

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**PEEK VE KARBON FİBER TAKVİYELİ PEEK
İMLANTLARA UYGULANAN Tİ VE Tİ-HAP PLAZMA
SPREY KAPLAMALARIN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

ALİ TEKİN GÜNER

DENİZLİ, NİSAN - 2022

T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI



PEEK VE KARBON FİBER TAKVİYELİ PEEK
İMLANTLARA UYGULANAN Tİ VE Tİ-HAP PLAZMA
SPREY KAPLAMALARIN İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

ALİ TEKİN GÜNER

DENİZLİ, NİSAN - 2022

Bu tez çalışması Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2018FEBE065 nolu proje ile desteklenmiştir.

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

Ali Tekin GÜNER

ÖZET

**PEEK VE KARBON FİBER TAKVİYELİ PEEK İMPLANTLARA
UYGULANAN Tİ VE Tİ-HAP PLAZMA SPREY KAPLAMALARIN
İNCELENMESİ
DOKTORA TEZİ
ALİ TEKİN GÜNER
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: PROF.DR. CEMAL MERAN)**

DENİZLİ, NİSAN - 2022

Bu tez çalışmasının ilk bölümünde Polietereterketon (PEEK) üzerine uygulanan plazma püskürtülmüş titanyum (Ti) ve hidroksiapatit (HAp) kaplamalar ile ilgili deneysel ve klinik çalışmalar derlenerek karşılaştırılmıştır. İkinci bölümde ortopedik implantların üretiminde kullanılan malzemeler tanıtılmıştır ve malzeme seçimine bağlı olarak ortaya çıkabilecek sorunlar taranıp derlenmiştir. Üçüncü bölümde termal spreycaplama yöntemleri ve bu kaplamaların biyomedikal uygulamaları tanıtılmıştır. Ortopedik implantlara uygulanan metalik ve seramik kaplamalar ile ilgili uluslararası standartlar, yönergeler ve bu kaplamalarda olması gereken özellikler derlenmiştir.

Dördüncü bölüm çalışmada kullanılan materyal ve metotları ve beşinci bölüm tezin deneysel sonuçlarını içermektedir. Deneysel çalışmalarda PEEK ve CFR-PEEK altlık malzemeleri atmosferik plazma spreycaplama yöntemi ile Ti ve Ti bağ katmanı üzerine HAp kaplanmıştır. Farklı plazma spreycaplama parametreleri (püskürtme mesafesi, plazma gazı, plazma akımı) ve yüzey hazırlıkları (ince kum püskürtme, kaba kum püskürtme, ince zımparalama ve plazma yüzey aktivasyonu) kullanılarak bunların kaplama özelliklerine (mukavemet, kalınlık, porozite, pürüzlülük, faz oranları ve kimyasal bileşim, kırılma mekanizması vb.) etkileri incelenmiştir.

Sonuç olarak PEEK ve CFR-PEEK altlıklar üzerine APS yöntemi ile uluslararası standartlara uygun mukavemet gösteren biyouyumlu Ti ve Ti/HAp çift katmanlı kaplamalar üretilebilmiş ve kaplama parametreleri ile kaplama özelliklerinin ilişkileri belirlenmiştir. Ti kaplamalar için 425, 450, 475 A plazma akımı ve 300, 325, 350 mm püskürtme mesafelerinde gerçekleştirilen optimizasyon çalışmaları sonucunda en yüksek mukavemet argon plazma gazı ile 425 A akım ve 300 mm mesafede elde edilmiştir. APS Ti bağ katmanı uygulanmış CFR-PEEK altlıklara uygulanan HAp kaplamalar için 600, 650, 700 A plazma akımı ve 100, 125, 150 mm püskürtme mesafelerinde Argon plazma gazı ile yapılan optimizasyon çalışmaları sonucunda en yüksek mukavemet 650 A akım 125 mm mesafede elde edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELELER: Termal Spreycaplama, Plazma Spreycaplama, Polietereterketon, PEEK, Titanyum, Ti, Hidroksiapatit, HAp, Ortopedi, Biyomalzeme.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF PLASMA SPRAYED TI AND TI-HAP COATINGS ON PEEK AND CARBON FIBER REINFORCED PEEK IMPLANTS

PH.D. THESIS

ALİ TEKİN GÜNER

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

MECHANICAL ENGINEERING

(SUPERVISOR: PROF. DR. CEMAL MERAN)

DENİZLİ, APRIL 2022

In the first chapter of this thesis, experimental and clinical studies on plasma sprayed Titanium (Ti) and Hydroxyapatite (HAp) coatings applied on Polyetheretherketone (PEEK) are reviewed and compared. In the second chapter, materials used in orthopedic implants and problems that may arise due to material selection are compiled and reviewed. In the third chapter thermal spray coating methods and their biomedical applications are introduced. International standards, guidelines and required properties of metallic and ceramic coatings applied to orthopedic implants are compiled.

The fourth section includes the materials and methods used in the study and the fifth section includes the experimental results of the thesis. In the experimental studies, roughened PEEK and CFR-PEEK substrate surfaces were coated with Ti and HAp over a Ti bond layer by atmospheric plasma spraying (APS) process. By using different plasma spray parameters (spraying distance, plasma gases, plasma current) and surface preparations (fine sandblasting, coarse sandblasting, fine sanding and plasma surface activation), their effects on coating properties (strength, thickness, porosity, roughness, fracture mechanism, phase and chemical composition, etc.) were investigated.

In conclusion, biocompatible Ti and Ti/HAp double-layer coatings with sufficient strength in accordance with international standards could be produced on PEEK and CFR-PEEK substrates with APS method. And the relations between coating parameters and coating properties were determined. In optimization studies carried out for Ti coatings at 425, 450, 475 A plasma currents and 300, 325, 350 mm spray distances, the highest strength was obtained with argon plasma gas at 425 A current and 300 mm distance. In the optimization studies with 600, 650, 700 A plasma currents and 100, 125, 150 mm spray distances for HAp coatings applied to Ti coated CFR-PEEK substrates, the highest strength was obtained with Argon plasma gas at 650 A current and 125 mm distance.

KEYWORDS: Thermal Spray, Plasma Spray, Polyetheretherketone, PEEK, Titanium, Ti, Hydroxyapatite, HAp, Orthopedics, Biomaterials.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	ix
KISALTMALAR LİSTESİ.....	xi
ÖNSÖZ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Taraması	3
1.2 Tezin Amacı	14
2. ORTOPEDİK İMPLANTLARDA KULLANILAN MALZEMELER VE MALZEME SEÇİMİNE BAĞLI SORUNLAR.....	16
2.1 Ortopedide Kullanılan Biyomalzemeler.....	19
2.1.1 Metaller	21
2.1.2 Seramikler	25
2.1.3 Polimerler.....	27
2.1.3.1 Polietereterketon (PEEK).....	28
2.1.4 Kompozitler	30
2.1.5 Biyoçözünür Malzemeler.....	30
2.1.6 Klinik Uygulamalar	31
2.1.7 Yüzey Modifikasyonları ve Kaplamalar.....	33
2.2 İmplant Malzemesine Bağlı Sorunlar.....	36
2.2.1 Aşınma	36
2.2.2 Metal ve Polimer Aşınma Parçacıklarına Bağlı Doku İltihapları ve Alerji	37
2.2.3 Kemik Çimentosu ile İlgili Problemler.....	38
2.2.4 Korozyon	39
2.2.5 Mekanik Olarak Hasara Uğrama	40
2.2.6 Değişen Yük Dağılımına Bağlı Kemik Rezorpsiyonu.....	41
3. TERMAL SPREY KAPLAMALAR VE BİYOMEDİKAL UYGULAMALARI.....	43
3.1 Alev Sprey Kaplama Yöntemleri	46
3.2 Elektrik Ark Sprey Kaplama Yöntemi	47
3.3 Plazma Sprey Kaplama Yöntemleri	48
3.4 Detonasyon Tabancası Kaplama Yöntemi	50
3.5 Yüksek Hızlı Oksi-Yakıt Sprey (HVOF) Kaplama Yöntemi.....	51
3.6 Biyomedikal Uygulamalar İçin Termal Sprey Kaplamalar.....	52
3.7 Ortopedik İmplantların Plazma Sprey Kaplamalarında İstenen Özellikler, İlgili Yönergeler ve Standartlar	55
3.7.1 Cerrahi İmplantların Plazma Sprey Titanyum Kaplamaları İçin Gereklilikler	56
3.7.2 Cerrahi İmplantların Plazma Sprey Hidroksiapatit Kaplamaları İçin Gereklilikler	59
4. MATERYAL VE METOT	64
4.1 Materyal.....	64

4.2	Metot	70
4.2.1	Temizleme ve Yüzey Pürüzlendirme.....	71
4.2.2	Plazma Yüzey Aktivasyonu ve Islanabilirlik Testleri	73
4.2.3	Plazma Sprey Kaplama.....	75
4.2.3.1	Plazma Sprey Ti Kaplamaların Optimizasyonu.....	80
4.2.3.2	Plazma Sprey Ti/HAp Dubleks Kaplamaların Optimizasyonu	81
4.2.4	Partikül Hız ve Sıcaklıklarının Ölçümü.....	83
4.2.5	Kaplama Mukavemet Testleri.....	83
4.2.6	Yapıştırıcı Mukavemet Testleri	89
4.2.7	Spektroskopik Analizler	91
5.	DENEYSEL SONUÇLAR.....	93
5.1	Yüzey Ön Hazırlığı Deneyleri.....	93
5.2	Yapıştırıcı Deneyleri	97
5.3	Plazma Yüzey Aktivasyonu Deneyleri.....	100
5.4	Atmosferik Plazma Sprey Kaplama Deneyleri.....	102
5.4.1	Ti Plazma Sprey Kaplama Ön Deneyleri.....	102
5.4.2	Ti Plazma Sprey Kaplamaların Optimizasyonu.....	114
5.4.2.1	Plazma Akımının Ti Kaplama Özelliklerine Etkisi	117
5.4.2.2	Püskürtme Mesafesinin Ti Kaplama Özelliklerine Etkisi.....	123
5.4.2.3	Karbon Fiber Katkısı ve Farklı Yüzey Hazırlıklarının Ti Kaplama Özelliklerine Etkisi	129
5.4.3	Ti Bağ Katmanı Üzerine HAp Plazma Sprey Kaplamaların Optimizasyonu	137
5.4.3.1.1	Püskürtme Mesafesinin HAp Kaplama Özelliklerine Etkisi	140
5.4.3.1.2	Plazma Akımının HAp Kaplama Özelliklerine Etkisi.....	145
5.4.1	En Yüksek Çekme Mukavemeti Gösteren Numuneler ve Kesme Testleri	152
6.	SONUÇ VE ÖNERİLER	156
6.1	Deneysel Çalışmalardan Elde Edilen Sonuçlar	158
6.2	Öneriler.....	161
7.	KAYNAKLAR.....	162
8.	ÖZGEÇMİŞ.....	188

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1:	CFR-PEEK üzerine vakum plazma püskürtülmüş (a) Ti ve (b) Ti/HAp kaplamalar.....	4
Şekil 2.1:	İmplantların tasarım aşamaları.....	16
Şekil 2.2:	Sinovyal eklemlerin yapısının şematik gösterimi.....	20
Şekil 2.3:	Kalça ve diz protezleri.....	27
Şekil 2.4:	PEEK (a) ve PEKEKK'nin (b) kimyasal yapısı.....	28
Şekil 2.5:	Toz, pelet, haddelenmiş çubuk ve film formunda PEEK malzemeler.....	29
Şekil 2.6:	(a) Proksimal femur kırığı için açılı plaka, (b) femur boynu kırığı için dinamik kalça vidası, (c) femur shaft kırığında kullanılan intramedüller çivi, (d) bel stabilizasyonu için kullanılan pedikül vidası ve çubuk.....	32
Şekil 2.7:	(a) Total kalça artroplastisi, (b) total diz artroplastisi, (c) distal femur için mega protezler.....	32
Şekil 2.8:	Total kalça protezinde aşınma.....	36
Şekil 2.9:	Paslanmaz çelik kalça implantlarında korozyon ve çukurlanma (<i>pitting</i>).....	39
Şekil 2.10:	(a) bir sabitleme plakasının kırılması; (b) total kalça protezinde femoral stemin başla birleştiği yerden kırılması.....	40
Şekil 3.1:	Termal sprej kaplamanın temel çalışma prensibi şematigi.....	44
Şekil 3.2:	Oksi-yakıt tel sprej şematigi.....	46
Şekil 3.3:	Oksi-yakıt toz sprej şematigi.....	47
Şekil 3.4:	Elektrik ark tel sprej şematigi.....	48
Şekil 3.5:	Plazma sprej şematigi.....	49
Şekil 3.6:	Detonasyon tabancası şematigi.....	50
Şekil 3.7:	Yüksek Hızlı Oksi-Yakıt (HVOF) Sprej.....	51
Şekil 3.8:	HVOF yöntemi ile TiO ₂ katkılı HAp kaplama.....	52
Şekil 3.9:	Ti-6Al-4V üzerine inert gaz (argon) tel ark sprej yöntemiyle saf titanyum poroz kaplama.....	53
Şekil 3.10:	Plazma sprej yöntemi ile poroz titanyum kaplanmış diz eklemi protezi.....	53
Şekil 3.11:	Biyoaktif Kaplamalar.....	54
Şekil 3.12:	Mikroskobik HAp parçacığı.....	55
Şekil 4.1:	PEEK ve CFR-PEEK numuneler.....	64
Şekil 4.2:	Deneylerde kullanılan kaplama tozları.....	65
Şekil 4.3:	Deneylerde kullanılan Ti tozunun SEM görüntüsü.....	66
Şekil 4.4:	Deneylerde kullanılan HAp tozunun SEM görüntüsü.....	68
Şekil 4.5:	Mukavemet testlerinde kullanılan 3M Scotch-Weld™ 2214 epoksi bazlı yapıştırıcı.....	69
Şekil 4.6:	Deneysel çalışmalar akış şeması.....	70
Şekil 4.7:	ASTM F 1147 ve ASTM F 1044 standartlarına uygun olarak hazırlanan çekme ve kesme numuneleri boyutları.....	71
Şekil 4.8:	Plazma sprej kaplama öncesi numune hazırlık aşamaları.....	72
Şekil 4.9:	Temas (ıslatma) açısı ve ıslanabilirlik şematigi.....	73
Şekil 4.10:	Plazmatek ION PL 1000 Plazma Yüzey Modifikasyon Sistemi....	74

Şekil 4.11: Krüss DSA30S damla şekli analiz sistemi.	74
Şekil 4.12: Plazma sprej kaplama deney şeması.	75
Şekil 4.13: Plazma sprej kaplama esnasında PEEK altlık malzemesinin sıcaklığını düşürme amacıyla tasarlanan soğutuculu numune tutucu düzeneğin katı modeli.	76
Şekil 4.14: Soğutuculu numune tutucu düzeneğin teknik resmi.	77
Şekil 4.15: ARB Robotics IRB 2400 robot kol (a), Sulzer Metco™ F4-MB plazma sprej tabancası (b), toz karıştırma ve besleme üniteleri (c), termal sprej kabini, kontrol ekranı ve sistemin genel görüntüsü (d).	78
Şekil 4.16: Oseir SprayWatch 2S termal sprej analiz sistemi.	83
Şekil 4.17: Kaplama çekme ve kesme testleri şematığı.	84
Şekil 4.18: ASTM F1147 kalsiyum fosfat ve metalik kaplamaların çekme testi için tasarlanan test düzeneğinin katı modeli.	85
Şekil 4.19: ASTM F1147 kalsiyum fosfat ve metalik kaplamaların çekme testi için tasarlanan aparatının teknik resmi.	86
Şekil 4.20: ASTM F1044 kalsiyum fosfat ve metalik kaplamaların kesme testi için tasarlanan test düzeneğinin katı modeli.	87
Şekil 4.21: ASTM F1044 kalsiyum fosfat ve metalik kaplamaların kesme testi için kullanılacak numune tutucu aparatın teknik resmi.	88
Şekil 4.22: Kürlenme sırasında yerçekimi ile numune sabitleyen aparat.	89
Şekil 4.23: Kaplama çekme ve kesme mukavemet testi aşamaları.	89
Şekil 4.24: Yapıştırıcı uygulanmış (a) çelik-PEEK-çelik, (b) çelik-çelik çekme numunesi.	90
Şekil 4.25: Yapıştırıcı mukavemeti test düzeneği.	91
Şekil 4.26: Vega Tescan II SEM sistemi ve Bruker Quantax EDX analiz modülü.	92
Şekil 4.27: Malvern Panalytical Empyrean Series 2 X-Işını Difraktometresi.	92
Şekil 5.1: Talaşlı işleme sonrası numune yüzeyi.	93
Şekil 5.2: İnce zımparalama sonrası numune yüzeyi.	93
Şekil 5.3: Yakın mesafeden kaba kuşlama yapılan yüzeyi bozulmuş PEEK numune.	94
Şekil 5.4: Kaba kuşlama yapılan PEEK numune yüzeyinin SEM görüntüleri.	95
Şekil 5.5: Kuşlanmış PEEK numuneler.	95
Şekil 5.6: İnce kuşlama yapılan PEEK numune yüzeyinin SEM görüntüsü.	96
Şekil 5.7: İnce kuşlama yapılan PEEK numune yüzeyinde görülen beyaz renkli ve koyu renkli kısımdan alınan EDX analizi.	96
Şekil 5.8: (a) İnce zımparalama, (b) ince kum püskürtme ve (c) kaba kum püskürtme sonrası PEEK yüzey profilleri.	97
Şekil 5.9: Kaba kuşlama yapılan çelik karşılıklar.	98
Şekil 5.10: Kaba kuşlama yapılmış çelik yüzeyinin stereoskopik mikroskop görüntüsü.	98
Şekil 5.11: Çelik-çelik numunelerin ayrılma yüzeyi.	99
Şekil 5.12: Çelik-PEEK-çelik numunelerde yapıştırıcı ayrılma yüzeyleri.	100
Şekil 5.13: Birinci tur kaplama deneyleri sonucunda elde edilen yüzeylerin makro görüntüleri: deney A1 (a), deney A7 (b), deney A8 (c), deney A10 (d), deney A11 (e), deney A12 (f).	102

Şekil 5.14: A12 numaralı deney numunesinin SEM görüntüleri. (a) genel görünüm, (b) Ti kaplama öbekleri, (c) Ti öbeğinin yakından görünümü, (d) açıkta kalan kumlanmış PEEK yüzeyi.	105
Şekil 5.15: İkinci tur kaplama deneyi numunelerinin makro fotoğrafları.	106
Şekil 5.16: B1 kodlu deney numunesinin SEM görüntüleri.	108
Şekil 5.17: B1ç kodlu deney numunesinin SEM görüntüleri.	108
Şekil 5.18: B2 kodlu deney numunesinin SEM görüntüleri.	109
Şekil 5.19: B2ç kodlu deney numunesinin SEM görüntüleri.	109
Şekil 5.20: B3 kodlu deney numunesinin SEM görüntüleri.	110
Şekil 5.21: B3ç kodlu deney numunesinin SEM görüntüleri.	110
Şekil 5.22: B4 kodlu deney numunesinin SEM görüntüleri.	111
Şekil 5.23: Akıma göre kaplama veriminin değişimi.	113
Şekil 5.24: Tur sayısına göre kaplamanın değişimi.	114
Şekil 5.25: Kaplama öncesi ve kaplama sonrası deney numuneleri (1 set).	115
Şekil 5.26: Ti kaplama numuneleri.	115
Şekil 5.27: Plazma akımı ve Ti partikül parametrelerinin ilişkisi.	118
Şekil 5.28: Plazma akımı ve Ti kaplama özelliklerinin ilişkisi.	119
Şekil 5.29: 1. Ti kaplama grubu numunelerinin (D1, D2 ve D3) makro görüntüleri.	120
Şekil 5.30: 1. Ti kaplama grubu numunelerinin (D1, D2 ve D3) kaplama üst yüzeyi SEM görüntüleri.	120
Şekil 5.31: 1. Ti kaplama grubu numunelerinin (D1, D2 ve D3) kesit görüntüleri.	121
Şekil 5.32: 1. Ti kaplama grubu numunelerinin (D1, D2 ve D3) çekme testleri sonrası ayrılma yüzeyleri.	122
Şekil 5.33: Püskürtme mesafesi ve partikül parametrelerinin ilişkisi.	124
Şekil 5.34: Püskürtme mesafesi ve kaplama özelliklerinin ilişkisi.	125
Şekil 5.35: 2. Ti kaplama grubu numunelerinin (D1, D6 ve D7) SEM görüntüleri.	126
Şekil 5.36: 2. Ti kaplama grubu numunelerinin (D1, D6 ve D7) kesit görüntüleri.	127
Şekil 5.37: 2. Ti kaplama grubu numunelerinin (D1, D6 ve D7) ayrılma yüzeyleri.	128
Şekil 5.38: Farklı altlık ve yüzey ön hazırlıklarında elde edilen kaplama pürüzlülüklerinin değişimi.	130
Şekil 5.39: Karbon fiber takviyesi ve farklı yüzey hazırlıkları ile kaplama mukavemeti ilişkisi.	131
Şekil 5.40: 3. Ti kaplama grubunun kaplama üst yüzeyi SEM görüntüleri.	132
Şekil 5.41: 3. Ti kaplama grubu numunelerinin kesit görüntüleri (D1, D4 ve D10).	133
Şekil 5.42: 3. Ti kaplama grubu numunelerinin kesit görüntüleri (D8, D9 ve D11).	134
Şekil 5.43: 3. Ti kaplama grubu numunelerinin kesit görüntüleri (D5).	135
Şekil 5.44: 3. Ti kaplama grubu numunelerinin ayrılma yüzeyi görüntüleri (D1 ve D5).	135
Şekil 5.45: 3. Ti kaplama grubu numunelerinin ayrılma yüzeyi görüntüleri (D4).	136
Şekil 5.46: 3. Ti kaplama grubu numunelerinin ayrılma yüzeyi görüntüleri (D8 ve D9).	136

Şekil 5.47: 3. Ti kaplama grubu numunelerinin ayrılma yüzeyi görüntüleri (D10 ve D11).....	137
Şekil 5.48: Ti/Hap dubleks kaplama numuneleri ve Ti bağ katmanı.	138
Şekil 5.49: Ti tozu ve Ti bağ katmanının XRD analizi.	140
Şekil 5.50: Püskürtme mesafesi ve HAp kaplama özelliklerinin ilişkisi.....	141
Şekil 5.51: 1. HAp kaplama grubu numunelerinin (E1, E2, E3) kesit görüntüleri.	142
Şekil 5.52: 1. HAp kaplama grubu numunelerinin (E1, E2, E3) üst yüzey SEM görüntüleri.	143
Şekil 5.53: 1. HAp kaplama deney grubundan E1 kodlu numunelerin çekme testleri sonrası kırık yüzeyleri.....	144
Şekil 5.54: 1. HAp kaplama deney grubundan E2 kodlu numunelerin çekme testleri sonrası kırık yüzeyleri.....	144
Şekil 5.55: 1. HAp kaplama deney grubundan E3 kodlu numunelerin çekme testleri sonrası kırık yüzeyleri.....	145
Şekil 5.56: Püskürtme mesafesi ve HAp kaplama özelliklerinin ilişkisi.....	147
Şekil 5.57: 2. HAp kaplama grubu numunelerinin (E2, E4, E5) kesit görüntüleri.	148
Şekil 5.58: 2. HAp kaplama grubu numunelerinin (E2, E4, E5) üst yüzey SEM görüntüleri.	149
Şekil 5.59: 2. HAp kaplama deney grubu numunelerinin (E4, E2, E5) çekme testleri sonrası kırık yüzeyleri.....	150
Şekil 5.60: HAp kaplamaların ve ham kaplama tozun XRD analizi.	151
Şekil 5.61: En yüksek mukavemet gösteren numunelerin kesme testi sonrası kırık yüzeyleri (D8K, E2K).	155

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1:	PEEK ve CFR-PEEK implantlara uygulanan plazma sprej Ti ve HAp kaplamaları üzerine yapılan çalışmalar ve elde edilen mukavemet değerleri.....	10
Tablo 1.2:	Plazma sprej Ti ve HAp kaplamaların PEEK ve CFR-PEEK altlıkların mekanik özelliklerine etkisini inceleyen çalışmalar.....	11
Tablo 1.3:	PEEK ve CFR-PEEK implantlara uygulanan plazma sprej Ti ve HAp kaplamaların biyolojik tepkisi üzerine yapılan çalışmalar.....	12
Tablo 2.1:	Kemiğin mekanik özellikleri.....	19
Tablo 2.2:	Ortopedik Biyomalzemeler.....	21
Tablo 2.3:	Metalik biyomalzemeler ve çeşitli özellikleri.....	24
Tablo 2.4:	Titanyum alaşımı implantlar için mekanik ve kimyasal yüzey modifikasyonu yöntemleri.....	34
Tablo 2.5:	Titanyum alaşımı implantlar için fiziksel yüzey modifikasyonu yöntemleri.....	35
Tablo 2.6:	Eklem protezlerinde sürtünen yüzeylerin aşınma dayanımları....	37
Tablo 2.7:	Kortikal kemik ve metalik implant malzemelerinin mekanik özellikleri.....	41
Tablo 3.1:	Termal sprej kaplama işlemlerinin sınıflandırılması.....	45
Tablo 3.2:	Cerrahi implantların plazma sprej Ti kaplamaları için gereken mekanik özellikler.....	58
Tablo 3.3:	Cerrahi implantlarda plazma sprej Ti kaplamaların kimyasal bileşim gereksinimleri.....	59
Tablo 3.4:	Cerrahi implantlara uygulanan plazma sprej HAp kaplamaların gerekli mekanik özellikleri ve bu özelliklerin belirlenmesinde kullanılan test yöntemleri.....	62
Tablo 3.5:	Cerrahi implantlar için plazma sprej HAp kaplamaların kimyasal gereksinimleri ve bu özelliklerin belirlenmesinde kullanılan test yöntemleri.....	63
Tablo 4.1:	PEEK (Ketron® 1000 LSG) ve CFR-PEEK (Ketron® CA30) altlık malzemelerinin özellikleri.....	65
Tablo 4.2:	Kaplamalarda kullanılan titanyum tozunun özellikleri.....	66
Tablo 4.3:	Kaplamalarda kullanılan hidroksiapatit tozunun özellikleri.....	67
Tablo 4.4:	Kum püskürtme işlemlerinde kullanılan beyaz alümina tozlarının fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	68
Tablo 4.5:	3M Scotch-Weld™ 2214 epoksi yapıştırıcı teknik özellikleri....	69
Tablo 4.6:	Yüzey pürüzlendirme parametreleri.....	72
Tablo 4.7:	Kaplama optimizasyonu için dikkate alınan plazma püskürtme parametreleri.....	79
Tablo 4.8:	Kaplama optimizasyonu için dikkate alınan altlıkla ilgili parametreler.....	79
Tablo 4.9:	Kaplama optimizasyonu deneylerinde sabit tutulan parametreler.....	80
Tablo 4.10:	Ti plazma sprej kaplama parametreleri.....	81

Tablo 4.11:	Ti bağ katmanını oluşturmak için kullanılan parametre seti.....	82
Tablo 4.12:	Ti bağ katmanı üzerine HAp kaplamaları oluşturmak için kullanılan parametre setleri.....	82
Tablo 5.1:	Yüzey hazırlığı işlemleri sonrası pürüzlülük ölçümleri.....	97
Tablo 5.2:	Kumlanan çelik karşılıkların yüzey pürüzlülük değerleri.....	98
Tablo 5.3:	Yapıştırıcı mukavemet testi sonuçları.....	99
Tablo 5.4:	Plazma yüzey aktivasyonu öncesi ve sonrası ıslatma açısı ölçümleri	101
Tablo 5.5:	Birinci tur Ti plazma sprey deney parametreleri ve elde edilen sonuçlar	103
Tablo 5.6:	İkinci tur Ti plazma sprey deney parametreleri ve elde edilen sonuçlar.....	107
Tablo 5.7:	Üçüncü tur Ti plazma sprey deney parametreleri ve elde edilen sonuçlar.....	112
Tablo 5.8:	Plazma akımına göre ayrılan 1. Ti kaplama grubu parametreleri.....	116
Tablo 5.9:	Püskürtme mesafesine göre ayrılan 2. Ti kaplama grubu parametreleri.....	116
Tablo 5.10:	Altlık malzemesi ve yüzey hazırlığına göre ayrılan 3. Ti kaplama grubu parametreleri.....	117
Tablo 5.11:	Partikül parametreleri ve kaplama özelliklerinin plazma akımına göre değişimi.....	118
Tablo 5.12:	Parçacık ve kaplama özelliklerinin püskürtme mesafesine göre değişimi.....	123
Tablo 5.13:	Kaplama özelliklerinin altlık malzemesi ve yüzey ön hazırlıklarına göre değişimi.....	129
Tablo 5.14:	Püskürtme mesafesine göre ayrılan 1. HAp kaplama grubu parametreleri.....	138
Tablo 5.15:	Plazma akımına göre ayrılan 2. HAp kaplama grubu parametreleri.....	139
Tablo 5.16:	Titanyum bağ katmanının özellikleri.....	139
Tablo 5.17:	Püskürtme mesafesine göre HAp kaplamaların özelliklerinin değişimi.....	140
Tablo 5.18:	Akıma göre HAp kaplamaların özelliklerinin değişimi.....	146
Tablo 5.19:	En yüksek mukavemet gösteren APS-Ti kaplama parametreleri.....	152
Tablo 5.20:	En yüksek mukavemet gösteren APS-Ti kaplama özellikleri.....	152
Tablo 5.21:	En yüksek mukavemet gösteren Ti/HAp dubleks kaplama parametreleri.....	153
Tablo 5.22:	En yüksek mukavemet gösteren Ti/HAp çift katmanlı kaplama özellikleri.....	153
Tablo 5.23:	En yüksek çekme mukavemeti gösteren numunelerin kesme testleri.....	154

KISALTMALAR LİSTESİ

ALIF	:	Anterior Lumbar Interbody Fusion (Ön Lomber Vücut İçi Füzyon)
APS	:	Atmosferik Plazma Sprey
APS-HAp	:	Atmosferik Plazma Püskürtülmüş Hidroksiapatit
APS-Ti	:	Atmosferik Plazma Püskürtülmüş Titanyum
ASTM	:	American Society for Testing and Materials (Amerikan Test ve Malzeme Kurumu)
CAD	:	Computer Aided Design (Bilgisayar Destekli Tasarım)
CP	:	Commercially Pure (Ticari Saflıkta)
CVD	:	Chemical Vapor Deposition (Kimyasal Buhar Biriktirme)
D-GUN	:	Detonation Gun (Detonasyon Tabancası)
EDX	:	Energy Dispersive X-Ray (Enerji Dağılımlı X-Işını)
FEPA	:	Federation of European Producers of Abrasives (Avrupa Aşındırıcı Üreticileri Federasyonu)
HAp	:	Hidroksiapatit
HVOF	:	High Velocity Oxi-Fuel (Yüksek Hızlı Oksi-Yakıt)
ISO	:	International Organization for Standardization (Uluslararası Standardizasyon Örgütü)
PEEK	:	Polietereterketon
PAEK	:	Poliarileterketon
PMMA	:	Polimetilmetakrilat
PLA	:	Polilaktik Asit
PGA	:	Poliglikolik Asit
PCL	:	Polikaprolakton
PDS	:	Polietereterketon
PHB	:	Polihidroksibütirat
PTFE	:	Politetrafloroetilen
PVD	:	Physical Vapor Deposition (Fiziksel Buhar Biriktirme)
PVD-Ti	:	Fiziksel Buhar Biriktirilmiş Titanyum
SEM	:	Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
TCP	:	Trikalsiyum Fosfat
UHMWPE	:	Ultra High Molecular Weight Polyethylene (Ultra Yüksek Molekül Ağırlıklı Polietilen)
VPS	:	Vakum Plazma Sprey
VPS-HAp	:	Vakum Plazma Püskürtülmüş Hidroksiapatit
VPS-Ti	:	Vakum Plazma Püskürtülmüş Titanyum
XRD	:	X-Ray Diffraction (X-Işını Kırınımı)
β-TCP	:	Beta-Trikalsiyum Fosfat

ÖNSÖZ

Ortopedik ve dental implantlarda kullanımı giderek yaygınlaşan yüksek performans plastiği polietereeterketon (PEEK) ve karbon fiber takviyeli kompozitlerinin (CFR-PEEK) plazma sprej yöntemi ile yüzey kaplamaları üzerine yoğunlaşan bu tez çalışmasında, öncelikle PEEK ve kompozitleri üzerine uygulanan plazma sprej titanyum ve hidroksiapatit kaplamalar ile ilgili mevcut deneysel ve klinik çalışmalar özel olarak incelenerek karşılaştırılmıştır. Ortopedik implantların üretiminde kullanılan tüm malzemeler genel olarak tanıtılmış, avantaj ve dezavantajları incelenmiş ve malzeme seçimine bağı olarak ortaya çıkabilecek sorunlar derlenmiştir. Termal sprej kaplama yöntemleri sınıflandırılarak bu kaplamaların biyomedikal uygulamaları tanıtılmıştır. Ortopedik implantlara uygulanan metalik ve seramik kaplamalar ile ilgili uluslararası standartlar, yönergeler ve bu kaplamalardan istenen özellikler derlenmiştir. Tezin deneysel bölümlerinde PEEK ve CFR-PEEK altlık malzemeleri atmosferik plazma sprej yöntemi ile Ti ve Ti bağı katmanı üzerine HAp kaplanarak farklı plazma sprej parametrelerinin (püskürtme mesafesi, plazma gaz debisi, plazma gücü) ve yüzey hazırlıklarının (ince kum püskürtme, kaba kum püskürtme, ince zımparalama ve plazma yüzey aktivasyonu), kaplama özelliklerine (mukavemet, kalınlık, porozite, pürüzlülük, faz oranları, kimyasal bileşim ve kırılma mekanizması) ve damlacık parametrelerine (hız ve sıcaklık) etkileri belirlenmiştir.

Bu çalışmanın hayata geçirilmesi sürecinde engin bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, desteğini ve yardımlarını asla esirgemeyen değerli danışman hocam Prof. Dr. Cemal MERAN'a, araştırmanın her bir aşamasında görüşleriyle beni destekleyen, samimiyetini her zaman hissettiren ve beni doğru yönde yönlendiren değerli hocam Prof. Dr. Fatih ÜSTEL'e, plazma sprej kaplama çalışmalarında desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Garip ERDOĞAN'a, XRD analizlerindeki yardımlarından dolayı değerli hocam Arş. Gör. Dr. Fatih Erdem BAŞTAN'a, bilgi ve tavsiyelerinden fazlaca yararlandığım değerli tez izleme komitesi hocalarım Prof. Dr. Esat KITER, Prof. Dr. Tezcan ŞEKERCİOĞLU ve Doç. Dr. Ekrem ALTUNCU'ya, değerli tez jürisi hocalarım Prof. Dr. Ayşegül AKDOĞAN EKER ve Dr. Öğr. Üyesi Recep YURTSEVEN'e saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamın deneysel kısmını gerçekleştirdiğim Sakarya Üniversitesi Termal Sprey Araştırma ve Uygulama Laboratuvarı çalışanları Öğr. Gör. Murat Cihan ÇALIŞKAN, Öğr. Gör. Halime ÇELİK, Semih YÜCEL ve Ahmet TUNCA'ya, çalışmamı finansal olarak destekleyen Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü ve doktora sürecimde yardımlarını gördüğüm, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün akademik ve idari değerli çalışanlarına teşekkür ederim.

Deney aparatlarının tasarımındaki yardımlarından dolayı değerli arkadaşım Dr. Öğr. Üyesi Sait KOÇAK'a ve deney numunelerimin hazırlanmasındaki yardımlarından dolayı değerli arkadaşım Doç. Dr. Yavuz KAPLAN'a teşekkür ederim.

Ayrıca doktora sürecimde yaşadığım olumsuzlukların çözümünde bana büyük yardım ve desteklerde bulunun saygıdeğer dekanımız Prof. Dr. Osman Nuri AĞDAĞ hocama özel teşekkür ve şükranlarımı sunmak isterim. Doktora sürecimdeki saygıdeğer bölüm başkanlarımız Prof. Dr. Nilgün KABAY, Prof. Dr. Ahmet KOLUMAN ve Doç. Dr. Sevilay ÇETİN'e ve bölümümüzün saygıdeğer hocalarına anlayış ve destekleri için teşekkür ederim.

Son olarak hayat boyu benden sevgilerini ve desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen ve bana olan güvenlerini kaybetmeyen annem Hatice Belma GÜNER ve babam Zafer GÜNER'e ve hayatın bana getirdiği en büyük hediye olan sevgili eşim Arş. Gör. Yağmur GÜNER'e sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

Ali Tekin GÜNER

Nisan 2022

*2019 yılının son günü aramızdan ayrılan
sevgili abim Adil Özgür GÜNER'e...*

1. GİRİŞ

Ortopedide biyomalzemeler, travma sonucu kırılan kemiklerin iyileşmesi için sabitleme ya da osteoporoz gibi bir hastalık tarafından hasar gören eklem ya da kemiklerin yerini alması amacıyla kullanılır. Bu malzemelerin çoğunluğunu metaller oluşturmaktadır. Metal olmayan malzemeler ise seramikler, polimerler ve kompozitler olarak üçe ayrılabilir. Biyolojik ortamdaki stabilitesi, biyouyumluluğu, radyolüensliği ve mekanik özellikleri, polietereketon'u (PEEK) ortopedik ve spinal implantlar için metalik malzemelerin yerine kullanılacak yüksek performanslı termoplastik polimer biyomalzeme haline getirmiştir (Corvelli ve diğ. 1997, Kelsey ve diğ. 1997, Kurtz 2012, Liao 1994, Maharaj ve Jamison 1993). Ortopedik implantların üretiminde kullanılan biyomalzemelerin çeşitleri, temel özellikleri, avantaj ve dezavantajları, kullanım alanları ve malzeme seçimine bağlı olarak oluşabilecek sorunlar bu tez çalışmasının ikinci bölümünde özetlenmiştir.

Ortopedik implantlarda kullanılan metal ve polimer malzemeler genellikle kemik dokusuyla kimyasal bağ oluşturamazlar ve cerrahi prosedür sırasında ya da uzun vadede sürtünme nedeniyle küçük aşınma parçacıkları salabilirler. Biyoaktif özelliğe sahip bir seramik olan hidroksiapatit (HAp), insan kemiklerinin inorganik kısmına çok benzer bir kimyasal bileşime ve mükemmel biyouyumluluk özelliklerine sahiptir (Mahyudin ve diğ. 2016). Bununla birlikte, kırılma tokluğu ve mukavemeti yük taşıyan insan kemiklerinin yerine kullanılacak kadar yüksek değildir. Bu dezavantajın üstesinden gelmek için ortopedik implantlarda HAp, diğer altlık malzemelerinin üzerine ince bir kaplama şeklinde kullanılmaktadır. Ortopedik implantların kaplanmasıdaki amaçlar; biyoentegrasyonu artırmak, kemik oluşumunu teşvik etmek, ilave yapıştırıcı (kemik çimentosu) ya da vida kullanmadan implantı sabitleyebilmek, operasyon sonrası hastanede kalış süresini azaltmak, alerjik reaksiyonları önlemek ve protez ömrünü artırmaktır (Espallargas 2015).

Termal sprey kaplama işlemlerinde, sprey tabancasına beslenen katı halindeki çubuk, tel ya da toz formundaki kaplama malzemesi ısıtılarak ergiyik ya da yarı ergiyik halde hızlandırılır ve kaplanacak yüzeye yönlendirilir. Çarpışma ile birlikte ısı ve

kinetik enerjinin etkisiyle parçacıklar “splat” adı verilen şekilde deforme olur ve yüzeyle bağlanma gerçekleşir. Ardı sıra gelen parçacıklar yüzeyde lamelli yapıda bir kaplama oluşturur (Davis 2004). Tezin üçüncü bölümünde termal sprej kaplama yöntemleri ve biyomedikal uygulamaları tanıtılmış, ortopedik implantlara uygulanan metalik ve seramik plazma sprej kaplamalar ile ilgili uluslararası standartlar, yönergeler ve bu kaplamalarda olması gereken özellikler derlenmiştir. PEEK üzerine uygulanan plazma püskürtülmüş titanyum ve hidroksiapatit kaplamalar ile ilgili deneysel ve klinik çalışmalar derlenerek karşılaştırılmıştır.

Metalik implantlar üzerine plazma sprej Ti ve HAp kaplamalar endüstride kabul görmüş ve yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir. Ancak PEEK’in metallere göre çok farklı termal ve mekanik özelliklere sahip olması bu kaplamaların PEEK’e uygulanabilmesi için prosesin önemli ölçüde modifiye edilmesini gerektirmektedir. Literatür taraması başlığı altında kapsamlı bir derlemesi ve karşılaştırması yapılan çalışmalar incelendiğinde; öncü olarak nitelendirilebilecek metalik implant malzemelerine uygulanan kaplama parametrelerini baz alan ilk çalışmalarda PEEK üzerine uygulanan Ti ve HAp plazma sprej kaplamaların çok düşük mukavemetli olduğu görülmüştür. İlerleyen yıllarda daha yüksek mukavemetli kaplamalar yapılmış olsa da ticari ürün olarak geliştirildikleri için bu kaplamaların üretim parametreleri hakkında detaylı bilgi literatürde paylaşılmamıştır. Bu nedenle bu tez çalışmasında ilk olarak atmosferik plazma sprej yöntemi ile PEEK ve CFR-PEEK malzemelerin üzerine Ti kaplamaların altlık malzemesine zarar verilmeden en yüksek verimle gerçekleştirilebildiği parametre seti belirlenmiştir. İkinci olarak da Ti ve HAp kaplama parametrelerinin damlacık ve kaplama özelliklerine etkileri araştırılmıştır.

Saf titanyum kendi başına biyoyumluluğu ve kemikle bütünleşmeyi artırıcı bir kaplama olarak kullanılabildiği gibi HAp kaplama öncesi mukavemeti artırmak için bir bağ katmanı olarak da kullanılabilmektedir. PEEK’in metalik malzemelere oranla düşük mekanik ve termal özellikleri göz önüne alındığında PEEK üzerine HAp kaplamalarda Ti bağ katmanının etkisi daha da artmaktadır. Tezin deneysel kısmını oluşturan dördüncü ve beşinci bölümlerde PEEK ve CFR-PEEK altlık malzemelerinin plazma sprej kaplama öncesi zımparalama, kum püskürtme ve plazma aktivasyonu ile yüzey ön hazırlığı deneyleri ve atmosferik plazma sprej yöntemi ile Ti ve Ti bağ katmanı üzerine HAp kaplama deneylerine yer verilmiştir. Farklı plazma sprej parametreleri kullanılarak (mesafe, plazma gazları, güç) PEEK yüzeyine zarar

vermeden en yüksek verimle kaplama yapılabilen parametre seti belirlenmiştir. Farklı plazma sprey parametrelerinin (püskürtme mesafesi, plazma gaz debisi, plazma gücü) ve yüzey hazırlıklarının (ince kum püskürtme, kaba kum püskürtme, ince zımparalama ve plazma yüzey aktivasyonu) kaplama özelliklerine (mukavemet, kalınlık, porozite, pürüzlülük, faz oranları, kimyasal bileşim ve kırılma mekanizması) ve damlacık parametrelerine (hız ve sıcaklık) etkileri yüksek hızlı termal kamera, ışık mikroskobu, SEM, XRD analizleri, çekme ve kesme testleri ile belirlenmiştir.

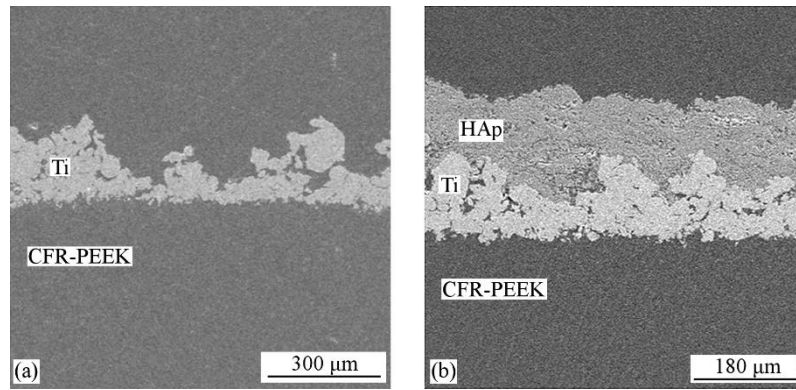
1.1 Literatür Taraması¹

PEEK'in 1998 yılında Invibio Ltd. tarafından tıbbi implantlarda kullanım için onaylanmış bir biyomateryal olarak ticari tanıtımına kadar yapılmış olan ön çalışmalarda, endüstriyel sınıf veya özel karbon fiber takviyeli PEEK malzemeler kullanılmıştır. PEEK implantlarının plazma sprey yöntemiyle kaplanmasıyla ilgili ilk çalışma Ha ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Yüksek oranda karbon fiber takviyeli (hacimce %59) PEEK altlık, APS yöntemi kullanılarak 200 µ kalınlığında HA_p tabakası ile kaplanmıştır. Ancak üretilen kaplamanın çekme yapışma mukavemeti çok düşük bulunmuştur (2.8 MPa). Düşük yapışma mukavemetinin nedeninin, çok yüksek sıcaklıktaki ilk HA_p partikülleri ile temas eden PEEK altlığın buharlaşmasının neden olduğu ve altlık ile kaplamanın yakın temasını önleyen olası bir buhar filmi olduğu düşünülmüştür (Ha ve diğ. 1994).

¹Çalışmanın bu bölümü International Journal of Surface Science and Engineering'de derleme makalesi formatında yayınlanmıştır. Makale künyesi aşağıda verilmiştir:

Guner, A. T., and Meran, C, "A review on plasma sprayed titanium and hydroxyapatite coatings on polyetheretherketone implants", *International Journal of Surface Science and Engineering*, 13(4), 237–262, (2019).

Aynı ekip tarafından 1997 yılında yayınlanan çalışmada, CFR-PEEK altlık üzerine VPS yöntemi ile Ti ve Ti bağ katmanı üzerine HAp kaplamalar uygulanmıştır (Şekil 1.1). 10 – 150 µm arasında değişen kalınlıklarda pürüzlü Ti kaplamalar ($R_a \approx 28,29 \mu\text{m}$, $R_z \approx 145.35 \mu\text{m}$) üretilmiştir. Bu yüksek pürüzlülüğe sahip titanyum bağ tabakası üzerine, 50 – 150 µm arasında değişen kalınlıkta HAp kaplamalar biriktirilmiştir. HAp, Ti bağ tabakası, Ti kaplama ve PEEK altlık arasında (herhangi bir mekanik test yapılmamakla birlikte) iyi bir kenetlenme rapor edilmiştir. VPS, yazarlar tarafından CFR-PEEK implantların HAp/Ti kaplanması için uygun bir yöntem olarak değerlendirilmiştir (Ha ve diğ. 1997).



Şekil 1.1: CFR-PEEK üzerine vakum plazma püskürtülmüş (a) Ti ve (b) Ti/HAp kaplamalar (Ha ve diğ. 1997).

Yaklaşık 10 yıl sonra Beauvais ve Decaux, uluslararası bir konferansta, uygun kimyasal bileşime, faz oranlarına ve %74 kristalliğe sahip HAp kaplamaların, PEEK altlığı bozmadan APS yöntemi ile üretilebileceğini göstermiştir. Kaplama kalınlığı ~150 µm ve çekme yapışma mukavemeti 7,5 MPa olarak raporlanmıştır. PEEK altlığın çekme, darbe ve eğilme dayanımları işlem sırasında önemli ölçüde etkilenmemiş, ancak çekme uzaması %32'den %15'e düşmüştür. Yüzey pürüzlendirme işlemi optimize edilerek veya VPS yöntemiyle üretilmiş bir titanyum bağ tabakası kullanılarak kaplama yapışma mukavemetinin artırılacağı ve yüksek viskoziteli oda sıcaklığında kürlenebilen yapıştırıcıların kullanımı ile daha iyi bir mukavemet değerlendirmesi yapılabileceği önerilmiştir (Beauvais ve Decaux 2007).

2008 yılında Devine ve ekibi, bilimsel bir toplantıda daha iyi kemik entegrasyonu için PEEK vidalarda VPS-Ti kaplamalar üzerine bir çalışma sunmuştur.

Ti kaplama, vidanın çıkarma torkunu $2,3 \pm 0,81$ Nm'den $4,97 \pm 1,54$ Nm'ye ve kemik-implant direkt temas alanını %1'den %50'ye çıkarmıştır (Devine ve diğ. 2008).

2009 yılında, Bureau ve ekibi tarafından uluslararası kongrelerde PEEK üzerine APS-HAp kaplamalar ile ilgili iki farklı çalışma (Bureau ve diğ. 2009a, 2009b) sunulmuştur. İlk çalışma, APS parametrelerinin CaP bazlı kaplamaların (HAp, α -TCP ve β -TCP) kristallik ve faz içeriği üzerindeki etkisi üzerinedir. APS parametreleri, HAp kaplamalardaki eser fazlar (TTCP ve CaO) ve kristalliği önemli ölçüde (%55'ten %15'e) etkilemiştir (Bureau ve diğ. 2009a). İkinci çalışmada, PEEK üzerinde APS-HAp kaplamalar için yeni bir ön hazırlama yöntemi sunulmuştur. PEEK altlık, ağırlıkça %30 HAp ve PEEK'den oluşan 100 μ m kalınlığında bir kompozit katmanla birlikte kalıplanmıştır. Bu tabaka üzerine, APS yöntemi ile ~ 0.53 kristal indeksi ve 1.66 Ca/P atomik oranı ile 85 μ m kalınlığında bir HAp kaplama biriktirilmiştir. Çekme yapışma mukavemeti, önceki çalışmalarda elde edilen değerlerin oldukça üzerinde olan 20.9 ± 2.1 MPa olarak bildirilmiştir (Bureau ve diğ. 2009b).

Aynı yıl Gisep ve Wieling, CFR-PEEK (hacimce %50 karbon fiber) altlığa uygulanmış VPS-Ti kaplamaların mekanik ve biyolojik incelemesi üzerine bir çalışma sunmuştur. 70 μ m kalınlığındaki Ti kaplamanın çekme ve kesme yapışma mukavemeti sırasıyla 22.2 ± 1.3 ve 29.7 ± 6.5 MP olarak ölçülmüştür. Kaplamalı vidaların çıkarma torku önemli ölçüde daha yüksek ölçülmüştür. Kaplanmış numunelerin çevresinde daha az yumuşak doku oluşmuş ve daha iyi kemik entegrasyonu ve teması rapor edilmiştir. Yazarlar tarafından CFR-PEEK eklem replasmanı protezleri ve omurga kafesleri gibi uzun süreli implantların osteointegrasyonunun artırılması için VPS-Ti kaplamanın etkili bir yöntem olabileceği sonucuna varılmıştır (Wieling 2009).

Aynı yıl, Wu ekibi tarafından plazma gücü, püskürtme mesafesi, gaz ve HAp tozu debisi gibi APS parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Taşıyıcı gaz olarak Ar'a ilave olarak He kullanılması ve artan akım ile HAp partikül hızının arttığı, artan toz besleme hızı ve püskürtme mesafesi ile partikül hızının azaldığı bildirilmiştir (Wu ve diğ. 2009).

2008 – 2010 yılları arasında, Trento Üniversitesi ve Eurocoating S.p.A. Firması işbirliğiyle, saf ve karbon fiber takviyeli biyouyumlu PEEK altlıklar üzerinde Ti ve HAp kaplamalar üzerine yapılan çalışmalar bilimsel kongrelerde sunulmuştur (Robotti

ve diğ. 2009, Vedova ve diğ. 2008, Zappini ve Robotti 2010). Saf PEEK altlık üzerinde, APS yöntemi ile HAp kaplamalar için 19 ± 3 MPa ve Ti kaplamalar için 28 ± 4 MPa yapışma çekme mukavemeti değerleri bildirilmiştir. CFR-PEEK altlık üzerinde, HAp kaplamalar için 22 ± 5 ve Ti kaplamalar için 32 ± 7 MPa yapışma mukavemeti değerleri rapor edilmiştir. %60 uzun karbon fiberlerle takviye edilmiş PEEK numunelere uygulanan VPS-Ti kaplamalar için ise 36 ± 7 MPa'lık yapışma mukavemeti bildirilmiştir (Zappini ve Robotti 2010). Altlıkların başlangıçtaki mekanik özellikleri önemli ölçüde etkilenmemiş ve faz bileşimi, kristallik ve kimyasal bileşim açısından istenen standartlar karşılanmıştır. Aynı deneyler bir kitap bölümünde de yayınlanmıştır (Robotti ve Zappini 2012). Eurocoating S.p.A., bu kaplamaları Spondycoat® markasıyla ticarileştirmiştir ancak ticari ürün olduğu için kaplamaların üretiminde kullanılan parametreler gizli tutulmuştur.

PEEK altlıklar üzerinde standartlar açısından mekanik ve kimyasal olarak yeterli Ti ve HAp kaplamaların başarılı bir şekilde üretilmesi ve ardından ticarileştirilmesinden sonra, akademik çalışmalar bu kaplamaların *in vivo* davranışları üzerine yoğunlaşmıştır. 2012 yılında Devine ve ekibi, PVD (Ionbond A.G. firması tarafından) ve VPS (Medicoat A.G. firması tarafından) Ti kaplanmış PEEK vidaları koyun kaval kemiğine implante ettikleri bir makale yayınlamıştır. VPS-Ti kaplı vidalar, kaplamasız ve PVD-Ti kaplı vidalara kıyasla önemli ölçüde daha yüksek çıkarma torku ve direkt kemik teması göstermiştir (Devine ve diğ. 2013).

2014 yılında Suska ve ekibi, tavşan modelinde çift katmanlı Ti/HAp kaplama ile kaplanmış CR-PEEK implantlarının *in vivo* davranışlarını incelemiştir. Kaplama işleminden önce numuneler $250 \mu\text{m}$ boyutunda Al_2O_3 tozu püskürtülerek pürüzlendirilmiştir. Normalde Ti alaşımı implantlara uygulanan ticari bir VPS işlemi (Medipure® dual Ti/HA), daha küçük bir toz parçacık boyutu (bağ katmanı için $15 - 45 \mu\text{m}$ boyutlu Ti tozu, üst katman için $15 - 50 \mu\text{m}$ boyutlu HAp tozu) ve daha uzun plazma püskürtme mesafesi seçilerek PEEK'in metallere göre daha düşük termal özelliklerine uyacak şekilde modifiye edilmiştir. Çift katmanlı $200 \mu\text{m}$ kalınlığındaki kaplamanın çekme yapışma mukavemeti $28,5 \pm 2,3$ MPa olarak ölçülmüştür. Ca/P ve kristallik oranları sırasıyla $\sim 1,67$ ve %58,7 olarak ölçülmüştür. Kaplanmış numunelerin histolojik incelemesinde kaplanmamış numunelere kıyasla daha iyi bir direkt kemik teması rapor edilmiştir. Sonuç olarak yazarlar tarafından Ti/HAp kaplı

CFR-PEEK implantların, endüstriyel standart olarak kabul edilen HAp kaplı Ti alaşımlı implantlarla eşit osseointegrasyona sahip olduğu bildirilmiştir (Suska ve diğ. 2014).

2015 yılında Walsh ve ekibi, 33,7 µm yüzey pürüzlülüğü (Ra) değerine sahip 200 µm kalınlığındaki ticari bir VPS Ti kaplamanın (Ti-Bond®, Spinal Elements Inc.) PEEK implantlarının osseointegrasyonu üzerindeki etkilerini incelemiştir. Gözenekli Ti kaplamanın, saf PEEK'e kıyasla 4 haftadaki çekme testi (*pull-out*) sonuçlarını önemli ölçüde iyileştirdiği ve 12 hafta içerisinde de sonuçların iyileşmeye devam ettiği bildirilmiştir (Walsh ve diğ. 2015).

2016 yılında Stübinger ve ekibi, PEEK ve CFR-PEEK implantlarda farklı plazma sprej kaplamaların (APS-Ti, VPS-Ti, VPS-Ti üzerine APS-HAp) *in vivo* tepkisini karşılaştırmıştır. Altı koyunun pelvis kemiklerine 108 PEEK çubuğu implante edilmiştir. 2 ve 12 hafta sonra cerrahi alanlar histolojik olarak incelenmiş ve çekme testleri (*pull-out*) ile test edilmiştir. Kaplamalı PEEK ve CFR-PEEK implantlar, kaplanmamış implantlara kıyasla önemli oranda yüksek osseointegrasyon göstermiştir. Kaplamalı implantlar, özellikle 12 hafta sonra kaplamasız olanlara kıyasla önemli ölçüde daha yüksek çekme (*pull-out*) değerleri göstermiştir. Çift katmanlı kaplama (HAp/Ti) en olumlu sonuçları vermiştir. Spinal uygulamalar için PEEK bazlı malzemelerden yapılmış ticari olarak temin edilebilen implantların plazma püskürtülmüş HAp biyoaktif kaplamalarla geliştirilebileceği sonucuna varılmıştır. Bununla birlikte, kaplama işlemlerinin detayları ve bu kaplamaların yapışma mukavemeti testleri çalışmaya dahil edilmemiştir (Stübinger ve diğ. 2016).

Daha yakın zamanda, Sclafani ve ekibi, 44 hastada anterior lomber interbody füzyonda (ALIF) kullanılan plazma sprej Ti kaplı PEEK implantların klinik performanslarının bir incelemesini yayınlamıştır. Literatürdeki standart PEEK interbody spacer'lar ile ilgili önceki çalışmalardan daha üstün olduğu tespit edilen %96'lık füzyon oranı ve ameliyat sonrası ağrıda klinik olarak anlamlı azalma ve başarılı artrodez bildirilmiştir. PEEK implant üzerindeki VPS-Ti kaplamanın (Ti-Bond®, Spinal Elements, Inc.), kemik-implant ara yüzeyinde hızlı ve stabil fiksasyon sağladığı sonucuna varılmıştır (Sclafani ve diğ. 2017). Yine de kaplamaların etkinliğinin dağa doğru değerlendirilebilmesi için sade PEEK ve plazma sprej kaplı

PEEK spinal implantlar arasında klinik sonuçların doğrudan karşılaştırmasına ihtiyaç vardır.

Son olarak, 2018 yılında plazma sprey işleminin PEEK altlıkların mekanik özellikleri üzerindeki etkisi üzerine iki çalışma daha yayınlanmıştır (Oliveira ve diğ. 2018, Vogel ve diğ. 2018). Oliveira ve ekibi, PEEK altlıkları orijinal, plazmaya maruz bırakılmış ve APS-HAp kaplanmış halde statik çekme ve yorulma mukavemetleri açısından karşılaştırmıştır. Çekme mukavemeti önemli ölçüde etkilenmezken, eğilme mukavemeti ve yorulma mukavemeti anlamlı ölçüde azalmıştır. Bununla birlikte, kopma uzaması, Beauvais and Decaux'un bulguları (Beauvais ve Decaux 2007) ile uyumlu olarak orijinal durumda %24 iken, plazmaya maruz bırakılmış durumda %21'e ve HAp ile kaplanmış durumda %18'e düşmüştür (Oliveira ve diğ. 2018).

Vogel ve ekibi iki farklı toz boyutu kullanılarak oluşturulan $200 \pm 50 \mu\text{m}$ kalınlığında VPS-Ti kaplamaların PEEK altlığın fiziksel ve kimyasal özellikleri ve kaplamaların yapışma mukavemetleri üzerindeki etkilerini araştırmıştır. Ortalama parçacık boyutu $90 \mu\text{m}$ ve $180 \mu\text{m}$ olan iki farklı Ti tozu kullanılarak VPS-Ti kaplamalar üretilmiştir. Daha küçük partikül boyutu, daha düşük yüzey pürüzlülüğü ($R_a = 30,2 \mu\text{m}$ 'ye karşı $64,1 \mu\text{m}$), daha düşük yapışma kuvveti ($30,3 \text{MPa}$ 'a karşı $37,8 \text{MPa}$) ancak daha yüksek bir gözeneklilik (%33,3'e karşı %30) ve kaplamanın daha düzgün dağılımı sonuçlarını doğurmuştur. PEEK'in çekme mukavemeti önemli ölçüde etkilenmezken, kopma uzaması olası bir çentik etkisi sonucunda orijinal durumda %28,2 iken kum püskürtmeli durumda %9,6'ya düşmüştür ve ardından VPS kaplama, kopma uzamasını daha da azaltarak $90 \mu\text{m}$ ve $180 \mu\text{m}$ boyutlu tozlar için sırasıyla % 9,2 ve % 7,8'e düşürmüştür (Vogel ve diğ. 2018).

PEEK altlıklara uygulanan plazma püskürtülmüş Ti ve HAp kaplamaların mekanik özelliklerine ilişkin çalışmaların bir özeti Tablo 1.1'de gösterilmiştir. Kaplama yapışma mukavemetleri, plazma sprey kaplama işlemi parametrelerinin PEEK altlık özelliklerine uyacak şekilde değiştirilmesiyle önemli ölçüde iyileştirilmiştir. Hem atmosferik hem de vakum plazma sprey yöntemleri ile standartları karşılayan (Ti için 22MPa (CDRH 2000, ISO 2014) ve HAp için 15MPa (ISO 2008a) çekme yapışma mukavemeti) kaplamalar üretilirken, vakum plazma sprey yöntemiyle en yüksek yapışma mukavemetleri elde edilmiştir. Ancak vakum

plazma yönteminin pahalı ve büyük ekipman, yüksek maliyet ve zaman gereksinimleri dikkate alınmalıdır.

Plazma sprej işleminin PEEK altlıkların mekanik özellikleri üzerindeki etkisine ilişkin çalışmaların bir karşılaştırması Tablo 1.2’de gösterilmiştir. Çekme mukavemeti ve modülü üzerindeki etki önemsiz iken, yorulma performansı orta derecede azalmış ve uzama ise ciddi şekilde azalarak ASTM F2026 - 17 “*Standard Specification for Polyetheretherketone (PEEK) Polymers for Surgical Implant Applications*” standardındaki minimum gereklilik olan %5’e yaklaşmıştır (ASTM 2017a). Mekanik özelliklerin kötüleşmesinin temel nedenlerinin kum püskürtmenin yüzeyde oluşturduğu çentik etkisi ve plazma sprej işlemi sırasında PEEK’in UV ışınlarına maruz kalarak bozulması olduğu düşünülmektedir. Mekanik özellikler omurga implantları gibi sadece basmaya zorlanan implantlar için fazla önemli olmasa da vida, omuz ve kalça stemleri gibi değişken çekme-basma-burulma gerilmelerine maruz kalan implantlar için önem taşımaktadır.

PEEK implantlar üzerindeki plazma sprej Ti ve HAp kaplamaların hayvan çalışmalarının ve klinik performansının bir özeti Tablo 1.3’te gösterilmiştir. Hayvan çalışmalarında, plazma sprej kaplamalı PEEK implantlar kaplanmamış implantlara kıyasla daha iyi bir kemikle bütünleşme sağlamıştır ve Ti kaplı spinal implantların klinik deneylerinde iyi sonuçlar rapor edilmiştir. Ancak kaplamaların uzun vadeli stabilitesini ve faydalarını kanıtlamak için daha fazla uzun vadeli ve karşılaştırmalı klinik çalışmalara ihtiyaç vardır.

Tablo 1.1: PEEK ve CFR-PEEK implantlara uygulanan plazma sprey Ti ve HAp kaplamaları üzerine yapılan çalışmalar ve elde edilen mukavemet değerleri.

Çalışma	Kaplama türü	Altlık	Yapışma mukavemeti (MPa)
(Ha ve diğ. 1994)	APS-HAp	ICI® PEEK APC-2 (% 59 uzun karbon fiber katkı)	Çekme: 2,8
(Beauvais ve Decaux 2007)	APS-HAp	PEEK Optima®	Çekme: 7,5
(Bureau ve diğ. 2009b)	% 30 HAp + PEEK kompozit tabaka üzerine APS-HAp	Victrex® PEEK 150CA30 (% 30 kısa karbon fiber katkı)	Çekme: 20,9 ± 2,1
(Wieling 2009)	VPS-Ti	CFR-PEEK (50 % uzun karbon fiber katkı)	Çekme: 22,2 ± 1,3 Kesme: 29,7 ± 6,5
(Zappini ve Robotti 2010)	APS-HAp	PEEK Optima® LT1	Çekme: 19 ± 3
	APS-Ti	PEEK Optima® LT1	Çekme: 28 ± 4
	APS-HAp	PEEK Optima® LT1CA30 (% 30 kısa karbon fiber katkı)	Çekme: 22 ± 5
	APS-Ti	PEEK Optima® LT1CA30 (% 30 kısa karbon fiber katkı)	Çekme: 32 ± 7
	VPS-Ti	PEEK Endolign® (% 60 uzun karbon fiber katkı)	Çekme: 36 ± 7
(Suska ve diğ. 2014)	Çift katmanlı VPS-Ti/HA	CFR-PEEK (Invibio Inc.)	Çekme: 28,5 ± 2,3

Tablo 1.2: Plazma sprey Ti ve HAp kaplamaların PEEK ve CFR-PEEK altlıkların mekanik özelliklerine etkisini inceleyen çalışmalar.

Çalışma	Kaplama ve altlık	Mekanik özelliklere etkisi
(Beauvais ve Decaux 2007)	PEEK üzerine APS-HAp	<ul style="list-style-type: none">• Çekme mukavemeti önemli ölçüde etkilenmedi.• Darbe, eğilme mukavemeti ve eğilme modülü kısmen arttı.• Uzama önemli ölçüde azaldı (~%53).
(Vedova ve diğ. 2008)	PEEK ve CFR-PEEK üzerine PS-HAp	<ul style="list-style-type: none">• PEEK çekme mukavemeti kısmen azaldı, elastik modül kısmen arttı.• CFR-PEEK çekme mukavemeti ve elastik modül kısmen azaldı.• Yorulma limitleri kısmen azaldı.
(Zappini ve Robotti 2010)	PEEK ve CFR-PEEK üzerine APS-HAp ve APS-Ti	<ul style="list-style-type: none">• Çekme mukavemeti önemli ölçüde etkilenmedi.• Uzama, özellikle PEEK üzerine HAp kaplama için önemli ölçüde azaldı (~%40).• Yorulma mukavemeti, özellikle CFR-PEEK için anlamlı şekilde azaldı (%17 – 27 arasında).
(Oliveira ve diğ. 2018)	PEEK üzerine APS-HAp	<ul style="list-style-type: none">• Çekme mukavemeti önemli ölçüde etkilenmedi.• Eğilme ve yorulma mukavemeti kısmen iyileşti.• Uzama önemli ölçüde azaldı (sadece plazmaya maruz bırakıldığında ~%12, kaplandığında ~%25).
(Vogel ve diğ. 2018)	PEEK üzerine VPS-Ti	<ul style="list-style-type: none">• Çekme mukavemeti önemli ölçüde etkilenmedi.• Uzama önemli ölçüde azaldı (kum püskürtmeli durumda ~66 %, kaplamadan sonra %67 – 72 arasında).

Tablo 1.3: PEEK ve CFR-PEEK implantlara uygulanan plazma sprey Ti ve HAp kaplamaların biyolojik tepkisi üzerine yapılan çalışmalar.

