KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ELEKTROFORETİK HİDROKSİAPATİT KAPLAMALARIN TUTUNMA ÖZELLİKLERİNE Ti6Al4V ANODİZASYON PARAMETRELERİNİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

VOLKAN ŞENOL

KOCAELİ 2021

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ELEKTROFORETİK HİDROKSİAPATİT KAPLAMALARIN TUTUNMA ÖZELLİKLERİNE Ti6Al4V ANODİZASYON PARAMETRELERİNİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

VOLKAN ŞENOL

Doç.Dr. Enbiya TÜREDİ		
Danışman,	**Kocaeli Üniversitesi**	**.....**
Doç.Dr. Mustafa Burak TELLİ		
Jüri Üyesi,	**Kocaeli Üniversitesi**	**.....**
Doç.Dr. Ekrem ALTUNCU		
Jüri Üyesi,	**Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniv.**	**.....**

Tezin Savunulduğu Tarih: 05.02.2021

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Malzemelerin yüzey işlemleri yoluyla, yüzeyinin fonksiyonel hale getirilmesi ve kullanımının belirli uygulamalar için optimize edilmesi esasına dayanarak inşa edilen bu çalışmanın, bundan sonra bu alanda yapılacak araştırmalar için bir fikir, bir kaynak oluşturacağı ümit edilmektedir.

Bu yüksek lisans tez çalışmasının her aşamasında fikrini, yardımını, görüşlerini ve sahip olduğu imkanları esirgemeyen saygıdeğer danışmanım Doç. Dr. Enbiya Türedi ve Arş. Gör. Merve Yılmaz'a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarımız sırasında ihtiyaç duyduğumuz testlerde bizlere yardımcı olan, Doç. Dr. Sinan Fidan, Öğr. Gör. Faiz Muhaffel ve Onur Birbaşar'a sundukları katkıdan dolayı teşekkürlerimi sunarım. Tez savunma sınavı sırasında sunduğu katkı ve katılımlarından dolayı Doç. Dr. Mustafa Burak Telli ve Doç. Dr. Ekrem Altuncu'ya ayrıca teşekkür ederim.

Yürüdüğüm bu yolda, kararlarımdan şüphe etmeden beni destekleyen annem, babam, abim ve arkadaşlarıma, bana olan yoldaşlıkları için minnettarım.

Şubat 2021 Volkan ŞENOL

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ viii
ÖZET x
ABSTRACT xi
GİRİŞ 1
1. BİYOMALZEMELER 4
1.1. Biyometaller 5
1.2. Titanyum ve Titanyum Alaşımları 7
1.2.1. Ti-6Al-4V 10
1.2.2. Titanyumun oksit yapısı 12
2. YÜZEY MODİFİKASYON İŞLEMLERİ 15
2.1. Anodizasyon 17
2.1.1. Titanyumun anodizasyonu 19
2.2. Elektroforetik Hidroksiapatit Biriktirme 21
2.2.1. Elektroforetik biriktirme yöntemi 22
2.2.2. Hidroksiapatit 25
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 27
3.1. Kullanılan Altlık Malzeme 27
3.1.1. Metalografi işlemi 27
3.1.2. Numune kodları 27
3.2. Anodizasyon Çalışması 28
3.2.1. Anodize edilmiş numunelerin yüzey pürüzlülüğü testi 30
3.2.2. Anodize edilmiş numunelerin XRD testi 30
3.2.3. Anodize edilmiş numunelerin SEM görüntülemesi 31
3.3. Elektroforetik Kaplama Çalışması 31
3.3.1. Elektroforetik kaplama parametreleri seçimi için yapılan ön çalışmalar 34
3.3.2. Kaplanmış numunelerin XRD testi 39
3.3.3. Kaplanmış numunelerin SEM görüntülemesi 40
3.3.4. Kaplanmış numunelerin çizik testi 40
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 43
4.1. Anodize Edilmiş Numunelerin Yüzey Pürüzlülüğü Analizi 43
4.2. Anodize Edilmiş Numunelerin XRD Analizi 45
4.3. Anodize Edilmiş Numunelerin SEM Görüntü Analizleri 47
4.3.1. Çözelti A ile anodize edilen numunelerin SEM görüntü analizleri 47

4.3.2. Çözelti B ile anodize edilen numunelerin SEM görüntü analizleri 51
4.4. Kaplanmış Numunelerin Çizik Testi Analizi 54
4.5. Kaplanmış Numunelerin XRD Testi Analizi 67
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....70
KAYNAKLAR 72
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 78
ÖZGEÇMİŞ 79

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Titanyumun sahip olduğu fazların kristal yapısı ve geçiş sıcaklığı şematik gösterimi 7
Şekil 1.2. Belirli alaşım elementlerinin titanyum faz diyagramına etkisi. 8
Şekil 1.3. Faz diyagramı üzerinde çeşitli titanyum alaşımı örnekleri ve bulundukları alaşım grupları. 9
Şekil 1.4. Farklı faz alanlarından soğutulduktan sonra tavlanmış bir Ti-6Al-4V alaşımının mikroyapıları. a)Ti-6Al-4V faz diyagramı, b) β tane sınırlarında oluşmuş iğnemsi α yapıları, c) α prime matriks(martenzit) ve öncelikli β tane sınırlarında oluşmuş β(koyu) yapıları d) İğnemsi α yapıları içeren dönüşmüş β matriksinde birincil α taneleri(açık) e) α prime matriksinde(martenzit) birincil eşeksenli α yapıları..... 11
Şekil 1.5. Farklı faz alanlarından fırında soğutulmuş bir Ti-6Al-4V alaşımı mikroyapıları; a) Levha benzeri α+β yapıları: birincil tane sınırları, b) Eşeksenli α ve tanelerarası β, c) Eşeksenli α ve tanelerarası β, d) Eşeksenli α ve tanelerarası β. 11
Şekil 1.6. TiO2 kristal yapıları. 12
Şekil 1.7 Anataz-Rutil dönüşüm diyagramı. 14
Şekil 2.1. A) Anodize edilmemiş Ti yüzeyi, B) 1M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde 155 V'de anodize edilmiş Ti yüzeyi, C) 6 gün boyunca yapay vücut sıvısı içerisinde bekletilmiş anodize edilmiş Ti Yüzeyi SEM görüntüleri. 17
Şekil 2.2. Nanotopografik yüzeyin protenin karşısındaki davranışının, pürüzsüz yüzey karşısındaki davranışı, a)Nanotopografi içermeyen parlatılmış yüzey, b) Nanotopografik yüzey. 18
Şekil 2.3 Anodizasyon uygulama ve yüzeydeki oksit tabaka oluşumu şematik gösterimi..... 19
Şekil 2.4. Anodize edilmiş Ti-6Al-4V mikroyapı örnekleri; a) Nanotübüler yapı üstten görünüş, b)Nanotübüler yapı yandan görünüş, c)Ağsı yapı. 20
Şekil 2.5. a) Elektroforetik Biriktirme yöntemi şematik çizimi b) Anodize edilmiş Ti yüzeyi üzerine yapılmış elektroforetik biriktirme işlemi. 22
Şekil 2.6. Hidroksiapatit bağıl yoğunluk ve sertlik özelliklerinin sinterleme sıcaklığı ile ilişkisi..... 23
Şekil 2.7. Elektroforetik Biriktirme(EPD) yönteminin kaplama kalınlık aralığının diğer kaplama metotları ile karşılaştırılması. 24
Şekil 2.8. Vücut kemiğinin makro ölçekten mikro ölçeğe şematik gösterimi..... 26
Şekil 3.1. Anodizasyon gerçekleştirilen düzenek. 29
Şekil 3.2. Çözelti A içerisinde anodize edilmiş bazı numune örnekleri..... 30

Şekil 3.3. Ticari HAp tozu SEM görüntülemesi. 31
Şekil 3.4. Ticari HAp tozu XRD analiz sonuçları. 32
Şekil 3.5. Elektroforetik Biriktirme deney düzeneği. 33
Şekil 3.6. Elektroforetik biriktirme yapılmış numune örnekleri. 33
Şekil 3.7. Sinterleme sonrası numune örnekleri. 33
Şekil 3.8. Çeşitli gerilim ve sürelerde uygulanmış elektroforetik biriktirme yapılmış numune örnekleri. 34
Şekil 3.9. Çeşitli parametrelerde biriktirme yapılmış numunelerin 600°C'de yapılan sinterleme sonrası görüntüsü. 35
Şekil 3.10. 700°C'de sinterlenen numunenin SEM materyal kontrast görüntüsü ve EDS analizi. 36
Şekil 3.11. 800°C'de sinterlenen numunenin SEM materyal kontrast görüntüsü ve EDS analizi. 37
Şekil 3.12. 900°C'de sinterlenen numunenin SEM materyal kontrast görüntüsü ve EDS analizi. 38
Şekil 3.13. Sinterleme yapılmış numunelerin optik mikroskop görüntüsü. 39
Şekil 3.14. Çizik testi sonrası sırasıyla R, 1000Z, 0590X, 1030X, 1060X ve 1090X numunelerinin makro görüntüleri. 41
Şekil 3.15. Çizik testi sonrası sırasıyla 2030X, 2060X ve 2090X numuneleri makro görüntüleri. 41
Şekil 3.16. Çizik testi sonrası sırasıyla 0590SH, 1030SH, 1060SH, 1090SH, 2030SH, 2060SH ve 2090SH numunelerinin makro görüntüleri. 42
Şekil 4.1. Yüzey pürüzlülüğü Ra ve Rq değerleri karşılaştırma. 43
Şekil 4.2. Yüzey pürüzlülüğü Rz değerleri karşılaştırma. 44
Şekil 4.3. Parlatılmış, herhangi bir anodizasyona uğramamış R numunesi XRD analizi. 45
Şekil 4.4. 2060X numunesi, anodizasyon sonrası yapılmış XRD analizi. 46
Şekil 4.5. 2030SH numunesi, anodizasyon sonrası yapılmış XRD analizi. 46
Şekil 4.6. Anodize edilmiş numunelerin SEM görüntüleri; a) 0530X, b) 0560X, c) 0590X 48
Şekil 4.7. Anodize edilmiş numunelerin SEM görüntüleri; a) 1030X, b) 1060X, c) 1090X 49
Şekil 4.8. Anodize edilmiş numunelerin SEM görüntüleri; a) 2030X, b) 2060X, c) 2090X 50
Şekil 4.9. Anodize edilmiş numunelerin SEM görüntüleri; a) 0530SH, b) 0560SH, c) 0590SH 51
Şekil 4.10. Anodize edilmiş numunelerin SEM görüntüleri; a) 1030SH, b) 1060SH, c) 1090SH 52
Şekil 4.11. 1060SH numunesi EDS analizi. 52
Şekil 4.12. Anodize edilmiş numunelerin SEM görüntüleri; a) 2030SH, b) 2060SH, c) 2090SH 53
Şekil 4.13. 2090SH numunesi EDS analizi. 53
Şekil 4.14. R numunesi çizik testi SEM görüntülemesi. 55
Şekil 4.15. 1000Z numunesi çizik testi SEM görüntülemesi. 56
Şekil 4.16. 0530X numunesi çizik testi SEM görüntülemesi. 57
Şekil 4.17. 1030X Çizik Testi SEM görüntülemesi. 58

Şekil 4.18. 1060X çizik testi SEM görüntülemesi. 59
Şekil 4.19. 1090X çizik testi SEM görüntülemesi. 60
Şekil 4.20. 1090X çizik testi EDS analizi. 61
Şekil 4.21. 2030X çizik testi SEM görüntülemesi. 62
Şekil 4.22. 2030X çizik tesit ilk ve son çatlak bölgesi SEM görüntülemesi. 63
Şekil 4.23. 2060X çizik testi SEM görüntülemesi. 64
Şekil 4.24. 2060X çizik testi ilk çatlak bölgesi SEM görüntülemesi. 65
Şekil 4.25. 2060X çizik testi materyal kontrast SEM görüntülemesi. 65
Şekil 4.26. 2090X çizik testi SEM görüntülemesi. 66
Şekil 4.27. Referans numune XRD analizi. 67
Şekil 4.28. 1090X numnesi XRD analizi. 68
Şekil 4.29. 2090X numunesi XRD analizi. 68

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Kullanılan biyomalzeme örnekleri ve uygulama alanları. 4
Tablo 1.2. Biyometal olarak kullanılan metal ve metal alaşımları. 6
Tablo 2.1. Çeşitli yüzey modifikasyon yöntemleri. 15
Tablo 2.2. Çeşitli hedefler için uygulanan yüzey modifikasyon işlemleri. 16
Tablo 2.3. Diş minesi, Kemik ve Hidroksiapatit kimyasal bileşimleri. 25
Tablo 3.1. Ti6Al4V kimyasal kompozisyonu. 27
Tablo 3.2. Numune kodları 28
Tablo 3.3. Anodizasyon işlemi yapılan elektrolit çözeltileri 29
Tablo 3.4. 5 kgf altında 10 saniye boyunca sertlik testine tutulmuş numunelerin sertlik değerlerinin karşılaştırılması. 39

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Å : Ångström
α : Alfa faz yapısı
β : Beta faz yapısı
λ : Dalga boyu
θ : X ışını gelme açısı

Kısaltmalar:

CVD : Chemical Vapor Deposition (Kimyasal buhar biriktirme)
CH_3COOH : Asetik asit
EDS : Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (Enerji Dağılımlı X-Işını Spekstroskopisi)
ELI : Extra low interstitial (çok düşük arayer elementi)
EPD : Elektroforetik biriktirme
HV : Vickers sertlik değeri
HAp : Hidroksiapatit
HMK : Hacim merkezli kübik kristal yapı
HSP : Hegzagonal sıkı paket kristal yapı
H_2O_2 : Hidrojen peroksit
HNO_3 : Nitrik asit
H_2SO_4 : Sülfirik asit
kgf : Kilogram kuvvet
NaF : Sodyum florür
NaOH : Sodyum hidroksit
NH_4F : Amonyum florür
NH_4Cl : Amonyum klorür
Na_2HPO_4 : Disodyum fosfat
PVD : Physical vapor deposition (Fiziksel buhar biriktirme)
PMMA : Polimetilmetakrilat
Ra : Yüzey pürüzlülüğü ölçümünde pürüzlülük profili koordinatlarının mutlak değerlerinin aritmetik ortalaması
Rz : Yüzey pürüzlülüğü ölçümünde beş en yüksek ve beş en düşük noktanın ortalaması
Rq : Yüzey pürüzlülüğü ölçümünde pürüzlülük profili yüksekliklerin karelerinin toplamının karakök ortalaması
SEM : Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)

TiO_2 : Titanyum dioksit
V : Voltaj, potansiyel gerilim
XRD : X-Ray Diffraction (X-Işını Difraksiyonu)

ELEKTROFORETİK HİDROKSİAPATİT KAPLAMALARIN TUTUNMA ÖZELLİKLERİNE Ti6Al4V ANODİZASYON PARAMETRELERİNİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Yapılan araştırmalara göre, osseointegrasyonun, kemik doku-implant malzeme yüzeyi arasındaki bağlantı, zayıf olmasından kaynaklı implant operasyonu başarısızlık oranı oldukça yüksektir. İmplant malzemenin, kemik dokusu ile olan birlikteliği geliştirilerek implantın kullanım ömrünü artırmak, yapılacak revizyon ameliyatı sayısını düşürmek mümkündür. Bu birlikteliği artırmak için önemli faktörler; malzeme seçimi ve seçilen malzemenin yüzey özelliklerinin geliştirilmesidir. Bu çalışmada biyomalzeme olarak tercih edilen Ti-6Al-4V alaşımına, elektroforetik hidroksiapatit kaplama öncesi, kaplamanın altlık yüzeye olan tutunma kuvvetini artırmak amacıyla, çeşitli parametrelerle anodizasyon uygulanmıştır. Anodizasyon işlemi için 2 tür çözelti kullanılmıştır. Çözelti A, saf su içerisinde 1 M H_2O_2 ve 0.5 M NaOH'den oluşmaktadır. Çözelti B ise saf su içerisinde 5 M NaOH'den oluşmaktadır. Anodizasyon 3 farklı potansiyelde (5 V, 10 V, 20 V) ve 3 farklı sürede (30 dk, 60 dk, 90 dk) uygulanmıştır. Anodizasyon sonrası gerçekleştirilen elektroforetik kaplama işlemi, 100 ml etanol ve 1 gr hidroksiapatit tozundan oluşturulan kaplama çözeltisi içerisinde 20 V 5 dk'de gerçekleştirildikten sonra 800°C'de sinterlenmiştir. Anodizasyon gerçekleştirilen yüzeylerde; yüzey pürüzlülüğü, SEM görüntüleri ve XRD verileri incelenmiştir. Anodizasyon sonrası elektroforetik hidroksiapatit kaplama yapılan yüzeylere çizik testi uygulanmıştır. Kaplanmış numunelerin; SEM görüntüleri, XRD verileri ve optik mikroskop görüntüleri incelenmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda; çözelti A içerisinde gerçekleştirilen anodizasyon işleminde, yüzeyde ağsı oksit tabakasının oluştuğu görülürken, çözelti B ile yapılan anodizasyon işleminde sodtum titanat nanofiberlerinin filizlendiği görülmüştür. Kaplanmış numunelere yapılan çizik testleri, SEM görüntü analizi yoluyla incelenmiştir. En iyi tutunma performansını, çözelti A içerisinde 10 V - 90 dk ve 20 V - 90 dk'de anodize edilmiş numuneler göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Anodizasyon, Biyomalzeme, Çizik Testi, Elektroforetik Biriktirme, Ti6Al4V.

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF THE Ti6Al4V ANODIZATION PARAMETERS ON ADHESION PROPERTIES OF THE ELECTROPHORETIC HYDROXYAPATITE COATINGS

ABSTRACT

According to latest researches, implant operation failure rate is very high due to weak osseointegration which is called as connection between bone tissue and implant material surface. Increasing lifetime of implant and reducing revision surgery rate is possible through enhancing interface properties between implant material and bone tissue. There are two key factors to improve this relationship; material selection and advancing surface properties of selected material. In this study, Ti6Al4V alloy preferred as biomaterial was anodized with various parameters to increase adhesion strength between substrate and hydroxyapatite coating. Two types of solutions were used for the anodization process. Solution A consists of 1 M H_2O_2 and 0.5 M NaOH in distilled water. Solution B comprises of 5 M NaOH in distilled water. Anodization process was applied in 3 different potential (5 V, 10 V, 20 V) and 3 different time (30 min, 60 min, 90 min). Electrophoretic depositon performed after anodization process was carried out at 20 V for 5 minutes in a coating solution which consists of 100 ml ethanol and 1 gr hydroxyapatite powder then sintered at 800°C. Surface roughness, SEM images and XRD data were examined on anodized surfaces. The scratch test was applied to hydroxyapatite coated surfaces. Coated surfaces were investigated by SEM images, XRD data and Optical Microscope. It was observed that weblike oxide layer was formed on the surface in the solution A as a result of examination. Sodium titanate fibers was beginning to develop in the anodization process with solution B. Scratch Test on hydroxyapatite coated samples were examined by SEM image analysis. Anodized samples in solution A at 10 V - 90 min and 20 V - 90 min showed the best adhesion performance.

Keywords: Anodization, Biomaterial, Scratch Test, Electrophoretic Deposition, Ti6Al4V.

GİRİŞ

Son yüzyılda yaşanan teknolojik gelişmeler sayesinde insanoğlu, refah seviyesini tarihte eşi benzeri görülmemiş bir şekilde artırmıştır. Sahip olduğu bu teknolojiyi vücudun fonksiyonlarını sürdürebilmesi için gerekli duyduğu ihtiyaçlara daha bilinçli, aktif ve etkili bir şekilde cevap vermek için kullanmaktadır. İnsanoğlu artık hem daha fazla yaşamakta hem de bu yaşamın kalitesini korumak, daha kaliteli kılmak adına, daha iyisini yapmak zorundadır.

Ortalama yaşam süresinin artması, dolaylı olarak popülasyonun büyümesine yol açmıştır. ABD'de 1946 doğumlu biri için ortalama yaşam süresi 66.7 iken, 1996 doğumlu biri için ortalama yaşam süresi 76.1'dir. Artan nüfusla birlikte yaşlı nüfus artmakta ve yaşlı bireyler, gençlere oranla medikal servislere daha fazla ihtiyaç duymaktadırlar. 2020 sonuna kadar nüfusun %17 artması, 65 yaş ve üstü birey sayısında ise %53'lük bir artış beklenmektedir. 1999'da The National Hospital Discharge Survey (NHDS) yaptığı araştırmada, 65 yaşında ve daha yaşlı bireylerin toplam nüfusun %12'sini oluştururken, taburcu olan hastaların %40'ını kapsadığını tespit etmiştir [1]. Büyümekte olan bu kitlenin ihtiyaçlarına karşılık verecek araçları geliştirmek kaçınılmazdır.

Yaşlanan popülasyonun karşı karşıya kaldığı problemlerden bazıları eklem ve kemik kaynaklı; kemik kanseri, kemik kırıkları, osteoartrit (kireçlenme) gibi hastalıklardır. Bu hastalıkların oluşturduğu ihtiyaç sebebiyle implant pazarına olan talep artmaktadır. Yapılan araştırmalarda bunu kanıtlar niteliktedir. ABD'de yılda ortalama 600.000'den fazla eklem değişimine yönelik operasyon yapılmaktadır [2]. 2015'te yapılan bir araştırmaya göre global ortopedik implant pazarının 4,3 milyar USD kadar bir hacme sahip olduğu, 2020'nin sonuna kadar ise %3'lük bir büyüme sağlayacağı öngörülmüştür. 2024'de ise 6,2 milyar USD olması beklenmektedir. Sadece ABD'de, 2030 sonuna kadar toplam kalça implant operasyonlarının %174, toplam diz implant operasyonlarının ise %673 artacağı tahmin edilmektedir [3].

Ortopedik implant pazarının büyüme hızı, artan talepleri de beraberinde getirmektedir. Konvansiyonel ortopedik implantların ortalama ömrü 10-15 yıl arasında, hastanın yaşına ve implantın kullanıldığı bölgeye göre değişmektedir. Dolayısıyla bu sürenin sonunda revizyon ameliyatı yapılarak implant değiştirilmektedir. Bunun yanı sıra ameliyatın başarılı olmaması, vücudun implantı kabul etmemesi durumunda implant bölgesinde iltihaplanma görülecektir. Operasyonun başarısızlıkla sonuçlanması, hastaya verdiği acının yanı sıra, revizyon ameliyatı ihtiyacı doğuracaktır. Bu durum maliyet ve ameliyat sonrası oluşabilecek komplikasyonları artıracaktır [4].

İmplantasyon sonrası vücudun implant malzemeye vereceği reaksiyon doğrudan implant yüzeyi ile doku arasındaki yüzey etkileşimi ile ilgilidir. İmplantın uygulandığı bölgede, doku rejenerasyonunu sekteye uğratmaması gerekmektedir. 2017'de ABD'de gerçekleştirilen araştırmada, osseointegrasyon diye adlandırılan kemik doku-implant malzeme yüzeyi arasındaki bağlantının zayıf olmasından kaynaklı implant operasyonu başarısızlık oranı %25'dir [5]. İmplant malzemenin, kemik dokusu ile olan birlikteliği geliştirilerek implantın kullanım ömrünü artırmak, yapılacak revizyon ameliyatı sayısını düşürmek mümkündür. Bu birlikteliği artırmak için önemli faktörler; malzeme seçimi ve seçilen malzemenin yüzey özelliklerinin geliştirilmesidir.

Ticari saflıkta Ti ve Ti alaşımları bu alanda öne çıkan önemli biyomalzeme gruplarından biridir. Pasif oksit tabakası nedeniyle sahip oldukları yüksek korozyon direnci ve yüksek özgül mukavemet önemli avantajları arasındadır. Ti alaşımlarının dezavantajı olarak sahip oldukları zayıf aşınma direnci gösterilebilir [6]. Yüzeyi modifiye edilmiş Titanyum alaşımları bir çok açıdan ideal bir biyomalzeme özelliği sergilese de yapılacak kaplama yoluyla biyouyumluluk özellikleri artırılabilmektedir. Bu kaplama için en iyi aday sahip olduğu kimyasal yapı nedeniyle hidroksiapatitdir. Hidroksiapatit kaplamanın altlık malzeme ile olan tutunma mukavemetini geliştirmek, kullanılacak malzemenin daha uzun ömürlü olmasını sağlamaktadır. Kaplama öncesi gerçekleştirilecek ön işlemler, anodizasyon gibi, malzeme yüzeyinin kaplama için optimize edilmesine yardımcı olmaktadır. Anodizasyon yoluyla titanyum yüzeyinde oluşturulacak titanyum oksit

yapılarının biyouyumlu davranışlar sergilemesinin yanı sıra, apatit oluşumunu da artırdığı tespit edilmiştir [7].

Bu çalışmada, elektroforez biriktirme yöntemi ile hidroksiapatit kaplama uygulamasını optimize etmek amacıyla, Ti6Al4V alaşımı iki farklı çözelti içerisinde çeşitli süre ve gerilimler uygulanarak anodize edilmiştir. Bu anodizasyon işlemi ile yüzeyde nano boyutta ağsı bir yapı eldesi hedeflenmiştir. Bu ağsı yapı ile hidroksiapatit kaplama ile Ti altlık arasındaki mekanik bağ kuvveti artırılarak, kaplamanın yüzeye olan tutunma mukavemetinin geliştirilmesi sağlanacaktır. Bu yolla anodizasyonun, altlık malzeme ile hidroksiapatit kaplama arasındaki tutunma kuvvetine olan etkisi, çizik testi analizi yoluyla incelenecektir.

1. BİYOMALZEMELER

Biyomalzeme bilimi, biyolojik sistemlerle temas halinde olan sentetik veya doğal malzemelerin uygulamalarını ve özelliklerini kapsayan bilim dalıdır. İstikrarlı ve güçlü bir büyümeye sahip olan biyomalzeme bilimi, tıp, biyoloji, kimya ve malzeme bilimini kapsayan bir çalışma alanına sahiptir. Biyomalzemeler genellikle medikal implant uygulamaları için tercih edilse de kültürde hücre büyütmek, klinik laboratuvarlarda kan proteinlerin tahlili, biyoteknolojik ürün üretiminde biyomolekül işlemek için kullanılan ekipmanlarda, gen dizinlerinin teşhisi, biyosensör, biyoçip, atık su arıtımı gibi birçok çeşitli alanda kendine kullanım alanı bulmaktadır. Bu çalışmanın odak noktası olacak medikal implant uygulamaları genelde izole edilmiş malzeme olarak değil vücuda entegre edilmiş parçalar olarak kullanılmaktadır. Dolayısıyla biyomedikal cihazlar vücudun onlara vereceği tepkiden ayrı tutularak değerlendirilemezler. Biyomalzemeleri bir tanım altında toplamak gerekirse, doku, organ gibi biyolojik sistemlerle etkileşime girecek şekilde dizayn edilmiş malzeme grubudur [8]. Tablo 1.1'de belirli uygulamar için tercih edilen malzeme grupları örneklenmiştir.

Tablo 1.1. Kullanılan biyomalzeme örnekleri ve uygulama alanları [9].

Uygulama Alanı	**Kullanılan Malzemeler**
Eklemler	Ti ve Ti alaşımları Paslanmaz Çelik Co-Cr alaşımları
Kırık kemik uçlarının tespiti Kemik Dolgu Malzemesi Kemikte oluşan bozukların tamiri	PMMA Hidroksiapatit
Yapay tendon ve bağlar	Teflon, Poli (etilen tereftalat)
Diş İmplantları	Ti, Alumina, Zirkonya

Biyomalzemeler vücut gibi bir ortamda faaliyet gösterdikleri için biyouyumluluk sahip olmaları gereken temel bir özelliktir. Bir malzemenin biyouyumluluk göstermesi için toksik, antijenik, mutojenik ve kanserojen olmaması gerekmektedir [10]. Biyouyumluluk, vücut ile temasa girecek malzemenin, temas içinde olacağı dokunun çalışma süreçlerine engellemeden, olumsuz bir tepki oluşturmadan, kullanılacağı amaca uygun faaliyet gösterme yeteneğidir [11]. Biyomalzemenin sergileyeceği biyouyumluluk yeteneği birçok parametreye bağlıdır. Bunlar malzemenin sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özellikler ile açıklanabilir. Fiziksel olarak, malzemenin, performans sergiyeleyeceği bölgenin mekanik özelliklerine yakın mekanik özelliklere sahip olması yük altında ortak bir çalışma gerçekleştirmeleri için gereklidir. Medikal implant uygulamalarında kullanılan malzemenin mekanik özelliklerinin; sertlik, tokluk, elastik modül, aşınma ve yorulma dayanımı gibi kemiğin doku yapısına yakın özellikler sergilemesi beklenmektedir. Kimyasal olarak, malzemenin bulunduğu vücut gibi korozif ortamda mevcut özelliklerini koruyabilmeli, belirli bir korozyon dayanımına sahip olmalıdır. Bu özelliklere sahip olmaması halinde malzeme, korozyon ve yorulmanın etkisiyle, biyouyumluluk özelliklerini yitirerek, zamanla vücutta alerjik reaksiyonlara sebep olmaktadır [12-14].

1.1. Biyometaller

Metalik biyomalzemeler, mekanik özelliklerinin canlı iskelet sistemine uyum göstermesi ve bu mekanik özelliklerin çeşitli ısıl işlem, alaşımlama, yüzey işlemleri yoluyla geliştirilebilmesi nedeniyle pazarda kendine çok büyük bir yer edinmiştir. Metaller saf halde kullanılabildiği gibi yüksek saflıktaki bir metalin sağlayamayacağı özellikleri elde etmek adına alaşımlı halde de tercih edilmektedirler. Genellikle saf metal veya alaşım grubuna bağlı olarak adlandırıldıkları göz önüne alındığında 3 metal grubunun öne çıktığını söyleyebiliriz;

- Titanyum ve alaşımları,
- Kobalt-Krom esaslı alaşımlar,
- Paslanmaz çelikler olarak sınıflandırılabilirler.

Tablo 1.2 incelendiğinde aday malzemelerin sahip olduğu mekanik özellikler üzerinden belirli karşılaştırmalar yapılabilir. Vücut ortamının sahip olduğu asidik ortam göz önüne

alındığında, 316L paslanmaz çeliği sahip olduğu korozyon dayanımı nedeniyle bir adım öne geçse de aday malzemelere nazaran sahip olduğu düşük mekanik özelliklerin yanı sıra düşük aşınma direnci ile uzun vadede vücutta alerjik reaksiyonlara sebep olabilmektedir. Co-Cr alaşımları, 316L paslanmaz çeliği ile karşılaştırıldığında, daha iyi mukavemet özelliklerine sahip olduğu gibi korozyon ve aşınma dayanımı da bu denkleme dahil edildiğinde daha üstün özellikler sergilediği ortadadır.

Tablo 1.2. Biyometal olarak kullanılan metal ve metal alaşımları [16,17].

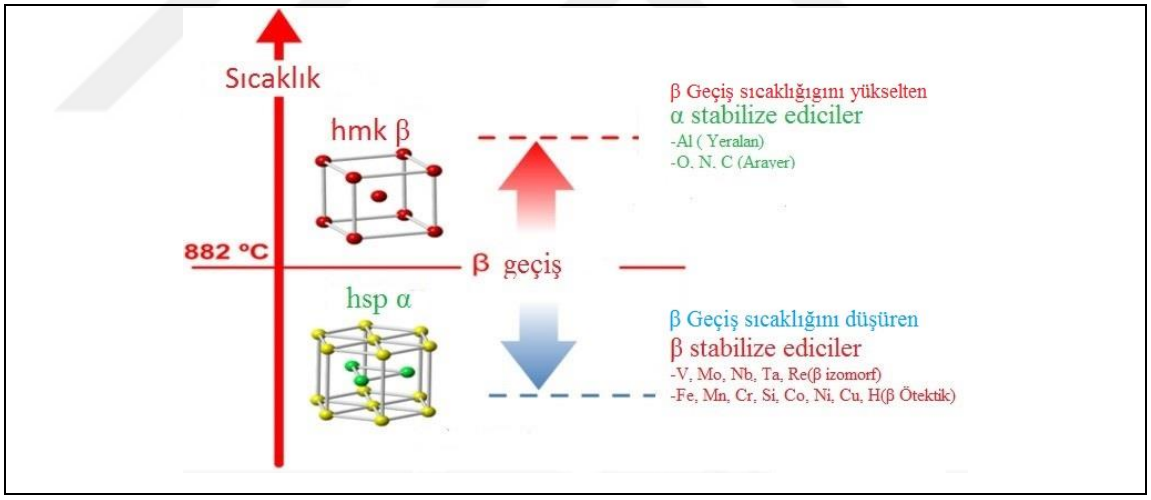
Malzeme	Akma Mukavemeti (MPa)	Kopma Mukavemeti (MPa)	E- Modül (GPa)	Uzama-%	Yoğunluk g/cm^3
316L	290	580	210	50	7,99
CoCrMo	275-1585	600-1795	200-230	8	8,30
CoCrNiMo	241	793	232	50	8,43
TiNi	195-690	895	80	25-50	6,45
Cp Ti Grade I	170	240	102	24	4,50
Cp Ti Grade II	275	345	102	20	4,50
Cp Ti Grade III	380	450	102	18	4,50
Cp Ti Grade IV	483	550	104	15	4,50
Ti-6Al-4V - ELI	795	860	113	10	4,40
Ti-6Al-4V	860	930	113	10	4,40
Ti-6Al-7Nb	880-950	900-1050	114	8-15	4,40
Ti-5Al-2.5Fe	895	1020	112	15	4,40
Ti-15Zr-4Nb-2Ta-0.2Pd	693-806	715-919	94-99	18-28	4,40
Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr	864	911	80	13,2	4,40
Ti-13Nb-13Zr	900	973-1037	19-84	15	4,99
Ti-12Mo-6Zr-2Fe	1000-1060	1060-1100	74-85	18-22	5,00
Ti-35Nb-7Zr-5Ta	742-806	596	55	11-22	5,00
Ti-35Nb-5Ta-7Zr-0.4O	590-1074	1010	66	21-27	5,00
Ti-15Mo-5Zr-3Al	1475	724-900	82	14	4,95

Tabloda göze çarpan ise saf Ti ve alaşımlarının birçok adayla kendine yer bulduğudur. 316L paslanmaz çeliği ve Co-Cr alaşımlarına karşı en önemli göze çarpan özelliği sahip olduğu düşük yoğunluktur [15,16]. Mekanik özelliklerinin yanı sıra saf Ti ve alaşımlarının sahip olduğu pasif oksit tabakası, korozyona karşı olan direncini artırmaktadır.

Titanyumun allotropik bir metal olması, alaşımlama ve ısıl işlem yoluyla mekanik özelliklerinin geliştirilmesine olanak sağlamaktadır.

1.2. Titanyum ve Titanyum Alaşımları

Titanyum, metallerin arasında yerkabuğunda en çok bulunan dördüncü, element olarak ise dokuzuncu sıradadır. Birçok metal gibi saf halde bulunmayan Titanyum, yüksek konsantrasyon değerlerinde bulunması da oldukça zordur. Dolayısıyla bu üretimini zorlaştırmakta ve piyasa değerinin artmasına neden olmaktadır. Ergime derecesi 1660 °C olan Titanyum, saf halde genellikle 538 °C'nin altında bir uygulama sıcaklığında kullanılır. Allotropik özellik sergileyen Titanyum, 882 °C'nin altında α olarak adlandırılan hegzagonal sıkı paket (HSP) kristal yapıda bulunurken, üstünde β olarak adlandırılan hacim merkezli kübik (HMK) kristal yapıda bulunmaktadır [18,19].

