskürtme parametrelerinin belirlenmesi ve kontrol edilmesi açısından önemli bir zorluktur.

Çizelge 3.1'de gösterildiği gibi, gözeneklerin boyutu, kemik hücrelerinin, kaplama tabakası içine kolayca ve engelsiz bir şekilde büyümesine ve böylece implantın çevredeki kortikal kemik yatağına katı bir şekilde tutunmasına izin vermek için, en az 75 µm veya daha fazla kalınlıkta olmalıdır (Karageorgiou *et al.* 2005, Lew *et al.* 2012).

Atmosferik plazma püskürtme işlemi hidroksiapatit kaplamalarda genellikle düşük gözeneklilik ve küçük gözenek boyutları ile oldukça yoğun kaplamalara yol açtığı için, bu oldukça zor bir iştir (Şekil. 14a). Bu dezavantajı gidermek için, Kanada, Que'bec'deki Sherbrooke Üniversitesi'nde çalışan, Bouyer ve arkadaşları plazma püskürtme işleminde HA katı tozları yerine sulu bir solüsyon kullanımını araştırmışlardır. SPS (Solüsyon Plazma Püskürtme) yöntemi, kaplama hazırlamada potansiyel olarak kirletici birçok etmeni ortadan kaldırır ve 150 µm/dk kalınlığından fazla yüksek birikme oranlarına sahip kaplamaların üretilmesine izin verir (Jaworski *et al.* 2010).

Ek olarak, HA'nın ayrışması, suyun varlığı (Huang *et al.* 2010) ile önlenebilir veya en azından asgariye indirilebilir ve uygun plazma gazları, yani orta entalpi ve oksijen gibi yüksek oksitleyici potansiyele sahip bir plazma-atmosfer gaz karışımı kullanılarak yapılabilir.



Şekil 3.14 a) Geleneksek plazma püskürtme, b) Süspansiyon plazma püskürtme ile üretilmiş HA kaplamaların kesit mikroyapısı (Gross *et al.* 2009).

Elde edilen kaplamalar, hacimsel olarak %30 civarında gözeneklilik oranı ve 20 µm'den fazla gözenek boyutlarını gösterebilmektedir (Gross *et al.* 2009).

Suyun varlığına rağmen, SPS'nin gerektirdiği yüksek ısıtma seviyesi hidroksiapatit besleme stokundan hidroksit iyonlarını uzaklaştırmak için yeterlidir, bu da dehidroksilasyona neden olur dolayısıyla oksihidroksi / oksiapatit açısından zengin olan yüksek derecede duyarlı kaplamalara yol açar. Bu SPS kaplamaları, Şekil 3.14 b'de gösterilen gibi APS kaplamalarından çok daha gözeneklidir. Artan gözeneklilik, biriken kaplamanın sertliği ve elastisite modülünde bir azalmaya neden olurken, kemik hücrelerinin büyümesi için avantajlı olacaktır ve sonuç olarak implant yüzeyine yeterli kaplama yapışması tasarlanıp muhafaza edilebiliyorsa, gelişmiş bir biyouyumluluk sağlayabilir.

3.3.3.2 HA Kaplamaların Mikro ve Nano Yüzey Topografyası

Plazma püskürtme ile üretilmiş olan HA kaplamalar, diğer yöntemler ile üretilmiş kaplamalara göre yüzey özellikleri açısından önemli farklılıklara sahiptir. Diğer yöntemler ile üretilen kaplamalarda dalgalı ve çizikli, çatlaklı bir yüzey topografyasına sahip iken, plazma püskürtme ile üretilmiş kaplamalarda gözenekli, çatlaklı ve içe dışa doğru yüksek pürüzlü bir yüzey yapısı görülmektedir. Biyoseramik kaplamalar söz konusu olduğunda, hücre bağlanma ve çoğalma derecesi, yüzey pürüzlülüğünün tipine ve sayısal değerine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Uygun yüzey

nanotopografyası optimum hücre yapışması ve çoğalması için önemli bir ön koşuldur. Mikro ve nano-pürüzlü yüzeylerin genel yapısını tanımlamak için örüntüler (oransal kırılma) kavramı ortaya atılmıştır (Heimann 2011, Reisel *et al.* 2004).

Fraktal bir yaklaşım kullanarak Gentile ve ark. (Gentile *et al.* 2010), değişen pürüzlülükle benzer yüzey enerjileriyle elektrokimyasal olarak kazınmış silikon proksi yüzeyleri üzerinde hücre büyümesini incelemek için deneyler gerçekleştirdi.

Yüzey profilleri kendinden afinli fraktaller olarak bulunmuştur, ortalama pürüzlülüğü R_a , ~ 2 nm'den 100 nm'ye kadar olan aşındırma süresi ile artmıştır ve $F = 2$ 'den (nominal düz yüzey) $D=2,6$ 'ya kadar değişen fraktal boyuttadır. R_a ile 10 ila 45 nm arasında orta derecede pürüzlü yüzeyler, $D \sim 2,5$ ile Brownian yüzey topografisine yakındır. Yazarlar gözlemlenen hücre davranışını, kaba katılara adhezyon teorisi ile rastlantısal olarak dönüştürdüler. Ayrıca, büyük fraktal boyutlara sahip orta derecede pürüzlü bir yüzeyin hücre çoğalmasında elverişli olduğu sonucuna varmışlardır. Daha uygulamalı bir bağlamda, Gittens ve arkadaşları (Gittens *et al.* 2014), omur implantlarının osseointegrasyonu üzerindeki mikropürüzlülük ve nanoyapıları içeren yüzey topografyasının etkisini eleştirel bir şekilde incelemiş ve yorumlamışlardır.

Benzer şekilde, implantlar için biyoaktif kaplamalar üzerine yakın zamanda yapılan bir incelemede Zhang ve arkadaşları (Zhang *et al.* 2014), yüzeydeki mikropürüzlülüğün hem kemik ana hücresinin yapışması (osteoblast adezyonu) hem de farklılaşması üzerindeki etkisini tartışmışlardır.

Orta derecede pürüzlü titanyum yüzeyler ($4 < R_a < 7 \mu m$) üzerinde büyüyen osteoblast benzeri hücreler, hücre çoğalmasının düşük olduğunu göstermiş, ancak ALP ve kemik yapıcı (osteojenik) farklılaşmanın artmasıyla osteokalsin düzeylerinin arttığı ifade edilmiştir (Lincks *et al.* 2006).

Ayrıca, mikro-pürüzlü yüzeyler osteoblastlar üzerinde RANKL (nükleer faktör kappa-B ligandı alıcı etkinleştirici) ve bozucu alıcı (reseptör) osteoprotegerinin (OPG) yukarı regüle edilmesiyle osteoklast faaliyetini engeller. Günümüzde klinik uygulamada kullanılan implantlar, kumla temizleme, asitle aşındırma, plazma püskürtme veya lazer

yüzey modifikasyonu dahil olmak üzere çeşitli tekniklerle üretilen mikro çukurlu yüzeylere sahiptir (Oyane *et al.* 2016).

Bu mikro dokulu implant yüzeyleri, pürüzsüz implantlara kıyasla gelişmiş osseointegrasyon gösterir (Schwartz *et al.* 2011).

Yukarıda bildirilen bazı bulguların aksine, pürüzlülüğü <100 nm olan nano ölçekli yüzey topografyasının hem kemik hücresi yapışması (osteoblast adasyonu) hem de hücre çoğalması üzerinde olumlu bir etkiye sahip olduğu görülmektedir, hücreler yayılma eğilimini ve gelişmiş filipodiyal uzantıları göstermektedir. Bu, muhtemelen, 50 ila 300 nm arasında değişen uzunluklarda ve 0,5-5 nm genişliğinde, nano-ölçekli kaplama çukurlarına, kolajen lifçikleri (I fibrilleri) ve nano-kristalli fiber hidroksiapatit kristallerinin kolay bir şekilde bağlanmasından kaynaklanır. Geliştirilmiş hücre yapışmasının altta yatan mekanizması, muhtemelen nano boyutlu yüzeyler üzerinde artan protein yüzeye tutunması ile ilişkilidir (Zhang *et al.* 2014).

3.3.4 Kaplamaların Adezyon ve Kohezyon Dayanımı

Gözeneklilik ve yüzey pürüzlülüğüne ek olarak, termal olarak püskürtülmüş hidroksiapatit kaplamaların mekanik performansı büyük ölçüde metalik implant yüzeyine yapışmalarının kalitesi ile belirlenir. Kaplama ile kemik arasındaki adezyon (yapışma) derecesi, elde edilen ortopedik implantlardan belirlenebilir. Bu çalışmalardan, HA-kaplı implantların klinik başarısının sadece kaplamanın altlık implant malzemesine iyi yapışmasına bağlı olmadığı, cerrahın implantı düzgün bir şekilde yerleştirme becerisi, kortikal kemik yatağının sağlığı ve miktarı ile hastanın yaşı ve fiziksel durumu da dahil olmak üzere birçok başka faktöre bağlı olduğu anlaşılmaktadır (Heimann 2016).

Geçmişte, genellikle, yapışma mekanizması, katılaşmış parçacık çitalarının, pürüzlendirilmiş alt tabaka yüzeyinin boşlukları (pürüzleri) ile mekanik olarak birbirine kenetlenmesi olduğu varsayılırken, günümüzde kimyasal tutunma (kemisorpsiyon) ve epitaksiyal / topotaksiyal proseslerin de kaplama yapışmasına katkıda bulunan önemli mekanizmalar olduğu kabul edilmektedir (Lacombe 2005).

Sonuç olarak, kaplamaların yapışması üç mekanizma ile kontrol edilebilmektedir:

- Yüzey pürüzlülüğünün önemli bir rol oynadığı mekanik bağlanma; Altlığın yüzeyine çarpan erimiş damlacıklar yeterli plastisiteye, yüksek darbe hızına, düşük viskoziteye ve iyi ıslatılabilirliğe sahip olmalıdır. Bir seramik kaplamanın yapışma mukavemeti, çoğu durumda, kumlama veya lazerle uygulanan mikro-pürüzlendirme ile kasıtlı olarak üretilen ortalama yüzey pürüzlülüğünün (R_a) doğrusal bir fonksiyonudur. Bazı araştırma sonuçları, gerçek etki parametresinin yüzey pürüzlülüğünün fraktal boyutunun değişimi olduğunu göstermektedir (Reisel *et al.* 2004).
- Yayılma ile kontrol edilen fiziksel yapışma; Fourier yasasına göre termal yayılma artan temas sıcaklığı ile artar. Bu yapışma türü, alt tabaka ön ısıtması ile en üst düzeye çıkarılabilir. Küçük difüzyon derinliğinden (hızlı katılaşmayla üretilen) dolayı, yayılma (difüzyon) yapışması genellikle bir yapışma mekanizması olarak diğer mekanizmalar kadar baskın değildir (Heimann 2008).
- Temas yayılmalarını kontrol ederek tasarlanabilen kimyasal yapışma; Gerçek bir metalurjik bağ oluşturarak moleküler bir ölçekte yapışmayı geliştiren ince reaksiyon tabakaları oluşabilir. Ayrıca Filiaggi ve arkadaşları (Filiaggi *et al.* 1991) ve Webster ve arkadaşları (Webster *et al.* 2003) tarafından önerilen epitaksial / topotaxically koordine edilmiş katmanlar bir rol oynayabilir. Daha ayrıntılı olarak, yapışma mekanizmaları 'mikro-bağlama' ve 'makro-bağlama' olarak sınıflandırılabilir. Mikro-bağlama, çok küçük yüzey alanları boyunca, tek tek parçacık uyarısının büyüklüğü boyunca etkili olan birleştirme anlamına gelir. Makro bağlama, 10 ila 100 kat daha büyük alanları ifade eder. Makro-bağlama, dış çekme ve kanal açma yöntemleriyle üretilen makroskopik pürüzlülük veya son derece kaba taneli kumlama ile ilgilidir (Heimann 2008).

HA kaplamalarının yapışma ve / veya kohezyon kuvvetlerini tahmin etmeye yönelik yöntemler arasında, ASTM C633-13'e göre çekme testi, ASTM D3167-10'a göre değiştirilmiş soyma testi ve ASTM C1624-05 tanımlarına göre elmas uç ile çizik testi gibi standart testler bulunmaktadır. Ayrıca, ultrasonik C-tarama ve lazer şok yapışma testlerini (LASAT) içeren birçok özel tasarlanmış test bulunmaktadır (Heimann 2016).

Genel olarak, plazma püskürtmeli hidroksiapatit kaplamaların implant yüzeyine yapışması zayıftır (Porter *et al.* 2004, Yang *et al.* 1996).

Genelde yapışma mukavemeti değerleri, 35 MPa üzeri olması istenen değer altındadır (Çizelge 3.1) (Wintermantel *et al.* 1998) .

Bu durumun ortaya çıkardığı probleme çözüm olarak, ISO söz konusu standartlarda bu değeri 15 MPa'ya düşürdü (Çizelge 3.1) ("ISO 13779-2, Implants for Surgery-Hydroxyapatite. Part 2: Coatings of Hydroxyapatite," 2008).

Adezyon mekanizması, kaplamanın pürüzlendirilmiş implant yüzeyine mekanik olarak kenetlenmesi olarak kabul edilirken, adezyona yardım eden kalsiyum dititanat (CaTi_2O_5) veya kalsiyum titanatın (Perovskite, CaTiO_3) ince reaksiyon katmanlarının mevcut olabileceği iddia edilmektedir (Filiaggi *et al.* 1991, Webster *et al.* 2003).

Ayrıca, reaksiyon katmanlarının yüksek büyütmede bile (Heimann *et al.* 2006) geçirimli elektron mikroskobu ile görselleştirilmesi, herhangi bir potansiyel reaksiyon bölgesini son derece ince hale getiren, sırasıyla Ca^{2+} ve Ti^{4+} iyonlarının çok kısa difüzyon yolu uzunluklarına bağlı olarak incelikleri ile engellenir.

Araştırmacılar hala adezyona yardım eden reaksiyon katmanlarının etkinliği üzerinde durmaktadır. Bununla birlikte, bir titanyum alaşımı altlık üzerinde 900 °C'nin üzerinde biriken plazma püskürtülmüş HA kaplamalarının uzun süre tavlama, birkaç mikrometre kalınlığında ara yüzeyli bir Ca-Ti oksit tabakasının oluşumu ile sonuçlanmıştır (De Groot *et al.* 1987, Gross *et al.* 1998).

Daha yüksek bir yapışma elde etmek için, plazma jetindeki HA parçacıklarının sırasıyla, erime ve aşırı ısınma derecesi, plazma entalpisi arttırılabilir (McPherson *et al.* 1995).

Ancak burada bariz bir çatışma vardır. Yüksek plazma entalpisi kaçınılmaz olarak hidroksiapatitin termal ayrışmasının artmasına ve dolayısıyla emilme direncinin azalmasına, yani kaplamaların vücutta (in vivo) ömrünün uzunluğuna yol açar. Sonuç olarak, plazma püskürtme parametreleri ve ortaya çıkan kaplamaların mikro-yapısı, plazma jetinin sıcak çekirdekten toz parçacıklarının merkezine doğru ısı transferinin kontrol edilmesiyle optimize edilebilir . Alternatif olarak, aşındırma veya lazerle modifikasyon ile altlık yüzeyinin uygun yapışma topografyası ve mikroyapısal modellerin eklenmesini içeren başka çözümler de araştırılmalıdır. Ayrıca, HA

kaplamalara ZrO_2 gibi parçacık takviyesinin yanı sıra, çok fazla azaltılmış kalıntı gerilme durumu olan fonksiyonel derecelendirilmiş kaplamalar sayesinde gelişmiş yapışma (kohezyon) gösteren HA- TiO_2 kompozit kaplamalar ile de kaplama kohezyonu geliştirilebilir (Heimann 2016).

3.3.5 HA Kaplamalarda Kalıntı Gerilmeler

Kalıntı gerilmeler, hem mekanik özellikleri, örneğin, kaplama adezyon ve kohezyonunu, hem de kaplamaların çözünme kinetiği gibi kimyasal özelliklerini etkiler. Yüksek kalıntı gerilme seviyeleri, kristalin HA parçacıklarının yüzey serbest enerjisini değiştirir ve böylece kaplama çözünürlüğü artmaya eğilimli olur (Sherwood *et al.* 2001).

Kaplamalarda kalıntı gerilme miktarı geleneksel X-Ray, yüksek enerjili synchrotron X-ray, eğme testi, delik delme gerinim ölçer yöntemi, Raman fotoluminans piezospektroskopisi gibi yöntemler ile belirlenebilir (Heimann 2008, Heimann *et al.* 2015).

Bununla birlikte, farklı tekniklerle ölçülen gerilme seviyeleri geometrik faktörler ile de ilişkilidir ve elde edilen sonuçlar arasında doğrudan karşılaştırma yapılırken dikkatli olunmalıdır (Withers *et al.* 2001).

Plazma püskürtme ile üretilmiş HA kaplamalarda toplam kalıntı gerilme, faz dönüşümleri ile ilişkili hacim değişikliğinden kaynaklanan gerilmenin yanı sıra soğuma esnasında termal genleşme (aynı zamanda termal gerilme olarak da bilinir) katsayısındaki farktan kaynaklanan gerilmelerin toplamıdır. Hızlı soğuma esnasına oluşan gerilme büzülme nedeniyle her zaman çekme yönündedir (Matejcek *et al.* 2001, Matejcek *et al.* 2003).

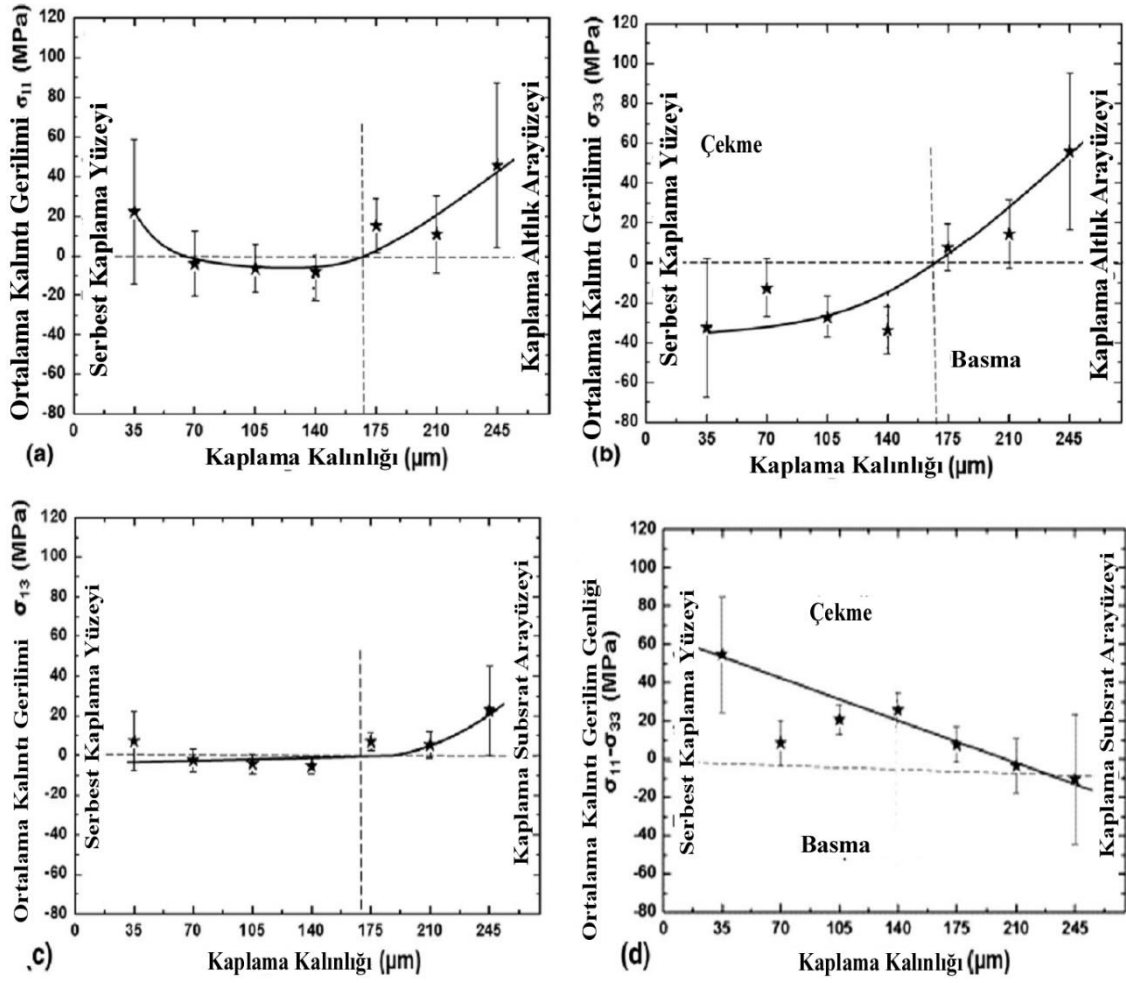
Bununla birlikte, seramik kaplama malzemelerinde tavlama gerilmelerinin küçük olması beklenir (Kuroda *et al.* 1991) ve dolayısıyla toplam gerilmeye sadece ihmal edilebilir derecede bir katkı sağlar. Bunun aksine, aşırı ısıtılmış erimiş hidroksiapatit partiküllerinin soğutulması sırasında ortaya çıkan büyük sıcaklık farkı ve seramik kaplama malzemesi ile metalik altlık arasındaki termal genleşme katsayıları arasındaki farklar, termal uyumsuzluk gerilmelerinin çok önemli olduğunu göstermektedir.

Plazma püskürtme ile üretilmiş ve herhangi bir mekanik hasara uğramamış HA kaplamalarda azami termal gerilme değeri Dietzel denklemi ile ifade edilir (Salmang *et al.*2013):

$$\sigma_c = \{Ec(\alpha_c - \alpha_s)\Delta T/(1 - \nu_c)\} + \{[(1 - \nu_s)/Es]dc/ds\} \quad (3.1)$$

Bu denklem α termal genleşme katsayısını, ν Poisson oranını, E Young modülünü, ΔT sıcaklık farkını ve d kalınlık değerini ifade eder. "c" ve "s" alt simgeleri ise sırasıyla kaplama ve altlık malzeme özelliklerini temsil eder. Gerilmenin işareti $\Delta\alpha = (\alpha_c - \alpha_s)$ denkleminin işaretine bağlıdır: $\alpha_c > \alpha_s$ için çekme gerilmeleri, ara yüzeye bitişik kaplamada basma gerilmeleri halindedir. Çekme gerilmeleri için dc/ds oranı maksimuma getirilerek, minimum değer elde edilebilir. Böylece, ν ve E değerleri verildiğinde, gerilme miktarı kaplama kalınlığının azalmasıyla azalır. Ortalama termal genleşme katsayıları hidroksiapatit için (11-12) ppm / C ve Ti6Al4V için 8.6 ppm / C olduğu için, teorik a termal kaplama kalıntı gerilimi her zaman var olup, bu da sıklıkla kaplama yüzeyine dik çatlaklara neden olur. Bu termal gerilmeleri engellemek için plazma püskürtme üretim işlemi esnasında altlık malzemelere ön ısıtma uygulanabilir. Böylece çatlak oluşumu kontrol altına alınmış olur.

Plazma püskürtmeli HA kaplamaların gerilme durumunu belirlemek için uzaysal ve derinlik çözümlemeli kırınım yöntemler kullanılarak bazı çalışmalar yapılmıştır (Ntsoane *et al.* 2016). Püskürtülen kaplamaların kalıntı gerilme durumu, hem geleneksel x-ışını (8 keV) hem de elektron hızlandırıcı (synchrotron) radyasyonu (11 ve 100 keV) kırınımı, $\sin^2\Psi$ tekniği kullanılarak belirlenmiştir. Sonuçların birkaçı Şekil 3.15’de gösterilmiştir.



Şekil 3.15 Plazma püskürtme ile üretilmiş bir HA kaplamada kalınlığa bağlı olarak Cauchy gerilme tensörü σ_{11} (a) ve σ_{33} (b) bileşenleri ve kesme gerilmesi tensörü σ_{13} (c), (d) kalıntı gerilme genliği ($\sigma_{11} - \sigma_{33}$) (Ntsoane *et al.* 2016).

