

**T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**Ti6Al4V/Ti6Al7Nb ALAŞIMLARININ GRAFEN KATKILI
HİDROKSİAPATİT BİYOMALZEME İLE KAPLANMASI**

Oktay YİĞİT

Doktora Tezi

METALÜRJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Teknolojileri

Malzeme Bilim Dalı

NİSAN 2020

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Teknolojileri

Doktora Tezi

**Ti6Al4V/Ti6Al7Nb ALAŞIMLARININ GRAFEN KATKILI
HİDROKSİAPATİT BİYOMALZEME İLE KAPLANMASI**

Tez Yazarı
Oktay YİĞİT

Danışman
Prof. Dr. Niyazi ÖZDEMİR

NİSAN 2020
ELAZIĞ

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Teknolojileri

Doktora Tezi

Başlığı: Ti6Al4V/Ti6Al7Nb Alaşımlarının Grafen Katkılı Hidroksiapatit
Biyomalzeme İle Kaplanması

Yazarı: Oktay YİĞİT

İlk Teslim Tarihi: 13.03.2020

Savunma Tarihi: 15.04.2020

TEZ ONAYI

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına göre hazırlanan bu tez aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından değerlendirilmiş ve akademik dinleyicilere açık yapılan savunma sonucunda OYBİRLİĞİ ile kabul edilmiştir.

	<i>İmza</i>	
Danışman: Prof. Dr. Niyazi ÖZDEMİR Fırat Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi		Onayladım
Başkan: Prof. Dr. Hamdi Soner ALTUNDOĞAN Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi		Onayladım
Üye: Prof. Dr. Niyazi ÖZDEMİR Fırat Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi		Onayladım
Üye: Prof. Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi		Onayladım
Üye: Prof. Dr. Burak DİKİCİ Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi		Onayladım
Üye: Dr. Öğr. Üyesi Erkan BAHÇE İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi		Onayladım

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunun/...../20..... tarihli toplantısında tescillenmiştir.

İmza

Prof. Dr. Soner ÖZGEN
Enstitü Müdürü

BEYAN

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım “Ti6Al4V/Ti6Al7Nb Alaşımlarının Grafen Katkılı Hidroksiapatit Biyomalzeme İle Kaplanması ” Başlıklı Doktora Tezimin içindeki bütün bilgilerin doğru olduğunu, bilgilerin üretilmesi ve sunulmasında bilimsel etik kurallarına uygun davrandığımı, kullandığım bütün kaynakları atf yaparak belirttiğimi, maddi ve manevi desteği olan tüm kurum/kuruluş ve kişileri belirttiğimi, burada sunduğum veri ve bilgileri unvan almak amacıyla daha önce hiçbir şekilde kullanmadığımı beyan ederim.

15.04.2020

Oktay YİĞİT



ÖNSÖZ

Bu doktora tezi ile Ti6Al4V/Ti6Al7Nb alaşımlarının yüzeylerinin Hidroksiapatit/GNS hibrit kompozitleri ile kaplanması hakkında çalışma yapıldı. Biyomalzemelerin kullanımı ve tarihsel gelişimi, biyomalzemelerin sınıflandırılması ve kullanım alanları, titanyum alaşımlarının özellikleri ve kullanım alanları ve yüzey kaplamaları ve kaplama yöntemleri ile ilgili genel bilgiler verildi. Bu tez çalışmasında kullanılan hidrotermal yöntem ve plazma elektrolitik oksidasyon yöntem anlatılarak deneysel çalışmalara geçildi. İki ayrı yöntemle kaplanan Ti6Al4V/Ti6Al7Nb alaşımlarının makro incelemeleri, SEM, AFM, EDS, ATR-IR, XRD, *in-vitro* korozyon deneyleri ve mikroselik analizleri yapılarak kaplamaların özellikleri anlaşılmasına çalışıldı. Hazırladığım bu tezin amaçları doğrultusunda faydalanılabilir bir kaynak olmasını umuyorum.

Çalışmam süresince her türlü yardım ve fedakârlığı sakınmayan, bu yolda bana ışık tutan, bilgi ve tecrübeleri ile çalışmamı geliştirmeye katkı sağlayan sayın danışman hocam Prof. Dr. Niyazi ÖZDEMİR'e sonsuz teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca bana tez konumun oluşma aşamasında değerli fikirler veren ve yeni ufuklar açan, tezimin ilerlemesinde yardımcı olan, her türlü laboratuvar ve malzeme desteğinde bulunan çok değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU, Sayın Prof. Dr. Hamdi Soner ALTUNDOĞAN, Sayın Prof. Dr. Burak DİKİCİ ve Sayın Prof. Dr. Ersin ARSLAN'a teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca yardımlarını esirgemeyen, Sayın Uzm. Burak BİRCAN'a ve Sayın Arş Gör. Fatma SONGUR'a teşekkür ederim.

Birçok konuda yardımlarını istediğim, hiçbir şartta yardımlarını esirgemeyen, zamanlarını ayırıp doktora çalışmamın ilerlemesinde katkıda bulunan, değerli dostlarım Sayın Arş. Gör. Taha Çağrı ŞENOCAK ve Sayın Arş. Gör. Muhammet Gökhan ALBAYRAK'a teşekkür ederim.

Tez sürecinde yorulduğum zamanlarda benim en büyük neşe kaynağım ve geleceğim Oğlum Mehmet Arslan YİĞİT'e teşekkür ederim

Tezimin hazırlanması sırasında beni cesaretlendiren ve manevi destek sağlayan değerli aileme, her an yanımda olan, bu sürecin bütün zorluklarının benimle birlikte çeken hayat arkadaşım, Eşim Görkem GÖKÇE YİĞİT'e teşekkür ederim.

Bu doktora tezi Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (FÜBAP) tarafından TEKF.16.19. numaralı proje ile desteklenmiştir. Tezdeki malzemelerin temini ve analizlerin gerçekleştirilmesindeki desteklerinden dolayı FÜBAP birimine teşekkür ederim.

Oktay YİĞİT
ELAZIĞ, 2020

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER	v
ÖZET	vii
ABSTRACT	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ	xv
SİMGELER	xvii
KISALTMALAR	xviii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. Biyomalzemeler.....	5
2.1.1. Biyofonksiyonellik ve Biyouyumluluk	6
2.1.2. Biyomalzemelerin Uygulamaları	8
2.1.3. Biyomalzemelerden Beklenen Temel Özellikler.....	8
2.1.4. Biyomalzemelerin Sınıflandırılması.....	10
2.2. Titanyum Ve Alaşımlarının Biyomedikal Uygulamaları.....	20
2.2.1. Medikal Titanyum ve Alaşımları	21
2.2.2. Titanyum ve Alaşımlarının Biyomedikal Özellikleri	22
2.2.3. Titanyum ve Alaşımlarının Medikal Yüzey İşlemleri.....	25
2.3. Kalsiyum Fosfat ve Hidroksiapatit	28
2.3.1. Di-Kalsiyum Fosfat Dihidrat	28
2.3.2. Tri-Kalsiyum Fosfat	28
2.3.3. Hidroksiapatit.....	29
2.4. Plazma Elektrolitik Oksidasyon (PEO)	32
2.4.1. PEO Prosesi.....	33
2.4.2. PEO Prosesinde Kaplama Oluşumu.....	34
2.4.3. PEO Yönteminde Kaplama Büyüme Mekanizmasında Model Kavramları	35
2.4.4. Plazma Elektrolitik Oksidasyon Yönteminin Fiziksel ve Kimyasal Esasları	38
2.4.5. PEO Yönteminin Görüntülenmesi.....	42
2.5. Hidrotermal Yöntem.....	42
2.5.1. Tanımlar	43
2.5.2. Reaksiyon Elemanı Olarak Su.....	43
2.5.3. Hidrotermal Sentezin Avantajları.....	46
2.5.4. Otoklav	47
2.5.5. Astar	47
2.6. Tezin Amacı ve Literatür Özeti	48
3. MATERYAL VE METOT	69
3.1. Kullanılan Malzemeler ve Kimyasallar	69
3.2. Hidrotermal Yöntemle Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb Alaşımlarının HA/GNS kaplanması.....	70
3.3. Plazma Elektrolitik Oksidasyon Yöntemi ile Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb Alaşımlarının HA/GNS kaplanması	74
3.4. <i>In-Vitro</i> Korozyon Testleri	76

3.4.1. Yapay Vücut Sıvısının (SBF) Üretilmesi	78
3.5. Karakterizasyon	81
3.5.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	81
3.5.2. X Işınları Kırınım (XRD) Analizi	82
3.5.3. ATR-IR Analizi	83
3.5.4. Mikrosertlik Analizi	84
3.5.5. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Analizi	87
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	90
4.1. Makro İnceleme Sonuçları	90
4.2. X-Işınları Difraksiyonu (XRD) Analizi	92
4.3. ATR – IR Analizi Sonuçları	100
4.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Yüzey Analizi	110
4.5. Kaplamaların Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopi (EDS) Analizi	134
4.6. Mikrosertlik Analizi	147
4.7. Atomik Kuvvet Mikroskobu Analizi	150
4.8. Korozyon Analizi	161
5. SONUÇLAR	189
KAYNAKLAR	197
ÖZGEÇMİŞ	a

ÖZET

Ti6Al4V/Ti6Al7Nb Alaşımlarının Grafen Katkılı Hidroksiapatit Biyomalzeme İle Kaplanması

Oktay YİĞİT

Doktora Tezi

FIRAT ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Teknolojileri
Nisan 2020, Sayfa: xix + 209

Bu çalışmanın amacı Ti6Al4V/Ti6Al7Nb alaşımları yüzeyinde Grafen Nano Sheets (GNS) ve Nano-Hidroksiapatit (nHA) hibrit kompozit yapı elde etmek ve kaplamaların morfolojik, kimyasal ve mekanik özelliklerini araştırmaktır. Bu çalışmada, Ti6Al4V/Ti6Al7Nb alaşımları yüzeyi üzerindeki grafen / nano-hidroksiapatit (nHA) hibrit nanokompozitler hidrotermal (HT) yöntemi ve plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) yöntemi kullanılarak iki farklı yöntemle tek aşamalı olarak kaplanmıştır. Numuneler Ti6Al4V alaşımı için 25x25x3 mm³ ve Ti6Al7Nb alaşımı için 25x25x4,1 mm³ kalınlıkta kesilmiş ve yüzeylerdeki doğal oksit tabakalarının giderilmesi için öncelikle Ti6Al4V/Ti6Al7Nb alaşımlarının yüzeyleri 240-1200 mesh SiC zımpara kâğıdı kullanılarak parlatıldı ve ultrasonik olarak saf su ile temizlendi. Hidrotermal reaksiyon 200 °C'de 220 bar basınç altında 24 saatlik sürede, katkısız HA ve ağırlıkça %1,%3,%5 ve %7 GNS katkılı olacak şekilde gerçekleştirildi. PEO ise %10 Duty Cycle, 500 pozitif Voltaj ve -100 negatif voltaj da bipolar mod kullanılarak 10 dakika süre ile 1000, 1500 ve 2000 Hz frekanslarda katkısız HA, ağırlıkça %0,5, %1 ve %1,5 GNS katkılı olacak şekilde gerçekleştirildi. Yüzey kaplamaları gerçekleştirilen yüzeylerin kristalografik özellikleri XRD analizi, fonksiyonel grupları ATR-IR ile elemental analizi ise EDS analizi ile belirlendi. Yüzey morfolojik özellikleri AFM ve SEM analizleri kullanılarak incelendi. Kaplamaların in-vitro korozyon testleri ile korozyon dirençleri incelendi. Her iki yöntemle elde edilen kaplamalar detaylı olarak incelenerek kaplama özelliklerinin parametrelere ve kaplama yöntemlerine bağlı olarak değişimleri kıyaslanmıştır. Analiz sonuçları, nHA-Grafen kompozitlerinin her iki yöntemle de Ti6Al4V/Ti6Al7Nb numuneleri yüzeyinde başarılı şekilde kaplamalar elde edildiğini gösterdi. XRD ve ATR-IR analizleri yüzeylerde HA ve GNS varlığını kanıtladı. SEM analizi ve AFM analizi ile yüzeylerde elde edilen gözenekli ve pürüzlü yüzey kaplamaları görüldü. Artan frekans ve GNS katkı oranına bağlı olarak kaplama kalınlığı artmıştır. Analiz sonuçları incelendiğinde GNS katkılanması ile kaplamaların mekanik ve kimyasal özelliklerinin geliştirildiği özellikle PEO yöntemi ile üretilen kaplamalarda yüzey sertliklerinin GNS katkısız kaplamalara göre önemli oranda artmıştır. Kaplamalarda GNS katkısı ile korozyon dayanımlarının ve yüzey pürüzlülüklerinin de artırıldığı görüldü. Ayrıca korozyon deneyleri sırasında SBF içerisinde 36,5 °C'de bekletilen yüzeylerde kemik benzeri apatit oluşumu gözlemlenmiş ve biyoaktif bir yüzey elde edilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde GNS katkılı nHA hibrit kompozit kaplamaların biyomedikal alanlarda kullanılması konusunda önemli sonuçlar elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Grafen, Hidroksiapatit, Hidrotermal, Plazma elektrolitik oksidasyon, Ti6Al4V, Ti6Al7Nb

ABSTRACT

Coating Of Ti6Al4V/Ti6Al7Nb Alloys With Graphene Doped Hydroxyapatite Biomaterial

Oktay YİĞİT

Ph.D. Thesis

FIRAT UNIVERSITY

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Metallurgical and Materials Engineering Technologies

April 2020, Pages: xix + 209

The aim of this study is to obtain Graphene Nano Sheets (GNS) and Nano-Hydroxyapatite (nHA) hybrid composite structure on Ti6Al4V / Ti6Al7Nb alloys and to investigate morphological, chemical and mechanical properties of coatings. In this study, the nano-hydroxyapatite(nHA)/GNS hybrid nanocomposites were coated on the surface of Ti6Al4V / Ti6Al7Nb alloys with two different one-step methods which are the hydrothermal (HT) method and plasma electrolytic oxidation (PEO). Samples were cut 25x25x3 mm³ for the Ti6Al4V alloy and 25x25x4.1 mm³ for the Ti6Al7Nb alloy, and the surfaces of the Ti6Al4V / Ti6Al7Nb alloys were firstly polished using 240-1200 mesh SiC emery to remove the natural oxide layers on the surfaces. The hydrothermal reaction was carried out at 200 °C under a pressure of 220 bar for 24 hours, with five different ratios 0%, 1%, 3%, 5% and wt. 7% GNS addition in HA. On the other hand, PEO was carried out by using bipolar mode at 10% Duty Cycle, 500 positive Voltage and -100 negative Voltage for 10 minutes at 1000, 1500 and 2000 Hz frequencies with no additive HA, 0.5%, 1% and wt. 1.5% GNS. The crystallographic properties of the surfaces coatings were determined by XRD analysis, functional groups with ATR-IR and elemental analysis EDS analysis. Surface morphological properties were examined using AFM and SEM analysis. Corrosion resistance of the coatings were examined by in vitro corrosion tests. The coatings obtained by both methods are examined in detail and the changes in the coating properties depending on the parameters and coating methods are compared. The results of the analysis showed that nHA-GNS composites were successfully coated on the surface of Ti6Al4V / Ti6Al7Nb samples in both methods. XRD and ATR-IR analysis proved the presence of HA and GNS on surfaces. Porous and rough surface coatings obtained on the surfaces were seen by SEM analysis and AFM analysis. Coating thickness increased due to the increasing frequency and GNS addition rate in PEO. Also the thickness of the coatings increased with increasing of GNS addition in HT. When the results are analyzed, the mechanical and chemical properties of the coatings have been improved with the addition of GNS, and the surface hardness of the coatings produced with the PEO method has increased significantly compared to the undoped-GNS coatings. Corrosion resistance and surface roughness were also increased with GNS additives in coatings. In addition, bone-like apatite formation was observed on the surfaces kept at 36.5 °C in SBF during the corrosion experiments and a bioactive surface was obtained. When the results are evaluated, significant results have been obtained in the use of GNS doped nHA hybrid composite coatings in biomedical fields.

Keywords: Graphene, Hydroxyapatite, Hydrothermal, Plasma electrolytic oxidation, Ti6Al4V, Ti6Al7Nb

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Doğal kemikle materyallerin karşılaştırılması örneklendirilmiştir	13
Şekil 2.2. Kemiğe entegre olmuş ve fibroz dokulu kemiğe entegre olmamış resmi	14
Şekil 2.3. Titanyumun kristal yapısı	21
Şekil 2.4. Anodik oksidasyon cihazının şematik görünümü	27
Şekil 2.5. Hidroksiapatit'e ait kristalografik yapı	29
Şekil 2.6. Kemik ve hidroksiapatit yapısı	30
Şekil 2.7. 65,5 kPa basınçta su ortamında kalsiyum fosfatların faz diyagramları	31
Şekil 2.8. Biyoaktif seramik ile etrafındaki biyolojik çevre arasındaki arayüzeyde gerçekleşen olayları gösteren şematik diyagram	32
Şekil 2.9. PEO işleminde oksit tabaka oluşumunun ana aşamaları.	35
Şekil 2.10. Dielektrik kaplamanın mikro plazma voltaj kırılması sonrası oluşan proseslerin aşamaları	38
Şekil 2.11. Sulu çözeltilerin elektrolizlerinde elektrot prosesleri	39
Şekil 2.12. Plazma elektroliz prosesleri için akım-voltaj diyagramı: elektrot yüzeyinde dielektrik filmde .	40
Şekil 2.13. PEO prosesinde toplam anodik oluşum voltaj eğrisi	41
Şekil 2.14. Suyun faz diyagramı	44
Şekil 2.15. Suyun dielektrik sabitinin sıcaklık ve basınç ile değişimi	45
Şekil 3.1. Kaplama öncesi kesilen Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb altlık numuneler	70
Şekil 3.2. Uygulamada kullanılan karıştırma cihazları	71
Şekil 3.3. Hidrotermal işlemin yapıldığı hidrotermal reaksiyon kabı	72
Şekil 3.4. Hidrotermal yöntemle kaplanan numunelerin kurutulduğu vakum fırını	72
Şekil 3.5. Hidrotermal sentez aşamasının şematik gösterimi	73
Şekil 3.6. PEO işleminde kullanılan paslanmaz çelik tank ve iletken numune tutucu	75
Şekil 3.7. Paslanmaz çelik tankın karıştırılmasında ve soğutulmasında kullanılan mekanik karıştırıcı	75
Şekil 3.8. PEO ünitesi	76
Şekil 3.9. Korozyon öncesi numunelerin hazırlanması	77
Şekil 3.10. Potansiyostat / galvanostat (Gamry, PCI14 / 750) ekipmanı korozyon hücresi	78
Şekil 3.11. EDS sistemiyle donatılmış ZEISS marka EVO 10 taramalı elektron mikroskobu	82
Şekil 3.12. Deneysel çalışmalarda kullanılan Bruker D8 advance model XRD cihazı	83
Şekil 3.13. Deneysel çalışmalarda kullanılan ATR-IR cihazı	84
Şekil 3.14. Vicker test şeması	85
Şekil 3.15. Mikrosertlik ölçümleri için kullanılan sertlik cihazı	87

Şekil 3.16. AFM analiz cihazı	89
Şekil 4.1. Hidrotermal yöntemle yüzeyleri kaplanan Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb numunelerin makro görüntüleri.....	90
Şekil 4.2. PEO yöntemle yüzeyleri kaplanan Ti6Al4V numunelerin makro görüntüleri	91
Şekil 4.3. PEO yöntemle yüzeyleri kaplanan Ti6Al7Nb numunelerin makro görüntüleri	91
Şekil 4.4. Hidrotermal yöntemle yüzeyinde nHA/GNS hibrit kompozit kaplamalar oluşturulmuş Ti6Al4V alaşımına ait XRD grafiği.....	93
Şekil 4.5. Hidrotermal yöntemle yüzeyinde nHA/GNS hibrit kompozit kaplamalar oluşturulmuş Ti6Al7Nb alaşımına ait XRD grafiği.....	94
Şekil 4.6. 1000 Hz frekans değerinde PEO yöntemiyle kaplama yapılmış Ti6Al4V alaşımı üzerindeki HA/GNS kaplamalarına ait XRD grafiği	95
Şekil 4.7. 1500 Hz frekans değerinde PEO yöntemiyle kaplama yapılmış Ti6Al4V alaşımı üzerindeki HA/GNS kaplamalarına ait XRD grafiği	96
Şekil 4.8. 2000 Hz frekans değerinde PEO yöntemiyle kaplama yapılmış Ti6Al4V alaşımı üzerindeki HA/GNS kaplamalarına ait XRD grafiği	96
Şekil 4.9. 1000 Hz frekans değerinde PEO yöntemiyle kaplama yapılmış Ti6Al7Nb alaşımı üzerindeki HA/GNS kaplamalarına ait XRD grafiği	97
Şekil 4.10. 1500 Hz frekans değerinde PEO yöntemiyle kaplama yapılmış Ti6Al7Nb alaşımı üzerindeki HA/GNS kaplamalarına ait XRD grafiği	97
Şekil 4.11. 2000 Hz frekans değerinde PEO yöntemiyle kaplama yapılmış Ti6Al7Nb alaşımı üzerindeki HA/GNS kaplamalarına ait XRD grafiği	98
Şekil 4.12. Hidrotermal yöntemle yüzeylerinde nHA/GNS hibrit kompozitleri kaplanan Ti6Al4V alaşımına ait ATR-IR grafiği	102
Şekil 4.13. Hidrotermal yöntemle yüzeylerinde nHA/GNS hibrit kompozitleri kaplanan Ti6Al7N alaşımına ait ATR-IR grafiği	102
Şekil 4.14. 1000 Hz frekans değerinde PEO yöntemiyle kaplama yapılmış Ti6Al4V alaşımı üzerindeki HA/GNS kaplamalarına ait ATR-IR analizi grafiği.....	103
Şekil 4.15. 1500 Hz frekans değerinde PEO yöntemiyle kaplama yapılmış Ti6Al4V alaşımı üzerindeki HA/GNS kaplamalarına ait ATR-IR analizi grafiği.....	104
Şekil 4.16. 2000 Hz frekans değerinde PEO yöntemiyle kaplama yapılmış Ti6Al4V alaşımı üzerindeki HA/GNS kaplamalarına ait ATR-IR analizi grafiği.....	104
Şekil 4.17. 1000 Hz frekans değerinde PEO yöntemiyle kaplama yapılmış Ti6Al7Nb alaşımı üzerindeki HA/GNS kaplamalarına ait ATR-IR analizi grafiği.....	105
Şekil 4.18. 1500 Hz frekans değerinde PEO yöntemiyle kaplama yapılmış Ti6Al7Nb alaşımı üzerindeki HA/GNS kaplamalarına ait ATR-IR analizi grafiği.....	105
Şekil 4.19. 2000 Hz frekans değerinde PEO yöntemiyle kaplama yapılmış Ti6Al7Nb alaşımı üzerindeki HA/GNS kaplamalarına ait ATR-IR analizi grafiği.....	106
Şekil 4.20. Ti6Al4V alaşımına ait hidrotermal yöntemle kaplama yapılmış GNS katkısız hidroksiapatit kaplamasına ait SEM fotoğrafları	111

Şekil 4.21. Ti6Al4V alaşımına ait hidrotermal yöntemle kaplama yapılmış ağ. 1% GNS katkılı hidroksiapatit kaplamasına ait SEM fotoğrafları	111
Şekil 4.22. Ti6Al4V alaşımına ait hidrotermal yöntemle kaplama yapılmış ağ. 3% GNS katkılı hidroksiapatit kaplamasına ait SEM fotoğrafları	112
Şekil 4.23. Ti6Al4V alaşımına ait hidrotermal yöntemle kaplama yapılmış ağ. 5% GNS katkılı hidroksiapatit kaplamasına ait SEM fotoğrafları	112
Şekil 4.24. Ti6Al4V alaşımına ait hidrotermal yöntemle kaplama yapılmış ağ. 7% GNS katkılı hidroksiapatit kaplamasına ait SEM fotoğrafları	113
Şekil 4.25. Ti6Al7Nb alaşımına ait hidrotermal yöntemle kaplama yapılmış GNS katkısız hidroksiapatit kaplamasına ait SEM fotoğrafları	113
Şekil 4.26. Ti6Al7Nb alaşımına ait hidrotermal yöntemle kaplama yapılmış ağ. 1% GNS katkılı hidroksiapatit kaplamasına ait SEM fotoğrafları	114
Şekil 4.27. Ti6Al7Nb alaşımına ait hidrotermal yöntemle kaplama yapılmış ağ. 3% GNS katkılı hidroksiapatit kaplamasına ait SEM fotoğrafları	114
Şekil 4.28. Ti6Al7Nb alaşımına ait hidrotermal yöntemle kaplama yapılmış ağ. 5% GNS katkılı hidroksiapatit kaplamasına ait SEM fotoğrafları	115
Şekil 4.29. Ti6Al7Nb alaşımına ait hidrotermal yöntemle kaplama yapılmış ağ. 7% GNS katkılı hidroksiapatit kaplamasına ait SEM fotoğrafları	115
Şekil 4.30. Ti6Al4V alaşımına ait PEO yöntemle kaplama yapılmış 1000 Hz GNS katkısız hidroksiapatit kaplamasına ait SEM fotoğrafları	118
Şekil 4.31. Ti6Al4V alaşımına ait PEO yöntemle kaplama yapılmış 1000 Hz HA/ ağ. 0.5%GNS kaplamasına ait SEM fotoğrafları	118
Şekil 4.32. Ti6Al4V alaşımına ait PEO yöntemle kaplama yapılmış 1000 Hz HA/ ağ. 1%GNS kaplamasına ait SEM fotoğrafları	119
Şekil 4.33. Ti6Al4V alaşımına ait PEO yöntemle kaplama yapılmış 1000 Hz HA/ ağ. 1.5%GNS kaplamasına ait SEM fotoğrafları	119
Şekil 4.34. Ti6Al4V alaşımına ait PEO yöntemle kaplama yapılmış 1500 Hz GNS katkısız hidroksiapatit kaplamasına ait SEM fotoğrafları	120
Şekil 4.35. Ti6Al4V alaşımına ait PEO yöntemle kaplama yapılmış 1500 Hz HA/ ağ. 0.5%GNS kaplamasına ait SEM fotoğrafları	120
Şekil 4.36. Ti6Al4V alaşımına ait PEO yöntemle kaplama yapılmış 1500 Hz HA/ ağ. 1%GNS kaplamasına ait SEM fotoğrafları	121
Şekil 4.37. Ti6Al4V alaşımına ait PEO yöntemle kaplama yapılmış 1500 Hz HA/ ağ. 1.5%GNS kaplamasına ait SEM fotoğrafları a) 1000x b) 5000x c) 15000x d) 50000x.....	121
Şekil 4.38. Ti6Al4V alaşımına ait PEO yöntemle kaplama yapılmış 2000 Hz GNS katkısız hidroksiapatit kaplamasına ait SEM fotoğraflar	122
Şekil 4.39. Ti6Al4V alaşımına ait PEO yöntemle kaplama yapılmış 2000 Hz HA/ ağ. 0.5%GNS kaplamasına ait SEM fotoğrafları	122

Şekil 4.40. Ti6Al4V alaşımına ait PEO yöntemle kaplama yapılmış 2000 Hz HA/ ağ. 1%GNS kaplamasına ait SEM fotoğrafları	123
Şekil 4.41. Ti6Al4V alaşımına ait PEO yöntemle kaplama yapılmış 2000 Hz HA/ ağ. 1.5%GNS kaplamasına ait SEM fotoğrafları	123
Şekil 4.42. Ti6Al7Nb alaşımına ait PEO yöntemle kaplama yapılmış 1000 Hz GNS katkısız hidroksiapatit kaplamasına ait SEM fotoğrafları	124
Şekil 4.43. Ti6Al7Nb alaşımına ait PEO yöntemle kaplama yapılmış 1000 Hz HA/ ağ. 0.5%GNS kaplamasına ait SEM fotoğrafları	124
Şekil 4.44. Ti6Al7Nb alaşımına ait PEO yöntemle kaplama yapılmış 1000 Hz HA/ ağ. 1%GNS kaplamasına ait SEM fotoğrafları	125
Şekil 4.45. Ti6Al7Nb alaşımına ait PEO yöntemle kaplama yapılmış 1000 Hz HA/ ağ. 1.5%GNS kaplamasına ait SEM fotoğrafları	125
Şekil 4.46. Ti6Al7Nb alaşımına ait PEO yöntemle kaplama yapılmış 1500 Hz GNS katkısız hidroksiapatit kaplamasına ait SEM fotoğrafları	126
Şekil 4.47. Ti6Al7Nb alaşımına ait PEO yöntemle kaplama yapılmış 1500 Hz HA/ ağ. 0.5%GNS kaplamasına ait SEM fotoğrafları	126
Şekil 4.48. Ti6Al7Nb alaşımına ait PEO yöntemle kaplama yapılmış 1500 Hz HA/ ağ. 1%GNS kaplamasına ait SEM fotoğrafları	127
Şekil 4.49. Ti6Al7Nb alaşımına ait PEO yöntemle kaplama yapılmış 1500 Hz HA/ ağ. 1.5%GNS kaplamasına ait SEM fotoğrafları	127
Şekil 4.50. Ti6Al7Nb alaşımına ait PEO yöntemle kaplama yapılmış 2000 Hz GNS katkısız hidroksiapatit kaplamasına ait SEM fotoğrafları	128
Şekil 4.51. Ti6Al7Nb alaşımına ait PEO yöntemle kaplama yapılmış 2000 Hz HA/ ağ. 0.5%GNS kaplamasına ait SEM fotoğrafları	128
Şekil 4.52. Ti6Al7Nb alaşımına ait PEO yöntemle kaplama yapılmış 2000 Hz HA/ ağ. 1%GNS kaplamasına ait SEM fotoğrafları	129
Şekil 4.53. Ti6Al7Nb alaşımına ait PEO yöntemle kaplama yapılmış 2000 Hz HA/ ağ. 1.5%GNS kaplamasına ait SEM fotoğrafları	129
Şekil 4.54. Hidrotermal yöntemle yüzeyleri nHA/GNS hibrit kompozitleri ile kaplanan Ti6Al4V alaşımının EDX analizi sonuçları	135
Şekil 4.55. Hidrotermal yöntemle yüzeyleri nHA/GNS hibrit kompozitleri ile kaplanan Ti6Al7Nb alaşımının EDX analizi sonuçları	136
Şekil 4.56. PEO yöntemi ile yüzeyleri nHA/GNS hibrit kompozitleri ile kaplanan Ti6Al4V alaşımının 1000 Hz EDX analizi sonuçları	140
Şekil 4.57. PEO yöntemi ile yüzeyleri nHA/GNS hibrit kompozitleri ile kaplanan Ti6Al4V alaşımının 1500 Hz EDX analizi sonuçları	141
Şekil 4.58. PEO yöntemi ile yüzeyleri nHA/GNS hibrit kompozitleri ile kaplanan Ti6Al4V alaşımının 2000 Hz EDX analizi sonuçları	142

Şekil 4.59. PEO yöntemi ile yüzeyleri nHA/GNS hibrit kompozitleri ile kaplanan Ti6Al7Nb alaşımının 1000 Hz EDX analizi sonuçları	143
Şekil 4.60. PEO yöntemi ile yüzeyleri nHA/GNS hibrit kompozitleri ile kaplanan Ti6Al7Nb alaşımının 1500 Hz EDX analizi sonuçları	144
Şekil 4.61. PEO yöntemi ile yüzeyleri nHA/GNS hibrit kompozitleri ile kaplanan Ti6Al7Nb alaşımının 2000 Hz EDX analizi sonuçları	145
Şekil 4.62. Hidrotermal yöntemle nHA/GNS hibrit kompozitleri ile kaplanan Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımının mikrosertlik analizi	148
Şekil 4.63. PEO yöntemi kullanılarak nHA/GNS hibrit kompozitleri ile kaplanan Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımının mikrosertlik analizi	149
Şekil 4.64. Ti6Al4V yüzeyinde ki nano-hibrit kompozitlerin 3 boyutlu topografik ve geniş alan (40µx40µ) yüzey ve AFM resimleri	151
Şekil 4.65. Ti6Al7Nb yüzeyinde ki nano-hibrit kompozitlerin 3 boyutlu topografik ve geniş alan (40µx40µ) yüzey ve AFM resimleri	152
Şekil 4.66. Ti6Al4V yüzeyinde ki nano-hibrit kompozitlerin 3 boyutlu topografik ve geniş alan (40µx40µ) yüzey ve AFM resimleri 1000 Hz.....	154
Şekil 4.67. Ti6Al4V yüzeyinde ki nano-hibrit kompozitlerin 3 boyutlu topografik ve geniş alan (40µx40µ) yüzey ve AFM resimleri 1500 Hz.....	155
Şekil 4.68. Ti6Al4V yüzeyinde ki nano-hibrit kompozitlerin 3 boyutlu topografik ve geniş alan (40µx40µ) yüzey ve AFM resimleri 2000 Hz.....	156
Şekil 4.69. Ti6Al7Nb yüzeyinde ki nano-hibrit kompozitlerin 3 boyutlu topografik ve geniş alan (40µx40µ) yüzey ve AFM resimleri 1000 Hz.....	157
Şekil 4.70. Ti6Al7Nb yüzeyinde ki nano-hibrit kompozitlerin 3 boyutlu topografik ve geniş alan (40µx40µ) yüzey ve AFM resimleri 1500 Hz.....	158
Şekil 4.71. Ti6Al7Nb yüzeyinde ki nano-hibrit kompozitlerin 3 boyutlu topografik ve geniş alan (40µx40µ) yüzey ve AFM resimleri 2000 Hz.....	159
Şekil 4.72. Hidrotermal yöntemle yüzeyleri kaplanmış Ti6Al4V alaşımına ait OCP eğrisi	161
Şekil 4.73. Hidrotermal yöntemle yüzeyleri kaplanmış Ti6Al4V alaşımına ait PDS eğrisi	162
Şekil 4.74. Hidrotermal yöntemle yüzeyleri kaplanmış Ti6Al7Nb alaşımına ait OCP eğrisi	164
Şekil 4.75. Hidrotermal yöntemle yüzeyleri kaplanmış Ti6Al7Nb alaşımına ait PDS eğrisi	164
Şekil 4.76. Hidrotermal yöntemle yüzeyleri nHA/GNS hibrit kompozitleri ile kaplanan Ti6Al4V alaşımının korozyon sonrası 2500x, 5000x ve 10000x büyütme oranlarında SEM fotoğrafları	167
Şekil 4.77. Hidrotermal yöntemle yüzeyleri nHA/GNS hibrit kompozitleri ile kaplanan Ti6Al7Nb alaşımının korozyon sonrası 2500x, 5000x ve 10000x büyütme oranlarında SEM fotoğrafları	168
Şekil 4.78. PEO yöntemi ile 1000 Hz frekans kullanılarak yüzeylerinde nHA/GNS hibrit kaplamaları oluşturulan Ti6Al4V alaşımına ait OCP grafiği	169

Şekil 4.79. PEO yöntemi ile 1500 Hz frekans kullanılarak yüzeylerinde nHA/GNS hibrit kaplamaları oluşturulan Ti6Al4V alaşımına ait OCP grafiği	170
Şekil 4.80. PEO yöntemi ile 2000 Hz frekans kullanılarak yüzeylerinde nHA/GNS hibrit kaplamaları oluşturulan Ti6Al4V alaşımına ait OCP grafiği	170
Şekil 4.81. PEO yöntemi ile 1000 Hz frekans kullanılarak yüzeylerinde nHA/GNS hibrit kaplamaları oluşturulan Ti6Al4V alaşımına ait PDS grafiği	171
Şekil 4.82. PEO yöntemi ile 1500 Hz frekans kullanılarak yüzeylerinde nHA/GNS hibrit kaplamaları oluşturulan Ti6Al4V alaşımına ait PDS grafiği	171
Şekil 4.83. PEO yöntemi ile 2000 Hz frekans kullanılarak yüzeylerinde nHA/GNS hibrit kaplamaları oluşturulan Ti6Al4V alaşımına ait PDS grafiği	172
Şekil 4.84. PEO yöntemi ile 1000 Hz frekans kullanılarak yüzeylerinde nHA/GNS hibrit kaplamaları oluşturulan Ti6Al7Nb alaşımına ait OCP grafiği	174
Şekil 4.85. PEO yöntemi ile 1500 Hz frekans kullanılarak yüzeylerinde nHA/GNS hibrit kaplamaları oluşturulan Ti6Al7Nb alaşımına ait OCP grafiği	175
Şekil 4.86. PEO yöntemi ile 2000 Hz frekans kullanılarak yüzeylerinde nHA/GNS hibrit kaplamaları oluşturulan Ti6Al7Nb alaşımına ait OCP grafiği	175
Şekil 4.87. PEO yöntemi ile 1000 Hz frekans kullanılarak yüzeylerinde nHA/GNS hibrit kaplamaları oluşturulan Ti6Al7Nb alaşımına ait OCP grafiği	176
Şekil 4.88. PEO yöntemi ile 1500 Hz frekans kullanılarak yüzeylerinde nHA/GNS hibrit kaplamaları oluşturulan Ti6Al7Nb alaşımına ait OCP grafiği	176
Şekil 4.89. PEO yöntemi ile 2000 Hz frekans kullanılarak yüzeylerinde nHA/GNS hibrit kaplamaları oluşturulan Ti6Al7Nb alaşımına ait OCP grafiği	177
Şekil 4.90. PEO yöntemi kullanılarak 1000 Hz frekans ile yüzeyleri nHA/GNS hibrit kompozitleri ile kaplanan Ti6Al4V alaşımında korozyon sonrası 2500x, 5000x ve 10000x büyütme oranlarında SEM fotoğrafları	180
Şekil 4.91. PEO yöntemi kullanılarak 1500 Hz frekans ile yüzeyleri nHA/GNS hibrit kompozitleri ile kaplanan Ti6Al4V alaşımında korozyon sonrası 2500x, 5000x ve 10000x büyütme oranlarında SEM fotoğrafları	181
Şekil 4.92. PEO yöntemi kullanılarak 2000 Hz frekans ile yüzeyleri nHA/GNS hibrit kompozitleri ile kaplanan Ti6Al4V alaşımında korozyon sonrası 2500x, 5000x ve 10000x büyütme oranlarında SEM fotoğrafları	182
Şekil 4.93. PEO yöntemi kullanılarak 1000 Hz frekans ile yüzeyleri nHA/GNS hibrit kompozitleri ile kaplanan Ti6Al7Nb alaşımında korozyon sonrası 2500x, 5000x ve 10000x büyütme oranlarında SEM fotoğrafları	183
Şekil 4.94. PEO yöntemi kullanılarak 1500 Hz frekans ile yüzeyleri nHA/GNS hibrit kompozitleri ile kaplanan Ti6Al7Nb alaşımında korozyon sonrası 2500x, 5000x ve 10000x büyütme oranlarında SEM fotoğrafları	184
Şekil 4.95. PEO yöntemi kullanılarak 2000 Hz frekans ile yüzeyleri nHA/GNS hibrit kompozitleri ile kaplanan Ti6Al7Nb alaşımında korozyon sonrası 2500x, 5000x ve 10000x büyütme oranlarında SEM fotoğrafları	185