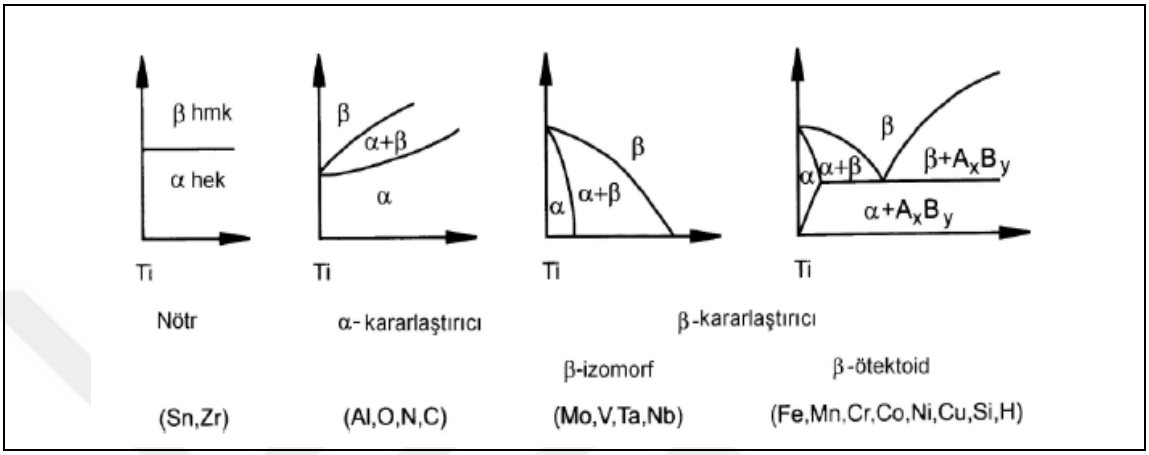


Şekil 1.1. Titanyumun sahip olduğu fazların kristal yapısı ve geçiş sıcaklığı şematik gösterimi

α stabilize edici alaşım elementleri β geçiş sıcaklığını yükselterek α alanını artırırken, β stabilize edici alaşım elementleri β geçiş sıcaklığını düşürerek α alanını azaltmaktadır. Alaşım elementleri etkisi Şekil 1.1 ve Şekil 1.2'de diyagramlar yardımıyla ifade edilmiştir.

Titanyumun sahip olduğu bu iki kristal yapıdan yola çıkarak, titanyum alaşımları genel üç grup altında toplayabiliriz. Bu gruplar;

- α alaşımları,
- α+β alaşımları,
- β alaşımları olarak adlandırılmışlardır.



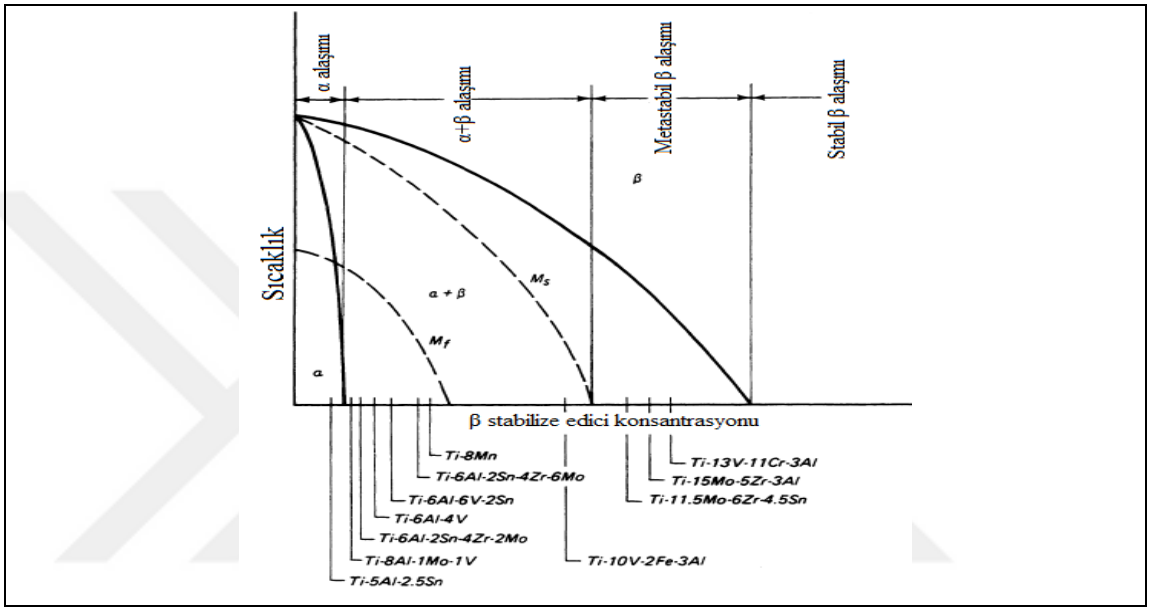
Şekil 1.2. Belirli alaşım elementlerinin titanyum faz diyagramına etkisi [20].

Bu grupların yanı sıra α yakını ve β yakını olmak üzere iki grup daha bulunmaktadır. Yapı ve özellik olarak, α yakını alaşımlar α ve α+β alaşımları arasında bulunurken, β yakını alaşımlar β ve α+β alaşımları arasında bulunmaktadır [20,21].

Ticari saflıktaki titantum α yapısındadır. Saf titanyum genellikle bir miktar oksijen ile birlikte varolmaktadır. Sahip olduğu mukavemet, oksijenin arayer olarak davranmasından kaynaklı olarak ortaya çıkmaktadır. α ve α yakını titanyum alaşımları genellikle korozyon direnci yüksek ve titanyum ailesinin en iyi kaynaklanabilir üyesidir. Birincil α stabilize edici olarak kullanılan aluminyum ayrıca yüksek sıcaklıkta oksidasyon direnci de sağlamaktadır. α alaşımları tek fazlı yapısı nedeniyle ısıl işlemler yoluyla mekanik özelliklerinin geliştirilmesi için uygun bir yapıya sahip değildir ancak saf titanyuma belirli alaşım elementlerinin eklenmesi, α+β çift faz yapısının birlikte bulunabileceği sıcaklık aralığı genişletilerek, ısıl işlemler yoluyla mekanik özelliklerinin artırılmasına imkan tanımaktadır [23].

Bu alaşım grupları içerisinde kendisine piyasada en çok yer bulan α+β alaşım grubudur. Temel olarak α'nın ve β'nın özelliklerinin bir arada kullanılması adına tasarlanmış bir alaşım grubudur. Şekil 1.3'te görüldüğü piyasada kullanılan bir çok titanyum alaşımı α+β grubuna dahildir. α+β grubu, çökelti sertleşmesi, yaşlandırma, hızlı soğutma yoluyla

martenzit oluşturma gibi yöntemlerle metalurjik anlamda üzerinde hareket edebileceğimiz bir alana sahiptir. Bu hareket alanında α bölgesine yaklaştığınızda yüksek sıcaklık mukavemeti, kaynaklanabilirlik gibi özellikler, β bölgesine yaklaştıkça ısıl işlem ve şekillendirme kapasitesi artmaktadır.



Şekil 1.3. Faz diyagramı üzerinde çeşitli titanyum alaşımı örnekleri ve bulundukları alaşım grupları [23].

Bu grubun en önemli temsilcisi olarak Ti-6Al-4V alaşımı gösterilmektedir. 1950'lerin başlarında geliştirilmiş olan bu alaşım, üzerinde oldukça fazla vakit harcanan ve dolayısıyla hakkında en çok bilgi sahibi olunan titanyum alaşımlarının başında gelmektedir [24,25]. Bu alaşımla ilgili detaylandırma bir sonraki konu başlığı altında yapılacaktır. β alaşımları ise dikkate değer miktarda β stabilize edici içeren alaşım grubudur. Diğer gruplarla karşılaştırıldığında, soğuk şekillendirilebilirlik ve genel olarak sahip olduğu yüksek şekillendirme kapasitesi ve sertleştirilebilir olmasıyla öne çıkmaktadır. Oda sıcaklığında, alaşımlama ve ısıl işlem geçmişine bağlı olarak, α+β'ya yakın mukavemet özellikleri sergilerken, yüksek sıcaklıklarda bu mukavemeti korumak konusunda α alaşımları ve α+β alaşımları kadar başarılı değildir.

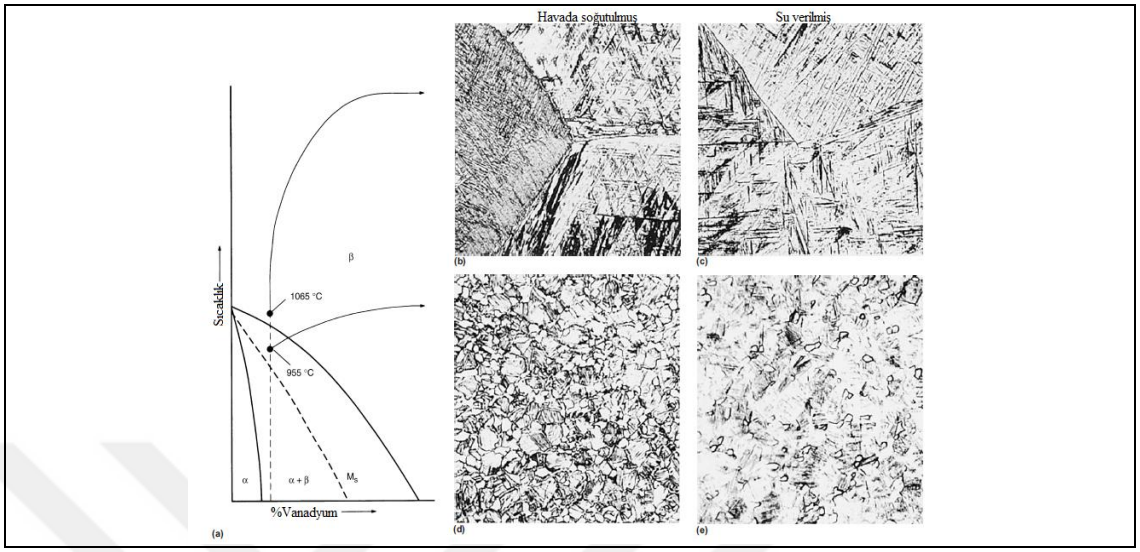
1.2.1. Ti-6Al-4V

α+β grubunun popüler temsilcisi olan, kütlece %6 Al ve kütlece %4 V'den oluşan Ti-6Al-4V alaşımı, yüksek mukavemet ve tokluğun, korozyon dayanımıyla bir araya geldiği uzaydan, havacılık sektörüne bir çok alanda kullanılmasının yanı sıra biyomedikal uygulamalarda kalça, protez, diş implantı olarak da kullanılmaktadır. Bu çalışmada yapılan yüzey modifikasyon çalışmaları da Ti-6Al-4V ile gerçekleştirilmiştir [26].

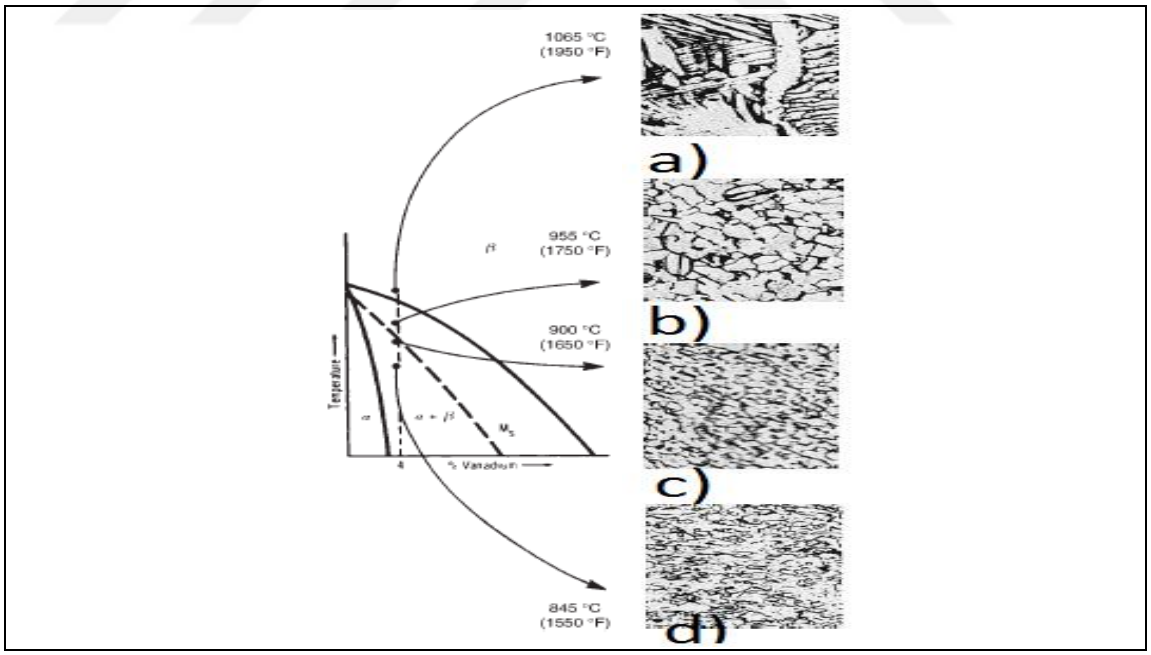
Ti-6Al-4V alaşımı, uygulama alanına bağlı olarak, birden fazla farklı formülasyonda üretilmektedir. Oksijen kütlece %0.08 'den %0.2' ye kadar, azot kütlece %0.05'e kadar, aluminyum kütlece %6.75'e kadar ve vanadyum içeriği de kütlece %4.5'lara kadar ulaşmaktadır. Bu elementlerin kütlece artması, özellikle oksijen ve azotun, mukavemeti artırırken, süneklik, kırılmak tokluğu, çatlak büyümesine karşı olan direnci ve gerilmeli korozyon direncini azaltmaktadır. Ti-6Al-4V ayrıca ELI (extra low interstitial) diye adlandırılan ekstra düşük arayer atomlu formunda, yüksek darbe toleransı özellikleri ile de üretilmektedir [27].

Ti-6Al-4V alaşımı, sahip olduğu kimyasal kompozisyona, ısıl işlem parametrelerine, malzemenin üretim ve şekillendirme şekline bağlı olarak çeşitli mikroyapılara sahip olabilmektedir. Aluminyum, oksijen ve azot, β geçiş sıcaklığını yükseltirken, β stabilize edici ajan olarak faaliyet gösteren vanadyum bunun tam aksi yönde, β geçiş sıcaklığını düşürmeye çalışmaktadır. β geçiş sıcaklığı, ısıl işlem ve deformasyon işlemi için oldukça kritiktir. Isıl işlem ve deformasyon işlemlerinde elde edilmek istenen mikroyapı ile ilgili kurgular β sıcaklığı üzerinden yapılmaktadır. Havada, fırında veya suda soğutma şekline göre mikroyapı çeşitli morfolojilerde oluşmaktadır. Havada ve suda soğutulmuş mikroyapı örnekleri Şekil 1.4'te verilmiştir [27].

%100 β bölgesine çıkarak yapılan su verme yoluyla, çelikteki gibi, yapı martenzite götürülerek sertleştirilebilirken, α+β'dan yapılacak soğutma ile oluşması sağlanan eşeksenli tane yapısıyla tokluk özellikleri daha ön planda olan bir yapı kurgulanabilmektedir. Çift fazlı yapının sunduğu bu hareket alanı, çeşitli mekanik özelliklere sahip malzeme elde etmeye imkan tanıyarak, titanyumu ve onun bir alaşımı olan Ti-6Al-4V alaşımını çekici bir tercih haline getirmiştir.



Şekil 1.4. Farklı faz alanlarından soğutulduktan sonra tavlanmış bir Ti-6Al-4V alaşımının mikroyapıları. a)Ti-6Al-4V faz diyagramı, b) β tane sınırlarında oluşmuş iğnemsi α yapıları, c) α prime matriks (martenzit) ve öncelikli β tane sınırlarında oluşmuş β (koyu) yapıları, d) İğnemsi α yapıları içeren dönüşmüş β matriksinde birincil α taneleri (açık), e) α prime matriksinde (martenzit) birincil eşeksenli α yapıları [27].



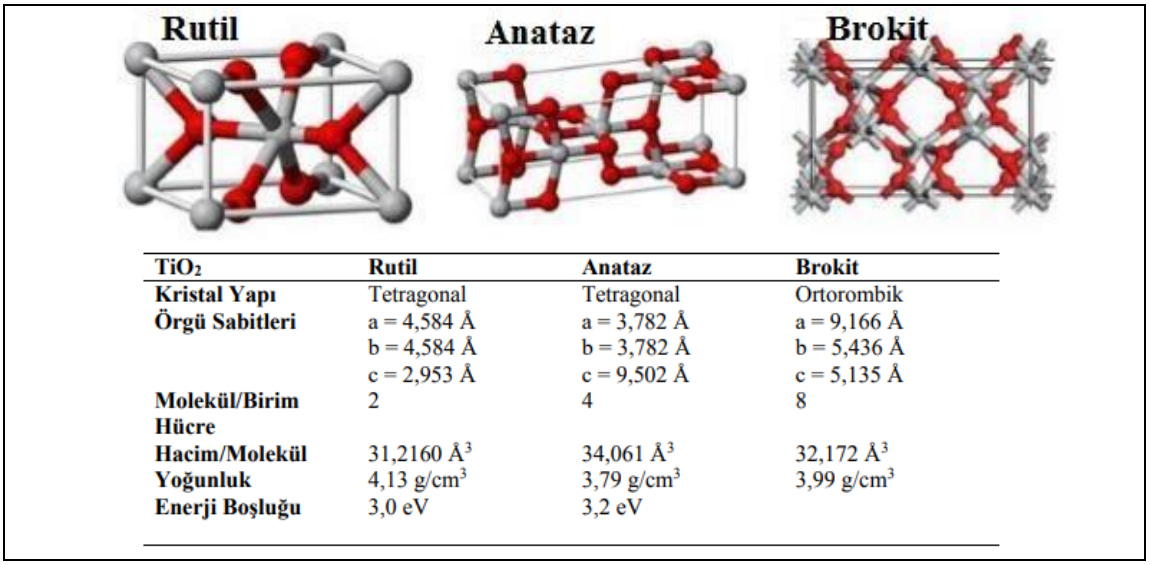
Şekil 1.5. Farklı faz alanlarından fırında soğutulmuş bir Ti-6Al-4V alaşımı mikroyapıları; a) Levha benzeri α+β yapıları: birincil tane sınırları, b) Eşeksenli α ve tanelerarası β, c) Eşeksenli α ve tanelerarası β, d) Eşeksenli α ve tanelerarası β [27].

1.2.2. Titanyumun oksit yapısı

Bir önceki konu başlıkları altında bir çok kez bahsi geçen titanyumun pasif oksit tabakası, oda sıcaklığında dahi yüzeyde ince bir film tabakası olarak oluşmaktadır. Bu ince film tabakası, yüzeyi oluşabilecek herhangi bir reaksiyona karşı korumaktadır.

TiO_2, TiO_3, Ti_3O_2, TiO ve Ti_2O_3 gibi bir çok titanyum oksit yapısına sahip olan titanyumun en kararlı yapısı TiO_2 yapısıdır. TiO_2, üç farklı poimorfda bulunabilirken, Şekil 1.6'da gösterildiği gibi bunlar; rutil, anataz ve brokit yapılarıdır [28].

Rutil, makroskobik boyutlarda, ortam sıcaklığı ve basıncında daha kararlı bir davranış sergilerken, Anataz nanoboyutlarda daha kararlıdır. Rutilin, Anataza oranla daha kompakt bir yapıya sahip olması, önemli fiziksel özellik farklılıklarına sebep olmaktadır. Rutil, Anatazdan daha yüksek bir kırılma indisine, daha yüksek özgül ağırlığa ve daha yüksek kimyasal stabiliteye sahiptir. Anataz, 500°C'den itibaren tersinmez bir şekilde Rutile dönmeye başlarken, Rutil 1825°C'de ergimeye başlamaktadır [29]. Bazı kaynaklarda Anataz-Rutil dönüşümünün 600°C'den itibaren başladığı da belirtilmiştir [30]. Brokit, doğal olarak meydana gelen, en nadir TiO_2 formudur. Saf halde üretilmesi oldukça zor olan Brokit, sertlik ve yoğunluk açısından Rutil'e yakındır.



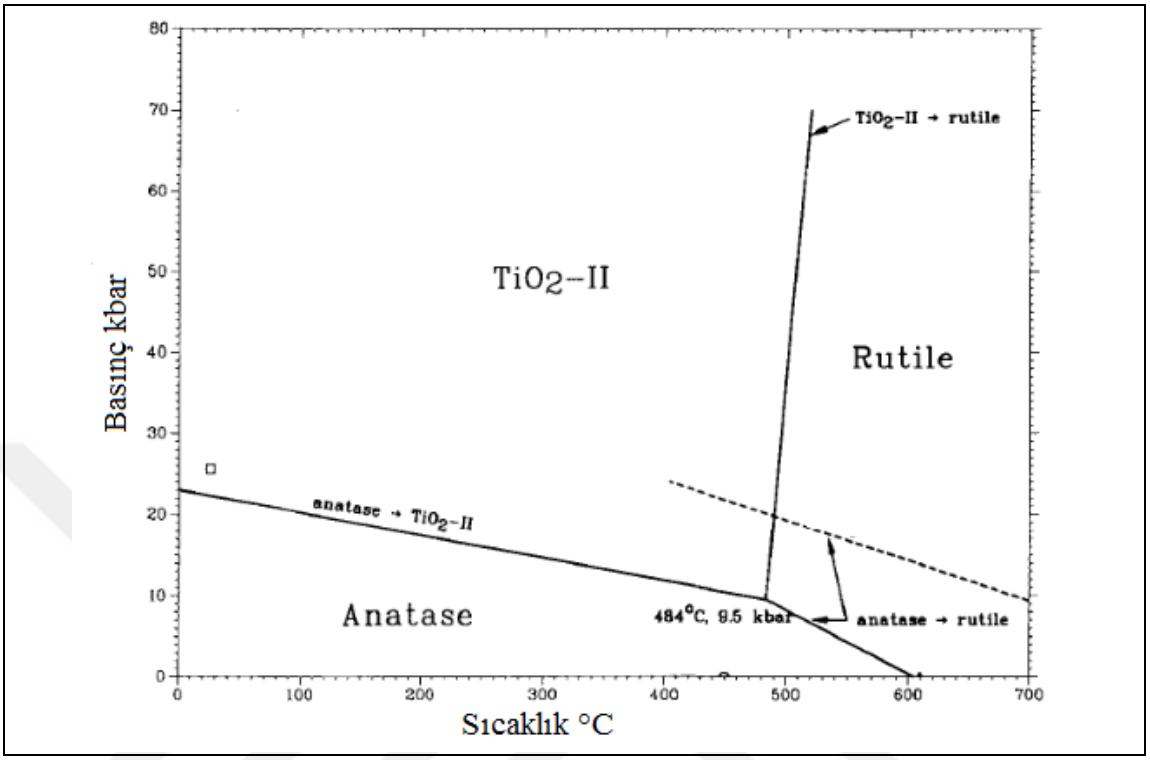
TiO_2	Rutil	Anataz	Brokit
Kristal Yapı	Tetragonal	Tetragonal	Ortorombik
Örgü Sabitleri	a = 4,584 Å	a = 3,782 Å	a = 9,166 Å
	b = 4,584 Å	b = 3,782 Å	b = 5,436 Å
	c = 2,953 Å	c = 9,502 Å	c = 5,135 Å
Molekül/Birim Hücre	2	4	8
Hacim/Molekül	31,2160 $Å^3$	34,061 $Å^3$	32,172 $Å^3$
Yoğunluk	4,13 g/cm^3	3,79 g/cm^3	3,99 g/cm^3
Enerji Boşluğu	3,0 eV	3,2 eV	

Şekil 1.6. TiO_2 kristal yapıları [28].

Titanyumu özel kılan noktalardan biri olan sahip olduğu oksit yapılarının optik, elektronik, fotokatalitik ve biyouyumluluk özellikleri ile kendine geniş kullanım alanları sağlamasıdır. Sahip olduğu antibakteriyel özellikler sayesinde kaplama olarak kullanımı da oldukça yaygındır [31]. Titanyum oksit kristallerinin iyileştirme sürecini hızlandırdığına dair çalışmalar bulunmaktadır. Bu yüzden TiO_2'nin formları olan Anataz ve Rutil'in sahip olduğu biyouyumluluk özellikleri de medikal uygulamalar için optimize edilmeye çalışılmaktadır. Anodizasyon ile elde edilen oksit tabakalarının Ca ve P ile iş birliği yaptığı belirtilmektedir [32]. Rutilin, anataza göre sahip olduğu daha yüksek oksijen içeriği nedeniyle mekanik özellikleri daha iyiyken, Anatazın Rutile göre daha biyoaktif olduğunu işaret eden çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bunu yanı sıra özellikle dental uygulamalarda Rutilin Anataza göre daha iyi bioaktivite sağladığına da rastlanmıştır [33].

Saf Anataz kristali elde etmek, düşük sıcaklıklarda Rutil fazına dönüşme eğilimi olan metastabil bir faz olduğu için, oldukça zordur ancak Anataz-Rutil dönüşümünü kontrol ederek, yüzeyin sergileyeceği davranış kontrol edilebilmektedir [34]. 484°C'den itibaren Anatazın rutile dönüşümünün başladığı Şekil 1.7'de ifade edilmiştir [35]. Sıcaklıkla birlikte ısıl işlem gerçekleştirilen atmosfer de burada önemli bir parametredir. 600°C'de havada ve Ar ortamında gerçekleştirilen tavlama işleminde, Anataz fazının, Ar ortamında Rutile oranla daha güçlü pikler verdiği tespit edilmiştir. Hava ortamında daha fazla oksijen bulunduğu için artan sıcaklıkla birlikte Anataz fazı Rutil fazına dönüşmektedir ancak sıcaklık hala yapının tamamının dönüşmesi için de yeterli değildir [30].

Anodizasyonda tercih edilen parametrelerin Anataz-Rutil dönüşümünde etkili olduğu görülmüştür. Yüksek potansiyel gerilim uygulandığında Rutil oluşumunun arttığı görülürken, düşük potansiyel gerilimde ise Anataz oluşumu tespit edilmiştir [33]. Yüksek voltaja çıktıkça kaplama mukavemetinin oluşan mikroçatlaklar nedeniyle düştüğü de yapılan çalışmalarda görülmüştür [36]. Burada uygulama gerilimi ve uygulama süresi ile çeşitli kombinasyonlar yapılarak Anataz-Rutil dönüşümünü optimize etmek mümkündür.



Şekil 1.7 Anataz-Rutil dönüşüm diyagramı [35].

2. YÜZEY MODİFİKASYON İŞLEMLERİ

Yüzey modifikasyonu işlemleri, malzemenin yüzey özelliklerinin istenen uygulama özelinde geliştirilmesi esasına dayanır. Yüzey işlemleri ile bir çok mühendislik malzemesinin, metalin üzerine plazma ile seramik tozların kaplanması gibi, bir arada kullanılabilmesinin yanı sıra, karbürizasyon, nitrürleme gibi işlemler, malzemenin mevcut özelliklerini değiştirmeden sadece yüzeyini sertleştirmeyi mümkün kılmaktadır [37]. Tablo 2.1'de örneklendiği gibi kimyasal, mekanik ve fiziksel olmak üzere bir çok yöntem bulunmaktadır.

Kemik doku-implant malzeme etkileşimi doğrudan kullanılan biyomalzemenin yüzey özellikleri ile ilişkilidir. Biyomalzemelerde yüzey işlemleri, doku uyumunu geliştirmek ve aşınma dayanımını artırmak amacıyla yapılmaktadır [21].

Tablo 2.1. Çeşitli yüzey modifikasyon yöntemleri [13].

Kimyasal Yöntemler	Sol-Jel CVD ve PVD Anodizasyon EPD
Mekanik Yöntemler	Talaşlı İşleme Kumlama Zımparalama Polisaj
Fiziksel Yöntemler	Plazma Püskürtme İyon İmplantasyonu

Titanyum alaşımının, diğer biyomalzemelere oranla performansı ne kadar iyi olsa da, aşınma performansının yeterli derecede olmaması ve osseointegrasyon diye adlandırılan

kemik doku-implant malzeme yüzeyi arasındaki bağlantının zayıf olmasından kaynaklı bir çok implant operasyonu başarısız sonuçlanmaktadır [38,39]. Titanyumun sahip olduğu bu dezavantajlardan kurtulmak için, hidrotermal işlem, anodizasyon, sol-gel, kum püskürtme, fiziksel ve kimyasal buhar biriktirme gibi daha bir çok yöntem, Tablo 2.2'de örneklendirildiği gibi, çeşitli biyolojik uygulama hedefleri için kullanılmaktadır [21].

Titanyumun biyomalzeme amaçlı kullanımında tercih edilen yöntemlerin başlıcaları, hidroksiapatit kaplama yöntemidir. Çeşitli yöntemlerle oluşturulan hidroksiapatit kaplamada, apatit ve implant malzeme arayüzey bağlantısı zayıf kaldığı için kaplamada kırılmalar meydana gelmekte dolayısıyla kaplamanın yüzeyden ayrıldığı görülmektedir. Kaplama öncesi yapılacak ön yüzey işlemleri ile birlikte kaplamanın altlık yüzeye olan tutunma mukavemetinin artırılabileceği gözlenmiştir [40].

Tablo 2.2. Çeşitli hedefler için uygulanan yüzey modifikasyon işlemleri [21].

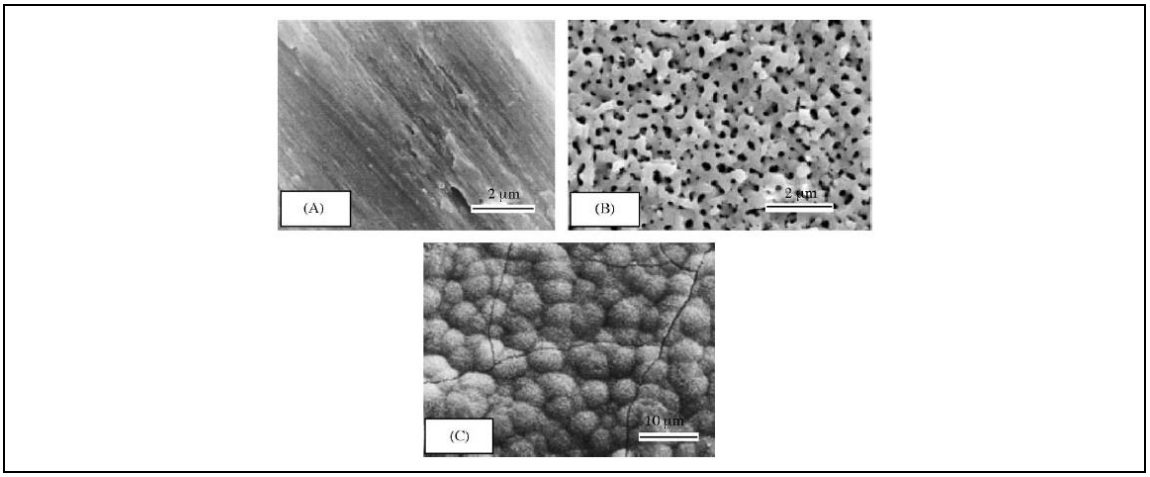
Hedef	**Metot**	
Korozyon direncini artırmak	Daldırma	
	Anodizasyon	
	Soy metal iyon implantasyonu	
Aşınma direncini artırmak	TiN Kaplama	
	Nitrasyon	
Sert Doku Uyumluluğunu artırmak	Apatit oluşturarak	Daldırma
		Elektroforetik Biriktirme
		Plazma Sprey
		RF manyetron püskürtme
		Lazer Kaplama
	Apatit oluşturmadan	Alkali İşlemi
		Hidrotermal İşlem
		Biyomolekül Kaplama
		Kalsiyum iyon implantasyonu
		H_2O_2'ye daldırma
Kanla Uyumluluğu Artırmak	Polimer Kaplama	
	Biyomolekül Kaplama	

Bu çalışmada hidkroksiapatit kaplama işlemi elektroforetik biriktirme yöntemi ile gerçekleştirilirken, ön yüzey işlemi olarak yapılacak olan oksidasyon işlemi için anodizasyon metodu tercih edilmiştir.

2.1. Anodizasyon

Anodizasyon, yüzeyde kontrollü bir şekilde oksit tabakası oluşturmaya yarayayan, metalik bir malzemenin elektrolit içerisinde anodik olarak oksitlendiği elektrokimyasal bir prosestir [3].

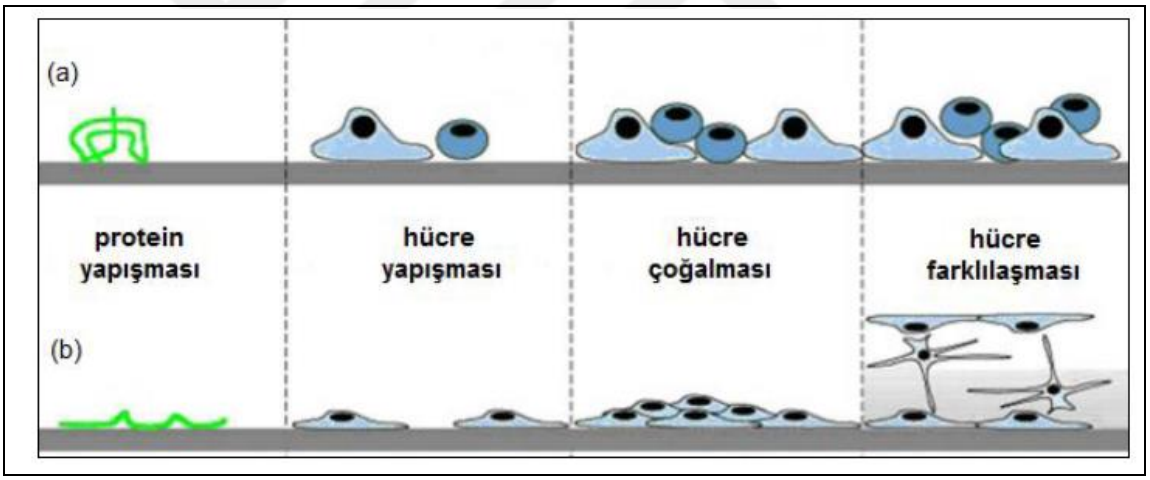
Oksitlenecek metal, güç kaynağının anot kısmına yani pozitif tarafına yerleştirilir. Platin, paslanmaz çelik veya titanyum, indirgenme reaksiyonunu gerçekleşeceği katot kısmına yani negatif tarafa yerleştirilir. Potansiyel gerilim uygulandığı zaman, anot kısımda elektronlar metalden elektrolite doğru harekete geçecek şekilde itilmektedir. Bu elektronlar, hidrojen iyonlarıyla reaksiyona girerler ve katotta hidrojen gazı oluşmasına neden olurlar. Elektrolitteki iyonlar anot taraftaki metal ile reaksiyona girerek metal oksiti oluştururlar [41].