$\Delta\alpha$ 'nın pozitif işaretli olduğu durumlarda beklendiği gibi, Cauchy gerilme tensör bileşenleri σ_{11} ve σ_{33} 'ün her ikisi de kaplama-altlık ara yüzüne bitişiktir, ancak kaplamanın ilk 80 μm 'si içinde sifıra kadar düşer (Şekil 3.15'a ve b). Ardından, bileşen σ_{11} , serbest kaplama yüzeyinde + 20 MPa ile tekrar çekme gerilmesi oluşturur ve biriken kaplama kalınlığı ile biraz artar. Tersine, kaplama-altlık arayüzündeki gerilme bileşeni σ_{33} , serbest kaplama yüzeyinde yaklaşık olarak -30 MPa'lık bir basınçla yavaş bir şekilde düşer. Şekil 3.15 c'de gösterilen kesme gerilmesi tensörü bileşeni σ_{13} , aynı şekilde +20 MPa ile kaplama-altlık arayüzüne yakın gerilmeye sahiptir ve ilk 80 μm içinde sifıra kadar düşer. Bundan sonra, kaplama kalınlığının kalan kısmı için serbest kaplama arayüzüne kadar nötr kalır. Ek olarak, Şekil 3.15 d'de gösterildiği gibi, gerilim

genliği ($\sigma_{33}-\sigma_{11}$), kaplama-altlık ara yüzüne bitişik sıfırdan artma ve serbest kaplama yüzeyine kadar gerilme olan +60 MPa'lık maksimum çekme gerilmesi ile, tam olarak doğrusal bir trendi takip eder.

Sonuç olarak, kaplamadaki kalıntı gerilme oluşumunu etkileyen ana stres bileşeni σ_{33} 'tür. Ampirik Dietzel denkleminde (3.1) beklendiği gibi, biriken kaplamanın ilk 80 μm 'si içinde, kalan gerilmenin çekme yönünde olduğu bulunmuştur. Daha fazla artan kaplama kalınlığı ile, gerilme yönü basmaya dönüşür. Bu, basma gerilmesinin çatlak oluşumunu engellediği için kaplama bütünlüğü için faydalıdır. Bu bulgular Tsui ve arkadaşları (Tsui *et al.* 1997, Tsui *et al.* 1998) ve Cofino ve arkadaşlarının (Cofino *et al.* 2004) daha önceki çalışmaları ile de uyumludur.

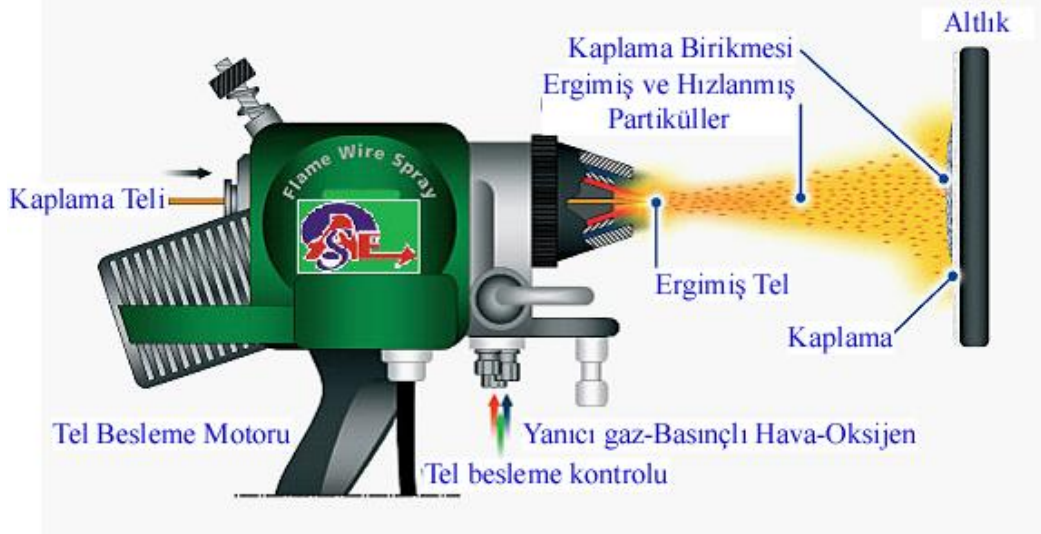
4. TERMAL PÜSKÜRTME TEKNİKLERİ

Termal püskürtme yöntemi, metalik veya metalik olmayan kaplama uygulamaları grubu için yaygın bir tanımdır. Bu kaplama yöntemleri üç gruptan oluşur. Bu yöntemler alev püskürtme, elektrik ark püskürtme ve plazma püskürtmedir. Kullanılan kaplama malzemesi (toz, tel, çubuk) ergimiş veya yarı ergimiş hale enerji kaynakları kullanılarak getirilir ve hammaddeler üretilmek istenen kaplama türüne göre seçilir. Oluşturulan enerji kaynağına beslenen toz veya tel yarı ergiyik hale geçer daha sonra altlık malzeme üzerine doğru belirli bir hız ve sıcaklıkta püskürtülür (Herman *et al.* 1996).

Ergimiş veya yarı ergimiş partiküllerin yüzeye çarpmasıyla birlikte altlık malzeme ile arayüzeyde mekanik bir bağlanma oluşur. Altlık malzemeye püskürtülen parçacıkların üst üste çarpması ve birbirine bağlanması ile altlık malzeme üzerinde hızlı bir şekilde soğuyarak kaplamayı oluşturur. Kaplama malzemesi, kaplama tekniği ve uygun parametreler, malzeme yapılarına göre ayarlanır. Örneğin bir seramik kaplama prosesi gerçekleştirilecek ise sıcaklık ve püskürtme hızları metallere göre çok daha yüksek seçilmelidir. Bu tarz bir uygulama için ise plazma veya yüksek hızlı oksijen yakıtlı püskürtme prosesi (HVOF) tercih edilmelidir. Ergime noktası düşük ve oksit olmayan metalik kaplamalar ise partikül sıcaklığının daha düşük olduğu ark püskürtme ya da alev püskürtme yöntemi kullanılarak kaplanabilir (Easter 2008, Pierre *et al.* 2014).

4.1 Alev Püskürtme Tekniği

Alev püskürtme yöntemi kronolojik olarak ilk geliştirilen termal püskürtme tekniklerinden olup, ilk başlarda düşük ergime sıcaklığına sahip metallerin kaplanmasında (kalay, kurşun gibi) kullanılmıştır. Daha teknolojik gelişmelerle birlikte ergime noktası yüksek refrakter metaller ve hatta seramik kaplamaların üretiminde de tercih edilmeye başlanmıştır. Püskürtmede kullanılan malzemeler tel ya da toz halinde olabilir. Toz ve tel formunda kullanılabilen püskürtme malzemeleri püskürtme tabancasının içinden geçirilir ve organik yakıtın yanması sonucu meydana gelen yüksek sıcaklık ile ergitilirler (Easter 2008).



Şekil 4.1 Alev püskürtme yöntemi (İnt.Kyn.1).

Asetilen, metil-asetilen, propadien, propan, propilen ve doğal gaz gibi yakıtlar oksijen ile birlikte bu teknikte kullanılan yakıtlardır. Ergimiş parçacıklar altlık malzemeye çarpacak şekilde hız kazandırabilen basınçlı hava ile altlık malzeme yüzeyine gönderilirler. 2480 °C'nin altında ergime derecesine sahip olan tüm malzemeler bu sistem ile kaplanabilmektedir. Püskürtme tekniği oranları genellikle 0,5-9 kg/saat aralığında değişmektedir, fakat bu oran düşük ergime noktasına sahip metallerde daha yüksektir. Altlık malzemedeki sıcaklık değerleri kullanılan alev püskürtme tekniğindeki alevden dolayı 100-160 °C aralığında değişmektedir (Easter 2008, Herman 1988).

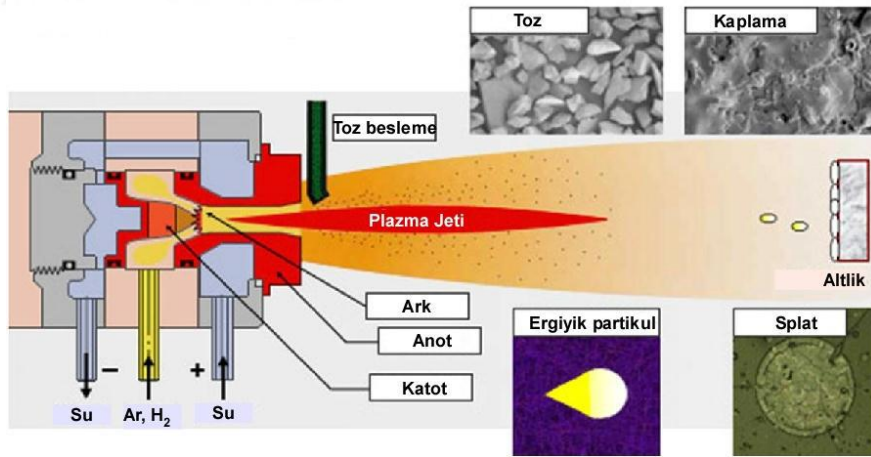
Bu teknikde 1-3 mm arasında değişen kaplama kalınlıkları elde edilebilmektedir. Özellikle silindir ve geniş yüzeylerin kaplanmasında yaygın olarak kullanılır. Diğer tekniklerle karşılaştırıldığında düşük proses sıcaklığına ve düşük püskürtme hızlarına sahiptir. Bu teknik ile yüksek poroziteli ve düşük yapışma mukavemetlerine sahip kaplamalar elde edilmektedir. Diğer yöntemlere nazaran alev sprej (püskürtme) tabancaları hafif, kompakt ve ucuzdur (Easter 2008).

4.2 Atmosferik Plazma Püskürtme (APS)

Katı haldeki bir malzemede atomlar arasındaki bağ enerjisi atomların sahip olduğu enerjiden çok yüksektir ve dolayısıyla atomların hareketleri çok azdır. Atomlara çeşitli yöntemlerle enerji aktarıldığında atomların enerjisi bağ enerjisinin üstüne yükselir ve

hareket artar. Bu durum sonucunda malzeme faz değiştirerek önce sıvı daha sonra da gaz haline geçiş yapar. Gaz halindeki atomların enerjisi yükselmeye devam ettiğinde elektronlar çekirdekten kurtularak serbest kalabilir. Bunun sonucunda malzeme pozitif yüklü iyonlar ve negatif yüklü elektronlar içeren bir hale gelir. Ortaya çıkan bu yeni faz plazma olarak isimlendirilir. Sonuçta plazma, en yaygın tanımıyla iyonize gazlara verilmiş isimdir ve genellikle maddenin dördüncü hali olarak adlandırılır. Plazma püskürtme tekniğinin çalışma prensibi biriktirilecek malzemelerin oluşturulan plazma içerisinde ergitilmesine dayanır (Herman 1988, Ohmori 1996, Pierre *et al.* 2014).

Bir plazma püskürtme ünitesi güç kaynağı, gaz kontrol birimi, soğutma sistemi, toz besleme sistemi ve bir plazma tabancası gibi ekipmanlardan oluşmaktadır. Sistemin en önemli parçası şekil 4.1’de sergilenen plazma tabancasıdır. Plazma alevi bir doğru akım aksının tungsten katod ile plazma tabancası içinde bulunan bir bakır nozül arasında hareket etmesi ile üretilir. Oluşan elektrik arkı argon, hidrojen, helyum, nitrojen gazları veya bir gaz karışımı ile nozül içerisinde dengede tutulur. Gaz akışı vasıtasıyla plazma jeti sıcaklığı artırılır, hızlandırılır ve bu gazların bir kısmı plazma jetini oluşturmak için ark içerisinde iyonize olur (Pawlowski 2008).



Şekil 4.2 Plazma püskürtme yönteminin şematik gösterimi (Pawlowski 2008).

Plazma terimi yüksek sıcaklıkta atomların iyonizasyonu için serbestçe eşit yoğunlaşma bulunan pozitif ve negatif şarjların taşındığı bir toparlanma durumunu ifade eder.

12000 K veya daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında plazma çekirdek bölgesi meydana gelir, fakat nozüle olan uzaklığın bir fonksiyonu olarak bu bölge aniden azalma gösterir. Toz parçacıkları bir taşıyıcı gaz vasıtasıyla plazma jeti içerisine beslenir, plazma jeti

içerisinden geçen toz parçacıkları ergir veya yarı ergir ve kaplanacak yüzeye doğru hızlıca hareket eder ve çarparak yüzeyde katı duruma gelir. Toz parçacıklarının hızı toz besleme hızına bağlı olarak 600 m/s değerine kadar ulaşabilmektedir. Fiziksel olarak proses birçok operasyon parametresi ile kontrol edilebilir. Yüzey pürüzlülüğü, porozite oranı, yapışma mukavemeti, kalınlık gibi birçok kaplama karakteristiği bu parametrelerin tercihi ile değişebilir (Pierre *et al.* 2014).

Plazma püskürtme metalik ve metalik olmayan toz malzemelerini kapsayan çok geniş bir plazma püskürtme malzeme çeşitliliğinde kullanılabilir. Ni, Co esaslı yüksek ergime noktasına sahip oksidasyona ve korozyona dirençli metalik kaplamalar, WC-Co-Cr vb. aşınmaya dirençli kaplamalar ve Alumina, YSZ gibi seramik kaplamalar plazma püskürtme yöntemi ile başarılı şekilde üretilebilmektedir.

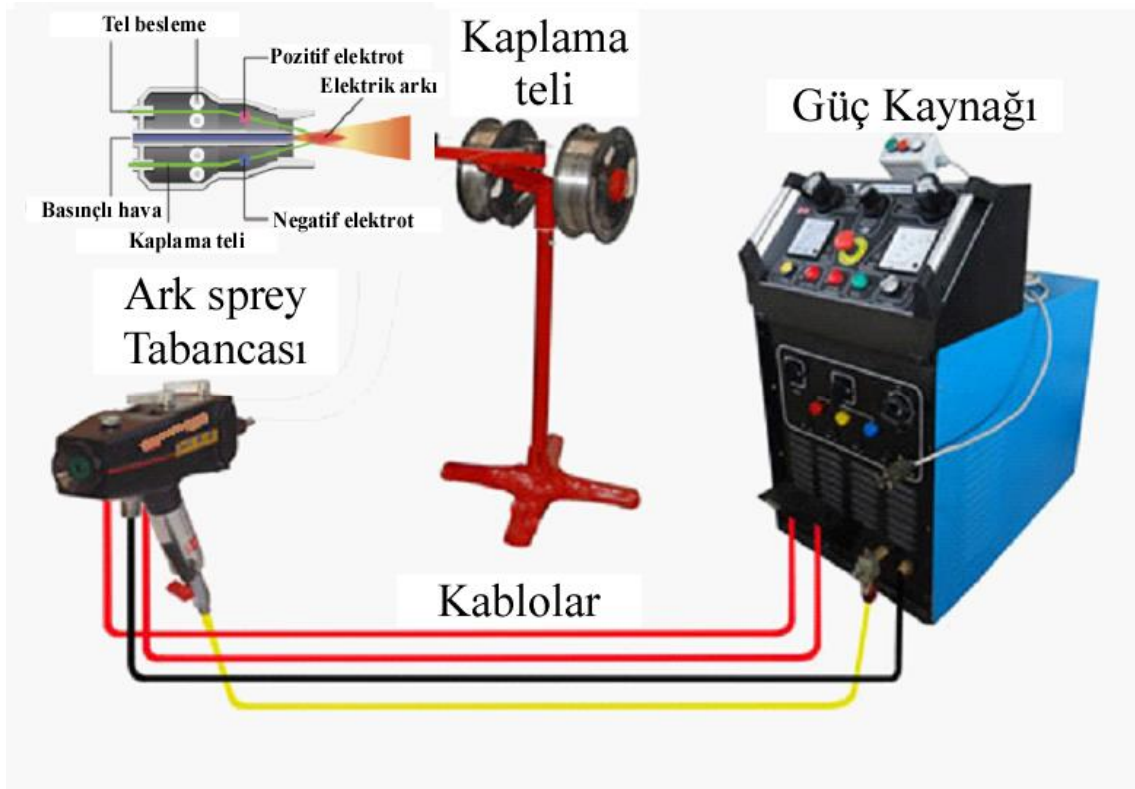
4.3 Elektrik Ark Püskürtme Yöntemi (EAS)

Bu kaplama tekniğinin temel esası iki zıt kutuplu olan tellerin birlikte beslenirken iki farklı elektriksel kutup yardımıyla (anot ve katot) ark oluşturulması ve kaplama malzemesinin ortaya çıkan enerji ile ergimesi esasına dayanmaktadır. Tellerin birbirini kesmesiyle kontrollü bir ark meydana gelir. Bu proses için işlem sıcaklığı 4000 – 5000 °C ve partikül hızı 40- 50m/s arasında değişmektedir (Easter 2008).

Elektrik ark püskürtme, kaplama malzemesi olarak sadece elektrik iletkenliği olan ve tel formunda üretilebilen malzemelerin kullanıldığı bir kaplama işlemidir. Uygulamalarda kullanılan teller genellikle saf veya alaşımlı metalik malzemeler veya seramik esaslı parçacıklar içeren özlü tellerdir. Elektrik ark püskürtme, diğer termal püskürtme tekniklerine göre birçok avantaja sahiptir. Bu avantajlar; yüksek püskürtme oranı ve yüksek verimlilik, kontrol parametrelerinin az sayıda olmasına bağlı olarak kolay kullanım, düşük yatırım ve işletim maliyeti, uygulamada altlığın biçiminin bozulmaması, elektrotlar için su soğutmaya ihtiyaç duyulmaması, boyutsal kullanım kolaylığı sağlaması ve yüksek kalitede kaplama üretimine imkan sağlamasıdır. Elektrik ark püskürtme, malzeme yüzeyine aşınmaya ve korozyona dirençli, metalik esaslı kaplama üretmek için kullanılan bir prosestir. Yüksek hızda ve kalitede kaplama üretmesi, kolay ve mobil uygulanabilmesinden dolayı birçok endüstriyel alanda

kullanımı artan bir termal sprey yöntemidir (Easter 2008, Pierre *et al.* 2014).

Elektrik ark püskürtme yöntemi, yatırım maliyetinin düşük olması, geniş bir yelpazede kaplama üretebilmeye imkan tanınması açısından elverişlidir. Üretilen kaplamalar, klasik çinko kaplamaya seçenek olarak korozyon amaçlı uygulamalardan, aşınmaya maruz kalan malzemelerin tekrar kullanılabilir hale getirilmesine kadar birçok değişik uygulamalarda kullanılmaktadır.



Resim 4.3 Elektrik Ark Püskürtme Araçları ve Ark Oluşumu (İnt.Kyn.2).

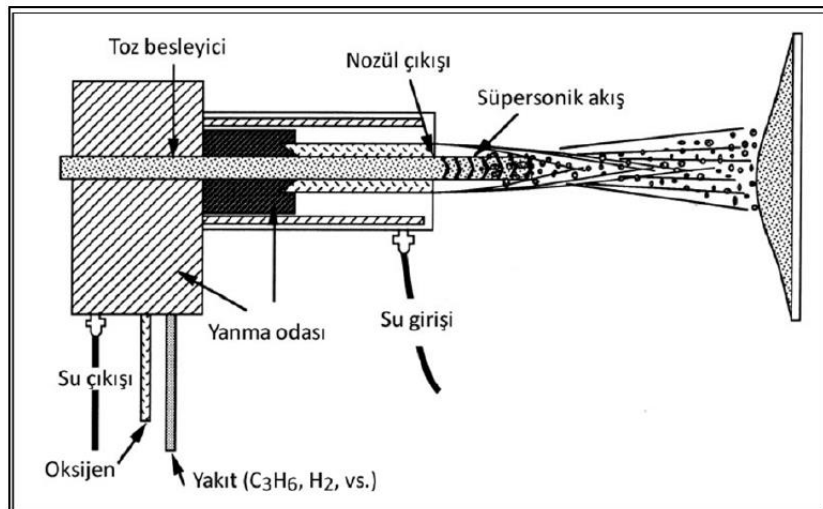
4.4 Yüksek Hızlı Oksi Yakıt Püskürtme (HVOF)

HVOF termal püskürtme methodu toz halindeki malzeme, yakıt görevi gören bir gazın oksijenle yakılması sonucu ortaya çıkan ısıyla ergitilir ve basınçlı hava yardımıyla çok yüksek hızlarda kaplanacak yüzeye püskürtülür. Tozlar yanma odasında aleve maruz kalarak, ergime noktalarına ve toz ekleme hızına bağlı olarak ergimiş veya yarı ergimiş hale gelirler. HVOF işleminde püskürtülen partiküllerin sıcaklığı 2300 °C ile 3000 °C arasındadır. Ergimiş veya yarı ergimiş parçacıklar daha sonra 1350 m/s'ye varan

süpersonik hızlarda tabanca nozülünden kaplanacak malzemeye doğru püskürtülürler (Stokes 2003, Thorpe *et al.* 2000).

HVOF işleminde yüksek hacimli yanıcı gazlar (oksijen ve yakıt) yanma odasına eklenmektedir. Yanan gazlar 8 ile 30 cm uzunluğundaki nozülünden geçerek torkun ucundan çıkar. Gaz akışı ve yüksek sıcaklıktaki yanma ile birlikte oluşan gaz akış hızı 1525 ile 1825 m/sn arasında değişmektedir. Alevin üretilebilmesi için gaz haldeki oksijenin yanında etilen, propilen, propan ve doğal gaz gibi hidrokarbonlar kullanılmaktadır. Öte yandan kerosen gibi sıvı haldeki hidrokarbonların da kullanıldığı teknikler mevcuttur (Stokes 2003, Thorpe *et al.* 2000).

HVOF sistemleri yanma odasındaki basınca göre iki ana gruba ayrılır. Birinci tip teknikte yanma odası basıncı 35 psi olmakla birlikte ısı, 527 MJ'e kadar çıkmaktadır. Hiper hızlı olarak adlandırılan ikinci tip teknikte ise yanma odası basıncı 90 ile 120 psi arasında değişmektedir. Ulaşılan ısı değeri ise yaklaşık 1GJ'dür. Bu teknikte yakıt olarak kerosen, yardımcı gazlar ise hava veya oksijendir. HVOF tabancalarında, basınç altında yakılan yakıt/oksijen kompozisyonlarını hızlandıran yanma odaları ve yüksek hızlı gaz akışının geçtiği nozül hava ya da su ile HVOF tabanca tasarımının temel özelliklerini gösteren şematik gösterimi Şekil 4.3'de verilmiştir. Su soğutma, toz besleyici, yanan gazların süpersonik hızlara çıkmasını sağlayan nozül tekniğinin temel parçalarıdır.



Şekil 4.4 HVOF tabanca tekniği (Pawlowski 2008).

HVOF ile elde edilen gaz hızı, alev ya da plazma püskürtmeye göre daha yüksektir. Gaz hızının yüksek olması partikül hızının da artmasına neden olmaktadır. Böylece kaplamanın yoğunluğu ve yapışması diğer termal püskürtme tekniklerine göre daha iyidir. Ayrıca parçacık sıcaklığının diğer tekniklere kıyasla daha düşük olması partiküllerin ergime ve oksidasyon derecesini de düşürmektedir. Parçacıklarda ergime olmaması sonucunda HVOF ile elde edilen kaplamalarda yüksek yoğunluklu yapı elde edilemeyeceği düşünülmektedir. Ancak yüksek gaz hızından dolayı ergimemiş partiküller kaplanacak yüzeye hızla çarptıklarından dolayı hasarlı olarak yüksek yoğunluklu kaplamalar üretilmektedir (Stokes 2003, Thorpe *et al.* 2000).



5. MATERYAL ve METOT

Bu çalışmada HVOF ve plazma sprej yöntemi kullanılarak biyouyumlu HA ve kütlece %10, 20, 30 TiSZ katkılı HA+TiSZ kompozit kaplamalar Mg altlık üzerine tek katman olarak ve HVOF ile üretilmiş Titanyum kaplamalar üzerine çift katman olmak üzere üretilmiştir. Kaplama üretiminde kullanılan tozlar ve üretilen kaplamalar XRD ve SEM ile karakterize edilmiştir. Ayrıca üretilen kaplamaların SBF içerisinde elektrokimyasal korozyon deneyleri yapılmış ve korozyon davranışları belirlenmiştir. Korozyon deneyleri sonrası kaplamalardaki değişimler yine XRD ve SEM kullanılarak incelenmiştir. Kaplamaların adezyon ve kohezyon mukavemetlerini incelemek için Rockwell-C adezyon ve çizik testleri uygulanmıştır.

