KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METALURJİ VE MALZEME ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ti6Al4V İMPLANTLARIN ELEKTROFORETİK BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE HİDROKSİAPATİT KAPLANMASI

UĞUR DENİZ YAVAŞ

KOCAELİ 2017

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ti6Al4V İMPLANTLARIN ELEKTROFORETİK BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE HİDROKSİAPATİT KAPLANMASI

UĞUR DENİZ YAVAŞ

Yrd. Doç. Dr. Enbiya TÜREDİ
Danışman, Kocaeli Üniversitesi .....

Doç. Dr. Ş. Hakan ATAPEK
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi .....

Prof. Dr. Ahmet KARAASLAN
Jüri Üyesi, Yıldız Teknik Üniversitesi .....

Tezin Savunulduğu Tarih: 23.06.2017

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Günümüzde gelişen biyomalzemelerle olan ilgi giderek artmaktadır. Bu ilginin artmasıyla birlikte malzeme özelliklerinin iyileştirilmesi için bir çok bilimsel çalışma yapılmaktadır. Bu çalışmalarda biyomalzemeler arasında oldukça kullanılan hidroksiapatit toz üretildi ve Ti6Al4V implantlarının üzerine EPD yöntemiyle kaplanılmıştır. Üretilen ve kaplanan numunelerin özellikleri karakterizasyon teknikleri kullanılarak analiz edilip karşılaştırılmıştır. Toz üretimi ve kaplama yönteminin geliştirilmesine yönelik yapılan bu çalışma bundan sonraki araştırmalara katkıda bulunmasını temenni ederim.

Çalışmalarım boyunca ilgi ve desteğini esirgemeyen değerli danışmanım Yrd. Doç. Dr. Enbiya TÜREDİ'ye en içten teşekkürlerimi sunarım.

Değerli zamanlarını ve ilgilerini esirgemeyen tez jüri üyelerim Doç. Dr. Ş. Hakan ATAPEK ve Prof. Dr. Ahmet KARAASLAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde eğitim veren bütün hocalarıma ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen Y. Müh Arş. Gör. Merve YILMAZ ve Y.Müh Arş. Gör. Özge ARARAT'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans dönemimin her anında yanımda olan ve beni hep destekleyen sevgili aileme ve arkadaşlarıma sonsuz teşekkür ederim.

Temmuz – 2017 Uğur Deniz YAVAŞ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER i
ŞEKİLLER DİZİNİ i
TABLOLAR DİZİNİ ii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ iii
ÖZET iv
ABSTRACT v
GİRİŞ 1
1. ELEKTROFORETİK BİRİKTİRME YÖNTEMİ 3
1.1. Elektroforetik Biriktirmeyi Etkileyen Faktörler 4
1.2. Süspansiyonu Etkileyen Faktörler 6
1.2.1. Partikül boyutu 6
1.2.2. Sıvının dielektrik sabiti 7
1.2.3. Süspansiyonun iletkenliği 8
1.2.4. Süspansiyonun viskozitesi 9
1.2.5. Zeta potansiyeli 9
1.2.6. Süspansiyonun kararlılığı 11
1.3. Prosesle İlgili Parametreler 11
1.3.1. Biriktirme süresinin etkisi 11
1.3.2. Uygulanan voltajın etkisi 12
1.3.3. Süspansiyondaki katı konsantrasyonu 13
1.3.4. Altlık malzeme iletkenliği 13
1.4. Elektroforetik Biriktirme Yönteminin Kinetiği 15
1.5. Elektroforetik Biriktirme Yönteminin Mekanizması 17
1.5.1. Partikül birikimi ile topaklaşma 17
1.5.2. Partikül yükü nötrleşme mekanizması 17
1.5.3. Elektrokimyasal partikül koagülasyon mekanizması 18
1.5.4. Elektriksel çift tabaka bozulma ve inceltme mekanizması 18
1.6. Elektroforetik Biriktirme Yönteminde Birikimlerin Kurutulması 19
1.7. Elektroforetik Biriktirme Yönteminin Uygulama Alanları 22
1.7.1. Geleneksel seramikler 22
1.7.2. İleri teknoloji malzemeleri 22
1.7.3. Nanopartiküllerin elektroforetik biriktirilmesi 27
2. HİDROKSİAPATİT 29
2.1. Hidroksiapatit Yapısı 30
2.2. Hidroksiapatitin Biyouyumluluğu 31
2.3. Hidroksiapatitin Sinterlenmesi 32
2.4. Hidroksiapatit ve Elektroforetik Biriktirme Yöntemi 33
2.4.1. Altlık malzemeleri ve elektroforetik biriktirme parametreleri 35
2.4.2. HA nanopartiküllerinin elektroforetik biriktirilmesi 36
2.4.3. Hidroksiapatit kaplamalarının iyileştirilmesi için yaklaşımlar 37
2.4.4. Düzlemsel olmayan yapılarda hidroksapatit kaplama 39
3. TİTANYUM VE ALAŞIMLARI 40

3.1. Alfa Titanyum Alaşımları 42
3.2. Orta Kararlı Titanyum Alaşımları 42
3.3 Alfa + Beta Titanyum Alaşımları 42
4. MALZEME VE YÖNTEM 44
4.1. Hidroksiapatit Tozlarının Hazırlanması 44
4.2. Ti6Al4V İmplantlarının ve Hidroksiapatit Çözeltisinin Hazırlanması 45
4.3. Hidroksiapatit Tozlarının Elektroforetik Biriktirme ile Kaplanması 45
4.4. Hidroksiapatit Kaplanan Ti6Al4V İmplantların Isıl İşlemi 47
4.5. X-Işınları Kırınımı İle Kristal Yapı Analizleri 47
4.6. Enerji Dağılımlı X-Işını Analizi 47
4.7. Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleme Analizleri 47
4.8. Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümleri 47
4.9. Mikrosertlik Ölçümleri 47
5. BULGULAR VE TARTIŞMA 48
5.1. X-Işınları Kırınımı İle Kristal Yapı Analiz Sonuçları 48
5.2. Enerji Dağılımlı X-Işını Analiz Sonuçları 49
5.3. Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleme Sonuçları 50
5.3.1. Hidroksiapatit tozlarının görüntüleme sonuçları 50
5.3.2. Kaplanan Ti6Al4V implantlarının görüntüleme sonuçları 51
5.4. Hidroksiapatit Kaplanan İmplantların Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümleri 56
5.5. Hidroksiapatit Kaplanan İmplantların Mikrosertlik Ölçümleri 57
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 58
KAYNAKLAR 62
KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER 73
ÖZGEÇMİŞ 74

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Elektroforetik biriktirmenin şematik gösterimi 4
Şekil 1.2. Alüminanın etanol çözektisi içerisindeki zeta potansiyeli 10
Şekil 1.3. ZnO kaplama kalınlığında voltaj zaman ilişkisi 12
Şekil 1.4. ZnO akım yoğunluğu zaman ilişkisi 12
Şekil 1.5. Ti6Al4V üzene HA biriktirilmesi ile oluşan biriktirme ağırlığı 13
Şekil 1.6. PZT'nin zeta potansiyelinin pH ve iletkenlikle değişimi 15
Şekil 1.7. EPD kaplamada birikme ağırlığının zamanla değişimi 16
Şekil 1.8. Elektriksel çift tabaka 19
Şekil 1.9. Kurutma hataları 20
Şekil 2.1. Hidroksiapatitin kristal yapısı 30
Şekil 2.2. HA bağıl yoğunluk ve sinter sıcaklığı arasındaki ilişki 32
Şekil 2.3. Ortalama tane boyutu ve sinterleme sıcaklığı arasındaki ilişki 33
Şekil 2.4. Vickers sertliği- sıcaklık arasındaki ilişki 33
Şekil 2.5. Kaplama yöntemlerinin boyutsal çalışma aralıkları 34
Şekil 4.1. Hidroksiapatit Sol-Jel üretim akış şeması 45
Şekil 5.1. HA tozlarının XRD sonuçları 48
Şekil 5.2. HA EDX sonuçları 49
Şekil 5.3. HA tozlarının SEM görüntüleri 50
Şekil 5.4. 25V5D numunesine ait SEM görüntüleri 51
Şekil 5.5. 25V10D numunesinin SEM görüntüleri 52
Şekil 5.6. 20V5D numunesinin SEM görüntüleri 53
Şekil 5.7. 20V10D numunesinin SEM görüntüleri 54
Şekil 5.8. 15V5D numunesinin SEM görüntüleri 55
Şekil 5.9. 15V10D numunesinin SEM görüntüleri 56
Şekil 6.1. HA kaplanan implantların kaplama kalınlıkları grafiği (5 dakika) 59
Şekil 6.2. HA kaplanan implantların kaplama kalınlıkları grafiği (10 dakika) 60
Şekil 6.3. HA kaplanan implantların yüzey pürüzlülüğü ölçümleri 60
Şekil 6.4. HA kaplanan implantların mikrosertlik değerleri (5 dakika) 61
Şekil 6.5. HA kaplanan implantların mikrosertlik değerleri (10 dakika) 61

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Çözücülerin viskozitesi ve dielektrik sabiti 8
Tablo 2.1. Hidroksiapatit, kemik ve diş minesi kimyasal bileşenleri 29
Tablo 2.2. HA'ın fizikokimyasal, mekanik ve biyolojik özelikleri 31
Tablo 2.3. Çeşitli sinter sıcaklıklarında belirlenebilen fazlar 32
Tablo 3.1. Metalik biyomalzemelerin özgül ağırlıkları 40
Tablo 3.2. Titanyum alaşımlarının mekanik özellikleri 41
Tablo 3.3. Ti6Al4V kimyasal kompozisyonu 42
Tablo 3.4. Ti6Al4V ve bazı metalik biyomalzemelerin mekanik özellikleri 43
Tablo 4.1. HA kaplanan EPD numuneleri 46
Tablo 5.1. Üretilen hidroksiapatit tozlarının kristalit boyutları 48
Tablo 5.2. HA kafes parametreleri 49
Tablo 5.3. HA EDX konsantrasyon oranları 50
Tablo 6.1. HA kaplanan numunelerin kalınlıkları 59

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Al : Alüminyum
Al_2O_3 : Alümina
B : Bor
Ba : Baryum
Cr : Krom
Mg : Magnezyum
P : Fosfor
SiC : Silisyum Karbür
Si_3N_4 : Silisyum Nitrür
Ti : Titanyum
V : Vanadyum
ZnO : Çinko Oksit

Kısaltmalar

AC : Alternative Current (Alternatif Akım)
CVD : Chemical Vapour Deposition (Kimyasal Buhar Biriktirme)
DC : Direct Current (Doğru Akım)
EDX : Energy Dispersive X-Ray (Enerji Değişimli X-Işını)
EPD : Electrophoretic Deposition (Elektroforetik Biriktirme)
FGM : Functional Graded Materials (Fonksiyonel Derecelendirilmiş Malzemeler)
FWHM : Full width at half maximum (Yarı Yüksekliktekti Tam Genişlik)
HA : Hidroksiapatit
PTFE : Politetrafloroetilen
PVD : Physical Vapour Deposition (Fiziksel Buhar Biriktirme)
PZT : Lead Zirconate Titanate (Kurşun Zirkonat Titanat)
SDS : Sodyum Dodesil Sülfat
SEM : Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
SOFC : Solid Oxide Fuel Cell (Katı Oksit Yakıt Pili)
SVS : Sentetik Vücut Sıvısı
TCP : Tri Calcium Phospate (Tri Kalsiyum Fosfat)
TTCP : Tetra Tri Calcium Phospate (Tetra Tri Kalsiyum Fosfat)
XRD : X-Ray Diffraction (X Işını Kırınımı)
YSZ : Yittria Stabilized Zirconia (Yitria Stabilize Zirkonya)

Ti6Al4V İMPLANTLARIN ELEKTROFORETİK BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE HİDROKSİAPATİT KAPLANMASI

ÖZET

Kemik mineral bileşimine benzer yapısı, biyouyumluluğu ve osteokondüktif özellikleri nedeniyle hidroksiapatit [$Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$] kemik, diş, implant ve kaplamalar ile ilgili klinik uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Ti6Al4V metalik implantları ise vücutta yüksek biyouyumluluk ve mekanik olarak iyi bir özellik gösterdiğinden dolayı tıbbi uygulamalarda tercih edilmektedir.

Bu çalışmada Sol-Jel yöntemiyle hidroksiapatit tozları üretilmiştir ve Elektroforetik biriktirme (EPD) yöntemiyle Ti6Al4V implantlar üzerine kaplanmıştır. Toz üretimi için kalsiyum nitrat tetrahidrat ve diamonyum hidrojen fosfat ayrı ayrı çözündürülerek çözeltiler hazırlanmıştır. Sonrasında bu çözeltiler karıştırılıp NH_4OH ile pH ayarlanmıştır. Oda sıcaklığında 24 saat yaşlandırmadan sonra ultrasonik karıştırıcıda karıştırılmış ve saf su ile yıkama ve filtrasyon işleminden geçirilmiştir. Daha sonra çözelti etüvde 80°C'de 24 saat kurutulmuş ve hidroksiapatit (HA) tozları elde edilmiştir. Bu sırada Ti6Al4V implantları zımpara işleminden geçirildikten sonra aseton çözeltisi içerisinde ultrasonik karıştırıcıda karıştırılmıştır. EPD için hazırlanan Hidroksiapatit – etanol çözeltisine az miktar sodyum dodesil sülfat (SDS) eklenmiştir ve 15, 20, 25 Volt ve 5 veya 10 dakika süre parametreleriyle kaplama yapılmıştır. Üretilen HA tozlarına taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı X-Işını analizi (EDX) ve X-Işını kırınımı (XRD) analizleri yapılmıştır. Kaplanan implantların kesitine ve kaplama kalınlıklarını incelemek amacıyla SEM analizi yapılmıştır. Bunun yanı sıra yüzey pürüzlülüğü ve Mikrosertlik ölçümleri de yapılmıştır Yapılan incelemeler sonucunda kaplamaların kalınlıkları, dağılımları, pürüzlülüğü ve sertlikleri tespit edilmiş ve ölçülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Biyomalzeme, EPD, Hidroksiapatit, Sol-Jel, Ti6Al4V.

HYDROXYAPATITE COATING ON Ti6Al4V IMPLANTS BY ELECTROPHORETIC DEPOSITION METHOD

ABSTRACT

Because of its similar structure to bone mineral, biocompatibility and osteoconductive properties, hydroxyapatite [$Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$] is frequently used in clinical applications related to bone, teeth, implants and coatings. Ti6Al4V metallic implants are preferred in medical applications due to their high biocompatibility and mechanically good properties in the body.

In this study, hydroxyapatite powders were produced by Sol-Gel method and coated onto Ti6Al4V implants by electrophoretic deposition (EPD) method. Calcium nitrate tetrahydrate and diammonium hydrogen phosphate were separately dissolved to prepare solutions for powder production. Subsequently, these solutions were mixed and pH adjusted with NH_4OH. After aging at room temperature for 24 hours, the mixture was stirred in an ultrasonic mixer and washed with pure water and filtered. The solution was then dried at 80°C for 24 hours and Hydroxyapatite (HA) powders were obtained. Meanwhile, Ti6Al4V implants were grounded and then mixed in an acetone solution in an ultrasonic mixer. A small amount of sodium dodecyl sulfate (SDS) was added to the HA-ethanol solution prepared for EPD and the coating was done with parameters of 15, 20, 25 Volt and 5, 10 minutes. Scanning Electron Microscope (SEM), Energy Dispersive X-ray (EDX) and X-Ray Diffraction (XRD) analyzes were performed on the HA powders produced. SEM analysis was performed to examine at the cross-section of coated implants and coating thicknesses. Surface roughness and microhardness measurements were also made. The thicknesses, distributions, roughness and hardness values of the coatings were determined and measured.

Keywords: Biomaterials, EPD, Hydroxyapatite, Sol-Gel, Ti6Al4V

GİRİŞ

Son zamanlarda; insan vücudunda hasar görmüş veya işlevini yitirmiş doku veya organların yerine biyomalzemerin kullanımı son derece artmıştır. Biyomalzemeler, insan vücudundaki canlı doku ve organların işlevlerini desteklemek, arttırmak veya yerine geçmek amacıyla kullanılan doğal ya da yapay malzemelerdir. Malzemelerin geliştirilmesi ve yeni malzemelerin üretilmesi bu bakımdan çok önemlidir. Biyomedikal ürünlerde kullanılacak malzemeler vücut sıvıları ile temasta olduklarından, biyolojik sistemlerle etkileştiğinde uyum sağlayabilmeleri ve yan etki oluşturmamaları gerekmektedir. Biyomalzeme kullanımı bilimde yeni bir alan olmasına karşın, uygulama açısından eski zamanlara kadar uzanır.

Hidroksiapatit kemik, diş tamirlerinde ve implantların kaplanmasında sıkça kullanılan biyouyumlu bir biyomalzemedir. Hidroksiapatit vücut içi etkileşimlerinde hiçbir toksik etkisi bulunmaması ve çok iyi bir uyum sağlaması nedeniyle tercih edilmektedir. Ortopedi ve diş implantları gibi yüksek dayanım gerektiren uygulamalarda metal implantlar (Ti, Ti6Al4V, 316L paslanmaz çelik) kullanılmakta metal implantların mekanik avantajları ile hidroksiapatitin biyouyumluluğunu birleştirmek amacıyla, metal implantların HA ile kaplanması üzerine çalışmalar yapılmaktadır.

Sol-Jel yöntemi kolaylığı, tane morfolojisi ve boyutunun iyi sonuçlar vermesi nedeniyle çokça tercih edilmektedir. Sol–Jel sentez yöntemi nano ve mikron boyutlarda tozlar üretmek için sıkça kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem, çözeltideki prekürsörlerinin etkili şekilde karıştırılması potansiyeli sunar ve jelleşmiş numunede bu karıştırma seviyesini muhafaza edebilir ve bu sayede partiküllerin aglomere bir şekilde çökelmesi engellenmektedir.

Elektroforetik biriktirme yöntemi, seramik üretimindeki kolloidal süreçlerden biridir ve kısa proses süresi, basit aparatlara ihtiyaç duyar. Alt tabaka şeklinin çok az sınırlandırılması, ham kaplamanın çok az veya hiç organik içermemesi nedeniyle bağlayıcının tüketilmesine gerek duyulmaz. Diğer gelişmiş şekillendirme teknikleri

karşılaştırıldığında, EPD işlemi çok yönlüdür, çünkü özel bir uygulama için kolaylıkla modifiye edilebilir. Örneğin, elektroliz tasarımı ve konumlandırılmasında sadece küçük bir değişiklikle, silindirik veya herhangi bir başka şekilli altlık malzeme üzerine biriktirme yapılabilir. Özellikle, ıslak bir proses olmasına rağmen EPD, biriktirme süresinin ve uygulanan potansiyelin basit ayarlanması yoluyla birikmiş filmin kalınlığını ve morfolojisini kolay kontrol eder.

Bu çalışmada üretilen HA tozları farklı voltaj ve dakikalarda Ti6Al4V implantlar üzerine EPD yöntemiyle kaplama yapılmıştır. Üretilen tozların ve kaplamaların kristal yapısı, elementel yüzdesi, morfolojisi, kaplama kalınlıkları ve diğer fiziksel özellikleri X-Işını Kırınımı, Enerji Dağılımlı X-Işını ve Taramalı Elektron Mikroskobu ile karakterize edilmiştir. Yüzey pürüzlülüğü ile kaplamaların pürüzlülüğü ve mikrosertlik testi ile de sertlik değerleri ölçülmüştür.

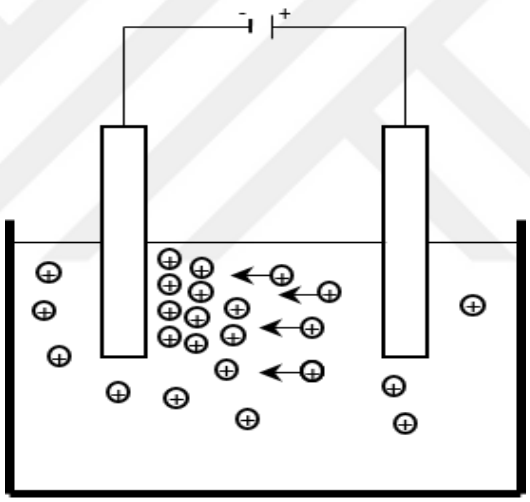
1. ELEKTROFORETİK BİRİKTİRME YÖNTEMİ

Elektroforetik biriktirme (EPD) yöntemi, bir malzeme işleme prosesi olarak son zamanlarda yaygınlaşan elektrokimyasal yöntemdir [1-3]. EPD, Şekil 1.1'de şematik olarak gösterildiği gibi genellikle iki elektrotlu elektrokimyasal bir hücre içinde gerçekleştirilmektedir. Elektroforetik biriktirme mekanizması iki basamak içerir. İlk aşamada, iki elektrot arasında bir elektrik alanı uygulanır ve yüklü partiküller, uygun bir sıvı içerisinde süspansiyon haline getirilir ve karşıt yüklü elektrota doğru hareket eder. İkinci aşamada, partiküller, biriktirme elektrotunda birikir ve nispeten kompakt ve homojen bir film (biriktirme) yaratır. Genellikle bu yöntemde elektrik kaynağı olarak doğru akım (DC) veya alternatif akım (AC) elektrik kaynağı kullanılır. Bu tekniği malzemelerin işlenmesi için etkili bir şekilde uygulamak için, bir elektrik alanı uygulandığında hareket ettirmek için yüklü partiküllerin bulunduğu kararlı bir süspansiyonun üretilmesi esastır. Bu nedenle EPD, ince bir toz (örneğin <30 μm partikül boyutu) olarak bulunan herhangi bir katıya ya da metallere, polimerlere, seramiklere ve camlara da dahil olmak üzere bir kolloidal süspansiyon halinde uygulanabilir. Biriktirmeden sonra, yoğunluğunu arttırmak ve gözenekliliği ortadan kaldırmak için normal olarak bir ısıl işlem basamağına ihtiyaç duyulmaktadır [1-5]. Şekil 1.1'de elektroforetik biriktirme şematik olarak gösterilmiştir.

EPD, 1808'de Rus bilim adamı Ruessand tarafından keşfedilmiş ve ilk olarak 1933 yılında, platin katot üzerinde toryum partiküllerinin elektron tüp uygulamaları için bir verici olarak depolanması için pratik bir uygulamada kullanılmıştır. Sonraki yıllarda, ör. 1990'ların başlarına kadar, EPD çoğunlukla emaye ve porselen gibi geleneksel seramikleri işlemek için kullanılmış ve mühendislik seramikleri üzerinde prosesle ilgili çok sınırlı çalışma yapılmıştır [6]. Bununla birlikte, son 25 yılda gelişmiş malzemeleri üretmek için bir teknik olarak elektroforetik biriktirmeye olan ilgi hem akademik hem de endüstriyel sektörde artmış ve o zamandan beri çeşitli döküm malzemelerin işlenmesine yönelik EPD'nin yeni uygulamaları ve kaplamaları yapılmıştır. EPD, benzersiz mikroyapı ve nanoyapıların yanı sıra, çeşitli derecelerde

makrospik şekillerde, boyutlarda ve düzenlemelerde yeni ve karmaşık malzeme kombinasyonlarını gerçekleştirme olanağını sağlar.

Son zamanlarda EPD, fonksiyonel ve kompozit seramiklerin, katmanlı ve fonksiyonel olarak derecelendirilmiş (FGM) malzemelerin, ince filmlerin, yüksek performanslı seramik ve kompozit kaplamaların ve biyomalzemelerin işlenmesi için ve ayrıca ileri nanokonstrüktif malzemeler üretmek için nanopartiküllerin ve karbon nanotüplerin depolanması için kullanılmaktadır. Malzeme işlemedeki bu elektrokimyasal teknik, farklı malzemeler ve malzeme kombinasyonları ile uygulanması için yüksek esnekliğe, maliyet etkinliği, basitliği, yalnızca temel ekipmanın gereksinimi ve büyük ürün hacimleri ve boyutlarına kadar ölçeklenebilir olma özelliklerini izler.



Şekil 1.1. Elektroforetik biriktirmenin şematik gösterimi

Partiküllerin paketlenmesine dayanan diğer işlem yöntemleriyle EPD, yüksek mikroyapısal homojenliğe sahip, düzgün bir şekilde kaplama kalınlığının kontrolünü sağlamak ve geniş bir yelpazede şekillere, 3 boyutlu kompleks ve gözenekli yapılara kaplama yapmak için uygundur [7-8].

1.1. Elektroforetik Biriktirmeyi Etkileyen Faktörler

EPD'nin mekanizması, uygulanan bir elektrik alanının etkisinde bırakılan bir partikül süspansiyonunun oluşumunu içerir. İki grup parametre vardır; süspansiyon ile ilgili olanlar ve elektrotların elektriksel yapısı ve elektriksel koşulları (voltaj / yoğunluk

ilişkisi, biriktirme zamanı, vb.) gibi fiziksel parametreleri de içeren sürece ilişkin olanlardır.

Partiküllerin EPD prosesi için, akımın bir kısmı, yüklü partiküller tarafından değil, süspansiyon içerisinde bir arada bulunan serbest iyonlarla taşınmalıdır. Bu nedenle, biriken partikül miktarı basitçe akım ile ilgili değildir. Bununla birlikte, serbest iyonların miktarı ihmal edilebilir olduğunda, serbest iyonlar tarafından taşınan akım göz ardı edilebilir. Öte yandan, elektroforez sırasında elektroda anyonik ve katyonik şarj birikiminin sonraki çökelme oranını bastırdığı düşünülmektedir. Bununla birlikte, birikmiş iyonların etkisi başlangıç periyodunda önemsizdir.

EPD sırasında çökelen partikülleri etkileyen parametreleri ilişkilendiren ilk girişim; Denklem 1.1'de Hamaker [9] ve Avgustnik ve ark. [10] tarafından açıklanmıştır. Hamaker yasası, elektrodun birim alanı başına birikmiş yüklü partiküllerin ağırlığını (w) hesaplamak için elektrodun yüzey alanını (A) elektrik alan şiddetine (E), elektroforetik mobiliteye (μ), süspansiyondaki partikül kütle konsantrasyonuna (C) bağlı olduğunu aşağıdaki denklemde açıklamaktadır;

$$w = \int_{t_1}^{t_2} \mu \,.\, E.\, A.\, C \,.\, dt \tag{1.1}$$

Avgustinik yasası; Denklem 1.2'de verilmiş olup silindirik, koaksiyal elektrotlara ve elektroforetik mobilite için genişletilmiştir. Dielektrik sabiti (Ɛ), zeta potansiyeli (ζ) ve süspansiyonun viskozitesi (η) ile temsil edilmek üzere, aşağıdaki eşitlikte (l) ve (a), çökelme elektrodunun uzunluğu ve yarı çapı, (b) ise koaksiyel elektrotun yarıçapını temsil eder;

$$w = \frac{l \,.\, E.\, \text{Ɛ} \,.\, C.\, t \,.\, \zeta}{3 \ln\left(\frac{a}{b}\right) \,.\, \eta} \tag{1.2}$$

Denklem 1.3'te Biesheuval ve Verweij [11] klasik denklemleri geliştirerek katı faz (birikim fazı), süspansiyon fazı ve katı partikülleri az veya hiç içermeyen faz olmak üzere üç farklı safhanın varlığı göz önüne alarak çökelme sürecinin daha karmaşık bir modelini geliştirmişlerdir. Biesheuval ve Verweij [10], birikim ve süspansiyon fazı arasındaki sınırın hareketsizlik denklemi ve partikül hızındaki süspansiyondaki

süreyle birlikte zamana göre hareketi göz önüne alındığında Avgustinik ve arkadaşlarına dayalı olarak aşağıdaki denklemi türetmişlerdir. Burada (Φ_S) ve (Φ_d) partiküllerin süspansiyon ve birikimdeki hacimsel konsantrasyonudur, (C_d) depoda partiküllerin kütle konsantrasyonudur, (μ) elektroforetik mobilitedir;

$$w = \frac{2 \cdot \pi.\mu \cdot 1 \cdot E. \ C_d}{\ln\left(\frac{a}{b}\right)} \times \frac{\Phi_S}{\Phi_d - \Phi_s} \times t \qquad (1.3)$$

Ishihara ve ark. [12], ve Chen ve Liu [13] Denklem 1.4'te başlangıç aşamasında elektrodun birim alanı başına birikmiş yüklü partiküllerin ağırlığı (w) için aşağıdaki denklemi kullanmışlar; serbest iyonlar tarafından taşınan yükü gözardı etmişlerdir;

$$w = \frac{2}{3} C \cdot \varepsilon_O \cdot \varepsilon_R \cdot \zeta \cdot \frac{1}{\eta} \cdot \frac{E}{L} \cdot t \qquad (1.4)$$

Burada C partikül konsantrasyonu, ε_0 vakumun geçirgenliği, ε_R çözücünün göreceli geçirgenliği, ξ partikülların zeta potansiyeli, η çözücünün viskozitesi, E uygulanan potansiyel, L elektrotlar arasındaki mesafe ve t biriktirme süresidir. Sıklıkla Hamaker denklemi olarak adlandırılan yukarıdaki denklemler, yüklü partiküllerin ideal elektroforetik çökelme altında biriktirme ağırlığının yukarıdaki parametrelere bağlı olduğunu düşündürmektedir. Bununla birlikte, çözücü, partiküller ve aygıt veya EPD sabitleniyorsa, yukarıdaki denklemdeki ξ, ε_R, η ve L faktörleri sabittir. Sonuç olarak, EPD yönteminde biriken partiküllerin ağırlığı w, E, t ve C'nin bir fonksiyonudur. Dolayısıyla EPD yönteminde biriktirilen partiküllerin kütlesi, yani, filmlerin kalınlığı, süspansiyon, uygulanan potansiyel ve çökelme zamanı ile kolayca kontrol edilebilir.