Şekil 2.1. A) Anodize edilmemiş Ti yüzeyi, B) 1M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde 155 V'de anodize edilmiş Ti yüzeyi, C) 6 gün boyunca yapay vücut sıvısı içerisinde bekletilmiş anodize edilmiş Ti yüzeyi SEM görüntüleri [42].

Kullanılan elektrolit tipi, pH, uygulama sıcaklığı, uygulanan gerilim ve uygulama süresi kontrol edilerek oluşturulacak oksit tabakasının morfolojisi kontrol edilebilmektedir. Özellikle implant uygulamaları için, titanyumun anodizasyonunu bu kadar eşsiz kılan

nokta, oluşturabilecek uygulama kurguları ile çeşitli yüzey özelliklerine sahip yapılar elde edilmesidir [43]. Şekil 2.1'de mikroyapı örnekleri verilen yapı, 1 M H_2SO_4 elektrolit çözeltisi içerisinde 155 V'de anodize edilmiş, ardından 600°C'de 1 saat boyunca ısıl işleme tabi tutulmuştur. Tüm bu işlemlerin sonrasında yapay vücut sıvısı içerisinde 6 gün bekletildikten sonra yapılan incelemede, anodize edilmemiş yüzeye oranla apatit oluşturma hızının ve miktarının daha fazla olduğu görülmüştür [42]. Bu durumun, titanyumun oksit yapısı adlı konu başlığı altında incelediğimiz gibi, titanyumun sahip olduğu anataz ve rutil oksit yapılarının biyouyumluluk özellikleri sayesinde olduğu saptanmıştır. Oksit yapısının yanı sıra sağladığı nanotopografi sayesinde anodizasyon, yüzey alanını artırıp daha fazla proteinin tutunmasını sağlayarak, doku rejenerasyonunu artırmaktadır [44,45].

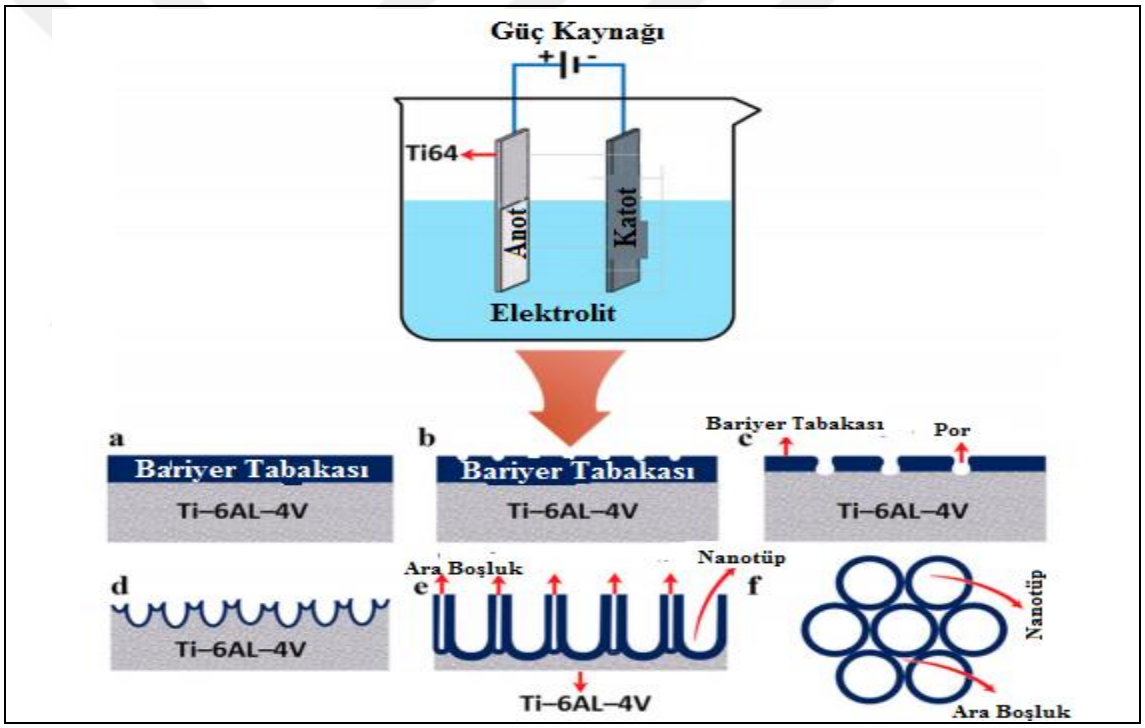


Şekil 2.2. Nanotopografik yüzeyin protenin karşısındaki davranışının, pürüzsüz yüzey karşısındaki davranışı, a) Nanotopografi içermeyen parlatılmış yüzey, b) Nanotopografik yüzey [46,47].

Şekil 2.2'de şematize edilen proteinin yüzeye tutunma davranışı yüzey kimyası ve topografisi tarafından doğrudan etkilenmektedir. Yüzey topografisi ve kimyasına müdahale ederek yüzeyin tutunabileceği protein miktarı kontrol edilebilmektedir. Yüzey pürüzlülüğü ve yüzeyin protein tutunma davranışı arasında doğrusal bir ilişki olduğu saptanmıştır [46,47].

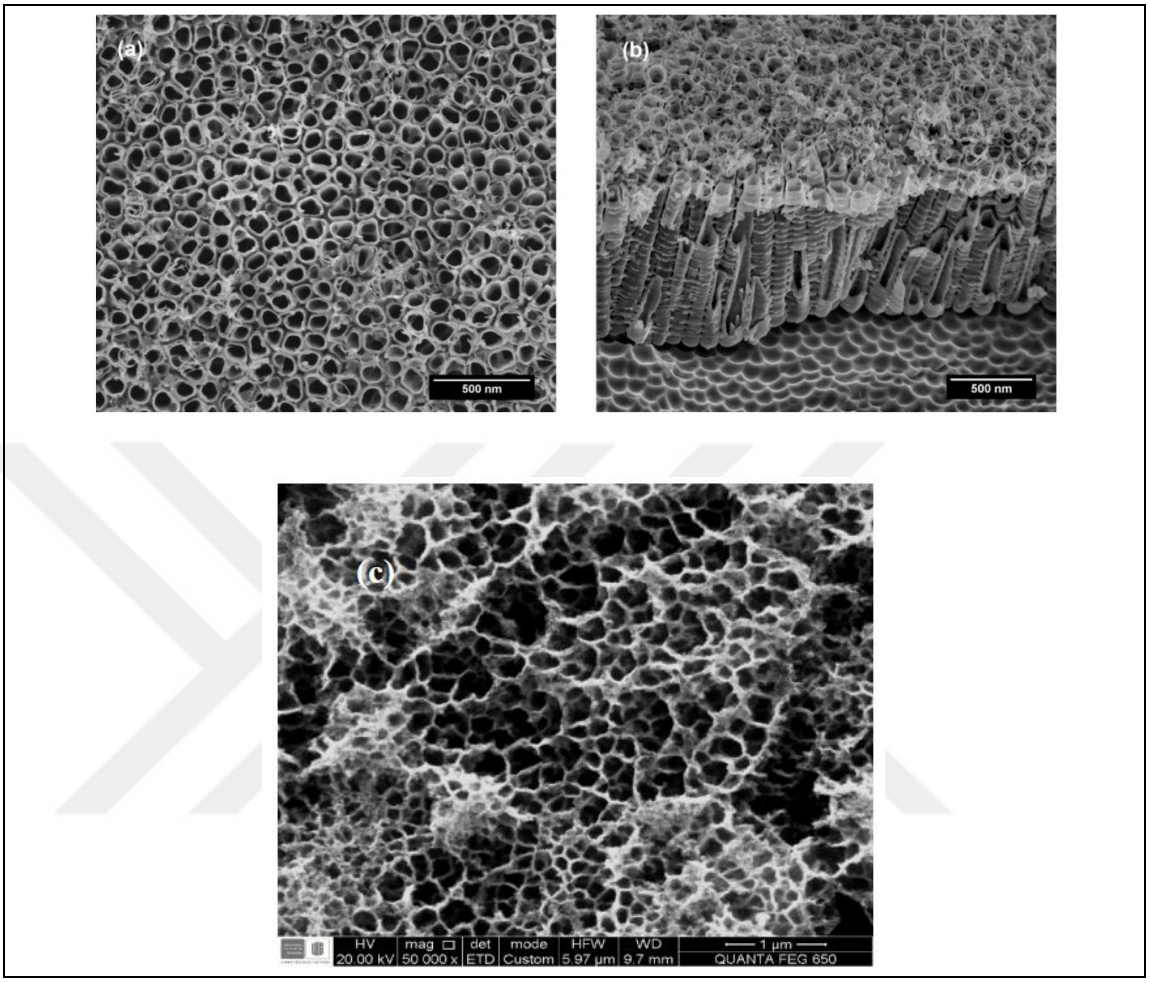
2.1.1. Titanyumun anodizasyonu

Titanyum alaşımları hali hazırda yüzeyde kendiliğinden pasif oksit tabakasını oluşturabilmektedir. Uygulanan elektrik potansiyeli, süre, elektrolit tipi, pH ve sıcaklığa bağlı olarak titanyum yüzeyinde oluşturulacak oksit tabakasının fiziksel, kimyasal ve morfolojik özellikleri kontrol edilebilmektedir. Literatürde, kullanılan elektrolit tipine göre, NH_4F, CH_3COOH, H_2SO_4, HF, Na_2HPO_4, NaF, NaOH, NH_4Cl vb. 3 farklı nano yapılı oksit morfolojisi görülmektedir; kompakt oksit tabakası, düzensiz ağsı yapı ve organize nanotübüler yapı [43].



Şekil 2.3 Anodizasyon uygulama ve yüzeydeki oksit tabaka oluşumu şematik gösterimi

Şekil 2.3'te anodizasyonla beraber yüzeyde oluşan oksit tabakası kademe kademe şematize edilmiştir. Uygulanan potansiyel gerilim ile birlikte yüzeyde oluşan oksit tabakası artan uygulama süresi ile birlikte oluşan ilk kompakt tabakayı çözündürmeye başlamaktadır. Bu çözünmenin devam etmesi, Şekil 2.4(d)'de gördüğümüz oyuksu, iç içe geçmiş ağsı yapıların oluşmasını sağlar. Bu ağsı yapı, anodizasyonun devam etmesiyle birlikte organize olarak nanotübüler yapı dediğimiz nano boyutta tüp yapıların oluşmasını sağlar. Ağsı yapı ve nanotüp oluşumlarının mikroyapı örnekleri Şekil 2.4'te verilmiştir.



Şekil 2.4. Anodize edilmiş Ti-6Al-4V mikroyapı örnekleri; a) Nanotübüler yapı üstten görünüş [48], b) Nanotübüler yapı yandan görünüş [48], c) Ağsı yapı [49].

Uygulanan potansiyel gerilimin; oksit tabakasının kalınlığını, gözenek çapını, gözenekler arası uzaklığı etkilediği görülmüştür. Düşük elektrik potansiyellerde oluşan ağsı yapının, artan elektrik potansiyel ile birlikte nanotübüler yapıya dönüştüğü tespit edilmiştir. Oluşan nanotübüler yapının duvar kalınlığı ve oksit tabaka kalınlığı ile uygulama süresinin arasında doğru orantı olduğu gözlemlenmiştir [50].

Bu çalışmada genellikle alkali işlem için tercih edilen Sodyum Hidroksit ve Alkali Hidrojen Peroksit çözeltileri anodizasyon uygulaması için tercih edilmiştir. Alkali işlem yoluyla, yüzeyde sodyumca zengin bir tabaka oluşturmanın, anataz oluşumunu tetikleyerek biyoaktiviteyi artırdığını gösteren çalışmalar bulunmaktadır [13,51-53]. Bu

çözeltilerin anodizasyon uygulaması ile yüzeyde ne tür değişikler sergilediği incelenmiştir.

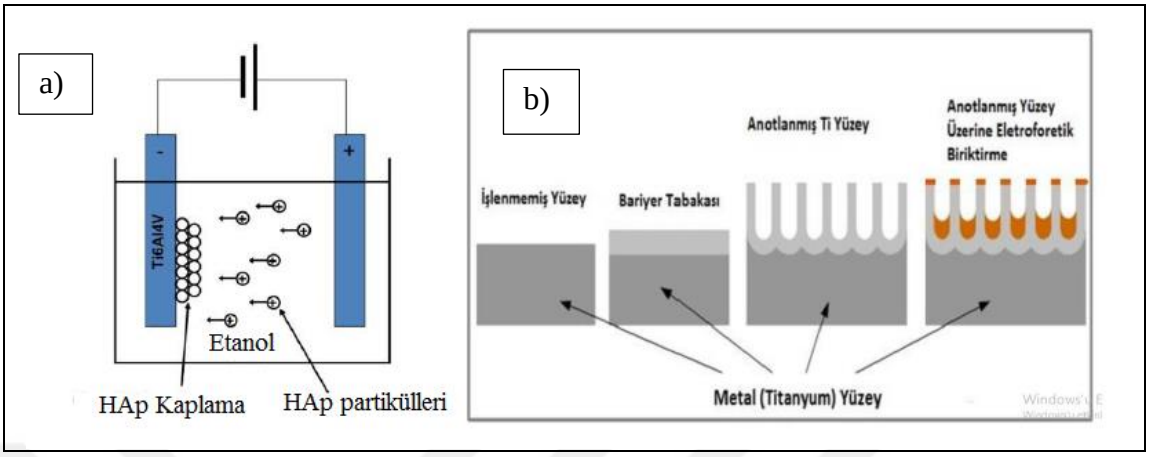
2.2. Elektroforetik Hidroksiapatit Biriktirme

Hidroksiapatit medikal ve dental uygulamalarda, doğal kemik yapısına benzer kimyasal yapısıyla sahip olduğu yüksek biyouyumluluk nedeniyle yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Saf hidroksiapatitin insan vücudu içerisinde doğrudan kullanımı sahip olduğu zayıf mekanik özellikler sebebiyle oldukça sınırlıdır. Hidroksiapatitin aksine önceki konu başlıklarında bahsedildiği gibi Ti ve Ti alaşımlarının biyomalzeme olarak kullanımının uygunluğu kanıtlanmıştır. Kaplama yoluyla bu ikilinin birlikte kullanılması, biyouyumluluğu artırılmış bir metalik implant elde etmemizi sağlayacaktır.

2009 yılında yapılan bir çalışmada, hidroksiapatit kaplanmış titanyum protezin kemik ile implant arayüzündeki kayma mukavemetinin, kaplama yapılmamış titanyum protezden 6,5 kat daha kuvvetli olduğu tespit edilmiştir. Bunu takiben yapılan çalışmalarda implatın kullanım ömrünü ve implantı saran kemik oluşumunu artırdığı gözlemlenmiştir [54].

Hidroksiapatit kaplama için kimyasal buhar biriktirme, biomimetik, sputter, plazma sprey ve elektroforetik biriktirme gibi çeşitli kaplama teknikleri kullanılmaktadır. Bu alternatif teknikler arasında elektroforetik biriktirme yöntemi; uygulama kolaylığı, ucuz ekipman ve kompleks şekillere uygulanabilirliği ile öne çıkmaktadır. Elektroforetik biriktirme yöntemi temel olarak, Şekil 2.5(a)'de gösterildiği gibi, karıştırma yoluyla askıda bırakılan partiküllerin, oluşturulan elektrik alan ile birlikte, kaplama yapılacak yüzey üzerine göç ettirilmesi yoluyla yapılan kaplama işlemidir [55].

Şekil 2.5(b)'de şematize edildiği gibi, anodizasyon işlemi ile yüzeyi pürüzlendirilmiş ve oksit yapılarının oluşması sağlanmış titanyum yüzeyinin, elektroforetik biriktirme yöntemi ile göç ettiririlen hidroksiapatit tozları için daha iyi bir tutunma sağlayacağı ön görülmektedir [56].



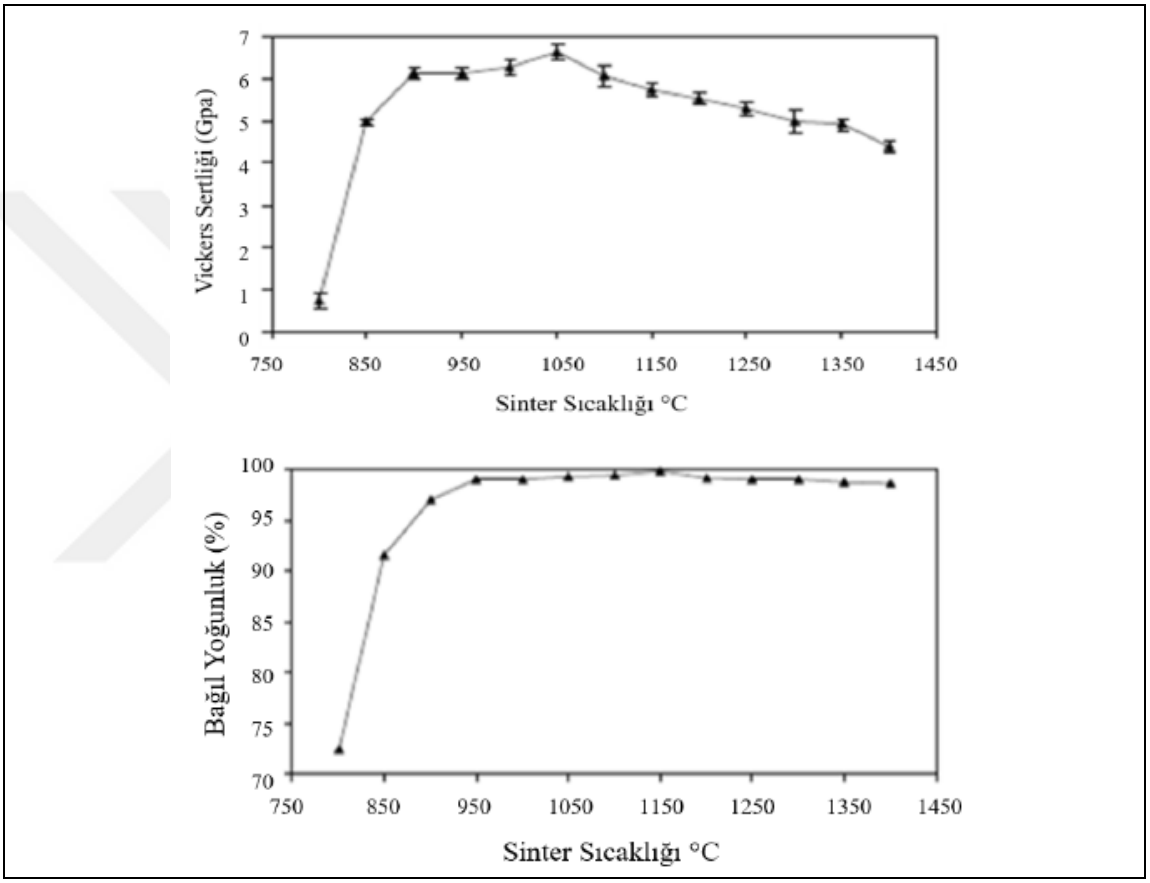
Şekil 2.5. a) Elektroforetik Biriktirme yöntemi şematik çizimi b) Anodize edilmiş Ti yüzeyi üzerine yapılmış elektroforetik biriktirme işlemi [55].

2.2.1. Elektroforetik biriktirme yöntemi

Elektroforetik biriktirme (EPD), kararlı bir süspansiyondan gelen yüklü parçacıkların, zıt yüklü bir karşıt yüzeyde, doğru akım altında depolanmasını içeren kolloidal oluşum tekniği olarak tanımlamak mümkündür. Elektroforetik biriktirme yöntemi üç basamaktan oluşan bir elektrokimyasal yöntemdir. İlk basamak, kaplama için kullanılacak toz partiküllerinin askıda kalabileceği uygun bir süspansiyon hazırlamaktır. İkinci basamak, süspansiyon içinde askıda duran partiküllerin uygulanacak elektrik alan ile birlikte, karşıt yüklü elektrota doğru hareket ederek homojen, görece kompakt bir film oluşturmasıdır ancak toz partiküllerinin biriktirilmesi ile oluşan bu film, gözenekli bir yapıya sahiptir. Üçüncü basamak, bu gözenekli yapının yoğunluğunu artırmak adına yapılan sinterleme işlemidir [57-59].

Bu yöntemin bir ısıl işlem basamağı içeriyor olması, kaplama yapılacak altlık malzeme seçimi için önem arz etmektedir. Yapılacak ısıl işlem ile birlikte altlık malzemenin sahip olduğu mekanik özellikleri koruması, yöntemin sağlıklı bir sonuç vermesi açısından oldukça önemlidir. Altlık malzeme olarak bu çalışmada tercih edilen Ti-6Al-4V malzemesi için sinterleme sıcaklığının β geçiş sıcaklığı olan 975°C'nin altında yapılması altlık malzemenin metalurjik konumunu korumak adına önemlidir. Sinterleme sıcaklığının altlık malzeme üzerinde etkisi olduğu gibi kaplama malzemesi ile de doğrudan bir ilişkisi bulunmaktadır. Bu çalışmada kaplama malzemesi olarak tercih edilen

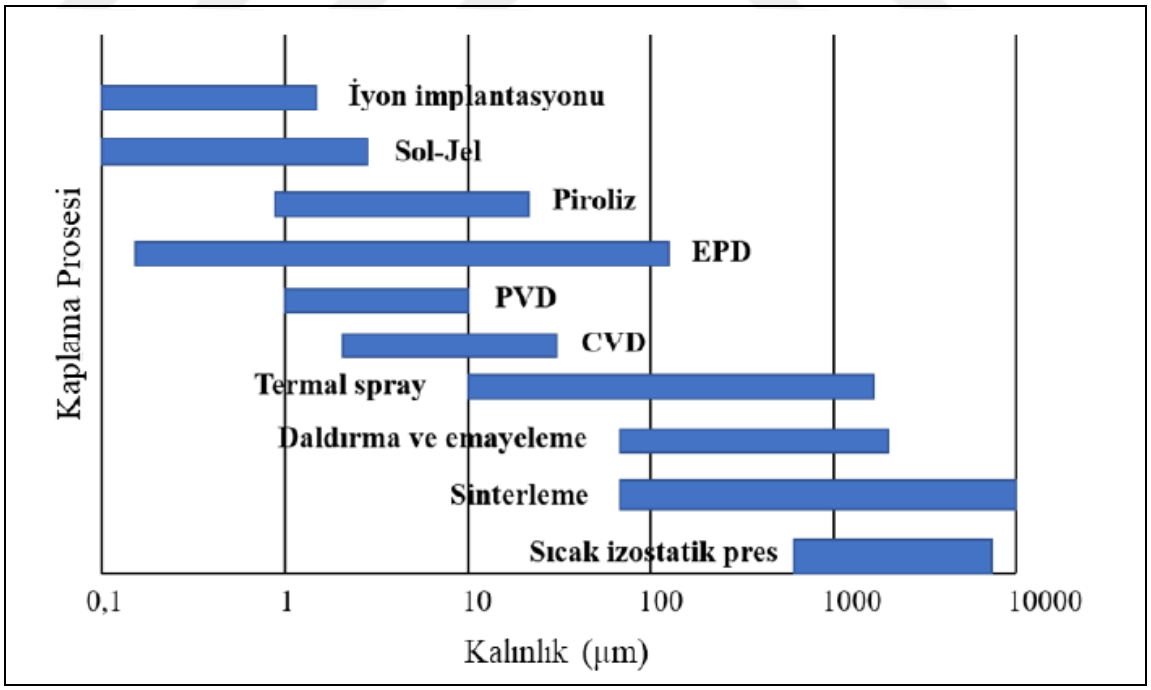
hidroksiapatit tozlarının sinterleme sıcaklığına bağlı olarak gösterdiği yoğunluk ve sertlik değişimi Şekil 2.6'da gösterilmiştir. Hidroksiapatit tozlarının 1000°C - 1100°C sinterleme sıcaklığında maksimum yoğunluğuna ulaştığı göz önüne alındığında sinterleme sıcaklığının optimize edilmesi gerekmektedir [60-63].



Şekil 2.6. Hidroksiapatit bağıl yoğunluk ve sertlik özelliklerinin sinterleme sıcaklığı ile ilişkisi [60,65].

Basit, ekonomik, uygulaması kolay olmasının yanı sıra hızlı olması nedeniyle oldukça çok tercih edilen bir yöntem olan elektroforetik biriktirme diğer kaplama yöntemleri ile karşılaştırıldığında, Şekil 2.7'de gösterildiği gibi, biriktirme hızının kontrol edilebilmesi sayesinde geniş bir kaplama kalınlık aralığı sunmaktadır. Biriktirmeyi kontrol etmek için parametreler [65];

1) Biriktirme Süresi: Birikim hızı, artan çökelme süresi ile azalmaktadır. Ne kadar uzun süre biriktirilirse, o kadar çökelme oranı düşer ve böylece yüksek çökelme sürelerinde duraksamalar olduğu görülür.
2) Uygulanan Gerilim: Uygulanan gerilimle doğru orantılı olarak biriktirme miktarı artmaktadır. Yüksek uygulanan gerilmelerde tozlar daha çabuk çökelecek bu da film kalitesine zarar verebilir. Optimizasyon gereklidir.
3) Süspansiyondaki katı konsantrasyon: Süspansiyondaki katı hacmin oranına göre çökelme miktarı farklı oranlarda değişiklik gösterir. Eğer yüksek ise, eşit oranda çökelme söz konusudur.
4) Altlık Malzeme İletkenliği: Altlık malzemnin düşük iletkenliği düzensiz ve yavaş bir birikime yol açar. Bu da homojen olmayan bir film tabakasına neden olacaktır.
5) Elektrolit Kimyası: Elektrolitin kimyasal kararlığını sağlamak, elektroforetik mobilite sağlamak ve dolayısıyla film kalitesini artırmak için çeşitli katkı maddeleri eklenmektedir. Eklenen katkı maddelerinin etkisi göz önünde bulundurulmalıdır.



Şekil 2.7. Elektroforetik Biriktirme (EPD) yönteminin kaplama kalınlık aralığının diğer kaplama metotları ile karşılaştırılması [64,65].

2.2.2. Hidroksiapatit

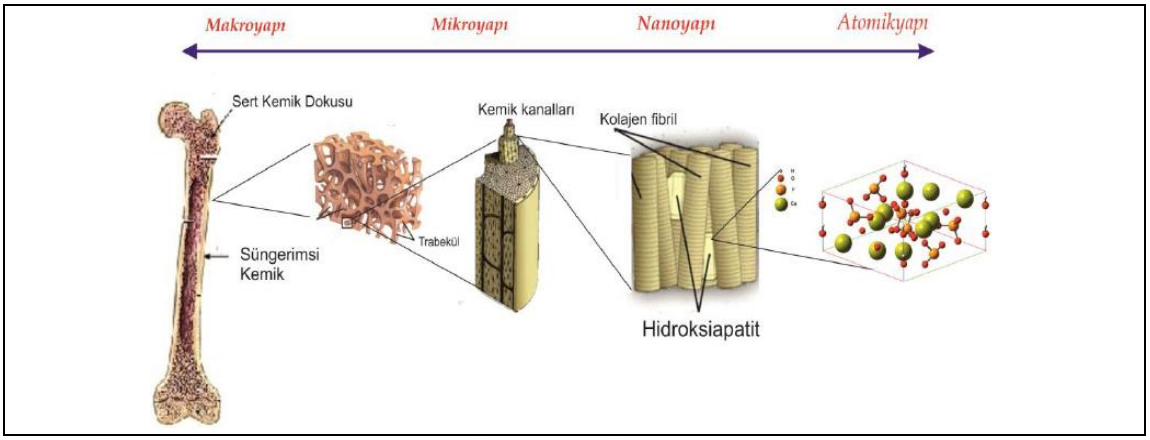
Apatit ailesinin ($Ca_{10}(PO_4)X_2$) bir üyesi olan, sahip olduğu hidroksil gruplardan dolayı ismini de bundan alan hikdroksiapatit ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$), ağırlıkça %39,84 kalsiyum ve ağırlıkça %18,52 fosfor içermektedir. Yetişkin bir bireyin kemik ve diş minesi bileşimleri ile hidroksiapatitin sahip olduğu bileşim Tablo 2.3'te karşılaştırılmıştır [66]. Şekil 2.8'de hidroksiapatit makroyapıdan, atomik yapıya kadar şematize edilmiştir.

Hidroksiapatitin en iyi mukavemet, kristallik ve çözünme direncine, Ca/P(Kalsiyum/Fosfat) molar oranı 1,67 iken sahip olmaktadır. 1,67'nin altında veya üzerinde olduğu taktirde mukavemette düşüş ve vücut sıvılarında çözünme davranışı göstermeye başlamaktadır [65,66].

Hegzagonal kristal yapıya sahip olan hidroksiapatit, gözeneneksiz yapıda 3,16 g/cm^3 yoğunluğa sahipken, yaklaşık 500-600 HV mikro sertliğe, 100-200 MPa arasında bir basma mukavemetine sahiptir. Bileşimi bakımından ele alındığında, kalsiyum ve fosfor yüzdelerinin kemik bileşimine yakın olması kemiğe yoğunluğunu ve mukavemetini verenin hidroksiapatit olduğunu göstermektedir [68].

Tablo 2.3. Diş minesi, Kemik ve Hidroksiapatit kimyasal bileşimleri [66].

Bileşenler (%)	**Diş Minesi**	**Kemik**	**Hidroksiapatit**
Kalsiyum, Ca	36	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	Oldukça az
Potasyum, K	0,08	0,03	Oldukça az
Magnezyum, Mg	0,44	0,55	Oldukça az
Karbonat, CO_3	3,2	5,8	Yok
Flor, F	0,01	0,02	Yok



Şekil 2.8. Vücut kemiğinin makro ölçekten mikro ölçeğe şematik gösterimi [13,67].

Hidroksiapatit sahip olduğu mekanik özellikler nedeniyle tek başına kullanılmak yerine kaplama malzemesi olarak tercih edilmektedir. Biyoaktif yapısı nedeniyle implant malzeme yüzeyinin, kemik dokuya daha iyi tutunmasını sağladığı için vücudun implant malzemeye vereceği tepkiyi stabilize etmektedir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Altlık Malzeme

Bu çalışmada altlık malzeme olarak, laboratuvarımızda bulunan haddelenmiş 25 mm x 25 mm x 3 mm ölçülerine sahip Ti6Al4V levhaları kullanılmıştır. Optik emisyon spektrometresinde tespit edilen kimyasal kompozisyon Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Ti6Al4V kimyasal kompozisyonu.

%Al	%V	%Si	%Mn	%Fe	%Ti
5,68	4,09	0,019	0,015	0,053	90

3.1.1. Metalografi işlemi

Numuneler, anodizasyon işleminden önce, yüzey temizliğini sağlamak adına hazırlanmıştır. Sırasıyla 320, 600, 1000, 1200 kademelerinde zımparalandıktan sonra sırasıyla 9 μm, 6 μm, 3 μm'luk elmas pastalarla parlatılmıştır. Parlatılmış numunelerin yanı sıra sadece 1000'lik zımpara uygulanmış numune de hazırlanarak, yüzey pürüzlülüğünün yanı sıra anodizasyon sonrası oluşturulacak oksit tabakasının tutunmaya olan etkisi incelenmek istenmiştir.

3.1.2. Numune kodları

Bu çalışmada anodizasyon işlemi iki farklı çözelti içerisinde, üç farklı gerilim ve üç farklı zaman parametresi ile uygulanmıştır. Anodizasyonun etkisini görmek amacıyla kaplama işlemi için tek bir gerilim, tek bir zaman ve sinterleme için tek bir sıcaklık parametresi kullanılmıştır. Bu yüzden numune kodlamaları anodizasyon parametreleri üzerinden gerçekleştirilmiştir. Tablo 3.2'de tanımlanan kodların ilk iki hanesi uygulama gerilimini, 3. ve 4. haneler uygulama zamanını dakika cinsinden, ve son hane ise uygulama yapılan çözeltiyi ifade etmektedir.

Bunların yanı sıra R ve 1000Z şeklinde 2 tane referans numune kodu daha tanımlanmıştır. R olarak tanımlanmış referas numune, sadece parlatma işlemine tabi tutulmuştur. 1000Z olarak tanımlanmış referans numune ise 1000'lik zımparalama işlemi uygulanmıştır. Böylece hem yüzey pürüzlülüğünün, hem anodizasyon sonrası oluşacak oksit tabakasının yüzey tutunma becerisine olacak katkısı incelenmiştir.

Tablo 3.2. Numune kodları

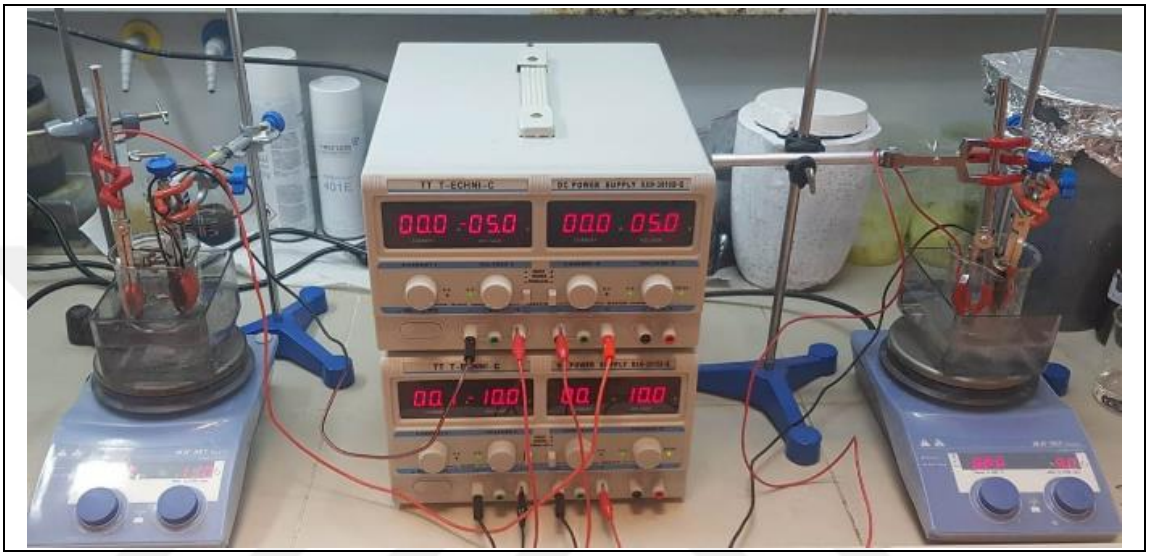
Çözelti A işlemli	**Çözelti B işlemli**
0530X	0530SH
0560X	0560SH
0590X	0590SH
1030X	1030SH
1060X	1060SH
1090X	1090SH
2030X	2030SH
2060X	2060SH
2090X	2090SH

3.2. Anodizasyon Çalışması

Anodizasyon çalışması 5 V, 10 V, 20 V olmak üzere üç farklı potansiyel gerilimde ve 30 dk, 60 dk, 90 dk olmak üzere üç farklı sürede uygulanmıştır. Anodizasyon işlemi, Şekil 3.1'de görüldüğü gibi, voltaj kontrollü bir DC güç ünitesi (TT Technich RXN-3010D-II) kullanarak iki farklı çözelti içerisinde, her bir numune için oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Kullanılan çözeltilerden biri, Çözelti A olarak isimlendirilmiş alkali hidrojen peroksit çözeltisidir. Çözelti A; 1 M H_2O_2 ve 0.5 M NaOH'un saf su içerisinde manyetik karıştırıcı

yardımıyla çözündürülmesiyle oluşturulmuştur. Çözelti B; 5 M NaOH'un saf su içerisinde manyetik karıştırıcı yardımıyla çözündürülmesi ile oluşturulmuştur. Tablo 3.3'te çözeltilere dair bilgiler paylaşılmıştır.