Çalışma	Metot	Bulgular	Sonuçlar
(Sclafani ve diğ. 2017)	VPS-Ti kaplı PEEK ALIF implantı uygulanan 44 hastanın ameliyat sonrası takibi.	<ul style="list-style-type: none">• Kaplamalı implantlar, ameliyat sonrası ağrıda klinik olarak anlamlı bir iyileşme sağladı.• $7,3 \pm 2,3$ ayda %96 katı füzyon oranı ile başarılı bir artrodez gözlemlendi.	<ul style="list-style-type: none">• PEEK implant üzerine uygulanan VPS-Ti kaplama, kemik-implant arayüzünde hızlı ve stabil sabitleme sağlamıştır. Ancak kaplamaların etkinliğini değerlendirmek için halen sade PEEK ve plazma sprey kaplı PEEK spinal implantlar arasında klinik sonuçların doğrudan karşılaştırmasına ihtiyaç vardır.
(Stübinger ve diğ. 2016)	Altı koyunun pelvis kemiklerine kaplamasız, Ti kaplamalı ve çift katmanlı Ti/HAp kaplamalı implantlar yerleştirildi.	<ul style="list-style-type: none">• Kaplamasız implantlara kıyasla özellikle 12 hafta sonunda daha yüksek kemik-implant temas oranları ve çekme değerleri gösterildi.• Çift katmanlı kaplama (Ti/HAp) en olumlu sonuçları verdi.	<ul style="list-style-type: none">• Kaplamalı implantlar, kaplamasız implantlara kıyasla osseointegrasyonda önemli gelişme sağlamıştır.• Spinal uygulamalar için PEEK'ten yapılmış ticari olarak temin edilebilen cerrahi implantlar, plazma sprey HAp kaplamalar ile geliştirilebilir.
(Walsh ve diğ. 2015).	VPS-Ti kaplı PEEK implantlar dört koyunun distal femur ve proksimal tibiasına implante edildi.	<ul style="list-style-type: none">• Gözenekli Ti kaplama, saf PEEK'e kıyasla 4. haftada çekme testi sonuçlarını önemli ölçüde iyileştirdi ve 12. haftada iyileşmeye devam etti.• Histolojik incelemede süngerimsi ve kortikal bölgelerde doğrudan kemik büyümesi gösterildi.	<ul style="list-style-type: none">• VPS-Ti kaplama ile hidrofobik PEEK yüzeyi ile kemik arasında fibröz doku ara yüzünün oluşumu engellenebilir ve mekanik özellikler geliştirilebilir.
(Suska ve diğ. 2014)	Altı adet HA/Ti kaplı PEEK implant, 11 yetişkin tavşanın femur ve tibiasına yerleştirildi.	<ul style="list-style-type: none">• Altı hafta sonra cerrahi bölgelerin histolojik incelemesinde kaplanmış numuneler için kaplanmamış numunelere kıyasla daha iyi bir doğrudan kemik teması rapor edildi.	<ul style="list-style-type: none">• Ti/HAp kaplı CFR-PEEK implantların, endüstriyel standart olarak kabul edilen HAp kaplı Ti alaşımlı implantlarla eşit osseointegrasyona sahip olduğu gösterilmiştir.
(Devine ve diğ. 2013)	VPS ve PVD-Ti kaplı CFR-PEEK vidaları bir koyun kaval kemiğine implante edildi.	<ul style="list-style-type: none">• VPS-Ti kaplı vidalar, sade ve PVD-Ti kaplı vidalara kıyasla önemli ölçüde daha yüksek bir çıkarma torku ve doğrudan kemik apozisyonu gösterdi.	<ul style="list-style-type: none">• VPS-Ti kaplama, büyümekte olan kemiğin miktarını ve kalitesini iyileştirmiştir• Ti kaplama, çok iyi kemikle bütünleşme gerekli olan durumlar da dahil olmak üzere PEEK implantlarının kullanım alanlarını genişletebilir.

Bu bölümde, PEEK ve CFR-PEEK altlıklara uygulanan plazma sprej Ti, HAp ve çift katmanlı Ti/HAp kaplamalar üzerine mevcut bilimsel araştırmaların evrimi ve karşılaştırılması sunulmuştur. Polietereeterketon (PEEK), kırık sabitleme plakaları, vidalar, total eklem replasmanı protezi parçaları ve spinal implantlar gibi ortopedik uygulamalarda başarılı klinik performansa sahip bir termoplastik polimerdir. PEEK, metalik implant malzemelerine göre radyölüsenslik, manyetik olmama, düşük ısı iletkenlik, kemiğe yakın yoğunluk ve elastik modül gibi çeşitli avantajlara sahiptir. PEEK'in hidrofobik yüzeyi, osteokondüktivite ve osteoindüktivite özelliklerini iyileştirmek için pürüzlü ve gözenekli Ti ve HAp ile kaplanabilir. Plazma sprej kaplama bu kaplamaların üretiminde en fazla kabul edilen yöntemdir.

HAp kaplamaların faz bileşimi (Ca / P oranı), kristallik oranı, mikroyapısal özellikleri ve yapışma mukavemeti gibi önemli özellikleri, plazma gazlarının debileri, toz boyutu ve besleme hızı, plazma gücü ve püskürtme mesafesi gibi plazma sprej işleminin çeşitli parametrelerine bağlıdır (Chang ve diğ. 1998, Fazan ve Marquis 2000, Heimann 2006, Su ve diğ. 2018, Wang ve diğ. 2007). Bu özellikler, bu kaplamaların mekanik mukavemetini ve kimyasal stabilitesini ve implantasyon sonrası biyolojik tepkiyi önemli ölçüde etkiler (Heimann 2006, Yang ve diğ. 1995). Metalik implantların plazma sprej HAp kaplamaları üzerine yapılan araştırmalar, daha yüksek elektrik ark gücü, daha yüksek gaz akış hızı ve daha küçük toz boyutunun daha az gözenekli (yüksek yoğunluklu) ve homojen bir yapıya yol açtığını; daha düşük güç, daha düşük plazma gazı akış hızı ve daha büyük toz boyutunun homojen olmayan ve gözenekli bir mikro yapı doğurduğunu göstermektedir. Püskürtme mesafesi belirli bir değere yükseldikçe kaplamanın homojenliği artmakta, belirli bir mesafeden sonra homojenlik azalmaktadır (Wang ve diğ. 2007). PEEK materyalinin metallere oranla daha düşük erime ve bozunma sıcaklıkları göz önüne alınarak, PEEK implantlar için yapılacak plazma sprej kaplama uygulamalarında ise genel olarak daha küçük partikül boyutu ve daha uzun püskürtme mesafesi kullanılması önerilmektedir.

Atmosferik plazma sprej, ortopedik implantların biyoyumlu kaplamaları için kullanılabilir en uygun yöntemlerden biridir ve APS ile PEEK altlıklar üzerinde uluslararası standartlara uygun Ti ve HAp kaplamaların üretilebileceğini bildiren konferans bildirileri sunulmuştur. Ancak standartlarda belirtilen alt sınırın üzerinde yapışma mukavemeti bildiren uluslararası hakemli dergilerde yayımlanmış makale

bulunmamaktadır. Öte yandan, vakum plazma sprey, atmosferik plazma püskürtmeden daha yüksek saflık ve daha yüksek yapışma gücü sağlamaktadır, ancak daha pahalı ve zaman alıcı bir işlemdir. VPS yöntemi ile farklı pürüzlülük ve gözeneklilik seviyelerine sahip kaplamalar üretilebilmektedir ve çift katmanlı Ti/HAp VPS kaplamalar, hidroksiapatitin biyoaktivitesini titanyumun mekanik mukavemeti ile birleştirmektedir.

Plazma sprey Ti kaplamalar, implant yüzeyinde daha iyi kemik apozisyonu için ıslanabilirliği ve yüzey alanını artırarak osseointegrasyon ve biyomekanik fiksasyonunu geliştirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır (Le Guéhennec ve diğ. 2007). Kemik dokusu ile implant entegrasyonunu iyileştirmek için yüksek yüzey pürüzlülüğü esastır (Bagno ve Di Bello 2004) ve birçok çalışmada, implantın başlangıçtaki ve uzun vadeli fiksasyonunun yüzey pürüzlülüğünü artırarak geliştirilebileceği bildirilmiştir (Buser ve diğ. 1991, Le Guéhennec ve diğ. 2007). PEEK implantlarda çok yüksek pürüzlülüğe sahip, gözenekli Ti kaplamalar VPS yöntemi ile elde edilebilmektedir.

1994 yılından bu yana, PEEK üzerine osseointegratif plazma sprey kaplamalar alanında büyük ilerleme kaydedilmiştir. Plazma sprey kaplama yöntemi ile uluslararası standartlarda belirtilen özelliklere sahip Ti ve HAp kaplamalar elde edilmiştir. Bu kaplamalar *in vivo* çalışmalarda, kaplanmamış PEEK malzemelerine göre daha iyi sonuçlar göstermektedir. Ancak, Ti ve HAp kaplamaların osseointegrasyon kapasitesinin kendi aralarında ve kaplanmamış PEEK implantlarla karşılaştırılacak klinik çalışmalara halen ihtiyaç vardır. Ek olarak, plazma püskürtme yöntemi, özellikle PEEK altlıkların yüzey hazırlığı konusunda geliştirilmeye açıktır. Ancak PEEK implantlara uygulanan plazma sprey kaplamaların çoğu ticari ürünlerdir ve işlem detayları erişime açık değildir, bu durumun bu alandaki bilimsel gelişmeyi bir ölçüde yavaşlattığı düşünülmektedir.

1.2 Tezin Amacı

Literatür taraması incelendiğinde, hakemli dergilerde yayınlanan öncül niteliğindeki çalışmalarda, PEEK üzerine uygulanan APS Ti ve HAp kaplamaların dayanımlarının çok düşük olduğu görülmektedir. Çeşitli konferans bildirilerinde APS

yöntemi ile uluslararası standartlarda istenen asgari değerlerin üstünde mukavemet gösteren kaplamaların üretilebildiği bildirilmiştir. Ancak bu çalışmalar ticari ürün geliştirmesi kapsamında yapıldığı için üretim parametreleri paylaşılmamıştır. Ayrıca literatürde PEEK ve CFR-PEEK altlıkların APS Ti ve HAp kaplamaları için plazma sprej parametrelerinin optimizasyonuna yönelik kapsamlı bir çalışma bulunmamaktadır.

Bu tez çalışmasının birinci amacı PEEK altlık malzemesi üzerine atmosferik plazma sprej yöntemi ile Ti kaplamanın altlık malzemesine zarar vermeden (deformasyon, ergime ya da yanma gibi) kabul edilebilir bir biriktirme verimiyle gerçekleştirilebildiği parametre setinin belirlenmesidir.

Tezin ikinci amacı ise PEEK ve CFR-PEEK altlıklar üzerine uygulanan Ti ve Ti bağ katmanı üzerine HAp çift katmanlı kaplamalarda atmosferik plazma sprej parametrelerinin (püskürtme mesafesi, plazma gazı debisi, plazma gücü), yüzey hazırlıklarının (ince kum püskürtme, kaba kum püskürtme, ince zımparalama ve plazma yüzey aktivasyonu) ve karbon fiber takviyesinin, kaplama özelliklerine (yapışma mukavemeti, kalınlık, porozite, pürüzlülük, faz oranları, kimyasal bileşim ve kırılma mekanizması) ve damlacık parametrelerine (ergimiş damlacıkların yüzeye ulaştığı andaki hızı ve sıcaklığı) etkilerinin belirlenmesidir.

Nihai olarak biyoaktif kaplamalı metal harici polimer ve kompozit malzemelerin ortopedik implantlarda kullanılabilirliğinin artırılması ve daha uzun ömürlü ve insan vücuduna daha uygun implantların üretimi konusunda bilime ve insanlığa katkı sağlanması amaçlanmıştır.

2. ORTOPEDİK İMPLANTLARDA KULLANILAN MALZEMELER VE MALZEME SEÇİMİNE BAĞLI SORUNLAR¹

Biyomalzeme, biyolojik sistemlerle etkileşime girerek bir doku, organ ya da vücut fonksiyonunun geliştirilmesi, tedavi edilmesi ya da yerine kullanılmak için tasarlanmış malzeme olarak tanımlanabilir. İmplant ise vücudun içine kasıtlı olarak yerleştirilen, tamamen ya da kısmen epitel yüzey altında kalan bir ya da daha fazla biyomalzemededen üretilmiş medikal cihazdır (Williams 2011). Biyomalzemelerin laboratuvarda üretilip klinik uygulamalarda yer edinmesi uzun ve titiz bir süreçtir. İmplantın kullanılacağı yere göre özel ihtiyaçların belirlenmesinden başlayarak malzemelerin sentezi, implantların tasarlanması, üretimi, laboratuvar ve klinik testleri FDA (United States Food and Drug Administration) ve CE (European Conformity) gibi düzenleyici kuruluşlar tarafından belirlenmiştir (Sukaryo ve diğ. 2016) (Şekil 2.1).



Şekil 2.1: İmplantların tasarım aşamaları (Sukaryo ve diğ. 2016).

Biyomalzemelerin sahip olması gereken bazı temel özellikler vardır. Bunlar makine ve malzeme mühendislerinin aşına olduğu mekanik dayanım (çekme, basma, eğme, yorulma, aşınma dayanımı, elastiklik vb.), kimyasal dayanım (korozyon dayanımı, çözünabilirlik vb.) özellikleri ve daha çok tıp ve biyoloji bilim dallarını ilgi alanına giren biyolojik tepki (biyoyumluluk, biyoinertlik, biyoaktiflik vb.) gibi özelliklerdir.

¹Çalışmanın bu bölümü Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi'nde derleme makalesi formatında yayınlanmıştır. Makale künyesi aşağıda verilmiştir:

Güner, A. T., ve Meran, C., "Ortopedik implantlarda kullanılan biyomalzemeler, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*", 26(1), 54–67, (2020).

Daha çok tıp ve biyoloji alanına giren bu kavramların öncelikle tanımlanmasında fayda vardır. Biyouyumluluk, bir malzemenin belirli bir uygulamada, uygun bir ev sahibi doku tepkisi ile kullanılabilmesi yeteneğini ifade eder. Biyoinertlik, malzemenin biyolojik ortamda herhangi bir etkileşime girmemesi, biyoaktiflik ise malzemenin vücut içerisinde istenen bir biyolojik aktiviteyi meydana getirmesi ya da belirli bir biyolojik aktiviteyi değiştirmesi anlamına gelmektedir (Williams 2011).

Konvansiyonel biyomedikal uygulamalarda kullanılan malzemelerde olması gereken temel özellikler intoksisite, korozyon dayanımı ve mekanik dayanım olmuştur. Ortopedik, dental implantlar ve benzeri uygulamalarda sıklıkla kullanılan biyomalzemeler titanyum alaşımları, krom kobalt alaşımları, paslanmaz çelikler ve magnezyum alaşımlarıdır. Ancak günümüzde imalat teknolojilerinin gelişmesi ve yeni biyomalzemelerin keşfiyle biyolojik dokuları taklit eden ya da çok benzer özelliklere sahip olan malzemelerin kullanımı konusuna büyük ilgi gösterilmektedir. Bu malzemelere örnek olarak biyocamlar, biyoseramikler, biyopolimerler, porozmetaller, biyoaktif-inaktif kompozit malzemeler verilebilir.

Biyoaktif seramikler vücutla %100'e yakın biyolojik uyum sağlamalarına rağmen çok sert ve kırılabilir olmaları kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. Metaller ve biyopolimerler ise insan vücuduna daha uyumlu mekanik özelliklere sahiptirler fakat bu malzemelerin en büyük dezavantajı biyoaktivitelerinin olmamasıdır.

Bu problemleri aşmak için çeşitli yöntemler geliştirilmektedir. Bunlara örnek olarak;

- Biyolojik tutunmanın artırılması için yüzey pürüzlülüğünün artırılması (Chen ve diğ. 2016, Chouirfa ve diğ. 2019, Liu ve diğ. 2004, Radha ve Sreekanth 2017),
- Biyoinert metal üzerine biyoaktif seramik kaplama (Javadi ve diğ. 2019, Liu ve diğ. 2004, McEntire ve diğ. 2015),
- İmplant yüzeyinde fonksiyonel gruplar oluşturulması (Chouirfa ve diğ. 2019, Wu ve diğ. 2019a, Zheng ve diğ. 2018),
- Metal-seramik, polimer-seramik kompozit malzemelerin üretilmesi (Arifin ve diğ. 2014, Ballo ve diğ. 2014, Bonnheim ve diğ. 2019, Li ve

diğ. 2016b, Qin ve diğ. 2019, Sequeira ve diğ. 2017, Yang ve diğ. 2018),

- Poroz malzemelerin geliştirilmesi (Domínguez-Trujillo ve diğ. 2019, Karageorgiou ve Kaplan 2005, Takemoto ve diğ. 2005),
- Kontrollü salınım uygulamaları verilebilir (Caplin ve García 2019, Chourifa ve diğ. 2019, Janson ve diğ. 2019, Wu ve diğ. 2019a).

Biyomalzemeler kronolojik olarak üç temel kuşağa ayrılabilir: biyoinert malzemeler (birinci nesil), biyoaktif ve biyolojik olarak parçalanabilir malzemeler (ikinci nesil) ve moleküler düzeyde spesifik hücresel tepkileri uyarmak için tasarlanmış malzemeler (üçüncü nesil) (Hench 2002). 1950'lerden itibaren kullanılmaya başlanan birinci nesil biyomalzemelerin temel fonksiyonu, değiştirilen dokular ile eşleşen fiziksel özellikler sağlamak ve minimum toksik etki yaratmaktır (Hench 1980). Biyomalzemelerin bu ilk kuşağında aslen makina, havacılık, otomotiv ve kimya endüstrileri gibi diğer endüstrilerde kullanılmak üzere geliştirilen malzemeler insan vücuduna uygulanmıştır. Biyomalzeme alanındaki çalışmalar zamanla sadece biyoinert doku tepkisi elde etmeye yönelik malzemelerden, fizyolojik ortamda kontrollü bir etki ve tepki ortaya çıkarabilecek biyoaktif malzemelere doğru genişlemiştir (Hench 2002).

1980'lerin ortalarından itibaren, biyoaktif malzemeler çeşitli ortopedik ve dental klinik uygulamalarda kullanıma sunulmuştur. Sentetik hidroksiapatit (HAp) seramikleri, gözenekli implantlar ve metalik protezlerde kemikle biyolojik bütünleşme sağlamak için biyoaktif kaplamalar formunda rutin olarak kullanılmaya başlanmıştır (Klein ve diğ. 1993, Yamamuro ve diğ. 1990). Biyoinert, biyoaktif ve biyoemilebilir malzemelerden üretilen implantlar hızla yaşlanmakta olan nüfusun ihtiyaçlarına önemli ölçüde cevap vermekle birlikte, implantların 10 – 25 yıl aralığındaki takipleri, bu süreç içerisinde dördte biri ile yarısı oranında başarısız olduğu için hastaların revizyon ameliyatı geçirmelerinin gerektiğini göstermiştir (Hench ve Wilson 1996, Older 2002, Wroblewski ve diğ. 1999, 2005, 2007). İkinci nesil biyomalzemeler biyoaktif ya da biyoemilebilir olarak tasarlanmışken, üçüncü nesil biyomalzemeler bu iki özelliği bir araya getirerek, implante edildiklerinde vücudun iyileşmesine yardımcı olacak şekilde tasarlanmışlardır.

2.1 Ortopedide Kullanılan Biyomalzemeler

İnsan kemikleri; eklemler, tendonlar ve bağlar için mekanik destek sağlar, hayati organları hasara karşı korur, kalsiyum ve fosfat için bir rezervuar görevi görür (Ralston 2017). Hareket sisteminin pasif elemanları olan kemikler; eklemler ve kasların fonksiyonlarını yerine getirebilmeleri için kaldıraç görevi üstlenirler. Kemik, %70 kalsiyum fosfat ve %30 ana bileşeni kolajen olan bir organik matristen oluşur. Mineral fazının tam yapısı belirsizliğini korumaktadır. Dahası, bu fazın doğasının kemik yaşlarına göre değiştiğini tespit etmiştir (Nath ve Basu 2010).

Kemik için genellikle aşağıdaki ana bileşenler önerilmiştir (Nath ve Basu 2010).

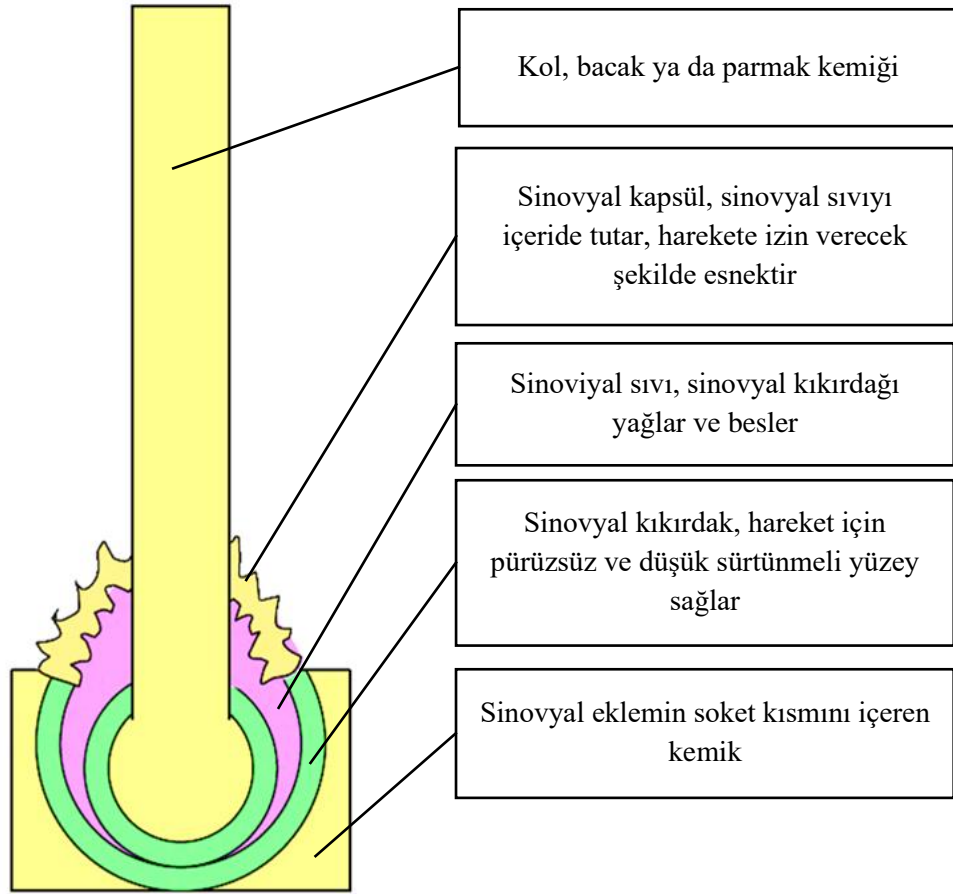
- Bruşit: $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Oktakalsiyum Fosfat: $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- Amorf trikalsiyum fosfat: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
- Hidroksiapatit: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

Kemiğin mekanik özellikleri Tablo 2.1’de gösterilmiştir.

Tablo 2.1: Kemiğin mekanik özellikleri (Nath ve Basu 2010).

Doku	Elastik modül (GPa)	Çekme dayanımı (MPa)
Kortikal (sıkı) kemik	17.7	133
Trabeküler (süngerimsi) kemik	0,30	15

Sinovyal eklemler vücuttaki eklemlerin önemli bir bölümünü oluşturan tam hareketli eklemlerdir. Sinovyal eklemlerin ortak özellikleri eklemi bitişik dokulardan ayıran bir sinovyal kapsül, her iki kemiğin ucunda kıkırdak katmanları, kıkırdak ve kapsül arasındaki boşluğu dolduran sinovyal sıvıdır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2: Sinovyal eklemlerin yapısının Şematik gösterimi (Batchelor ve Chandrasekaran 2004).

Ortopedide biyomalzemeler, travma sonucu kırılan kemik ve kıkırdakların tedavi aşamasında sabitlenmesi, osteoporoz gibi bir hastalık tarafından hasar gören ya da kaybedilen eklem ve kemiklerin yerini alması amacıyla kullanılır. Ortopedide kullanılan biyomalzemelerin çoğunluğunu metaller oluŐurmaktadır. Metal olmayan malzemeler ise seramikler, polimerler ve kompozitler olarak üçe ayrılabilir (Tablo 2.2).

Tablo 2.2: Ortopedik Biyomalzemeler (Nath ve Basu 2010, Rodriguez-Gonzalez 2009).

Metaller	Seramikler
<ul style="list-style-type: none">• Düşük karbonlu östenitik paslanmaz çelikler: AISI 316L• Titanyum ve alaşımları: Ticari saflıkta Ti (CP), Ti-6Al-4V ve diğ. Ti bazlı alaşımları• Kobalt alaşımları: Co-Cr-Mo ve diğer Co bazlı alaşımlar	<ul style="list-style-type: none">• Alumina Al₂O₃• Zirkonya ZrO₂• Kalsiyumfosfat (CaP) bazlı seramikler: Hidroksiapatit Ca₁₀(PO₄)(OH)₂• Biyocamlar
Polimerler	Kompozitler
<ul style="list-style-type: none">• Ultra yüksek molekül ağırlıklı polietilen (UHMWPE)• Akrilik kemik çimentoları (PMMA)• Termoplastik Polyether ether ketone (PEEK)• Biyoabsorbe olan polimerler	<ul style="list-style-type: none">• Fiber katkılı polimerler• PMMA (Polimetilmetakrilat) katkılılar

2.1.1 Metaller

Yirminci yüzyılda ortopedik uygulamalarda başarıyla kullanılan ilk metalik malzemeler paslanmaz çelik ve kobalt krom esaslı alaşımlar olmuştur. Titanyum ve alaşımları ise 1940'larda kullanılmaya başlanmıştır (Navarro ve diğ. 2008). Hasar gören eklem ya da kemiklerin yerini alması amacıyla kullanılan ilk başarılı protez 1950'lerin sonlarında Charnley tarafından geliştirilen paslanmaz çelik stemli çimentolu total kalça replasmanı protezidir (Charnley 1960).

Yüksek mukavemet, tokluk ve süneklik gibi iyi fiziksel özellikleri nedeniyle biyouyumlu metal alaşımları eklem ve kemik implantlarında sıklıkla kullanılmaktadır. Korozyon dayanımı ve mekanik özellikleri iyi olan metalik biyomalzemeler, kalça, diz, omurga implantları ve kırılan yapıların sabitlenmesi amacıyla kullanılan plaka, vida, çivi gibi araçların yapımında kullanılır.

Uygulamada paslanmaz çelikler çoğunlukla kırık plakaları, vidalar ve kalça çivileri gibi geçici implantların imalatında ve bazı kalça implantlarının femoral bileşenlerinde kullanılmaktadır. Ti ve Co-Cr alaşımlarına ekonomik bir alternatif oluşturmasına karşın Ni toksisitesi, çukur (*pitting*) korozyonu, çatlak (*crevice*) korozyonu ve gerilmeli korozyon çatlama (*stress corrosion cracking*) karşı dayanıksızlığı nedeniyle kullanımı sınırlıdır (Mahyudin ve diğ. 2016). Paslanmaz çelikler, nispeten düşük maliyetli olması, bulunabilirliği, üretim kolaylığı ve makul korozyon direnci sebebiyle gelişmekte olan ülkelerde halen implant malzemesi olarak yüksek talep görmektedir (Javadi ve diğ. 2019).

Co-Cr alaşımları; paslanmaz çelikler ve Ti alaşımları ile karşılaştırıldığında en yüksek aşınma direncine ve nispeten daha yüksek mukavemete sahiptir. Co-Cr alaşımlarının korozyon dayanımı paslanmaz çeliğe göre daha iyi olmakla birlikte Co-Cr-Mo alaşımının korozyon ürünleri (özellikle Cr iyonlarının salınımı) AISI 316L'ninkilere göre daha toksiktir. Co-Cr-Mo alaşımları (%27-30 Cr, %5-7 Mo, %2,5 Ni) dental uygulamalar ve yapay eklemlerde kullanılırken, Co-Ni-Cr-Mo alaşımları (%19 – 21 Cr, %33 – 37 Ni, %9 – 11 Mo) kalça ve diz gibi yük taşıyan eklemlerin protezlerinin stemlerinde ve metal-metal kalça implantlarında kullanılmaktadır (Mahyudin ve diğ. 2016, Patel ve diğ. 2012, Zhao ve diğ. 2019a).

Paslanmaz çelik ve kobalt krom alaşımlarındaki Co, Cr, Ni gibi elementlerin korozyon nedeniyle vücut ortamına salındığı bildirilmiştir (Okazaki ve Gotoh 2005). İmplantlardan salınan metalik korozyon ürünlerinin toksik etkileri Wapner tarafından incelenmiştir (Wapner 1991). Dermatit gibi deri hastalıkları nikel toksisitesi ile ilişkilendirilmiş ve çok sayıda *in vivo* çalışma kobaltın kanserojen etkisi olduğunu göstermiştir (McGregor ve diğ. 2000).

Titanyum alaşımları, yüzeyinde oluşan inert TiO_2 tabakası sayesinde mükemmel korozyon dayanımına sahiptir. Saf titanyum daha çok dental implantlarda kullanılırken $Ti6Al4V$ genellikle ortopedik implantlarda kullanılır. Al ve V alaşım elementleri mekanik özellikleri ve mikroyapıyı geliştirmek amacıyla eklenmiştir. Ti ve alaşımlarının mekanik özellikler, korozyon dayanımı, yorulmalı korozyon dayanımı, göreceli olarak düşük yoğunluk ve göreceli olarak düşük elastisite modülü gibi avantajlarına karşın üretim işlemleri zor ve pahalıdır. Al ve V içeriği Ti alaşımlarının uzun süreli kullanımında toksisite riski yaratmaktadır. Al ve V

iyonlarının salınması Alzheimer ve nöropati hastalıkları ile ilişkilendirilmiştir (Mahyudin ve diğ. 2016). Bu nedenle Mo, Ta, Zr, Nb ve Sn gibi bazı β -stabilize edici alaşım elementleri ilave edilerek β -titanyum alaşımları geliştirilmiştir (Bahl ve diğ. 2018). Bu alaşım elementlerinin V ve Al ile karşılaştırıldığında daha güvenli oldukları düşünülmektedir ve alaşımlar insan kemiğinininkine yakın elastik modül, mükemmel korozyon direnci ve yüksek özgül dayanım gibi avantajlara sahiptir (Bahl ve diğ. 2018, Niinomi ve diğ. 2012). Ancak, β -titanyum alaşımlarının biyouyumluluğuna ilişkin şimdiye kadar elde edilen uzun vadeli klinik uygulama verileri ve takip raporları sınırlı sayıdadır (Chen ve Thouas 2015).

Magnezum (Mg) alaşımları, Tantal (Ta) (Levine ve diğ. 2006, Pham ve diğ. 2013, Rupérez ve diğ. 2015, Zhao ve diğ. 2019b) ve Niobium (Nb) (La Grange ve diğ. 2016, Ozan ve diğ. 2017, Pradhan ve diğ. 2016) gibi diğer metalik biyomalzemeler de araştırmalara konu olmaktadır, ancak ortopedik implantlarda kullanım oranları sınırlıdır. Tablo 2.3'te en çok kullanılan metalik biyomalzemelerin avantaj, dezavantaj ve uygulama alanlarına yer verilmiştir.

Tablo 2.3: Metalik biyomalzemeler ve çeşitli özellikleri (Chen ve Thouas 2015).

Alaşım	Avantaj	Dezavantaj	Uygulama
Paslanmaz Çelik (AISI 316L)	<ul style="list-style-type: none">• Kısa süreli uygulamalarda iyi korozyon ve yorulma dayanımı• Maliyet• İşleme kolaylığı	<ul style="list-style-type: none">• Uzun süreli uygulamalarda korozyon• Yüksek elastisite modülü• Ni ve Cr alerjisi	<ul style="list-style-type: none">• Medikal cihazlar• Geçici implantlar
Kobalt alaşımları	<ul style="list-style-type: none">• Uzun süreli korozyon direnci• Çok iyi yorulma ve aşınma dayanımı• Biyouyumluluk	<ul style="list-style-type: none">• İşlemesi zor• Maliyet• Yüksek elastisite modülü• Ni ve Cr alerjisi	<ul style="list-style-type: none">• Kalıcı implantlar
Titanyum alaşımları	<ul style="list-style-type: none">• Hafif• En iyi korozyon direnci• Çok iyi biyouyumluluk• Göreceli olarak düşük elastisite modülü	<ul style="list-style-type: none">• Düşük kayma dayanımı• Düşük aşınma dayanımı• Maliyet• Yüksek elastisite modülü	<ul style="list-style-type: none">• Kalıcı implantlar• Kalça protezlerinin stemleri• Dental vidalar

İmplant yüzeyi, kemik dokusuyla temas halinde olan tek bölge olduğundan, doku entegrasyonunu ve mekanik fiksasyonu arttırmak için yüzey pürüzlülüğü ve kimyası gibi yüzey özelliklerini değiştirmek için birçok girişimde bulunulmuştur. Metal alaşımı implantlara uygulanabilecek osseointegrasyonu (kemikle bütünleşmeyi) artıran yöntemler aşağıdaki şekilde özetlenebilir (Agarwal ve García 2015):

- Yüzey pürüzlülüğünün artırılması (Anselme ve Bigerelle 2005, Shalabi ve diğ. 2006),
- Yüzeyde NH₂ ve OH fonksiyonel gruplarının oluşturulması (Keselowsky ve diğ. 2005, 2003),
- Yüzeyi hidrofilik yaparak ıslanabilirliğini arttırmak (Rupp ve diğ. 2006, Sul ve diğ. 2002),
- CaP / HAp kaplama (Barrère ve diğ. 2003, Cook ve diğ. 1992, Moroni ve diğ. 2006, Søballe 1993),
- İntegrinlerin, yüzeye emdirilmiş RGD, kollajen ve fibronektin serileri ile bağlanması (García 2005),
- Kontrollü salınım (büyüme faktörü, bisfosfonatlar, antibiyotikler, diğer küçük moleküller) (Abtahi ve diğ. 2012, Choi ve diğ. 2009, Macdonald ve diğ. 2011, Pauly ve diğ. 2009, Song ve diğ. 2013).

2.1.2 Seramikler

Seramikler, iyonik ve kovalent bağlarla tutulan metal, ametal ya da yarı metal atomları içeren inorganik ve metalik olmayan katı malzemelerdir. Seramik biyomalzemeler, biyoinert seramikler (alumina, zirkonya, kalsiyum sülfat, pyrolitik karbon) ve biyoaktif seramikler (HAp, β -trikalsiyum fosfat, silika bazlı ya da kalsiyum bazlı biyocamlar) olmak üzere iki gruba ayrılabilir.

Biyoinert seramikler grubuna dahil olan alümina (Al₂O₃), yüksek kimyasal kararlılığa sahiptir ve toksik özellik göstermez (Batchelor ve Chandrasekaran 2004). UHMWPE (Ultra Yüksek Molekül Ağırlıklı Polietilen) ile birlikte kullanıldığında çok düşük bir sürtünme katsayısına sahip olur. Düşük sürtünme, iyileştirilmiş yapışma ve azalmış aşınma kombinasyonu, alüminanın total kalça replasmanında kullanımının

yaygınlaşmasına yol açmıştır. Zirkonya (ZrO_2), alüminadan daha mukavemetli, yoğun ve daha iyi yüzey kalitesi elde edilebilir. Zirkonya, PMMA kemik çimentosunun bazı formülasyonlarında toz halinde ve total kalça implantlarında yük taşıyan yüzeylerde kullanılır. Alüminanın aksine, seramik-seramik eklemlerinde zirkonya kullanılması tavsiye edilmemektedir. Zirkonya femur başlarının erken kırılma oranının yüksek olması, büyük bir geri çağırma neden olmuştur. Bununla birlikte, tek başına alüminadan daha güçlü mukavemet ve kırılma tokluğuna sahip yeni zirkonya-alumina kompozitleri geliştirilmiştir (Mahyudin ve diğ. 2016).

Biyoaktif seramikler canlı doku ile birleşme sağlayan özelliğe sahiptirler. İdeal bir biyoseramik; kemik yeniden şekillenmesi, implant içine büyüme ve doku entegrasyonunu teşvik eder, sağlıklı kemik dokusu yapay yapının yerini aldıkça biyolojik olarak çözünür. Kalsiyum esaslı seramikler (kalsiyum fosfat, kalsiyum sülfat ve hidroksiapatit gibi) ve biyocamlar iki genel biyoaktif seramik kategorisidir (Mahyudin ve diğ. 2016).

CaP bazlı seramikler özellikle kemikle biyolojik kaynaşma gerektiren uygulamalarda kullanılmaktadır. En popüler kemik yapısına benzerlik gösteren hidroksiapatit'tir ($Ca_{10}(PO_4)(OH)_2$). Chen ve ark. (2004)'ün kristalin HAp'in kemikle kaynaşma mekanizmasını *in vivo* testler ile incelediği çalışmalarında, implantasyon sonrası ilk aşamada implant üzerinde amorf HAp tabakası oluştuğu ve üç ay sonra kemiğe benzer bir apatit tabakasının implantla kemik arasında oluştuğu görülmüştür. Altı aydan sonra kolajen fiberlerinin implantın içine ilerleyerek direkt kemik-implant temasının gerçekleştiği raporlanmıştır.

Biyoaktif camlar, silika, alüminyum, magnezyum, kalsiyum oksit, sodyum oksit ve fosfor oksidin karışımı ile imal edilir. Silikat camlar ve kalsiyum fosfat bazlı camlar olmak üzere iki çeşit biyoaktif cam sınıfı bulunmaktadır. Biyoaktif camların HAp ve TCP'ye göre potansiyel bir avantajı, kortikal kemikten daha mukavemetli olması ve kemik ile kuvvetli bir kimyasal bağ oluşturmasıdır. Biyoaktif camların biyoaktivitesi, implantasyon sonrası yüzey üzerinde hidroksi apatit tabakasının oluşumundan kaynaklanmaktadır. Biyoaktif cam doku sıvılarına maruz kaldığında, yüzeyde biyolojik hidroksi-karbonat-apatit (HCA) oluşur (Shi ve Wen 2005).

2.1.3 Polimerler

Monomer adı verilen görece küçük moleküllerin birbirlerine tekrarlar halinde eklenmesiyle oluşan çok uzun zincirli moleküllerden oluşan polimerler, metallere birlikte yapay eklemlerde yaygın olarak kullanılan malzemelerdir. Kalça ve diz protezleri için yaygın olarak kullanılan bir kombinasyon örneği, polimer yatak ve üzerinde kayan küresel şekilli metal bileşendir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3: Kalça ve diz protezleri (Batchelor ve Chandrasekaran 2004)

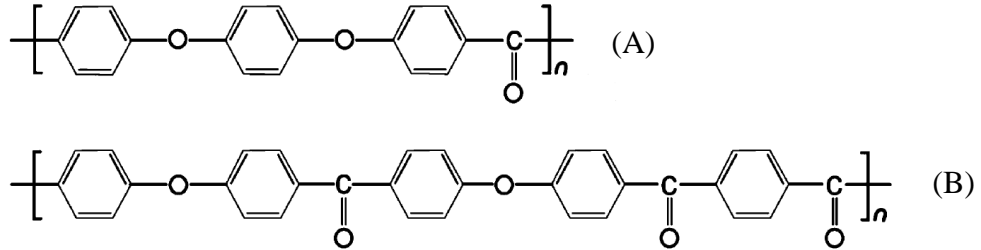
Ultra Yüksek Molekül Ağırlıklı Polietilen (Ultra-High Molecular Weight Polyethylene – UHMWPE) tekrarlanan $[C_2H_4]_n$ ünitelerinden oluşan (burada n polimerizasyon derecesini gösterir), polietilen ailesinin bir üyesidir. UHMWPE'nin mikroyapısal dizilimi diğer termoplastiklere göre daha yüksek mukavemet, aşınma ve yorulma dayanımı gibi özellikler sağlar. Bu nedenle total kalça ve diz protezlerinde yatak malzemesi olarak genellikle UHMWPE kullanılmaktadır. UHMWPE'nin, uzun süreli kullanımda renk değiştirmesi, yorulma kırılması ve sürünme göstermesi nedeniyle yüksek oranda çapraz bağlı versiyonu geliştirilmiştir. Yüksek oranda çapraz bağlı UHMWPE kalça ve diz protezlerinde başarılı olarak uygulanmaktadır, ancak ince yapılı protezlerde düşük süneklik ve kırılma nedeniyle az sayıda kırılma raporlanmıştır (Kurtz 2012).

Ortopedik implantlar çimentolu implant ve çimentosuz implant olmak üzere iki ana kategoriye ayrılabilir. Protezin gövdesi çevresindeki kemiğe yapışması gereklidir ve bu amaçla PMMA (polymethyl methacrylate) çimento kullanılır (Batchelor ve Chandrasekaran 2004). PMMA kemik çimentosu sıvı monomer ve toz polimerin karıştırılması ile elde edilir. Karıştırma sırasında oluşan ekzotermik bir reaksiyon

sonucunda PMMA organizma içerisinde 48 – 56 °C sıcaklığa ulaşır. PMMA kemiğe ve metale yapışmamakla birlikte süngerimsi kemik ile temas alanını artırarak mekanik kenetlenme sağlar. Elastik modülü 1 – 4 GPa aralığında olup kortikal (10 – 20 GPa) ve trabeküler (10 – 2000 MPa) kemiğine yakındır (Mahyudin ve diğ. 2016).

2.1.3.1 Polietereketon (PEEK)

Poliarileterketonların (PAEK) biyouyumluluklarının yaklaşık yirmi yıl önce onaylanmasıyla birlikte (Williams ve diğ. 1987) ortopedik implantların üretiminde kullanılmaları giderek yaygınlaşmıştır. 1980'lerde ticarileştirilen PAEK, keton ve eter fonksiyonel grupları ile birbirine bağlanmış aromatik moleküler zincirden oluşan nispeten yeni bir yüksek sıcaklık termoplastik polimer ailesidir. PAEK ailesinin ortopedik ve omurga implantları için kullanılan iki üyesi poli (aril-eter-eter-keton) (ya da polietereketon – PEEK) ve poli (aril-eter-keton-eter-keton-keton (PEKEKK)'dir (Kurtz ve Devine 2007). PEEK ve PEKEKK'in kimyasal yapısı Şekil 2.4'te gösterilmiştir.



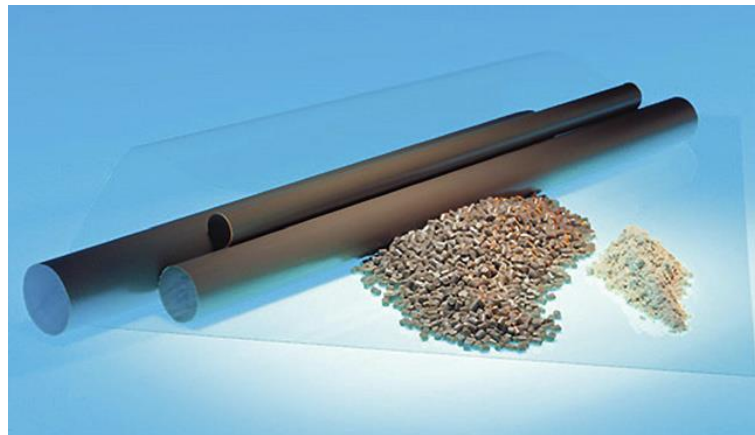
Şekil 2.4: PEEK (a) ve PEKEKK'nin (b) kimyasal yapısı (Kurtz ve Devine 2007).

PEAK'lar 3 ila 4 GPa arasında değişen bir elastik modülü gösterse de karbon fiber takviyesi ile elastik modülleri, kortikal kemiğin (18 GPa) ya da titanyum alaşımınıninkine (110 GPa) yakın değerlere çıkarılabilir (Skinner 1988). 1990'ların sonlarına gelindiğinde, PEEK ortopedik implantlarda metalik malzemelerin yerine kullanılabilir bir yüksek performanslı termoplastik adayı olmuştur (Corvelli ve diğ. 1997, Kelsey ve diğ. 1997, Liao 1994, Maharaj ve Jamison 1993). 1998'de Invibio firması (Thornton-Cleveleys, Birleşik Krallık) tarafından, implantlarda kullanımı onaylanmış bir biyomalzeme olarak piyasaya sürülmüştür. Bu tarihten günümüze kadar PAEK polimerlerinin başarılı klinik performansını belgeleyen çok sayıda

çalışma yapılmıştır (Akhavan ve diğ. 2006, Brantigan ve diğ. 2004, 2000, Glassman ve diğ. 2001, K rrholm ve diğ. 2002, Toth ve diğ. 2006) ve PEEK  zerine araştırmaların gelecekte artmaya devam etmesi beklenmektedir.

PEEK'in yüksek sıcaklıklarda (300  C'yi aşan) stabilite, kimyasal ve radyasyon hasarına karşı direnç, birçok takviye edici malzeme (cam ve karbon elyaf gibi) ile uyumluluk ve birçok metalden daha yüksek özgül mukavemet gibi  zellikleri PEEK'i uçak parçaları ve türbin kanatları gibi endüstriyel uygulamalarda oldukça çekici kılmaktadır. Biyolojik ortamdaki stabilitesi, biyouyumluluğu, radyol sensliği ve mekanik  zellikleri, PEEK'i ortopedik ve spinal implantlar için uygun bir biyomalzeme haline getirmektedir (Kurtz 2012).

PEEK ortopedik uygulamalarda yatak, kırık sabitleme plakası, total eklem protezi parçaları ve omurga implantlarında kullanılır. Katkısız olarak kullanılabil-diği gibi mukavemeti artırmak amacıyla karbon fiber benzeri katkılarla ya da HAp gibi biyoaktif katkılarla kullanılabilir (Mahyudin ve diğ. 2016). Takviyesiz PEEK hammadde, pelet veya toz şeklinde temin edilebilmektedir ve enjeksiyon kalıplama ile implant parçalarına dönüştürülmektedir. PEEK implantlar ayrıca, ekstrüze haldeki çubuklardan veya basınçlı kalıplanmış plakalardan talaşlı imalat yöntemleri ile  retilenmektedir (şekil 2.5) (Kurtz 2012). Cerrahi implantlar için kullanılacak PEEK malzemelerinde olması gereken  zellikler ASTM F2026 standardında belirtilmiştir (ASTM 2017b).



şekil 2.5: Toz, pelet, haddelenmiş çubuk ve film formunda PEEK malzemeler (Kurtz 2012).

2.1.4 Kompozitler

Kompozitler, bileşenlerinin tek başına kullanıldığında elde edilemeyecek özelliklere ulaşmak için farklı malzemelerin yapay kombinasyonu ile elde edilen çok fazlı malzemelerdir. Kompozitlerin yaygın bir örneği polimer matris içerisinde karbon fiberlerin bir veya daha fazla oryantasyonda gömülmesiyle elde edilen kompozittir. Polimer bağlayıcı olarak hizmet verirken; karbon elyaf, mukavemet ve sertlik sağlar (Chung 2003).

Biyomedikal kompozitlerdeki önemli bileşenler arasında hidroksiapatit, biyoaktif cam, biyobozunur polimerler, karbon ve titanyum bulunur (Chung 2003). Kemik ile karşılaştırıldığında kobalt ve titanyum alaşımlarının yüksek yoğunluk ve elastik modülü, araştırmacıların kemiğe daha yakın özellikte alternatif malzemeler aramasına neden olmuştur. Protez ve kemiğin mekanik özellikleri arasındaki büyük fark, kemik rezorpsiyonu sorunlarına neden olur. Bu sorunların üstesinden gelmek için karbon fiber kompozit stemler önerilmiştir. Kompozit malzemenin elastik modülü ve yoğunluğu, içindeki karbon liflerinin yoğunluğunu ve dokuma şeklinin değiştirilmesi suretiyle ayarlanabilir (Batchelor ve Chandrasekaran 2004).

2.1.5 Biyoçözünür Malzemeler

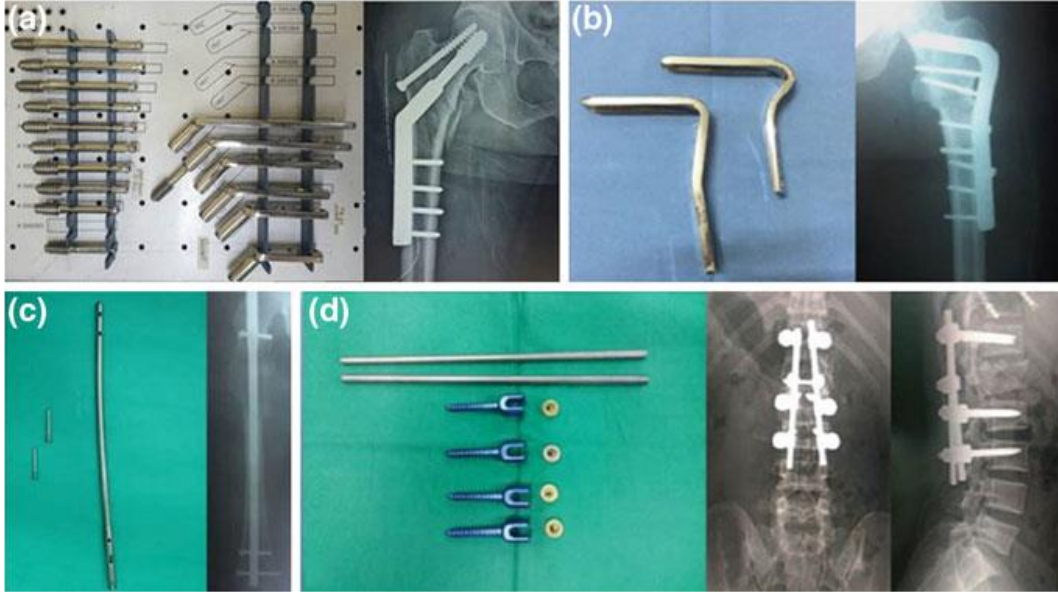
Vücut içerisinde belirli bir süre kaldığında biyolojik olarak parçalanabilen biyoçözünür malzemeler ortopedik cerrahide implantın sürekli varlığının istenmediği hasar görmüş kemik dokularının sabitlenmesi ve rekonstrüksiyonu uygulamalarında kullanılır (Li ve diğ. 2016a, Tan ve diğ. 2013). Ayrıca biyoemilebilir polimerler ameliyat bölgesine ilaç salınımı için de kullanılabilir. Genellikle hasarlı dokunun yenilenmesinden sonra implantın vücutta kalmasına ihtiyaç kalmamaktadır ve yabancı implant malzemesinin insan vücuduna uzun vadeli zararlı etkisinin mümkün olduğu kadar azaltılması gerekmektedir. Biyolojik parçalanma ile birlikte implant malzemesinin mekanik özellikleri zayıflamakta ve yükler implanttan aşamalı olarak kemiklere ve yumuşak dokulara aktarılmaktadır. Bu sayede gerilme kalkanlama (*stress shielding*) etkisi önlenmektedir. Ortopedide kullanılan biyoçözünür malzemeler, magnezyum (Mg) ve alaşımları gibi metalik malzemeleri (Li ve Zheng 2013, Radha ve Sreekanth 2017, Staiger ve diğ. 2006, Tian ve diğ. 2019, Witte 2010),

polilaktik asit (PLA), poliglikolik asit (PGA), poli-ε-kaprolakton (PCL), polidioksanon (PDS) ve poli-β-hidroksibütirat (PHB) (Lasprilla ve diğ. 2012, Mahyudin ve diğ. 2016, Shin ve diğ. 2003, Wen ve Tresco 2006) gibi polimerleri, hidroksiapatit (HA), β-trikalsiyum fosfat (β-TCP), Mg bazlı biyoseramikler gibi seramik malzemeleri (Nabiyouni ve diğ. 2018) ve bunların bileşiminden yapılan kompozit malzemeleri içermektedir (Rezwan ve diğ. 2006). En çok kullanılan biyoemilebilir polimerler PGA ve PLA'dır. Bu biyomalzemeler hidroliz yoluyla laktik asit ve glikolik aside dönüşür. Daha sonra trikarboksilik asit döngüsüne dahil edilir ve vücuttan atılır (Athanasidou ve diğ. 1996).

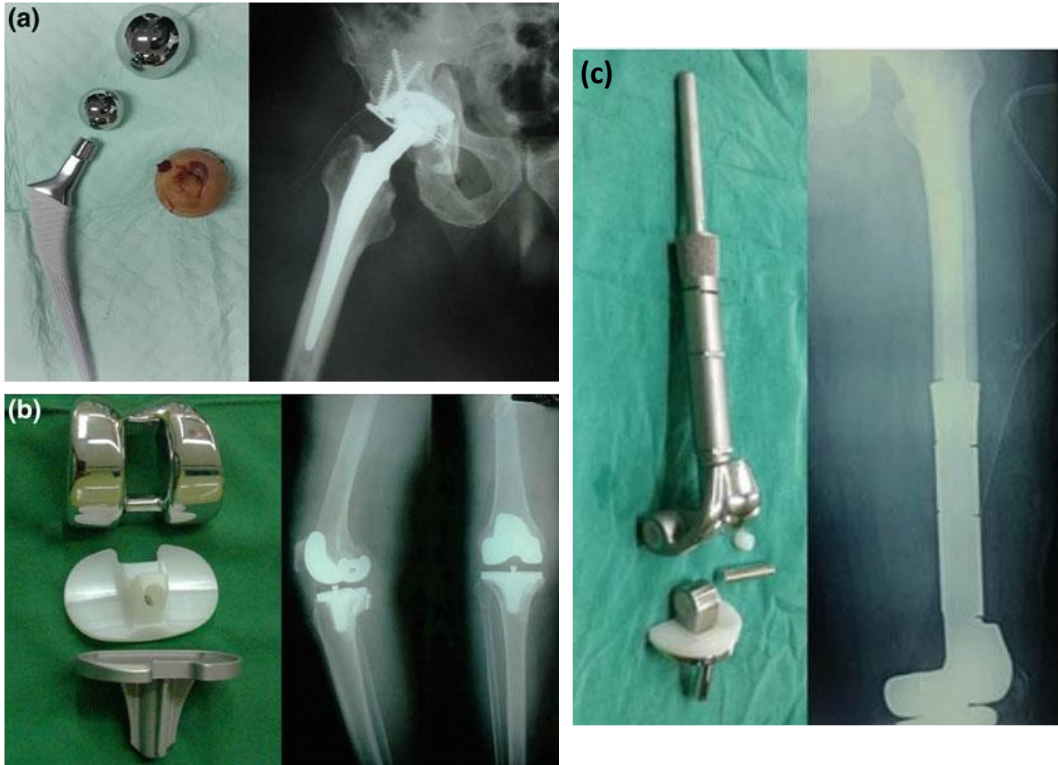
PGA'nın elastisite modülü 7 GPa iken PLA'nınki 2.7 GPa'dır ancak PGA'nın parçalanma süresi (6 – 12 ay) PLA'ya (24 ay) oranla daha kısadır. Elastisite modülü ve parçalanma süresi farklı kopolimer formülasyonlarıyla değiştirilebilir (Mahyudin ve diğ. 2016). Biyoçözünür polimerler ve seramikler halihazırda klinik olarak kullanılmaktadır, biyoçözünür Mg esaslı metaller ise halen geliştirilmekte olan yeni bir biyoçözünür malzeme sınıfıdır (Tan ve diğ. 2013). Biyoçözünür malzemelerden çubuklar, plakalar, pimler, vidalar, sütürler, sütür tutturucular ve kemik iskeleleri üretimi konusunda son yıllarda önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Ortopedik uygulamalar için biyolojik olarak parçalanabilir metallerin kullanımıyla ilgili çok sayıda çalışma rapor edilmiş olmakla birlikte, klinik uygulamalarının yaygınlaşması için halen fazla sayıda araştırma yapılması gerekmektedir (Tan ve diğ. 2013).

2.1.6 Klinik Uygulamalar

Genel olarak ortopedik implantlar, çoğunlukla kırık fiksasyonu için kullanılan travmatik implantlar ve osteoporoz gibi bir hastalık tarafından hasar gören vücut parçalarını değiştirmek için kullanılan rekonstrüktif implantlar olarak ikiye ayrılabilir. Şekil 2.6'da travmatik implant örnekleri, Şekil 2.7'de rekonstrüktif implant örnekleri gösterilmiştir.



Şekil 2.6: (a) Proksimal femur kırığı için açılı plaka, (b) femur boynu kırığı için dinamik kalça vidası, (c) femur shaft kırığında kullanılan intramedüller çivi, (d) bel stabilizasyonu için kullanılan pedikül vidası ve çubuk (Mahyudin ve diğ. 2016).



Şekil 2.7: (a) Total kalça artroplastisi, (b) total diz artroplastisi, (c) distal femur için mega protezler (Mahyudin ve diğ. 2016).

2.1.7 Yüzey Modifikasyonları ve Kaplamalar

İmplantların mekanik özelliklerini geliştirmek, biyouyumluluğunu artırmak, yüzey pürüzlülüğünü arttırmak, osseointegrasyonu ve kemik büyümesini teşvik etmek, aşınma ve korozyon direncini artırmak amacıyla çeşitli mekanik, kimyasal ve fiziksel yüzey modifikasyon yöntemleri ve yüzey kaplamaları geliştirilmiştir.

Tablo 2.4'te ortopedik implantların imalatında en yaygın olarak kullanılan malzeme olan Titanyum alaşımlarına uygulanan mekanik ve kimyasal yüzey modifikasyonu yöntemleri, Tablo 2.5'te ise fiziksel yüzey modifikasyonu yöntemleri özetlenmiştir. Benzer işlemler diğer metal alaşımı implant malzemeleri için de uygulanmaktadır.

Tablo 2.4: Titanyum alaşımı implantlar için mekanik ve kimyasal yüzey modifikasyonu yöntemleri (Liu ve diğ. 2004).

Sınıflandırma	Yöntem	Değiştirilmiş katman ve amacı
Mekanik yöntemler	<ul style="list-style-type: none">• Talaşlı işleme• Zımparalama• Parlatma• Kum püskürtme	Yüzeyden malzeme kaldırarak temizleme, isteğe göre pürüzlü ya da pürüzsüz yüzey topografyası elde etme, daha sonra yapılacak kaplamalar için yapışma mukavemetini artırma, kemikle mekanik kenetlenmeyi artırma
Kimyasal yöntemler	<ul style="list-style-type: none">• Asit uygulama (Yao ve diğ. 2019)	Yüzeyde var olan oksit ve kirlilikleri temizleme, <10 nm kalınlığında koruyucu TiO ₂ tabakası oluşturma
	<ul style="list-style-type: none">• Alkali uygulama (Camargo ve diğ. 2017)	Yüzeyde ~1 µm kalınlığında sodyum titanat hidrojel tabakası oluşturarak biyoyumluluk ve osseointegrasyonu artırma
	<ul style="list-style-type: none">• Hidrojen peroksit uygulama (Janson ve diğ. 2019, Karthega ve diğ. 2010, Khodaei ve Hossein Kelishadi 2018)	~5 nm yoğun iç oksit tabakası ve dışta gözenekli oksit tabakası oluşturarak biyoyumluluk ve osseointegrasyonu artırma
	<ul style="list-style-type: none">• Anodik oksidasyon (Alves ve diğ. 2017, Karthega ve diğ. 2010, Vilardell ve diğ. 2018)	Yüzeyde ~10-40 µm TiO ₂ katmanı oluşturma ve elektrolitteki anyonların adsorpsiyonu ile biyoyumluluk ve osseointegrasyonu artırma
	<ul style="list-style-type: none">• Sol-jel (Batebi ve diğ. 2018, Catauro ve diğ. 2018, 2015a, 2014, 2015b, Choudhury ve Agrawal 2011, Cotolan ve diğ. 2016, Domínguez-Trujillo ve diğ. 2018, Javadi ve diğ. 2019, Shunzhi ve diğ. 2018, Usinskas ve diğ. 2016, Yazıcı ve diğ. 2016)	Yüzeyde ~10 µm kalınlığında CaP, TiO ₂ ve SiO ₂ ince film tabakaları oluşturarak biyoyumluluk ve osseointegrasyonu artırma
	<ul style="list-style-type: none">• Kimyasal buhar biriktirme (CVD) (Chouirfa ve diğ. 2019, Grögler ve diğ. 1998, Zhu ve diğ. 2012)	Yüzeyde ~1 µm kalınlığında TiN, TiC, TiCN, elmas ve elmas benzeri karbon gibi ince bir film oluşturarak aşınma ve korozyon direncini iyileştirme

Tablo 2.5: Titanyum alaşımı implantlar için fiziksel yüzey modifikasyonu yöntemleri (Liu ve diğ. 2004).

Sınıflandırma	Yöntem	Değiştirilmiş katman ve amacı
Termal sprej yöntemleri	<ul style="list-style-type: none">• Alev sprej (Liu ve diğ. 2018)• Plazma sprej (Gkomoza ve diğ. 2019)• Yüksek hızlı oksji-yakıt sprej (HVOF) (Hermann-Muñoz ve diğ. 2019, Jafari ve diğ. 2017, Kawakita ve diğ. 2006, Lima ve diğ. 2005, Utu ve diğ. 2015)• Detonasyon tabancası (D-GUN) (Gryshkov ve diğ. 2016)	Ortopedik implantlarda en yaygın olarak kullanılan kaplama yöntemleridir. ~30 - 200 µm kalınlığında pürüzlü Ti, HAp, Ca ₂ SiO ₃ , Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , TiO ₂ gibi kaplamalar ile aşınma direnci, korozyon direnci ile biyoyumluluk ve osseointegrasyon özellikleri iyileştirilir.
Fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemleri	<ul style="list-style-type: none">• Buharlaştırma (Marin ve diğ. 2016, Probst ve diğ. 2001)• İyon kaplama (Veronesi ve diğ. 2017)• Sıçratma (<i>Sputtering</i>) (Kang ve diğ. 2019, Qi ve diğ. 2019, Song ve diğ. 2012, Wu ve diğ. 2019b)	Yüzeyde ~1 µm kalınlığında TiN, TiC, TiCN, elmas ve elmas benzeri karbon ince film oluşturularak aşınma direnci, korozyon direnci ve biyoyumluluk iyileştirilir.
İyon implantasyonu ve plazma işlemleri	<ul style="list-style-type: none">• İyon implantasyonu (Rautray ve diğ. 2011)	Yüzeyde ~10 nm kalınlığında modifiyeli tabaka ve / veya ~1 µm kalınlığında ince film oluşturularak yüzey kompozisyonunu değiştirme; aşınmayı, korozyon direncini ve biyoyumluluğu iyileştirme amaçlanır.
	<ul style="list-style-type: none">• Akkor boşalımlı plazma işlemi (<i>Glow discharge plasma treatment</i>) (Huang ve diğ. 2009, Ma ve diğ. 2018, Matos ve diğ. 2017, Wierzchoń ve diğ. 2015)	Yüzeyde 1 – 100 nm kalınlığında modifiyeli tabaka oluşturularak yüzey temizleme, sterilizasyon, nitrüleme ve yüzeyde var olan oksit tabakasını kaldırma amaçlanır.

2.2 İmplant Malzemesine Bağlı Sorunlar

İmplant malzemesi seçimine bağlı olarak oluşabilecek sorunlar; aşınma ve aşınma ürünlerine bağlı iltihaplanma, korozyon ve korozyon ürünlerinin vücuda zararlı etkileri, implantın mekanik olarak hasara uğraması ve implant malzemesi ve kemiğin elastik modülünün çok farklı olmasının sebep olduğu değişen yük dağılımı sonucu oluşan kemik rezorpsiyonudur.

2.2.1 Aşınma

Çoğu durumda kalça ve diz eklemi gibi ortopedik protezlerde karşılaşılan operasyonel problemlerin başlıca nedeninin aşınma olduğu görülmektedir (Batchelor ve Chandrasekaran 2004) (Şekil 2.8). Tipik bir kalça protezinde metalik bir sap (stem) seramik bir topa bağlanmıştır ve bu seramik top polimerden imal edilmiş asetabular kabın içerisinde hareket eder. Metal-seramik arayüzeyinde oluşan aşınma yorulması (*fretting fatigue*) implantın gevşemesine yol açabilmektedir. Diğer taraftan seramik topa polimer kap arasında kaymalı aşınma (*sliding wear*) oluşmaktadır. Vücut sıvısı ve çeşitli proteinler aşınma hızını artırabilir (Nath ve Basu 2010). Aşınmayı etkileyen faktörler, malzeme seçimi, hasta ağırlığı, aktivite seviyesi, eklemdaki yağlanma durumu, hareket şekilleri ve implant tasarımıdır (Affatato ve diğ. 2013).



Şekil 2.8: Total kalça protezinde aşınma (Chen ve Thouas 2015).

Diz protezi alan hastaların operasyon sonrası izlenmesi, başarısızlığın başlıca nedenlerinin protezlerin aşınması ve protezin yanındaki dokuların derin enfeksiyonu olduğuna işaret etmektedir (Batchelor ve Chandrasekaran 2004). Yapay eklem protezlerinde yaşanan problemin olası çözüm yöntemleri olarak aşınmaya dayanıklı kaplamaların üretilmesi, yüzey sertleşmesi, uygun malzeme kombinasyonlarının seçimi sayılabilir (Hussein ve diğ. 2015, Uwais ve diğ. 2017). Tablo 2.6’da farklı malzeme kombinasyonlarının aşınma dayanımları karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 2.6: Eklem protezlerinde sürtünen yüzeylerin aşınma dayanımları (Chen ve Thouas 2015).

Top ve soket	Aşınma dayanımı
Seramik-seramik (alumina ya da zirkonya)	Mükemmel
CoCrMo-CoCrMo	Çok iyi
Alumina-CoCrMo	Çok iyi
Alumina-UHMWPE	Çok iyi
CoCrMo-UHMWPE	İyi
Ti6Al4V-UHMWPE	İyi
Metal-metal (Ti alaşımı ya da paslanmaz çelik)	Kötü

2.2.2 Metal ve Polimer Aşınma Parçacıklarına Bağlı Doku İltihapları ve Alerji

Ortopedi cerrahisinde implant malzemelerine karşı aşırı duyarlılık reaksiyonları nadir görülen fakat osteoliz ve implantın gevşemesi gibi ciddi sorunlara yol açabilen komplikasyonlardır (Lohmann ve diğ. 2017). Makrofajlar ve lenfositler implant malzemesinden oluşan aşınma parçacıklarını sindirmeye çalışırlar ve metabolik aktivite metal iyonlarının çözünmesine neden olur. Enflamasyon, hidroperoksit ve hipoklorit gibi kuvvetli oksidanların salgılanmasını içerir, bunlar metal ile tepkimeye girerek çözülmüş katyonlar oluştururlar. Ortopedik protezler krom, kobalt ve molibden içerdiğinden toksisite ve alerji sorunları ortaya çıkabilir. UHMWPE ve PTFE gibi diğer polimerlerde ise daha uzun ve çok daha zararlı bir enflamasyon oluşur. Kemik ve çimento arasında veya çimentonun kendi içindeki

çatlaklarda bir *fretting* hareketi oluşur. Bu da aşınma parçacıklarının serbest bırakılmasına ve aynı metal ya da diğer polimer implantlarda olduğu gibi iltihaplanmaya ve kemik hasarı (osteoliz) sonucunda stemin gevşemesine neden olur (Batchelor ve Chandrasekaran 2004, Zhang ve diğ. 2013). Aşırı duyarlılık reaksiyonlarında, ağrı, efüzyon, gecikmiş yara / kemik iyileşmesi, sekresyon, alerjik dermatit, tıkırtı sesleri, eklem fonksiyon kaybı, implant instabilitesi gibi çeşitli semptomlar görülür (Lohmann ve diğ. 2017).