1.2. Süspansiyonu Etkileyen Faktörler

Süspansiyon özelliklerine gelince, asılı partiküllerin ve sıvı ortamın fiziksel - kimyasal niteliği, tozun yüzey özellikleri ve ağırlıklı olarak dağıtıcılar gibi katkı maddelerinin türüne ve konsantrasyonuna etkisi gibi bir çok parametre düşünülmelidir ve hesaba katılmalıdır.

1.2.1. Partikül boyutu

Süspanse edilmiş bir partikülün elektrik alan etkisinde göstereceği hareket kabiliyeti partikülün sahip olduğu elektrokimyasal potansiyelin bir ölçüsüdür. Yüksek elektrokimyasal potansiyele sahip partikül bir difüzyon tabakası vasıtasıyla süspansiyon medyasıyla hareket arayüzeyi oluşturur. Bir partikülün elektrokimyasal potansiyeli süspanse edildiği medyayla oluĢturduğu iyonik konsantrasyon gradyantının bir ölçüsüdür. Elektroforetik biriktirmeye uygun partikül boyutlarını belirlemek için genel bir kural mevcut olmasa da, çeşitli seramik ve kil sistemleri için 1-20 μm aralığında iyi bir birikim meydana geldiği bildirilmiştir [14]. Fakat bu durum bu boyut aralığının dışındaki partiküllerin birikiminin mümkün olmadığı anlamına gelmemektedir. Son zamanlarda, nano yapılı malzemelerde artan ilgi ile EPD tekniği nano partiküllerin kullanımı daha fazla ilgi görmüştür. Partiküllerin homojen ve düzgün birikim için tamamen dağılmış ve dengeli kalması önemlidir. Daha büyük partiküller için asıl problem yer çekimi nedeni ile çökelme eğiliminde olmasıdır. İdeal olarak, elektroforezden ötürü partiküllerin hareket kabiliyeti yer çekiminden dolayı daha yüksek olmalıdır. Büyük partiküllerin sedimentasyonu nedeniyle süspansiyonundan üniform birikim elde edilmesi oldukça zordur. Yerleşim süspansiyonundan elektroforetik madde birikimi, birikim elektrodunun dikey olarak yerleştirilmesi durumunda, alt tarafta daha kalın tortu ve daha ince tortulaşma eğilimine yol açacaktır. Buna ek olarak, elektroforetik çökelmenin daha büyük partiküller ile oluşması için ya çok güçlü bir yüzey yükü elde edilmelidir ve ya elektrikli çift katmanlı bölgenin boyutunda artış olmalıdır. Partikül boyutunun, kuruma sırasında birikim tabakasının çatlamasını kontrol etme üzerinde önemli bir etkisi olduğu bulunmuştur [15].

1.2.2. Sıvının dielektrik sabiti

Powers [16] sayısız organik ortamda beta-alumina süspansiyonlarını araştırmış ve sıvının dielektrik sabitinin ve süspansiyonun iletkenliğinin bir fonksiyonu olarak çökelmenin nasıl meydana geldiğini belirlemiştir. Dielektrik sabiti ile iletkenlikte keskin bir artış kaydedilmiştir. Ayrıca, kirliliklerin, özellikle de suyun iletkenliğini etkilediği ve çözülmüş veya emici şarj modlarının bir sonucu olarak, öğütülmüş

süspansiyonun iletkenliğinin saf sıvının iletkenliğinden çok farklı olduğu da belirtilmiştir.

EPD prosesi elektrik alan kuvveti vasıtasıyla şarj edilmiş partiküllerin taşınmasını esas alır. Biriktirmenin iyon taşınması ile yapılmıyor oluşu nedeniyle elektrolitin düşük elektrik iletkenliğine sahip olması beklenir. Görece yoğun elektrik akımı çeken bir süspansiyonda oluşacak joule ısınması süspansiyon medyasını dekompoze ederek süspansiyonun stabilitesini bozar.

Powers [16], sadece dielektrik sabitinin 12-25 aralığında olduğu sıvı ile çökelti elde etmiştir. Dielektrik sabiti çok düşük olduğunda, yetersiz çözünme gücü nedeniyle birikim başarısız olurken, yüksek dielektrik sabitiyle sıvıdaki yüksek iyonik konsantrasyon, çift katmanlı bölgenin boyutunu ve dolayısıyla elektroforetik mobiliteyi azaltır. Tablo 1.1, bazı çözücülerin viskozitesi ve bağıl dielektrik hali gibi fiziksel özellikleri göstermektedir.

Tablo 1.1. Çözücülerin viskozitesi ve dielektrik sabiti [17]

Çözücü	**Viskozite = 10^{-3} N. s. m^{-2}**	**Bağıl Dielektrik Sabiti**
Metanol	0,557	32,63
Etanol	1,088	24,55
n-Propanol	1,936	20,33
Iso-propanol	2,043	19,92
Etilen Glikol	16,26	37,70
Aseton	0,308	20,70

1.2.3. Süspansiyonun iletkenliği

Ferrari ve Moreno [18] dikkatli bir çalışmanın ardından süspansiyonun iletkenliğinin önemli bir faktör olduğunu ve EPD deneylerinde dikkate alınması gerektiğini önermiştir. Süspansiyon çok fazla iletken ise, partikül hareketi çok düşük, süspansiyon çok dirençli ise partiküller elektronik olarak yüklenmekte ve kararlılık kaybolmaktadır. Süspansiyonun hem sıcaklık hem de polielektrolit (dağıtıcı) konsantrasyonu ile iletkenliğinde artış gözlemlemişlerdir ancak tüm iletkenlik değerlerinin elektroforetik çökelme için yararlı olduğu gözlemlenmemiştir. Ferrari ve Moreno, biriktirmenin oluştuğu değişen dağıtıcı miktarı ve sıcaklığındaki dar bir

iletkenlik aralığının varlığını bulmuşlardır. Bu bölgedeki iletkenlik EPD için uygun değildir ve şekillendirme imkanlarını sınırlar. Bununla birlikte, bu uygun iletkenlik bölgesi, farklı sistemler için farklı olması beklenmektedir [19].

1.2.4. Süspansiyonun viskozitesi

Döküm yöntemlerinde ana kontrol parametresi viskozitedir. Konsantre folyodaki reolojik ölçümler, dispersan ilavesi sırasında optimum dağılım durumu hakkında bize iyi fikir verir. EPD işleminde, katı yük çok düşüktür ve dispersiyon halini değerlendirmek için viskozite kullanılamaz [18,19]. Ancak süspansiyonda arzu edilen özellikler düşük viskozite, yüksek dielektrik sabiti ve düşük iletkenliktir.

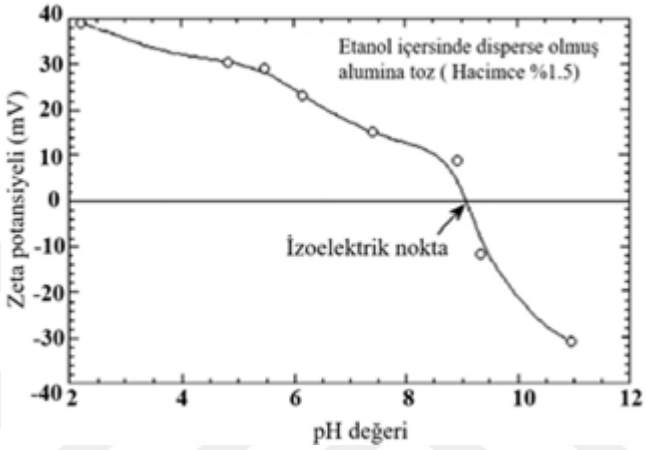
1.2.5. Zeta potansiyeli

Partiküllerin zeta potansiyeli elektroforetik çökelme sürecinde önemli bir faktördür. Askıdaki partiküllerin yüksek ve düzgün yüzey yükü elde etmek zorunludur. Zeta potansiyeli (i) partiküller arasındaki itici etkileşimin yoğunluğunu belirleyerek süspansiyonun stabilize edilmesi, (ii) EPD sırasında partikülün yönünü ve göç hızının belirlenmesi, (iii) biriktirmenin ham yoğunluğunun belirlenmesini sağlar. Bir sistemin genel kararlılığı süspansiyon içindeki tek tek partiküller arasındaki etkileşime bağlıdır. Bu etkileşimi, elektrostatik ve Van der waals kuvvetlerinden kaynaklanan iki mekanizma etkiler. Bir dağılım sisteminin koagülasyon olasılığı ve bu kuvvetlerden kaynaklanan etkileşim enerjisine bağlıdır.

Partikül yığılmasını önlemek için yüksek partikül yükünden dolayı yüksek bir elektrostatik itme gerekir. Biriktirme oluşumu sırasında, partiküller artan çekim kuvveti ile birbirine daha yakın hale gelir. Partikül yükü düşükse, partiküller göreceli olarak büyük partiküller arası mesafelerde bile pıhtılaşarak gözenekli, sünger benzeri çökeltilere yol açar. Bunun aksine, partiküllerin birikimi sırasında yüksek bir yüzey yükü varsa, birbirlerini parçalayarak, yüksek partikül paketleme yoğunluğuna yol açacak pozisyonları işgal ederler [20]. Zeta potansiyeli, asitler, bazlar ve özellikle adsorbe edilmiş iyonlar veya polielektrolitler gibi çeşitli şarj maddeleri ile süspansiyon kontrol edilebilir [21]. Dolayısıyla şarj büyüklüğünü ve polaritesini etkileyen çeşitli katkı maddeleri vardır. Bu katkı maddeleri farklı mekanizmalarla

hareket ederler. Bir şarj maddesi seçimi için ana kriterler, partiküllerin tercih edilen polaritesi ve birikim hızıdır.

Chen ve ark. [22], etanol içindeki süspansiyonundan aluminanın stabilite ve çökelme oranlarının, pH değerinin 2,2 olduğu zaman, aluminanın pozitif zeta potansiyelinin (Şekil 1.2) maksimum olduğunu bulmuşlardır. Bununla birlikte, daha yüksek pH değerinde, süspansiyonların daha az kararlı olduğu belirtilmiştir.



Şekil 1.2. Alüminanın etanol çözeltisi içerisindeki zeta potansiyelinin pH değeri ile değişimi [22]

pH'ın 11 olduğu koşullarda AlOH, AlO_3 oluşturmaya eğilim gösterir; Bununla birlikte, suyun mevcudiyeti, yukarıdaki reaksiyonu, Al_2O_3 oluşumundan ziyade AlO_2 oluşumuna doğru yöneltme eğilimindedir ve pH 2'de pH 11'e kıyasla zeta potansiyelinin mutlak değerinin daha büyük olmasına neden olur. Bu, daha yüksek pH koşullarında olduğundan daha düşük pH'da süspansiyonun yüksek stabilitesine yol açmıştır.

Zarbov ve ark. [21], biriktirme oranı doğrudan şarj edici katkı maddesi tarafından belirlenen zeta potansiyeline bağlı iken, böyle bir katkı maddesinin etkisi, süspansiyonun iyonik iletkenliği üzerindeki etkisinin de olduğunu belirtmişlerdir. İyonik iletkenlik, süspansiyonun hacmindeki potansiyel düşüşü belirler ve bu da partiküllerin elektroda transfer edilmesine yönelik itici gücü oluşturur.

1.2.6. Süspansiyonun kararlılığı

Elektroforez, bir elektrik alanındaki kolloidal bir süspansiyonda partiküllerin hareket halidir ve genellikle çift katlı yükün sıfıra düştüğü mesafe partikül boyutuna kıyasla büyük olduğunda oluşur. Bu durumda, elektrik alanı uygulandığında partiküller sıvı faza göre hareket edecektir. Paraçacık boyutu 1 μm veya daha az çapta olan kolloidal partiküller, Brown hareketinden ötürü uzun süreler boyunca süspansiyon halinde kalma eğilimi gösterirler. 1 μm'den büyük partiküller süspansiyon halinde kalabilmek için sürekli hidrodinamik çalkalanmaya ihtiyaç duyar. Kararlı süspansiyonlar, topaklaşma, yavaş yavaş çökelme ve kabın tabanında yoğun ve kuvvetle yapışan tortuları oluşturma eğilimi göstermez. Yığılma süspansiyonları hızla çöker ve düşük yoğunluklu zayıf bir şekilde yapışan tortuları oluşturur [23].

Süspansiyon çok kararlıysa, partiküller arasındaki itme kuvvetleri elektrik alanı ile aşılmaz ve birikim meydana gelmez. Elektroforetik çökelme için bazı modellere göre süspansiyon elektrotların yakınında dengesiz olmalıdır [23]. Bu lokal kararsızlık elektrolizden veya partiküllerin boşalmasından iyon oluşumundan kaynaklanabilir. Bu iyonlar daha sonra elektrot yüzeyine yakın topaklaşmaya neden olur. Biriktirme kabiliyetinin tahmin edilebilmesi için bir süspansiyonu karakterize eden uygun fiziksel / kimyasal parametrelerin bulunması arzu edilir. Çoğu araştırmacı, zeta potansiyeli veya elektroforetik hareketlilik kullanır, ancak bunlar süspansiyonun birikim yapma özelliğini tek başına belirlemezler [24].

1.3. Prosesle İlgili Parametreler

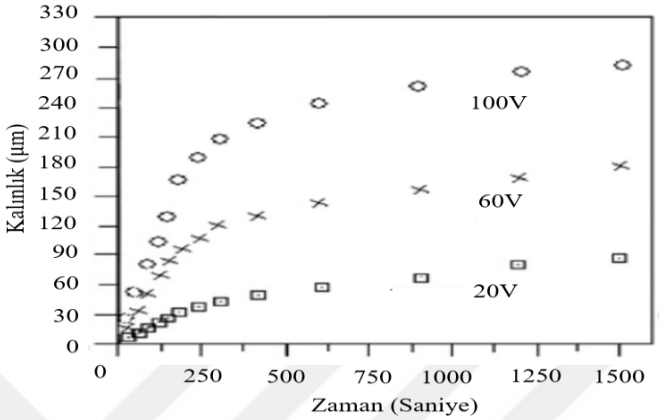
Prosesle ilgi parametreler biriktirme süresi, uygulanan voltaj, süspansiyon içerisindeki katı konsantrasyonu ve substrat iletkenliğidir.

1.3.1. Biriktirme süresinin etkisi

Basu ve ark. [25] sabit bir uygulanan alan için birikim hızının, artan veya uzatılmış çökelme süresi ile azaldığını bulmuşlardır. Benzer gözlem Chen ve Liu tarafından da yapılmıştır [13].

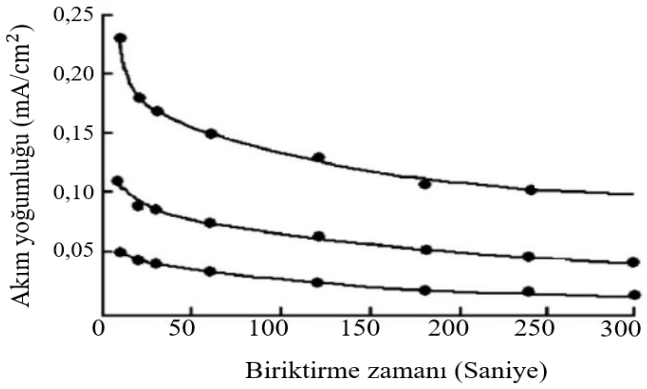
Şekil 1.3, farklı uygulanan potansiyellerde ve artan birikim zamanlarında bakır elektrot üzerinde ZnO kaplamanın tipik birikim özelliklerini göstermektedir. [26].

Birikim başlangıç zamanında çökelmenin doğrusal olduğu açıkça görülmektedir. Ancak, gittikçe daha fazla zamana izin verildiğinde, çökelme oranı düşer ve çok yüksek çökelme sürelerinde duraklama görülür. Zamanla azalan kalınlığın nedeni ise izolasyon katmanı oluşmasıdır.



Şekil 1.3. ZnO kaplama kalınlığında voltaj zaman ilişkisi [26]

Şekil 1.4'te ise ZnO'nun bakır elektrot üzerine biriktirme yapılırken akım yoğunluğu ile biriktirme zamanı arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Proses başlangıcında akım yoğunluğu artarken zamanla sabitlenmektedir. Kaplama kalınlığı arttıkça kaplama yüzeyi ile süspansiyon arasında izolasyon oluşmaktadır.

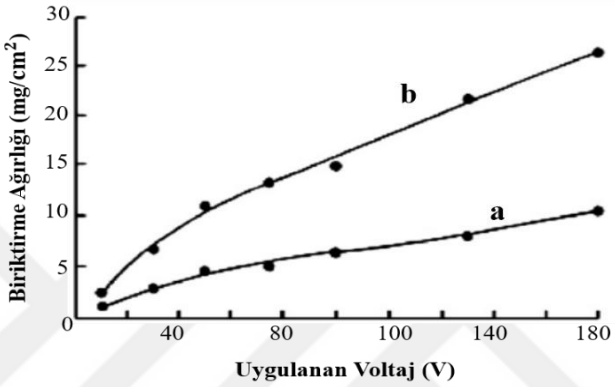


Şekil 1.4. ZnO akım yoğunluğu zaman ilişkisi [27]

1.3.2. Uygulanan voltajın etkisi

Normalde biriktirme miktarı, uygulanan potensiyeldeki artışla birlikte artar. Şekil 1.5 izopropil alkoldeki süspansiyonundan çökelmiş hidroksiapatitin Ti6Al4V substratı üzerindeki ağırlığını gösterir. Daha fazla alan uygulandığında kullanılırsa tozlar daha

çabuk çökelebilir, ancak biriktirmenin kalitesi zarar görebilir. Basu ve ark. [25] nispeten daha yüksek uygulanmış alanlar (>100 V/cm^2) kullanıldığında, filmin kalitesi bozulurken orta derecede uygulanan alanlarda (25-100 V/cm^2) daha düzgün filmlerin çökeldiğini bulmuşlardır. Elektrot üzerindeki partikül film oluşumu bir kinetik olgu olduğundan, partiküllerin birikim hızı kaplamadaki paketleme davranışını etkiler. Süspansiyonda türbülans meydana getirebilecek daha yüksek bir tatbik edilen alan biriktirme ve kaplamayı bozabilir [27].



Şekil 1.5. Ti6Al4V üzene HA biriktirilmesi ile oluşan biriktirme ağırlığı a) 5 dk b) 10 dk [27]

1.3.3. Süspansiyondaki katı konsantrasyonu

Süspansiyondaki katı madde hacmi, özellikle çok bileşenli EPD için önemli bir rol oynamaktadır. Bazı durumlarda, partikül türlerinin her biri yüzey yükünün aynı işaretine sahip olmakla birlikte, süspansiyon içindeki katıların hacim oranına bağlı olarak farklı oranlarda çökelebilirler. Katıların hacim oranı yüksekse, tozlar eşit bir oranda çökelir. Bununla birlikte, katıların hacim oranı düşükse, partiküller tek tek elektroforetik hareketlilikleri ile orantılı oranlarda çökelebilir [28].

1.3.4. Altlık malzeme iletkenliği

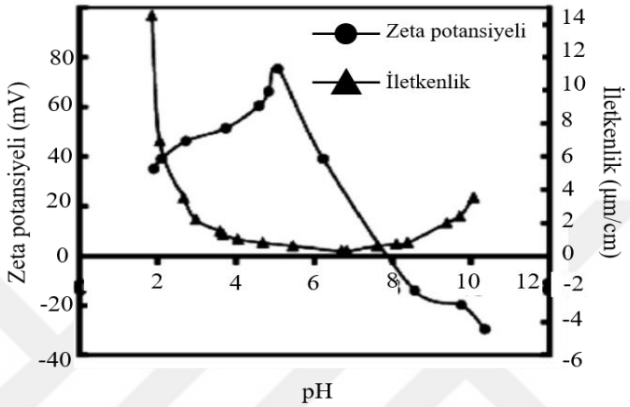
Alt tabaka elektrodun tekdüzeliği ve iletkenliği, EPD ile yaş filmin birikiminin kalitesi için kritik önem taşıyan önemli bir parametredir. Peng ve Liu [29] $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$ (LSM) malzemesinin alt tabakasının düşük iletkenliğinin düzensiz yaş film ve yavaş bir birikime yol açtığını gözlemlemişlerdir. Chen ve Liu [13] preslenmiş LSM veya LSM-YSZ kompozit peletlerin EPD için altlık malzemesi olarak kullanıldıklarında itriya stabilize zirkonyanın (YSZ) çökelme hızının yavaş ve

elde edilen filmin homojen olmadığını fark etmişlerdir. Bunun nedeninin bağlayıcı eklenmesinden kaynaklanan yüzeylerin yüksek direncine bağlı olduğu düşünülmüştür. Bağlayıcıyı çıkarmak için peletler 700°C'de 30 dakika ısıl işleme tabi tutulduğunda, altlık malzemenin iletkenliği büyük ölçüde artmıştır. Sonuç olarak, elde edilen yaş YSZ filmi yüksek kalitede oluşmuştur.

Yukarıdaki tartışmadan açıkça görüleceği üzere, elektroforetik çökelme kinetiği ve oluşan çökelme kalitesi çok sayıda parametreye bağlıdır. Elektroforetik yerleştirme sırasında bu parametrelerin dikkatli bir şekilde kontrol edilmesi gerekmektedir. Bununla birlikte, parametrelerin birçoğu birbiriyle ilişkilidir. Elektroforetik çökelmenin kalitesinin ağırlıkla süspansiyon koşullarına bağlı olduğu belirtilmektedir [30]. Genel olarak iyi dağılmış kararlı bir süspansiyon, dengesiz veya topaklaştırılmış bir toz süspansiyonuna kıyasla EPD sırasında daha iyi bir birikim temin edecektir. Zeta potansiyeli süspansiyon kararlılığı ve hareketliliği ile ilgili önemli bir parametredir. Partikül yüzeyi ile adsorbe edilen iyonlar tarafından oluşturulan kayma tabakası düzlemi arasındaki potansiyel farkı ölçer. Zeta potansiyeli, partikül çift kat kalınlığı ile yakından ilişkili olduğu için, süspansiyon içindeki partiküllerin toplanması hakkında bilgi sağlar. Genel olarak, ölçülen zeta potansiyelinin mutlak değeri ne kadar yüksekse, süspansiyon içindeki partiküllerin dağılması o kadar iyi olur. Stabilite kriterlerinin yanı sıra, EPD sırasında bir elektrik alanı oluştuğunda, akımın çoğunu taşıyan süspansiyondaki iyonlar olduğu [31], bunun sonucunda süspansiyonun elektriksel iletkenliği de bu süreçte önemli bir rol oynamaktadır. Şekil 1.6, pH'ın bir fonksiyonu olarak kurşun zirkonat titanat süspansiyonunun zeta potansiyelini ve elektriksel iletkenliğini göstermektedir [30]. pH değeri 7,5'dan (izoelektrik nokta) 4,5'e düştükçe zeta potansiyelinin değeri artmaktadır. Bu elektrostatik itme kuvvetini arttıran partikül yüzeylerine H^+ iyonlarının emilmesine atfedilir. Bununla birlikte, süspansiyona daha fazla H^+ iyonu eklendiğinde, yani pH değeri 4,5'dan 2,0'a düştüğünde, pozitif iyonların büyük miktarı çift katman kalınlığının azalmasına ve dolayısıyla partiküller arasındaki itme kuvvetinde bir azalmaya neden olur [32].

İyonik konsantrasyon sadece zeta potansiyelini etkilemekle kalmaz aynı zamanda süspansiyon elektrik iletkenliği ile yakından ilişkilidir. Bu Şekil 1.6'da süspansiyon içindeki iyonik konsantrasyon düşük olduğunda elektrik iletkenliğinin düşük

olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, süspansiyon içindeki iyonik konsantrasyon arttıkça süspansiyonun iletkenliği hızla artar. Yüksek iyonik konsantrasyonda yalnızca topaklaşma hızı artmayacak ve daha düşük hareket kabiliyeti olan daha büyük topaklaşmalar oluşturacak, fakat aynı zamanda süspansiyon içindeki büyük miktarda serbest iyon ana akım taşıyıcısı haline gelebilecek ve böylece partiküllerin elektroforetik hareketliliği azaltacaktır [30].



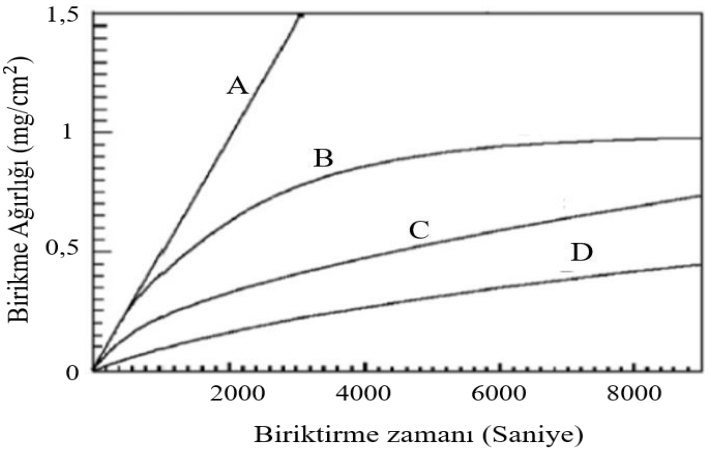
Şekil 1.6. PZT'nin zeta potansiyelinin pH ve iletkenlikle değişimi [30]

Süspansiyonun iletkenliği doğrudan asılı ortamın dielektrik sabitiyle ilişkilidir ve dielektrik sabitinin artmasıyla artar [16]. Bu nedenle, süspansiyon parametrelerinin seçimi, uygun bir EPD süspansiyonunun hazırlanması için dikkatli yapılmalıdır. Süspansiyonla ilgili parametreler sabitlendikten sonra, proses parametreleri istenen birikim elde etmek için rahatlıkla değiştirilebilir. Açıkçası, elektroforetik çökeltiyi etkileyen en baskın parametreler süspansiyonda uygulanan voltaj, çökelme süresi ve partikül konsantrasyonu gibi proses parametreleridir. Her zaman, yüksek uygulanan potansiyel, daha yüksek bir biriktirme oranına yol açar, ancak üniform birikimi elde etmek için dengeli akım yoğunluğunu sağlamak için özen gösterilmelidir. Benzer şekilde, artan partikül konsantrasyonu ve biriktirme zamanı ile daha yüksek çökelme hızı beklenir [28,32].