5.1 Altlık Malzeme ve Kaplama Tozları

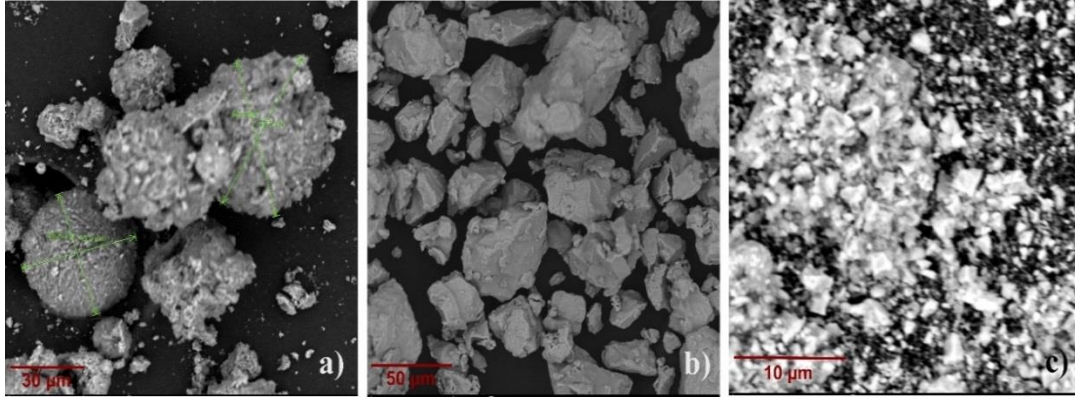
Bu çalışmada kaplama üretimi için 1 cm^2 boyutunda, 3 mm kalınlığında Mg altlıklar kullanılmıştır. Kullanılan Mg altlıklardan iki farklı noktadan alınan EDS analizi sonuçları Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1 Mg altlık malzeme kimyasal bileşimi (%ağ).

	C	O	Mg	Mn	Total
Mg-altlık	14.02	3.42	81.78	0.78	100.00
	14.48	5.40	79.40	0.72	100.00

Altlık malzeme yaklaşık ağırlıkça %80 oranında Mg, %14 C, az miktarda O ve Mn içermektedir. C ilavesi Mg ve alaşımlarında tane inceltici olarak ilave edilmekte ve yaygın olarak kullanılmaktadır.

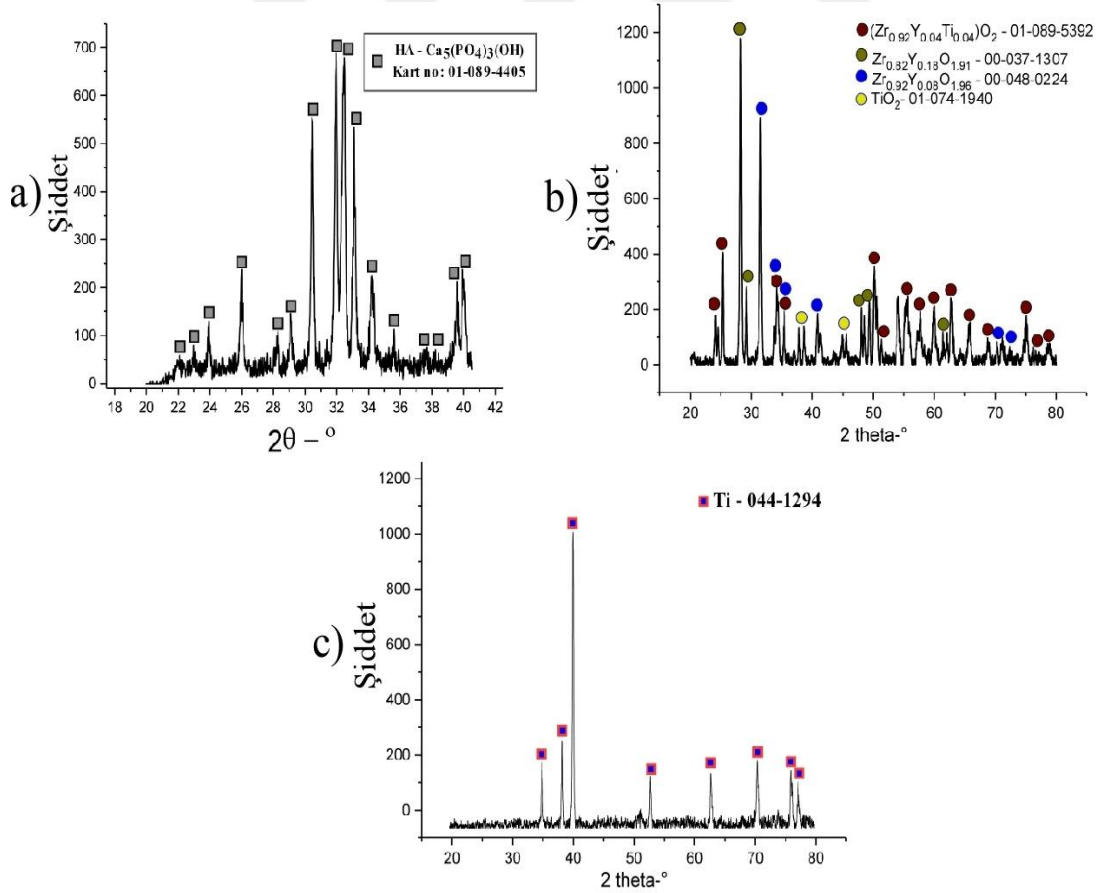
Kaplamaların üretiminde püskürtmeli kurutma yöntemi ile üretilmiş yapay HA, Ticari olarak üretilen Metco 143 $\text{ZrO}_2\text{18TiO}_2\text{10Y}_2\text{O}_3$ ve Metco 4010 %99.5 Ti tozları kullanılmıştır. Şekil 5.1’de kaplama üretiminde kullanılan tozlara ait SEM resimleri görülmektedir.



Şekil 5.1 Kaplama üretiminde kullanılan tozlara ait SEM resimleri, a)HA, b)Ti, c)TiSZ.

HA tozları küresel ve karmaşık şekilli, Ti tozları keskin kenar ve köşeli, TiSZ tozları da karmaşık şekildedir. Temin edilen tüm tozlar termal püskürtme işlemi için gerekli olan akıcılığa sahiptir.

Şekil 5.2’de ise kaplama öncesi tozlardan elde edilen XRD analiz sonuçları görülmektedir.

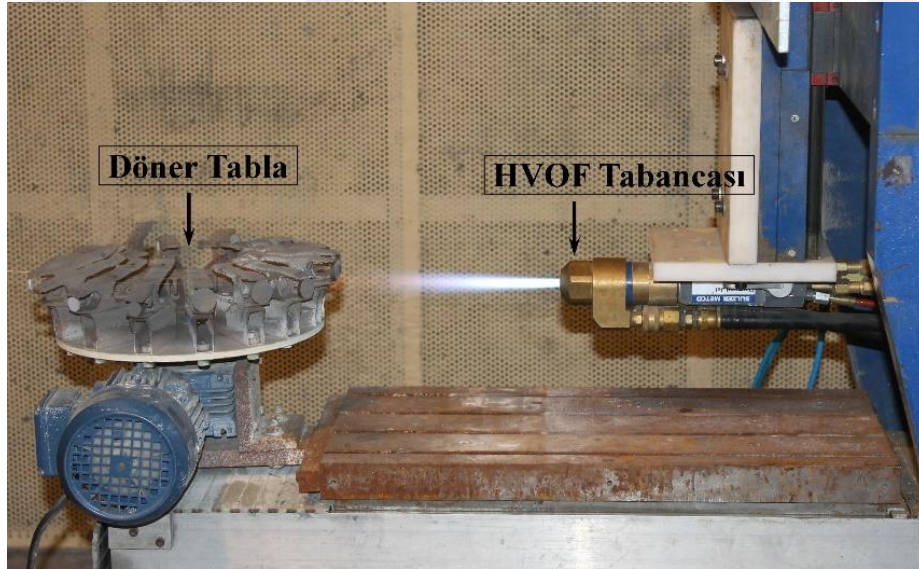


Şekil 5.2 Tozlara ait XRD kırınım desenleri, a)HA, b)TiSZ, c) Ti.

XRD analizi sonuçları incelendiğinde HA tozunun $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ fazını ihtiva ettiği, TiSZ tozunun ise $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ve ZrO_2 'un oluşturmuş olduğu 4 farklı bileşenden meydana geldiği, titanyum tozunun farklı bir faz ihtiva etmediği anlaşılmıştır.

5.2 Kaplamaların Üretimi

Kaplama üretimi öncesinde Mg esaslı altlık malzemeler, kaplamaların yapışma mukavemetini arttırmak ve temiz bir yüzey elde etmek amacıyla kumlama işlemine tabii tutulmuştur. 1 cm^2 boyutunda kesilen altlık malzemeler çift taraflı bant yardımı ile bir plakaya yapıştırılmış ve 200 mesh alumina kumu kullanılarak 5 dk süre ile kumlama işlemine tabii tutulmuştur. Kumlama sonrasında temiz bir yüzey elde etmek amacıyla altlık malzemeler ultrasonik banyoda teknik ethanol içerisinde 30 dk süre ile temizlenmiştir. Kumlanan ve temizlenen altlıklar HVOF ile titanyum kaplamaların üretimi amacıyla döner tablaya yerleştirilmiş ve HVOF tabancası da üç eksenli hareket edebilen bir CNC tablaya bağlanmıştır. Resim 5.1'de DJ2600 HVOF tabancası ve kaplama üretim düzeneği görülmektedir.



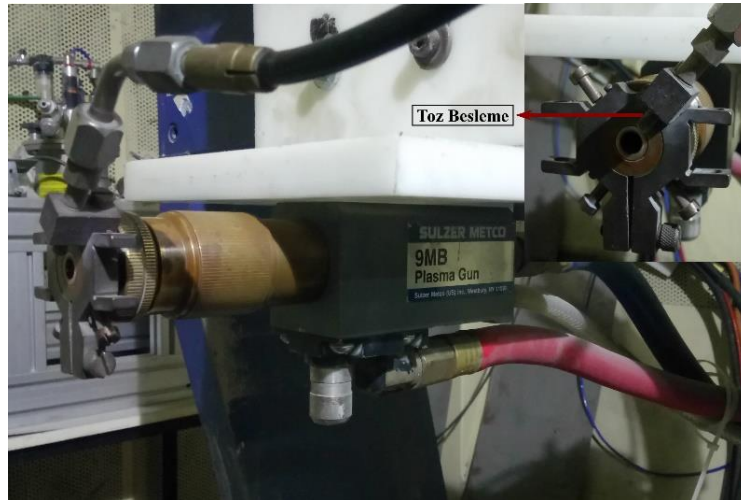
Resim 5.1 HVOF kaplama üretim düzeneği.

Titanyum ara katman kaplamalar propan, hava ve oksijen yanmalı Metco DJ2600 HVOF tabancası kullanılarak başarılı şekilde üretilmiştir. Titanyum tozlarının HVOF alevine beslenmesinde Metco 9MPE toz besleme ünitesi kullanılmıştır. HVOF üretim parametreleri Çizelge 5.2'de görülmektedir.

Çizelge 5.2 Titanyum ara katman kaplamaların üretim parametreleri.

HVOF parametreleri	Titanyum
Toz besleme Hızı(gr/dk)	10
Sprey Mesafesi(mm)	250
Propan akış oranı(Scfh)	40
Oksijen akış oranı(Scfh)	24
Hava akış oranı(Scfh)	50
Tabla Dönüş Hızı(Hz)	50
Sprey açısı(°)	90

Biyoseramik üst katman kaplamaların üretiminde kullanılmak üzere HA ile kütlece %10, 20 ve 30 TiSZ ihtiva eden tozlar 4 saat kuru olarak karıştırılmıştır. Homojen olarak karışması sağlanan tozlar döner tablaya yerleştirilmiş titanyum kaplamalı ve kaplamasız Mg altlık malzemeler üzerine Metco 9MB plazma tabancası kullanılarak plazma püskürtme işlemi ile püskürtülmüş ve biyoseramik kaplamalar başarılı şekilde üretilmiştir. Resim 5.2’de Metco 9MB plazma tabancası görülmektedir.



Resim 5.2 Metco 9MB plazma püskürtme tabancası.

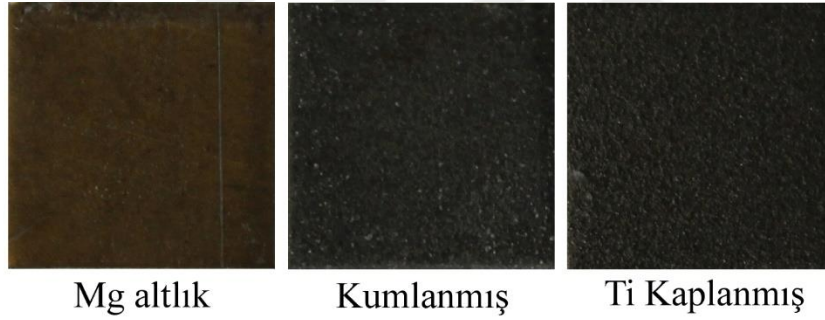
Çizelge 5.3’de plazma püskürtme işlem parametreleri verilmiştir. Plazma oluşturmak için Argon ve Hidrojen gaz karışımı, toz besleme için ise Argon taşıyıcı gazı

kullanılmıştır. HA ve HA+TiSZ tozlarının plazma jetine beslenmesinde ise Metco 5MPE toz besleme ünitesi kullanılmıştır.

Çizelge 5.3. Seramik kaplamaların üretiminde kullanılan plazma püskürtme parametreleri.

Plazma Sprey Parametreleri	
Akım (A)	400
Birincil Gaz, Ar (scfh)	90
İkincil Gaz, H ₂ (scfh)	15
Taşıyıcı gaz akışı, Ar (scfh)	13,5
Sprey mesafesi (mm)	75
Tabanca hızı (mm/min)	200
Tabla dönüş hızı (Hz)	40

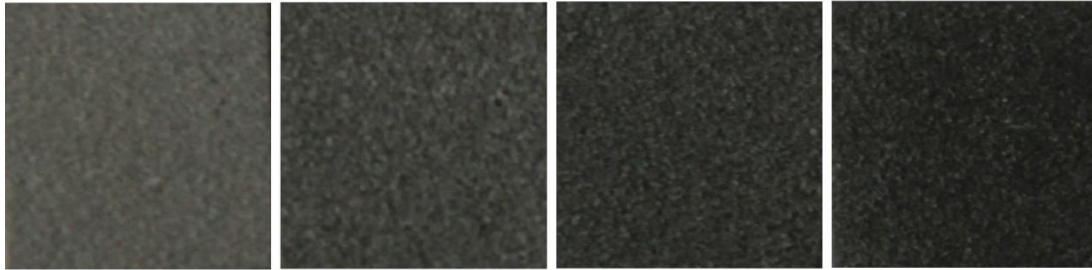
Resim 5.3’de üretim aşamalarında altlık malzemenin görünümü verilmiştir.



Mg altlık

Kumlanmış

Ti Kaplanmış



HA

HA+%10TiSZ

HA+%20TiSZ

HA+%30TiSZ

Resim 5.3 Üretim aşamalarında numune yüzeylerinin görünümü. TiSZ katkısı ile numune yüzeyleri koyulaştı.

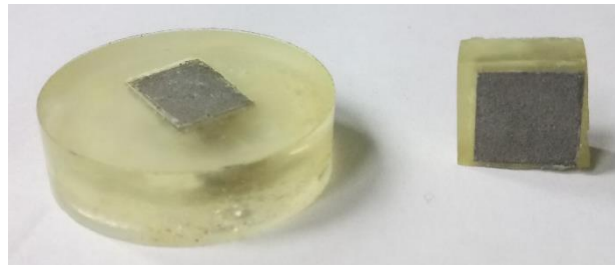
5.3 Kaplamaların Karakterizasyonu

5.3.1 Mikroyapı ve Faz Analizi

Kullanılan tozların, üretilen kaplamaların korozyon testleri öncesi ve sonrası faz yapılarını ve değişimleri belirlemek amacıyla XRD analizleri numune yüzeylerinden yapılmıştır. Kaplamaların mikroyapısal ve elemental analizi için EDS ekipmanlı Elektron mikroskopları kullanılarak kaplama kesitlerinden ve yüzeylerinden görüntüler alınmıştır. Kaplamalar elektron mikroskobunda incelenmeden önce metalografik numune hazırlama işlemlerine tabii tutulmuştur. Öncelikle kaplama numuneleri dik olarak kalıba yerleştirilerek soğuk bakalite alınmıştır. Daha sonra kurutulan numuneler 320, 500, 800, 1200, 2500 mesh zımparalar ile parlatma işlemi yapılmıştır. 1 mikronluk elmas solüsyon ile parlatma keçesinde son zımparalama işlemi uygulanmış ve numuneler mikroyapı incelemesi için hazır hale getirilmiştir. Elektron mikroskobunda incelenmeden önce ise numunelerin yüzeylerinde iletkenlik sağlamak amacıyla platin kaplama işlemi yapılmıştır.

5.3.2 Elektrokimyasal Korozyon Testleri

Kaplamaların korozyon testlerini yapmak amacıyla Mg altlıkların arkasına lehim ile civata tutturulmuş ve korozyon testleri için gerekli iletkenlik sağlanmıştır. Civata lehimlenen altlık malzemelerin kaplamalı yüzeyleri çift taraflı bant ile kapatılarak kaplama yüzeyine bakalit sızması önlenmiştir. Bu işlemler sonrasında numunler soğuk bakalite alınarak korozyon testleri için numune hazırlama işlemi tamamlanmıştır. Resim 5.4’de korozyon deneyleri için hazırlanan bakalite alınmış numune görülmektedir.



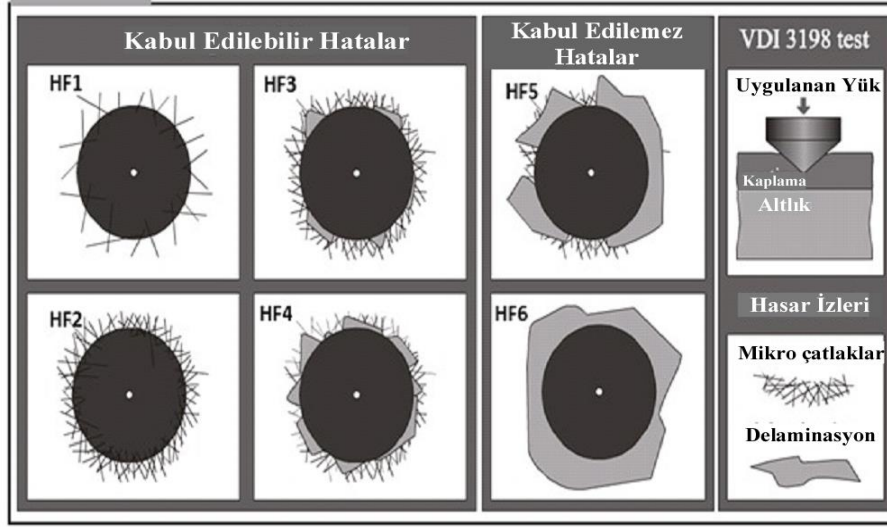
Resim 5.4 Bakalite alınmış korozyon deneyi numunesi.

Elektrokimyasal korozyon deneyleri Gamry reference 600 potansiyostat/galvanostat ZRA ve Echem Analyst Soft yazılımı ile karakterize edilmiştir. Korozyon deneylerine başlamadan önce kaplanan numuneler 35 °C’de 15 dk aseton, 15 dk etanol ve 15 dk çift distile edilmiş su ile ultrasonik olarak temizlendikten sonra 50 °C’de etüv de 1 saat bekletilerek kurutulmuştur.

Temizlenen numuneler SBF çözeltisinde 1 saat bekletilerek kararlı hale gelmesi sağlanmış ve arkasından aynı çözeltide 37 °C de potansiyodinamik korozyon deneyleri başlatılmıştır. Referans elektrot olarak Ag/AgCl, karşıt elektrot olarak ise 1 cm²’lik Pt levha kullanılmıştır SBF sıvısı NaHCO₃, MgCl₂·6H₂O, CaCl₂·2H₂O, K₂HPO₄·3H₂O, Na₂SO₄, KCl, NaCl, NaN₃ den oluşmaktadır. Elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel eğrilerinden korozyon akımı (I_{corr}), korozyon hızı, Polarizasyon direnci (R_p) ve korozyon potansiyeli (E_{corr}) değerleri tesbit edilmiştir. Daha sonra korozyon akımının yüzey alanına bölünmesiyle korozyon akım yoğunluğu (i_{corr}) bulunmuştur. Herbir işlem için 3 deney yapılarak aritmetik ortalama alınmıştır.

5.3.3 Rockwell-C Yapışma Testleri

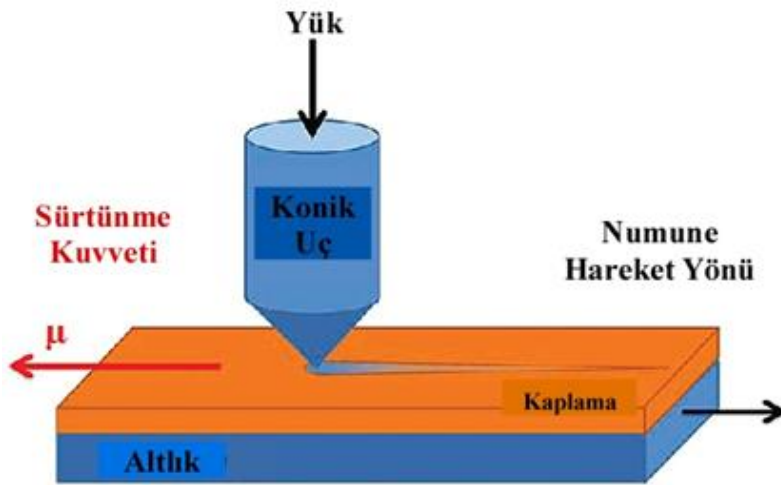
Tek ve çift katman olarak üretilen HA, HA+TiSZ kompozit biyoseramik kaplamaların magnezyum altlığa yapışma davranışını karakterize etmek amacıyla Daimler-Benz Rockwell-C indentasyon testi (VDI 3198) kullanılmıştır. Testler 980 N yük uygulanarak gerçekleştirilmiştir. İndentasyon sonrası SEM ile numune yüzeyleri incelenmiş ve VDI 3198 standardına göre kaplamaların yapışma mukavemetlerinin kabul edilebilir olup olmadığı değerlendirilmiştir. Şekil 5.3’de bu standarda göre kabul edilebilir olan ve olmayan hataların görüntüsü verilmiştir.



Şekil 5.3 VDI 3198 standardına göre hataların görünüşleri (Vidakis *et al.* 2003)

5.3.4 Çizik Testleri

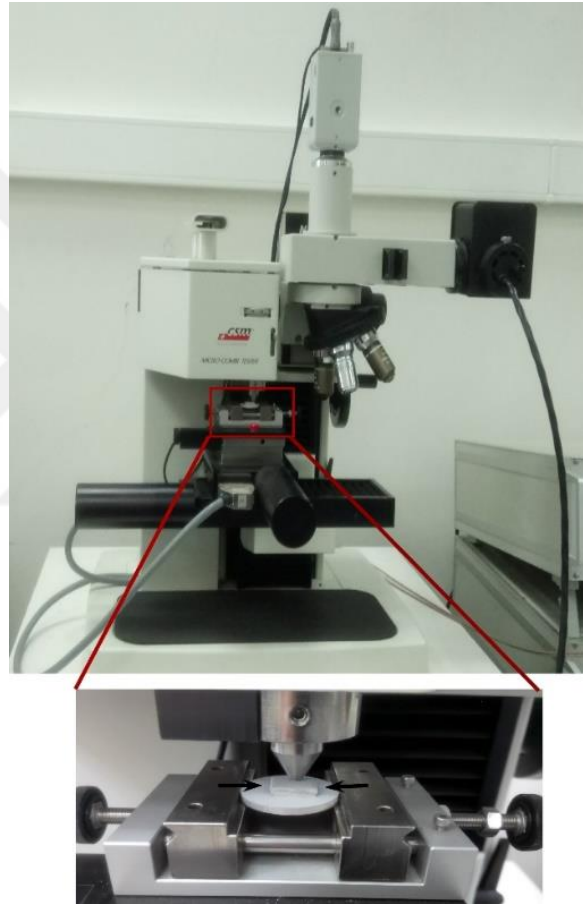
Tek ve titanyum ara katman ile çift katman olarak magnezyum altlık üzerine üretilen biyoseramik kaplamaların kohezyon mukavemetinin incelenmesi amacıyla çizik testleri yapılmıştır. Çizik testleri standart 100 μm 'lık Rockwell-C elmas konik uç kullanılarak CSM çizik testi cihazı ile 0,05-30 N artan yük aralığında 8 mm'lik çizik izleri oluşturulacak şekilde yapılmıştır. Çizik testleri esnasında, her bir kaplama numunesine 8 mm/dak çizme hızı ve 30 N/dak yükleme hızı kullanılmış ve iki çizik oluşturulmuştur(Şekil 5.4).