2.2.3 Kemik Çimentosu ile İlgili Problemler

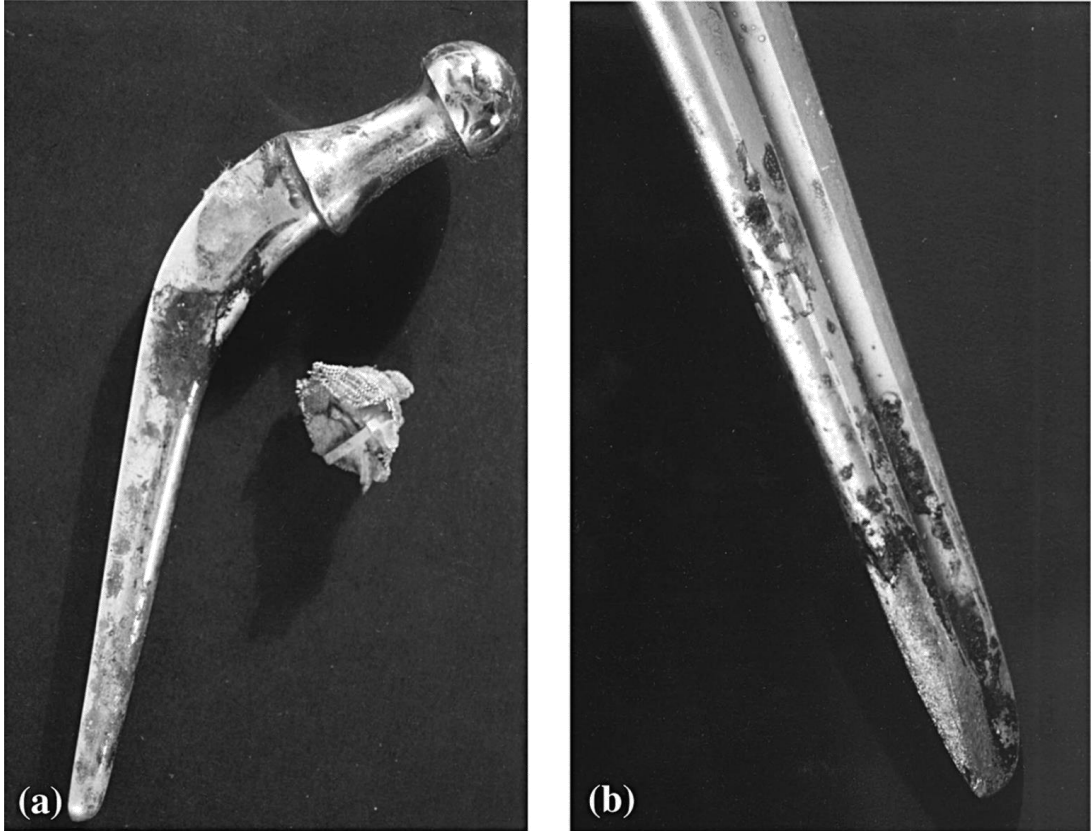
Kemik çimentosu ile ilgili problemler;

- Hastanın tedavi öncesi sıvı PMMA'ya karşı alerjik reaksiyonu sonucunda kan basıncının tehlikeli bir şekilde düşmesi,
- Kürlenme sırasındaki ekzotermik reaksiyonların, çimentonun sıcaklığını doku hasarı meydana gelene kadar yükseltmesi,
- Yorulmaya bağlı olarak mukavemetin kademeli olarak azalması sonucu gevrek kırılma,
- Aşınma parçacıklarının dokulara salınması,
- PMMA ile uzun süreli temastan sonra kemik hücrelerinin nekrozuna bağlı olarak kemik ve çimento arasındaki bağlantının kaybedilmesi olarak özetlenebilir (Batchelor ve Chandrasekaran 2004).

Kemik çimentosunun mekanik dayanımını arttırmak için çimentonun mekanik veya ultrasonik yöntemlerle karıştırılması, santrifüjleme, vakum altında karıştırma gibi yöntemlerle porozitenin azaltılması, çimentonun parçacıklarla ya da elyaflarla takviye edilmesi önerilmiştir. Salınan ısı miktarı, reaksiyona giren monomer miktarına ve çimento hacmine bağlıdır, dolayısıyla çimento kalınlığı azaltılarak ulaşılan maksimum sıcaklık düşürülebilir. Biyolojik uyumluluğu arttırmak için reaksiyon başlatıcıların, hızlandırıcıların veya radyopaklaştırıcı maddelerin, biyolojik olarak daha uyumlu bileşikler ile değiştirilmesi veya diğer monomerlerin eklenmesi önerilmiştir (Ginebra ve Montufar 2019).

2.2.4 Korozyon

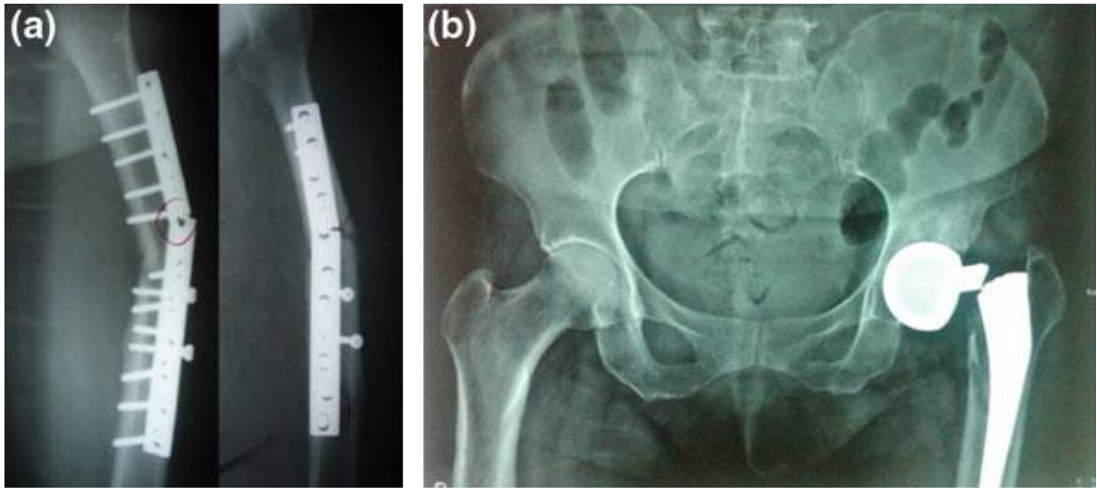
Çoğu metalik implant vücut sıvısıyla temas ettiğinde korozyona uğrar (Şekil 2.9). Bazen bu korozyon ürünleri vücut için zararlıdır ve çoğu zaman memeli hücreleri bu korozyona uğramış atıkları metabolize edemez. Bu yüzden *in vivo* uygulamadan önce metalik implantların korozyon davranışları *in vitro* testlerle incelenmelidir (Nath ve Basu 2010). Kalça protezlerinde, implantların aşınmış yüzeyi üzerinde korozyon kaynaklı çukurların oluştuğunu görülmüştür. Bunun nedeninin, kobalt, krom ve molibden içeren implant alaşımı ile titanyum ve alüminyum içeren yabancı maddeler arasında oluşan galvanik bir hücre olduğu düşünülmektedir. Bu kirlilikler imalat sürecinde yüzeyde çökelmiş olabilir. Kobalt alaşımı bir femur implantında, korozyon yüzünden yılda 100 nanometre doğrusal boyutta bir azalma meydana gelir. Aşınma parçacıkları paslanarak vücuda olumsuz etkileri olabilecek çözünür ürünler oluştururlar (Batchelor ve Chandrasekaran 2004).



Şekil 2.9: Paslanmaz çelik kalça implantlarında korozyon ve çukurlanma (*pitting*) (Chen ve Thouas 2015).

2.2.5 Mekanik Olarak Hasara Uğrama

Ortopedik protezler orijinal eklemlerde olduğu gibi oldukça değişken yüklerle dayanmalıdır. Ortopedik protezin yüksek yorulma dayanımı, atlamayı içeren ekstrem fiziksel aktivitelere katılan aktif kullanıcılar için kritik önem taşımaktadır (Batchelor ve Chandrasekaran 2004). Uzun yıllar boyunca çok sayıda yükleme ve boşaltma döngüsüne maruz kalması sonucunda kalça implantlarının yorulma hasarına uğradığı rapor edilmiştir (Teoh 2000). Birçok çalışmada, metalik implantların mekanik hasarlarının çoğunun sebebinin yorulmaya bağlı olduğu bildirilmiştir (Fleck ve Eifler 2010, Gervais ve diğ. 2016, Giori 2010, Niinomi 2007, Vadiraj ve Kamaraj 2007). Co-Cr alaşımı femur stemlerinde erken yorulma hasarları çoğunlukla stem boynunda görülmekle beraber imalat sırasında biriken yüksek kalıntı gerilmelerle ya da mikro yapısal kusurlarla ilişkilendirilmiştir (Batchelor ve Chandrasekaran 2004). Kırık plakalarında görülen bir problem de vidalı kafalar ve plaka arasındaki titreşimli aşınma korozyonudur (*fretting*). Hareket genliği çok küçüktür (yaklaşık 1 mikrometre), ancak bu *fretting* oluşumu için yeterlidir (Batchelor ve Chandrasekaran 2004) (Şekil 2.10).



Şekil 2.10: (a) bir sabitleme plakasının kırılması; (b) total kalça protezinde femoral stemin başla birleştiği yerden kırılması (Mahyudin ve diğ. 2016).

2.2.6 Değişen Yük Dağılımına Bağlı Kemik Rezorpsiyonu

Kemik rezorpsiyonu kemiğin temel bir özelliği olup, yüklemeye verdiği dinamik tepkidir. Kemiğin yüksek gerilimlere maruz kalan kısmı daha güçlü hale gelirken, yük taşımayan kısmı zayıflar. Kemiğin elastik modülü, çoğu yüksek dayanımlı metalden yaklaşık 10 kat daha azdır (Tablo 2.7). Bu, bir ortopedik protezin etrafındaki temas gerilmelerinin daha esnek bir malzeme ile homojen olarak dağılması yerine oldukça lokalize olarak kemiğe aktarılması sonucunu doğurur. Elastik modülü yüksek bir malzemenin kemiğe implante edilmesi durumunda gerilme kalkanlama (*stress shielding*) etkisi nedeniyle kemiğin belirli bölgelerine yetersiz yük aktarılması muhtemeldir ve bu nedenle bu bölgelerde kemik rezorpsiyonu oluşabilir (Barua ve diğ. 2018, Denard ve diğ. 2018, Sumner 2015, Zhang ve diğ. 2016a, 2016b).

Tablo 2.7: Kortikal kemik ve metalik implant malzemelerinin mekanik özellikleri (Chen ve Thouas 2015).

Malzeme	Elastisite Modülü (GPa)	Çekme Mukavemeti (MPa)	Tokluk (MPa m ^{1/2})
CoCrMo Alaşımları	~240	900 – 1540	~100
Paslanmaz Çelik (AISI 316L)	~200	540 – 1000	~100
Ti Alaşımları	105 – 125	~900	~80
Mg Alaşımları	40 – 45	100 – 250	15 – 40
NiTi Alaşımları	30 – 50	~1355	30 – 60
Kortikal Kemik	10 – 30	130 – 150	2 – 12

Mevcut araştırmalar, kemiğe daha yakın bir elastisiteye, yani 10 ila 20 GPa aralığında bir elastik modülü olan biyouyumlu malzemeler üretmeye yöneliktir (Batchelor ve Chandrasekaran 2004). Literatürde yer alan, implant rijitliğini azaltarak kemik rezorpsiyonunu azaltmaya (*stress shielding* etkisini azaltmaya) yönelik çalışmalarda kompozit malzemeler veya tek tip gözenekli katı malzeme kullanılarak

Üretilen implantlar ile evre kemik dokusunun elastik modülüne yakın değerler elde edilmiştir (Arabnejad ve diğ. 2017, Rahimizadeh ve diğ. 2018, Shi ve diğ. 2013).

Bu bölümde ortopedik implantların üretiminde kullanılan biyomalzemelerin eşitleri, temel özellikleri, avantaj ve dezavantajları, kullanım alanları ve malzeme seçimine bağlı olarak operasyon sonrası oluşabilecek sorunlar özetlenmiştir. Biyomalzemeler, biyolojik sistemlerle etkileşime girerek bir doku, organ ya da vücut fonksiyonunun geliştirilmesi, tedavi edilmesi ya da yerine kullanılmak için tasarlanmış malzemelerdir. Ortopedide biyomalzemeler, travma sonucu kırılan kemiklerin iyileşmesi için sabitleme ya da osteoporoz gibi bir hastalık tarafından hasar gören eklem ya da kemiklerin yerini alması amacıyla kullanılmakta olup ortopedik implantların üretiminde paslanmaz çelikler, kobalt ve titanyum esaslı implant malzemeleri hâkim olmaya devam etmektedir. Bu alaşımlar kemiğe göre daha yüksek mukavemet değerlerine sahip olmasına rağmen, bu malzemelerden üretilen protezlerin ortalama kullanım ömürleri 12 ile 15 yıl arasında değişmektedir. Ortalama yaşam sresinin giderek arttığı günümüzde bu srenin yetersiz olduğu aşıkârdır. Örneğin elli yaşında total kalça replasmanı uygulanan bir hastanın ömrü boyunca bir ya da iki kez tekrar operasyon geçirmesi kaçınılmazdır. Vcutla tamamen uyumlu, anti-alerjik, anti-bakteriyel ve uzun ömürlü implantların üretilmesi için çalışmalar halen devam etmektedir. Son yıllarda, biyomalzeme-doku etkileşimleri üzerine önemli çalışmaların yapıldığı ve vücudun doğal dokularını yeniden yapılandırmaya yönelik biyoyumlu malzemelerin araştırıldığı görülmektedir. Gelecekte metal implantlar için biyomimetik ve biyoaktif kaplamaların geliştirilmesinin yanı sıra diğer endüstriler için geliştirilmiş olan mevcut malzemeler yerine tıbbi kullanım için özel olarak tasarlanmış kompozitler, fonksiyonel polimerler ve biyoçözünür malzemeler gibi yeni nesil biyomalzemelerin kullanımının artacağı görülmektedir.

3. TERMAL SPREY KAPLAMALAR VE BİYOMEDİKAL UYGULAMALARI¹

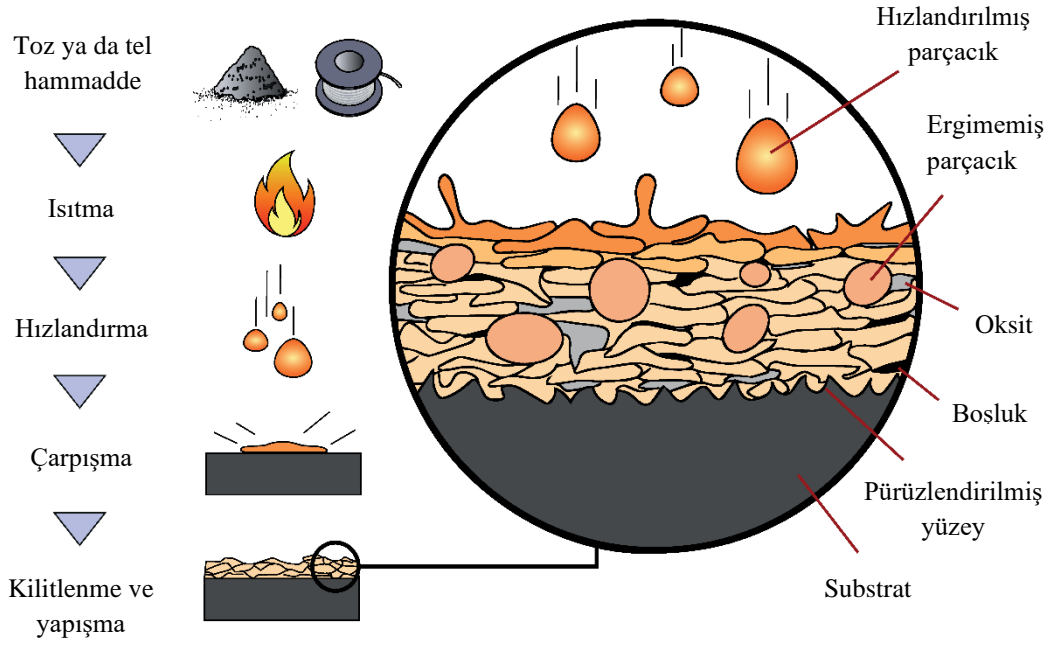
Termal sprey işleminin genellikle İsviçre, Zürih'ten Dr. Max Ulrich Schoop tarafından icat edildiği kabul edilmiştir. İlk termal sprey kaplamalar 1900'lü yılların başında toz ve tel kaplama malzemesi besleme için modifiye edilen oksii-asetilen torçları ile gerçekleştirilmiştir. O zamandan beri hammadde, ekipman ve uygulama yöntemlerindeki ilerlemelerle termal sprey kaplama teknolojisi hızla gelişmiştir (Malek ve diğ. 2014, Sampath 2009). Günümüzde termal sprey teknolojisi, otomotiv, havacılık, cam, kâğıt ve baskı, tekstil, ortopedik ve dental implantların biyouyumlu kaplamaları gibi birçok özel endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır.

Termal sprey kaplama işlemlerinde, püskürtme tabancasına beslenen katı çubuk, tel veya toz şeklindeki kaplama malzemesi, eriyik veya yarı eriyik hale gelecek kadar ısıtılır ve kaplanacak yüzeye doğru hızlandırılır. Ergimiş/yarı ergimiş partiküller çarpışma sırasında ısı ve kinetik enerjinin etkisiyle literatürde “*splat*” adı verilen biçimde yayılarak deforme olurlar (yassılaşırlar) ve katılışıp büzüşerek önce kaplanacak yüzey üzerindeki pürüzlülüklerle daha sonra da birbirleri ile mekanik olarak kilitlenirler. Ardı sıra gelen parçacıklar yüzeyde lamelli yapıda bir kaplama oluşturur. Kaplamanın toplam kalınlığı genellikle kaplama tabancasının birkaç turu sonunda oluşturulur (Davis 2004, Espallargas 2015, Fauchais ve diğ. 2014, Pawlowski 2008, Tucker Jr. 1994)

Yüzeyle çarpışma esnasında arada hava hapsolursa kaplamada boşluklar (porozite) oluşabilir. Sprey jetinin içerisinde aşırı ısınan parçacıklar hava ile temas sırasında oksitlenebilir. Ergimedenden yüzeye ulaşan parçacıklar kaplamanın içerisinde kalabilir (Şekil 3.1) (Davis 2004, Espallargas 2015, Fauchais ve diğ. 2014, Pawlowski 2008).

¹Çalışmanın bu bölümü International Journal of Surface Science and Engineering’de derleme makalesi formatında yayınlanmıştır. Makale künyesi aşağıda verilmiştir:

Guner, A. T., and Meran, C, “A review on plasma sprayed titanium and hydroxyapatite coatings on polyetheretherketone implants”, *International Journal of Surface Science and Engineering*, 13(4), 237–262, (2019).



Şekil 3.1: Termal sprej kaplamanın temel çalışma prensibi şematığı (Guner ve Meran 2019).

En çok kullanılan termal sprej kaplama işlemlerinin sınıflandırılması ve literatürde kabul gören İngilizce isimleri Tablo 3.1’de gösterilmiştir.

Tablo 3.1: Termal sprey kaplama işlemlerinin sınıflandırılması (Grainger ve Blunt 1998).

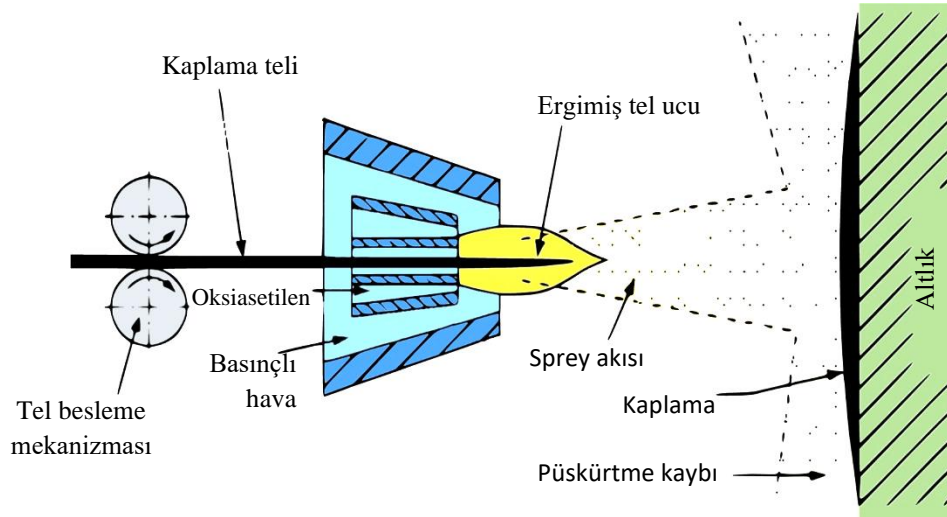
Sınıflandırma	Yöntem	Enerji Kaynağı	Literatürde Kabul Gören İngilizce İsimleri
Düşük Enerjili İşlemler	Alev Sprey	Oksijen Yakıtlı Yanma	<ul style="list-style-type: none">• <i>Flame Spraying</i>• <i>Oxyfuel Gas Wire Spraying</i>• <i>Metallizing</i>
	Ark Sprey	Elektrik	<ul style="list-style-type: none">• <i>Electric Arc Spraying</i>• <i>Twin-Wire Arc Spraying</i>• <i>Metallizing</i>
Yüksek Enerjili İşlemler	Plazma Sprey (atmosferik/vakum/düşük basınç)	Elektrik	<ul style="list-style-type: none">• <i>Plasma Spraying (Air/Vacuum/Low Pressure)</i>
	Detonasyon Tabancası	Oksijen Yakıtlı Yanma	<ul style="list-style-type: none">• <i>D-Gun</i>• <i>Detonation Gun</i>• <i>Detonation Flame Spraying</i>
	Yüksek Hızlı Oksi-Yakıt Sprey	Oksijen Yakıtlı Yanma	<ul style="list-style-type: none">• <i>HVOF (High Velocity Oxyfuel) Spraying</i>• <i>High Velocity Flame Spraying</i>• <i>HVAF (High Velocity Air Fuel) Spraying</i>

3.1 Alev Sprey Kaplama Yöntemleri

Termal sprej yöntemlerinin atası sayılabilecek alev sprej kaplama yöntemlerinde hem tel hem de toz formundaki kaplama malzemeleri kullanılabilir. Oksi-yakıt tel sprej yönteminde tel, çubuk ya da şerit şeklindeki kaplama malzemesi, değişken hızlı bir motorla alevin orta kısmına beslenir ve uç kısmı ergitilir. Ergimiş malzeme, koni şeklindeki gaz jeti ile kaplanacak yüzeye doğru sevk edilir (Şekil 3.2).

Temel uygulama alanları korozyon dayanımı için çinko ve alüminyum kaplamalar, aşınmış ya da yanlış işlenmiş parçaların çelik, bakır ve alaşımları, nikel ve alaşımları ya da seramiklerle kaplanmasıdır.

Yöntemin avantajları; düşük ekipman maliyeti, yüksek kaplama hızı, geniş malzeme alanı, farklı tel kalınlıklarına uygunluk ve mekanize edilebilirliktir. Dezavantajları ise malzemenin tel ile kısıtlı olması, ark sprej yöntemine göre düşük yoğunluk (yüksek porozite), düşük yapışma mukavemeti ve alt malzemenin daha fazla ısınmasıdır (Fauchais ve diğ. 2014, Grainger ve Blunt 1998).

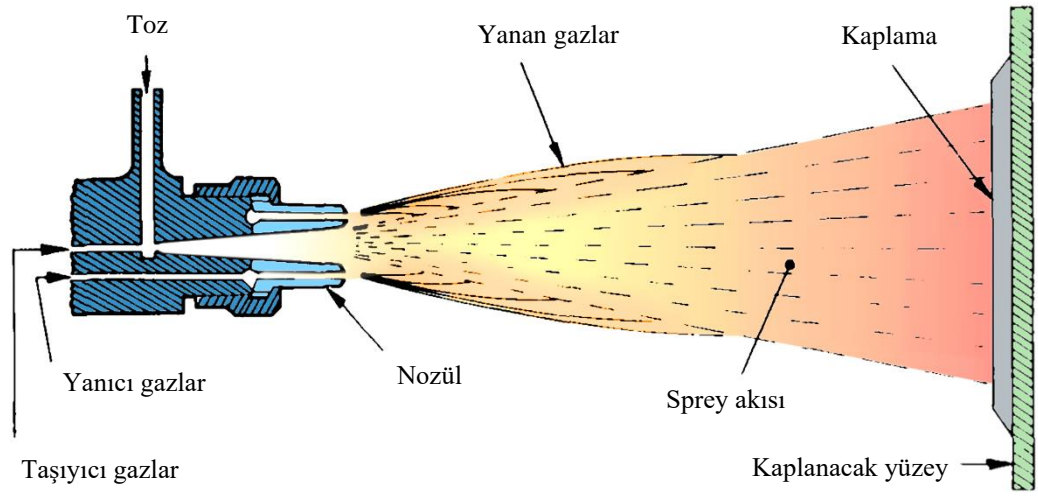


Şekil 3.2: Oksi-yakıt tel sprej şematiği (Bose 2007).

Oksi-yakıt toz sprej yönteminde toz halindeki kaplama malzemesi sprej alevinin içerisine taşıyıcı gazlar ya da gaz akışının oluşturduğu düşük basınç yardımıyla beslenir (Şekil 3.3). Yöntemin temel uygulama alanları, suya dayanıklı

nikel ya da kobalt bazlı kaplamalar (genellikle sonradan ısıtılarak yoğunluğu artırılır) ve çelik, bakır, nikel alaşımları ve diğer metal tozları ile aşınan yüzeylerin tamiridir.

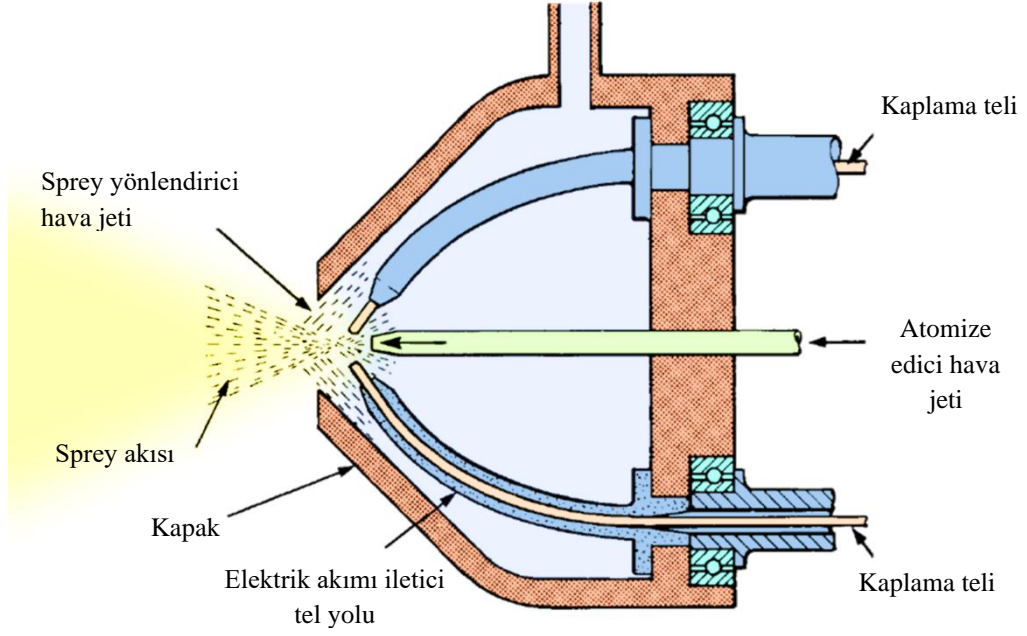
Yüksek alaşımlı kaplamalar için ideal olan yöntemin avantajları, sürekli kaplama malzemesi, çubuk ve tel şeklinde üretilmeyen malzemeler için kullanılabilir olması ve yüksek kaplama hızıdır. Yöntemin dezavantajları ise uygun tanecik boyutuna sahip toz gerektirmesi, ark spreye göre düşük yoğunluk ve yapışma mukavemeti (sonradan ısıtılarak yoğunlaştırılan kaplamalar hariç) ve düşük parçacık hızıdır (Grainger ve Blunt 1998, Tucker 1994).



Şekil 3.3: Oksi-yakıt toz sprej şematigi (Grainger ve Blunt 1998).

3.2 Elektrik Ark Sprej Kaplama Yöntemi

Elektrik ark tel sprej yönteminde aynı anda beslenen iki telin ucunda elektrik arki oluşturulur ve ergiyen tel malzeme damlacıklar halinde yüksek basınçlı bir gaz (genellikle hava) yardımıyla püskürtülür (Şekil 3.4).



Şekil 3.4: Elektrik ark tel sprej şematığı (Grainger ve Blunt 1998).

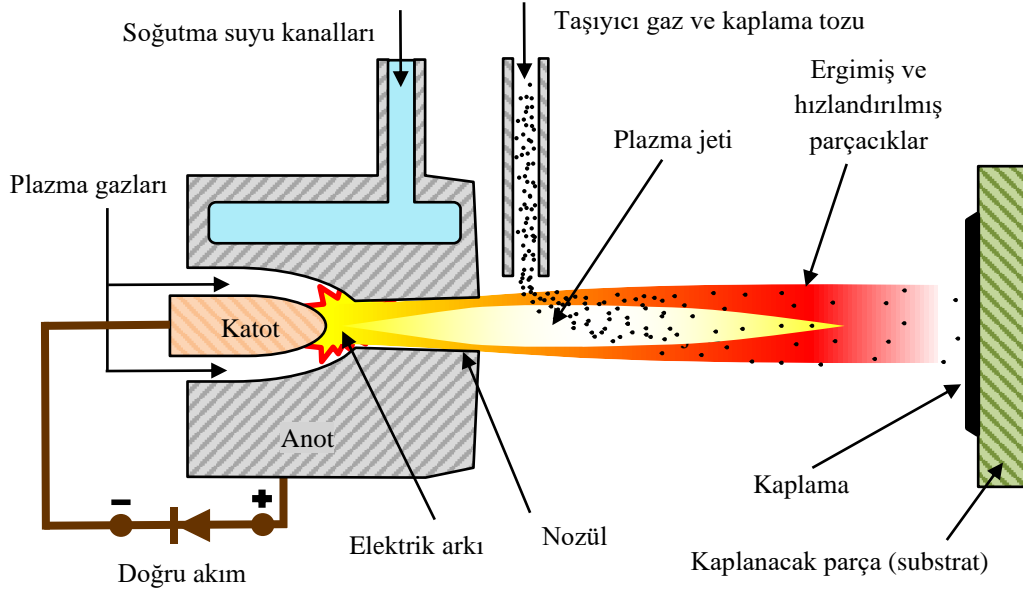
Yöntem haddehane silindirlere gibi büyük bileşenlerin kaplanması ve hidrolik şahmerdanların, pistonların, şaftların ve yatakların kaplanması/onarılması işlerinde kullanılmaktadır. Bu yöntemde dolu çubuk ya da boru şeklinde teller kullanılabilir ve iki farklı telle kompozit ya da karışım kaplamalar elde edilebilir.

Enerjinin tamamı metali eritmeye harcadığı için enerji tasarrufludur (çoğu diğer termal sprej yönteminde enerjinin %10'undan azı yararlı olarak kullanılabilir). Yüksek kaplama hızlarına erişilebilir ve yüzeye alev püskürtülmediği için yüzey sıcaklığı düşük kalır. Ancak tel kullanımı ile kısıtlı olması, düşük yoğunluk ve yüksek hızlı proseslere göre düşük yapışma mukavemeti dezavantajlarına sahiptir (Grainger ve Blunt 1998, Kahraman ve Gülenç 2002, Tucker 1994).

3.3 Plazma Sprej Kaplama Yöntemleri

Plazma sprej yönteminde kullanılan plazma ark sprej torcu tüp şeklinde bir bakır anot ve bir tungsten katot içerir. Genellikle iki elektrot da suyla soğutulur.

Yüksek akım verilerek bu iki elektrot arasında oluşturulan ark ile ısıtılan gaz iyonize olarak plazma haline geçer ve yüksek hacim artışı sayesinde oluşan plazma jetinin içerisine toz halindeki kaplama malzemesi taşıyıcı bir gaz vasıtasıyla gönderilir (Şekil 3.5).



Şekil 3.5: Plazma sprej şematigi (Guner ve Meran 2019).

Bu yöntem, yüksek ergime sıcaklıklarına sahip ısıya dayanıklı kaplamaların (seramik, karbür, yüksek sıcaklık alaşımları), aşınmaya dayanıklı kaplamaların, elektrik ve ısı yalıtım kaplamalarının ve implantlar için biyouyumlu kaplamaların üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır.

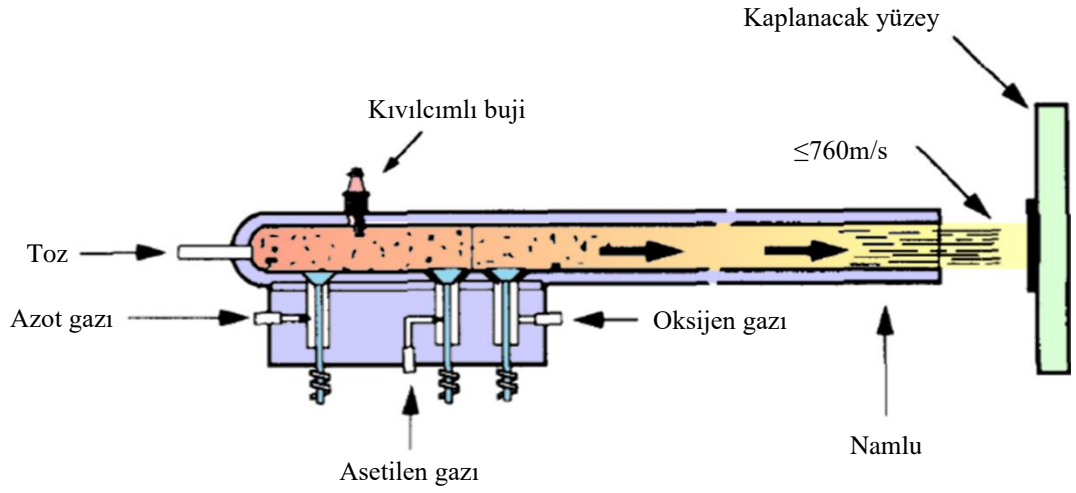
Plazma sıcaklıklarında (~20.000 K'e ulaşan) bozulmayan hemen hemen tüm kaplama malzemeleri bu yöntemle kullanılabilir. Yüksek kaplama yoğunluğu, yüksek yapışma mukavemeti, kaplama yüzeyine düşük ısı transferi avantajlarına sahiptir. Yüksek yatırım maliyetleri ve büyük ekipman gereksinimleri bu yöntemin dezavantajlarıdır.

Plazma sprej kaplamanın bir çeşidi olan vakum plazma sprej yöntemi ise, vakumlanıp 0,4 kPa civarındaki basınçta argon doldurulan bir hazne içerisinde uygulanır. Düşük basınç altında plazma çapı ve uzunluğu daha büyük olduğu için daha yüksek gaz hızlarına ulaşılır. Bu sayede yüksek yoğunluk, yüksek yapışma mukavemeti ve düşük oksit içeriği elde edilir. Yöntemin dezavantajları parçaya yüksek

ısı transferi, yüksek maliyet ve manuel uygulanmasının mümkün olmamasıdır (Davis 2004, Driver 2012, Espallargas 2015, Fauchais ve diğ. 2014).

3.4 Detonasyon Tabancası Kaplama Yöntemi

Patentli bir işlem olan detonasyon tabancası ile tüfek namlusuna benzer bir düzeneğin içine oksijen ve asetilen gazı doldurulur ve bir kıvılcımla ateşlenir. Karışımın patlamasıyla toz yüksek sıcaklık ve hızla (760 m/s'ye kadar) püskürür. İşlem saniyede 4 – 8 kez tekrarlanarak devamlılık sağlanır. Yüksek sestən dolayı kapalı ortamda gerçekleştirilir (Şekil 3.6).

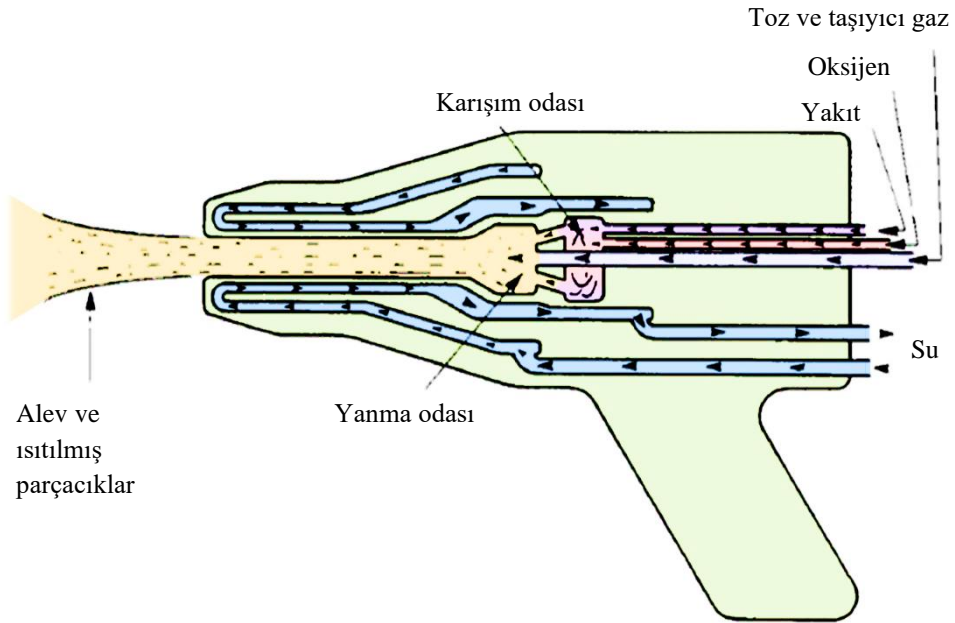


Şekil 3.6: Detonasyon tabancası şematığı (Tucker Jr. 1994).

Bu yöntemle yüksek kaplama yoğunluğu, yüksek yapışma mukavemeti ve kaplama yüzeyine düşük ısı transferi elde edilir. İşlemin çok gürültülü olması, kapalı ortam gerektirmesi ve manuel kullanım imkânının olmaması dezavantajlarıdır. Temel uygulama alanları haddehane merdaneleri, gaz türbinleri, motor parçaları (yüksek sıcaklık ve aşınma dayanımı), tekstil makineleri, yataklar, nükleer endüstri ve ileri teknoloji uygulamalarıdır (Grainger ve Blunt 1998, Tucker 1994).

3.5 Yüksek Hızlı Oksi-Yakıt Sprey (HVOF) Kaplama Yöntemi

Yüksek Hızlı Oksi-Yakıt Sprey (*High Velocity Oxyfuel – HVOF Spray*) sistemlerinde yanma işlemi tabancanın içerisinde gerçekleşir ve gaz akış hızları konvansiyonel alev sprej yöntemlerine göre çok daha yüksektir. Bu iki faktörün kombinasyonu ile 3000 m/s'ye varan alev hızlarına ve 800 – 1000 m/s'ye varan parçacık hızlarına ulaşılır. Alev sıcaklığı yaklaşık 2500 – 4000°C arasında değişmektedir. Tozun direkt olarak yanma odasına beslendiği ya da namluya beslendiği sistemler mevcuttur. Parçacıkların yüzeye çarpma esnasındaki hızları ve sıcaklıklarına bağlı olarak çok yüksek yoğunluk ve yüksek yapışma mukavemetlerine ulaşılır (Şekil 3.7) (Grainger ve Blunt 1998, Pawlowski 2008).

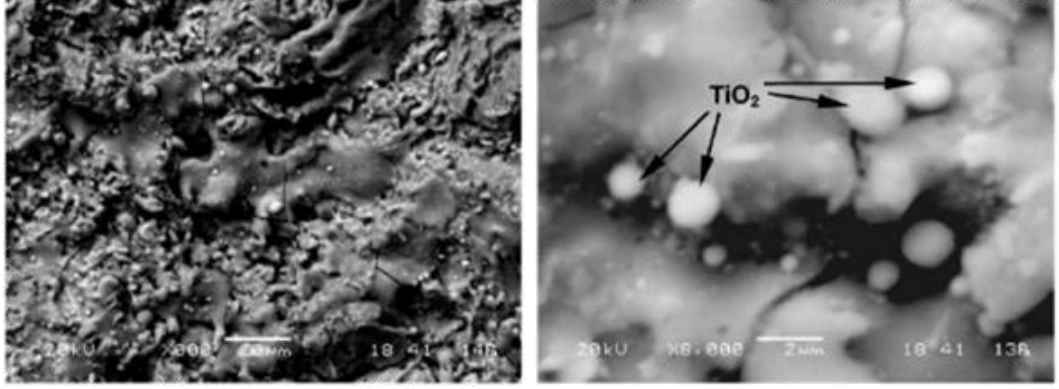


Şekil 3.7: Yüksek Hızlı Oksi-Yakıt (HVOF) Sprej (Grainger ve Blunt 1998).

Temel uygulama alanları, uçak motoru türbinlerinde ve supaplarda tungsten karbür kaplama, aşınmaya ve korozyona dayanıklı kobalt alaşımı kaplamalar, baskı silindirlerinde bakır, alümina ve kromya kaplama, yüksek sıcaklık oksidasyonuna dayanıklı NiCr kaplamalar, alümina ve alümina-titanya dielektrik kaplamalar ve protezler için biyouyumlu kaplamalardır (Şekil 3.8).

Yüksek kaplama yoğunluğu, yüksek yapışma mukavemeti, küçük sprej alanı sayesinde kaplamanın isabetli yapılması ve tabanca yüzey aralığının göreceli olarak

etkisiz olması ve manuel ya da mekanize uygulama avantajlarına sahip olan yöntem, çok yüksek ses ve yüksek maliyet dezavantajlarına sahiptir (Grainger ve Blunt 1998, Li ve diğ. 2002, Tucker 1994).



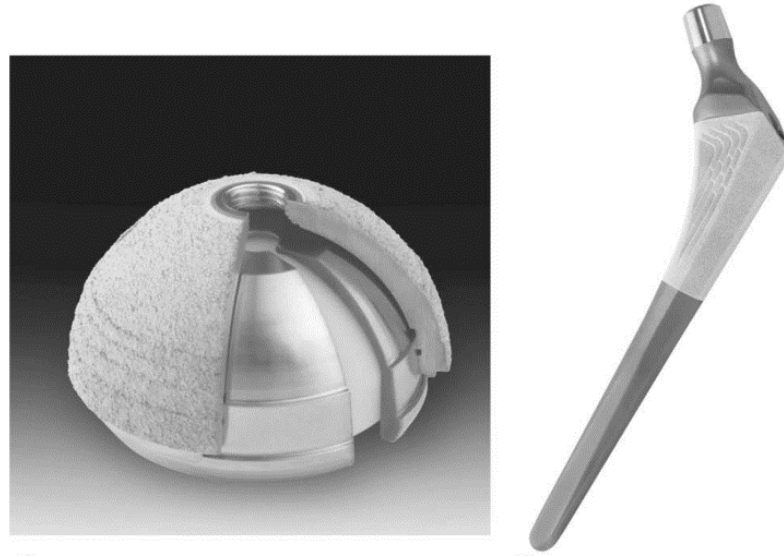
Şekil 3.8: HVOF yöntemi ile TiO₂ katkılı HAp kaplama (Li ve diğ. 2002).

3.6 Biyomedikal Uygulamalar İçin Termal Sprey Kaplamalar

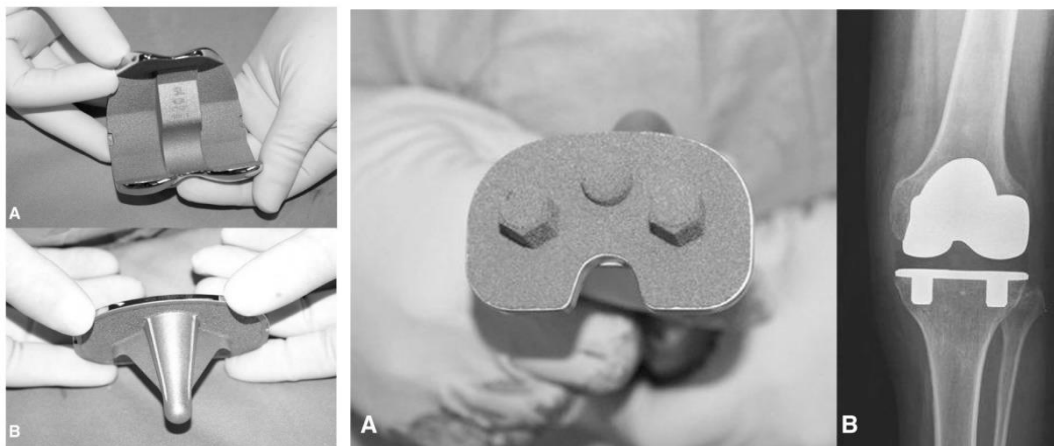
Biyomedikal uygulamalarda yapay malzemelerin insan vücuduna uygun ve uzun ömürlü entegrasyonunun sağlanabilmesi için yüzey modifikasyonu büyük öneme sahiptir. 90'lı yıllardan beri özellikle kalça ve diz eklemi protezlerinde hidroksiapatit, titanya ve titanyum gibi biyouyumlu malzemelerin CoCr, titanyum alaşımı ve paslanmaz çelik malzemelerin üzerine plazma sprej (APS, VPS) yöntemleri ile kaplanması iyi bilinen ve klinik olarak kabul gören bir yöntem olmuştur (Driver 2012, Espallargas 2015).

Ortopedik implantların kaplanmasıdaki amaçlar; biyoentegrasyonu artırmak, kemik içe büyümesini teşvik etmek, ilave yapıştırıcı (kemik çimentosu) ya da vida kullanmadan implantı sabitleyebilmek, operasyon sonrası hastanede kalış süresini azaltmak, alerjik reaksiyonları önlemek ve protez ömrünü artırmaktır (Espallargas 2015). Ortopedik ve dental endüstri, yaşlanan nüfus ve yeni implant teknolojilerinin gelişmesi ile birlikte hızlı bir büyüme göstermiştir. Bu implantlar zarar gören kalça, diz, kol eklemleri ve kaybedilen dişlerin yerini almaktadır. Temel olarak insan dokusuyla uyumlu Co-Cr-Mo, saf titanyum ve Ti-6Al-4V alaşımları kullanılmaktadır. Bunlarla beraber Ti-6Al-7Nb, Ti-13Nb-13Zr ve Ti-12Mo-6Zr-2Fe alaşımları yakın zamanda kullanılmaya başlanmıştır (Davis 2004).

Kaplamalar biyoaktivitesine göre biyoinert ve biyoaktif olmak üzere ikiye ayrılabilir. Biyoinert kaplamalar ile kemik ya da yumuşak doku arasında hiçbir aktivite oluşmaz. Nüfusun yaklaşık %18'inin Co-Cr-Mo alaşımına alerjik tepki verdiği görüldüğü için çoğunlukla Ti bazlı kaplamalar bu amaçla kullanılır. Saf titanyum ve Ti-6Al-4V alaşımı malzemeler; titanyum ve kobalt alaşımı implantlara kemik ile bağlanmayı artırmak için yüksek porozite içeriğiyle (yaklaşık %30) ve genellikle plazma sprej yöntemi ile kaplanmaktadır (Davis 2004). Şekil 3.9 ve Şekil 3.10'da biyoinert kaplama örnekleri yer almaktadır.



Şekil 3.9: Ti-6Al-4V üzerine inert gaz (argon) tel ark sprej yöntemiyle saf titanyum poroz kaplama (Davis 2004).



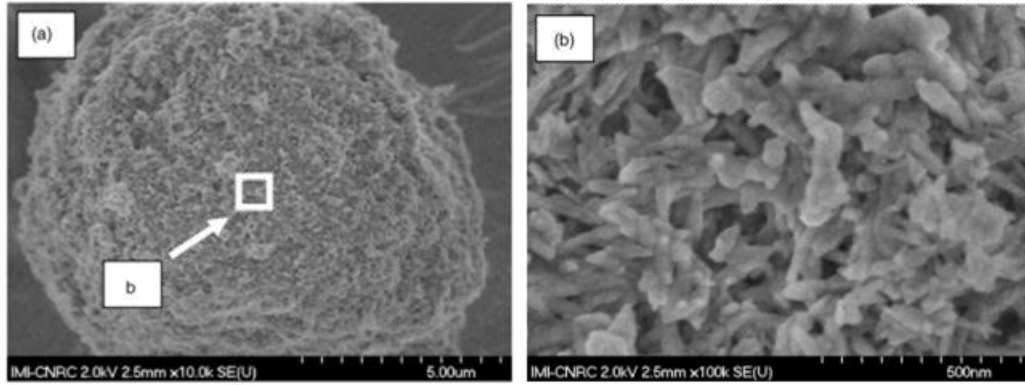
Şekil 3.10: Plazma sprej yöntemi ile poroz titanyum kaplanmış diz eklemi protezi (Matassi ve diğ. 2013).

Biyoaktif kaplamalar kemik dokusuna benzer kompozisyonlara sahip (kalsiyum fosfatlar) seramik kaplamalardır. Genellikle plazma sprej ve daha güncel uygulamalarda HVOF yöntemleri ile 40 – 80 µm kalınlıklarda uygulanırlar (Şekil 3.11).



Şekil 3.11: Biyoaktif Kaplamalar (APS Materials 2022).

Apatitler genel formülleri $Ca_{10}(PO_4)_6X_2$ olan hegzagonal sistemli kristal formlarıdır. Hidroksiapatit'te X yerine OH gelir: $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Kemiğın mineral yapısına çok yakındır (biyoyumlu). Yüzeyinde osteoblastlar tarafından yeni kemik oluşumunu teşvik eder (biyoaktif). Saf kristal halindeki HAp vücutta hiç znmez ya da çok az znr. Hidroksiapatitin yüksek oranda kristal yapıda olması kemik gelişimini ve vücut içerisinde znmesini etkileyen en önemli faktördür. Kemik gelişimini etkileyen diğerk faktörler faz kompozisyonu, tozun mikroyapısı ve yüzey topografisidir (Şekil 3.12) (Espallargas 2015).



Şekil 3.12: Mikroskopik HAp parçacığı (Lima ve diğ. 2005).

3.7 Ortopedik İmplantların Plazma Sprey Kaplamalarında İstenen Özellikler, İlgili Yönergeler ve Standartlar¹

Ortopedik implantlar için metalik ve seramik plazma sprej kaplamalar, çeşitli ISO ve ASTM standartlarına ve FDA uygulama kılavuzlarına tabidir. Bunlar standart ve kılavuzlar kaplanacak malzemelerin özelliklerini, kaplama işleminin kontrolünü ve oluşan kaplamanın özelliklerini ve bu özelliklerin test yöntemlerini ayrıntılı olarak açıklamaktadır. Ortopedik implantların plazma sprej kaplamaları için başarılı bir klinik uygulama ve test geçmişine sahip en yaygın kullanılan iki malzeme titanyum ve hidroksiapatittir. Bu standartlar ve kılavuzlar, esas olarak metalik implantlara uygulanan Ti ve HAp kaplamalar için geliştirilmiştir ancak PEEK gibi polimerik altlıklar üzerine plazma sprej Ti ve HAp kaplamalar için de kullanılabilir.

¹Çalışmanın bu bölümü International Journal of Surface Science and Engineering’de derleme makalesi formatında yayınlanmıştır. Makale künyesi aşağıda verilmiştir:

Guner, A. T., and Meran, C, “A review on plasma sprayed titanium and hydroxyapatite coatings on polyetheretherketone implants”, *International Journal of Surface Science and Engineering*, 13(4), 237–262, (2019).

3.7.1 Cerrahi İmplantların Plazma Sprey Titanyum Kaplamaları İçin Gereklilikler

Cerrahi implantların kaplanması için bir hammadde olarak kullanılacak Ti tozunun gerekli özellikleri, ASTM F1580 “Standard Specification for Titanium and Titanium-6 Aluminum-4 Vanadium Alloy Powders for Coatings of Surgical Implants” (Cerrahi İmplantların Kaplamaları için Titanyum ve Titanyum-6 Alüminyum-4 Vanadyum Alaşımılı Tozlar için Standart Spesifikasyon) (ASTM 2012)'de açıklanmıştır.

Ortopedik implantlara uygulanan Ti kaplamaların gereklilikleri, ISO 13179-1 standardı “Implants for surgery — Plasma-sprayed unalloyed titanium coatings on metallic surgical implants” (Cerrahi implantlar — metalik cerrahi implantlar üzerine plazma sprej alaşımsız titanyum kaplamalar) (ISO 2014) ve Amerikan Gıda ve İlaç İdaresi'nin (U.S. Food and Drug Administration - FDA) Cihazlar ve Radyolojik Sağlık Merkezi (Center for Devices and Radiological Health - CDRH) tarafından geliştirilen kılavuz belgesi “Guidance for Industry on the Testing of Metallic Plasma Sprayed Coatings on Orthopedic Implants to Support Reconsideration of Postmarket Surveillance Requirements” (Pazarlama Sonrası Gözetim Gereksinimlerinin Yeniden Değerlendirilmesini Desteklemek için Ortopedik İmplantlarda Metalik Plazma Püskürtülmüş Kaplamaların Test Edilmesine İlişkin Sanayi Rehberi) (CDRH 2000) tarafından açıklanmaktadır. Bu yönergelere ve standartlara dayalı olarak, kaplamaların güvenilirliğini değerlendirmek için PEEK altlıklar üzerindeki plazma sprej Ti kaplamaların aşağıdaki özelliklerinin belirlenmesi tavsiye edilmektedir:

- Altlık ve kaplama malzemesinin kompozisyon ve eser element miktarları gibi kimyasal özellikleri,
- Altlığın ve kaplamanın tane boyutu, faz oranları, gözeneklilik vb. mikroyapısal özellikleri,
- Kaplanmış yüzeyin pürüzlülüğü ve kaplamanın kalınlığı,
- Kaplamanın statik çekme, statik kesme ve yorulma kesme dayanımı,
- Kaplamanın aşınma direnci.

Bu testler ve analizler, güvenilir ve karşılaştırılabilir sonuçlar elde etmek için aşağıdaki ASTM ve ISO standartlarında açıklanan prosedürlere uygun olarak gerçekleştirilmelidir:

- ASTM F1147 “Standard Test Method for Tension Testing of Calcium Phosphate and Metallic Coatings” (Kalsiyum Fosfat ve Metalik Kaplamaların Çekme Testi İçin Standart Test Yöntemi) (ASTM 2017c),
- ASTM F1044 “Standard Test Method for Shear Testing of Calcium Phosphate Coatings and Metallic Coatings” (Kalsiyum Fosfat Kaplamalar ve Metalik Kaplamaların Kesme Testi) (ASTM 2017d),
- ASTM F-1160 “Standard Test Method for Shear and Bending Fatigue Testing of Calcium Phosphate and Metallic Medical and Composite Calcium Phosphate/Metallic Coatings” (Kalsiyum Fosfat ve Metalik Medikal ve Kompozit Kalsiyum Fosfat/Metalik Kaplamaların Kesme ve Eğilme Yorulma Testi için Standart Test Yöntemi) (ASTM 2017e),
- ASTM F1978 “Standard Test Method for Measuring Abrasion Resistance of Metallic Thermal Spray Coatings by Using the Taber Abraser” (Taber Aşındırıcı Kullanarak Metalik Termal Sprey Kaplamaların Aşınma Direncini Ölçmek için Standart Test Yöntemi) (ASTM 2018),
- ASTM F1854 “Standard Test Method for Stereological Evaluation of Porous Coatings on Medical Implants” (Tıbbi İmplantlardaki Gözenekli Kaplamaların Stereolojik Değerlendirmesi için Standart Test Yöntemi) (ASTM 2015),
- ASTM E2371 “Standard Test Method for Analysis of Titanium and Titanium Alloys by Direct Current Plasma and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (Performance-Based Test Methodology)” (Titanyum ve Titanyum Alaşımlarının Doğru Akım Plazması ve Endüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma Atomik Emisyon Spektrometrisi ile Analizi için Standart Test Yöntemi (Performansa Dayalı Test Metodolojisi)) (ASTM 2013),
- ISO 9220 “Metallic and Related Coatings: Scanning Electron Microscope Method For Measurement of Local Thickness of Coating

by Examination of Cross Sections” (Metalik ve İlgili Kaplamalar: Enine Kesitlerin İncelenmesiyle Lokal Kaplama Kalınlığının Ölçülmesi İçin Taramalı Elektron Mikroskobu Yöntemi) (ISO 1988),

- ISO 4287 “Geometrical Product Specifications (GPS)— Surface Texture: Profile Method — Terms, Definitions and Surface Texture Parameters” (Geometrik Ürün Spesifikasyonları — Yüzey Tekstürü: Profil Yöntemi —Terimler, Tanımlar ve Yüzey Tekstürü Parametreleri) (ISO 1997).

Ti kaplamaların mekanik özellikleri Tablo 3.2’de gösterilen uluslararası standartlara göre test edilmeli ve şartnamelerdeki gereksinimleri karşılamalıdır.

Tablo 3.2: Cerrahi implantların plazma sprey Ti kaplamaları için gereken mekanik özellikler.

Özellik	Test yöntemi	Şartname	Gereklilik
Çekme yapışma mukavemeti	ASTM F1147 (ASTM 2017c)	ISO 13179-1 (ISO 2014), FDA Rehberi (CDRH 2000)	> 22 MPa
Kesme yapışma mukavemeti	ASTM F1044 (ASTM 2017d)	ISO 13179-1 (ISO 2014), FDA Rehberi (CDRH 2000)	> 20 MPa
Kesme yorulma mukavemeti	ASTM F1160 (ASTM 2017e)	ISO 13179-1 (ISO 2014)	> 10 MPa @ 10 ⁷ çevrim
Aşınma mukavemeti	ASTM F1978 (ASTM 2018)	ISO 13179-1 (ISO 2014), FDA Rehberi (CDRH 2000)	Kütle kaybı < 65 mg @ 100 çevrim

ISO standartlarına göre Ti kaplamaların gerekli kimyasal özellikleri Tablo 3.3’te listelenmiştir.

Tablo 3.3: Cerrahi implantlarda plazma sprey Ti kaplamaların kimyasal bileşim gereksinimleri.

Element	Test yöntemi	Şartname	Gereklilik (kütle oran)
Karbon (C)	ASTM E2371 (ASTM 2013)	ISO 13179-1 (ISO 2014)	$\leq 0,10$ %
Hidrojen (H)	Tanınmış, onaylanmış bir yöntem kullanılarak yanma ile belirlenecektir (ISO 2014).	ISO 13179-1 (ISO 2014)	$\leq 0,20$ %
Demir (Fe)		ISO 13179-1 (ISO 2014)	$\leq 0,60$ %
Azot (N)		ISO 13179-1 (ISO 2014)	$\leq 5,00$ %
Oksijen (O)		ISO 13179-1 (ISO 2014)	≤ 10 %
N, O, H, C ve Fe toplamı		ISO 13179-1 (ISO 2014)	≤ 10 %
Titanyum (Ti)		ISO 13179-1 (ISO 2014)	Kalanı

3.7.2 Cerrahi İmplantların Plazma Sprey Hidroksiapatit Kaplamaları İçin Gereklilikler

Cerrahi implantların kaplanması için bir hammadde olarak kullanılacak HAp tozunun gerekli özellikleri, ASTM F1185 “Standard Specification for Composition of Hydroxylapatite for Surgical Implants” (Cerrahi İmplantlarda Hidroksiapatit Kompozisyonu İçin Standart Spesifikasyon) (ASTM 2014a) ve ISO 13779-6 “Implants for surgery - Hydroxyapatite - Part 6: Powders” (“Cerrahi İçin İmplantlar - Hidroksiapatit - Bölüm 6: Tozlar) (ISO 2015) standartlarında açıklanmıştır.

Ortopedik implantlardaki HAp kaplamalarda elde edilmesi gereken özellikler, ASTM F1609 “Standard Specification for Calcium Phosphate Coatings for Implantable Materials” (İmplant Edilebilir Malzemelerin Kalsiyum Fosfat Kaplamaları İçin Standart Şartname) (ASTM 2014b), ISO 13779-2 “Implants for

surgery - Hydroxyapatite - Part 2: Coatings of hydroxyapatite” (Cerrahi İmplantlar - Hidroksiapatit - Bölüm 2: Hidroksiapatit Kaplamaları) (ISO 2008a) and FDA Rehberi “510(K) Information Needed for Hydroxyapatite Coated Orthopedic Implants” (Hidroksiapatit Kaplı Ortopedik İmplantlar İçin Gerekli Bilgiler) (FDA 1997) dokümanlarında açıklanmıştır.

Bu kılavuzlara ve standartlara dayanarak, kaplamaların güvenilirliğini değerlendirmek için HAp kaplamaların aşağıdaki özellikleri belirlenmelidir:

- Ham tozun ve kaplamanın kimyasal bileşimi,
- Ham tozun ve kaplamanın faz bileşimi ve kristalliği,
- Kaplamanın çekme ve kesme mukavemeti,
- Kaplamanın kalınlığı ve porozite miktarı,
- Tozun boyutu,
- Ham tozun ve kaplamanın çözünürlük ürünleri ve çözünme hızı;
- Ham tozun ve kaplamanın XRD modelleri;
- Ham tozun ve kaplamanın kızılötesi spektroskopisi.

Bu özelliklerin testleri, karşılaştırılabilir ve uygulanabilir sonuçlar elde etmek için aşağıdaki ASTM ve ISO standartlarında açıklanan prosedürlere uygun olarak gerçekleştirilmelidir:

- ISO 13779-2 “Implants for surgery - Hydroxyapatite - Part 2: Coatings of Hydroxyapatite” (Cerrahi İmplantlar - Hidroksiapatit - Bölüm 2: Hidroksiapatit Kaplamalar) (ISO 2008a),
- ISO 13779-3 “Hydroxyapatite -- Part 3: Chemical Analysis And Characterization of Crystallinity and Phase Purity” (Hidroksiapatit -- Bölüm 3: Kimyasal Analiz, Kristallik ve Faz Saflığının Karakterizasyonu) (ISO 2008b),
- ISO 13779-4 “Implants for Surgery - Hydroxyapatite - Part 4: Determination of Coating Adhesion Strength” (Cerrahi implantlar - Hidroksiapatit - Bölüm 4: Kaplama yapışma mukavemetinin belirlenmesi) (ISO 2002),

- ASTM F 1147 “Standard Test Method for Tension Testing of Calcium Phosphate and Metallic Coatings” (Kalsiyum Fosfat ve Metalik Kaplamaların Çekme Testi için Standart Test Yöntemi) (ASTM 2017c),
- ASTM F 1044 “Standard Test Method for Shear Testing of Calcium Phosphate Coatings and Metallic Coatings” (Kalsiyum Fosfat Kaplamaların ve Metalik Kaplamaların Kesme Testi için Standart Test Yöntemi) (ASTM 2017d),
- ASTM F 2024 “Standard Practice for X-ray Diffraction Determination of Phase Content of Plasma-Sprayed Hydroxyapatite Coatings” (Plazma Sprey Hidroksiapatit Kaplamaların Faz İçeriğinin XRD ile Tespiti için Standart Uygulama) (ASTM 2016),
- ASTM F1854 “Standard Test Method for Stereological Evaluation of Porous Coatings on Medical Implants” (Medikal İmplantlar Üzerindeki Gözenekli Kaplamaların Stereolojik Değerlendirmesi için Standart Test Yöntemi) (ASTM 2015),
- ASTM F1926 “Standard Test Method for Dissolution Testing of Calcium Phosphate Granules, Fabricated Forms, and Coatings” (Kalsiyum Fosfat Granüllerinin, Fabrikasyon Formların ve Kaplamaların Çözünme Testi İçin Standart Test Yöntemi) (ASTM 2014c).

HAp kaplamaların mekanik özellikleri Tablo 3.4’te gösterilen uluslararası standartlara göre test edilmeli ve şartnamelerdeki gereksinimleri karşılamalıdır.

Tablo 3.4: Cerrahi implantlara uygulanan plazma sprey HAp kaplamaların gerekli mekanik özellikleri ve bu özelliklerin belirlenmesinde kullanılan test yöntemleri.

Özellik	Test metodu	Şartname	Gereklilik
Çekme yapışma (adezyon) mukavemeti	ISO 13779-4 (ISO 2002), ASTM F1147 (ASTM 2017c)	ISO 13779-2 (ISO 2008a), ASTM F1609 (ASTM 2014b)	≥ 15 MPa
Kesme yapışma (adezyon) mukavemeti	ASTM F1044 (ASTM 2017d)	ASTM F1609 (ASTM 2014b)	Limit belirtilmemiş olup kullanılacak alana göre seçilmelidir.
Kesme ve eğilme yorulma mukavemeti	ASTM F1160 (ASTM 2017e)	ASTM F1609 (ASTM 2014b)	Limit belirtilmemiş olup kullanılacak alana göre seçilmelidir.

HAp kaplamalar için uluslararası standartlarda istenen kimyasal özellikler ve bu özelliklerin belirlenmesi için kullanılması tavsiye edilen test yöntemleri Tablo 3.5'te listelenmiştir.

Tablo 3.5: Cerrahi implantlar için plazma spreylere HAp kaplamaların kimyasal gereksinimleri ve bu özelliklerin belirlenmesinde kullanılan test yöntemleri.

Özellik	Test yöntemi	Şartname	Gereklilik
Arsenik (As)	ISO 13779-3 (ISO 2008b)	ISO 13779-2 (ISO 2008a), ASTM F1609 (ASTM 2014b)	≤ 3 mg/kg (ASTM 2014b, ISO 2008a)
Kadmiyum (Cd)	ISO 13779-3 (ISO 2008b)	ISO 13779-2 (ISO 2008a), ASTM F1609 (ASTM 2014b)	≤ 5 mg/kg (ASTM 2014b, ISO 2008a)
Cıva (Hg)	ISO 13779-3 (ISO 2008b)	ISO 13779-2 (ISO 2008a), ASTM F1609 (ASTM 2014b)	≤ 5 mg/kg (ASTM 2014b, ISO 2008a)
Kurşun (Pb)	ISO 13779-3 (ISO 2008b)	ISO 13779-2 (ISO 2008a), ASTM F1609 (ASTM 2014b)	≤ 30 mg/kg (ASTM 2014b, ISO 2008a)
Toplam zararlı metaller	ISO 13779-3 (ISO 2008b)	ISO 13779-2 (ISO 2008a), ASTM F1609 (ASTM 2014b)	≤ 50 mg/kg (ASTM 2014b, ISO 2008a)
Ca/P atomsal oranı	ISO 13779-3 (ISO 2008b)	ISO 13779-2 (ISO 2008a), ASTM F1609 (ASTM 2014b)	1,67 – 1,76 (ISO 2008a)
HAp kütle oranı	ISO 13779-3 (ISO 2008b), ASTM F2024 (ASTM 2016)	ISO 13779-2 (ISO 2008a), ASTM F1609 (ASTM 2014b)	≥ 50 % (ISO 2008a)
α-TCP, β-TCP, TTCP ve CaO kütle oranı	ISO 13779-3 (ISO 2008b), ASTM F2024 (ASTM 2016)	ISO 13779-2 (ISO 2008a), ASTM F1609 (ASTM 2014b)	≤ 5 % (ISO 2008a)
Kristallik oranı	ISO 13779-3 (ISO 2008b), ASTM F2024 (ASTM 2016)	ISO 13779-2 (ISO 2008a), ASTM F1609 (ASTM 2014b)	≥ 45 % (ISO 2008a)

4. MATERYAL VE METOT

4.1 Materyal

Kaplamaların gerçekleştirileceği altlık malzemesi olarak Mitsubishi Chemical Advanced Materials AG (eski adıyla Quadrant AG) firması tarafından üretilen Ketron® 1000 LSG (*Life Science Grade*) PEEK Natural ve yine aynı firmanın ürettiği Ketron® CA30 PEEK (%30 kısa karbon fiber takviyeli) ekstrüze çubuklardan kesilmiş diskler kullanılmıştır (Şekil 4.1).



Şekil 4.1: PEEK ve CFR-PEEK numuneler

Tablo 4.1’de deneylerde kullanılan PEEK (Ketron® 1000 LSG) ve CFR-PEEK (Ketron® CA30) altlıkların özellikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 4.1: PEEK (Ketron® 1000 LSG) ve CFR-PEEK (Ketron® CA30) altlık malzemelerinin özellikleri (Mitsubishi Chemical Advanced Materials Inc. 2022)

Özellik	PEEK	CFR-PEEK
Ergime sıcaklığı (°C)	340	340
Isıl iletkenlik (23°C'de) (W/(K.m))	0,25	0,92
Azami servis (çalışma) sıcaklığı (20.000 h) (°C)	250	250
Çekme mukavemeti (MPa)	115	144
Elastik modül (MPa)	4300	9200
Charpy çentikli darbe mukavemeti (kJ/m ²)	3,5	5
Eğilme mukavemeti (MPa)	170	220
Sertlik (Rockwell M)	105	102
Yoğunluk (g/cm ³)	1,31	1,4
Aşınma oranı (ISO 7148-2) (µm/km)	28	2

Kaplama tozu olarak Oerlikon Metco™ 4010A Grade 4 HDH (*hydride-dehydride*) dövme titanyum tozu ve Plasma Biotall Ltd. Capital® 60 kristalin hidroksiapatit tozu kullanılmıştır (Şekil 4.2).