TABLolar LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1. İnsan vücudunda implant olarak kullanılan doğal ve sentetik malzemeler	7
Tablo 2.2. İmplant alaşımlarının ve insan kemiğinin mekanik özellikleri	12
Tablo 2.3. İmplant metallerinin tipik mekanik özellikleri.....	12
Tablo 2.4. İmplant-doku ara yüzey ilişkisini etkileyen faktörler.	17
Tablo 2.5. İmplant cihazlarda kullanılan doğal ve sentetik malzemeler.	18
Tablo 2.6. Bazı Polimer Biyomalzemelerin Mekanik Özellikleri.	19
Tablo 2.7. Bazı implant malzemelerin yoğunluklarının kemik dokusu ile karşılaştırılması	23
Tablo 2.8. İmplant malzemelerinin mekanik özelliklerinin karşılaştırılması	24
Tablo 2.9. Hidroksiapatit'in mekanik özellikleri.	31
Tablo 3.1. Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımının kimyasal kompozisyonu.....	69
Tablo 3.2. Hidrotermal yöntem sırasında kullanılan parametreler	71
Tablo 3.3. PEO işlemi sırasında kullanılan işlem parametreleri	74
Tablo 3.4. SBF ve insan kan plazmasının iyon konsantrasyonlarının karşılaştırılması	79
Tablo 4.1. XRD analizi için kullanılan cihaz ve parametreleri	92
Tablo 4.2. PEO yöntemiyle kaplama yapılmış Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımı üzerindeki HA/GNS kaplamalarına ait ATR-IR analizi grafiği	108
Tablo 4.3. Hidrotermal yöntemle kaplanan Ti6Al4V alaşımı yüzeyindeki nHA/GNS hibrit kompozitlerinin yüzey alanları kaplama kalınlıkları.....	117
Tablo 4.4. Hidrotermal yöntemle kaplanan Ti6Al7Nb alaşımı yüzeyindeki nHA/GNS hibrit kompozitlerinin yüzey alanları kaplama kalınlıkları.....	117
Tablo 4.5. PEO yöntemi ile yüzeylerinde HA/GNS kaplamaları yapılan Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımı numunelerin kaplama kalınlıkları, porozite ve yüzey alanları.....	133
Tablo 4.6. Ti6Al4V alaşımı yüzeyindeki nHA/GNS hibrit kompozitin EDS analizi	134
Tablo 4.7. Ti6Al7Nb alaşımı yüzeyindeki nHA/GNS hibrit kompozitin EDS analizi	134
Tablo 4.8. PEO yöntemi ile nHA/GNS kaplanmış Ti6Al4V alaşımına ait EDS analizi	138
Tablo 4.9. PEO yöntemi ile nHA/GNS kaplanmış Ti6Al7Nb alaşımına ait EDS analizi	139
Tablo 4.10. PEO yöntemi ile nHA/GNS hibrit kompozitleri ile kaplanan Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımına ait mikrosertlik değerleri	149
Tablo 4.11. PEO yöntemi ile Ti6Al4V alaşımı yüzeyinde 1000 Hz frekansta yapılan nHA/GNS hibrit kompozitlerinin AFM analizi	154
Tablo 4.12. PEO yöntemi ile Ti6Al4V alaşımı yüzeyinde 1500 Hz frekansta yapılan nHA/GNS hibrit kompozitlerinin AFM analizi	155

Tablo 4.13. PEO yöntemi ile Ti6Al4V alaşımı yüzeyinde 2000 Hz frekansta yapılan nHA/GNS hibrit kompozitlerinin AFM analizi	156
Tablo 4.14. PEO yöntemi ile Ti6Al7Nb alaşımı yüzeyinde 1000 Hz frekansta yapılan nHA/GNS hibrit kompozitlerinin AFM analizi	157
Tablo 4.15. PEO yöntemi ile Ti6Al7Nb alaşımı yüzeyinde 1500 Hz frekansta yapılan nHA/GNS hibrit kompozitlerinin AFM analizi	158
Tablo 4.16. PEO yöntemi ile Ti6Al7Nb alaşımı yüzeyinde 2000 Hz frekansta yapılan nHA/GNS hibrit kompozitlerinin AFM analizi	159
Tablo 4.17. Hidrotermal yöntemle Ti6Al4V alaşımı yüzeyine sentezlenen nHA/GNS hibrit kompozitlerinin PDS eğrilerinden hesaplanan korozyon parametreleri.....	162
Tablo 4.18. Hidrotermal yöntemle Ti6Al7Nb alaşımı yüzeyine sentezlenen nHA/GNS hibrit kompozitlerinin PDS eğrilerinden hesaplanan korozyon parametreleri.....	165
Tablo 4.19. PEO yöntemi ile Ti6Al4V alaşımı yüzeyine farklı frekanslar ve farklı GNS katkı oranları kullanılarak kaplanan nHA/GNS hibrit kompozitlerinin PDS eğrilerinden hesaplanan korozyon parametreleri	172
Tablo 4.20. PEO yöntemi ile Ti6Al7Nb alaşımı yüzeyine farklı frekanslar ve farklı GNS katkı oranları kullanılarak kaplanan nHA/GNS hibrit kompozitlerinin PDS eğrilerinden hesaplanan korozyon parametreleri	177

SİMGELER

α	: Alfa tipi
β	: Beta tipi
λ	: Cu-K α radyasyonu dalga boyu
Ω	: Ohm
$^{\circ}$: derece
E	: Elastik modülü
σ_y	: Akma mukavemeti
σ_u	: Çekme mukavemeti
2θ	: X ışını geliş açısı
Ra	: Tanımlanmış alanın aritmetik ortalama yüksekliği
Rq	: Tanımlanmış ordinatların ortalama karekökü
Sa	: Tüm yüzey alanının aritmetik ortalama yüksekliği
Sq	: Tüm yüzeyin ordinatlarının ortalama karekökü
E_{cor}	: Korozyon potansiyeli
I_{cor}	: Korozyon akımı
I_{cc}	: Kritik akım yoğunluğu
R_p	: Polarizasyon direnci

KISALTMALAR

3DG	: 3 Boyutlu Grafen
A	: Akım
AC	: Alternatif Akım
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
atm	: Atmosfer
ATO	: Anodik Titanyum Oksidasyonu
ATR-IR	: Zayıflatılmış Toplam Yansıma Kızılötesi Spektroskopisi
β -Ca-GP	: Beta-Kalsiyum Glisero-Fosfat
BCC	: Basit Kübik Kristal
BSA	: Sığır Serum Albumin
C	: Santigrat
CA	: Kalsiyum Apatit
CNT	: Karbon Nano Tüp
CRT	: Katot Radyasyon Tüpü
Cp	: Ticari Saflıkta
CTAB	: Setil Trimetil Amonyum Bromür
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
d	: Devir
DC	: Doğru Akım
dk	: Dakika
DPH	: Elmas Piramit Sertliği
EDS	: Enerji Dağılımlı X –Işını Spektrometresi
EDTA	: Etilen Diamin Tetraasetik Asit
EHA	: Yumurta Kabuğundan Üretilen Hidroksiapatit
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektrometresi
ESB	: Avrupa Biyomalzeme Topluluğu
FESEM	: Alan Emisyon Tarama Elektron Mikroskobu
FTIR	: Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektrometresi
GBGF	: Gözeneklerde Buhar Gaz Fazı
GNS	: Grafen Nano Sheet
GPa	: Giga paskal
gr	: Gram
GO	: Grafen Oksit
HA	: Hidroksiapatit
HAW	: Hidroksiapatit Wiskerleri
HBSS	: Hank Dengeli Tuz Çözeltisi
HCP	: Hegzagonal Sıkı Paketlenmiş
HT	: Hidrotermal
HV	: Vickers Sertliği
Hz	: Frekans
In-vivo	: Canlı Ortam veya Yaşayan Koşullar
In-vitro	: Laboratuvar Ortamı veya Yapay Koşullar
J	: Joule
K	: Kelvin
MAO	: Mikro Ark Oksidasyonu

MG63	: Osteoblast Benzeri Hücre
mm	: Mili metre
μm	: Mikro metre
MPa	: Mega paskal
N	: Newton
nHA	: Nano Hidroksiapatit
nm	: Nano metre
OCP	: Açık Akım Potansiyeli
PDS	: Potansiyodinamik Polarizasyon Taraması
PEEK	: Poli Eter Keton
PEO	: Plazma Elektrolitik Oksidasyon
PMMA	: Poli Metil Metakrilat
PVD	: Fiziksel Buhar Biriktirme
rGO	: İndirgenmiş Grafen Oksit
RM	: Rejenerif Tıp
SBF	: Simüle Edilmiş Vücut Sıvısı
SCF	: Süper Kritik Akışkan
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SHA	: Stronsiyum İçeren Hidroksiapatit
SHAG	: Stronsiyum İçeren Hidroksiapatit/Grafen
SHE	: Standart Elektrot Potansiyeli
SPS	: Kıvılcım Plazma Sinterleme
STM	: Tarama Tünelleme Mikroskobu
TE	: Doku Mühendisliği
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
TNTZ	: Titanyum 29-Niobiyum 13-Tantal 4.6-Zirkonyum Alaşımı
UHMWPE	: Yüksek Molar Ağırlıklı Polietilen
V	: Voltaj
XPS	: X-Işını Foto Elektron Spektrometresi
XRD	: X-Işınları Difraksiyonu
YZS	: İtria Stabilize Zirkonya

1. GİRİŞ

Günümüzde büyük ilerlemelerin kaydedildiği bilim dallarından biri olan “biyomalzeme biliminde, biyolojik sistemlerle etkileştiğinde uyum sağlayabilecek yeni malzemelerin geliştirilmesi için yoğun çaba harcanmaktadır. Biyomalzemeler, insan vücudundaki canlı dokuların işlevlerini yerine getirmek ya da desteklemek amacıyla kullanılan doğal ya da sentetik malzemeler olup, sürekli olarak veya belli aralıklarla vücut akışkanlarıyla (örneğin kan) ve mekanik yüklerle temas ederler. Bilimsel anlamda çalışmalar nispeten yeni olmasına karşın, uygulama açısından biyomalzeme kullanımı tarihin çok eski zamanlarına kadar uzanmaktadır. Mısır mumyalarında bulunan yapay göz, burun ve dişler bunun en güzel kanıtlarıdır. Altının diş hekimliğinde kullanımına dair 2000 yıl öncesi kanıtlar bulunmuş, bronz ve bakır kemik implantlarının kullanımı bilindiği kadarıyla milattan önceye kadar gitmektedir. Bakır iyonunun vücutu zehirleyici etkisine karşın 19. yüzyıl ortalarına kadar daha uygun malzeme bulunamadığından bu implantların kullanımı devam etmiştir. 19. yüzyıl ortasından itibaren yabancı malzemelerin vücut içerisinde kullanımına yönelik ciddi ilerlemeler kaydedilmiş. Örneğin 1880’de fildişi protezler vücuda yerleştirilmiş. İlk metal protez, vitalyum alaşımından 1938’de üretilmiş, 1960’lara kadar kullanılan bu protezler, metal korozyona uğradığında ciddi tehlikeler yaratmıştır. 1972’de alümina ve zirkonya isimli iki seramik yapı herhangi bir biyolojik olumsuzluk yaratmaksızın kullanılmaya başlanmış, ancak inert yapıdaki bu seramikler dokuya bağlanamadıklarından çok çabuk zayıflamışlardır. Aynı yıllarda Hench tarafından geliştirilen biyoaktif seramikler, (örneğin biyocam ve hidroksiapatit) ile bu problem çözülmüştür. İlk başarılı sentetik implantlar, iskeletteki kırıkların tedavisinde kullanılan kemik plakalarıydı. Bunu 1950’lerde kan damarlarının değişimi ve yapay kalp vanalarının geliştirilmesi, 1960’larda da kalça protezleri izlemiştir. Kalp ile ilgili cihazlarda esnek yapılı sentetik bir polimer olan poliüretan kullanılırken, kalça protezlerinde paslanmaz çelik öne geçmiştir. Bunun yanı sıra, ilk olarak 1937’de diş hekimliğinde kullanılmaya başlanan polimetilmetakrilat (diş akriliği olarak da bilinir) ve yüksek molekül ağırlıklı polietilen de kalça protezi olarak kullanılmıştır. II. Dünya Savaşından sonra, paraşüt bezi (Vinyon N adıyla bilinen poliamid) damar protezlerinde kullanılmıştır. 1970’lerde ilk sentetik, bozunur yapıdaki ameliyat ipliği, poliglikolik asit’den üretilmiştir. Kısacası, son 30 yılda 40’ı aşkın metal, seramik ve polimer, vücudun 40’dan fazla değişik parçasının onarımı ve yenilenmesi için kullanılmıştır. Biyomalzemeler, yalnızca implant olarak değil, ekstrakorporeal cihazlarda (vücut dışına yerleştirilen ama vücutla etkileşim halindeki cihazlar), çeşitli eczacılık ürünlerinde ve teşhis kitlerinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzde, yüzlerce firma tarafından çok sayıda biyomalzeme üretilmekte. 2700’ü aşkın çeşitte tıbbi cihaz, 2500 kadar farklı teşhis ürünü ve yaklaşık 39.000 civarında değişik eczacılık ürünü, bu teknolojinin en büyük pazarını

oluşturmaktadır. Ancak, halen biyomalzemedeki kaynaklanan aşılamanın sorunları da bulunmaktadır. Bunların çözümünde doku mühendisliği ve gen tedavisi alternatif yaklaşımlar sunulmaktadır. Özellikle nanoteknoloji, bilişim teknolojileri ve fabrikasyon yöntemlerindeki gelişmelere paralel olarak daha mükemmel biyomalzemelerin geliştirilmesi hedeflenmektedir. Biyomalzemeler temel olarak tıbbi uygulamalarda kullanılmalarına karşın, biyoteknolojik alandaki kullanımları da göz ardı edilmemelidir. Bunlar arasında hücre teknolojisinde hücre ve hücresel ürün üretiminde destek malzeme olarak, atık su arıtımında absorban (yakalayıcı tutucu) malzeme olarak, biyosensörlerde, biyoayırma işlemlerinde, enzim, doku, hücre gibi biyoaktif maddelerin immobilizasyonunda (tutuklanmasında) ve biyo-çiplerdeki kullanımları sayılabilir (Gümüşderelioğlu, 2002).

Teknolojinin tıp bilimine transferi ile başlayan, gelişmeler ve uygulamalar, protezlerde pek çok yeniliği de ardından getirmiştir. Özellikle yeni nesil biyomalzemeler, vücuttaki fonksiyonel dokuların tamir ve değişimine güç ve cesaret vermektedir. Biyomalzemelerin, kullanım yerlerinin gerektirdiği ve hayati önem arz eden mekanik ve fiziksel özellikleri sağlaması şarttır. Ortopedik uygulamalarda kullanılan implantların, en uygun mukavemet ve yorulma dayanımına sahip, vücuda uyumluluk gösteren metallerden veya alaşımlardan en ekonomik şekilde üretimi için çeşitli malzemeler ve üretim yöntemleri kullanılarak çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar genellikle metalik biyomalzeme olan paslanmaz çelik, titanyum alaşımları ve kobalt krom alaşımları ile gerçekleştirilmektedir (Demirtaş, 2012).

Ortopedik ve dental cerrahide kullanılan biyomalzemeler genellikle çok yönlü performans gerektiren karmaşık ortamlarda kullanılmaktadır. Birçok ortopedik prosedürde, osteoprotetik cihazlar ve implantlar için düşük hücre tutunma yeteneklerine rağmen, yüksek mukavemet / ağırlık oranı, mükemmel korozyon direnci ve üstün biyouyumluluk özellikleri nedeniyle titanyum ve alaşımları tercih edilir (Geng vd., 2017; A. Yerokhin, Parfenov, & Matthews, 2016). Titanyum alaşımlarında, biyolojik implantasyondan sonra erken evrelerde kemik hücrelerinin oluşumu ve kemiklerle doğrudan bağlanma yeteneği düşüktür. İmplant materyallerinde osteoindüktiviteyi artırmak için yüzeylerde Kalsiyum Fosfat (CaP) kaplamalarının oluşturulması yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. CaP kaplamalarında, özellikle hidroksiapatit (HA) kaplamalarda üstün biyoaktivite, yüksek hücre adezyonu ve hücre büyümesi gözlenmiştir. Birçok çalışma, HA kaplı yüzeylerin, kaplanmamış yüzeylere göre daha iyi performans gösterdiğini göstermiştir (Y. Gao, Yerokhin, & Matthews, 2015; Geng vd., 2017; Yılmaz vd., 2019; H. Zhou & Lee, 2011). HA $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$, doğal kemik dokusuna benzer kimyasal ve kristalografik bir yapıya sahip bir biyoaktif kalsiyum fosfat seramiğidir. Kemik dokusuna benzerliğinden dolayı, ortopedik ameliyatlarda sıklıkla kemik onarımı ve yenilenmesi ve biyoaktif kaplamaların oluşturulması için kullanılır. Bu üstün özelliklere rağmen, saf HA'nın düşük aşınma direnci, düşük kırılabilirliği ve kırılma tokluğu, doğal kemik yapısının mekanik davranışını göstermez (Zhou vd., 2017). Bir

kaplama malzemesi olarak kullanıldığında, yüksek mekanik yük taşıyan implant malzemelerin klinik uygulamalarında yetersiz kalmaktadır. Bu problemi çözmek ve HA'nın mekanik özelliklerini artırmak için, TiO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , polietilen, kitosan, itriya-stabilize zirkonya (YSZ), Ni_3Al ve karbon nanotüpler (CNT) gibi çeşitli malzemeler takviye elemanı olarak HA içerisine eklenir. Bu malzemelerle yüksek mekanik özellikler elde edilmesine rağmen (örneğin, CNT'de bulunan metalik katalizörlerin varlığından dolayı), bu katkı maddeleri HA'nın üstün biyolojik özelliklerini bozabilir veya kaplama ile temas eden dokulardaki çeşitli olumsuzluklara neden olabilir. Katalizörler (örneğin, ZrO_2) üretim aşamasında HA bozulmasına ve HA'nın biyoaktivitesinde önemli bir düşüşe neden olabilir (Li vd., 2014).

Nanobilim ve nanoteknoloji konusundaki son araştırmalar, nano ölçekli HA oluşturulması ve nano ölçekli HA'nın özelliklerini anlamakla ilgilenmektedir. Nano HA tozları, yüksek kırılma tokluğu, geniş yüzey alanı ve artan mekanik özellikler sergiler. Ayrıca, nano-HA'nın mikro-boyutlu HA'a kıyasla daha iyi biyoaktiviteye sahip olması beklenmektedir. Biyoyumluluk derecesinde gelişmiş biyolojik materyaller, nano-HA partikülleri kullanılarak üretilir. Nanoteknolojinin gelişmesiyle birlikte, HA bazlı biyomalzemeleri geliştirme ve HA'nın dezavantajlarını ortadan kaldırma çabaları artmıştır (Zhou ve Lee, 2011).

Son zamanlarda, HA / karbon nanomalzeme kompozitleri ve bu kompozitlerle yapılan kaplamalar üzerine yapılan çalışmalar artmıştır. Örneğin, HA / karbon nanotüp (HA / CNT) kompozitler, HA / Grafen oksit ve HA / İndirgenmiş grafen oksit (HA / rGO) kompozitler gibi çalışmalar dikkat çekmektedir (Geng vd., 2017; Prabhu vd., 2016; Rajesh vd., 2017; Zeng vd., 2016; Zogbi vd., 2014). Bununla birlikte, CNT kullanılan kompozitlerde yüksek mekanik özellikler elde edilmiş olmasına rağmen, bu takviye tipinde yapı içerisinde yer alan bağlı metal katalizörler nedeniyle HA'nın genel olarak biyolojik etkinliğini zayıflatabileceği veya çevre doku üzerinde olumsuz etkilere neden olabileceği belirtilmiştir. Grafen nano tabakaların nano dolgu maddesi olarak kullanılması ile hem HA'nın mekanik özelliklerinin iyileştirmesi hem de biyoyumluluğunun korunması amaçlanmıştır. Ek olarak, HA'taki grafen kullanımının CNT'den daha fazla kuvvet artışına neden olduğu düşünülmektedir. Grafenin dokular üzerinde çok daha az sitotoksikite göstermesi beklenir, çünkü nispeten saf bir şekilde sentezlenebilir (Janković vd., 2015; Janković vd., 2015; Li vd., 2014). Bu bağlamda grafen, üstün yapısal özellikleri nedeniyle çekme dayanımı, kırılma tokluğu ve Young modülünün güçlendirilmesi için polimerler, metaller ve seramikler için bir takviye malzemesi olarak kullanılmıştır (Zeng vd., 2016). Grafen katkılı nano-hidroksiapatit kaplamalar, çoğu halen araştırılmakta olan ve birçok araştırmada yeni fikirler sağlayabilen yeni nesil biyomalzemeler için oldukça ümit verici kaplamalardır.

Grafen ve türevleri ile takviye edilmiş HA bazlı kompozitlerin üretimi için çalışmalar artmaya başlamıştır. HA kompozitlerinde grafen veya türevlerinin dahil edilmesi; ultrasonik yöntem (Rajesh vd., 2017), biyomimetik mineralizasyon işlemi, kıvılcım plazma sinterlemesi

(SPS), radyo frekansı kimyasal buhar biriktirme, elektro spin yöntemi, elektroforetik biriktirme (Li vd., 2014; Zogbi vd., 2014), in situ sentez yöntemi (Prabhu vd., 2016), soğuk vakumlu püskürtme (Liu vd., 2014) ve hidrotermal yöntem (Zhou vd., 2017) literatürde bildirilmiştir. Bununla birlikte, bildiğimiz kadarıyla, yayınlanan makalelerde hidrotermal yöntem ve plazma elektrolitik oksidasyon kullanılarak Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımları yüzeyinde tek aşamalı olarak biriktirilen nano-hidroksiapatit (nHA) /GNS nanokompozitlerinin kaplamaların yüzey özellikleri ve kaplama karakteristiklerinin değerlendirilmesi hakkında bir rapor bulunmamaktadır. Bu doktora tezinde iki ayrı titanyum alaşımı ve iki ayrı kaplama yöntemi kullanılarak kaplamala karakteristiklerinin incelenmesi ve bu alanda literatürdeki görülen eksikliklerin giderilmesidir. Ek olarak, bildiğimiz kadarıyla, hidrotermal yöntemle elde edilen hidroksiapatit nano formu diğer çalışmalarda bulunamamıştır. Bu nedenle, elde ettiğimiz sonuçlar yeni özelliklerin geliştirilmesi için önem arz etmektedir. Bu doktora tez çalışmasının amacı Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımları yüzeylerinde hidrotermal ve plazma elektrolitik oksidasyon yöntemleri ile nHA-grafen hibrid kaplamalarının oluşturulması ve kaplamaların yüzey, mekanik ve kimyasal özelliklerin araştırılmasıdır.

2. GENEL BİLGİLER

Tezin bu bölümünde tezle ilgili genel literatür bilgileri verilmeye çalışılmış ve tezde kullanılan malzemeler, yöntemler ve literatürde yapılan çalışmalar sıralanmıştır.

2.1. Biyomalzemeler

Tıbbi bir amaç içeren herhangi bir uygulamada kullanılmak üzere tasarlanmış her türlü malzeme biyotıbbi malzeme, yani biyomalzeme, olarak tanımlanmaktadır. Daha detaylı bir tanımlama ise şu şekildedir: Biyomalzemeler, ilaçların dışındaki madde veya madde bileşenlerinin oluşturduğu yapay veya doğal temelli, belirli bir zaman aralığında bir sistemin tümünde veya bir kısmında iyileştirici olarak kullanılan organ ve dokuların veya vücuttaki bir fonksiyonun yerini tutan malzemelerdir. Daha önceki çalışmalarda “biyomalzeme” ve “biyouyumluluk” terimleri, malzemelerin biyolojik performanslarını belirtmek için kullanılmıştır. Biyouyumlu olan malzemeler, biyomalzeme olarak isimlendirilmiş ve biyouyumluluk; uygulama sırasında malzemenin vücut şartlarına uygun cevap verebilme becerisi olarak tanımlanmıştır. Biyouyumluluk, bir malzemenin biyomalzeme olarak tanımlanabilmesinde en önemli özelliktir. Biyouyumlu, yani “vücutla uyuşabilir” bir biyomalzeme, kendisini çevreleyen dokuların normal şartlar altındaki gelişimlerine engel olmayan ve dokuda istenmeyen tepkiler (iltihaplanma, pıhtı oluşumu, vb) meydana getirmeyen malzemedir (Gümüşderelioğlu, 2002; Hulbert vd., 1987).

Özellikle son 25 yılda gerçekleşen önemli teknolojik ilerlemeler sayesinde tıp ve biyoteknoloji alanında kullanılan malzemeler geniş çeşitliliğe kavuşmuştur. Günümüzde, medikal cihazlarda ve implantlarda 25 yıl öncesine göre metallere kompozitlere, ticari polimerlerden seramik esaslı malzemelere kadar çok geniş ölçekte malzemeler kullanılır hale gelmiştir (Davis, 2003; Peters ve Leyens, 2003; Ratner vd., 2013). Bugün için biyomalzemeler kalça bağlantı implantı veya böbrek diyaliz makinesi gibi hastalanmış ve hasar görmüş bir organın veya parçanın işlevini görmede, kemik vidaları veya dikiş ipleri gibi iyileşmeye yardımcı olmada, kalp pilleri ve göz lensleri gibi bir organın işlevini arttırmada, çene ve burun bozukluklarını düzeltme gibi problemlerin çözülmesinde, sonda ve probalar gibi tanı ve iyileştirme amaçlı kullanılabilir (Peters ve Leyens, 2003).

Biyomalzemelerin vücutla ve vücut sıvısıyla birlikte temas halinde bulunmalarından dolayı bazı özellikleri bünyelerinde barındırmaları gerekmektedir. Bu özelliklerin başında biyouyumluluk gelmektedir. Biyouyumluluk, kullanıldığı malzemeye göre üç ana gruba ayrılabilir. Vücut içinde, vücut ile reaksiyon girerek malzeme üzerinde vücut dokusu veya hücreleri oluşturabilir. Bu tip biyouyumluluğa biyoaktif uyum denir. Veya vücut ile hiçbir temas içinde bulunmaz, bu tip malzemeler yüksek kimyasal kararlılığa sahip malzemelerdir. Seramik grubu biyomalzemeler en

güzel örneklerdendir. Bu tip biyoyumluluğa ise biyoinert malzemeler denir. Metal grubu biyomalzemelerin de içinde bulunduğu uyumluluk türü ise biyotolerant malzemelerdir. Vücut ile bir takım reaksiyonlara girmesi alınan önlemlerle tolere edilebilir. Metal grubu malzemeler en güzel örneklerdir. Aynı zamanda biyomalzemeler vücut dokusunun kabul etmesi ve büyümesi için yeterli fiziksel ve mekanik özelliklere sahip olmalıdır. Örneğin bir kemiğin işlevini gören bir parçanın malzemesinin elastisite modülü, mukavemet ve tokluk gibi mekanik özellikleri kemik dokusuyla benzer olmalıdır. Elastisite modülü kemiğinkinden fazla olursa zamanla kemiğe gelen yük miktarı azalacak ve kemik dokusunun zaman içinde zayıflamasına sebep olacaktır. Tam tersi durumda kemiğin elastisite modülü malzemeninkinden çok yüksek olursa malzeme zaman içerisinde kırılacaktır. Başka bir örnek vermek gerekirse sürekli olarak değişken yüklere maruz kalan bir implant malzemesinin yorulma direncinin yüksek olması gerekmektedir. Vücudun fizyolojisine uyum açısından parçalar karmaşık şekillerde üretilebilecekleri için biyomalzemelerin kolay şekillenebilir ve işlenebilir karakterde olmaları gerekmektedir (Çelik, 2010; Davis, 2003; Peters ve Leyens, 2003; Ratner vd., 2013).

2.1.1. Biyofonksiyonellik ve Biyoyumluluk

Başlık altında biyofonksiyonellik ve biyoyumluluk tanımları verilecektir.

Biyofonksiyonellik

Biyomalzemelerde beklenen fonksiyonlar, biyofonksiyonelliğin parametreleri olarak tanımlanır. Biyomalzemelerin kullanımının ihtiyaç haline geldiği durumlar aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- ❖ Doğumdan gelen büyük eksiklikler (gross congenital defectler), fonksiyonel eksikliklere sebebiyet verir.
- ❖ Fonksiyonel sonuçlarla gelişimsel arazlar
- ❖ Dokulardaki geri dönüşümsüz değişikliklere öncülük eden hastalıklar
- ❖ Dokunun derece derece kaybı
- ❖ İyileşene kadar geçici desteğe ihtiyaç duyan doku zedelenmesi
- ❖ İlaçları kontrollü verme arzusu
- ❖ Psikolojik problemler ve estetik sebepler

Biyoyumluluk

Biyomalzemeler, insan vücudunun çok değişken koşullara sahip olan ortamında kullanılırlar. Örneğin vücut sıvılarının pH değeri farklı dokulara göre 1 ila 9 arasında değişir. Günlük aktivitelerimiz sırasında kemiklerimiz yaklaşık 4MPa, tendonlar ise 40-80 MPa değerinde gerilime maruz kalır. Bir kalça eklemindeki ortalama yük, vücut ağırlığının 3 katına kadar çıkabilir, sıçrama

gibi faaliyetler sırasında ise bu değer vücut ağırlığının 10 katı kadar olabilir. Vücudumuzdaki bu gerilimler ayakta durma, oturma ve koşma gibi faaliyetler sırasında sürekli tekrarlanır. Biyomalzemelerin tüm bu zor koşullara dayanıklı olması gerekiyor. Geçmişte gerek tahta, kauçuk gibi doğal malzemelerin, gerekse altın, cam gibi yapay malzemelerin biyomalzeme olarak kullanımı deneme yanılma yoluyla yapılmaktaydı. Vücudun bu malzemelere verdiği cevaplar son derece farklıydı. Belirli koşullar altında, bazı malzemeler vücut tarafından kabul görürken, aynı malzemeler, koşullar değiştiğinde vücut tarafından reddedilebilmekteydi. Son 30 yıl içinde biyomalzeme/doku etkileşimlerinin anlaşılması konusunda önemli bilgiler elde edilmiş bulunmaktadır. Özellikle canlı ve cansız malzemeler arasında çok büyük farklılıklar olduğu saptanmış durumdadır (Gümüşdereioğlu, 2002).

Araştırmacılar, “biyomalzeme” ve “biyoyumluluk” terimlerini, malzemelerin biyolojik performanslarını belirtmek için kullanmışlardır. Biyoyumluluk; uygulama sırasında malzemenin vücut sistemine uygun cevap verebilme yeteneği olarak tanımlanmıştır. Biyoyumluluk, bir biyomalzemenin en önemli özelliğidir. Biyoyumlu, yani ‘vücutla uyuşabilir’ bir biyomalzeme, kendisini çevreleyen dokuların normal değişimlerine engel olmayan ve dokuda istenmeyen tepkiler (iltihaplanma, pıhtı oluşumu, vb.) meydana getirmeyen malzemedir. Wintermantel ve Mayer bu terimi biraz genişleterek biyomalzemenin yapısal ve yüzey uyumluluğunu ayrı ayrı tanımlamışlardır. Yüzey uyumluluğu, bir biyomalzemenin vücut dokularına fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak uygun olmasıdır. Yapısal uyumluluk ise, malzemenin vücut dokularının mekanik davranışına sağladığı optimum uyumdur (ASTM F-67-89, 1992).

Biyolojik olmayan yapay malzemeler kendilerinden beklenen fiziksel, mekanik, kimyasal ve elektriksel özelliklerine bağlı olarak bazı ortopedik uygulamalarda kullanılır (Long & Rack, 1998). Kullanılan biyomalzemenin vücut içerisinde kullanıldığı bölgeye göre özenle seçilmesi gerekmektedir (Taş, 2007). Tablo 2.1. 'de insan vücudunun farklı bölgelerinde hangi alaşımların kullanıldığı görülmektedir.

Tablo 2.1. İnsan vücudunda implant olarak kullanılan doğal ve sentetik malzemeler (Hench ve Wilson, 1984).

UYGULAMA ALANI	MALZEME TÜRÜ
<u>İSKELET SİSTEMİ</u>	
Eklemler	Titanyum, Ti-6Al-4V ve Ti6Al7Nb alaşımı
Kırık Kemik Uçlarının Tespitte Kullanılan İnce Metal	Paslanmaz çelik, Co-Cr alaşımları
Levhalar	Poli (metil metakrilat) (PMMA)
Kemik Dolgu Maddesi	Hidroksiapatit, Teflon
Kemikte Oluşan Şekil Bozukluklarının Tedavisinde	Titanyum, Alümina, Teflon, Poliüretan
Yapay Tendon ve Bağlar, Diş İmplantları	

Tablo 2.1. Devamı

<u>KALP-DAMAR SİSTEMİ</u> Kan Damarı Protezleri Kalp Kapakçıkları Kataterler	Poli (Etilen Teraftalat), Teflon, Poliüretan Paslanmaz çelik, Kabon Silikon Kauçuk, Teflon, Poliüretan
<u>ORGANLAR</u> Yapay Kalp	Poliüretan
<u>DUYU ORGANLARI</u> İç Kulak Kanalı Göz İçi Lensler Kontakt Lensler Kornea Bandajı	Platin Elektrotlar PMMA, Silikon, Kauçuk, Hidrojeller Silikon-Akrilat, Hidrojeller Kolojen, Hidrojeller

2.1.2. Biyomalzemelerin Uygulamaları

İnsan vücudunda kullanılan biyomalzemeler iki farklı amaçla kullanılırlar. Birincisi geçici olarak insan vücuduna yerleştirilen ve sonrasında alınan, ikincisi ise kalıcı olarak yerleştirilip herhangi bir organ ya da dokunun görevini üstlenen biyomalzemelerdir (Zümrüt, 2009).

- ❖ Geçici Uygulamalar (Çok kısa ve kısa süreli uygulama)
- ❖ Cerrahi ekipmanlar
- ❖ Kırılan kemiği sabitlemek için kullanılan teller, plakalar, vidalar
- ❖ Kalıcı Uygulamalar
- ❖ İmplantlar (Dişler, omurga kafesi)
- ❖ Eklem implantları
- ❖ Anevrizma mandalları
- ❖ Anevrizma halkaları
- ❖ Kalp stentleri
- ❖ Vidalar

2.1.3. Biyomalzemelerden Beklenen Temel Özellikler

İmplant uygulamalarında ortaya çıkabilecek başarısızlıklar yeniden operasyon gerektirdiğinden bu aygıtların uzun süreli güvenilirliği çok önemlidir (Cömert, 2005). Yerleştirildiği bölgedeki dokular tarafından kabul edilmediği durumda, malzeme vücutta toksik etkiye neden olur ve çevre dokular da zarar görür (Hench, 2013). Kullanılan malzemeler iyi mekanik özellikler, korozyon direnci, vücuda uyumluluk ve üstün sürünme ve aşınma karakteristikleri sergilemelidirler. Sözü edilen mekanik özellikler yeterli gerilme ve akma dayanımları, şekil alabilirlik, elastiklik modülleri ve yorulma dayanımını içermektedir. Bu

malzemeler milyonlarca çevrime maruz kalabileceklerinden yorulma dayanımı özel bir önem taşır (Cömert, 2005).

İnsan vücudunun iç ortamı proteinler içeren bir oksijenli tuz çözeltisi olduğu için uzun süreli korozyon direnci gerekmektedir. Ayrıca implant malzemesi herhangi bir zıt doku reaksiyonuna (alerji) sebep olmamalıdır; böyle bir soruna sebep olacak malzeme kullanılamaz. Bahsedilen eklemlerin sürtünme ve aşınma karakteristikleri en önemli özelliklerdendir. İmplantın, sürtünmeye ve yüke maruz kalan kısımlarının bir yüzü genellikle ultra yüksek molekül ağırlıklı polietilen ve diğer yüzü iyi parlatılmış metalden yapılır. Biyoimplantlar olarak kullanılmaya yönelik metalik malzemelerden uygulamada ve üretimde beklenen temel özellikler şunlardır (Cömert, 2005);

- ❖ Uygulama için yeterli statik dayanımı, yorulma dayanımı ve aşınma direncine sahip olmalıdır.
- ❖ Toksik madde oluşturmamalı, alerjiye yol açmamalı, kanserojen madde içermemeli ve steril olmalıdır.
- ❖ Fizyolojik ortamda korozyon olmamalıdır.
- ❖ İçinde bulunduğu dokuyla, kemikle veya vücut sıvılarıyla reaksiyona girmemelidir.
- ❖ Radyografik olarak görüntülenebilmelidir.
- ❖ Uzun ömürlü olmalı, performansını uzun süre korumalıdır.
- ❖ Seri üretime elverişli olmalıdır.

Kemiğe yakın elastik ve mekanik özellikler

Biyomalzeme olarak kullanılacak bir implantın biyouyumluluk özelliğinin yanında, insan kemiği ile benzer karakteristiklere sahip olması gerekmektedir. Günlük aktivitelerimiz sırasında kemiklerimizin yaklaşık 4 MPa, tendonlar ise 40-80 MPa değerinde gerilime maruz kaldığı hesaplanmıştır. Bir kalça eklemindeki ortalama yük, vücut ağırlığının 3 katına kadar çıkabildiği, sıçrama gibi faaliyetler sırasında ise bu değer vücut ağırlığının 10 katı kadar olabildiği belirtilmiştir. Vücudumuzdaki bu gerilimler ayakta durma, oturma ve koşma gibi faaliyetler sırasında sürekli tekrarlanmaktadır. Kemik ya da eklem görevi görecektir bir implantın mekanik olarak bu zor çalışma koşullarına karşı dayanıklı olması beklenmektedir (Gümüşderelioğlu, 2002).

Tüm metaller belli bir döngüsel bir gerilim sonrasında kırılırlar. Yılda 10^6 döngü göz önüne alınırsa bunun yanı sıra önemli ölçüde gerilim ve korozyon çevrede olduğu için kemik protezlerindeki yorulma hasarları hiçbir zaman önemini yitirmez. Bu nedenle implant malzemesi üretim ve tasarımı dikkat edilecek konuların başında yorulma dayanımı gelir. Bir implant tasarlanırken seçilen malzemenin vücuda karşı güvenilirliği hesaplanırken insan vücudundaki gerilimler iyi bilinmelidir (Cömert, 2005).

Biyoaktivite

Biyoaktiflik, malzemenin ara yüzeyinde oluşan özel bir biyolojik tepkime sayesinde, malzeme ile doku arasında bağ oluşması olarak açıklanabilir. Biyoaktivitesi yüksek malzemelerden olan biyoseramiklerin en belirgin özelliği, insan vücudunda bulunan kolojen doku lifleriyle biyolojik etkileşime girerek, yüzeylerinde hidroksi-karbona apatit (HCA) tabakası oluşturmalarıdır. İmplant olarak kullanılan biyoaktif yapı üzerinde görülen HCA tabakası, hem fiziksel hem de kimyasal açıdan insan kemiğinin yapısına birebir benzerdir. İmplantın, doku ile ara yüzeyde bağ oluşturmalarının temel nedeni de bu benzerlik olarak açıklanabilir (Murphy vd., 2016).

Korozyon direnci

Korozyon, cerrahi operasyonlarda dikkat edilmesi gereken en önemli konulardan biridir. Özellikle metalik malzemeler, yüksek döngülü gerilimler ve korozivitesi yüksek sıvılardan kolayca etkilenirler. Bünyedeki ortamlar metaller için yüksek korozyon koşulları oluşturacak dinamik bir ortamdır. İmplant olarak insan vücuduna yerleştirilen metaller korozyona uğradığında, korozyon sonucu oluşan ürünler vücut için büyük tehlike taşırlar. Bu açıdan, biyomedikal alanda insan vücudunda kullanılacak malzemelerin korozyon direncinin mümkün olduğunca yüksek olması istenmektedir. Ayrıca doku implant ara yüzeyinde yalıtılarak uygulanmış toksik implantlar korozyon sonrasında alerjik ve kanserojen tepkimelere girebilirler. Sonuç olarak uygulanan malzemelerin mümkün olduğunca korozyona meydan vermeyecek şekilde uygulanması büyük zorunluluktur. Ayrıca malzeme üretiminden sonra bu tepkimelerin klinik deneylerle mutlaka test edilmesi gerekir (Cömert, 2005; Zümrüt, 2009).