Şekil 3.1. Anodizasyon gerçekleştirilen düzenek.

Tablo 3.3. Anodizasyon işlemi yapılan elektrolit çözeltileri

Çözelti A	Çözelti B
1 M H_2O_2 + 0.5 M NaOH	5 M NaOH
Saf Su	Saf Su
pH= 11.5	pH= 13.5

Anodizasyon işlemini gerçekleştirmek için Ti6Al4V numunesi anot tarafa (+) bağlanırken paslanmaz çelik katot (-) tarafa bağlanmıştır. İşlem gerçekleştirilirken manyetik karıştırıcı düşük karıştırma hızlarında çalıştırılmaya devam edilmiştir. Her bir anodizasyon işlemi için yeni bir çözelti hazırlanmıştır. Çözelti A ile anodize edilmiş numune örnekleri Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Çözelti A içerisinde anodize edilmiş bazı numune örnekleri

3.2.1. Anodize edilmiş numunelerin yüzey pürüzlülüğü testi

Anodizasyon işlemine tutulmuş numunelerin yüzey pürüzlülüğünü ölçmek adına, Kocaeli Üniversitesi Uzay ve Havacılık Fakültesi laboratuvarlarında bulunan Nanovea PS50 cihazı kullanılmıştır.

Anodize edilmiş her bir numunenin yanı sıra parlatılmış olan R ve zımparalanmış olan 1000Z numunelerine de pürüzlülük testi uygulanmıştır. Yüzey pürüzlülüğü testleri, anodizasyon sırasında 5 V potansiyel gerilim uygulanan numuneler dışında tüm numunelere uygulanmıştır. SEM incelemeleri sonrası 5 V potansiyel gerilim ile uygulama yapılan numunelerde yüzeyde neredeyse oksit tabakasının oluşmadığı, sadece 0590X ve 0590SH'da ufak oluşumların meydana geldiği görülmüştür.

3.2.2. Anodize edilmiş numunelerin XRD testi

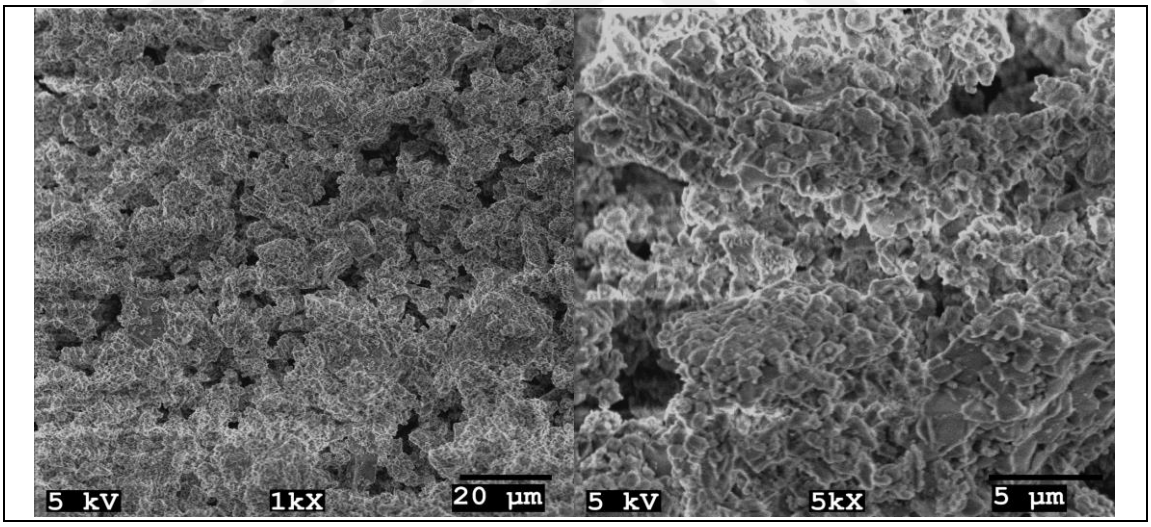
Anodize edilmiş numunelerin XRD testi, Rigaku Dmax 2200 Difraktometre cihazında, dalga boyu λ= 1,54060 Å olan Cu Kα ışıması kullanılarak 2θ=10-90° arasında oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. XRD testi sonrası elde edilen veriler Crystal Impact-Match 3 programı yardımıyla işlenmiştir. Match 3 programı ile yapılan XRD analizlerinde fazların varlığı tespit edilmek istenmiştir. Programın, faz miktarı ile ilgili yapılan analizleri sağlıklı sonuç vermemiştir. Bu yüzden, faz miktarları ile ilgili verilen veriler dikkate alınmamalıdır.

3.2.3. Anodize edilmiş numunelerin SEM görüntülemesi

Anodizasyona uğramış numunelerin SEM görüntü analizleri JEOL JSM-6060 marka taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir.

3.3. Elektroforetik Kaplama Çalışması

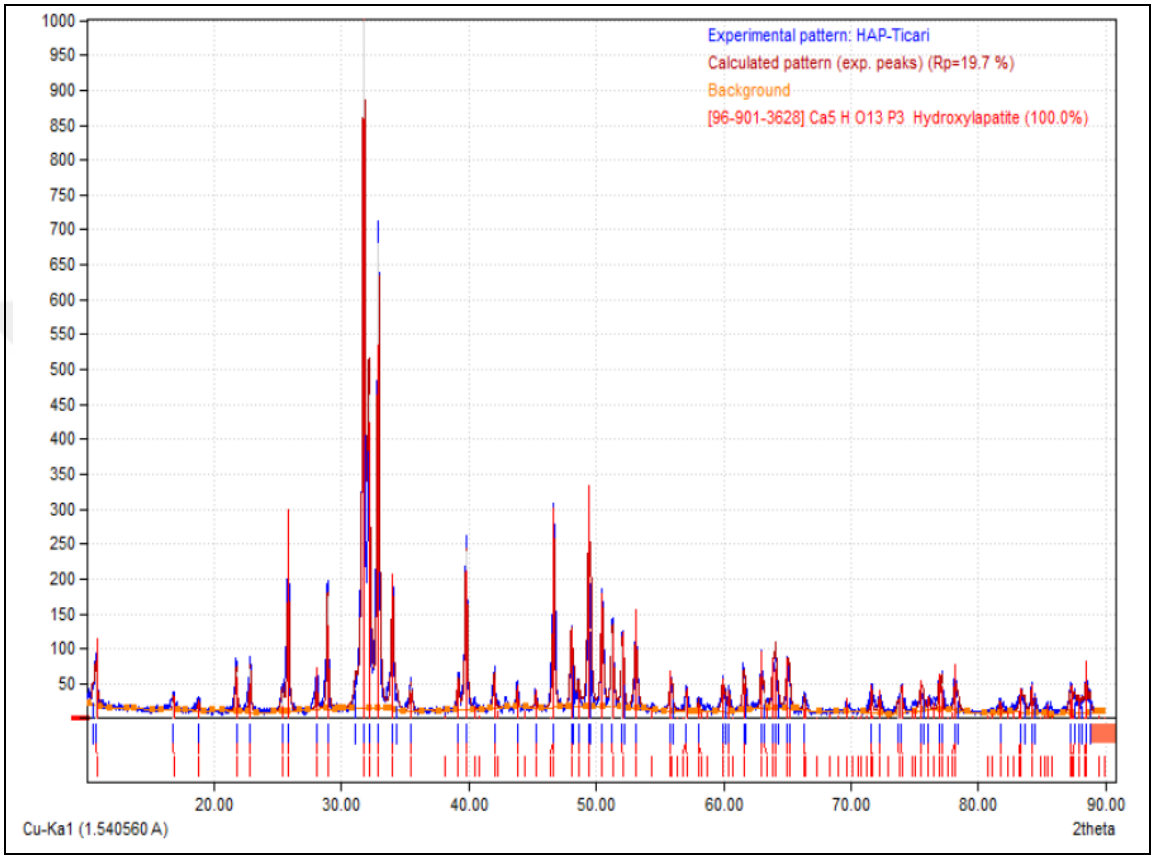
Elektroforetik kaplama çalışması, anodize edilmiş, parlatılmış ve zımparalanmış numunelere 20 V – 5 dk olmak üzere tek parametrede uygulanmıştır. Sinterleme işemi 800°C'de 1 saat boyunca He atmosferinde yapılmıştır. Sinterleme işleminden sonar numuneler fırında soğumaya bırakılmıştır. Kaplama için tercih edilen hidroksiapatit kaplama tozu %99 ticari saflıkta olup, tedariği yurtdışındaki bir firmadan sağlanmıştır. Sırasıyla, Şekil 3.3 ve 3.4'te kullanılan tozun SEM görüntülemesi ve XRD analizi verilmiştir.



Şekil 3.3. Ticari HAp tozu SEM görüntülemesi.

Kaplama için hidroksiapatit çözeltisi, %1'lik olacak şekilde 100 ml ethanol içerisine 1 gr hidroksiapatit tozu ilave edilerek ve kademeli şekilde karıştırılarak hazırlanmıştır. Karıştırma kademeleri sırasıyla; 30 dk manyetik karıştırma, 30 dk ultrasonik karıştırma, 30 dk bekleme ve 30 dk ultrasonik karıştırma şeklindedir. Karıştırma adımlarının sıklığı partikülleri tam anlamıyla yapıda dağıtmak içindir. Son karıştırmadan önce 30 dk'lık

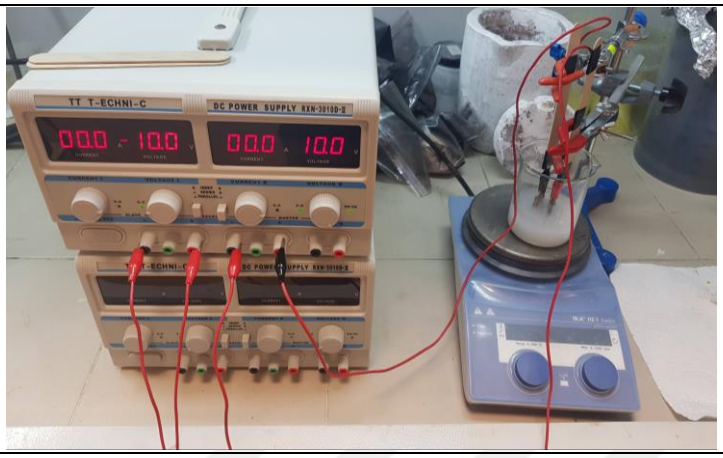
bekleme işlemi, sedimentasyon yoluyla büyük, aglomera olmuş partiküllerin çökmesini sağlayarak elimine etmektir.



Şekil 3.4. Ticari HAp tozu XRD analiz sonuçları.

Karıştırma sonlandıktan sonra süspansiyonun pH değerleri kontrol edilmiştir. HNO_3 ilavesi ile pH seviyesi 2.5 - 3.5 değerleri arasında tutulmuştur [36,65,69]. İlk kontrol sonrası elde edilen 5.5 - 7.5 gibi değerlerde birikmenin yeterli düzeyde sağlanmadığı görülmüştür.

Kaplama süspansiyonu hazırlandıktan sonra Şekil 3.5'te örneği gösterilen düzenekte biriktirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Kaplanmak istenen numune Ti6Al4V katot (-), paslanmaz çelik anot (+) tarafa bağlanmış ve 20V'luk gerilim 5 dakika boyunca uygulanmıştır. Kaplama sonrası numuneler kurumaya bırakılmıştır. Kaplama yapılmış numune örnekleri Şekil 3.6'da örneklendirilmiştir.



Şekil 3.5. Elektroforetik Biriktirme deney düzeneği.



Şekil 3.6. Elektroforetik biriktirme yapılmış numune örnekleri.



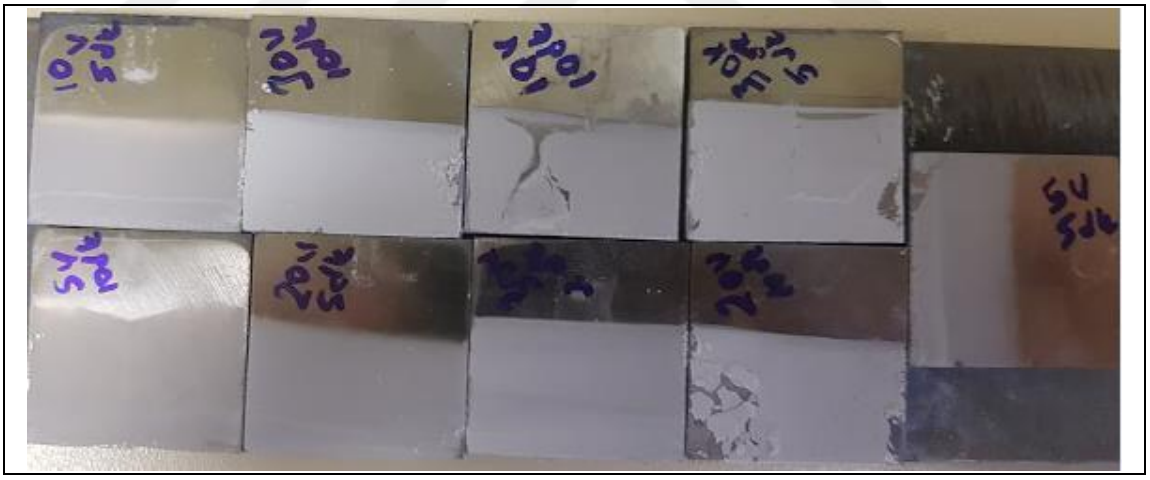
Şekil 3.7. Sinterleme sonrası numune örnekleri.

Kaplama sonrası sinterleme işlemi 10°C/dk ısıtma hızıyla 800°C'de 1 saat boyunca He atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Soğutma işlemi fırında gerçekleştirilmiştir. Sinterleme işlemi için Protherm marka fırın kullanılmıştır. Sinterleme yapılmış numune örnekleri Şekil 3.7'de verilmiştir.

3.3.1. Elektroforetik kaplama parametreleri seçimi için yapılan ön çalışmalar

Bu çalışmada anodizasyon işleminin, kaplama ile altlık malzeme arayüzeyindeki ilişkiyi nasıl etkilediği incelenmek istendiği için elektroforetik biriktirme işlemi ve ardından yapılan sinterleme işlemi için tek bir parametre seçilerek, anodize edilmiş numunelere uygulanmıştır. Bu kaplama parametresinin seçimi için bir takım ön çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Uygun gerilim ve süreyi seçmek adına, Ti-6Al-4V numunelerine; 5V-5dk, 5V-10dk, 10V-5dk, 10V-10dk, 20V-5dk, 20V-10dk, 30V-2dk, 30V-5dk ve 30V-10 dk gibi çeşitli parametrelerle elektroforetik biriktirme işlemi uygulanmış, ardından 600°C'de, 10°C/dk ısıtma hızında, 1 saat boyunca, He atmosferinde sinterleme işlemi uygulanmıştır. Soğutma işlemi fırında gerçekleştirilmiştir. Sadece EPD işlemi gerçekleştirilmiş numune görüntüleri şekil 3.8'de verilmiştir.

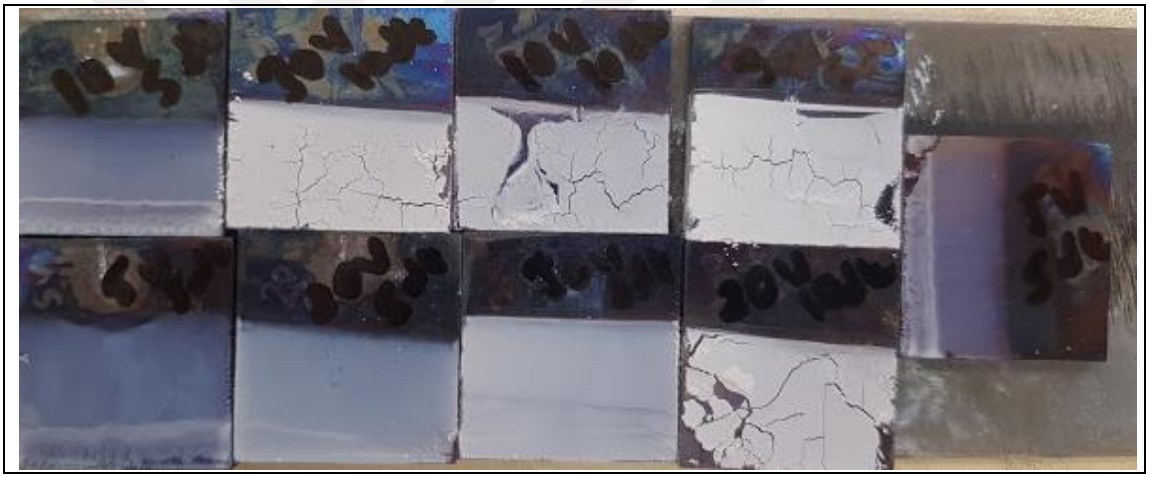


Şekil 3.8. Çeşitli gerilim ve sürelerde uygulanmış elektroforetik biriktirme yapılmış numune örnekleri.

Sinterleme sonrası yapılan görsel incelemelerde; 10V-10dk, 20V-10dk, 30V-10dk ve 30V-5dk parametrelerinin uygulandığı numunelerde, Şekil 3.9'da görüldüğü gibi kaplamada çatlamalar olduğu görülmüştür. Yapısı gereği gözenekli bir kaplama türü olan elektroforetik biriktirme işleminde kaplama kalınlığının, partiküllerin tutunabileceğinden daha fazla olması ndeniyle bazı numunelerde dağılmalar görülmüştür. 5V-5 dk, 5V-10dk, 10V-5dk biriktirme yapılan numunelerde istenen film kalınlığına ulaşılamamasının yanı

sıra, 30V-2 dk'de film tabakasının dökülmeye başladığı görülmüştür. 20V-5 dk bu adaylar arasında kaplama bütünlüğünü koruyan tek aday olmuştur ancak bu deneme sonrasında, Şekil 3.9'da görüldüğü gibi, sinterleme sıcaklığı için seçilen 600°C'nin hidroksiapatit kaplamayı yeterince yoğunlaştırmadığı görülmüştür. Bu nedenle 700°C, 800°C ve 900°C'de sinterleme sıcaklığının tespiti için yeni denemeler gerçekleştirilmiştir.

Sinterleme sıcaklığının tespiti için 1000'lik zımpara yapılmış Ti6Al4V numuneleri 20V-5 dk'de elektroforetik biriktirme işlemine tabi tutulduktan sonra sırasıyla 700°C, 800°C ve 900°C'de 10°C/dk ısıtma hızında He atmosferinde sinterlenmiş ve fırında soğumaya bırakılmıştır.

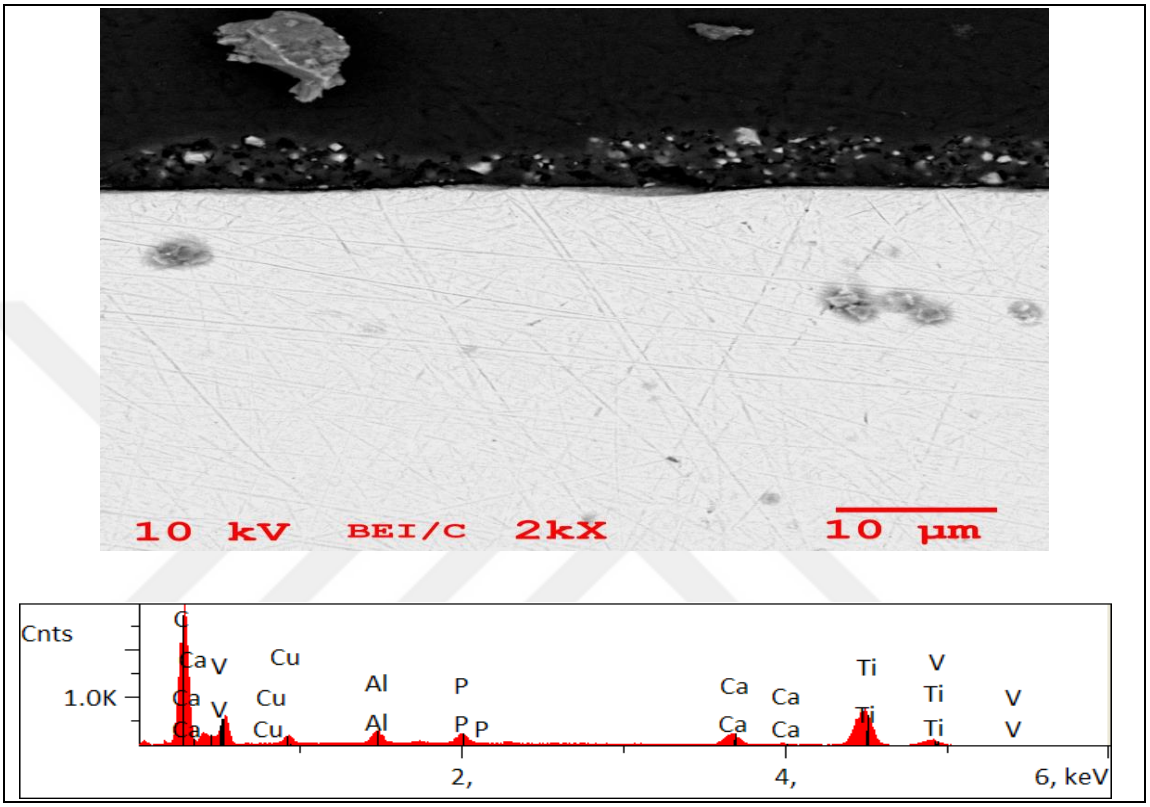


Şekil 3.9. Çeşitli parametrelerde biriktirme yapılmış numunelerin 600°C'de yapılan sinterleme sonrası görüntüsü.

Sinterleme işleminden sonra bakalite alınan numuneler, SEM'de incelemek üzere metalografi işlemi başlığı altında belirtilen yollar izlenerek kesitleri hazırlanmıştır. Materyal kontrastlama yoluyla elde edilen SEM görüntüleri ve EDS analizleri aşağıda verilmiştir. EDS analizlerinde göze çarpan Cu varlığı sputterlama işleminden kaynaklanmaktadır.

Şekil 3.10 incelendiğinde, 700°C'de işleme tutulmuş numunede kaplama tabakası neredeyse yok denecek kadar az olduğu görülmüştür. Metalografi işlemi sırasında da kaplamadan bir takım kopmalar olduğu gözardı edilmemelidir. EDS analizi de yapılan

numunede hidroksiapatit varlığı göze çarpmaktadır ancak arzu edilen kaplama yoğunluğuna 700°C'de erişilememiştir.

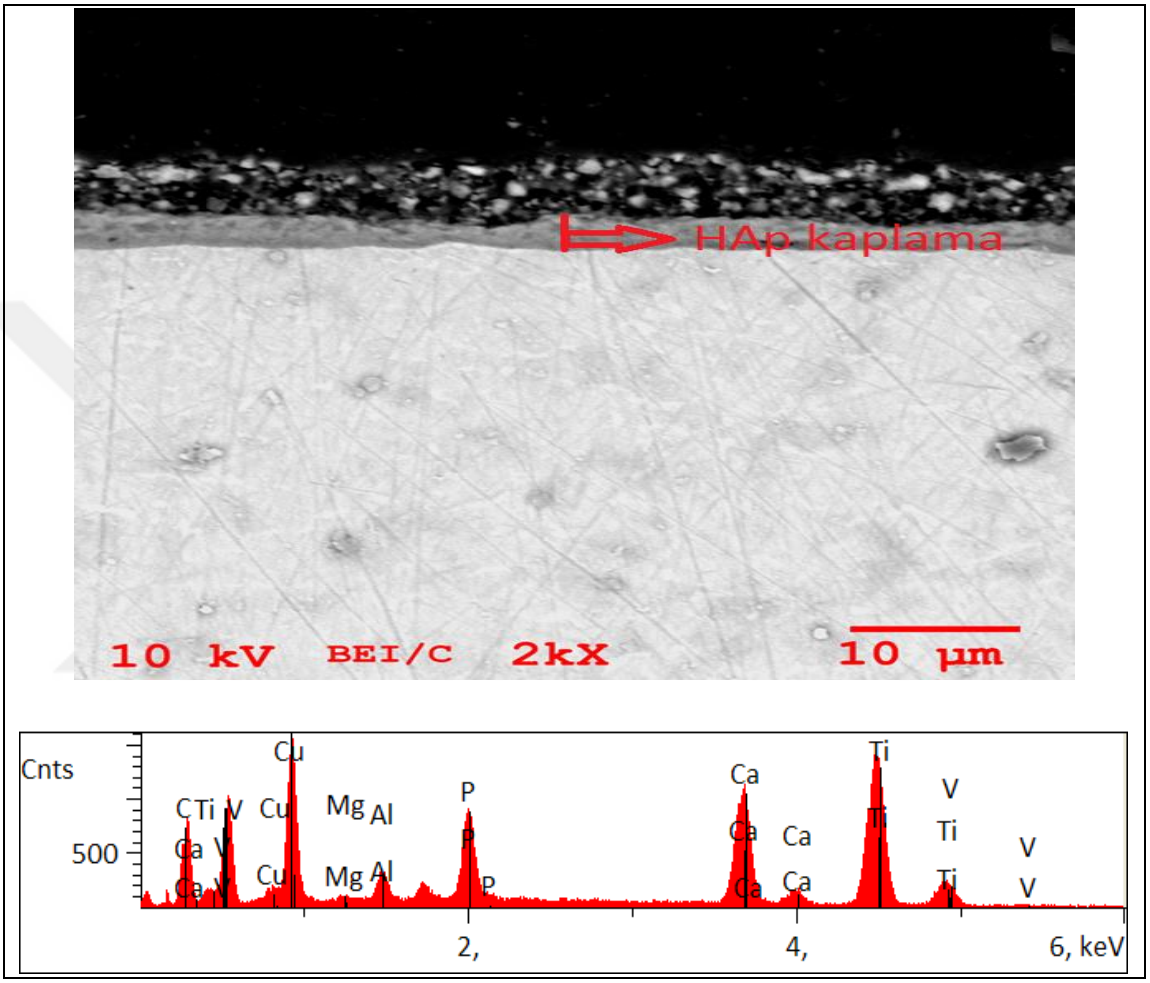


Şekil 3.10. 700°C'de sinterlenen numunenin SEM materyal kontrast görüntüsü ve EDS analizi.

Şekil 3.11 incelendiğinde, 800°C'de sinterleme işlemi uygulanmış numunede kaplama tabakası bariz bir şekilde gözükmektedir. Metalografi sırasında da dökülmeler olmaması, istediğimiz yoğunlukta bir kaplama elde ettiğimizi göstermektedir. EDS analizi de hidroksiapatit varlığını kanıtlar niteliktedir.

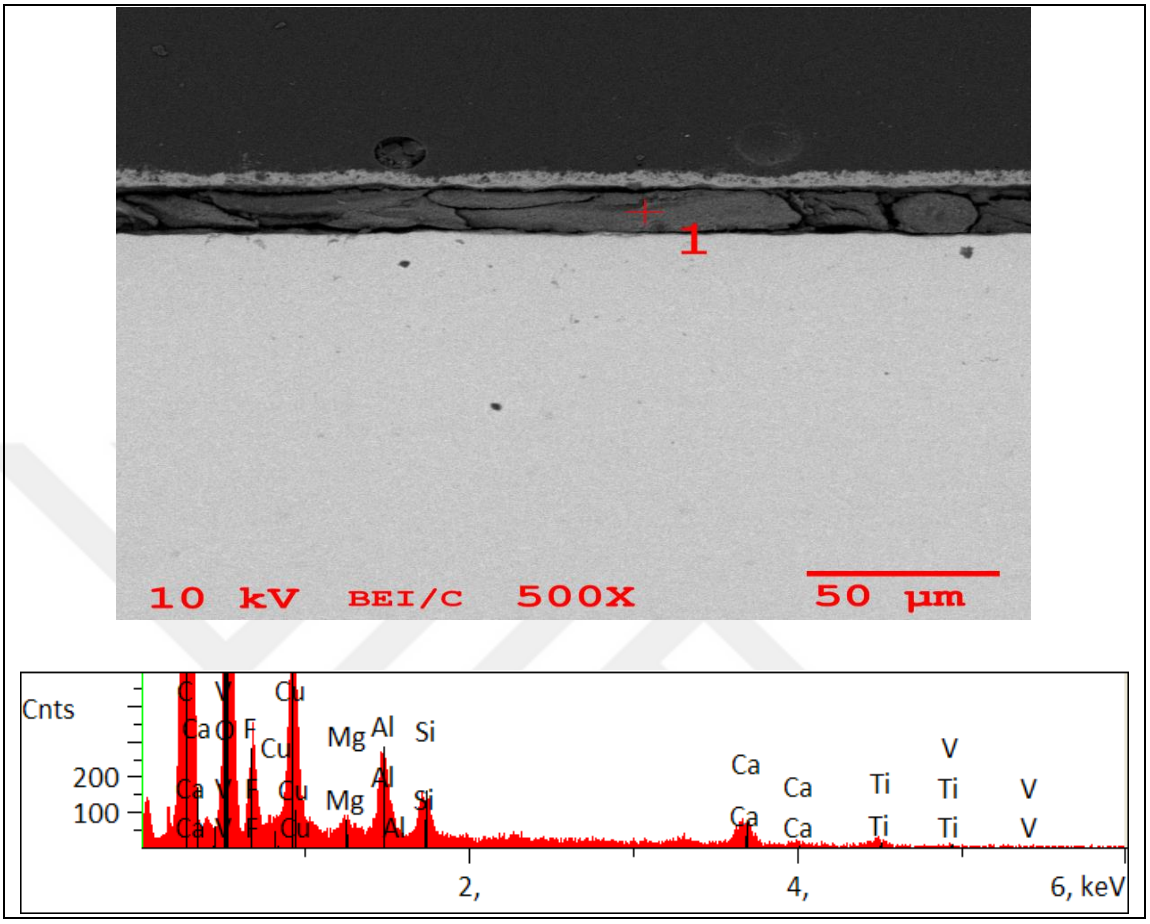
Şekil 3.12 incelendiğinde, 900°C'de sinterleme işlemine tutulan numunede, bir kaplama varlığından söz etmek mümkündür ancak bu kaplamanın bütünlüğüyle ilgili soru işaretleri vardır. 900°C'de hidroksiapatit kaplamanın gevrekleştiğini söylemek yanlış olmayacaktır. Metalografi işlemi sırasında yüzeyden kalkan partiküllerin, tekrar kaplama ile temasa girmesi, kaplama tabakasının dağılmasına yol açmıştır. Bu dağılmalar, kaplama

tabakasının istediğimiz yoğunlukta olmadığının göstergesidir. SEM görüntüleme analizleri sonucunda 800°C'de, en yoğun kaplama tabakasına ulaşıldığı görülmüştür.



Şekil 3.11. 800°C'de sinterlenen numunenin SEM materyal kontrast görüntüsü ve EDS analizi.

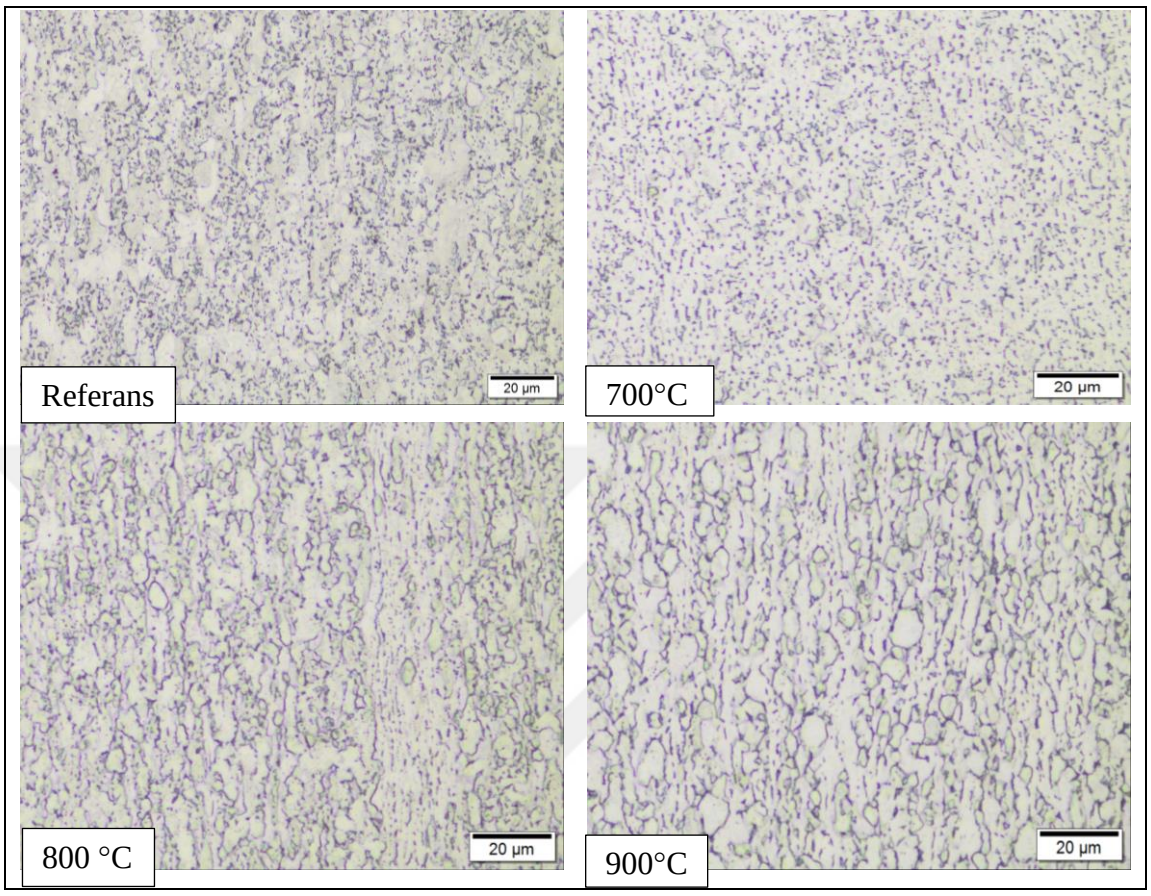
Sinterleme sıcaklığının 800°C olarak tercih edilmesinin altlık malzememiz olan Ti6Al4V'un metalurjik yapısında ne tür değişimlere yol açacağını görmek adına ısıl işlem uygulanmamış referans numune ve 700°C, 800°C, 900°C'de sinterleme işlemi uyguladığımız numuneler üzerinde sertlik testi ve optik mikroskop incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Optik mikroskopta görüntüleme yapmak adına numuneler Kroll çözeltisi içerisinde dağlanmıştır.



Şekil 3.12. 900°C'de sinterlenen numunenin SEM materyal kontrast görüntüsü ve EDS analizi.

Tablo 3.4'te 5 kgf altında 10 saniye boyunca sertlik testine tabi tutulmuş numunelerin sertlik değerleri karşılaştırılmıştır. 700°C'de yaşanan sertlik düşünün sebebi olarak, geçmişinde haddeleme olan numunemizin, ulaşılan sıcaklıkta dislokasyon serbestleşmesi yaşaması nedeniyle sertlikte referans numuneye kıyasla çok daha düşük bir performans sergilediği düşünülmektedir.