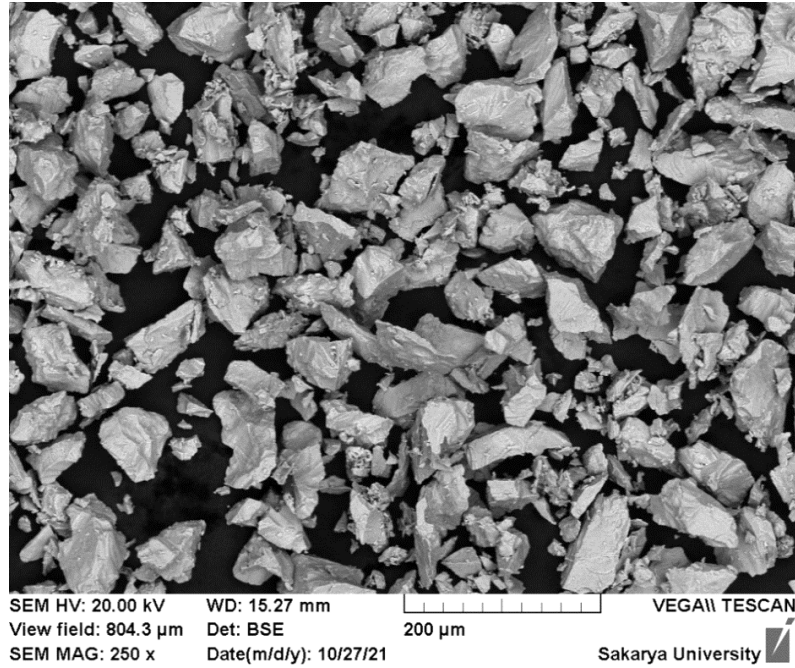
Şekil 4.2: Deneylerde kullanılan kaplama tozları.

Kullanılan Ti tozunun fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 4.2'de gösterilmiştir.

Tablo 4.2: Kaplamalarda kullanılan titanyum tozunun (Oerlikon Metco™ 4010A) özellikleri (“Oerlikon Metco™ 4010A Ürün Veri Sayfası”, 2022).

Ergime sıcaklığı (°C)	1649
Kimyasal bileşim (%)	Ti (Grade 4) <ul style="list-style-type: none">• Ti ≥ 98,6• Fe ≤ 0,5• O ≤ 0,4• C ≤ 0,08• N ≤ 0,05• H ≤ 0,015
Tane boyutu (µm)	-90 +22
Tane morfolojisi	Köşeli
Azami servis (çalışma) sıcaklığı (°C)	400
Yoğunluk (g/cm ³)	2,15

Kullanılan Ti tozunun SEM görüntüsü Şekil 4.3’te yer almaktadır.

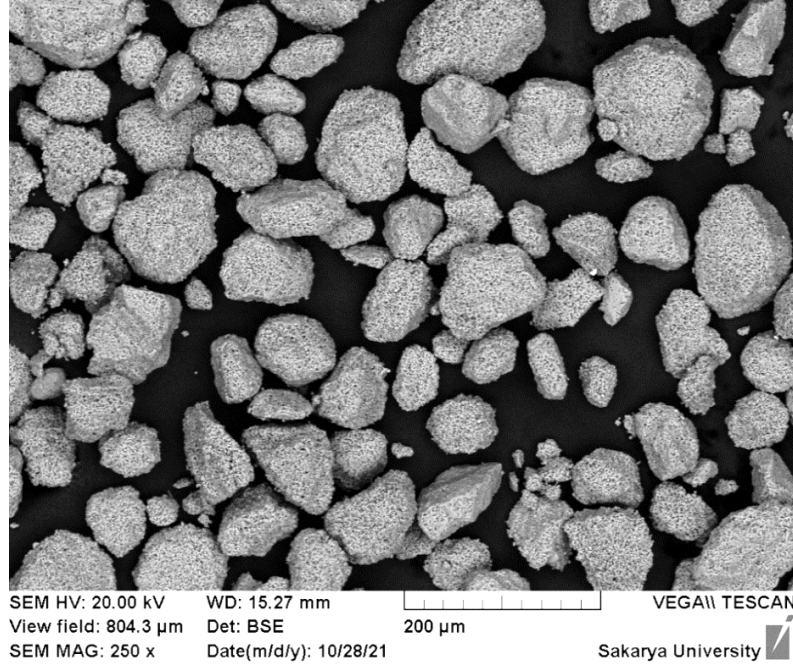


Şekil 4.3: Deneylerde kullanılan Ti tozunun SEM görüntüsü.

Kullanılan HAp tozunun fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 4.3’te, SEM görüntüsü Şekil 4.4’te gösterilmiştir.

Tablo 4.3: Kaplamalarda kullanılan hidroksiapatit tozunun özellikleri (Plasma Biotal Ltd. 2022).

HAp faz saflığı (%)	> 95 (tipik değer 99)
Kristallik (%)	> 95 (tipik değer 99)
Ca/P oranı	1,66 – 1,72 (tipik değer 1.67)
Ağır metal içeriği (ppm)	<ul style="list-style-type: none">• As < 3 (tipik değer < 1)• Cd < 5 (tipik değer < 1)• Hg < 5 (tipik değer < 1)• Pb < 30 (tipik değer < 3)
Diğer safsızlıklar (tipik değerler)	<ul style="list-style-type: none">• SiO₂ < 0,02 %• MgO < 3000 ppm• Fe₂O₃ < 500 ppm• Mn₃O₄ < 100 ppm• Al₂O₃ < 500 ppm• SrO < 500 ppm• Na₂O < 300 ppm
Tane morfolojisi	Küresel ya da köşeli
Tane boyutu (µm)	<ul style="list-style-type: none">• D(10) = 35 ± 10• D(50) = 60 ± 10• D(90) = 100 ± 15
Yoğunluk (g/cm ³)	<ul style="list-style-type: none">• Dökme halde: 0,55 – 0,90• Sıkıştırılmış halde: 0,75 – 1,20
Sinterlenme	<ul style="list-style-type: none">• 1275 °C'de 4 saat



Şekil 4.4: Deneylerde kullanılan HAp tozunun SEM görüntüsü.

Yüzey pürüzlülüğünü artırmak amacıyla gerçekleştirilen kum püskürtme deneylerinde Kuhmichel Abrasiv GmbH firması tarafından üretilen FEPA F70 (180 – 250 µm ortalama tane boyutu), F80 (150 – 212 µm ortalama tane boyutu) ve F120 (90 – 125 µm ortalama tane boyutu) olmak üzere üç farklı kum boyutuna sahip beyaz ergimiş (*fused*) alümina tozu kullanılmıştır (Tablo 4.4).

Tablo 4.4: Kum püskürtme işlemlerinde kullanılan beyaz alümina tozlarının fiziksel ve kimyasal özellikleri(Kuhmichel Abrasiv GmbH, 2020)

Mohs Sertliği	9
Tane morfolojisi	Köşeli
Tane boyutu	FEPA F70, F80 ve F120
Kimyasal bileşim	<ul style="list-style-type: none"> • Al₂O₃: % 99 • Na₂O: % 0,14 • Fe₂O₃: % 0,03 • SiO₂ %: 0,01 • CaO %: 0,02 • TiO₂ %: 0,02 • MgO %: 0,01

Mukavemet testlerinde 3M Scotch-Weld 2214 tek bileşenli epoksi bazlı yapıştırıcı kullanılmıştır (Şekil 4.5). Yapıştırıcının teknik özellikleri Tablo 4.5'te gösterilmiştir.



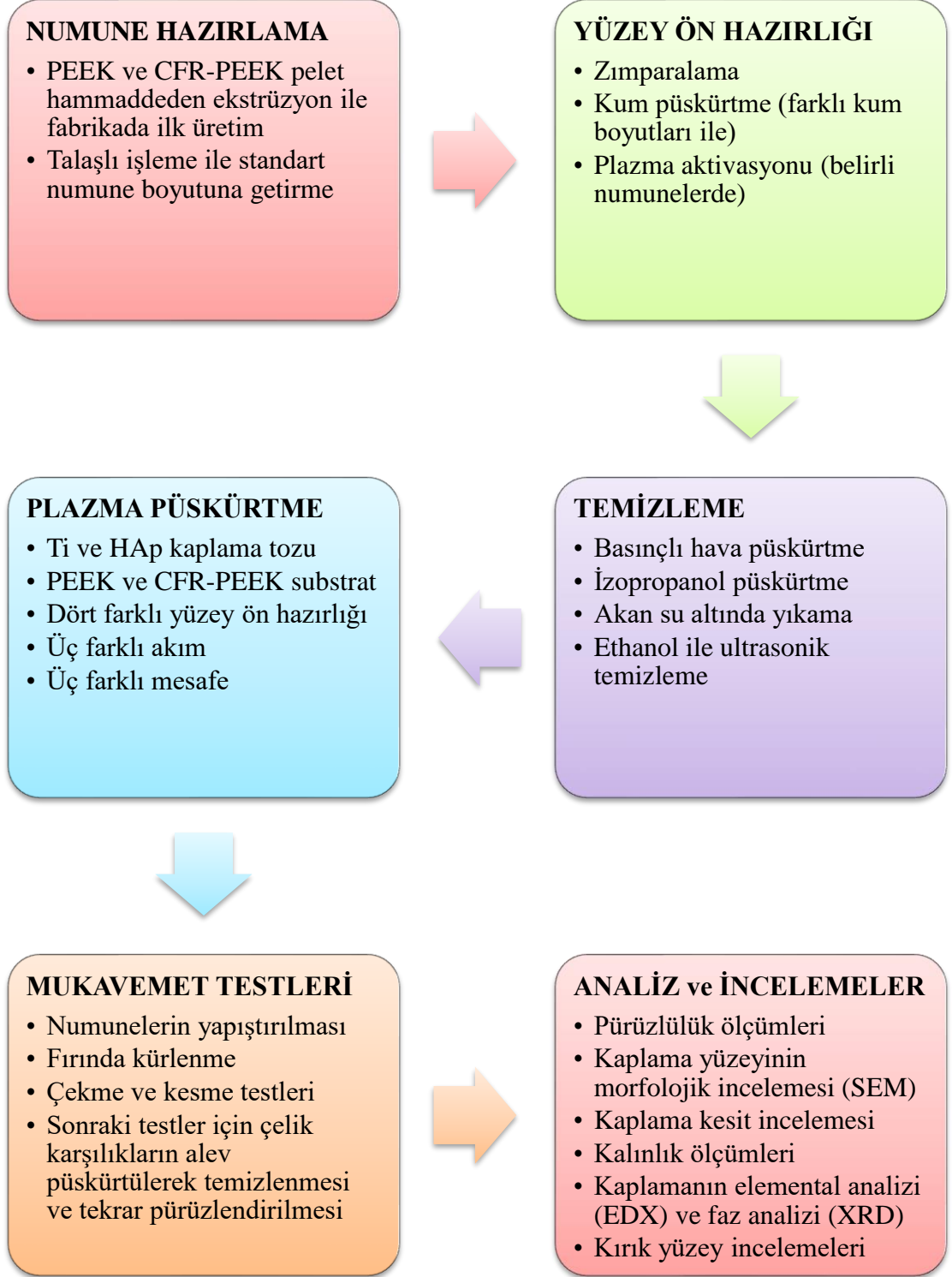
Şekil 4.5: Mukavemet testlerinde kullanılan 3M Scotch-Weld™ 2214 epoksi bazlı yapıştırıcı (3M Corporation 2022).

Tablo 4.5: 3M Scotch-Weld™ 2214 epoksi yapıştırıcı teknik özellikleri (3M Corporation 2022).

Kürlenme şartları	121°C sıcaklıkta 40 dakika
Fiziksel form	Pasta
Renk	Gri
Servis sıcaklığı (°C)	-53 – 121
Shore D Sertliği	85
% uzama	< 2
Çekme dayanımı (MPa)	68,95
Alüminyum bindirme kesme dayanımı (MPa)	31
Çelik bindirme kesme dayanımı (MPa)	17,24
Elastik modül (GPa)	5,171
Bileşim (% ağırlık) (Ticari sır olduğu için kesin değer verilmemiştir.)	<ul style="list-style-type: none"> • % 30 – 60 Epoksi reçine 1 • % 15 – 40 Alüminyum pigment • % 1 – 5 Amorf silika • % 1 – 5 Siyanogüinidin • % 1 – 5 Epoksi reçine 2 • % 1 – 5 Sentetik elastomer • < %2,5 P-klorofenil dimetilüre • < %1 1,4-bis ((2,3-epoksipropoksi) metil) sikloheksan • < 0,01 Metilen klorür

4.2 Metot

Deneysel çalışmalar Şekil 4.6'da gösterilen akış şemasına uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

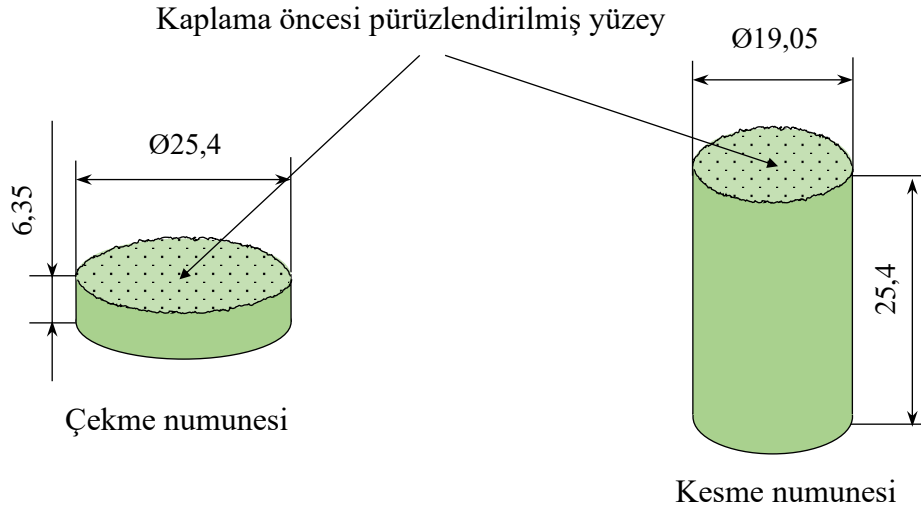


Şekil 4.6: Deneysel çalışmalar akış şeması.

4.2.1 Temizleme ve Yüzey Pürüzlendirme

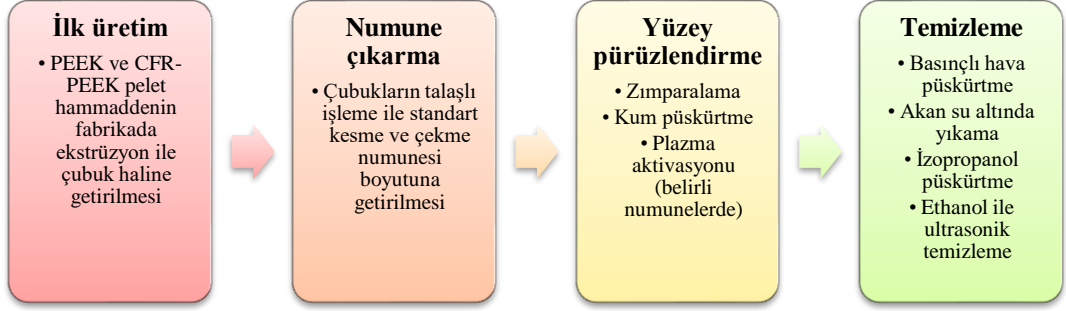
Plazma sprey kaplama öncesinde, üretim ve sevkiyat işlemlerinden kalan oksit filmleri, nem, organik veya inorganik maddeler (soğutucu yağ, gres vb.) kaplama ve altlık yapışma mukavemetini düşüreceği için altlığın yüzeyinin temizlenmesi gerekmektedir. Ayrıca kaplama ile altlık malzemesi arasında mekanik kilitlemeyi artırmak amacıyla kaplanacak yüzeyin pürüzlülüğünün artırılması gerekmektedir.

Ticari olarak ekstrüze halde temin edilen PEEK ve CFR-PEEK çubuklar, talaşlı işleme ile ASTM F1147 (ASTM 2017c) ve ASTM F1044 (ASTM 2017c) standartlarına uygun olarak çekme ve kesme numunesi boyutlarında kesilmiştir. Numune ölçüleri Şekil 4.7’de gösterilmiştir.



Şekil 4.7: ASTM F 1147 ve ASTM F 1044 standartlarına uygun olarak hazırlanan çekme ve kesme numuneleri boyutları (standarttaki inç biriminde verilen orijinal ölçüler mm'ye çevrilmiştir).

Numunelerinin düz alt ve üst yüzeyleri, SiC zımpara kâğıdı ile akan su altında zımparalanarak talaşlı işleme ve taşıma esnasında oluşan izler giderildikten sonra alümina tozu ile kum püskürtme işlemine tabi tutulmuştur. Kum püskürtme işlemi sonrasında numuneler sırasıyla basınçlı hava püskürtme, izopropil alkol püskürtme, akan su altında yıkama ve etanol ile ultrasonik temizleme adımlarıyla temizlenmiş ve basınçlı hava püskürtülerek kurutulmuştur (Şekil 4.8).



Şekil 4.8: Plazma spreylendirme öncesi numune hazırlık aşamaları.

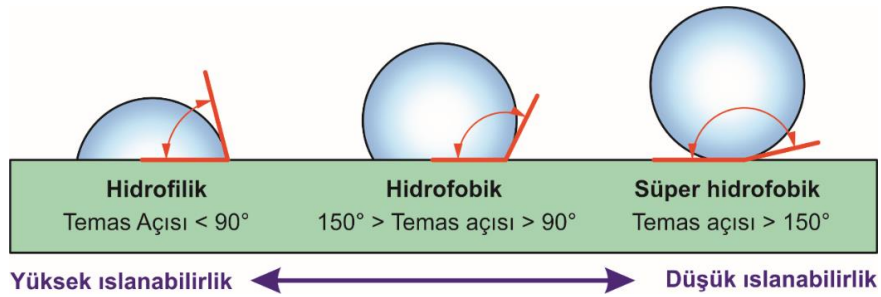
Kaba kumlanan Ti kaplama numunelerine 200 mm uzaklıktan 0,6 MPa basınç ile FEPA F80 kum (150 – 212 µm ortalama tane boyutu), ince kumlanan Ti kaplama numunelerine 100 mm uzaklıktan 0,25 MPa basınç ile F120 kum (90 – 125 µm ortalama tane boyutu) ve Ti/HAp çift katlı kaplama numuneleri ise Ti bağ katmanı oluşturulmadan önce 200 mm uzaklıktan 0,6 MPa basınç ile F70 kum (180 – 250 µm ortalama tane boyutu) Kuhmichel marka beyaz ergimiş (*fused*) alümina tozu püskürtülmüştür. İnce zımparalanan Ti kaplama numunelerinde ise FEPA P800 kum SiC zımpara kâğıdı kullanılmıştır (Tablo 4.6).

Tablo 4.6: Yüzey pürüzlendirme parametreleri.

Numune grubu	Aşındırıcı	FEPA tane boyutu	Basınç (MPa)	Mesafe (mm)
Ti kaplama öncesi kaba kumlama	Al ₂ O ₃ kum	F80	0,6	200
Ti kaplama öncesi ince kumlama	Al ₂ O ₃ kum	F120	0,25	100
Ti kaplama öncesi ince zımparalama	SiC su zımpara kâğıdı	P800	Elle uygulama	–
Ti/HAp dubleks kaplama öncesi kaba kumlama	Al ₂ O ₃ kum	F70	0,6	200

4.2.2 Plazma Yüzey Aktivasyonu ve Islanabilirlik Testleri

Plazma yüzey aktivasyonu, bir polimerin yüzeyine plazma işleme ile polar veya fonksiyonel gruplar bağlayarak, yüzey enerjisini artıran bir yüzey modifikasyonu işlemidir. Yüzey enerjisi arttıkça yüzeyin ıslanabilirliği de artmaktadır. Katı bir yüzey ile temas eden bir sıvı damlası belirli bir açı oluşturur. Temas açısı ya da ıslatma açısı denen bu açı ıslanabilirlik derecesini ifade eder. Kabaca ıslatma açısı ne kadar küçük olursa ıslanabilirlik o kadar iyidir (Şekil 4.9).



Şekil 4.9: Temas (ıslatma) açısı ve ıslanabilirlik şematifi.

Ön deneylerde karşılaşılan düşük kaplama veriminin nedeninin PEEK malzemesinin kötü yüzey ıslanabilirliği olabileceği düşünülerek, belirli numunelerde numunelerin kaplanacak yüzeylerinin ıslanabilirliği plazma yüzey aktivasyonu ile artırılarak plazma aktivasyonunun kaplama biriktirme verimine etkisi incelenmiştir.

Islatma açısı ölçümleri öncesinde numune yüzeyleri FEPA P600 ve P1200 kum SiC su zımparası ile zımparalanarak talaşlı işlemde kalan düzensizlikler giderilmiştir. Ardından basınçlı hava püskürtme, akan su altında yıkama, izopropil alkol püskürtme ve tekrar basınçlı hava ile kurutma aşamaları ile temizlenmiştir. Zımparalanan ve temizlenen numunenin yüzeyi, 10^{-3} mbar basınçta hava içeren vakum kabini içerisinde 1500 W güç altında 30 s süre ile plazma yüzey aktivasyonu işlemine tabi tutulmuştur.

Yüzey aktivasyonu işlemleri Plazmatek Ion PL 1000 Plazma Yüzey Modifikasyon Sistemi ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.10).



Şekil 4.10: Plazmatek ION PL 1000 Plazma Yüzey Modifikasyon Sistemi.

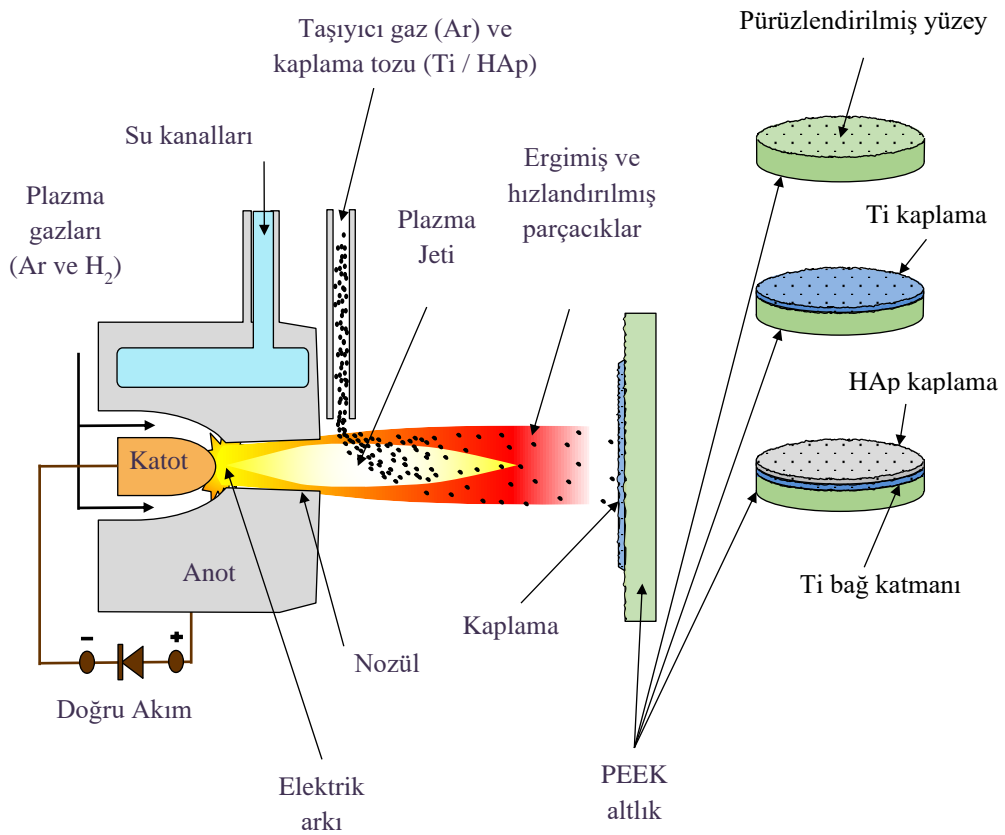
Yüzey ıslanabilirliği Krüss DSA30S damla şekli analiz sistemi ile ölçülmüştür (Şekil 4.11). İnce zımparalanmış haldeki ve zımparalanıp plazma aktivasyonu yapılmış haldeki numunenin üçer farklı bölgesine atmosferik ortamda su damlatılarak damlacıkların yüzeye oluşturdukları ıslatma açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.11: Krüss DSA30S damla şekli analiz sistemi.

4.2.3 Plazma Sprey Kaplama

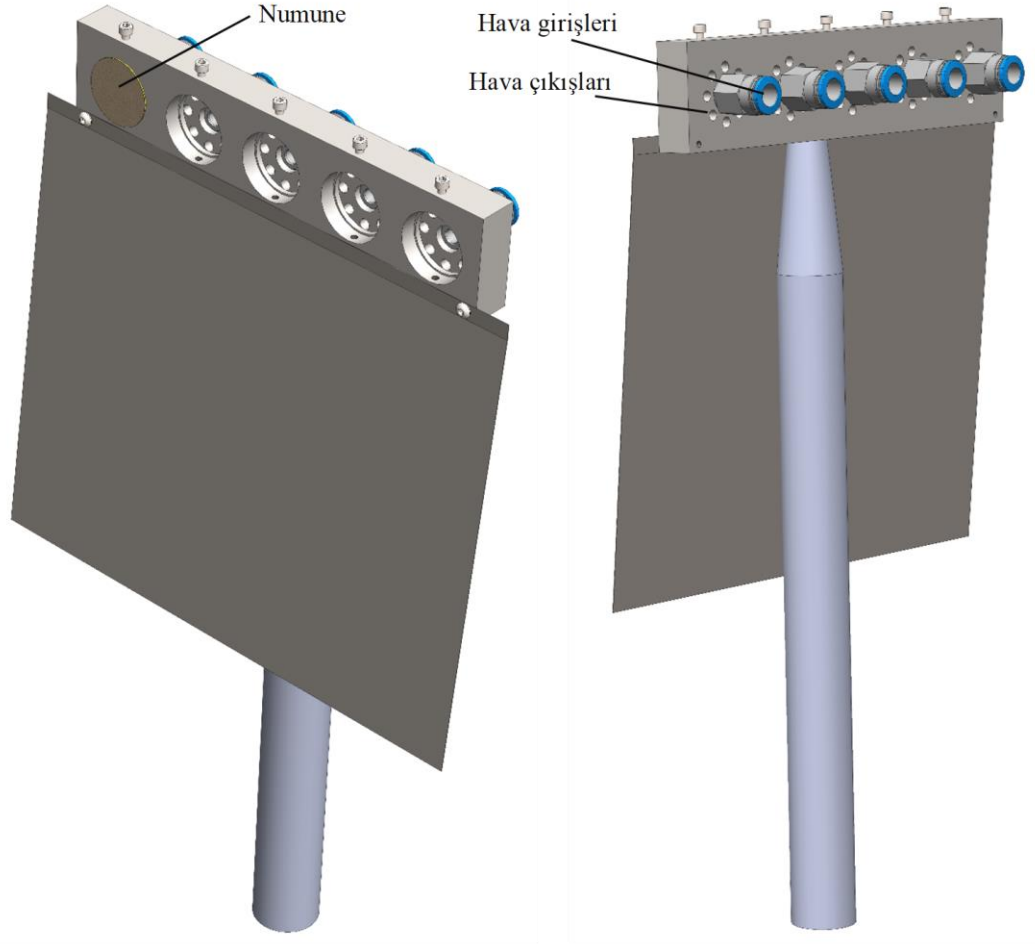
Plazma sprej kaplama işlemi, bir plazma jetinin üretilmesi, kaplama tozunun plazma jeti içerisine enjeksiyonu, parçacıkların ergiyerek hızlanması ve karşısına koyulan yüzeye ardı ardına çarparak üst üste katılması adımlarından oluşan bir kaplama yöntemidir. Atmosferik plazma sprej yöntemi ile argon ve hidrojen (sadece ön deneylerde) plazma gazları kullanılarak ASTM F1147 ve ASTM F1044 standartlarına uygun olarak hazırlanan numunelerin üzerine Ti ve Ti bağ katmanı üzerine HAp kaplamalar biriktirilmiştir (Şekil 4.12).



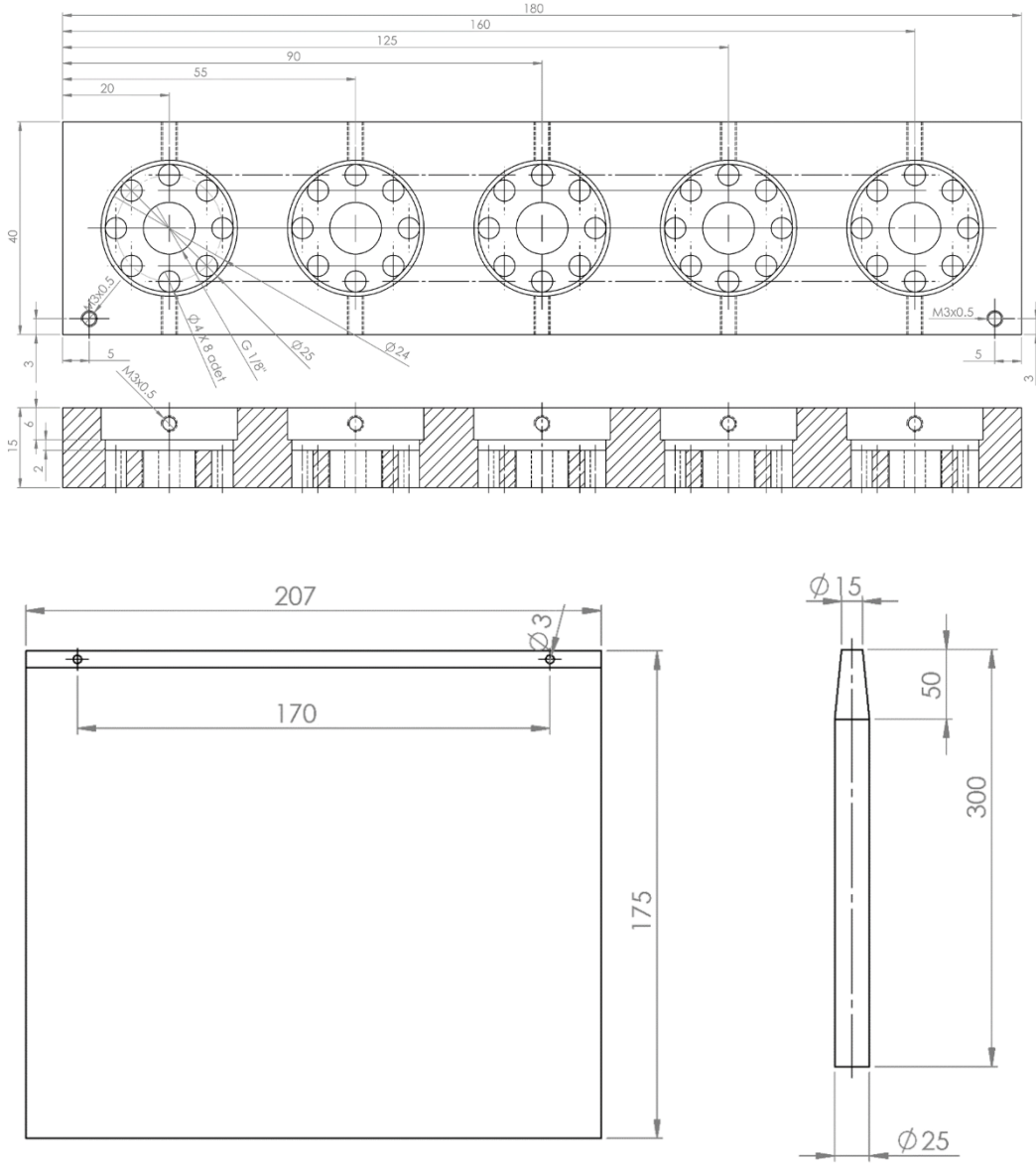
Şekil 4.12: Plazma sprej kaplama deney şeması.

Plazma sprej kaplama esnasında numunelerin plazma torcunun önünde istenilen mesafede ve numune yüzeyi ile plazma torcu eksenine dik açıda olacak şekilde tutulması gerekmektedir. Bu amaçla tek seferde beş numune kaplanabilecek şekilde bir numune tutucu aparat tasarlanmıştır. Literatürde yer alan standart aparatlardan farklı olarak, PEEK altlık malzemelerinin düşük termal dayanımı nedeniyle kaplama esnasında altlığın çok fazla ısınması ihtimaline karşı tasarlanan numune tutucuya altlık

malzemesinin sıcaklığını düşürme amaçlı hava kanalları açılmıştır. Kaplama esnasında numunelere arkadan basınçlı hava üflenerek soğumaları sağlanmıştır. Hava borularının termal sprey kaplama esnasında zarar görmelerini engellemek amacıyla koruyucu bir sac levha tasarlanmıştır (Şekil 4.13 ve Şekil 4.14).

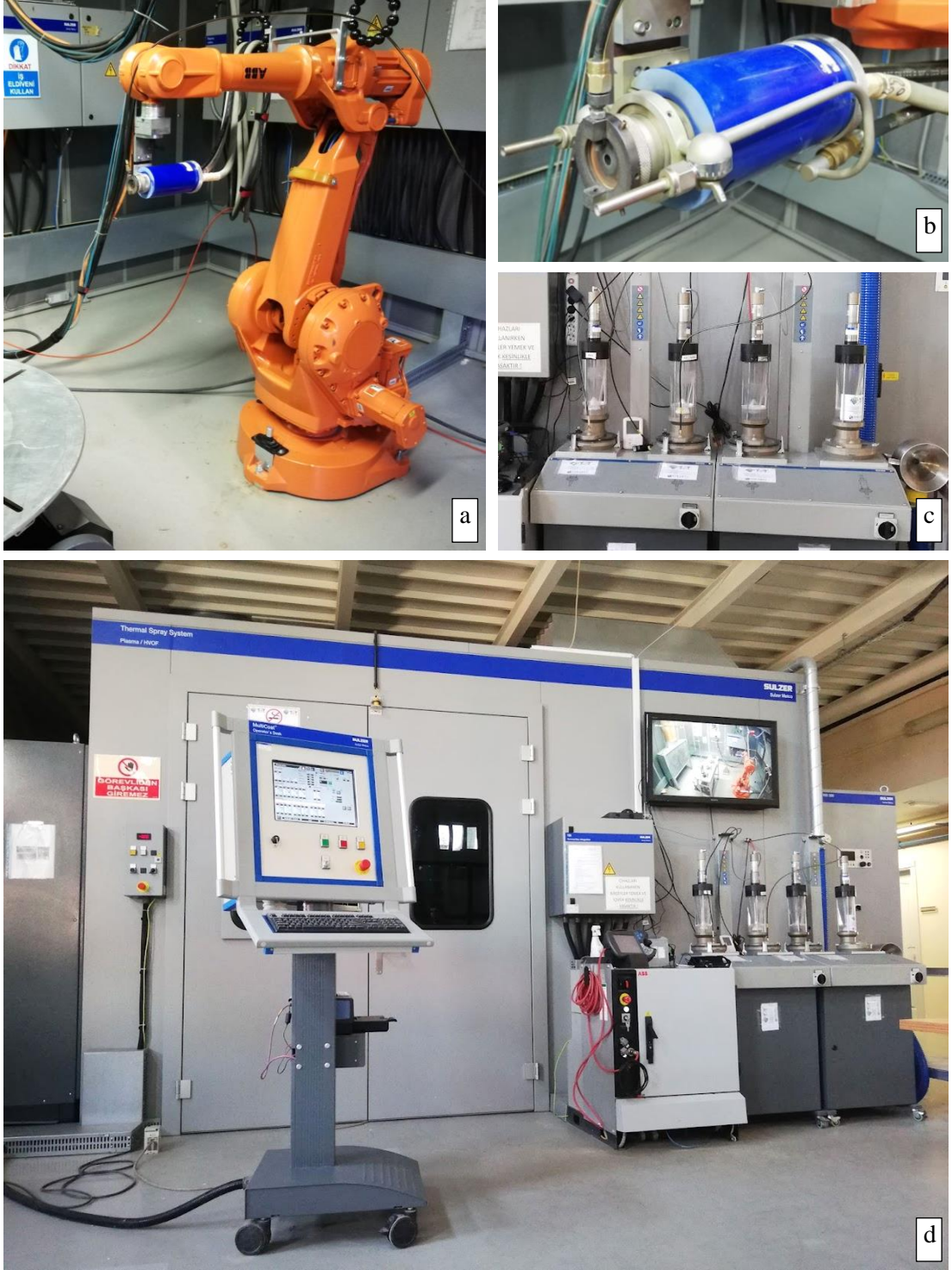


Şekil 4.13: Plazma sprey kaplama esnasında PEEK altlık malzemesinin sıcaklığını düşürme amacıyla tasarlanan soğutuculu numune tutucu düzeneğin katı modeli.



Şekil 4.14: Soğutuculu numune tutucu düzeneğin teknik resmi.

Termal sprey kaplama işlemleri Sakarya Üniversitesi, Termal Sprey Araştırma ve Uygulama Laboratuvarı'nda bulunan ARB Robotics IRB 2400 robot kol ile otomatize edilmiş Sulzer Metco™ F4-MB Plazma Sprey Sistemi ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.15).



Şekil 4.15: ARB Robotics IRB 2400 robot kol (a), Sulzer Metco™ F4-MB plazma sprej tabancası (b), toz karıştırma ve besleme üniteleri (c), termal sprej kabini, kontrol ekranı ve sistemin genel görüntüsü (d).

PEEK yüzeyine uygun bir verimlilikle Ti biriktirilebilen parametre setinin belirlenmesi amacıyla yapılan ilk kaplama deneyleri metalik altlıklara uygulanan Ti APS kaplama parametreleri baz alınarak farklı plazma gücü, plazma gazı (Ar, H₂) ve

plazma gazı debisi, püskürtme mesafesi, yüzey hazırlığı parametreleri, toz debisi, robot hızları ve paso sayıları kullanılarak deneme-yanılma yöntemiyle gerçekleştirilmiştir ve her parametre seti için birer numune kaplanmıştır. Plazma gücü, püskürtme mesafesi ve farklı yüzey ön hazırlıklarının etkilerinin karşılaştırmalı olarak incelendiği kaplama optimizasyonu deney gruplarında ise her bir parametre seti için en az dört adet mukavemet testi numunesi ve bir adet analiz numunesi kaplanmıştır.

Kaplama optimizasyonu için dikkate alınan faktörler Tablo 4.7 ve Tablo 4.8'de gösterilmiştir.

Tablo 4.7: Kaplama optimizasyonu için dikkate alınan plazma püskürtme parametreleri.

Kaplama	Faktör	Düşük değer	Orta değer	Yüksek değer
Ti APS kaplama	Plazma akımı (A)	425	450	475
	Püskürtme mesafesi (mm)	300	325	350
HAp APS kaplama (Ti APS bağ katmanı üzerine)	Plazma akımı (A)	600	650	700
	Püskürtme mesafesi (mm)	100	125	150

Tablo 4.8: Kaplama optimizasyonu için dikkate alınan altlıkla ilgili parametreler.

Katkı ilavesi	Yüzey pürüzlülüğü	Yüzey aktivasyonu
<ul style="list-style-type: none"> Saf PEEK Karbon fiber takviyeli PEEK 	<ul style="list-style-type: none"> İnce zımparalanmış İnce kum püskürtülmüş Kaba kum püskürtülmüş 	<ul style="list-style-type: none"> Orijinal PEEK yüzeyi Plazma aktivasyonu yapılmış PEEK yüzeyi

Kaplama deneyleri sırasında sabit tutulan kaplama parametreleri Tablo 4.9'da gösterilmiştir.

Tablo 4.9: Kaplama optimizasyonu deneylerinde sabit tutulan parametreler.

Plazma gazı ve debisi	Ar, 50 l _n /min (dakika başına normal litre)
Taşıyıcı gaz ve debisi	<ul style="list-style-type: none">• Ti kaplama: Ar, 3 l_n/min• HAp kaplama: Ar, 5 l_n/min
Kaplama tozu debisi	<ul style="list-style-type: none">• Ti: %10 disk hızında 10 g/min• HAp: %10 disk hızında 7,16 g/min
Tabanca modeli ve nozül çapı	Metco™ F4-MB, 6 mm
Altlık ve ortam sıcaklığı	20 – 25 °C
Tur sayısı	<ul style="list-style-type: none">• 8 (Ti kaplama)• 5 (Ti-bağ katmanı)• 10 (HAp kaplama)
Robot kol hızı	100 mm/s
Toz enjeksiyon açısı	90°
Plazma voltajı (ortalama)	~35 V
Hava jeti basıncı	<ul style="list-style-type: none">• 200 kPa (Ti kaplama)• 300 kPa (HAp kaplama)

4.2.3.1 Plazma Sprey Ti Kaplamaların Optimizasyonu

Ön deneyler ile PEEK üzerine verimli şekilde Ti biriktirebilen parametre setinin belirlenmesinden sonra kaplama optimizasyonu için üç farklı plazma akımı (425, 450, 475 A), üç farklı yüzey ön hazırlığı (ince zımpara, ince kum püskürtme, kaba kum püskürtme), üç farklı plazma sprej mesafesi (300, 325, 350 mm), yüzey aktivasyonu (normal ve plazma aktivasyonu uygulanmış PEEK) ve iki farklı altlık malzemesi (PEEK ve CFR-PEEK) kullanılarak toplam 11 adet parametre seti belirlenmiştir. Her parametre seti ile birer adet analiz numunesi ve dörder adet çekme deney numunesi olmak üzere toplam 55 adet numune kaplanmıştır. Gerçekleştirilen kaplama deneyleri akım, mesafe, altlık ve yüzey ön hazırlığına göre üç gruba ayrılarak karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Bu başlık altında incelenen kaplama parametreleri Tablo 4.10'da toplu halde gösterilmiştir.

Tablo 4.10: Ti plazma sprey kaplama parametreleri.

Deney Kodu	Plazma Sprey Parametreleri							Malzeme		Yüzey Ön Hazırlığı
	Akım (A)	Plazma Gazı (l _n /min)	Taşıyıcı Gaz (l _n /min)	Disk Hızı (%)	Mesafe (mm)	Robot Hızı (mm/s)	Tur	Kaplama Tozu	Altlık	
D1	425	50 (Ar)	3 (Ar)	10	300	100	8	Ti	PEEK	Kaba kum püskürtme
D2	450	50 (Ar)	3 (Ar)	10	300	100	8	Ti	PEEK	Kaba kum püskürtme
D3	475	50 (Ar)	3 (Ar)	10	300	100	8	Ti	PEEK	Kaba kum püskürtme
D4	425	50 (Ar)	3 (Ar)	10	300	100	8	Ti	PEEK	İnce kum püskürtme
D5	425	50 (Ar)	3 (Ar)	10	300	100	8	Ti	PEEK	Kaba kum püskürtme + Plazma aktivasyonu
D6	425	50 (Ar)	3 (Ar)	10	325	100	8	Ti	PEEK	Kaba kum püskürtme
D7	425	50 (Ar)	3 (Ar)	10	350	100	8	Ti	PEEK	Kaba kum püskürtme
D8	425	50 (Ar)	3 (Ar)	10	300	100	8	Ti	CFR-PEEK	Kaba kum püskürtme
D9	425	50 (Ar)	3 (Ar)	10	300	100	8	Ti	CFR-PEEK	İnce kum püskürtme
D10	425	50 (Ar)	3 (Ar)	10	300	100	8	Ti	PEEK	İnce zımpara
D11	425	50 (Ar)	3 (Ar)	10	300	100	8	Ti	CFR-PEEK	İnce zımpara

4.2.3.2 Plazma Sprey Ti/HAp Dupleks Kaplamaların Optimizasyonu

En yüksek mukavemetli Ti kaplamının gerçekleştirildiği parametre setinin belirlenmesinden sonra Ti/HAp dupleks kaplamaların optimizasyonu için üç farklı plazma akımı (600, 650 ve 700 A) ve üç farklı plazma sprey mesafesi (100, 125 ve 150 mm) kullanılarak toplam 5 adet parametre seti belirlenmiştir. Her parametre seti ile birer adet analiz numunesi ve dörder adet çekme deney numunesi olmak üzere

toplam 25 adet numune kaplanmıştır. Gerçekleştirilen kaplama deneyleri akım ve mesafeye göre üç gruba ayrılarak karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

HAp kaplamaların CFR-PEEK yüzeyine daha yüksek mukavemetle tutunabilmesi için uygulanan Ti bağ katmanını oluşturmak için kullanılan parametre seti Tablo 4.11’de gösterilmiştir.

Tablo 4.11: Ti bağ katmanını oluşturmak için kullanılan parametre seti

Deney Kodu	Plazma Sprey Parametreleri							Malzeme		Yüzey Ön Hazırlığı
	Akım (A)	Plazma Gazı (I _n /min)	Taşıyıcı Gaz (I _n /min)	Disk Hızı (%)	Mesafe (mm)	Robot Hızı (mm/s)	Tur	Kaplama Tozu	Altılık	
Ti-Bağ	425	50 (Ar)	3 (Ar)	10	300	100	5	Ti	CFR-PEEK	Kaba kum püskürtme

Ti bağ katmanı üzerine HAp kaplamaları oluşturmak için kullanılan parametre setleri Tablo 4.12’de verilmiştir.

Tablo 4.12: Ti bağ katmanı üzerine HAp kaplamaları oluşturmak için kullanılan parametre setleri

Deney Kodu	Plazma Sprey Parametreleri							Malzeme		Yüzey Ön Hazırlığı
	Akım (A)	Plazma Gazı (I _n /min)	Taşıyıcı Gaz (I _n /min)	Disk Hızı (%)	Mesafe (mm)	Robot Hızı (mm/s)	Tur	Kaplama Tozu	Altılık	
E1	650	50 (Ar)	5 (Ar)	10	100	100	10 (5+5)	HAp	CFR-PEEK	Kaba kum püskürtme + Ti bağ katmanı
E2	650	50 (Ar)	5 (Ar)	10	125	100	10	HAp	CFR-PEEK	Kaba kum püskürtme + Ti bağ katmanı
E3	650	50 (Ar)	5 (Ar)	10	150	100	10	HAp	CFR-PEEK	Kaba kum püskürtme + Ti bağ katmanı
E4	600	50 (Ar)	5 (Ar)	10	125	100	10	HAp	CFR-PEEK	Kaba kum püskürtme + Ti bağ katmanı
E5	700	50 (Ar)	5 (Ar)	10	125	100	10	HAp	CFR-PEEK	Kaba kum püskürtme + Ti bağ katmanı

4.2.4 Partikül Hız ve Sıcaklıklarının Ölçümü

Kaplama esnasında Ti kaplama tozu parçacıklarının kaplanacak yüzey mesafesinde ulaştıkları andaki hızları ve sıcaklıkları Oseir SprayWatch 2S termal sprey analiz sistemi ile ölçülmüştür (Şekil 4.16). Yüksek hızlı termal kamera ve analiz yazılımından oluşan sistem, termal sprey esnasında ergimiş / yarı-ergimiş haldeki partiküllerin ulaştıkları ortalama hız ve sıcaklığı tespit etmektedir.

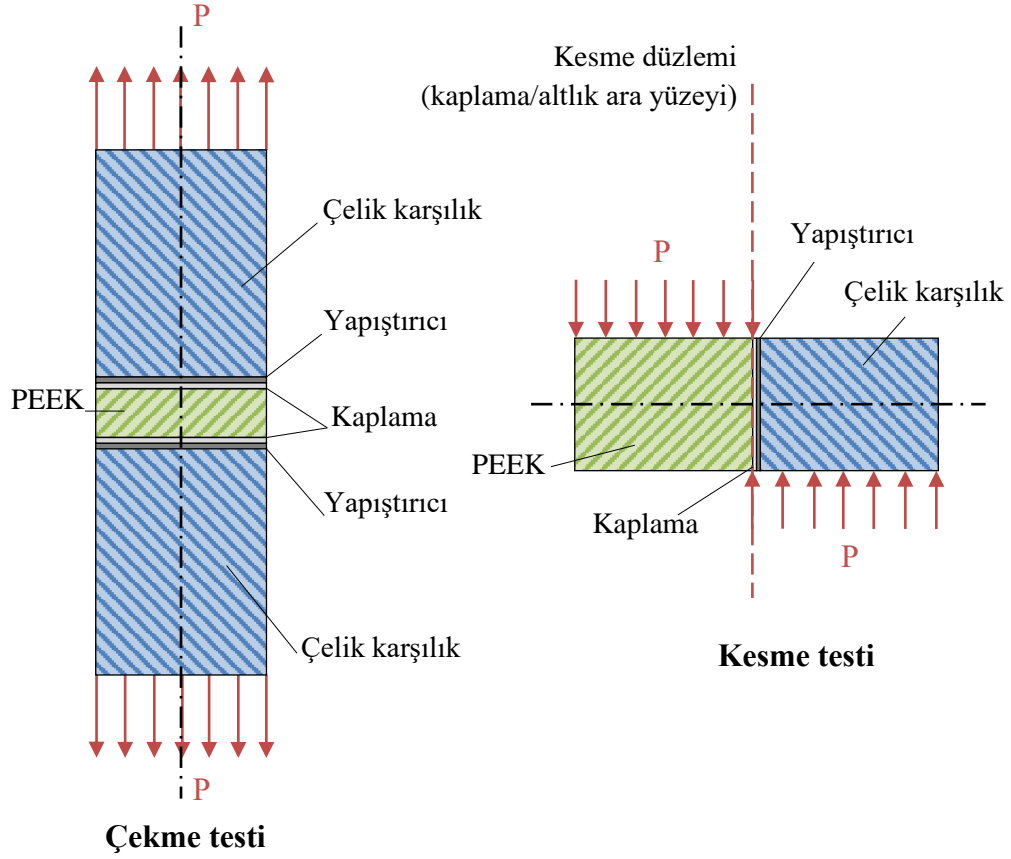


Şekil 4.16: Oseir SprayWatch 2S termal sprey analiz sistemi.

4.2.5 Kaplama Mukavemet Testleri

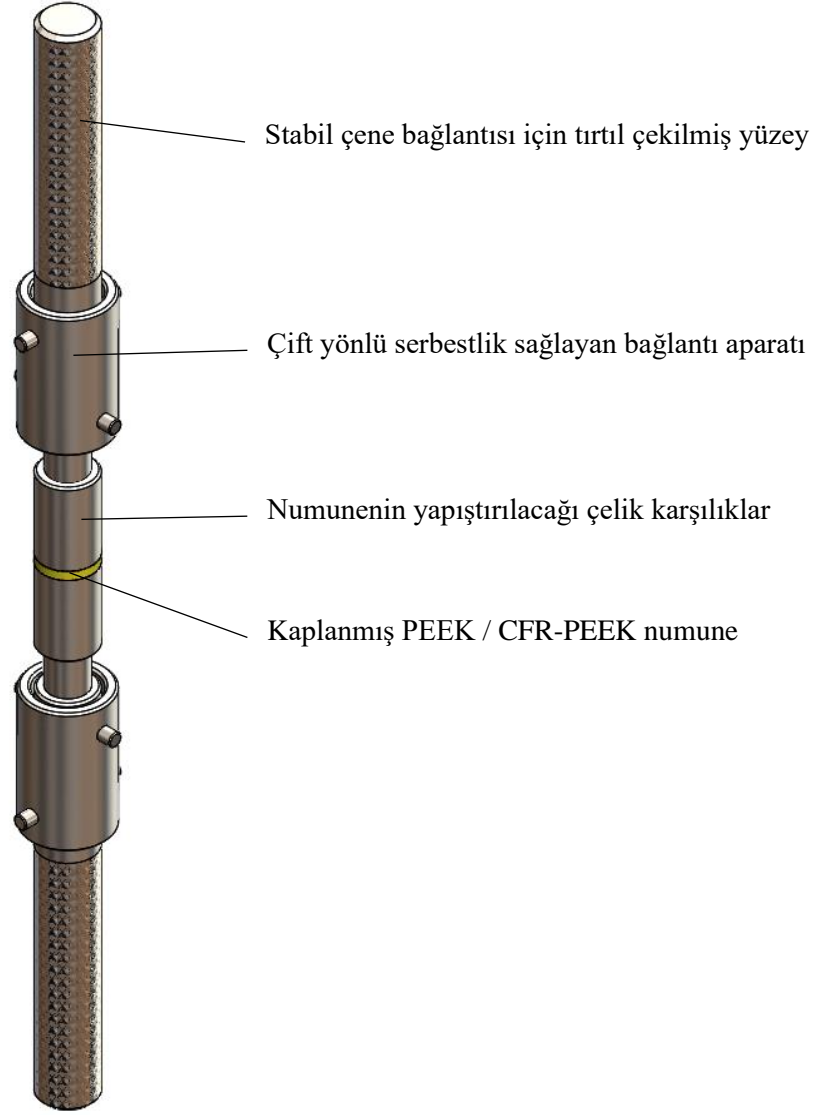
Çalışmanın konusu olan kaplamaların mekanik testleri ASTM F1147 Kalsiyum Fosfat ve Metalik Kaplamaların Çekme Testi (ASTM 2017c) ve ASTM F1044 Kalsiyum Fosfat ve Metalik Kaplamaların Kesme Testi (ASTM 2017d) standartlarına uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

Çekme testlerinde her iki düz yüzeyi de kaplanan disk şekilli altlık, yapıştırıcı ile silindirik çelik karşılıkların arasına yapıştırılmıştır. Sistem aksenal yönde kaplama kırılana kadar çekilmiştir. Kesme testinde ise bir düz yüzeyi kaplanan çubuk şekilli altlık kaplanan yüzeyinden aynı boyuttaki çelik karşılığa yapıştırılmıştır. Sistem, kesme ara yüzeyi kaplama / altlık ara yüzeyine denk gelecek şekilde kaplama kırılana kadar yüklenmiştir (Şekil 4.17).

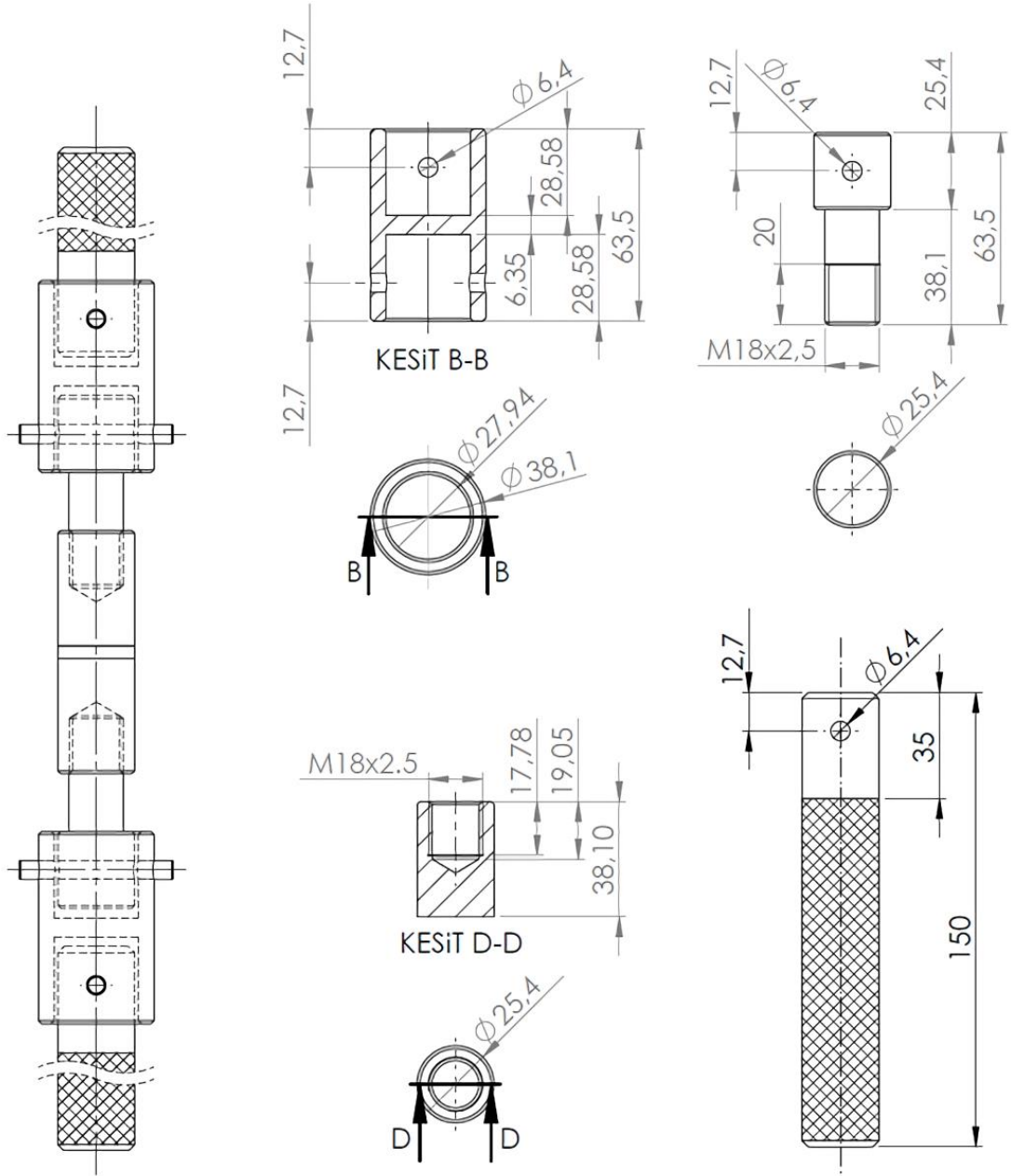


Şekil 4.17: Kaplama çekme ve kesme testleri şematiği.

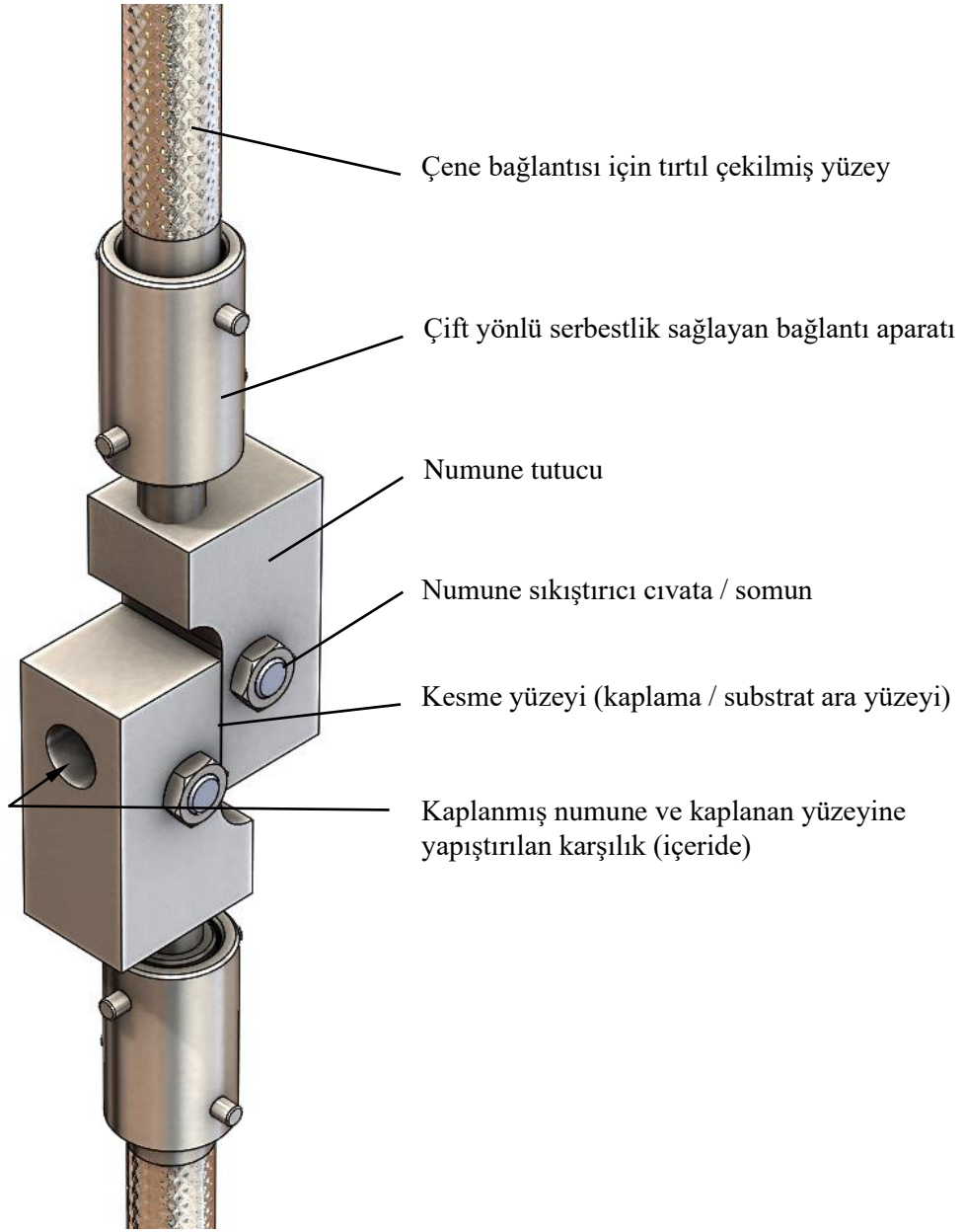
Mekanik testlerde kullanılacak olan çekme ve kesme deney aparatlarının katı modelleri ASTM F1147 ve ASTM F1044 standardına uygun olarak Dassault Systèmes Solidworks® CAD yazılımı ile tasarlanmış ve talaşlı işleme ile AISI 4140 (42CrMo4) çelik malzemeden imal edilmiştir. Tasarlanan kesme ve çekme aparatlarının katı modelleri Şekil 4.18 ve Şekil 4.20’de, teknik resimleri Şekil 4.19 ve Şekil 4.21’de gösterilmiştir. Yükleme eksenindeki kaymalar nedeniyle oluşabilecek bileşke kuvvetleri önlemek için çene bağlantısı ile numune arasında çift yönlü serbestlik sağlayan bir bağlantı aparatı tasarlanmıştır. Kesme ve çekme aparatları aynı bağlantı aparatları ile uyumlu olarak kullanılabilir şekilde modüler tasarlanmıştır.



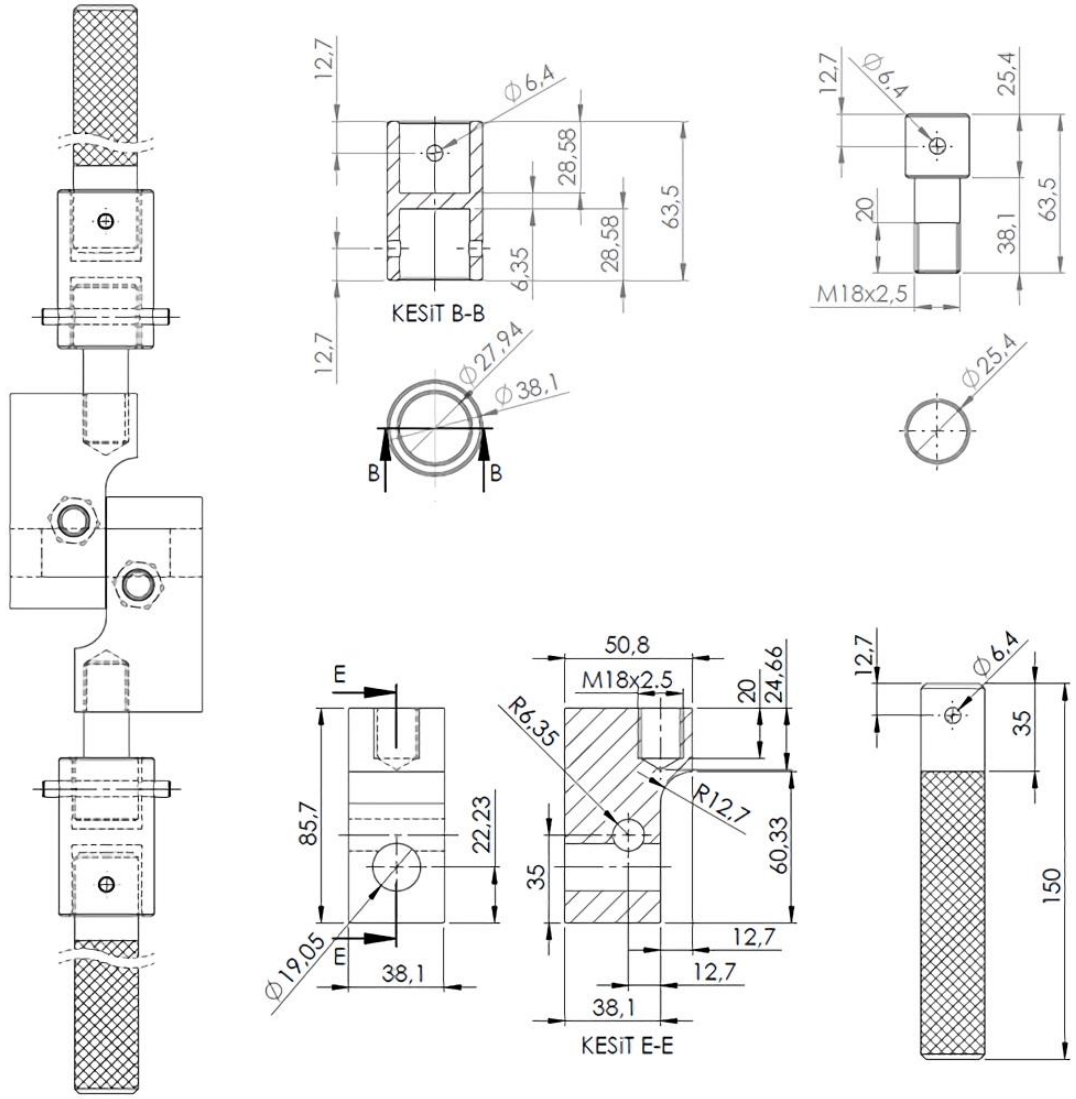
Şekil 4.18: ASTM F1147 kalsiyum fosfat ve metalik kaplamaların çekme testi için tasarlanan test düzeneğinin katı modeli.



Şekil 4.19: ASTM F1147 kalsiyum fosfat ve metalik kaplamaların çekme testi için tasarlanan aparatının teknik resmi.



Şekil 4.20: ASTM F1044 kalsiyum fosfat ve metalik kaplamaların kesme testi için tasarlanan test düzeneğinin katı modeli.