1.4. Elektroforetik Biriktirme Yönteminin Kinetiği

EPD işlemini ticari olarak daha canlı hale getirmek için, biriktirme oranını kontrol etmek ve değiştirmek ve mikroyapısal manipülasyonda esneklik sağlamak için, EPD sürecinin kinetiği hakkında bilgi gereklidir. Sarkar ve ark. [33] EPD'nin kinetik

özelliklerini dört olası depozisyon koşulları için çökelme zamanına karşı birikim ağırlığının şematik çizimleri Şekil 1.7 ile göstermiştir; eğri A sabit-akım ve sabit süspansiyon konsantrasyonu, eğri B sabit-akım ama süspansiyon konsantrasyonunda azalma, eğri C sabit voltaj ve sabit süspansiyon konsantrasyonu ve eğri D sabit voltaj ama azalan süspansiyon konsantrasyonunu göstermektedir. Zamanla birlikte birikim hızının sabit olduğu eğri A dışında, B, C veya D eğrisindeki çökelme süresi ile çökelme hızı asimptotik olarak azalır. Yeterli çökelme süresine izin verildikten sonra, son ürün ve çökelme oranı en yüksektir. Eğri A, bunu sırasıyla eğri B, C ve D izlemiştir. Sabit akımdaki (eğriler A ve B eğrileri) veya sabit-voltaj eğrisi C ve D) EPD sırasında süspansiyon konsantrasyonunun azalmasıyla nihai verim ve çökelme oranındaki azalma üzerindeki etkisi açıktır. Eğri A (sabit akım) ve eğri C (sabit voltaj) karşılaştırıldığında, süspansiyon konsantrasyonu her ikisinde de birikme esnasında sabit tutulsa bile eğri A'daki çökelme hızı sabitken, azalma konsantrasyonu sabit kalmış olsa bile (C) eğrisindeki zamandan asimptotik olarak ve nihai verim A eğrisinde C eğrisinden belirgin derecede yüksektir. B eğrisinin C eğrisinden sapması, süspansiyon konsantrasyonunun azalmasından değil, çökelme zamanının bir işlevdir. Sabit voltajlı EPD sırasında partikül hızında bu tür bir azalma, biriken kütlenin bir koruyucu etki olarak görev yapması ve birikimin gerçekleştiği süspansiyona kıyasla daha yüksek elektrik direncine sahip olması gerçeğine bağlıdır. Dolayısıyla, birikim zamanı ile birlikte birikim büyüdükçe, mevcut elektriksel itici güç veya birim uzunluk başına gerilim, zamanla azalmaktadır [23].



Şekil 1.7. EPD kaplamada birikme ağırlığının zamanla değişimi [33]

1.5. Elektroforetik Biriktirme Yönteminin Mekanizması

Elektroforetik madde birikimi birçok kişi tarafınfan başarıyla uygulanmış olsa da uygulamalarda, birikimin oluşmasına izin veren kesin mekanizmalar halen tamamen net değildir [34]. Fukada ve ark. [35], EPD'nin birikme oluşum mekanizmasını kapsamlı bir şekilde anlatmaktadır. Bouyer ve Foissy [36] EPD'nin iki aşamalı bir süreç olduğunu önermektedir. Bir elektrik alanının uygulanması sırasında, süspansiyondaki partiküller önce partikül yüküne bağlı olarak, sonunda biriken elektrotlardan birine göç eder. Göç aşaması, kolloidal dispersiyonun (süspansiyon iletkenliği, viskozite, partikül konsantrasyonu, boyut dağılımı ve yüzey yük yoğunluğu) dökme özelliklerini ve banyo içindeki gerçek alan kuvvetini içerir. Biriktirme aşaması, elektrokimyasal ve agregasyon olgularının kompleks bir üst üste yerleşimi ile ilerlemektedir. Yoğun ve yapışkan birikimin üretilmesi, partiküllerin elektrotta yüklerini kaybetmesini gerektirir.

1.5.1. Partikül birikimi ile topaklaşma

EPD mekanizmasını açıklamaya yönelik ilk girişim Hamaker [9] ve Hamaker ve Verwey tarafından yapıldı [37]. Başarılı EPD'nin istikrarlı bir şekilde süspansiyona ihtiyaç duyulduğuna işaret ettiler. Bir EPD süspansiyonunun durmasına izin verildiğinde, kuvvetle yapışan bir tortu ürettiğini gözlemlediler. Bu nedenle, elektroforez ile birikim oluşumunun yerçekimine bağlı bir çökelti oluşumuna benzediğini ve EPD'deki uygulanan elektrik alanının temel işlevi, partikülleri biriktirmek için elektroda doğru hareket ettirmektir. Gelen partiküller tarafından uygulanan basınç, partiküllerin yanındaki partiküllerin partiküller arası iticili aşmasına olanak tanır. Bu mekanizma, elektrotta birikim oluşmadığında, yani diyaliz membranında birikim olduğunda mümkün olmaktadır [14]. Elektrot olmayan gözenekli zarların üzerinde bulunan maddeleri açıklar. Van Der Perre [38] katıların yüklenmesi arttıkça partikülün zeta potansiyeli izoelektrik noktaya doğru kaymakta olduğunu söylemektedir. Bu gözlem bu mekanizmayı desteklemektedir.

1.5.2. Partikül yükü nötrleşme mekanizması

Grillon ve ark. [39] partiküllerin, birikim elektrotu veya birikintiyle temas üzerine nötralize edileceğini ve daha sonra statik hale gelmesini önermiştir. Bu mekanizma,

tek partiküllü ve tek katmanlı birikimler için önemlidir. Süspansiyona tuz ilavesi ile yüklenen tozların çökelmesini açıklar. Bu mekanizma, çok seyreltik süspansiyonlardan ilk aşamalı çökelmeyi açıklar, ancak aşağıdaki koşullar altında: (a) daha uzun süre EPD (kalın birikim), (b) partikül elektrot işlemleri önlendiğinde, örn. yarı geçirgen membran, elektrotlar arasında birikimi indükler ve (c) elektrotta, pH değerini değiştiren reaksiyonlar meydana geldiğinde geçersizdir.

1.5.3. Elektrokimyasal partikül koagülasyon mekanizması

Bu mekanizma, partiküller arasındaki itici kuvvetlerin azaltılması anlamına gelir. Koelmans [40] bir elektrot yakınındaki iyonik kuvvetin beklenen artışını hesaplamıştır ve buna göre iyonik kuvvet, bir süspansiyonu topaklaştırmak için gerekli olanla aynıdır. Koelmans'a göre, çökelme elektrotunun yakınındaki elektrolit konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak partiküller arası itme azalmaktadır. Bu da, birikmek üzere olan partiküllerin zeta potansiyelini ve yığınlarını azaltır. Bu sınırlı bir süre gerektirdiğinden, elektrolit konsantrasyonu elektrotun yakınında birikmeye başlar ancak belirli bir süre geçene kadar gerçekleşmez. Koelmans [40] aslında, $MgCO_3$ partiküllerinin potansiyeli elektrolit üzerinde toplanan metanolde asılı kalacağını ve gerilme kesildikten sonra kritik bir süre sonra orada kalacaklarını söylemiştir. Kritik zamanın büyüklüğü onunla ters orantılı olarak bulunur. İkinci dalgalanma gerilimi uygulanır. Bu nedenle kritik zaman çok kısadır ve neden sıklıkla gözlenmediğini açıklarlar.

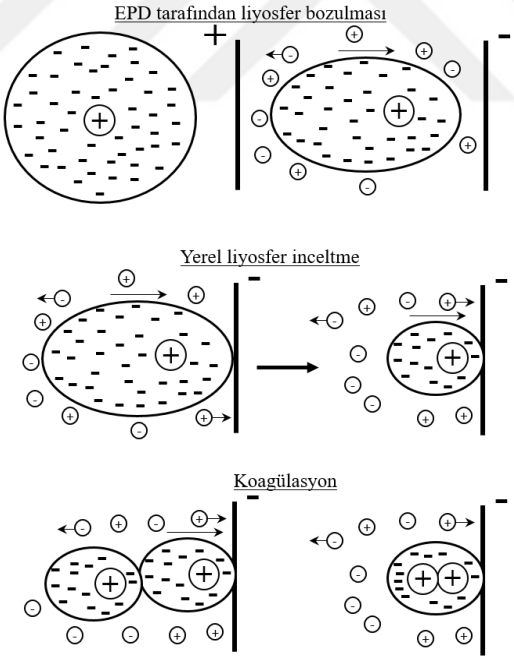
Bu mekanizma, elektrot reaksiyonları OH^- iyonları ürettiğinde (örneğin, su içeren süspansiyonlar) makul olur. Elektrot yakınındaki elektrolit konsantrasyonunda bir artış olmadığında bu mekanizma geçersizdir.

1.5.4. Elektriksel çift tabaka bozulma ve inceltme mekanizması

Elektrodun yakınında elektrolit konsantrasyonunda bir artış olmadığında elektrokimyasal pıhtılaşma mekanizmasının geçersiz kılınmasına yönelik açıklama, Sarkar ve Nicholson tarafından Şekil 1.8'de gösterildiği gibi bir EPD hücresindeki katota doğru pozitif yüklü bir oksit parçacığının hareketi göz önüne alınarak sunulmuştur [23].

Elektrokimyasal koagülasyon mekanizması için açıklama, Sarkar ve Nicholson tarafından önerilen, elektrot yakınındaki elektrolit konsantrasyonunda bir artış olmadığıdır [23]. Partikül liyosfer sistemi hareket ettiğinde sıvı dinamiği ve uygulanan elektrik alanı çift katmanlı zarfı partiküllerin arkasında daha incelikli ve daha ince olacak şekilde bozacaktır.

Sıvı içindeki katyonlar da pozitif yüklü parçacığa taşınır. Uzatılmış kuyrukta karşı iyonlar, etraflarındaki bu yüksek konsantrasyonlara tepki gösterecektir. Bu kimyasal reaksiyon sonucunda partikül kuyruğunun etrafındaki çift kat çok ince olacak ve bir sonraki gelen partikül (ince bir öncü çift katmana sahip), London Van der Walls'ın baskın hale gelmesi ve koagülasyon / çökelmeyi indükleyebilmesi için yeterince yakınına yaklaşabilir. Koagülasyona yol açan çift tabakanın distorsiyonu, elektrota yakın partiküllerin yüksek konsantrasyonu (veya yüksek çarpışma verimliliği) düşünüldüğünde makul olur. İkincisi, bu mekanizma, ince çift katmanlı başlı giren partiküller için, depodaki partiküllerle koagülasyonda çalışır [23].



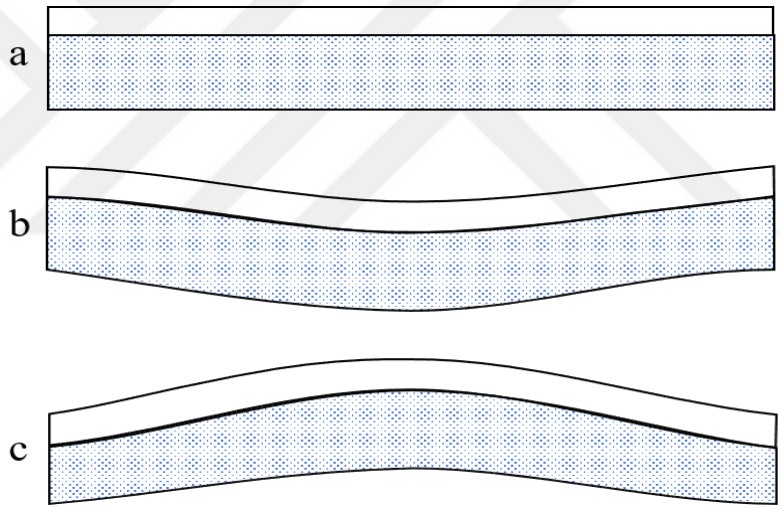
Şekil 1.8. Elektriksel çift tabaka [23]

1.6. Elektroforetik Biriktirme Yönteminde Birikimlerin Kurutulması

EPD ile bir metalin (veya iletken bir alt tabakanın) üzerine seramik veya diğer tozların toplanması nispeten basittir. Fakat en önemli faktör, kurutma ve sinterleme

sırasında seramik kaplamada çatlamayı önleme yöntemidir. Sinterleme esnasında birikim tabakalarının daha kalın birikimlerinde özel olarak çatlamış olduğu bildirilmiştir. Bu nedenle, bu problemle mücadele etmek için sinterleme parametrelerinin dikkatli bir şekilde kontrolü gereklidir.

Tabakanın ve biriken filmin mikron ölçeğinde homojen olması önemlidir; Altlık malzeme veya filmin bileşimindeki veya ham yoğunluğundaki büyük değişiklikler, sinterlenmiş iki tabakanın diferansiyel yoğunlaşmasına ve çarpılmasına yol açabilir. Kurutma ve sinterleme sırasında, malzeme özelliklerine ve bileşimine bağlı olarak, birikim / kaplamanın büzülmesi, alt tabakadan önemli derecede farklı olabilir. Sonuç olarak, kaplama / alt tabaka içinde çekme / basma gerilmeleri gelişir ve bunlardan kaynaklanan kusurlardan veya kusurlardan kaynaklanan çatlakların oluşması ve yayılması ile rahatlarlar.



Şekil 1.9. Kurutma hataları a) gergin film b) birikim katmanı genişlemesi c) altlık malzeme genişlemesi [41]

Kurutma sırasında Şekil 1.9'da ki şu olası senaryolar mümkündür [41]: (a) film altlık malzemeden daha fazla küçülür ve böylece filmi gergin hale getirir ve sinterleme sırasında çift tabakaya bir kuvvet / ağırlık uygulanması üzerine filmde gözeneklilik ile sonuçlanır; (b) oluşturulan biriktirme tabakası altlık malzemeye doğru genişleyebilir ve (c) film ve alt tabaka aynı büzülme profillerine sahiptir ve büzülme, ısıl işlemden sonra altlık malzemeye doğru genişleme yapabilir ve şekil bozukluklarına sebep olur.

Kurutma sırasında çatlamayı önlemek için uygulanabilecek çeşitli yaklaşımlar vardır. Son zamanlarda, Sarkar ve ark. [33], elektroforetik çökelme ile ilgili kritik konuları gözden geçirmiş ve sinterleme sırasında yatağın çatlamasını önlemek için stratejileri özetlemiştir. Islak bir kaplama veya ham gövde kurumaya başladığında, içindeki gerilmelerin kaynağı kök kılcal kuvvetlere bağlıdır. Çatlamaya düşük yüzey gerilimli bir solvent kullanarak kılcal stresleri en aza indirgeyerek veya kaplamada ince gözenek yapısından kaçınarak önlenebilir. Bununla birlikte, çözücülerin buharlaşma hızına dikkat edilmelidir [42]. Peng ve Liu [29], gözenekli $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$ alt (LSM) tabakalarında biriken YSZ filminin aseton ve etanol içindeki süspansiyonlarından kurutulması ve sinterlenmesi sırasında bu gerçeği açıklamışlardır. Asetonun yüzey gerilimi azdır ancak buharlaşma oranı yüksektir; film solventten çıkarıldığında çok hızlı kurur; ham YSZ filmlerinde çatlaklar oluşur. Etanolün yavaş buharlaşma hızı vardır, ancak geniş yüzey gerilimi, örnek süspansiyondan çıkarıldığında YSZ filmi alt tabakadan çekme eğilimindedir. Daha sonra bu problemlerin üstesinden gelmek için, deneylerinde aseton ve etanol karışımı kullanılmıştır.

Kılcal gerilmeler de, bu işlemde çözücü fazının süblimleştirilmesi nedeniyle süper kritik kurutma yöntemi kullanılarak tamamen giderilebilir. Ayrıca, kurutma ortamında solventin buhar basıncının ayarlanması ile kontrollü yavaş kurutma, kılcal gerilmeleri kontrol etmeye yardımcı olur ve sonuç olarak kurutma çatlaklarının oluşumundan kaçınılabilir. Sulu elektroforetik çökelme için, kurutma için yüksek nemli bir fırının kullanılması genellikle çatlaklar oluşmasını önler [43].

Seramik kaplamalar tipik olarak sinterleme esnasında yaklaşık %10-15 lineer büzülme sergiler. Geleneksel olarak sinterleme sırasında çatlama, sinterleme sırasında bir sıvı faz kullanarak önlenir; buna iyi bir örnek cam emayenin bir metal yüzey üzerine sinterlenmesidir. Bileşim, termal genleşmesi alt katmanla yakından eşleşecek şekilde ayarlanır. Sonuç olarak, sinterleme sıcaklığından soğutma sırasında çatlak oluşturmaz.

Sinterleme sırasında çatlamayı önlemek için, sinterleme sırasında da küçülen bir altlık malzeme de kullanılabilir. Son zamanlarda, bu yaklaşımla beraber, özellikle bir YSZ elektrolitin kısmen sinterlenmiş veya inceltilmemiş bir NiO-YSZ sermet anot alt katmanı üzerine biriktirildiği katı oksit yakıt hücresi üretiminde özellikle

kullanılmıştır. Sinterleme sırasında, hem alt tabaka hem de kaplama küçülür ve böylece çatlaklar oluşmaz. Dahası, alt tabaka ve kaplamanın bileşimleri, termal genleşme katsayılarının birbirine uyacağı şekilde seçilir ve sinterleme sıcaklığından soğutma esnasında herhangi bir termal stres ve sonuçtaki çatlamayı en aza indirir [44,45].

1.7. Elektroforetik Biriktirme Yönteminin Uygulama Alanları

1.7.1. Geleneksel seramikler

Elektroforetik birikim, başlangıçta, sulu süspansiyonlardan elektriksel olarak iletken yüzeyler üzerine, kil bazlı malzeme, camsı emaye veya alümina yapılmış üniform kaplamaların depolanması için ticari ilgiden ve endüstriyel uygulamalardan ortaya çıkmıştır [6]. EPD'nin kil temelli cisimler için uygulamalarına sıhhi tesisat, fayans, masa eşyası gibi örnekler verilebilir. EPD aynı zamanda camsı (veya porselen) metaller üzerindeki emaye kaplamalar için de uygulanabilir. Bir cam partikülleri tabakasının çökeltilmesinden sonra, metal yüzey üzerinde biriken tozun 425°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda eritilmesi yoluyla inorganik kaplamalar elde edilmiştir [4,6]. EPD kaplamaların klasik daldırma veya püskürtme yöntemleriyle elde edilenlere kıyasla daha iyi pürüzsüzlük ve düzgünlük sağladığı bulunmuştur. Bu kaplamalar, 1970'lerin başında ev tipi beyaz eşyaların endüstriyel üretiminde birçok uygulama bulmuşlardır [1-6].

1.7.2. İleri teknoloji malzemeleri

Bu bölümde mikro büyüklükteki tane boyutu 100 nm'den büyük malzemelerden bahsedilecektir.

Gelişmiş seramik kaplamalar hazırlamak için EPD'nin kullanımı hakkında ilk raporlar 1980'lerin sonlarında yayınlanmıştır. Örneğin, Sol-Jel yöntemi ile hazırlanan hidratlı alüminyum alaşımı EPD ile alüminyum alaşımlı alt tabakalar üzerine biriktirilmiş ve bu kaplamaların, geleneksel daldırma kaplama teknikleriyle üretilenlerden daha kalın, daha yoğun ve daha kuvvetli tutunduğu gösterilmiştir. Son yirmi yılda, EPD, alt katman özelliklerini arttırmak için katı zeminlerde ileri teknoloji seramik kaplamalar üretmek için giderek daha fazla tercih edilmektedir.

Örneğin EPD, geliştirilmiş aşınma ve oksidasyon direnci olan, biyomedikal implantlar için bioaktif kaplamalar oluşturmak ve elektronik, manyetik ve ilgili uygulamalar için fonksiyonel kaplamalar üretmek için malzemelerin çöktürülmesi amacıyla kullanılmıştır [1-3,5]. Malzemelerin aşınma direncini artırmak için araştırmalar metal / seramik ve seramik / seramik kompozit kaplamaların geliştirilmesine de odaklanmıştır. Metal / seramik kompozit kaplamaların üretimi için EPD genellikle metallerin galvanik çöktürülmesi veya elektro kaplaması ile kombinasyon halinde kullanılır [46,47].

Bir metal alt tabaka üzerine seramik kaplamaların üretilmesinde en zorlayıcı olay, metallerin sınırlı sıcaklık kapasitesiyle ve seramik tabakanın sinterlenmesinde gerekli olan yüksek sıcaklıklarla ilişkili olduğu açıktır. Wang ve ark. [46], reaksiyon ile bağlamanın konvansiyonel sinterlenmeye mükemmel bir alternatif olduğunu ortaya koyarak kısmen bu sorunu çözmüştür. Elektroforetik biriktirme, seramik birleştirme uygulamalarında da kullanılmaktadır. SiC veya Si_3N_4 karışımları ve reaktif karbon, ergiyik silisyum ile reaksiyona giren bağlar için ara katmanlar sağlamak için SiC veya Si_3N_4 parçalar üzerine çöktürülmüşlerdir [48]. Lessing ve ark. [48] tarafından elde edilen sonuçlar önemlidir çünkü ilk kez EPD ve reaksiyon bağlama, SiC veya Si_3N_4'den imal edilen daha küçük bileşenlerden üretilen geniş kompleks seramik yapıların imalatına izin verir. De Riccardis ve diğerleri [49], etanol esaslı süspansiyonlardan başlayarak, elektroforetik olarak alümina ve alümina-zirkonya kaplamalarını, homojen bir kompozisyon ve homojen kalınlıkta paslanmaz çelik yüzeyler üzerine çöktürmüştür. Gerekli partikül dağılımını ve yüksek süspansiyon kararlılığını elde etmek için ilave edilecek olan dağıtıcıların (sitrik asit ve trietilamin) bileşimini ve miktarını optimize etmek için süspansiyon özelliklerini (iletkenlik, kararlılık, partikül boyutu, transmitans ve zeta-potansiyel) kapsamlı bir şekilde incelemişlerdir. Novak ve ark. [50], EPD tarafından sağlam ve gözeneksiz SiC fiber-SiC kompozit üretmişlerdir. Süspansiyon bileşiminin çökelme üzerindeki etkisini araştırmışlar ve süspansiyonun taze SiC birikim katmanının pH'ını, katı yüklemesini ve partikül boyutunu (mikro veya nano) bulmuşlardır.

EPD, biyomedikal implantlar ve cihazlar için biyoaktif kaplamalar üretiminde başarılı uygulamalar bulmuştur. Örneğin, biyolojik olarak uyumlu metalik substratlar (örn., TiAl4V alaşımları ve Fecralloylar [51-58] üzerine biyoaktif hidroksiapatit ve

ilgili kalsiyum fosfat filmlerinin çökeltilmesi için EPD'nin iyileştirilmesi ve diş kronları ve köprüleri üzerindeki zirkonya katmanlarının depolanması bildirilmiştir. Şekil hafızalı alaşım substratlarına biyoaktif cam ve polietereterketon / biyoaktif cam kompozit kaplamaların çöktürülmesi başarıyla gerçekleştirilmiştir [59-61].

Sensör uygulamaları için $BaTiO_3$ kalın filmlerin imalatı, gaz sensörleri için ZnO kalın filmler, ayarlanabilir mikrodalga cihazlar için MgO modifiye $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ kalın filmler, şarj edilebilir lityum piller için $LiCoO_2$ elektrotlar, $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ yüksek voltajlı lityum iyon pillerde kullanılan kalın film elektrotları, Li-sekonder piller için katotlar için V_2O_5 mikropartikülleri, elektronik için MgO kalın filmleri, gaz difüzyon elektrotları için karbon-politetrafloroetilen ince filmler, mikrodalga iletişim cihazları için $BaNd_2Ti_5O_{14}$ kalın filmler, zeolitler gaz separasyonlarında kullanılan destekli zarlar için, enerji verimli adsorpsiyon sistemleri (örn. kurutucu ve soğutma sistemleri) için düzenli gözenekli silikat, gömülü bileşenler veya optik anahtarlar için PZT kaplamalar, oksijen indirgeme reaksiyonlarında katalitik aktivitesi için Ti üzerindeki TaO_xN_y, yüksek sıcaklıklarda oksidasyona karşı koruma için C / Si-SiC kompozitleri üzerindeki itriyum silikat kaplamaları, Mg / B kaplamaların ısıl işlemiyle elde edilen bor filmleri ve MgB_2 filmleri Mg'nin bor filmi, Pb-Zr-Ti-Nb-Si-O ferroelektrik kalın filmler ve FeCrAl altık malzeme üzerindeki alüminyum kaplamalar içine difüzyonudur. Üstelik, çeşitli şekil ve boyutlarda substratlarda kontrollü kalınlığa sahip yüksek sıcaklıkta süper iletken filmlerinelektroforetik depolanması artan bir ilgi kazanmıştır [23].

EPD, filtreler, gözenekli taşıyıcılar, biyoaktif yapı iskeleleri, fotokataliz ve içi boş fiber imalatı için uygulanabilen bir dizi gözenekli malzeme üretmek üzere tekstil ve gözenekli altlık malzemeleri seramik partiküllerle kaplamak için giderek daha fazla kullanılmaktadır. Zhitomirsky ve Gal-Or [62], karbon elyaflar üzerinde mikron altı alümina ve zirkon tozları elektroforetik olarak çöktürmüş ve iç karbon çekirdeğini yaktıktan sonra içi boş seramik elyaflar elde etmiştirler. Ayrıca Zhitomirsky [63], hidroksiapatit kaplı karbon elyaflarının, lifli karbon altlık malzemelerini yaktıktan sonra, çeşitli çaplarda içi boş hidroksiapatit lifleri üretebildiğini göstermiştir.
EPD ayrıca Ma ve ark. [64] tarafından biyoaktif gözenekli hidroksiapatit iskeleleri hazırlamak için uygulanmıştır. Gözeneklerin birbirine bağlı olduğunu ve gözenek boyutunun birkaç mikron ile yüz mikron arasında olduğunu göstermişlerdir. Üstelik

bu iskele mükemmel mekanik özelliklere sahiptir. Hamagami ve ark. [65,66] EPD tarafından titanyum üzerine yüksek derecede düzenlenmiş makro-gözenekli biyoaktif seramik kaplamanın imal edilmesini ve ardından bir ısıl işlem incelenmiştir. Bu materyallerin biyouyumlulukları simüle edilmiş bir vücut sıvısı (SVS) kullanılarak in- vitro değerlendirilmiş ve gösterilmiştir. Yabutsuka ve ark. [67], bir kompozit üreten gözenekli ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilen alt tabakalara vollastonit partiküllerini biriktirmiştir. Bu bileşik 14 gün boyunca SBF'ye batırıldığında apatit film gözeneklerin içindeki vollastonitten kompozitin üst yüzeyine doğru büyümüştür. Apatitin muhtemelen birbirine kilitlenme etkisi nedeniyle kompozite yüksek yapışma mukavemeti sunmuştur. Bu malzeme sert ve yumuşak doku implantları için mekanik özellikleri ve yüksek biyoaktivite için kullanılabilir. EPD, biyoaktif cam partikülleri ile kaplanmış biyolojik olarak parçalanabilir polimer köpüklerin imalatı için de uygulanmıştır [68]. Ayrıca Chen ve ark. [69] mikrofiltrasyonda uygulanacak düzgün gözenekli yapıya ve uygun boyuta sahip gözenekli alümin membranları imal etmiştir. Huang ve Yang [70], bir alüminyum destek üzerinde üniform ve yoğun zeolit zarları üretmiş ve Negishi ve ark. [71], EPD tarafından gözenekli bir alümina tüpüne lantanum kobaltit biriktirmiş ve bir sinterleme aşamasından sonra yoğun membranları elde edebilmiştir. Sun ve diğerleri [72], çevresel kataliz ve diğer endüstriyel kataliz işlemi (örn., hava kirliliği azaltma cihazları ve otomotiv emisyon kontrolleri) için metalik tel örgülü monolitlerde EPD tarafından iyi tutturulmuş bir α-Al_20_3 boya katmanı biriktirilmiştir. İlgili uygulamalarda, Yanagida ve ark. [73], hem 1,4-dioksan hem de etilen glikol diformatın fotokatalizasyonu üzerindeki sinerji etkisini incelemek için EPD tarafından paslanmaz çelik hasır üzerine bir TiO_2 kaplaması hazırlamışlardır.