Şekil 3.13'de, 800°C'de sinterleme işlemine tabi tutulan numunede yeni tane oluşumları göze çarpmaktadır. Bu oluşan yeni yapının, eşeksenli α taneleri ve taneleararası β yapılarından oluşmaktadır. Oluşan bu yeni tane yapısı nedeniyle sertlikte artış yaşandığı düşünülmektedir. 900°C'de yaşanan artış, 800°C'deki mekanizma ile benzerlik göstermektedir ancak 800°C'ye oranla daha düşük sertlik değerlerine sahip olmasının nedeni, oluşan tanelerin kabalaşmaya gitmesidir.



Şekil 3.13. Sinterleme yapılmış numunelerin optik mikroskop görüntüsü.

Yapılan bu ön çalışmalar ışığında elektroforetik biriktirme parametresi olarak 20V – 5dk, sinterleme sıcaklığı olarak 800°C seçilmiştir.

Tablo 3.4. 5 kgf altında 10 saniye boyunca sertlik testine tutulmuş numunelerin sertlik değerlerinin karşılaştırılması.

Numune	**Sertlik (HV)**
Sinterleme yapılmamış, Referans Numune	321
700°C	302
800°C	378
900°C	357

3.3.2. Kaplanmış numunelerin XRD testi

Kaplanmış numunelerin XRD testi, Rigaku Dmax 2200 Difraktometre cihazında, dalga boyu λ= 1,54060 Å olan Cu Kα ışıması kullanılarak 2θ=10-90° arasında oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. XRD testi sonrası elde edilen veriler Crystal Impact-Match 3

programı yardımıyla işlenmiştir. Match 3 programı ile yapılan XRD analizlerinde fazların varlığı tespit edilmek istenmiştir. Programın, faz miktarı ile ilgili yapılan analizleri sağlıklı sonuç vermemiştir. Bu yüzden, faz miktarları ile ilgili verilen veriler dikkate alınmamalıdır.

3.3.3. Kaplanmış numunelerin SEM görüntülemesi

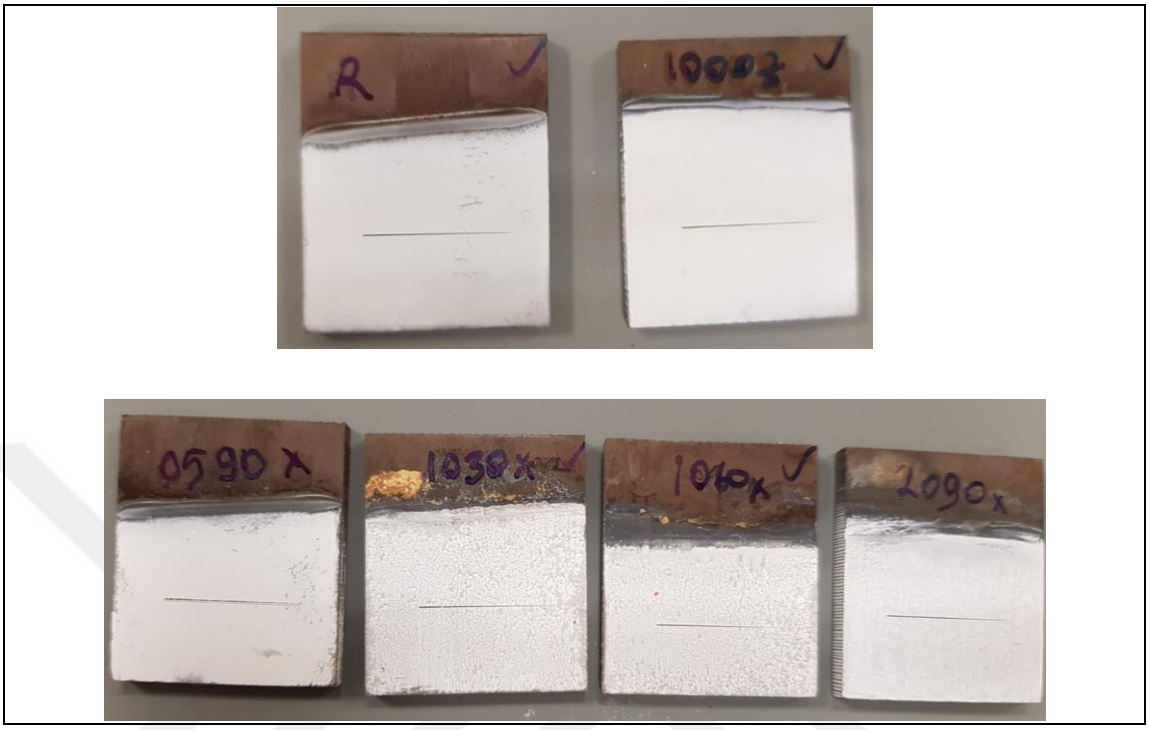
Kaplanmış numunelerin SEM görüntü analizleri JEOL JSM-6060 marka taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir. Çeşitli kontrastlar yardımı ile kaplama ve altlık malzeme arayüzey ilişkisi incelenmiştir.

3.3.4. Kaplanmış numunelerin çizik testi

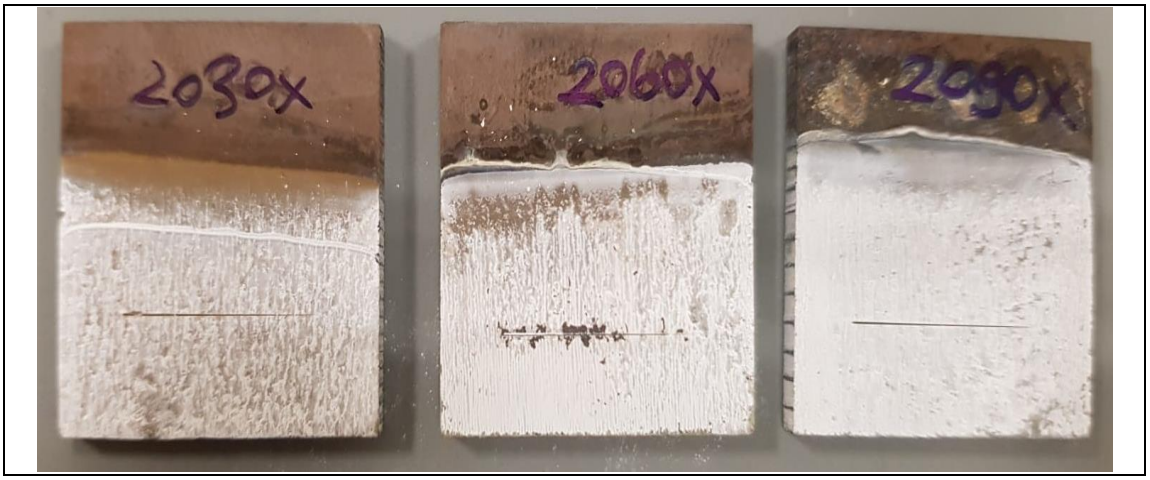
Kaplanmış numunelerin çizik testi, İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında, CSM Instruments Micro-Combi Tester cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Çizik testi, 0'dan başlayarak 30 N'a kadar artan yük altında, 10 N/dk uygulama hızında, 15 mm boyunca uygulanmıştır. Çizik oluşturma için 200 µm'luk Rockwell C elmas uç kullanılmıştır. Çiziklerin görüntüleme işlemi SEM görüntü analizi yoluyla gerçekleştirilmiştir.

Çizik testi sırasında kaplamaların akustik emisyon verileri de kayıt altına alınmıştır ancak EPD doğası gereği gözenekli bir kaplama olduğu için bu akustik emisyon verileri sağlıklı bir yorum yapma şansı vermemektedir. Bu yöntem daha kompakt kaplamalarda, kırılmanın nerden başladığını tespit etmek için kullanılmaktadır. Bu yüzden çizik testi analizleri sadece SEM görüntülemeleri üzerinden gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.14, Şekil 3.15 ve Şekil 3.16'da numunelerin çizik testi sonrası makro görüntüleri verilmiştir.

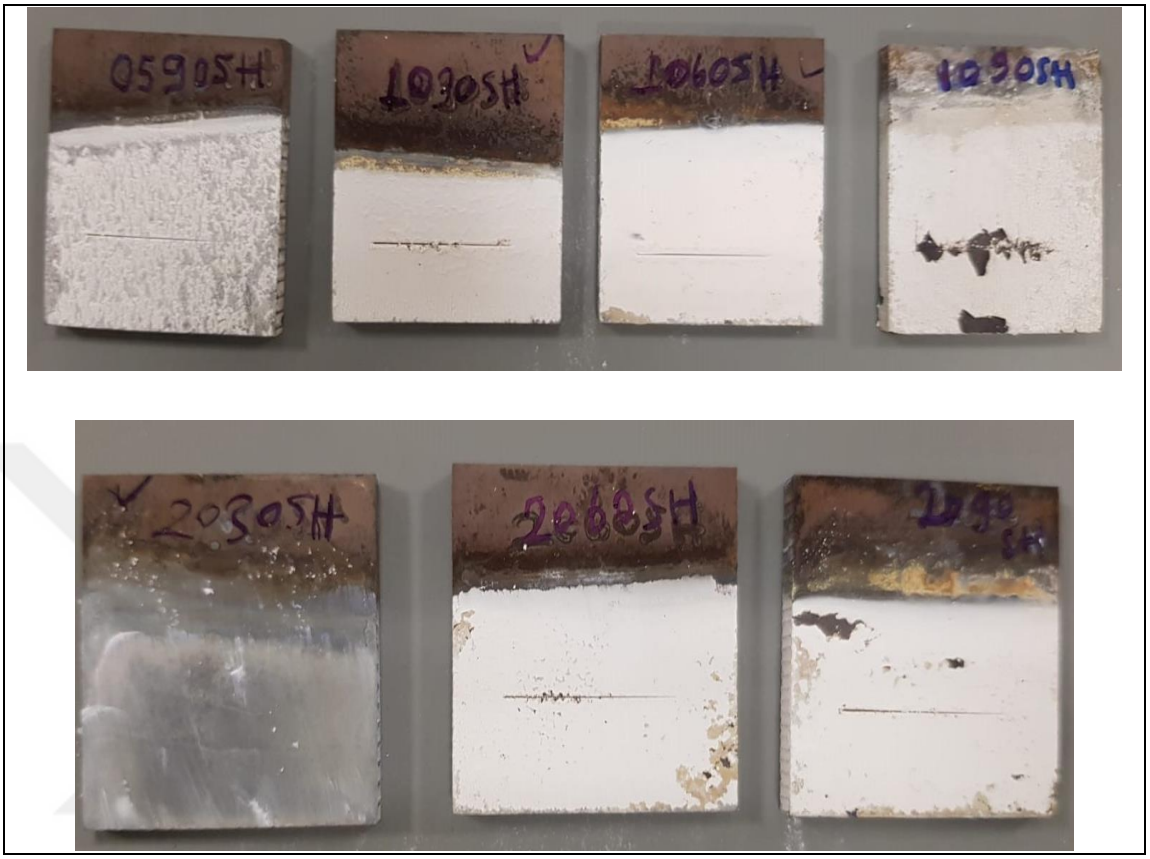
Makro görüntü incelemelerinde özellikle çözelti B ile anodize edilmiş numunelerde sinterleme sonrası dökülmeler görülmüştür. Çizik testi ile birlikte 1090SH gibi numunelerde bu dökülmelerin büyük parçalar halinde olduğu görülmektedir. 2030SH numunesine, sinterleme sonrası hidroksiapatit kaplamanın tamamen dökülmesi sebebiyle, herhangi bir çizik testi uygulaması yapılamamıştır.



Şekil 3.14. Çizik testi sonrası sırasıyla R, 1000Z, 0590X, 1030X, 1060X ve 1090X numunelerinin makro görüntüleri.



Şekil 3.15. Çizik testi sonrası sırasıyla 2030X, 2060X ve 2090X numuneleri makro görüntüleri.



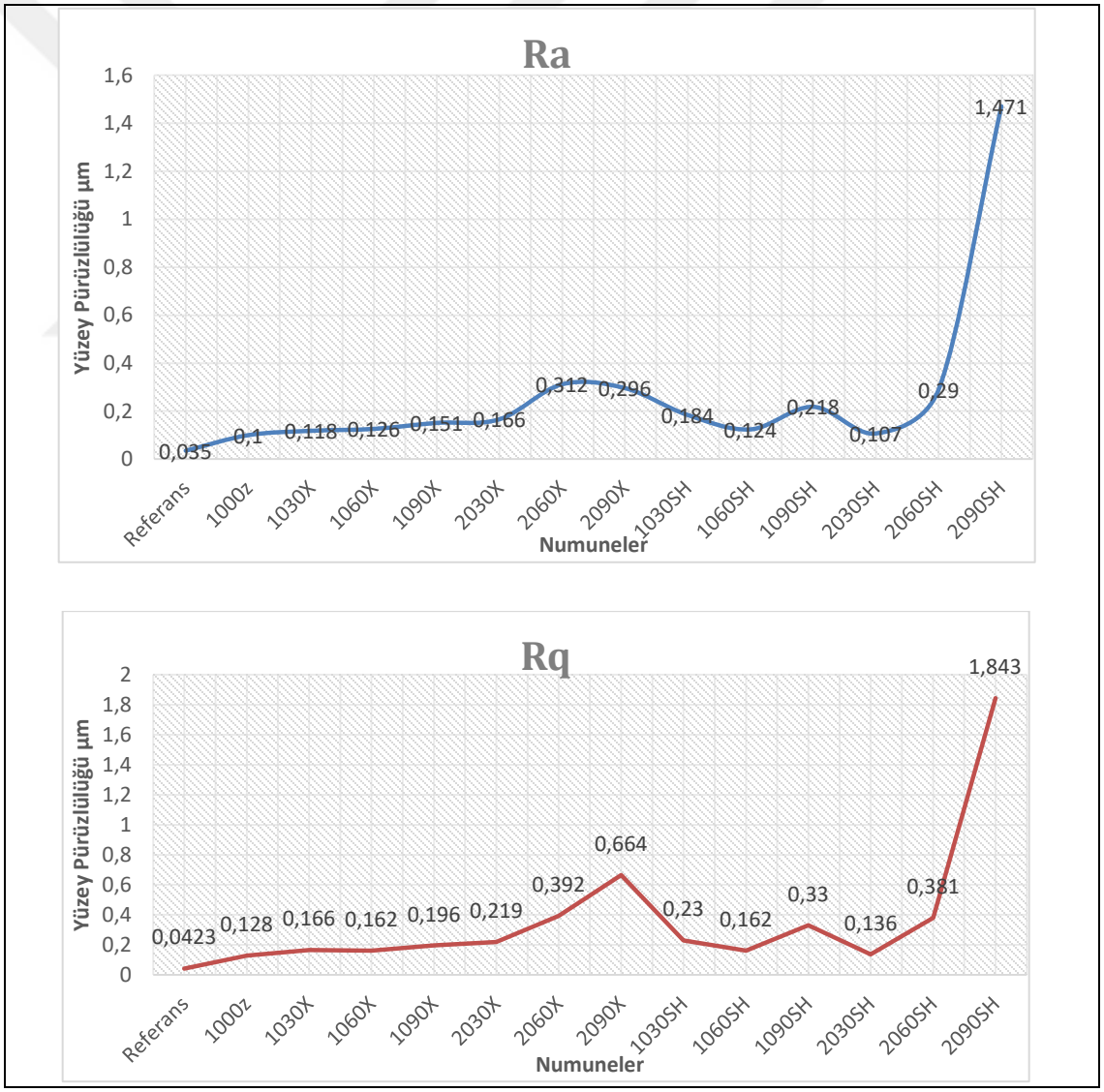
Şekil 3.16. Çizik testi sonrası sırasıyla 0590SH, 1030SH, 1060SH, 1090SH, 2030SH, 2060SH ve 2090SH numunelerinin makro görüntüleri.

Çizik testi analizi sırasında yaşanan bir arızadan dolayı SEM cihazı arızalanmıştır. Arıza nedeniyle çözelti B ile anodize edilmiş numunelerin çizik testi görüntülemeleri gerçekleştirilememiştir. Fakat makro incelemelerde görüldüğü üzere çözelti A ile anodize edilmiş numunelere oranla yüzeyden dökülmeler oldukça fazladır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Anodize Edilmiş Numunelerin Yüzey Pürüzlülüğü Analizi

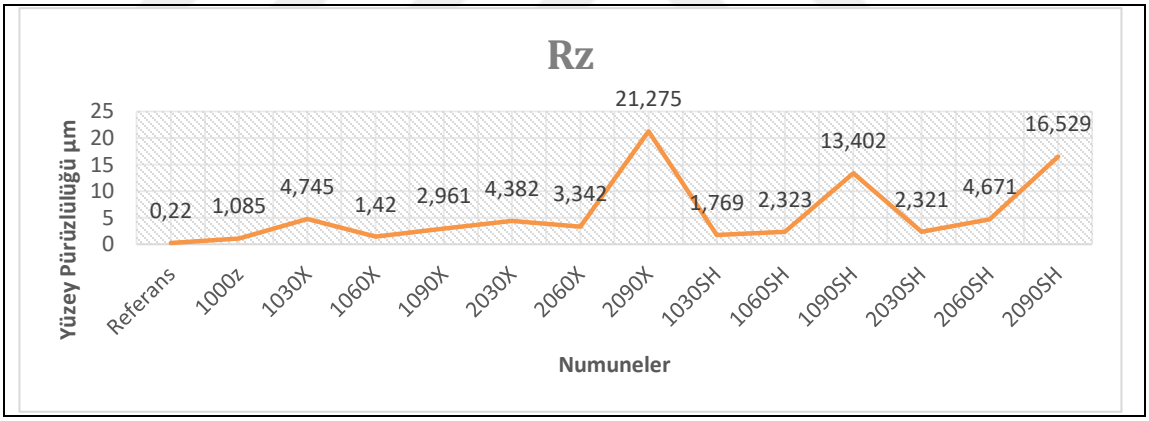
Anodizasyon sonrası ulaşılan yüzey pürüzlülük değerleri Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de grafikler eşliğinde karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.1. Yüzey pürüzlülüğü Ra ve Rq değerleri karşılaştırma.

Ra değeri yüzey pürüzlülüğün aritmetik ortalamasını verirken, Rq bu aritmetik ortalama sapmanın kareköküdür. Anodizasyona uğramış numunelerin Ra ve Rq değerleri karşılaştırıldığında, çözelti A ile anodizasyona uğrayan numuneler arasında en yüksek pürüzlülük değerine 2090X numunesinde ulaşılırken, çözelti B ile anodizasyona uğrayan numuneler arasında en yüksek pürüzlülük değerine 2090SH numunesinde ulaşılmıştır.

Çözelti A ile anodizasyona uğrayan numunelerde, potansiyel gerilim ve sürenin artmasına paralel olarak yüzey pürüzlülüğü değerlerinde de artış olduğu görülmektedir. 1030X, 1060X, 1090X numunelerinin Ra ve Rq değerleri incelendiğinde, uygulama süresinin pürüzlülük değeri üstünde afaki bir farklılık oluşturduğunu söylemek güç olacaktır ancak 2030X, 2060X, 2090X numuneleri incelendiğinde, uygulama süresiyle doğru orantılı olarak pürüzlülük değerinin arttığı görülmektedir. Artan potansiyel gerilim ve uygulama süresi ile birlikte yüzey daha pürüzlü hale gelmiştir.



Şekil 4.2. Yüzey pürüzlülüğü Rz değerleri karşılaştırma.

Çözelti B ile anodizasyona uğrayan numunelerde gerilim ve sürenin artmasıyla birlikte yüzey pürüzlülüğü değerlerinde dalgalanmalar olduğu görülmektedir. 10 V potansiyel gerilimi altında yapılan uygulamalarda yüzey püzülülüğü ve uygulama süresi arasında doğrusal bir ilişki kurulması oldukça zordur ancak 20 V potansiyel gerilim altında yapılan uygulamalarda uygulama süresine paralel olarak yüzey pürüzlülüğü değerlerinde artış saptanmıştır.

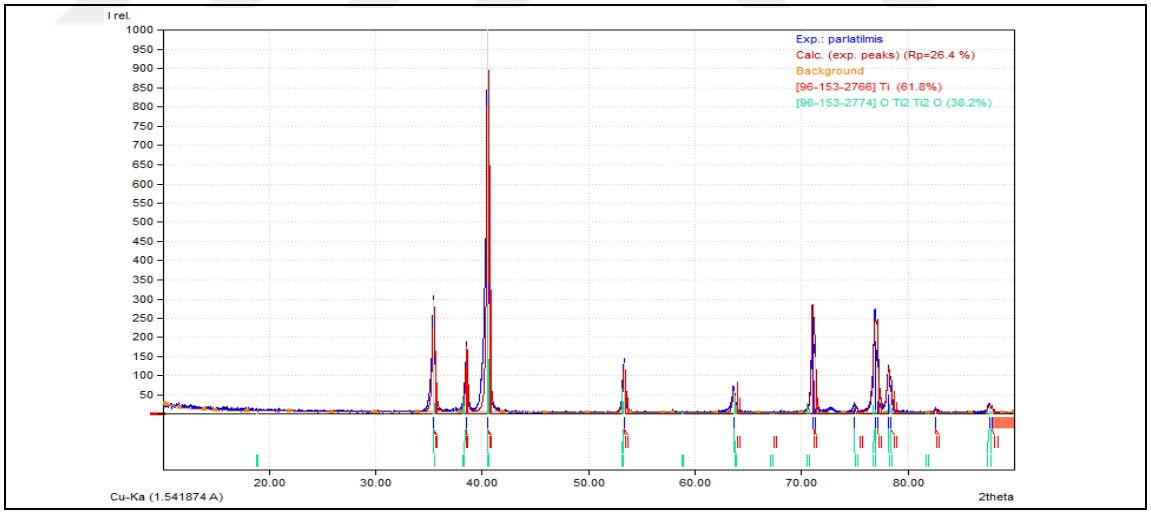
Rz değeri, en yüksek ve en alçak noktaların ortalamasını veren bir pürüzlülük değeridir. Bu değer yüzeyin topografik yapısıyla ilgili daha net bilgiler vermesi adına paylaşılmıştır.

2090X ve 2090SH numuneleri Ra ve Rq değerlerine paralellik göstererek en yüksek Rz değerine sahip numunelerdir. 1030X ve 1090SH numuneleri de Rz değerleri açısından ön plana çıkmaktadır.

4.2. Anodize Edilmiş Numunelerin XRD Analizi

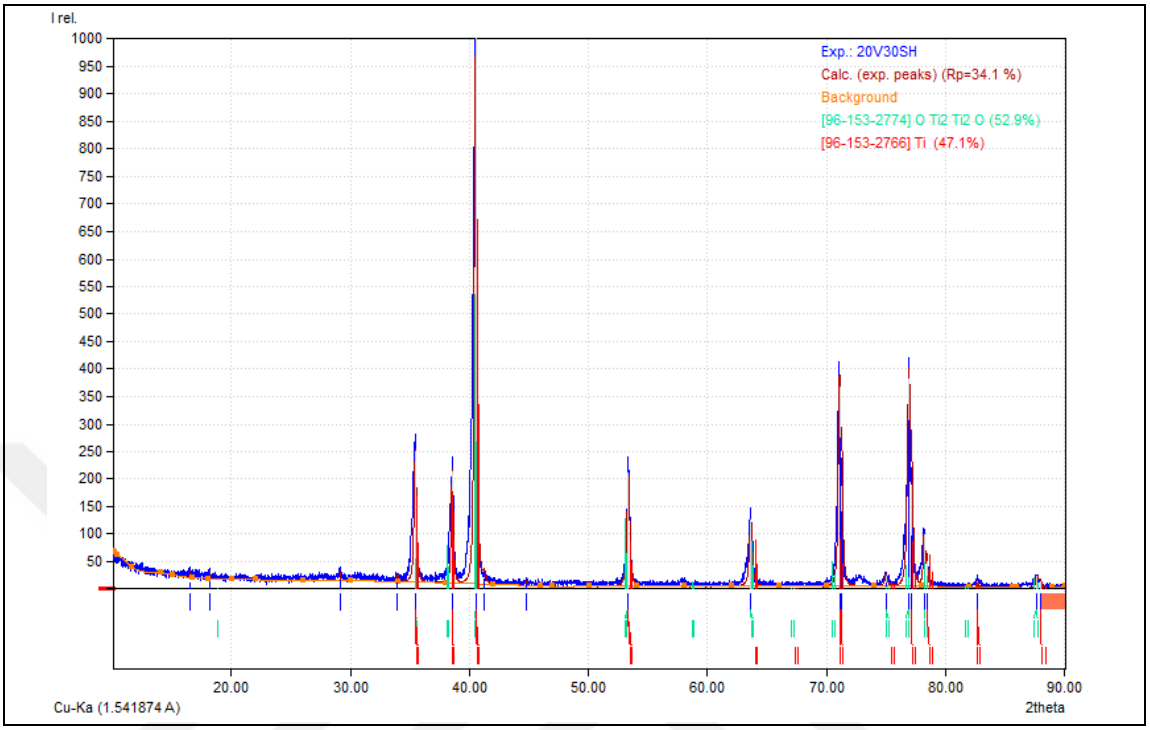
XRD verilerinin işlenmesi Crystal Impact-Match 3 programı ile gerçekleştirilmiştir. Program sisteme yüklenilen ham verileri kristalografi açık veritabanından elde edilen verilerle karşılaştırarak eşleştirmektedir. Match 3 programı ile elde edilen verilerle fazların varlığı tespit edilmek istenmiştir. Faz miktarları ile ilgili verilen veriler dikkate alınmamalıdır.

Elde edilen veriler incelendiğinde anodizasyonla beraber yüzeyde belirli miktarlarda titanyum oksit oluşumu gözlenirken, ortamda yeterli sıcaklığa ulaşılmaması nedeniyle yapının titanyum dioksite dönüşmediği görülmüştür.

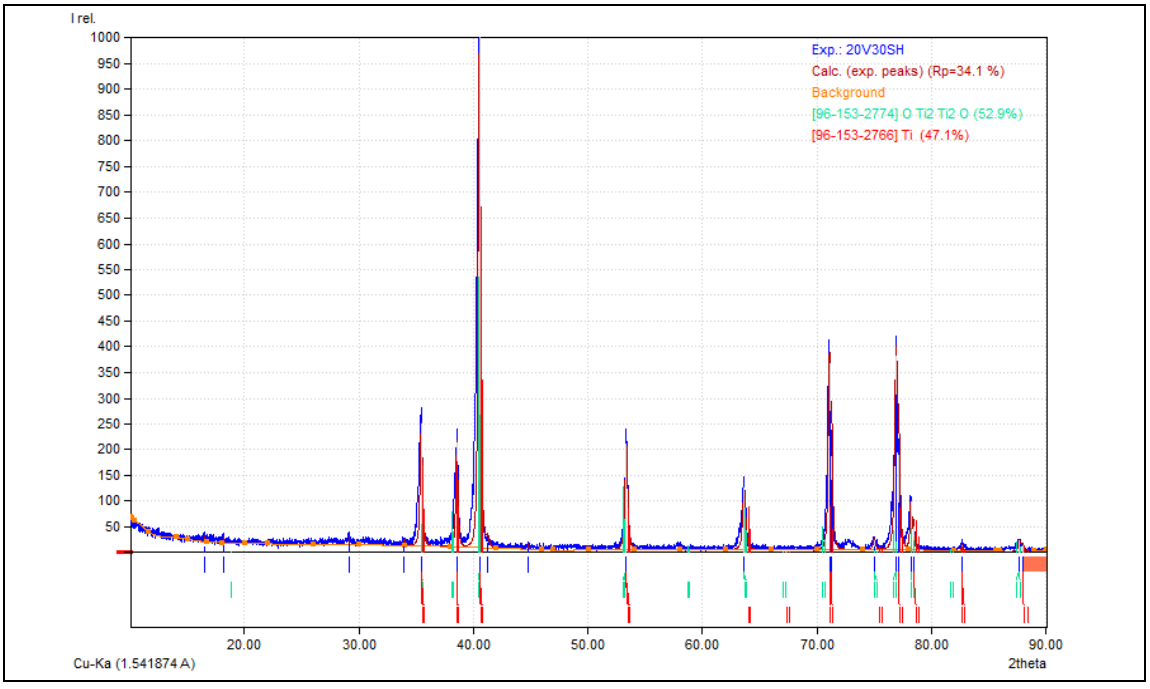


Şekil 4.3. Parlatılmış, herhangi bir anodizasyona uğramamış R numunesi XRD analizi.

Şekil 4.3'te bulunan XRD analizinde, parlatılmış numune üzerinde titanyum oksit varlığı görülmektedir. Bu titanyumun herhangi bir işleme tutulmadan dahi oluşturduğu pasif oksit tabakasıdır.



Şekil 4.4. 2060X numunesi, anodizasyon sonrası yapılmış XRD analizi.



Şekil 4.5. 2030SH numunesi, anodizasyon sonrası yapılmış XRD analizi.

Şekil 4.4 ve Şekil 4.5 incelendiğinde de yüzeyden titanyum oksit sinyali alınmaktadır. SEM görüntüleri ile karşılaştırma yapıldığında anodizasyon ile yüzeyde oksit tabaka oluşturulduğu tespit edilmiştir.

Burada bütün numunelere ait XRD verilerinin verilmemesinin nedeni, sonuçların birbirine paralel olmasıdır. Sinterleme sonrası gerçekleştirilen XRD verilerinde, çıkılan sıcaklıkla beraber titanyum oksit yapılarının, titanyum dioksit yapılarına dönüştüğü görülmüştür. Çizik testi sonrası başarılı tutunma göstermiş numunelerin XRD analizi kaplanmış numunelerin XRD analizi başlığı altında ayrıca incelenecektir.

4.3. Anodize Edilmiş Numunelerin SEM Görüntü Analizleri

SEM görüntülemeleri gerçekleştilen anodize edilmiş numunelerde, çözelti A ile anodize edilen numunelerde ağsı tabaka oluşumu gözlenirken, çözelti B ile anodize edilen numunelerde literatürde sodyum titanat nanofiberleri diye geçen yapıların filizlendiği görülmüştür.

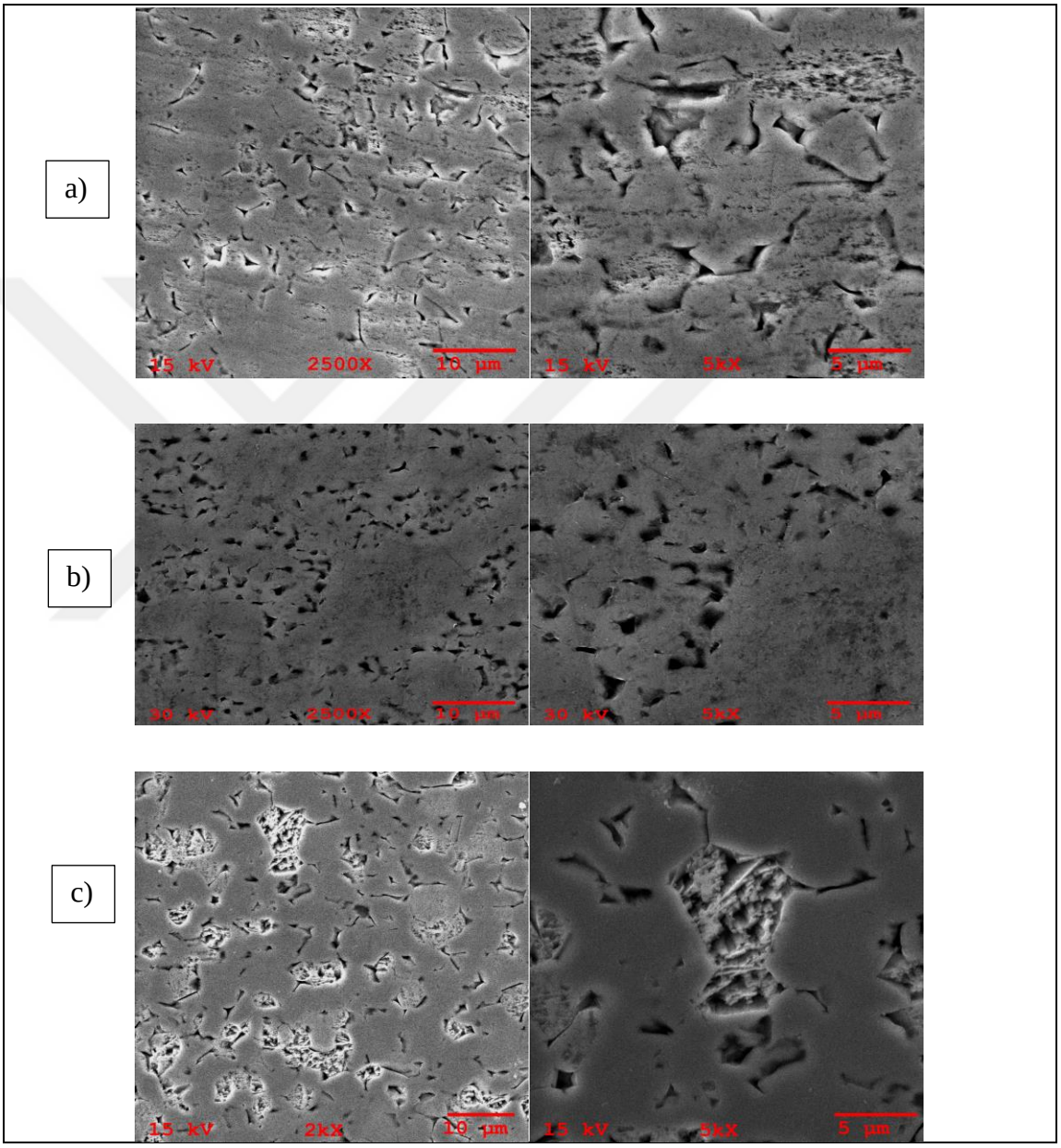
4.3.1. Çözelti A ile anodize edilen numunelerin SEM görüntü analizleri

Şekil 4.6'da 0530X, 0560X ve 0590X numunelerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntü incelemeleri yapıldığında, 30 ve 60 dakikada yüzeyde gözle görülür bir değişim gözükmezken, 90 dakikada gerçekleştirilen işlemlerde ağsı tabakanın oluşmaya başladığına dair işaretler bulunmaktadır.

Şekil 4.7'de SEM görüntüleri verilen 1030X, 1060X ve 1090X numuneleri incelendiğinde, oluşan ağsı tabakanın artan süreyle birlikte derinleştiği ve çapının genişlediği görülmüştür. 30 dakikalık uygulamada oluşmaya başlayan yapının artan süreyle birlikte ağsı yapıya evrildiği görülmektedir. 5 V ile yapılan anodizasyon uygulaması ile kıyaslanınca, 10 V ile yapılan uygulamalar, nanoboyutta ağsı tabaka yapısının ortaya çıkmasını sağlamıştır.