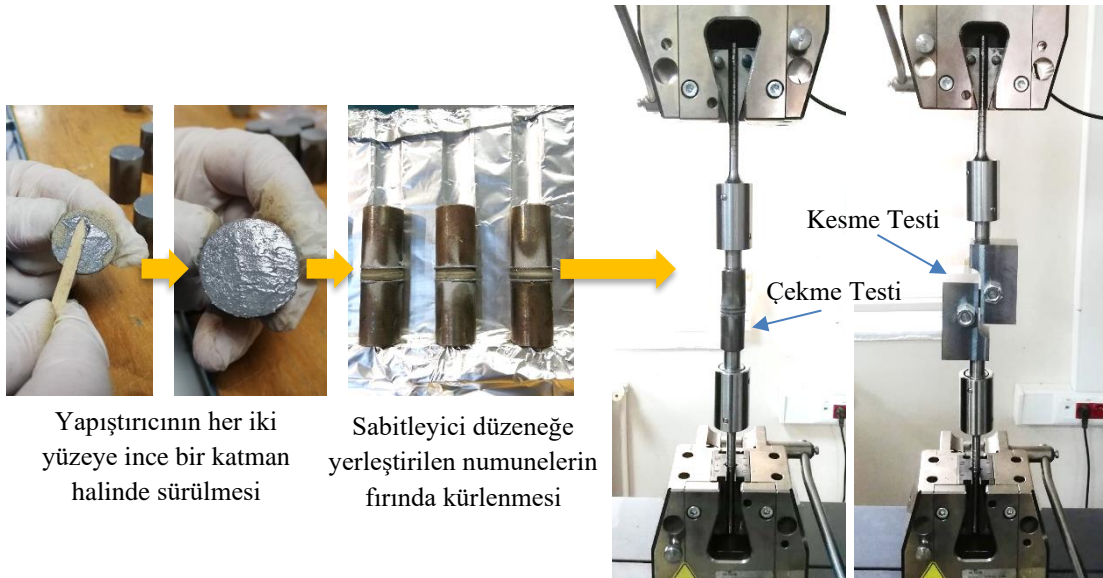


Şekil 4.21: ASTM F1044 kalsiyum fosfat ve metalik kaplamaların kesme testi için kullanılacak numune tutucu aparatın teknik resmi.

Mukavemet testleri disk şekilli, üst ve alt yüzeyleri kaplanmış numunelere homojen şekilde 3M Scotch-Weld 2214 epoksi yapıştırıcı sürülerek, yerçekimi ile sabitleme yapan tutucu düzeneğe koyulup fırında kürlenmesi (Şekil 4.22) ve ardından çekme deneylerinin gerçekleştirilmesi aşamalarından oluşmaktadır (Şekil 4.23). Her parametre seti için 4'er adet kaplama mukavemet testi numunesi ve her test grubu için bir adet yapıştırıcı mukavemet testi numunesi hazırlanmıştır.



Şekil 4.22: Kürlenme sırasında yerçekimi ile numune sabitleyen aparat



Yapıştırıcının her iki yüzeye ince bir katman halinde sürülmesi

Sabitleyici düzeneğe yerleştirilen numunelerin fırında kürlenmesi

Şekil 4.23: Kaplama çekme ve kesme mukavemet testi aşamaları.

4.2.6 Yapıştırıcı Mukavemet Testleri

Kaplama çekme mukavemeti testlerinde kullanılacak olan AISI 4140 (42CrMo4) çelik alaşımı karşılıkların yüzeylerine daha iyi yapışma sağlanması amacıyla 100 mm uzaklıktan 600 kPa basınç ile F80 kum (150 – 212 µm ortalama tane boyutu) Kuhmichel beyaz alümina tozu püskürtülmüştür. Yapıştırılacak yüzeyler etanol içerisinde beş dakika boyunca ultrasonik olarak temizlenmiş ardından yüzeylere yüksek basınçlı hava püskürtülmüştür. Öncelikle birer adet çelik karşılığın pürüzlendirilmiş yüzeylerine ince bir katman 3M™ Scotch-Weld™ 2214 epoksi

yapıştırıcı uygulanarak birbirine yapıştırılmıştır. Aynı şekilde üçer adet de çelik-PEEK-çelik çekme numunesi hazırlanmıştır (Şekil 4.24).



Şekil 4.24: Yapıştırıcı uygulanmış (a) çelik-PEEK-çelik, (b) çelik-çelik çekme numunesi.

Pürüzlendirilmiş yüzeylerine yapıştırıcı sürülerek birleştirilen numuneler 120°C sıcaklıkta 2 saat boyunca kurlenmiştir. Yapıştırıcı mukavemet testlerinde de ASTM F1147 standardına uygun olarak tasarlanan kaplama mukavemet testlerinde kullanılacak olan düzenek kullanılmıştır (Şekil 4.25).

Yapıştırma bağlantıları adezyon veya kohezyon hasarına uğrayabilir. Adezyon hasarı, yapıştırıcı ile yapıştırılan altlık arasındaki ara yüzey bağının hasara uğramasıdır. Yapıştırıcının kohezyon hasarı, kırılma sonucu her iki yüzeyde yapıştırıcı tabakasının kalması durumunda meydana gelir. Yapıştırılan altlık, yapıştırıcıdan önce hasara uğradığında, altlığın kohezyon hasarı meydana gelir. Yapıştırıcının veya yapıştırılan malzemelerden birinin kohezyon hasarı tercih edilen ayrılma tipidir, çünkü bu hasar modu ile malzemelerin birleşimdeki maksimum mukavemete ulaşılmış olunur. Bir yapıştırma bağlantısının hasar analizinde, hasar modu genellikle yüzde kohezyon veya adezyon hasarı olarak ifade edilir. İdeal hasar modu, yapıştırıcı tabakada %100 kohezyon hasarıdır (Ebnesajjad ve Landrock 2015). Yapıştırıcı mukavemet testleri sonrasında kırık yüzey fotoğrafları incelenerek hasar tipleri belirlenmiştir.

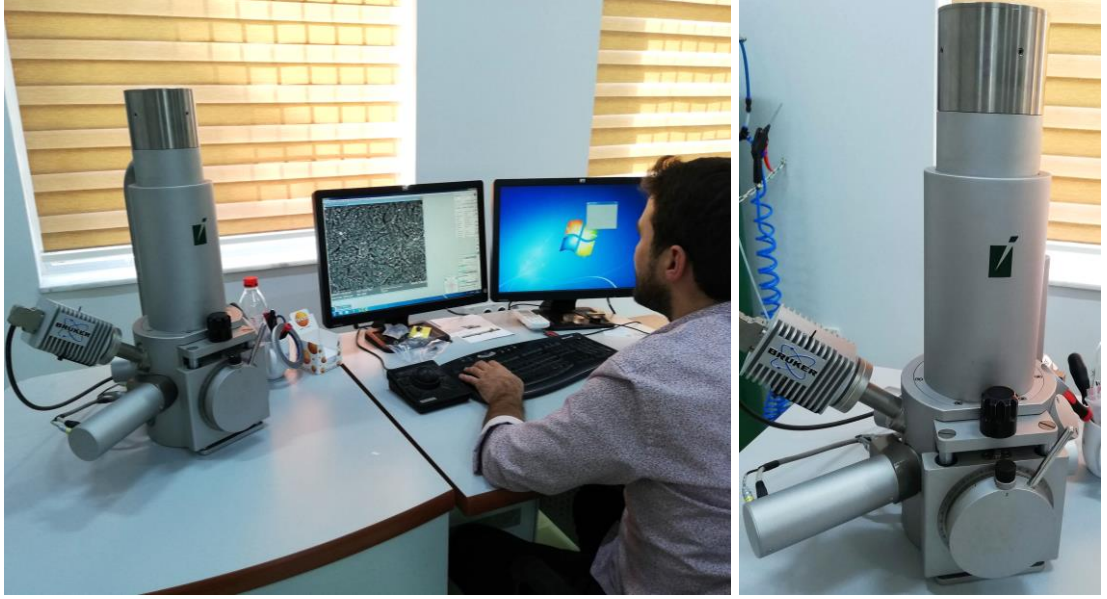


Şekil 4.25: Yapıştırıcı mukavemeti test düzeneği.

Ayrıca her kaplama mukavemet testinde bir adet de yapıştırıcı mukavemet testi numunesi hazırlanmıştır.

4.2.7 Spektroskopik Analizler

Altlık ve kaplama yüzey topografyası incelemeleri Tescan Vega II Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) sistemi ile, elemental analizler aynı sisteme bağlı Bruker Quantax Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX) modülü ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.26). Taramalı Elektron Mikroskobu (*Scanning Electron Microscope*, SEM), odaklanmış bir elektron demeti ile yüzeyi tarayarak bir numunenin görüntülerini üreten bir elektron mikroskobu türüdür (Goldstein ve diğ. 2017). Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (*Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*, EDS, EDX, EDXS veya XEDS olarak da anılır), bir numunenin elemental veya kimyasal analizi için kullanılan analitik bir tekniktir (Stokes 2008).



Şekil 4.26: Vega Tescan II SEM sistemi ve Bruker Quantax EDX analiz modülü.

Ham tozların ve kaplanmış hallerinin XRD (*X-Ray Diffraction* – X-Işını Kırınımı) analizleri Malvern Panalytical Ltd. Empyrean Series 2 X-Işını Difraktometresi ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.27). XRD analizi, bir malzemenin kristalografik yapısını belirlemek için malzeme biliminde kullanılan bir tekniktir. Analiz sırasında, X-ışını radyasyonu, numunenin kristal kafesi tarafından karakteristik desenlerde kırılır, malzemeyi terk eden X-ışınlarının yoğunluklarını ve saçılma açıları ölçülerek malzemenin çeşitli nitel ve nicel özellikleri belirlenir (Leng 2013).

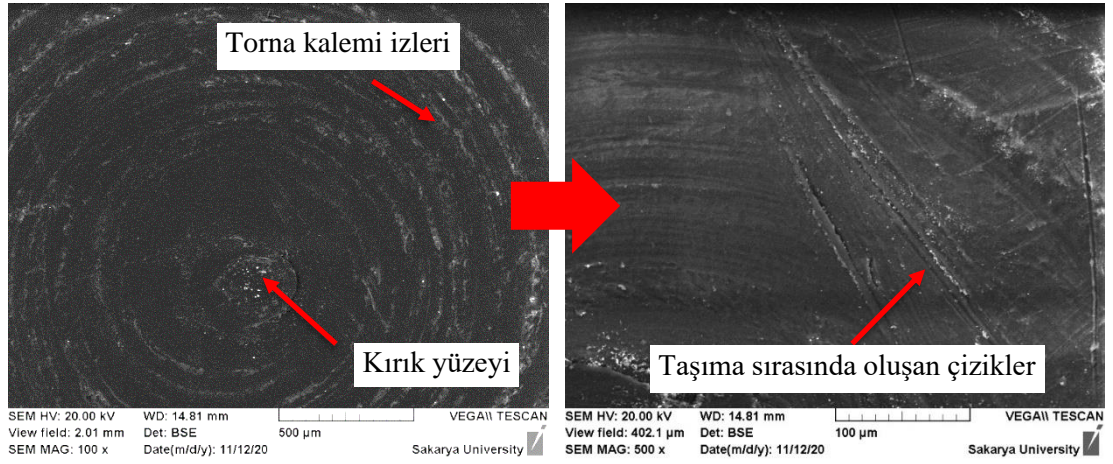


Şekil 4.27: Malvern Panalytical Empyrean Series 2 X-Işını Difraktometresi

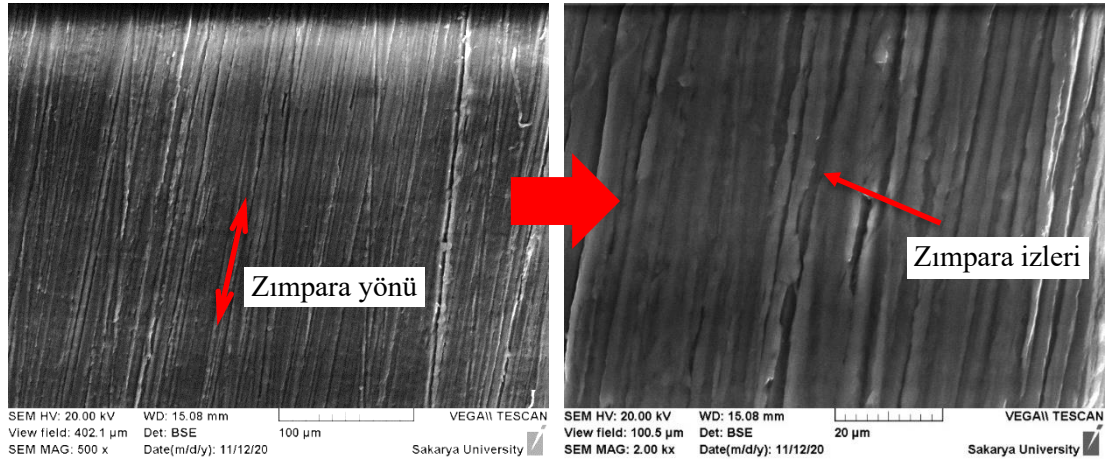
5. DENEYSEL SONUÇLAR

5.1 Yüzey Ön Hazırlığı Deneyleri

Talaşlı işleme sırasında oluşan kalem izleri, tormalama işleminin sonunda oluşan kırık yüzeyi ve taşıma esnasında oluşan çiziklerin giderilmesi amacıyla FEPA P600 kum SiC zımpara kağıdı ile zımparalanan PEEK numunelerin, zımparalama öncesi ve zımparalama sonrası yüzey görüntüleri sırasıyla Şekil 5.1 ve Şekil 5.2’de gösterilmiştir.



Şekil 5.1: Talaşlı işleme sonrası numune yüzeyi.



Şekil 5.2: İnce zımparalama sonrası numune yüzeyi.

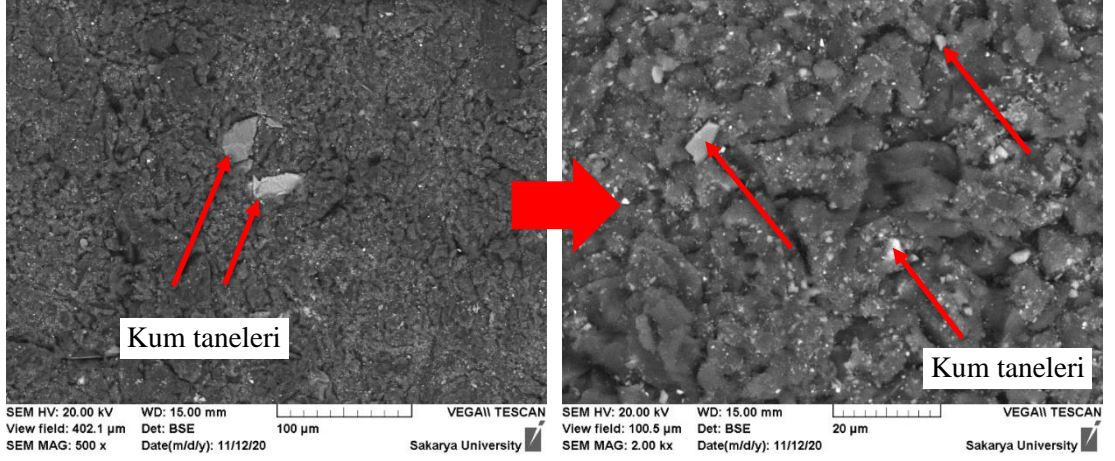
Zımparalama sonrası numunelerin ön yüzeylerine ilk olarak 100 mm uzaklıktan 600 kPa basınç ile F80 kum (150 – 212 µm ortalama tane boyutu)

Kuhmichel beyaz alümina tozu püskürtülmüştür. Bu mesafe ve basınçta parçacıkların kinetik enerjilerinin yola açtığı deformasyon ve sürtünmeden kaynaklanan ısı nedeniyle numune yüzeyinin ergidiği ve yüzey şeklinin bozulduğu görülmüştür (Şekil 5.3). Bu deneyden metalik numuneler için rahatlıkla kullanılabilen kum püskürtme parametrelerinin PEEK numuneler için uygun olmadığı sonucuna varılmıştır. Aynı kum (F80, Al₂O₃) ve 600 kPa basınç ile farklı uzaklıklardan yapılan püskürtme deneyleri sonrasında 200 mm mesafeden kum püskürtme yapıldığında yüzeyde ergime ve bozulma oluşmadan yüzeyin homojen şekilde pürüzlendirilebildiği tespit edilmiştir.



Şekil 5.3: Yakın mesafeden kaba kumlama yapılan yüzeyi bozulmuş PEEK numune.

Kaplama öncesi numune yüzeylerinin zımparalama ve kum püskürtme aşamalarında pürüzlülükleri üçer farklı bölgeden ölçülerek ortalamaları alınmış ve yüzeylerin SEM görüntüleri alınarak yüzey hazırlığı işlemlerinin yüzey topografyası üzerine etkileri incelenmiştir. Kumlama sonrası numune yüzeylerine basınçlı hava püskürtülmüş, yüzeyler su ve ethanol ile ultrasonik olarak temizlenmiş ve tekrar basınçlı hava püskürtülerek ile kurutulmuştur. Kaba kumlama yapılan numunenin SEM incelemesinde kum püskürtme sırasında PEEK yüzeyine gömülen Al₂O₃ parçacıklarının bir kısmının temizleme işlemi sonrasında bile yüzeyde gömülü kaldığı görülmüştür (Şekil 5.4).



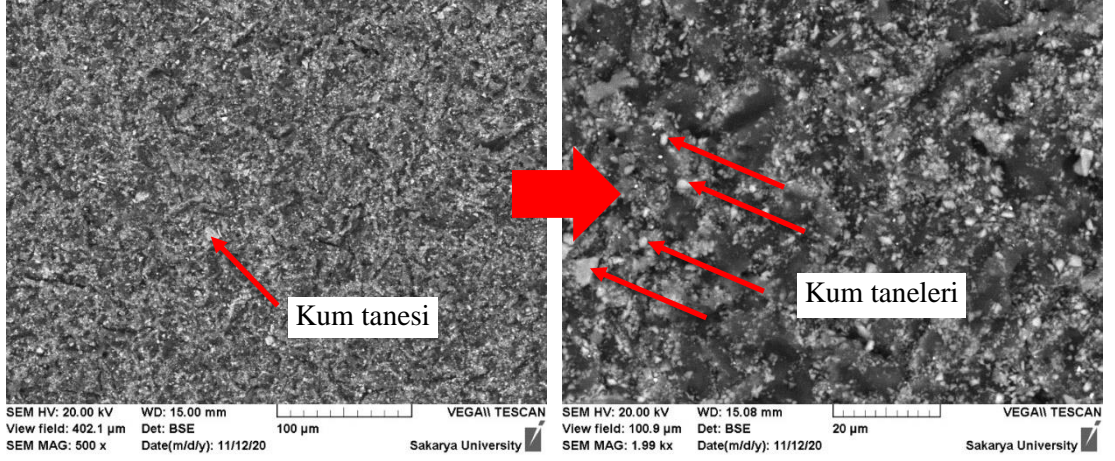
Şekil 5.4: Kaba kumlama yapılan PEEK numune yüzeyinin SEM görüntüleri.

Daha sonra ince zımparalanmış numune yüzeyine 100 mm uzaklıktan 250 kPa basınç ile F120 kum (90 – 125 µm ortalama tane boyutu) Kuhmichel beyaz alümina tozu püskürtülmüştür. Bu deneyde de yüzeyde yanma ve deformasyon oluşmadığı ancak yüzeyin daha az pürüzlendiği görülmüştür (Şekil 5.5).



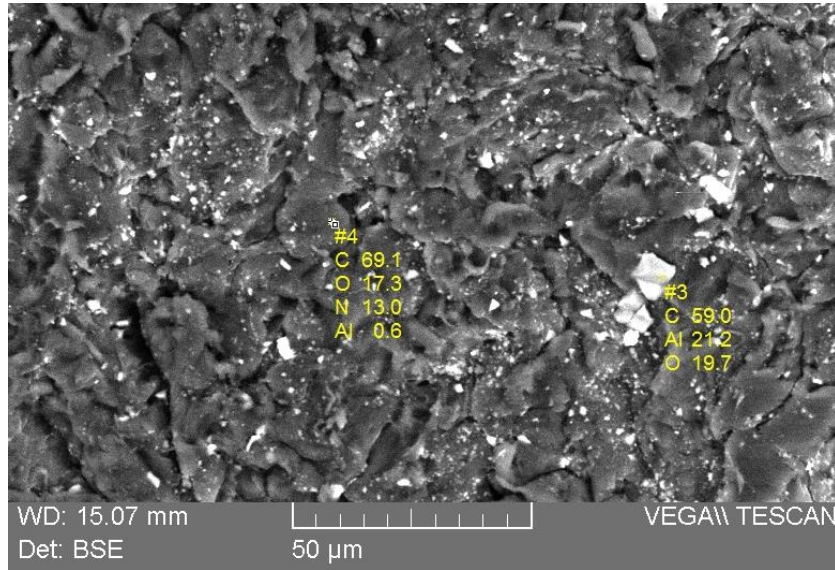
Şekil 5.5: Kumlanmış PEEK numuneler.

Şekil 5.6’da ince kumlama yapılan PEEK numune yüzeyinin SEM görüntüsü verilmiştir. Kalın kumlama yapıldığında görülen derin çukurlar bu numunede daha azdır. Basınçlı hava püskürtme, su ve etanol içerisinde ultrasonik temizleme yapıldığı halde bu numunede de aşındırıcı parçacıkların bir kısmının yüzeyde kaldığı görülmüştür. İnce kumlamada sayıca daha fazla küçük kum tanesinin yüzeye gömüldüğü dikkat çekmektedir.



Şekil 5.6: İnce kumlama yapılan PEEK numune yüzeyinin SEM görüntüsü.

Şekil 5.7’de beyaz renkli parçacıklar ve koyu renkli matris üzerinden alınan EDX (*Energy Dispersive X-ray spectroscopy*) analizleri gösterilmiştir. Analizlerden beyaz renkli parçacıkların alümina olduğu anlaşılmaktadır.

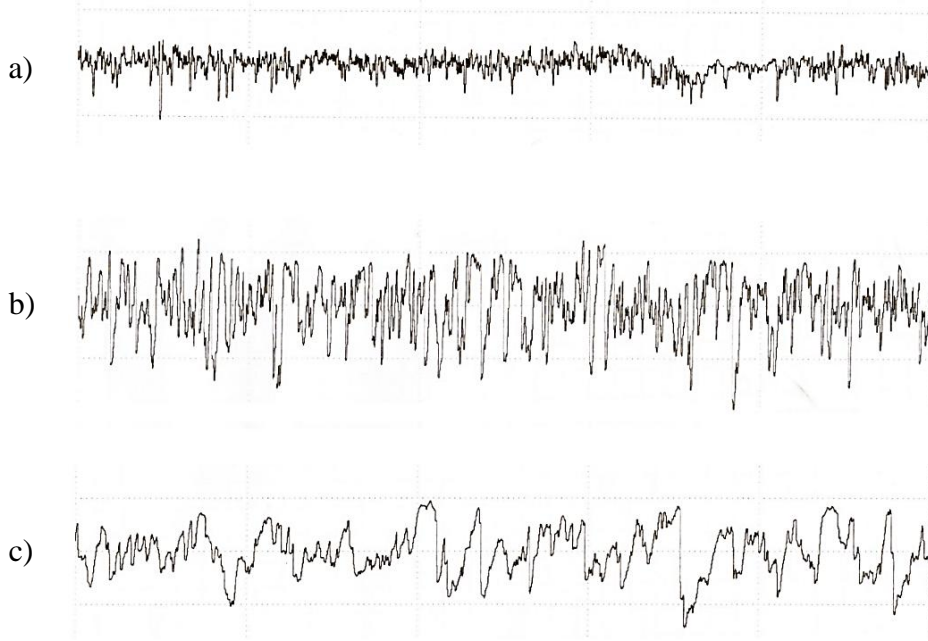


Şekil 5.7: İnce kumlama yapılan PEEK numune yüzeyinde görülen beyaz renkli ve koyu renkli kısımdan alınan EDX analizi.

Tablo 5.1’de farklı işlemler sonrası yapılan yüzey pürüzlülüğü ölçümlerinin sonuçları ve Şekil 5.8’de yüzey profil şekilleri yer almaktadır. İnce zımparalama ile en düşük yüzey pürüzlülüğü değerleri elde edilirken, ince kumlama ile orta düzeyde, kaba kumlama ile en yüksek yüzey pürüzlülüğü değerleri elde edilmiştir.

Tablo 5.1: Yüzey hazırlığı işlemleri sonrası pürüzlülük ölçümleri.

İşlem	Ra (μm)	Rz (μm)	Rmax (μm)
İnce zımparalama (P800, SiC)	$0,32 \pm 0,03$	$2,53 \pm 0,19$	$3,24 \pm 0,38$
İnce kumlama (F120, Al ₂ O ₃)	$1,07 \pm 0,07$	$6,92 \pm 0,29$	$8,18 \pm 0,28$
Kaba kumlama (F80, Al ₂ O ₃)	$3,1 \pm 0,33$	$17,27 \pm 1,01$	$20,67 \pm 1,58$



Şekil 5.8: (a) İnce zımparalama, (b) ince kum püskürtme ve (c) kaba kum püskürtme sonrası PEEK yüzey profilleri.

5.2 Yapıştırıcı Deneyleri

Daha iyi yapışma sağlanması amacıyla 100 mm uzaklıktan 600 kPa basınç ile F80 kum (150 – 212 μm ortalama tane boyutu) Kuhmichel beyaz alümina tozu püskürtülen AISI 4140 (EN 42CrMo4) çelik alaşımı karşılıkların makro görüntüsü Şekil 5.9’da, stereoskopik mikroskop görüntüsü Şekil 5.10’da yer almaktadır. PEEK numunelerde görülen yarık şeklinde çukurlar çelik numunelerde gözlemlenmemiştir. Kumlanan yüzeylerin Ra, Rz, Rmax değerleri Tablo 5.2’de gösterilmiştir.



Şekil 5.9: Kaba kumlama yapılan çelik karşılıklar.



Şekil 5.10: Kaba kumlama yapılmış çelik yüzeyinin stereoskopik mikroskop görüntüsü.

Tablo 5.2: Kumlanan çelik karşılıkların yüzey pürüzlülük değerleri

Kum	Basınç (kPa)	Mesafe (mm)	Altlık	R _a (µm)	R _z (µm)	R _{max} (µm)
F80, Al ₂ O ₃	600	100	AISI 4140 (EN 42CrMo4)	3,297	23,7	26,4

Ölçülen yapıştırıcı mukavemeti değerleri Tablo 5.3'te gösterilmiştir. İki çelik karşılık birbirine yapıştırıldığı durumda yapıştırıcının mukavemeti 60 MPa ölçülmüş olup, PEEK üzerine uygulanacak HAp ve Ti kaplamaların mukavemet testleri için yeterli seviyede bulunmuştur.

Tablo 5.3: Yapıştırıcı mukavemet testi sonuçları.

Malzeme kombinasyonu	Çekme mukavemeti (MPa)	Ayrılma tipi
Çelik-çelik	60	Yapıştırıcının kohezyon hasarı
Çelik-PEEK-çelik	16,3	Adezyon hasarı

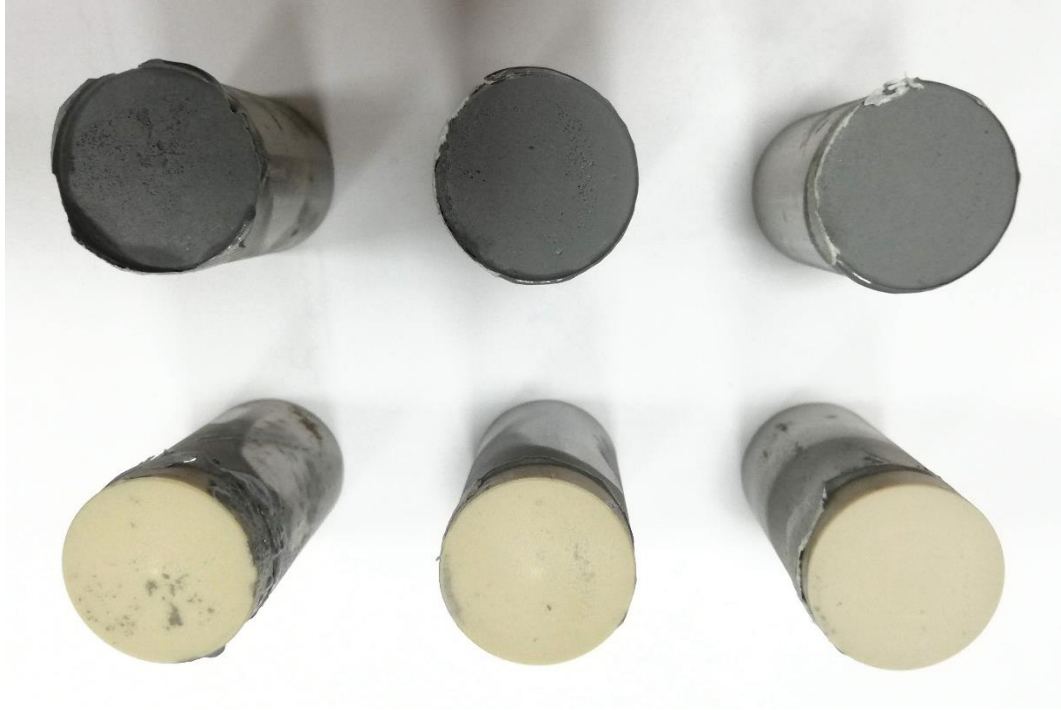
Şekil 5.11’de ayrılma yüzeyleri gösterilmiştir. Yapıştırıcının her iki yüzeyde de kaldığı ve ayrılmanın yapıştırıcının içinden gerçekleştiği yani yapıştırıcının %100’e yakın kohezyon hasarına uğradığı görülmüştür.



Şekil 5.11: Çelik-çelik numunelerin ayrılma yüzeyi.

3 adet Çelik-PEEK-çelik numunede ise ortalama 16,3 MPa yapıştırıcı mukavemeti ölçülmüş olup gerçekleştirilecek olan kaplamaların mukavemet testleri için yeterli bulunmamıştır. Şekil 5.12’de çekme deneyi sonrası oluşan yüzeyler gösterilmiştir. Yapıştırıcının PEEK yüzeyinden neredeyse tamamen ayrıldığı ve çelik yüzeyinde kaldığı görülmüştür (%100’e yakın yapıştırıcı / PEEK arayüzeyinin adezyon hasarı). Tez çalışmasına konu olan kaplamalar Ti ve HAp olduğu için yapıştırıcının PEEK’e yapışma mukavemeti fazlaca önem taşımamakla birlikte

mukavemet testlerinin geçerli olabilmesi için PEEK numunenin her iki yüzeyi de kaplanarak testler gerçekleştirilmiştir.

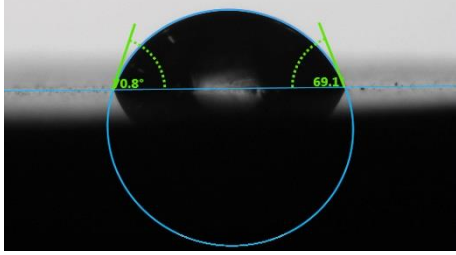
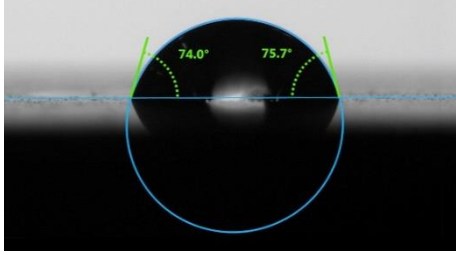
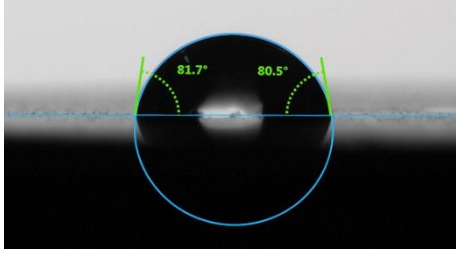
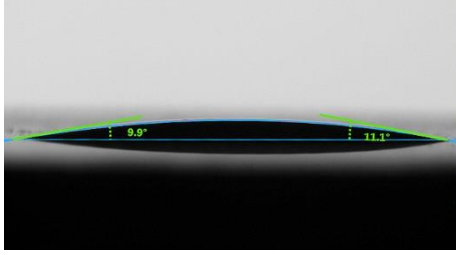
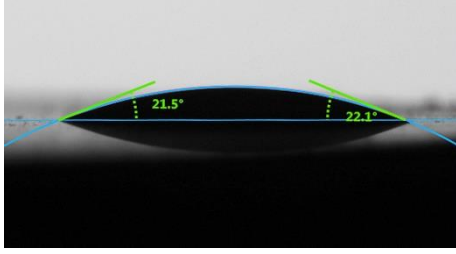
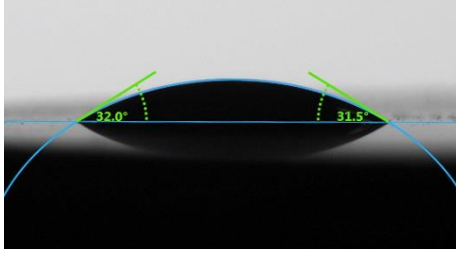


Şekil 5.12: Çelik-PEEK-çelik numunelerde yapıştırıcı ayrılma yüzeyleri.

5.3 Plazma Yüzey Aktivasyonu Deneyleri

Zımparalanan ve temizlenen numunenin yüzeyi, 10^{-3} mbar basınçta hava içeren vakum kabini içerisinde 1500 W güç altında 30 s süre ile plazma yüzey aktivasyonu işlemine tabi tutulmuştur. İnce zımparalanmış haldeki ve sonrasında plazma aktivasyonu yapılmış haldeki numunenin üçer farklı bölgesine atmosferik ortamda su damlatılarak ıslatma açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. 30 s süreli plazma yüzey aktivasyonu sonrasında ortalama ıslatma açısı 75° 'den 21° 'ye inerek yüzeyin ıslanabilirliği önemli ölçüde artmıştır (Tablo 5.4).

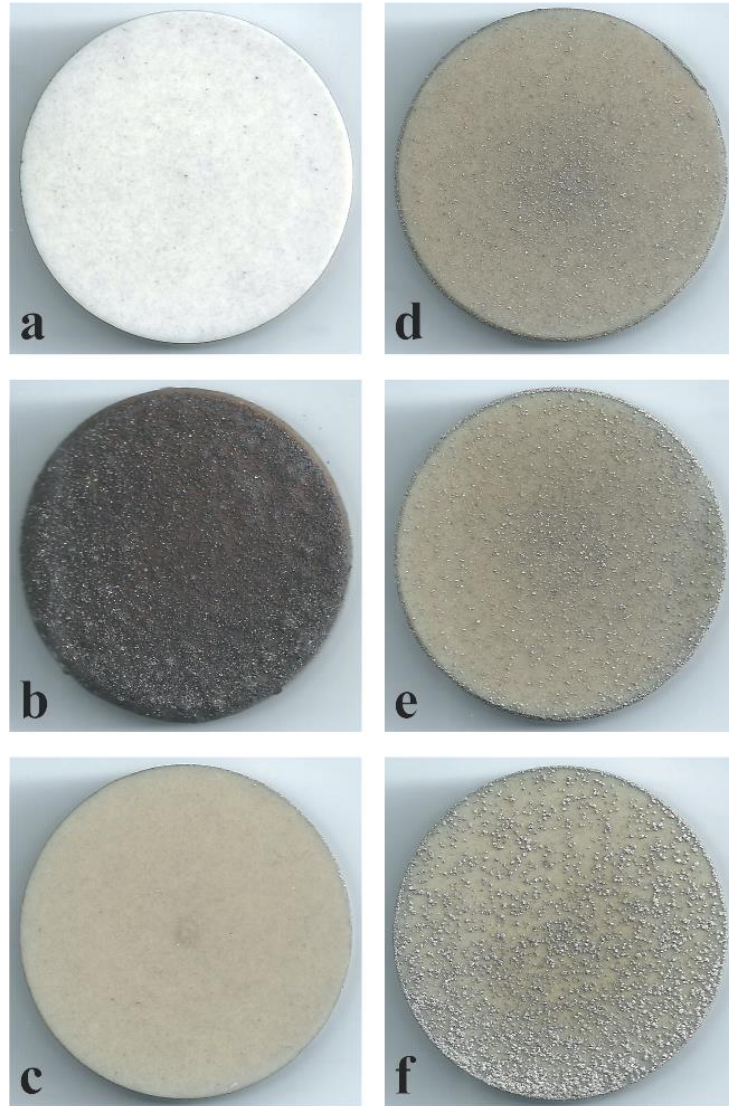
Tablo 5.4: Plazma yüzey aktivasyonu öncesi ve sonrası ıslatma açısı ölçümleri

Numune	Damlacık formu	Islatma açısı	Ortalama
P1200 zımpara uygulanmış PEEK numune		70.8° – 69.1°	~75°
		74.0° – 75.7°	
		81.7° – 80.5°	
P1200 zımpara ve plazma yüzey aktivasyonu uygulanmış PEEK numune		9.9° – 11.1°	~21°
		21.5° – 22.1°	
		32.0° – 31.5°	

5.4 Atmosferik Plazma Sprey Kaplama Deneyleri

5.4.1 Ti Plazma Sprey Kaplama Ön Deneyleri

Üç gruba ayrılarak incelenen ön deneylerde PEEK yüzeyine yeterli verimle Ti kaplama biriktirilebilen parametre setinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Birinci tur kaplama deneylerinde (A grubu) PEEK altlık üzerine 12 farklı parametre seti ile deneme yapılmıştır. Şekil 5.13'te kaplama deneyleri sonucunda elde edilen yüzeylerin makro görüntüleri, Tablo 5.5'te kullanılan parametreler ve elde edilen sonuçlar yer almaktadır.



Şekil 5.13: Birinci tur kaplama deneyleri sonucunda elde edilen yüzeylerin makro görüntüleri: deney A1 (a), deney A7 (b), deney A8 (c), deney A10 (d), deney A11 (e), deney A12 (f).

Tablo 5.5: Birinci tur Ti plazma sprey deney parametreleri ve elde edilen sonuçlar

Deney Kodu	Plazma Sprey Parametreleri							Malzeme		Yüzey Ön Hazırlığı	Bulgular ve Sonuç
	Akım (A)	Plazma Gazı (l _n /min)	Taşıyıcı Gaz (l _n /min)	Disk Hızı (%)	Mesafe (mm)	Robot Hızı (mm/s)	Tur	Kaplama Tozu	Altlık		
A1	500	60 (Ar)	3 (Ar)	5	160	600	5	Ti	PEEK	Yok	Yüzeyde birikme yok denecek kadar az. Renk değişimi minimum düzeyde.
A2	600	60 (Ar)	3 (Ar)	5	160	600	5	Ti	PEEK	Kum püskürtme, Ra=3–4 µm	Yüzeyde birikme yok denecek kadar az. Renk değişimi minimum düzeyde.
A3	600	70 (Ar)	3 (Ar)	5	160	300	5	Ti	PEEK	Kum püskürtme, Ra=3–4 µm	Yüzeyde birikme yok denecek kadar az.
A4	500	60 (Ar), 1 (H ₂)	3 (Ar)	5	160	600	5	Ti	PEEK	Kum püskürtme, Ra=3–4 µm	Yüzeyde hafif sararma oluştu. Birikme yok denecek kadar az.
A5	500	60 (Ar), 3 (H ₂)	3 (Ar)	5	160	600	5	Ti	PEEK	Kum püskürtme, Ra=3–4 µm	Yüzeyde hafif kararma ve kabarcıklanma oluştu. Birikme yok denecek kadar az.
A6	600	60 (Ar), 3 (H ₂)	3 (Ar)	5	160	600	5	Ti	PEEK	Kum püskürtme, Ra=3–4 µm	Yüzey yanarak siyah görünüm aldı ve kabarcıklar oluştu. Az miktarda Ti birikti
A7	500	70 (Ar), 3 (H ₂)	3 (Ar)	5	160	300	5	Ti	PEEK	Kum püskürtme, Ra=3–4 µm	Yüzey yanarak siyah görünüm aldı ve kabarcıklar oluştu. Çok az miktarda Ti birikti.
A8	700	70 (Ar), 3 (H ₂)	3 (Ar)	5	250	300	5	Ti	PEEK	Kum püskürtme, Ra=3–4 µm	Yüzeyde birikme yok denecek kadar az.
A9	300	70 (Ar), 3 (H ₂)	3 (Ar)	5	250	300	5	Ti	PEEK	Kum püskürtme, Ra=3–4 µm	Yüzeyde birikme yok denecek kadar az.
A10	500	70 (Ar), 3 (H ₂)	3 (Ar)	5	250	300	5	Ti	PEEK	Kum püskürtme, Ra=3–4 µm	Yüzeyde az miktarda Ti kaplama birikti.
A11	500	70 (Ar), 3 (H ₂)	3 (Ar)	5	250	100	5	Ti	PEEK	Kum püskürtme, Ra=3–4 µm	Yüzeyde az miktarda Ti kaplama birikti.
A12	500	70 (Ar), 3 (H ₂)	3 (Ar)	5	250	300	10+10	Ti	PEEK	Kum püskürtme, Ra=3–4 µm	Yüzeyde orta miktarda Ti kaplama birikti.

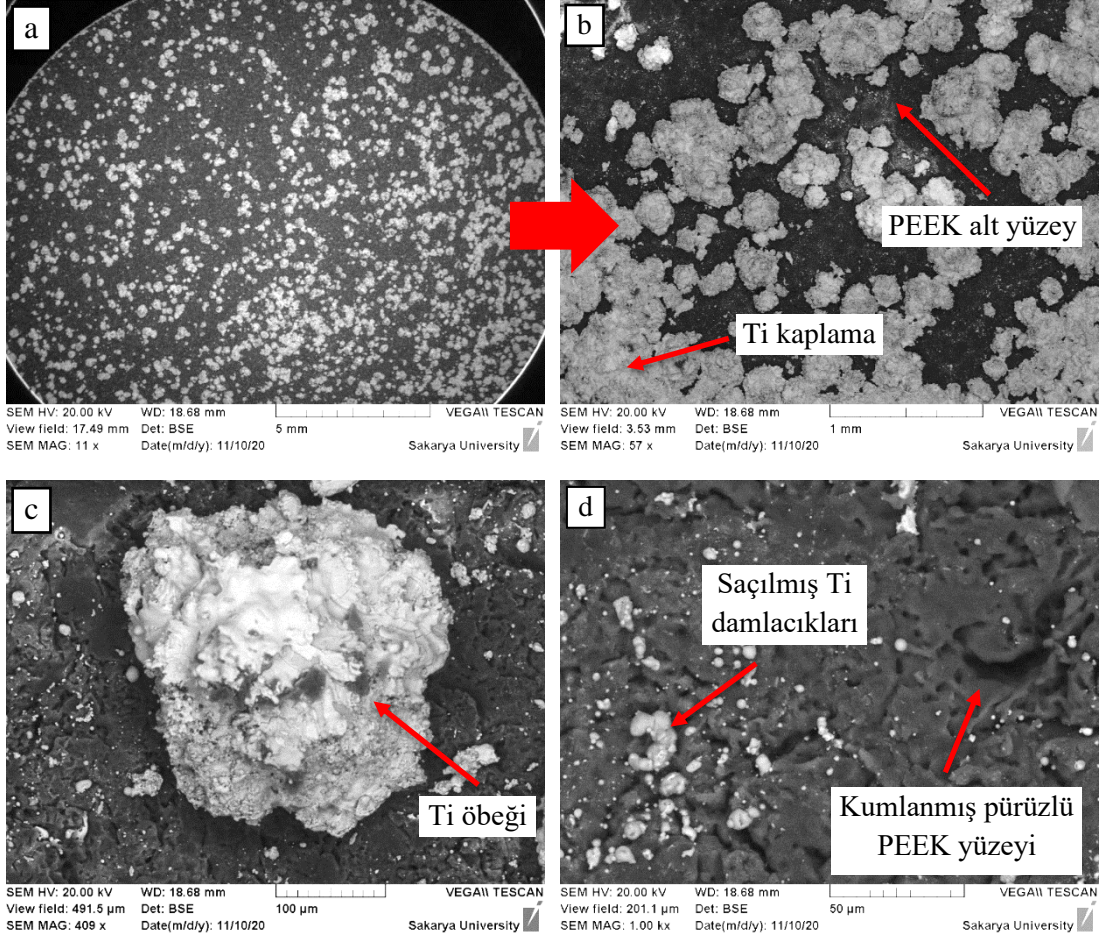
Birinci tur kaplama deney parametreleri incelendiğinde, 70 l_n/min (normal litre / dakika) Ar ve 3 l_n/min H₂ plazma gazları kullanıldığı durumda aşağıdaki çıkarımlar elde edilmiştir:

- Sprey mesafesi 160 mm tutulduğunda yüzeyde yanma oluşmuş, 250 mm’de kaplama birikmeye başlamıştır,
- Robot hızı düşürüldükçe biriken kaplama miktarı artmaktadır,
- Tur sayısı artırıldıkça biriken kaplama miktarı artmaktadır,
- 700 A ve 300 A akım değerlerinde kaplama birikmezken 500 A akım değerinde bir miktar kaplama birikmiştir.

Bu çıkarımlar ışığında kaplama verimini artırmak için aşağıdaki eylemlerin uygulanması planlanmıştır:

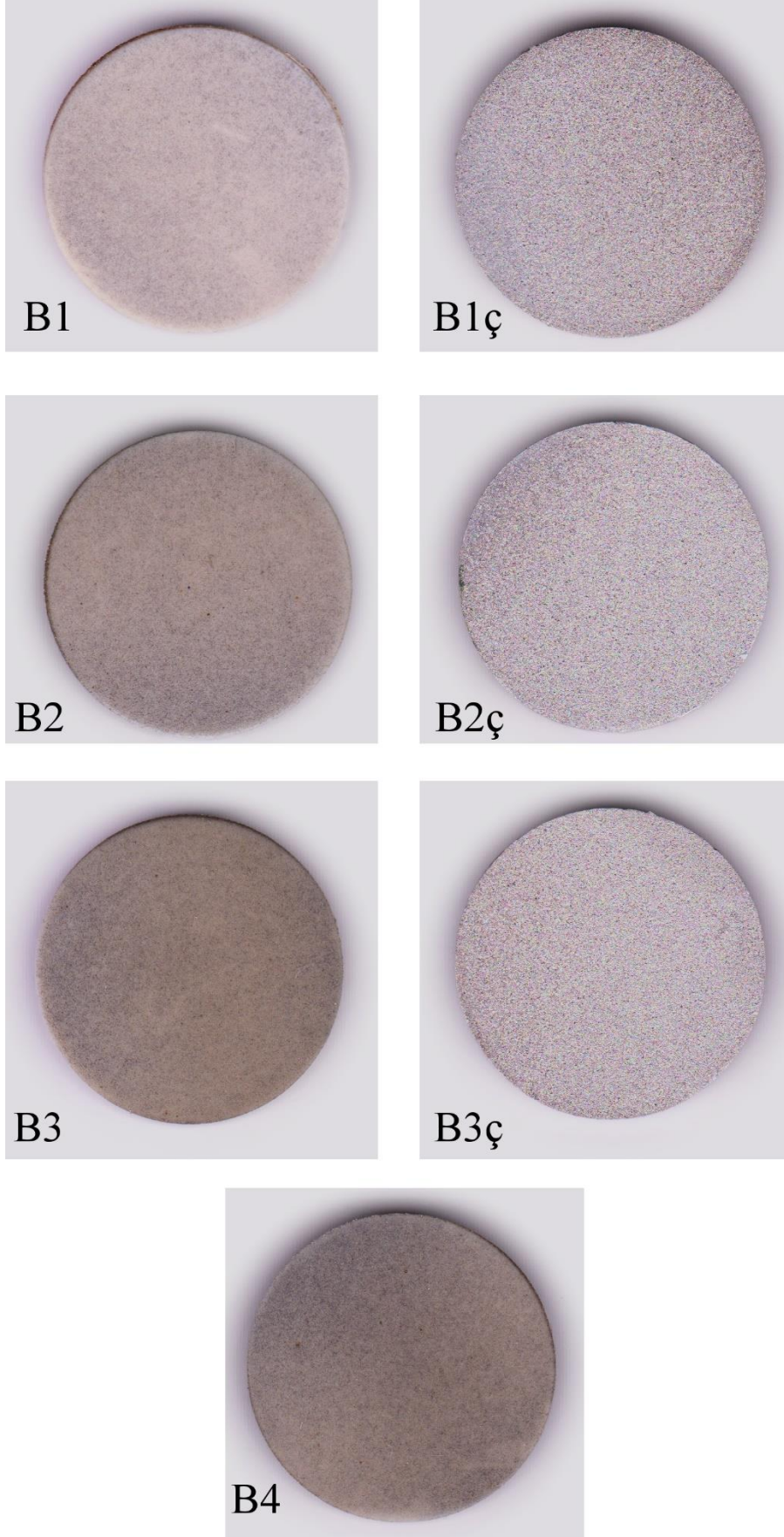
- Düşük verimle gerçekleştirilen kaplamaların SEM altında incelenmesi,
- Kaplama öncesi plazma yüzey aktivasyonu ile ıslanabilirliğin artırılması,
- Daha yüksek disk hızı (%15),
- Daha pürüzlü yüzey (kaba zımpara, kaba kumlama),
- Farklı plazma parametreleri (akım, plazma gazı oranları vb.) denenmesi,
- Optimum mesafenin tayini (250 mm merkez alınarak daha yakın ve daha uzak mesafelerin denenmesi).

A12 kodlu deney numunesinin yüzeyi SEM altında incelenerek düşük kaplama veriminin olası nedenleri tahmin edilmeye çalışılmıştır (Şekil 5.14). SEM fotoğraflarında açık renkli görülen kısımlar biriktirilen Ti kaplama öbekleri ve koyu renkli alanlar ise PEEK numune yüzeyidir. Şekil 5.14a’dan görülebileceği üzere numune yüzeyinin az bir kısmında Ti biriktirilebilmiştir. Ti birikintiler “*splat*” şeklinin almamıştır. Etrafa saçılmış küçük boyutlu Ti damlacıkları ergiyik damlanın çarpma sonrasında numune yüzeyine tutunamayarak saçılıp küçük parçalara ayrılarak döküldüğü izlenimini vermektedir (Şekil 5.14c). Numune yüzeyinin kaplanmayan bölgeleri incelendiğinde kum püskürtme sonrası oluşan pürüzlü yüzeyde fazlaca bir değişim olmadığı görülmüştür. Bu nedenle plazma sprej sırasında numune yüzeyinde önemli miktarda ergime ya da yanma oluşmadığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.14: A12 numaralı deney numunesinin SEM görüntüleri. (a) genel görünüm, (b) Ti kaplama öbekleri, (c) Ti öbeğinin yakından görünümü, (d) açığa kalan kumlanmış PEEK yüzeyi.

İkinci tur kaplama deneylerinde (B grubu) PEEK ve karşılaştırma amaçlı AISI S355 çelik numuneler üzerine 8 farklı parametre seti ile deneme yapılmıştır. Şekil 5.15'te numunelerin bir kısmının makro fotoğrafları yer almaktadır. Tablo 5.6'da kullanılan parametreler ve elde edilen sonuçlar verilmiştir.

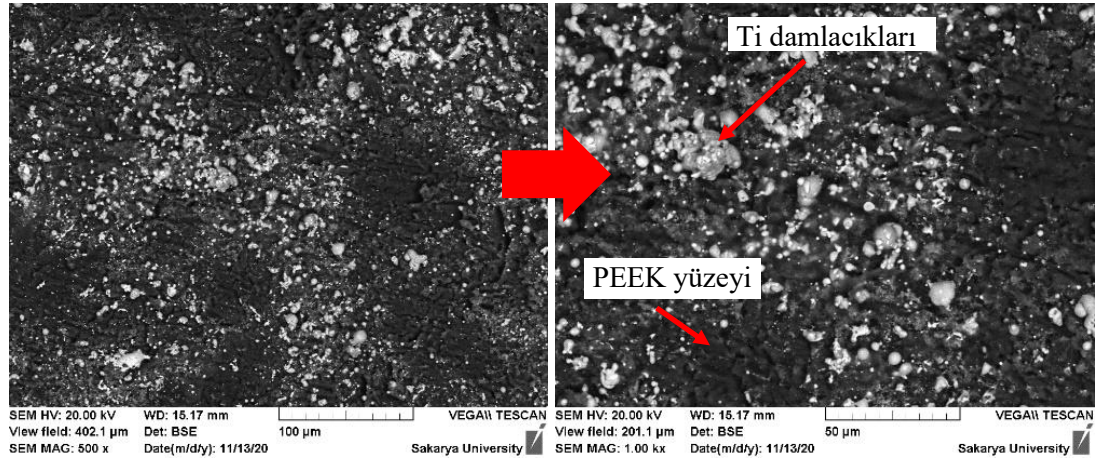


Şekil 5.15: İkinci tur kaplama deneyi numunelerinin makro fotoğrafları.

Tablo 5.6: İkinci tur Ti plazma sprey deney parametreleri ve elde edilen sonuçlar.

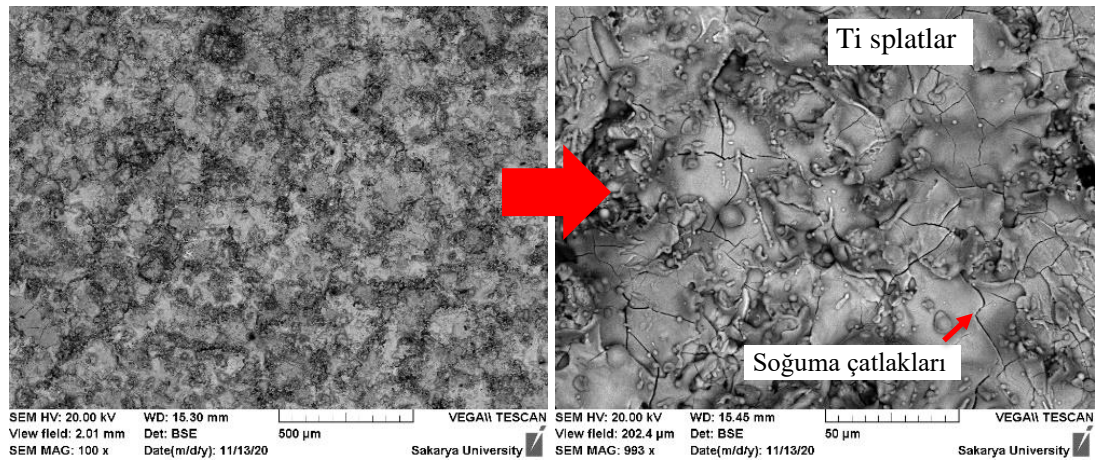
Deney Kodu	Plazma Sprey Parametreleri							Malzeme		Yüzey Ön Hazırlığı	Bulgular ve Sonuç
	Akım (A)	Plazma Gazı (l _n /min)	Taşıyıcı Gaz (l _n /min)	Disk Hızı (%)	Mesafe (mm)	Robot Hızı (mm/s)	Tur	Kaplama Tozu	Altlık		
B1	500	70 (Ar), 3 (H ₂)	3 (Ar)	15	200	300	1	Ti	PEEK	İnce kum püskürtme	Yüzeyde az miktarda Ti kaplama birikti. SEM incelemesinde splat şekilleri oluşmadığı görüldü.
B1ç	500	70 (Ar), 3 (H ₂)	3 (Ar)	15	200	300	1	Ti	Çelik	P500 zımpara	Çelik numune yüzeyinde yüksek miktarda Ti kaplama birikti. Damlacıklar splat şekli almış.
B2	500	70 (Ar), 3 (H ₂)	3 (Ar)	15	200	300	1	Ti	PEEK	Kaba kum püskürtme	Yüzeyde az miktarda Ti kaplama birikti. SEM incelemesinde splat şekilleri oluşmadığı görüldü.
B2ç	500	70 (Ar), 3 (H ₂)	3 (Ar)	15	200	300	1	Ti	Çelik	P500 zımpara	Çelik numune yüzeyinde yüksek miktarda Ti kaplama birikti. Damlacıklar splat şekli almış
B3	600	70 (Ar), 3 (H ₂)	3 (Ar)	15	200	300	1	Ti	PEEK	Kaba kum püskürtme	Yüzeyde az miktarda Ti kaplama birikti. SEM incelemesinde splat şekilleri oluşmadığı görüldü.
B3ç	600	70 (Ar), 3 (H ₂)	3 (Ar)	15	200	300	1	Ti	Çelik	P500 zımpara	Yüzeyde az miktarda Ti kaplama birikti. SEM incelemesinde splat şekilleri oluşmadığı görüldü.
B4	500	70 (Ar), 3 (H ₂)	3 (Ar)	15	200	300	1	Ti	PEEK	Kaba kum püskürtme ve plazma aktivasyonu	Plazma aktivasyonunun kaplama verimine kayda değer etkisi olmadı.
B5	500	70 (Ar), 3 (H ₂)	3 (Ar)	15	200	300	1	Ti	PEEK	P80 zımpara	Çok kaba zımparalanmış pürüzlü yüzeyin kaplama verimine kayda değer etkisi olmadı.

Öncelikle birinci tur kaplama deneylerinde en fazla verimle gerçekleştirilen kaplama parametrelerine benzer bir parametre seti ile ince kumlanmış bir PEEK numune ve ince zımparalanmış bir çelik numune üzerine Ti plazma sprej kaplama deneyi gerçekleştirilmiştir (Tablo 5.6'daki B1 ve B1ç kodlu deneyler). Splat oluşumunu incelemek için tek tur püskürtme yapılmıştır. Makro incelemede PEEK numunenin yüzeyinde çok düşük miktarda birikme gerçekleştiği ve SEM incelemelerinde bu birikintilerin splat şeklini almadığı görülmüştür (Şekil 5.16).



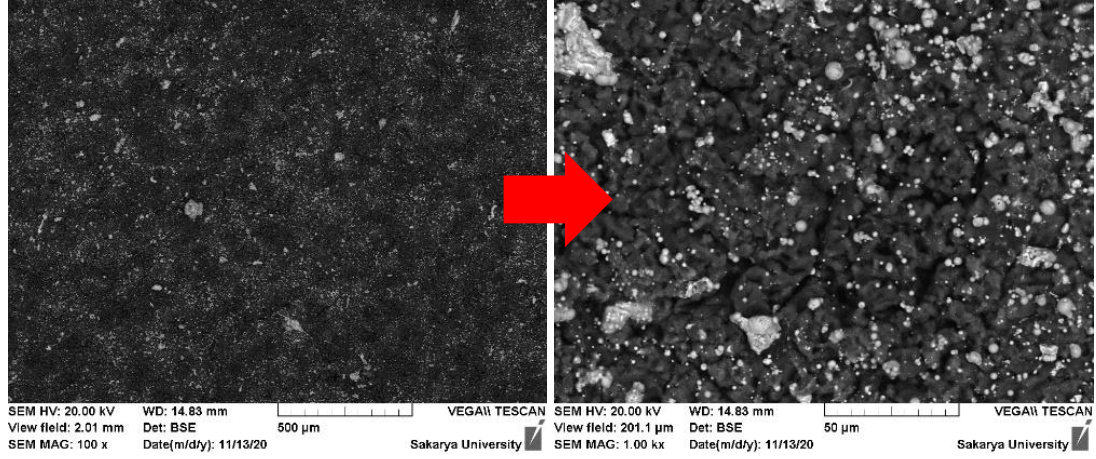
Şekil 5.16: B1 kodlu deney numunesinin SEM görüntüleri.

Çelik numune yüzeyinde ise yüksek miktarda Ti biriktiği gözlenmiştir. Çelik numunenin SEM incelemelerinde Ti damlacıkların yayılarak splat şeklini aldığı ve bir miktar saçıldığı görülmüştür. Numune yüzeyinde damlacık şeklinde saçıntılar ve klasik soğuma çatlakları görülmüştür (Şekil 5.17).



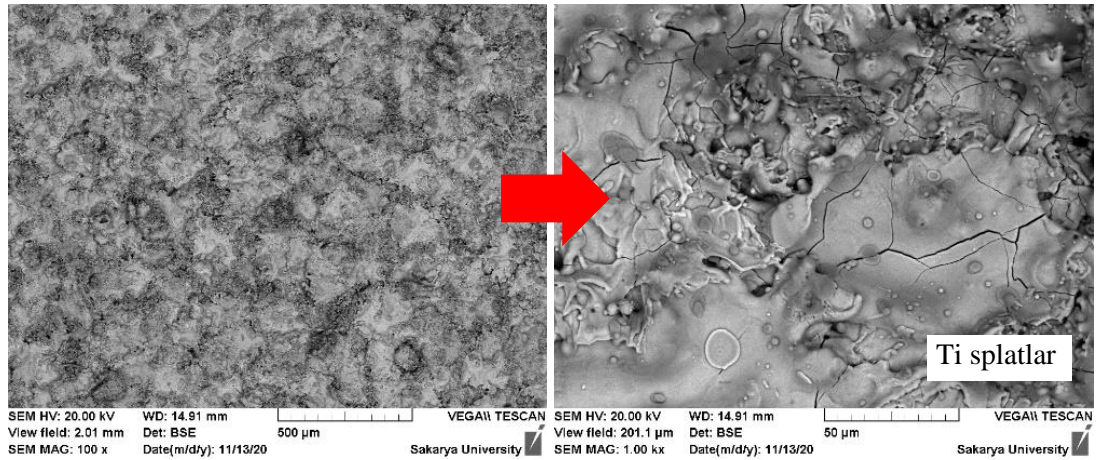
Şekil 5.17: B1ç kodlu deney numunesinin SEM görüntüleri.

B2 kodlu deneyde aynı parametreler kaba kumlanmış bir PEEK numune üzerine uygulanmıştır. Bu deneyde de anlamlı miktarda Ti biriktirilememiştir (Şekil 5.18).



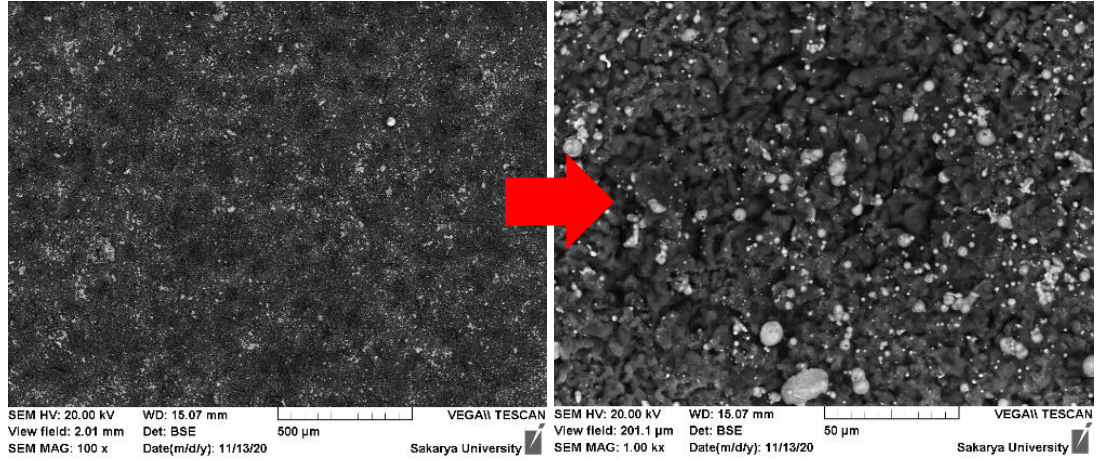
Şekil 5.18: B2 kodlu deney numunesinin SEM görüntüleri.

Karşılaştırma için koyulan çelik numunede ise yine Ti damlacıkların yayılarak splat şeklini aldığı ve bir miktar saçıldığı görülmüştür (Şekil 5.19).

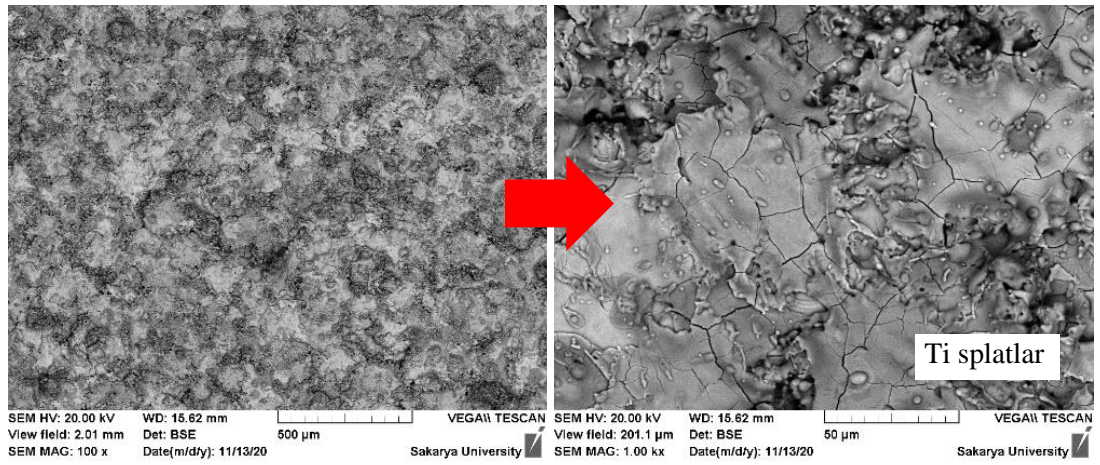


Şekil 5.19: B2ç kodlu deney numunesinin SEM görüntüleri.

B3 ve B3ç kodlu deneyde akım 500 A'den 600 A'e çıkarılmıştır. Yine çelik numunede yüksek miktarda Ti (Şekil 5.21) birikirken PEEK numunede çok az miktarda birikme olmuştur (Şekil 5.20).

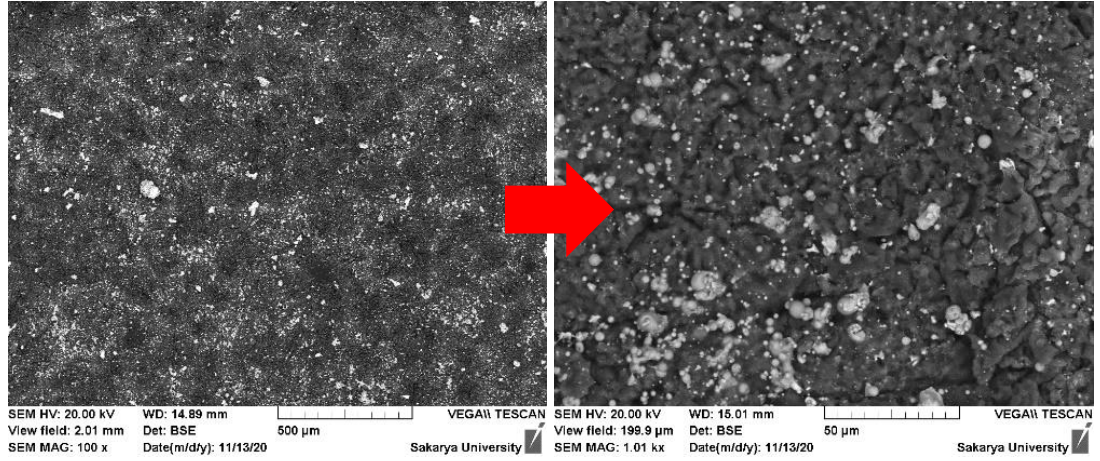


Şekil 5.20: B3 kodlu deney numunesinin SEM görüntüleri.



Şekil 5.21: B3ç kodlu deney numunesinin SEM görüntüleri

B4 kodlu deneyde plazma yüzey aktivasyonu ile PEEK'in ıslanabilirliğinin artırılması denenmiştir. Kaba kumlanmış bir numuneye bir dakika boyunca plazma aktivasyonu uygulanmıştır. Bu deneyde de PEEK yüzeyinde anlamlı miktarda Ti biriktirilememiştir (Şekil 5.22). B5 kodlu deneyde PEEK yüzeyi P80 kum SiC zımpara ile çok kaba şekilde pürüzlendirilmiştir. Ancak bu deneyde de anlamlı miktarda Ti biriktirilememiştir. Bu deneylerde farklı yüzey ön hazırlıkları (ince kumlama, kaba kumlama, çok kaba zımpara, plazma aktivasyonu) ile PEEK yüzeyinde kaplama veriminin artıramadığı görülmüştür.



Şekil 5.22: B4 kodlu deney numunesinin SEM görüntüleri.