EPD, seramik laminatların, elyaf takviyeli seramik kompozitlerinin ve fonksiyonel derecelendirilmiş malzemelerin üretimi için başarıyla uygulanmıştır [1-3]. Üstelik FGM, EPD'nin uygulandığı süspansiyonun bileşimini kademeli olarak değiştirerek EPD kullanılarak üretilebilir. 2000 yılına kadar bu alandaki gelişmeler Van der Biest ve Vandeperre [3] tarafından gözden geçirilmiş ve Put ve ark. [74], tarafından aseton içerisindeki farklı Co toz içeriğiyle birlikte WC tozu süspansiyonu kullanılarak kademeli WC-Co kompozitlerinin imal edildiğini gösteren FGM imalatında yeni gelişmeler bildirilmiştir [75]. Aynı grup tarafından elde edilen diğer önemli gelişmeler, Al_2O_3 ve CeO_2 ile dengelenmiş zirkon tozlarının, silindirik ve boru

şeklinde Al_2O_3 / zirkonya FGM bileşenleri üretmek üzere anodik birlikte çökeltilmesinden ibarettir. Si_3N_4-$TiC_{0.5}N_{0.5}$ kompozitlerin üretilmesi için matriks olarak Si_3N_4, sert faz olarak da $TiC_{0}.{}_5N_{0.5}$ kullanılmıştır. Nikel-alümina, alümina-zirkonyanın EPD üretimi ile ilgili diğer çalışmalar Al_2O_3-ZrO_2-Ti (C, N) ve hidroksiapatit-biyoaktif cam FGM kaplamaları başarıyla gerçekleştirilmiştir. Lamine seramiklerin üretimi için sulu süspansiyonlardan EPD'nin optimizasyonu üzerine odaklanmışlardır. Su, çevresel ve ekonomik gerekçeler nedeniyle her zaman organik çözücülerden daha çok tercih edilmelidir. Ancak bazı durumlarda, diğer solventler, örn. aseton, etanol kullanılmalıdır. Örneğin You ve diğerleri, [76] aseton esaslı süspansiyonlardan elektroforetik madde birikimi ile SiC / TiC lamine yapıların üretilebildiklerini aktarmışlardır. Şimdiye kadar ki umut verici sonuçlara dayanarak, laminasyonlu ve fonksiyonel dereceli kaplamaların elektroforetik depolanmasına ilişkin arge çalışmalarının önemli bir artışı beklenmektedir.

Son zamanlarda yapılan araştırmalarda yeni elektrik üretim sistemleri olarak katı oksit yakıt hücreleri (SOFC'ler) üzerinde durulmuştur [77]. SOFC'lere, yüksek enerji dönüşüm verimliliği, temiz enerji üretimi, güvenilirlik, modüleritesi, yakıt uyumu, gürültülü olmamaları, mükemmel uzun vadeli istikrarı ve ayrıca teknolojinin çok yönlü yapısı nedeniyle kimyasal enerjinin elektrik enerjisine doğrudan dönüştürülmesi gibi sebeplerden dolayı ilgi artmıştır [77-79].

Genel olarak, bir katı oksit yakıt hücresi, tekrar eden bir çoklu tekli yakıt hücresi yığından oluşur. Bununla birlikte, SOFC'leri ekonomik olarak rekabetçi hale getirmek için, malzeme ve imalat maliyetlerini önemli ölçüde azaltmak esastır. Bu nedenle EPD, hem düzlemsel hem de boru şekilli geometrinin katot ve anod destekli katı oksit yakıt hücrelerinin imalatı için aşamalı olarak düşünülmüştür. Yakın tarihli birkaç bildiri, bu alandaki EPD kullanımını açıklamaktadır ve şu ana kadar elde edilen gelişmelerin tam bir incelemesi Besra ve Liu tarafından belirlenmiştir [5].

Bu çalışmalardan, EPD'nin SOFC'lerin üretimindeki göreceli avantajlarının, (a) herhangi bir şekle sahip altlık malzemelere kaplamalar bırakması, (b) çökelme koşullarının kontrol edilmesi, böylece elektrot olarak gözenekli kaplama hazırlanabilmesi ve (c) elektrodların ve elektroliti laminat yapıları elde etmek ve (d) elektroforetik ortak biriktirme ile Ni-itriya stabilize zirkonya (YSZ) sermetlerini

(anotlar) üretmek. İtriya-stabilize zirkonya (YSZ), çok çeşitli koşullardaki yüksek kimyasal ve termal kararlılık ve saf iyonik iletkenlik özelliklerinin olağanüstü kombinasyonu sayesinde SOFC'lerde elektrolit olarak kullanılan en popüler materyaldir. Ayrıca orta sıcaklıkta katı oksit yakıt hücreleri üretmek için $La_{0.83}Sr_{0.17}Ga_{0.83}Mg_{0.17}O_{2.83}$ kullanılmıştır [80]. EPD'nin ayrıca kullanılan cam-seramik katmanlarının çöktürülmesinde etkili olduğu gösterilmiştir Ayrıca, bazı SOFC'lerin tasarımında dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, kısa oluşum süreleri ve ihtiyaç duyulan basit ekipman nedeniyle, EPD'nin kullanılması karmaşık tasarım mimarisine sahip SOFC yığınlarının üretim sürecini daha da maliyet düşürerek basitleştirmelidir. Bu alanda yakın zamanda kaydedilen ilerlemeye rağmen, Zhitomirsky ve Petric [81] tarafından daha önce tanımlandığı gibi çözülmeyen birçok sorun vardır; bu zorlukların başlıcaları, yeterli çözücü ve katkı maddelerinin seçilmesiyle, özellikle de bağlayıcı-dispersan-çözücü sistemi, bağlayıcının çözünürlüğü, viskozite ve süspansiyonların elektrik direncidir. Bu nedenle, daha fazla çalışma gereklidir ve SOFC teknolojisinde EPD'nin uygulama alanlarını genişletmek için sürecin daha iyi anlaşılması gerekmektedir.

1.7.3. Nanopartiküllerin elektroforetik biriktirilmesi

Seramik nanopartiküllerin elektroforetik depolanması (tane boyutu <100 nm), monolitik seramik, seramik kaplamalar ve filmler, işlevsel olarak kademeli malzemeler ve seramik laminatlar ve yüksek mikroyapısal homojenlikte seramik matris kompozisyonları gibi çeşitli malzemeleri üretmek için kullanılan özel bir kolloidal işleme metodudur.

Tabellion ve Clasen [82], sulu süspansiyonlarda silika nanopartiküllerin EPD'sini kullanarak geniş bileşenlerin, serbest duran nesnelerin, içi boş cisimlerin ve karmaşık üç boyutlu şekil nesnelerinin imalatı üzerine önceki çalışmaları tartışmışlardır. Bununla birlikte, nanopartiküllerin su bazlı ya da sulu olmayan süspansiyonlarından başlayarak EPD tarafından çok sayıda malzeme biriktirilebilir. Örneğin son zamanlarda, asetilaseton süspansiyonları [83], sulu süspansiyonlar ve etanol süspansiyonları [84] ile nanopartiküllerin EPD'si tarafından üretilen nanoyapılı $BaTiO_3$ ve Eu katkılı $BaTiO_3$ ince filmleri bildirilmiştir. Çinko oksit nanopartiküller, sulu süspansiyonlardan, izopropil alkol süspansiyonlarından [85] ve 2-propanol

süspansiyonlarından biriktirilmiştir. EPD ile nanoyapılı zirkonyum kaplamaların üretimi hem sulu süspansiyonlardan, hem de etanol süspansiyonlarından termal bariyer kaplamalar üretmek üzere rapor edilmiştir. Ayrıca nanopartiküllerin elektroforetik depolanmasıyla yoğun, nanoyapılı fonksiyonel filmler üretilmiştir. Mahajan ve ark. [86], nanokristalin evropiyum oksit (Eu_2O_3) ince filmler üretmiş ve filmlerin optik özelliklerinin morfolojik özelliklere göre değiştiğini görmüş: yarı saydam, mikroyapının düzgün bir boyut ve dağılımı olduğunda ve opak, mikroyapının bileşenlerinin boyut ve dağılımında belirgin bir anizotropi olduğu zaman. Bu kaplamalar, piller, ekranlar, fotokatalizörler ve güneş enerjisi dönüştürme sistemleri gibi birçok alanda potansiyel uygulamalar sunar.

EPD yöntemiyle biriktirilen bir bazı diğer nanopartiküller ise etanol süspansiyonunda kurşun zirkonyum titanat (PSZ), seryum (IV) oksit, vanadyum pentaoksit, rutenyum oksit, gama ferrik oksit, nikel, demir, alüminyum, gümüş, nikel ferrit, silika, titanya nanotüp, poliimid, itriya stabilize zirkonya, hidroksiapatit, ve karbon nanotüplerdir [15].

2. HİDROKSİAPATİT

Seramik biyomalzemeler ve kalsiyum fosfatlar arasında en tanınan mineral olan hidroksiapatit 'apatit' ailesinin bir üyesidir ve $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ kimyasal formülüne sahiptir. İlk kez 1789 yılında Alman jeolog Abraham Gottlob Werner tarafından kullanılan apatit terimi, Latince 'apate'den türemiş olup 'yanılma/aldanma' manasını taşımaktadır. Apatitin genel formülü $Ca_{10}(PO_4)_6X_2$ 'dir. X yerinde hidroksil grubu olursa hidroksiapatit adını alır, klor olursa klorapatit, flor olur ise de flüorapatit adını alır. Bileşimi bakımından ele alındığında hidroksiapatitteki ağırlıkça kalsiyum ve fosfor yüzdeleri sırasıyla 39,84 ve 18,52'dir. Yetişkin bir bireyin kemik bileşiminde ölçüm yapıldığında kalsiyum ve fosfor yüzdelerinin sırasıyla 34,8 ve 15,2 olduğu belirlenmektedir ki bu durum, kemiğe yoğunluğunu ve mukavemetini sağlayan kalsiyum ile fosfor kaynağının hidroksiapatit olduğuna işaret etmektedir.

Hidroksiapatit en iyi mukavemete, çözünme direncine ve kristalliğe kalsiyum / fosfor (Ca/P) molar oranı 1,67 iken ulaşmaktadır. (Ca/P) molar oranı 1,67'nin altında ve üzerinde olduğu taktirde hidroksiapatitin mukavemeti düşmekte ve yapı, vücut sıvılarında çözünme davranışı göstermektedir. (Ca/P) molar oranı düştükçe kalsiyum fosfatların hem çözünürlüğü hem de hidroliz hızı artmaktadır [87]. Tablo 2.1'de HA, diş minesi ve kemiğin bileşimleri verilmiştir.

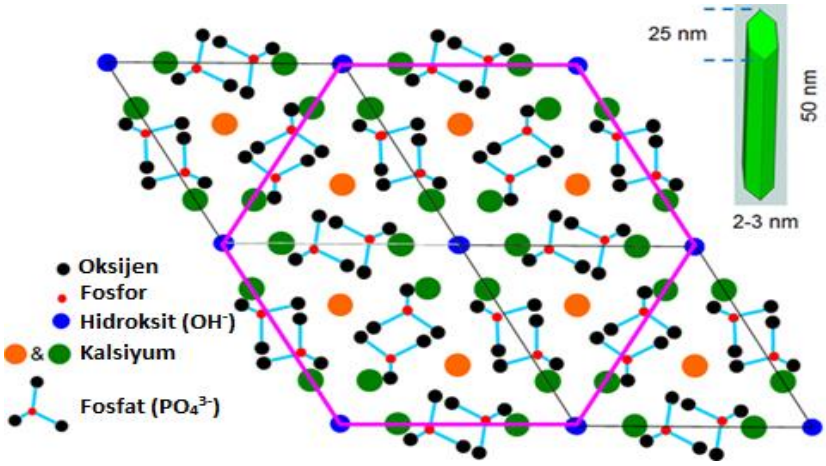
Tablo 2.1. Hidroksiapatit, kemik ve diş minesi kimyasal bileşenleri [87]

Bileşenler (%)	Diş Minesi	Kemik	Hidroksiapatit
Kalsiyum, Ca	36,0	34,8	39,6
Fosfor, P	17,7	15,2	18,5
Ca/P (molar)	1,62	1,65	1,67
Sodyum, Na	0,5	0,7	eser miktarda
Potasyum, K	0,08	0,03	eser miktarda
Magnezyum, Mg	0,44	0,55	eser miktarda
Karbonat, CO_3	3,2	5,8	-
Flor, F	0,01	0,02	-

2.1. Hidroksiapatit Yapısı

Hidroksiapatitin atomların tam olarak yerlerini gösteren kristal yapısı ilk olarak, bir mineralden, Beevers ve McIntyre tarafından belirlenmiş, daha sonra Kay tarafından, sentetik hidroksiapatit kullanılarak düzeltilmiştir. Apatit terimi benzer yapılara sahip olan bileşenler ailesini tanımlamaktadır. Bu ailedeki bileşiklerin birebir aynı kompozisyona sahip olma zorunluluğu yoktur. Çünkü apatit bir kompozisyon değil, tanımdır. Apatit ailesini ifade etmekte kullanılan formül $A_{10}(BO_4)_6X_2$ şeklindedir. En küçük yapı olan birim hücre, Ca, PO_4 ve OH gruplarının sıkı paketlendiği, apatit kristal yapısının tümünü kapsar. Apatit yapısı diğer iyonlarla yer değiştirmeye açıktır. Apatit yapıdaki Ca^{+2}, PO_4^{-3} ve OH^- grupları yerine geçen iyonlar, hekzagonal simetriyi fazla değiştirmeden yapının kafes parametresi, morfolojisi ve çözünürlük özelliklerinde değişime neden olmaktadır [89].

Hidroksiapatit kristal yapısı Şekil 2.1'de verilmiş olup P 6_3/m uzay grubunda ve hegzagonal yapıda bir malzemedir. Latis parametreleri (a,b: 0,9432 nm) ve (c: 0,6101 nm) değerlerindedir. Tablo 2.2'de verilen HA özelliklerine göre gözeneksiz yoğunluğu yaklaşık 3,16 g/cm^3, yaklaşık mikro sertliği 500-600 HV'dir ve 100-200 MPa arasında basma mukavemetine sahiptir. Stokiyometrik hidroksiapatit, bileşimi bakımından ele alındığında kalsiyum ve fosfor yüzdelerinin kemik bileşimine yakın olması kemiğe yoğunluğunu ve mukavemetini veren yapının hidroksiapatit olduğunu göstermektedir [90].



Şekil 2.1. Hidroksiapatit kristal yapısının şematik gösterimi [91]

Tablo 2.2. HA'ın fizikokimyasal, mekanik ve biyolojik özelikleri [92]

Özellik	**Değer**
Molekül formülü	$Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$
Ca/P oranı	1,67
Kristal yapı	Hekzagonal
E-Modül (GPa)	114
Basma dayanımı (MPa)	400-900
Gerilme dayanımı (MPa)	115-200
Yoğunluk (g/cm^3)	3,16
Kırılma Dayanımı ($MPa/m^{1/2}$)	0,7-1,2
Sertlik (HV)	600
Bozunma sıcaklığı (°C)	>1000
Ergime noktası (°C)	1614
Dielektrik sabiti	7,40
Isıl İletkenlik (W/cm·K)	0,013
Biyoaktiflik	Yüksek
Biyouygunluk	Yüksek
Biyobozunma	Düşük
Hücresel uygunluk	Yüksek
Kemik iletkenliği	Yüksek

2.2. Hidroksiapatitin Biyouyumluluğu

Yüksek derecede biyoaktiflik hidroksiapatitin göze çarpan en önemli niteliği olarak ifade edilebilir. HA, sert dokularla doğrudan kimyasal bağ kurmaktadır. HA partikülleri kemiğe yerleştirildikten sonra 4–8 haftada yeni doku şekillenir. HA, gözenekli yapısı nedeniyle hücrelerin ve gözeneklerin içine doğru büyüme yeteneğinden dolayı dokuların implanta nüfuz etmesini sağlar. Ayrıca HA'nın yapısındaki gözenekler bir kanallar sistemi gibi davranıp, kemik yapıya kanın ve diğer önemli vücut sıvılarının ulaşmasını sağlar. HA'nın emilimi yılda %5-10 hızıyla gerçekleşir. Yapılan deneylerde HA implantların, öncelikle fibrovasküler doku ile kaplandığı ve bu dokudaki olgun lamellerin zamanla kemiğe dönüştüğü tespit edilmiştir. HA'nın osteokonduktif özellikleri de implantların kemiğe sıkıca

bağlanmasına ortam ve olanak sağlar. Ayrıca HA'nın lokal büyüme faktörlerine, özellikle kemik proteinlerine karşı kuvvetli kimyasal bağlanma eğilimi olduğu saptanmıştır [93].

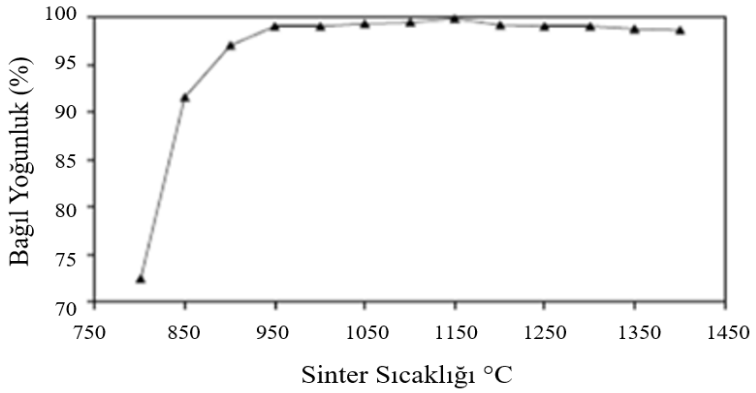
2.3. Hidroksiapatitin Sinterlenmesi

Hidroksiapatitin termal kararlılığı, preslenmiş tozların yüksek sıcaklıkla sinterlemeyle hazırlanmalarında önemli bir parametredir. [94]. Sıcaklık ve uygulanma süresi HA özellikleri üzerinde en önemli parametrelerdir. Sinterleme sırasında, katı oluşumunda iki ayrı proses etkilidir. Bunlar yoğunlaştırma ve tane büyümesidir [95].

Tablo 2.3. Çeşitli sinter sıcaklıklarında belirlenebilen fazlar [96]

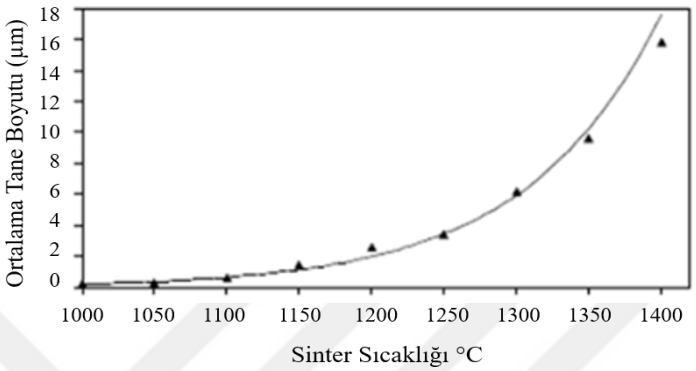
Sinterleme sıcaklığı (°C)	XRD ile Ayırt Edilebilen Fazlar
800-1250	HA
1300	HA, TTCP, CaO
1350	HA, TTCP, CaO
1400	HA, α-TCP, β-TCP TTCP, CaO

1250°C ye kadar olan sıcaklıklarda sadece HA fazı olduğu ve kararlı durumunu korudukları görülmüştür. HA çözünmesi 1300°C de tetrakalsiyum fosfat ve CaO'e dönüşerek çözünmeye başladığı görülmüştür. Sinterleme sıcaklığının artmasıyla HA'in daha ileri çözünmesinin başladığı görülmektedir. 1400°C de sinterleme α-TCP ve β-TCP fazlarının oluşumuyla sonuçlanmıştır. 1400°C üzerindeki sinter sıcaklıkların camsı faza ergidikleri görülmüştür.



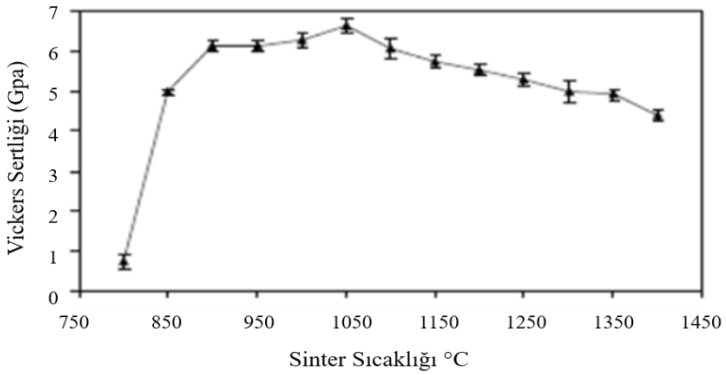
Şekil 2.2. HA bağıl yoğunluk ve sinter sıcaklığı ilişki [97]

Yapılan çalışmalarda 800-1000°C sinterleme sıcaklığı aralığında bağıl yoğunluk sinter sıcaklığıyla orantılı olarak düzenli bir şekilde artar. Sinterleme sıcaklığı 1000 °C üzerine çıktığında bağıl yoğunluk yavaşça artmaya başlar. En yüksek kütle yoğunluğu 1150°C sinterleme sıcaklığında ölçülmüştür. Fakat 1150°C 1400°C arasındaki sıcaklıklarda yoğunluk düzenli olarak azalmaya başlamıştır [97].



Şekil 2.3. Ortalama tane boyutu ve sinterleme sıcaklığı arasındaki ilişki [97]

800-1000°C aralığında sertlik düzenli olarak artış göstermektedir. 1050°C sıcaklığında sinterlenmiş kısım en yüksek sertliği göstermektedir. Bu sıcaklıktan sonra sertlikte düşüş başlar. Tane boyutundaki değişimlerin sertliğe etkisi olduğu düşünülmektedir.

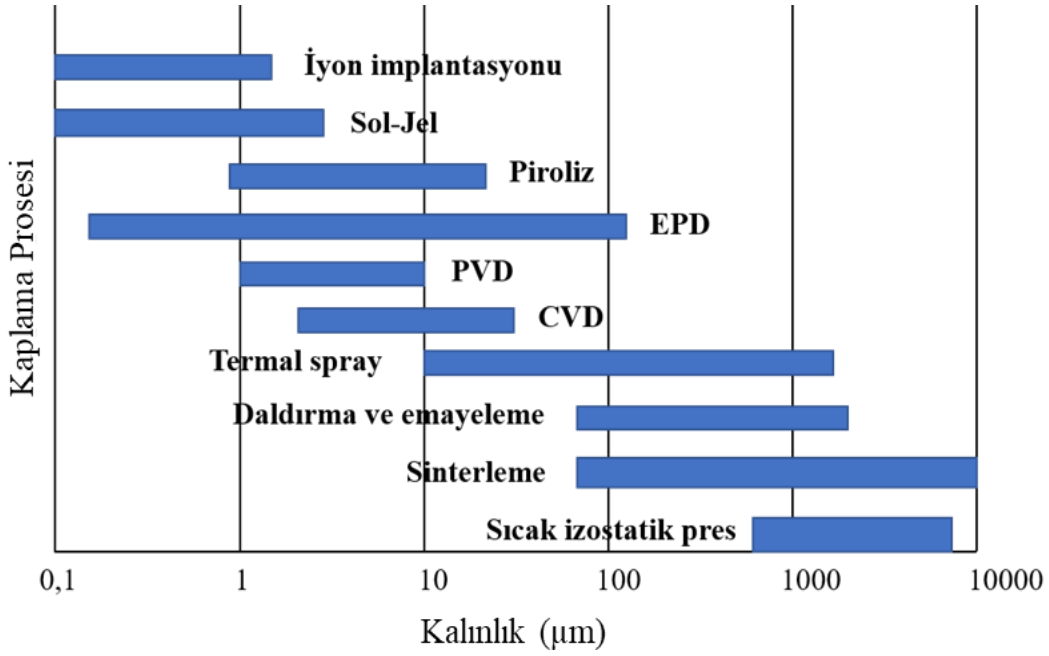


Şekil 2.4. Vickers sertliği- sıcaklık arasındaki ilişki [97]

2.4. Hidroksiapatit ve Elektroforetik Biriktirme Yöntemi

Sentetik HA, ortopedik metalik implantları kaplamak için yaygın olarak kullanılan biyolojik olarak aktif bir kalsiyum fosfat biyoseramiktir veya kemik onarımı malzemesi olarak kullanılır [98]. Biyoaktif HA, yüzey boyunca kemik büyümesini

arttırır ve kimyasal bileşimi kemiğin mineral fazınınkine benzer olduğu için biyomedikal implantlar için önemli bir malzemedir [99]. Bununla birlikte, HA'nın düşük mekanik özelliklerinden dolayı, HA kaplamaları ve kompozitler geliştirilmesi ile ilgili önemli araştırma faaliyeti olmuştur. HA kaplamaları kemik dokusunun tutturulmasını ve ortopedik implantlar ile kemik arasında mekanik olarak stabil bir arayüz oluşturmasını sağlar. Bu bölümde ele alınacak kapsamlı çalışmalar, EPD'nin metalik altlık malzemelere HA'nın biriktirilmesi için özellikle cazip olduğunu göstermiştir. HA kaplamaları üretmek için EPD'ye olan ilgi, iyi bir stokiyometri kontrolü, çötürülen (biriktirilen) malzemenin yüksek saflık derecesi, diğer işleme teknikleri tarafından kolaylıkla elde edilemeyecek derecede ve kompleks şekillerin alt tabakaları üzerinde biriktirme imkânı gibi çeşitli nedenlerden kaynaklanmaktadır. EPD aynı zamanda, gözenekli metalik yapılara HA emilmesini sağlar. EPD kaplama kalınlıkları açısından geniş bir aralıkta değişebilir, ör. 0,1 µm ve 100 µm'den fazla olanlardır. Şekil 2.8, ortopedik uygulamalar için çok geniş bir kaplama kalınlığı aralığı üretebileceği EPD'nin çok yönlülüğünü gösteren, farklı proses yöntemleri ile elde edilen kaplamaların tipik kalınlığını göstermektedir [98]. Şekil 2.8'de bazı biriktirme yöntemlerinin tane boyutu çalışma aralıkları verilmiştir.