Şekil 5.4 Çizik testinin şematik gösterimi (İnt.Kyn.3).

1 cm²'lik kaplama numunelerinin test cihazına doğrusal olarak takılabilmesi için numuneler 25,4 mm çapında ve 3 mm kalınlığındaki dairesel altlıklar üzerine kuvvetli yapıştırıcı kullanılarak yapıştırılmış ve çizik test cihazına bağlanmıştır. Resim 5.5'de çizik test cihazı ve numunelerin cihaza bağlanma şekli görülmektedir.

Çizik testleri sonrasında elde edilen izler optik mikroskop ile incelenmiş ve kaplamalarda herhangi bir adesiv veya kohesiv hasarın meydana gelip gelmediği belirlenmiştir.

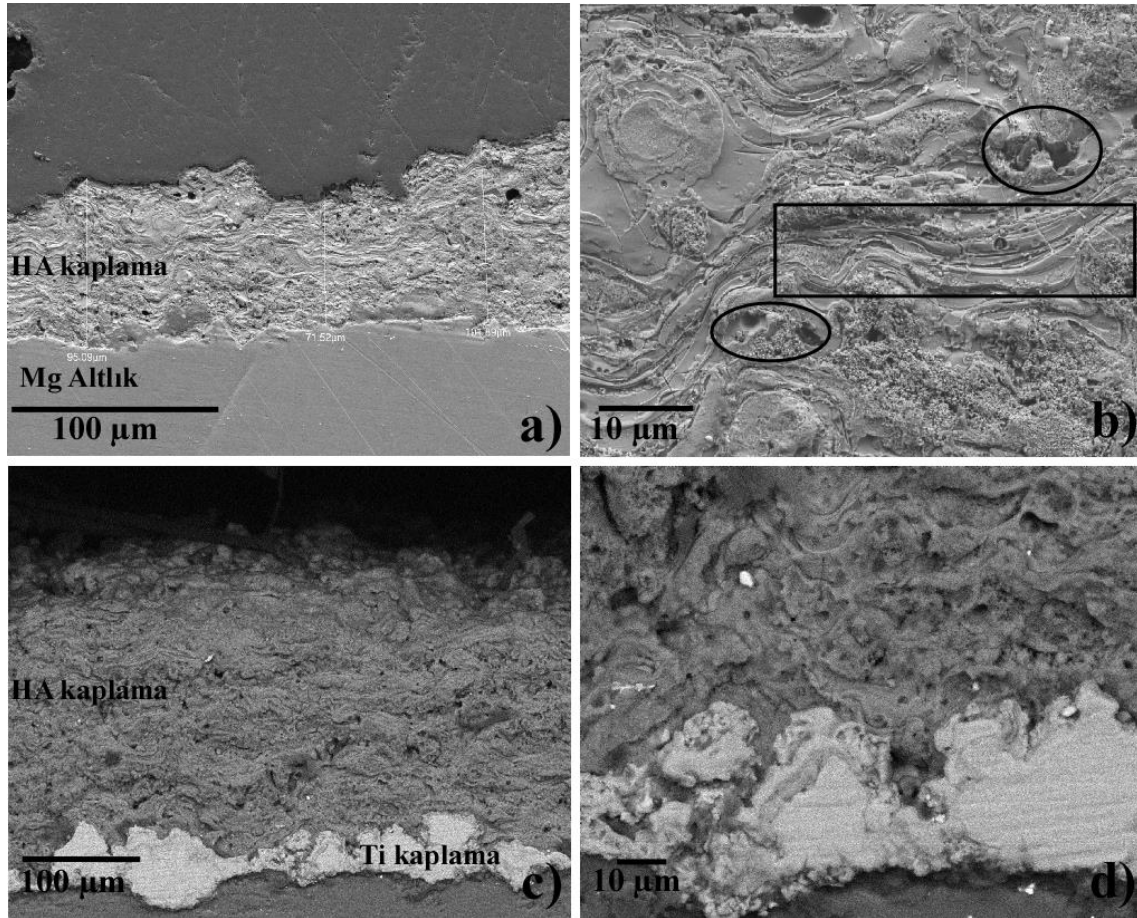


Resim 5.5 Çizik testlerinin yapılışı.

6. BULGULAR

6.1 Kaplamaların Kesit ve Yüzey Mikroyapısı

Üretilen kaplamaların mikroyapısal özelliklerini incelemek amacıyla kesitten ve yüzeylerden SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 6.1’de tek katman ve çift katman olarak üretilen HA kaplamaya ait SEM görüntüleri verilmiştir.

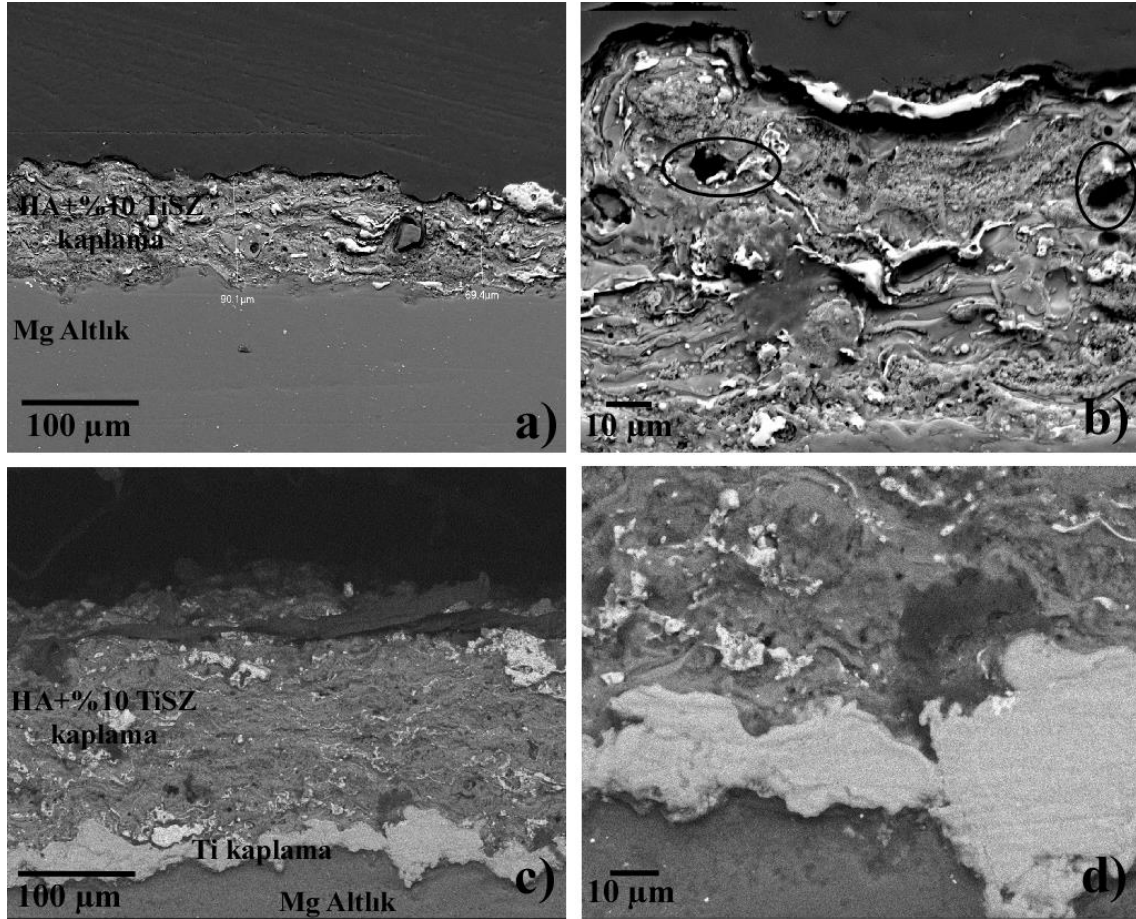


Şekil 6.1 a,b) Tek katman HA, c,d)çift katman HA-Ti Kaplamaların kesit mikroyapısı

Elde edilen SEM görüntüleri incelendiğinde her iki tip kaplamanın da başarılı şekilde üretildiği görülmektedir. Kaplamalar ile altlık malzeme arasında sürekli bir yapışmanın meydana geldiği ve tek-çift katman her iki kaplamada da plazma püskürtme ile üretilmiş HA kaplamaların geleneksel özelliklerinden olan poroziteli ve lamellar yapının mevcut olduğu görülmektedir. Kaplama kalınlıkları değerlendirildiğinde ise tek katman HA için 75-110 µm aralığında bir kaplama kalınlığı elde edildiği, çift katman

HA-Ti kaplamada ise 10-20 μm aralığında bir Ti tabakası üzerine 120-150 μm aralığında bir biyoseramik HA tabakasının elde edildiği tespit edilmiştir.

Şekil 6.2’de ağırlıkça %10 TiSZ ile desteklenmiş tek ve çift katman HA kaplamaların kesit SEM görüntüleri verilmiştir.

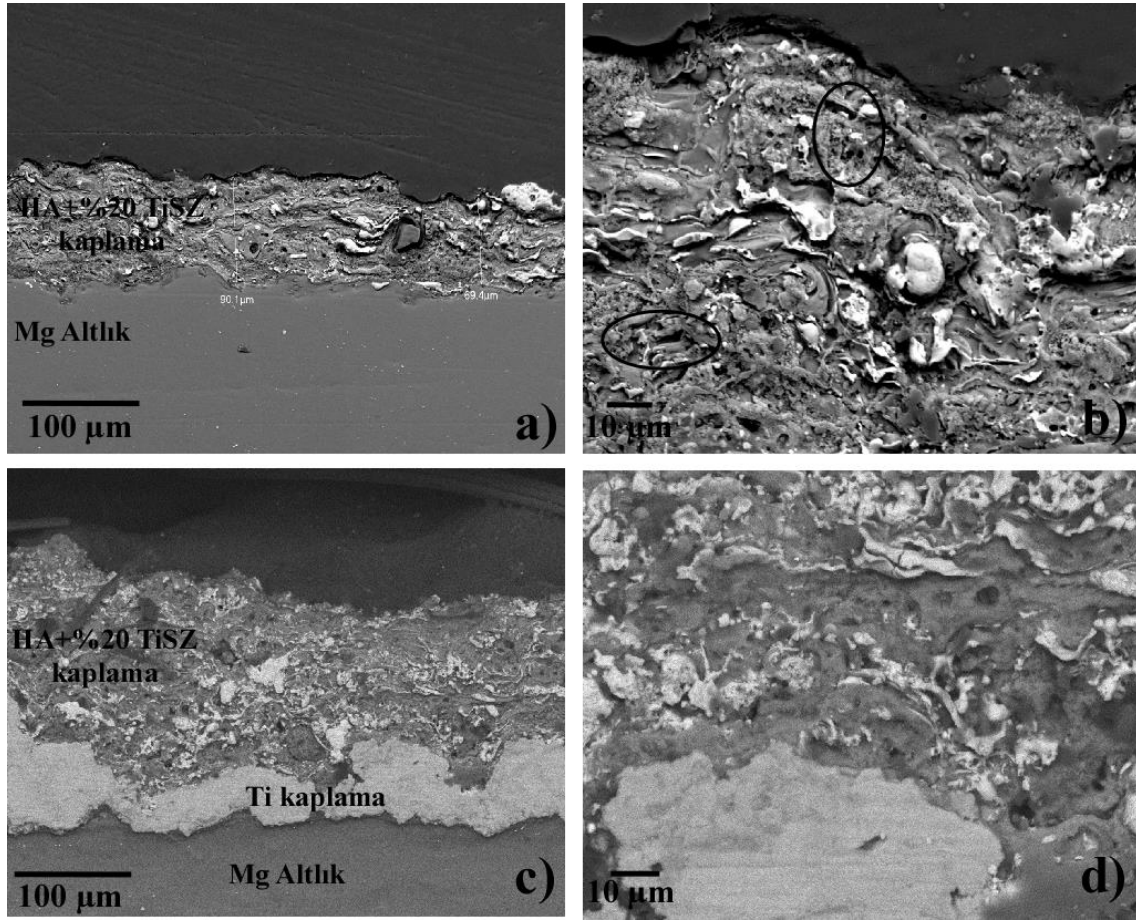


Şekil 6.2 a,b) Tek katman HA+%10TiSZ, c,d)çift katman HA+%10TiSZ-Ti kaplamaların kesit mikroyapısı.

Tek ve çift katman HA+%10TiSZ kaplamalar için SEM resimlerinde koyu gri olarak görülen bölgeler HA, daha açık gri olarak görülen bölgeler ise TiSZ partiküllerinin olduğu bölgeleri temsil etmektedir. Magnezyum altlık üzerine Ti tozlarının püskürtülmesi ile sürekli ve altlık malzemeye iyi yapışmış, gözeneksiz ve yaklaşık 10-20 μm kalınlığında bir Ti kaplama tabakası elde edilmiştir. Tek ve çift katman kaplamalardaki biyoseramik tabakasında ise gözenekli ve lamellar bir mikroyapı elde edildiği görülmektedir. Plazma püskürtme sonucu TiSZ partikülleri biyoseramik HA

tabakası içerisinde düzensiz bir şekilde dağılmıştır. Bazı bölgelerde iyi ergimiş ve dağılmış TiSZ bölgeleri görülürken bazı bölgelerde iyi ergimeden birikmiş TiSZ partikülleri Şekil 6.2 b) ve d) resimlerinde net olarak görülmektedir.

Şekil 6.3'te ise ağırlıkça %20 TiSZ karıştırılmış kaplamalara ait kesit SEM resimleri görülmektedir.

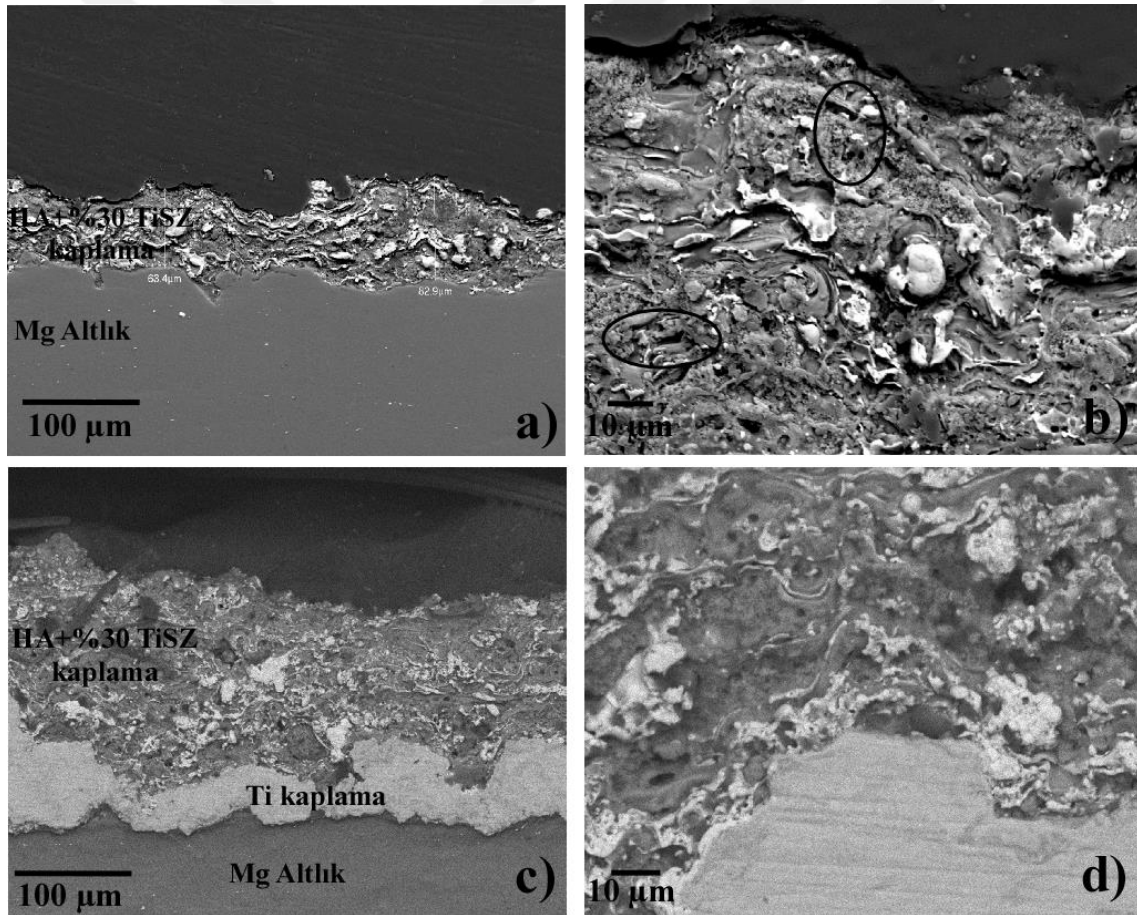


Şekil 6.3 a,b) Tek katman HA+%20TiSZ, c,d)çift katman HA+%20TiSZ-Ti kaplamaların kesit mikroyapısı.

Yukarıda, Şekil 6.3'de verilen mikroyapı görüntülerinde yine koyu gri bölgeler HA, açık gri görünen bölgeler ise HA içerisinde dağılmış TiSZ partiküllerini temsil etmektedir. Tek ve çift katman her iki kaplama için de altlık malzemeye sürekli ve iyi yapışmış kaplama tabakaları elde edilmiştir. Kaplama tabakaları ile altlık arasında herhangi bir boşluğa rastlanmamıştır. Gözenekli ve lamellar mikroyapı her iki kaplama için mikroyapısal karakteristik olarak göze çarpmaktadır (Heimann 2016).

Tek katman biyoseramik kaplama için 90-110 μm aralığında bir kaplama elde edilmiş olup, çift katman kaplama için ise 20-40 μm kalınlığında yoğun bir Ti tabakası ve üzerine 120-150 μm aralığında HA+TiSZ tabakası elde edilmiştir. TiSZ partikülleri HA içerisinde rastgele dağılmış olup, bazı bölgelerde plazma jetinde iyi ergiyerek splat olarak dağılmış, bazı bölgelerde ise ergimeden altlık üzerinde birikmiş TiSZ partiküllerinin varlığı göze çarpmaktadır.

Şekil 6.4’de termal püskürtme teknikleri ile magnezyum altlık üretilmiş tek katman HA+%30TiSZ ve çift katman Ti- HA+%30TiSZ kaplamalara ait kesit SEM görüntüleri verilmiştir.



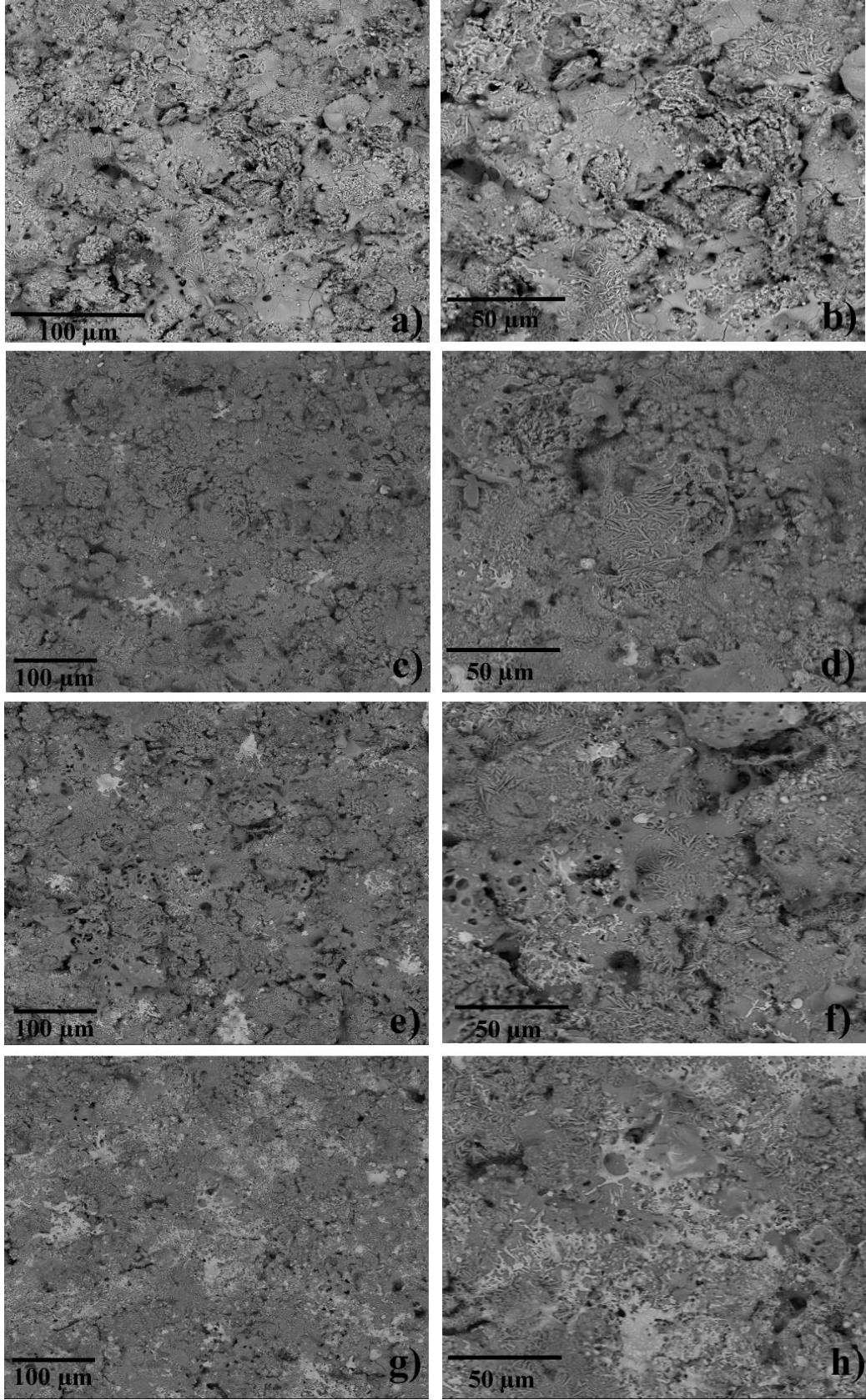
Şekil 6.4 a,b) Tek katman HA+%30TiSZ, c,d)çift katman HA+%30TiSZ-Ti kaplamaların kesit mikroyapısı.