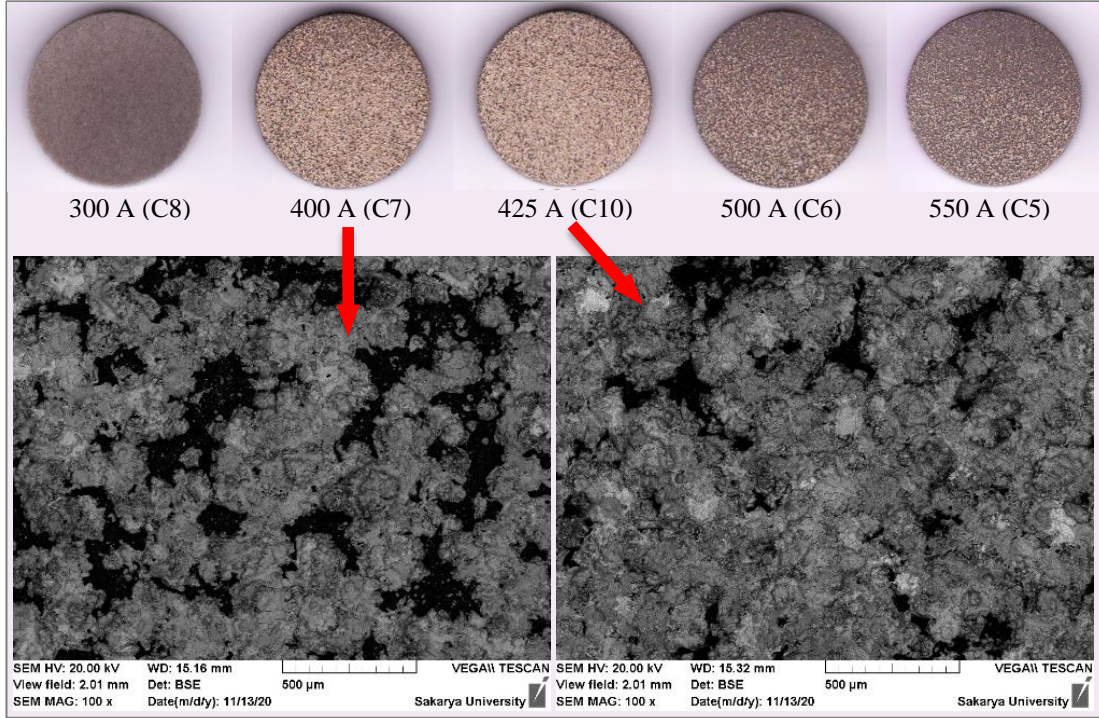
Üçüncü tur kaplama deneylerinde (C grubu) yüzey ön hazırlığı sabit tutularak (kaba kumlama) diğer kaplama parametreleri değiştirilmiştir. Tablo 5.7’de kullanılan parametreler ve elde edilen sonuçlar özetlenmiştir.

C1 kodlu deneyde H_2 plazma gazı kaldırılarak sıcaklığın düşürülmesi amaçlanmıştır. Bu deneyde kaplama veriminin arttığı görülmüştür. C2 kodlu deneyde aynı amaçla Ar gazı artırılmıştır fakat Ar gazının artırılması kaplama verimine etki etmemiştir. C3 ve C4 kodlu deneylerde daha kısa ve daha uzak mesafelerden püskürtme yapılmıştır. 150 mm mesafede çok az birikme gerçekleşirken 300 mm mesafede biriktirme miktarı önemli ölçüde artmıştır. Dolayısıyla bundan sonraki deneyler 300 mm mesafeden gerçekleştirilmiştir.

Tablo 5.7: Üçüncü tur Ti plazma sprey deney parametreleri ve elde edilen sonuçlar.

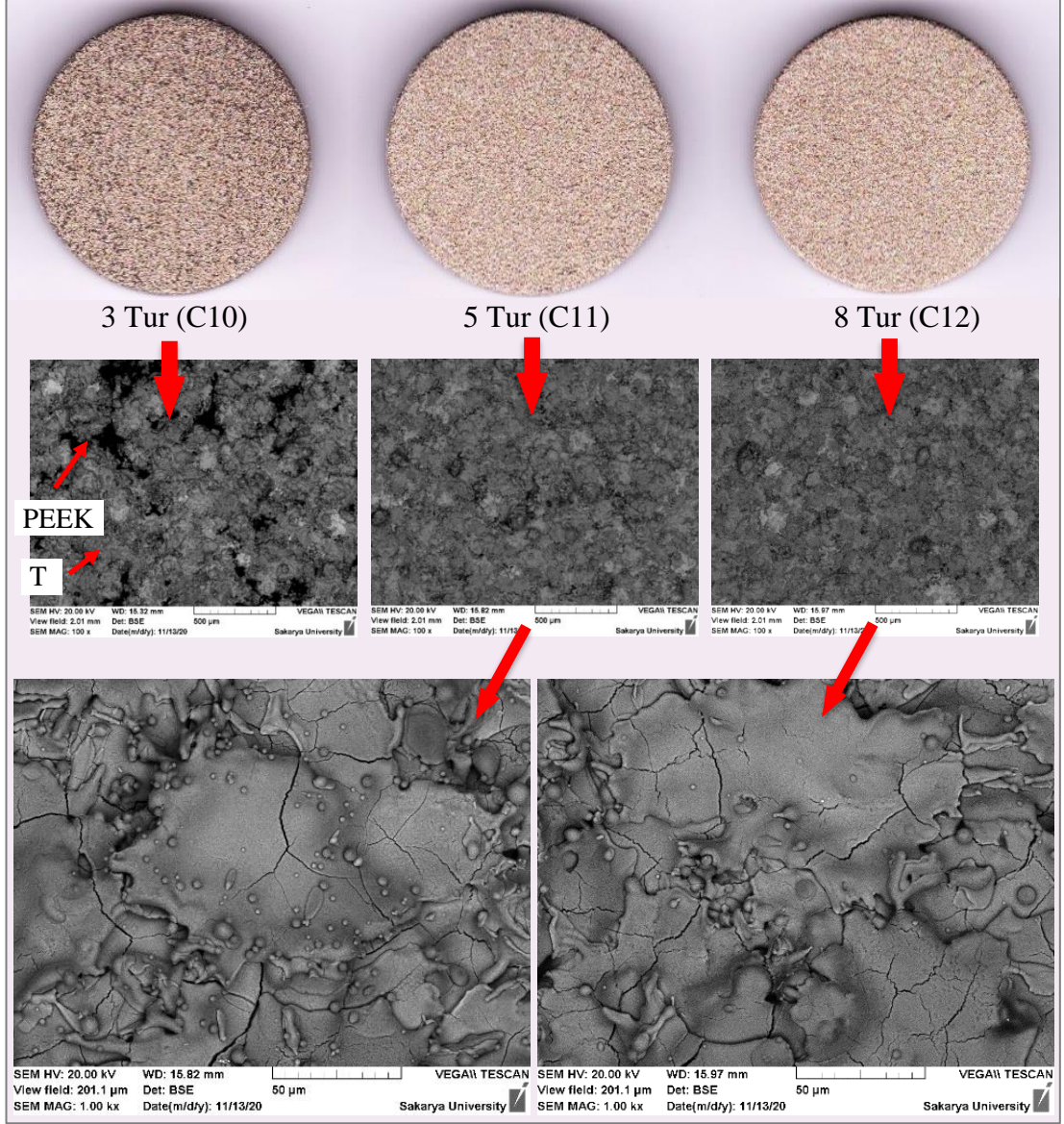
Deney Kodu	Plazma Sprey Parametreleri							Malzeme		Yüzey Ön Hazırlığı	Bulgular ve Sonuç
	Akım (A)	Plazma Gazı (l _n /min)	Taşıyıcı Gaz (l _n /min)	Disk Hızı (%)	Mesafe (mm)	Robot Hızı (mm/s)	Tur	Kaplama Tozu	Altık		
C1	500	50 (Ar)	3 (Ar)	15	200	300	3	Ti	PEEK	Kaba kum püskürtme	H ₂ gazı kaldırılınca biriktirilen kaplama arttı.
C2	500	90 (Ar)	3 (Ar)	10	200	300	3	Ti	PEEK	Kaba kum püskürtme	Ar gazının artırılması ile kayda değer değişim görülmedi.
C3	550	80 (Ar)	3 (Ar)	10	150	300	3	Ti	PEEK	Kaba kum püskürtme	Mesafenin azaltılması ile kaplama veriminde artış görülmedi.
C4	500	50 (Ar)	3 (Ar)	10	300	100	C3'ün üstüne 3 tur	Ti	PEEK	Kaba kum püskürtme	Mesafe 300 mm'ye çıkarılınca biriken kaplama miktarı kayda değer ölçüde arttı.
C5	550	50 (Ar)	3 (Ar)	10	300	100	3	Ti	PEEK	Kaba kum püskürtme	Bir miktar kaplama birikti.
C6	500	50 (Ar)	3 (Ar)	10	300	100	3	Ti	PEEK	Kaba kum püskürtme	Bir miktar kaplama birikti.
C7	400	50 (Ar)	3 (Ar)	10	300	100	3	Ti	PEEK	Kaba kum püskürtme	Akım 500A'den 400A'ye düşürülünce biriken kaplama miktarı arttı.
C8	300	50 (Ar)	3 (Ar)	10	300	100	3	Ti	PEEK	Kaba kum püskürtme	Akım 500A'den 300A'ye düşürülünce biriken kaplama miktarı azaldı.
C9	400	50 (Ar). 1 (H ₂)	3 (Ar)	10	300	100	3	Ti	PEEK	Kaba kum püskürtme	H ₂ gazı eklenince biriken kaplama miktarı azaldı.
C10	425	50 (Ar)	3 (Ar)	10	300	100	3	Ti	PEEK	Kaba kum püskürtme	Akım 400A'den 425A'ye çıkarınca biriken kaplama miktarı arttı.
C11	425	50 (Ar)	3 (Ar)	10	300	100	5	Ti	PEEK	Kaba kum püskürtme	Tur sayısı artırılınca biriken kaplama miktarı artarak yüzeyin tamamı kaplandı.
C12	425	50 (Ar)	3 (Ar)	10	300	100	8	Ti	PEEK	Kaba kum püskürtme	Yüzeyi tamamen kaplayan kaplamanın kalınlığı arttı.

C5, C6, C7, C8, C10 kodlu deneylerde diğere parametreler sabit tutularak sırasıyla 550, 600, 400, 300, 425 A akım değereeri ile kaplamalar gerçekteştirilmiştir. Bu deneyler sonucunda maksimum kaplama verimi 425 A’de elde edilmiştir. (Şekil 5.23)



Şekil 5.23 : Akıma göre kaplama veriminin değışimi.

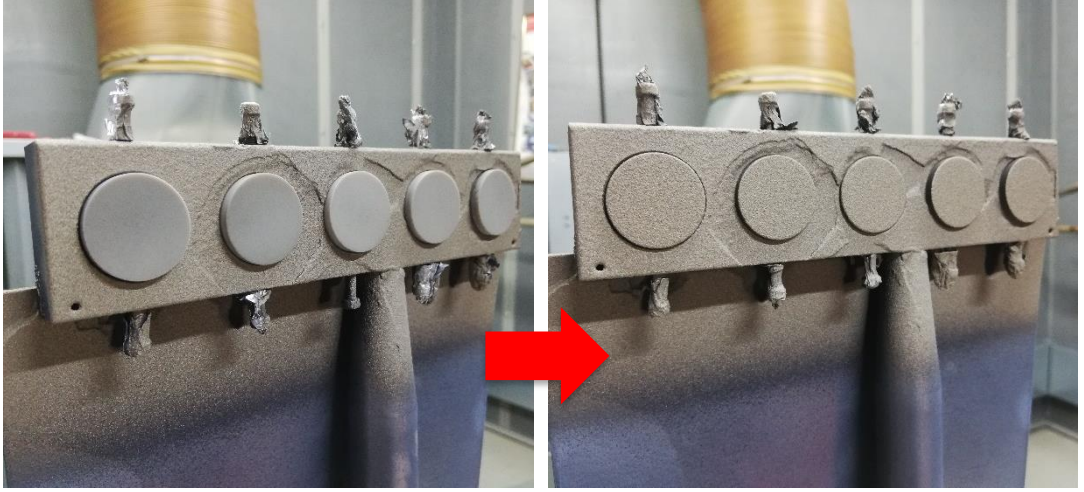
C11 ve C12 kodlu deneylerde 425 A’de tur sayısı 5 ve 8’e çıkarılmıştır. Her iki deneyde de numune yüzeyi tamamen kaplanabilmiştir (Şekil 5.24). 5 turda oluşan kaplama kalınlığı yaklaşık 190 μm iken 7 turda oluşan kaplama kalınlığı yaklaşık 290 μm olarak ölçülmüştür. Tur sayısı arttıkça kaplama veriminin artmasının nedeni, ilk aşamada ince bir Ti katmanı oluştuktan sonra Ti yüzeyi üstüne yapılan kaplama veriminin daha yüksek olmasıdır.



Şekil 5.24: Tur sayısına göre kaplamanın değişimi.

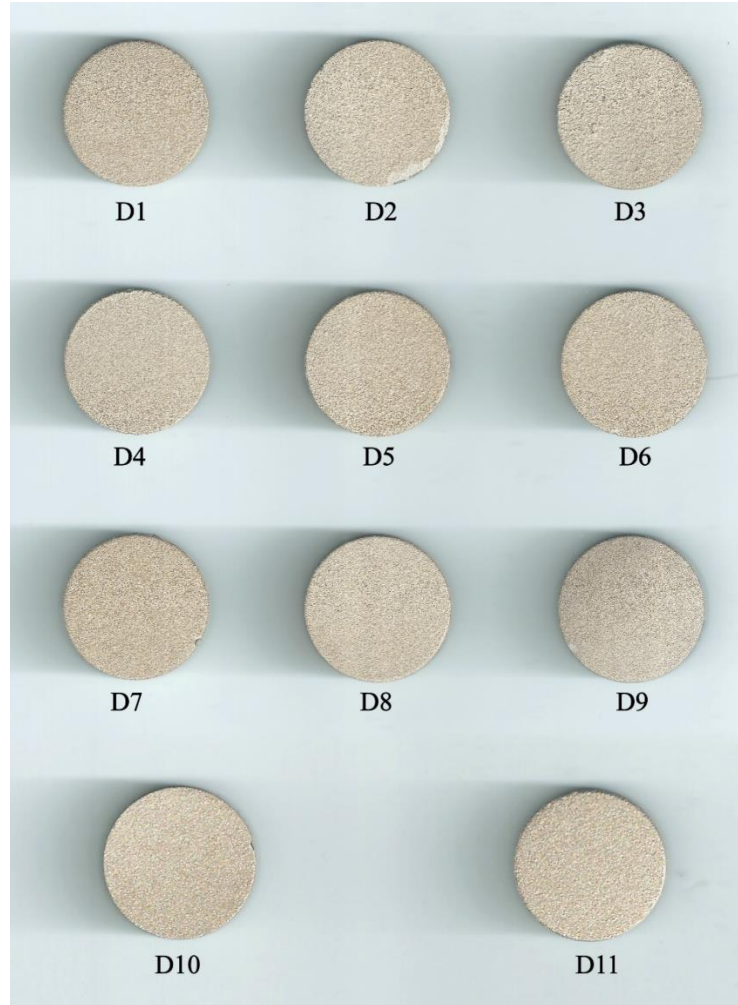
5.4.2 Ti Plazma Sprey Kaplamaların Optimizasyonu

Ti plazma sprej numunelerinde (D grubu) her parametre seti için 1 adet mikroyapı inceleme numunesi ve 4 adet çekme numunesi kaplanmıştır (Şekil 5.25).



Şekil 5.25: Kaplama öncesi ve kaplama sonrası deney numuneleri (1 set).

Şekil 5.26’da her parametre setinden birer adet numunenin makro fotoğrafı yer almaktadır. Tüm numunelerin yüzeyi tamamen kaplanmıştır.



Şekil 5.26: Ti kaplama numuneleri.

Ti kaplama numuneleri plazma akımı (Tablo 5.8), püskürtme mesafesi (Tablo 5.9), altlık ve yüzey hazırlığına göre (Tablo 5.10) üç gruba ayrılarak karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Grup içerisindeki değişken parametreler kalın italik yazı tipi ile belirtilmiştir.

Tablo 5.8: Plazma akımına göre ayrılan 1. Ti kaplama grubu parametreleri.

Deney Kodu	Plazma Sprey Parametreleri							Malzeme		Yüzey Ön Hazırlığı
	<i>Akım (A)</i>	Plazma Gazı (l _n /min)	Taşıyıcı Gaz (l _n /min)	Disk Hızı (%)	Mesafe (mm)	Robot Hızı (mm/s)	Tur	Kaplama Tozu	Altlık	
D1	425	50 (Ar)	3 (Ar)	10	300	100	8	Ti	PEEK	Kaba kum püskürtme
D2	450	50 (Ar)	3 (Ar)	10	300	100	8	Ti	PEEK	Kaba kum püskürtme
D3	475	50 (Ar)	3 (Ar)	10	300	100	8	Ti	PEEK	Kaba kum püskürtme

Tablo 5.9: Püskürtme mesafesine göre ayrılan 2. Ti kaplama grubu parametreleri.

Deney Kodu	Plazma Sprey Parametreleri							Malzeme		Yüzey Ön Hazırlığı
	Akım (A)	Plazma Gazı (l _n /min)	Taşıyıcı Gaz (l _n /min)	Disk Hızı (%)	<i>Mesafe (mm)</i>	Robot Hızı (mm/s)	Tur	Kaplama Tozu	Altlık	
D1	425	50 (Ar)	3 (Ar)	10	300	100	8	Ti	PEEK	Kaba kum püskürtme
D6	425	50 (Ar)	3 (Ar)	10	325	100	8	Ti	PEEK	Kaba kum püskürtme
D7	425	50 (Ar)	3 (Ar)	10	350	100	8	Ti	PEEK	Kaba kum püskürtme

Tablo 5.10: Altlık malzemesi ve yüzey hazırlığına göre ayrılan 3. Ti kaplama grubu parametreleri.

Deney Kodu	Plazma Sprey Parametreleri							Malzeme		Yüzey Ön Hazırlığı
	Akım (A)	Plazma Gazı (l _n /min)	Taşıyıcı Gaz (l _n /min)	Disk Hızı (%)	Mesafe (mm)	Robot Hızı (mm/s)	Tur	Kaplama Tozu	Altlık	
D1	425	50 (Ar)	3 (Ar)	10	300	100	8	Ti	PEEK	Kaba kum püskürtme
D4	425	50 (Ar)	3 (Ar)	10	300	100	8	Ti	PEEK	İnce kum püskürtme
D10	425	50 (Ar)	3 (Ar)	10	300	100	8	Ti	PEEK	Çok ince zımpara
D8	425	50 (Ar)	3 (Ar)	10	300	100	8	Ti	CFR-PEEK	Kaba kum püskürtme
D9	425	50 (Ar)	3 (Ar)	10	300	100	8	Ti	CFR-PEEK	İnce kum püskürtme
D11	425	50 (Ar)	3 (Ar)	10	300	100	8	Ti	CFR-PEEK	Çok ince zımpara
D5	425	50 (Ar)	3 (Ar)	10	300	100	8	Ti	PEEK	Kaba kum püskürtme + Plazma aktivasyonu

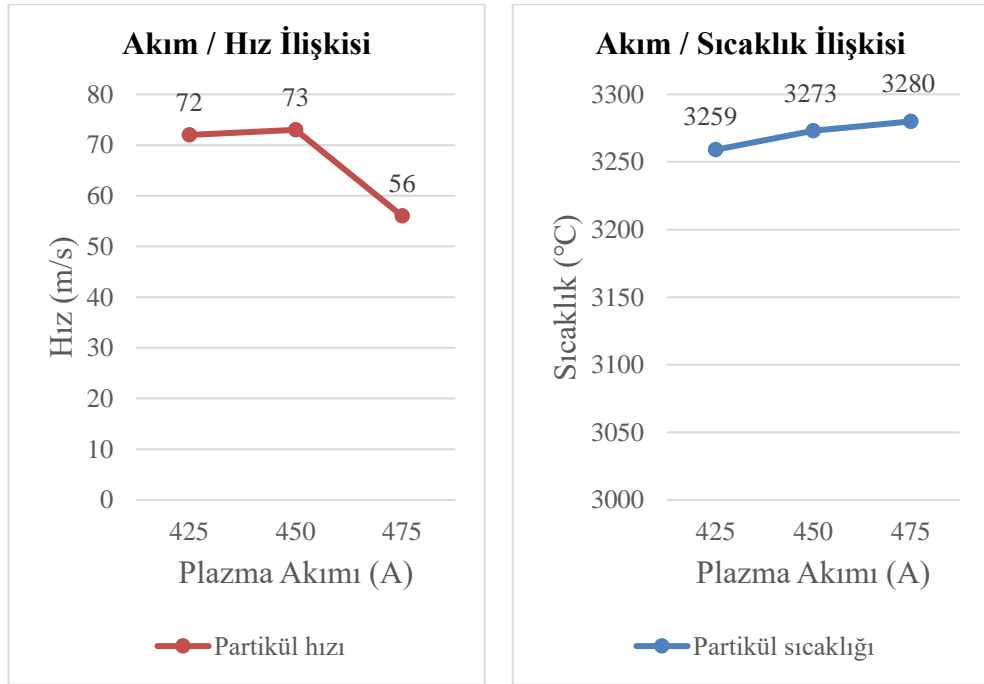
5.4.2.1 Plazma Akımının Ti Kaplama Özelliklerine Etkisi

300 mm püskürtme mesafesinde üç farklı plazma akımı kullanılarak (425, 450, 475 A) kaplama tozu partiküllerinin püskürtme mesafesi sonunda ulaştıkları hız ve sıcaklıkları ve oluşan kaplamaların karakteristik özellikleri (pürüzlülük, kalınlık, mukavemet) Tablo 5.11’de gösterilmiştir.

Tablo 5.11: Partikül parametreleri ve kaplama özelliklerinin plazma akımına göre değişimi.

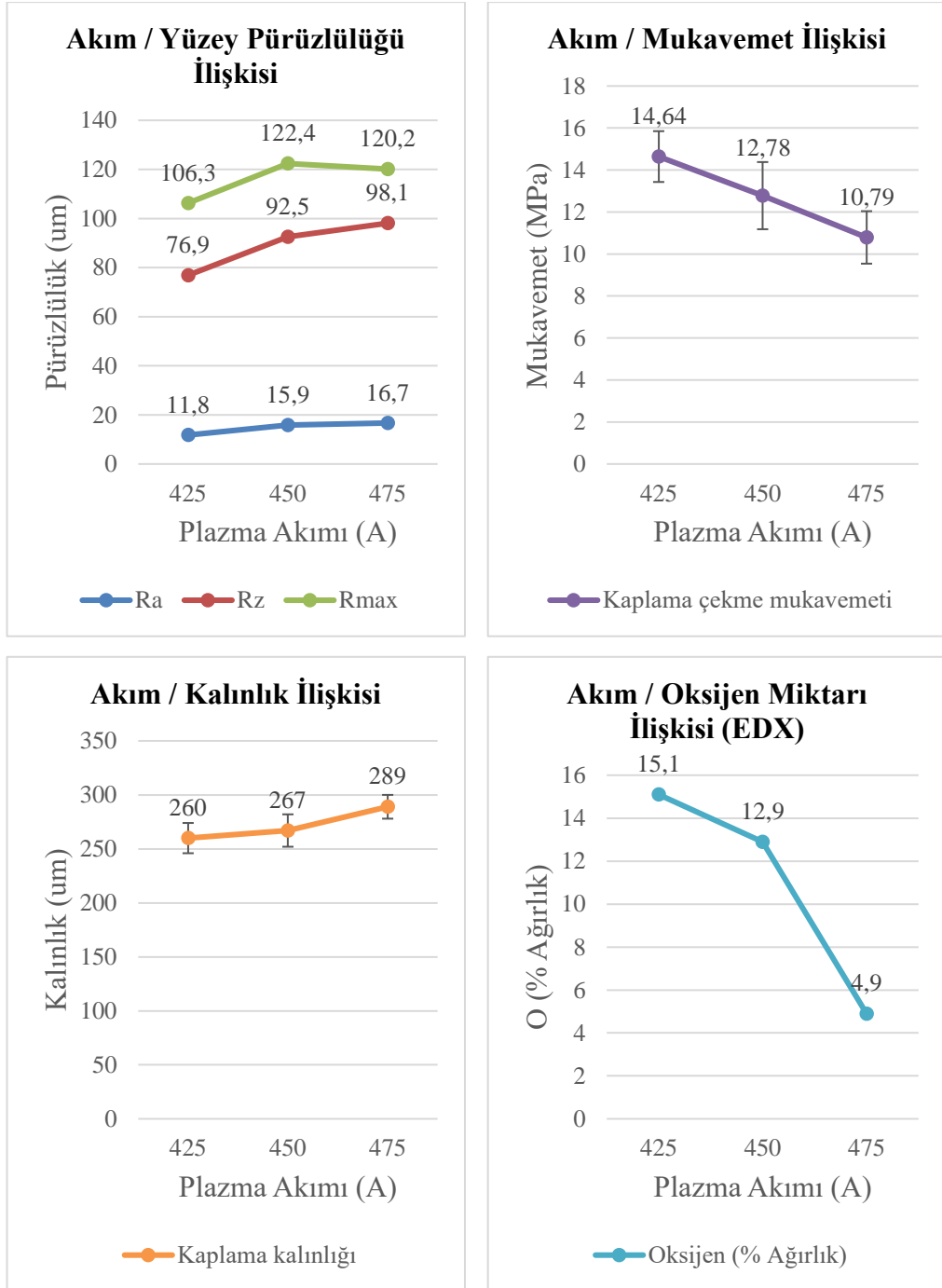
Deney Kodu	Değişken Parametre	Partikül Özellikleri		Kaplama Özellikleri		
	Akım (A)	Sıcaklık (°C)	Hız (m/s)	Mukavemet (MPa)	Pürüzlülük (μm)	Kalınlık (μm)
D1	425	3259	72	14,64 \pm 1,21	Ra = 11,8 Rz = 76,9 Rmax = 106,3	260 \pm 14
D2	450	3273	73	12,78 \pm 1,6	Ra = 15,9 Rz = 92,5 Rmax = 122,4	267 \pm 15
D3	475	3280	56	10,79 \pm 1,25	Ra = 16,7 Rz = 98,1 Rmax = 120,2	289 \pm 11

Akımın artırılması ile partikül sıcaklığının arttığı, partikül hızının ise akım 425 A'den 450 A'ye çıkarıldığında bir miktar arttığı, 475 A'de ise azaldığı görülmüştür. Bunun nedeninin belirli bir amperden sonra partiküllerin türbülansa girerek hızlarının yavaşlaması olabileceği düşünülmüştür (Şekil 5.27).



Şekil 5.27: Plazma akımı ve Ti partikül parametrelerinin ilişkisi.

Akımın artırılması ile mukavemetin azaldığı, kaplama kalınlığının ve yüzey pürüzlülüğünün arttığı ve EDX alan analizinden hesaplanan ortalama oksijen içeriğinin azaldığı görülmüştür (Şekil 5.28).



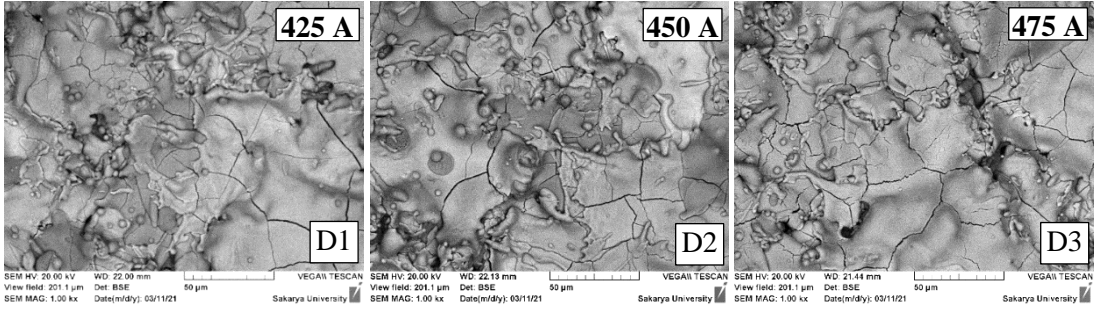
Şekil 5.28: Plazma akımı ve Ti kaplama özelliklerinin ilişkisi.

Ayrıca 425 A plazma akımı ile üretilen D1 kodlu numunenin kaplaması homojen görümlü iken, sırasıyla 450 A ve 475 A ile üretilen D2 ve D3 kodlu numunelerde (D3'te daha belirgin olmak üzere) kaplamada makro boyutta düzensizlikler (kabarcık ve çukurlar) meydana gelmiştir (Şekil 5.29).



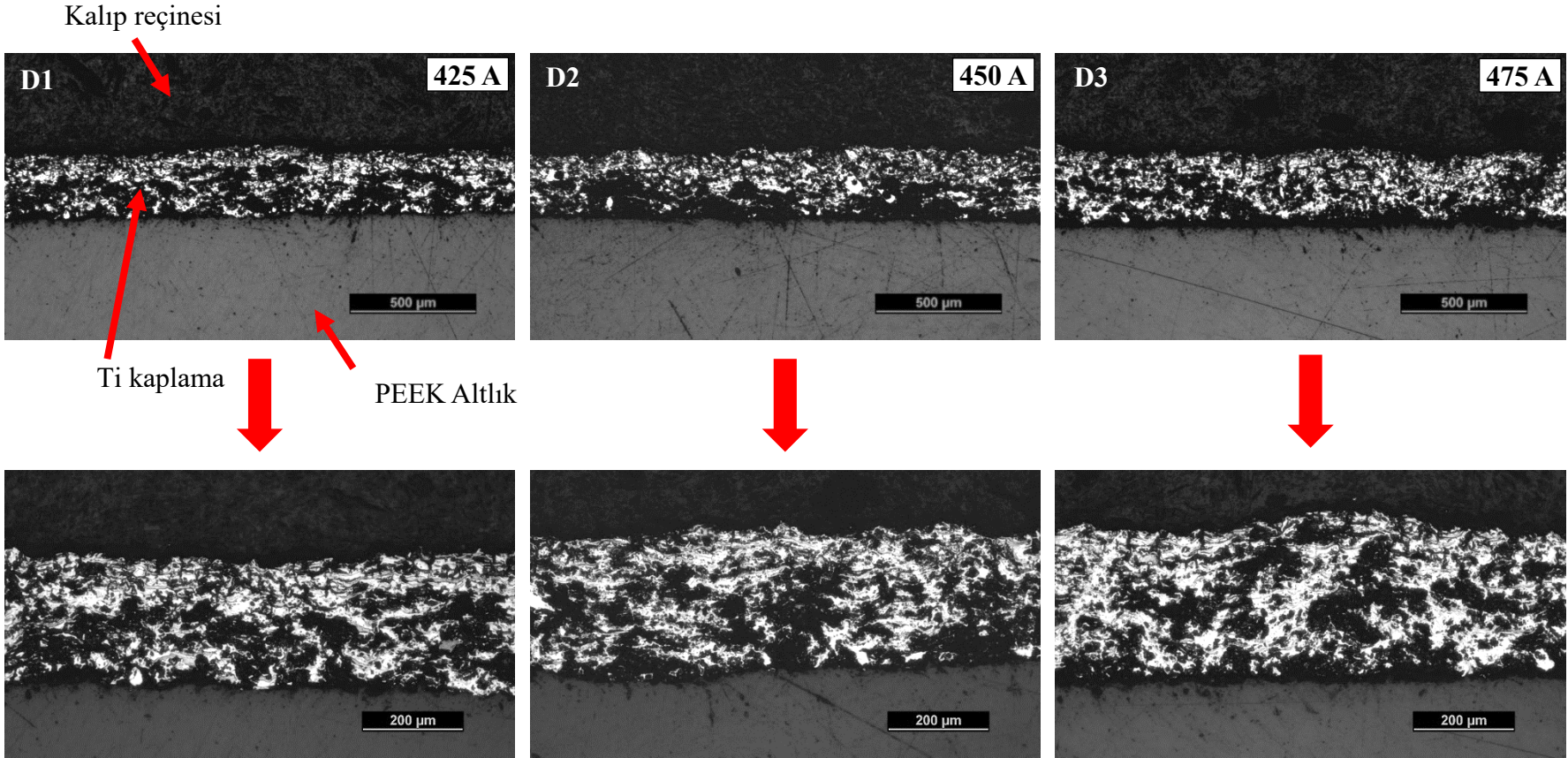
Şekil 5.29: 1. Ti kaplama grubu numunelerinin (D1, D2 ve D3) makro görüntüleri

1. Ti kaplama grubu numunelerinin kaplama üst yüzeyinden çekilen SEM görüntüleri Şekil 5.30'de yer almaktadır. SEM fotoğraflarında üç numunede de taneciklerin tamamen ergiyerek yüzeye yayıldığı ve bir miktar saçıldığı görülmüştür. Plazma sprey kaplamalarda klasik olarak görülen soğuma çatlakları göze çarpmaktadır.



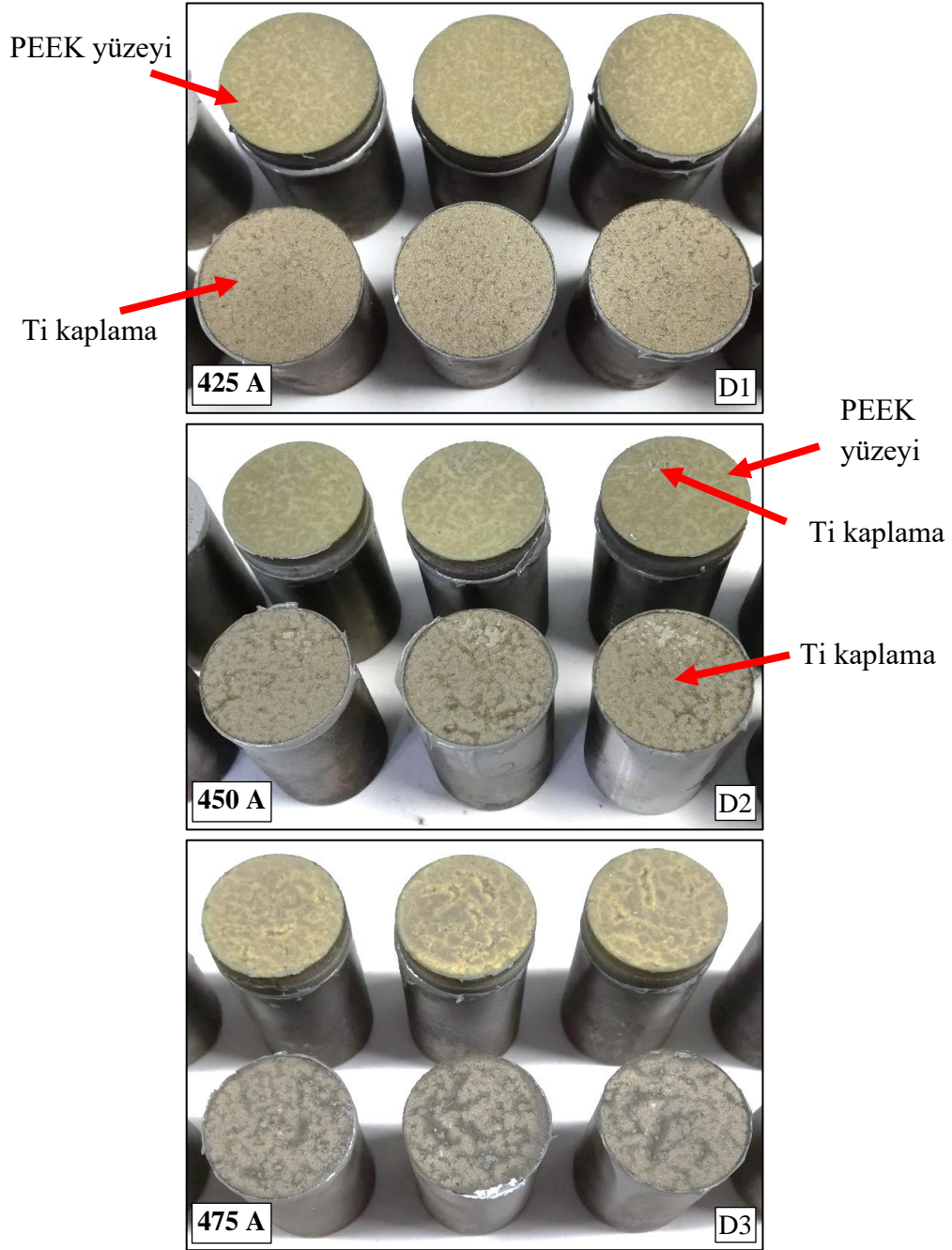
Şekil 5.30: 1. Ti kaplama grubu numunelerinin (D1, D2 ve D3) kaplama üst yüzeyi SEM görüntüleri

1. Ti kaplama grubu numunelerinin kesit görüntüleri Şekil 5.31'de gösterilmiştir. Akım arttıkça kaplama kalınlığı artmakla birlikte kesit görünümleri benzerdir.



Şekil 5.31: 1. Ti kaplama grubu numunelerinin (D1, D2 ve D3) kesit görüntüleri.

Şekil 5.32’de 1. Ti kaplama grubu numunelerinin çekme testleri sonrası kırık yüzeyleri yer almaktadır. En yüksek çekme mukavemetini gösteren D1 kodlu numunede ayrılmanın tamamen kaplama – altlık arayüzeyinde meydana geldiği görülmüştür (%100 adezyon hasarı). D2 ve D3 kodlu numunelerde ise yer yer kaplama içerisinde kırılmalar olduğu görülmüştür (kaplamanın adezyon – kohezyon karma hasarı).



Şekil 5.32: 1. Ti kaplama grubu numunelerinin (D1, D2 ve D3) çekme testleri sonrası ayrılma yüzeyleri.

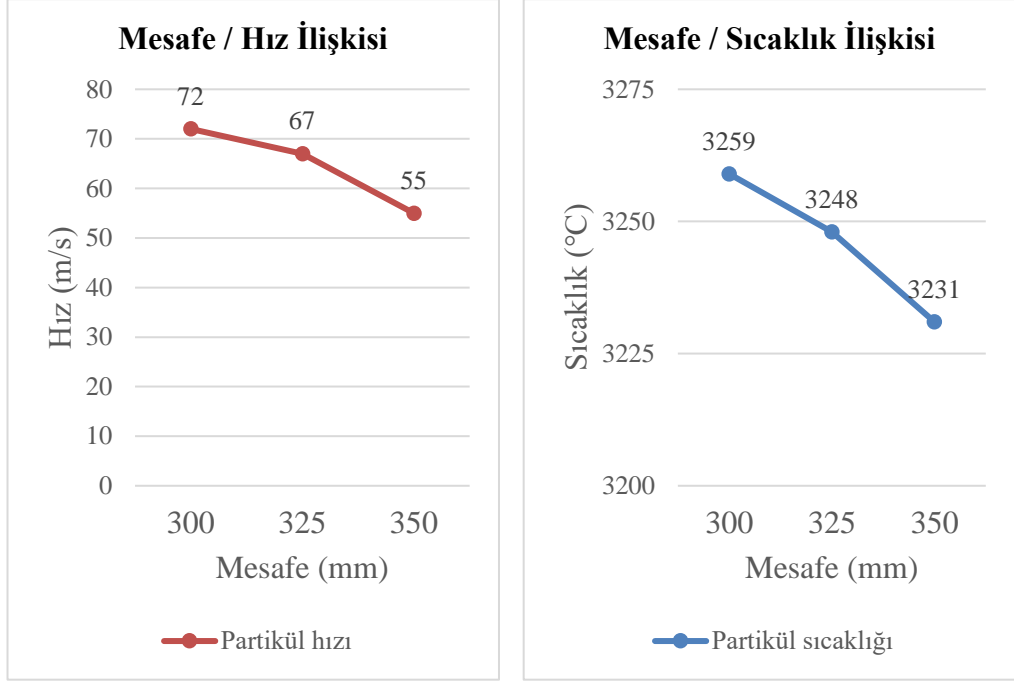
5.4.2.2 Püskürtme Mesafesinin Ti Kaplama Özelliklerine Etkisi

425 A plazma akımında üç farklı püskürtme mesafesi kullanılarak (300, 325, 350 mm) kaplama tozu partiküllerinin püskürtme mesafesi sonunda ulaştıkları hız ve sıcaklıkları ve biriktirilen kaplamaların karakteristik özellikleri (pürüzlülük, kalınlık, mukavemet) Tablo 5.12’de gösterilmiştir.

Tablo 5.12: Parçacık ve kaplama özelliklerinin püskürtme mesafesine göre değişimi.

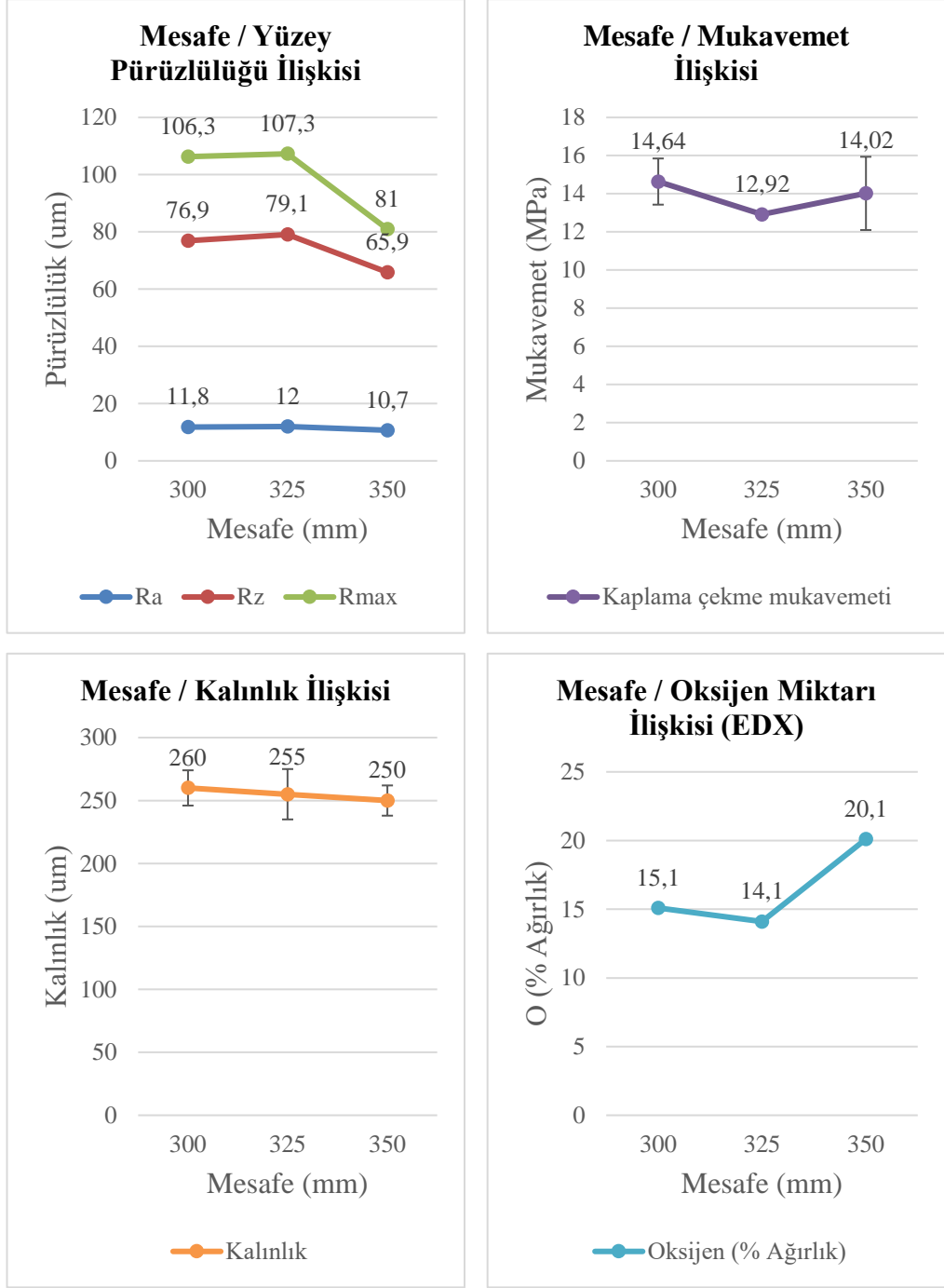
Deney Kodu	Değişken Parametre	Partikül Özellikleri		Kaplama Özellikleri		
	Mesafe (mm)	Sıcaklık (°C)	Hız (m/s)	Mukavemet (MPa)	Pürüzlülük (µm)	Kalınlık (µm)
D1	300	3259	72	14,64 ± 1,21	Ra = 11,8 Rz = 76,9 Rmax = 106,3	260 ± 14
D6	325	3248	67	12,92 ± 0,07	Ra = 12,0 Rz = 79,1 Rmax = 107,3	255 ± 20
D7	350	3231	55	14,02 ± 1,92	Ra = 10,7 Rz = 65,9 Rmax = 81,0	250 ± 12

Mesafenin artırılması ile birlikte kaplama tozu partiküllerinin altlık yüzeyine ulaştıkları andaki sıcaklıkları ve hızları düşmüştür (Şekil 5.33).



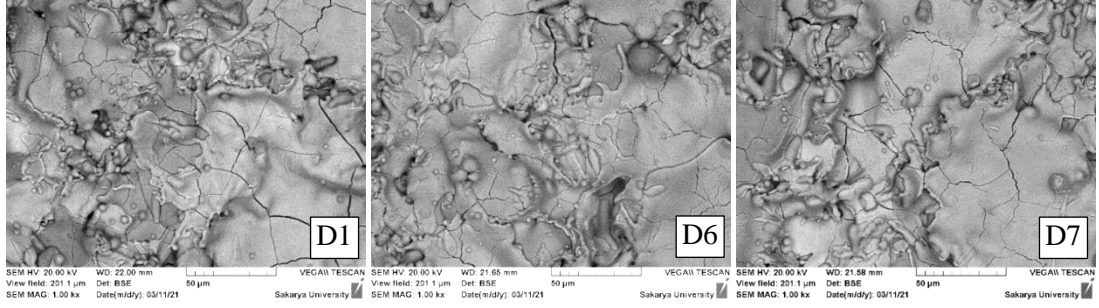
Şekil 5.33: Püskürtme mesafesi ve partikül parametrelerinin ilişkisi.

En yüksek mukavemet 300 mm mesafede elde edilmekle beraber mukavemet değerleri birbirine çok yakın bulunmuştur. Kaplama kalınlıkları mesafe arttıkça azalmıştır. Yüzey pürüzlülükleri 300 ve 325 mm’de benzer değerlerdeyken 350 mm’de düşmeye başlamıştır. EDX alan analizinden hesaplanan ortalama oksijen içeriği ise 300 ve 325 mm püskürtme mesafelerinde birbirine yakın iken 350 mm’de artmıştır (Şekil 5.34).



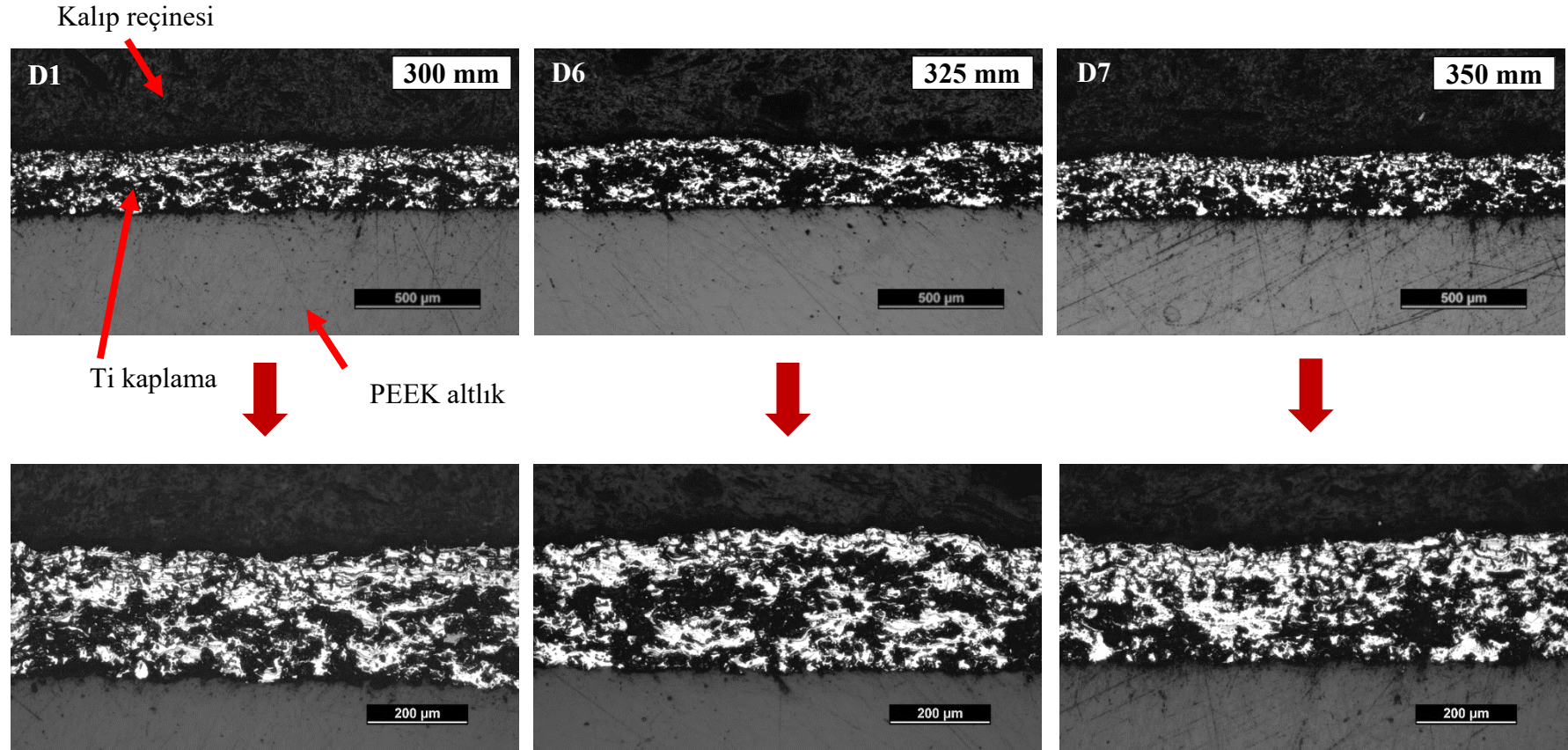
Şekil 5.34: Püskürtme mesafesi ve kaplama özelliklerinin ilişkisi.

2. Ti kaplama grubu numunelerinin kaplama üst yüzeylerinden çekilen SEM görüntüleri Şekil 5.35'te yer almaktadır. Bu numunelerin SEM fotoğraflarında da taneciklerin ergiyerek yüzeye yayıldığı ve bir miktar saçıldığı görülmüştür.



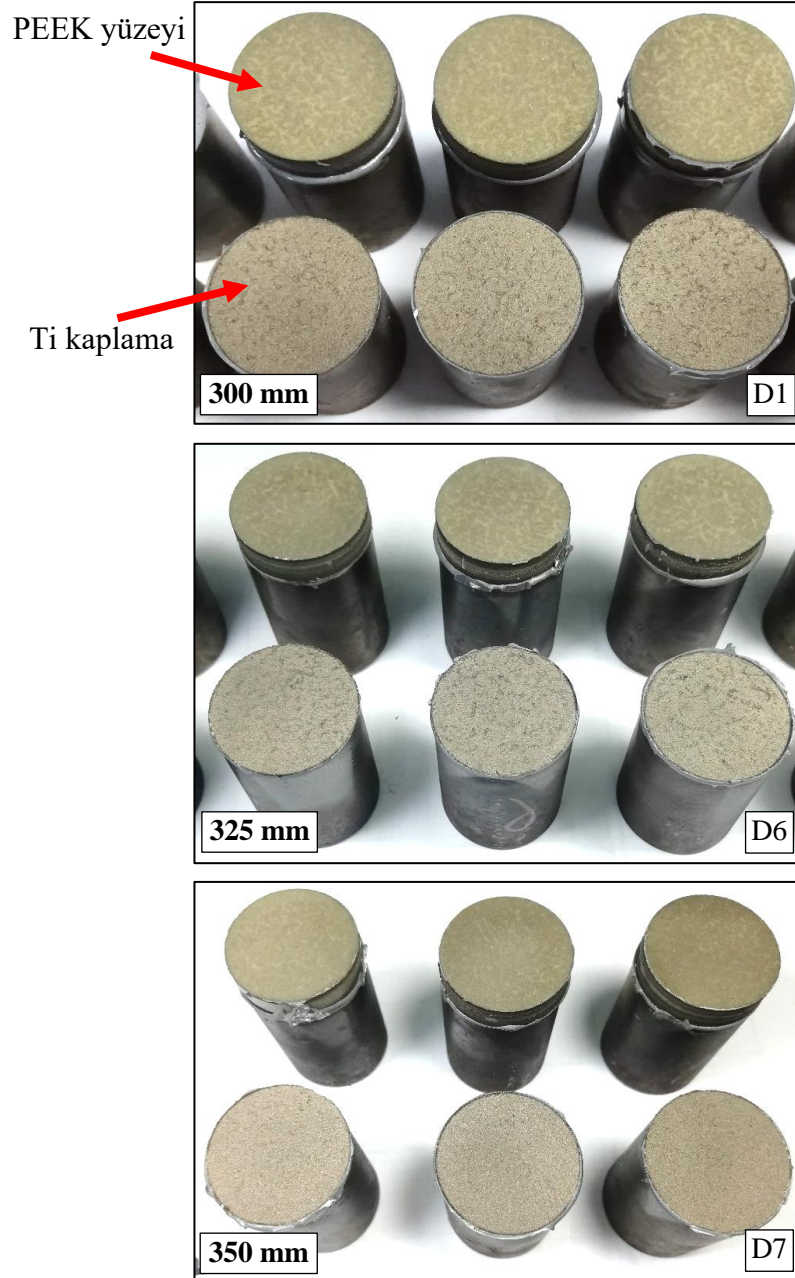
Şekil 5.35: 2. Ti kaplama grubu numunelerinin (D1, D6 ve D7) SEM görüntüleri

2. Ti kaplama grubu numunelerinin kesit görüntüleri Şekil 5.36'da yer almaktadır. Kesit görüntüleri birbirine benzer olup porozite miktarları birbirine yakındır.



Şekil 5.36: 2. Ti kaplama grubu numunelerinin (D1, D6 ve D7) kesit görüntüleri.

Çekme testleri sonrası oluşan ayrılma yüzeyleri Şekil 5.37’de yer almaktadır. Numunelerin tamamında ayrılma kaplama – altlık ara yüzeyinden gerçekleşmiştir (adezyon hasarı).



Şekil 5.37: 2. Ti kaplama grubu numunelerinin (D1, D6 ve D7) ayrılma yüzeyleri

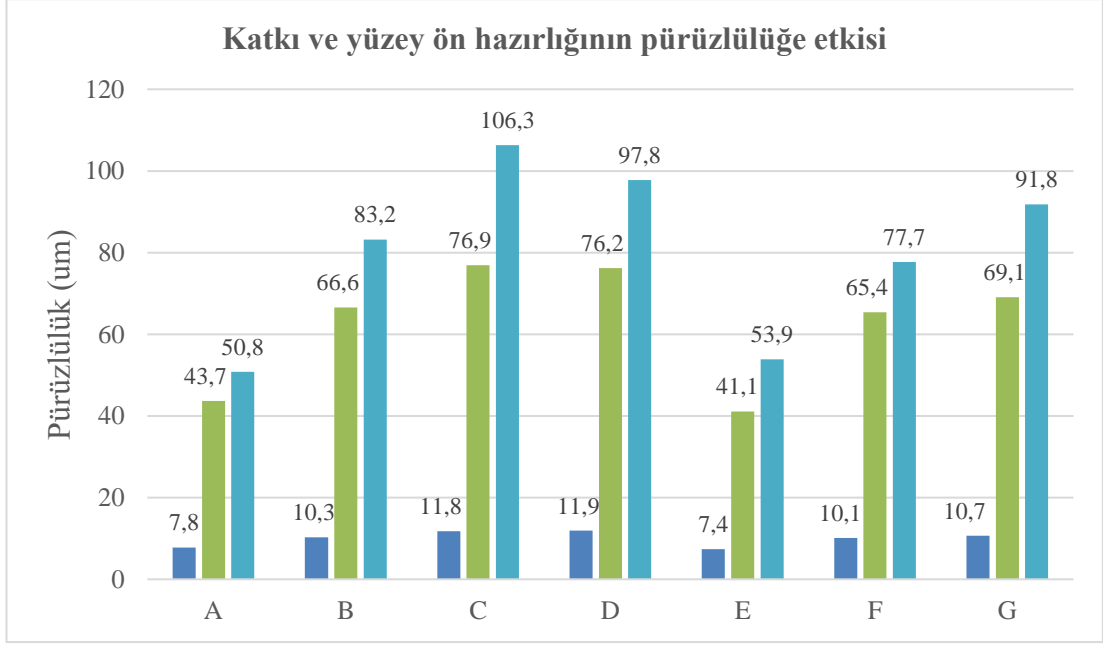
5.4.2.3 Karbon Fiber Katkısı ve Farklı Yüzey Hazırlıklarının Ti Kaplama Özelliklerine Etkisi

Ti kaplama özelliklerinin PEEK ve CFR-PEEK altlık malzemeleri ve farklı yüzey ön hazırlıklarına göre değişimi Tablo 5.13'te gösterilmiştir.

Tablo 5.13: Kaplama özelliklerinin altlık malzemesi ve yüzey ön hazırlıklarına göre değişimi.

Deney Kodu	Değişken Parametreler		Kaplama Özellikleri		
	Altlık Malzemesi	Yüzey Ön Hazırlığı	Mukavemet (MPa)	Pürüzlülük (μm)	Kalınlık (μm)
D1	PEEK	Kaba kum püskürtme	$14,64 \pm 1,21$	Ra = 11,8 Rz = 76,9 Rmax = 106,3	260 ± 14
D4	PEEK	İnce kum püskürtme	$17,79 \pm 1,79$	Ra = 10,3 Rz = 66,6 Rmax = 83,2	261 ± 15
D10	PEEK	Çok ince zımpara	$13,19 \pm 1,6$	Ra = 7,8 Rz = 43,7 Rmax = 50,8	208 ± 13
D5	PEEK	Kaba kum püskürtme + Plazma aktivasyonu	$11,37 \pm 0,48$	Ra = 11,9 Rz = 76,2 Rmax = 97,8	260 ± 14
D8	CFR-PEEK	Kaba kum püskürtme	$27,18 \pm 1,51$	Ra = 10,7 Rz = 69,1 Rmax = 91,8	238 ± 17
D9	CFR-PEEK	İnce kum püskürtme	$23,16 \pm 0,65$	Ra = 10,1 Rz = 65,4 Rmax = 77,7	308 ± 13
D11	CFR-PEEK	Çok ince zımpara	$6,65 \pm 0,89$	Ra = 7,4 Rz = 41,1 Rmax = 53,9	225 ± 14

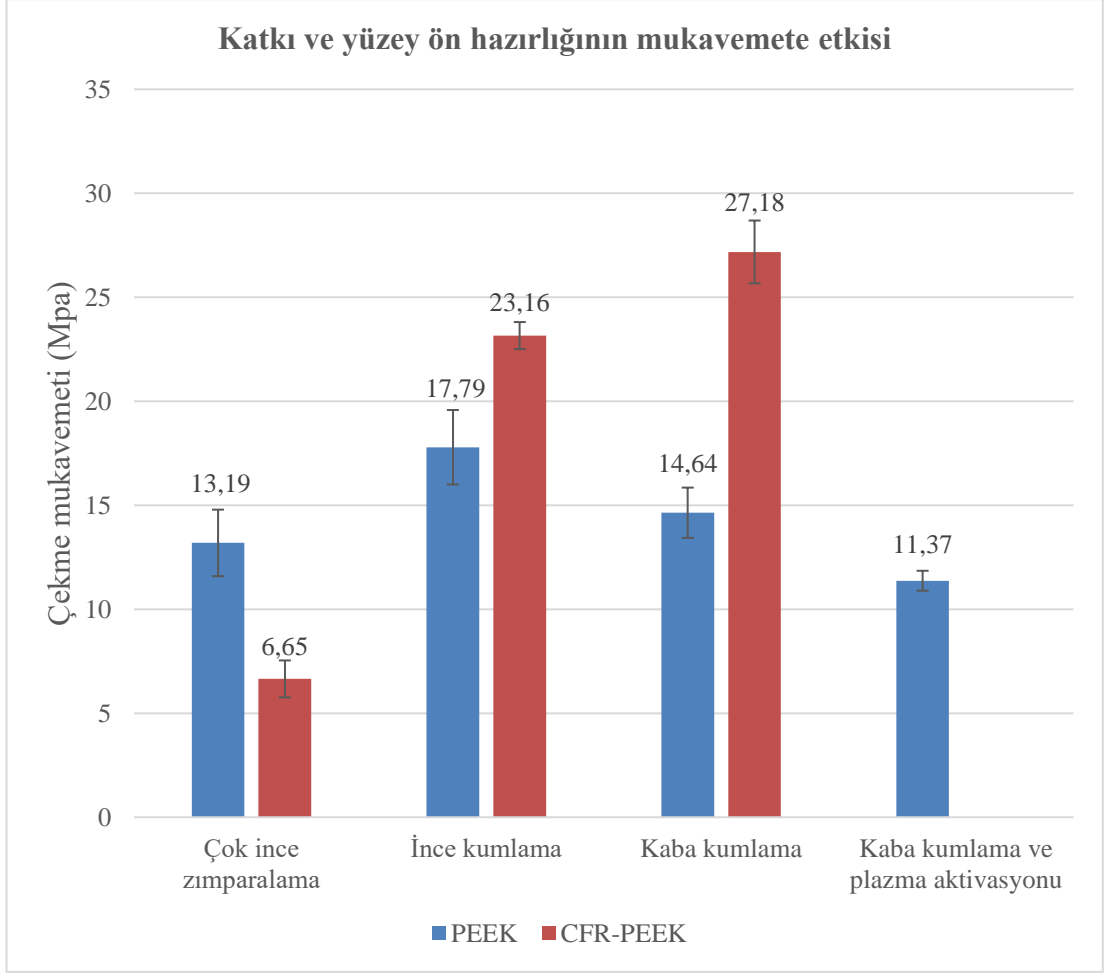
En düşük kalınlıklar çok ince zımparalanan numunelerde görülmüştür. Bunun nedeninin düşük yüzey pürüzlülüğü nedeniyle ergimiş kaplama partiküllerinin yüzeye kenetlenemeyerek saçılması olduğu düşünülmüştür. Kaplama yüzey pürüzlülükleri altlık yüzey pürüzlülükleri ile doğru orantılı olarak artmıştır. En düşük kaplama yüzey pürüzlülüğü çok ince zımparalanan numunelerde elde edilmiştir. İnce kum püskürtülen numunelerde de kaba kum püskürtülen numunelere göre kaplama yüzey pürüzlülüğü bir miktar daha düşük olmakla birlikte değerler birbirine yakındır (Şekil 5.38).



■	Ra
■	Rz
■	Rmax
A	Çok ince zımparalanmış PEEK
B	İnce kumlanmış PEEK
C	Kaba kumlanmış PEEK
D	Kaba kumlanmış ve plazma aktive edilmiş PEEK
E	Çok ince zımparalanmış CFR-PEEK
F	İnce kumlanmış CFR-PEEK
G	Kaba kumlanmış CFR-PEEK

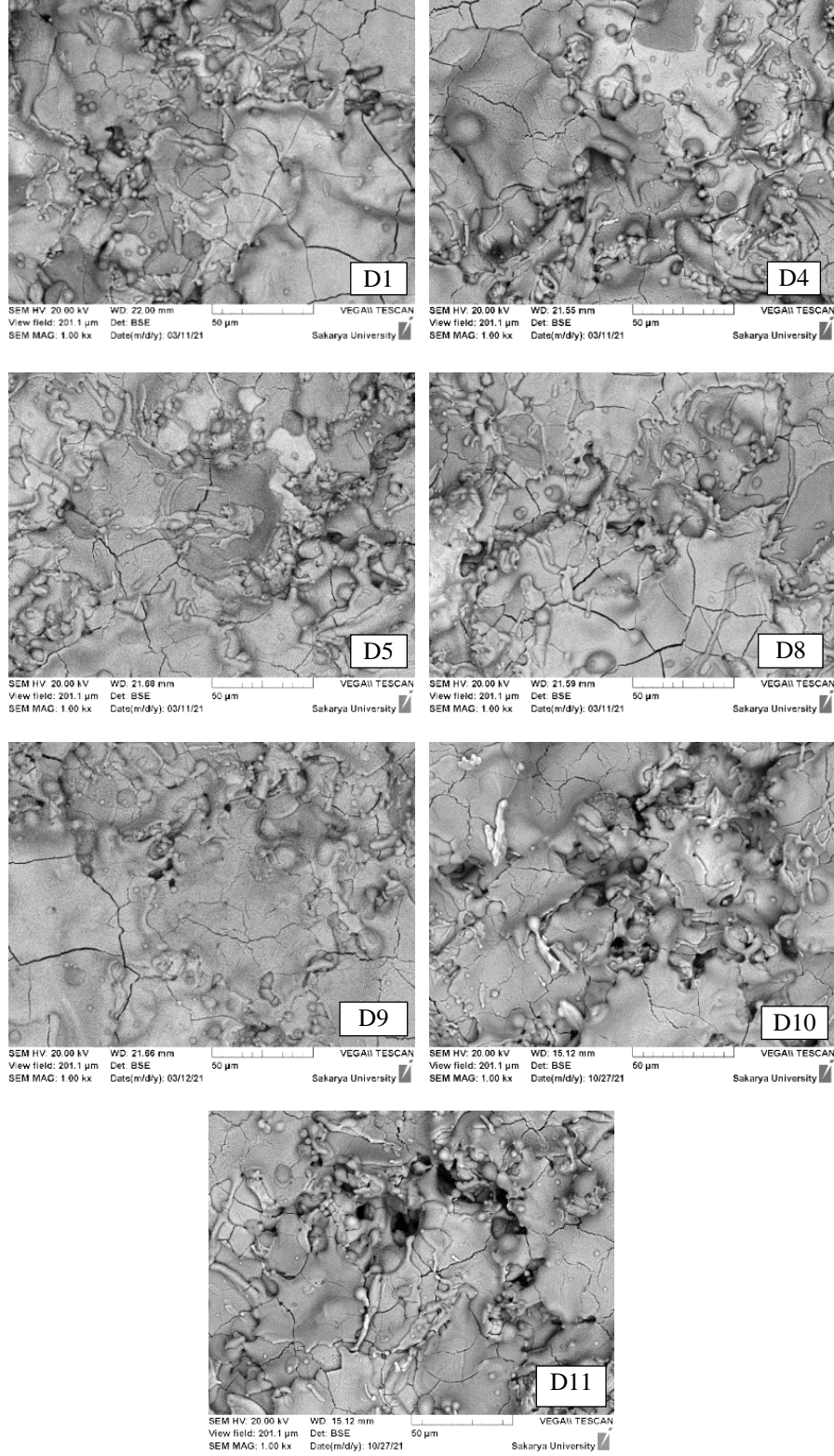
Şekil 5.38: Farklı altlık ve yüzey ön hazırlıklarında elde edilen kaplama pürüzlülüklerinin değişimi.

Plazma aktivasyonu kaplama mukavemetini artırma yönünde beklenen etkiyi yaratmamakla birlikte aksine daha düşük bir mukavemet elde edilmiştir (14,75 MPa > 11,5 MPa). En düşük mukavemet değerleri çok ince zımpara yapılan numunelerde elde edilmiştir. Karbon fiber takviyesi ise kaplama mukavemetini önemli ölçüde artırmıştır. Bu etkinin nedeni olarak hem altlığın mukavemetinin artması hem de karbon fiberin ısı iletkenliği artırması olduğu düşünülmektedir. Katkısız PEEK numunelerde ince kumlama yapıldığında daha yüksek mukavemet elde edilmiştir. Bunun sebebinin artırılan yüzey alanı olduğu düşünülmüştür. Ancak karbon fiber takviyeli PEEK numunelerde kaba kumlama yapılan numunede daha yüksek mukavemet elde edilmiştir (Şekil 5.39).