Uygun tasarım ve üretim

Biyomalzemeler için, yukarıda sıralanan özelliklerin yanı sıra doğru tasarım yapılmış olması da büyük önem taşımaktadır (Zümrüt, 2009). Ortopedik implant malzemelerinden beklenen biyolojik uyumluluktan sonra en önemli özellik kemik ile mekanik özelliklerinin benzeşmesidir. Meydana gelebilecek bir yükleme karşısında kemikle benzer davranış sergilemesi için malzemenin elastikliği çok önemlidir. Bu kriteri sağlayan mükemmel bir malzeme bile doğru tasarlanmazsa beklenmedik hasarlara neden olabilir (Niinomi, 2002). İşte bu nedenle, biyomalzemeler kullanım şekline ve yerine göre gerekli fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri taşıırken aynı zamanda o bölgeye uygun tasarıma sahip olmalıdır (Keskin, 2000).

2.1.4. Biyomalzemelerin Sınıflandırılması

Günümüzde kullanılan biyomalzemeler, biyolojik ve sentetik olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Biyolojik malzemeler, polipeptidler (proteinler), polisakaritler, nükleik asitler, polyesterler, hidroksiapatit veya bunların kompozitlerinden oluşmaktadır (Çelik, 2010).

Biyomedikal uygulamalarda kullanılan sentetik malzemeler, seramikler, polimerler, kompozitler ve metal ve alaşımlarını içermektedir. Biyolojik ve sentetik malzemelerin karakteristik özellikleri belirgin bir şekilde farklılık göstermektedir. Örneğin dokular hücre içerirken, metaller, seramikler ve polimerler içermezler veya dokuların kendilerini tamamen veya kısmen onarabilme yetenekleri varken, metallerde, seramiklerde ve polimerlerde böyle bir yetenek yoktur (Dee vd., 2002).

Biyomedikal uygulamalarda kullanılan biyomalzemeleri 4 ana grup altında toplayabiliriz (Muhaffel, 2010):

- ❖ Metalik biyomalzemeler
- ❖ Seramik biyomalzemeler
- ❖ Polimer biyomalzemeler
- ❖ Kompozit biyomalzemeler

Metalik Biyomalzemeler

Metalik implantların biyouyumluluklarının düşük olması, korozyona uğramaları, dokulara göre çok sert olmaları, yüksek yoğunlukları ve alerjik doku reaksiyonlarına neden olabilmektedir. Metal iyonu salımı gibi dezavantajlarına rağmen, kristal yapıları ve sahip oldukları güçlü metalik bağlar nedeniyle üstün mekanik özellikler taşıyan; Titanyum ve titanyum alaşımları, paslanmaz çelikler, altın ve kobalt gibi metal ve metal alaşımlarının biyomalzeme alanındaki payı büyüktür.

Bir yandan ortopedik uygulamalarda eklem protezi ve kemik yenileme malzemesi olarak kullanılırken, diğer yandan yüz-çene cerrahisinde, diş implantında ya da kalp-damar cerrahisinde yapay kalp parçaları, kateter, vana ve kalp kapakçığı olarak da kullanılmaktadırlar. Teşhis ve tedavi amaçlı kullanılan biyomedikal cihazların üretiminde de metalik biyomalzemeler tercih edilmektedir (Gümüşderelioğlu, 2002)

Metalik implantlar 1900'den önceki yıllardan beri ortopedide kullanılmaktaydı. Titanyum ve alaşımları, paslanmaz çelik, Co-Cr örnek olarak verilebilir. Bunlar yük taşıma özelliği istenen yerlerde kullanılmaktaydı. Paslanmaz çelik ve Co-Cr alaşımlarının elastik modülleri doğal kemikten 10 kat daha yüksektir. Günümüzde titanyum ve alaşımları büyük ölçüde yük taşıyıcı ortopedik uygulamalarında kullanılmaktadır. Bu materyallerin elastik modülleri doğal kemikten yaklaşık 5 kat daha büyüktür (Helsen, 1998). Yaygın olarak kullanılan implant malzemelerinin mekanik özelliklerinin insan kemiğinkilerle karşılaştırmalı gösterimi Tablo 2.2. 'de ve metal alaşımlarının kendi aralarında mekanik özelliklerinin karşılaştırılması da Tablo 2.3. 'de görülmektedir.

Tablo 2.2. İmplant alaşımlarının ve insan kemiğinin mekanik özellikleri (Hansen, 2008).

Malzeme	Çekme Mukavemeti (MN/m) ²	Akma Mukavemeti (MN/m) ²	Vickers Sertliği (Hv)	Elastiklik Modülü (GN/m) ²	Yorulma Limiti (GN/m) ²
316L Paslanmaz Çelik (Tavlanmış)	650	280	190	211	0,28
Dövme Co-Cr Alaşımları	1540	1050	450	541	0,49
Dökme Co-Cr Alaşımları	690	490	300	241	0,30
Ti-6Al-4V	1000	970	320	121	-
İnsan Kemiği	137,3	-	26,3	30	-

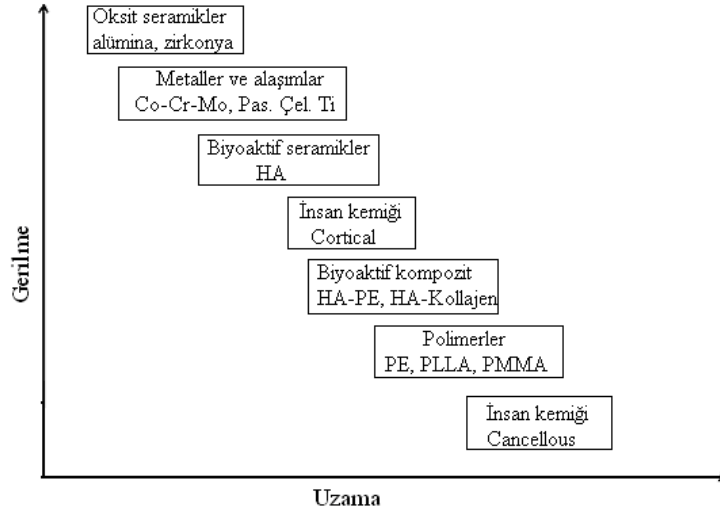
Tablo 2.3. İmplant metallerinin tipik mekanik özellikleri (Ratner vd., 2013).

Malzeme	ASTM Standartı	Forma Sokulmuş Şekli	Elastiklik Modülü (GPa)	Akma Gerilmesi (MPa)	Kopma Gerilmesi (MPa)	Çatlak Oluşumu (10 ⁷ çevrim) (MPa)
Paslanmaz Çelik	F745	Tavlanmış	190	221	483	221-280
	F55, F56, F138, F139	Tavlanmış	190	331	586	241-276
	F55, F56, F138, F139	Soğuk İşlenmiş	190	1213	1351	820
Co-Cr Alaşımları	F75	Döküm Tavlanmış	210	448-517	655-889	207-310
	F75	*P/M HIP	253	841	1277	725-950
	F90	Tavlanmış	210	448-648	951-1220	(belirlenmemiş)
	F90	%44 Soğuk İşlenmiş	210	1606	1896	586
Ti Alaşımları	F67	%30 Soğuk İşlenmiş 4.Derece	110	485	760	300
	F136	Dövülmüş Tavlanmış	116	896	965	620
	F136	Dövülmüş Isıl İşlem Görmüş	116	1034	1103	620-689

*P/M HIP: Toz Metalurjisiyle üretilmiş, Sıcak Preslenmiş

Wolff'un yasalarına göre eğer daha sert implant malzeme kemik içerisine yerleştirilirse, kemiğin mekanik gerilmesinin azalmasına yol açarak yavaş yavaş kemiğin emilmesine yol

açacaktır. Bu olay gerilim kalkanı olarak bilinmektedir. Tipik olarak ortopedilerde kullanılan farklı metaller arasındaki gerilme-uzama ilişkisi Şekil 2.1. 'de doğal kemikle karşılaştırılması örneklendirilmiştir (Hulbert vd., 1987).



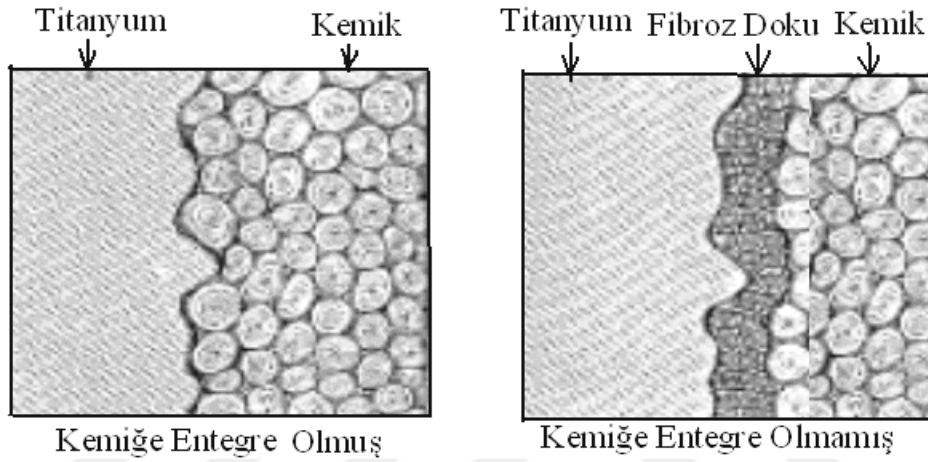
Şekil 2.1. Doğal kemikle materyallerin karşılaştırılması örneklendirilmiştir (Hulbert vd., 1987).

İnsan vücudunda kullanılmak üzere geliştirilen ilk metal, Vanadyum çeliği olup, kemik kırıklarında plaka ve vida olarak kullanılmıştır. Protez üretiminde kullanılan, demir, krom, kobalt, nikel, titanyum, tantal, molibden, niyobyum ve tungsten gibi çok sayıda metal, az miktarda kullanılmak koşuluyla canlı vücuduna uygunluk göstermektedir. Vücut içerisinde fazla miktarda bulunması zararlı olan bu metaller, metabolizmik faaliyetler sırasında da oluşabilmektedir. Örneğin, B12 vitamininin sentezlenmesinde kobaltın, kırmızı kan hücre fonksiyonlarında gerekli olan demirin meydana gelmesi gibi.

Metal protezlerin biyouyumluluğu, vücut içerisinde (in-vivo) korozyona uğramalarıyla ilgilidir. Korozyon, metallerin çevreleriyle istenmeyen bir kimyasal reaksiyona girerek oksijen, hidroksit ve diğer başka bileşikler oluşturarak bozunmasıdır. İnsan vücudundaki akışkan, su, çözülmüş oksijen, protein, klorür ve hidroksit gibi çeşitli iyonlar içerir. Bu nedenle, insan vücudu biyomalzeme olarak kullanılan metaller için oldukça korozyon bir ortamdır. Malzeme, korozyon sonucunda zayıflar, daha da önemlisi korozyon ürünleri doku içerisine girerek hücrelere zarar verebilirler. Bu yüzden *in-vivo* kullanılacak metal protezlerin, serum, tükürük veya farklı sentetik tampon çözeltiler içinde test edilmeleri gereklidir (Gümüşderelioğlu, 2002).

Metal implant ile doku arasında yetersiz bir bağlanma olması durumunda osteointegrasyon sınırlanması vardır. Dokuyla olan bağlantısını iyileştirmek için HA kaplı titanyum alaşımlar büyük ölçüde ortopedik cerrahi işlemlerinde kullanılmaktadır (Cheng ve Roscoe, 2005; Stojanović vd., 2016).

İnsan vücudunda kullanılmak üzere geliştirilen bu metallik implant malzemeler vücut içerisinde fizyolojik olarak 37 °C sıvı solüsyon içinde yaklaşık pH 7’de çözülmüş gaz (oksijen gibi), elektrolitler (klorür, hidroksit gibi), hücre ve proteinler gibi oldukça korozif olan ortamda istenmeyen bir kimyasal reaksiyona girerek bozunmalarına yol açar. Biyomalzeme korozyon sonucunda zayıflar ve doku içerisine girerek kaşıntı, kızarıklık, iltihaplanma, fibroz doku Şekil 2.2.’de oluşumu gibi istenmeyen rahatsızlıklara yol açarak hücrelere zarar verirler. Soy metallerin ise korozyon direnci diğer metallere oranla daha yüksektir (Helsen, 1998; Murphy vd., 2016).



Şekil 2.2. Kemige entegre olmuş ve fibroz dokulu kemige entegre olmamış resmi (Helsen, 1998; Murphy vd., 2016).

Seramik biyomalzemeler

Milyonlarca yıl öncesinde ateşin keşfiyle, kilin seramik çanak çömleğe dönüştürülmesi, insan topluluklarının göçebe avcılıktan yerleşik tarımsal yaşama geçişinde en büyük faktör olmuştur. Seramiklerin insan yaşamında yarattığı bir diğer büyük devrimse, geçtiğimiz 40 yılda vücudun zarar gören veya işlevini yitiren parçalarının tamiri, yeniden yapılandırılması ya da yerini alması için özel tasarımlı seramiklerin geliştirilmesi ve kullanımıyla gerçekleşmiştir. Bu amaçla kullanılan seramikler, “biyoseramikler” olarak adlandırılır.

Biyoinert seramikler

Biyoinert biyoseramikler vücutta fiziksel ve mekanik özelliklerin tümünü korurlar. Korozyona ve aşınmaya fazlasıyla dirençlidirler ve biyoseramikler için istenen tüm özelliklere sahiptirler. Gözenekli ve yoğun alüminyum oksitler, zirkonyum oksit seramikler ve tek fazlı kalsiyum alüminatlar bunlara örnek olarak verilebilir. Bu biyoseramikler yapısal destek implantları olarak kullanılırlar. Bunlardan bazıları kemik plakaları, kemik vidaları ve femoral başlardır. Yapısal olmayan destek elemanlarına da ventilasyon tüpleri ve sterilizasyon aygıtları verilebilir.

Yüksek saflıktaki alüminyum oksidin (alümina, Al_2O_3) ana kaynağı boksittir. Genelde piyasada kullanılan alümina (alfa, α) alümina trihidratın kalsine edilmesiyle hazırlanır. ASTM implant olarak kullanılacak alüminanın, % 99,5 saf alümina ve % 0,1'den az SiO_2 ve alkali oksitten (daha çok Na_2O) oluşması gerektiğini belirtmiştir. Tüm bu biyoinert biyoseramiklerin kullanım yerleri aşağıda verilmiştir.

- ❖ Kemik plakaları ve vidalar
- ❖ Seramik-seramik kompozitler
- ❖ Seramik-polimer kompozitler
- ❖ Femur başları
- ❖ Orta kulak kemikçikleri
- ❖ Orbital ritim rekonstrüksiyonu
- ❖ Total veya kısmi kalça bileşenleri
- ❖ Ventilasyon tüpleri
- ❖ Kardiyovasküler bölgenin tamiri

Saf zirkonyum oksit (zirkonya), büyük bir mineral deposu olan zirkonun ($ZrSiO_4$) kimyasal değişiminden elde edilebilir. Zirkonya (zirkonia), yüksek ergime sıcaklığına ve kimyasal stabiliteye (kararlılık) sahiptir.

Bakterilerle ayrışabilen veya emilebilen seramikler

Alçının 1892'de kemik yerine kullanılmasına rağmen, sentetik emilebilir seramiklerin kemik yerine kullanımlarının açıklanması 1969'lara dayanır (Graves vd., 1971). Alüminyum kalsiyum fosfat, mercan, Paris alçısı, hidroksiapatit ve trikalsiyum fosfat emilebilir seramiklere örnek olarak verilebilir. Aşağıda bu seramiklerin en çok kullanılanları gösterilmektedir (Billotte, 2002).

- ❖ Alüminyum- kalsiyum-fosfor oksitler
- ❖ Cam fiberler ve kompozitleri
- ❖ Mercanlar
- ❖ Paris alçısını da içeren kalsiyum sülfatlar
- ❖ Demir içeren kalsiyum fosfor oksitler
- ❖ Hidroksiapatit
- ❖ Trikalsiyum fosfat
- ❖ Çinko-kalsiyum-fosfor oksitler
- ❖ Çinko-sülfat-kalsiyum-fosfor oksitler

Bakterilerle ayrışabilen veya emilebilen seramiklerin en yaygın kullanılanı ve en çok çalışılanı hidroksiapatittir. Kemik iyileşmesindeki osteokondüktif etkilerinden dolayı HA hem kütle biyomalzeme halinde hem de biyomalzemelere yüzey kaplaması olarak kullanılmaktadır. Bu bölümdeki hidroksiapatit yapay kemik olarak kullanılmaktadır. Bu malzeme çeşitli implant

formlarının sentezlenmesinde ve üretiminde kullanılır (Billotte, 2002). Kalsiyum fosfatın tüm formları dokularla çok uyumludur ve granüler formda veya katı blok halinde kemik yerine kullanılırlar. Kalsiyum fosfatın apatite formu kemik ve dişin mineral fazıyla neredeyse aynı olduğu düşünülmektedir.

Biyoaktif veya yüzey-reaktif seramikler

Vücuda yapılan implantasyonda, yüzey reaktif seramikler bitişik dokuyla güçlü bağlar oluştururlar. Yoğun ve gözeneksiz camlar, biyocamlar ve ceravital, hidroksiapatitler bunlara örnek olarak verilebilir.

Bu bölümdeki hidroksiapatit ise, metal protezlerin kaplanmasında kullanılır. Hidroksiapatit kaplamalar (HA; $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) doğal kemik dokusuna kimyasal kompozisyonunun benzerliği ve yüksek biyouyumluluğu nedeniyle implant yüzeylerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu kaplama, protezler için çok önemli olan bitişik dokuya daha kuvvetli bağlanmayı sağlarlar. Çoğu zaman düşük mukavemet ve tokluğu nedeniyle HA yük taşıyıcı sistemlerde tek başına implant olarak kullanılamamaktadır. Metalik altlıklar üzerine HA kaplama uygulama sayesinde seramik malzemenin biyo-aktifliği ve metalin mekanik özellikleri avantajlarını bir arada sağlayan kaplama-metal implant sistemi elde edilmektedir. Böylece implant malzeme üzerindeki seramik kaplama kemik gelişimi için gerekli gözenekliliği sağlarken altlık da yüklemeye karşı dayanımı sağlamaktadır. Sonuçta, operasyondan kısa bir süre sonra HA kaplanmış implant sistemi ile tam yük yüklemeye dayanım sağlanmış ve metal yüzeyinden de iyonların salınması engellenmiş olmaktadır (URL-1).

Hidroksiapatit kaplamanın gözenekli yapısı;

- ❖ Gözenekli(poroz) yapının büyük yüzey alanına sahip olması nedeniyle kemik yenilenmesi eğiliminin artması ile neticelenmesi ve biyo-aktivitenin artması,
- ❖ Birbirine bağlı gözeneklerin implantın matrisinde kemik büyümesi için iskelet oluşturması,
- ❖ Birbirine bağlanmış gözeneklerin kemiğe besin ve kan desteği için vasküler kanalların oluşumunda rol oynaması avantajlarını sağlar.

Biyoseramiklerin dokular ile etkileşimi

Canlı dokuya yerleştirilen tüm malzemeler, bu dokudan tepki alırlar. Bu tepki doku-implant ara yüzeyinde oluşur ve Tablo 2.4. ' de sıralanan çeşitli faktörlere bağlıdır.

Tablo 2.4. İmplant-doku ara yüzey ilişkisini etkileyen faktörler (URL-1).

Doku tarafı	İmplant tarafı
Doku tipi	İmplant tarafı
Doku yaşı	İmplant faz sayısı
Doku sağlığı	Faz sınırları
Doku içi kan sirkülasyonu	Yüzey morfolojisi
Ara yüzey hareketliliği	Yüzey gözenekliliği
Ara yüzey kan sirkülasyonu	Kimyasal reaksiyon
Boyutlar arası uygunluk	Boyutlar arası uygunluk
Mekanik yükleme	Mekanik yükleme

Bu faktörlere bağlı olarak implant malzemeye olan doku cevabının dört türünden bahsedilebilir:

- ❖ Malzeme toksik ise, çevresindeki doku ölür.
- ❖ Malzeme toksik değil ve biyo inert ise, değişik kalınlıklarda fibroz doku oluşumu gerçekleşir.
- ❖ Malzeme toksik değil ve biyoaktif ise, doku doku-implant ara yüzeyinde bağlanma gerçekleşir.
- ❖ Malzeme toksik değil, fakat çözünür yapıdaysa, çevresindeki doku, implantın yerini alır.

Biyoseramiklerin türüne bağlı olarak gözlenen doku cevapları farklı olur. Ayrıca Tablo 2.10’da yer alan diğer faktörlerin de bu cevaplardaki etkisi unutulmamalıdır. Seramik implantların en ilgi çekici özelliklerinden biri, doku için zehir etkisi oluşturmamalarıdır (URL-1).

Dokuların çok karşılaşılan bir tepkisi de, dokunun implant çevresinde ipliksi bir kapsül üretmesidir. Bu ipliksi doku, organizma tarafından implant’a karşı bir duvar örmek için veya implantı izole etmek için üretilir. Kısacası, bir çeşit korunma mekanizmasıdır ve implant, zamanla ipliksi doku ile tamamen kaplanarak doku yüzeyinden uzaklaştırılır. Metaller ve çok sayıda polimer, bu çeşit bir tepkiye neden olurlar. Alümina ve zirkonya gibi hemen hemen inert sayılabilecek seramikler de, ara yüzeyde ipliksi doku oluşumuna neden olurlar. Ancak, optimum koşullarda bu doku son derece incedir. Kimyasal reaktifliği çok yüksek olan metal implantlarda ise daha kalın ara yüzey tabakaları oluşur. Ara yüzeydeki uyumluluk ve hareketlilik de tabakanın kalınlığını büyük ölçüde etkiler. Üçüncü bir doku tepkisiyse, implantla doku arasındaki ara yüzeyde bağlanmanın gerçekleşmesidir. Bu yüzey, “biyoaktif yüzey” olarak adlandırılır. Bağlanma, implantla doku arasındaki hareketliliği engeller, ayrıca implantın vücut tarafından dışlanması da engellenmiş olur. Dördüncü tür etkileşimdeyse, implant malzeme, onarım işlemi tamamlandığında çözünür ve kendisini çevreleyen doku tarafından emilerek yok edilir. Bu nedenle emilebilir (rezorbe edilebilir) cinsten biyomalzeme kullanıldığında, bu malzemenin vücut sıvılarınca kimyasal

açından parçalanabilir yapıda olmasına dikkat edilmelidir. İmplant cihazlarda kullanılan çeşitli doğal ve sentetik malzemelere örnekler Tablo 2.5. 'de verilmiştir (URL-1).

Tablo 2.5. İmplant cihazlarda kullanılan doğal ve sentetik malzemeler (URL-1).

UYGULAMA ALANI	MALZEME TÜRÜ
İskelet Sistemi Eklemler Kırık kemik uçlarını tespit için kullanılan ince metal levhalar Kemik dolgu maddesi Kemikte oluşan şekil bozukluklarının tedavisinde Yapay tendon ve bağlar Diş implantları	Titanyum Titanyum-Alüminyum-Vanadyum alaşımları Paslanmaz çelik, kobalt-krom alaşımları Poli(metil metakrilat) (PMMA) Hidroksiapatit Teflon, poli(etilen tereftalat) Titanyum, alümina, kalsiyum fosfat
Kalp-damar Sistemi Kan damarı protezleri Kalp kapakçıkları Kataterler	Poli(etilen tereftalat), teflon, poliüretan Paslanmaz çelik, karbon Silikon kauçuk, teflon, poliüretan
Organlar Yapay kalp	Poliüretan
Duyu Organları İç kulak kanalında Göz içi lensler Kontakt lensler Kornea bandajı	Platin elektrotlar PMMA, silikon kauçuk, hidrojeller Silikon-akrilik, hidrojeller Kolajen, hidrojeller

Polimer Biyomalzemeler

Polimerler biyomedikal uygulamalarda en çok kullanılan malzemelerdir. Genelde kardiyovasküler veya yumuşak dokuların değiştirme uygulamalarında tercih edilmektedirler. Polimer malzemeler, ayrıca skafold malzemesi ya da diğer doku mühendisliği uygulamalarında da kullanılmaktadırlar. Bu uygulamalara örnek olarak yapay kalpler, yapay kalp kapakçıkları, kontakt lensler vs. gösterilebilir (Oztuna vd., 2005).

Polimer Biyomalzemelerin Yapı Özellik İlişkisi

Polimerler, “mer” adı verilen ve tekrarlı ünitelerin büyük molekülleri oluşturarak meydana getirdiği organik malzemelerdir. Bu uzun moleküller birbirlerine kovalent bağla bağlanmış atom zincirleridirler. Büyük moleküller ise çapraz bağlı olmadıkları durumlarda birbirlerine zayıf Van Der Waals (hidrojen bağı) ile bağlıdırlar. Kovalent bağlı yapı nedeniyle polimerler zayıf birer ısı

ve elektrik iletkenleridirler. Polimerlerin mekanik özellikleri ise kompozisyonları, yapıdaki zincirlerin yapıları ve moleküllerin moleküler ağırlıkları gibi birçok etmene bağlıdır (Oztuna vd., 2005).

Polimerlerin Çözünmeleri

Polimerlerin çözünmesi, moleküler yapılarının çözünmesi veya atomları arası kovalent bağların değişimi sonucu olabilir. İlk durum vücut ortamında görülmesi muhtemel olmayan, zincir parçalanması veya zincirlerin komşu zincirlerle birleşmesi sonucu gerçekleşebilir. İkinci durum ise düşük molekül ağırlıklı bileşiklerin emilmesi veya kaybı sonucunda oluşmaktadır.

Polimerler yapılarında birçok katkı, inhibitör, katalizör artığı veya çeşitli kimyasallar içerebilirler. Zamanla bu maddeler fizyolojik ortamın etkisi ile yüzeyden kopup vücuda geçebilir; bu durum ise istenmeyen klinik sonuçlara yol açabilir. Bunların dışında belirli polimerlerin kontrollü olarak zamanla çözünmelerinin istendiği durumlar da söz konusu olabilir. Poli-laktik asit, poli-glikolik asit ve bunlara benzer polimerler kontrollü çözünen polimerlere örnek verilebilirler. Kontrollü çözünebilir polimerler, dikişler, ilaç salınım sistemleri ve kırık sabitleme gibi birçok alanda uygulanmaktadır (Oztuna vd., 2005).

Polimerlerin Mekanik Özellikleri

Polimerlerin mekanik özellikleri kompozisyonları, yapıdaki zincirlerin yapıları ve moleküllerin moleküler ağırlıkları gibi birçok etmene bağlıdır. Metaller ve seramiklerle kıyaslandıklarında, polimerlerin çok daha düşük dayanımları vardır. Ancak polimerler kopmadan önce çok fazla uzayabilme özellikleri vardır. Kalça ve diz implantlarında kullanılan ultra yüksek molekül ağırlıklı polietilen (UHMWPE) dışında, polimer biyomalzemeler vücutta yüklerin yataklanacağı uygulamalarda kullanılmazlar. Bunlara rağmen polimer malzemelerin mekanik özellikleri birçok biyomedikal uygulamada kullanılmaya yeterlidir. Tablo 2.6. 'da bazı polimer biyomalzemelerin mekanik özellikleri gösterilmektedir (Oztuna vd., 2005).

Tablo 2.6. Bazı Polimer Biyomalzemelerin Mekanik Özellikleri (Oztuna vd., 2005).

Malzeme	Kopma Dayanımı, (MPa)	Young Modülü, E (GPa)	% Uzama
PMMA	30	2,2	1,4
Naylon 6/6	76	2,8	90
Poli-laktik asit	28-50	1,2-3	2-6
Polipropilen	28-36	1,1-1,55	400-900
Yüksek molekül ağırlıklı polietilen (UHMWPE)	>35	4-12	>300

Kompozit Biyomalzemeler

Kompozit malzemeler iki ya da daha fazla malzemenin birleşmesiyle veya karıştırılmasıyla oluşurlar. Genelde her bir malzemenin kendine has özellikleri değişmez ama kompozit genel özelliklerine toplam bir katkı yaparlar. Parçaların şekillerine göre kompozitler 3 kategoride toplanırlar: Particulate, fiber ve laminar. Pek çok özellik karışımlar kuralıyla belirlenebilir:

Karışımın özelliği: Her bileşenin toplam hacim kesirleri x o bileşene ait özellik. Mesela polimer-fiber bir kompozitin yoğunluğu = Polimer matriks kesirlerinin toplamı x yoğunluğu + fiberin kesri x yoğunluğudur.

Mesela polyetheretherketone (PEEK) matriks içindeki bir karbonfiberin kompozitlerini düşünürsek, PEEK için gerilme mukavemeti 93 MPa'dır. Modülü = 3,6 GPa'dır. PAN'dan yapılan karbonfiberler için değerler sırasıyla 3980 MPa ve 240 GPa'dır. %30 fiber eklenerek yapılan bir kompozit, mukavemeti 208MPa'a ve modülü 17 GPa'a artırır. Ama deformasyon %50'den sadece %1,3'e iner. Uzun fiber kompozitleri daha da yüksek mukavemet ve modül sağlar. %61'lik karbon fiberlerden yapılan ve fiberlere boylamasında bir yönde test edilen bir kompozit 2130 MPa'lık bir mukavemete ve 125 GPa'lık bir modüle sahiptir. 45/45 çapraz bağ kullanılarak bu özellikler 300 MPa ve 47GPa'a indirilebilir ama uzamada kayda değer bir artış olur. Bütün bunlar göz önüne alındığında fiberlerin miktarını ve yapısını ayarlamak mekanik açıdan büyük çeşitlilikte özellikler doğurur. Pek çok biyolojik malzeme de kompozittir. Mesela kemik mineral hidroksiapatit (HA) ile kollojen fiberlerden oluşan bir kompozittir. HA güçlü, rijit ve gevrek. Kollojen düşük modüle sahiptir. Kompozit kemik güçlü ve kollojenden daha esnek bir malzemedir.

Kompozit teknolojisi kemiğe uyumlu hale gelsin diye malzemeleri uygun hale getirmekte kullanılır. %30 karbon PEEK, kemiğinkine yakın bir modüle sahiptir ve iyileşme süresince kırık parçaları bir arada tutmak için kullanılır. Uzun-fiber kompozitler kemikten daha rijittirler ama bu rijitlik paslanmaz çelik ve kobalt alaşımlarındakinden azdır. Bu sebeple uzun fiber kompozitler (yüksek mukavemete sahip olduklarından) kemik veya eklem protezlerinde kullanılırlar. İstenen özellikleri sağlayabilmek için kompozit bileşenlerinin miktarı ve yapısı ayarlanabilir (Enderle ve Bronzino, 2011; Wise vd., 2000).

2.2. Titanyum Ve Alaşımlarının Biyomedikal Uygulamaları

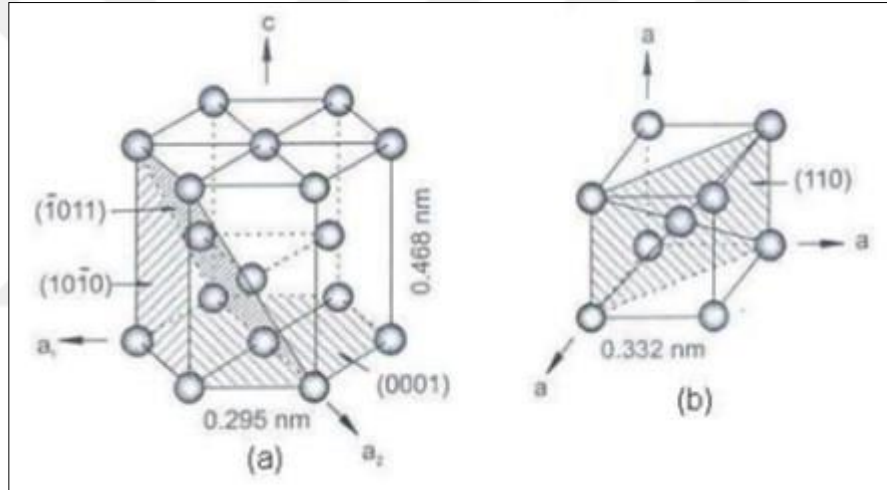
Titanyum ve alaşımlarının medikal ve dental uygulamalarda ilk kullanılmaya başlanması II. Dünya Savaşı sonrasında başlamıştır. 1950'lerde yeni malzemeler geliştirme arayışları sürerken, titanyum ve alaşımları düşük yoğunlukları, yüksek mekanik özellikleri, korozyon dirençleri gibi özellikleriyle önem kazanmışlardır (Oshida, 2012).

Bu süre içinde titanyum ve alaşımlarının üretimi, şekil değişimi, yüzey işlemleri konusunda birçok çalışma yapılmıştır. 1960'larda sanayi atılımları ile metallerin geliştirilmesine öncelik verildiği sıralarda ticari saflıkta titanyum (CP-Ti), Ti6Al4V ve Ti6Al4V ELI kalitelerinde titanyum

biyomalzemeler ilk defa kullanılmaya başlanmıştır. Titanyumun biyomalzeme olarak kullanılmaya başlanmasıyla beraber titanyum alaşımlarının korozyon direnci ve biyo-uyumluluğunu arttıracak çalışmalar yapılmaya başlanmıştır (Brunette vd., 2001).

2.2.1. Medikal Titanyum ve Alaşımları

Titanyum allotropik bir elementtir bundan dolayı birden fazla kristal yapıda bulunabilir. Titanyum oda sıcaklığında Hegzagonal Kübik (HCP) kristal yapısındadır. Bu yapı alfa fazı olarak adlandırılır. 883 °C sıcaklığının üstüne çıktığı zaman beta fazı olarak adlandırılan hacim merkez kübik kristal yapısına dönüşmektedir. Bu iki ayrı fazdan dolayı titanyum alaşımları alfa, alfa+beta veya beta fazına sahip olabilmektedir. Şekil 2.3. 'de Titanyumun kristal yapısı gösterilmiştir (Brunette vd., 2001).



Şekil 2.3. Titanyumun kristal yapısı; (a) HCP (b) BCC (Helsen, 1998).

Titanyum alaşımlarının oda sıcaklığında hangi kristal yapıya sahip olacakları, alaşımın kompozisyonunda bulunan elementler belirlemektedir. Titanyum alaşımlarının mekanik, korozyon ve biyo-uyumluluk gibi özellikleri alaşım elementleriyle değişime uğramaktadır (Brunette vd., 2001).

Titanyum alaşımları içinde alfa fazına sahip CP-Titanyum ile alfa+beta fazlı Ti6Al4V alaşımları en fazla kullanılan alaşımlardır. Kalça, diz kapağı gibi implantların yapımında ayrıca medikal uygulamalarda bu iki titanyum malzeme sıklıkla kullanılır. Yakın zamanda yeni medikal ve dental titanyum alaşımları üretilmiştir. Bunlar beta fazlı Ti-15Mo, Ti-35Nb-7Zr-5Ta ve alfa+beta fazlı Ti6Al7Nb alaşımlarıdır (Oshida, 2012).

CP-titanyum ve alfa fazlı alaşımlar

Ticari saflıkta titanyum (CP-Ti) ve alfa kararlaştırıcı element katkılı alaşımlar bu gruptandır. Saf titanyum düşük elastik modülü ve yüksek korozyon direnci özellikleri sayesinde biyo-uyumluluğu yüksek bir malzemedir. Ancak ağır yükler etkisi altındaki implantlarda kullanımı sınırlıdır çünkü mukavemet değerleri diğer titanyum alaşımlarına göre daha düşüktür (Oshida, 2012).

Alfa+beta fazlı alaşımlar

Alfa+beta fazlı alaşımlar hem alfa fazının hem de beta fazının mekanik özelliklerini bünyelerinde taşımalarından dolayı en fazla oranda kullanılan titanyum alaşımlarıdır. Yüksek mukavemetleri yanında yüksek tokluk göstermeleri, yorulma dayanımlarının yüksek olması, ısı işlemlerle mikro yapılarının istenilen hale getirilebilmesi gibi özellikleri bu alaşımların medikal uygulamalarda sıklıkla kullanılmasını sağlamıştır (Brunette vd., 2001).

Alfa+beta fazlı bir mikro yapıya sahip olan Ti6Al4V alaşımı, yüksek korozyon direnci sağlayan ve yüzeyden iyon salınımını oldukça azaltan yoğun ve koruyucu pasif oksit filmine sahiptir. Böylece yüksek mekanik özellikleri yanı sıra yüksek korozyon direnci sebebiyle en önemli biyomedikal alaşımların başında gelmektedir (Oshida, 2012).

Beta fazlı alaşımlar

Beta fazına sahip alaşımlar yüksek mukavemetlerinin yanında süneklikleriyle ön plana çıkmaktadırlar. Böylece soğuk şekillendirilebilmeleri diğer titanyum alaşımlarına göre daha kolaydır. Bu alaşımlar aynı zamanda yapılarında bulunan molibden, tantalum, niyobyum gibi biyo-uyumluluğu yüksek alaşımlandırıcı elementler sayesinde medikal uygulamalarda kullanılabilirler (Oshida, 2012).

2.2.2. Titanyum ve Alaşımlarının Biyomedikal Özellikleri

Titanyum metali, mineral formunda dünya üzerinde büyük oranlarda bulunmasına rağmen vücutta eser miktarda bile bulunmayan bir metaldir. Ancak titanyum bilinen biyomalzemeler içinde en yüksek biyo-uyumluluğa sahip malzemelerden biridir.

Titanyum ve alaşımları, yüzeylerinde hızlı bir şekilde oluşturdukları biyo-uyumlu pasif oksit film sayesinde implantların dokularla uyumunu kolaylaştırmaktadırlar. Oksit filmin yüzeyinin pürüzlü ve yüksek poroziteye sahip olması dokuların implant üzerinde büyümesini teşvik etmektedir. Bunun yanında yüzeyde biriktirilen Ca ve P bileşikler, kemik yapısına benzerlikleriyle implant-doku uyumunu arttırmakta, titanyum ve alaşımlarının yüzeylerini biyo-aktif hale getirmektedir (Brunette vd., 2001).

Titanyum ve alaşımlarının sahip olduğu yoğun ve pasif oksit film, titanyum implantların korozyon direncini arttırmaktadır. Oksit filmin sıkı bir şekilde altlık alaşıma bağlı olması, yüzey özelliklerinin kolay bozulmamasını sağlamaktadır (Song vd., 2005).

Titanyum düşük yoğunluğuyla (4,5 g/cm³) Tablo 2.7. 'de görüldüğü gibi paslanmaz çelik ve kobalt-krom alaşımlarından fazla kemik dokuya benzerlik göstermektedir. İmplantlarda biyo-uyumluluk aranırken vücut dokularına olan benzerlik büyük önem taşımaktadır.

Tablo 2.7. Bazı implant malzemelerin yoğunluklarının kemik dokusu ile karşılaştırılması (URL-2).

İmplant Malzemesi	Yoğunluk (g/cm ³)
Sıkı Kemik	1.9-2.1
Kobalt-Krom Alaşımı	8.5
316L Paslanmaz Çelik	8.0
CP-Titanyum	4.5
Ti6Al4V	4.4
Ti6Al7Nb	4.7

Titanyum ve alaşımlarının, paslanmaz çelik ve kobalt-krom alaşımlara göre bir avantajı da manyetik olmamasıdır. Manyetik rezonans görüntüleme (NMR) ve tomografi (CT) gibi manyetik alan oluşturan tanı cihazlarında çelik, krom gibi biyomalzemeler önemli sorunlar yaratmaktadır (Brunette vd., 2001).

Titanyumun en önemli biyomalzeme özellikleri; Korozyon direnci, mekanik özellikleri, biyo-uyumluluğu, osseointegrasyon ve işlenebilirlik özellikleridir.

Korozyon direnci

Biyomalzemelerin buldukları ortamlar aşırı korozif ortamlardır. Salya, kan sıvısı, Na, K, Ca, PO₄, CO₂ gibi iyonlar, pH 2 civarında olması gibi durumlar implant yüzeylerinde korozyona sebep olmaktadır. Titanyum ve alaşımlarının sahip oldukları korozyon direnci yoğun ve sıkı TiO₂ oksit tabakasında ileri gelmektedir. Bu tabaka çok hızlı bir şekilde oluşmaktadır (Oshida, 2012).