HA+%30TiSZ kaplamalarda da diğer kompozit kaplamalarda olduğu gibi koyu gri bölgeler HA, açık gri, beyazımsı bölgeler ise TiSZ partiküllerinin olduğu bölgeleri temsil etmektedir. TiSZ partikülleri HA kaplama içerisinde rastgele dağılmıştır. Bazı

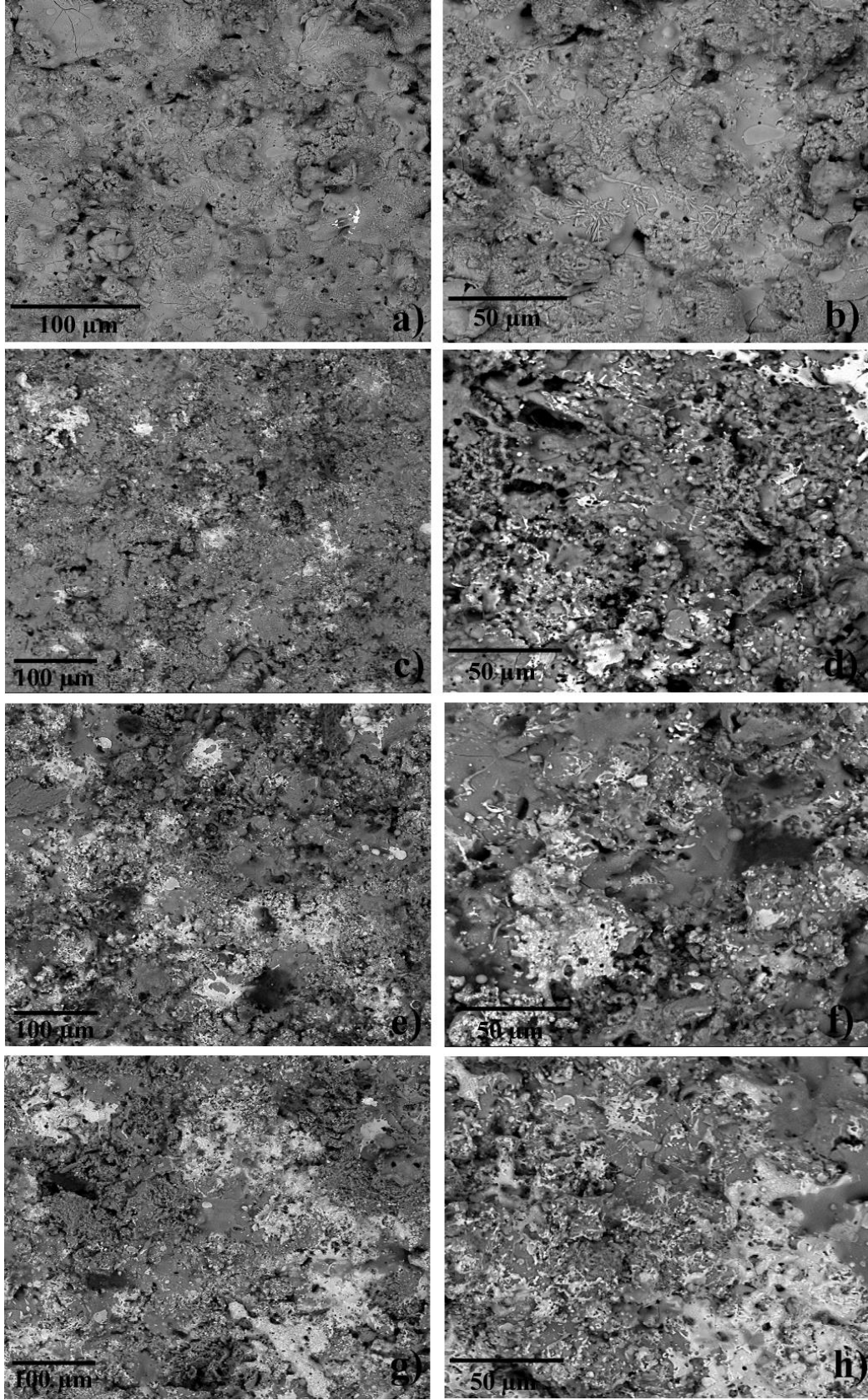
bölgelerde splat olarak, bazı bölgelerde ise ergimemiş partikül olarak kaplama yapısında yer aldığı görülmektedir. Kaplama kalınlıkları irdelendiğinde ise tek katman kaplamanın 60-100 µm, çift katman kaplamada ise 20-40 µm'lik bir Ti katmanı üzerine 120-150 µm aralığında bir HA+%30TiSZ kaplama tabakasının üretildiği görülmüştür. Diğer kaplamalarda olduğu gibi HA+%30TiSZ kaplamalarda da altlık malzeme, Ti bağ katman ve biyoseramik üst katman arasında sürekli yapışma sağlanmış, geleneksel poroziteli ve lamellar yapı elde edilmiştir.

Genel olarak tek ve çift katman olmak üzere 8 tip kaplama incelendiğinde, tüm kaplamaların magnezyum altlığı sürekli bir yapışma davranışı gösterdiği görülmüştür. Ayrıca HVOF yöntemi ile yoğun porozitesiz bir Ti ara katmanı başarılı şekilde üretilmiş olup, plazma püskürtme ile üretilen biyoseramik üst katman kaplamaların da geleneksel poroziteli ve lameller mikroyapıda olduğu anlaşılmıştır. Partikül kompozit TiSZ destekli HA kaplamalarda ise TiSZ partikülleri plazma püskürtme işleminin doğası gereği plazma jetinde ergime rejimlerine göre splat formunda ve küresel formda rastgele dağılım göstermişlerdir.

Şekil 6.5'te tek katman olarak üretilen HA ve TiSZ ile partikül kompozit olarak üretilen kaplamalara ait yüzey SEM görüntüleri verilmiştir. Tüm kaplamalar için gözenekli bir yüzey yapısı dikkat çekmektedir. Fakat HA kaplamaya TiSZ katkısının artması ile yüzey yapısındaki gözeneklilik oranında azalma görülmektedir. Bu durum HA ve TiSZ partiküllerinin plazma jetinde farklı ısınma rejimleri ve altlık malzemeye ulaştıklarında da farklı soğuma hızlarından kaynaklanmaktadır. TiSZ partikülleri plazma jetinde HA partiküllerine göre daha iyi ısınmakta ve altlık malzemeye çarptığında splat formunda daha geniş alana yayılmaktadır. Yayılan bu partiküller de yüzeyde bulunan porozitelerin kapanmasına sebep olmaktadır. TiSZ katkılı HA kaplamaların yüzey SEM görüntülerinde koyu gri bölgeler HA bölgeleri olup, açık gri bölgeler ise TiSZ partiküllerinin olduğu bölgelerdir. Daha yüksek büyütme ile elde edilmiş yüzey SEM resimlerinde yüzeye splat formunda yapışıp kaplama birikimini sağlayan partiküllerin hızlı soğuma sonucu düz ve kılcal çatlaklı bölgeler oluşturduğu görülmektedir (Şekil 6.5 b ,h). Ayrıca plazma jetinden geçip altlığı ulaşan partiküllerin soğuması esnasında da dairesel gaz çıkış boşluklarının yüzey yapısında var olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 6.5g).



Şekil 6.5 Tek katman biyoseramik kaplamaların yüzey SEM görüntüleri, a, b)HA, c, d)HA+%10TiSZ, e,f) HA+%20TiSZ, g,h) HA+%30TiSZ.



Şekil 6.6 Çift Katman Biyoseramik kaplamaların yüzey SEM görüntüleri, a, b)HA, c, d)HA+%10TiSZ, e,f) HA+%20TiSZ, g,h) HA+%30TiSZ.

Şekil 6.6 da ise çift katman olarak üretilen kaplamaların yüzey SEM resimleri görülmektedir.

Şekil 6.6'da verilen SEM resimlerinden anlaşılaçağı üzere çift katman kaplamalarda da tek katman kaplamalara benzer, poroziteli bir yüzey yapısı elde edilmiş olup, TiSZ oranının artması ile yüzeyde porozite oranının azaldığı anlaşılmaktadır. Bu kaplamalarda da koyu gri bölgeler HA bölgeleri olup açık gri, beyazımsı bölgeler ise TiSZ partiküllerini temsil etmektedir. TiSZ katkılı kaplamaların yüzey SEM resimlerinden anlaşılaçağı üzere TiSZ partiküllerinin splat oluşturma ve yayılma yeteneğı HA partiküllerine göre daha iyidir. Bu durumun sebebi yukarıda açıklanmıştır.

Çizelge 6.1'de HA+%30 TiSZ kaplama yüzeylerinde koyu gri bölgelerden ve açık gri bölgelerden alınan EDS analizleri görülmektedir.

Çizelge 6.1 HA+TiSZ kaplamalardan elde edilen EDS analiz sonuçları.

Koyu Gri Bölge					Açık Gri Bölge				
Element	Atomik Kons.	Kütle Kons.	Oksit Sem.	Stokio. Kons.	Element	Atomik Kons.	Kütle Kons.	Oksit Sem.	Stokio. Kons.
O	75.60	56.78			O	59.93	27.28		
Ca	14.22	26.74	Ca	58.26	Zr	14.89	38.64	Zr	37.15
P	8.54	12.42	P	35.01	Ca	9.50	10.84	Ca	23.72
K	1.15	2.10	K	4.69	Ti	9.21	12.55	Ti	22.99
					K	4.00	4.45	K	9.98
					Y	2.47	6.25	Y	6.16

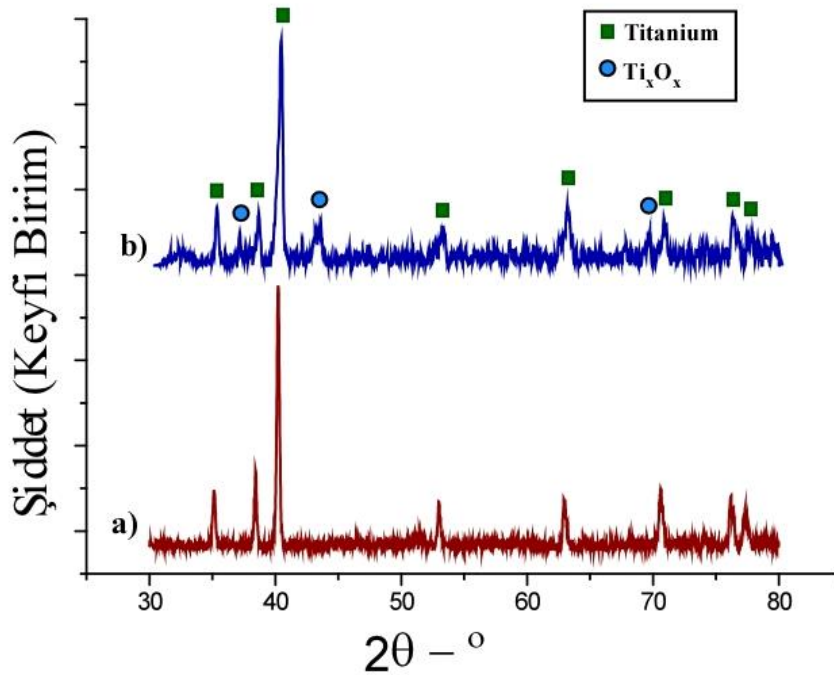
Koyu gri bölgelerden elde edilen EDS analiz sonuçları bu bölgelerin HA bölgeleri olduğunu açıkça göstermektedir. Ca, P, O, K gibi elementler EDS analizinde belirlenmiştir. K varlığı irdelendiğinde ise sentetik HA üretiminde potasyum sülfat ve potasyum fosfat gibi çözeltilerin kullanıldığı ve bir miktar artık K'un yapıda kaldığı

belirlenmiştir (Fuentes *et al.* 2006). HA bölgelerinin Ca/P oranı incelendiğinde ise bu değerin standartlarda belirtilen ve istenen değer olan 1,67 de olduğu görülmüştür (Heimann 2016).

Açık gri bölgelerin EDS sonuçlarında ise TiSZ tozunda bulunan, Zr, Y, Ti gibi elementler net bir şekilde tespit edilmiş olup, analizin ince bir splat bölgesinden alınmasından dolayı az miktarda da HA'yi oluşturan Ca, P, K gibi elementlere de rastlanmıştır.

6.2 Kaplamaların Faz Analizi

Kaplama üretimi sonrasında Ti katmanı ve biyoseramik üst katman kaplama yüzeylerinde XRD analizleri yapılmış ve kaplamaların faz yapısı belirlenmeye çalışılmıştır. Şekil 6.7'de üretimde kullanılan Ti tozundan HVOF ile üretilen Ti katmanından elde edilen XRD kırınım grafikleri verilmiştir.

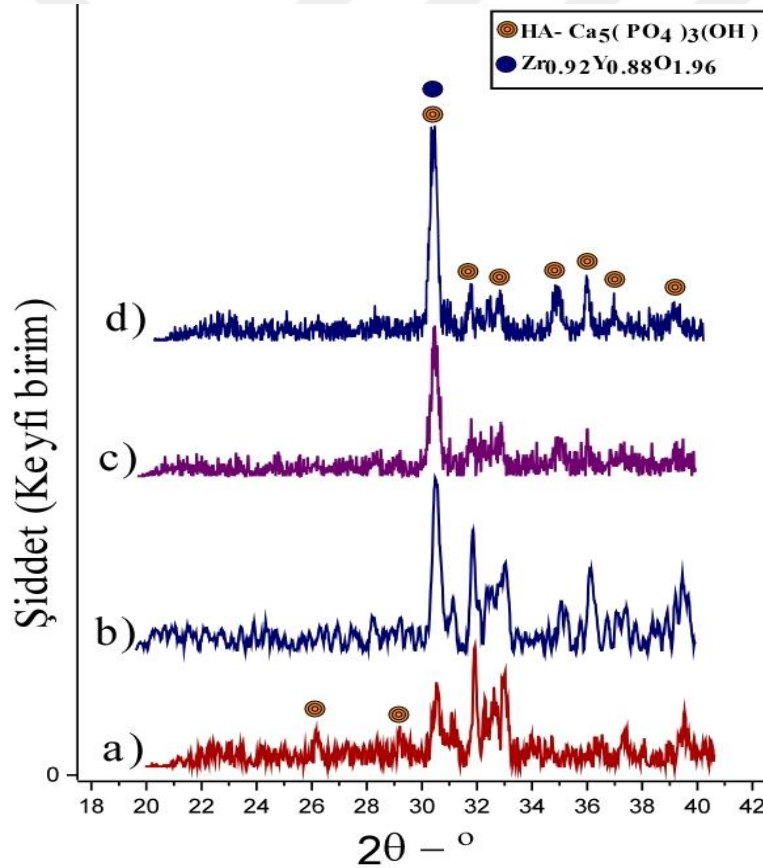


Şekil 6.7 a) Ti tozuna, b)Ti kaplamaya ait XRD kırınım grafikleri.

Ti toz ve kaplamaya ait XRD kırınım grafikleri incelendiğinde Ti tozunun HVOF ile püskürtme sonucu elde edilen kaplamasının az miktarda Ti_xO_x fazları içerdiği sonucuna varılmıştır. HVOF kaplama tekniğinde alev jetine beslenen partiküller, milisaniye mertebesinde alev jetinde kalmasına rağmen çıkışta 2500 °C gibi yüksek sıcaklıklara

kadar çıkmaktadır. Titanyumun oksijene olan yüksek afinitesi düşünüldüğünde partiküllerin alev jetini terkedip altlık malzemeye havada hareketi esnasında atmosferden oksijen kaparak oksitlenmesi yüksek olasılıktır. Bu sebeple tamamen saf titanyum fazlarının ihtivasının istendiği kaplamalar vakum destekli termal püskürtme teknikleri ile üretilmelidir. Ayrıca titanyum için HVOF işlem parametrelerinin optimizasyonu da oksit fazlarından kaçınmada veya azaltılmasında yardımcı olabilir (Ann Gan *et al.* 2015, Kawakita *et al.* 2006).

Şekil 6.8’de tek ve çift katman kaplamaların seramik üst katman kaplamalarına ait XRD kırınım grafikleri görülmektedir.



Şekil 6.8 a)HA, b)HA+%10TiSZ, c)HA+%20TiSZ, d)HA+%30TiSZ kaplamalara ait XRD grafikleri.

Plazma püskürtme ile üretilmiş HA kaplama yüzeyinden elde edilen XRD kırınım grafiği incelendiğinde, HA tozunda olduğu mevcut fazın HA- $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ olduğu belirlenmiştir ve kart numarası X-Pert yazılımı aracılığıyla 01-89-4405 olarak tespit edilmiştir. Genelde HA kimyasal olarak $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ formülü ile ifade

edilmektedir. Fakat literatürdeki birçok kaynak $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ kimyasal formülü ile de gösterimi mevcuttur (Dorozhkin 2016).

Belirlenen HA formu monoklinik kristal sisteme sahip olup, P21/b uzay grubuna aittir (Elliott *et al.* 1973). TiSZ ile desteklenmiş HA kaplamaların XRD grafikleri incelendiğinde ise faz yapısının HA dan ve tetragonal zirkonya dan oluştuğu görülmüştür. Fakat $2\Theta=30-32$ aralığında bulunan HA piki ile tetragonal zirkonya piki çakıştığı için TiSZ oranının artması ile bu pozisyonda bulunan piklerin şiddetlerinde artış meydana gelmiştir.

6.3 Kaplamaların Korozyon Testleri

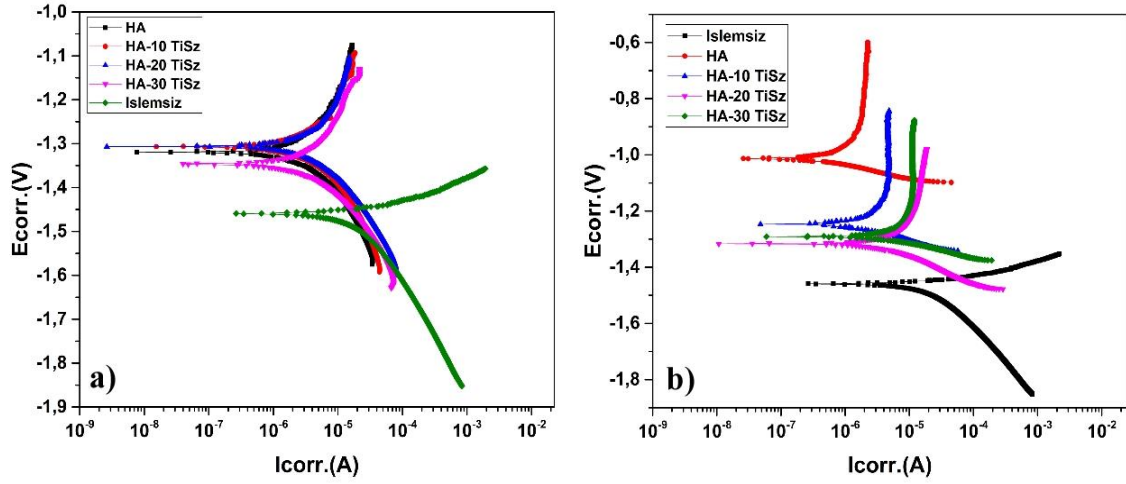
Öncelikle kaplamaların altlık malzeme korozyon davranışına etkisini incelemek amacıyla kaplamasız bir Mg esaslı altlık SBF çözeltisinde elektrokimyasal korozyon deneylerine tabii tutulmuştur. Daha sonra ise kaplamalı numuneler korozyon deneylerine tabii tutulmuş ve alınan ölçümlerden hesaplanan korozyon değişkenleri Çizelge 6.2’de verilmiştir. Kaplamasız Mg esaslı altlık için korozyon değişkenleri incelendiğinde korozyon potansiyeli E_{corr} değerinin düşük ve korozyon akım yoğunluğu I_{corr} ve korozyon hızının oldukça yüksek değerlerde olduğu görülmektedir. Mg esaslı alaşımların biyomalzeme olarak kullanımı ile ilgili yapılan çalışmalarda Mg esaslı malzemeleri vücut sıvısı içerisinde çok hızlı korozyona uğradığı belirtilmektedir. Tek katman kaplamalar ile altlık malzeme karşılaştırıldığında ise kaplama sonrası Mg altlık için korozyon hızının şiddetli şekilde azalma davranışı sergilediği görülmektedir. Kaplamasız Mg için korozyon hızı 11,61 mpy iken tek katman kaplamalar için bu değerler 1,4 ile 4,9 arasında değişim göstermiştir. Ayrıca i_{corr} korozyon akım yoğunluğu da tek katman kaplamalarda kaplamasız altlık malzemeye göre önemli derecede düşüş sergilemiştir. Polarizasyon direnci R_p değeri ise Mg altlık için kaplamalara göre oldukça düşük değerlerdedir. Tek katman kaplamalarda TiSZ katkısı ise biyoseramik HA esaslı kaplamaların korozyon davranışını olumsuz yönde etkilemiştir. En düşük korozyon hızı TiSZ katkısı olmayan HA kaplamada elde edilirken, özellikle %10 dan sonra TiSZ oranının artması ile korozyon hızında artışlar tespit edilmiştir.

Çizelge 6.2 Kaplamaların Korozyon Parametreleri.

Çözelti		Deney Metodu	Icorr. (µA)	Ecorr. (V)	Korozyon Hızı (mpy)	Rp Değeri (kΩ)
SBF	Mg Altlık	İşlemsiz	21,90	-1,46	11,61	0,901
	Tek Katmanlı	HA	1,46	-1,32	1,311	17,21
		HA-10TiSZ	1,80	-1,31	1,620	11,93
		HA-20TiSz	4,42	-1,31	4,422	8,844
		HA-30TiSZ	5,44	-1,35	4,893	8,572
	Çift Katmanlı	HA	1,21	-1,01	1,098	25,92
		HA-10TiSZ	3,38	-1,25	3,494	24,81
		HA-20TiSZ	4,55	-1,32	4,097	4,927
		HA-30TiSZ	9,18	-1,29	8,263	3,160

İnce bir titanyum tabakası üzerine üretilmiş biyoseramik kaplamaların korozyon değişkenleri değerlendirildiğinde ise yine en düşük korozyon hızı TiSZ katkısı olmayan HA kaplamada elde edilmiştir. TiSZ katkısı ile tek katman kaplamalarda olduğu gibi korozyon hızında bir yükselme olduğu belirlenmiştir. Tek katmanlı kaplamalar ile çift katmanlı kaplamaların korozyon davranışları karşılaştırıldığında ise katkısız HA için Titanyum bir ara katmanın varlığı korozyon hızını düşürmüştür. Fakat TiSZ katkılı kaplamalar için çift katman kaplamaların üretimi korozyon hızında bir artışa sebebiyet vermiş ve kaplamaların korozyon davranışını olumsuz etkilemiştir.

Şekil 6.9’da ise ölçülen korozyon değişkenlerinden elde edilen Tafel eğrileri görülmektedir. Eğrilerde Icorr korozyon akım yoğunluğu değişimi incelendiğinde çift katman kaplamalarda tek katmanlara göre daha az değişim ölçüldüğü görülmektedir. Ayrıca kaplamasız Mg alaşımı için icorr korozyon akım yoğunluğu değeri şiddetli biçimde negatif yönde hareket göstermiştir. Altlık malzeme üzerinde kaplama üretilmesiyle bu hareketin şiddeti önemli derecede azaltılmıştır. Korozyon potansiyeli Ecorr değişimi incelendiğinde ise anodik bölgede çift katmanlı kaplamalar için icorr korozyon akım yoğunluğu değişimi daha az iken, katodik bölgede daha fazladır.



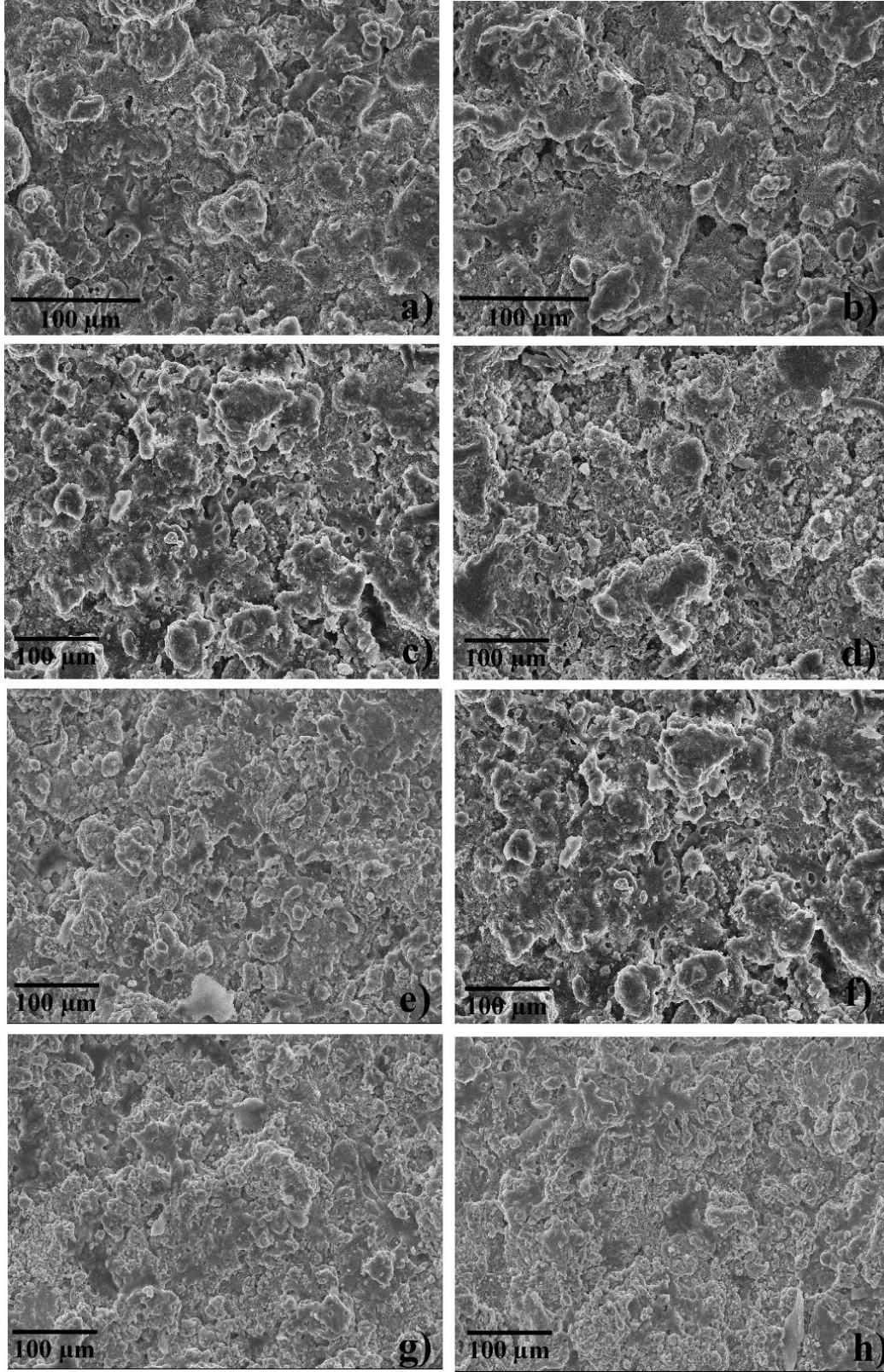
Şekil 6.9 Kaplamaların Tafel eğrileri, a) Tek katman, b) Çift katman.