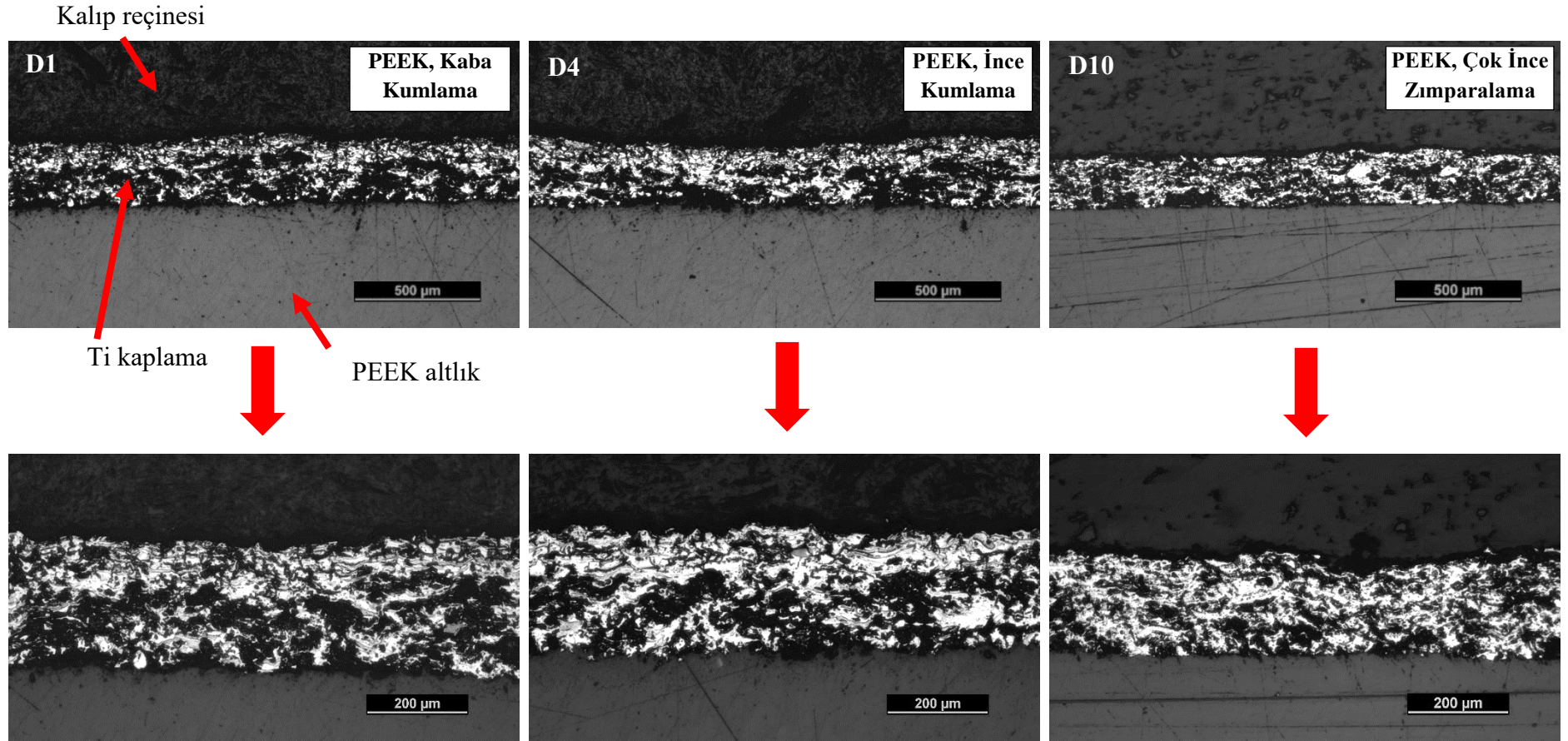
Şekil 5.39. Karbon fiber takviyesi ve farklı yüzey hazırlıkları ile kaplama mukavemeti ilişkisi.

D1, D4, D5, D8, D9, D10 ve D11 kodlu numunelerin kaplama üst yüzeylerinden çekilen SEM görüntüleri Şekil 5.40'da yer almaktadır. Kaplamalar homojendir. SEM fotoğraflarında taneciklerin ergiyerek yüzeye yayıldığı ve bir miktar saçıldığı görülmüştür. Kaplamaların EDX alan analiziyle elde edilen oksijen içerikleri % 14,5 (atomal ağırlık oranı) civarında bulunmuştur.

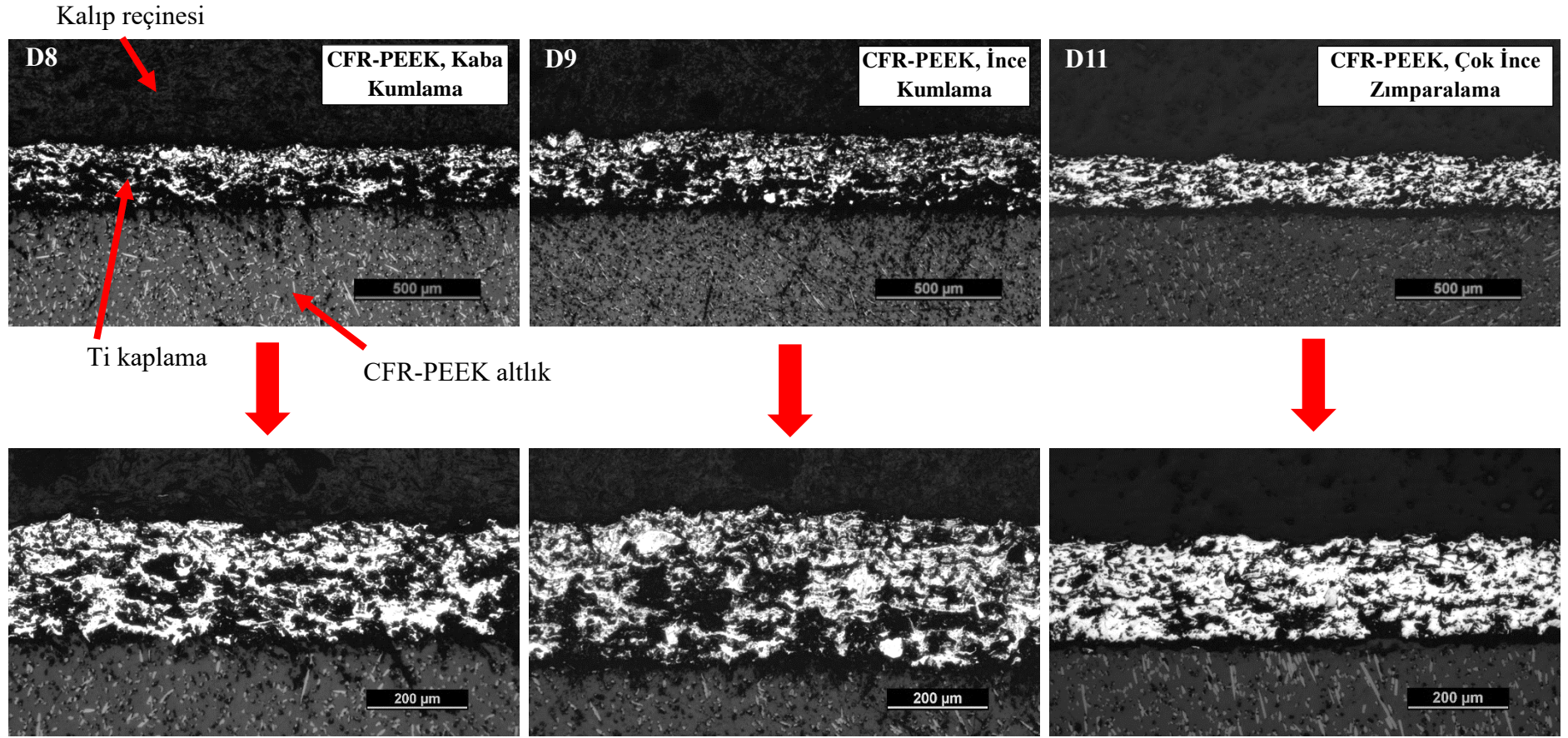


Şekil 5.40: 3. Ti kaplama grubunun kaplama üst yüzeyi SEM görüntüleri

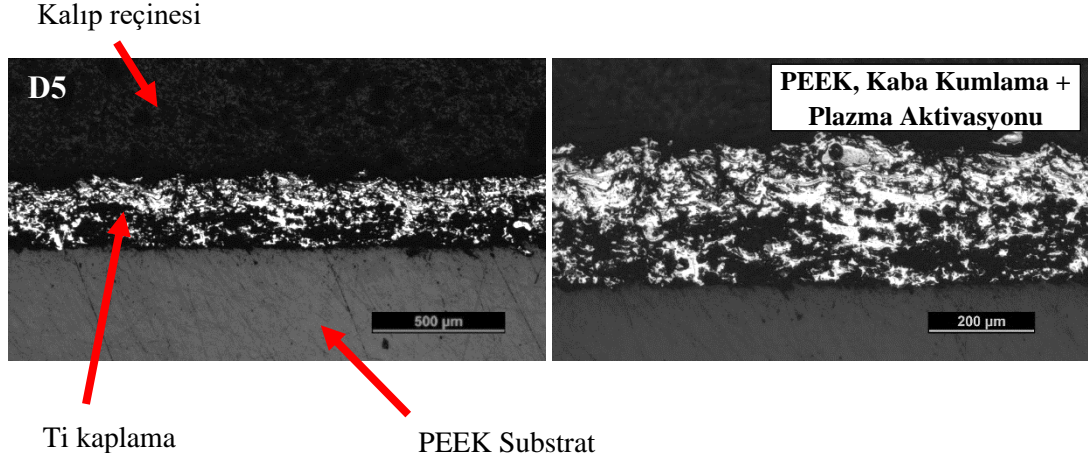
3. deney grubu numunelerinin kesit görüntüleri Şekil 5.41–5.43'te yer almaktadır. Kaplama porozite miktarları birbirine yakındır. Çok ince zımpara yapılan numunede elde edilen daha küçük kaplama yüzey pürüzlülüğü ve kaplama kalınlığı bu fotoğraflarda da dikkat çekmektedir.



Şekil 5.41: 3. Ti kaplama grubu numunelerinin kesit görüntüleri (D1, D4 ve D10).



Şekil 5.42: 3. Ti kaplama grubu numunelerinin kesit görüntüleri (D8, D9 ve D11).



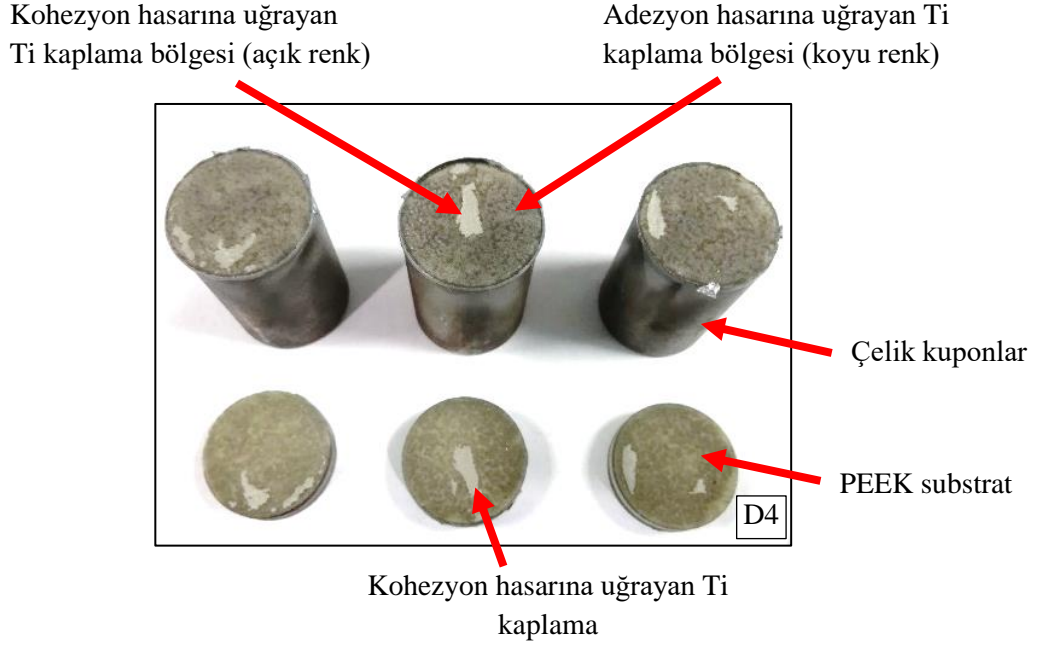
Şekil 5.43: 3. Ti kaplama grubu numunelerinin kesit görüntüleri (D5).

Ayrılma yüzeyleri incelendiğinde kaba kum püskürtülmüş PEEK numunelerde (D1 ve D5) ayrılmanın kaplama-altlık ara yüzeyinde adezyon hasarı şeklinde gerçekleştiği görülmüştür (Şekil 5.44).



Şekil 5.44: 3. Ti kaplama grubu numunelerinin ayrılma yüzeyi görüntüleri (D1 ve D5).

İnce kum püskürtülmüş PEEK numunelerde ayrılma, yer yer kaplama içerisinden ve yine çoğunlukla kaplama-altlık ara yüzeyinden (kaplamanın kohezyon-adezyon karma hasarı şeklinde) gerçekleşmiştir (D4).



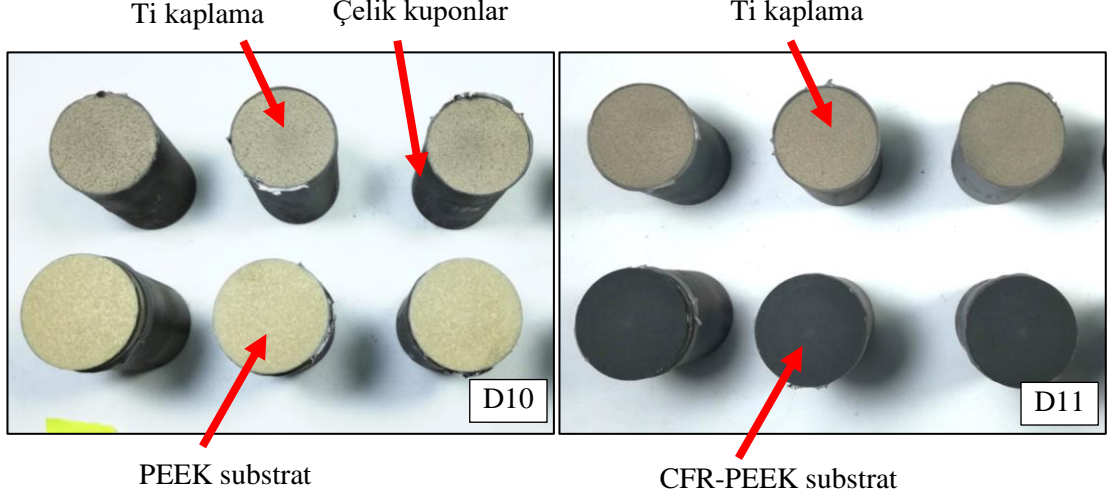
Şekil 5.45: 3. Ti kaplama grubu numunelerinin ayrılma yüzeyi görüntüleri (D4).

Daha yüksek mukavemet gösteren karbon fiber takviyeli PEEK numunelerde ise hem kaba kum püskürtülmüş (D8) hem de ince kum püskürtülmüş (D9) numunelerde ayrılma çoğunlukla altlığın kohezyon hasarı şeklinde gerçekleşmiştir. Şekil 5.46'de çekme testleri sonucunda CFR-PEEK altlığın ayrılarak her iki yüzeyde kaldığı görülmüştür.



Şekil 5.46: 3. Ti kaplama grubu numunelerinin ayrılma yüzeyi görüntüleri (D8 ve D9).

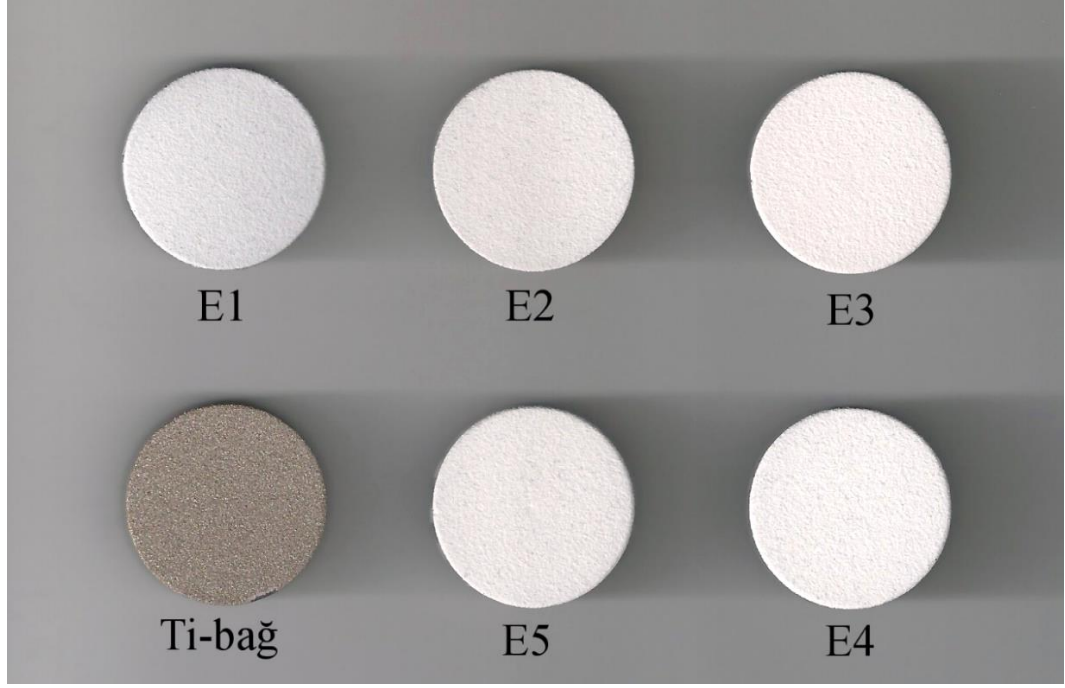
Çok ince zımpara yapılan hem PEEK ve CFR-PEEK numunelerde ayrılma tamamen kaplama-altlık ara yüzeyinde adezyon hasarı şeklinde gerçekleşmiştir (Şekil 5.47).



Şekil 5.47: 3. Ti kaplama grubu numunelerinin ayrılma yüzeyi görüntüleri (D10 ve D11).

5.4.3 Ti Bağ Katmanı Üzerine HAp Plazma Sprey Kaplamaların Optimizasyonu

Toplam 5 set (25 adet) CFR-PEEK numune Ti bağ katmanı üzerine 3 farklı plazma akımı (600, 650, 700 A) ve 3 farklı püskürtme mesafesi (100, 125, 150 mm) kullanılarak HAp kaplanmıştır. Şekil 5.48’de her bir parametre seti için birer adet numunenin ve sadece Ti bağ katmanı uygulanmış bir numunenin makro fotoğrafları yer almaktadır.



Şekil 5.48: Ti/Hap dubleks kaplama numuneleri ve Ti bağ katmanı.

Kaplamalar püskürtme mesafesine (Tablo 5.14) ve plazma akımına (Tablo 5.15) göre iki gruba ayrılarak karşılaştırılmıştır. Grup içerisindeki değişken parametreler kalın ve italik yazı tipi ile belirtilmiştir.

Tablo 5.14: Püskürtme mesafesine göre ayrılan 1. HAp kaplama grubu parametreleri.

Deney Kodu	Plazma Sprey Parametreleri							Malzeme		Yüzey Ön Hazırlığı
	Akım (A)	Plazma Gazı (l _n /min)	Taşıyıcı Gaz (l _n /min)	Disk Hızı (%)	Mesafe (mm)	Robot Hızı (mm/s)	Tur	Kaplama Tozu	Altlık	
E1	650	50 (Ar)	5 (Ar)	10	100	100	10	HAp	Ti kaplı CFR-PEEK	Kaba kum püskürtme + Ti bağ katmanı
E2	650	50 (Ar)	5 (Ar)	10	125	100	10	HAp	Ti kaplı CFR-PEEK	Kaba kum püskürtme + Ti bağ katmanı
E3	650	50 (Ar)	5 (Ar)	10	150	100	10	HAp	Ti kaplı CFR-PEEK	Kaba kum püskürtme + Ti bağ katmanı

Tablo 5.15: Plazma akımına göre ayrılan 2. HAp kaplama grubu parametreleri.

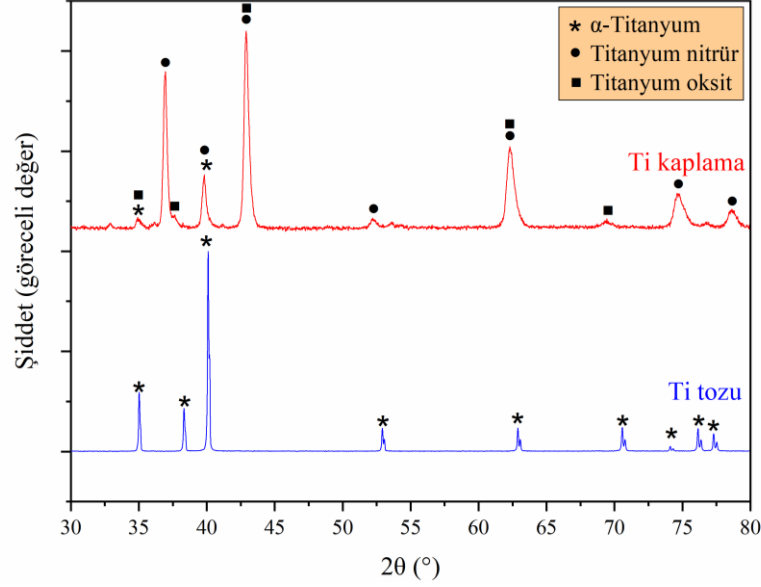
Deney Kodu	Plazma Sprey Parametreleri							Malzeme		Yüzey Ön Hazırlığı
	Akım (A)	Plazma Gazı (l _n /min)	Taşıyıcı Gaz (l _n /min)	Disk Hızı (%)	Mesafe (mm)	Robot Hızı (mm/s)	Tur	Kaplama Tozu	Altlık	
E4	600	50 (Ar)	5 (Ar)	10	125	100	10	HAp	Ti kaplı CFR-PEEK	Kaba kum püskürtme + Ti bağ katmanı
E2	650	50 (Ar)	5 (Ar)	10	125	100	10	HAp	Ti kaplı CFR-PEEK	Kaba kum püskürtme + Ti bağ katmanı
E5	700	50 (Ar)	5 (Ar)	10	125	100	10	HAp	Ti kaplı CFR-PEEK	Kaba kum püskürtme + Ti bağ katmanı

HAp kaplama ile PEEK altlık arasında yer alacak titanyum bağ katmanı, FEPA F70 Al₂O₃ tozu ile kumlama sonrası, en yüksek mukavemet gösteren parametre seti ile daha ince bir katman elde etmek için 8 tur yerine 5 tur olarak uygulanmıştır. Tablo 5.16’da Ti bağ katmanının özelliklerine yer verilmiştir. Daha kalın kumlama (FEPA F80 yerine F70) önceki deneylere kıyasla mukavemeti bir miktar daha artırmıştır. Daha düşük tur sayısı kalınlığı azaltmıştır.

Tablo 5.16: Titanyum bağ katmanının özellikleri.

Deney Kodu	Malzeme		Yüzey Ön Hazırlığı	Kaplama Özellikleri		
	Kaplama Tozu	Altlık		Mukavemet (MPa)	Pürüzlülük (µm)	Kalınlık (µm)
Ti-bağ	Ti	CFR-PEEK	Kaba kum püskürtme	33,9 ± 1,45	Ra = 7,2 Rz = 41,2 Rmax = 52,8	146 ± 8

Şekil 5.49’da ham Ti tozunun ve Ti bağ katmanının XRD spektrumları yer almaktadır. Kaplama esnasında yüksek sıcaklıklara çıkan titanyumun havadaki azot ve oksijenle etkileşime girerek kaplamada yüksek oranda titanyum nitrür ve bir miktar titanyum oksit oluşturduğu görülmüştür.



Şekil 5.49: Ti tozu ve Ti bağ katmanının XRD analizi.

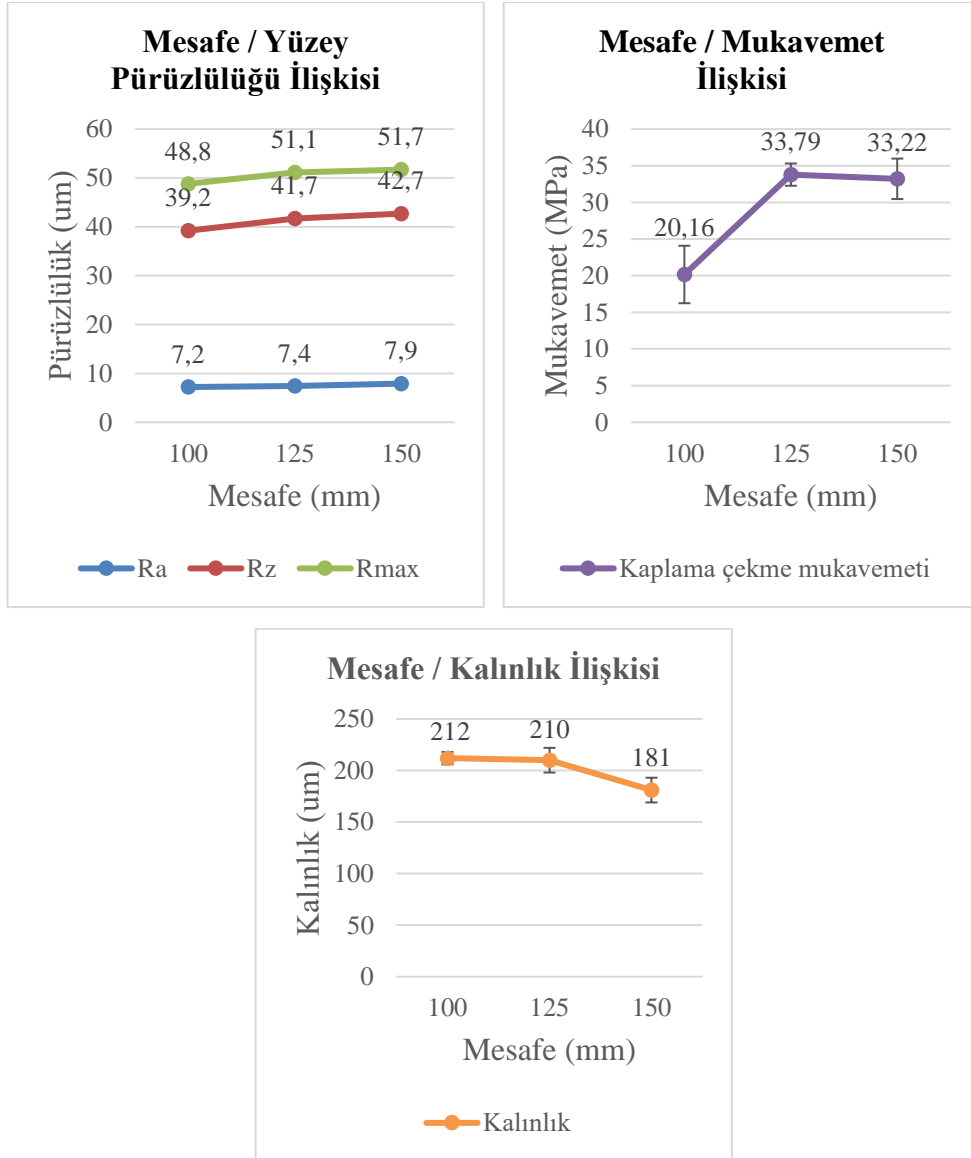
5.4.3.1.1 Püskürtme Mesafesinin HAp Kaplama Özelliklerine Etkisi

Üç farklı püskürtme mesafesi kullanılarak (100, 125, 150 mm) üretilen HAp kaplamaların karakteristik özellikleri (pürüzlülük, kalınlık, mukavemet) Tablo 5.17’de gösterilmiştir. 650 A sabit plazma akımında en yüksek mukavemet 125 mm püskürtme mesafesinde elde edilmiştir.

Tablo 5.17: Püskürtme mesafesine göre HAp kaplamaların özelliklerinin değişimi.

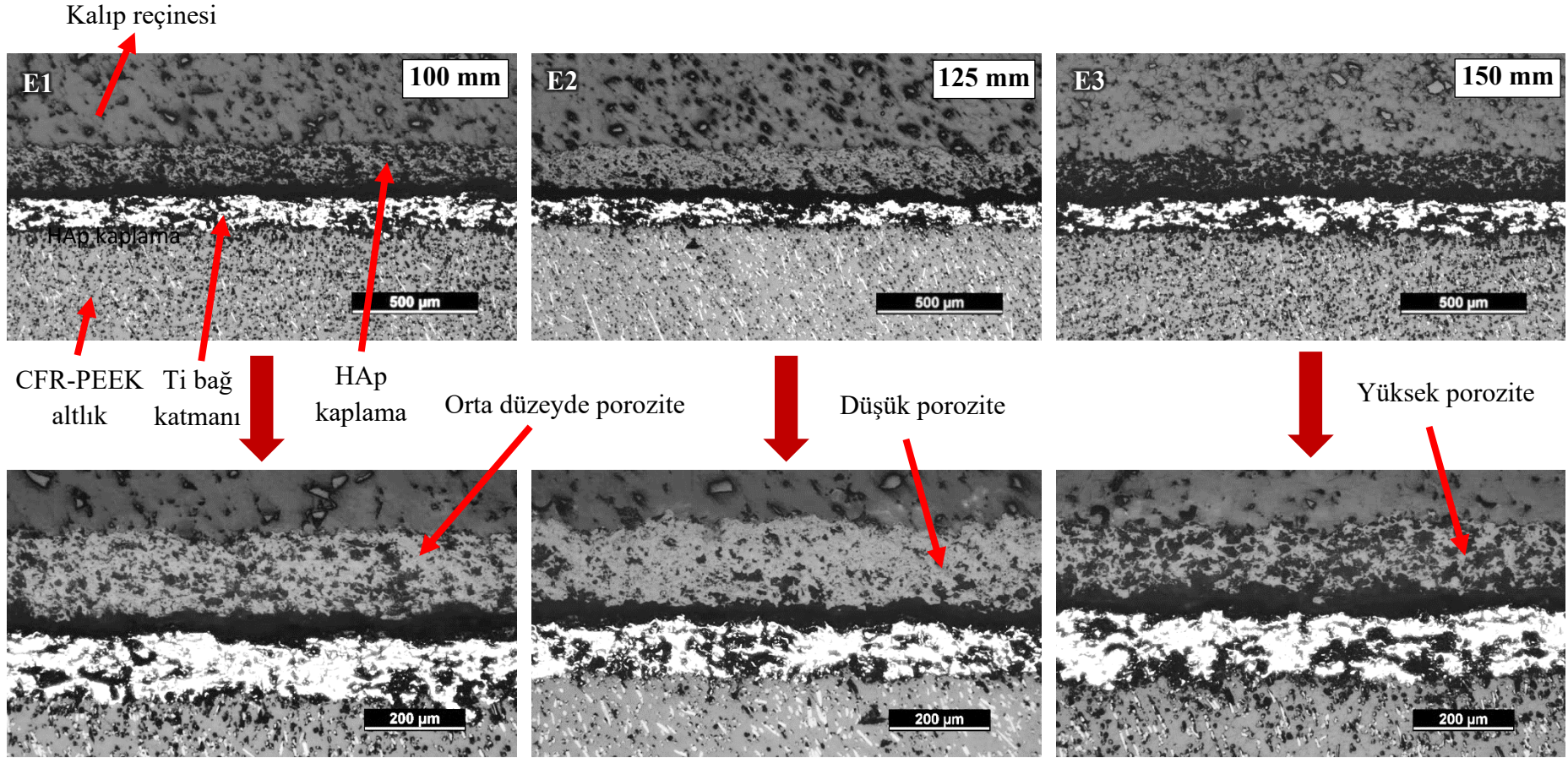
Deney Kodu	Değişken Parametre	Kaplama Özellikleri		
	Püskürtme mesafesi (mm)	Mukavemet (MPa)	Pürüzlülük (μm)	Kalınlık (μm)
E1	100	$20,16 \pm 3,92$	$R_a = 7,2$ $R_z = 39,2$ $R_{\text{max}} = 48,8$	212 ± 6
E2	125	$33,79 \pm 1,52$	$R_a = 7,4$ $R_z = 41,7$ $R_{\text{max}} = 51,1$	210 ± 12
E3	150	$33,22 \pm 2,76$	$R_a = 7,9$ $R_z = 42,7$ $R_{\text{max}} = 51,7$	181 ± 12

Mesafenin artırılması ile yüzey pürüzlülüğü bir miktar artarken kaplama kalınlığı azalmıştır. Mukavemet, 100 mm'den 125 mm'ye çıktığında önemli ölçüde artmıştır. 125 mm mesafeden sonra ise bir miktar düşmüştür (Şekil 5.50).

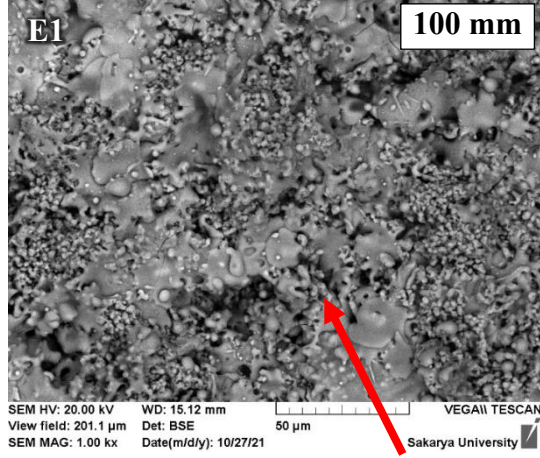


Şekil 5.50: Püskürtme mesafesi ve HAp kaplama özelliklerinin ilişkisi.

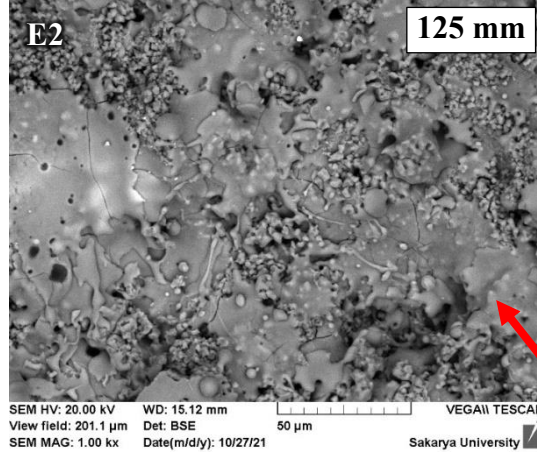
Şekil 5.51'de 1. HAp kaplama grubu numunelerinin (E1, E2, E3) kesit görüntüleri yer almaktadır. 125 mm püskürtme mesafesinde en düşük porozite miktarı görülürken (E2), 100 mm mesafede orta düzeyde (E1), 150 mm'de en yüksek porozite miktarı görülmüştür (E3). Şekil 5.52'de kaplama üst yüzeylerinin SEM görüntülerine yer verilmiştir. 100 mm püskürtme mesafesinde yüksek oranda saçılma görülürken 125 ve 150 mm mesafelerde daha az saçılma görülmüştür. HAp tozu ergiyerek yüzeye yayılmıştır.



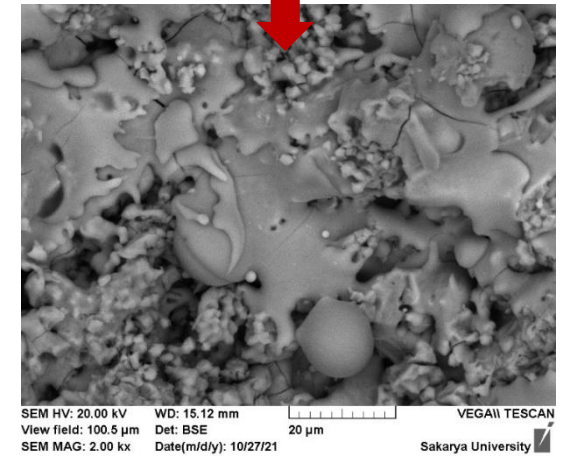
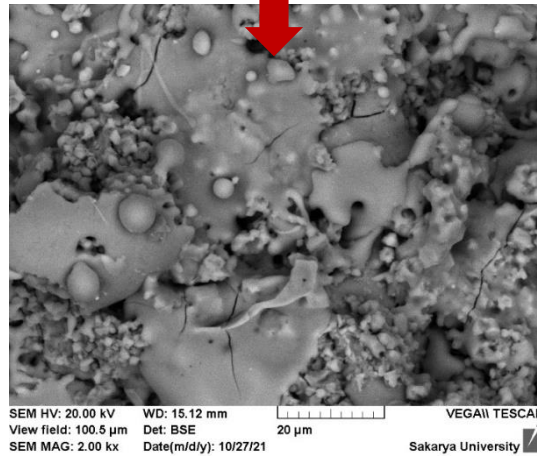
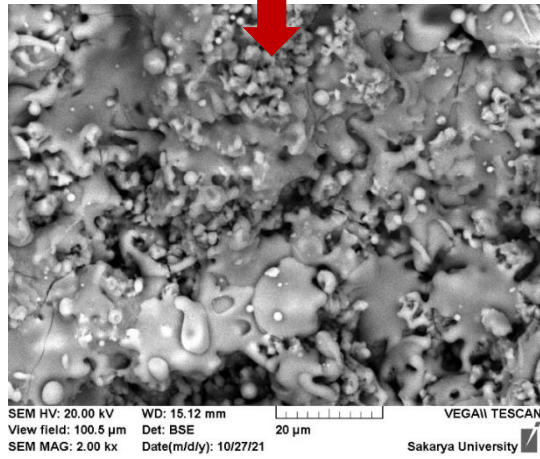
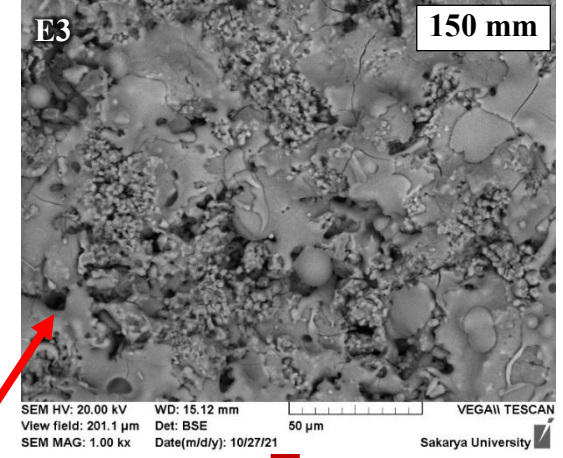
Şekil 5.51: 1. HAp kaplama grubu numunelerinin (E1, E2, E3) kesit görüntüleri.



Yüksek saçılma



Saçılma daha az



Şekil 5.52: 1. HAp kaplama grubu numunelerinin (E1, E2, E3) üst yüzey SEM görüntüleri.

Şekil 5.53’de 1. deney grubu numunelerinden E1 kodlu numunelerin çekme testleri sonrası ayrılma yüzeyleri yer almaktadır. 100 mm püskürtme mesafesi ile üretilen ve grup içerisinde en düşük mukavemeti gösteren E1 kodlu numunelerde ayrılmanın yarı yarıya altlık içerisinde, geri kalan bölgelerde HAp katmanı içerisinde ve HAp/Ti arayüzeyinden gerçekleştiği görülmüştür (Hap / Ti arayüzünde adezyon hasarı + HAp katmanının kohezyon hasarı + altlığın kohezyon hasarı).



Şekil 5.53: 1. HAp kaplama deney grubundan E1 kodlu numunelerin çekme testleri sonrası kırık yüzeyleri.

125 mm püskürtme mesafesi ile üretilen ve en yüksek mukavemeti gösteren E2 kodlu numunelerin tamamında ayrılmanın altlık içerisinde meydana geldiği görülmüştür (altlığın kohezyon hasarı). HAp katmanının ve HAp/Ti arayüzeyinin mukavemeti altlık yüzeyinin kohezyon mukavemetini aşmıştır (Şekil 5.54).



Şekil 5.54: 1. HAp kaplama deney grubundan E2 kodlu numunelerin çekme testleri sonrası kırık yüzeyleri.

150 mm püskürtme mesafesi ile üretilen ve orta düzeyde mukavemet gösteren E3 kodlu numunelerde de ayrılmanın çoğunlukla altlık içerisinden meydana geldiği ve yer yer HAp / Ti arayüzü ve HAp katmanı içerisinden meydana geldiği görülmüştür (altlığın kohezyon hasarı + HAp/Ti arayüzünde adezyon hasarı + HAp katmanının kohezyon hasarı) (Şekil 5.55).



Şekil 5.55: 1. HAp kaplama deney grubundan E3 kodlu numunelerin çekme testleri sonrası kırık yüzeyleri.

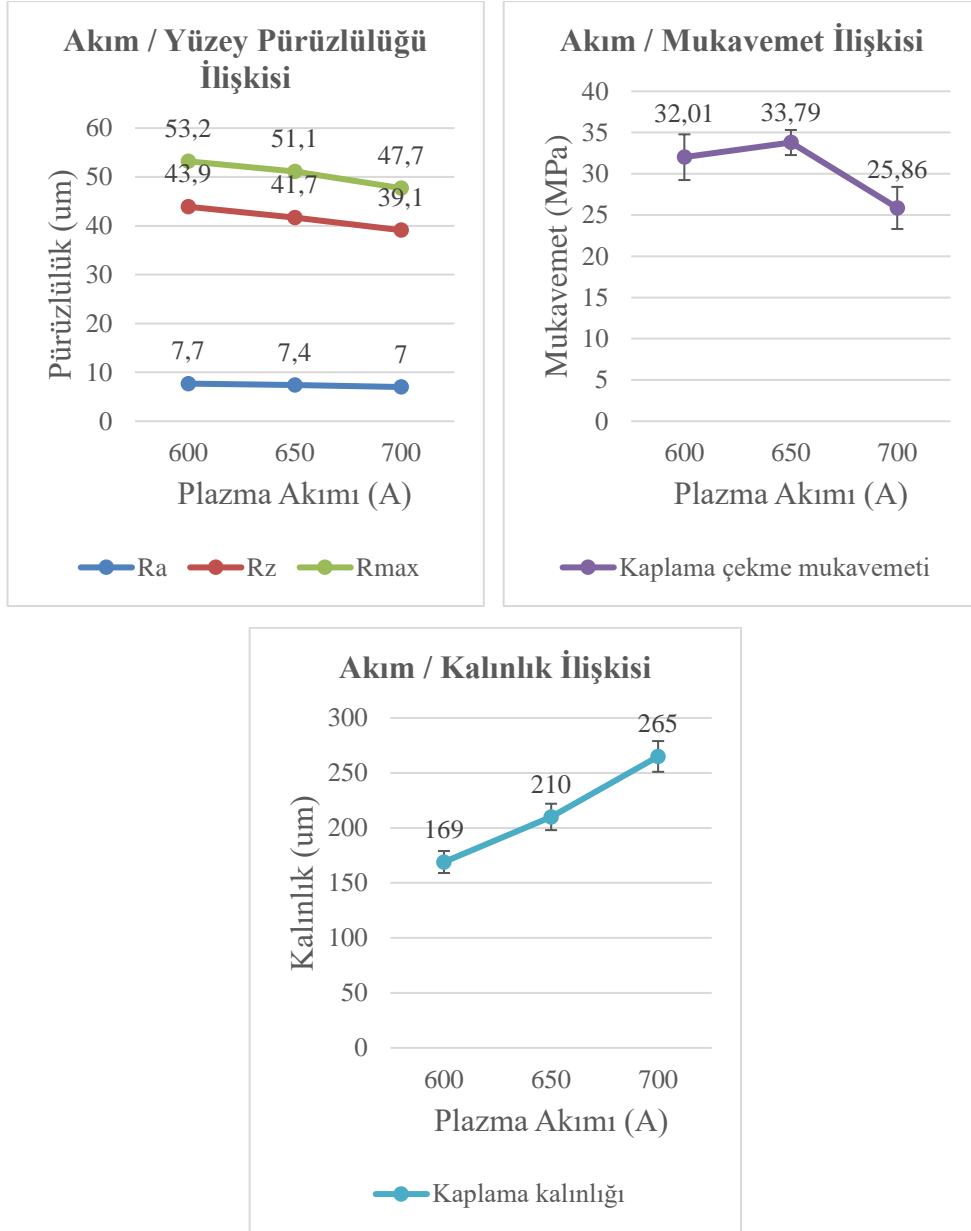
5.4.3.1.2 Plazma Akımının HAp Kaplama Özelliklerine Etkisi

Üç farklı plazma akımı kullanılarak (600, 650, 700 A) üretilen kaplamaların karakteristik özellikleri (pürüzlülük, kalınlık, mukavemet) Tablo 5.18'de gösterilmiştir. 125 mm sabit püskürtme mesafesinde en yüksek mukavemet 650 A plazma akımında elde edilmiştir.

Tablo 5.18: Akıma göre HAp kaplamaların özelliklerinin değişimi.

Deney Kodu	Değişken Parametre	Kaplama Özellikleri		
	Plazma akımı (A)	Mukavemet (MPa)	Pürüzlülük (μm)	Kalınlık (μm)
E4	600	$32,01 \pm 2,77$	Ra = 7,7 Rz = 43,9 Rmax = 53,2	169 ± 10
E2	650	$33,79 \pm 1,52$	Ra = 7,4 Rz = 41,7 Rmax = 51,1	210 ± 12
E5	700	$25,86 \pm 2,55$	Ra = 7 Rz = 39,1 Rmax = 47,7	265 ± 14

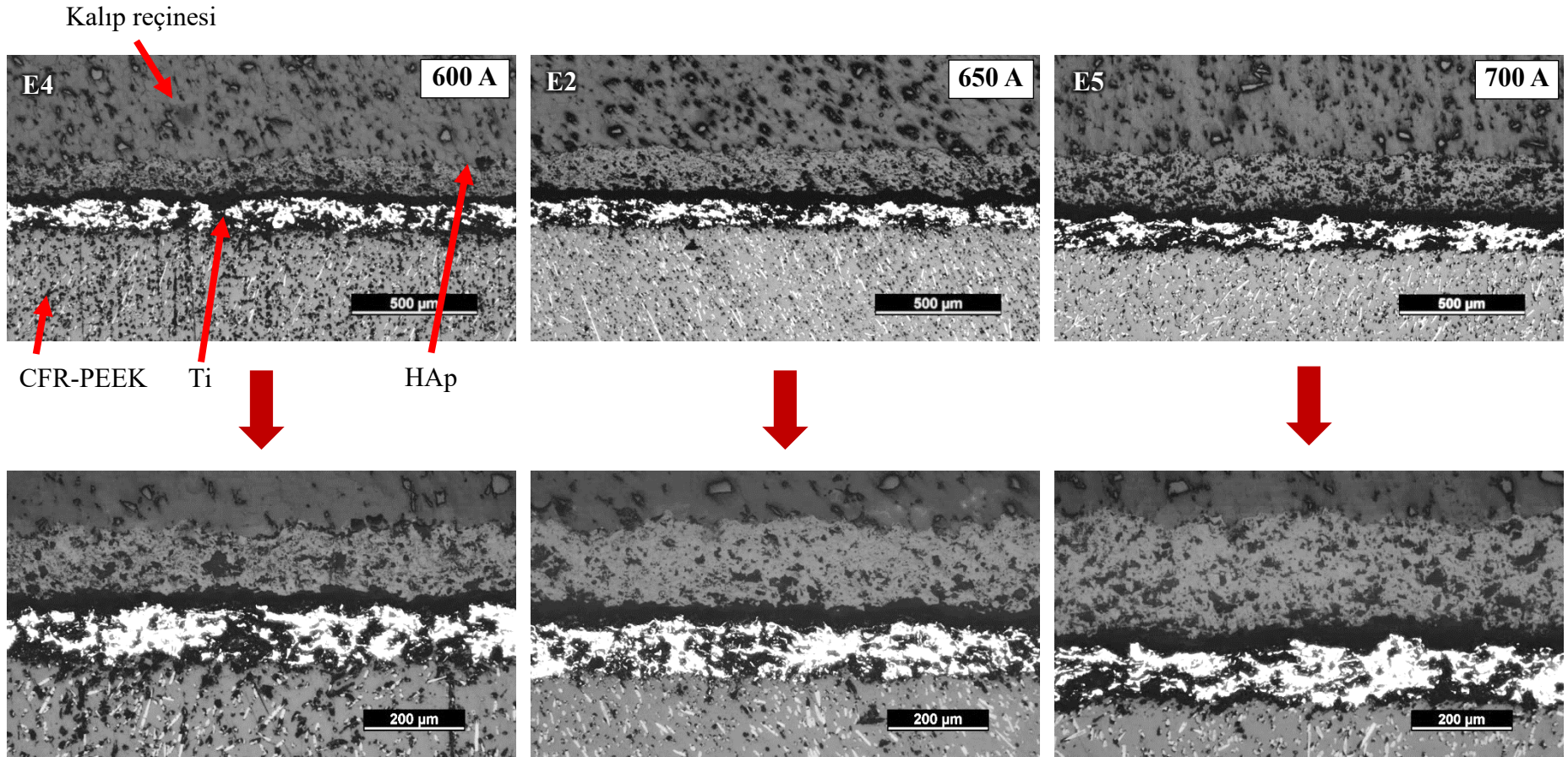
Mukavemet 600 A'den 650 A'e çıkıldığında bir miktar artmış, 700 A'de ise ciddi oranda azalmıştır. Yüzey pürüzlülüğü değerleri plazma akımı arttıkça azalmıştır. Kaplama kalınlığı ise plazma akımı arttırıldıkça artmıştır (Şekil 5.56).



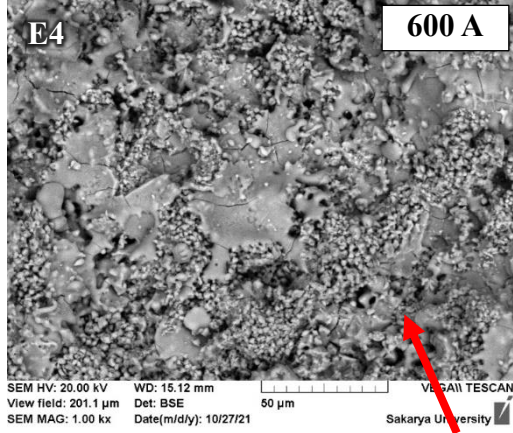
Şekil 5.56: Püskürtme mesafesi ve HAp kaplama özelliklerinin ilişkisi.

Şekil 5.57’de 2. HAp kaplama grubu numunelerinin (E2, E4, E5) kesit görüntüleri yer almaktadır. 650 A plazma akımında en düşük porozite miktarı görülürken (E2), 600 A ve 700 A’de daha yüksek porozite oranları görülmüştür.

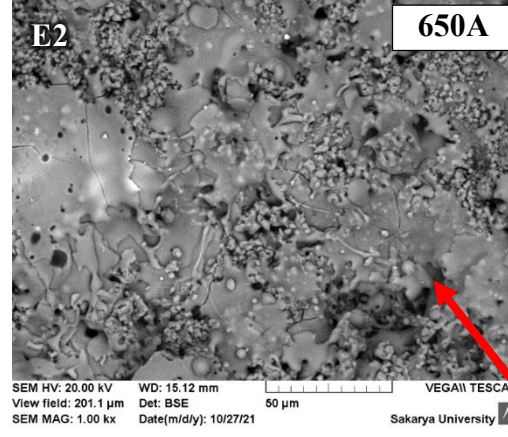
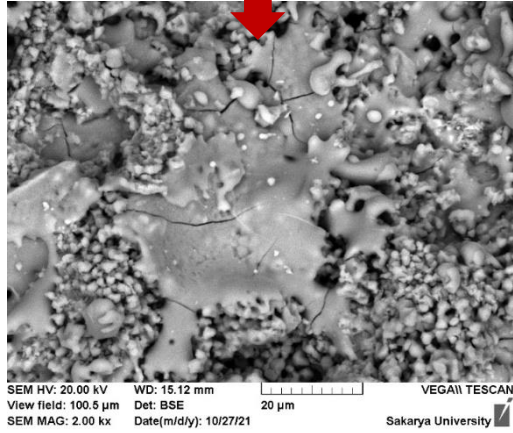
Şekil 5.58’te kaplama üst yüzeylerinin SEM görüntülerine yer verilmiştir. 600 A plazma akımında yüksek oranda saçılma görülürken 650 A ve 700 A plazma akımlarında daha az saçılma görülmüştür. HAp tozu ergiyerek yüzeye yayılmıştır.



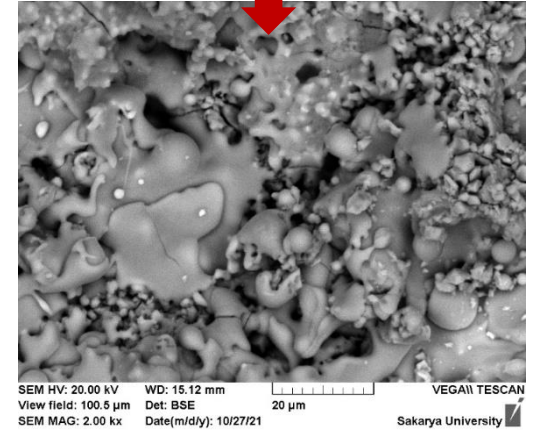
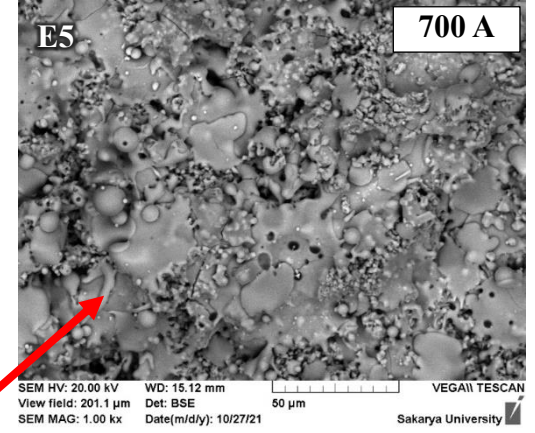
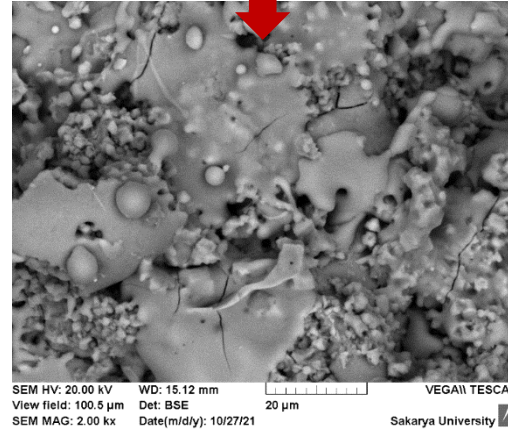
Şekil 5.57: 2. HAp kaplama grubu numunelerinin (E2, E4, E5) kesit görüntüleri.



Yüksek saçılma

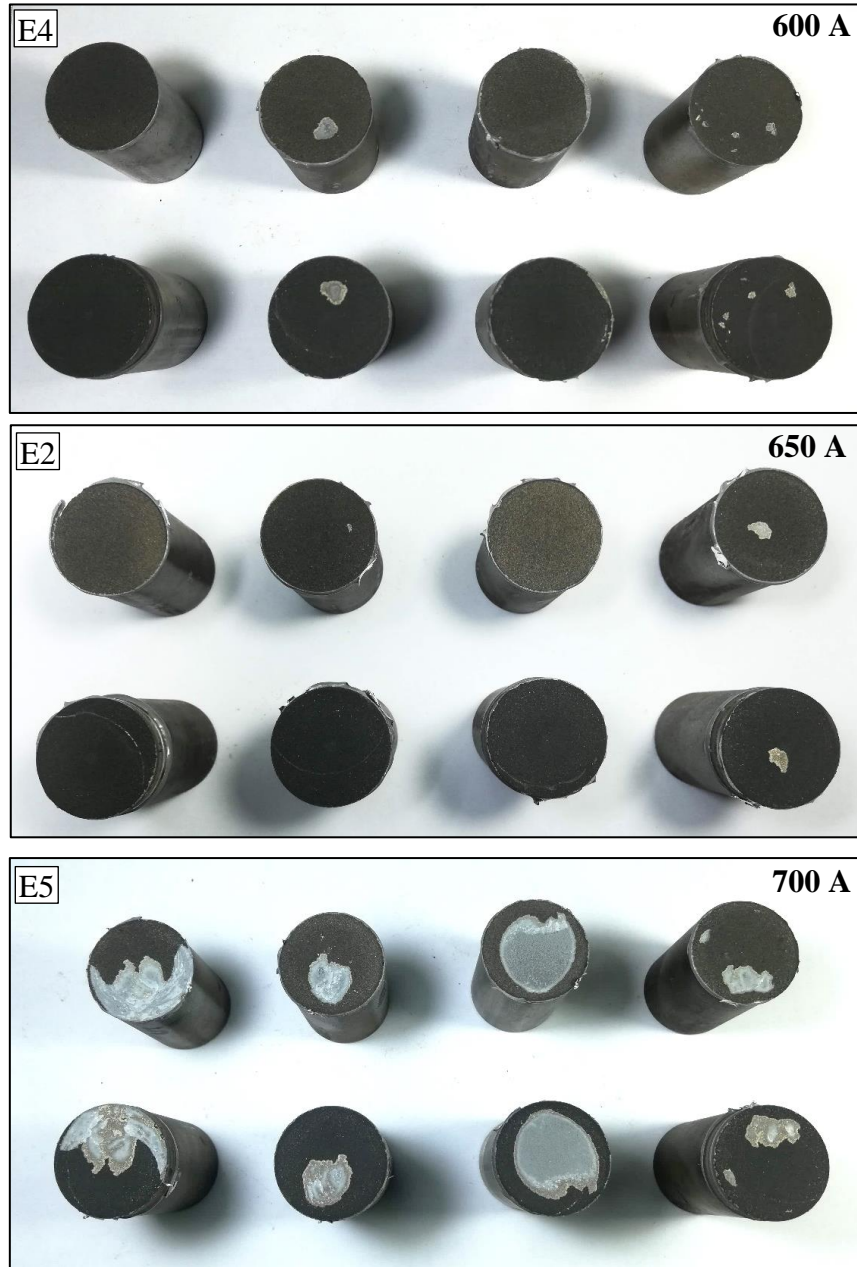


Saçılma daha az



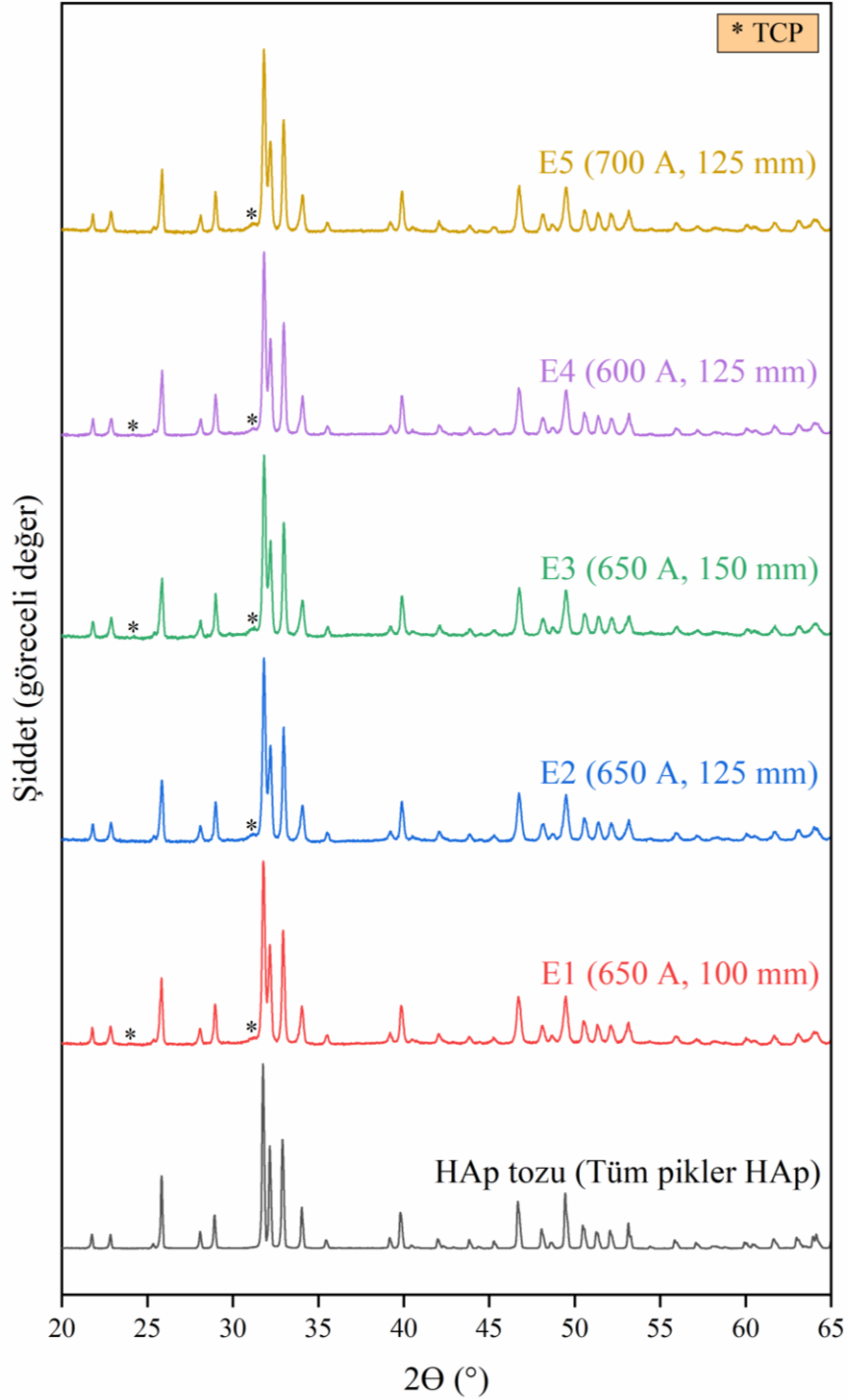
Şekil 5.58: 2. HAp kaplama grubu numunelerinin (E2, E4, E5) üst yüzey SEM görüntüleri.

Şekil 5.59’da 2. deney grubu numunelerinin çekme testleri sonrası kırık yüzey görüntüleri yer almaktadır. 600 A ve 650 A plazma akımı ile üretilen ve yüksek mukavemet gösteren E4 ve E2 kodlu numunelerde, birbirine benzer şekilde ayrılma altlık içerisinde meydana gelmiştir (altlığın kohezyon hasarı). Grup içerisinde en düşük mukavemeti gösteren E5 kodlu numunelerde ayrılmanın yarı yarıya altlık içerisinde, geri kalan bölgelerde HAp katmanı içerisinde ve HAp/Ti arayüzeyinden gerçekleştiği görülmüştür (Hap / Ti arayüzünde adezyon hasarı + HAp katmanının kohezyon hasarı + altlığın kohezyon hasarı).



Şekil 5.59: 2. HAp kaplama deney grubu numunelerinin (E4, E2, E5) çekme testleri sonrası kırık yüzeyleri.

Şekil 5.60'da HAp kaplamaların ve ham HAp tozunun XRD spektrumları gösterilmiştir. Grafiklerden kaplamalar esnasında hidroksiapatitin saflığının büyük oranda korunduğu ve kristallik oranı yüksek kaplamaların üretildiği görülmektedir.



Şekil 5.60: HAp kaplamaların ve ham kaplama tozunun XRD analizi.

5.4.1 En Yüksek Çekme Mukavemeti Gösteren Numuneler ve Kesme Testleri

PEEK ve CFR-PEEK altlıklara uygulanan ve en yüksek mukavemeti gösteren atmosferik plazma spreylere Ti kaplama parametreleri Tablo 5.19’de gösterilmiştir.

Tablo 5.19: En yüksek mukavemet gösteren APS-Ti kaplama parametreleri.

Deney Kodu	Plazma Sprey Parametreleri							Malzeme		Yüzey Ön Hazırlığı
	Akım (A)	Plazma Gazı (l _n /min)	Taşıyıcı Gaz (l _n /min)	Disk Hızı (%)	Mesafe (mm)	Robot Hızı (mm/s)	Tur	Kaplama Tozu	Altlık	
D4	425	50 (Ar)	3 (Ar)	10	300	100	8	Ti	PEEK	İnce kum püskürtme
D8	425	50 (Ar)	3 (Ar)	10	300	100	8	Ti	CFR-PEEK	Kaba kum püskürtme

En yüksek mukavemet gösteren Ti kaplamaların karakteristik özellikleri Tablo 5.20’de gösterilmiştir.

Tablo 5.20: En yüksek mukavemet gösteren APS-Ti kaplama özellikleri.

Deney Kodu	Altlık	Kaplama Özellikleri		
		Mukavemet (MPa)	Pürüzlülük (µm)	Kalınlık (µm)
D4	PEEK	17,79 ± 1,79	Ra = 10,3 Rz = 66,6 Rmax = 83,2	261 ± 15
D8	CFR-PEEK	27,18 ± 1,51	Ra = 10,7 Rz = 69,1 Rmax = 91,8	238 ± 17

CFR-PEEK altlıklara uygulanan, en yüksek mukavemeti gösteren atmosferik plazma spreylere Ti/HAp çift katmanlı kaplama parametreleri Tablo 5.21’de gösterilmiştir.

Tablo 5.21: En yüksek mukavemet gösteren Ti/HAp dubleks kaplama parametreleri.

Deney Kodu	Plazma Sprey Parametreleri							Malzeme		Yüzey Ön Hazırlığı
	Akım (A)	Plazma Gazı (l _n /min)	Taşıyıcı Gaz (l _n /min)	Disk Hızı (%)	Mesafe (mm)	Robot Hızı (mm/s)	Tur	Kaplama Tozu	Altlık	
Ti-Bağ	425	50 (Ar)	3 (Ar)	10	300	100	5	Ti	CFR-PEEK	Kaba kum püskürtme
E2	650	50 (Ar)	5 (Ar)	10	125	100	10	HAp	CFR-PEEK	Kaba kum püskürtme + Ti bağ katmanı

En yüksek mukavemet gösteren Ti/HAp çift katmanlı kaplamaların karakteristik özellikleri Tablo 5.22’de gösterilmiştir.

Tablo 5.22: En yüksek mukavemet gösteren Ti/HAp çift katmanlı kaplama özellikleri.

Deney Kodu	Kaplama katmanı	Altlık	Kaplama Özellikleri		
			Mukavemet (MPa)	Pürüzlülük (µm)	Kalınlık (µm)
Ti-bağ	Ti	CFR-PEEK	33,9 ± 1,45	Ra = 7,2 Rz = 41,2 Rmax = 52,8	146 ± 8
E2	HAp	Ti kaplı CFR-PEEK	33,79 ± 1,52	Ra = 7,4 Rz = 41,7 Rmax = 51,1	210 ± 12

Tablo 5.23’de en yüksek mukavemet gösteren parametre seti ile Ti kaplanmış numune (D8K) ve aynı parametre seti ile Ti kaplanmış üzerine en yüksek mukavemet gösteren parametre seti HAp kaplanmış numunenin (E2K) kesme test sonuçlarına yer verilmiştir. Tablodan görüleceği üzere sonuçlar birbirine çok yakındır. Dolayısıyla HAp kaplama mukavemeti önemli ölçüde düşürmediği sonucuna varılmıştır.

Tablo 5.23: En yüksek çekme mukavemeti gösteren numunelerin kesme testleri.