Titanyum ve alaşımlarının, protein içermeyen çözeltiler içinde korozyon direnci paslanmaz çelik ile karşılaştırıldığı zaman benzer sonuçlar alınmaktadır ancak protein içeren çözeltilerde paslanmaz çeliklerin korozyon hızının arttığı, titanyumun korozyon hızının değişmediği görülmüştür (Brunette vd., 2001).

Bir başka çalışmada ise, Ti ile Al, Cu, Cr, Co, Mo ve Ni metalleri, Co-Cr-Mo alaşımı önce sadece salya içerisinde ardından salya ile protein, fibrinojen ve albümin varlığında karşılaştırılmıştır. Alınan sonuçlara göre titanyum ve alüminyumun protein varlığından etkilenmediği korozyon hızının değişmedi, krom ve nikelin korozyon hızının düşük miktarda arttığı, bakır ve kobaltın ise hızla korozyona uğradığı tespit edilmiştir (Oshida, 2012).

Mekanik özellikleri

Titanyum ve alaşımları sahip oldukları yüksek mukavemet ve düşük elastik modül özellikleri sayesinde diğer metalik implant malzemelerine göre daha fazla tercih edilirler. Titanyum alaşımları ayrıca yüksek yorulma dayanımına sahiptir. Titanyum ve alaşımlarının sahip olduğu düşük elastik modül (100-110 GPa), kemik-doku uyumu için çok önemlidir. Saf titanyumun sahip olduğu süneklilik özelliği kolay şekil alabilmesini sağlamaktadır (Brunette vd., 2001).

Yapılan çalışmalarda yorulma testleriyle titanyum alaşımları (CP-Ti, Ti-13Nb-13Zr, Ti-6Al-4V ve Ti-7.5Mo) içinde saf titanyumun ve Ti-6Al-4V alaşımının en yüksek gerilme kontrollü yorulma dayanımına sahip olduğunu gösterilmiştir (Lin vd., 2005).

Titanyum ve alaşımlarının akma mukavemetlerini yoğunluklarına oranladığımız zaman Tablo 2.8. 'de görüldüğü gibi diğer implant malzemelerine büyük üstünlük kurmaktadır.

Tablo 2.8. İmplant malzemelerinin mekanik özelliklerinin karşılaştırılması (Brunette vd., 2001).

Alaşımlar	Akma Dayanımı/Yoğunluk [MPa/(g/cm ³)]	Elastik Modül (GPa)
Ti6Al4V	162	105
Ti6Al7Nb	170	111
CP-Ti	125	100
CoNiCrMo	62	220
316L	48	210

Biyo-uyumluluk

Titanyum ve alaşımlarının biyo-uyumluluğunu incelerken öncelikle dokularla olan etkileşiminin üzerinde durmamız gerekmektedir. Titanyum sahip olduğu inert TiO₂ oksit tabakası sayesinde vücut dokuları tarafından reddedilmemektedir. Saf titanyumun oksit tabakası 10 ile 400 nm arasında ince bir tabakadır ancak sıkı ve yoğun olmasından dolayı titanyum altlıkla dokuların etkileşime girmesine izin vermez.

Titanyum ve alaşımlarından yapılan implantlar vücuda yerleştirildikten sonra ilk önce oksit yüzeye protein göçü meydana gelir. Ardından makrofajlar implant yapısıyla etkileşime girer. Böylece implant yüzeyi fibroblastları kendisine çekerek dokuya bağlanmayı sağlar. Titanyum implantların bulunduğu dokuların diğer metal implantasyonlarına göre daha çabuk iyileştiği çalışmalarda saptanmıştır (Brunette vd., 2001).

Yapılan çalışmalar göstermiştir ki titanyum alaşımlarından vücut dokularına metal iyonu göçü kobalt-krom ve paslanmaz çelik implantlarına göre çok düşüktür (Oshida, 2012).

Osseointegrasyon özellikleri

Osseointegrasyon biyomalzemelerin çevrelerindeki dokulara kararlı bir şekilde yapısal ve kimyasal olarak bağlanma durumudur. Metalik implantların en büyük sorunlarından biri çevrelerindeki dokulara tamamen uyum sağlamakta güçlük çekmeleridir.

İmplant-kemik entegrasyonun gerçekleşmesi için implant yüzeyinin pürüzlü ve poroz bir yapıya sahip olması istenmektedir. Titanyum ve alaşımlarının yüzey özelliklerinin geliştirilmesiyle kemik dokularla istenilen birleşme sağlanabilmektedir. Oksit tabakasında oluşturulan (Ti-OH) aktif bölgeleri kemik dokusuna benzer yapıların oluşmasını teşvik etmektedir (Peters ve Leyens, 2003). CP-Titanyum ve Ti6Al4V alaşımlarının, osseointegrasyon özelliğini yüksek hidroksiapatit ile kaplaması kemik-doku bağlanmasını önemli miktarda arttırmıştır (Brunette vd., 2001).

İşlenebilirlik özellikleri

Titanyum ve alaşımları büyük oranda dökümle üretilmekte ardından CAD/CAM gibi şekil verme yöntemleri kullanılarak medikal ve dental uygulamalarda kullanılacak hale getirilmektedir. Titanyumun pekleşme üsteli (n=0,05) 316 paslanmaz çeliğinden (n=0,45) çok daha küçüktür böylece istenilen şekle daha kolay getirilebilir. Ayrıca titanyumun ısı iletimi çok düşüktür (0,16 cal/cm/s. °C), şekil verme işlemlerinde ısınma sorunu paslanmaz çelik ve kobalt-krom alaşımlarından daha azdır (Oshida, 2012).

2.2.3. Titanyum ve Alaşımlarının Medikal Yüzey İşlemleri

Biyomedikal uygulamalarda kullanılacak titanyum ve alaşımları öncelikle çeşitli yüzey işlemlerinden geçirilmektedir. Bu işlemler sonucunda implantların aşınma dayanımı gibi mekanik özellikleri, korozyon dayanımı gibi kimyasal özellikleri, biyo-uyumluluk, yüzey enerjileri gibi biyomalzeme özellikleri geliştirilmektedir. İmplantların yüzey özelliklerini geliştirmek için en basit olarak pürüzlü bir yüzey elde etmek amacıyla kumlama, lazerle aşındırma gibi mekanik işlemler yapılmaktadır.

Yapılan yüzey işlemleri sonucunda titanyum implantların osseointegrasyonu arttırılmaya çalışılmaktadır. Yüzey modifikasyonlarını fiziksel olarak ikiye ayırabiliriz: yüzeyi aşındıran işlemler ve yüzeyde madde biriktiren işlemler. Yüzeyi aşındıran işlemler kimyasal, elektrokimyasal veya mekanik işlemler olabilir. Yüzeyde madde birikimi sağlayan işlemlere örnek olarak CVD, PVD ve plazma sprej yöntemleri gösterilebilir. Yüzey işlemlerinden sonra elde edilen kaplamanın yoğunluğu ve porozitesi kontrol edilerek implant üzerinde kemik gelişmesini teşvik edici bir yüzey oluşması sağlanır (Oshida, 2012).

Titanyum ve alaşımlarına uygulanan yüzey işlemlerini; mekanik işlemler, kimyasal işlemler ve fiziksel işlemler olarak üç ayrı kısma ayırabiliriz.

Mekanik işlemler

Titanyum ve alaşımlarının en genel mekanik yüzey işlemleri, kumlama, parlatma, püskürtme, aşındırma gibi yüzeyi daha pürüzlü hale getirme uygulamalarıdır. Bu işlemler sonucunda implant üzerine canlı hücrelerin daha sıkı bir şekilde tutunması ile kemik-implant bağlanması geliştirilmeye çalışılmaktadır (Liu vd., 2004).

Kimyasal işlemler

Titanyum ve alaşımlarının kimyasal işlemleri içerisinde kimyasal dağlama, anodik oksidasyon, sol-gel, kimyasal buhar biriktirme gibi yöntemler yer almaktadır. Bu işlemlerde titanyum yüzeyi ve çözelti içinde kimyasal, elektrokimyasal veya biyokimyasal reaksiyonlar oluşturulmaktadır.

Kimyasal dağlama işlemlerinde asit, alkali, hidrojen peroksit gibi kimyasalla kullanarak titanyum ve alaşımlarının yüzeylerinde çeşitli reaksiyonlar meydana getirilir. Asitle dağlama yapılan işlemlerde HNO_3 ve HF asitleri kullanılarak yüzeyde istenilen özellikleri sağlamayan oksit tabaka çözündürülür. Ardından yapılacak diğer işlemlerle biyo-uyumluluğu arttırılmış, istenilen özellikleri sağlayan oksit katmanı oluşturulur.

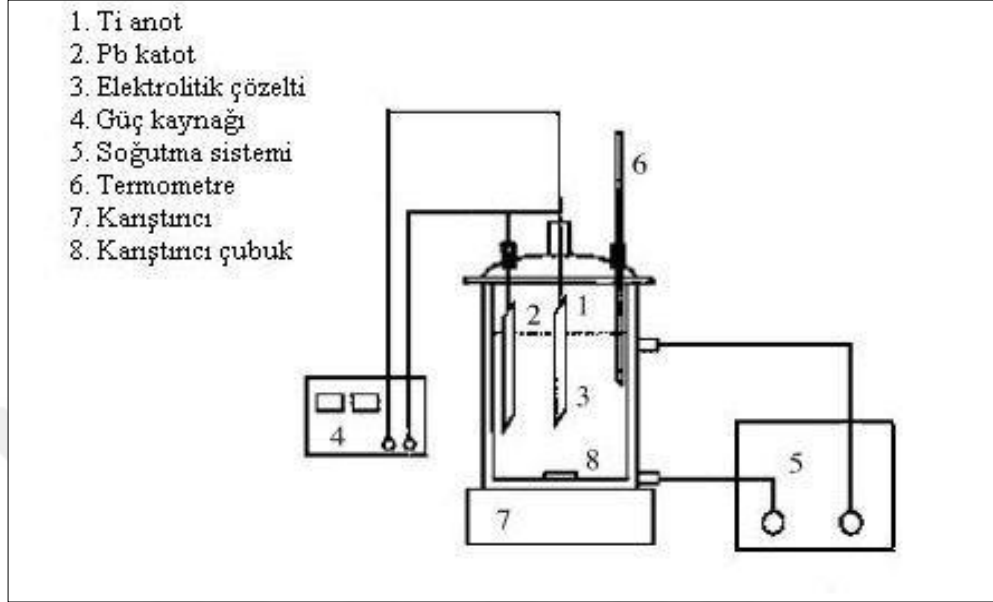
Hidrojen peroksit dağlaması, titanyum implant malzemesi üzerinde oksit katmanın hidroksiapatit oluşturabilme kabiliyetinin arttırılması için uygulanmaktadır. Oksit tabaka üzerinde oluşan TiO_2 jel tabakası, hidroksiapatit çekirdeklenmesi için uygun bir yüzey oluşturmaktadır (Liu vd. 2004).

Yapılan çalışmalarla titanyumun alkali çözeltilerinde biyoaktifliklerinin arttığı tespit edilmiştir. NaOH veya KOH ile yapılan alkali dağlama işlemleri sonrası çekilen XRD paternlerinde titanyum oksit tabakası üzerinde sodyum titanat olduğu tespit edilmiştir. Serbest kalan OH^- iyonları da $\text{Ti}(\text{OH})_4$ bileşiklerini oluşturmuştur. Hidroksil gruplarının SBF’de apatit oluşumu için çekirdeklenme noktaları oluşturması, alkali dağlama işlemi sonucunda titanyum implantların biyo-uyumunu önemli ölçüde arttırmaktadır (Kim vd., 1996).

Hidrotermal sentezleme yöntemi, çeşitli teknikler kullanılarak yüksek basınç altında hazırlanan çözeltiden maddelerin kristalize edilmesi prensibine dayanmaktadır. “hidrotermal metot” olarak da anılmakta olan bu yöntemde kristal büyümesi, çözeltinin içine konulduğu çelikten yapılmış basınçlı bir kap olan otoklav içinde gerçekleşir. Otoklavın karşılıklı tarafları farklı sıcaklıklardadır. Bu sayede sıcak tarafta besleyici madde çözülürken, soğuk tarafta çekirdeklerin büyümesi sağlanır. Farklı sınıflara ait birçok bileşik, hidrotermal koşullarda üretilebilmekte ve çeşitli altlıklar üzerinde bu kristalin yüzeyler biriktirilebilmektedir (Zhou vd., 2017).

Oksidasyon yöntemleri, titanyum ve alaşımlarının yüzey özelliklerini geliştirmede etkin bir şekilde kullanılan tekniklerdir. Anodik oksidasyon yönteminde elektrolitik bir çözelti içinde bulunan anot implant malzemesi kalın, yoğun ve pasif titanyum oksit tabakası ile kaplanır. Bu

yöntemde 1 mikrona çıkabilen doğal oksit tabakası üzerinde çok daha kalın bir koruyucu oksit tabakası oluşturulur. Anodik oksidasyon cihazı Şekil 2.4.'de görülmektedir.



Şekil 2.4. Anodik oksidasyon cihazının şematik görünümü (Liu vd., 2004).

Oksidasyon yöntemleri içerisinde en önemlisi mikro ark oksidasyon yöntemidir. Bu yöntemle Al, Ti, Mg, Ta, W, Zn, Zr gibi metaller ve alaşımları üzerinde kalın ve poroz bir oksit tabakası oluşturulur. Elektrolitik çözelti içinde bulunan anot implant malzemesine 150-1000 V civarında pozitif, 0-100 V civarında negatif voltaj uygulanarak anot malzeme üzerinde ısının 10,000 K civarlarına çıkması sağlanır. Bu işlemler sonucunda elde edilen kaplama yüksek sertlik, taban alaşıma kuvvetli bağlanma, yüksek aşınma dayanımı, biyo-uyumluluk gibi özellikler gösterir.

Kimyasal buhar biriktirme yönteminde bir gaz fazın kimyasal olarak implant malzeme üzerine çöktürülmektedir. Bu yöntem iki adımda gerçekleşmektedir. Bunlar; gaz reaktantların titanyum yüzey üzerinde kimyasal reaksiyon bölgesine girmeleri ve gaz fazında kimyasal reaksiyonla oluşan bileşiklerin yüzeye çökmesidir.

Fiziksel işlemler

Termal sprey ve fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinde kimyasal reaksiyonlar görülmez. Bu yöntemlerle titanyum ve alaşımları üzerinde oluşturulan kaplamalar termal, kinetik ve elektriksel enerjilerle oluşturulur. Termal sprey yönteminde kaplanacak malzemeler eritilir ve küçük damlalar halinde yüzeye hızla damlatılır. Termal sprey yöntemlerinde yüksek sıcaklıklar üreten cihazlar kullanılır. Titanyum implantlar üzerine hidroksiapatit kaplaması plazma termal sprey yöntemiyle de gerçekleştirilebilmektedir.

Fiziksel buhar biriktirme yönteminde vakum ortamında buharlaştırılan malzemeler hızla karşı taraftaki implant malzemeye gönderilir ve üzerinde bir film oluşturulur. Bu yöntemde sıkı, yoğun bir kaplama tabakası oluşmaktadır (Liu vd., 2004).

Bu yöntemlerin yanında ultrasonik yöntem (Rajesh vd., 2017), biyomimetik mineralizasyon işlemi, kıvılcım plazma sinterlemesi (SPS), radyo frekansı kimyasal buhar biriktirme, elektro spin yöntemi, elektroforetik biriktirme (Li vd., 2014; Zogbi vd., 2014), in situ sentez yöntemi (Prabhu vd., 2016), soğuk vakumlu püskürtme (Liu vd., 2014) literatürde bildirilmiştir.

2.3. Kalsiyum Fosfat ve Hidroksiapatit

Kalsiyum fosfatlar (CaP) biyolojik uygulamalarda oldukça sık kullanılan biyoseramikler arasında yer alır. CaP'ler biyouyumlu ve biyoaktif apatit grubundan olup ve en yaygın olarak bilinen türleri hidroksiapatit (HA) olmak üzere, brushit (DCPD; $\text{CaHPO}_{4.4}\text{H}_2\text{O}$) ve tri-kalsiyum fosfat (TCP; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)' tır. Fizyolojik pH 7.2-7.6 aralığında olan HA diğer kalsiyum fosfatlardan daha karardır ve biyomalzeme araştırmalarında kemik yapısına olan benzerliğinden dolayı dikkat çekicidir (Narayanan vd., 2008).

2.3.1. Di-Kalsiyum Fosfat Dihidrat

Brushit olarak bilinen CaP fazıdır. Kimyasal formülü; $\text{CaHPO}_{4.4}\text{H}_2\text{O}$ olarak kullanılır ve Ca/P oranı tektir. pH 4-6 aralığında bulunan bu faz, zayıf asidik çevre koşullarında karardır (Narayanan vd., 2008).

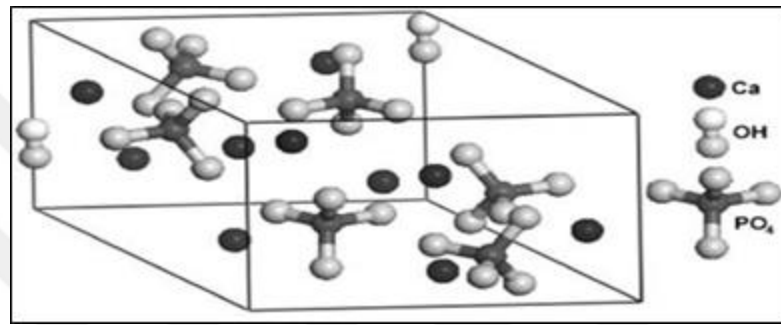
2.3.2. Tri-Kalsiyum Fosfat

Tri-kalsiyum fosfat fazının kimyasal formülü; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ve Ca/P oranı ise 1.5' tir. TCP' nin iki allotropik formu bulunmaktadır: β -TCP düşük sıcaklık polimorfu, 1125 °C' den yüksek sıcaklıklarda ise α -TCP yüksek sıcaklık formuna dönüşür. β -TCP su içerisinde kararsız yapıda bulunmasından dolayı, normal sulu ortam şartlarında çöktürülemez. Fakat 700 °C' nin üzerinde kalsiyum oranı düşük olan HA'dan ısıl işlem ile β -TCP elde edilebilir (Narayanan vd., 2008).

Toksik (zehir etkisi) olmamaları sebebiyle vücut içi kullanımlarda en alt düzeyde olumsuz etki gösteren ve kemik dolgusu olarak kullanımlarda kemik yapısına oldukça yakın kimyasal ve fiziksel özelliklerin yanında, üstün biyouyumluluk göstermelerinden dolayı klinik uygulamalarda en çok kullanılan seramikler; HA, TCP veya bunların kompozitlerini içeren çeşitli kalsiyum fosfat seramiklerdir. TCP, klasik hızlı emilebilme kabiliyeti olan Ca-P seramiğidir. Kütle haldeki TCP'nin gözenekleri küçük ve aralarındaki bağlantılar çok zayıf olduğu için malzeme tümüyle emilmeden kemik oluşumu gerçekleşemez. Bu nedenle kütleli TCP iyi bir dolgu malzemesi değildir (Pasinli ve Aksoy, 2010).

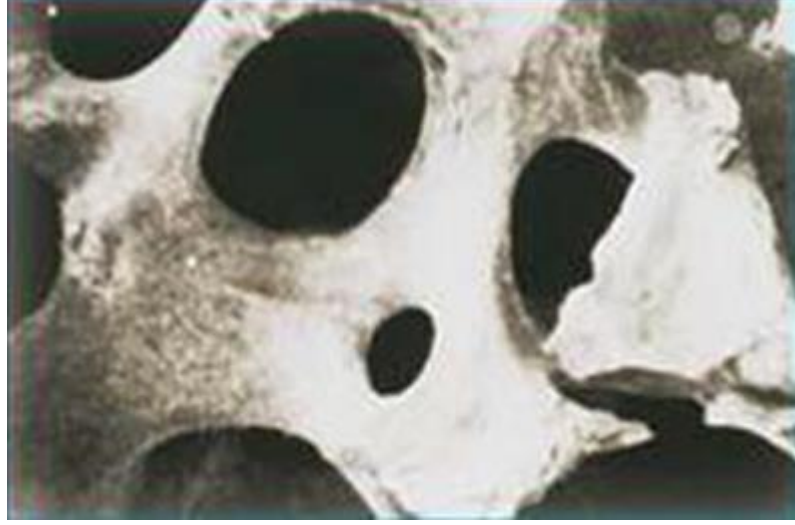
2.3.3. Hidroksiapatit

Hidroksiapatit (HA), doğal kemik yapısına yüksek benzerliğinden dolayı, birçok biyomedikal uygulamada kullanılmış ve hala çalışılmaya devam eden yaygın ve bilinen bir fazdır. Hidroksiapatit, kimyasal olarak; $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ şeklinde gösterilen ve Ca/P oranı 1.67 olarak karakterize edilen bir yapıdır. Hidroksiapatit; $a = 9.4215 \text{ \AA}$, $b = 2a$, $c = 6.8815 \text{ \AA}$ kafes parametrelerine sahip ve $\gamma = 120^\circ$ 'lik P21/b uzay gruplu monoklinik yapıdadır. Ayrıca, P63/m uzay gruplu hegzagonal yapı gösterebilir (Narayanan vd., 2008). Hidroksiapatit mineraline ait kristalografik yapı Şekil 2.5. 'de gösterilmektedir.



Şekil 2.5. Hidroksiapatit'e ait kristalografik yapı (White vd., 2007).

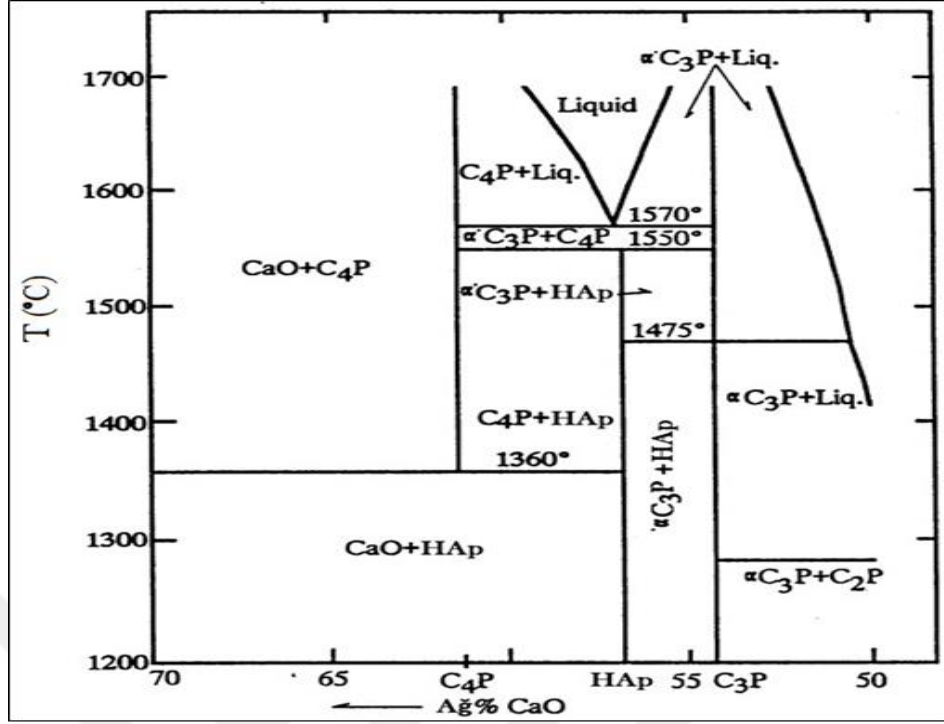
Hidroksiapatit, mükemmel biyoyumluluk özelliğinin yanı sıra, biyoaktif bir malzemedir ve kemik içerisine doğrudan implante edildiğinde osseointegrasyon özelliklerinin gelişmesine sebep olur. HA'nın biyoaktivlik özelliği sayesinde kemik yapısında meydana gelen hasarların giderilmesinde ve kemik dokularının kendi kendini onarmasında oldukça önemli rol oynamaktadır. Hidroksiapatit'in kullanım alanlarının başında; metalik implantların kaplanması ve kemik yapısında herhangi bir nedenden dolayı hasar görmüş noktalarda, kemiğin kendi kendini onarmasının mümkün olmadığı zaman takviye malzemesi olarak kullanılabilmesidir (Aykul, 2013). Kemik yapısının en temel bileşeni olan ve gözenekli bir yapıya sahip hidroksiapatit'in (Şekil 2.6.), kemik yapısına kimyasal olarak bağlanma yeteneği yüksektir (Pasinli ve Aksoy, 2010). Bu nedenle çimentosuz protezleri daha güçlü sabitleyebilmek için uygun bir kaplama malzemesi olarak tercih edilmektedir. Sentetik hidroksiapatit ile kemik yapısındaki mineral fazı arasındaki benzerliğin yüksek olması biyoyumlu metalik implantlar üretebilmek için ilk kullanılacak malzeme olarak hidroksiapatit önerilmektedir.



Şekil 2.6. Kemik ve hidroksiapatit yapısı (Durdu, 2014).

Hidroksiapatit kaplı numuneler kaplama yüzeyinde doğrudan kemik mineralizasyonuna imkân tanır. Bunun avantajları doku ile implant yüzeyleri arasında daha fazla direk temasla daha fazla kemik büyümesi ve nüfuz derinliği olarak görünür. Hidroksiapatit kaplanmamış numunelerde titanyum yüzeyinde direk kemik dokusunun oluşmasında eksiklik gözlenmiştir (Narayanan vd., 2008). Metal yüzeylerine hidroksiapatit kaplanmasının en önemli sebebi; kimyasal bağlanma yolu ile kemik/implant arasında sabitleme elde etmek için metalik malzemelerin yüksek mekanik özellikleri ile hidroksiapatitin yüksek biyouyumluluğu ve biyoaktifliğini birleştirmektir (Pasinli ve Aksoy, 2010).

Kalsiyum fosfat seramiklerinin sinterlenme işlemi genellikle 1000-1500 °C aralığında gerçekleştirilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda oluşan fazlar sıcaklığa bağlı olmamasına rağmen sinterleme ortamındaki suyun kısmi basıncına bağlıdır. Suyun varlığı sebebiyle hidroksiapatit oluşabilir ve Şekil 2.17. 'de gösterilen $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ faz diyagramına göre; 1360 °C'ye kadar HA yapısı kararlıdır (Ratner vd., 2013).



Şekil 2.7. 65,5 kPa basınçta su ortamında kalsiyum fosfatların faz diyagramları (Ratner vd., 2013).

Hidroksiapatit'in Mekanik Özellikleri

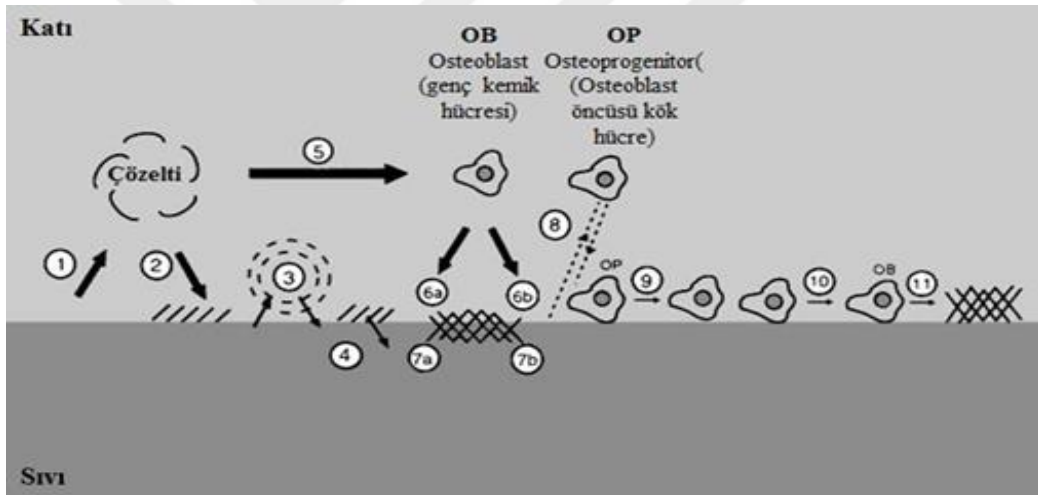
Hidroksiapatit'in mekanik özellikleri; tane boyutu, tane boyut dağılımı, hidroksiapatit yapısında bulunan gözenekler ve diğer mikro yapısal hataların bulunması gibi etmenlere bağlıdır. Hidroksiapatit yüksek biyouyumluluğa ve biyoaktifliğe sahiptir ancak, saf hidroksiapatitin mekanik özelliklerinin; yüksek mekanik yükler altında herhangi bir hasara uğramadan bütünlüğünü koruyabilmesi yeterince iyi değildir. Bu sebeple implant malzemesi olarak kullanım alanları sınırlıdır (Aykul, 2013). Tablo 2.9. 'da saf hidroksiapatit'e ait bazı mekanik özellikler belirtilmiştir (Pasinli ve Aksoy, 2010; Vangolu vd., 2011).

Tablo 2.9. Hidroksiapatit'in mekanik özellikleri.

Özellik	Değer
Elastik modülü (GPa)	7.00-13.0
Çekme mukavemeti (MPa)	38.0-48.0
Basma mukavemeti (MPa)	350-450
Eğme mukavemeti (MPa)	100-120
Sertlik (HV, GPa)	3.43
Poison oranı	0.27
Yoğunluk (teorik, g/cm ³)	3.16

Hidroksiapatit'in Biyoaktivitesi

1987 yılındaki Avrupa Biyomalzeme Topluluğu (ESB) konferansına göre, “belirli biyolojik aktivite sağlamak için tasarlanmış malzeme” biyoaktif bir malzemedir. Kokubo ve Takadama biyoaktif malzemeleri kemik yapıştırma malzemesi olarak düşündükleri için, zaman içerisinde bir anlam değişimi gerçekleşmiştir. Daha spesifik olarak, bu yazarlar “canlı kemik’e bağlanan bir malzeme için temel gereksinim canlı vücuduna implante edildiğinde yüzeyinde tıpkı kemik gibi apatit oluşumu” ve “bu durum *in vivo* apatit oluşumunda insan kan seviyesine neredeyse eşit seviyede iyon konsantrasyonlu yapay vücut sıvısında (SBF) üretilebildiğini” ifade ederler. Bu yüzden, Kokubo ve Takadama’nın biyoaktivite tanımına göre, biyoaktif bir malzeme serum gibi bir çözeltiliye daldırıldıktan sonra, seçici olarak kemik yapısı benzeri hidroksiapatit oluşturacak malzemedir (Bohner ve Lemaître, 2009; Durdu, 2014). Şematik olarak biyoaktif yüzey ile doku arayüzeyi arasında oluşan ilişki Şekil 2.8. ’de gösterilmektedir (Ducheyne ve Qiu, 1999; Durdu, 2014).



Şekil 2.8. Biyoaktif seramik ile etrafındaki biyolojik çevre arasındaki arayüzeyde gerçekleşen olayları gösteren şematik diyagram: 1) seramik yüzeyden çözünme; 2) çözeltiliden seramik yüzeye çökme; 3) seramik-doku arayüzeyinde iyon değişimi ve yapısal yeniden düzenlenme; 4) yüzey bağ tabakasından seramik içerisine inter difüzyon; 5) hücresel aktivite üzerine çözüm araçları etkileri; 6) seramik yüzeye entegrasyon olmadan mineral faz a), ya da organik Fazın b) birikmesi; 7) seramik entegrasyonla birikme; 8) seramik yüzeye kimyasal tepki; 9) hücre yapışması ve büyümesi; 10) hücre farklılaşması ve 11) hücre dışı matris oluşumu.

2.4. Plazma Elektrolitik Oksidasyon (PEO)

Her ne kadar elektroliz ile ilişkili deşarj olayları Sluginov tarafından bir asırdan daha önce keşfedilmiş ve 1930'larda Günterschultze ve Betz tarafından ayrıntılı olarak incelenmiş olsa da, pratik faydaları ilk olarak 1960'larda McNiell ve Gruss'un Nb içeren bir elektrolit ile kadmiyum niobatın bir kadmiyum anot üzerine biriktirilmesi için kıvılcım deşarjı kullanmasıyla anlaşılmıştır.

1970'lerde ark deşarj koşulu altında alüminyum anot üzerinde oksit birikmesi Markov ve arkadaşları tarafından da geliştirilmiş ve incelenmiştir. Daha sonra bu teknik geliştirilmiş ve (görünüşte yanıltıcı bir şekilde) “mikro ark oksidasyonu” olarak adlandırılmıştır. 1980'lerde çeşitli metaller üzerinde oksit birikiminde yüzey deşarjlarını kullanma olasılıkları erken endüstri uygulamaları için Rusya'da Snezhko ve arkadaşları, Markov ve arkadaşları, Fyedorov ve arkadaşları, Gordienko ve arkadaşları ve Almanya'da Kurze ve arkadaşları tarafından detaylıca çalışılmıştır. ABD ve Çin'deki araştırmacılar da bu alana dahil olmuşlardır. Süreç fenomenolojisi hakkında nispeten az bilgi ve bazende mekanizmanın anlaşılmasındaki eksiklikler nedeniyle, yukarıdaki çalışmaların çoğunda, esasen aynı teknik için farklı (ve her zaman fiziksel olarak doğru olmayan) terminoloji kullanılmıştır: 'mikro-plazma oksidasyon ', anot kıvılcım elektrolizi ', plazma elektrolitik anot tedavisi ', Anodischen Oksidasyon ve Funkenentladung '(kivılcım deşarjı altında anot oksidasyonu), plazma elektrolitik oksidasyonu '(PEO) için ortak tanımların tipik adlandırmalardır (Yerokhin vd., 1999).

2.4.1. PEO Prosesi

Plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) veya diğer adıyla mikro ark oksidasyon (MAO) işlemi, Al, Mg, Ti ve Zr gibi metalin ve alaşımlarının yüzeylerinin kaplanması için kullanılan yüzey kaplama yöntemlerinden bir tanesidir. PEO işlemi alkalın elektrolit çözeltilerinde meydana getirilen, elektrokimyasal bir işlem olup, geleneksel anodizasyon işleminden geliştirilen elektrolitik plazma işlemidir. PEO işlemi ile poroz, homojen, sert, aşınma dayanımı yüksek, korozyona karşı dirençli, ısı dirençli, elektrik olarak genelde yalıtkan ve çok fonksiyonlu seramik benzeri kaplamalar üretilir. Anodizasyon işleminin tersine, PEO zayıf alkali çözelti içerisinde yaklaşık 1000 V potansiyelde, asimetrik alternatif akım (AC) veya doğru akım kullanılarak (DC) meydana getirilir. Plazma elektrolitik oksidasyon işlemini, anodizasyondan ayıran en önemli özellik ise elektrolit içerisinde işlem altında bulunan taban malzemesi yüzeyinde düzensiz olarak hareket eden elektriksel mikro kıvılcımların bulunmasıdır. Bu durumda işlem sırasında kaplamadaki mikro kıvılcımlar, elektrolit ve taban malzemesinde çeşitli termal, plazma-kimyasal ve hidrodinamik etkiler meydana getirir. Oluşan kaplamalarının kompozisyonu, morfolojisi, yapısı, mekanik, tribolojik ve korozyon özellikleri geleneksel anodik oksit tabakalarından çok daha iyidir (Durdu, 2014).

PEO metodu anodizasyon ile kıyaslandığında en önemli avantajı zayıf alkali içeriği ile, çevresel olarak uygun, zararsız elektrolitlerin kullanılmasıdır. Altlık malzeme yüzeyinin özel olarak ön işleme tabi tutulması zorunluluğu yoktur. 400 µm'ye kadar kalın kaplamalar elde edilebilir. PEO işlemi üç ana işlemde oluşur. Bunlar: Kaplamadan önce yüzey temizliği (yağların giderilmesi), PEO kaplama işlemi ve kaplama sonrası yıkama. PEO cihazı üç ana bileşenden oluşur: Güç kaynağı, elektrolit ve çelik kazan (katot).

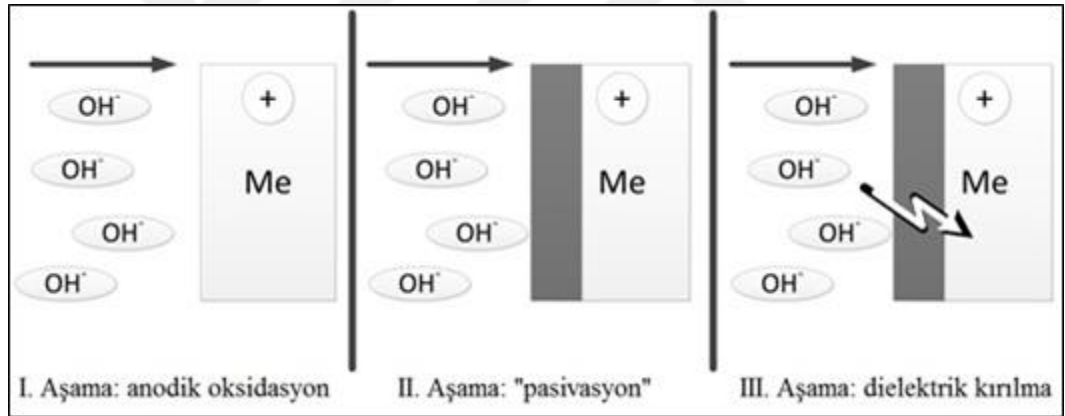
PEO teknolojisi ilk olarak alüminyum ve alaşımlarının kaplanması için geliştirilmiş olup; magnezyum, titanyum, tantalyum, niyobyum, zirkonyum ve berilyum gibi diğer valf metallerin kaplamalarında iyi sonuçlar verir. PEO kaplamaları ev eşyalarından biyomalzemelere ve uzay sanayine kadar birçok endüstride sıklıkla kullanılmaya başlamıştır. Plazma elektrolitik oksidasyon işlemi, plazma elektrolitik anodizasyon işleminin de olduğu gibi elektrik deşarjlarının katılımıyla ilerler. Fakat birçok önemli farklılıklar vardır. Bunlar;

- Her iki elektrotta elektrolit içerisine daldırılır ve iletken plazma kanalları sadece elektrotlar arasında değil işlem altındaki metal yüzeyleri arasındaki ince elektrot tabakaları arasında oluşur.
- Plazma elektrolitik oksidasyon işlemi altındaki plazma ne buhar-hava ne de elektrolit plazmadır.
- Plazma elektrolitik oksidasyon altındaki deşarj normal bir kıvılcım akışı şeklinde değildir. Yüksek frekanslı kıvılcım olup çok karışık yapıdadır.
- Plazma elektrolitik oksidasyon daha çok alternatif akım ve yüksek voltaj kullanılarak (yaklaşık 1000 V'a kadar) zayıf alkali elektrolit içerisinde gerçekleştirilir (Durdu, 2014).