Altlık malzeme üzerinde kaplama üretilmesiyle bu hareketin şiddeti önemli derecede azaltılmıştır. Korozyon potansiyeli E_{corr} değişimi incelendiğinde ise anodik bölgede çift katmanlı kaplamalar için I_{corr} korozyon akım yoğunluğu değişimi daha az iken, katodik bölgede daha fazladır. Tek katman kaplamalarda ise I_{corr} korozyon akım yoğunluğu değişimi anodik ve katodik bölge için birbirine yakın ve dengeli olarak değişim göstermiştir.

6.3.1 Korozyon Testleri Sonrası Kaplamaların Karakterizasyonu

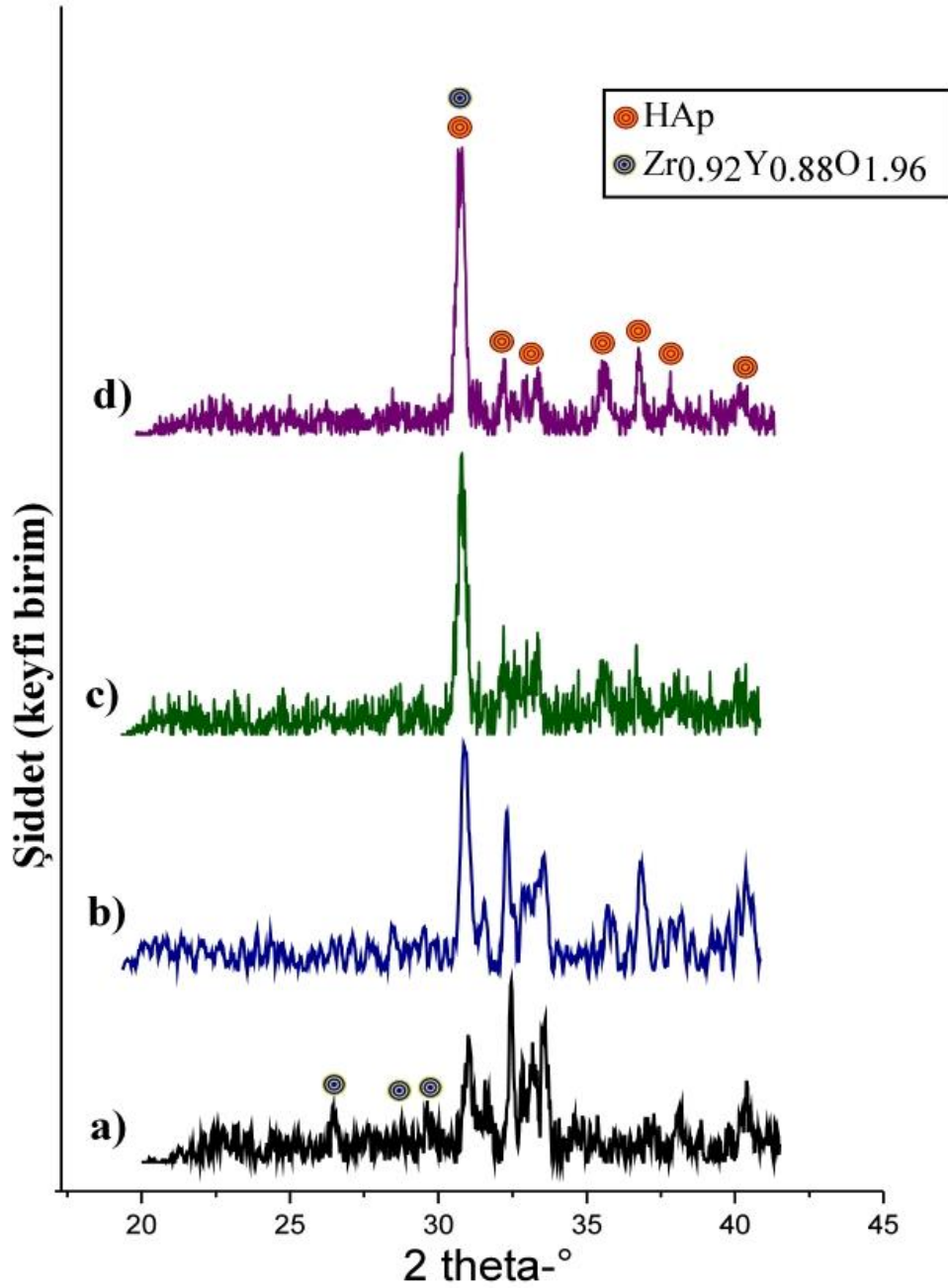
Elektrokimyasal korozyon deneyleri sonrası tek çift katman olarak üretilen kaplama yüzeylerinden SEM görüntüleri ve XRD analizleri alınarak kaplama yüzey mikroyapılarında herhangi bir değişim ve faz dönüşümü meydana gelip gelmediği anlaşılmaya çalışılmıştır. Şekil 6.10'da korozyon deneyleri sonrasında kaplama yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri verilmiştir. Elde edilen SEM resimleri incelendiğinde kaplamaların korozyon testleri sonrası başlangıçtaki gözenekli ve pürüzlü yüzey yapılarını korudukları anlaşılmaktadır. Korozyon testleri sonrasında kaplama yüzeylerinde çok büyük bir hasar meydana gelmemiştir. Ayrıca alansal olarak kaplama yüzeylerinden alınan EDS analizlerinde ağırlık olarak 1 ile 2,5 arasında değişen oranlarda sodyum varlığı haricinde herhangi bir farklı elemente rastlanmamıştır. Sodyum'un elektrokimyasal korozyon testleri esnasında SBF çözeltisinden kaplama Ca ile yer değiştirerek geçtiği bilinmektedir (Pasteris *et al.* 2014,

Peroos *et al.* 2006) .



Şekil 6.10 Korozyon sonrası yüzey mikroyapıları, a) HA, b)HA+%10TiSZ, c) HA+%20TiSZ, d)HA+%30TiSZ, e)HA-Ti, f)HA+%10TiSZ-Ti, g)HA+ HA+%20TiSZ-Ti, h)HA+%30TiSZ-Ti.

Şekil 6.11’de ise korozyon deneyleri sonrası kaplama yüzeylerinden alınan XRD grafikleri görülmektedir.



Şekil 6.11 Korozyon testleri sonrası biyoseramik kaplamaların XRD analiz sonuçları, a)HA, b)HA+%10TiSZ, c) HA+%20TiSZ, d) HA+%30TiSZ.

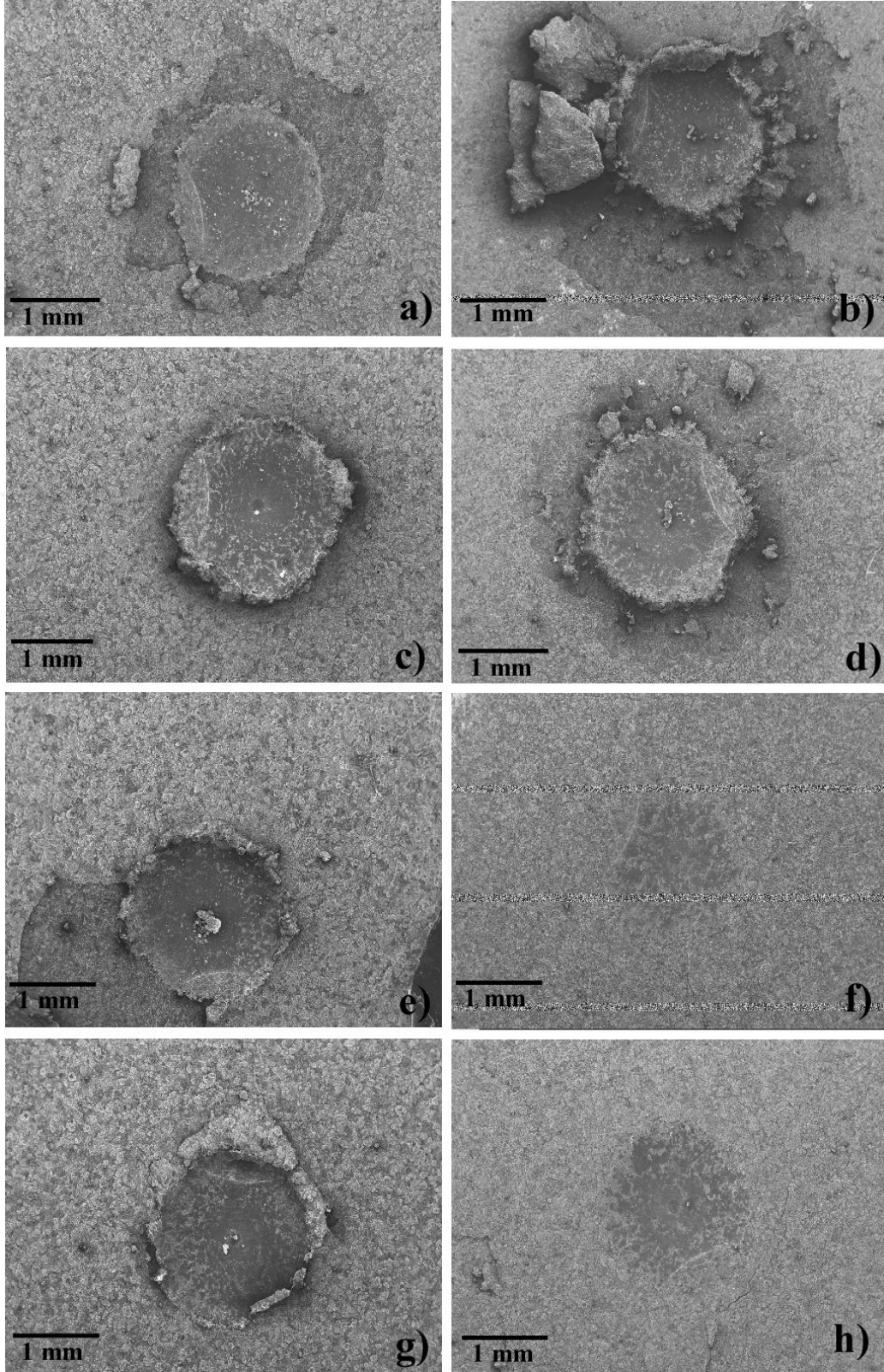
Elde edilen XRD grafikleri kaplamaların korozyon öncesi XRD grafikleri ile karşılaştırıldığında, korozyon testleri sonrası kaplamalarda herhangi bir faz dönüşümünün meydana gelmediği anlaşılmaktadır. Biyoseramik kaplamalar için faz yapısı yine HA ve TiSZ ile desteklenmiş seramik kaplamalar için ise HA ve tetragonal ZrO_2 olarak belirlenmiştir.

6.4 Rockwell-C Yapışma Testleri

Kaplamaların magnezyum altlık malzemeye yapışma davranışını ve HVOF ile üretilmiş Titanyum ara katmanının biyoseramik kaplamaların yapışma dayanımına etkisini anlamak için kaplamalara Rockwell-C yapışma testleri yapılmıştır. Şekil 6.12’de Rockwell-C yapışma testleri sonrası indentasyon bölgelerinin SEM resimleri verilmiştir. Elde edilen SEM resimleri Şekil 6.12’de VDI 3198 standardına verilen gösterime göre değerlendirilmiştir. Şekil 6.12 a ve b) resimlerinde tek ve çift katman HA kaplamalara ait indentasyon bölgesi SEM resimleri değerlendirildiğinde, indentasyon sonucu meydana gelen hasarın HF5 ve HF6 kabul edilemez sınıfta olduğu görülmektedir. İndentasyon bölgesi çevresinde her iki tip kaplamada da kalkmalar meydana geldiği görülmektedir. TiSZ ile desteklenmemiş HA için Ti bağ katmanının yapışma davranışında önemli bir etkisinin olmadığı anlaşılmaktadır. Şekil 6.12 c ve d) resimlerinde ise tek ve çift katman olarak üretilen HA+%10TiSZ kaplamaların indentasyon bölgesi SEM resimleri verilmiştir. HA+%10TiSZ için Rockwell-C indentasyon sonucu oluşan hasarlar değerlendirildiğinde bu hasarların tek katman için HF3, çift katman için ise HF4 kabul edilebilir sınıfta olduğu anlaşılmaktadır. Her iki kaplamada indentasyon bölgesi çevresinde çok az hasarlar meydana geldiği görülmektedir. İndentasyon bölgesi çevresindeki kaplama tamamen kalkmamış olup, oluşan gerilmelerin etkisi ile kaplama içerisinde çatlaklar meydana gelmiş ve çok az da olsa kaplama içerisinden parçalar kopmasına neden olmuştur. Şekil 6.12 e ve f) resimlerinde tek ve çift katman HA+%20TiSZ kaplamaların indentasyon bölgelerinin SEM resimleri görülmektedir. Tek katman kaplamanın HF3, çift katman kaplamanın ise HF1 kabul edilebilir standartta olduğu görülmektedir. Tek katman kaplamada indentasyon bölgesinde çok az bir kaplama ayrılması gözlemlenirken, çift katman kaplamada çatlak oluşumu haricinde herhangi bir kaplama kalkmasına rastlanmamıştır.

Şekil 6.12 g ve h) resimlerinde görülen, tek ve çift katman HA+%30TiSZ kaplamaların indenasyon bölgelerine ait SEM resimleri incelendiğinde ise tek katman %30 TiSZ ile desteklenmiş HA kaplamanın HF3, çift katman kaplamanın ise HF1 kabul edilebilir sınıfta olduğu anlaşılmaktadır. Tek katman kaplamada indenasyon sonucu çok az bir hasar meydana gelirken, çift katman kaplamada sadece çatlak oluşumunun meydana geldiği görülmektedir.



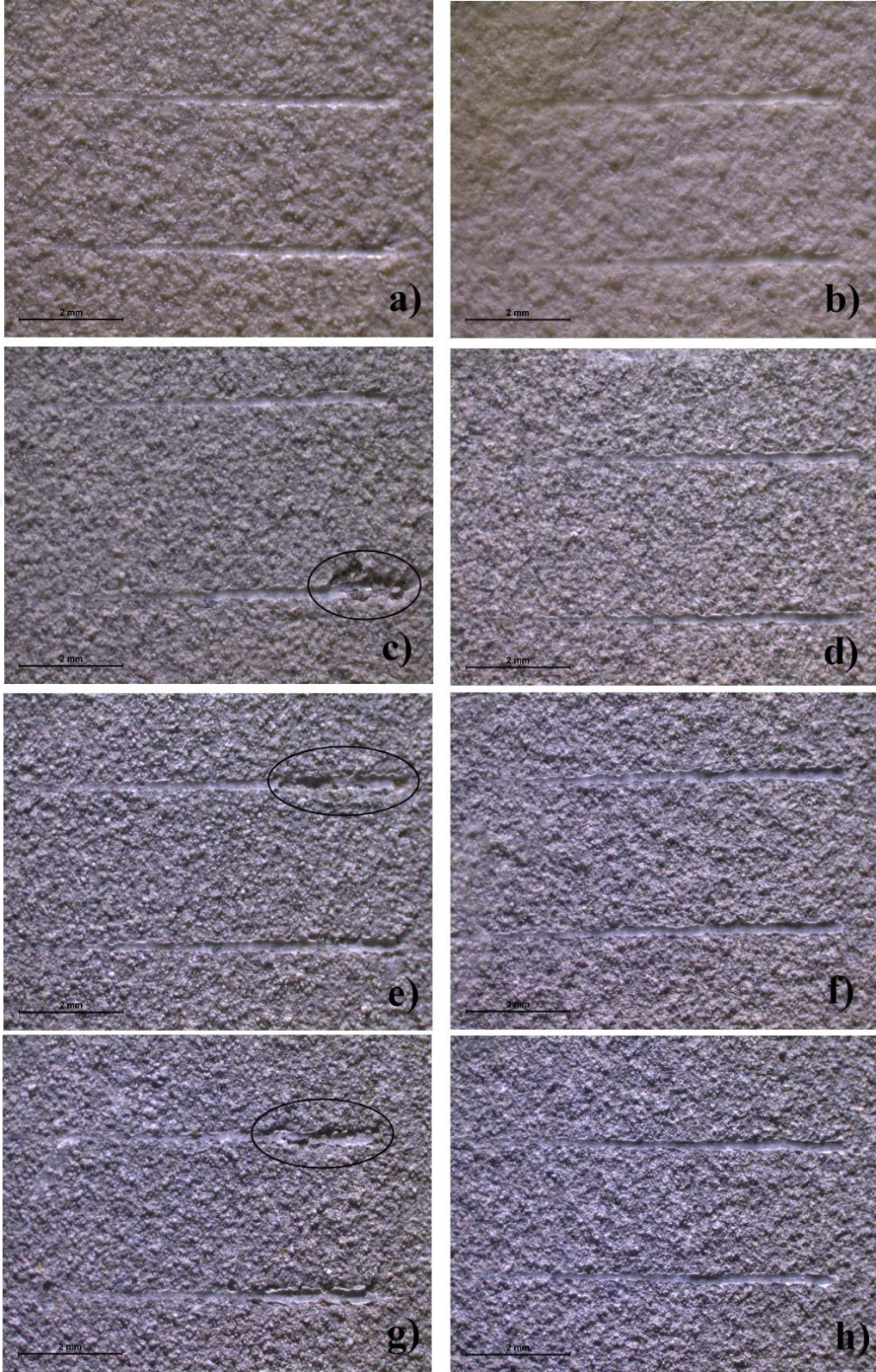


Şekil 6.12 Rockwell-C indentasyon bölgelerinin SEM görüntüleri, a)HA, b)HA-Ti, c)HA+%10TiSZ, d)HA+%10TiSZ-Ti, e)HA+%20TiSZ, f)HA+%20TiSZ-Ti, g) HA+%30TiSZ, h) HA+%30TiSZ-Ti.

Genel olarak Rockwell-C yapışma test sonuçları değerlendirildiğinde tek ve çift katman HA haricinde TiSZ ile %10, 20, 30 oranında desteklenmiş tüm kaplamaların kabul edilebilir sınıfta olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca TiSZ destekli kaplamalarda Ti ara katmanının varlığı kaplamaların yapışma davranışına olumlu katkıda bulunmuştur.

6.5 Çizik Testi Sonuçları

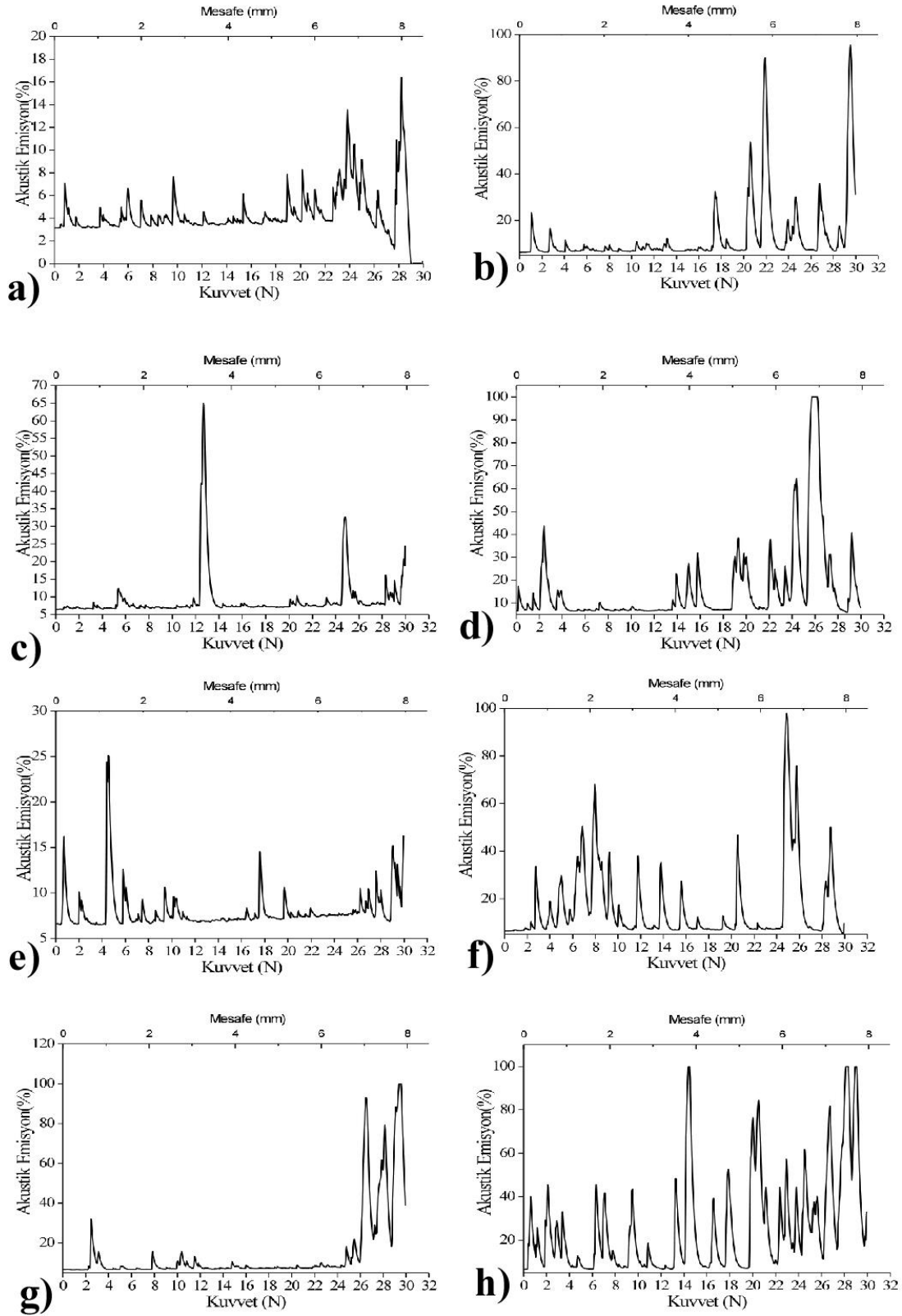
Şekil 6.13a ve b'de her numune için iki kere tekrarlanan çizik testlerinde elde edilen çiziklerin optik mikroskop resimleri görülmektedir. Şekil 6.13 a ve b) resimlerinde tek ve çift katman HA kaplamalar üzerinde üretilen çizik resimleri görülmektedir. Çizik testleri esnasında yükün 0'dan 30 N'a kadar artmasıyla tüm çiziklerde oluk genişliği artmıştır. Ayrıca bu kaplamalar için yükün artması ile herhangi bir adhesif ve kohesif hasar meydana gelmemiştir. Şekil 6.13 c ve d) resimlerinde ise %10 TiSZ destekli tek ve çift katman kaplamalara ait çizik testi resimleri verilmiştir. Resimler incelendiğinde çift katman kaplamada her iki çizik içinde herhangi bir hasar meydana gelmemişken, tek katman kaplama için yapılan ikinci çizikte yükün 20-25 N değerlerine ulaşması ile kaplamanın çizik etrafındaki bölgelerden altlık malzemeden ayrılmasıyla olan adhesif hasarlar meydana gelmiştir. Şekil 6.13 e ve f) de tek ve Ti katmanı üzerine çift katman olarak üretilen HA+%20TiSZ kaplamalara ait çiziklerin resimleri verilmiştir. Bu kaplamalar içinde çift katman için üretilen her iki çizikte de herhangi bir hasar meydana gelmemiştir. Fakat tek katman kaplamada her iki çizik içinde yükün 25 N'lara yaklaşması ile kaplama içerisinden kopmalar meydana gelmiştir. 2. Çizikte ise çizik oluşu kenarlarından kaplama parçalarının kopmuş olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 6.13 g ve h) resimlerinde ise tek ve çift katman HA+%30TiSZ kaplamalara ait çizik resimleri görülmektedir. Diğer TiSZ destekli kaplamalarda olduğu gibi Ti üzerine çift katman olarak üretilen biyoseramik kaplamanın çizik testleri esnasında herhangi bir belirgin hasar meydana gelmemiştir.