Şekil 2.5. Kaplama yöntemlerinin boyutsal çalışma aralıkları [98]

2.4.1. Altlık malzemeleri ve elektroforetik biriktirme parametreleri

HA'nin EPD'si için Ti ve Ti6Al4V alaşımları [98-100] gibi çok çeşitli metalik yüzeyler düşünülmüştür. EPD ayrıca gözenekli kafeslerin HA empregnasyonunu da etkinleştirmiştir [101]. Ayrıca, araştırmalar, paslanmaz çelik [98-102], alüminyum, pirinç [103] ve karbon elyafları ve keçeler üzerinde HA'nın EPD'si üzerinde yoğunlaşmıştır [104]. HA partiküllerinin süspansiyon halinde elektrokinetik davranışlarını analiz etmek ve EPD verilerini farklı çözücüler içinde öngörmek için bugüne kadar çok sayıda araştırma yapılmıştır. Zeta potansiyel ölçümleri [105] HA'nın elektrokinetik davranışının HA stokiyometrisine bağlı olduğunu göstermiştir. Örneğin hem asidik hem de alkalin solüsyonlarında pozitif zeta potansiyelleri, partikül yüzeyinde Ca^{+} $CaOH^{+}$ ve $CaH_2PO_4^{+}$ 'un varlığının bir sonucu olarak elde edilmiştir. Buna ek olarak, süspansiyondaki diğer seramik tozlarda olduğu gibi, HA partiküllerinin elektrokinetik özellikleri, çözeltinin iyonik gücü, pH, süspansiyondaki partiküllerin konsantrasyonu ve partikül boyutu ve şekli ile etkilenir. Elektrokinetik özelliklerin kontrolünün artmış kemik büyümesi için HA kaplamaların tasarımında değerli olabileceği gösterilmiştir. Örneğin, farklı koşullar altında hazırlanan kalsiyum eksikliği olan HA tozlarının yüzey özelliklerinin incelenmesi, HA'nın izoelektrik noktasının sentez koşullarına bağlı olduğunu göstermiştir [106]. Alkali çözeltilerden çökelen HA için, daha asidik koşullar altında hazırlanmış HA için 4'lük izoelektrik nokta değerleri, 5,5'den 7,2'ye kadar değişen değerler bulunmuştur. Bu çalışmalar HA'nın yüzey özelliklerinin proteinler ve enzimlerle etkileşiminde ve HA implantlarının in vivo davranışındaki önemini vurgulamıştır. Yüksek süspansiyon kararlılığı ve yüksek EPD hızı elde etmek için HA partiküllerinin modifikasyonu için çeşitli yüzey düzeltme teknikleri önerilmiştir [107]. Bir dispersan olarak sitrik asit kullanılması, sulu ve sulu olmayan çözücülerden ince filmlerin çökelmesine izin vermiştir. Filmler, kalça protezinin gelişimi için araştırılmıştır. Kaplamaların yapışmasını ve mukavemetini arttırmak ve kurutma üzerine çökellerin çatlamasını önlemek için polivinil alkol ve N, N-dimetilformamid HA süspansiyonlarına da eklenmiştir [108]. Bununla birlikte, biyomedikal uygulamalar için dağıtıcılar, bağlayıcılar ve diğer katkı maddelerinin seçimi sınırlıdır çünkü bazı katkı maddeleri toksiktir veya canlı doku ile temasta olumsuz etkilere sahip olabilir. HA'nin 316L paslanmaz çelikte EPD'si için çözücüler olarak su ile aseton karşılaştırılmasına

ilişkin önceki çalışmalar yapılmıştır [109]. HA partiküllerinin su içinde dengelenmesi, ağırlıkça %1 Dispex N40 ve 0,001 M KCl kullanılarak başarılabilir. Bu durumda su süspansiyonundaki HA'nın zeta potansiyeli -28 mV olarak ölçülmüştür. Aksine, aseton süspansiyonlarında hiç katkı maddesi gerekmemektedir. Süper süspansiyonlarda 60 V için 5 V uygulayarak, yoğun, homojen ve çatlak içermeyen HA mikrometre boyaları elde edilmiştir. 5 V'luk bir DC alanının üzerinde, suyun hidrolizi kaplama oluşumunu ve yapısal bütünlüğünü ciddi olarak engellemiştir. Mikron partiküllerin homojen ve çatlak içermeyen kaplamaları aseton süspansiyonlarında 400-1000 V uygulayan 5 saniye süreyle elde edilmiştir [109].

2.4.2. HA nanopartiküllerinin elektroforetik biriktirilmesi

Nanopartiküllerin birikimi, yoğun partikül paketleme (ham yoğunluğu), iyi sinterlenebilirlik ve homojen mikroyapıya sahip seramik kaplamalar ve cisimlerin imalatı için avantajlar sunar. Seramik tozlarının yığılma halinin sinterleme davranışının kontrol edilmesinde önemli bir faktör olduğu artık iyi bilinmektedir. Yakın paketlenmiş ince seramik partiküllerden oluşan aglomerat içermeyen yapılar, metal ve alaşımlar üzerindeki HA kaplamaların üretimi için uygun düşük sinterleme sıcaklıklarında yoğunlaştırılabilir. İnce HA partikülleri, çeşitli kimyasal çöktürme yöntemleri kullanılarak elde edilebilir. Bununla birlikte, çökelmiş HA nanopartikülleri aglomerasyona karşı önemli bir eğilim sergilemektedir. İlke olarak, nanopartiküllerin aglomerasyonu dağıtıcılar kullanılarak azaltılabilir. Dengeli süspansiyonları elde etmek ve dağınık nanopartiküllerin yüksek elektroforetik hareketliliğini sağlamak için yüklü dağıtıcılar da gereklidir. Bununla birlikte, mevcut ticari dağıtıcıların kullanımı ile ilgili birikim kontaminasyonu riski vardır. Dahası, çökelen HA nanopartiküllerinin EPD'si, su adsorpsiyonuna atfedilen güçlükleri ortaya koymaktadır. Örneğin, adsorbe edilen suyun elektroforetik taşımaya müdahale edebileceği bulunmuştur ve bu da kalsine olmayan HA tozlarının EPD'sinin sulu olmayan çözücüler kullanarak erken çalışmalarında elde edilememesinin sebebi olmuştur. Dahası, suyun hidrolizi yüksek akım yoğunluklarına neden olabilir. Bu bağlamda, HA tozlarının ve EPD deneylerinin termal analizi kritik olarak adsorbe edilmiş suyun kritik konsantrasyonunun EPD'nin mümkün olmadığı [110] varlığını ortaya çıkarmıştır. HA tozlarının 400°C'de tavlama (kalsinasyon) sonucu dehidrasyon ve EPD sırasında azaltılmış akım meydana gelmiştir [110].

Diğer çalışmalar, çözeltinin, daha düşük aglomerasyon ve homojen mikroyapı ile etkin dağılım ve çökelmesi için önemini vurgulamıştır [111]. Örneğin, çatlamasız ve yapışan HA kaplamalarının HA nanopartiküllerin kararlı süspansiyonlarından elde edilebileceği gösterilmiştir [112]. Ayrıca, EPD tarafından çökelen HA kaplamalarının kalitesi üzerine alt tabaka yüzey işleminin etkisi hakkında araştırmalar da büyük önem kazanmaktadır [113]. Sonuçlar metalik altlık malzemeye yüksek kaplama yapışmasını garantilemek için HA çökelmeden önce titanyum numunelerinin yüzey işlemlerinin gerekli olduğunu göstermiştir. Bu bağlamda, HA nanopartikülleri kullanmanın avantajlarının, nanopartiküllerin mikropartiküllerden daha reaktif olabilmesi ve altta yatan metalik altlık malzemeler ile konvansiyonel (mikron boyutta) partiküllere kıyasla daha düşük sıcaklıkta istenmeyen reaksiyonlara neden olabileceği gerçeği ile dengelenebileceği belirtilmelidir, böylece kararsız HA / substrat arayüzeylerine neden olur.

Ayrıca araştırmalar partikül morfolojisinin HA-kaplama mikroyapı ve özellikleri üzerindeki etkisinin incelenmesine odaklanmıştır [114]. Yapışma mukavemeti, biyoaktivite ve biyouyumluluk incelenmiştir. Son deneylerde EPD, sığır kortikal kemiğinden ekstrakte edilmiş doğal HA tozu kullanılarak da gerçekleştirilmiştir [115]. Biriktirme, bir bağlayıcı ve dağıtıcı ajan olarak polietilenimin kullanarak etanol içindeki HA süspansiyonlarından gerçekleştirilmiştir. Yöntem, biyomedikal implantlardaki uygulamalar için sürekli, düzgün ve çatlak içermeyen kaplamaların oluşumuyla sonuçlanmıştır. Biyosensörlerde nihai kullanım için HA filmleri üretmek için EPD uygulaması da son zamanlarda araştırılmıştır [116].

2.4.3. Hidroksiapatit kaplamalarının iyileştirilmesi için yaklaşımlar

Genel olarak, mevcut literatür analizi, HA kaplamaların metalik yüzeyler üzerinde sinterlenmesinin HA ve alt tabakaların bozunmasına neden olabileceğini göstermektedir. Ti ve Ti alaşımı altlık malzemeri üzerinde sinterleme üzerine HA'daki faz dönüşümleri iyi belgelenmiştir. Üstelik, metalik yüzeylerin yapısında ve özelliklerinde olası değişiklikler mümkündür. Örneğin, HA kaplamanın sinterlenmesi, Ti6Al4V altlık malzemelerin (975°C) $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ geçiş sıcaklığının altında yapılmalıdır. Bu alaşımın kullanımı, kaplamaların ısıl işlemi yüksek düzeyde bir vakum gerektirir. Öte yandan, sinterlenmiş HA seramiğinin, 1100°C'nin üzerinde

maksimum yoğunluk elde ettiği bulunmuştur. Stokiyometrik HA, 1000 ° C'nin altındaki sıcaklıklarda vakumda dengelidir; bununla birlikte Ti, HA'nın ayrışmasını başlatabilir ve Ti alaşımı alt katmanlarında HA'nın vakumla sinterlenmesi, istenmeyen faz dönüşümlerine neden olabilir. Dahası, HA kaplamaların sinterlenmesi sırasında fosforun alt tabakaya difüzyonu, yüksek bir Ca / P oranına sahip tetra-kalsiyum fosfat oluşturmak üzere HA'nın kısmen ayrışmasına neden olabilir. Buna ek olarak, kaplama / alt-tabaka arayüzünde yoğun kimyasal reaksiyonlar genellikle zayıf kaplama yapışmasına neden olur. HA EPD kaplamalarının metalik alaşımlar üzerindeki yapışmasını iyileştirmek için çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Daha önceki çalışmalarda sinterleme sırasında HA'nın ayrışma oranının fosfor içeren titanyum dioksit tabakasının oluşmasıyla azaltılabileceği gösterilmiştir [27]. Bu katmanlar, altlık malzemelerin fosforik asit çözeltileri içinde anotlaştırılmasıyla hazırlanabilir. Fosfor içeren oksit tabakalarının, fosforun metal alt tabakaya difüzyonundan kaynaklanan HA kaplamalarda kompozisyon değişikliklerini azaltması gerektiği ileri sürülmüştür. Benzer bir strateji ile, bir TiO_2 tabakası HA kaplamanın çökelmesinden önce yerleştirilebilir [117]. Bir TiO_2 arayüzey tabakasının kullanılması, HA'nın azaltılmış ayrışması ve HA kaplamanın gelişmiş yapışması ile sonuçlandığını gösterdi. Bu bağlamda, Nie ve ark. [117] tarafından tanıtılan elektroforez ve plazma elektrolizine dayalı hibrid yöntem, titanya ile kaplı Ti alaşımları üzerinde HA kaplamaları geliştirmek için tercih edilen tekniği temsil edebilir. Aynı yazarların benzer bir yaklaşımı [117], mikro-ark deşarj oksidasyonunu ve EPD'yi içeren hibrid bir işlemle Ti alaşımları üzerine iki katmanlı bir HA-TiO_2 kaplamanın çökelmesini araştırmıştır.

Metalik yüzeylerde HA'nın sinterlenmesiyle ilgili zorlukların üstesinden gelmek ve arayüzdeki yapışmayı iyileştirmek için çift kaplamalı bir yaklaşım geliştirilmiştir [118]. Bir deneysel çalışmada, HA tozunun iki katmanı elektroforetik olarak Ti, Ti6Al4V ve 316L paslanmaz çelik yüzeyler üzerine çöktürülmüş ve 875-1000 °C'de sinterlenmiştir. Birincil kaplama tabakası belirgin çatlama sergilemiştir. Bununla birlikte, çatlama, ikinci tabakanın çökelmesinden sonra azaltılmıştır. Sinterlenmiş kaplamalar metalik altlık malzemelere iyi yapıştığını göstermiş ve birinci tabakanın sinterlenmesinin kimyasal bozunmaya neden olduğu bulunmuştur [118]. Bununla

birlikte, bu katman, metal iyonlarının alt tabakadan üstteki HA kaplamasına daha fazla göçmesini engelleyen bir difüzyon bariyeri gibi davranmıştır.

2.4.4. Düzlemsel olmayan yapılarda hidroksapatit kaplama

Düzlemsel olmayan yüzeylerde HA kaplamalarına ek olarak, EPD, çeşitli biyomedikal uygulamalar için istenen mikro yapıya sahip HA gözenekli kaplamaların ve iskeletlerin imalatında önemli bir araç olarak araştırılmaktadır. Osseointegrasyon gereksinimlerini karşılamak için gözenek boyutu 50 μm'den büyük gözenekli HA implantlar gereklidir. Kontrollü porozite ile kalın kaplamaların imalinde önemli ilgi oluşmuştur. Yüksek derecede düzenlenmiş makro-gözenekli biyoaktif seramik kaplamalar, EPD ile etanolik süspansiyonlardan [119] polistiren (PS) küreler (3 μm çapında) ve HA ince partikülleri (200-300 nm boyutunda) ile hazırlanmıştır. Yüksek sıcaklıkta sinterleme, PS kürelerinin yanması ve gözenekli filmlerin oluşumuyla sonuçlanmıştır. İlgili gelişmelerde [120], şablon olarak politetrafloroetilen (PTFE) partikülleri kullanarak Ti altlık malzemelerinde gözenekli HA kaplamaları geliştirmiştir. EPD, HA (500 nm boyutunda) etanol süspansiyonları ve PTFE (1-3 μm boyutunda) partikülleri kullanılarak 120V ve 1,5 dakika süreyle gerçekleştirilmiştir. Kompozit kaplamalar, organik PTFE partiküllerini yakmak ve HA deposunu sinterlemek için 900 °C'de 60 dakika ısıtılmıştır. Benzer şekilde, EPD, kontrollü çaplı [63] içi boş üniform HA elyaflarının imalatı için kullanılmıştır. Kalın HA tabakaları, tekrarlanan çökelmelerle grafit çubukların üzerine çöktürülmüştür [46]. Sinterlemeden sonra, grafit çekirdeği yakılmış ve üniform bir HA tüpleri elde edilmiştir. Birden fazla EPD [121] tarafından birbirine bağlı porozite ile gözenekli HA skafoldları hazırlanmış ve daha yakın zamanda EPD, agaroz jel içinde anizotropik HA oluşumu için kullanılmıştır [122]. EPD, geliştirilmiş kemik sabitleme ve ara yüz gevşetme riskinin azaltılması için kortikal vidalar üzerinde uniform HA kaplamaları [123] imalatı için ve simüle edilmiş vücut sıvısında (SVS) metalik substratların korozyondan korunması ile HA kaplamaları elde etmek için kullanılmıştır [124]. Ti6Al4V kalça protezlerinde ve Ti ve ferroalaşım implantlarında HA kaplamaları imal etmek için EPD'nin diğer başarılı uygulamaları tarafından gösterilmiştir [125]. Diş hekimliği uygulamaları için elektroforetik olarak kaplanmış implantların in vivo çalışmalarında osseointegrasyonun düzeldiği gösterilmiştir [126].

3. TİTANYUM VE ALAŞIMLARI

Titanyumun biyomalzeme olarak kullanılmaya başlanması 1930'lara rastlamaktadır. Kediler üzerinde yapılan deneylerde kalça kemiklerine yerleştirilen titanyum implantların vücuda zarar vermediği keşfedilmiştir. Biyomalzeme olarak en yaygın kullanılan titanyum alaşımı Ti6Al4V (ASTM F136) alaşımıdır. Başlıca alaşım elementleri alüminyum (% 5,5-6,0) ve vanadyum (% 3,5-4,5)' dur. 550 MPa'lık yorulma direnci kobalt-krom alaşımından üretilmiş implantlara çok yakındır. Tablo 3.1'de görüldüğü gibi titanyum, paslanmaz çelik ve vitalyuma (CoCrMo alaşımı) göre daha hafiftir. Titanyumun, biyomalzeme uygulamaları için mekanik ve kimyasal özellikleri yanı sıra, hafif oluşu da önemli özelliklerden biridir [128].

Tablo 3.1. Metalik biyomalzemelerin özgül ağırlıkları [128]

Alaşımlar	Özgül ağırlık (g/cm^3)
Ti ve alaşımları	4,5
316 paslanmaz çelik	7,9
CoCrMo	8,3
CoNiCrMo	9,2
NiTi	6,7

Titanyumun, inert özellikte olması, toksik olmayan yapısı, antimagnetik özelliği, hafif olması, mekanik özelliklerinin iyi oluşu, rahatlıkla küçük boyutlu numunelerin üretilebilmesi, biyo-uyumluluğunun yüksek olması, korozyona karşı dirençli olması, elastik modülünün kemiğinkine çok yakın olması gibi özellikleri, titanyumun ortopedik uygulamalarda biyomalzeme olarak kullanılmasını sağlamaktadır

Saf Ti ve Ti6Al4V kalça ve diz implantları, kalp valfi, diş dolgu maddesi olarak kullanılırlar. TiNi alaşımları diş köprülerinde, kafatası içerisindeki damar bağlantılarında, yapay kalp için kaslar ve ortopedik protezlerde kullanılırlar [129]. TiNi alaşımları, ısıtıldıklarında ilk şekillerine dönebilme yeteneğine sahiptirler. NiTi

şekil hafızalı alaşımlarında oluşturulan gözenekli yapı, insan vücuduyla olan biyo-uyumundan dolayı biyomedikal uygulamalarda önemli bir uygulama alanına sahip olmuşlardır. TiNi alaşımı insan vücudunda yapay olarak, sert dokuların cerrahi aşılamalarında kullanılır [130].

Tablo 3.2. Titanyum alaşımlarının mekanik özellikleri [130]

Alaşım	Çekme Dayanımı (MPa)	Akma Dayanımı (σ_y)	Uzama (%)	Kesit Daralması (%)	Elastiklik Modülü (GPa)	Alaşım Tipi
Saf Ti 1.Kalite	240	170	24	30	102	α
Saf Ti 2.Kalite	345	275	20	30	102	α
Saf Ti 3.Kalite	450	380	18	30	103	α
Saf Ti 4.Kalite	550	485	15	25	104	α
Ti-6Al-4V (Tavlanmış)	865-965	795-875	10-15	25-47	101-110	α+β
Ti-6Al-7Nb	940-1050	880-950	8,1-15	25-45	114	α+β
Ti-5Al-2,5Fe	1020	895	15	35	112	α+β
Ti-5Al-1,5B	925-1080	820-930	15-17	36-45	110	α+β
Ti13Nb13Zr (Yaşlandırılmış)	973-1037	836-908	10-16	27-53	79-84	β
Ti12Mo4Zr2Fe (Tavlanmış)	1060-1100	700-1060	18-22	64-73	74-85	β
Ti15Mo (Tavlanmış)	851-874	544-736	10-21	82	78-81	β
Ti15Mo5Zr3Al (Yaşlandırılmış)	110-1060	1000-1060	18-22	64-73	80	β
Ti15Mo2,8Nb0,2Si (Tavlanmış)	979-999	945-987	16-18	60	83	β

3.1. Alfa Titanyum Alaşımları

Bu alaşımların mikroyapıları yüksek oranda alfa faz ve bazı durumlarda da tamamen alfa faz içerir. Alfa alaşımları, yüksek sıcaklık dayanımı veya sürünme dayanımı istenen uygulamalarda daha çok kullanılırlar. Alfa alaşımları kriyojenik uygulamalarda kullanılırlar [131].

3.2. Orta Kararlı Titanyum Alaşımları

Ti15V3Al3Sn ve Ti3Al8V6Cr4Mo4Zr içeren orta kararlı-beta titanyum alaşımlarıdır. Bu tek fazlı beta koşulunda beta alaşımlarının çok iyi şekillendirilebilme özellikleri vardır. 480°C den 595°C ye kadar yaşlandırma ince alfanın ilk oluşmuş betanın tane sınırlarına çökelmesine neden olur. Bu şekilde çok iyi dayanım elde edilir. Düşük yaşlandırma sıcaklıklarıyla süneklik ve tokluk oldukça düşer. Genellikle yaylarda kullanılır [131].

3.3 Alfa + Beta Titanyum Alaşımları

Alfa beta alaşımları tavlanmış koşulda ya da çözeltiye alma ve yaşlandırılmış koşullarda kullanılabilir. Isıl işlem gördükten sonra bu alaşımlar yüksek dayanım/yoğunluk oranı ve tavlandıklarında mükemmel kırılma tokluğu gösterirler. Genelde kullanılan alfa-beta titanyum alaşımı Ti6Al4V'dir [131,132].

Ti6Al4V alaşımı implantları üretmek için yaygın olarak kullanılmaktadır ve kimyasal bileşimi Tablo 3.3'te verilmektedir. Titanyuma az miktarlarda alüminyum ve vanadyum ilave edildiğinde alaşımın direnci, ticari saflıktaki Ti'a göre daha fazla artmaktadır. Alüminyum, α- stabilitörü olarak görev yaparken, vanadyum β-stabilizasyonunda rol oynamaktadır. α'nın β'ya dönüşümünün ortaya çıktığı sıcaklıkta bu elementlerin titanyuma ilave edilmesiyle dönüşüm bastırılmış olur ve bu şekilde oda sıcaklığında hem α- hem de β- polimorfları oluşmuş olur. Bu nedenle Ti6Al4V, α ve β tanelerinin iki fazlı yapısına sahiptir [131,133].

Tablo 3.3. Ti6Al4V kimyasal kompozisyonu [131]

C	Fe	N	O	Al	V
<0,08%	<0,25%	<0,05%	<0,2%	<5,5–6,76%	<3,5–4,5%

Kolay ulaşılabilirliği, çalışma şartlarının uygunluğu ve düşük sıcaklıklarda güçlü mekanik özelliklere sahip olmalarından dolayı bu alaşımlar, farklı titanyum alaşımları arasında hala en yaygın olarak kullanılan biyomalzemelerdir. Cp-Ti, Ti6Al4V, 316L ve biyomalzeme olarak kullanılan CoCr alaşımlarının mekanik özellikleri Tablo 3.4'te verilmiştir.

Tablo 3.4. Ti6Al4V ve bazı metalik biyomalzemelerin mekanik özellikleri [134]

	Young Modülü (E) (GPa)	Akma Dayanımı (MPa)	% Uzama
FeCrNiMo (316L)	210	450	40
CoCr (Döküm)	200	500	8
CoNiCr (Dövme)	220	850	20
Ti6Al4V	105	900	13
Ti5Al2,5Fe	105	900	15
Cp-Ti	100	300	40

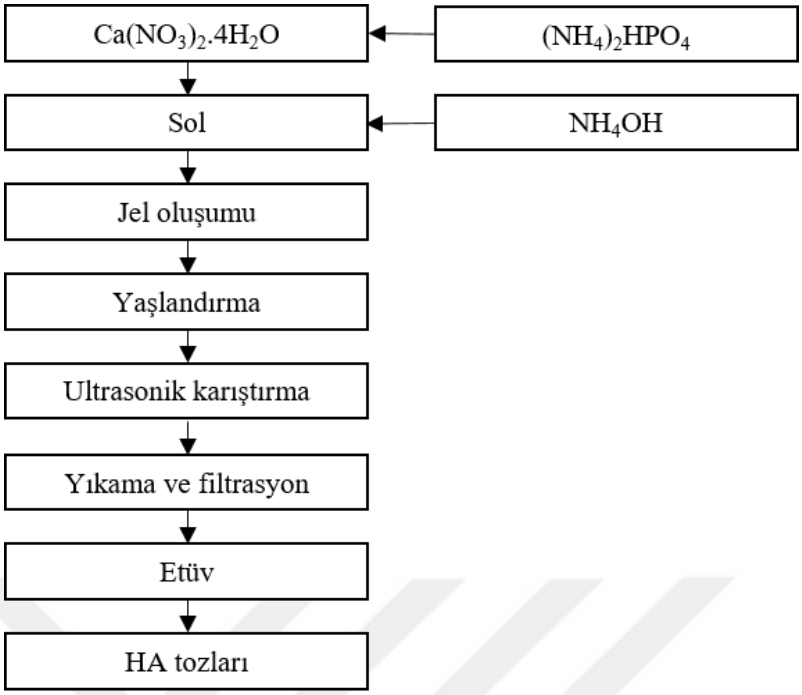
4. MALZEME VE YÖNTEM

Deneysel çalışmalar kapsamında, sert doku uygulamalarında tercih edilen hidroksiapatit (HA) üretimi için Ca ve P içeren başlangıç malzemeleri kullanılmıştır. Üretilen tozlar vücutta metalik implant olarak sıkça tercih edilen Ti6Al4V üzerine EPD yöntemiyle kaplanmıştır. EPD yöntemi voltajın ve sürenin etkisini incelemek amacıyla 15, 20, 25 Volt ve 5 ve 10 dakika olarak uygulanmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda üretilen tozların kimyasal bileşimi, partikül boyutu ve morfolojik yapısı incelenmiş ve XRD, SEM ve EDX analizi yapılmıştır. Kaplanan Ti6Al4V implantlar ise SEM analizi ile morfoloji ve kaplama kalınlığı analizi yapılmıştır.

4.1. Hidroksiapatit Tozlarının Hazırlanması

Deneysel çalışmalarda, ilk olarak Ti6Al4V implantlarının kaplanması için hidroksiapatit üretimi yapılmıştır. HA üretimi için Sol-Jel yöntemi tercih edilmiştir. Sol-Jel yöntemi nano boyutlu tozların askıda kalarak kolloidal bir süspansiyon oluşturması için ideal bir yöntemdir.

İlk olarak kalsiyum kaynağı olarak kullanılan $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ bir beherde etanol içerisinde kontrollü bir şekilde çözündürülmüştür. Diğer yandan ayrı bir beherde fosfor kaynağı olan $(NH_4)_2HPO_4$ saf su içerisinde çözündürülmüştür. Ca/P oranının 1,67'ye ayarlanması için 0,1 mol Ca ve 0,06 mol P kaynağı kullanılmıştır. Daha sonra $(NH_4)_2HPO_4$ çözeltisi çok yavaş bir şekilde $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ çözeltisine eklenmiştir. Oluşan çözeltinin pH değeri NH_4OH ile 9'a ayarlanmıştır. Daha sonra oluşan çözelti 1 gün oda sıcaklığında yaşlandırmaya bırakılmış, oluşan süspansiyon 1 saat ultrasonik karıştırıcıda bekletilmiş ve 5 defa saf su ile yıkanarak filtrasyon işlemi uygulanmıştır. Daha sonra etüvde 80°C'de 24 saat bekletilerek kurutulmuştur.



Şekil 4.1. Hidroksiapatit Sol-Jel üretim akış şeması

4.2. Ti6Al4V İmplantlarının ve Hidroksiapatit Çözeltisinin Hazırlanması

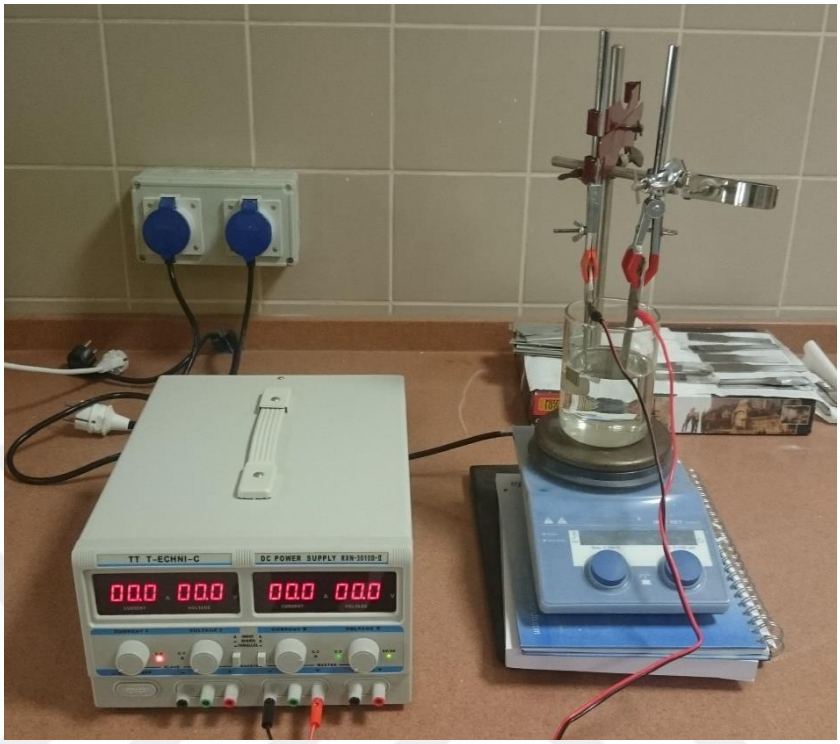
Kaplanacak olan Ti6Al4V metalik implantlara yüzey pürüzlülüğü oluşturmak ve HA partiküllerinin daha iyi tutunması için 200'lük zımparadan 1000'lik zımparaya kadar aşındırma işlemi uygulanmıştır. Daha sonra hazırlanan implantlar bir beher içerisinde aseton çözeltisiyle 30 dakika boyunca ultrasonik karıştırıcıda tutulmuş ve yüzeyinin temizlenmesi sağlanmıştır.