2.4.2. PEO Prosesinde Kaplama Oluşumu

PEO işleminde oksidasyon, anodik voltajın artışı ile elektrot yüzeyinde mikro kıvılcım deşarjlarının görünmesi ile farkedilir. Metal oksit film, buhar-gaz fazı elektrolit sistemindeki bölgesel mikro plazma yerleri ve mekanizma üzerine çeşitli görüşler vardır. Özellikle OH⁻ iyonları içeren elektrolit anyonlarından gelen elektronlar kaplama yüzeyinde oluşan buhar-gaz tabakasının içerisine yerleştiğinde, kırılmanın olduğuna inanılır. Eski araştırmacılara göre, kaplama farklı süreçlerin bir sonucu olarak büyür. İkinci işlemde kenarlardaki susuz anyonların ergimesi ve işleme dâhil edilmesinin ardından, deşarj kanallarında plazma bileşenlerin termal ya da termal-elektrokimyasal dönüşümlerini, plazma-kimyasal sentezi ve diğer elektrolit bileşenleriyle deşarj kanallarında ergimiş film maddesinin etkileşimini içerir (Rakoch vd., 2006). Elektrokimyasal işlem, metal malzemelerin plazma elektrolitik oksidasyonu sırasında kaplamaların büyümesiyle eş zamanlı modellerin bileşenlerinin farklı mekanizmalarına karşı kaplama büyüme prosesleri ile paralel bir şekilde ilerler (Durdu, 2014). Fakat elektrolit; yüksek sıcaklıklarda (3000 K'den 20000 K'ye kadar) plazma ve etrafını çevreleyen kaplama alanıyla temas ettiğinde, buharlaşma ve termodinamik prosesler oluşur (Rakoch vd., 2006). Elektrolit içerisine daldırılan numunelere çok düşük anodik potansiyel uygulandığında metal/elektrolit ara yüzeyinde dielektrik pasif oksit filmi oluşur. İlk aşamada, düşük iletkenlik bölgesindeki dielektrik kararlılığın kaybedilmesinin neticesinde oksit tabakasının içerisinden mikro deşarj kanalları oluşur. PEO işleminde yüksek voltaj ve alternatif akımlar, oksit tabakada meydana gelen mikro kıvılcım deşarjlardan dolayı, yoğun

kıvılcımların çıkmasına sebep olur. Bu durumda, bu kıvılcımların oksit film yüzeyi boyunca hızlı bir şekilde hareket ettiği gözlenir. Mikro deşarj kanalları içerisindeki sıcaklık oluşan elektron çarpışmaları tarafından 10000 K'ya kadar çıkar. Güçlü elektrik alanının varlığı neticesinde elektrolit içerisindeki anyonik bileşimler kanal içerisine çekilir. Bununla birlikte, aynı anda yüksek sıcaklıktan dolayı metal altlık eriyerek altlıktan dışarı çıkar ve mikro deşarj kanalları içerisine girer. Bu işlem neticesinde plazma kanalları oluşur. İkinci aşamada, plazma kanalları içerisinde, plazma kimyasal reaksiyonları oluşur. Bu durum plazma kanalları içerisindeki basıncın yükselmesine yol açar. Plazma kanalları bu basıncı dengelemek için genişler. Aynı zamanda, işlem esnasındaki elektrik alan varlığı sebebiyle zıt yüklü iyonların ayrışması meydana gelir. Katyonlar, elektrostatik kuvvetler tarafından kanallardan dışarı çıkarılarak elektrolit içerisine itilir. Son aşamada, mikro deşarj kanalları soğur ve reaksiyon ürünleri mikro deşarj kanallarının duvarlarına çöker. Bu işlem çok sayıda farklı bölgelerde tekrar ederek kaplama kalınlığında ve yüzey pürüzlülüğünde artışa neden olur (Durdu, 2014). PEO prosesinde oksit tabaka oluşum aşamaları Şekil 2.9. 'da verilmiştir (Durdu, 2014).



Şekil 2.9. PEO işleminde oksit tabaka oluşumunun ana aşamaları.

2.4.3. PEO Yönteminde Kaplama Büyüme Mekanizmasında Model Kavramları

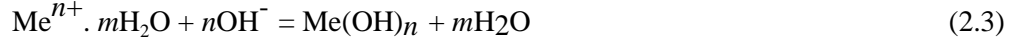
Plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) yönteminde kaplama oluşum ve büyüme mekanizmasının anlaşılması bakımından bir model geliştirilmiştir. Rakoch ve ark. tarafından geliştirilen model doğrultusunda, PEO prosesi esnasındaki reaksiyonlar ve kaplama büyüme mekanizmaları ele alınmıştır (Durdu, 2014). Yeni model kavramları aşağıdaki varsayımlara göre esas alınır:

1. Sürekli dielektrik tabaka oluşumundan sonra anodik yarı çevrim akımda mikro plazma deşarjları oluşur. Sürekli bir organik ya da oksit kaplamaya karşılık gelen bir buhar-gaz dielektrik tabakası, gözeneklerde buhar-gaz fazı (GBGF) ile kaplanır. GBGF, oksijenin gelişimi sonucunda oluşur:



Joule ısınmasına bağlı olarak buharlaşmayla devam eder.

PEO işlemi AC modunda yapıldığında, anodik reaksiyonlardan dolayı gözeneklerdeki elektrolit pH' ı önemli ölçüde azalır.



Katodik devir boyunca yoğun hidrojen gelişimi ve elektrolit karıştırılmasından dolayı, Joule ısınması bertaraf edilir ve gözeneklerde buhar-gaz fazı (GBGF) yoktur. Bu nedenle dielektrik tabaka oluşmaz. Simetrik voltaj modundan asimetrik voltaj moduna kadar kendiliğinden gelişen geçişler ve ayrıca katodik ve anodik yarım periyotlar boyunca elektrotlar arasından eşit yükler geçtiği durumları içeren, AC prosesinde katodik yarım periyotta mikro kıvılcım kırılmaların yokluğu ikinci faktördeki asıl sebeplerdendir (Rakoch vd., 2006).

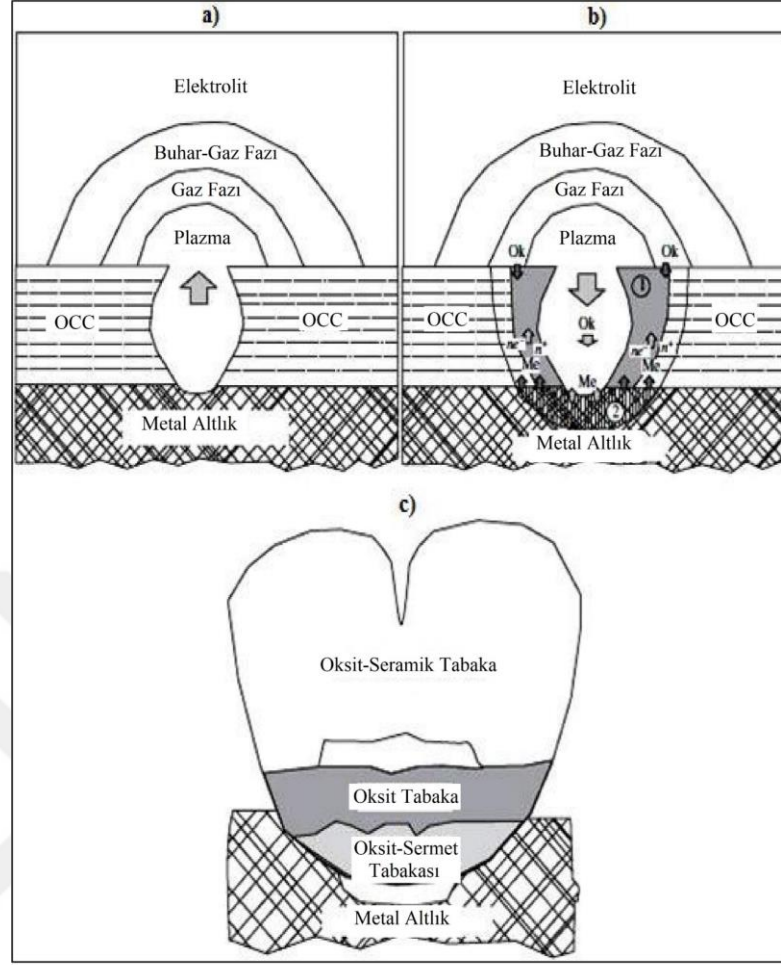
2. Plazma-kimyasal reaksiyonların oluştuğu, önemli ölçüde enerjinin serbest bırakıldığı ve kaplama yüzeyine giden yüksek sıcaklık kuvvetleri ile basıncın arttığı yerler mikro deşarj kanalları olduğu için, kaplama başlıca mikro deşarj kanallarında ve komşu kaplama alanlarında büyür.
3. Herhangi bir iletken malzemenin yüzeyindeki kaplama büyüme hızı, mikro deşarjların yüzey yoğunluğunda ve mikro deşarj kanallarında serbest bırakılan enerjinin fonksiyonudur.
4. Bir PEO prosesi boyunca akımdaki azalış, güç modundaki düşüşle sağlanır ya da bu prosesin belirli aralıklarında mikro plazma deşarjların yoğunluklarında belirli azalmalardan dolayı, bir deşarj kanalında serbest bırakılan enerji azaldığında kararlı bir anodik voltajda kendiliğinden olmaz.
5. Mikro plazma deşarj kanallarındaki enerji serbest kalır ve bu yüzden kaplamaların büyüme hızı kararlı anodik voltaj ile dielektrik kaplamanın zayıf noktalarındaki kırılma voltajları arasındaki farkın artması ile artar. Bu nedenle bu kaplamada zayıf noktaların elektriksel mukavemeti azalır.
6. Buhar-gaz tabakası ya da GBGF oluşumuyla kaplamanın kırılma voltajı kıyaslandığında plazmanın üzerinde oluşan daha yüksek voltajdaki gaz ve buhar-gaz tabakalarından dolayı anodik yarım periyot boyunca elektrot yüzeyinde mikro plazma deşarjlar ve voltaj titreşimi oluşur.
7. Kaplama, aşağıdaki nedenlerden dolayı büyür:

- i. Deşarj kanallarının dibinden ergiyik yüksek sıcaklık oksit seramik tabaka altındaki komşu bölgelerin üzerine kadar belirli mesafelerde metalik malzemenin yoğun ekzotermik oksidasyonu, termal bir plazma etkisindedir. Metal alaşımlarının yüksek ekzotermik oksidasyon doğasından dolayı olgunlaşmamış metal yüzeydeki oksidantlar, metal ve oksitlerin buharlaşmasıyla sonuçlanır. Ayrıca, deşarj kanalındaki ve termal etki bölgesindeki yüksek sıcaklığı korurlar.
- ii. Plazma-kimyasal ve daha önceki termal-kimyasal reaksiyonlara maruz kalan elektrolit bileşenleri, kaplama ve alaşımlar deşarj kanallarına girer.
- iii. Termal dönüşümler ve ilgili plazma bileşenlerinin katılması, bu deşarj kanallarına yakın kaplama üzerindeki elektrolitle reaksiyona giren mikro deşarj kanallarından kaynaklanır.

Mikro plazmanın kırılması sonrasında oluşan aşamaların sırası Şekil 2.10. 'da (Durdu, 2014; Rakoch vd., 2006) gösterilmektedir.

8. Kaplama büyüme mekanizması ne mikro plazma kırılmasının fiziksel doğasına ne de kaplamayı oluşturan geometrik plazma şekline bağlıdır.
9. Kaplamanın elektriksel mukavemeti ve buhar-gaz fazı, elektrolit kompozisyonuna bağlıdır.
10. Hareketli mikro plazma deşarjları, elektrot yüzeyinde yüksek akım yoğunluklarında oluşur.
11. Anot pozisyonundaki metal ve alaşımların plazma elektrolitik oksidasyonu belirli aşamalardan oluşur. İlk aşamada, a) kaplamanın kendisi, b) kaplamada oluşan buhar-gaz tabakası (bu tabaka daha sonraki aşamada kırılır), c) gözeneklerde buhar-gaz fazı (GBGF), d) kaplama kırılmasını takiben eş zamanlı GBGF ve kaplama ya da buhar-gaz tabakası gibi “zayıf” kenarlarda mikro plazma deşarjları kaynağından dolayı metal yüzeyinde nispeten ince bir film büyüyebilir.

Herhangi bir “zayıf” kenardaki muhtemel birincil mikro plazma deşarjların olabilirliği, öncelikle kalınlığa ve daha sonra gözeneklerin miktarı ve dağılımına, alaşım elementlerinin konfigürasyonlarına, yapılarına ve dağılımına ve anodik filmdeki yapısal hatalara bağlıdır. Bu sebeple mikro plazma deşarjlar; alaşım ve elektrolit yapısı ve kompozisyonunun, PEO prosesindeki elektrik modlarının ve sıcaklığın bir fonksiyonudur. Muhtemelen PEO prosesinin ilk aşaması, kaplamanın dielektrik ve termal kırılmasını takiben, kaplama ya da buhar-gaz tabakasını ya da mikro plazma kırılmalarının oluşumunu kapsar. Fakat kaplama büyüdükçe, kırılma voltajı artar ve gözeneklerdeki buhar-gaz fazının kırılmaya uğraması ihtimali daha yüksek olur.



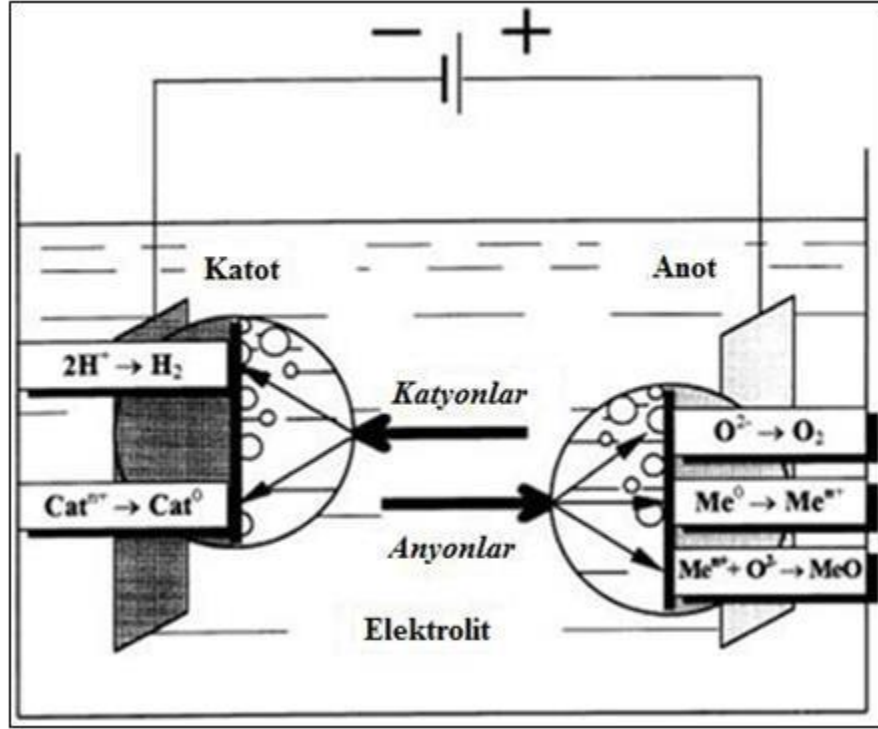
Şekil 2.10. Dielektrik kaplamanın mikro plazma voltaj kırılması sonrası oluşan proseslerin aşamaları; a) mikro plazma kırılması, b) yüksek sıcaklık oksidasyon bölgesi, c) mikro plazma kırıldıktan sonra oluşan kaplamanın (OCC) bölgesel parçası (Durdu, 2014; Rakoch vd., 2006).

Metal altlığa ulaşan kaplamadaki büyük “volkanik” gözeneklerin varlığındaki kıvılcım prosesi; deşarj kanallarından yüksek enerjinin uzaklaştırılmasıyla karakterize edilir ve kaplama yüzeyinden yeteri kadar uzaktaki elektrolit içerisine plazmanın boşaltılmasıyla sonuçlanır (Rakoch vd., 2006).

2.4.4. Plazma Elektrolitik Oksidasyon Yönteminin Fiziksel ve Kimyasal Esasları

Sulu bir çözelti elektrolizinin elektrot prosesi ile çalışmasını gösteren ana şematik görünümü Şekil 2.11. 'de (Yerokhin vd., 1999) verilmiştir. Proses esnasındaki oksijen gazı çıkışı ya da metal oksidasyonu özellikle metal (anot) yüzeyinde meydana gelir. Metale kıyasla elektrolit kimyasal aktivitesine bağlı oksidasyon işlemi ya yüzeyin çözünmesine ya da oksit film oluşmasına yol açabilir. Ayrıca katodik yüzeyde hidrojen gazı çıkışı ya da kation indirgenmesi meydana gelebilir. Elektro kaplama, elektrokimyasal işleme, anodizasyon vs. gibi “geleneksel” bir elektrolitik işlem

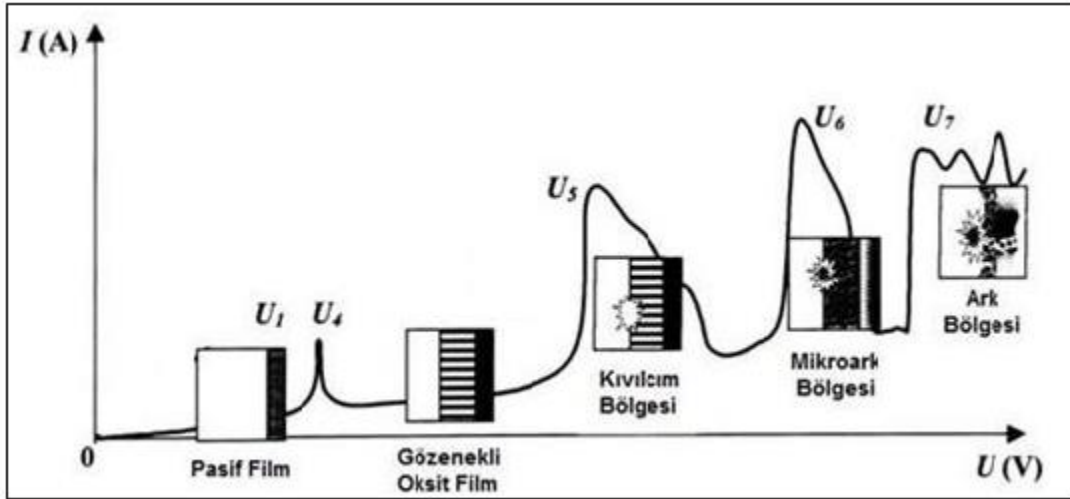
yapıldığında, elektrot prosesleri çoğunlukla çift şarj tabaka içerikli tek bir faz sınırlı iki fazlı bir sistem ile gösterilebilen elektrot-elektrolit ara yüzeyinde basitleştirilmiş bir model çerçevesinde düşünülür (Durdu, 2014; Yerokhin vd., 1999).



Şekil 2.11. Sulu çözeltilerin elektrolizlerinde elektrot prosesleri (Durdu, 2014; Yerokhin vd., 1999).

Akım-Voltaj Karakteristikleri

Yukarıda bahsedilen proses, elektro kimyasal sistemin karakteristik akım-voltaj profilini etkiler (Şekil 2.12.). Şekil 2.12. 'deki sistem (Yerokhin vd., 1999), oksit oluşumunun meydana geldiği yeri gösterir. Nispeten düşük voltajlarda sistemdeki elektrot proseslerinin kinetiği, Faraday kurallarına uyar ve hücrenin akım-voltaj karakteristikleri, Ohm kanuna göre değişir. Bu yüzden voltajın artması, akımın orantılı olarak artmasına neden olur ("0-U4" bölgesi). Fakat belirli bir kritik voltajın üzerinde, belirli bir sistemin davranışı önemli ölçüde değişebilir (Yerokhin vd., 1999).



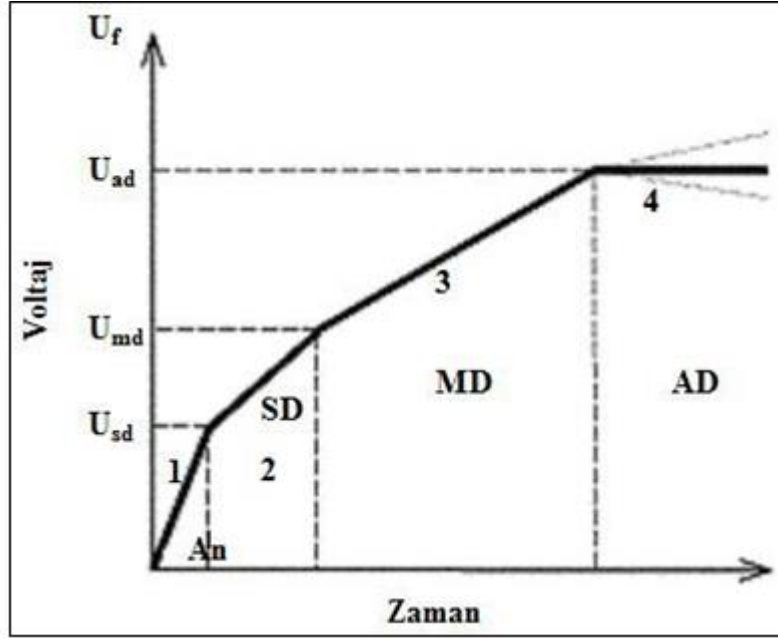
Şekil 2.12. Plazma elektroliz prosesleri için akım-voltaj diyagramı: elektrot yüzeyinde dielektrik filmde (Durdu, 2014; Yerokhin vd., 1999).

Şekil 2.12. 'de görülen sistem oldukça karmaşıktır. Öncelikle pasif film, pratikte malzemenin korozyon potansiyeli ile ilgili olan U_4 noktasından önce çözülmeye başlar. Daha sonra U_4 - U_5 yeniden pasifleşme bölgesinde gözenekli oksit film büyür. U_5 noktasında oksit filmdeki elektrik alan şiddeti, çarpma (impact) ve tunneling iyonizasyon nedeniyle film boydan boya kırılarak, kritik değerin üzerine çıkar. Bu durumda oksit filmin yüzeyinde hızlı bir şekilde küçük parlak kıvılcımlar parlar. U_6 noktasında etkili iyonizasyon mekanizması; termal iyonizasyon mekanizmasının başlangıcı olarak desteklenir ve daha yavaş, daha büyük ark deşarjları oluşur. U_6 - U_7 bölgesinde termal iyonizasyon, kalın oksit filmin şekillenerek negatif şarjla kısmen bloke edilir. Bu etki "mikro arklar" olarak ifade edilen mikro deşarjlar gibi ark deşarjları ile sonuçlanan nispeten düşük güç ve sürelerde belirlenir. "Mikro kıvılcım" prosesinden dolayı, film elektrolitteki elementlerle birleşir ve reaksiyona girer. U_7 noktası üzerinde ark mikro deşarjlar, film' in altlık metale nüfuz etmesi ile oluşur ve filmdeki termal çatlak gibi yıkıcı etkilerle sonuçlanan güçlü ark' lara dönüşür (Durdu, 2014; Yerokhin vd., 1999).

Voltaj-Zaman Karakteristiği

Anodizasyon işleminin başlangıç aşamasında kaplama oluşum eğrisindeki ani voltaj yükselmesi (Şekil 2.13.) serbest metal yüzeyinin azalmasına ve anodik oksit tabakanın elektrik direncinin artmasına karşılık gelir (Durdu, 2014). PEO'nun genel özelliği elektrokimyasal işlem atında elektrot yüzeyinde parlama ve/veya elektrik deşarjlarının oluşmasıdır. Anodik voltaj eğrisinin oluşumuna daha yüksek voltajlarda devam edilirse oldukça dar olan 1 numaralı anodizasyon alanı (A_n) ve 2 numaralı kıvılcım deşarj alanı (SD), PEO kaplamalarının oluştuğu

oldukça geniş olan 3 numaralı mikrodeşarj alanı (MD) ve 4 numaralı arkdeşarj alanları (AD) tarafından takip edilir (Şekil 2.13.) (Durdu, 2014).



Şekil 2.13. PEO prosesinde toplam anodik oluşum voltaj eğrisi (Durdu, 2014).

Belli bir tabaka kalınlığında (alüminyum için yaklaşık 0,5-1 mikron) kıvılcımdeşarjları eş zamanlı oluşan iki işlemle birlikte meydana gelir. Bunlar; elektrokimyasal oksidasyon ve işlem altındaki kaplamanın kıvılcımlar tarafından çözünmesidir. Düşük kalınlıktaki kaplamada yüksek ısı kaybından dolayı sadece kıvılcımdeşarjları vardır. Oksit film kalınlığının artması ile bu kıvılcımdeşarjları mikro kıvılcımlara dönüşür. Altlık malzeme ve elektrolit konsantrasyon değerlerine bağlı olan mikro kıvılcımdeşarjları belirli voltaj ve akım yoğunluklarında meydana gelir. Mikro kıvılcımdeşarjları daha yüksek değerlerde kıvılcımdeşarjlarına dönüşür. Bu durumda görülür kıvılcımların sayısı azalırken, parlaklıkları artar ve yüzey boyunca hareket karakterleri değişir. Sonuç olarak, anot voltaj oluşum eğrisindeki eğim açısı azalır (Şekil 2.13.). Mikro kıvılcımdeşarjlarının kıvılcım dönüşüm sınır değeri olarak 30 mA olarak kabul edilmektedir (Durdu, 2014).

Anodik mikro kıvılcımdeşarjları oksit film yüzeyi ve elektrolit arasında oluşur. Bu durumda anot bölgesindeki film 1000–2000 °C'ye kadar ısınır. Anodik oksit tabakası metal/kaplama arayüzeyinden yaklaşık 5 μm uzaklıktaki derinlikteki bölge altında metal sıcaklığı yaklaşık 300 °C ve sınırda ise yaklaşık 500 °C'dir. Oluşan metal-oksit-elektrolit sistemi iyonik iletkenliğe sahiptir ve PEO esnasında geçen akım özellikle sadece budeşarj kanalları boyunca geçer. Mikro kıvılcımdeşarjlarının kıvılcıma dönüşmesinden sonra sıcaklık 5000 °C'ye

kadar çıkar ve birim alandaki deşarj akımı 2 ile 2,5 kat arasında artar. Kıvılcım deşarjlarının gücü kaplamanın altlık malzemeye doğru erimesi için yeterlidir. Bu elektriksel deşarjlar kaplama yüzeyinde oluşur ve belirli bir kritik voltaja ulaştığında kaplamanın tersine tahribi başlar (Durdu, 2014).

2.4.5. PEO Yönteminin Görüntülenmesi

Uygulanan voltaj ve akım değerleri, olağan bir plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) kaplama işlemini kontrol altında tutmak için en önemli parametrelerdir. Genelde plazma elektroliz için istenilen şartlara ulaşmak için akım yoğunluğu 0.01 A/cm^2 'den 0.3 A/cm^2 'ye kadar artırılabilir. Faraday'ın birinci kanununa göre bu durum, kaplamanın büyüme hızını belirler. Kaplama büyürken voltaj hızlı bir şekilde artar, sonra da kararlı durum olan plazma şartları sağlanır. Voltaj değişimindeki kritik hız, metal yüzeyindeki (U_5) kıvılcım deşarjı ile ilişkilidir. Metal-elektrolit arasındaki ilişkiye güçlü biçimde bağlı olan kıvılcım deşarj değeri, 120 V 'den 350 V 'ye kadar değişir. Prosesin ilk aşamasında kıvılcım, elektrotu çevreleyen homojen bir beyaz ışık olarak görünür. Kaplama büyüdükçe, ışıklar yüzeyde (U_6) hızlı biçimde hareket ederek çok sayıda sarı renkli kıvılcıma dönüşür. Zamanla kıvılcım yoğunluğu azalır fakat güçleri artar. Sonunda birkaç tane kıvılcım renkte kıvılcımın yüzeyde (U_7) yavaşça hareket ettiği görülebilir. PEO işlemi esnasında meydana gelebilecek güçlü kıvılcımlar, ani akım değişimine ve kaplama hasarına yol açabilir. Bu nedenle PEO prosesinde genelde güçlü bir kıvılcım algılandığında güç hemen kesilir (Yerokhin vd., 1999).

2.5. Hidrotermal Yöntem

Hidrotermal yöntem, özellikle son onbeş yılda farklı disiplinlerden bilim adamları ve teknoloji uzmanlarının ilgisini toplayan en popüler tekniktir. "Hidrotermal" kelimesi jeolojik kökenlidir. Kendini açıklayan bu kelime, su anlamına gelen "hidro" ve ısı anlamına gelen "termal" kelimelerinin birleşimidir. Bu kelimeyi ilk kez kullanan İngiliz Jeoloğ Sir Roderick Murchison (1792-1871) çeşitli kaya ve minerallerin oluşumuna yol açan yer kabuğundaki değişiklikleri meydana getirmede suyun yüksek sıcaklık ve basınçtaki etkisini tanımlamak için kullanmıştır. Hidrotermal araştırmalarla ilgili ilk yayın 1845'te ortaya çıkmıştır. Bu, Papin digestöründe K. F. E. Schafthaul tarafından taze çöktürülmüş silisik asidin dönüşümü üzerine küçük kuvars kristallerinin başarılı sentezini bildirmektedir. Hidrotermal terimi genellikle yüksek basınç ve sıcaklık koşulları altında sulu çözücülerin veya mineralleştiricilerin varlığında herhangi bir heterojen reaksiyona karşılık gelir.

Hannay (1880), Hydrothermal tekniğini kullanarak yapay elmas sentezlediğini iddia etmiştir. Benzer şekilde, Moissan (1893) de yapay olarak kömürden 0.5 mm büyüklüğünde elmas

sentezlediğini iddia etmiştir. İlk çalışmacılar tarafından elde edilen ilk büyük boyutlu kristaller, Friedel ve Sarasin (1881) tarafından yaklaşık 2-3 mm uzunluğunda olan hidratlı Potasyum Silikat kristalleridir. Friedel ve Sarasin (1881) deneylerindeki yüksek basınçlı çalışma koşulları nedeniyle hidrotermal otoklavını hidrotermal bomba olarak adlandırdılar (Byrappa ve Yoshimura, 2001).

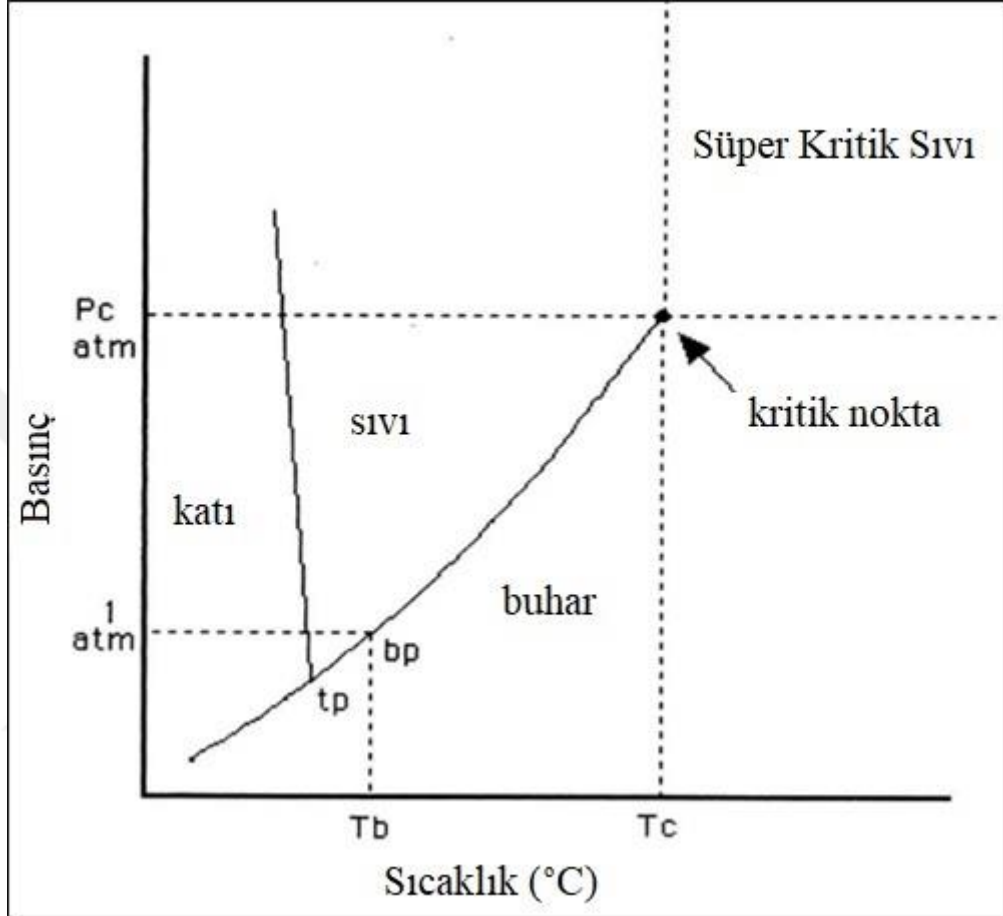
2.5.1. Tanımlar

Literatürde hidrotermal yöntem için çeşitli bilim adamları tarafından önerilen farklı tanımlar vardır. 1913 yılında Morey ve Niggli hidrotermal sentezini "... hidrotermal yöntemde bileşenler kritik su sıcaklığının (~ 370 ° C) üstünde veya oldukça yakın kapalı bombada olmasına rağmen suyun hareketine ve bu nedenle, bu tür çözeltiler tarafından meydana gelen yüksek basınçlara maruz kalmaktadır..." diyerek tanımlamışlardır (Morey ve Niggli, 1913). Laudise "hidrotermal büyüme, ortamdaki veya çevre koşullarına yakın sulu çözülden büyüme anlamına gelir" olarak tanımlamıştır (Laudise vd., 1994). 1985 yılında Rabenau, hidrotermal sentezi, 100 °C ve 1 bar üzerindeki sulu ortamlardaki heterojen reaksiyonlar olarak tanımlamıştır (Rabenau, 1985). Lobachev, kristalleşmenin yüksek basınçlarda aşırı ısıtılmış sulu çözeltilerden yapıldığı bir yöntem olarak tanımlamıştır (Lobachev, 1973). Roy hidrotermal sentezine göre yüksek sıcaklıkta (> 100 °C) ve basınçta (birkaç atmosferden daha büyük) sentezde bir katalizör olarak ve bazende katı fazların bir bileşeni olarak su bulunduğunu belirtmiştir (Roy, 1994). 1992'de Byrappa, hidrotermal sentezi, oda sıcaklığından ve 1 atm'den daha yüksek bir basınç üzerinde gerçekleştirilen sulu bir ortamdaki herhangi bir heterojen reaksiyon olarak tanımlar (Byrappa, 1992). Yoshimura bunu "... Kapalı bir sistemde sulu çözeltilerde yüksek sıcaklık-yüksek basınç (°C> 100, P> 1 atm) koşulları altında meydana gelen reaksiyonlar" olarak tanımlamıştır (Yoshimura and Suda, 1994). Son yıllarda ılımlı hidrotermal koşullar altında çok sayıda yayımla, K. Byrappa hidrotermal reaksiyonu "kapalı bir sistemde bir solvent varlığında (sulu veya susuz olsun) oda sıcaklığının üzerinde ve 1 atm den yüksek bir basınçta herhangi bir heterojen kimyasal reaksiyon olarak tanımlamayı önermektedir (Byrappa ve Masahiro, 2001).

2.5.2. Reaksiyon Elemanı Olarak Su

Su, doğada bol miktarda bulunan en önemli çözücülerden biridir ve hidrotermal koşullar altında bir reaksiyon ortamı olarak dikkat çekici özelliklere sahiptir. Su, hidrotermal koşullar altında standart koşullardan farklı özellikler gösterir. Su kullanmanın en büyük avantajlarından biri çevresel fayda içeren çözücülerden daha ucuzdur ıcaıklığı ve basıncı ayarlayarak istenen malzemelerin oluşumu için bir katalizör görevi görebilir. Toksik olmayan, yanıcı olmayan, kanserojen olmayan, mutajenik olmayan su, termodinamik olarak kararlıdır. Başka bir avantajı ise suyun çok uçucu olmasıdır. Bu nedenle üründen kolayca çıkarılabilmesidir.

Hidrotermal çözücüler özellikle kritik noktada 100 °C'nin üzerinde ve 1 atm'nin üzerinde farklı özelliklere sahiptir. Hidrotermal reaksiyonları anlamak için, hidrotermal koşullar altındaki çözücünün özellikleri çok iyi bilinmelidir. Şekil 2.14.'da Suyun faz diyagramı verilmiştir.

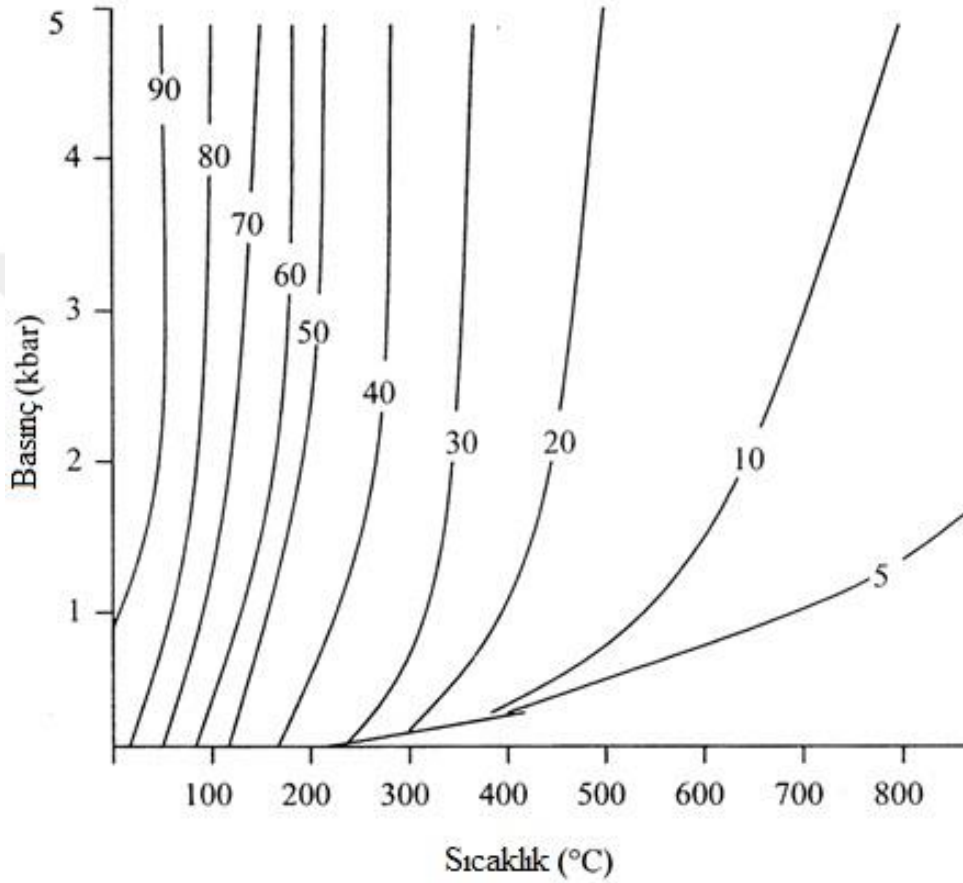


Şekil 2.14. Suyun faz diyagramı.

Şekil 2.14. 'de kritik nokta, saf homojen bir madde için bir faz diyagramında kritik sıcaklık T_c, ve basınçta P_c'de sıvı-buhar fazının bir arada bulunma eğrisinin sonunu gösterir. Bir sıvı, kritik sıcaklığının ve basıncının üzerindeki koşullarda tutulursa süperkritik olarak tanımlanır. Süperkritik akışkanların (SCF) özellikleri, basınca ve sıcaklığa bağlı olarak değişir ve sııklıkla bir gaz ve bir sıvının ara maddeleri olarak tanımlanır. Sıcaklık arttıkça, sıvı termal genişleme nedeniyle daha az yoğunlaşır ve aynı zamanda gaz daha yoğun hale gelir. Kritik bir noktada, her iki fazın yoğunlukları aynı olur. Bileşik artık kritik noktanın üzerinde ne sıvı ne de gazdır ve süperkritik bir sıvı haline gelir. Bundan sonra, sıvı ve gaz fazları ayırt edilemez ve SCF'nin özellikleri gaz ve sıvı arasında olacaktır.

Difüzyon ve viskozite, kütle aktarım hızlarını etkileyen taşıma özelliklerini simgeler. Difüzyon, sıvı bir çözücüye kıyasla en azından daha yüksek bir mertebedir ve viskozite daha

düşüktür. Bu, SCF içindeki reaktanların difüzyivitesinin sıvı bir çözücüdekinden daha hızlı olacağı anlamına gelir, bu da katıların SCF'lerde daha hızlı çözünebileceği ve taşınabileceği anlamına gelir. Yüksek difüzyivite, düşük viskozite ve ara suyun yoğunluğu reaksiyon hızını artırır. Şekil 2.15.'de suyun dielektrik sabitinin sıcaklık ve basınç ile değişimi gösterilmiştir.



Şekil 2.15. Suyun dielektrik sabitinin sıcaklık ve basınç ile değişimi (Uematsu, 1976).