Şekil 6.13 Çiziklerin optik mikroskop resimleri, a)HA, b)HA-Ti, c)HA+%10TiSZ, d)HA+%10TiSZ-Ti, e)HA+%20TiSZ, f)HA+%20TiSZ-Ti, g) HA+%30TiSZ, h) HA+%30TiSZ-Ti.

Fakat tek katman olarak üretilen kaplamada her iki çizikte de yükün artmasıyla birlikte çizik oluşu etrafında kaplama parçalarının koptuğu belirlenmiştir.

Şekil 6.14'te çizik testleri esnasında tüm kaplamaların 1. çiziklerinden elde edilen akustik emisyon-kuvvet grafikleri görülmektedir. Kaplamaların gözenekli mikroyapısı ve oldukça pürüzlü yüzey yapısı sebebiyle fazlaca akustik emisyon dalgası ortaya çıktığı grafiklerden görülmektedir. Genel olarak kuvvetin artması ile ortaya çıkan akustik emisyon dalgalarının şiddeti de artmıştır. Seramik esaslı kaplamaların kırılkan ve gevrek doğası gereği, düşük kuvvetlerde de yüksek kuvvetlerde de çizik testleri esnasında akustik emisyon dalgalarını oluşturan deformasyonların meydana geldiği görülmektedir. Biyoseramik kaplamaların akustik emisyon-kuvvet grafikleri tek tek incelendiğinde ise tek ve çift katman HA için yükün artması ile akustik emisyon dalgalarının şiddetinin arttığı anlaşılmaktadır. TiSZ ile desteklenmiş HA kaplamalar için sözkonusu grafikler incelendiğinde ise bu rejimin HA içerisinde TiSZ partiküllerinin rastgele dağılımı ile değişim gösterdiği düşünülmektedir. HA içerisinde dağılmış TiSZ partiküller ve splatlar homojen yapıyı bozan bir süreksizlik olarak düşünülebilir. Bu sebeple HA bölgeleri ve farklı şekilde TiSZ dağılmış bölgelerde kuvvet sonucu meydana gelen deformasyon ve akustik emisyon dalgaları farklı şekilde olacaktır. Çizik ucunun sadece seramik üst katmanda ilerlediği, altlık malzeme ve çift katman kaplamalar için Ti katmanına ulaşmadığı düşünüldüğünde HA içerisinde dağılmış TiSZ partiküllerinin kaplamaların çizik performansı açısından pozitif etki yaptığı söylenemez. Çizik izlerinin mikroskop görüntülerinde de testler esnasında HA kaplamalarda adhesif veya kohesif herhangi bir hasar meydana gelmemişken, TiSZ ile desteklenmiş HA kaplamalarda hasarlar meydana geldiği görülmüştür.



Şekil 6.14 1. Çizik grafikleri, a)HA, b)HA-Ti, c)HA+%10TiS₂, d)HA+%10TiS₂-Ti, e)HA+%20TiS₂, f)HA+%20TiS₂-Ti, g) HA+%30TiS₂, h) HA+%30TiS₂-Ti.

7. SONUÇ

Bu çalışmada aşağıda belirtilen genel sonuçlar elde edilmiştir ;

- Bu çalışma kapsamında biyoseramik HA kaplamalar ve ağırlıkça %10, 20 ve 30 TiSZ ile desteklenmiş kaplamaları magnezyum altlık üzerine tek katman ve HVOF ile üretilmiş Ti bağ katman üzerine çift katman olarak plazma püskürtme işlemi ile başarılı şekilde üretilmiştir.
- Kaplama kesitinden ve yüzeyinden yapılan mikroyapısal karakterizasyonlar neticesinde, tek ve çift katman üretilen kaplamalarda magnezyum altlığı sürekli ve iyi bir yapışma sağlandığı, porozitesiz sürekli bir titanyum tabakasının elde edildiği, biyoseramik üst katman kaplamaların ise geleneksel plazma püskürtme ile üretilmiş poroziteli, lamellar mikroyapıya sahip olduğu ve TiSZ partiküllerinin HA kaplama içerisinde rastgele dağılım gösterdiği görülmüştür.
- Kaplama yüzeylerinden alınan XRD analizlerinde ise, Ti bağ katmanının HVOF ile püskürtülmesi sonucu az miktarda oksitlenerek farklı titanyum oksit bileşikleri oluşturduğu, biyoseramik kaplamalarda ise biyouyumlu Ca/P oranı 1,67 olan HA fazına sahip olduğu belirlenmiştir.
- Üretilen kaplamaların SBF içerisinde potansiyodinamik korozyon deney sonuçlarına göre tek ve çift katman kaplamalar için TiSZ oranının artması ile korozyon hızının arttığı anlaşılmıştır. Tek katman ve çift katman kaplamalarda TiSZ katkısız HA biyoseramik kaplamalar en düşük korozyon hızına sahiptir ve Ti bağ katmanının varlığı bu kaplama için korozyon hızında az da olsa iyileşme sağlamıştır.
- Korozyon deneyleri sonrası yapılan mikroyapısal karakterizasyonlarda ise kaplamaların mikroyapı ve faz özelliklerini korudukları anlaşılmıştır.

- Rockwell-C adhezyon testlerine göre TiSZ katkısı kaplamaların yapışma davranışına olumlu etki yapmıştır. Özellikle Ti bağ katman üzerine üretilmiş %20 ve %30 TiSZ ile desteklenmiş kaplamalar en az hasar göstererek kabul edilebilir sınıfta davranış göstermişlerdir.
- Çizik testleri sonucunda ise TiSZ katkısı ile HA kaplamaların çizik direncinin artmadığı görülmüştür.



8. KAYNAKLAR

- Agrawal, C. M. (1998). Reconstructing the human body using biomaterials. *Jom-Journal of the Minerals Metals Materials Society*, **50(1)**, 31-35.
- Aksakal, B., Yildirim, Ö. S., Gul, H. (2004). Metallurgical failure analysis of various implant materials used in orthopedic applications. *Journal of Failure Analysis and Prevention*, **4(3)**, 17-23. doi:10.1007/s11668-996-0007-9
- Albee, F. H. (1920). Studies in bone growth: triple calcium phosphate as a stimulus to osteogenesis. *Annals of surgery*, **71(1)**, 32.
- Anderson, H. C. (1969). Vesicles associated with calcification in the matrix of epiphyseal cartilage. *The Journal of cell biology*, **41(1)**, 59-72.
- Ann Gan, J., Berndt, C. C. (2015). 23 - Thermal spray forming of titanium and its alloys A2 - Qian, Ma. In F. H. Froes (Ed.), *Titanium Powder Metallurgy* (pp. 425-446). Boston: Butterworth-Heinemann.
- Antolotti, N., Bertini, S., Fanara, C., Ranz, X., Rey, C., Rustichelli, F., Scrivani, A. (1998). Interface characterization of different apatite coatings. Paper presented at the 15 th International Thermal Spray Conference.
- Borisov, Y., Voynarovych, S. G., Kislitsa, A. N., Borisova, A. L., Karpetz, M. V., Tunik, A. (2006). Effect of microplasma spray conditions on structure, phase composition and texture of hydroxyapatite coatings. *Thermal Spray 2006: Building on 100 Years of Success*, 29-34.
- Bouyer, E., Gitzhofer, F., Boulos, M. (1997). The suspension plasma spraying of bioceramics by induction plasma. *JOM*, **49(2)**, 58-62.
- Brangule, A., Gross, K. A. (2015). Importance of FTIR spectra deconvolution for the analysis of amorphous calcium phosphates. Paper presented at the IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.

- Brown, W. E. (1962). Octacalcium Phosphate and Hydroxyapatite: Crystal Structure of Octacalcium Phosphate. *Nature*, **196**, 1048.
- Callahan, T. J., Gantenberg, J., Sands, B. E. (1994). Calcium phosphate (Ca-P) coating draft guidance for preparation of Food and Drug Administration (FDA) submissions for orthopedic and dental endosseous implants. In Characterization and performance of calcium phosphate coatings for implants.
- Carayon, M., Lacout, J. (2003). Study of the Ca/P atomic ratio of the amorphous phase in plasma-sprayed hydroxyapatite coatings. *Journal of Solid State Chemistry*, **172(2)**, 339-350.
- Chen, Y. L., Lin, T., Liu, A., Shi, M.-M., Hu, B., Shi, Z.-l., Yan, S.-G. (2015). Does hydroxyapatite coating have no advantage over porous coating in primary total hip arthroplasty. A meta-analysis. *Journal of orthopaedic surgery and research*, **10(1)**, 21.
- Chou, L., Marek, B., Wagner, W. (1999). Effects of hydroxylapatite coating crystallinity on biosolubility, cell attachment efficiency and proliferation in vitro. *Biomaterials*, **20(10)**, 977-985.
- Cofino, B., Fogarassy, P., Millet, P., Lodini, A. (2004). Thermal residual stresses near the interface between plasma-sprayed hydroxyapatite coating and titanium substrate: Finite element analysis and synchrotron radiation measurements. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, **70(1)**, 20-27.
- Combes, C., Rey, C. (2010). Amorphous calcium phosphates: synthesis, properties and uses in biomaterials. *Acta Biomaterialia*, **6(9)**, 3362-3378.
- Courteney-Harris, R. G., Kayser, M. V., Downes, S. (1995). Comparison of the early production of extracellular matrix on dense hydroxyapatite and hydroxyapatitecoated titanium in cell and organ culture. *Biomaterials*, **16(6)**, 489-495.

- Danouni, S., El-hadj, A. A., Zirari, M., Belharizi, M. (2016). A thermo-mechanical analysis of a particle impact during thermal spraying. *Applied Surface Science*, **371**, 213-223.
- De Bruijn, J. D., Bovell, Y., Van Blitterswijk, C. (1994). Structural arrangements at the interface between plasma sprayed calcium phosphates and bone. *Biomaterials*, **15(7)**, 543-550.
- De Groot, K., Geesink, R., Klein, C., Serekian, P. (1987). Plasma sprayed coatings of hydroxylapatite. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, **21(12)**, 1375-1381.
- Demnati, I., Grossin, D., Combes, C., Rey, C. (2014). Plasma-Sprayed Apatite Coatings: Review of Physical-Chemical Characteristics and Their Biological Consequences. *Journal of Medical and Biological Engineering*, **34(1)**, 1-7.
- Demnati, I., Parco, M., Grossin, D., Fagoaga, I., Drouet, C., Barykin, G., Rey, C. (2012). Hydroxyapatite coating on titanium by a low energy plasma spraying mini-gun. *Surface and Coatings Technology*, **206(8-9)**, 2346-2353.
- DeSantis, D., Guerriero, C., Nocini, P. F., Ungersbock, A., Richards, G., Gotte, P., Armato, U. (1996). Adult human bone cells from jaw bones cultured on plasma-sprayed or polished surfaces of titanium or hydroxylapatite discs. *Journal of Materials Science-Materials in Medicine*, **7(1)**, 21-28. doi:Doi 10.1007/Bf00121185
- Dorozhkin, S. V. (2012). Calcium orthophosphate coatings, films and layers. *Progress in Biomaterials*, **1(1)**, 1.
- Dorozhkin, S. V. (2016). Calcium orthophosphate-based bioceramics and biocomposites: John Wiley Sons.
- Drnovsek, N., Daneu, N., Recnik, A., Mazaj, M., Kovac, J., Novak, S. (2009). Hydrothermal synthesis of a nanocrystalline anatase layer on Ti6A4V implants. *Surface & Coatings Technology*, **203(10-11)**, 1462-1468.

- Drummond, J., Simon, M., Brown, S., Blattner, R. (1981). Degradation of Plasma-Sprayed Alumina on Metal Substrates in Physiological Media. *Journal of the American Ceramic Society*, **64(8)**.
- Ducheyne, P., Hastings, G. W. (1984). Metal and ceramic biomaterials. *Strength and surface*, **2**, 144-166.
- Ducheyne, P., Radin, S., King, L. (1993). The effect of calcium phosphate ceramic composition and structure on in vitro behavior. I. Dissolution. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, **27(1)**, 25-34.
- Ducheyne P. Hench L. L. Kagan A. Martens M. Bursens A. Mulier J. C. (1980). Effect of hydroxyapatite impregnation on skeletal bonding of porous coated implants. *Journal of Biomedical Materials Research*, **14(3)**, 225-237. doi:doi:10.1002/jbm.820140305
- Dyshlovenko, S., Pateyron, B., Pawlowski, L., Murano, D. (2004). Numerical simulation of hydroxyapatite powder behaviour in plasma jet. *Surface and Coatings Technology*, **179(1)**, 110-117.
- Easter, G. (2008). Thermal Spraying: Plasma, Arc and Flame Spray Technology. *Wexford College Press*, 216.
- Elliott, J. C., Mackie, P., Young, R. (1973). Monoclinic hydroxyapatite. *Science*, **180(4090)**, 1055-1057.
- Fernández, M., Zorrilla-Cangas, C., Garcia-Garcia, R., Ascencio, J., Reyes-Gasga, J. (2003). New model for the hydroxyapatite–octacalcium phosphate interface. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, **59(2)**, 175-181.
- Filiaggi, M., Coombs, N., Pilliar, R. (1991). Characterization of the interface in the plasma-sprayed HA coating/Ti-6Al-4V implant system. *Journal of Biomedical Materials Research*, **25(10)**, 1211-1229.

- Fuentes Estévez, G., Rojas Cervantes, M. L., Delgado García-Menocal, J. Á., Llópiz Yurell, J. C., Peón Avés, E. (2006). Physical chemical and thermoanalytical characterization of cements based on synthetic hydroxyapatite. *Revista CENIC. Ciencias Químicas*, **37**(2).
- Gallo, J., Goodman, S. B., Kontinen, Y. T., Raska, M. (2013). Particle disease: biologic mechanisms of periprosthetic osteolysis in total hip arthroplasty. *Innate immunity*, **19**(2), 213-224.
- Gentile, F., Tirinato, L., Battista, E., Causa, F., Liberale, C., di Fabrizio, E. M., Decuzzi, P. (2010). Cells preferentially grow on rough substrates. *Biomaterials*, **31**(28), 7205-7212.
- Gittens, R. A., Olivares-Navarrete, R., Schwartz, Z., Boyan, B. D. (2014). Implant osseointegration and the role of microroughness and nanostructures: lessons for spine implants. *Acta Biomaterialia*, **10**(8), 3363-3371.
- Goldenberg, J. E., Wilt, Z., Schermerhorn, D. V., Pasteris, J. D., Yoder, C. H. (2015). Structural effects on incorporated water in carbonated apatites. *American Mineralogist*, **100**(1), 274-280.
- Gökçek, E. (2006). Ortopedik İmplant ve Protez Tasarımı için Biyomalzemelerin Mekanik Özelliklerinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Z.K.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak.
- Götze, J., Hildebrandt, H., Heimann, R. B. (2001). Charakterisierung des in-vitro-Resorptionsverhaltens von plasmagespritzten Hydroxylapatit-Schichten. *BIOMaterialien*, **2**(1), 54-60.
- Granchi, D., Ciapetti, G., Stea, S., Savarino, L., Filippini, F., Sudanese, A., . . . Montanaro, L. (1999). Cytokine release in mononuclear cells of patients with Co-Cr hip prosthesis. *Biomaterials*, **20**(12), 1079-1086.

- Graßmann, O., Heimann, R. B. (2000). Compositional and microstructural changes of engineered plasma-sprayed hydroxyapatite coatings on Ti6Al4V substrates during incubation in protein-free simulated body fluid. *Journal of Biomedical Materials Research*, **53(6)**, 685-693.
- Groen, N., Guvendiren, M., Rabitz, H., Welsh, W. J., Kohn, J., De Boer, J. (2016). Stepping into the omics era: Opportunities and challenges for biomaterials science and engineering. *Acta Biomaterialia*, **34**, 133-142.
- Groot, K. d. (1991). Medical Applications of Calciumphosphate Bioceramics. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **99(1154)**, 943-953. doi:10.2109/jcersj.99.943
- Gross, K., Berndt, C., Herman, H. (1998). Amorphous phase formation in plasma-sprayed hydroxyapatite coatings. *Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and the Australian Society for Biomaterials*, **39(3)**, 407-414.
- Gross, K., Berndt, C., Stephens, P., Dinnebier, R. (1998). Oxyapatite in hydroxyapatite coatings. *Journal of Materials Science*, **33(15)**, 3985-3991.
- Gross, K., Phillips, M. (1998). Identification and mapping of the amorphous phase in plasma-sprayed hydroxyapatite coatings using scanning cathodoluminescence microscopy. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **9(12)**, 797-802.
- Gross, K. A., Gross, V., Berndt, C. C. (1998). Thermal analysis of amorphous phases in hydroxyapatite coatings. *Journal of the American Ceramic Society*, **81(1)**, 106-112.
- Gross, K. A., Phillips, M. R., Suetsugu, Y. (2000). Cathodoluminescence emission for differentiating the degree of carbonation in apatites. *Bioceramics*, **192-1**, 179-182.

- Gross, K. A., Saber-Samandari, S. (2009). Revealing mechanical properties of a suspension plasma sprayed coating with nanoindentation. *Surface and Coatings Technology*, **203(20-21)**, 2995-2999.
- Gruner, H. (1986). Coating of an Implant Body. Intern. Pat. Appl. WO, 6617, A1.
- Habraken, W., Habibovic, P., Epple, M., Böhner, M. (2016). Calcium phosphates in biomedical applications: materials for the future? *Materials Today*, **19(2)**, 69-87. doi:<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.10.008>
- Hartmann, P., Jäger, C., Vogel, J., Meyer, K. (2001). Solid state NMR, X-ray diffraction, and infrared characterization of local structure in heat-treated oxyhydroxyapatite microcrystals: an analog of the thermal decomposition of hydroxyapatite during plasma-spray procedure. *Journal of Solid State Chemistry*, **160(2)**, 460-468.
- Heimann, R. (1999). Design of novel plasma sprayed hydroxyapatite-bond coat bioceramic systems. *Journal of Thermal Spray Technology*, **8(4)**, 597-603.
- Heimann, R. (2009). Characterization of as-plasma-sprayed and incubated hydroxyapatite coatings with high resolution techniques. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, **40(1-2)**, 23-30.
- Heimann, R. (2012). Transition metal-substituted calcium orthophosphates with NaSiCON structure: a novel type of bioceramics. Calcium Phosphate. Structure, Synthesis, Properties, and Applications. *Biochemistry Research Trends*, 363-379.
- Heimann, R., Graßmann, O., Hempel, M., Bucher, R., Härting, M. (2000). Phase content, resorption resistance and residual stresses of bioceramic coatings. Paper presented at the Applied Mineralogy in Research, Economy, Technology, Ecology and Culture, Proceedings of the 6th International Congress on Applied Mineralogy, ICAM2000, Göttingen, Germany.

- Heimann, R., Kleiman, J. (1988). Shock-induced growth of superhard materials. In *Superhard Materials, Convection, and Optical Devices* (pp. 1-73): Springer.
- Heimann, R., Schürmann, N., Müller, R. (2004). In vitro and in vivo performance of Ti6Al4V implants with plasma-sprayed osteoconductive hydroxylapatite–bioinert titania bond coat “duplex” systems: an experimental study in sheep. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **15**(9), 1045-1052.
- Heimann, R., Tran, H., Hartmann, P. (2003). 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**(12), 1163-1169.
- Heimann, R., Vu, T. (1997). Low-pressure plasma-sprayed (LPPS) bioceramic coatings with improved adhesion strength and resorption resistance. *Journal of Thermal Spray Technology*, **6**(2), 145-149.
- Heimann, R. B. (2007). Novel approaches towards design and biofunctionality of plasma-sprayed osteoconductive calcium phosphate coatings for biomedical implants: The concept of bond coats: *Nova Science Publishers Inc., New York*.
- Heimann, R. B. (2008). *Plasma-spray coating: principles and applications*: John Wiley Sons.
- Heimann, R. B. (2011). On the self-affine fractal geometry of plasma-sprayed surfaces. *Journal of Thermal Spray Technology*, **20**(4), 898-908.
- Heimann, R. B. (2015). Tracking the thermal decomposition of plasma-sprayed hydroxylapatite. *American Mineralogist*, **100**(11-12), 2419-2425.
- Heimann, R. B. (2016). The challenge and promise of low-temperature bioceramic coatings: An editorial. *Surface and Coatings Technology*, **301**, 1-5.

- Heimann, R. B. (2016). Plasma-Sprayed Hydroxylapatite-Based Coatings: Chemical, Mechanical, Microstructural, and Biomedical Properties. *Journal of Thermal Spray Technology*, **25**(5), 827-850. doi:10.1007/s11666-016-0421-9
- Heimann, R. B., Itiravivong, P., Promasa, A. (2004). In vivo-Untersuchungen zur Osseointegration von Hydroxylapatit-beschichteten Ti6Al4V Implantaten mit und ohne bioinert Titanoxid-Haftvermittlerschicht. *BIOMaterialien*, **5**(1), 38-43.
- Heimann, R. B., & Lehmann, H. D. (2015). Bioceramic coatings for medical implants: trends and techniques: John Wiley Sons.
- Heimann, R. B., Wirth, R. (2006). Formation and transformation of amorphous calcium phosphates on titanium alloy surfaces during atmospheric plasma spraying and their subsequent in vitro performance. *Biomaterials*, **27**(6), 823-831.
- Hench, L. L., Polak, J. M. (2002). Third-Generation Biomedical Materials. *Science*, **295**(5557), 1014-1017. doi:10.1126/science.1067404.
- Herman, H. (1988). Thermal Spray Technology - an Overview. *Journal of Metals*, **40**(7), A47-A47.
- Heughebaert, J. C., Montel, G. (1982). Conversion of amorphous tricalcium phosphate into apatitic tricalcium phosphate. *Calcified tissue international*, **34**, S103-108.
- Hildebrand, H. F., Blanchemain, N., Mayer, G., Chai, F., Lefebvre, M., Bosch, F. (2006). Surface coatings for biological activation and functionalization of medical devices. *Surface and Coatings Technology*, **200**(22), 6318-6324.
- Hoang, Q. Q., Sicheri, F., Howard, A. J., Yang, D. S. (2003). Bone recognition mechanism of porcine osteocalcin from crystal structure. *Nature*, **425**(6961), 977.

- Huang, Y., Song, L., Liu, X., Xiao, Y., Wu, Y., Chen, J., Gu, Z. (2010). Hydroxyapatite coatings deposited by liquid precursor plasma spraying: controlled dense and porous microstructures and osteoblastic cell responses. *Biofabrication*, **2(4)**, 045003.
- Hynes, R. O. (1992). Integrins: versatility, modulation, and signaling in cell adhesion. *Cell*, **69(1)**, 11-25.
- ISO 13779-2, Implants for Surgery-Hydroxyapatite. Part 2: Coatings of Hydroxylapatite. (2008). International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- Itiravivong, P., Promasa, A., Laiprasert, T., Techapongworachai, T., Kuptniratsaikul, S., Thanakit, V., Heimann, R. B. (2003). Comparison of tissue reaction and osteointegration of metal implants between hydroxyapatite/Ti alloy coat: an animal experimental study. *Journal of the Medical Association of Thailand*, **86**, S422-431.
- Jacobs, J., Skipor, A., Patterson, M., Hallab, L., Paprosky, N., G., Black, W., Galante, J., O., J. (1998). Metal Release in Patients Who Have Had a Primary Total Hip Arthroplasty. A Prospective, Controlled, Longitudinal Study* (Vol. 80).
- Jacobs, J. J., Gilbert, J. L., Urban, R. M. (1998). Corrosion of metal orthopaedic implants. *Journal of Bone and Joint Surgery-American Volume*, **80a(2)**, 268-282.
- Jarcho, M. (1981). Calcium phosphate ceramics as hard tissue prosthetics. *Clinical Orthopaedics and Related Research*, **157**, 259-278.
- Jarcho, M., Bolen, C., Thomas, M., Bobick, J., Kay, J., Doremus, R. H. (1976). Hydroxylapatite synthesis and characterization in dense polycrystalline form. *Journal of Materials Science*, **11(11)**, 2027-2035.