Hidroksiapatit tozları kolloidal bir çözelti oluşturmak için etanol çözeltisi içerisinde çözündürülmüş ve partiküllerin askıda kalması için sodyum dodesil sülfat kullanılmıştır. %2'lik hazırlanan HA çözeltisine %0,001 SDS eklenmiş ve çözelti 1 saat ultrasonik karıştırıcıda bırakılmıştır.

4.3. Hidroksiapatit Tozlarının Elektroforetik Biriktirme ile Kaplanması

Hazırlanan implantlar laboratuar ortamında hazırlanan EPD sistemine aralarında 10 mm ve karşılıklı olacak şekilde çözeltiye daldırılmıştır. Kaplama prosesi oda sıcaklığında yapılmıştır. Doğru akım güç kaynağı olarak TT Technic RXN-3010D marka cihaz kullanılmıştır. Güç kaynağından çıkan (+) uç kaplanacak olan altık malzemeye bağlanırken (-) uç ise diğer altlık malzemeye bağlanmıştır. Voltaj olarak 15, 20, 25 V ve süre olarak 5 ve 10 dakika seçilerek altı farklı kaplama yapılmıştır.

Kaplama yapıldıktan sonra implantlar sinterleme işlemi için oda sıcaklığında kurutulmaya bırakılmıştır.



Şekil 4.2: Kaplama yapılan EPD sistemi

Tablo 4.1'de kaplanan numunelerin yer aldığı kodlar numune kodları parametreleriyle birlikte verilmiştir.

Tablo 4.1. EPD ile HA kaplanan proses numuneleri ve parametreleri

Numune kodu	**Voltaj (V)**	**Süre (dk)**
25V5D	25	5
25V10D	25	10
20V5D	20	5
20V10D	20	10
15V5D	15	5
15V10D	15	10

4.4. Hidroksiapatit Kaplanan Ti6Al4V İmplantların Isıl İşlemi

Oda sıcaklığında kurutulan numuneler Protherm marka fırında dakikada 10°C ısıtma parametresiyle 800°C'ye ısıtılmış ve bu derecede 1 saat bekletildikten sonra fırında soğutma işlemi uygulanmıştır.

4.5. X-Işınları Kırınımı İle Kristal Yapı Analizleri

Üretilen HA tozlarının XRD analizleri Rigaku Dmax 2200 Difraktometre ile 2θ = 10-80° arasında dalga boyu λ = 1,54060 Å olan Cu Kα ışıması kullanılarak oda sıcaklığında yapılmıştır.

4.6. Enerji Dağılımlı X-Işını Analizi

Üretilen HA toz numunelerin EDX analizi JEOL-6060 marka cihaz kullanılarak numunenin elemental analizi yapılmıştır.

4.7. Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleme Analizleri

Üretilen HA toz numuneleri ve kaplama numunelerine ait SEM mikroyapı görüntülemeleri JEOL JSM-6060 marka taramalı elektron mikroskobu ile yapılmış ve SEM'de 15 keV enerjiye sahip primer elektronlar kullanılarak elde edilen ikincil elektronlar yardımıyla görüntüler kaydedilmiştir.

4.8. Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümleri

Kaplanan implantların yüzey pürüzlülüğü Mahr Perthometer $M4P_i$ cihazı kullanılarak ölçülmüştür

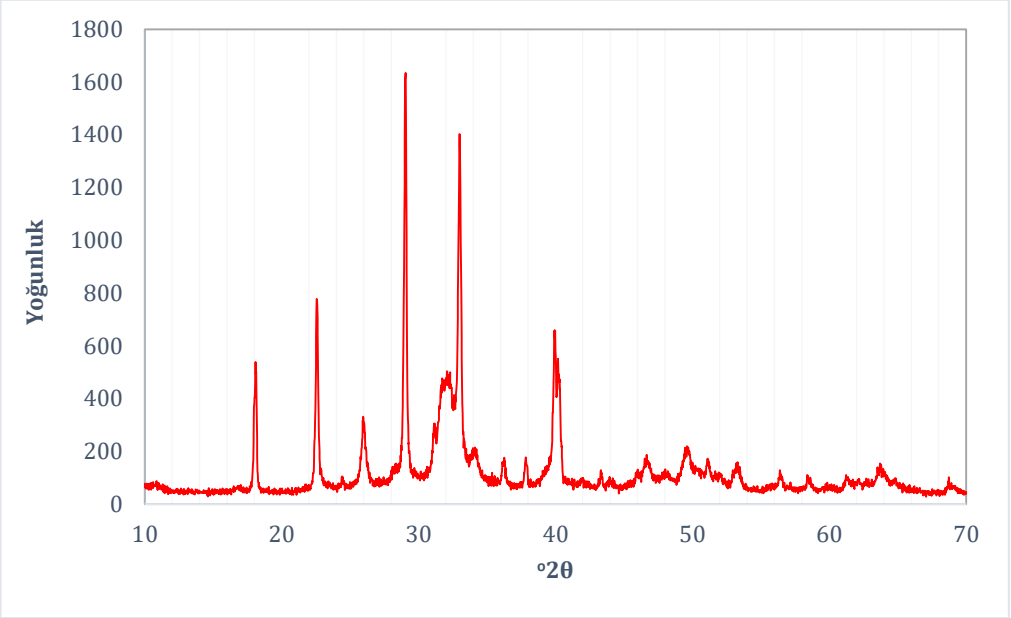
4.9. Mikrosertlik Ölçümleri

Kaplanan implantların mikrosertlik ölçümleri Fischerscope marka sertlik ölçüm cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. X-Işınları Kırınımı İle Kristal Yapı Analiz Sonuçları

Kurutulmuş HA tozlarına yapılan XRD sonucu Şekil 5.1'de görülmektedir.



Şekil 5.1. HA tozlarının XRD analiz sonuçları

Üretilen HA tozlarının kristalit boyutu XRD verileri kullanılarak Scherrer Denklemi (bkz. Denklem 5.1) ile hesaplanmış, en yüksek piklerin baz alınarak hesaplanan ortalama tane boyutu 36,5139 nm olarak belirlenmiştir.

$$k.\lambda = B.L.\mathrm{Cos}\Theta \qquad (5.1)$$

Tablo 5.1. Üretilen hidroksiapatit tozlarının kristalit boyutları

Kırınım açısı, 2Θ (°)	FWHM (Radyan)	Kristalit boyutu (nm)
18,10	0,00383	36,6822
22,56	0,00366	38,6548
29,06	0,00349	41,0682
32,98	0,00488	29,6507

Hekzagonal kristal yapıda olan hidroksiapatitin kafes parametreleri Bragg Yasası (Denklem 5.2) ve Kafes Parametre (Denklem 5.3) formülleri kullanılarak hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar sonucunda kafes parametreleri a=b= 0,836 nm ve c= 0,684 nm olarak belirlenmiştir;

$$2d.\sin\Theta = n.\lambda \tag{5.2}$$

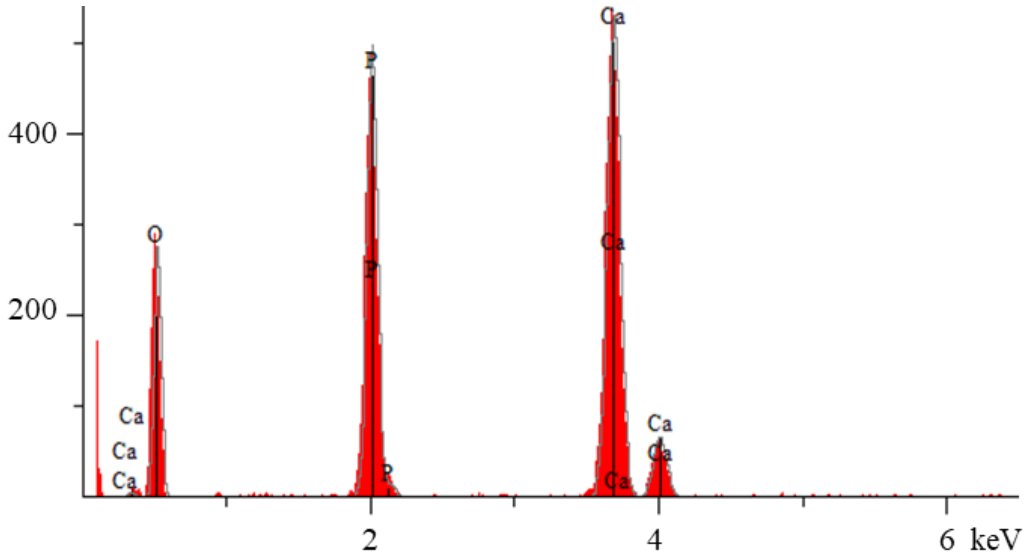
$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{4}{3}.\frac{h^2+k^2+hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \tag{5.3}$$

Tablo 5.2. HA kafes parametreleri

Kırınım açısı, 2Θ (°)	d	(h k l)	a=b (nm)	c (nm)
26,02	3,4239	(0 0 2)		0,684
32,98	2,7155	(2 1 1)	0,836	

5.2. Enerji Dağılımlı X-Işını Analiz Sonuçları

HA tozlarının EDX analizi ile elemental içeriği Şekil 5.2'te görülmektedir. HA tozlarının elementel yüzdesi Tablo 5.3'te verilmiştir. Buna göre yüzde olarak ağırlıkların molar orana çevrilip Ca/P oranı hesaplandığında 1,62 olduğu bulunmuştur.



Şekil 5.2. Çalışılan HA tozlarının SEM-EDX analiz diyagramı

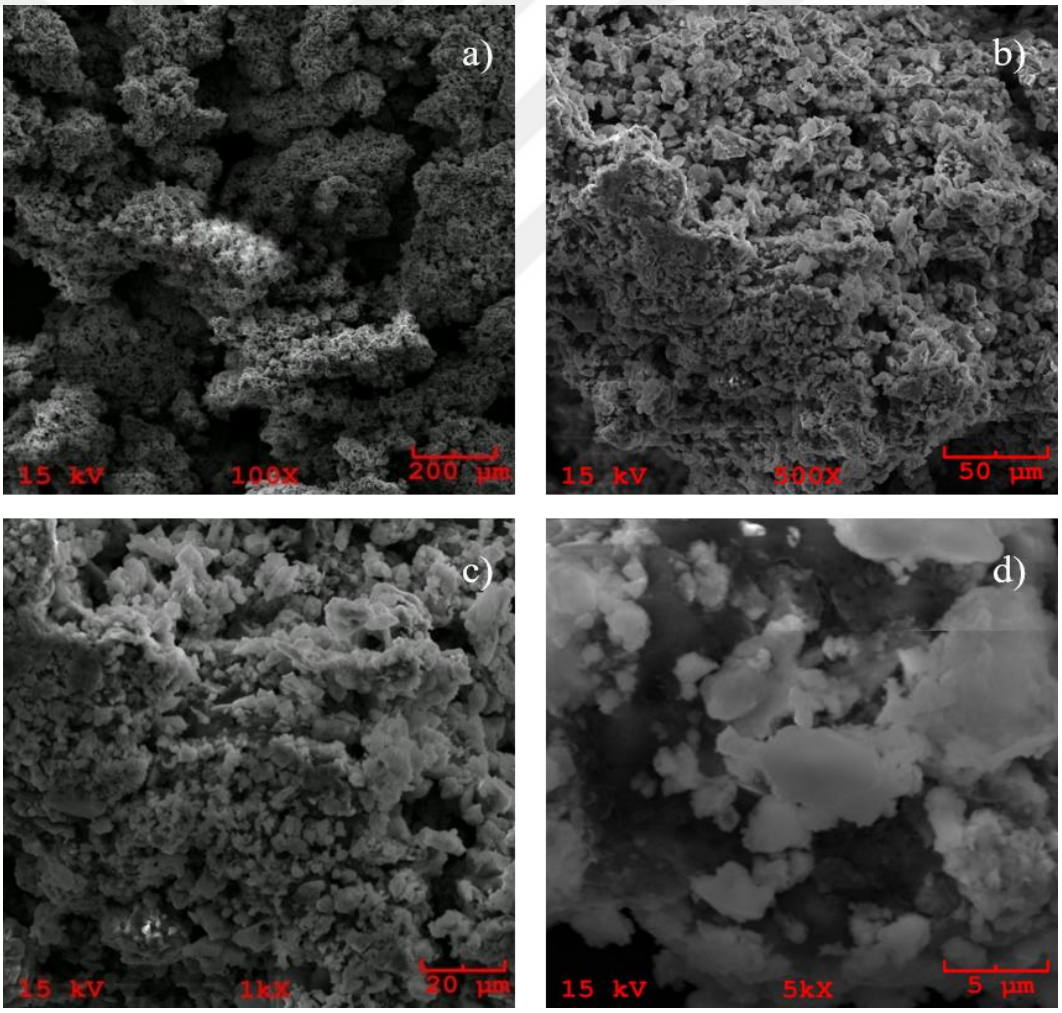
Tablo 5.3. HA tozlarının EDX analizi ile belirlenen elemental bileşimi

Element	**Bileşim (kütle-%)**
Oksijen	40,431
Kalsiyum	40,308
Fosfor	19,261

5.3. Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleme Sonuçları

5.3.1. Hidroksiapatit tozlarının görüntüleme sonuçları

Üretilen HA tozlarının görüntüleri taramalı elektron mikroskobunda elde edilen mikroyapı görüntüleri Şekil 5.3'te verilmiştir.

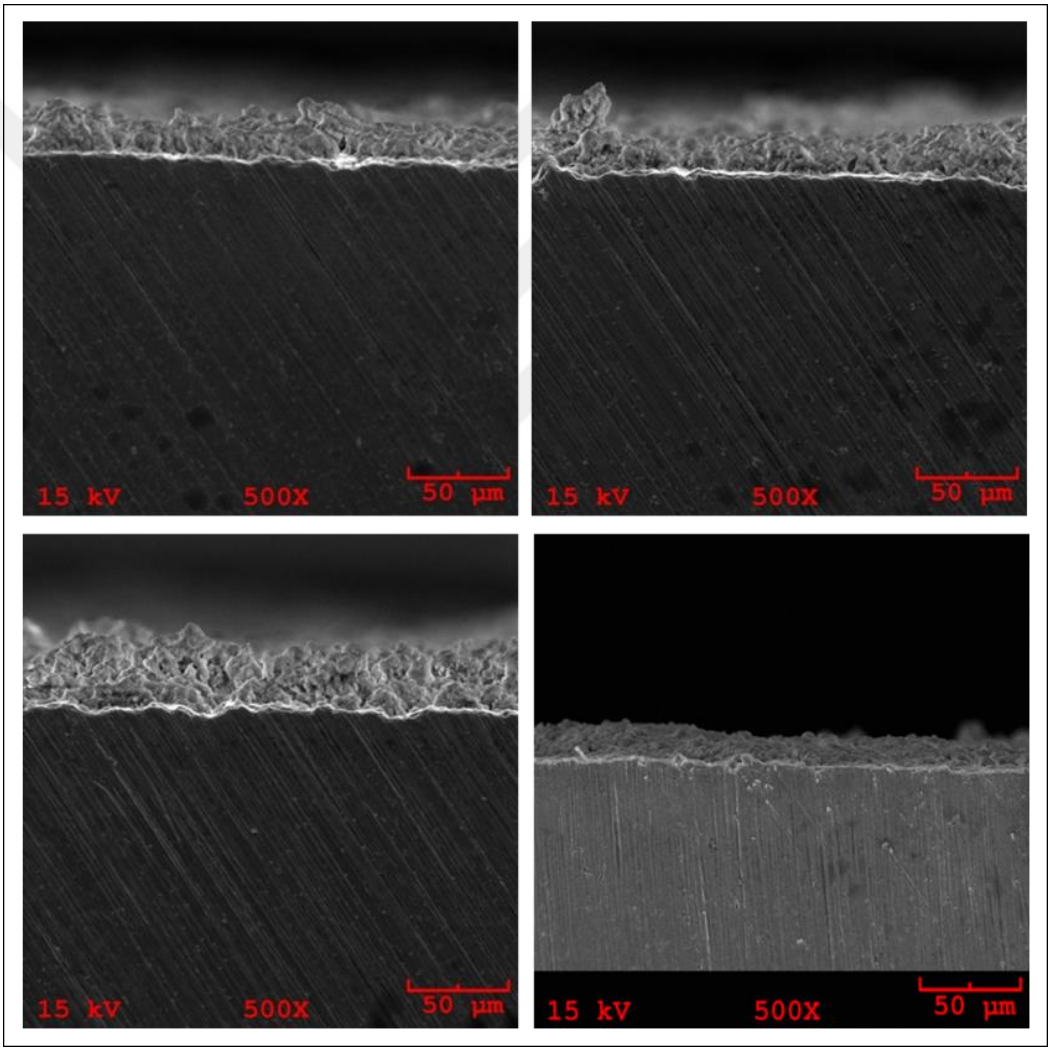


Şekil 5.3. HA tozlarının SEM görüntüleri a) 100x b) 500x c) 1000x ve d) 5000x

Üretilen HA tozlarının ince boyut dağılımından dolayı topaklaşma eğilimi göstermekte olduğu anlaşılmıştır. Tozların farklı farklı tane şekillerine sahip olduğu belirlenmiştir. Gerçek tane boyutu topaklaşmadan dolayı net olarak anlaşılamamaktadır.

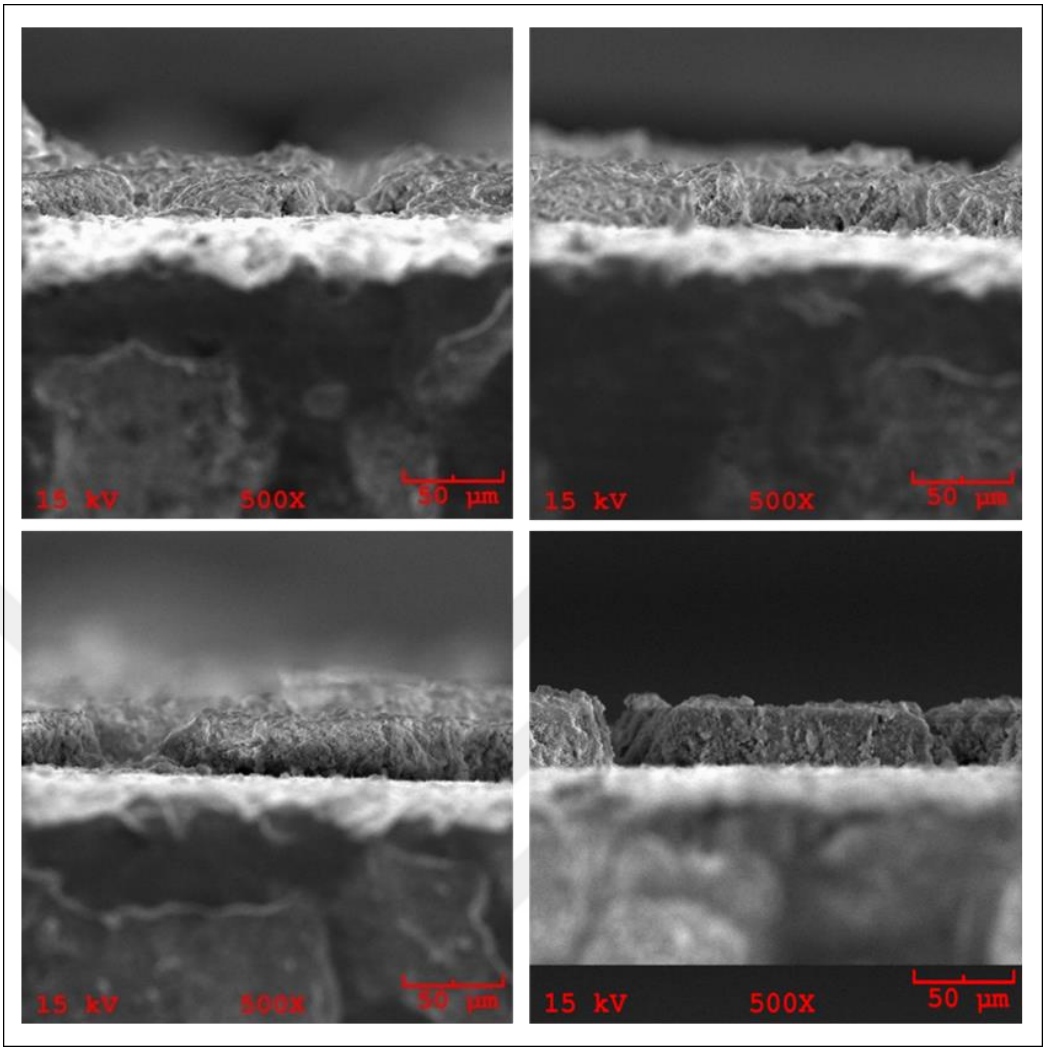
5.3.2. Kaplanan Ti6Al4V implantlarının görüntüleme sonuçları

HA ile kaplanan ve 800 °C'de sinterlenen Ti6Al4V implantlarının kaplama kalınlıklarının SEM görüntüleri Şekil 5.4 – 5.9'da verilmiştir.



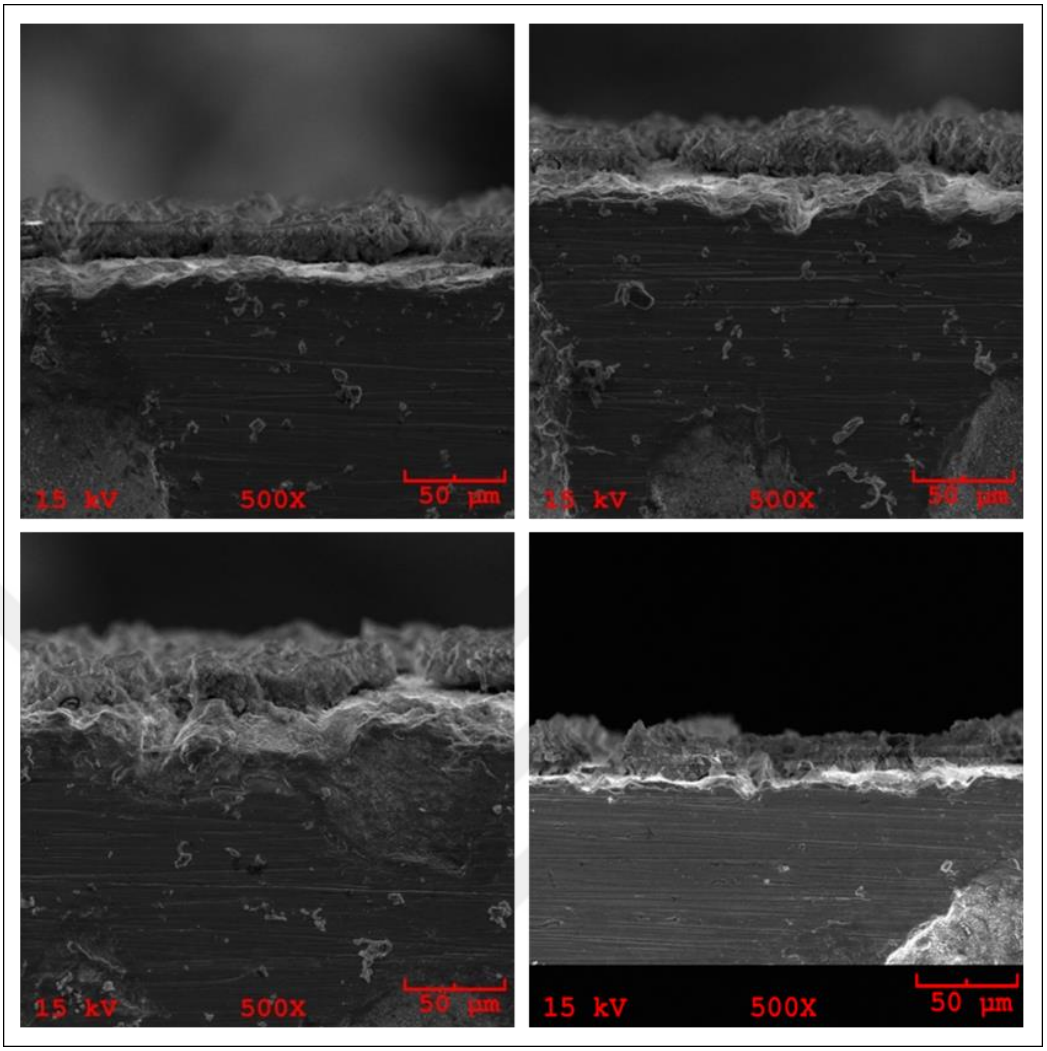
Şekil 5.4. 25V5D numunesine ait SEM görüntüleri

25V5D numunesinin belirli bir kaplama kalınlığına ulaştığı gözlemlenmiş ve SEM görüntülerinden ortalama kaplama kalınlığı hesaplandığında ortalama 18,3 µm olarak ölçülmüştür. Numunenin büyük bir bölümünde homojen ve düz bir kaplama olduğu tespit edilmiştir.



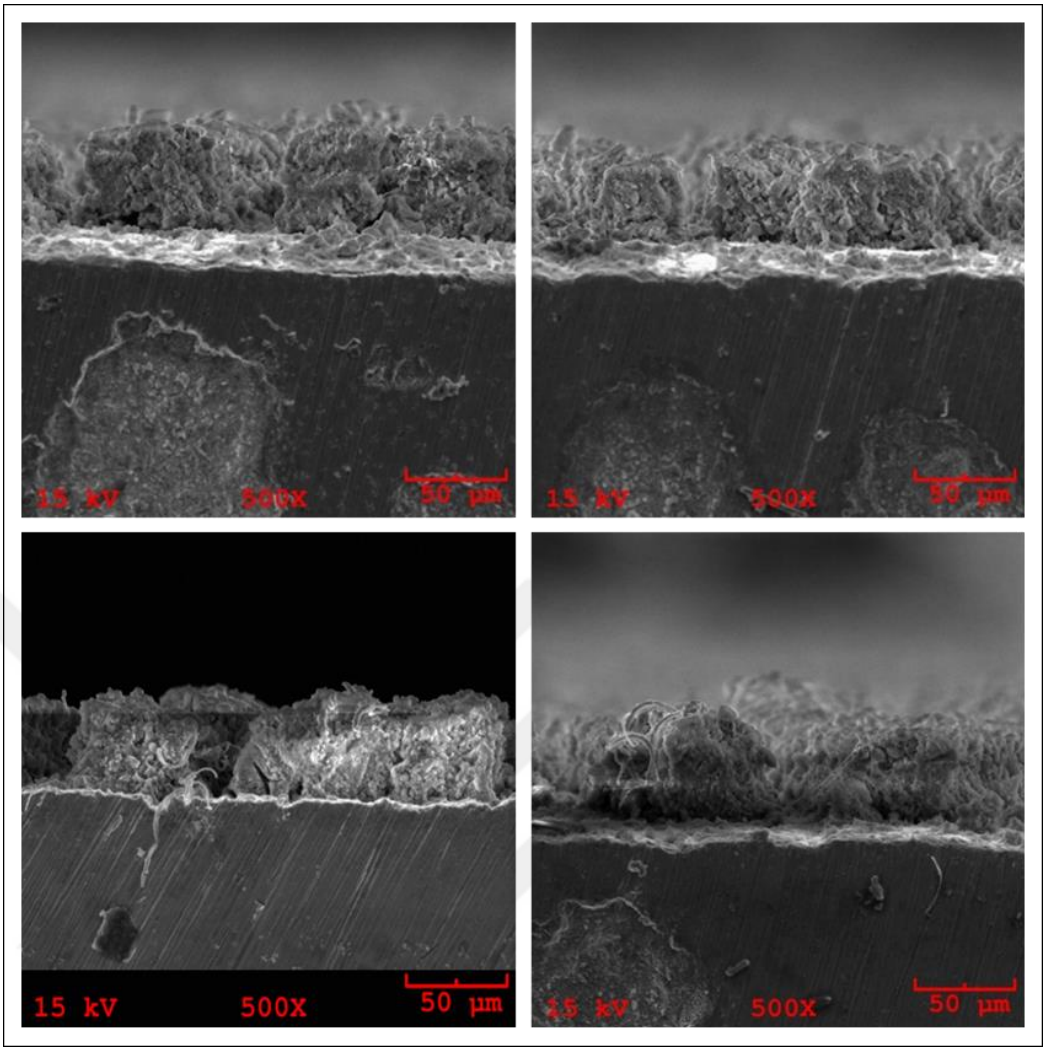
Şekil 5.5. 25V10D numunesinin SEM görüntüleri

25V10D numunesinin SEM görüntülerinden yola çıkılarak ortalama kaplama kalınlığı 23,6 µm olarak saptanmıştır. Kaplamaların kalınlığının bazı bölgelerde homojen bir görüneme sahip olduğu bazı bölgelerde ise farklılık gösterdiği gözlemlenmiştir.