Deney Kodu	Plazma Sprey Parametreleri				Malzeme		Yüzey Ön Hazırlığı	Kesme Mukavemeti (MPa)
	Akım (A)	Plazma gazı (l _n /min)	Mesafe (mm)	Tur	Kaplama Tozu	Altık		
D8K	425	3 (Ar)	300	8	Ti	CFR-PEEK	Kaba kum püskürtme	22,65 ± 1,93
E2K	650	5 (Ar)	125	10	HAp	Ti kaplı CFR-PEEK	Kaba kum püskürtme + Ti kaplama	21,67 ± 2,96

Şekil 5.61’de D8K ve E2K kodlu numunelerin kesme testleri sonrası kırık yüzeylerine yer verilmiştir. Ti kaplı numunede (D8K) kırılma daha çok CFR-PEEK altlık içerisinde ve bir miktar da Ti kaplama içerisinde gerçekleşmiştir. Ti/HAp çift katmanlı kaplamalı numunede (E2K) kırılma yine daha çok CFR-PEEK altlık içerisinde gerçekleşmiş olmakla birlikte kırılmanın kaplama içerisinde gerçekleştiği bölgeler bu numunede daha fazla görünmektedir.



Şekil 5.61: En yüksek mukavemet gösteren numunelerin kesme testi sonrası kırık yüzeyleri (D8K, E2K).

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışmanın ilk bölümünde PEEK ve CFR-PEEK altlıklara uygulanmış Ti ve HAp plazma sprey kaplamalar üzerine literatürde yer alan deneysel ve klinik çalışmalar derlenerek incelenmiştir. APS ile PEEK altlıklar üzerinde uluslararası standartlara uygun Ti ve HAp kaplamaların üretilebileceğini bildiren konferans bildirileri sunulmuştur ancak standartlarda belirtilen alt sınırın üzerinde yapışma mukavemeti bildiren uluslararası hakemli dergilerde yayımlanmış makale bulunmamaktadır. Öte yandan, vakum plazma sprey, atmosferik plazma spreyden daha yüksek saflık ve daha yüksek yapışma gücü sağlamaktadır, ancak daha pahalı ve zaman alıcı bir işlemdir. VPS yöntemi ile farklı pürüzlülük ve gözeneklilik seviyelerine sahip kaplamalar üretilebilmektedir ve çift katmanlı Ti/HAp VPS kaplamalar, hidroksiapatitin biyoaktivitesini titanyumun mekanik mukavemeti ile birleştirmektedir. Bu kaplamalar *in vivo* çalışmalarda, kaplanmamış PEEK malzemelerine göre daha iyi sonuçlar göstermektedir. Ancak, Ti ve HAp kaplamaların osseointegrasyon kapasitesinin kendi aralarında ve kaplanmamış PEEK implantlarla karşılaştıracak klinik çalışmalara halen ihtiyaç vardır. Ek olarak, plazma püskürtme yöntemi, özellikle PEEK altlığın yüzey hazırlığı konusunda geliştirilmeye açıktır. Ancak PEEK implantlara uygulanan plazma sprey kaplamaların çoğu ticari ürünlerdir ve işlem detayları genel erişime açık değildir, bu durumun bu alandaki bilimsel gelişmeyi yavaşlatmaktadır.

Çalışmanın ikinci bölümünde ortopedik implantların üretiminde kullanılan biyomalzemelerin çeşitleri, temel özellikleri, avantaj ve dezavantajları, kullanım alanları ve malzeme seçimine bağlı olarak operasyon sonrası oluşabilecek sorunlar özetlenmiştir. Ortopedik implantların üretiminde yaygın olarak kullanılan paslanmaz çelikler, kobalt ve titanyum esaslı implant malzemeleri kemiğe göre daha yüksek mukavemet değerlerine sahip olmasına rağmen, bu malzemelerden üretilen protezlerin ortalama kullanım ömürleri halen istenilen seviyede değildir ve vücutla tamamen uyumlu, anti-alerjik, anti-bakteriyel ve uzun ömürlü implantların üretilebilmesi için çalışmalar halen devam etmektedir. Son yıllarda, biyomalzeme-doku etkileşimleri üzerine önemli çalışmaların yapıldığı ve vücudun doğal dokularını yeniden yapılandırmaya yönelik biyouyumlu malzemelerin araştırıldığı görülmektedir. Gelecekte metal implantlar için biyomimetik ve biyoaktif kaplamaların

geliştirilmesinin yanı sıra diğer endüstriler için geliştirilmiş olan mevcut malzemeler yerine tıbbi kullanım için özel olarak tasarlanmış kompozitler, fonksiyonel polimerler ve biyoçözünür malzemeler gibi yeni nesil biyomalzemelerin kullanımının artacağı görülmektedir.

Çalışmanın üçüncü bölümünde termal sprey kaplamalar ve bunların biyomedikal uygulamaları incelenmiştir. 1900'lü yılların başında ilk denemeleri yapılan termal sprey kaplama teknolojisi, günümüzde otomotiv, havacılık, cam, kâğıt ve baskı, tekstil, ortopedik ve dental implantların biyouyumlu kaplamaları gibi birçok özel endüstride yaygın kullanım alanı bulmuştur. Ortopedik implantlar için biyouyumlu kaplamaların üretiminde en yaygın olarak kullanılan yöntem atmosferik plazma sprey prosesi olmuştur. Ortopedik implantlar için metalik ve seramik plazma sprey kaplamalar, çeşitli ISO ve ASTM standartlarına ve FDA uygulama kılavuzlarına tabidir. Bu standartlar ve kılavuzlar, esas olarak metalik implantlara uygulanan Ti ve HAp kaplamalar için geliştirilmiştir ancak PEEK gibi polimerik altlıklar üzerine plazma sprey Ti ve HAp kaplamalar için de kullanılabilir. PEEK'in hidrofobik yüzeyi, osteokondüktivite ve osteoindüktivite özelliklerini iyileştirmek için pürüzlü ve gözenekli Ti ve HAp ile kaplanabilir. Plazma spreyn bu kaplamaların üretiminde en fazla kabul edilen yöntem olduğu görülmektedir. PEEK materyalinin metallere oranla daha düşük ergime ve bozunma sıcaklıkları göz önüne alınarak, PEEK implantlar için yapılacak plazma sprey kaplama uygulamalarında genel olarak daha küçük partikül boyutu ve daha uzun püskürtme mesafesi kullanılması önerilmektedir.

Çalışmanın deneysel bölümünde PEEK malzemesinin yüzey ön hazırlıkları ve atmosferik plazma sprey yöntemi kullanılarak Ti ve Ti bağ katmanı üzerine HAp plazma sprey kaplama deneyleri paylaşılmıştır. Özetle;

- PEEK ve CFR-PEEK altlıklar üzerine atmosferik plazma sprey yöntemi ile Ti ve Ti/HAp çift katmanlı kaplamalar altlığa zarar vermeden uluslararası standartlarda istenen minimum mukavemet değerlerinin karşılayacak şekilde üretilebilmiştir (Ti için çekme mukavemeti > 22 MPa, kesme mukavemeti > 20 MPa (ISO 2014), HAp için çekme mukavemeti \geq 15 MPa (ISO 2008a)).
- Farklı plazma akımı, püskürtme mesafesi, altlık yüzey pürüzlülüğü, karbon fiber takviyesi ve plazma aktivasyonunun kaplamaların

mukavemeti, yüzey pürüzlülüğü ve kalınlığı, parçacıkların hızı ve sıcaklığına etkileri karşılaştırmalı olarak incelenerek başarılı şekilde belirlenmiştir.

- PEEK ve CFR-PEEK altlıklar için plazma sprej Ti ve Ti/HAp çift katmanlı kaplamalar için optimum kaplama parametreleri elde edilmiştir.
- PEEK yüzeyine Ti plazma sprej kaplama esnasında yaşanan düşük biriktirme verimi, Ti / HAp çift katmanlı kaplama deneylerinde, HAp damlacıklarının karşılaştığı ilk yüzey Ti kaplama olduğu için görülmemiştir.
- Ti bağ katmanı üzerine HAp kaplı numuneler, sadece Ti kaplı numunelerle kıyaslandığında HAp katmanının mukavemeti önemli ölçüde etkilemediği görülmüştür.

6.1 Deneysel Çalışmalardan Elde Edilen Sonuçlar

Yüzey ön hazırlığı deneylerinde PEEK malzemesinin düşük termal ve mekanik özelliklerinden dolayı metalik malzemelerde kullanılan kum püskürtme mesafesinin kullanılmadığı, daha uzak mesafeden kum püskürtme yapılarak yüzeyin pürüzlendirilebildiği tespit edilmiştir. Kum püskürtme sırasında aşındırıcı taneciklerin malzeme içerisine gömüldüğü görülmüştür. Yapıştırıcı deneylerinde metalik malzemeler için standart olarak kullanılan yapıştırıcının PEEK yüzeyine yapışma mukavemetinin testlerin geçerli olması için yeterli olmadığı görülmüştür. Bu nedenle PEEK üzerine yapılan kaplamaların mukavemet deneylerinde numunelerin iki yüzünün de Ti kaplanmasına karar verilmiştir. Plazma sprej deneylerinde metalik malzemelerde rahatça kullanılan parametrelerde PEEK malzemesinin yandığı / ergidiği görülmüştür. Ayrıca PEEK malzemesi üzerine Ti biriktirme veriminin çok düşük olduğu gözlemlenmiştir. 425 A akım, 50 l_n/min Ar plazma gazı, 300 mm mesafe, 100 mm/s robot hızı ile PEEK numune homojen şekilde kaplanabilmiştir.

PEEK altlık üzerine 300 mm mesafeden üç farklı plazma akımı kullanılarak (425, 450, 475 A), plazma akımı ile Ti kaplama özellikleri ve partikül parametrelerinin ilişkisinin belirlendiği çalışmalarda, akımın artırılması ile partikül sıcaklığının arttığı,

partikül hızının ise akım 425 A'den 450 A'ye çıkarıldığında bir miktar arttığı, 475 A'de ise azaldığı görülmüştür. Bunun nedeninin belirli bir amperden sonra partiküllerin türbülansa girerek hızlarının yavaşlaması olabileceği düşünülmüştür. Belirtilen aralıkta akımın artırılması ile mukavemetin azaldığı, kaplama kalınlığının ve yüzey pürüzlülüğünün arttığı ve oksijen içeriğinin azaldığı görülmüştür. Ayrıca 425 A plazma akımında kaplama homojen görünümlü iken, 450 A ve 475 A ile üretilen kaplamalarda kabarcık ve çukurlar meydana gelmiştir. Bu grup içerisinde en yüksek mukavemet 425 A plazma akımında $14,64 \pm 1,21$ MPa olarak ölçülmüştür.

PEEK altlık üzerine 425 A akımda üç farklı püskürtme mesafesi kullanılarak (300, 325, 350 mm) püskürtme mesafesi ile Ti kaplama özellikleri ve partikül parametrelerinin ilişkisinin belirlendiği çalışmalarda en yüksek mukavemet 300 mm mesafede elde edilmekle beraber mukavemet değerleri birbirine çok yakın bulunmuştur. Kaplama kalınlıkları mesafe arttıkça azalmıştır. Yüzey pürüzlülükleri 300 ve 325 mm'de benzer değerlerdeyken 350 mm'de düşmeye başlamıştır. Oksijen içeriği ise 300 ve 325 mm püskürtme mesafelerinde birbirine yakın iken 350 mm'de artmıştır. Bu grup içerisinde de en yüksek mukavemet 300 mm mesafede $14,64 \pm 1,21$ MPa olarak ölçülmüştür.

Ti kaplama özelliklerinin karbon fiber takviyesi (PEEK ve CFR-PEEK altlık) ve farklı yüzey ön hazırlıklarına göre (çok ince zımpara, ince kumlama, kaba kumlama, plazma aktivasyonu) değişiminin incelendiği çalışmalarda kaplama yüzey pürüzlülükleri altlık yüzey pürüzlülükleri ile doğru orantılı olarak artmıştır. En düşük kaplama yüzey pürüzlülüğü çok ince zımparalanan numunelerde elde edilmiştir. İnce kum püskürtülen numunelerde de kaba kum püskürtülen numunelere göre kaplama yüzey pürüzlülüğü bir miktar daha düşük olmakla birlikte değerler birbirine yakındır bulunmuştur. Plazma aktivasyonunun mukavemeti artırma yönünde faydası olmamakla birlikte aksine daha düşük bir mukavemet elde edilmiştir ($14,75$ MPa > $11,5$ MPa). En düşük mukavemet değerleri çok ince zımpara yapılan numunelerde elde edilmiştir. Karbon fiber takviyesi ise kaplama mukavemetini önemli ölçüde artırmıştır. Katkısız PEEK numunelerde ince kumlama yapıldığında daha yüksek mukavemet elde edilmiştir. Bunun sebebinin artırılan yüzey alanı olduğu düşünülmüştür. Ancak karbon fiber takviyeli PEEK numunelerde kaba kumlama yapılan numunede daha yüksek bulunmuştur. Bu grup içerisinde en yüksek mukavemet PEEK numuneler için ince

kumlanmış halde $17,79 \pm 1,79$ MPa, CFR-PEEK numuneler için kaba kumlanmış halde $27,18 \pm 1,51$ MPa olarak ölçülmüştür.

Ti/HAp çift katmanlı kaplama yapılan CFR-PEEK numunelerin her birine önce kaba kumlama ardından plazma sprej ile Ti bağ katmanı uygulanmıştır. Oluşturulan Ti bağ katmanının mukavemeti 34 MPa olarak ölçülmüştür. APS-Ti kaplı CFR-PEEK altlık üzerine 650 A akımda üç farklı püskürtme mesafesi kullanılarak (100, 125, 150 mm) püskürtme mesafesi ile HAp kaplama özellikleri ilişkisinin belirlendiği çalışmalarda, mesafenin artırılması ile yüzey pürüzlülüğü bir miktar artarken kaplama kalınlığı azalmıştır. 100 mm'den 125 mm'ye çıkıldığında mukavemet önemli ölçüde artmıştır. 125 mm mesafeden sonra ise bir miktar düşmüştür. 125 mm püskürtme mesafesinde en düşük porozite miktarı görülürken, 100 mm mesafede orta düzeyde, 150 mm'de en yüksek porozite miktarı görülmüştür. 100 mm püskürtme mesafesinde yüksek oranda saçılma görülürken 125 ve 150 mm mesafelerde daha az saçılma görülmüştür. Tüm kaplamalarda HAp tozu ergiyerek yüzeye yayılmıştır. Bu grup içerisinde en yüksek mukavemet 125 mm mesafede $33,79 \pm 1,52$ MPa olarak ölçülmüştür.

APS-Ti kaplı CFR-PEEK altlık üzerine 125 mm püskürtme mesafesinde üç farklı akım kullanılarak (600, 650, 700 A) plazma akımı ile HAp kaplama özellikleri ilişkisinin belirlendiği çalışmalarda en yüksek mukavemet 650 A plazma akımında elde edilmiştir. 600 A'den 650 A'ye çıkıldığında mukavemet bir miktar artmış, 700 A'de ise önemli oranda düşmüştür. Yüzey pürüzlülüğü plazma akımı arttıkça azalmıştır. Kaplama kalınlığı ise plazma akımı arttıkça artmıştır. 650 A plazma akımında en düşük porozite oranı görülürken, 600 A ve 700 A'de daha yüksek porozite oranları görülmüştür. 600 A plazma akımında yüksek oranda saçılma görülürken 650 A ve 700 A plazma akımlarında daha az saçılma görülmüştür. Tüm kaplamalarda HAp tozu tamamen ergiyerek yüzeye yayılmıştır. Bu grup içerisinde de en yüksek mukavemet 650 A plazma akımında $33,79 \pm 1,52$ MPa olarak ölçülmüştür.

Ti bağ katmanı uygulanan ve Ti bağ katmanı üzerine HAp kaplanan numunelerin kesme testleri sonuçları birbirine çok yakın ölçülmüştür (sırasıyla 22,65 MPa ve 22,09 MPa). Dolayısıyla HAp kaplama mukavemeti önemli ölçüde düşürmediği sonucuna varılmıştır.

6.2 Öneriler

Kum püskürtme deneylerinde alümina partiküllerinin basınçlı hava püskürtme, su ve etanol ile ultrasonik temizleme aşamalarından sonra bile yüzeye gömülü kaldığı görülmüştür. Bu nedenle polimer esaslı altlıkların pürüzlendirilmesinde farklı kumların ya da farklı pürüzlendirme yöntemlerinin denenmesi önerilmektedir.

Bu tez çalışmasında, kaplamaların mekanik ve mikroyapısal incelemelerine ağırlık verilmiştir. Sonraki çalışmalarda kaplamaların vücut içerisindeki çözünme hızları ve biyolojik tepkileri gibi özelliklerinin *in vitro* ve *in vivo* testler ile incelenmesi planlanmaktadır.

Çalışmada Ti ve Ti/HAp çift katmanlı kaplamalar incelenmiştir. Sonraki çalışmalarda Ti ve HAp tozları belirli oranlarda karıştırılarak kompozit kaplamaların ve farklı Ti/HAp oranları içeren geçişli kaplamaların üretilmesi planlanmaktadır.

Çalışmada atmosferik plazma sprej yöntemi kullanılmıştır. Sonraki çalışmalarda oksitlenmeyi azaltmak amacıyla gaz kalkanlı (*shrouded*) plazma sprej yönteminin denenmesi planlanmaktadır.

7. KAYNAKLAR

3M Corporation, "Scotch-Weld 2214 Product Datasheet [online]", 9 January 2022, https://www.3m.com/3M/en_US/p/dc/v000088213/, (2022).

Abtahi, J., Tengvall, P. and Aspenberg, P., "A bisphosphonate-coating improves the fixation of metal implants in human bone. A randomized trial of dental implants", *Bone*, 50(5), 1148–1151, (2012).

Affatato, S., Grillini, L., Battaglia, S., Taddei, P., Modena, E. and Sudanese, A., "Does knee implant size affect wear variability?", *Tribology International*, 66, 174–181, (2013).

Agarwal, R. and García, A. J., "Biomaterial strategies for engineering implants for enhanced osseointegration and bone repair", *Advanced Drug Delivery Reviews*, 94, 53–62, (2015).

Akhavan, S., Matthiesen, M. M., Schulte, L., Penoyar, T., Kraay, M. J., Rinnac, C. M. and Goldberg, V. M., "Clinical and histologic results related to a low-modulus composite total hip replacement stem", *Journal of Bone and Joint Surgery - Series A*, 88(6), 1308–1314, (2006).

Alves, A. C., Wenger, F., Ponthiaux, P., Celis, J. P., Pinto, A. M., Rocha, L. A. and Fernandes, J. C. S., "Corrosion mechanisms in titanium oxide-based films produced by anodic treatment", *Electrochimica Acta*, 234, 16–27, (2017).

Anselme, K. and Bigerelle, M., "Topography effects of pure titanium substrates on human osteoblast long-term adhesion", *Acta Biomaterialia*, 1(2), 211–222, (2005).

APS Materials, "Biomedical Implant Coatings [online]", 19 February 2022, <https://apsmaterials.com/industries/biomedical/>, (2022).

Arabnejad, S., Johnston, B., Tanzer, M. and Pasini, D., "Fully porous 3D printed titanium femoral stem to reduce stress-shielding following total hip arthroplasty", *Journal of Orthopaedic Research*, 35(8), 1774–1783, (2017).

Arifin, A., Sulong, A. B., Muhamad, N., Syarif, J. and Ramli, M. I., "Material processing of hydroxyapatite and titanium alloy (HA/Ti) composite as implant materials using powder metallurgy: A review", *Materials & Design*, 55, 165–175, (2014).

ASTM, F1580 - 12 Standard Specification for Titanium and Titanium-6 Aluminum-4 Vanadium Alloy Powders for Coatings of Surgical Implants, West Conshohocken: ASTM International, (2012).

ASTM, E2371 - 13 Standard Test Method for Analysis of Titanium and Titanium Alloys by Direct Current Plasma and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (Performance-Based Test Methodology), West Conshohocken: ASTM International, (2013).

ASTM, F1185 - 03(2014) Standard Specification for Composition of Hydroxylapatite for Surgical Implants, West Conshohocken: ASTM International, (2014)a.

ASTM, F1609 - 08(2014) - Standard Specification for Calcium Phosphate Coatings for Implantable Materials, West Conshohocken: ASTM International, (2014)b.

ASTM, F1926 Standard Test Method for Dissolution Testing of Calcium Phosphate Granules, Fabricated Forms, and Coatings, West Conshohocken: ASTM International, (2014)c.

ASTM, F1854 - 15 Standard Test Method for Stereological Evaluation of Porous Coatings on Medical Implants, West Conshohocken: ASTM International, (2015).

ASTM, F2024 Standard Practice for X-ray Diffraction Determination of Phase Content of Plasma-Sprayed Hydroxyapatite Coatings, West Conshohocken: ASTM International, (2016).

ASTM, F2026 - 17 Standard Specification for Polyetheretherketone (PEEK) Polymers for Surgical Implant Applications, West Conshohocken: ASTM International, (2017)a.

ASTM, F2026 - 17 Standard Specification for Polyetheretherketone (PEEK) Polymers for Surgical Implant Applications, West Conshohocken, PA, US: ASTM International, (2017)b.

ASTM, F1147 - 05(2017)e1 Standard Test Method for Tension Testing of Calcium Phosphate and Metallic Coatings, West Conshohocken: ASTM International, (2017)c.

ASTM, F1044 - 05(2017)e1 Standard Test Method for Shear Testing of Calcium Phosphate Coatings and Metallic Coatings, West Conshohocken: ASTM International, (2017)d.

ASTM, F1160 - 14(2017)e1 Standard Test Method for Shear and Bending Fatigue Testing of Calcium Phosphate and Metallic Medical and Composite Calcium Phosphate/Metallic Coatings, West Conshohocken: ASTM International, (2017)e.

ASTM, F1978 Standard Test Method for Measuring Abrasion Resistance of Metallic Thermal Spray Coatings by Using the Taber Abraser, West Conshohocken: ASTM International, (2018).

Athanasίου, K. A., Niederauer, G. G. and Agrawal, C. M., "Sterilization, toxicity, biocompatibility and clinical applications of polylactic acid/polyglycolic acid copolymers", *Biomaterials*, 17(2), 93–102, (1996).

Bagno, A. and Di Bello, C., "Surface treatments and roughness properties of Ti-based biomaterials", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 15(9), 935–949, (2004).

Bahl, S., Das, S., Suwas, S. and Chatterjee, K., "Engineering the next-generation tin containing β titanium alloys with high strength and low modulus for orthopedic applications", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 78, 124–133, (2018).

Ballo, A. M., Cekic-Nagas, I., Ergun, G., Lassila, L., Palmquist, A., Borchardt, P., Lausmaa, J., Thomsen, P., Vallittu, P. K. and Närhi, T. O., "Osseointegration of fiber-reinforced composite implants: Histological and

ultrastructural observations", *Dental Materials*, 30(12), e384–e395, (2014).

Barrère, F., van der Valk, C. M., Meijer, G., Dalmeijer, R. A. J., de Groot, K. and Layrolle, P., "Osteointegration of biomimetic apatite coating applied onto dense and porous metal implants in femurs of goats", *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 67B(1), 655–665, (2003).

Barua, E., Das, S. and Deoghare, A. B., "Development of computational Tibia model to investigate stress shielding effect at healing stages", *Materials Today: Proceedings*, 5(5), 13267–13275, (2018).

Batchelor, A. and Chandrasekaran, M., *Service Characteristics Of Biomedical Materials And Implants*, vol. 3, Imperial College Press, (2004).

Batebi, K., Abbasi Khazaei, B. and Afshar, A., "Characterization of sol-gel derived silver/fluor-hydroxyapatite composite coatings on titanium substrate", *Surface and Coatings Technology*, 352, 522–528, (2018).

Beauvais, S. and Decaux, O., "Plasma sprayed biocompatible coatings on PEEK implants", *Thermal Spray 2007: Global Coating Solutions*, 371–377, (2007).

Bonnheim, N., Ansari, F., Regis, M., Bracco, P. and Pruitt, L., "Effect of carbon fiber type on monotonic and fatigue properties of orthopedic grade PEEK", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 90, 484–492, (2019).

Bose, S., "Chapter 6 - Oxidation and Corrosion Resistant Coatings", (Ed.: Bose, S.), *High Temperature Coatings*, Burlington: Butterworth-Heinemann, 71–154, (2007).

Brantigan, J. W., Neidre, A. and Toohey, J. S., "The Lumbar I/F Cage for posterior lumbar interbody fusion with the Variable Screw Placement System: 10-year results of a Food and Drug Administration clinical trial", *Spine Journal*, 4(6), 681–688, (2004).

Brantigan, J. W., Steffee, A. D., Lewis, M. L., Quinn, L. M. and Persenaire, J.

M., "Lumbar interbody fusion using the Brantigan I/F cage for posterior lumbar interbody fusion and the variable pedicle screw placement system: two-year results from a Food and Drug Administration investigational device exemption clinical trial", *Spine*, 25(11), 1437–1446, (2000).

Bureau, M., Legoux, J. G. and Dimitrievska, S., "CaP coating on PEEK Varies upon Processing Conditions", *55th Annual Meeting of the Orthopaedic Research Society*, Las Vegas, USA: National Research Council Canada, (2009)a.

Bureau, M., Spring, A. and Legoux, J. G., "High Adhesion Plasma-Sprayed HA Coating on PEEK and Other Polymers", *Annual Meeting of the Society For Biomaterials*, San Antonio, Texas: (2009)b.

Buser, D., Schenk, R. K., Steinemann, S., Fiorellini, J. P., Fox, C. H. and Stich, H., "Influence of surface characteristics on bone integration of titanium implants. A histomorphometric study in miniature pigs", *Journal of Biomedical Materials Research*, 25(7), 889–902, (1991).

Camargo, W. A., Takemoto, S., Hoekstra, J. W., Leeuwenburgh, S. C. G., Jansen, J. A., van den Beucken, J. J. J. P. and Alghamdi, H. S., "Effect of surface alkali-based treatment of titanium implants on ability to promote in vitro mineralization and in vivo bone formation", *Acta Biomaterialia*, 57, 511–523, (2017).

Caplin, J. D. and García, A. J., "Implantable antimicrobial biomaterials for local drug delivery in bone infection models", *Acta Biomaterialia*, 93, 2–11, (2019).

Catauro, M., Bollino, F. and Papale, F., "Surface modifications of titanium implants by coating with bioactive and biocompatible poly (ϵ -caprolactone)/SiO₂ hybrids synthesized via sol–gel", *Arabian Journal of Chemistry*, 11(7), 1126–1133, (2018).

Catauro, M., Bollino, F., Papale, F., Ferrara, C. and Mustarelli, P., "Silica–polyethylene glycol hybrids synthesized by sol–gel: Biocompatibility improvement of titanium implants by coating", *Materials Science and*

Engineering: C, 55, 118–125, (2015)a.

Catauro, M., Bollino, F., Papale, F., Giovanardi, R. and Veronesi, P., "Corrosion behavior and mechanical properties of bioactive sol-gel coatings on titanium implants", *Materials Science and Engineering: C*, 43, 375–382, (2014).

Catauro, M., Papale, F. and Bollino, F., "Characterization and biological properties of TiO₂/PCL hybrid layers prepared via sol-gel dip coating for surface modification of titanium implants", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 415, 9–15, (2015)b.

CDRH, Guidance for Industry on the Testing of Metallic Plasma Sprayed Coatings on Orthopedic Implants to Support Reconsideration of Postmarket Surveillance Requirements, Silver Spring: FDA Center for Devices and Radiological Health, (2000).

Chang, C., Shi, J., Huang, J., Hu, Z. and Ding, C., "Effects of power level on characteristics of vacuum plasma sprayed hydroxyapatite coating", *Journal of Thermal Spray Technology*, 7(4), 484–488, (1998).

Charnley, J., "Anchorage of the Femoral Head Prosthesis to the Shaft of the Femur", *The Journal of Bone and Joint Surgery. British Volume*, 42-B(1), 28–30, (1960).

Chen, Q. and Thouas, G. A., "Metallic implant biomaterials", *Materials Science and Engineering R: Reports*, 87, 1–57, (2015).

Chen, S. H., Ho, S. C., Chang, C. H., Chen, C. C. and Say, W. C., "Influence of roughness on in-vivo properties of titanium implant surface and their electrochemical behavior", *Surface and Coatings Technology*, 302, 215–226, (2016).

Choi, J., Konno, T., Takai, M. and Ishihara, K., "Controlled drug release from multilayered phospholipid polymer hydrogel on titanium alloy surface", *Biomaterials*, 30(28), 5201–5208, (2009).

Choudhury, P. and Agrawal, D. C., "Sol–gel derived hydroxyapatite coatings on titanium substrates", *Surface and Coatings Technology*, 206(2–3), 360–365, (2011).

Chourifa, H., Bouloussa, H., Migonney, V. and Falentin-Daudré, C., "Review of titanium surface modification techniques and coatings for antibacterial applications", *Acta Biomaterialia*, 83, 37–54, (2019).

Chung, D. D. L., *Composite Materials*, London: Springer, (2003).

Cook, S. D., Thomas, K. A., Delton, J. E., Volkman, T. K., Whitecloud, T. S. and Key, J. F., "Hydroxylapatite coating of porous implants improves bone ingrowth and interface attachment strength", *Journal of Biomedical Materials Research*, 26(8), 989–1001, (1992).

Corvelli, A. A., Biermann, P. J. and Roberts, J. C., "Design, analysis, and fabrication of a composite segmental bone replacement implant", *Journal of Advanced Materials*, 28(3), 2–7, (1997).

Cotolan, N., Rak, M., Bele, M., Cör, A., Muresan, L. M. and Milošev, I., "Sol-gel synthesis, characterization and properties of TiO₂ and Ag-TiO₂ coatings on titanium substrate", *Surface and Coatings Technology*, 307, 790–799, (2016).

Davis, J. R., *Handbook of Thermal Spray Technology*, Ohio: ASM International, (2004).

Denard, P. J., Raiss, P., Gobezie, R., Edwards, T. B. and Lederman, E., "Stress shielding of the humerus in press-fit anatomic shoulder arthroplasty: review and recommendations for evaluation", *Journal of Shoulder and Elbow Surgery*, 27(6), 1139–1147, (2018).

Devine, D. M., Bouré, L. P., Hahn, J., Pearce, A., Schneider, E., Wieling, R., Richards, R. G. and Pearce, S. G., "Coating of carbon fibre reinforced PEEK implants with titanium by vapour plasma spraying for improved bone apposition", *54th Annual Meeting of the Orthopaedic Research Society*, San Francisco: Orthopaedic Research Society, (2008).

Devine, D. M., Hahn, J., Richards, R. G., Gruner, H., Wieling, R. and Pearce, S. G., "Coating of carbon fiber-reinforced polyetheretherketone implants with titanium to improve bone apposition", *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*, 101B(4), 591–598, (2013).

Domínguez-Trujillo, C., Beltrán, A. M., Garvi, M. D., Salazar-Moya, A., Lebrato, J., Hickey, D. J., Rodríguez-Ortiz, J. A., Kamm, P. H., Lebrato, C., García-Moreno, F., Webster, T. J. and Torres, Y., "Bacterial behavior on coated porous titanium substrates for biomedical applications", *Surface and Coatings Technology*, 357, 896–902, (2019).

Domínguez-Trujillo, C., Peón, E., Chicardi, E., Pérez, H., Rodríguez-Ortiz, J. A., Pavón, J. J., García-Couce, J., Galván, J. C., García-Moreno, F. and Torres, Y., "Sol-gel deposition of hydroxyapatite coatings on porous titanium for biomedical applications", *Surface and Coatings Technology*, 333, 158–162, (2018).

Driver, M., *Coatings for biomedical applications*, Sawston: Woodhead Publishing, (2012).

Ebnesajjad, S. and Landrock, A. H., "Introduction and Adhesion Theories", (Eds.: Ebnesajjad, S., and Landrock, A. H.), *Adhesives Technology Handbook*, Boston: William Andrew Publishing, 1–18, (2015).

Espallargas, N., *Future Development of Thermal Spray Coatings: Types, Designs, Manufacture and Applications*, Cambridge: Woodhead Publishing, (2015).

Fauchais, P. L., Heberlein, J. V. R. and Boulos, M. I., *Thermal Spray Fundamentals: From Powder to Part*, New York: Springer, (2014).

Fazan, F. and Marquis, P. M., "Dissolution behavior of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 11(12), 787–792, (2000).

FDA, 510(K) Information Needed for Hydroxyapatite Coated Orthopedic Implants, Silver Spring: Food and Drug Administration, (1997).

Fleck, C. and Eifler, D., "Corrosion, fatigue and corrosion fatigue behaviour of metal implant materials, especially titanium alloys", *International Journal of Fatigue*, 32(6), 929–935, (2010).

García, A. J., "Get a grip: Integrins in cell-biomaterial interactions", *Biomaterials*, 7525–7529, (2005).

Gervais, B., Vadean, A., Raison, M. and Brochu, M., "Failure analysis of a 316L stainless steel femoral orthopedic implant", *Case Studies in Engineering Failure Analysis*, 5–6, 30–38, (2016).

Ginebra, M. P. and Montufar, E. B., "Cements as bone repair materials", (Eds.: Pawelec, K. M., and Planell, J. A.), *Bone Repair Biomaterials*, Cambridge: Woodhead Publishing, 233–271, (2019).

Giori, N. J., "Unexpected finding of a fractured metal prosthetic femoral head in a nonmodular implant during revision total hip arthroplasty", *Journal of Arthroplasty*, 25(4), (2010).

Gkomoza, P., Lampropoulos, G. S., Vardavoulias, M., Pantelis, D. I., Karakizis, P. N. and Sarafoglou, C., "Microstructural investigation of porous titanium coatings, produced by thermal spraying techniques, using plasma atomization and hydride-dehydride powders, for orthopedic implants", *Surface and Coatings Technology*, 357, 947–956, (2019).

Glassman, A., Crowninshield, R., Schenck, R. and Herberts, P., "A Low Stiffness Composite Biologically Fixed Prosthesis", *Clinical Orthopaedics and Related Research*, 393, 128–136, (2001).

Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W. M., Scott, J. H. J. and Joy, D. C., *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*, Springer, (2017).

Grainger, S. and Blunt, J., "Thermal Spray Processes", (Eds.: Grainger, S., and Jane Blunt), *Engineering coatings: Design and application*, Cambridge: Abington Publishing, (1998).

Grögler, T., Zeiler, E., Hörner, A., Rosiwal, S. M. and Singer, R. F., "Microwave-plasma-CVD of diamond coatings onto titanium and titanium alloys", *Surface and Coatings Technology*, 98(1–3), 1079–1091, (1998).

Gryshkov, O., Klyui, N. I., Temchenko, V. P., Kyselov, V. S., Chatterjee, A., Belyaev, A. E., Lauterboeck, L., Iarmolenko, D. and Glasmacher, B., "Porous biomorphic silicon carbide ceramics coated with hydroxyapatite as prospective materials for bone implants", *Materials Science and Engineering: C*, 68, 143–152, (2016).

Guner, A. T. and Meran, C., "A review on plasma sprayed titanium and hydroxyapatite coatings on polyetheretherketone implants", *International Journal of Surface Science and Engineering*, 13(4), 237–262, (2019).

Ha, S. W., Gisep, A., Mayer, J., Wintermantel, E., Gruner, H. and Wieland, M., "Topographical characterization and microstructural interface analysis of vacuum-plasma-sprayed titanium and hydroxyapatite coatings on carbon fibre-reinforced poly(etheretherketone)", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 8(12), 891–896, (1997).

Ha, S. W., Mayer, J., Koch, B. and Wintermantel, E., "Plasma-sprayed hydroxylapatite coating on carbon fibre reinforced thermoplastic composite materials", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 5(6–7), 481–484, (1994).

Heimann, R. B., "Thermal spraying of biomaterials", *Surface and Coatings Technology*, 201(5), 2012–2019, (2006).

Hench, L. L., "Biomaterials", *Science*, 208(4446), 826–831, (1980).

Hench, L. L., "Third-Generation Biomedical Materials", *Science*, 295(5557), 1014–1017, (2002).

Hench, L. L. and Wilson, J., *Clinical performance of skeletal prostheses*, Springer Dordrecht, (1996).

Hermann-Muñoz, J. A., Rincón-López, J. A., Clavijo-Mejía, G. A., Giraldo-

Betancur, A. L., Alvarado-Orozco, J. M., De Vizcaya-Ruiz, A. and Muñoz-Saldaña, J., "Influence of HVOF parameters on HAp coating generation: An integrated approach using process maps", *Surface and Coatings Technology*, 358, 299–307, (2019).

Huang, C. F., Cheng, H. C., Liu, C. M., Chen, C. C. and Ou, K. L., "Microstructure and phase transition of biocompatible titanium oxide film on titanium by plasma discharging", *Journal of Alloys and Compounds*, 476(1–2), 683–688, (2009).

Hussein, M. A., Mohammed, A. S. and Al-Aqeeli, N., "Wear Characteristics of Metallic Biomaterials: A Review", *MATERIALS*, 8(5), 2749–2768, (2015).

ISO, 9220:1988 Metallic coatings — Measurement of coating thickness — Scanning electron microscope method, Geneva: International Organization for Standardization, (1988).

ISO, 4287:1997 Geometrical Product Specifications (GPS) — Surface texture: Profile method — Terms, definitions and surface texture parameters, Geneva: International Organization for Standardization, (1997).

ISO, 13779-4:2002 Implants for surgery — Hydroxyapatite — Part 4: Determination of coating adhesion strength, Geneva: International Organization for Standardization, (2002).

ISO, 13779-2:2008 Implants for surgery — Hydroxyapatite — Part 2: Coatings of hydroxyapatite, Geneva: International Organization for Standardization, (2008)a.

ISO, 13779-3:2008 Implants for surgery — Hydroxyapatite — Part 3: Chemical analysis and characterization of crystallinity and phase purity, Geneva: International Organization for Standardization, (2008)b.

ISO, 13179-1:2014 Implants for surgery — Plasma-sprayed unalloyed titanium coatings on metallic surgical implants — Part 1: General requirements, Geneva: International Organization for Standardization, (2014).

ISO, *13779-6:2015 Implants for surgery — Hydroxyapatite — Part 6: Powders*, Geneva: International Organization for Standardization, (2015).

Jafari, H., Emami, S. and Mahmoudi, Y., "Numerical investigation of dual-stage high velocity oxy-fuel (HVOF) thermal spray process: A study on nozzle geometrical parameters", *Applied Thermal Engineering*, 111, 745–758, (2017).

Janson, O., Gururaj, S., Pujari-Palmer, S., Karlsson Ott, M., Strømme, M., Engqvist, H. and Welch, K., "Titanium surface modification to enhance antibacterial and bioactive properties while retaining biocompatibility", *Materials Science and Engineering: C*, 96, 272–279, (2019).

Javadi, A., Solouk, A., Nazarpak, M. H. and Bagheri, F., "Surface engineering of titanium-based implants using electrospraying and dip coating methods", *Materials Science and Engineering: C* (2019).

Kahraman, N. and Gülenç, B., "Abrasive wear behaviour of powder flame sprayed coatings on steel substrates", *Materials & Design*, 23(8), 721–725, (2002).

Kang, S. hang, Tu, W. bin, Han, J. xiang, Li, Z. and Cheng, Y. liang, "A significant improvement of the wear resistance of Ti6Al4V alloy by a combined method of magnetron sputtering and plasma electrolytic oxidation (PEO)", *Surface and Coatings Technology*, 358, 879–890, (2019).

Karageorgiou, V. and Kaplan, D., "Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis", *Biomaterials*, 26(27), 5474–5491, (2005).

Kärrholm, J., Anderberg, C., Snorrason, F., Thanner, J., Langeland, N., Malchau, H. and Herberts, P., "Evaluation of a femoral stem with reduced stiffness. A randomized study with use of radiostereometry and bone densitometry.", *The Journal of bone and joint surgery. American volume*, 84(9), 1651–1658, (2002).

Karthege, M., Nagarajan, S. and Rajendran, N., "In vitro studies of hydrogen peroxide treated titanium for biomedical applications", *Electrochimica Acta*, 55(6), 2201–2209, (2010).

Kawakita, J., Kuroda, S., Fukushima, T., Katanoda, H., Matsuo, K. and Fukanuma, H., "Dense titanium coatings by modified HVOF spraying", *Surface and Coatings Technology*, 201(3–4), 1250–1255, (2006).

Kelsey, D. J., Springer, G. S. and Goodman, S. B., "Composite implant for bone replacement", *Journal of Composite Materials*, 31(16), 1593–1632, (1997).

Keselowsky, B. G., Collard, D. M. and Garcia, A. J., "Integrin binding specificity regulates biomaterial surface chemistry effects on cell differentiation", *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(17), 5953–5957, (2005).

Keselowsky, B. G., Collard, D. M. and García, A. J., "Surface chemistry modulates fibronectin conformation and directs integrin binding and specificity to control cell adhesion", *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 66A(2), 247–259, (2003).

Khodaei, M. and Hossein Kelishadi, S., "The effect of different oxidizing ions on hydrogen peroxide treatment of titanium dental implant", *Surface and Coatings Technology*, 353, 158–162, (2018).

Klein, C. P. A. T., Wolke, J. G. C. and de Groot, K., "Stability of Calcium Phosphate Ceramics And Plasma Sprayed Coating", (Eds.: Hench, L. L., and June, W.), *An Introduction to Bioceramics*, World Scientific, 199–221, (1993).

Kuhmichel Abrasiv GmbH., "White Fused Alumina Product Datasheet [online]", 15 January 2022, <https://www.kuhmichel.com/en/products/white-fused-alumina/>, (2020).

Kurtz, S. M., *PEEK Biomaterials Handbook*, Norwich: William Andrew Publishing, (2012).

Kurtz, S. M. and Devine, J. N., "PEEK biomaterials in trauma, orthopedic, and spinal implants", *Biomaterials*, 28(32), 4845–4869, (2007).

La Grange, D. D., Goebbels, N., Santana, A., Heuberger, R., Imwinkelried, T.,

- Eschbach, L. and Karimi, A., "Effect of niobium onto the tribological behavior of cathodic arc deposited Nb–Ti–N coatings", *Wear*, 368–369, 60–69, (2016).
- Lasprilla, A. J. R., Martinez, G. A. R., Lunelli, B. H., Jardini, A. L. and Filho, R. M., "Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices — A review", *Biotechnology Advances*, 30(1), 321–328, (2012).
- Le Guéhennec, L., Soueidan, A., Layrolle, P. and Amouriq, Y., "Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration", *Dental Materials*, 23(7), 844–854, (2007).
- Leng, Y., "X-Ray Spectroscopy for Elemental Analysis", (Ed.: Leng, Y.), *Materials Characterization*, Weinheim: John Wiley & Sons, 191–219, (2013).
- Levine, B. R., Sporer, S., Poggie, R. A., Della Valle, C. J. and Jacobs, J. J., "Experimental and clinical performance of porous tantalum in orthopedic surgery", *Biomaterials*, 27(27), 4671–4681, (2006).
- Li, H., Khor, K. A. and Cheang, P., "Titanium dioxide reinforced hydroxyapatite coatings deposited by high velocity oxy-fuel (HVOF) spray", *Biomaterials*, 23(1), 85–91, (2002).
- Li, N. and Zheng, Y., "Novel Magnesium Alloys Developed for Biomedical Application: A Review", *Journal of Materials Science & Technology*, 29(6), 489–502, (2013).
- Li, X., Chu, C. and Chu, P. K., "Effects of external stress on biodegradable orthopedic materials: A review", *Bioactive Materials*, 1(1), 77–84, (2016)a.
- Li, Y., Munir, K. S., Lin, J. and Wen, C., "Titanium-niobium pentoxide composites for biomedical applications", *Bioactive Materials*, 1(2), 127–131, (2016)b.
- Liao, K., "Performance characterization and modeling of a composite hip prosthesis", *Experimental Techniques*, 18(5), 33–38, (1994).
- Lima, R. S., Khor, K. A., Li, H., Cheang, P. and Marple, B. R., "HVOF spraying of nanostructured hydroxyapatite for biomedical applications",

Materials Science and Engineering: A, 396(1–2), 181–187, (2005).

Liu, X., Chu, P. K. and Ding, C., "Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications", *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 47(3–4), 49–121, (2004).

Liu, Y. C., Lin, G. S., Wang, J. Y., Cheng, C. S., Yang, Y. C., Lee, B. S. and Tung, K. L., "Synthesis and characterization of porous hydroxyapatite coatings deposited on titanium by flame spraying", *Surface and Coatings Technology*, 349, 357–363, (2018).

Lohmann, C. H., Hameister, R. and Singh, G., "Allergies in orthopaedic and trauma surgery", *Orthopaedics & Traumatology: Surgery & Research*, 103(1), S75–S81, (2017).

Ma, A., Liu, D., Tang, C., Zhang, X. and Liu, C., "Influence of glow plasma Co-based alloying layer on sliding wear and fretting wear resistance of titanium alloy", *Tribology International*, 125, 85–94, (2018).

Macdonald, M. L., Samuel, R. E., Shah, N. J., Padera, R. F., Beben, Y. M. and Hammond, P. T., "Tissue integration of growth factor-eluting layer-by-layer polyelectrolyte multilayer coated implants", *Biomaterials*, 32(5), 1446–1453, (2011).

Maharaj, G. and Jamison, R., "Interoperative impact: characterization and laboratory simulation on composite hip prostheses", *Composite Materials for Implant Applications in the Human Body: Characterization and Testing*, 98–108, (1993).

Mahyudin, F., Widhiyanto, L. and Hermawan, H., "Biomaterials in orthopaedics", *Advanced Structured Materials*, 58, 161–181, (2016).

Malek, M. H. A., Saad, N. H., Abas, S. K. and Shah, N. B. M., "Critical process and performance parameters of thermal arc spray coating", *International Journal of Materials Engineering Innovation*, 5(1), 12–27, (2014).

Marin, E., Offoiach, R., Regis, M., Fusi, S., Lanzutti, A. and Fedrizzi, L.,

"Diffusive thermal treatments combined with PVD coatings for tribological protection of titanium alloys", *Materials & Design*, 89, 314–322, (2016).

Matassi, F., Botti, A., Sirleo, L., Carulli, C. and Innocenti, M., "Porous metal for orthopedics implants", *Clinical Cases in Mineral and Bone Metabolism*, 111–115, (2013).

Matos, A. O., Ricomini-Filho, A. P., Beline, T., Ogawa, E. S., Costa-Oliveira, B. E., de Almeida, A. B., Nociti Junior, F. H., Rangel, E. C., da Cruz, N. C., Sukotjo, C., Mathew, M. T. and Barão, V. A. R., "Three-species biofilm model onto plasma-treated titanium implant surface", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 152, 354–366, (2017).

McEntire, B. J., Bal, B. S., Rahaman, M. N., Chevalier, J. and Pezzotti, G., "Ceramics and ceramic coatings in orthopaedics", *Journal of the European Ceramic Society*, 35(16), 4327–4369, (2015).

McGregor, D. B., Baan, R. A., Partensky, C., Rice, J. M. and Wilbourn, J. D., "Evaluation of the carcinogenic risks to humans associated with surgical implants and other foreign bodies - A report of an IARC Monographs Programme Meeting", *European Journal of Cancer*, 36(3), 307–313, (2000).

Mitsubishi Chemical Advanced Materials Inc., "Ketron® PEEK Product Datasheet [online]", 9 January 2022, <https://www.mcam.com/eu-en/products/engineering-plastics/advanced-160-220-c/ketronr-peek/>, (2022).

Moroni, A., Hoang-Kim, A., Lio, V. and Giannini, S., "Current augmentation fixation techniques for the osteoporotic patient", *Scandinavian Journal of Surgery*, 103–109, (2006).

Nabiyouni, M., Brückner, T., Zhou, H., Gbureck, U. and Bhaduri, S. B., "Magnesium-based bioceramics in orthopedic applications", *Acta Biomaterialia*, 66, 23–43, (2018).

Nath, S. and Basu, B., "Materials for Orthopedic Applications", *Advanced Biomaterials*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 53–100, (2010).

- Navarro, M., Michiardi, A., Castan, O. and Planell, J. A., "Biomaterials in orthopaedics", *Journal of The Royal Society Interface*, 5(27), 1137–1158, (2008).
- Niinomi, M., "Fatigue characteristics of metallic biomaterials", *International Journal of Fatigue*, 29(6), 992–1000, (2007).
- Niinomi, M., Nakai, M. and Hieda, J., "Development of new metallic alloys for biomedical applications", *Acta Biomaterialia*, 8(11), 3888–3903, (2012).
- Oerlikon Metco Inc., "Metco 4010A Product Datasheet [online]", 9 January 2022, <https://mymetco.oerlikon.com/en-us/article/1098594>, (2022).
- Okazaki, Y. and Gotoh, E., "Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro", *Biomaterials*, 26(1), 11–21, (2005).
- Older, J., "Charnley low-friction arthroplasty", *The Journal of Arthroplasty*, 17(6), 675–680, (2002).
- Oliveira, T. P., Silva, S. N. and Sousa, J. A., "Flexural fatigue behavior of plasma-sprayed hydroxyapatite-coated polyether-ether-ketone (PEEK) injection moldings derived from dynamic mechanical analysis", *International Journal of Fatigue*, 108, 1–8, (2018).
- Ozan, S., Lin, J., Li, Y. and Wen, C., "New Ti-Ta-Zr-Nb alloys with ultrahigh strength for potential orthopedic implant applications", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 75, 119–127, (2017).
- Patel, B., Favaro, G., Inam, F., Reece, M. J., Angadji, A., Bonfield, W., Huang, J. and Edirisinghe, M., "Cobalt-based orthopaedic alloys: Relationship between forming route, microstructure and tribological performance", *Materials Science and Engineering: C*, 32(5), 1222–1229, (2012).
- Pauly, S., Luttosch, F., Morawski, M., Haas, N. P., Schmidmaier, G. and Wildemann, B., "Simvastatin locally applied from a biodegradable coating of osteosynthetic implants improves fracture healing comparable to BMP-2 application", *Bone*, 45(3), 505–511, (2009).

Pawlowski, L., *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*, John Wiley & Sons, (2008).

Pham, V. H., Lee, S. H., Li, Y., Kim, H. E., Shin, K. H. and Koh, Y. H., "Utility of tantalum (Ta) coating to improve surface hardness in vitro bioactivity and biocompatibility of Co–Cr", *Thin Solid Films*, 536, 269–274, (2013).

Plasma Biototal Ltd., "Capital 60 Product Datasheet [online]", 9 January 2022, <https://www.plasma-biototal.com/capital-s-hydroxylapatite/>, (2022).

Pradhan, D., Wren, A. W., Misture, S. T. and Mellott, N. P., "Investigating the structure and biocompatibility of niobium and titanium oxides as coatings for orthopedic metallic implants", *Materials Science and Engineering: C*, 58, 918–926, (2016).

Probst, J., Gbureck, U. and Thull, R., "Binary nitride and oxynitride PVD coatings on titanium for biomedical applications", *Surface and Coatings Technology*, 148(2–3), 226–233, (2001).

Qi, J., Yang, Y., Zhou, M., Chen, Z. and Chen, K., "Effect of transition layer on the performance of hydroxyapatite/titanium nitride coating developed on Ti-6Al-4V alloy by magnetron sputtering", *Ceramics International*, 45(4), 4863–4869, (2019).

Qin, W., Li, Y., Ma, J., Liang, Q. and Tang, B., "Mechanical properties and cytotoxicity of hierarchical carbon fiber-reinforced poly (ether-ether-ketone) composites used as implant materials", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 89, 227–233, (2019).

Radha, R. and Sreekanth, D., "Insight of magnesium alloys and composites for orthopedic implant applications – a review", *Journal of Magnesium and Alloys*, 5(3), 286–312, (2017).

Rahimizadeh, A., Nourmohammadi, Z., Arabnejad, S., Tanzer, M. and Pasini, D., "Porous architected biomaterial for a tibial-knee implant with minimum bone resorption and bone-implant interface micromotion", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 78(November 2017), 465–479,

(2018).

Ralston, S. H., "Bone structure and metabolism", *Medicine*, 45(9), 560–564, (2017).

Rautray, T. R., Narayanan, R. and Kim, K. H., "Ion implantation of titanium based biomaterials", *Progress in Materials Science*, 56(8), 1137–1177, (2011).

Rezwan, K., Chen, Q. Z., Blaker, J. J. and Boccaccini, A. R., "Biodegradable and bioactive porous polymer/inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering", *Biomaterials*, 27(18), 3413–3431, (2006).

Robotti, P., Vedova, S., Fabbri, A., Migliaresi, C. and Fontanari, V., "Plasma spray deposition of titanium and hydroxyapatite on PEEK and CFR-PEEK", *Society for Biomaterials 2009 Annual Meeting*, San Antonio, Texas: (2009).

Robotti, P. and Zappini, G., "Thermal Plasma Spray Deposition of Titanium and Hydroxyapatite on Polyaryletheretherketone Implants", (Ed.: Kurtz, S. M.), *PEEK Biomaterials Handbook*, Norwich: William Andrew Publishing, 119–143, (2012).

Rodriguez-Gonzalez, F. Á., "Introduction to Biomaterials in Orthopaedic Surgery", *Biomaterials In Orthopaedic Surgery*, 1–10, (2009).

Rupérez, E., Manero, J. M., Riccardi, K., Li, Y., Aparicio, C. and Gil, F. J., "Development of tantalum scaffold for orthopedic applications produced by space-holder method", *Materials & Design*, 83, 112–119, (2015).

Rupp, F., Scheideier, L., Olshanska, N., De Wild, M., Wieland, M. and Geis-Gerstorfer, J., "Enhancing surface free energy and hydrophilicity through chemical modification of microstructured titanium implant surfaces", *Journal of Biomedical Materials Research - Part A*, 76(2), 323–334, (2006).

Sampath, S., "Thermal sprayed ceramic coatings: fundamental issues and application considerations", *International Journal of Materials and Product Technology*, 35(3–4), 425–448, (2009).

Sclafani, J., Bergen, S., Staples, M., Liang, K. and Raiszadeh, R., "Arthrodesis

Rate and Patient Reported Outcomes After Anterior Lumbar Interbody Fusion Utilizing a Plasma-Sprayed Titanium Coated PEEK Interbody Implant: A Retrospective, Observational Analysis.", *International Journal of Spine Surgery*, 11(1), 17–23, (2017).

Sequeira, S., Fernandes, M. H., Neves, N. and Almeida, M. M., "Development and characterization of zirconia–alumina composites for orthopedic implants", *Ceramics International*, 43(1), 693–703, (2017).

Shalabi, M. M., Gortemaker, a., Hof, M. a. V., Jansen, J. a. and Creugers, N. H. J., "Implant Surface Roughness and Bone Healing: a Systematic Review", *Journal of Dental Research*, 85(6), 496–500, (2006).

Shi, D. and Wen, X., "Bioactive Ceramics: Structure, Synthesis and Mechanical Properties", (Ed.: Shi, D.), *Introduction to Biomaterials*, Beijing: Tsinghua University Press, 13–26, (2005).

Shi, L., Shi, L., Wang, L., Duan, Y., Lei, W., Wang, Z., Li, J., Fan, X., Li, X., Li, S. and Guo, Z., "The Improved Biological Performance of a Novel Low Elastic Modulus Implant", *PLoS one*, 8(2), 4–9, (2013).

Shin, H., Jo, S. and Mikos, A. G., "Biomimetic materials for tissue engineering", *Biomaterials*, 24(24), 4353–4364, (2003).

Shunzhi, Y., Zhonghai, L., Liwei, H., Yantao, Z. and Tao, F., "Biocompatible MgO Film on Titanium Substrate Prepared by Sol-gel Method", *Rare Metal Materials and Engineering*, 47(9), 2663–2667, (2018).

Skinner, H., "Composite Technology for Total Hip Arthroplasty", *Clinical Orthopaedics and Related Research*, 235, 224–236, (1988).

Søballe, K., "Hydroxyapatite ceramic coating for bone implant fixation: Mechanical and histological studies in dogs", *Acta Orthopaedica*, 64(S255), 1–58, (1993).

Song, D. H., Uhm, S. H., Kim, S. E., Kwon, J. S., Han, J. G. and Kim, K. N., "Synthesis of titanium oxide thin films containing antibacterial silver

nanoparticles by a reactive magnetron co-sputtering system for application in biomedical implants", *Materials Research Bulletin*, 47(10), 2994–2998, (2012).

Song, W., Yu, X., Markel, D. C., Shi, T. and Ren, W., "Coaxial PCL/PVA electrospun nanofibers: Osseointegration enhancer and controlled drug release device", *Biofabrication*, 5(3), (2013).

Staiger, M. P., Pietak, A. M., Huadmai, J. and Dias, G., "Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review", *Biomaterials*, 27(9), 1728–1734, (2006).

Stokes, D., Principles and practice of variable pressure/environmental scanning electron microscopy (VP-ESEM), Hoboken: John Wiley & Sons, (2008).

Stübinger, S., Drechsler, A., Bürki, A., Klein, K., Kronen, P. and von Rechenberg, B., "Titanium and hydroxyapatite coating of polyetheretherketone and carbon fiber-reinforced polyetheretherketone: A pilot study in sheep", *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*, 104(6), 1182–1191, (2016).

Su, Y., Li, K., Zhang, L., Wang, C. and Zhang, Y., "Effect of the hydroxyapatite particle size on the properties of sprayed coating", *Surface and Coatings Technology*, 352, 619–626, (2018).

Sukaryo, S. G., Purnama, A. and Hermawan, H., "Structure and properties of biomaterials", (Eds.: Mahyudin, F., and Hermawan, H.), *Biomaterials and Medical Devices: A Perspective from an Emerging Country*, vol. 58, Chambridge: Springer, 1–22, (2016).

Sul, Y. T., Johansson, C. B., Jeong, Y., Wennerberg, A. and Albrektsson, T., "Resonance frequency and removal torque analysis of implants with turned and anodized surface oxides", *Clinical Oral Implants Research*, 13(3), 252–259, (2002).

Sumner, D. R., "Long-term implant fixation and stress-shielding in total hip replacement", *Journal of Biomechanics*, 48(5), 797–800, (2015).

- Suska, F., Omar, O., Emanuelsson, L., Taylor, M., Gruner, P., Kinbrum, A., Hunt, D., Hunt, T., Taylor, A. and Palmquist, A., "Enhancement of CRF-PEEK osseointegration by plasma-sprayed hydroxyapatite: A rabbit model", *Journal of Biomaterials Applications*, 29(2), 234–242, (2014).
- Takemoto, M., Fujibayashi, S., Neo, M., Suzuki, J., Kokubo, T. and Nakamura, T., "Mechanical properties and osteoconductivity of porous bioactive titanium", *Biomaterials*, 26(30), 6014–6023, (2005).
- Tan, L., Yu, X., Wan, P. and Yang, K., "Biodegradable Materials for Bone Repairs: A Review", *Journal of Materials Science & Technology*, 29(6), 503–513, (2013).
- Teoh, S. H., "Fatigue of biomaterials: A review", *International Journal of Fatigue*, 22(10), 825–837, (2000).
- Tian, L., Tang, N., Ngai, T., Wu, C., Ruan, Y., Huang, L. and Qin, L., "Hybrid fracture fixation systems developed for orthopaedic applications: A general review", *Journal of Orthopaedic Translation*, 16, 1–13, (2019).
- Toth, J. M., Wang, M., Estes, B. T., Scifert, J. L., Seim, H. B. and Turner, A. S., "Polyetheretherketone as a biomaterial for spinal applications", *Biomaterials*, 27(3), 324–334, (2006).
- Tucker Jr., R. C., "Thermal Spray Coatings", (Eds.: Cotell, C. M., Sprague, J. A., and Smidt Jr., F. A.), *ASM Handbook Volume 5 Surface Engineering*, vol. 5, Ohio: ASM International, (1994).
- Usinskas, P., Stankeviciute, Z., Beganskiene, A. and Kareiva, A., "Sol-gel derived porous and hydrophilic calcium hydroxyapatite coating on modified titanium substrate", *Surface and Coatings Technology*, 307, 935–940, (2016).
- Utu, I. D., Marginean, G., Hulka, I., Serban, V. A. and Cristea, D., "Properties of the thermally sprayed Al₂O₃-TiO₂ coatings deposited on titanium substrate", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 51, 118–123, (2015).

Uwais, Z. A., Hussein, M. A., Samad, M. A. and Al-Aqeeli, N., "Surface Modification of Metallic Biomaterials for Better Tribological Properties: A Review", *Arabian Journal for Science and Engineering*, 42(11), 4493–4512, (2017).

Vadiraj, A. and Kamaraj, M., "Effect of surface treatments on fretting fatigue damage of biomedical titanium alloys", *Tribology International*, 40(1), 82–88, (2007).

Vedova, S., Robotti, P., Fabbri, A., Zeni, D., Matteo, D. and Monelli, B., "Effects of Plasma Spray coating HA process onto mechanical properties of PEEK and Carbon Fiber-Reinforced PEEK", *Proceedings of 8th World Biomaterials Congress*, Amsterdam, Netherlands: (2008).

Veronesi, F., Giavaresi, G., Fini, M., Longo, G., Ioannidu, C. A., Scotto d'Abusco, A., Superti, F., Panzini, G., Misiano, C., Palattella, A., Selleri, P., Di Girolamo, N., Garbarino, V., Politi, L. and Scandurra, R., "Osseointegration is improved by coating titanium implants with a nanostructured thin film with titanium carbide and titanium oxides clustered around graphitic carbon", *Materials Science and Engineering: C*, 70, 264–271, (2017).

Vilardell, A. M., Cinca, N., Garcia-Giralt, N., Müller, C., Dosta, S., Sarret, M., Cano, I. G., Nogués, X. and Guilemany, J. M., "In-vitro study of hierarchical structures: Anodic oxidation and alkaline treatments onto highly rough titanium cold gas spray coatings for biomedical applications", *Materials Science and Engineering: C*, 91, 589–596, (2018).

Vogel, D., Dempwolf, H., Baumann, A. and Bader, R., "Characterization of thick titanium plasma spray coatings on PEEK materials used for medical implants and the influence on the mechanical properties", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 77, 600–608, (2018).

Walsh, W. R., Bertollo, N., Christou, C., Schaffner, D. and Mobbs, R. J., "Plasma-sprayed titanium coating to polyetheretherketone improves the bone-implant interface", *Spine Journal*, 15(5), 1041–1049, (2015).

Wang, A. J., Lu, Y. P., Chen, C. Z. and Sun, R. X., "Effect of plasma spraying

parameters on the sprayed hydroxyapatite coating", *Surface Review and Letters*, 14(02), 179–184, (2007).

Wapner, K. L., "Implications of metallic corrosion in total knee arthroplasty", *Clinical Orthopaedics and Related Research*, (271), 12–20, (1991).

Wen, X. and Tresco, P. A., "Fabrication and characterization of permeable degradable poly(dl-lactide-co-glycolide) (PLGA) hollow fiber phase inversion membranes for use as nerve tract guidance channels", *Biomaterials*, 27(20), 3800–3809, (2006).

Wieling, A. G. R., "Osteointegrative surfaces for CF/PEEK implants", *Proceedings of European Cells and Materials*, vol. 17, 10, (2009).

Wierzchoń, T., Czarnowska, E., Grzonka, J., Sowińska, A., Tarnowski, M., Kamiński, J., Kulikowski, K., Borowski, T. and Kurzydłowski, K. J., "Glow discharge assisted oxynitriding process of titanium for medical application", *Applied Surface Science*, 334, 74–79, (2015).

Williams, D. F., *The Williams Dictionary of Biomaterials*, Liverpool: Liverpool University Press, (2011).

Williams, D. F., McNamara, A. and Turner, R. M., "Potential of polyetheretherketone (PEEK) and carbon-fibre-reinforced PEEK in medical applications", *Journal of Materials Science Letters*, 6(2), 188–190, (1987).

Witte, F., "The history of biodegradable magnesium implants: A review", *Acta Biomaterialia*, 6(5), 1680–1692, (2010).

Wroblewski, B. M., Fleming, P. A. and Siney, P. D., "Charnley low-frictional torque arthroplasty of the hip", *The Journal of Bone and Joint Surgery*, 81-B(3), 427–430, (1999).

Wroblewski, B. M., Siney, P. D. and Fleming, P. A., "Long-term outcome after charnley low frictional torque arthroplasty", (Eds.: Breusch, S., and Malchau, H.), *The Well-Cemented Total Hip Arthroplasty: Theory and Practice*, 221–227, (2005).

Wroblewski, B. M., Siney, P. D. and Fleming, P. A., "Charnley low-friction arthroplasty", *Journal of Bone and Joint Surgery - British Volume*, 89-B(8), 1015–1018, (2007).

Wu, C. Y., Guan, Z. Y., Lin, P. C., Chen, S. T., Lin, P. K., Chen, P. C., Chao, P. H. G. and Chen, H. Y., "Defined cell adhesion for silicon-based implant materials by using vapor-deposited functional coatings", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 175, 545–553, (2019)a.

Wu, G. M., Hsiao, W. D. and Kung, S. F., "Investigation of hydroxyapatite coated polyether ether ketone composites by gas plasma sprays", *Surface and Coatings Technology*, 203(17–18), 2755–2758, (2009).

Wu, W. Y., Chan, M. Y., Hsu, Y. H., Chen, G. Z., Liao, S. C., Lee, C. H. and Lui, P. W., "Bioapplication of TiN thin films deposited using high power impulse magnetron sputtering", *Surface and Coatings Technology* (2019)b.

Yamamuro, T., Hench, L. L. and Wilson, J., *CRC Handbook of Bioactive Ceramics Volume II Calcium Phosphate and Hydroxylapatite Ceramics*, Florida: CRC Press, (1990).

Yang, C. Y., Wang, B. C., Chang, E. and Wu, B. C., "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, (1995).

Yang, H., Qu, X., Lin, W., Wang, C., Zhu, D., Dai, K. and Zheng, Y., "In vitro and in vivo studies on zinc-hydroxyapatite composites as novel biodegradable metal matrix composite for orthopedic applications", *Acta Biomaterialia*, 71, 200–214, (2018).

Yao, Y. tong, Liu, S., Swain, M. V., Zhang, X. ping, Zhao, K. and Jian, Y. tao, "Effects of acid-alkali treatment on bioactivity and osteoinduction of porous titanium: An in vitro study", *Materials Science and Engineering: C*, 94, 200–210, (2019).

Yazıcı, M., Çomaklı, O., Yetim, T., Yetim, A. F. and Çelik, A., "Effect of sol aging time on the wear properties of TiO₂–SiO₂ composite films prepared by

a sol-gel method", *Tribology International*, 104, 175–182, (2016).

Zappini, G. and Robotti, P., "Metal and HA coating technologies for PEEK implants", *Proceedings of MD&M Conference*, Minnesota: (2010).

Zhang, Q. H., Cossey, A. and Tong, J., "Stress shielding in periprosthetic bone following a total knee replacement: Effects of implant material, design and alignment", *Medical Engineering & Physics*, 38(12), 1481–1488, (2016)a.

Zhang, Q. H., Cossey, A. and Tong, J., "Stress shielding in bone of a bone-cement interface", *Medical Engineering & Physics*, 38(4), 423–426, (2016)b.

Zhang, T., Harrison, N. M., McDonnell, P. F., McHugh, P. E. and Leen, S. B., "A finite element methodology for wear-fatigue analysis for modular hip implants", *Tribology International*, 65, 113–127, (2013).

Zhao, C., Zhou, J., Mei, Q. and Ren, F., "Microstructure and dry sliding wear behavior of ultrafine-grained Co-30 at% Cr alloy at room and elevated temperatures", *Journal of Alloys and Compounds*, 770, 276–284, (2019)a.

Zhao, G., Li, S., Chen, X., Qu, X., Chen, R., Wu, Y., Liu, Y., Zou, X. and Lu, X., "Porous tantalum scaffold fabricated by gel casting based on 3D printing and electrolysis", *Materials Letters*, 239, 5–8, (2019)b.

Zheng, Y., Liu, L., Xiong, C. and Zhang, L., "Enhancement of bioactivity on modified polyetheretherketone surfaces with –COOH, –OH and –PO₄H₂ functional groups", *Materials Letters*, 213, 84–87, (2018).

Zhu, Y., Wang, W., Jia, X., Akasaka, T., Liao, S. and Watari, F., "Deposition of TiC film on titanium for abrasion resistant implant material by ion-enhanced triode plasma CVD", *Applied Surface Science*, 262, 156–158, (2012).