Bir çözücünün ayrı olarak yük depolayabilme kabiliyeti olarak tanımlanan dielektrik sabiti, sıkıştırılabilirliğin ideal gaz yasasında öngörülenden önemli ölçüde daha büyük olduğu alanı ifade eden sıkıştırılabilir bölgedeki basınç ile keskin bir şekilde artar. Bu davranış, Şekil 2.19.'da gösterildiği gibi yoğunluktaki değişikliğe de paraleldir. Yoğunluk, sıkıştırılabilir bölgedeki basınç ile keskin fakat sürekli bir şekilde değişir. Hidrotermal çözücülerin en önemli avantajlarından biri, yoğunluktaki bir değişikliğin çözme gücünü etkilemesidir. Yoğunluktaki bir azalma, çözme yeteneğinde önemli bir değişikliğe yol açar.

Hidrotermal sentez için gerekli sıcaklık ve basınç aralıklarında suyun ve sulu çözeltilerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, birçok inceleme makalesinde tartışılmış ve iyi bilinmektedir. 1000

°C 10 kbar'a kadar olan su için PVT verileri yeterince doğru bir şekilde bilinmektedir (% 1 hata içinde) (Hamann, 1981). Suyun yoğunluğu yeterince yüksekse, polar olmayan bileşikler onunla tamamen karışabilir, çünkü su, susuz bir sıvı gibi davranır. Su polar bir çözücüdür ve polaritesi sıcaklık ve basınç ile kontrol edilebilir ve bu diğer çözücülere göre bir avantaj olabilir.

2.5.3. Hidrotermal Sentezin Avantajları

Hidrotermal sentez, geleneksel ve geleneksel olmayan sentez yöntemlerine göre birçok avantaj sunar. Çok çeşitli formlar hazırlayabilen birçok gelişmiş yöntemin aksine, enstrümantasyon, enerji ve ön işlemler için ilgili maliyetler hidrotermal yöntemler için çok daha azdır. Çevresel açıdan bakıldığında, hidrotermal yöntemler çevreye diğer birçok yöntemden daha az zararlıdır. Düşük reaksiyon sıcaklıkları sayesinde yüksek sıcaklık işlemlerinde (Czochralski yöntemi, Bridgeman yöntemi) karşılaşılan bileşenlerin uçması nedeniyle zayıf stokiyometrik kontrol (örn. $PbWO_4$ 'te uçucu PbO) ve fosforun oda sıcaklığına soğutulduğunda meydana gelen faz dönüşümleri ile meydana gelen gerilme kaynaklı kusurlar (örn. Mikro çatlaklar) gibi diğer sorunlardan kaçınılabilir. Ayrıca, tozların doğrudan çözeltiden çökeltme yeteneği, birçok sentez işleminde mümkün olmayan boyut, morfoloji ve aglomerasyon kontrolünü etkileyen çekirdeklenme ile büyüme, yaşlanma oranını ve homojenliğini düzenler. Hidrotermal işlemlerde çeşitli morfolojiler ve partikül büyüklükleri elde etmek mümkündür. Bu yöntem, toz üretimine dayanan farklı endüstriler için yararlıdır (örneğin, malzemeler, pigmentler, farmasötikler, tıbbi teşhisler), çok çeşitli nedenlerden dolayı kontrollü boyutu ve morfolojiye sahip tozların üretiminde oldukça başarılıdır. Hidrotermal çözeltilerin benzersiz basınç-sıcaklık etkileşimi, diğer sentetik yöntemlerle hazırlanması zor tozların farklı fazlarının hazırlanmasına izin verir. Hidrotermal çözeltiler kullanıldığında faz alanları genellikle daha basittir. Hidrotermal koşullar altında sentezlenen malzemeler, yüksek sıcaklık sentez yöntemleri ile hazırlanan malzemelerle karşılaştırıldığında genellikle nokta kusurlarında farklılıklar gösterir. Örneğin hidrotermal bir yöntemle oda sıcaklığında sentezlenen Ca, Ba ve Sr tungstatları, genellikle yüksek sıcaklıklarda hazırlanan benzer malzemelerde bulunan Schottky kusurlarını içermez (Cho vd., 1995) ve bu da lüminesan özelliklerde iyileşme sağlar.

Hidrotermal sentezin en büyük avantajı, reaksiyon kinetiklerinin geliştirilmesi ve yeni materyaller üretme kabiliyetinin artırılması gibi avantajlar elde etmek için bu yöntemin mikrodalga, elektrokimya, ultrason, mekanik-kimya, optik radyasyon ve sıcak presleme gibi diğer işlemlerle hibritlenebilmesidir. Bu yöntemi diğer birçok işlemle hibritleyerek hidrotermal sentezi arttırmak için birçok çalışma yapılmıştır. Bu kolay yöntem, herhangi bir çekirdek, katalizör, zararlı ve pahalı yüzey aktif cismi veya şablona ihtiyaç duymaz, bu nedenle yüksek kaliteli kristallerle büyük ölçekli ve düşük maliyetli üretim için umut vericidir (Wever, 2015).

2.5.4. Otoklav

Hidrotermal koşullar altında kristal büyümesi, otoklav adı verilen bir reaksiyon kabı gerektirir. Hidrotermal yöntemde, inorganik maddelerin daha uzun reaksiyon sürelerinde sentezlenebilmesi için oldukça korozif tuzlar kullanılır. Otoklav, yüksek sıcaklık ve basınçta daha uzun süre aşındırıcı çözücüyu muhafaza edebilmelidir. Uygun bir otoklav seçmek için ilk ve en önemli parametre, deneysel sıcaklık ve basınç koşulları ve belirli bir çözücü veya hidrotermal akışkandaki o basınç-sıcaklık aralığındaki korozyon direncidir. Genel olarak, reaksiyon doğrudan kapta gerçekleştiğinden, korozyon direnci otoklav malzeme seçiminde birincil faktördür. 316 serisi (östenitik) paslanmaz çelik, demir, nikel, kobalt bazlı süper alaşımlar ve titanyum ve alaşımları gibi en başarılı korozyona dayanıklı malzemeler yüksek mukavemetli alaşımlar. Otoklav malzemesinin korozyonunu önlemek için otoklavlar içeriden Teflon adı verilen reaktif olmayan bir malzeme ile kaplanmalıdır. Teflon'un (astar) metale (astarın kapatıldığı malzeme) karşı daha büyük termal genişleme katsayısı nedeniyle, Teflon ısıtma ve soğutma çevrimleri üzerinde muhafaza malzemesinden çok daha fazla genişleyecek ve büzülecektir (Wever, 2015).

İdeal bir hidrotermal otoklav aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır:

1. Asitlere, bazlara ve oksitleyici ajanlara karşı inert olmalı.
2. Kolayca monte edilmeli ve sökülmelidir.
3. İstenen sıcaklık değişim derecesini elde etmek için yeterli uzunlukta olmalıdır.
4. İstenilen sıcaklık ve basınçta sızdırmaz olmalıdır.
5. Uzun süre yüksek basınç ve sıcaklığa dayanıklı olmalıdır

2.5.5. Astar

Hidrotermal deneylerde, kullanılan mineralleştiriciler oldukça koroziftir ve yüksek saflıkta tozlar elde etmek isterken tozlar kap ile reaksiyona girebilir. Otoklavın iç duvarı veya otoklavın içine yerleştirilmiş ayrı astarlar için uygun bir malzeme seçimi gerektirir. Bu nedenle, asil metal astarlar, astarlar veya kapsüller alkalın ve nötr ortamlar için başarıyla kullanılabilirler. Hafif hidrotermal koşullar veya 250 bar ve 300 °C 'nin altındaki basınç-sıcaklık koşulları altında reaksiyon kinetiği, çözünürlük ve malzeme işleme ile ilgili çalışmalarda, Teflon en popüler kullanılan astar malzemesidir. Bu tür çalışmalar için Teflon astarlı veya kaplamalı birkaç yeni otoklav tasarımı literatürde bildirilmiştir. Teflon astar veya beher boşluk bırakmadan tam olarak otoklavın içine oturmalıdır. Sıcaklık arttıkça Teflon genişler ve hermetik sızdırmazlık elde edilebilir. Teflon astarın en büyük dezavantajı, 300 °C'nin ötesinde kullanılamamasıdır, çünkü Teflon nötr çözeltilerin pH'ını etkileyecek şekilde ayrıştırır. Bu astarlar yırtılma eğilimindedir ve genellikle birkaç deneyden sonra tekrar kullanılmamalıdır (Wever, 2015).

2.6. Tezin Amacı ve Literatür Özeti

Metalik biyomalzemeler, başta iskelet sisteminde meydana gelen travmatik hasarların giderilmesi amacıyla, vücutta birçok bölgede kullanılmaktadırlar. Özellikle değişik yüklere maruz kalan kalça, dirsek, diz gibi hareketli kısımlarda, diş protezleri ve sabitleme vidaları gibi yük taşıyıcı bölgelerde kullanılan vücut içi implantlarda yüksek yük taşıma kabiliyetleri ve mukavemetlerinden dolayı metalik malzemeler önem kazanmaktadır. Ancak titanyum ve alaşımlarının çeşitli iyon salınımları veya kemiğe göre yüksek yoğunluğa sahip olmaları bunun yanı sıra ne kadar yüksek biyoaktiviteye ve biyouyuma sahip olursa olsun doğal kemik yapısından farklı olmaları, titanyum ve alaşımlarında yeni yüzey işlemleriyle birlikte yüzeylerin mekanik ve kimyasal özelliklerin ve biyo özelliklerin geliştirilmesi ihtiyacını doğurmuştur.

Plazma elektrolitik oksidasyon tekniği (PEO) ve hidrotermal metodu (HT) titanyum ve alaşımları gibi biyometallerin kaplamasında son yıllarda geliştirilen yeni yüzey hazırlama teknikleridir. PEO yönteminde biyometallerin yüzey kaliteleri, elektrolit kompozisyonu, alaşımların özellikleri, uygulanan akım, uygulanan voltaj, kaplama süresi ve elektrolit türü gibi parametrelere bağlıdır. Hidrotermal metodunda ise kaplama kalitesi; sıcaklık, kaplama süresi, basınç, kimyasal kompozisyon ve ön yüzey hazırlama işlemlerine bağlıdır. Bu parametreler sonucunda kaplamaların yüzey kalınlığı, yüzey kompozisyonu, yüzey sertliği, yüzeyin porozite oranı, aşınma direnci, korozyon direnci, kırılma tokluğu, yüzeyin faz kompozisyonu ve biyouyumluluğu değişmektedir. Bu bağlamda yöntem parametrelerinin literatürden analiz edilmesi ve kaplamaların teknolojik olarak geliştirilmesi ile en uygun yüzey özellikleri elde edilmesi mümkündür.

Bu çalışmada,

Yüzeyler hidrotermal yöntem PEO yöntemi ile hazırlandıktan sonra yüzeyde oluşturulacak Hidroksiapatit/grafen esaslı biyokaplamalar ile birlikte yukardaki özelliklerin geliştirilmesi ve biyouyumluluğun artırılması, kaplamalara yeni özellikler kazandırılması amaçlanmaktadır. Yapılan kaplamalar sonucunda parametreler değiştirilerek optimum şartlarda en uygun özellikleri veren kaplamaların elde edilmesi ve bu kaplamaların mikroyapılarının, mekanik ve kimyasal özelliklerinin karakterizasyonlarının yapılması amaçlanmaktadır.

Özetle, PEO ve Hidrotermal yöntemiyle yüzey özellikleri geliştirilmiş grafen katkılı hidroksiapatit kaplı Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb implant malzemelerin üretilmesi, geleneksel implantlarda yaşanan sorunların giderilmesi, tek aşamalı kaplamaların elde edilmesi, korozyon ve mekanik özelliklerin geliştirilmesi ve hücre tutunmasını kolaylaştıran poroz biyoseramik kaplamaların elde edilmesi amaçlanmaktadır. Bu sayede daha uzun ömürlü, ekonomik ve fonksiyonel biyomalzeme üretimi geliştirilebilecektir. Dolayısı ile doktora tezimizin kapsamı yukarıda belirttiğimiz amaçla örtüşmektedir. Aşağıda listelenen dört konu ve kapsam maddesi doktora tezinin dört ana unsurunu oluşturmaktadır.

1. Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb titanyum alaşımları: Fonksiyonel bozukluklarda, doğuştan gelen doku eksikliklerinde, çeşitli kaza ve yaşlanmaya bağlı olarak meydana gelen doku kayıplarında kullanılan biyomalzemelerde Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımlarının önemi.
2. Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımları yüzeyinde hidroksiapatit fazlarının oluşturulması: Titanyum ve alaşımlarının yüzeylerinin biyouyumluluğunun arttırılması için yüzeylerin kemik benzeri, poroz, biyoaktif hidroksiapatit ile kaplanması.
3. Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımlarına uygulanan yüzey işlemleri ile yüzeylerin geliştirilmesi, hidrotermal ve plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) yöntemi: Titanyum ve alaşımlarında meydana gelen problemler ve bu problemlerin giderilmesi için yapılan yüzey işlemleri. Bu yüzey işlemlerinde yaşanılan sorunlardan dolayı Hidrotermal ve PEO yönteminin tercih edilmesi. Hidrotermal yöntem ve PEO yöntemi ile yüzey modifikasyonu.
4. Yüzeylerin fonksiyonelleştirilmesi: Hidroksiapatit tabakaların zayıf mekanik özelliklerinin ve vücut sıvısı içerisinde belirli bir süre içerisinde çözünmesi sorunlarının grafen katkısı ile engellenmesi ve yeni nesil fonksiyonel biyokaplamaların üretilmesi.

Literatür özeti, doktora tezimizin temel alanları olan “Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımları, Titanyum ve alaşımlarının yüzeyinde hidroksiapatit fazlarının oluşturulması, Titanyum ve alaşımlarına uygulanan yüzey işlemleri ile yüzeylerin geliştirilmesi, hidrotermal yöntem ve plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) yöntemi ve yüzeylerin fonksiyonelleştirilmesi” alanlarına paralel olarak aşağıdaki paragraflarla verilmektedir.

Titanyum ve alaşımları yüksek mukavemet-ağırlık oranının mükemmel bir kombinasyonu, iyi korozyon direnci, iyi mekanik davranış ve iyi biyouyumluluğu sayesinde uzay, denizcilik biyo-ilaç gibi birçok endüstride kullanılmaktadır (Shokouhfar, Dehghanian, Montazeri, ve Baradaran, 2012). Titanyum metali oda sıcaklığında havaya maruz kaldığında, ince bir oksit tabakası (1.5–10 nm kalınlığında) doğal olarak oluşur. Titanyum ve alaşımları, yüzeylerinde hızlı bir şekilde oluşturdukları biyo-uyumlu bu pasif oksit film sayesinde implantların dokularla uyumunu kolaylaştırmaktadırlar. Oksit filmin yüzeyinin pürüzlü ve yüksek poroziteye sahip olması dokuların implant üzerinde büyümesini teşvik etmektedir. Günümüzde, saf titanyum ve Ti-6Al-4V ELI (extra low interstitial) biyomedikal çalışmalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak saf titanyumun kemik dokular yerine kullanılmasında bazı problemlerle karşılaşılmakta ve aynı zamanda yeterli dayanım göstermemektedir. Ti-6Al-4V alaşımlarında vanadyumun toksik etkileri vücut içi kullanımlarda problemler yarattığı bildirilmiştir (Niinomi, 2008) . Ayrıca, bu tür alaşımlar uzun süre zarfında Alzaimer, sinir ve kemik yumuşması gibi sağlık problemlerine sebep olabilmektedir (Subaşi ve Karataş, 2012). Bundan dolayı biyomedikal uygulamalar için Ti-6Al-7Nb, Ti-5Al-2,5Fe gibi vanadyum içermeyen alaşımlar geliştirilmiştir (Niinomi, 2008). Bu alaşımlar sert doku implantasyonları için başarılı bir şekilde uygulanabilirler. Bunun yanında yüzeyde biriktirilen Ca

ve P bileşikleri, kemik yapısına benzerlikleriyle implant-doku uyumunu arttırmakta, titanyum ve alaşımlarının yüzeylerini biyo-aktif hale getirmektedir (Brunette vd., 2000).

Ancak titanyum ve alaşımları zayıf tribolojik davranış sergiler, yüksek sürtünme katsayısı arzeder ve bağ yapmaya güçlü eğiliminden dolayı yüksek yapışma özelliklerinin yanı sıra düşük aşınma direncine sahiptir. Buna ek olarak titanyum ve alaşımlarının yüksek negatif standart elektrot potansiyelleri nedeniyle (-1.63 V (SHE)), ince ana film tabakasında tribolojik temas nedeniyle meydana gelen hasar, metalin çevre ile temasa geçmesine ve buna bağlı olarak zararlı iyonların serbest kalması veya galvanik korozyon ve korozyon gevrekleşmesine sebep olabilir. Bu sakıncalar titanyum ve alaşımlarının kullanımını ciddi oranda kısıtlamaktadır. Yüzeylerin daha iyi performans sağlaması amacıyla yüzey iyileştirme prosesleri araştırılmaktadır (Cheng vd., 2013). Mekanik ve biyolojik faktörler yüzünden titanyum alaşımı esaslı protezlerde meydana gelen aseptik gevşemelerden dolayı, ek cerrahi düzeltmelere ihtiyaç duyulur. Osseointegrasyonun iyileştirilmesi ve biyolojik sabitleme protezlerinin ömrünü artırmak için metalik malzemelerin, kaplama malzemeleri ve kaplama teknolojisi üzerinde durulması, protez araştırma alanında büyük ilgi çeken bir konu haline gelmiştir. Bileşimi ve yapısı ile doğal kemiğe benzer bir mineral bileşime sahip, yüksek biyoaktivite ve biyouyumluluğa sahip kalsiyum esaslı (Feng, Cheng, Xie, Wang, ve Zhang, 2016) biyoseramik olan hidroksiapatit (HA), protez yüzeyine en popüler kaplama malzemesidir. Ayrıca HA ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) ile implant yüzeyinin kaplanması, kemik-metalik implantlar arası osseointegrasyonu iyileştirdiği gösterilmiştir (Jing vd., 2015).

Titanyum ve alaşımlarının yüzeylerine hidroksiapatit kaplamaları için çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Titanyum ve yüzeyine hidroksiapatit kaplama; Plazma spray, sputter kaplama, elektrokimyasal biriktirme (Feng vd., 2016), sol-jel işlemi (Liu vd., 2016), ve hidrotermal proses (Feng vd., 2016), plazma daldırma, iyon implantasyonu, fiziksel buhar çöktürme (Jing vd., 2015) katodik biriktirme, biomimetic mineralizasyon işlemi, *in-situ* sentez metodu, elektrospinning tekniği, radyo frekans kimyasal buhar biriktirme (Kosma vd., 2013; Li vd., 2013), elektroforetik biriktirme gibi çeşitli kaplama teknikleri ile yapılmaktadır. Bu yöntemlerin çoğunluğunda, kaplama ve yüzey arasındaki kötü bağlanmadan dolayı, titanyum ve HA tabakanın ayrışma dezavantajına sahiptir (Montazeri vd., 2011). Örneğin plazma spreylere kaplama çimentosuz kalça protezi ameliyatlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Ne yazık ki, plazma spreylere hidroksiapatit kaplamaların kompozisyon kontrolü, yapı denetimi ve zayıf yapışma mukavemeti gibi bazı sorunları vardır (Durdu vd., 2013). Oysa HA tabakası, kaplama işlemi sırasında titanyum ile eş zamanlı olarak meydana getirildiği takdirde, kaplama alt tabaka ile daha güçlü bir bağ oluşturacaktır.

Plazma elektrolitik oksidasyon yöntemi HA ve titanyum'u tek bir proseste oluşturmayı mümkün kılan yeni bir prostestir (Montazeri vd., 2011). PEO süreci üç aşamada gerçekleşir. Dielektrik stabilitenin bir kaybı sonucu olarak, kaplama prosesinin ilk aşamasında düşük iletkenlik

bölgesinde yüzeyde birçokdeşarj kanalı oluşur. Bu nedenle oksit film yüzeyinde mikro kıvılcımların hareketi gözlenir. Elektron çarpması sırasındadeşarj kanallarındaki sıcaklık 2000 ila 10000 °K arasındadır. Elektrolit içerisindeki anyonik bileşikler elektrik alan varlığı nedeniyledeşarj kanallarına çekilir. Titanyum yüksek sıcaklık ile erir vedeşarj kanallarına girer. Bu işlemin bir sonucu olarak, yüzeyde plazma kanalları oluşur. İkinci aşamada plazma kanallarında plazma kimyasal reaksiyonları oluşur ve kanallardaki basınç artar. Mikrodeşarj kanalları akım arttığında basıncı azaltmak için yavaş yavaş büyür. Bu yüzden daha yüksek bir akım, yüzey işleminde daha fazla porozite demektir. Uygulanan akımın artmasıyla birlikte çözeltinin elektrik direncinin düşmesi daha kalın bir kaplama kalınlığına sebep olur. Bu durum, mikro boşaltım kanallarının sayısının artan akım yoğunluğu ile birlikte artmasından dolayı kaynaklanmaktadır. Plazma elektrolitik oksidasyon ile üretilmiş olan kaplamalar, anodik oksidasyon yöntemi ile yapılan kaplamalardan daha iyi mekanik özelliklere ve plazma spreyn kaplamalara göre daha yüksek adhezyon kuvvetine sahiptir (Durdu vd., 2013). PEO tekniğinde, alüminyum, magnezyum, zirkonyum ve titanyum ve bunların alaşımları gibi valf metallerin yüzey modifikasyonu, sulu çözelti içinde yüksek gerilimde gerçekleştirilir. Bu teknikle üretilen oksit kaplamalar ekonomik verimlilik, korozyon direnci, yüksek sertlik ve alt tabaka ile mükemmel yapışma mukavemeti ile karakterize edilir. PEO tarafından HA tabakası içeren titanya'yı hazırlamak için başarılı araştırmalar rapor edilmiştir (Montazeri vd., 2011). Plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) ile titanyum ve alaşımlarının yüzeylerine hidroksiapatit kaplamaları mevcuttur (Durdu vd., 2013; Durdu ve Usta, 2014; Kazek-Kesik vd., 2014a; Kazek-Kesik vd., 2014b; Kazek-Kesik vd., 2015; Liu vd., 2016; Lugovskoy ve Lugovskoy, 2014; Lugovskoy vd., 2016; Montazeri vd., 2011; Sowa vd., 2015). Bu çalışmalarda, titanyum ve alaşımları, ilk aşamalarında PEO yöntemi ile kaplanmış ve daha sonra hidroksiapatit ikincil bir işlem ile kaplama yüzeyinde oluşturulmuştur. PEO işleminden sonra kaplanmış numuneler otoklavın alt kısmına yerleştirilmiş ve 5-9 saat boyunca 190-250 °C'de hidrotermal işlem görmüştür. PEO'dan sonra, kaplanmış numuneler, sol-jel yöntemi ile yeniden kaplanmış veya kaplanmış numuneler ısı işlem görmüş veya kaplanmış numuneler 56 güne kadar 36,5 °C'de SBF (yapay vücut sıvısı) içerisine yerleştirilmiştir. Başka bir çalışmada ise kaplanmış numuneler Dulbecco fosfat tamponlu tuzlu suyu (Kalsiyum / magnezyum içermeyen, Gibco-BRL Life Technologies, ABD) ve reaktif seviyeli CaCl₂ oluşturan DPBS çözeltisi içine 25 °C'de 24 saat boyunca daldırılmıştır. Bu ikincil işlemlerden sonra, PEO kaplamalı numuneler üzerinde hidroksiapatit oluşturulmuştur. Özellikle son yıllarda hidroksiapatitin kimyasal yapısının özel uygulamalar için geliştirilmesine önem verilmektedir (Dubnika ve Zalite, 2014). Aşağıda PEO kaplamalarıyla ilgili yapılmış bazı çalışmalar detaylıca verilmiştir.

M. Montazeri ve arkadaşlarının (2011) yaptığı çalışmada Plazma elektrolitik oksidasyonu (PEO) kullanılarak titanyum alaşımları üzerine titanya ve HA kaplamaları üretmişlerdir. Bu yöntemin yeterli kalınlıkta ve uygun yapışma sağlayan kaplamalar oluşturduğunu belirtmişlerdir.

Bu çalışmada titanya ve HA, voltaj ve zaman parametrelerini değiştirerek bir Ca ve P içeren elektrolitte PEO işlemleri uygulanarak doğrudan Ti6Al4V üzerinde üretilmiştir. Morfoloji ve kesit, kimyasal bileşim ve kaplama elemanları sırasıyla tarama elektron mikroskobu, X-ışını kırınımı ve enerji dağıtıcı spektroskopisi ile incelenmiştir. Numunelerin korozyon davranışı ayrıca potansiyel dinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile incelenmiştir. Sonuçlar, titanyum ile HA fazının oluşumunun, HA'nın oluşmadığı minimum bir gerilime ihtiyaç duyduğunu göstermiştir. Operasyon süresini arttırarak, oluşan HA miktarı arttırmışlardır. Ayrıca, 500V ve 15 dakikada kaplanan numune Ringer'in çözeltisinde en iyi korozyon davranışını göstermiştir (Montazeri vd., 2011).

Matykina ve arkadaşları (2016) "Dental ve ortopedik implantlar için kullanılan PEO kaplı Ti ve Ti6Al4V'nin in vitro korozyon performansı" isimli çalışmalarında, ticari sınıf I (cp. Ti) ve Ti6Al4V alaşımı yüzeyinde kademeli Ca/P oranına sahip 5-10 µm kalınlığında, plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) kaplamaların özelliklerini, biyoaktivitelerinin bazı yönlerini ve in vitro korozyon direncini uzun süreli (8 haftaya kadar) normal ve kısa süreli (1 hafta) enflamatuar koşullarda incelemişlerdir. Aşındırıcı ortam olarak simüle vücut sıvısı (SBF) ve 37 °C'de yapay tükürük kullanmıştır. İnflamatuar durumlar için, pH'ın kontrol edilmesi ve hidrojen peroksitin (iltihaplanmaya neden olan bakterilerin olağan metabolizma ürünü) sokulmasıyla simüle edilmiştir. Kaplamaların korozyon koruma mekanizmasını karakterize etmek için DC ve AC elektrokimyasal testleri kullanmışlardır. PEO kaplı malzemelerden, normal ve enflamatuar SBF'ye in vitro daldırma sırasında metal iyonu salımı (Ti^{4+} , Al^{3+} ve V^{5+}) ICP-MS yöntemi ile değerlendirilmiştir. Ti6Al4V alaşımı üzerindeki PEO kaplamaları, hem kısa süreli enflamatuar hem de uzun süreli normal daldırma koşullarında, kaplanmamış alaşım ile karşılaştırıldığında titanyumun serbest kalmasını engellemiştir; ancak alüminyum ve vanadyum iyonlarının serbest kalması, bu iyonların kaplamalarda bulunmasından dolayı her iki durumda da kaplamasız alaşımdan daha fazladır. PEO kaplı c.p. Ti, PEO kaplı Ti6Al4V ile karşılaştırıldığında tüm koşullarda SBF'de Ti^{4+} iyon salımına göre önemli ölçüde daha yüksek stabilite sergilediği bildirilmiştir (Matykina vd., 2016).

Park ve arkadaşları (2016) dental uygulamalar için plazma elektrolitik oksidasyon yöntemiyle mikro gözenekli Ti-Ta-Nb alaşımları üzerinde hidroksiapatit birikimini araştırılmıştır. Ti-35Ta-xNb alaşımları (ağırlıkça %0 ve %10), bir ark ergitme fırını ile hazırlanmıştır. Mikro porlar, Ti-35Ta-xNb alaşımları üzerinde 0.15 M kalsiyum asetat monohidrat + 0.02 M kalsiyum gliserofosfat içinde 280 V'de 3 dakika süreyle oluşturulmuştur. Hidroksiapatit çökeltmesi, çeşitli çökeltme döngülerine sahip 2.5 mM $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ + 1.5 mM $NH_4H_2PO_4$ çözeltisinde döngüsel voltametri kullanılarak alaşım yüzeyleri üzerinde gerçekleştirilmiştir. Alaşım yüzeylerinin ve hidroksiapatitin morfolojisi ve yapısı, alan emisyonu tarama elektron mikroskobu, enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi ve X-ışını kırınımı ile araştırılmıştır. Ti-35Ta-xNb alaşımlarının mikro yapısı α' ve β fazlarını göstermiş ve β fazı için XRD tepe noktası, Nb içeriği ile artmıştır. NaOH

ile muamele edilmemiş yüzey için, Ti-35Ta-xNb alaşımları üzerinde biriken HA morfolojisi, plaka benzeri bir şekil gösterirken mikro gözenekli yapılandırılmış Ti-35Ta-xNb alaşımları üzerindeki HA parçacık şekli, çiçek benzeri olmuştur. Voltaj arttıkça yüzey bariyeri tabakasının gözenek boyutu ve kalınlığı artmıştır. Rutil bölgeler, uygulanan potansiyel arttıkça artmıştır. TiO₂'nin anataz ve rutil fazlarının, gelişmiş biyouyumluluk için uygulanan voltaj ile kontrol edilebileceği bildirilmiştir (Park vd., 2016).

Kaseem ve Choe (2019a) “Plazma elektrolitik oksidasyon yoluyla Ti-xNb alaşımları üzerinde oluşan gözenekli yüzeyin elektrokimyasal ve biyoaktif özellikleri” isimli çalışmalarında plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) yönteminin biyo-implant uygulamaları için ideal bir gözenekli implant malzeme üretim kabiliyetini incelemişlerdir. Bu amaçla, Ti-xNb ikili alaşımları (ağırlıkça %10, 30 ve % 50), bir DC güç kaynağı ile sabit bir voltajda kalsiyum asetat ve kalsiyum gliserofosfat’tan oluşan bir elektrolit kullanılarak 180 saniye boyunca 280 V olacak şekilde PEO yöntemi ile kaplanmıştır. PEO'dan önceki Ti-xNb alaşımlarının yapısı, Nb içeriğindeki artışa bağlı olarak iğne benzeri bir yapıdan ekstrüde edilmiş bir yapıya dönüştürülmüştür. PEO'dan sonra, altlıktaki yüksek Nb element içeriği, ağırlıkça% 50 Nb içeriği ile yüksek oranda gözenekli bir kaplamanın üretildiği örneklerde mikro gözeneklerin boyutunda ve fraksiyonunda bir artışa yol açmıştır. Buna sebep olarak, yüksek akım yoğunluğu koşullarında geliştirilen yüksek plazma deşarjları gösterilmiştir. Ti-30Nb alaşımından yapılan kaplama, Ti-10Nb ve Ti-50Nb alaşımlarında oluşan muadillerine kıyasla yüksek bir Ca/P oranı ve daha yüksek korozyon direnci sergilemiştir. Ti-50Nb alaşımı üzerinde yapılan kaplamada 11,13 µm mikroporlar ile birlikte anataz ve Nb₂O₅'in varlığı, simüle edilmiş bir vücut sıvısı çözeltisindeki ıslanma sırasında hidroksiapatit'in kolay oluşumundan sorumlu ana faktörler olarak belirtilmiştir (Kaseem ve Choe, 2019a).

Kaseem ve Choe diğer bir çalışmada (2019b), plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) yoluyla Ti6Al4V alaşımı üzerinde üretilen biyoaktif element kaplamalarının yüzey özelliklerini incelemişlerdir. Bu amaçla Zn ve Mg, 0.01 ve 0.03 M gibi farklı içeriklerde Zn⁺² ve Mg⁺² iyonlu elektrolitlerde 300 saniye boyunca 320 V'da darbeli DC güç kaynağı kullanılarak PEO işlemi yoluyla gözenekli yüzeye katılanmıştır. Zn⁺² ve Mg⁺² iyonlarının varlığı, mikroyapı gelişimini ve kaplama özelliklerini etkileyen önemli bir parametre olarak bulunmuştur. Elektrolite 0.03 M Mg⁺² iyonları ile 0.01 M Zn⁺² ilave edilerek, kaplamanın yüzeyi diğer örneklerde elde edilenlerden daha az gözeneklilik ile daha pürüzsüz hale gelmiştir. Bu nedenle, çatlakların varlığına rağmen diğer numunelerle karşılaştırıldığında en iyi korozyon performansını bu numuneler göstermiştir. In vitro incelemeler, 0.01 M ve 0.03 M Zn⁺² iyonları ile elektrolitte oluşturulan numunelerin yüzeyindeki kemik oluşumunun ve osteoblastların çoğalmasının, anatazın yüksek fraksiyonları, daha yüksek pürüzlülük ve iyi ıslanabilirlik açısından diğer numunelerden daha iyi olduğunu gösterdiği belirtilmiştir (Kaseem ve Choe, 2019b).

Kazek-Keşik ve arkadaşları (2014) makalelerinde, bir Ti-15Mo alaşımının plazma elektrolitik oksidasyonu (PEO) ile yüzey modifikasyonu hakkında rapor vermiştir. Bu işlemi, 350 V'a kadar gerilimler kullanılarak çeşitli konsantrasyonlarda trikalsiyum fosfat ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), wollastonit (CaSiO_3) veya silika (SiO_2) içeren 0.1 M $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ çözeltileri içerisinde gerçekleştirmişlerdir. Gözenekli oksit tabakalarının (SEM, kaplamanın enine kesiti), pürüzlülüğü ve kimyasal bileşimi (enerji-dağıtıcı X-ışını spektroskopisi, ince tabaka X-ışını kırınımı, X-ışını fotoelektron spektroskopisi ve Raman spektroskopisi) araştırılmıştır. Çözeltiye eklenen toz konsantrasyonun, Ti-15Mo alaşım yüzeyi üzerindeki PEO kaplamalarının kimyasal bileşimini ve morfolojisini değiştirdiğini belirtmişlerdir. 300 V'da PEO işlemi ile altlık üzerinde oluşturulan kaplamalarda kalsiyum ve fosfor bileşikleri tespit etmişlerdir (Kazek-Keşik vd., 2014).

Durdu ve Usta (2014) çalışmalarında, Ti6Al4V alaşımı üzerinde kalsiyum asetat (CA) ve β -kalsiyum gliserofosfat (β -Ca-GP) içeren elektrolitteki plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) ile farklı işlem sürelerinde hidroksiapatit ve kalsiyum apatit bazlı biyo-seramik kompozit kaplamalar üretmişlerdir. PEO kaplamaların kaplama kalınlığı, faz yapısı, enine kesit kaplama morfolojisi, elementel kompozisyon, yapışma mukavemeti, PEO kaplamaların aşınma direnci ve tribolojik özellikleri, eddy girdap akımı yöntemi, X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağıtıcı spektroskopi (EDX haritalama), mikro çizik test cihazı ve tribometre ile sırasıyla analiz edilmiştir. Kaplamaların ortalama kalınlığı, artan sürelerle 28 ila 52 μm arasında değişmiştir. PEO sonrası XRD sonuçları, Ti6Al4V alaşımında anataz (TiO_2), rutil (TiO_2), TiP_2 , TCP ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), perovskit - CaTiO_3 ve hidroksiapatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) fazlarının oluştuğunu göstermiştir. EDS haritalama sonuçlarına göre PEO kaplamalarının yüzeyinde homojen Ca ve P elementel dağılımları gözlenmiştir. PEO kaplamaların yapışma dayanımları zamanla artmıştır. PEO kaplamaların aşınma direnci ve tribolojik özelliklerinin, kaplanmamış Ti6Al4V alaşımlarınınkinden daha büyük ve zamanla arttığını bildirmişlerdir (Durdu ve Usta, 2014).

Durdu ve arkadaşları (2013) "Plazma elektrolitik oksidasyon ile kaplanmış Ti6Al4V üzerinde hidroksiapatit oluşumu ve karakterizasyonu" isimli çalışmalarında Ti6Al4V alaşımını, biyoaktif ve biyomedikal uygulamalarda biyouyumlu malzemeler olarak kullanılan hidroksiapatit ve kalsiyum apatit bazlı kompozit üretmek için plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) yöntemi ile kalsiyum asetat (CA) ve β -kalsiyum gliserofosfat (β -Ca-GP) içeren çözeltiyle kaplamışlardır. Faz yapıları, yüzey morfolojileri, fonksiyonel molekül grupları, yüzeylerin kimyasal bileşimleri ve kaplamadaki atomların bağ enerjileri, sırasıyla X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskopisi (SEM), zayıflatılmış toplam yansıtma-Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopi (ATR-FTIR) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile karakterize edilmiştir. Kaplamadaki anataz, rutil, kalsiyum oksit, titanyum fosfit, whitlockit, tri-kalsiyum fosfat (TCP), perovskit kalsiyum titanat ve hidroksiapatit fazları XRD analizi ile tespit edilmiştir. Amorf hidroksiapatit miktarı, XPS ve ATR-FTIR sonuçlarında 5 dakikada üretilen kaplama için en yüksek değerde

bulunmuşken, XRD sonuçlarında 120 dakikada üretilen kaplama için en yüksek değere sahip olduğu bildirilmiştir (Durdu vd., 2013).

Faghihi-Sani ve arkadaşları (2013) “PEO tekniği ile kaplanmış amorf kalsiyum fosfat tabakası üzerinde hidrotermal işlem sırasında hidroksiapatitin kristalizasyonu” isimli çalışmalarında PEO işlemini, ticari temin edilmiş Ti-6Al-4V alaşımlı altlıklar üzerinde, Ca/P molar oranı 6.8 olan kalsiyum asetat (CA) ve kalsiyum gliserofosfat (Ca-GP) içeren sulu elektrolitte ve 0.212 A/cm² akım yoğunluğu, 100 Hz frekans ve 4 dakika için duty cycle% 60 olacak şekilde gerçekleştirmişlerdir. Bir sonraki adımda, hidrotermal işlemler, çeşitli süreler boyunca ve 11.5 pH'lı bir NaOH çözeltisi içeren bir otoklav içinde farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. XRD ve SEM sonuçları, tüm hidrotermal koşullardan sonra iğne şeklindeki HA oluşumunu doğrulamıştır. HA piklerinin maksimum yoğunluğu, 15 saat 190 °C'de hidrotermal olarak işlenmiş numune için gözlenmiştir. Ayrıca HA'nın kristallik derecesinin, hidrotermal süre ve sıcaklık artırılarak arttırıldığını bildirmişlerdir. 15 saat 190 ° C'de hidrotermal işlemde sonra PEO kaplı numunenin kesitinin SEM çizgisel tarama analizine göre, Ca⁺² ve [PO₄]⁻³ iyonlarının amorf kaplamanın iç katmanından yüzeye çıkarıldığını ve hidrotermal muamele sırasında çözelti içinde çözülüp kaplamaya yayıldığını ve son olarak dış kaplama tabakası üzerinde iğne şeklinde HA olarak çökeldiğini belirtmişlerdir (Faghihi-Sani vd., 2013).

Lederer ve arkadaşları (2019) hidroksiapatit içeren titanyum oksit kaplamalarını plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) işlemi ile iki farklı Ca ve P oranı içeren elektrolitte, yeni CP-Ti derece 4+ alaşımları üzerinde üretmişlerdir. Kaplamalar, doğru akım (DC) modunda ve tek kutuplu darbeleri modda 10Hz'de elde edilmiştir. Elektrolit bileşiminin ve elektriksel parametrelerin kaplamanın performansı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Kaplamalar, taramalı elektron mikroskopisi (SEM / EDX) ve X-ışını kırınımı ile morfoloji, kalınlık ve faz oluşumuna göre karakterize edilmiştir. Her iki elektrolitte de, hidroksiapatit bakımından zengin titanya kaplamaları yerinde oluşturulabilmiştir. Üretilen hidroksiapatit ve perovskit fazının miktarının, elektrolit bileşimine ve ayrıca elektriksel parametrelere bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Kaplamanın korozyon performansı, pH 7.0 Hank çözeltisi + 0.1M H₂O₂'de açık devre potansiyeli (OCP) ölçümleri, potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile test edilmiştir. Tek kutuplu darbe altında üretilen kaplamaların korozyon direncinin önemli ölçüde artırıldığı belirtilmiştir. EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellenmesi, gelişmiş korozyon direncinin esas olarak iç bariyer katmanından kaynaklandığını ortaya koyan hiyerarşik bir PEO kaplama yapısını göstermiştir (Lederer vd., 2019).