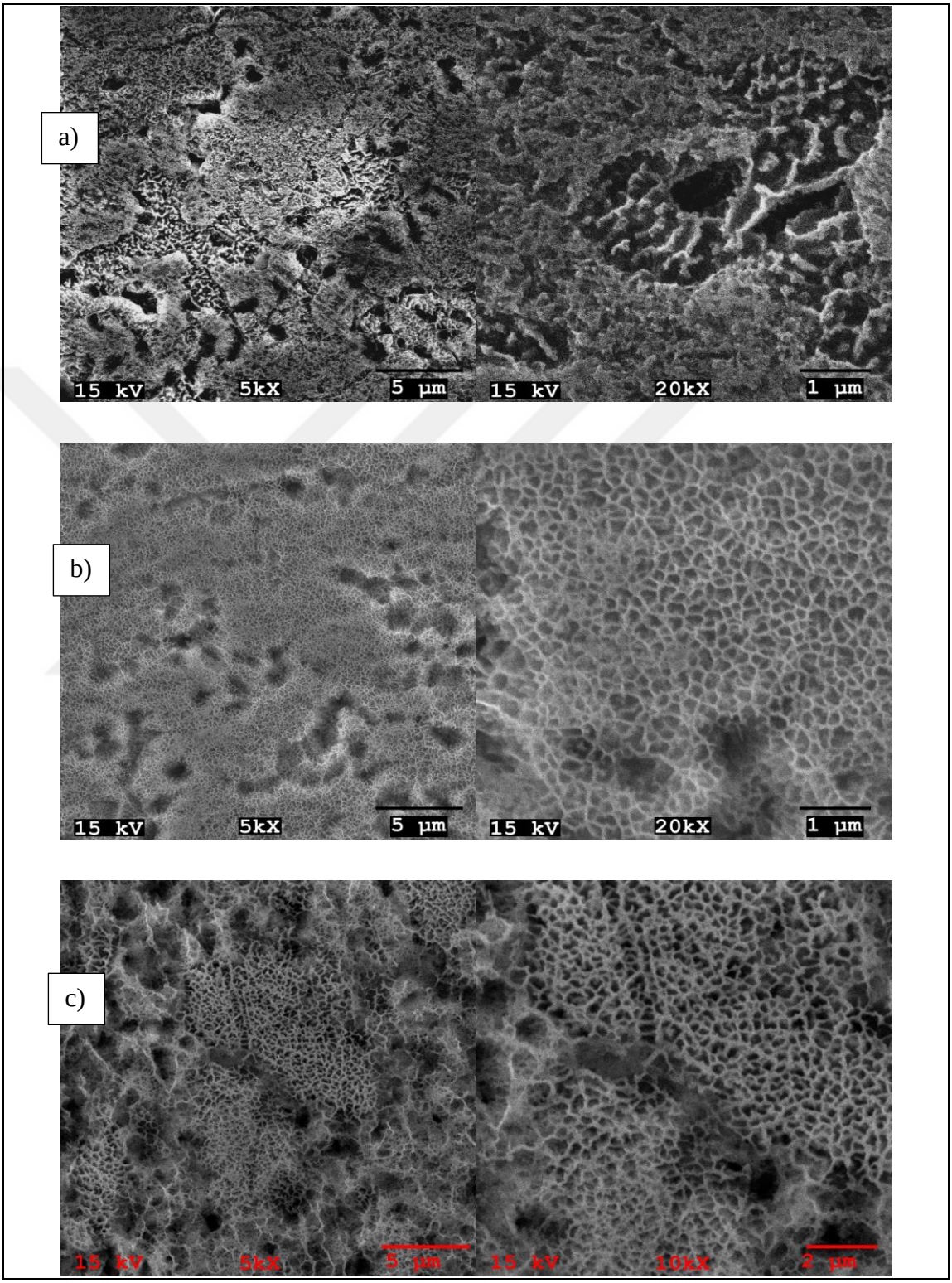
Şekil 4.8'de SEM görüntüleri verilen 2030X, 2060X ve 2090X numuneleri incelendiğinde, 10 V ile işlem yapılan numunelere kıyasla ağsı yapı yerine, özellikle

2030X ve 2060X numunelerinde, kraterimsi yapılar oluşmuştur ancak 2090X numunesinde derinlemesine oluşan bir ağsı yapı görülmektedir.

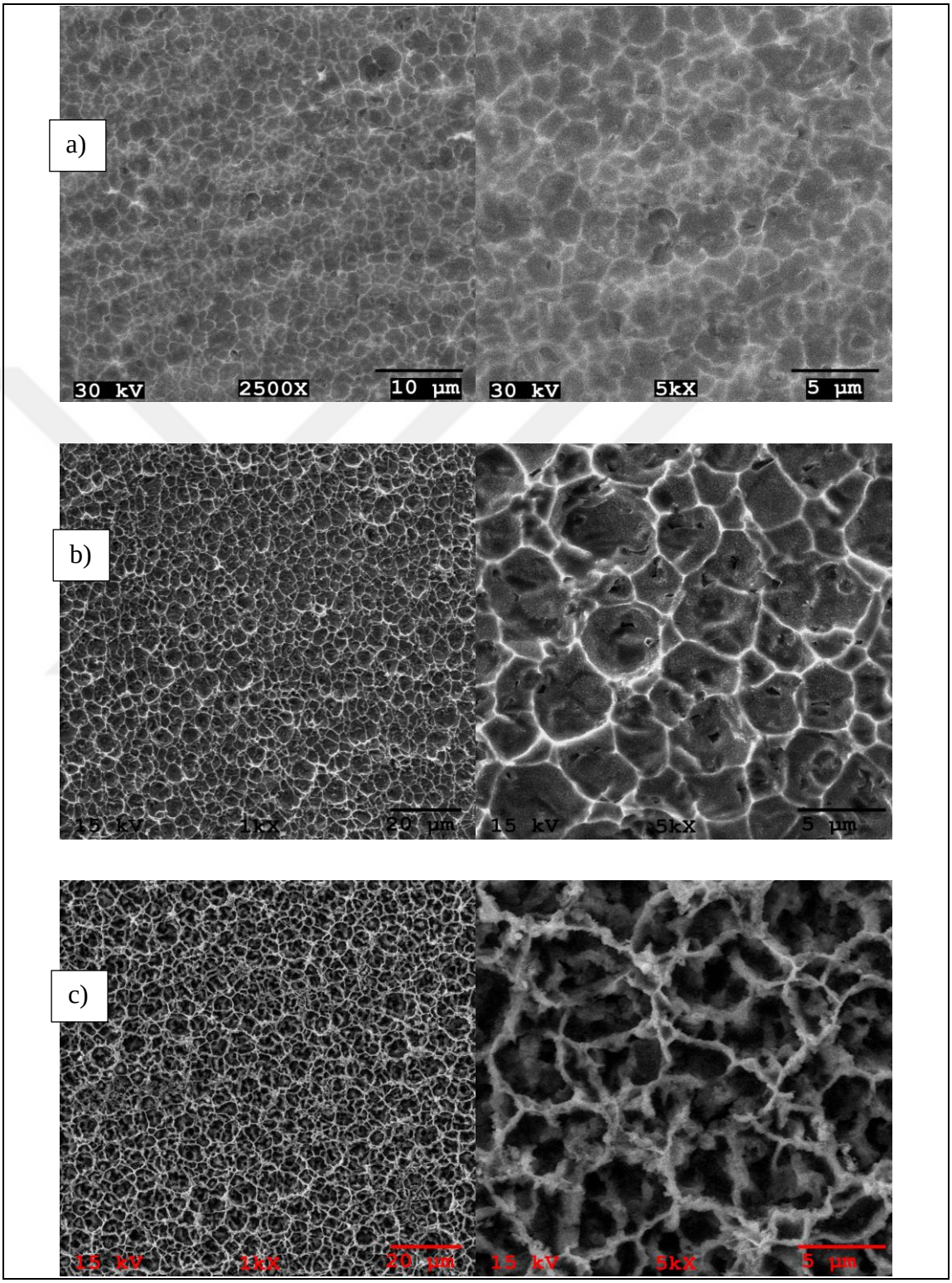


Şekil 4.6. Anodize edilmiş numunelerin SEM görüntüleri; a) 0530X, b) 0560X, c) 0590X

20 V ile işlem yapılan numunelerde uygulama süresinin artmasıyla birlikte yapı gitgide derinleşmekte ve oluşan kraterlerin çapı gitgide büyümektedir. 90 dakika anodize edilen 2090X numunesinde yapı kraterimsi yapıdan ağsı yapıya evrilmiştir.

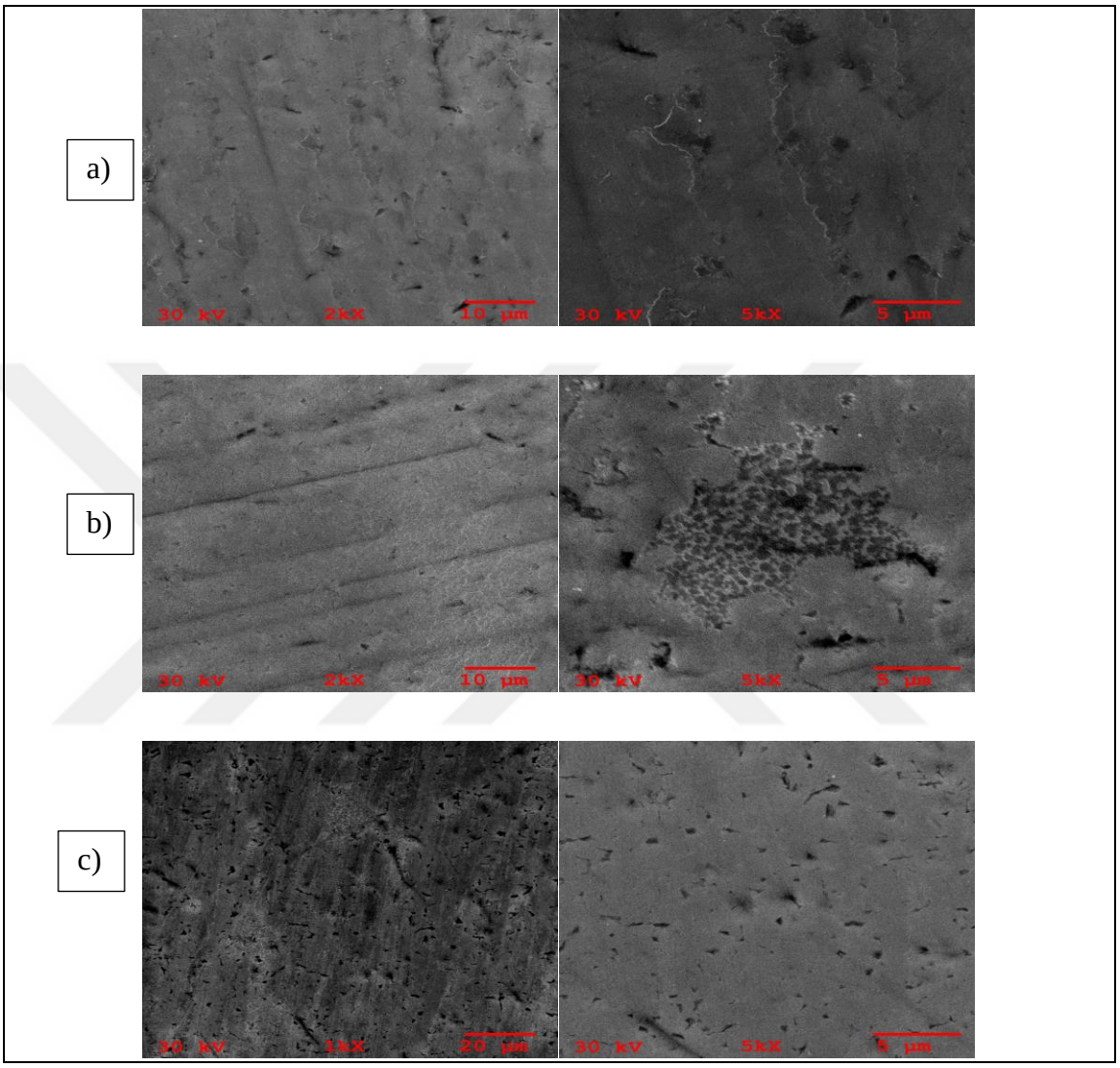


Şekil 4.7. Anodize edilmiş numunelerin SEM görüntüleri; a) 1030X, b) 1060X, c) 1090X



Şekil 4.8. Anodize edilmiş numunelerin SEM görüntüleri; a) 2030X, b) 2060X, c) 2090X

4.3.2. Çözelti B ile anodize edilen numunelerin SEM görüntü analizleri

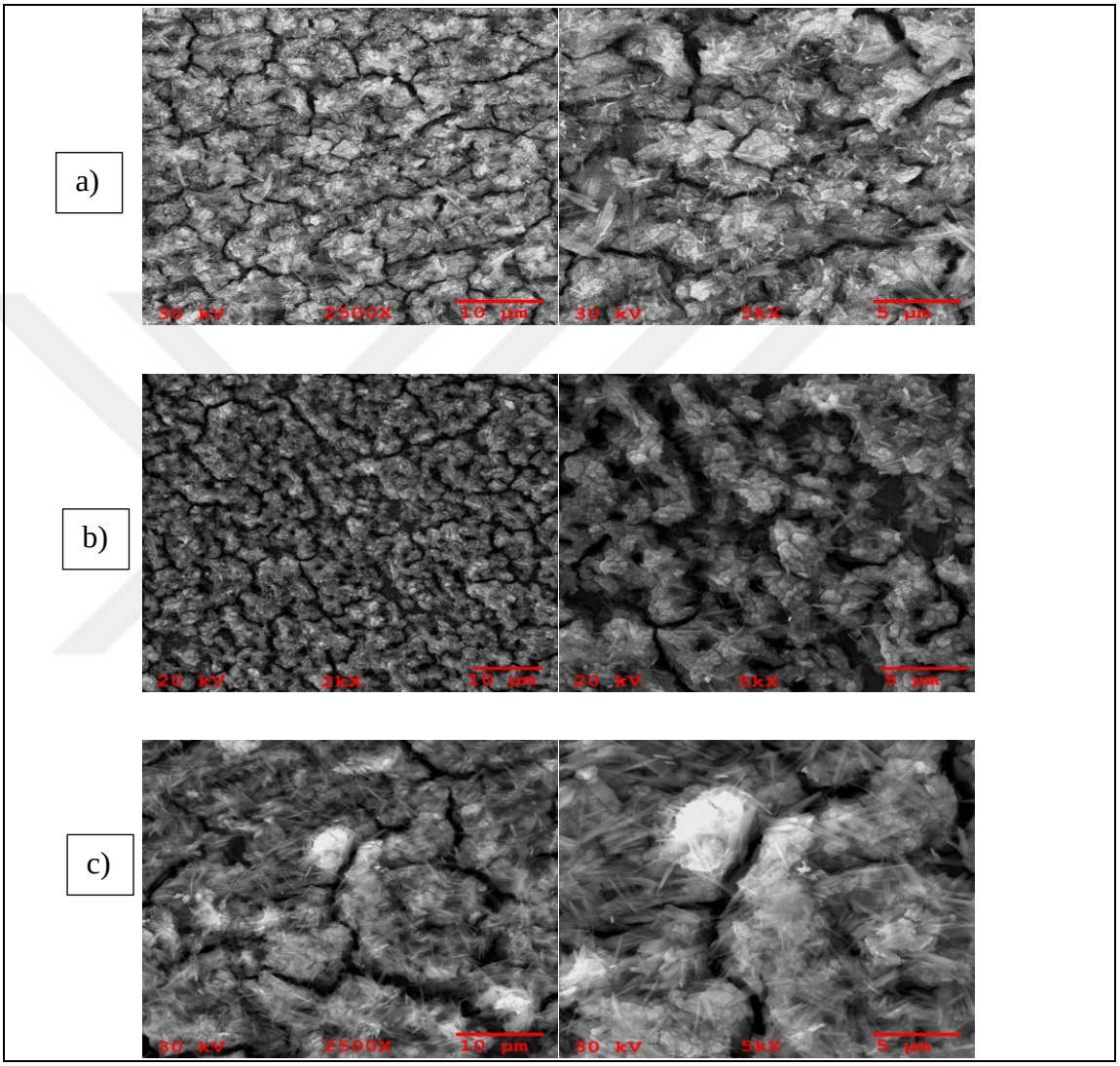


Şekil 4.9. Anodize edilmiş numunelerin SEM görüntüleri; a) 0530SH, b) 0560SH, c) 0590SH

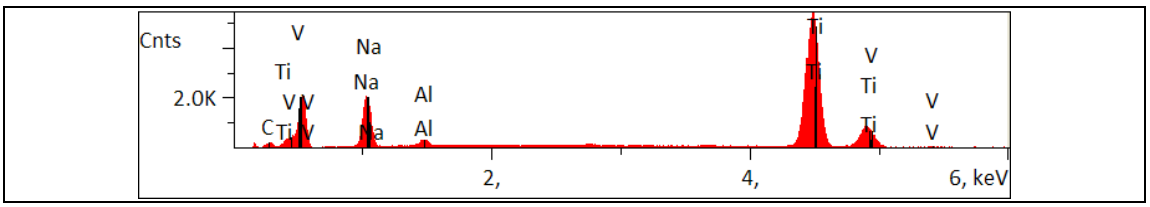
Şekil 4.9 incelendiğinde çözelti B içerisinde gerçekleştirilen 5 V'luk işlemlerde yüzeyde neredeyse herhangi bir oluşum gözükmemektedir. Çok seyrek olmakla birlikte 60 dakikalık ve 90 dakikalık uygulamalarda yüzeyde bir takım oluşumlar gözlenmiştir.

Şekil 4.10 incelendiğinde, artan uygulama gerilimi ile birlikte, 5 V ile karşılaştırıldığında, yüzeyde bir takım oluşumlar meydana gelmiştir. Yapılan EDS analizinde, Şekil 4.11 yüzeyde Na ve Ti ağırlıklı sinyaller alınmıştır. Oluşan yapının sodyum titanat yapısı olma

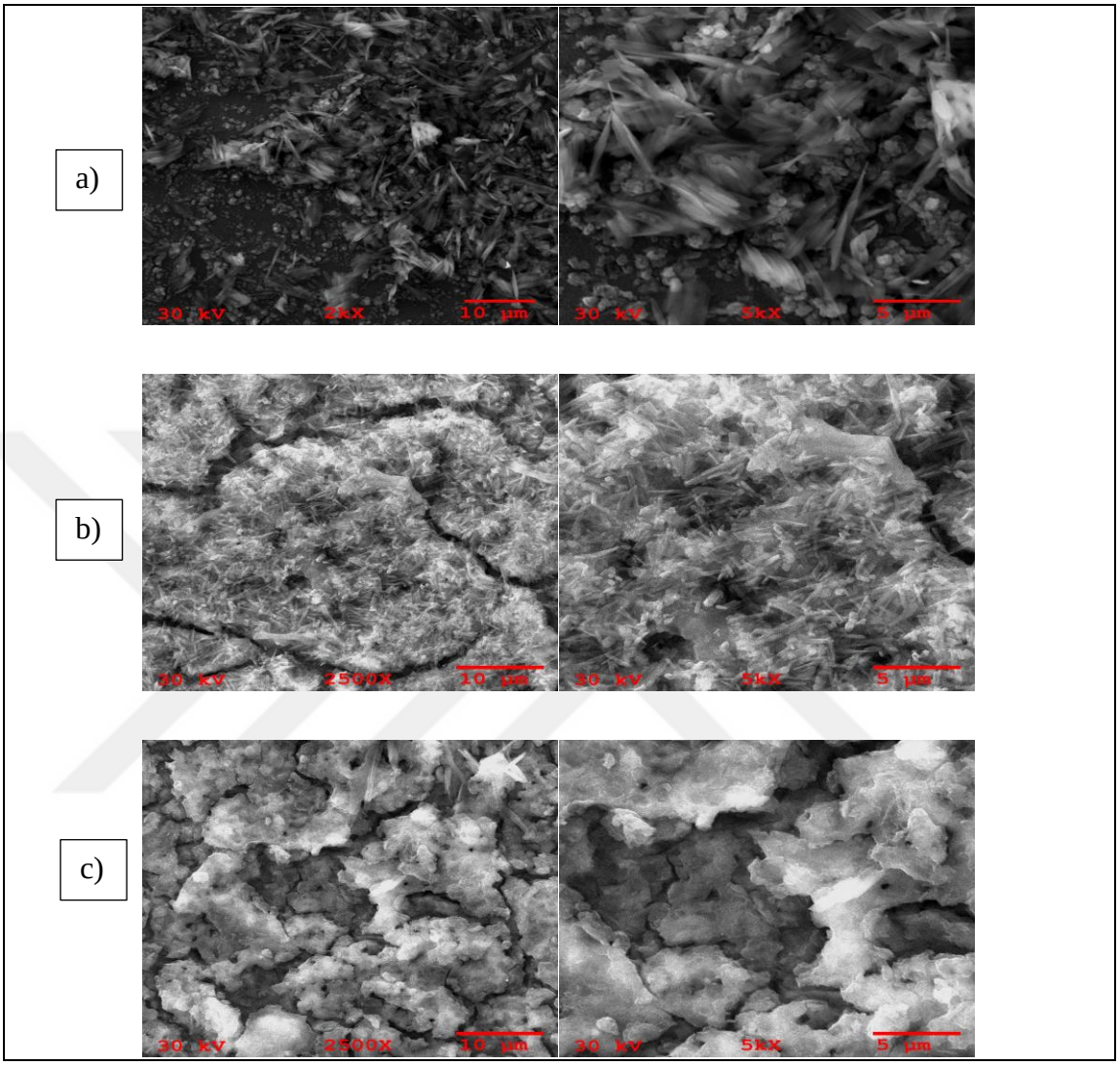
ihtimali yüksektir. Oluşan sodyum titanat nanofiberlerinin artan uygulama süresiyle birlikte topaklaşmış halden ayrılmaya başladığı görülmektedir.



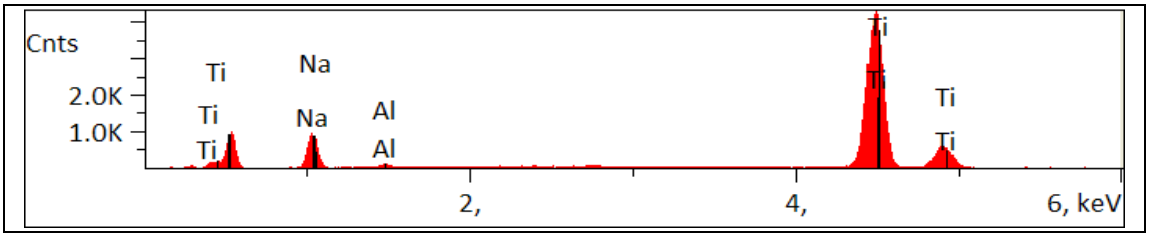
Şekil 4.10. Anodize edilmiş numunelerin SEM görüntüleri; a) 1030SH, b) 1060SH, c) 1090SH



Şekil 4.11. 1060SH numunesi EDS analizi.



Şekil 4.12. Anodize edilmiş numunelerin SEM görüntüleri; a) 2030SH, b) 2060SH, c) 2090SH



Şekil 4.13. 2090SH numunesi EDS analizi.

Şekil 4.12'de 20 V ile işlem yapılan numunelerde, 10 V serisinin aksine, artan sürelerle birlikte fiberlerin bir araya gelerek yoğunlaştığı görülmüştür. 30 dakika uygulamada

fiberler daha net seçilirken artan süreyle birlikte bir araya gelerek yekpare bir tabaka halini almışlardır. Şekil 4.13'te örneği verilen EDS analizinde, yüzeyden kopmalar da yaşandığı için ağırlıklı olarak Ti sinyali alınmıştır.

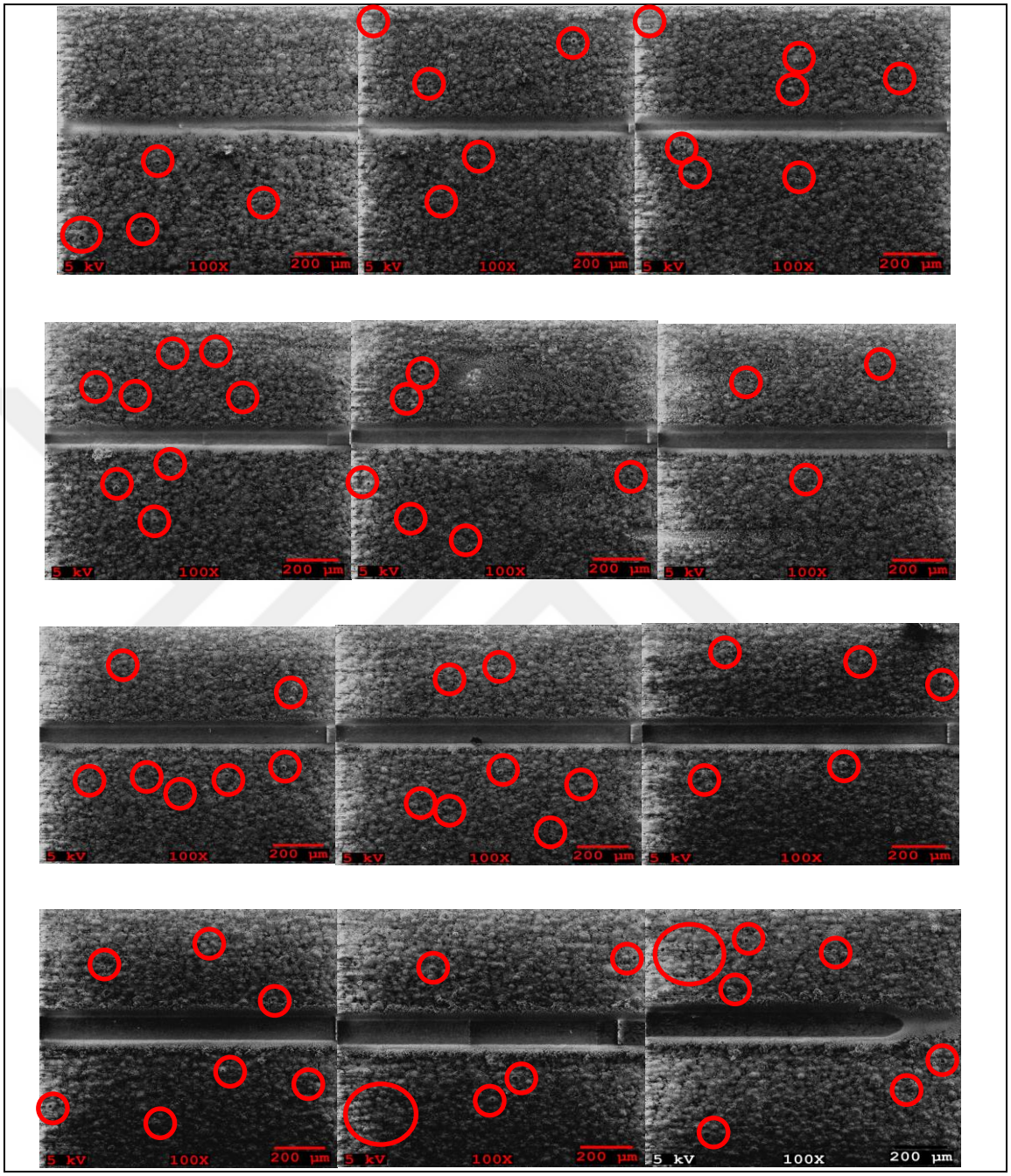
4.4. Kaplanmış Numunelerin Çizik Testi Analizi

Kaplama gerçekleştirilmiş numunelerin çizik testi analizi SEM görüntülemesi yoluyla gerçekleştirilmiştir. Yaşanan görüntüleme cihazı arızası nedeniyle çözelti B ile anodize edilmiş numunelerin çizik testi görüntülemeleri gerçekleştirilememiştir.

Genellikle literatürde, NaOH ile gerçekleştirilen yüzey işlemlerinden sonra 600 °C'de sinterleme işlemi tercih edilmiştir. Bu çalışmada sinterleme sıcaklığı olarak 800 °C tercih edilmiştir. Bu sıcaklıkta, üstteki katmanın yüzeyden ayrıldığı, gevrek katmanlar oluşturulduğu görülmüştür. Artan sıcaklık ile birlikte altlık malzeme ile arasındaki genleşme katsayı farkından kaynaklı, sinterleme işlemi sonrası pul pul dökülmeler görülmüştür. Makro incelemelerde görülür bir şekilde ayrılmalar tespit edilmiştir. 800°C'de yapılan sinterleme işleminin, NaOH ile yüzey işleme için sağlıklı bir tercih olmadığı görülmüştür.

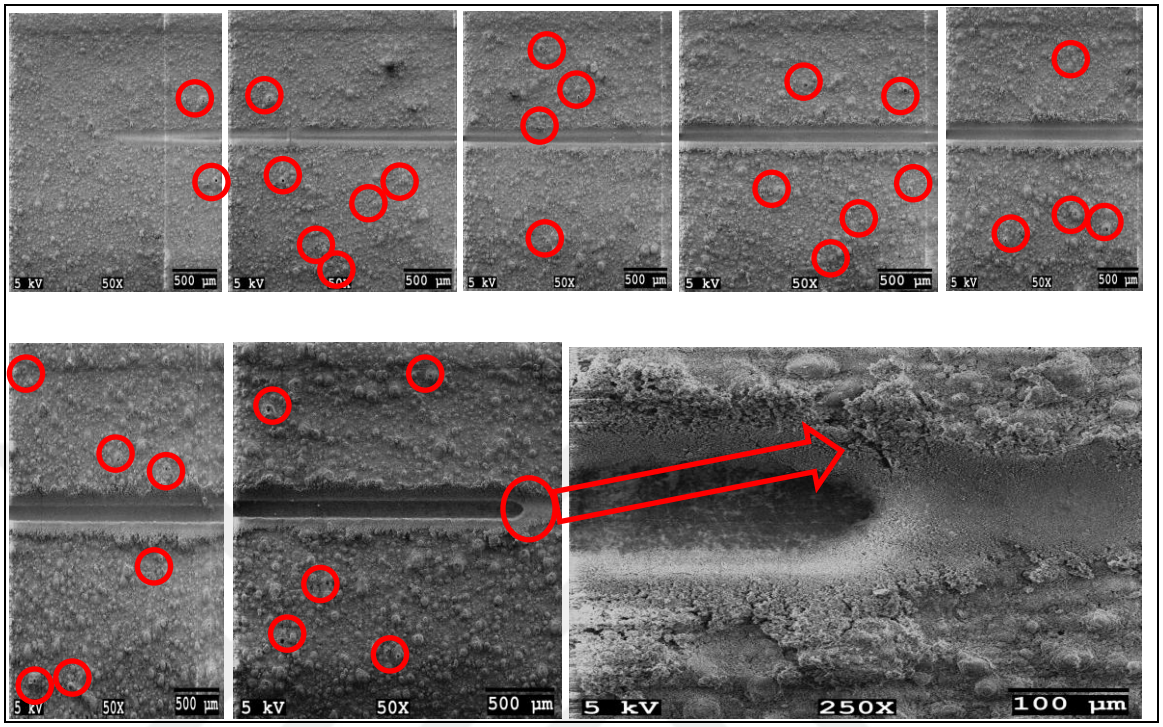
Bu başlık altında sadece çözelti A ile işlem görmüş numunelerin SEM görüntü analizi gerçekleştirilecektir. Herhangi bir anodizasyon işlemi gerçekleştirilmemiş R, 1000Z numunelerinin yanı sıra, en iyi kaplama görüntüleri 1090X ve 2090X numunelerinde gözlemlenmiştir. Şekil incelemeleri, sol yukarıdan, sağ aşağıya doğru yapılmalıdır. Çizik ucu sol üstte 0 N'dan, sağ alta doğru 30 N'a ulaşacak şekilde yorumlanmalıdır.

Şekil 4.14'te SEM görüntülemeleri verilen R numunesinde, çizik boyunca, kaplamanın bütünlüğünü koruduğu görülmüştür. Hat boyunca çizikten içeriye doğru ilerleyen kılcal çatlaklara da rastlanmamıştır. Bir diğer referans numunesi olan, 1000'lik zımparalama ile pürüzlendirilen, 1000Z numunesinde de Şekil 4.15'de, çizik boyunca kaplamanın bütünlüğünü koruduğu, sadece çizik testinin sonunda, 30N uygulanan bölgede bir çatlak ilerlemesi görülmüştür. Tercih edilen kaplama parametrelerinin, iyi bir kaplama sağladığı R ve 1000Z numuneleri incelemelerinde görülmüştür.



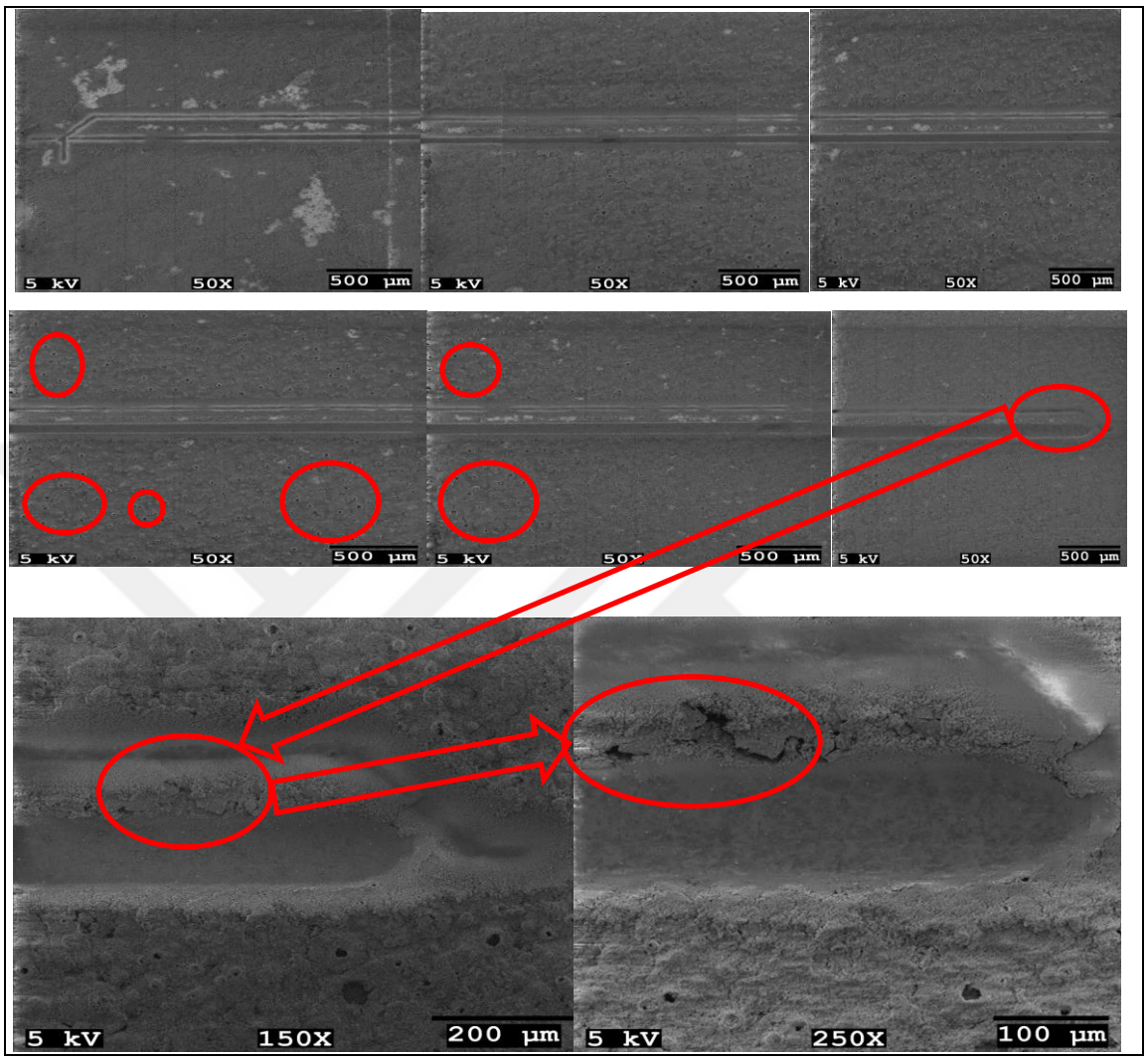
Şekil 4.14. R numunesi çizik testi SEM görüntülemesi.