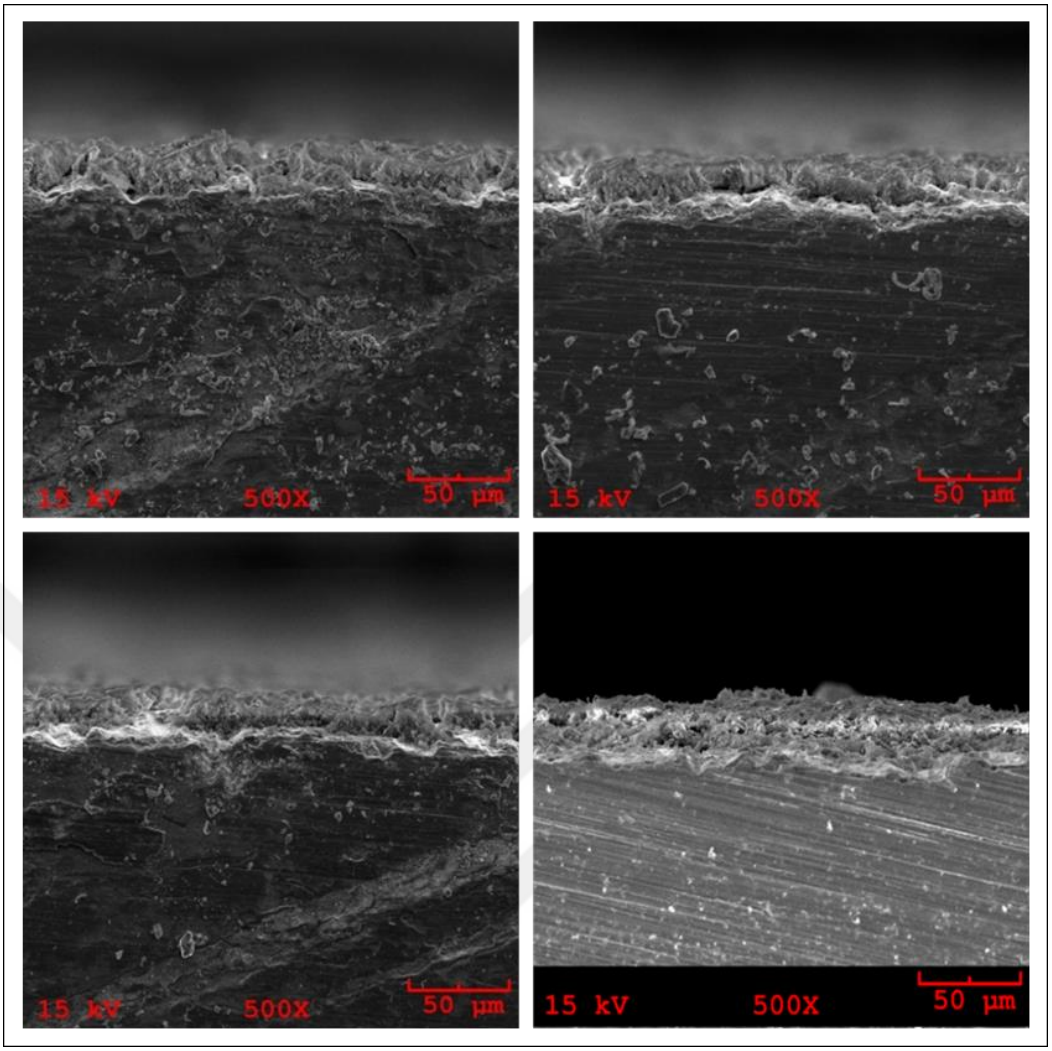
Şekil 5.6. 20V5D numunesinin SEM görüntüleri

20V5D numunesinin ortalama kaplama kalınlığı 20,1 µm olarak saptanmıştır. Kaplama kalınlıklarının belirli bölgelerde farklı olmakla birlikte görece daha az bölgelerde aynı kalınlıklarda tespit edilmiştir.



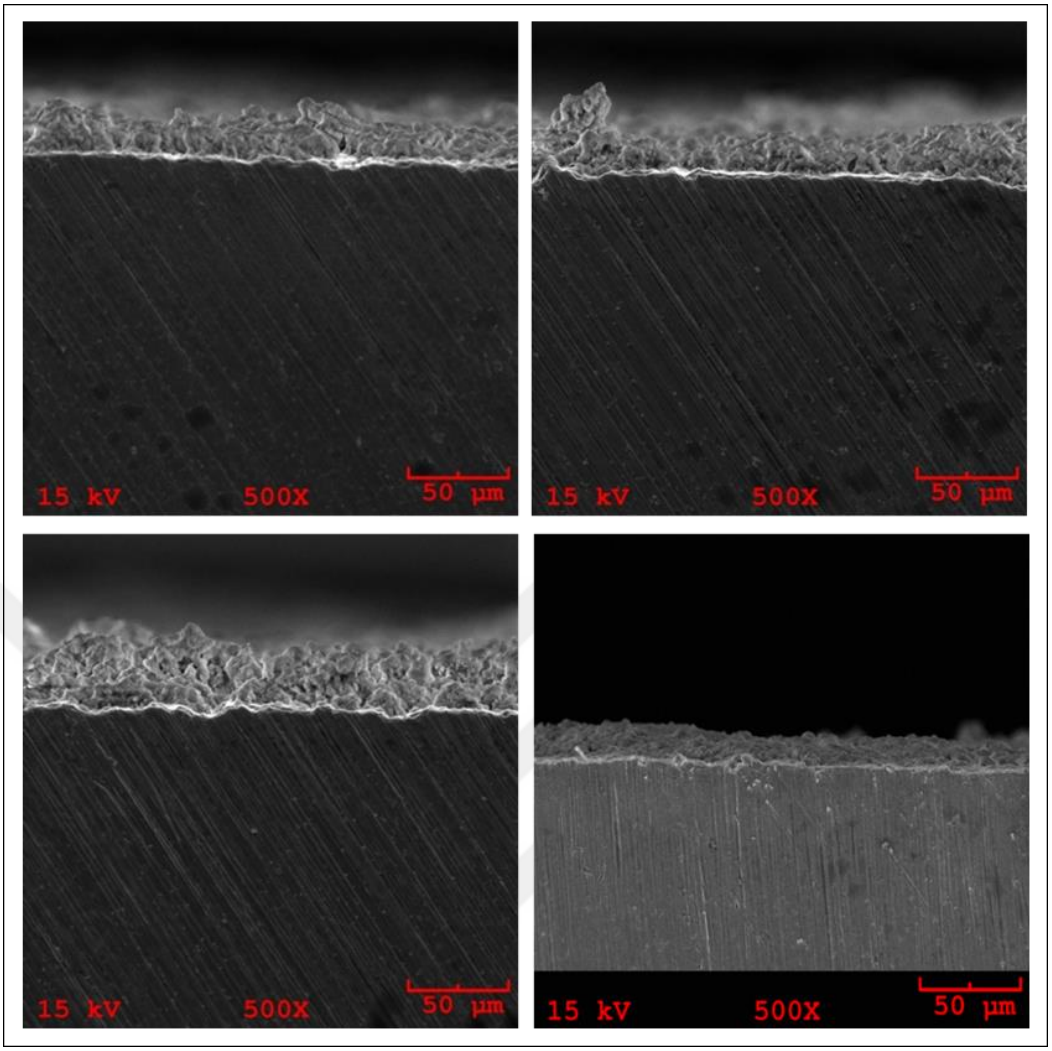
Şekil 5.7. 20V0D numunesinin SEM görüntüleri

20V10D numunesinin kaplama kalınlığının 41,3 µm olduğu saptanmıştır. Kaplama kalınlığının oldukça fazla olduğu ve genellikle sabit bir kalınlıkta olduğu tespit edilmiştir. Partiküllerin fazla olması HA mikro yapısında heterojenliğe sebep olmuştur.



Şekil 5.8. 15V5D numunesinin SEM görüntüleri

15V5D numunesinin kaplama kalınlığının 13,0 µm olduğu saptanmıştır. Kaplama kalınlığının voltajın azalmasıyla birlikte oldukça azaldığı ölçülen değerlere göre kaplama kalınlığının bir çok bölümde benzerlik gösterdiği saptanmıştır.



Şekil 5.9. 15V10D numunesinin SEM görüntüleri

15V10D numunesinin kaplama kalınlığının 16,1 µm olduğu saptanmıştır. Kaplama kalınlığı voltajın düşmesiyle düşmüş fakat hemen hemen her bölgede aynı kalınlıkta bir kaplama görülmüştür.

5.4. Hidroksiapatit Kaplanan İmplantların Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümleri

Hidroksiapatit kaplanan yüzeylerin pürüzlülüğü her bir numuneden dokuz değer alınarak ölçülmüştür. Ra (aritmetik ortalama pürüzlülük değeri), Rz (beş tane en yüksek ve en alçak noktanın pürüzlülük değeri), Rmax (En büyük pürüzlülük derinliği), Rt (maksimum yükseklik pürüzlülük değerlerinin toplamı) ölçülmüş ve Ra ve Rz'nin standart saplamaları (Ra ss ve Rz ss) hesaplanmış ve Tablo 5.4'de verilmiştir. 15V ile kaplama yapılan implantların yüzey pürüzlülüğü en yüksek

değerlerde çıkmıştır. Bunun yanı sıra 25V10D ve 20V10D numunelerinde yüzey pürüzlülüğü değerleri oldukça düşük çıkmıştır.

Tablo 5.4. HA kaplanan implantların yüzey pürüzlülüğü ölçümleri

Numune	**Ra (µm)**	**Ra SS (µm)**	**Rz (µm)**	**Rz SS (µm)**	**Rmax (µm)**	**Rt (µm)**
25V5D	0,67	0,13	4,23	0,86	5,50	5,81
20V5D	0,53	0,09	3,41	0,60	4,37	4,70
15V5D	0,87	0,06	6,09	0,59	7,09	7,67
25V10D	0,04	0,44	0,18	2,46	0,37	0,43
20V10D	0,06	0,02	0,20	0,13	0,55	0,58
15V10D	0,12	0,03	5,53	0,48	7,10	7,67

5.5. Hidroksiapatit Kaplanan İmplantların Mikrosertlik Ölçümleri

Hidroksiapatit kaplanan implantların her birinden 8 farklı noktadan alının ölçümler sonucunda mikrosertlik ölçülmüş ve standart sapmaları hesaplanmıştır ve Tablo 5.5'de verilmiştir.

Tablo 5.5. HA kaplanan implanların mikrosertlik ölçümleri

Numune	**Mikrosertlik (N/mm^2)**	**Standart Sapma (N/mm^2)**
25V5D	84,90	43,86
20V5D	1029,35	532,97
15V5D	763,26	484,61
25V10D	15,57	5,25
20V10D	15,22	0,76
15V10D	33,70	16,13

20V5D ve 15V5D numunelerinin sertlik değerleri diğerlerine göre oldukça yüksek ölçülürken diğer numunelerinin sertlik değerleri daha düşük ölçülmüştür.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada Ti6Al4V implantlarının üzerine biyoseramik bir malzeme olan HA tozları EPD yöntemiyle kaplanmıştır. Bunun için öncelikle HA tozları Sol-Jel yöntemiyle üretilmiş daha sonra Ti6Al4V implantları hazırlanmış ve 15, 20, 25 voltaj ve 5, 10 dakika süreleriyle kaplanmıştır.

HA tozlarının XRD verileri incelendiğinde HA tanelerinin oluştuğu, pik genişliklerinin fazla olmaması kristalit boyutunun küçük olduğuna işarettir. Kristalit boyutu 18,1, 22,56, 29,06 ve 32,98 pik dereceleri incelendiğinde ortalama kristalit boyutu 36,5139 nm olarak hesaplanmıştır. XRD verilerinden kafes parametrelerini hesaplamak için 26,02 ve 32,98 pik dereceleri kullanılmış ve a=b parametresi 0,836 nm ve c parametresi 0,684 nm olarak hesaplanmıştır. a=b ve c parametresinin referans değerlere yakın olduğu gözlemlenmiştir.

HA tozlarının EDX analizinde tozların içeriği ve Ca/P oran incelenmiş ve beklenildiği gibi Ca, P ve O elementlerine rastlanılmıştır. Ca/P oranı ise 1,62 olarak saptandı ki referans değer olan 1,67'ye yakındır.

Üretilen HA tozlarının mikroyapısı incelendiğinde topaklaşmadan dolayı aglomere halde görülmüştür. Bu tanelerin 1 ila 5 mikron arasında değiştiği yer yer daha küçük tanelerin de görüldüğü saptanmıştır. Partiküllerin ultrasonik karıştırıcı ile iyi bir şekilde karıştırma sağlamasına rağmen kurutma prosesinin etüvde olması tanelerin topaklaşma olmasına katkı sağladığı düşünülmektedir.

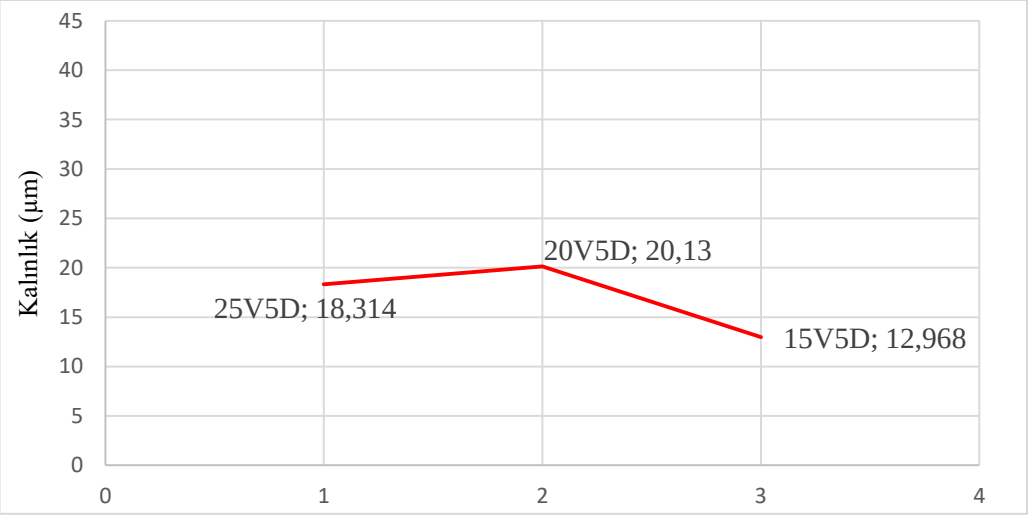
Toz üretiminde Sol – Jel yöntemi tercih edilirken bununla birlikte farklı kurutma proseslerinin tercih edilmesi tozların aglomera olmamasını ve daha küçük boyutlarda oluşmasını sağlayabilir. Bunun sonucunda tanelerin implant yüzeyine daha iyi tutunması ve daha iyi bir kaplama yapılmasına olanak sağlayabilir. EPD kaplama prosesinde ise çözeltinin kolloidal bir şekilde olması ve tanelerin çökelmemesi oldukça önemlidir. Yapılmış olan denemeler etanolün çözeltisinin saf su çözeltisine göre daha iyi süspansiyona olanak verdiği göstermiştir. Hazırlanan kaplama çözeltisi

manyetik karıştırıcı ile karıştırılması durumunda tanelerin hemen çökelmesine ve kaplama prosesinin başarısız olmasına neden olmaktadır. Bunun için ultrasonik karıştırıcı oldukça ideal olmakta ve tanelerin çökelmesi engellenmektedir. Tanelerin iyi bir şekilde askıda kalabilmesi için yüzey aktif madde olarak eklenen SDS bileşeni istenilen görevi yerine getirmiştir.

Tablo 6.1. HA kaplanan numunelerin kalınlıkları

Numune	**Kaplama Kalınlığı (µm)**
25V5D	18,3
25V10D	23,6
20V5D	20,1
20V10D	41,3
15V5D	13,0
15V10D	16,1

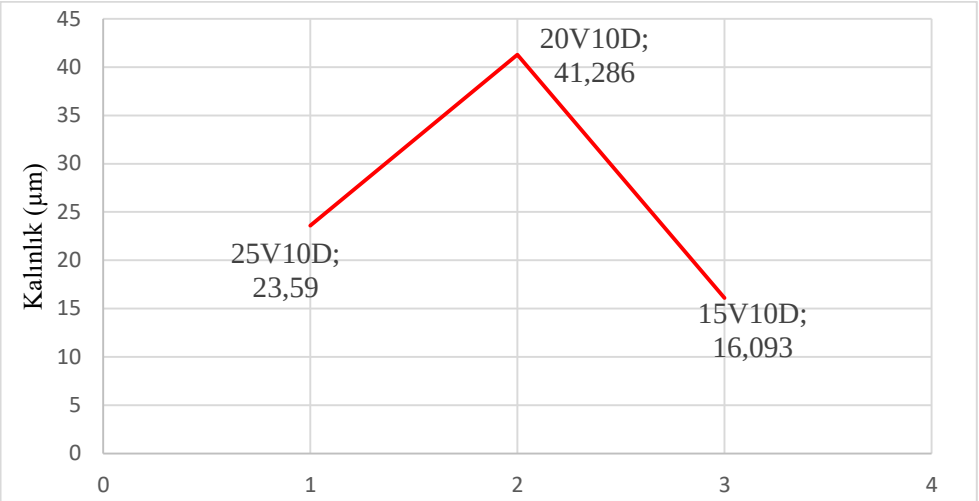
Kaplamaların kesitten SEM görüntüleri incelendiğinde aynı voltaj uygulanıp fazla zaman uygulandığında kaplama kalınlıklarının arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 6.1. HA kaplanan implantların kaplama kalınlıkları grafiği (5 dakika)

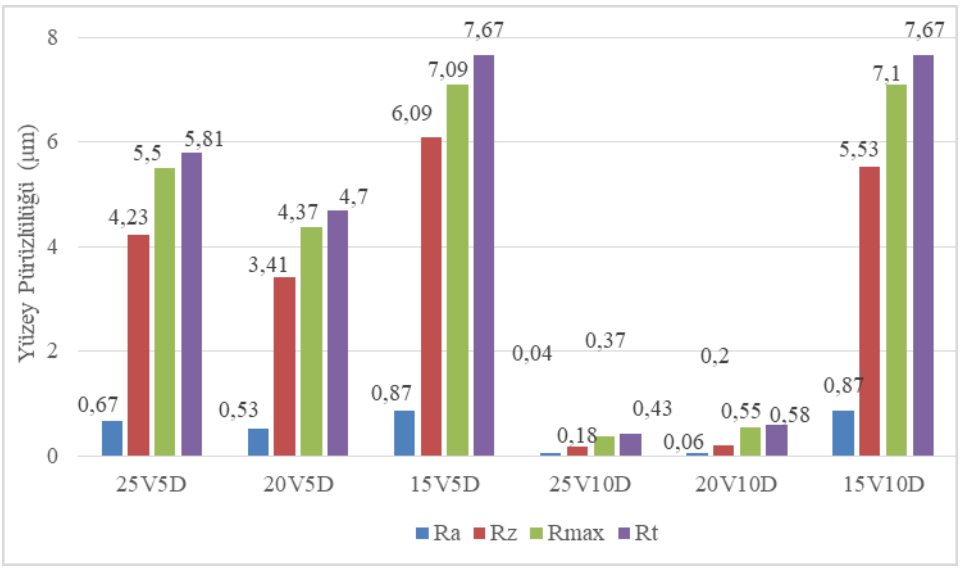
En fazla kaplama kalınlığına 20V10D numunesinin ulaştığı gözlemlenmiştir ve bazı bölgelerde homojen bazı bölgelerde heterojen kaplama kalınlıkları olduğu saptanmıştır. Bunun yanı sıra 20V5D numunesinin 20V10D numunesine göre neredeyse yarı kalınlığında kaplama olduğu fakat daha düzenli bir mikro yapının olduğu gözlemlenmiştir. 25V10D numunesinin belirli bir homojenliğe sahip olduğu

ve hemen hemen her bölgede aynı kaplama kalınlığı gösterdiği saptanmıştır. 25V5D, 25V10D numunesine göre kaplama kalınlığı daha az olmasına karşın kalınlıkların homojen olması benzerdir. 15V5D ve 15V10D numunelerinde ise kaplama kalınlığının az ama homojen olduğu görülmüştür.



Şekil 6.2. HA kaplanan implantların kaplama kalınlıkları grafiği (10 dakika)

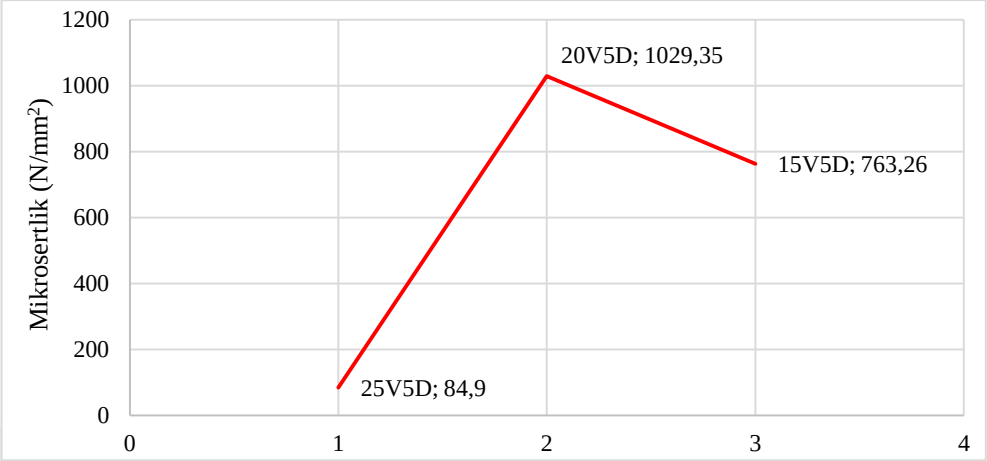
Kaplama kalınlığı baz alındığı zaman en uygun parametre 20 Volt ve 10 dakika olarak görüldü. Daha homojen bir yüzey için 25 Volt ve 5 dakika en uygun parametre olduğu saptanmıştır.



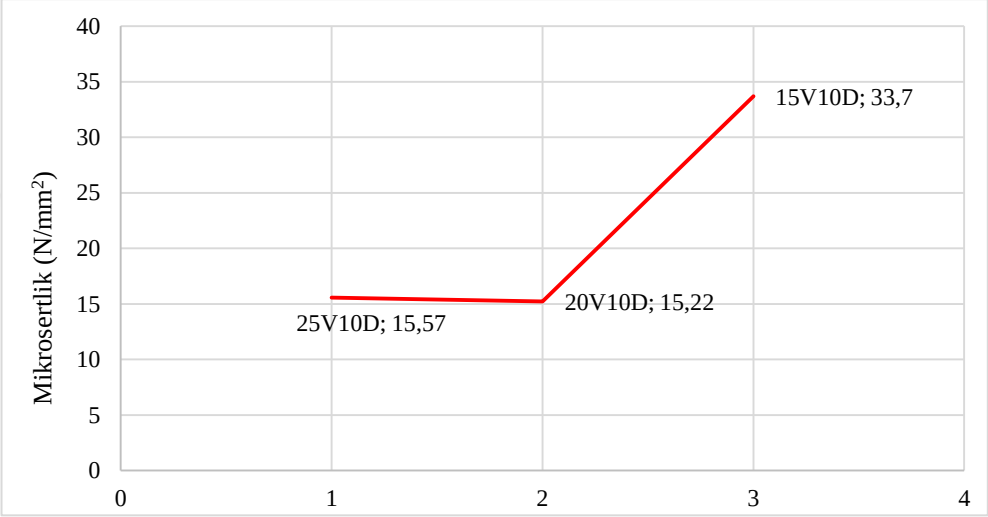
Şekil 6.3. HA kaplanan implantların yüzey pürüzlülüğü ölçümleri

Şekil 6.3'de verilen pürüzlülük değerlerine göre kaplama kalınlıklarının en fazla olduğu ve mikrosertlik değerlerinin en düşük olduğu 25V10D ve 20V10D

numunelerinin pürüzlülük değerleri diğer implantlara göre oldukça düşüktür. 15V 5 ve 10 dakikada ise pürüzlülük değerleri en yüksek çıkmıştır.



Şekil 6.4. HA kaplanan implantların mikrosertlik değerleri (5 dakika)



Şekil 6.5. HA kaplanan implantların mikrosertlik değerleri (10 dakika)

Mikrosertlik değerleri Şekil 6.3 ve 6.4'te verilmiş ve incelendiğinde 20V5D ve 15V5D numunelerinin sertlik değerleri diğer numunelere göre oldukça yüksek olduğu görülmüştür. 10 dakika ile kaplama yapılan numunelerde sertlik değerleri düşüktür. Tüm kaplama altlık arayüzeylerinde sinterlemenin hava atmosferinde yapılması nedeniyle literatürde belirtildiği üzere [27] kısmi etkileri olduğu gözlenmiştir. Vakum veya koruyucu gaz atmosferi olan bir fırın içerisinde sinterleme yapıldığı takdirde sonuçların daha başarılı olacağı görülmüştür.

KAYNAKLAR

[1] Sarkar P., Nicholson P. S., Electrophoretic Deposition (EPD): Mechanism, Kinetics And Application To Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79**, 1987–2002.

[2] Boccaccini A. R., Zhitomirsky I., Application of Electrophoretic And Electrolytic Deposition Techniques İn Ceramics Processing, *Curr. Opin. Solidstate Mater. Sci.*, 2002, **6**, 251–260.

[3] Van Der Biest O. O., Vandeperre L. J., Electrophoretic Deposition of Materials, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 1999, **29**, 327–352.

[4] Heavens S. N., Electrophoretic Deposition As A Processing Route For Ceramics, Editor: Biner J. G. P., *Advanced Ceramic Processing And Technology*, 1st ed., Noyes Publications, New Jersey, 255–283, 1990.

[5] Besra L., Liu M., A Review On Fundamentals And Applications of Electrophoretic Deposition (EPD), *Prog. Mater. Sci.*, 2007, **52**, 1–61.

[6] Troelstra S. A., Applying Coatings By Electrophoresis, *Philips Tech. Rev.* 1951, **12**, 293–303.

[7] Sridhar T. M., Mudali U. K., Development of Bioactive Hydroxyapatite Coatings On Type 316L Stainless Steel By Electrophoretic Deposition For Orthopaedic Applications, *Trans. Ind. Inst. Met.*, 2003, **56**(3), 221–30.

[8] Yum J. H., Seo S. Y., Lee S., Sung Y. E., $Y_3Al_5O_{12}$: $Ce_{0.05}$ Phosphor Coating On Gallium Nitride For White Light Emitting Diodes, *J. Electrochem. Soc.*, 2003, **150**(2), 47-52.

[9] Hamaker H. C., Formation of Deposition By Electrophoresis, *Trans. Farad. Soc*., 1940, **36**, 279–83.

[10] Avgustinik A. I., Vigdergauz V. S., Zharavlev G.I., Electrophoretic Deposition of Ceramic Masses From Suspension And Calculation of Deposit Yields, *J. Appl. Chem. USSR*, 1962, **35**(10), 2175–80.

[11] Biesheuvel P. M., Verweij H., Theory of Cast Formation İn Electrophoretic Deposition, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82**(6), 1451–1455.