- Jaworski, R., Pawlowski, L., Pierlot, C., Roudet, F., Kozerski, S., Petit, F. (2010). Recent developments in suspension plasma sprayed titanium oxide and hydroxyapatite coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, **19(1-2)**, 240-247.
- Kamitakahara, M., Ohtsuki, C., Miyazaki, T. (2008). Behavior of ceramic biomaterials derived from tricalcium phosphate in physiological condition. *Journal of biomaterials applications*, **23(3)**, 197-212.
- Karageorgiou, V., Kaplan, D. (2005). Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis. *Biomaterials*, **26(27)**, 5474-5491.
- Kasemo, B. (1991). The biomaterial-tissue interface and its analogues in surface science and technology. *The bone-biomaterial interface*, 19-29.
- Kawakita, J., Kuroda, S., Fukushima, T., Katanoda, H., Matsuo, K., Fukanuma, H. (2006). Dense titanium coatings by modified HVOF spraying. *Surface and Coatings Technology*, **201(3)**, 1250-1255.
- Keller, L., Dollase, W. (2000). X-ray determination of crystalline hydroxyapatite to amorphous calcium-phosphate ratio in plasma sprayed coatings. *Journal of Biomedical Materials Research*, **49(2)**, 244-249.
- Khor, K. A., Dong, Z. L., Quek, C. H., Cheang, P. (2000). Microstructure investigation of plasma sprayed HA/Ti6Al4V composites by TEM. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, **281(1-2)**, 221-228.
- Kijima, T., Tsutsumi, M. (1979). Preparation and thermal properties of dense polycrystalline oxyhydroxyapatite. *Journal of the American Ceramic Society*, **62(9-10)**, 455-460.

- Korkusuz F., Ş. A. (2003). Sert Doku - Biyomateryal Etkileşimleri - 1: Genel Kavramlar ve Kemik - Metal Etkileşimleri. *Joint Diseases & Related Surgery*, **14(1)**, 6.
- Kuroda, S., Clyne, T. (1991). The quenching stress in thermally sprayed coatings. *Thin solid films*, **200(1)**, 49-66.
- Lacombe, R. (2005). Adhesion measurement methods: theory and practice: CRC Press.
- LeGeros, R. (1991a). Calcium phosphates in oral biology and medicine (Monographs in Oral Science). Vol. 15. New York: Basel.
- LeGeros, R. (1991b). Substrate surface dissolution and interfacial biological mineralization. *The bone-biomaterial interface*, 76-88.
- Lemons, J. (1994). Biodegradation and Wear of Total Joint Replacements, Bone Implant Interface, HU Cameron, Ed. Mosby, St. Louis, 307-317.
- Lew, K. S., Othman, R., Ishikawa, K., Yeoh, F. Y. (2012). Macroporous bioceramics: a remarkable material for bone regeneration. *Journal of biomaterials applications*, **27(3)**, 345-358.
- Lhotka, C., Szekeres, T., Steffan, I., Zhuber, K., Zweymuller, K. (2003). Four-year study of cobalt and chromium blood levels in patients managed with two different metal-on-metal total hip replacements. *Journal of Orthopaedic Research*, **21(2)**, 189-195.
- Li, Q., Zhong, X. K., Hu, J. Y., Kang, W. (2008). Preparation and corrosion resistance studies of zirconia coating on fluorinated AZ91D magnesium alloy. *Progress in Organic Coatings*, **63(2)**, 222-227. doi:10.1016/j.porgcoat.2008.06.004.

- Liao, C. J., Lin, F.H., Chen, K.-S., Sun, J.S. (1999). Thermal decomposition and reconstitution of hydroxyapatite in air atmosphere. *Biomaterials*, **20(19)**, 1807-1813.
- Lincks, J., Boyan, B., Blanchard, C., Lohmann, C., Liu, Y., Cochran, D., . . . Schwartz, Z. (2006). Response of MG63 osteoblast-like cells to titanium and titanium alloy is dependent on surface roughness and composition. *In The Biomaterials: Silver Jubilee Compendium* (pp. 147-160): Elsevier.
- Liu, C., Huang, Y., Shen, W., Cui, J. (2001). Kinetics of hydroxyapatite precipitation at pH 10 to 11. *Biomaterials*, **22(4)**, 301-306.
- Luo, H., Xiong, G., Zhang, C., Li, D., Zhu, Y., Guo, R., Wan, Y. (2015). Surface controlled calcium phosphate formation on three-dimensional bacterial cellulose-based nanofibers. *Materials Science and Engineering: C*, **49**, 526-533.
- Mandracci, P., Mussano, F., Rivolo, P., Carossa, S. (2016). Surface treatments and functional coatings for biocompatibility improvement and bacterial adhesion reduction in dental implantology. *Coatings*, **6(1)**, 7.
- Martínez Vázquez, F. J., Miranda, P., Guiberteau, F., Pajares, A. (2013). Reinforcing bioceramic scaffolds with in situ synthesized ϵ -polycaprolactone coatings. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, **101(12)**, 3551-3559.
- Matejicek, J., Sampath, S. (2001). Intrinsic residual stresses in single splats produced by thermal spray processes. *Acta materialia*, **49(11)**, 1993-1999.
- Matejicek, J., Sampath, S., Gilmore, D., Neiser, R. (2003). In situ measurement of residual stresses and elastic moduli in thermal sprayed coatings: Part 2: processing effects on properties of Mo coatings. *Acta materialia*, **51(3)**, 873-885.

- McPherson, R., Gane, N., Bastow, T. (1995). Structural characterization of plasma-sprayed hydroxylapatite coatings. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **6(6)**, 327-334.
- Navarro, M., Michiardi, A., Castaño, O., Planell, J. A. (2008). Biomaterials in orthopaedics. *Journal of The Royal Society Interface*, **5(27)**, 1137-1158.
- Ng, B. S., Annergren, I., Soutar, A. M., Khor, K., Jarfors, A. E. (2005). Characterisation of a duplex TiO₂/CaP coating on Ti6Al4V for hard tissue replacement. *Biomaterials*, **26(10)**, 1087-1095.
- Niki, Y., Matsumoto, H., Suda, Y., Otani, T., Fujikawa, K., Toyama, Y., . . . Nozue, A. (2003). Metal ions induce bone-resorbing cytokine production through the redox pathway in synoviocytes and bone marrow macrophages. *Biomaterials*, **24(8)**, 1447-1457.
- Ning, C., Zhou, L., Tan, G. (2016). Fourth-generation biomedical materials. *Materials Today*, **19(1)**, 2-3.
- Ntsoane, T. P., Härting, M., Heimann, R. B., Theron, C. (2016). Spatial and depth-resolved studies of air plasma-sprayed hydroxyapatite coatings by means of diffraction techniques: Part I. *Surface and Coatings Technology*, **294**, 153-163.
- Ohmori, A. (1996). Thermal spray technology. *Journal of Japanese Society of Tribologists*, **41(11)**, 899-904.
- Oyane, A., Kakehata, M., Sakamaki, I., Pyatenko, A., Yashiro, H., Ito, A., Torizuka, K. (2016). Biomimetic apatite coating on yttria-stabilized tetragonal zirconia utilizing femtosecond laser surface processing. *Surface and Coatings Technology*, **296**, 88-95.
- Özkan E. (2006). İmplant Malzeme Yüzeylerinde Elektrokimyasal Olarak Çöktürülen Biyoaktif Hidroksiapatit Kaplamaların Aşınma ve Korozyon Davranışları. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

- Park, E., Condrate, R. A., Lee, D., Kociba, K., Gallagher, P. K. (2002). Characterization of hydroxyapatite: before and after plasma spraying. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **13(2)**, 211-218.
- Pasteris, J. D. (2016). A mineralogical view of apatitic biomaterials. *American Mineralogist*, **101(12)**, 2594-2610.
- Pasteris, J. D., Yoder, C. H., Wopenka, B. (2014). Molecular water in nominally unhydrated carbonated hydroxylapatite: The key to a better understanding of bone mineral. *American Mineralogist*, **99(1)**, 16-27.
- Pasteris, J.D. Valsami-Jones, B. W., and E,- (2008). Bone and Tooth Mineralization: Why Apatite? *Elements*, **4(2)**, 97-104. doi:10.2113/GSELEMENTS.4.2.97
- Pawlowski, L. (2008). *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*. Wiley.
- Peroos, S., Du, Z., De Leeuw, N. H. (2006). A computer modelling study of the uptake, structure and distribution of carbonate defects in hydroxy-apatite. *Biomaterials*, **27(9)**, 2150-2161.
- Pierre L. Fauchais, J. V. R. H., Maher I. Boulos. (2014). *Thermal Spray Fundamentals: From Powder to Part*. Springer Science Business Media.
- Porter, A. E., Taak, P., Hobbs, L. W., Coathup, M. J., Blunn, G. W., Spector, M. (2004). Bone bonding to hydroxyapatite and titanium surfaces on femoral stems retrieved from human subjects at autopsy. *Biomaterials*, **25(21)**, 5199-5208.
- Rahbek, O., Overgaard, S., Lind, M., Bendix, K., Bünger, C., Søballe, K. (2001). Sealing effect of hydroxyapatite coating on peri-implant migration of particles: an experimental study in dogs. *Bone Joint Journal*, **83(3)**, 441-447.

- Reisel, G., Heimann, R. B. (2004). Correlation between surface roughness of plasma-sprayed chromium oxide coatings and powder grain size distribution: a fractal approach. *Surface and Coatings Technology*, **185(2-3)**, 215-221.
- RZ LeGeros, A. C., A Shulman. (1982). Apatitic Calcium Phosphates: Possible Dental Restorative Materials. *J. Dental Res.*, **61**, 4.
- Sáenz, A., Rivera, E., Brostow, W., Castaño, V. M. (1999). Ceramic biomaterials: an introductory overview. *Journal of Materials Education*, **21(5/6)**, 267-276.
- Salmang, H., Scholze, H. (2013). Die physikalischen und chemischen Grundlagen der Keramik: Springer-verlag.
- Saris, N. E. L., Mervaala, E., Karppanen, H., Khawaja, J. A., Lewenstam, A. (2000). Magnesium - An update on physiological, clinical and analytical aspects. *Clinica Chimica Acta*, **294(1-2)**, 1-26.
- Schofield, P., Valsami-Jones, E., Sneddon, I., Wilson, J., Kirk, C., Terrill, N., Wess, T. (2005). Nucleation and growth of nano-apatite: Applications to biomineralisation.
- Schwartz, Z., Raines, A., Boyan, B. (2011). The effect of substrate microtopography on osseointegration of titanium implants.
- Service, R. F. (2000). *Tissue Engineers Build New Bone*. *Science*, **289(5484)**, 1498-1500. doi:10.1126/science.289.5484.1498
- Sherwood, J. N., Ristic, R. I. (2001). The influence of mechanical stress on the growth and dissolution of crystals. *Chemical Engineering Science*, **56(7)**, 2267-2280.
- Shiwaku, Y., Anada, T., Yamazaki, H., Honda, Y., Morimoto, S., Sasaki, K., Suzuki, O. (2012). Structural, morphological and surface characteristics of two types of octacalcium phosphate-derived fluoride-containing apatitic calcium phosphates. *Acta Biomaterialia*, **8(12)**, 4417-4425.

- Silva, C. C., Graça, M. P. F., Valente, M. A., Sombra, A. S. B. (2006). AC and DC conductivity analysis of hydroxyapatite and titanium calcium phosphate formed by dry ball milling. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(9), 1490-1494.
- Skinner, H. C. W. (1974). Studies in the basic mineralizing system, CaO-P 2 O 5-H 2 O. *Calcified tissue research*, **14(1)**, 3-14.
- Sönmez, S. (2011). Biyoseramik Kaplamanın MA8M ve AA6061-T4 Alaşımlarında Korozyon Direncine Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Staiger, M. P., Pietak, A. M., Huadmai, J., Dias, G. (2006). Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review. *Biomaterials*, **27(9)**, 1728-1734.
- Stokes, J. (2003). The Theory and Application of the HVOF Thermal Spray Process. Ireland, Dublin City University.
- Surmenev, R. A., Surmeneva, M. A., Ivanova, A. A. (2014). Significance of calcium phosphate coatings for the enhancement of new bone osteogenesis—A review. *Acta Biomaterialia*, **10(2)**, 557-579.
- Surmenev, R. A., Surmeneva, M. A., Pichugin, V. F., Khlusov, I. A. (2014). Calcium Phosphate: Structure, Synthesis, Properties, and Applications. Paper presented at the Nova Science Publishers, Inc.
- Thorpe, R., Kopech, H., Gagne, N. (2000). HVOF thermal spray technology. *Advanced Materials Processes*, **157(4)**, 27-29.
- Topić, M., Ntsoane, T., Heimann, R. (2006). Microstructural characterisation and stress determination in as-plasma sprayed and incubated bioconductive hydroxyapatite coatings. *Surface and Coatings Technology*, **201(6)**, 3633-3641.

- Tranquilli, P. L., Merolli, A., Palmacci, O., Gabbi, C., Cacchioli, A., Gonizzi, G. (1994). Evaluation of Different Preparations of Plasma-Spray Hydroxyapatite Coating on Titanium-Alloy and Duplex Stainless-Steel in the Rabbit. *Journal of Materials Science-Materials in Medicine*, **5(6-7)**, 345-349.
- Tsui, Y., Clyne, T. (1997). An analytical model for predicting residual stresses in progressively deposited coatings Part 1: Planar geometry. *Thin solid films*, **306(1)**, 23-33.
- Tsui, Y., Doyle, C., Clyne, T. (1998). Plasma sprayed hydroxyapatite coatings on titanium substrates Part 1: Mechanical properties and residual stress levels. *Biomaterials*, **19(22)**, 2015-2029.
- Tung, M. S., Skrtic, D. (2001). Interfacial properties of hydroxyapatite, fluoroapatite and octacalcium phosphate. In *Octacalcium phosphate* (Vol. 18, pp. 112-129): Karger Publishers.
- Vidakis, N., Antoniadis, A., Bilalis, N. (2003). The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds. *Journal of Materials Processing Technology*, **143**, 481-485. doi:10.1016/S0924 0136(03)00300-5
- Vormann, J. (2003). Magnesium: nutrition and metabolism. *Molecular Aspects of Medicine*, **24(1)**, 27-37.
- Wang, M. L., Nesti, L. J., Tuli, R., Lazatin, J., Danielson, K. G., Sharkey, P. F., Tuan, R. S. (2002). Titanium particles suppress expression of osteoblastic phenotype in human mesenchymal stem cells. *Journal of Orthopaedic Research*, **20(6)**, 1175-1184.
- Webster, T. J., Ergun, C., Doremus, R. H., Lanford, W. A. (2003). Increased osteoblast adhesion on titanium-coated hydroxylapatite that forms CaTiO₃. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, **67(3)**, 975-980.

- Wen, C., Xu, W., Hu, W., Hodgson, P. (2007). Hydroxyapatite/titania sol–gel coatings on titanium–zirconium alloy for biomedical applications. *Acta Biomaterialia*, **3(3)**, 403-410.
- Wen, C. E., Mabuchi, M., Yamada, Y., Shimojima, K., Chino, Y., Asahina, T. (2001). Processing of biocompatible porous Ti and Mg. *Scripta Materialia*, **45(10)**, 1147-1153.
- Wintermantel, E., Ha, S. W. (1998). Biokompatible Werkstoffe und Bauweisen: Implantate für Medizin und Umwelt: Springer.
- Wintermantel, E., Mayer, J., Blum, J., Eckert, K. L., Luscher, P., Mathey, M. (1996). Tissue engineering scaffolds using superstructures. *Biomaterials*, **17(2)**, 83-91. doi:Doi 10.1016/0142-9612(96)85753-X
- Withers, P. J., Bhadeshia, H. (2001). Residual stress. Part 1–measurement techniques. *Materials science and Technology*, **17(4)**, 355-365.
- Witte, F., Kaese, V., Haferkamp, H., Switzer, E., Meyer-Lindenberg, A., Wirth, C. J., Windhagen, H. (2005). In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response. *Biomaterials*, **26(17)**, 3557-3563.
- Wu, Z. J., He, L. P., Chen, Z. Z. (2006). Fabrication and characterization of hydroxyapatite/Al₂O₃ biocomposite coating on titanium. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **16(2)**, 259-266.
- Xu, J. L., Liu, F., Wang, F. P., Yu, D. Z., & Zhao, L. C. (2009). Formation of Al₂O₃ coatings on NiTi alloy by micro-arc oxidation method. *Current Applied Physics*, **9(3)**, 663-666.
- Yamasaki, Y., Yoshida, Y., Okazaki, M., Shimazu, A., Uchida, T., Kubo, T., Matsuura, N. (2002). Synthesis of functionally graded MgCO₃ apatite accelerating osteoblast adhesion. *Journal of Biomedical Materials Research*, **62(1)**, 99-105.

- Yang, C., Wang, B., Chang, E., Wu, B. (1995). Bond degradation at the plasma-sprayed HA coating/Ti-6Al-4V alloy interface: An in vitro study. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **6(5)**, 258-265.
- Yang, C., Wang, B., Chang, W., Chang, E., Wu, J. (1996). Mechanical and histological evaluations of cobalt-chromium alloy and hydroxyapatite plasma-sprayed coatings in bone. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **7(3)**, 167-174.
- Yen, S. K., Chiou, S. H., Wu, S. J., Chang, C. C., Lin, S. P., Lin, C. M. (2006). Characterization of electrolytic HA/ZrO₂ double layers coatings on Ti-6Al-4V implant alloy (Vol. 26).
- Yılmaz, M. (2016). Zirkonya ile Toklaştırılmış Alümina (ZTA) Biyo Seramik İmplant Malzemelerin Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- Yılmaz N. (2006). Çeşitli Paslanmaz Çeliklerin Biyokorozyonun İncelenmesi ve Direncinin Artırılması. Yüksek Lisans Tezi, Z.K.U., Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak.
- Zhang, B. G., Myers, D. E., Wallace, G. G., Brandt, M., Choong, P. F. (2014). Bioactive coatings for orthopaedic implants-recent trends in development of implant coatings. *International journal of molecular sciences*, **15(7)**, 11878-11921.
- Zhao, Y. T., Zhang, Z., Dai, Q. X., Lin, D. Y., Li, S. M. (2006). Microstructure and bond strength of HA(+ZrO₂+Y₂O₃)/Ti6Al4V composite coatings fabricated by RF magnetron sputtering. *Surface Coatings Technology*, **200(18-19)**, 5354-5363.
- Zreiqat, H., Howlett, C. R., Zannettino, A., Evans, P., Schulze-Tanzil, G., Knabe, C., Shakibaei, M. (2002). Mechanisms of magnesium-stimulated adhesion of osteoblastic cells to commonly used orthopaedic implants. *Journal of Biomedical Materials Research*, **62(2)**, 175-184.

İnternet Kaynakları

- 1) <http://www.alloysprayengineering.com/flame-spraying.html>, 10.05.2018
- 2) <http://www.mecpl.com/arcspray.php>, 10.05.2018
- 3) <http://www.pcimag.com/articles/100920-examining-interfacial-adhesion-of-biomedical-coatings>, 10.05.2018



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ayşe (ERGEN) AKÇAY
Doğum Yeri ve Tarihi : Gebze/KOCAELİ 02.02.1994
Yabancı Dili : İngilizce
İletişim (Telefon/e-posta) : 0538 822 80 04 / ayseergen0501@gmail.com

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Lafarge Aslan Çimento ATL, (2008-2012)
Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, (2012-2016)
Yüksek Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, (2016-2018)

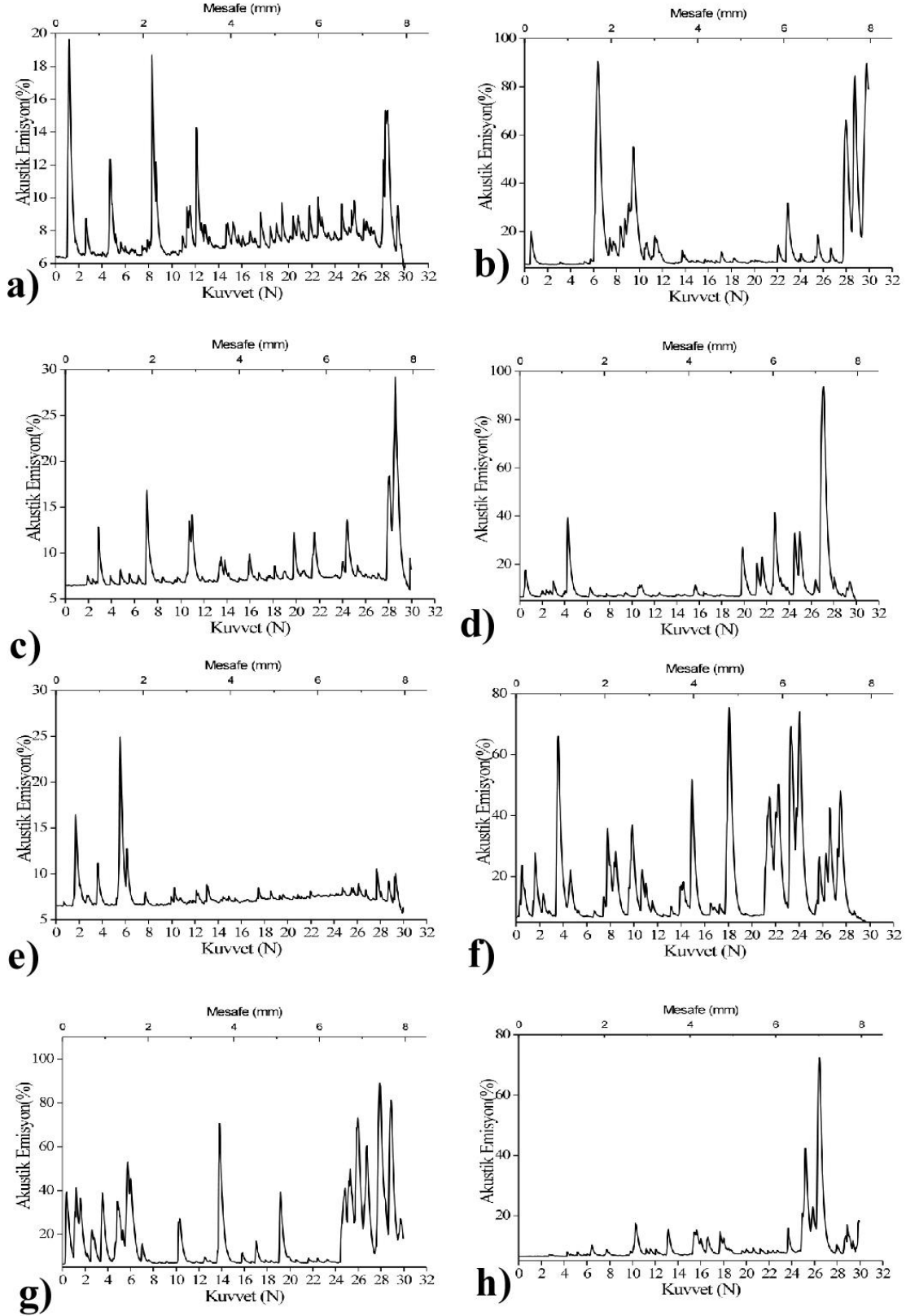
Yayınları (SCI ve diğer) :

Ergen (Akçay)A., Karabaş M., Kayalı Y., Taptık Y. (2017). Characterization and Corrosion Behaviour of Plasma Sprayed HA, HA+TiSZ Coatings on Magnesium Substrate, International Materials Technologies and Metallurgy Conference, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul (MTM).

Ergen (Akçay)A., Karabaş M., Kayalı Y., Taptık Y. (2018). Electrochemical Corrosion Behaviour of HA and Double Layer HA+Ti Coating On Magnesium Substrate, The International Conference on Materials Science, Mechanical and Automotive Engineerings and Technology, İzmir (IMSMATEC).

EKLER

EK 1 2. çizik grafikleri, a)HA, b)HA-Ti, c)HA+%10TiSZ, d)HA+%10TiSZ-Ti, e)HA+%20TiSZ, f)HA+%20TiSZ-Ti, g) HA+%30TiSZ, h) HA+%30TiSZ-Ti.



EK 2 HA- $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 'e ait ICDD 01-089-4405 numaralı XRD kartı