R ve 1000Z numunelerinde birikme karakteristiği incelendiğinde, kaplama yüzeyinde volkan tüfü vari gözenekli yapılar (Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'te kırmızı çember içine alınmıştır) göze çarpmaktadır.



Şekil 4.15 1000Z numunesi çizik testi SEM görüntülemesi.

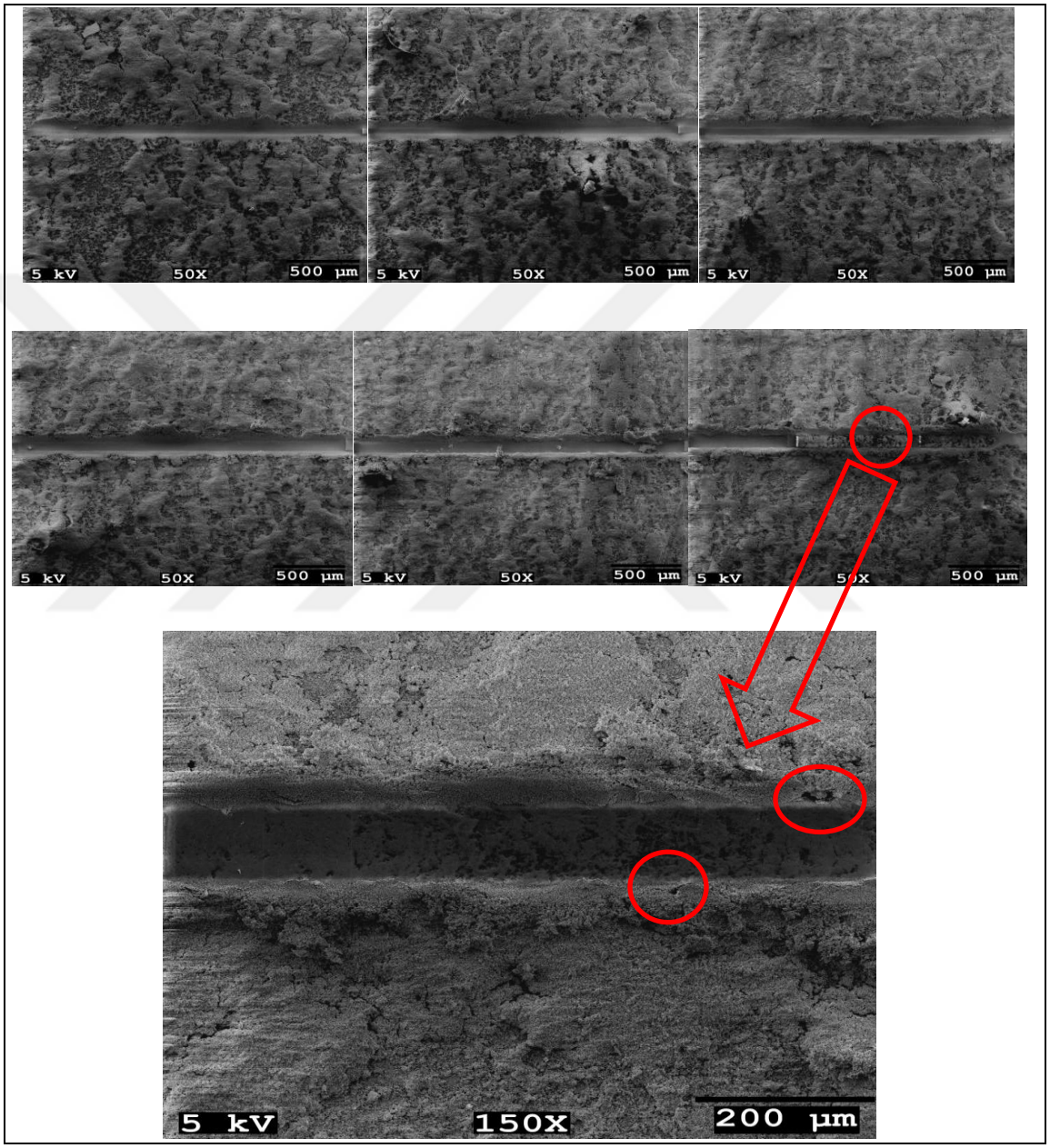
Şekil 4.16 incelendiğinde, 0590X numunesinde R ve 1000Z numunesine göre, makro ve mikro incelemelerde, HAp kaplamasının yüzeyde birikme oranı daha azdır. Anodizasyon sonrası görüntülemelerde, 0590X numunesinde yeni yeni oluşmaya başlayan çok küçük ağsı yapılar tespit edilmişti. Bu yeni yeni oluşmaya başlayan yapının, kaplamanın tutunma becerisi üzerinde bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Şekil 4.16'da, 0590X numunesinde, referans numunelere göre, kaplamanın 30 N'a doğru bütünlüğünü kaybettiği, kırmızı çember içine alınan bölgede, kaplamanın altlk malzemeye tutunduğu bölgeden ayrılmaya başladığı görülmüştür. Şekil 4.16'da referans numunelere benzer volkan tüfü yapılar da ayrıca kırmızı çember içine alınmıştır.



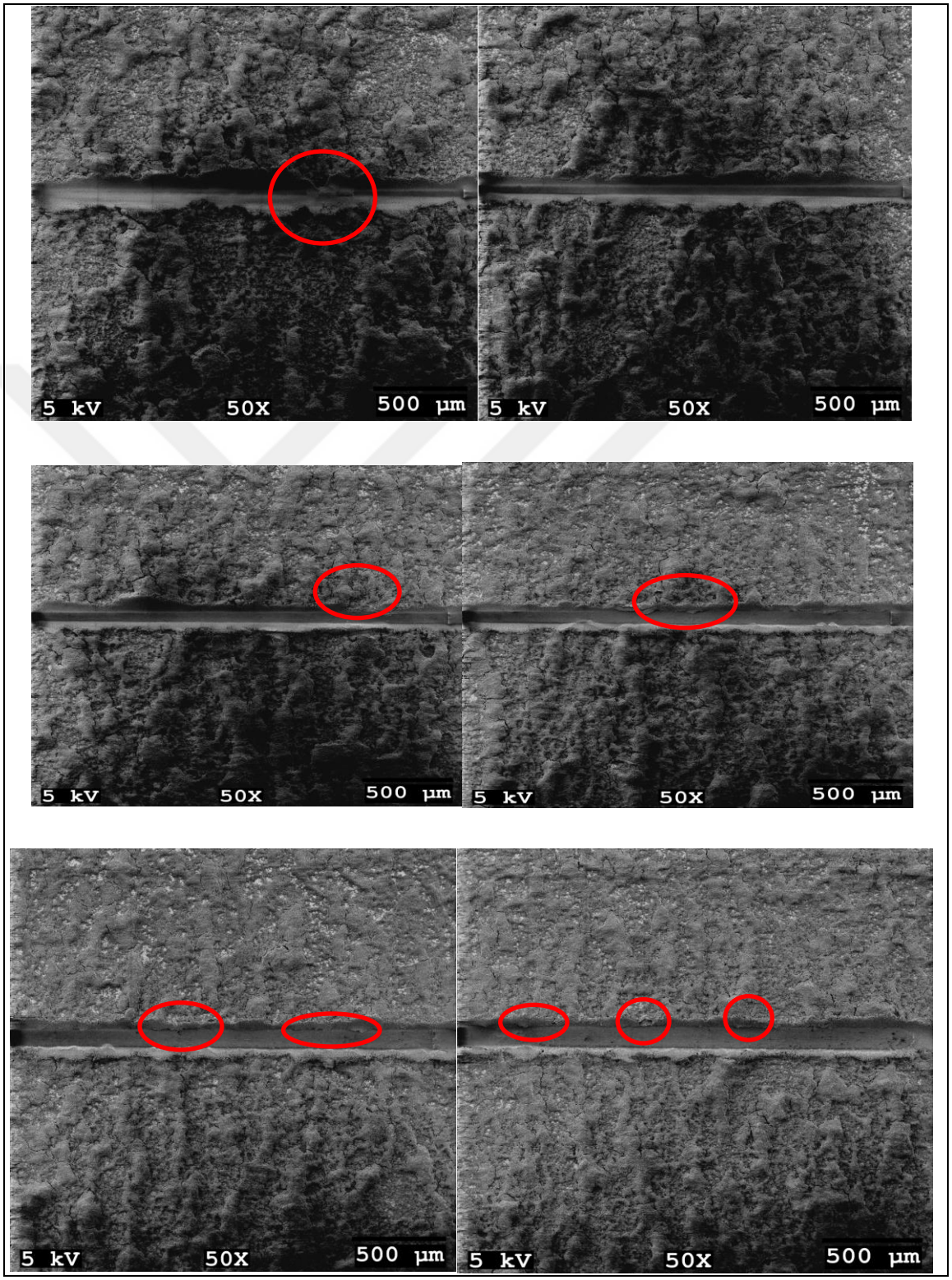
Şekil 4.16. 0590X numunesi çizik testi SEM görüntülemesi.

Şekil 4.17'de verilen, 1030X numunesi görüntülemlerinde, 0590X'e nazaran kaplamanın bütünlüğünü koruduğu ancak işaretlenen bölgelerde kaplamadan kopmalar olduğu göze çarpmaktadır. 0590X'e oranla yüzeyde kaplama birikme karakteristiğinde farklılıklar göze çarpmaktadır. 1030X numunesinde, 0590X'e göre bölgesel birikmeler göze çarpmaktadır. Bu birikme farklılıkları, anodizasyon parameter farklılıklarından kaynaklanmaktadır. SEM görüntüleme analizi gerçekleştirilen anodize edilmiş yüzeylerde, 1030X numunesinde, 0590X'e göre, artan voltaj ile birlikte, 0590X'de belirli bölgelerde görülen ağsı yapı başlangıçlarının, nanoboyutta, 1030X'de daha yaygın bir şekilde görüntülenmişti. Birikme karakteristiğindeki farklılığı sağlayan etken, buradaki

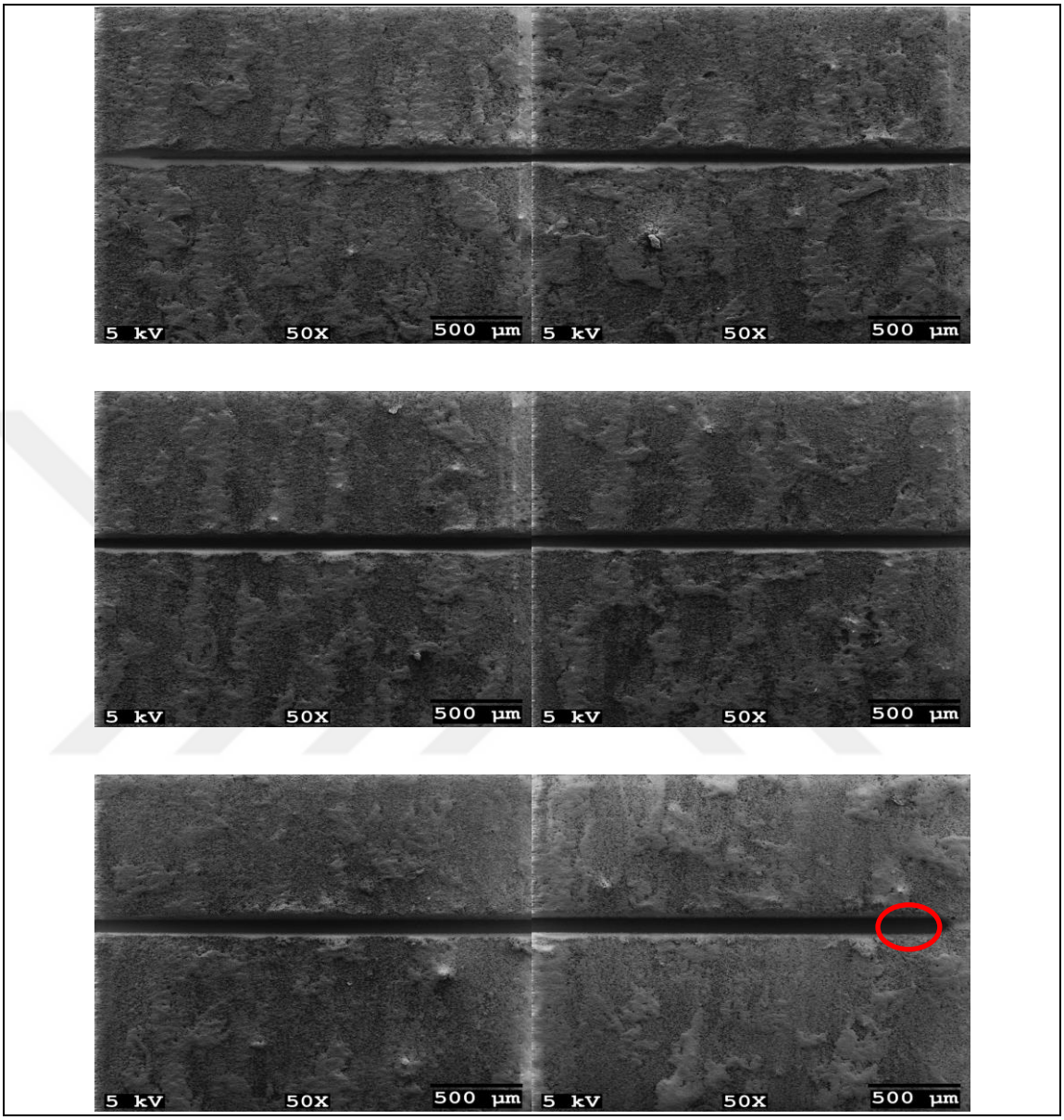
parametre değişikliğinden kaynaklanmaktadır. Bunun yanı sıra altlık malzeme ile kaplamanın birbirine tutunduğu bölgede herhangi bir ayrılma görülmemiştir.



Şekil 4.17. 1030X Çizik Testi SEM görüntülemesi.



Şekil 4.18. 1060X çizik testi SEM görüntülemesi.

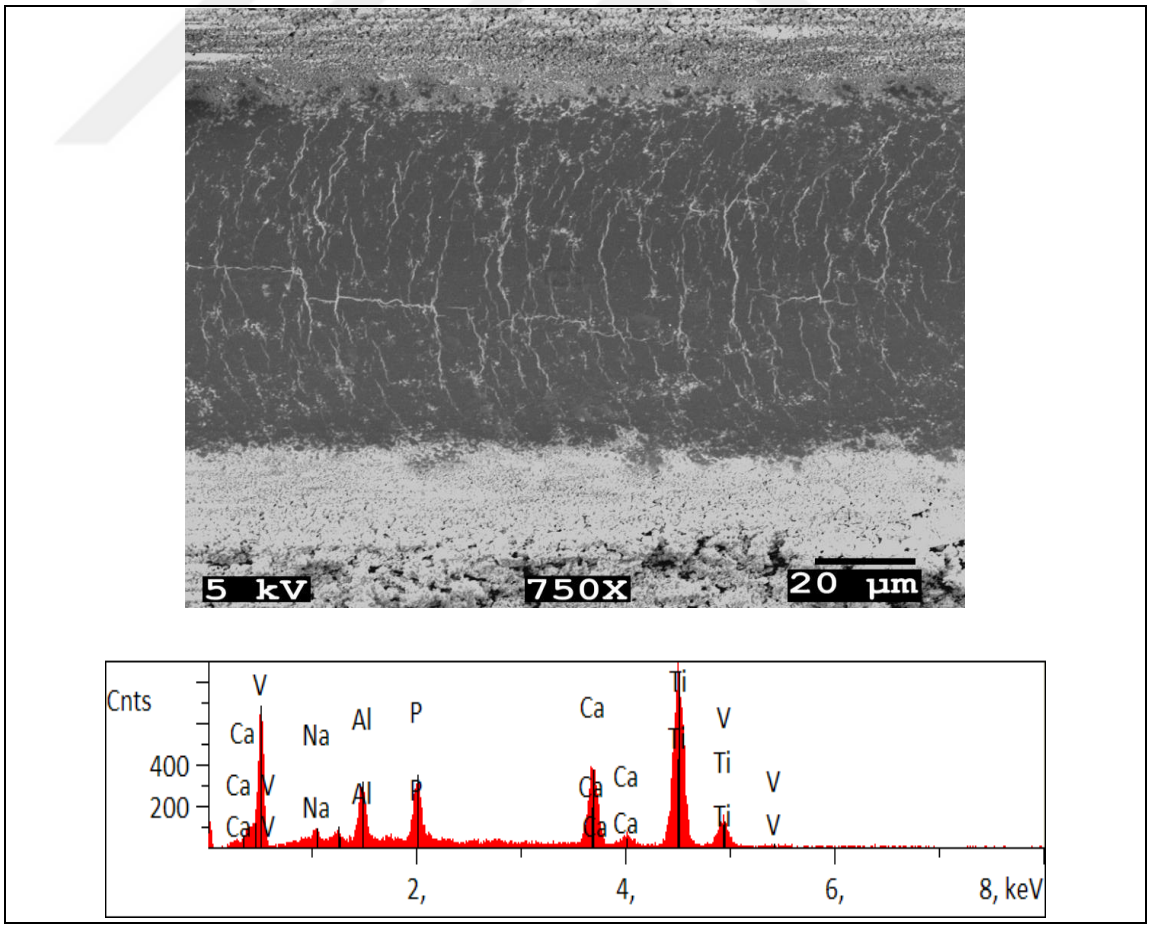


Şekil 4.19. 1090X çizik testi SEM görüntülemesi.

1060X numunesinde, 1030X'e göre artan süreyle birlikte ağsı yapı oluşumları görüntülenmişti. Nanoboyutta oluşmaya başlayan bu ağsı yapıların yüzeyde homojen bir şekilde dağıldığı görülmüştü. Kaplamanın birikme karakteristiğinin, 1030X'e benzer bir şekilde gerçekleştiği görüldü. Şekil 4.18'de verilen görüntülemeler incelendiğinde, 1030X'e nazaran, daha düşük kuvvetler altında dahi çizik boyunca kaplamadan ayrılmalar olduğu tespit edilmiştir. Doğası gereği gözenekli olan bu kaplamada kritik bir kuvvet

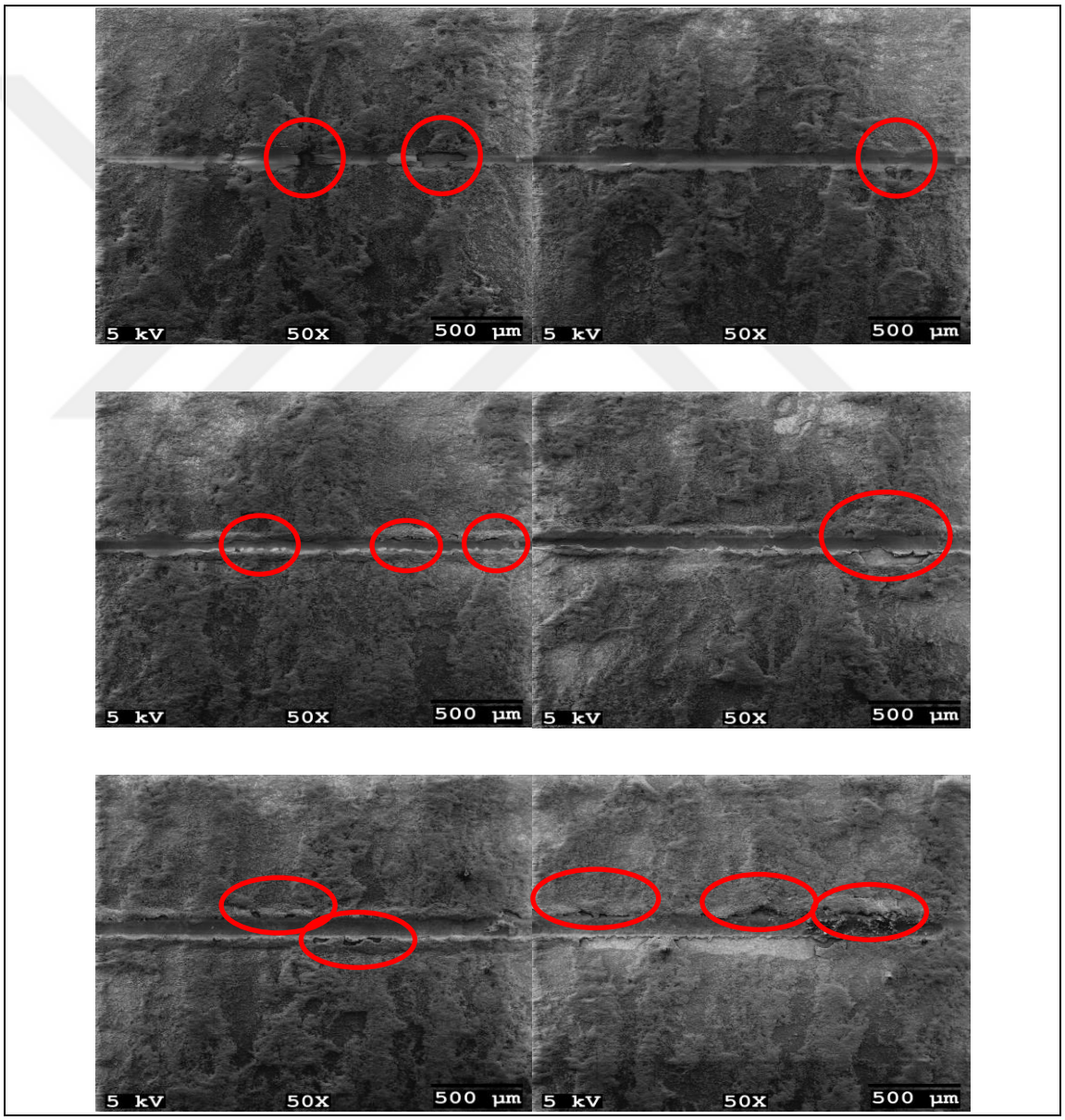
tespiti çok sağlıklı olmayacaktır. Kaplamanın yoğunlaşamadığı bölgelerde ayrılmalar gözükürken devamında kaplamanın ayrılmaya devam etmediği tespit edilmiştir.

1090X numunesi, 10 V serisinde, bütünlüğünü en iyi koruyan kaplama olarak göze çarpmaktadır. Şekil 4.19'da SEM görüntüleri verilen numunenin, anodizasyon görüntülemelerinde, 1060X'e göre, artan süreyle birlikte oluşan ağsı yapının derinleşmeye ve genişlemeye başladığı görülmüştü. Bu derinliğin kaplamanın tutunma becerilerini olumlu etkilediği düşünülmektedir. Birikme karakteristiği göz önüne alındığında, 10 V serisinde, 1090X numunesinin diğerlerine oranla daha homojen birikme birikme sağladığı görülmektedir. SEM cihazındaki arıza nedeniyle kesit görüntülemesi gerçekleştirilememiştir. Kesit görüntülerinden yola çıkarak kaplama kalınlıkları üzerinden yorum yapmak bu konuda daha iyi fikir verecektir.



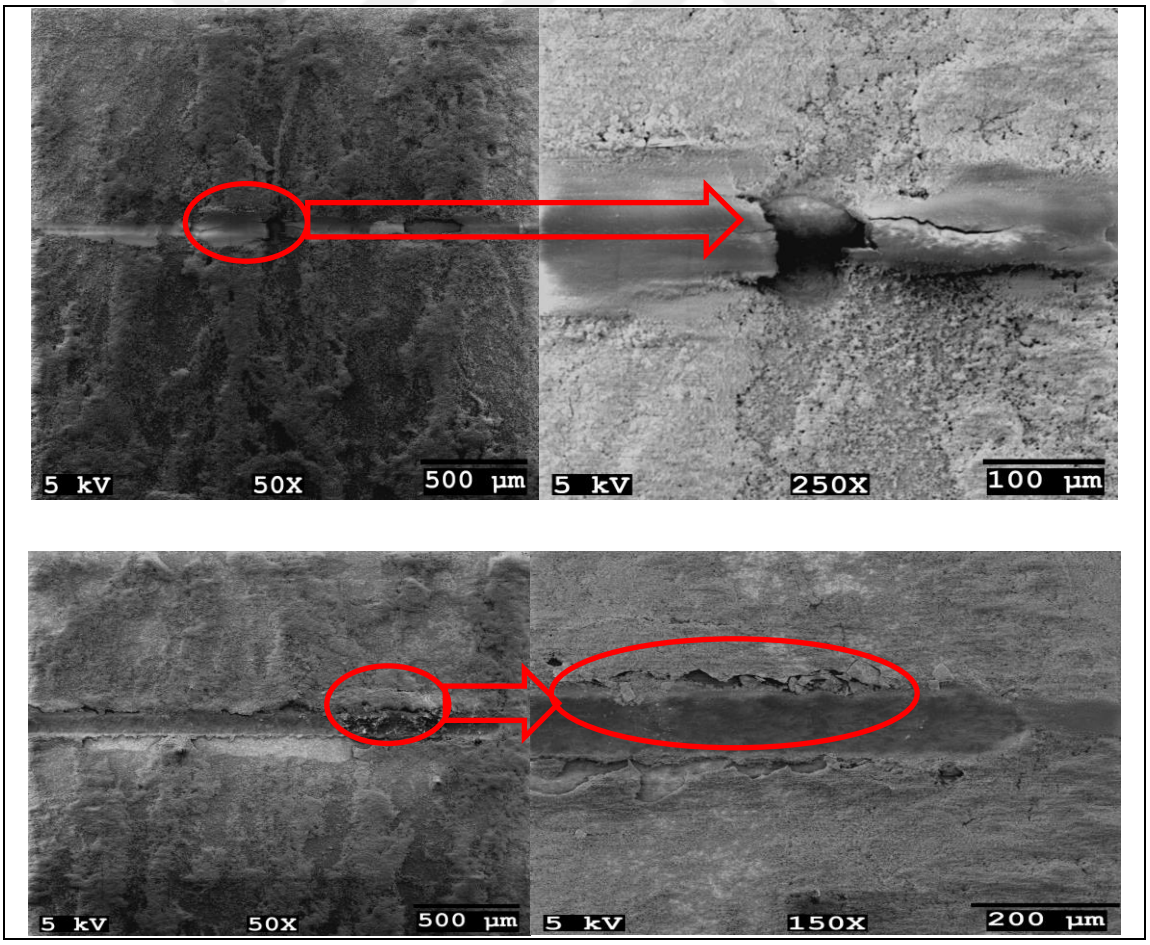
Şekil 4.20. 1090X çizik testi EDS analizi.

Şekil 4.19'da kırmızı çember içine alınan bölgede yapılan EDS analizi ve bölgenin 750X büyütmedeki görüntüsü Şekil 4.20'de verilmiştir. EDS analizinde, burdaki koyu bölgelerden altlık malzeme olan Ti6Al4V sinyali alınırken, açık renkli bölgelerden HAp sinyali alınmaktadır. Burda kavisli bir şekilde, dalga dalga gözüken beyaz çizgiler, çizik ucunun oluşturduğu sıvama etkisinden kaynaklanmaktadır. 1090X numunesinde, referans numunelerde karşılaştığımız volkan tüfü benzeri poroz yapılara rastlanmamıştır.



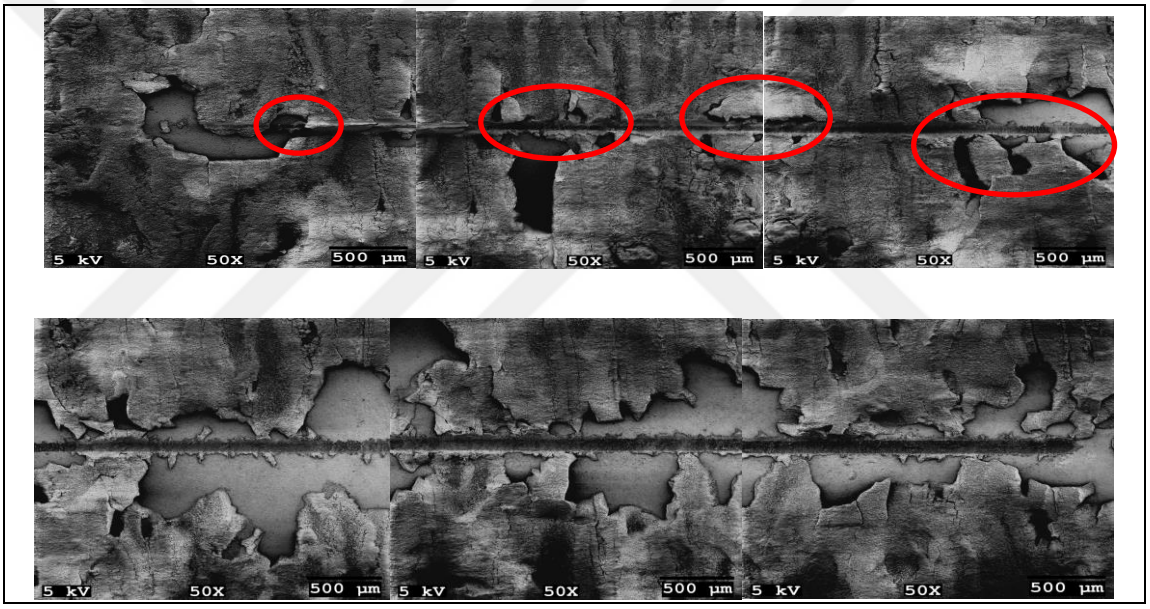
Şekil 4.21. 2030X çizik testi SEM görüntülemesi.

20 V serisi anodizasyonlarında göze çarpan nokta, 30 dk ve 60 dk numunelerinde meydana gelen krater vari, derin olmayan oluşumlardı. Bu krater vari oluşum kaplamanın yüzeyde yeterli seviyede tutunabileceği alanlar oluşturmadığı, çizik testleri sonucu görüldü. 2030X ve 2060X numuneleri birbirine paralel sonuçlar gösterdiler. Şekil 4.21'de SEM görüntü örnekleri verilen 2030X numunesinde, kaplamanın bütünlüğünü korumakta zorlandığı görülmüştür. Çizik testi boyunca, kaplamanın altlık malzeme ile olan tutunma noktalarında uzun çatlaklar oluştuğu tespit edilmiştir. Şekil 4.22'de ilk ve son çatlak bölgelerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Burada dikkat çeken nokta kaplamanın, 10 V serisine oranla, bölgesel olarak ayrılmalar sergilemesidir. Buradaki tutunma özelinde kohezif kuvvetlerin adhezif kuvvetlere baskın geldiği söylenebilmektedir. Kaplama kendi arasında, altlık malzemeye nazaran daha iyi tutunmalar gerçekleştirmiştir.



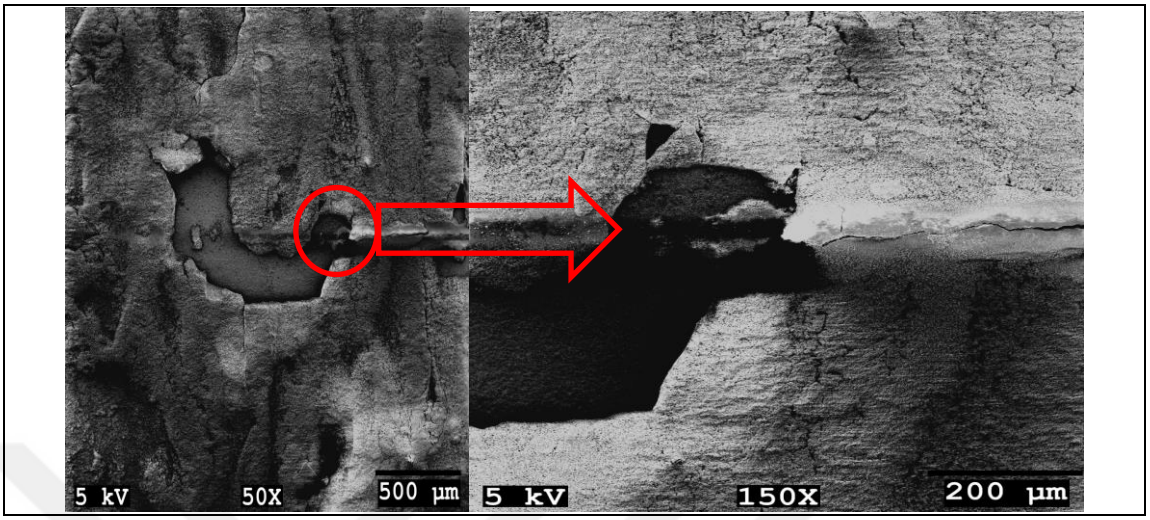
Şekil 4.22. 2030X çizik tesit ilk ve son çatlak bölgesi SEM görüntülemesi.

2060X numunesi, makro görüntülemelerinde görüldüğü gibi, yüzeyden pul pul, bölgesel ayrılmalar gerçekleştirmiştir. Çizik testinin 30 N kuvvet uygulandığı bölgelerde, kaplamanın yüzeyden tamamen ayrıldığı yerler tespit edilmiştir. Şekil 4.23'te bu ayrılmalar görüntülenmiştir. Şekil 4.24'te ilk çatlak bölgesi görüntülemesi ayrıca verilmiştir. Bunun yanı sıra Şekil 4.25'te çizik testinin son bölgesinde yapılan materyal kontraslatmada, aydınlık bölge Ti6Al4V altlık malzemeyi temsil ederken, koyu bölge HAp kaplamayı temsil etmektedir. Burada dikkat çeken nokta çizik çevresinde neredeyse kaplamaya dair sinyal alınmazken, altlık malzeme sinyalinin daha baskın olmasıdır.

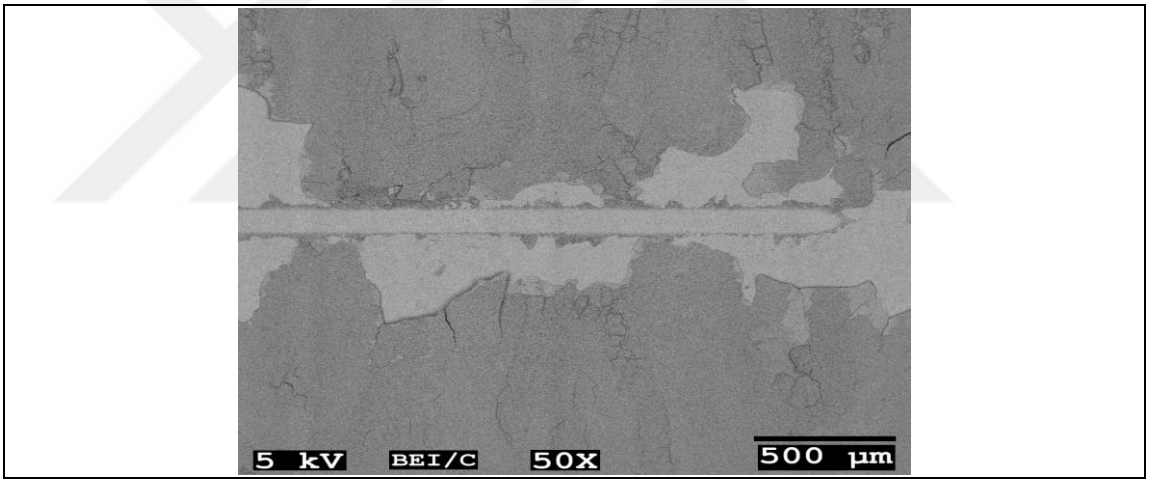


Şekil 4.23. 2060X çizik testi SEM görüntülemesi.