[12] Ishihara T., Shimise K., Kudo T., Nishiguchi H., Akbay T., Takita Y., Preparation of Yttria-Stabilised Zirconia Thin-Films On Strontium Doped $LaMnO_3$ Cathode Substrate Via Electrophoretic Deposition For Solid Oxide Fuel Cells, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83**(8), 1921–1927.

[13] Chen F., Liu M., Preparation of Yttria-Stabilised Zirconia (YSZ) Films On $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$ (LSM) And LSM– YSZ Substrate Using An Electrophoretic Deposition (EPD) Process, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2001, **21**, 127–34.

[14] Heavens N., Electrophoretic Deposition As A Processing Route For Ceramics., *Advanced Ceramic Processing And Technology*, 1990, **1**, 255–283.

[15] Corni I., Ryan M. P., Boccaccini A. R., Electrophoretic Deposition: From Traditional Ceramics To Nanotechnology, *Journal of The European Ceramic Soc.*, 2008, **28**, 1353–1367.

[16] Powers R. W., The Electrophoretic Forming of Beta-Alumina Ceramic, *J. Electrochem. Soc.*, 1975, **122**, 482–486.

[17] Negishi H., Yanagishita H., Yokokawa H., Electrophoretic Deposition of Solid Oxide Fuel Cell Material Powders, *Proceedings of The Electrochemical Society On Electrophoretic Deposition: Fundamentals And Applications*, 2002, **21**, 214–221.

[18] Ferrari B., Moreno R., The Conductivity of Aqueous Al_2O_3 Slips For Electrophoretic Deposition, *Mater Lett.*, 1996, **28**, 353–355.

[19] Ferrari B., Moreno R., Electrophoretic Deposition of Aqueous Alumina Slip, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1997, **17**, 549–556.

[20] Krueger H. G., Knote A., Schindler U., Kern H., Boccaccini A., Composite Ceramic Metal Coatings By Means of Combined Electrophoretic Deposition, *J. Mater. Sci.*, 2004, **39**, 839–844.

[21] Zarbov M., Schuster I., Gal-Or L., Methodology For Selection Of Charging Agents For Electrophoretic Deposition of Ceramic Particles, *The Electrochemical Society Inc.*, 2002, **21**, 39–46.

[22] Chen C. Y., Chen S. Y., Liu D. M., Electrophoretic Deposition Forming Of Porous Alumina Membranes, *Acta Mater.*, 1999, **47**(9), 2717–2726.

[23] Sarkar P., Nicholson P. S., Electrophoretic Deposition (EPD): Mechanisms, Kinetics And Application To Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79**(8), 1987–2002.

[24] Brown D. R., Salt F. W., The Mechanism Of Electrophoretic Deposition, *J. Appl. Chem.*, 1965, **15**, 40–48.

[25] Basu R. N., Randall C. A., Mayo M. J., Fabrication of Dense Zirconia Electrolyte Films For Tubular Solid Oxide Fuel Cells By Electrophoretic Deposition, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, **84**(1), 33–40.

[26] Wang Y. C., Leu I. C., Hon M. H., Kinetics of Electrophoretic Deposition For Nanocrystalline Zinc Oxide Coatings, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, **87**(1), 84–88.

[27] Zhitomirsky I., Gal-Or L., Electrophoretic Deposition of Hydroxyapatite, *J. Material Science: Mater. Med.*, 1997, **8**, 213–219.

[28] Vandeperre L., Van Der Biest O., Clegg W. J., Silicon Carbide Laminates With Carbon İnterlayers By Electrophoretic Deposition, *Key Eng. Mater.*, 1997, **127**, 567–573.

[29] Peng Z., Liu M., Preparation of Dense Platinum-Yttria Stabilized Zirconia And Yttria Stabilized Zirconia Films On Porous $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$ (LSM) Substrates, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, **84**(2), 283–288.

[30] Ma J., Chen W., Deposition And Packing Study of Sub-Micron PZT Ceramics Using Electrophoretic Deposition, *Mater. Lett.*, 2002, **56**, 721–727.

[31] Sato N., Kawachi M., Noto K., Yoshimoto N., Yoshizawa M., Effect of Particle Size Reduction On Crack Formation İn Electrophoretically Deposited YBCO Films, *Physica C*, 2001, **357**, 1019–1022.

[32] Greil P., Cordelair J., Bezold A., Discrete Element Simulation of Ceramic Powder Processing, *Z. Metallk.*, 2001, **92**, 682–689.

[33] Sarkar P., De D., Rho H., Synthesis And Microstructural Manipulation of Ceramics By Electrophoretic Deposition, *J. Mater. Sci.*, 2004, **39**, 819–823.

[34] Van Der Biest O., Vandeperre L. J., Electrophoretic Deposition of Materials, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 1999, **29**, 327–352.

[35] Fukada Y., Nagarajan N., Mekky W., Bao Y., Kim H. S,, Nicholson P.S., Electrophoretic Deposition – Mechanisms, Myths And Materials, *J. Mater Sci.*, 2004, **39**, 787–801.

[36] Bouyer F., Foissy A., Electrophoretic Deposition of Silicon Carbide, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82**(8), 2001–2010.

[37] Hamaker H. C., Verwey E. J. W., The Role of The Forces Between The Particles in Electrodeposition And Other Phenomena, *Trans. Farad. Soc.*, 1940, **36**, 180–185.

[38] Pierre A., Lamarche J., Mercier R., Foissy A., Persello J., Calcium As Potential Determining İon İn Aqueous Calcite Suspensions, *J. Dispersion Sci. and Tech.*, 1990, **11**, 611–635.

[39] Grillon F., Fayeulle D., Jeandin M., Quantitative İmage Analysis of Electrophoretic Coatings, *J. Mater. Sci. Lett.*, 1992, **11**, 272–275.

[40] Koelmans H., Suspensions in Non-Aqueous Media, *Phillips Res. Rep.*, 1995, **10**, 161–193.

[41] Visco S. J., Jacobson C. P., Jonghe Lcde, 2002, US Patent No. US 6,458,170 B1, *Method For Making Thin Flat Dense Membrane On Porous Substrates*.

[42] Timoty R. Palmer, Investigation of Electrophoretic Deposition As a Fabrication Technique For High Performance Composites, Master Thesis, University Of California, San Diego, 2009.

[43] Mikio K., Takumi O., Koichi M., Yuji S., Akio K., Hidenori H., Takafumi S., Yoshio O., Deposition of Thick, Rigid And Size-Controlled Silica Particle Layer On Aluminum Sheet For Water Vapor Adsorption, *Applied Thermal Engineering*, 2017, **124**, 815–819.

[44] Zhitomirsky I., Petric A., Electrolytic Deposition of Zirconia And Zirconia Organoceramic Composites, *Mater. Lett.*, 2000, **46**, 1-6.

[45] Zhitomirsky I., Petric A., Fabrication of Organoceramic Films By Electrodeposition, *Bull. Am. Ceram Soc.*, 2001, **80**, 41–46.

[46] Wang, Z., Shemilt J., Xiao P., Fabrication of Ceramic Composite Coatings Using Electrophoretic Deposition, Reaction Bonding And Low Temperature Sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2002, **22**, 183–189.

[47] Lu X. J., Xiao P., Constrained Sintering of YSZ/Al_2O_3 Composite Coatings On Metal Substrates Produced From Electrophoretic Deposition, *J. European Ceramic Soc.*, 2007, **27**, 2613–2621.

[48] Lessing P. A., Erickson A.W., Kunerth D. C., Electrophoretic Deposition (EPD) Applied To Reaction Joining Of Silicon Carbide And Silicon Nitride Ceramics, *J. Mater. Sci.*, 2000, **35**, 2913–2925.

[49] De Riccardis M. F., Carbone D., Rizzo A., Novel Method For Preparingand Characterizing Alcoholic Epdsuspensions, *J. Colloid Interface Sci.*, 2007, **307**, 109–115.

[50] Novak S., Mejak K., Drazic G., The Preparation of LPS Sic-Fibrereinforced Sic Ceramics Using Electrophoretic Deposition, *J. Mater. Sci.*, 2006, **41**, 8093–8100.

[51] Mayr H., Ordung M., Ziegler G., Development Of Thin Electrophoretically Deposited Hydroxyapatite Layers On Ti6Al4V Hip Prosthesis, *J. Mater.Sci.*, 2006, **41**, 8138–8143.

[52] Ma J., Liang C. H., Kong L. B., Andwang C., Colloidal Characterization And Electrophoretic Deposition Of Hydroxyapatite On Titanium Substrate, *J. Mater. Sci.-Mater. Med.*, 2003, **14**, 797–801.

[53] Mondragon-Cortez P., Vargas-Gutierrez G., Electrophoretic Deposition of Hydroxyapatite Submicron Particles At High Voltages, *Mater. Lett.*, 2004, **58**, 1336–1339.

[54] Guo X. Y., Gough J., Xiao P., Electrophoretic Deposition of Hydroxyapatite Coating On Fecralloy And Analysis Of Human Osteoblastic Cellular Response, *J. Biomed. Mater. Res. Part A*, 2007, **80A**, 24–33.

[55] Stojanovic D., Jokic B., Veljovic D., Petrovic R., Uskokovic P. S., Janackovic D., Bioactive Glass-Apatite Composite Coating For Titanium İmplant Synthesized By Electrophoretic Deposition, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2007, **27**, 1595–1599.

[56] Garcia-Ruiz G., Vargas G., Mendez J., Uribe A., Water Versus Acetone Electrophoretic Deposition Of Hydroxyapatite On 316L Stainless Steel. Electrophoretic Deposition, Fundamentals And Applications II, *Key Eng. Mater.*, 2006, **314**, 237–242.

[57] Mayr H., Ordung M., Ziegler G., EPD of A Sub Micron HA Powder For Biomedical Applications, *Key Eng. Mater.*, 2006, **314**, 225–230.

[58] Moritz T., Eiselt W., Moritz K., Electrophoretic Deposition Applied To Ceramic Dental Crowns And Bridges, *J. Mater. Sci.*, 2006, **41**, 8123–8129.

[59] Krause D., Thomas B., Leinenbach C., Eifler D., Minay E. J., Boccaccini, A. R., The Electrophoretic Deposition of Bioglass Particles On Stainless Steel And Nitinol Substrates, *Surf. Coat. Technol.*, 2006, **200**, 4835-4845.

[60] Boccaccini A. R., Peters C., Roether J. A., Eifler D., Misra, S. K., Minay E. J., Electrophoretic Deposition of Polyetheretherketone (PEEK) And PEEK/Bioglass Coatings On Niti Shape Memory Alloy Wires, *J. Mater. Sci.*, 2006, **41**, 8152–8159.

[61] Boccaccini A. R., Minay, E. J., Krause D., Bioglass Coatings On Superelastic Niti Wires By Electrophoretic Deposition (EPD), *Key Eng. Mater.*, 2006, **314**, 219–224.

[62] Zhitomirsky I., Gal-Or L., Formation Of Hollow Fibers By Electrophoretic Deposition, *Mater. Lett.*, 1999, **38**, 10–17.

[63] Zhitomirsky I., Electrophoretic Hydroxyapatite Coatings And Fibres, *Mater. Lett.*, 2000, **42**, 262–271.

[64] Ma J., Wang C., Peng K. W., Electrophoretic Deposition Of Porous Hydroxyapatite Scaffolds, *Biomaterials*, 2003, **24**, 3505–3510.

[65] Hamagami J. I., Ato Y., Kanamura K., Fabrication of Highly Ordered Macroporous Apatite Coating Onto Titanium By Electrophoretic Deposition Method, *Solid State Ionics*, 2004, **172**, 331–334.

[66] Hamagami J., Ato Y., Kanamura K., Macroporous Hydroxyapatite Ceramic Coating By Using Electrophoretic Deposition And Then Heat Treatment, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 2006, **114**, 51–54.

[67] Yabutsuka T., Yamaguchi S., Hibino M., Yao T., Development Of Bioactive Organic Polymer Composite By Electrophoretic Deposition., *Key Eng. Mater*, 2006, **309–311**, 1177–1180.

[68] Roether J. A., Boccaccini A. R., Hench L. L., Maquet V., Gautier S., Jerome R., Development And İn Vitro Characterisation Of Novel Bioresorbable And Bioactive Composite Materials Based On Polylactide Foams And Bioglass (R) For Tissue Engineering Applications, *Biomaterials*, 2002, **18**, 3871–3878.

[69] Chen C. Y., Chen S.Y., Liu, D. M., Electrophoretic Deposition Forming Of Porous Alumina Membranes, *Acta Mater.*, 1999, **47**, 2717–2726.

[70] Huang A. S., Yangn W. S., Electrophoretic Technique For Hydrothermal Synthesis of Naa Zeolite Membranes On Porous Alpha-Al_2O_3 Supports, *Mater. Res. Bull.*, 2007, **42**, 657–665.

[71] Negishi H., Oshima N., Haraya K., Sakaki K., Ikegami T., Idemoto Y., Preparation Of Thin And Dense Lanthanum Cobaltite Coating On Porous Tubular Alumina Supports By Electrophoretic Deposition, *J. Ceram. Soc.*, 2006, **114**, 36–41.

[72] Sun H., Quan X., Chen S., Zhao H., Zhao, Y., Preparation of Well-Adhered -Al_2O_3 Washcoat On Metallic Wire Mesh Monoliths By Electrophoretic Deposition, *Appl. Surf. Sci.*, 2007, **253**, 3303– 3310.

[73] Yanagida S., Nakajima A., Kameshima Y., Okada K., Effect of Applying Voltage On Photocatalytic Destruction of 1,4-Dioxane İn Aqueous System, *Catal. Commun.*, 2006, **7**, 1042–1046.

[74] Put S., Vleugels J., Van Der Biest O., Functionally Graded WC–Co Materials Produced By Electrophoretic Deposition, *Scripta Mater.*, 2001, **45**, 1139–1145.

[75] Zhao C., Vandeperre L., Vleugels J., Van Der Biest O. O., Cylindrical Al_2O_3/TZP Functionally Graded Materials By EPD, *Br. Ceram. Trans.*, 2000, **99**, 284 287.

[76] You Ch., Jiang D. L., Tan S. H., SiC/TiC Laminated Structure Shaped By Electrophoretic Deposition, *Ceram. Int.*, 2004, **30**, 813–815.

[77] Stambouli A. B., Traversa E., Solid Oxide Fuel Cells (Sofcs): A Review Of An Environmentally Clean And Efficient Source of Energy, *Renew Sustain. Energy Rev.*, 2002, **6**, 433–455.

[78] Steele B. C. H., Heinzel A., Materials For Fuel Cell Technologies, *Nature*, 2001, **414**, 345–352.

[79] Minh N. Q., *Takahashi T., Science And Technology of Ceramic Fuel Cells*, 1st ed., Elsevier, Amsterdam, 1995.

[80] Sora I. N., Pelosato R., Simone A., Montanaro L., Maglia F., Chiodelli, G., Characterization of LSGM Films Obtained By Electrophoretic Deposition (EPD), *Solid State Ionics*, 2006, **177**, 1985–1989.

[81] Zhitomirsky I., Petric A., The Electrodeposition of Ceramic And Organoceramic Films For Fuel Cells, *J. Miner. Met. Mater. Soc.*, 2001, **53**(9), 48–50.

[82] Wu Y. J., Li J., Tanaka H., Kuwabara M., Preparation of Nano-Structured $Batio_3$ Thin Film By Electrophoretic Deposition And İts Characterization, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2005, **25**, 2041–2044.

[83] Tabellion J., Clasen R., Electrophoretic Deposition From Aqueous Suspensions For Near-Shape Manufacturing of Advanced Ceramics And Glasses Applications, *J. Mater. Sci.*, 2004, **39**, 803–811.

[84] Zhao J., Wang X., Li L., Electrophoretic Deposition Of $Batio_3$ Films From Aqueous Suspensions, *Mater. Chem. Phys.*, 2006, **99**, 350–353.

[85] Zhang H. M., Cui Y., Men Y. G., Liu X. S., Strong Ultraviolet Emission From Zinc Oxide Thin Films Prepared By Electrophoretic Deposition, *J.Lumin.*, 2006, **121**, 601–605.

[86] Mahajan S. V., Kavich, D. W., Redigolo M. L., Dickerson J. H., Structural Properties Of Electrophoretically Deposited Europium Oxide Nanocrystalline Thin Films, *J. Mater. Sci.*, 2006, **41**, 8160–8165.

[87] Fang Y., Agrawal D. K., Roy D. M., Thermal Stability of Synthetic Hydroxyapatite, Editors: Brown P. W., Constantz B., *Hydroxyapatite and Related Materials*, 2nd ed., CRC Press, London, 269-282, 1994.

[88] Junqueria L. C., Carnerio J., Kelley R. O., *Basic Histology*, 13th ed., McGraw Hill Medical, New York, 2013.

[89] Nermin D., Koyun Hidroksiapatit Esaslı Kompozitlerin Üretimi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 2013, 335822.

[90] Köseoğlu N.C., Hidroksiapatit/Biyoaktif Cam İnce Filmlerinin Üretilmesi ve *İn Vitro* Davranışlarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, Türkiye, 2009, 245273

[91] Kokubo T., Ito S., Huang Z. T., Hayashi T., Sakka S., Ca and P-Rich Layer Formed On High-Strength Bioactive Glass-Ceramic A-W, *J Biomed. Mater. Res.*, 1990, **24**, 331-343.

[92] Pramanik S., Agarwal A. K., Rai K. N., Development of High Strenght Hydroxyapatite For Hard Tissue Replacement, *Trends İn Biomaterials And Artificial Organs*, 2005, **19**, 46–51.

[93] Pasinli A., Biyomedikal Uygulamalarda Kullanılan Biyomalzemeler, *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 2004, **4**, 25-34.

[94] Ramesh S. R., Tolouei I., Sopyan C. Y., Tan W. D., Teng K. L., Aw W. H., Sintering of Hydroxyapatıte Ceramıc Produced By Wet Chemical Method, *Advanced Materials Research*, 2011, **264-265**, 1856-1861

[95] Gu Y. W., Loh N. H., Khor K. A., Tor S. B., Cheang P., Spark Plasma Sintering of Hydroxyapatite Powders, *Biomaterials*, 2002, **23**, 37–43.

[96] Carrodeguas R. G., Aza S. D. , a-Tricalcium Phosphate: Synthesis, Properties And Biomedical Applications, *Acta Biomaterialia*, 2011 ,**7**, 3536–3546.

[97] Heness G., Ben-Nissan B., Innovative Bioceramics, *Materials Forum*, 2004, **27**, 104–114.

[98] Sridhar T. M., Eliaz N., Kamachi M. U., Raj B., Electrophoretic Deposition Of Hydroxyapatite Coatings And Corrosion Aspects Of Metallic İmplants, *Corros. Rev*., 2002, **20**, 255–293.

[99] Barralet J., Best S., Bonfield W., Carbonate Substitution İn Precipitated Hydroxyapatite: An İnvestigation İnto The Effects of Reaction Temperature And Bicarbonate İon Concentration, *J. Biomed. Mater. Res*., 1998, **41**, 79–86.

[100] Wei M., Ruys E. J., Swain M. V., Kim S. H., Milthorpe B. K., Sorrell, C. C., Interfacial Bond Strength To Electrophoretically Deposited Hydroxyapatite Coatings On Metals, *J. Mater. Sci. Mater. Med*., 1999, **10**, 401–409.

[101] Ducheyne P., Radin S., Heughebaert M., Heughebaert J. C., Calcium Phosphate Ceramic Coatings On Porous Titanium: Effect Of Structure and Composition On Electrophoretic Deposition, Vacuum Sintering and in Vitro Dissolution, *Biomaterials*, 1990, **11**, 244–254.

[102] Guo X., Gough, J., Xiao P., Electrophoretic Deposition Of Hydroxyapatite Coating On Fecralloy And Analysis Of Human Osteoblastic Cellular Response, *J. Biomed. Mater. Res. Part A*, 2007, **80**, 24–33.

[103] Esfehanian M., Raissi-Dehkordi B., Moztarzadeh F., Electrophoretic Deposition Of Hydroxyapatite On Metal İmplants, *Interceramics*, 2005, **54**, 92–98.

[104] Zhitomirsky I., Electrophoretic And Electrolytic Deposition of Ceramic Coatings On Carbon Fibers, *J. Eur. Ceram. Soc*., 1998, **18**, 849–856.

[105] Kowalchuk R. M., Pollack S. R., Ducheyne P., King L. A., Particle Microelectrophoresis of Calcium-Deficient Hydroxyapatite: Solution Composition And Kinetic Effects, *J. Biomed. Mater. Res*., 1993, **27**, 783–790.

[106] Barroug A., Lemaitre J., Rouxhet P. G., Influence Of Crystallite Size On The Surface Properties Of Calcium Deficient Hydroxyapatites, *J. Alloys Comp*., 1992, **188**, 152–156.

[107] Borum-Nicholas L., Wilson O. C., Surface Modification of Hydroxyapatite. Part I. Dodecyl Alcohol, *Biomaterials*, 2003, **24**, 3671–3679.

[108] Meng X., Kwon T. Y., Yang Y., Ong J. L., Kim K. H., Effects Of Applied Voltages On Hydroxyapatite Coating of Titanium By Electrophoretic Deposition, *J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater*., 2006, **78**, 373–377.

[109] Garcıa-Ruiz G., Vargas G., Mendez N. J., Uribe S. A., Water Versus Acetone Electrophoretic Deposition of Hydroxyapatite On 316L Stainless Steel, *Key Eng. Mater*., 2006, **314**, 237–244.

[110] Ducheyne P., Van Raemdonck W., Heughebaert J. C., Heughebaert M., Structural Analysis of Hydroxyapatite Coatings On Titanium, *Biomaterials*, 1986, **7**, 97–103.

[111] Wang Z. C., Chen F., Huang L. M., Lin C. J., Electrophoretic Deposition And Characterization Of Nano-Sized Hydroxyapatite Particles, *J. Mater. Sci*., 2005, **40**, 4955–4957.

[112] Xiao X. F., Liu R. F., Effect of Suspension Stability On Electrophoretic Deposition Of Hydroxyapatite Coatings, *Mater. Lett*., 2006, **60**, 2627–2632.

[113] De Sena L. A., De Andrade M. C., Rossi A. M., De Soares G. A., Hydroxyapatite Deposition By Electrophoresis On Titanium Sheets With Different Surface Finishing, *J. Biomed. Mater. Res*., 2002, **60**, 1–7.

[114] Zhang Y., Zhou L., Li D., Xue N., Xu X., Li J., Oriented Nano-Structured Hydroxyapatite From The Template, *Chem. Phys. Lett*., 2003, **376**, 493–497.

[115] Javidi M., Javadpour S., Bahrololoom M. E., Ma J., Electrophoretic Deposition Of Natural Hydroxyapatite On Medical Grade 316L Stainless Steel, *Mater. Sci. Eng. C*, 2008, **28**, 1509–1515.

[116] Ikoma T., Tagaya M., Tonegawa T., Okuda M., Hanagata N., Yoshioka T., Chakarov D., Kasemo B., Tanaka J., The Surface Property Of Hydroxyapatite: Sensing With Quartz Crystal Microbalance, *Key Eng. Mater*., 2009, **396–398**, 89–92.

[117] Nie X., Leyland A., Matthews A., Jiang J. C., Meletis E. I., Effects Of Solution pH And Electrical Parameters On Hydroxyapatite Coatings Deposited by a Plasma-Assisted Electrophoresis Technique, *J. Biomed. Mater. Res.*, 2001, **57**, 612-618.

[118] Wei M., Ruys A. J., Milthorpe B. K., Sorrell C. C., Evans J. H., Electrophoretic Deposition Of Hydroxyapatite Coatings On Metal Substrates: a Nanoparticulate Dual Coating Approach, *J. Sol Gel. Sci. Technol*., 2001, **21**, 39–48.

[119] Hamagami J. İ., Ato, Y., Kanamura K., Fabrication of Highly Ordered Macroporous Apatite Coating Onto Titanium By Electrophoretic Deposition Method, *Solid State Ionics*, 2004, **172**, 331–334.

[120] Yousefpour M., Afshar A., Chen J., Zhang X., Electrophoretic Deposition Of Porous Hydroxyapatite Coatings Using Polytetrafluoroethylene Particles As Templates, *Mater. Sci. Eng. C*, 2007, **27**, 1482–1486.

[121] Ma J., Wang C., Peng K. W., Electrophoretic Deposition of Porous Hydroxyapatite Scaffold, *Biomaterials*, 2003, **24**, 3505–3510.

[122] Watanabe J., Akashi M., Anisotropic Hydroxyapatite Formation İnside Agarose Gels By İntegration Of Electrophoretic And Alternate Soaking Approaches, *J. Biomater. Sci.Polymer Ed*., 2008, **19**, 1625–1635.

[123] Yildirim O. S., Aksakal B., Celik H., Vangolu Y., Okur, A., An İnvestigation of The Effects of Hydroxyapatite Coatings On The Fixation Strength of Cortical Screws, *Med. Eng. Phys*., 2005, **27**, 221–228.

[124] Sridhar T. M., Kamachi Mudali U., Subbaiyan M., Preparation and Characterisation of Electrophoretically Deposited Hydroxyapatite Coatings On Type 316L Stainless Steel, *Corros. Sci*., 2003, **45**, 237–252.

[125] Mayr H., Ordung M., Ziegler G., Development Of Thin Electrophoretically Deposited Hydroxyapatite Layers On Ti6Al4V Hip Prosthesis, *J. Mater. Sci*., 2006, **41**, 8138–8143.

[126] Kong Y. M., Kim D. H., Kim H. E., Heo S. J., Koak J. Y., Hydroxyapatite-Based Composite For Dental İmplants: An İn Vivo Removal Torque Experiment, *J Biomed Mater Res*., 2002, **63**(6), 714-721.

[127] Alzubaydi T. L., Alameer S. S., Ismaeel T., Alhijazi A. Y., Geetha M., In Vivo Studies of The Ceramic Coated Titanium Alloy For Enhanced Osseointegration İn Dental Applications, *J. Mater. Sci. Mater*. Med., 2009, **20**, 35–42.

[128] Biehl V., Breme J., Metallic Biomaterials, *Mat.-Wiss. U. Werkstofftech*, 2001, **32**, 137-141.

[129] Jonn B. P., Young K. K., Metalic Biomaterials, Editor: Joseph D., *Biomedical Enginering Handbook*, 2nd ed., CRC Press, New York, Unit 37, 2000, 200-232.

[130] Niinomi M., Mechanical Properties of Biomedical Titanyum Alloys, *Materials Sci. And Engineering*, 1998, **243**, 231-236.

[131] Van Noort R., *Introduction to Dental Materials*, 4th Edition, Mosby Ltd., London, 2013.

[132] Roach M., Base Metal Alloys Used For Dental Restorations And Implants, *Dent Clin N Am*, 2007, **51**, 603-627.

[133] Mark J. J., Waqar A., *Surface Engineered Surgical Tools And Medical Devices*, 2nd ed., Springer, New York, 2016.

[134] M. Subaşı, Ç. Karataş, Titanyum Ve Titanyum Alaşımlarından Yapılan İmplantlar Üzerine İnceleme, *Politeknik Dergisi*, 2012, **15**, 87-103.

KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER

[1] **Yavaş U. D.**, Yıldız Ö., Türedi E., Sol – Jel Yöntemiyle Nano Boyutlu Hidroksiapatit Üretimi, *Uluslararası Mühendislik, Mimarlık ve Tasarım Kongresi*, Kocaeli, Türkiye, 12–13 Mayıs 2017.

[2] Türedi E., **Yavaş. U. D.**, Yılmaz M., Electrophoretic Deposition of Nano-sized Hydroxyapatite Powders on 316L Stainless Steel Substrate, *26th International Conferance on Metallurgy and Materials*, Brno, Czech Republic, 24-26 May 2017.

ÖZGEÇMİŞ

1993 yılında İzmir'de doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini İzmir'de tamamladı. 2011'de Yıldız Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Bilimi Mühendisliğini kazandı ve 2015'de mezun oldu. Stajlarını İÇDAŞ Çelik, Enerji, Tersane A.Ş ve Kale Seramik'de yaptı. 2015'de Kocaeli Üniversitesi'nde Metalurji ve Malzeme Mühendisliği yüksek lisansına başladı.