Lim ve Choe (2019) “3. anodik titanyum oksidasyonundan sonra PEO ile işlem görmüş Ti-6Al-4V alaşımında biyoaktif apatit oluşumu” isimli çalışmalarında 3. anodik titanyum oksidasyonundan (ATO) sonra plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) ile işlem gören Ti-6Al-4V alaşımı üzerinde biyoaktif apatit oluşumu araştırmıştır. NaF çözeltisi içinde Ti-6Al-4V alaşımı üzerinde

nanotüplerin oluşmasından sonra, nanotüp tabakası ultra-sonikasyon yoluyla çıkarılmış ve ATO daha sonra tekrarlanmıştır. ATO işleminden sonra, PEO işlemi biyoaktif maddeler içeren elektrolit içinde gerçekleştirildi. Ti-6Al-4V üzerindeki morfoloji ve bileşim, alan emisyonu taramalı elektron mikroskopisi ve enerji dağıtıcı X-ışını spektrometresi ile gözlemlenmiştir. Ti-6Al-4V alaşımı üzerinde oluşturulan PEO filmi, AFM, XRD, nanoindentasyon testi, ıslanabilirlik testi ve çizilme testi kullanılarak karakterize edilmiştir. Nanotüplerin çapı ve boyutu artarken, nanotüpler arasındaki mesafe ATO döngülerinin sayısındaki artışlarla azalmıştır. Kafes şekilli bir yüzey oluşmuş ve yüzey pürüzlülüğü ATO döngülerinin sayısı ile artmıştır. Gözeneklerin etrafında Mn çökeltileri oluştuğu ve Mg un gözeneklerden daha fazla yüzeye dağıldığı belirtilmiştir. 3. ATO'dan sonra PEO ile muamele edilmiş yüzey esas olarak anataz ve hidroksiapatit fazları sergilemiştir. PEO ile muamele edilmiş yüzey daha yüksek yapışma mukavemeti sergilediği ve yüzey pürüzlülüğünün ATO çevrimlerinin sayısı ile arttığı bildirilmiştir. Islanabilirlik, elastik modül ve sertlik ATO döngüsü sayısı arttıkça artmıştır (Lim ve Choe, 2019).

Park ve Choe (2019) “PEO ile işlenmiş Ti-6Al-4V alaşımlarında biyoaktif element kaplamalarının korozyon davranışları” isimli çalışmalarında, biyoaktif element kaplamaların plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) ile işlenmiş Ti-6Al-4V alaşımları üzerindeki korozyon davranışlarını, simüle edilmiş sıvı çözeltisinde PEO ile muamele edilmiş yüzeyden kaplanmış elemanların ölçümü için çeşitli aletler kullanılarak araştırmışlardır. Bu araştırma için, TiO 6Al-4V ELI diskleri PEO işlemi için altlık olarak hazırlanmıştır. PEO işlemi, silikon, çinko, manganez, magnezyum, stronsiyum, kalsiyum ve fosfor gibi biyoaktif iyonlar içeren elektrolitlerde, 3 dakika boyunca 280V'da darbeli DC güç kaynağı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrolit içinde ilave iyonların bir fonksiyonu olarak PEO filminin elektrokimyasal özelliklerini analiz etmek için, %0.9 NaCl çözeltisi içindeki bir potansiyostat kullanılarak potansiyodinamik ve AC empedans testleri yapılmıştır. Ti-6Al-4V alaşımı üzerinde PEO ile muamele edilmiş numunenin korozyon testi yapıldıktan sonra alaşım yüzeyi, bir saha emisyonu tarama mikroskobu (FESEM), enerji dağıtıcı X-ışını spektrometresi ve X-ışını difraktometresi (XRD) kullanılarak gözlenmiştir. PEO işlemi sırasında biyoaktif bir element eklendiğinde, gözenek boyutunun azaldığı ve gözeneklerin etrafında yüksek bir Mn içeriği içeren çökelti oluştuğu belirtilmiştir. Biyoaktif elementlere sahip PEO ile muamele edilmiş yüzeyin XRD sonuçları, Ti pik şiddetini azalırken anataz ve HA faz içeriğinin arttığını göstermiştir. Elektrolite Mn ilave edildiğinde, ikinci bir anodik tepe ortaya çıkmış ve yüzey ve gözenek kenarlarındaki çökeltiler %0.9 NaCl çözeltisi içinde çözülmüştür. AC empedans testlerinin sonuçları, PEO ile muamele edilmiş yüzeyin polarizasyon direncinde bir azalma olduğunu ortaya koymuştur (Park ve Choe, 2019).

Songur ve arkadaşları (2019) “Ti – 29Nb – 13Ta – 4.6Zr alaşımlarının in vitro korozyon direncini arttırmak için plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) kaplamaları: Görev döngüsünün ve biriktirme frekansının birleşik etkisi” isimli çalışmalarında hidroksiapatit (HA) ve trikalsiyum

fosfat (TCP) içeren TiO₂-matris kaplamaları, elektrolitik oksidasyon (PEO) prosesi ile alaşımların vitro korozyon direncini geliştirmek için β-tipi Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr alaşımlarına başarılı şekilde biriktirmişlerdir. Mikro-ark oksitlenmiş numuneler hazırlamak için kalsiyum hidroksit (CaOH) ve sodyum fosfat dodekahidrat (Na₃PO₄-12H₂O) içeren bir elektrolit kullanılmıştır. Görev döngüsü (Duty Cycle), biriktirme sıklığı, kaplama kalınlığı ve yüzey morfolojilerinin etkisi, korozyon olayları açısından tartışılmıştır. Kaplanmış morfolojiler, enerji dağıtıcı spektroskopisi (EDS) ile donatılmış tarama elektron mikroskopisi (SEM) ile karakterize edilmiştir. Kaplamaların korozyon davranışları Ringer çözeltilerinin vücut ısısındaki potansiyodinamik polarizasyon taraması (PDS) tekniği kullanılarak araştırılmıştır. Ayrıca, yüzeydeki apatit faz oluşumunu gözlemlemek için kaplanmış ve kaplanmamış numuneler üzerinde daldırma testleri gerçekleştirilmiştir. Yüzeylerdeki Ca- ve P- bazlı fazları belirlemek için X ışını kırınım tekniği (XRD) kullanılmıştır. Tüm kaplanmış numunelerin korozyon oranlarının, kaplanmamış TNTZ örneğinden yaklaşık 4-14 kat daha düşük olduğu bulunmuştur. Korozyona karşı en yüksek dirençli kaplamanın, PEO ile % 30 görev döngüsü ile 500Hz'de biriktirilen, oksitlenmiş TNTZ numunelerinde elde edildiği bildirilmiştir (Songur vd., 2019).

M.Fazel ve arkadaşları (2019) "Hidrotermal işlemin plazma elektrolitik oksidasyonu ile biyo-fonksiyonelleştirilen Ti-6Al-4V'nin yüzey özellikleri ve elektrokimyasal davranışı üzerindeki etkisi" isimli çalışmalarında, hidrotermal işlemin, yüzeyleri plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) kullanılarak modifiye edilen Ti-6Al-4V örneklerinin yüzey özellikleri ve elektrokimyasal davranışı üzerindeki etkisini incelemiştir. PEO katmanlarının XRD spektrumlarında kalsiyum-fosfat ilişkili kristalli bileşik görülememesine rağmen, hidroksiapatit kristallerinin uygulanan hidrotermal işlem sonrası açıkça saptanabildiğini belirtmişlerdir. HA kristallerinin kısmi su emilimi ve iğne benzeri morfolojisi, yüzeylerin ıslanabilirliğinde önemli bir artışla sonuçlanmıştır. Bununla birlikte, PEO sonrası hidrotermal işlemin uygulanması, PEO tabakalarının korozyon direncini de azaltmıştır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisinin sayısal sonuçları, optimize edilmiş yüzey özellikleri ve korozyon direnci, HA nanokristallerinin numunelerin tüm yüzeyini homojen bir şekilde kapladığı PEO-HT3 gruplarından birinde elde edilmiştir (Fazel vd., 2019).

Lugovskoy ve arkadaşları (2016) Ti-6Al-4V alaşımının yüzeyini Plazma Elektrolitik Oksidasyon ve hidrotermal işleme ile modifiye etmişlerdir. Farklı işlem koşulları için üretilen yüzeylerin morfolojisi, spesifik yüzey alanı ve anti-bakteriyel aktiviteleri bozulmamış Ti-6Al-4V ile karşılaştırılmıştır. 20 dakika PEO ve ardından pH = 11'de 4 saat hidrotermal işlemin yüzey tabakasında maksimum miktarda hidroksiapatit ürettiği bulunmuştur. Alaşımların spesifik yüzey alanı, PEO'dan sonra ve özellikle pH = 11'de hidrotermal işlem sonrası çok ılımlı bir şekilde artmıştır. Staphylococcus epidermidis'in gelişimi, PEO tarafından oluşturulan titanyum dioksit tarafından bastırılmıştır. Aksine, pH = 7'de hidrotermal işlem ile oluşturulan hidroksiapatit, bakterilerin büyümesini desteklemiştir. Hidrotermal işlem pH = 11'de gerçekleştirildiğindeyse,

hidroksiapatit, işlem görmemiş alaşım ile karşılaştırıldığında *S. Epidermidis* 'in büyümesini ihmal edilebilir şekilde etkilemiştir (Fazel vd., 2016).

Alex Lugovskoy ve Svetlana Lugovskoy (2014) yine diğer bir çalışmada HA kaplamaların titanyum yüzeylerde hidrotermal, kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle üretilebileceğini bildirmiştir. Plazma elektrolitik oksidasyonu (PEO) veya mikro ark oksidasyonu (MAO), bir titanyum implantın yüzeyinde kalın gözenekli bir oksit tabakasının üretilmesini sağlayan bir elektrokimyasal yöntem olarak tanımlamışlardır. İçinde PEO yapılan elektrolitin kalsiyum ve fosfat iyonları içeriyorsa, üretilen oksit tabakası hidroksiapatit içerebileceğinden bahsetmişlerdir. HA muhtevası daha sonra müteakip hidrotermal muamele ile arttırmışlar ve bu şekilde titanyum yüzeylerde üretilen HA 'ya, yüksek gözeneklilik, kontrol edilebilir bir kalınlık ve diş ve kemik cerrahisinde kullanılmasını destekleyen önemli bir yoğunluk gibi çekici özellikler kazandırmışlardır. Bu çalışmalarında, Ti implantları üzerinde HA üretimi için son teknoloji ürünü PEO'nun muhtemel gelişimini özetlemişlerdir (Lugovskoy ve Lugovskoy, 2014).

Adeleke ve arkadaşları (2018) "Plazma elektrolitik oksidasyonu ile üretilen hidroksiapatit seramik kaplamaların özellikleri" isimli çalışmalarında 0.12 M Na_3PO_4 (NAP) elektrolit çözeltisi içinde farklı konsantrasyonlarda hidroksiapatit (HA) kullanılarak plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) ile Ti6Al4V yüzeyinde üretilen kalsiyum fosfat kaplamaları araştırmışlardır. Kaplama tabakasına sızan kalsiyum fosfat partiküllerinin miktarının yanı sıra kaplamanın kalınlığı ve yüzey pürüzlülüğünün artan HA konsantrasyonu ile arttığı bulunmuştur. Seramik kaplamaların gözenekliliğinin, NAP çözeltisi içinde dağılmış HA parçacıklarının konsantrasyonu ile ters bir ilişkide olduğunu göstermiştir. Sonuçlar ayrıca, 1.5 g/L HA çözeltisi kullanılarak daha yüksek çizilme yapışma mukavemetinin elde edildiğini ve 2099 mN kritik yük üretirken, 0 g/L HA'nın sadece 1247 mN kritik yük ürettiğini göstermiştir. HA konsantrasyonu 1.5 g/L'yi aştığında yapışma kalınlıktan bağımsız hale gelmektedir. Kaplamanın başarısızlığı, büyük periyodik yarım küre şeklindeki talaş ile karakterize edilirken, HA parçacıkları ile gömülü kaplama ile aralıklı delaminasyon fark edilmiştir. Bu çalışma ile Ti6Al4V üzerinde biyomedikal uygulamalar için uygun ince bir HA seramik kaplama tabakası üretmek için PEO kullanılmasının uygulanabilirliğini gösterilmiştir (Adeleke vd., 2018).

Pereira ve arkadaşları (2020) "İki Adımlı Plazma Elektrolitik Oksidasyon ile muamele edilen Ti-25Nb-25Ta alaşımı üzerinde oluşturulan apatit içeren oksit kaplama" isimli çalışmalarında Hidroksiapatit 'i (HA), osteokondüktivite ve osseointegrasyon sürecini iyileştiren implant / kemik bağlantısını arttırabilen biyoaktif bir kalsiyum fosfat olarak tanımlamışlardır. Ancak HA'nın, uygulamasını sınırlandıran mekanik özellikler sunduğunu belirtmişlerdir. Bu sınırlamayı çözmek için HA'nın mükemmel biyolojik özelliklerini Ti-25Nb-25Ta alaşımı gibi uygun mekanik davranışa sahip malzemelerle birleştirmek istemişlerdir. Ti-25Nb-25Ta alaşımının toksik olmayan ve korozyona dayanıklı elemanlarla birleştirilebilir ve iyi biyolojik uyumluluk sağlayan bir alaşım

olduğunu bildirmişlerdir. Bu çalışmalarında, geleneksel modda Plazma Elektrolitik Oksidasyon (PEO) uygulanmış ve HA içeren gözenekli bir kaplama üretmeyi amaçlayan İki Aşamalı PEO işlemi uygulanmıştır. Oksidasyon işlemi sırasında art arda dökülme nedeniyle geleneksel PEO uygulayarak tatmin edici bir kaplama üretmek mümkün olmamıştır. Geleneksel PEO'ya bir ön-işlem eklenmesi işlemi, HA içeren gözenekli bir kaplama oluşturulmasına izin veren İki Aşamalı PEO'ya değiştirilmiştir. Ön-işlem, bir ön kaplama üretmek için fosforik elektrolit kullanılarak PEO ile yapılmıştır. Daha sonra ön kaplama kalsiyum / fosfor elektrolit ile yeniden oksitlenmiştir. İki aşamalı oksitlenmiş yüzey, gözenekli oluşum, mikrometrik aralıktaki pürüzlülük, kalsiyum ve fosfor içeren yüzey, biyoaktif kristalin titanyum oksit ve iyi yapılmış HA oluşumu gibi kemik implant cihazlarındaki uygulamalara bilinen iyi özellikler sunmuştur. Bununla birlikte, ön kaplama ve iki aşamalı oksitlenmiş yüzeylerin kaplama morfolojisi ve kimyasal bileşiminin düzgün olmadığı belirtilmiştir. İki aşamalı oksitlenmiş yüzeyin homojen olmaması, ön kaplama yüzeyinin benzer homojen olmayan bir modelini izlemesine bağlanmıştır. İki aşamalı oksitlenmiş yüzey üzerinde iki farklı morfoloji tanımlanmıştır: HA formasyonu olan bir "yumuşak morfoloji" ve oldukça gözenekli bir morfoloji. Ti-25Nb-25Ta alaşımıyla ilgili olarak, iki aşamalı oksidasyon işlemi ile kalsiyum bakımından zengin gözenekli oksit ile serpiştirilmiş gözenekli apatit dağılımı ile yapışkan bir kaplama üretilmiştir (Pereira vd., 2020).

Qaid ve arkadaşları (2019) çalışmalarında, yumurta kabuklarından üretilen hidroksiapatit (EHA) kaplamaları, trisodyum ortofosfat 'dan oluşan bir elektrolitte çeşitli EHA konsantrasyonlarında (yani 1, 1.5 ve 2g / L) mikro ark oksidasyon işlemi (MAO) kullanılarak Ti6Al4V altlıklar üzerinde başarıyla üretmiştir. Kaplamaların özellikleri X-ışını kırınımı, zayıflatılmış toplam yansıma-Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi, alan emisyonu taramalı elektron mikroskopisi ve enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi ile belirlenmiştir. Yapışma mukavemeti mikro çizik test cihazı kullanılarak değerlendirilirken, MAO kaplı altlıkların fosfat tampon çözeltisindeki korozyon davranışı bir elektrokimyasal yöntemle belirlenmiştir. Sonuçlar, EHA konsantrasyonu arttıkça, daha yoğun ve kalın bir kaplama tabakası oluşması nedeniyle gözeneklilikte bir azalma meydana geldiğini göstermiştir. Bu aynı zamanda HA fazının yüzey pürüzlülüğünde ve kristallik derecesinde bir artışla sonuçlanmıştır. 1.5 g /L EHA konsantrasyonu ile hazırlanan MAO kaplı altlıkta, geliştirilmiş yapışma mukavemeti ve mükemmel korozyon direncine sahip bir kaplama tabakası sergilemiştir. EHA-kaplama oluşumunun mekanizması ve kaplanmış altlıkların artırılmış korozyon direnci tartışılmıştır. Bu çalışmaları, MAO yöntemi kullanılarak Ti6Al4V altlık üzerinde kaplama için uygun faz saf HA üretmek için kalsiyum yönünden zengin atık yumurta kabuklarının kullanılmasının uygulanabilirliğini göstermektedir (Qaid vd., 2019).

Yerokhin ve arkadaşları (2016) "Ti üzerinde Ca ve P içeren kaplamaların biriktirilmesi için plazma elektrolitik oksidasyon işleminin In situ empedans spektroskopisi" isimli çalışmalarında

Ca:P oranı 2 olan kalsiyum asetat ve sodyum fosfat içeren elektrolitlerde potansiyostatik kontrol altında gerçekleştirilen darbeli bipolar plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) işlemlerini, kaplama oluşum mekanizmalarını anlamak ve uygun parametreleri tanımlamak, temel kaplama özellikleri ve özelliklerinin gerçek zamanlı kontrolü için yerinde empedans spektroskopisi ile araştırılmıştır. Kaplama kalınlığı, morfolojisi, kimyasal ve faz bileşimleri tahribatsız eddy current teknikleri, taramalı elektron mikroskopisi, enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi ve X-ışını kırınım analizi ile incelenmiştir. Sonuçlar, kristalimsi hidroksiapatit, trikalsiyum fosfat perovskit ve titanya fazları ile birlikte amorf kalsiyum fosfatlardan oluşan yaklaşık 25 µm kalınlığında gözenekli yüzey tabakalarının başarılı bir şekilde biriktiğini göstermiştir. PEO'nun büyümesinin anodik bir titanyum oksidasyon işlemi ile kontrol edildiği, kalsiyum fosfat içeren bileşiklerin çökmesinin kimyasal mekanizmalar yoluyla gerçekleştiği tespit edilmiştir. Plazma deşarjı, biriken bileşiklerin kısmi kristalleşmesinden ve ayrışmasından sorumlu olmuştur. Ti 'nin anodik oksidasyonu ve plazma deşarjı ile ilişkili işlemler ile ilgili karakteristik yanıtlar PEO işleminin empedans spektrumlarında tanımlanmıştır. Yüksek voltajlı elektroliz koşulları altında yük aktarımının kinetik parametreleri değerlendirilmiş ve tartışılmıştır (Yerokhin vd., 2016).

Gao ve arkadaşları (2015) “Dubleks hidroksiapatit ve plazma elektrolitik oksidasyon kaplamalarının magnezyum üzerine biriktirilmesi ve değerlendirilmesi” isimli çalışmalarında çok fonksiyonlu hidroksiapatit (HA)-magnezya kaplamalarını Mg üzerinde plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) ve ardından katodik elektrodepozisyon ile oluşturmuştur. Kaplama korozyon performansını in vitro olarak potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile değerlendirmişlerdir. Fizyolojik ortama maruz kalma, sadece PEO kaplamasının Ca / P oranını arttırmış ve dubleks HA-PEO kaplamalar için azaltmıştır. Mg'in korozyon direnci, PEO kaplama ile geliştirilmiş ve HA katmanı ile daha da geliştirilmiştir. Her iki kaplamadaki testlerden sonra korozyon çukurları gözlenmiştir. Önerilen korozyon mekanizmasının elektrolit penetrasyonunu, kaplama kimyasal çözünmesini ve Mg anodik çözünmesini içerdiği belirtilmiştir (Gao vd., 2015).

Dzhurinskiy ve arkadaşları (2015) “Plazma elektrolitik oksidasyonuyla oluşturulan titanyum alaşımı üzerindeki TiO₂: n-HA kaplamaların karakterizasyonu ve korozyon değerlendirilmesi” isimli çalışmada, Plazma Elektrolitik Oksidasyon (PEO) tekniği ile ticari olarak temin edilebilen Ti-6Al-4V (Sınıf 5) alaşım altlıklar üzerinde nano boyutlu hidroksiapatit (n-HA) içeren yeni bir TiO₂ esaslı kaplama oluşturmuştur. TiO₂: n-HA kaplama birikimi, darbeli bir bipolar akım modu altında asılı hidroksiapatit nanopartikülleri içeren sulu bir disodyum hidrojen fosfat çözeltisi içinde sağlanmıştır. Oluşan kaplamaların yüzey morfolojisi Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ile incelenirken, kaplamaların elemental bileşimi Enerji Dağıtıcı X-ışını analizi (EDS) ile belirlenmiştir. Oluşturulan kaplamalar içindeki HA nanopartiküllerinin varlığı Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ile analiz edilmiştir. TiO₂: n-HA kaplamaların korozyon direnci,

açık devre potansiyeli, potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisini içeren elektrokimyasal yöntemlerle incelenmiş ve çıplak titanyumun korozyon davranışı ile karşılaştırılmıştır. Sonuçlar, oluşturulan PEO kaplamalarının, kaplamaların tüm yüzeyi üzerinde muntazam dağılmış gömülü n-HA parçacıkları olan gözenekli bir ağ yapısı sergilediğini göstermektedir. PEO kaplı numuneler, çıplak Ti-6Al-4V altlık malzemesine kıyasla önemli ölçüde daha yüksek korozyon direnci göstermiştir. PEO ile oluşturulan TiO₂: n-HA katmanları titanyum alaşımlı implant malzemelerinin korozyonunu azaltmış ve implant yüzeyi biyoaktivitesini ve osseointegrasyonunu arttırmak için biyoaktif biyomimetik kaplama olarak kullanılabilirliği bildirilmiştir (Dzhurinskiy vd., 2015).

Metal yüzeye biyoseramik kaplama konusunda kullanılan birçok yöntem olmasına karşın; düşük maliyet, ek bir sinterleme işlemi bulunmaması, kaplama kompozisyonunun kolaylıkla ayarlanabilmesi, kaplama partikül boyutlarının nano boyutlardan mikron boyutlarına kadar istenilen boyutlarda kontrol edilebilmesi ve tek aşamalı kaplama üretilebilmesi gibi avantajları sayesinde hidrotermal method yöntemi ilgi çekmekte olup gelişme aşamasında olan bir yöntemdir (Feng vd., 2016; Zhang ve Liu, 2016; Zhou vd., 2011). Feng ve arkadaşları Kristalin hidroksiapatiti (HA) kombine biyomimetik-hidrotermal yöntemle, en yüksek sıcaklık 180 °C'yi aşmayacak şekilde normal şartlarda basit bir kimyasal işleme tüm sentez işlemlerini gerçekleştirerek titanyum altlık üzerine başarıyla kapladıklarını bildirmişlerdir. Biyomimetik mineralizasyonu, bir önkoşul olan ve devamında hidrotermal büyümeyi kolaylaştıran çekirdek tabakayı sağlamak için uygulamışlar, hidrotermal işleme ise çekirdekleşmeyi ve kristal büyümesini desteklemişler ve sonunda titanyum yüzeyinde saf ve yüksek kristalli çok tabakalı nano prizma benzeri HA faz yapısını elde etmişlerdir (Feng vd., 2016).

Nosrati ve arkadaşları (2019) kimyasal bir sentez sisteminde grafen oksit, kalsiyum nitrat tetrahidrat ve diamonyum hidrojen fosfat çözeltileri kullanılarak üç boyutlu grafen-hidroksiapatitin oluşumlarını araştırmıştır. İlk olarak çözeltiler karıştırılarak kalsiyum fosfat grafen oksit tabakalar üzerinde çöktürülmüş, ardından 180 °C, 2.2MPa, pH = 11 ve 6 saatte bir hidrotermal yöntem gerçekleştirilmiştir. Hidrotermal işlem ile, hidroksiapatit nanorodların üzeri kaplanırken üç boyutlu grafen oluşumu ile sonuçlanmıştır. X-ışını Kırınımı (XRD), Transmisyon Elektron Mikroskopisi (TEM), Enerji Dağıtıcı Spektroskopisi (EDS) ve Raman spektroskopisi. XRD ve FTIR analizinin sonuçları, ilk aşamada, di-kalsiyum fosfat dehidratların grafen oksit tabakaları üzerinde oluştuğunu ve hidrotermal işlemde sonra hidroksiapatite dönüştürüldüğünü göstermiştir. Raman spektroskopisi analizi ve FTIR, hidrotermal işlemde grafen oksidin azaldığını doğrulamış, ayrıca, mikroskopik görüntüler hidrotermal işlemde sonra grafenin üç boyutlu yapısını doğrulamıştır. Son olarak sonuçlar, hidrotermal yöntemin, üç boyutlu grafenin yüzeyini kaplayan yüksek kristalli hidroksiapatit nanorodlarının oluşumuna yol açtığını göstermiştir (Nosrati vd., 2019a).

Yine Nosrati ve arkadaşları (2019) başka bir çalışmalarında Üç boyutlu grafen-hidroksiapatit (3DG-HA) tozlarını çeşitli hidrotermal basınçlarda sentezlemişler ve basınç değişikliğinin tozun özellikleri üzerindeki etkisini, çözeltinin hacmindeki değişiklik ile birlikte araştırmışlardır. X-ışını analiz sonuçları artan basıncın kristallliği ve kristalit boyutunu azalttığını göstermiştir. FTIR ve Raman spektroskopisi analizi, grafen oksit için en yüksek azalma oranının 33.3'lük bir çözelti yüzdesinde meydana geldiğini göstermiştir. Genel olarak, çözelti yüzdesi %33 ila %75 arasında değiştiğinde, hidrotermal işlemin verimliliğinin, 3DG-HA tozlarının sentezi için daha uygun olduğunu bildirmişlerdir (Nosrati vd., 2019b).

Edwin (2019) “Stronsiyum katkılı sito-uyumlu bir malzeme olarak hidroksiapatit / hidrotermal olarak indirgenmiş grafen oksit nanokompozit ” isimli çalışmalarında farklı molar oranlarda stronsiyum ve ağırlıkça %1 GO içeren hidroksiapatit (HA) / indirgenmiş grafen oksit (rGO) kompozitlerini, yeşil hidrotermal indirgeme yöntemiyle üretmişler ve bu kombinasyonu ilk kez bildirmişlerdir. Sentezlenen tüm kompozitlerde, XRD ve FTIR analizleriyle HA'nın kristal yapısına dahil edilmiş stronsiyum içerdiğini kanıtlamışlardır. Bu çalışmalarında aynı zamanda, yüzey ve gözenek özelliklerinin in vitro sito-uyumluluğundaki olası rolünü ve grafen oksidin çekirdeklenme noktalarının yönlendirilmesine katkısı olan P-31 NMR ve TEM analizleriyle gösterilen dağınık stronsiyum içeren hidroksiapatit (SHA) yapısı ile sonuçlandığını bildirmişlerdir. Ek olarak, sito-uyumluluğunu apatit kafesteki stronsiyum iyonlarının seçici kullanımıyla ilişkilendirmek için makul bir tahmin yapmışlardır. SHA/rGO kompozitlerinin (SHAG) in vitro sito-uyumluluğunu, MG-63 hücreleri ile hücre proliferasyon testleri kullanılarak, daha geniş bir konsantrasyon aralığı (1000-7.8 µg/ml) ve değişen Sr / (Ca+Sr) molar oranı ile değerlendirmişlerdir. Stronsiyum% 10 mol katkılı SHAG, test edilen numuneler arasında maksimum canlılığı sergilemiş bu sonuçlar SHAG kompozitlerinin biyomedikal uygulama için ümit verici bir materyal olacağını göstermiştir (Edwin vd., 2019).

Nosrati ve arkadaşları (2019) bir çalışmalarında, indirgenmiş grafen oksit/ hidroksiapatit (rGO/HA) hibrit tozlarını, hidrotermal otoklav içine hidrojen gazı enjeksiyonu kullanılarak sentezlenmiştir. Tozları daha sonra kıvılcım plazma sinterlemesi kullanarak birleştirmişlerdir. Bu sentez yönteminin elde edilen tozların yüksek kristallliğe sahip olmasına neden olduğunu bildirmişlerdir. Mikroskobik analizlerle, nanokompozitte katlanma ve kırışma meydana gelen rGO tabakalarının varlığını doğrulamışlar ve (002) ve (300) gibi çeşitli kristal düzlemlerin hidroksiapatit kristallerinin büyümesinde rol oynadığını göstermişlerdir (Nosrati vd., 2019c).

Ramadas ve arkadaşları (2017) “Biyomedikal uygulamalar için Hidroksiapatit / Grafen oksit (HA/GO) bazlı ikili nanokompozitin biyofiziksel özelliklerinin araştırılması” isimli çalışmalarında Grafen oksit (GO) tabakası üzerinde yetiştirilen hidroksiapatit (HA) nanorodlarının hazırlanması için basit bir hidrotermal prosedür uygulamıştır. Hazırlanan nanokompozitlerin kristal yapısı, kimyasal bileşimi ve morfolojisi, X-ışını kırınımı, Raman spektroskopisi, Fourier dönüşümü

kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi, alan emisyonu taramalı elektron mikroskopisi (FE-SEM) ve transmisyon elektron mikroskopisi kullanılarak karakterize edilmiştir. (TEM). Yaklaşık 32 çap ve 60-85 nm aralığında uzunluğa sahip HA nanorodlar GO yapraklarında eşit olarak büyütülmüştür. GO üzerinde yetiştirilen HA nanorodlarının olası bir oluşum mekanizmasını incelemiştir. Ayrıca HA / GO nanokompozitlerinin biyo-fiziksel özellikleri, model protein olarak Sığır Serum Albumin (BSA) kullanılarak incelenmiştir. BSA yapısı, HA/GO-protein kompozitleri üzerindeki parçacık yüzeyi etkileri, 200 ila 260 nm arasındaki dairesel dikroizm (CD) ile incelenmiştir. Sonuç, 10 µm BSA'nın birincil yapısı BSA'nın HA/GO ile 12 saatlik inkübasyonu sonrasında BSA'nın alfa sarmal paterninde önemli bir değişiklik olmadan, 200-240 dalga boyu arasında karakteristik bir alfa-sarmal spektrumu sergilemiştir. Ayrıca HA/GO nanokompozitlerinin sitotoksitesini 24 saat boyunca 50-500 µg/mL'lik çeşitli konsantrasyonlarda belirlemek için insan cilt kanseri hücreleri (A431) kullanılmış ve sitotoksite MTT deneyleri kullanılarak gözlemlenmiştir. Hazırlanan HA/GO nanokompozitleri, A431 kanser hücre dizileri üzerinde hiçbir sitotoksite etkisi göstermemiştir. Bu çalışmayla, hazırlanan HA/GO nanokompozitlerinin ortopedik, ilaç iltimi ve diş hekimliği uygulamalarında kullanılabilecek mükemmel biyouyumluluk sağladığını gösterilmiştir (Ramadas vd., 2017).

Suchanek ve arkadaşları (2019) çalışmalarında Ti/TiO₂ substratı üzerinde yetiştirilen mikrometrik altıgen kristallerden oluşan hidroksiapatit kaplamalar geliştirmişlerdir. Kaplamalarını bir hidrotermal yöntemle sentezlemişler ve hidrotermal sentezin ilerlemesini, iki reaktifin eşzamanlı kullanımına bağlamışlardır: etilendiamin tetraasetik asit ve monoetanolamin. Sonuçları, monoetanolamin destekli hidrotermal yöntemin Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ fazının stokiometrik değerine yakın mükemmel kristal kalitesi ve Ca/P oranına sahip hidroksiapatit kaplamalar elde etmek için etkili ve umut verici bir yaklaşım olduğunu göstermiştir (Suchanek vd., 2019).

Suchanek ve arkadaşları (2015) yine başka bir çalışmalarında Hidroksiapatit kaplamaları, bir Ca(EDTA)₂ ve (NH₄)₂HPO₄ çözeltisinde hidrotermal sentez yoluyla modifiye titanyum altlıklar üzerinde başarıyla üretmişlerdir. Altıgen simetriye sahip hidroksiapatit iğne benzeri kristallerin çekirdeklenmesinin ve büyümesinin, hem kimyasal hem de termal olarak muamele edilmiş titanyum altlıklarda meydana geldiğini bildirmişlerdir. Sadece asitle kazınmış Ti metalinde hidroksiapatit fazı tespit edememişlerdir. Bu sonuca göre sadece belirli bir titanyum yüzey işleminin hidrotermal koşullar altında apatit çekirdeklenmesini etkili bir şekilde indükleyebileceğini belirtmişlerdir (Suchanek vd., 2015).

Bartkowiak ve arkadaşları (2018) hidrotermal koşullar altında titanyum üzerinde sentezlenen kristalin hidroksiapatit matrisi (HA-SiO₂) içinde farklı konsantrasyonlarda silika nano parçacıklarına sahip yeni kompozit kaplamaların biyolojik etkisini araştırmışlardır. Numuneleri temel bileşimleri, yapıları, biyoaktiviteleri ve in vitro sitotoksitesileri açısından analiz etmişlerdir. Sonuçlar, altıgen hidroksiapatit (HA) kristallerinin yüzeyi üzerinde silika nanopartiküllerinin

oluşumunu ve homojen dağılımını göstermiştir. Kaplamaları, simüle edilmiş vücut sıvısına (SBF) 4 gün batırıldıktan sonra saf HA ile karşılaştırmışlar ve gelişmiş biyoaktivite gözlemlemişlerdir. Sentezlenen malzemeler üzerinde kültürlenmiş insan osteoblast benzeri hücrelerin (MG-63) tepkileri, HA-SiO₂ kompozitlerinin iyi biyouyumluluk sergilediğine dair sonuçlar vermiştir. Bunun nedeni olarak, HA-SiO₂ kompozitlerinin, hücre çoğalmasının, silika miktarına bakılmaksızın, etkilenmeden kalan biyo-mineralizasyon sürecini desteklemesi olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca SEM ve floresan ölçümleri ile, HA-SiO₂'nin hücre morfolojisi üzerinde pozitif bir etkiye sahip olduğunu ve hücre yapışmasını desteklediğini bildirmişlerdir (Bartkowiak vd., 2018).

Wu ve arkadaşları (2019) çalışmalarında hidroksiapatit kaplı ferroferrik oksit (HA/Fe₃O₄) mikrokürelerini uygun bir hidrotermal yöntemle sentezlemişlerdir. Yaptıkları analiz sonuçları ortalama partikül büyüklüğü ~1µm olan HA/Fe₃O₄ mikrokürelerinin başarıyla sentezlendiğini doğrulamıştır. Deneysel sonuçlar, bu HA/Fe₃O₄ mikrokürelerinin MG-63 hücrelerinin proliferasyonu için uygun olduğunu göstermiştir (Wu vd., 2019).

Hsu ve arkadaşları (2019) yaptığı çalışmada Hidrotermal reaksiyon ve ısı işlem yoluyla Ca kaynağı olarak yumurta kabuklarını kullanan hidroksiapatit (HA) yüzey kaplamalı düşük modüllü Ti5Nb5Mo alaşımının biyoaktivitesini geliştirmeyi amaçlamışlardır. Sonuçlar, 48 saat boyunca 200 °C'de hidrotermal reaksiyondan sonrasında, alkali ile muamele edilmiş alaşım yüzeyinin tamamının, amorf kalsiyum fosfat nanopartikülleri ile kaplandığını göstermiştir. Daha sonra 48 saat boyunca çeşitli sıcaklıklarda (400, 500 veya 600 °C) ısı işlemine tabi tutulduğunda Ti5Nb5Mo alaşımının yüzey kaplaması kristalli, çubuk benzeri HA nanoparçacıklarına dönüştürülmüştür. HA kaplamanın, tümü kemik benzeri bir yapıya işaret eden karbonat içeren bir bileşim, çubuk benzeri morfoloji ve nano boyutlu parçacıklar sergilediği belirtilmiştir. Kemik benzeri HA-kaplanmış Ti5Nb5Mo alaşımının biyoaktivitesini değerlendirmek için, alaşım yüzeyindeki apatit oluşumunun yeteneği, simüle edilmiş bir vücut sıvısına (SBF) daldırma ile değerlendirilmiştir. Kum tepciği benzeri bir apatit tabakası, SBF'ye 6 saat daldırıldıktan sonra HA kaplı Ti alaşımının yüzeyi üzerinde yoğun bir şekilde görülmüştür. Özellikle, alkali, hidrotermal ve ısı işlemleriyle sırayla işleme tabi tutulan bir Ti5Nb5Mo alaşımının, kemik benzeri bir HA nanoparçacık kaplaması oluşturma kabiliyeti, bir HA kaplaması olmayan muadilinin iki katına yakın olduğunu belirtmişlerdir (Hsu vd., 2019).

Wang ve arkadaşları (2019) HA kaplı biyobozunur magnezyum alaşımlarının performansını daha da arttırmak için ve kalsiyum iyonlarının kısmen değiştirilmesi için hidrotermal yöntemlerle HA kaplamasına stronsiyum (Sr) eklenmiştir. Sr katkılı HA kaplı ZK60 magnezyum alaşımlarının büyüme mekanizması, elektrokimyasal özellikleri, bozunması ve sitouyumluluğu ayrıntılı olarak incelenmiştir. Sonuçlar, Sr elementinin eklenmesiyle, üretilen HA'nın nanorodlardan nanotellere dönüştüğünü ve kaplamaların morfolojisinin çiçek benzeri bir yapıdan ağ yapısına dönüştüğünü göstermiştir. Elektrokimyasal ve daldırma testleri, Sr katkılmasının HA kaplamalarının korozyon

direncini artırabildiğini göstermiştir. Ayrıca, hücre kültürü sonuçları, eser element Sr'nin eklenmesinin HA kaplı biyolojik olarak bozunabilir Mg alaşımlarının hücre yapışmasını ve proliferasyonunu teşvik edebileceğini belirtmişlerdir. Bu çalışmanın, biyo-bozunabilir Mg alaşımları üzerinde geliştirilmiş biyoyumluluk ve osteojenite ile nanotelli HA kaplamanın imal edilmesi için basit ve etkili bir yol sağladığını ifade etmişlerdir (Wang vd., 2019).

Felekori ve arkadaşları (2019) ilginç biyolojik özelliklere sahip iki değerlikli katyonlar olarak yüksek ($M / M + Ca = \% 16 \text{ mol}$) ve düşük ($M / M + Ca = \% 4.76 \text{ mol}$) Mg^{2+} , Zn^{2+} ve Sr^{2+} konsantrasyonlarının yapıya dahil edilmesinin fizibilitesi iyi hidroksiapatit (HA) yapısına etkilerini dikkatle değerlendirmişlerdir. Whisker benzeri morfolojide HA'nın hazırlanması için yaygın bir hidrotermal sentez yöntemi kullanılmışlardır. Sonuç olarak, HA whiskerlerinin (HAW) katyonik ikame ve sokulan iyonların HA ürünlerinin morfolojisi, yapısı ve bileşimi üzerindeki etkileri ile sentezlenme olasılığı değerlendirmişlerdir. Hemen hemen tüm katyonla ikame edilmiş preparatlar apatit fazını koruyabilirken, kristal boyutu ve kristalleşmedeki azalma görülmüştür. HA'nın altıgen sisteminin örgü parametreleri (a, c) de ikame katyonunun tipine ve miktarına göre etkilendiği bildirilmiştir. Zn^{2+} ve yüksek miktarlarda Mg^{2+} , whisker benzeri apatit oluşumunu önemli ölçüde inhibe ettiği ve sırasıyla altıgen prizma benzeri ve pul pul demetleri veya altıgen ve çok yönlü morfolojilerin bir karışımının oluşumunu desteklediği belirtilmiştir. Bununla birlikte, Sr^{2+} 'ın HAW oluşumu üzerinde minimum inhibitör etkisi gösterdiği çalışmalarında bildirilmiştir (Felekori vd., 2019).