20 V serisi içerisinde en iyi kaplama bütünlüğünü 2090X numunesi sergilemiştir. Çizik boyunca kaplamada dağılma görülmemesinin yanı sıra referans numunelerde gözüken volkan tüfü benzeri poroz yapılar olmadığı göze çarpmıştır. 2090X, anodizasyon görüntülemerinde, 20 V serisindeki, 2030X ve 2060X numuneleriyle yapılan karşılaştırmalarda, krater yapılardan ayrılarak, derinlemesine inen bir ağsı yapıya dönüşüm gösterdiği tespit edilmişti. Bu derinlemesine inen ağsı yapı, 2030X ve 2060X'de karşılaştığımız kaplama ayrılmalarının, 2090X'de görülmemesini sağlamıştır.

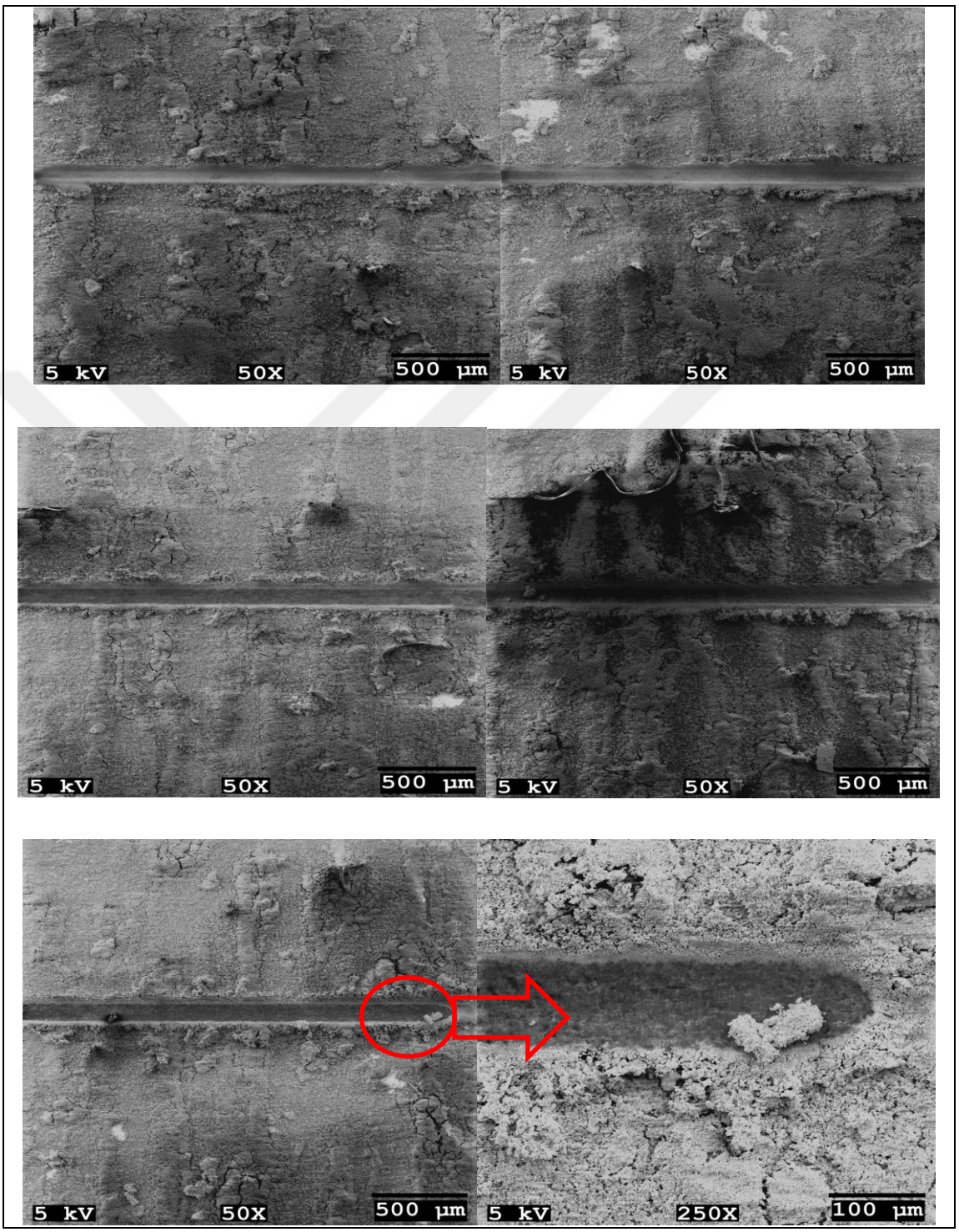


Şekil 4.24. 2060X çizik testi ilk çatlak bölgesi SEM görüntülemesi.



Şekil 4.25. 2060X çizik testi materyal kontrast SEM görüntülemesi.

1090X ve 2090X numunelerinin kaplamanın tutunma özelliklerine olan katkılarını doğrudan karşılaştırmak sağlıklı olmayacaktır. İki kaplamada çizik boyunca kaplama bütünlüğünü koruyarak diğer numunelerden sıyrılmıştır. En sağlıklı yorum, tekrarlı çizik testleri yapılarak elde edilebilir. Elimizdeki verilerden yola çıkarsak, makro görüntülemelerde, 2090X'de bölgesel ufak ufak dökülmeler göze çarparken, 1090X'de bu dökülmeler gözükmemektedir. Mikro görüntülemelerde ise, çizik testin ulaştığı derinliğe bakarak, 1090X'in kaplamanın yüzeyde daha fazla birikmesine yol açtığını söyleyebiliriz ancak elimizde kesit görüntülemeleri olmadığı için bu konu hakkında da kesin konuşmak



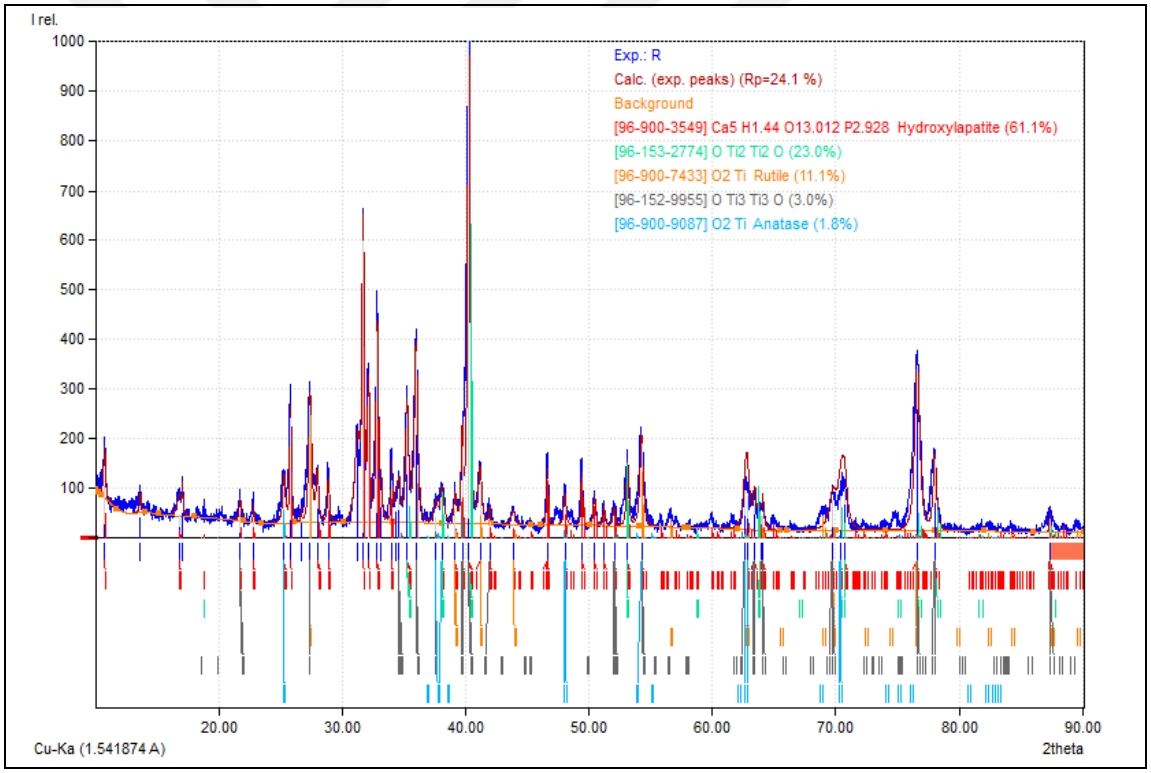
Şekil 4.26. 2090X çizik testi SEM görüntülemesi.

sağlıklı olmayacaktır. Şunu da eklemek gerekir, düzensiz birikmeler 2090X'de daha fazla gözükürken, 1090X'de bu düzensiz birikmeler daha azdır.

1090X ve 2090X numunelerini, referans numunelerle karşılaştırınca, referans numunelerde ve 0590X'de bolca gözlenen volkan tüfü benzeri gözenekli yapıların, 1090X ve 2090X numunelerinde neredeyse gözükmediği tespit edilmiştir.

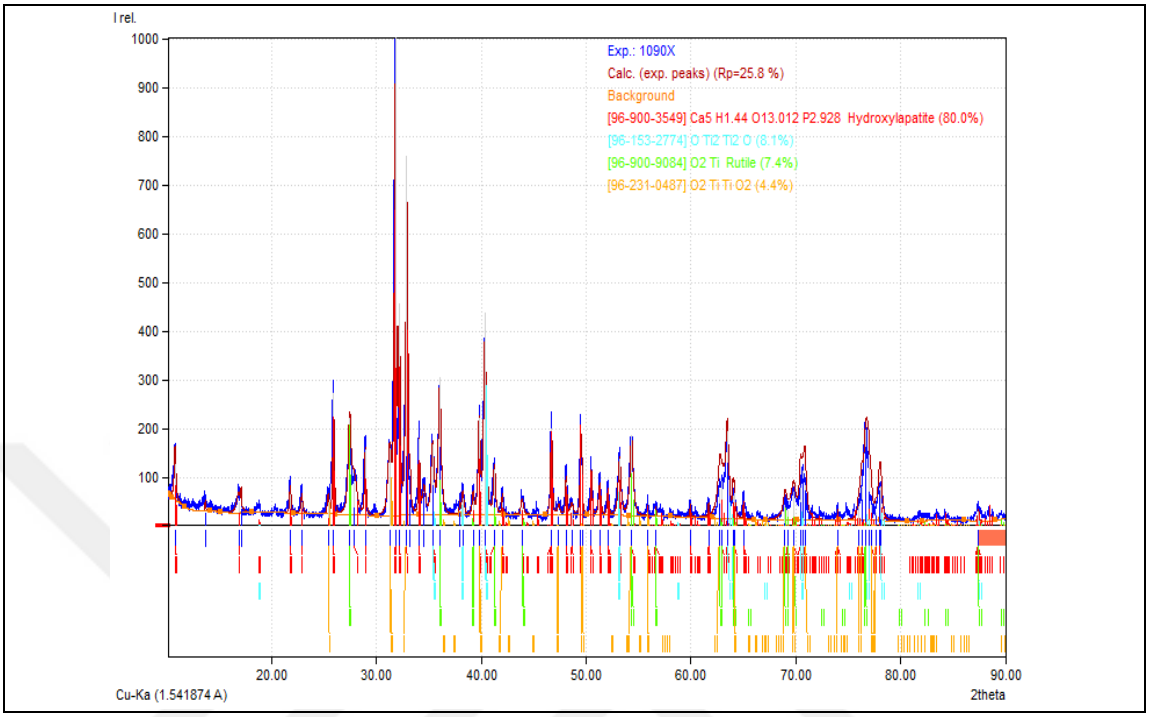
4.5. Kaplanmış Numunelerin XRD Testi Analizi

Çizik testi sonucu daha iyi tutunma sağladığı görülen 1090X ve 2090X numunelerinin XRD test sonuçları, referans numunesi ile birlikte aşağıda verilmiştir. Match 3 programı yardımı ile elde edilen verilerde faz miktarı tespitinden ziyade fazların varlığı tespit edilmek istenmiştir.

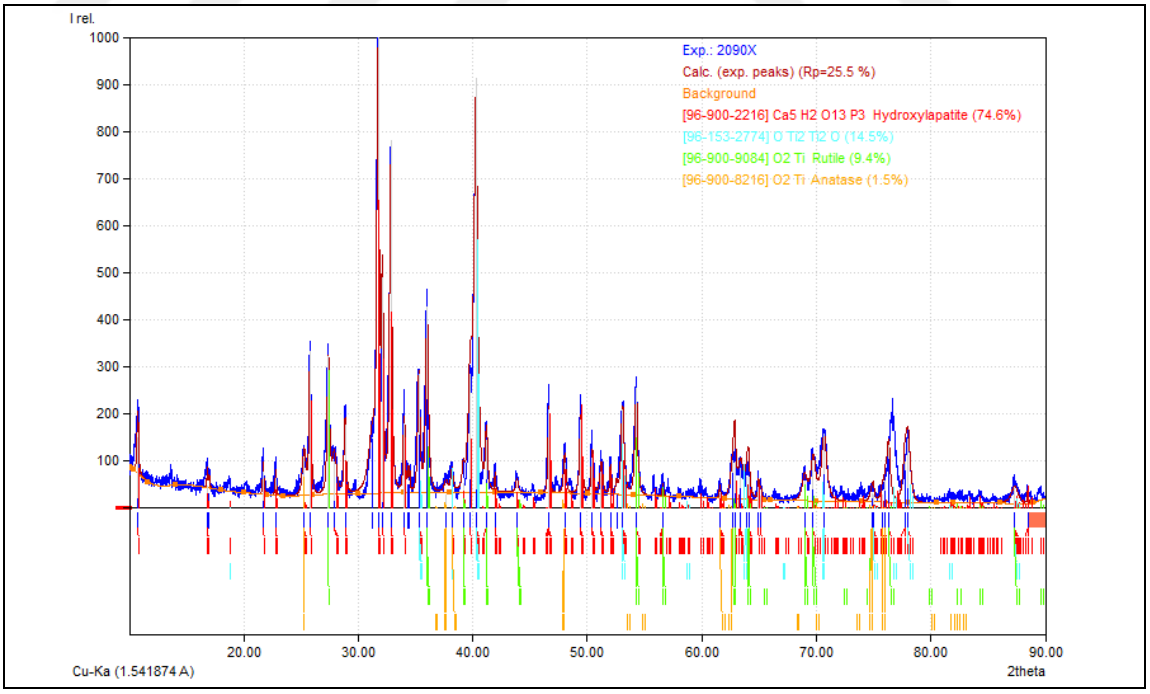


Şekil 4.27. Referans numune XRD analizi.

Şekil 4.27'de, herhangi bir anodizasyon işlemine uğratılmamış, yalnızca EPD kaplama ve ardından sinterleme işlemine bırakılmış numunenin XRD analizi verilmiştir. Yapılan XRD analizinde, rutil, anataz gibi titanium dioksit sinyallerinin yanı sıra HAp sinyali de alınmıştır.



Şekil 4.28. 1090X numnesi XRD analizi.



Şekil 4.29. 2090X numunesi XRD analizi.

Şekil 4.28’de 1090X numunesinin XRD analizi verilmiştir. Başarılı kaplamalardan biri olan 1090X numunesine yapılan XRD analizi sonucunda, oksit sinyallerinin yanı sıra beklendiği üzere HAp sinyali de alınmıştır.

Şekil 4.29’da başarılı kaplamalardan diğeri olan 2090X numunesinin XRD analizi verilmiştir. 1090X’den farklı olarak yüzeyden anataz sinyali de alınmaktadır.

Çizik testi sonucu başarılı olarak gözüken bu iki kaplamanın, yüzeyde var olan oksit yapılarının, apatit oluşturma becerisini karşılaştırmak, implant malzeme için tasarlanan bu yüzey modifikasyon proseslerinin etkisini daha iyi görmek amacıyla yapay vücut sıvısı içerisinde davranışları incelenmelidir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çözelti A ile 5 V, 10 V, 20 V serilerinde anodizasyonu gerçekleştirilen numunelerin artan süre ile birlikte, oluşan yapıların derinleştiği görülmüştür. 5 V serisinde yapılan işlemlerde 30 ve 60 dk'da yüzeyde gözle görülür bir değişim gözlenmezken, 90 dk'de yapılan işlemde, yüzeyde, 10 V 30 dk'da gözlenen yapıların oluşmaya başladığı görülmüştür. 10 V serisinde artan süre ile birlikte, 10 V 30 dk'da oluşmaya başlanan yapının, 60 dk'da ağsı yapıya dönüştüğü, 90 dk'da oluşan ağsı yapının derinleşmeye başladığı görülmüştür. Bu derinleşme kendisini çizik testi sonucunda, kaplamada daha iyi tutunma sağlayarak göstermiştir. 20 V serisinde 30 dk'da oluşan kratere benzer yapıların yine artan süreyle birlikte derinleşmeye başladığı görülmüştür. 2030X ve 2060X numunelerinde, kraterimsi yapıların kaplamanın tutunma becerilerine olumlu bir etkisinin olmadığı, referans numunelerle karşılaştırıldığında tutunma becerisini zayıflattığı görülmüştür. 2090X numunesinde ise, artan süreyle birlikte, kraterimsi yapıların, ağsı yapıya dönüştüğü, bu derin, ağsı yapının kaplama becerisini olumlu etkilediği tespit edilmiştir. Çizik testi sonucunda, kendi serisi içerisinde 2090X, en iyi tutunmayı sergilemiştir.

Çözelti B ile anodizasyonu gerçekleştirilen numunelerin, 5 V serisinde kayda değer bir değişim gözükmezken, 10 V serisinde literatürde, sodyum titanat nanofiberleri olarak kendine yer bulan yapıların, anodizasyon işlemi sonucunda daha düzensiz bir şekilde oluştuğu görülmüştür. 20 V serisinde de varlığı tespit edilen bu yapıların artan süre ile birlikte topaklaştığı ve sinterleme sonrasında, yapılan makro ve mikro gözlemlerde, kaplama tabakasının yüzeyden pul pul ayrıldığı gözlemlenmiştir. Anodizasyon sırasında oluşan yapıların genleşme davranışının altlık malzemeden farklı olması nedeniyle kaplamada dağılmaların sinterleme sonrası başladığı görülmüştür. Sinterleme sıcaklığını optimize ederek daha iyi sonuçlar elde edilebilir.

Anodizasyon sonrası elde edilen oksit yapıların, apatit oluşturma becerilerini ölçmek adına yapay vücut sıvısı içerisinde davranışları gözlemlenmelidir. Böylece titanyumun

dioksit yapıları olan anataz ve rutilin, biyouyumluluk davranışları ile ilgili daha net bilgiler elde edilecektir.

HAp partiküllerinin birikme karakteristiği göz önüne alındığında 1090X numunesinde yapılan birikmenin, 2090X'e kıyasla daha iyi olduğu söylenebilir ancak kaplamalar arasında karşılaştırma yapmak adına tekrarlı çizik testleri yapmak daha sağlıklı olacaktır. Mevcut verilerle 1090X ve 2090X numunelerinin kaplama becerisini karşılaştırmak, spekülatif olmaktan öteye gitmeyecektir.

Bu çalışmada anodizasyon işlemi görmemiş yüzeyler üzerinden optimize edilen EPD parametreleri, anodize edilmiş yüzeyler için optimize edilerek daha yoğun kaplamalar elde edilmesi sağlanabilir. Makro ve mikro yapılan gözlemler sonucunda referans numunelerde elde edilen kaplama bütünlüğü, anodize edilmiş numunelere oranla daha iyi olduğu için bu sonuca varılmıştır. Bunun yanı sıra vakum altında yapılacak sinterleme işlemleri ile daha düşük sıcaklıklarda sinterleme işlemi gerçekleştirerek, altlık malzemenin ve kaplamanın oksitlenmesinin önüne geçmek ve böylece daha başarılı kaplamalar elde etmek mümkündür.

KAYNAKLAR

[1] Etzioni D. A., Liu J. H., , Maggard M. A., Ko C. Y., The Aging Population and Its Impact on The Surgery Workforce, *Annals of Surgery*, DOI: 10.1097/01.SLA.0000081085.98792.3d.

[2] Christenson E. M., Anseth K.S., van den Beucken J.J.J.P., Chan C.K., Ercan B., Jansen J.A., Laurencin C.T., Li W.J., Murugan R., Nair L.S., Ramakrishna S., Tuan R.S., Webster T.J., Mikos A.G., Nanobiomaterial Applications in Orthopedics, *Journal of Orthopaedic Research*, DOI: 10.1002/jor.20305.

[3] İzmir M., Ercan B., Anodization of Titanium Alloys for Orthopedic Applications, *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, DOI: 10.1007/s11705-018-1759-y.

[4] Shokuhfar T., Firlar E. Shirdar M. R., Taheri M. M., Orthopedic Nanomaterials, Editörler: Li B., Webster T., *Orthopedic Biomaterials: Advances and Applications*, Springer International Publishing, Switzerland, 5-31, 2017.

[5] Etkin C. D., Springer B. D., The American Joint Replacement Registry-The First 5 year, *Arhtroplasty Today*, DOI: 10.1016/j.artd.2017.02.002.

[6] Liu L., Webster T. J., Nanotechnology for Reducing Orthopedic Implant Infections: Synthesis, Characterization and Properties, Editörler: Li B., Webster T., *Orthopedic Biomaterials: Advances and Applications*, Springer International Publishing, Switzerland, 31-43, 2017.

[7] Wang Q., Zhang Y., Yang K., Tan L., Preparation of Bioactive Film on Ti6Al4V, *Surface Review and Letters*, DOI: 10.1142/S0218625X09013244.

[8] Ratner B. D., Hoffman A. S., Schoen F. J., Lemons J. E.,Biomaterials Science: A Multidisciplanary Endeavor, *Biomaterials Science An Introduction to Materials in Medicine*, 2nd ed, Elsevier Academic Press, California, 1-10, 2004.

[9] Özkan A., Şişik N., Öztürk U., Kompozit Malzemelerin Ağız, Yüz, Çene Cerrahisinde Kullanımı ve Malzeme Uygunluklarının Belirlenmesi, *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, **4**(1), 2016.

[10] Gültepe E., Nagesha D., Sridhar S., Amiji M., Nanoporous Inorganic Membranes or Coatings for Sustained Drug Delivery in Implantable Devices, *Advanced Drug Delivery Reviews*, DOI: 10.1016/j.addr.2009.11.003.

[11] Merolli A., Joyce, T.J., Peripheral Nerve Regeneration by Artificial Nerve Guides, Editörler: Joyce T. J., Merolli A., *Biomaterials in Hand Surgery,* Springer Verlag Italia, 131-143, 2009.

[12] Liu X., Chu P., Ding C., Surface Modification of Titanium, Titanium Alloys and Related Materials for Biomedical Applications, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, DOI: 10.1016/j.mser.2004.11.001.

[13] Yeni E. E., Biyomalzeme Uygulamarında Gözenekli Ti6Al4V Alaşımının Yüzey Aktivasyonu ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2015, 405956.

[14] Kaya M., Gözenekli Ti-Esaslı Biyomalzeme Üretilmesi ve Biyouyumluluğunun İncelenmesi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 2019, 564488.

[15] Long M., Rack H.J., Titanium alloys in Total Joint Replacement – A Materials Science Perspective, *Biomaterials,* DOI: 10.1016/S0142-9612(97)00146-4.

[16] Chen, Q., Thouas, G.A., Metallic Implant Biomaterials, *Materials Science and Engineering R*, DOI: 10.1016/j.mser.2014.10.001.

[17] Branzino J. D., Medical Devices and Systems, 3rd ed., Taylor & Francis, USA, 2006.

[18] Metals Handbook, Properties and Selection, Stainles Steels, *Tool Materials and Special-Putrpose Metals*, ASM International, Volume 3, 9th edition, 352, 1980.

[19] Metals Handbook, Introduction to Titanium and Titanium Alloys, *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special – Purpose Materials,* ASM International, Volum 2, 8th edition, 1990.

[20] Leyens C., Peters M., Hemptenmacher J., Kumpfert J., Structure and Properties of Titanium and Titanium Alloys, Editörler: Leyens C., Peters M., *Titanium and Titanium Alloys: Fundamental and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA,Weinheim, Germany,1-36, 2003.

[21] Balaban N., Titanyum ve Alaşımlarının Biyouyumluluklarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstabul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2007, 506051413.

[22] Donachie M. J., A Primer on Titanium and Its Alloys, Editor: Dragolich K., *Titanium: A Technical Guide,* 2nd ed., ASM International, USA, 1-5, 2000.

[23] Donachie M. J., Introduction to Selection of Titanium Alloys, Editor: Dragolich K., *Titanium: A Technical Guide,* 2nd ed., ASM International, USA, 5-11, 2000.

[24] Niinomi M., Mechanical Properties of Biomedical Titanyum Alloys, *Materials Sci. And Engineering A*, 1998, **243**(1-2), 231-236.

[25] Subaşı M., Karataş Ç., Titanyum ve Titanyum Alaşımlarından Yapılan İmplantlar Üzerine İnceleme, *Politeknik Dergisi*, 2012, **15**(2), 87-103.

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

[27] Donachie M. J., Understanding the Metallurgy of Titanium, Editor: Dragolich K., *Titanium: A Technical Guide*, 2nd ed., ASM International, USA, 13-25, 2000.

[28] Oi L. E., Choo M. Y., Lee H. V., Ong H. C., Hamid S. B. A., Juan J. C.,Recent Advances of Titanium Dioxide(TiO_2) for Green Organic Synthesis, *Royal Society of Chemistry*, DOI: 10.1039/c6ra22894a.

[29] Rahimi N., Pax R. A., Gray E. M., Review of Functional Titanium Oxides I: TiO_2 and Its Modifications, *Progress in Solid State Chemistry*, DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2016.07.002.

[30] Han B., Nezhad E. Z., Musharavati F., Jaber F., Bae S., Tribo-mechanical Properties and Corrosion Behaviour Investigation of Anodized Ti-V Alloy, *Mdpi*, DOI: 10.3390/coatings8120459.

[31] Haider A. J., Jameel Z. N., Al-Hussaini I. H. M.,Review on: Titanium Dioxide Applications, *Elsevier*, DOI: 10.1016/j.egypro.2018.11.159.

[32] Ahmadi S., Mohammadi I., Sadrnezhaad S. K., Hydroxyapatite Based and Anodic Titania Nanotubes Biocomposite Coatings; Fabrication, Characterization and Electrochemical Behaviour, *Surface and Coating Technology*, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2015.12.062.

[33] Busquim T. P., Elias C. N., May J. E., Kuri S. E., Nascente P. A. P.,Titanium Oxide Layer on the Surface of Anodized Dental Implants, *Medical Device Materials V, Proceedings from the Materials & Processes for Medical Devices Conference*, Minneapolis, Minnesota, USA, 10-12 Ağustos 2009.

[34] Diebold U., The Surface Science of Titanium Dioxide, *Elsevier*, DOI: 10.1016/S0167-5729(02)00100-0.

[35] Murray J. L., Wriedt H. A., The O-Ti(Oxygen-Titanium) System, *Journal of Phase Equilibria*, DOI: 10.1007/BF02873201.

[36] Albayrak O., El-Atwani O., Altıntaş S., Hydroxyapatite Coating on Titanium Substrate by Electrophoretic Deposition Method: Effects of Titanium Dioxide Inner layer on Adhesion Strength and Hydroxyapatite Decomposition, *Surface and Coating Technology*, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2007.09.031.

[37] Mozetic M., Surface Modification to Improve Properties of Materials, *Mdpi,* DOI: 10.3390/ma12030441.

[38] Juliadmi D., Nur H., Gunawarman G., Idris M. H., Hydroxyapatite Coating on Titanium Alloy Ti-6Al-4V with Electhrophoretic Deposition(EPD) for Dental Root Application, *International Journal on Advanced Science Enginnering Information Technology,* DOI: 10.18517/ijaseit.7.6.3497.

[39] Manivasagam, G., Dhinasekaran, D., Rajamanickam, A., Biomedical implants: Corrosion and its prevention-a review, *Recent Patents on Corrosion Science*, DOI: 10.18517/ijaseit.7.6.3497.

[40] Yang X., Hydroxyapatite: Design with Nature, Editörler: Li B., Webster T., *Orthopedic Biomaterials: Advances and Applications*, Springer International Publishing, Switzerland, 150-154, 2017.

[41] Sarıca N., Titanyum Malzemelerin Anodizasyon Yöntemiyle Titanyum Oksit Kaplanması ve Karakterizasyonu, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2016, 442646.

[42] Yang B., Uchida M., Kim H. M., Zhang X., Kokubo T., Preparation of Bioactive Titanium Metal via Anodic Oxidation Treatment, *Elsevier*, DOI: 10.1016/S0142-9612(03)00626-4.

[43] Regonini D., Bowen C., Jaroenworaluck A., Stevens R., A Review of Growth Mechanism, Structure and Crystalinity of Anodized TiO_2 Nanotubes, *Materials Science and Engineering: R: Reports,* 2013, **74**(12),377-406.

[44] Scarrit M. E., Londono R., Badylak S. F.,Host Responses to Implanted Materials and Devices: An Overview, Editor: Corradeti B.,*The Immune Response to Implanted Materials and Devices*, Birinci baskı, Springer International Publishing, Switzerland, 1-14, 2017.

[45] Yang L., Liu H., Lin Y., Biomaterial nanotopography-mediated cell responses: experiment and modeling, *International Journal of Smart and Nano Materials*, DOI: 10.1080/19475411.2014.995744.

[46] Kalelioğlu D., Kemik Doku İmplant Malzemeleri; Osseointegrasyon ve Antibakteriyel Etkinlik, Yüksek Lisans, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2015, 415230.

[47] Mendonça G., Mendonça D. B., Aragao F. J., Cooper L. F., Advancing dental implant surface technology–from micron-to nanotopography, *Biomaterials* , 2008, 29, 3822-3835.

[48] Campanelli L. C., Da Silva P. S. C. P., Oliveria N. T. C., Bolfarini O., Effect of Modification by Titanium Dioxide Nanotubes with Different Structures on the

Fatigue Response of Ti Grade 2, *Materials Research*, DOI: 10.1590/1980-5373-mr-2016-0681.

[49] Gomez-Mendez G., Duran-Pabon C., Naranjo D. I., Arenas M. A., Garcia-Vergara S. J.,Anodizing of Ti6Al4V alloy for aeronautical applications, *Journal of Physics*, DOI:10.1088/1742-6596/1119/1/012028.

[50] Indıra K., Mudali U.K., Nishimura T., Rajendran N., A Review on TiO_2 nanotubes: Influence of Anodization Parameters, Formation Mechanism, Properties, Corrosion Behavior and Biomedical Applications, *Journal of Bio- and Tribo- Corrosion,* 2015, **1**(28), 7-14.

[51] Karthega M., Rajendran N., Hydrogen Peroxide Treatment on Ti-6Al4-V alloy: A promising surface modification technique for orthopedic application, *Applied Surface Science*, 2010, **256**(7), 2176-2183.

[52] Fujio M., Komasa S., Nishizaki H., Sekino T., Okazaki J., Biocompatibility of Titanium Surface Nanostructures Following Chemical, Processing and Heat Treatment, *Frontiers in Nanoscience and Nanotechnology*, DOI: 10.15761/FNN.1000143.

[53] Jiandi D., Xinkuan L., Daihua H., Ping L., Fengcang M., Qin L., Ningning F.,Influence of Alkali Treatment on Ti6Al4V Alloy and the HA Coating Deposited by Hydrothermal-Electrochemical Methods, *Rare Metal Materials and Engineering*, 2014, **43**(4), 830-835.

[54] Yang X., Hydroxyapatite: Design with Nature, Editörler: Li B., Webster T., *Orthopedic Biomaterials: Advances and Applications*, Springer International Publishing, Switzerland, 154-156, 2017.

[55] Kıcır K., Elektroforetik Biriktirme Metodu ile Yüzeyi Modifiye Titanyum İmplantların Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2013, 335549.

[56] Lindgren M., Astrand M., Wiklund U., Investigation of Boundary Conditions for Biomimetic HA deposition on Titanium Oxide Surfaces *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2009, **20**(7), 1401-1408.

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

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

[59] Van Der Biest O. O., Vandeperre L. J., Electrophoretic Deposition of Materials, *Annu. Rev. Mater. Sci*., 1999, **29**(1), 327–352.

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

[61] Juliadmi D., Harlendri, Tjong D. H., Manjas M., Gunawarman, The Effect of Sintering Temperature on Bilayers Hydroxyapatite Coating of Titanium(Ti-6Al-4V) ELI by Electrophoretic Deposition for Improving Osseointegration, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, DOI: 10.1088/1757-899X/547/1/012005.

[62] Comin R., Cid M. P., Grinschpun L., Oldani C., Salvatierra N. A.,Titanium-Hydroxyapatite Composites Sintered at Low Temperature for Tissue Engineering: In Vitro Cell Support and Biocompatibility, *Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials*, 2017, **15**(2), 176-183.

[63] Arifin A., Sulong A. B., Muhammad N., Syarif J.,Characterization of Hydroxyapatite/Ti6Al4V Composite Powder Under Various Sintering Temperature, *Jurnal Teknologi*, 2015, **75**(7), 27-31.

[64] Sridhar T. M., Eliaz N., Kamachi M. U., Raj B., Electrophoretic Deposition of Hydroxyapatite Coatings And Corrosion Aspects of Metallic Implants, *Corros. Rev.*, 2002, **20**(4-5), 255–293.

[65] Yavaş U. D., Ti6Al4V İmplantların Elektroforetik Biriktirme Yöntemi ile Hidroksiapatit Kaplanması, Yüksek Lisans, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Entitüsü, Kocaeli, 2017, 474087.

[66] 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.

[67] Nair A., Gautieri A., Chang S., Buehler M., Molecular Mechanics of Mineralized Collagen Fibrils in Bone, *Nature Communications,* DOI: 10.1038/ncomms2720.

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

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

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

[1] Türedi E., Yılmaz M., **Şenol V**., Tribological Response of Heat Treated AISI 52100 Steels Against Steel and Ceramic Counterparts, Archives of Foundry Engineering, 2017, **17**(3), 222-228.

[2] **Şenol V**., Türedi E., Yılmaz M., Elektroforetik Hidroksiapatit Kaplama Öncesi Arayüzey Özelliklerinin Anodizasyon Yoluyla Optimizasyonu, *5. Uluslararası Marmara Fen Bilimleri Kongresi*, Kocaeli, Türkiye, 4-5 Aralık 2020.

ÖZGEÇMİŞ

İlköğrenimine Antalya'da başladıktan sonra Eğirdir'de devam etti. Ardından tekrar Antalya'ya dönerek, ilk, orta ve lise öğrenimini Antalya'da tamamladı. 2012 yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği lisans eğitimini 2017 yılı ağustos ayında tamamladı. 2018 yılı şubat ayında Kocaeli Üniversitesi'nde yüksek lisans eğitimine Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında başladı. Çalışma hayatına şu an Ankutsan firmasında Ar-Ge Mühendisi olarak devam etmektedir.