Wang ve arkadaşları (2017) Çiçek benzeri silikon katkılı hidroksiapatit (Si-HA) nanotabakaların oluşumunu, temel olarak etilen diamin tetraasetik asit ($EDTA-Na_2$) ve setiltrimetil amonyum bromür (CTAB) kullanılarak hidrotermal işlem yoluyla sentezlemişlerdir. $EDTA-Na_2$ konsantrasyonu ve hidrotermal sıcaklığın Si-HA'ların kendi kendine oluşumu üzerindeki etkilerini, taramalı elektron mikroskopisi (SEM), transmisyon elektron mikroskobu (TEM), seçilimli elektron kırınımı (SEAD), Fourier dönüşümü kızılötesi spektrometresi (FTIR), X-ışını kırınımı (XRD) ve X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ile analiz etmişlerdir. Elde edilen tozu, silikon katkılı hidroksiapatit olarak tanımlamışlar ve silikatın, hidroksiapatit kristallerinin oluşumunda önemli bir rol oynadığını bildirmişlerdir (Wang vd., 2017).

Kang ve arkadaşları (2018) stearik asit ve kalsiyum-fosfat bileşikleri içeren bir çözeltiden Mg-Gd-Nd-Zn-Zr substrat üzerine bir süperhidrofobik hidroksiapatit kaplamanın bırakılması için yeni tek aşamalı hidrotermal yöntem geliştirilmiştir. Hazırlanan kaplamalar esas olarak hidroksiapatit ve kalsiyum stearattan yapılmıştır. Etanol ve deiyonize suyun hacim oranı 6: 4 olduğunda, hidroksiapatit kaplamanın maksimum temas açısı 152.8° ve kayma açısı $< 2^\circ$ olarak bulunmuştur. Potansiyodinamik polarizasyon çalışmaları ile süperhidrofobik hidroksiapatit kaplamaların Hank Dengeli Tuz Çözeltisi (HBSS) içindeki korozyon akımı yoğunluğunu dört dereceye kadar azalttığını kanıtlamışlardır. Ayrıca, hazırlanan kaplamaların mükemmel kan

uyumluluğu için değerlendirme kriterini karşılayarak hemolizin < %0.1'ini indüklediğini bildirmişlerdir. Bu yöntemin, biyomedikal magnezyum alaşımları uygulamalarında büyük değer taşıyabileceğini belirtmişlerdir (Kang vd., 2018).

Sivaperumal ve arkadaşları (2017) Hidroksiapatit / alümina nanokompozitinin doğrudan hidrotermal sentezi” isimli çalışmalarında Hidrotermal sentezin ürün homojenliği, çekirdeklenme, büyüme ve yaşlanma üzerinde kontrol gibi birçok avantaj sağladığını bildirmişlerdir. Bu avantajların, geleneksel ve geleneksel olmayan seramik sentez yöntemlerine göre parçacık kümelenmesinin, boyut bütünlüğünün ve morfolojisinin kontrolüne yol açtığını belirtmişlerdir. Mevcut çalışmalarında, sürekli karıştırma ile hidrotermal bir kaptaki Hidroksiapatit (HA) / alümina nanokompozitinin doğrudan sentezi için yeni bir prosedür incelenmiş, burada farklı konsantrasyonlarda alüminyum nitrat etkileri de araştırılmıştır. HA / alümina kompozitinin (altıgen HA ve monoklinik alümina fazları) karakteristik oluşumu için optimize edilmiş başlangıç materyal konsantrasyonu, X-ışını kırınımı (XRD) çalışması ile belirlenmiştir. HA / alümina kompozitinin boyut dağılımı, elektron mikroskopisi ile 100 nm olarak bulunmuşlar ve EDX ile, HA4'teki alümina konsantrasyonunun ~% 10 olduğunu ortaya koymuşlar, bunun da biyomedikal implantlar için daha uygun olduğundan bahsetmişlerdir. Ayrıca, MG 63 hücrelerine karşı sitotoksikite çalışmaları, HA4'ün daha yüksek konsantrasyonda (200 µg / ml) bile biyoyumlu olduğunu göstermiştir. Bu nedenle, HA / alümina bileşiğinin kalsiyum alüminat gibi herhangi bir ara madde oluşmadan doğrudan sentezi, HA bazlı biyomedikal implantların hazırlanması için yeni bir yaklaşım olarak kullanılabilir olduğunu bildirmişlerdir (Sivaperumal vd., 2017).

Yapay HA'nın düşük çekme mukavemeti, zayıf mekanik davranış ve nispeten yavaş biyolojik etkileşim nedeniyle sınırlı uygulamaları vardır. HA yapısı farklı değişkenlere uyum sağlayabilir ve bu nedenle kolayca kemik benzer malzemeleri taklit ederek mineralleri kabul edebilir (Huang vd., 2015). HA yapısının bu özelliği sayesinde, hidroksiapatit yapısının özelliklerinin geliştirilmesi ve özel uygulamalar için çalışmalar yapılmaktadır (Alshemary vd., 2015; Aryal vd., 2015; Badea vd., 2016; Bakhsheshi-Rad vd., 2014; Bellucci vd., 2015; Dubnika ve Zalite, 2014; Geng vd., 2017; Huang vd., 2015; Janković vd., 2015; Koizhaiganova vd., 2015; Kulanthaivel vd., 2015, 2016; Mishra vd., 2014; Querido vd., 2016; Radovanović vd., 2014; Shanmugam ve Gopal, 2014; Silva vd., 2015; Strakowska vd., 2016; Xuan vd., 2015; Yan vd., 2015). Tek bir moleküler yapıya sahip olan grafen yeni araştırmaların ilgi odağı olmuştur. Son zamanlarda yayınlanan bir çok araştırma göstermektedir ki grafen hakkında ortaya çıkacak birçok yeni temel özellik olacaktır. Araştırmalar olası birçok uygulama için malzemenin geçmişteki çalışmalarını geliştirmiş ve halende geliştirmeye devam etmektedir. Daha önce de bahsedildiği gibi doğal kemik dokusunun önemli bir bileşeni olan Hidroksiapatit, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, mükemmel bir biyolojik uyumluluk ile karakterize edilir; Bunun sonucunda yaygın olarak, kemik ve doku mühendisliğinde çeşitli biçimlerde ve şekillerde kullanılmaktadır. Bununla birlikte,

hidroksiapatitin (düşük tokluk: 0,8-1,2 MPa) mekanik özellikleri ve düşük eğilme mukavemeti (<140 MPa) kemik sistemlerinin çeşitli bölgelerindeki rejenerasyonu özellikle mekanik gerilim altında kullanımını önemli ölçüde sınırlamaktadır. Grafen bileşikleri veya bunun HA ile kompozit türevlerinin birçok yöntem ile yapılan çalışmaları mevcuttur. Hidroksiapatit için grafen nano dolgu maddeleri olarak kullanıldığında, beklendiği gibi grafen türevlerinin farklı formlarda farklı etkileri meydana gelmektedir. Bir çalışmada, Liu ve arkadaşları (2016) saf HA kompozite göre HA-ağırlıkça %1 indirgenmiş grafen oksit karışımında sertlikte (%25.8), elastikiyet modülüne (%47.6) ve kırılma dayanıklılığı (%203) önemli bir artış gözlemlenmiştir. Yeni kompozit insan osteoblast hücrelerinin çoğalmasını ve alkalik fosfataz ifade seviyesini geliştirmiştir. Aynı zamanda, mekanik özelliklerini geliştirmek için karbon nanotüpler de HA takviye elemanı olarak kullanılmıştır. Ancak yüksek mekanik özellikler elde edilmiş olmasına rağmen, bağlı metal katalizör varlığında, bu takviye, genellikle HA'nın biyolojik özelliklerini zayıflamasına veya komşu doku üzerinde olumsuz etkilere sebep olabilir. Genel fikir nano dolgu malzemesi olarak grafen nano tabaka kullanılması sadece HA'nın mekanik özelliklerini arttırmak amacıyla değil aynı zamanda biyoyoumluluğunu da korumak amacıyla. Ayrıca grafen kullanımının kırılma malzemelerde karbon nanotüplere göre daha fazla sertleşme etkisi gösterdiği düşünülmektedir. Üretimi bazı metal katalizör parçacıkları ile ilişkili olan karbon nanotüpten farklı olarak, grafenin, nispeten daha saf yolla sentezlenebildiğinden çok daha az sitotoksikite göstermesi beklenmektedir (Janković vd., 2015a; Janković vd., 2015b). Son zamanlarda yayınlanan raporlarda, insan osteoblastlar hücrelerine karşı düşük toksisite, mükemmel antibakteriyel özellikleri ve apatit mineralizasyonu başlatmak için potansiyelleri de dahil olmak üzere Grafen bazlı kompozitlerin kalitelerini tartışmaktadır (Janković vd., 2015a). Bu çalışmaların yanında Grafen katkılı kompozitlerin korozif özellikleri bazı çalışmalarda anlaşılma çalışılmış (Gao vd., 2015; Janković vd., 2015) *In vitro* ve *In vivo* çalışmaları da incelenmeye başlanmıştır (Olteanu vd., 2015; Wu vd., 2015). Grafen katkılı Hidroksiapatit kaplamalar, birçok özelliği halen araştırılan ve birçok çalışmada yeni fikirler sunabilecek, yeni nesil biyomalzemeler için oldukça gelecek vadeden kaplamalardır.

Bu doktora çalışmasında literatürden farklı olarak Plazma Elektrolitik Oksidasyon yöntemi ve Hidrotermal yöntemleri kullanılarak iki ayrı titanyum alaşımı yüzeylerinde HA/GNS kaplamaları üretmek ve bu iki kaplama yönteminin ve iki ayrı titanyum alaşımının karakteristik özelliklerinin belirlenerek birbiriyle kıyaslanmasıdır. Ayrıca PEO yönteminde farklı frekanslar ve farklı grafen katkı oranları kullanılarak, hidrotermal yöntemde ise farklı grafen katkı oranları kullanılarak titanyum ve alaşımlarının yüzeylerinde doğrudan grafen katkılı hidroksiapatit esaslı kaplamalar yapılacaktır. Bu sayede yüzey özelliklerinin, son yılların en gözde malzemelerinden olan ve üstün mekanik ve kimyasal özellikler sergileyen grafen katkısıyla birlikte büyük oranda geliştirilmesi ve canlı vücudunda kullanılacak şekilde implant malzemeler üretilmesi amaçlanmaktadır. Bu sayede biyomedikal alanda gelişmiş yüzey kaplamaların oluşturulması ve ülkemizin sağlık alanında

yurtdışına bağımlılığının azaltılarak yurtdışına ihracat yapacak seviyelere gelmesi ve TÜBİTAK'ın öncelikli alanlar listesinde bulunan biyoteknoloji ve malzeme alanına yeni katkıların yapılması amaçlanmaktadır.



3. MATERYAL VE METOT

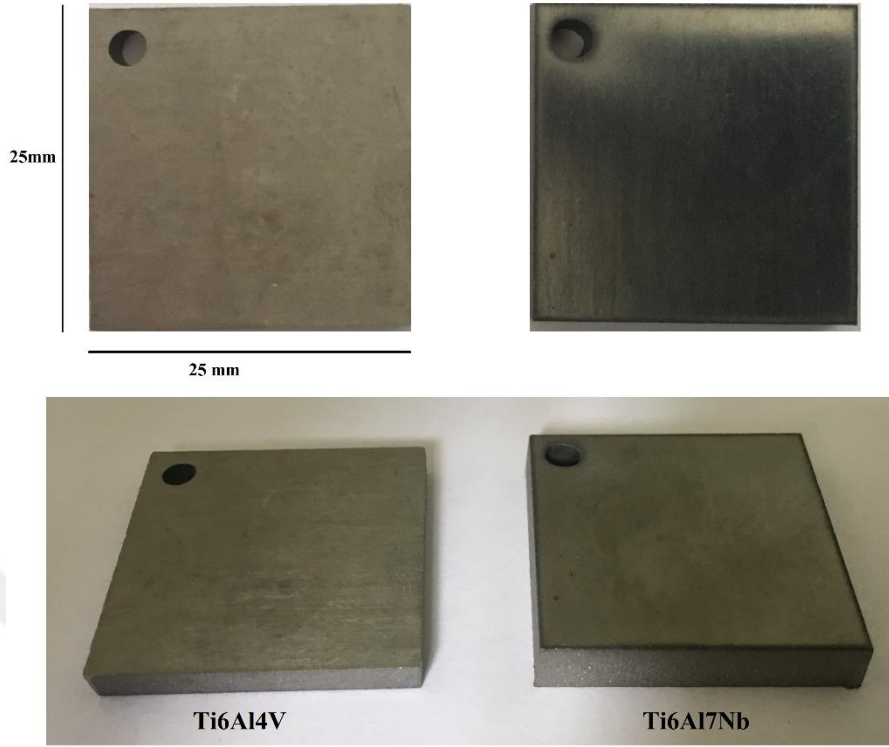
Bu doktora tez çalışmasında Hidrotermal yöntemi (HT) ve Plazma Elektrolitik Oksidasyon (PEO) yöntemi kullanılarak Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımları üzerinde Hidroksiapatit/Grafen Nano Sheet kompozitleri üretilti.

3.1. Kullanılan Malzemeler ve Kimyasallar

Bu çalışmada, Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımları FYTRONİX firmasından 500x500x3 ve 500x500x4.1 mm³ boyutlarında ticari olarak temin edildi. Bu alaşımlara ait kimyasal kompozisyon Tablo 3.1.'de verilmiştir. Plaka halinde temin edilen Ti6Al4V ve Ti6AL7Nb altlık numuneler 25x25x3 mm³ ve 25x25x4,1 mm³ boyutlarında Tolka Sujeti firmasında su jeti makinası ile kesildi. Kesilen numuneler Şekil 3.1 de verilmiştir. Kesilmiş numunelerin yüzeyinde oluşan doğal oksit tabakasının giderilmesi için Struers marka Labopol-1 cihazıyla (Şekil 3.1), (240-1200) zımpara kâğıdı ile parlatılmış, sırasıyla aseton / etanol ve deiyonize su ile ultrasonik olarak temizlenmiştir. Ti6Al4V ve Ti6AL7Nb altlık numune yüzeyinde hidrotermal yöntemle HA sentezi için; citric acid (HOC(COOH)(CH₂COOH)₂), derişik sülfürik asit (H₂SO₄,% 98), hidrojenperoksit (H₂O₂,% 30 Aq), kalsiyum nitrat tetrahidrat (Ca (NO₃)₂.4H₂O), di-amonyum hidrojen fosfat ((NH₄)₂HPO₄) ve amonyum hidroksit (NH₄OH 28% aq.) ve PEO yöntemi için kalsiyum hidroksit Ca(OH)₂, Sodyum fosfat tribasik dodekahidrat (Na₃PO₄.12H₂O) ve sodyum dodesil sülfat (CH₃(CH₂)₁₁OSO₃Na) Sigma-Aldrich 'den ticari olarak temin edilmiştir. GNS sentezi için ise Awadallah Tekniği (Awadallah vd., 2017) kullanılmıştır. Kimyasalların tümü analitik derecede ve daha fazla saflaştırılma işlemi uygulanmadan kullanıldı.

Tablo 3.1. Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımının kimyasal kompozisyonu

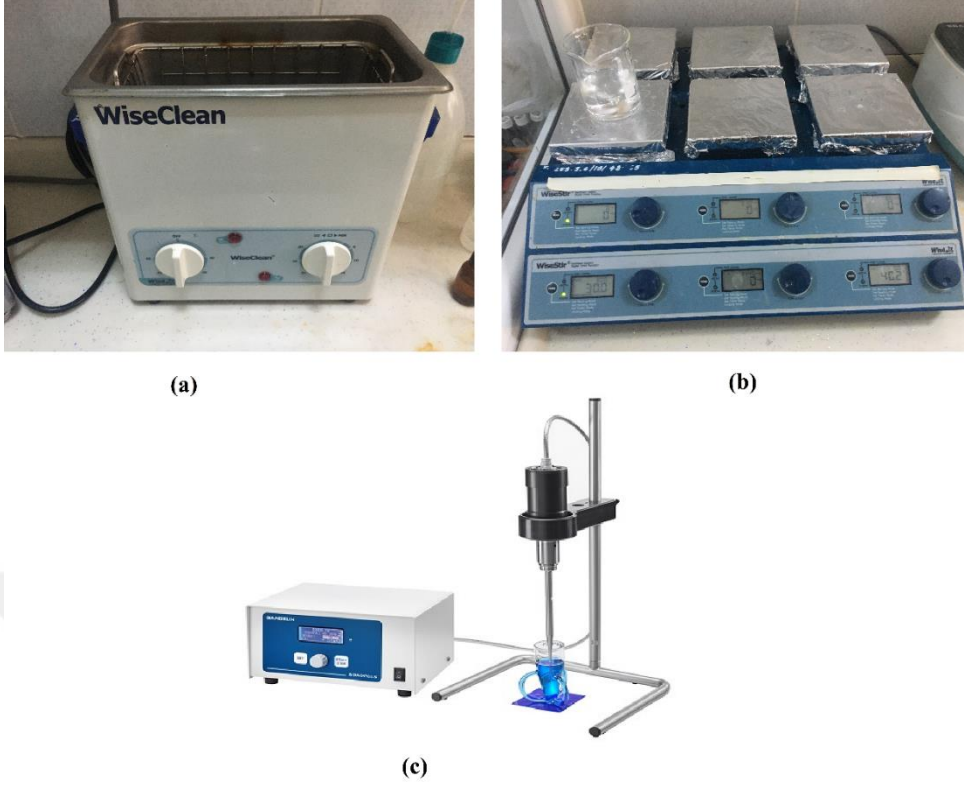
Element	Al	V	Nb	Fe	N	O	C	Ti
Bileşim %								
Ti6Al4V	6	4	0	0.1	0.01	0.15	0.03	Bal.
Ti6Al7Nb	6.12	0	7.07	0.12	0.01	0.18	0.02	Bal.



Şekil 3.1. Kaplama öncesi kesilen Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb altlık numuneler

3.2. Hidrotermal Yöntemle Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb Alaşımlarının HA/GNS kaplanması

HA-GNS hibrit kompozit yapı, numune yüzeylerinde hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlendi. Hidrotermal sentezden öncesi, Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb numuneler piranha çözeltisi ($H_2SO_4:H_2O_2 = 7:3$, hacim oranı) içerisinde, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 30 dakika süreyle ultrasonik olarak wiseclean marka cihazla (Şekil 3.2.(a)) dağlandı. Hidrotermal sentezi için Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb numuneler, teflon bir reaksiyon kabının ortasına dikey olarak sabitlendi. $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0.20M) ve kenetleyici reaktifi citric acid ($HOC(COOH)(CH_2COOH)_2$), 25 mL deiyonize su içerisinde hazırlanırken, $(NH_4)_2HPO_4$ (0.12M), 25 mL deiyonize su içinde ayrı ayrı hazırlandı. Ayrıca grafen, koyu kahverengi homojen dağılmış bir çözelti elde etmek için 1 saat boyunca ultrasonik homojenizatörler (Sonopuls, Bandelin) (Şekil 3.2.c) kullanılarak ağırlıkça% 0, 1, 3, 5 ve 7 oranıyla 10 mL deiyonize su içerisinde çözdürüldü. Her birinin pH'ı 10 yükseltildikten sonra çözeltiler karıştırıldı ve homojen bir dispersiyon elde etmek için manyetik karıştırıcıyla 60 dakika, 1000 rpm (SMHS-6, Wisestir) (Şekil 3.2.(b)) karıştırıldı. Uygulamada kullanılan karıştırıcı cihazlar Şekil 3.2.'de verilmiştir.

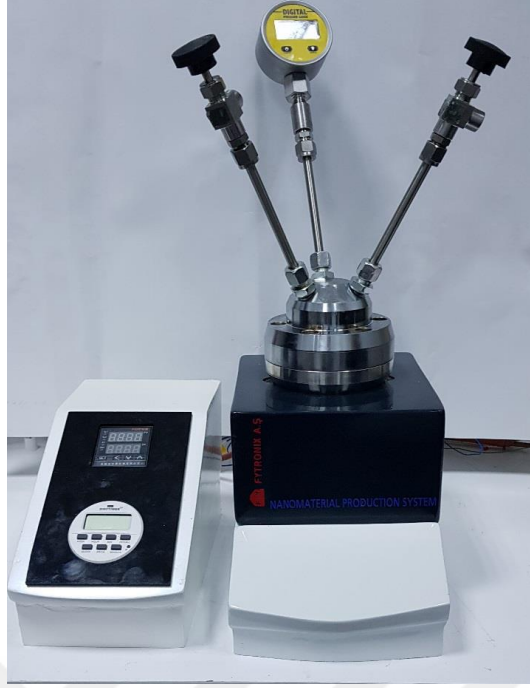


Şekil 3.2. Uygulamada kullanılan karıştırma cihazları a) Ultrasonik karıştırıcı b) Manyetik karıştırıcı c) Ultrasonik homojenizer

Nihai süspansiyonlar, hidrotermal reaksiyon için 60 mL Teflon astarlı bir otoklava (100 ml PTFE, Fytronix) aktarıldı. Hidrotermal reaksiyon için Fytronix hidrotermal sistemi (Fytronix FYHT-8000) kullanılmıştır. Şekil 3.3 de hidrotermal reaksiyon kabı gösterilmiştir. Hidrotermal reaksiyonlar 24 saat 200 °C'de gerçekleştirildi. Kaplama parametreleri Tablo 3.2.'de verilmiştir. Hidrotermal işlemi Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Nano Malzemeler Laboratuvarı'nda gerçekleştirildi.

Tablo 3.2. Hidrotermal yöntem sırasında kullanılan parametreler

Kaplama Parametreleri	
Altlık Malzeme	Ti6Al4V, Ti6Al7Nb
Kaplama Süresi (Saat)	24
Sıcaklık (C°)	200
Katkı oranı (ağ%)	Katkısız, 1, 3, 5,7

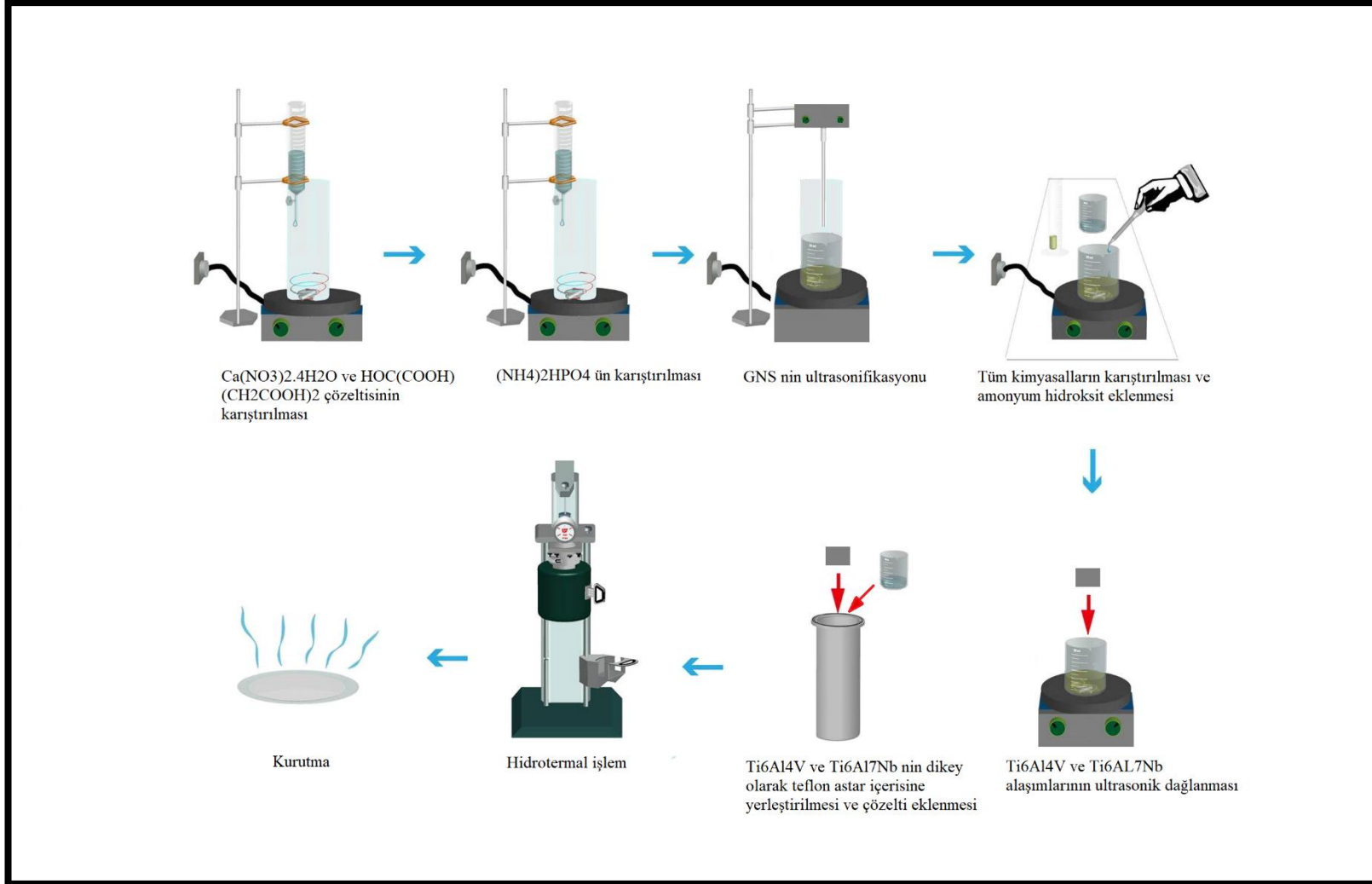


Şekil 3.3. Hidrotermal işlemin yapıldığı hidrotermal reaksiyon kabı

Son olarak, numuneler daha fazla karakterizasyondan önce bir vakum fırınında 50 mbar basınç altında 80 ° C'de 24 saat (HT600, Fytronix) kurutuldu (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Hidrotermal yöntemle kaplanan numunelerin kurutulduğu vakum fırını



Şekil 3.5. Hidrotermal sentez aşamasın şematik gösterimi

3.3. Plazma Elektrolitik Oksidasyon Yöntemi ile Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb Alaşımlarının HA/GNS kaplanması

Daha önce metalografik olarak yüzeyleri doğal oksit tabakasından arındırılan Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımlarının yüzeylerinde TiO₂-HA/GNS kaplamaları elde etmek için plazma elektrolitik oksidasyon yöntemi kullanıldı. PEO işlemi için katot görevi gören 2 litrelik paslanmaz çelik tankta 2 g/L Ca (OH)₂, 12 g / L Na₃PO₄·12H₂O ve 0.5 ml SDS den oluşan bir alkalın elektrolit (pH = 12.00) kullanıldı. Ca (OH)₂ ve Na₃PO₄·12H₂O ile hazırlanan alkalın çözelti 1 saat 800 d/dk hızla manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. GNS ise ağı. %0.5, %1 ve %1.5 olacak şekilde 50 ml lik çözelti içerisine SDS katılarak 3 farklı katkı oranında ultrasonik homojenizerle 1 saat karıştırıldı. Hazırlanan bu çözeltiler 2 litrelik paslanmaz çelik tanka alındı (Şekil 3.6.). Paslanmaz çelik tankta çözeltinin 25-30 °C lik bir sıcaklık ve düzgün bir bileşim elde etmek için mekanik bir karıştırıcı ile PEO işlemi boyunca 150 d/dk hızla karıştırıldı (Şekil 3.7.). Numuneler, banyonun üstünden alüminyum bir tel ile temas ettirilerek güç kaynağına anodik olarak bağlandı ve elektrolit içerisine daldırıldı (Şekil 3.6.). PEO işlemi, ön araştırmanın ardından,% 10 görev döngüsü ve 3 farklı frekans ile bipolar PEO modu seçilerek bir AC güç kaynağı (Faraday Electronic LTD.) ile gerçekleştirildi (Şekil 3.8. (a) ve (c)). PEO işlemleri, 10 dakika boyunca gerçekleştirildi. PEO işlem parametreleri Tablo 3.3.'de verilmektedir. PEO işleminden sonra, kaplanmış numuneler deiyonize su ile durulandı ve soğuk hava altında kurutuldu. Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımlarının PEO yöntemi ile kaplanma işlemi Atatürk Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği laboratuvarlarında gerçekleştirildi.

Tablo 3.3. PEO işlemi sırasında kullanılan işlem parametreleri

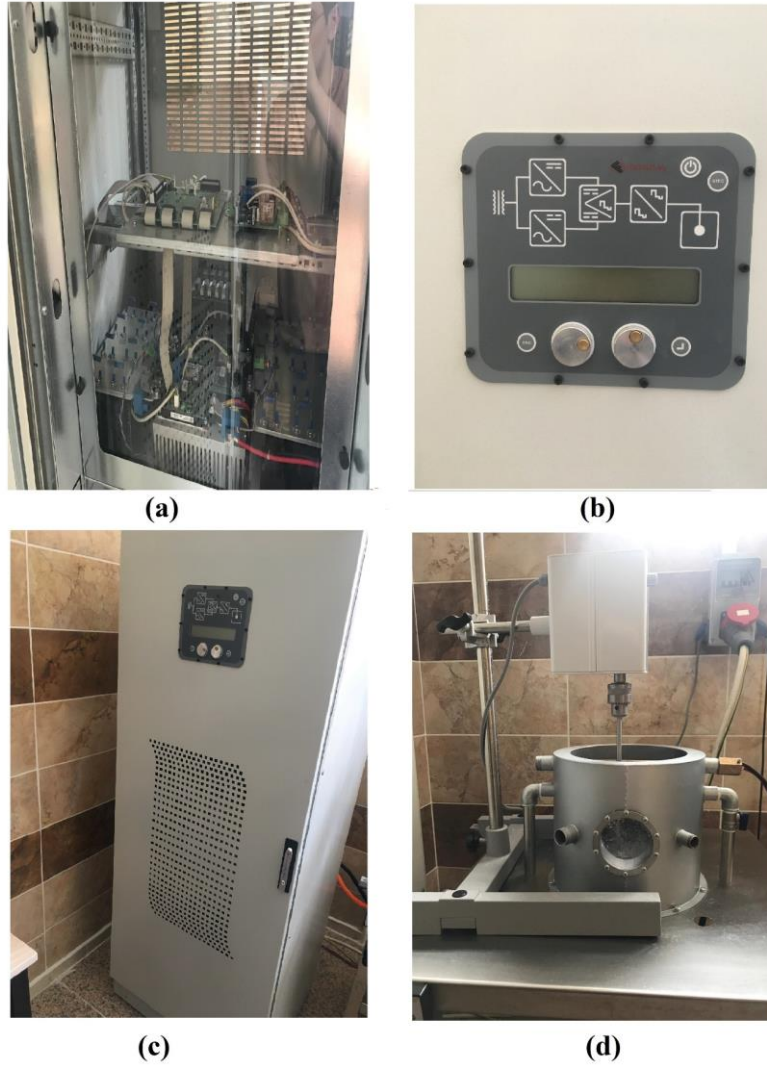
Kaplama Parametreleri	
Altlık Malzeme	Ti6Al4V, Ti6Al7Nb
Frekans (Hz)	1000, 1500 ve 2000
Görev Döngüsü (%)	10
Pozitif Voltaj (+V)	500
Negatif Voltaj (-V)	100
İşlem Süresi (dk)	10
Karıştırma Hızı (d/dk)	150
Katkı oranı (ağı%)	Katkısız, 0.5, 1, 1.5



Şekil 3.6. PEO işleminde kullanılan paslanmaz çelik tank ve iletken numune tutucu



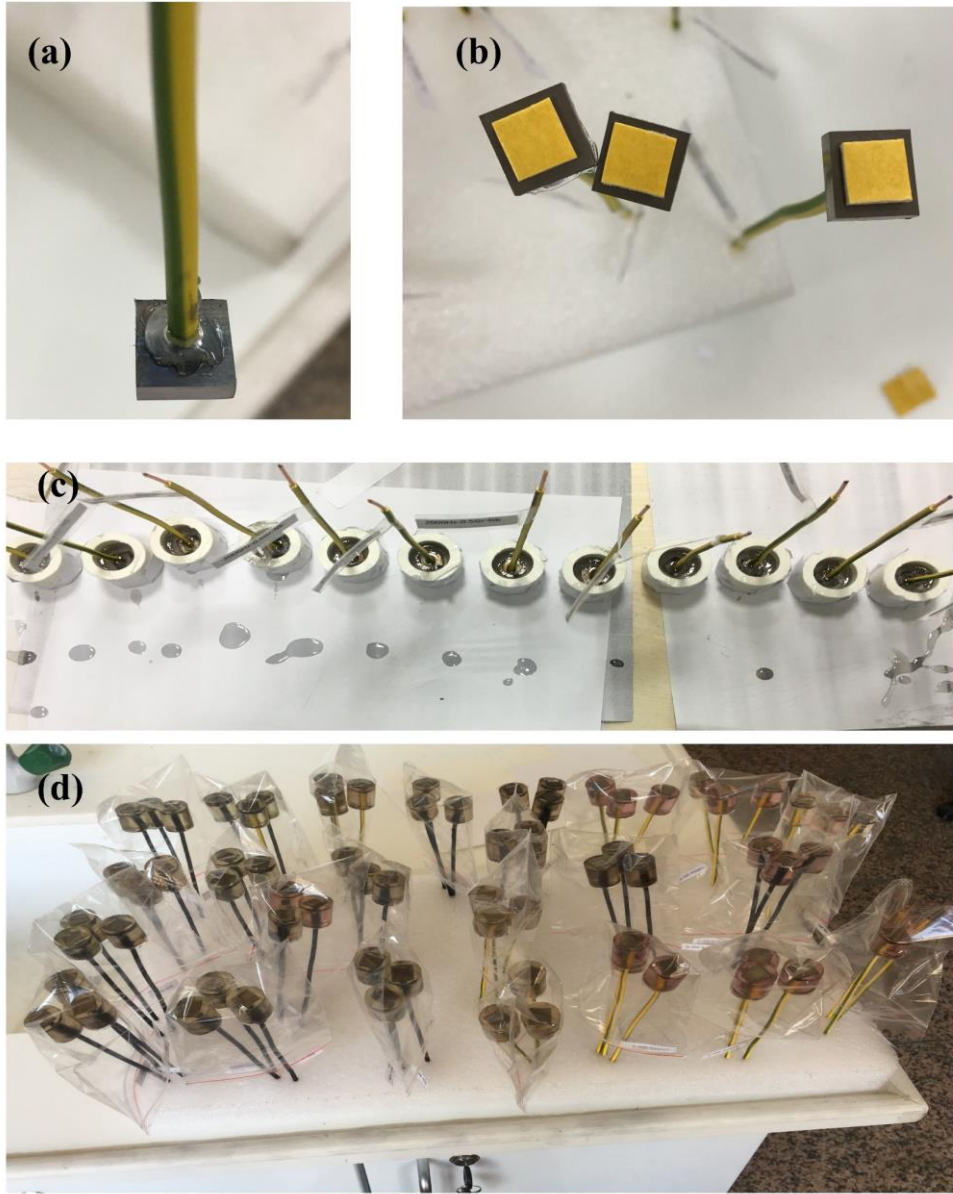
Şekil 3.7. Paslanmaz çelik tankın karıştırılmasında ve soğutulmasında kullanılan mekanik karıştırıcı



Şekil 3.8. PEO ünitesi a) AC güç kaynağı iç sistem b) kontrol ünitesi c) AC güç kaynağı d) paslanmaz çelik tank

3.4. *In-Vitro* Korozyon Testleri

Korozyon testleri Atatürk Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü korozyon laboratuvarında gerçekleştirildi. *In-vitro* korozyon testleri öncesi numuneler 4 parçaya bölündü ve her bir parça korozyon testleri için kaplanmamış arka yüzeylerinden 2 mm delinerek iletken bir bakır tel ile temas sağlandı (Şekil 3.9.(a)). Daha sonra numunelerin korozyon deneylerinde standart bir yüzey alanı olacak şekilde maskelenerek bakalit içerisine alındı (Şekil 3.9. (b),(c),(d)). Her numune grubu için 3 adet korozyon testi yapılarak deneylerin doğruluğu kanıtlandı.



Şekil 3.9. Korozyon öncesi numunelerin hazırlanması a) Bakır tel ile kontaklama b) standart yüzey alanı için maskeleme c) numunelerin maskelenmesi d) korozyon deneyi için hazırlanmış numuneler

In-vitro korozyon testleri, bir potansiyostat / galvanostat (Gamry, PCI14 / 750) ekipmanı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Testlerde standart üç elektrot tekniği kullanılmıştır. Doymuş bir gümüş / gümüş klorür elektrodu (Ag / AgCl), platin (Pt) teli ve kaplanmış örnekler, sırasıyla referans, karşı ve çalışan elektrotlar olarak kullanıldı (Şekil 3.10.).



Şekil 3.10. Potansiyostat / galvanostat (Gamry, PCI14 / 750) ekipmanı korozyon hücresi

Kaplanmış numunelerin elektrokimyasal araştırmaları, simüle edilmiş vücut sıvısında (SBF) 37 ° C'de (± 0.5 ° C) standart potansiyodinamik tarama (PDS) prosedürü (ISO-F2129, 2017) kullanılarak gerçekleştirildi. SBF, literatürde tarif edildiği gibi ISO / FDIS 23317 standardına göre hazırlanmıştır (ISO/FDIS 23317, 2007). İlk olarak, kaplanmış örneklerin kararlı durum potansiyeline ulaşana kadar açık devre potansiyelleri (E_{ocp}), SBF içerisindeki PDS testlerinden önce ölçülmüştür. Daha sonra polarizasyon taraması -300 mV ve E_{ocp} arasındaki katodik üst potansiyelden $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ oranında başlatıldı ve örnekler belirtilen bir anodik potansiyele ($> 1200 \text{ mV}$) ulaştığında tarama durduruldu. Örneklerin aşınmış yüzey alanı yaklaşık 0.64 cm^2 idi ve bu nedenle tüm veriler yüzey alanına göre normalleştirildi. PDS testlerinden sonra korozyona uğramış yüzeylerden çıkarılan korozyon ürünleri için örnekler ultrasonik olarak (Sonorex Digitec, Bandelin) temizlendi. Kaplanmış numunelerin korozyon oranları ASTM G102'ye göre Echem Analyst yazılımı kullanılarak karşılaştırıldı (G102, 2015).

3.4.1. Yapay Vücut Sıvısının (SBF) Üretilmesi

Vücut içerisinde kullanılacak ve/veya vücut sıvısıyla temasta olacak biyomalzemelerin biyoaktivitesinin ve korozyon şartlarının in vitro şartlarda kontrol edilebilmesi için en uygun yöntem insan hücre dışı sıvılarıyla benzer inorganik iyon konsantrasyonlarına sahip hücre içermeyen yapay vücut sıvısının kullanılmasıdır. ISO/FDIS 23317 standartlarında yaptıkları SBF veya Kokubo solüsyonu olarak da bilinen solüsyonun tüm reçetesini vermiştir (ISO/FDIS 23317, 2007; Kokubo ve Takadama, 2006). Bu çalışmada laboratuvarında üretmiş olduğumuz SBF tamamıyla Kokubo'nun yapmış olduğu ve bilim dünyası tarafından gerçek vücut sıvısına en yakın

olarak kabul edilen solüsyonun aynısıdır. Tablo 3.4.'de yapay vücut sıvısının ve insan kan plazmasının sahip oldukları iyon konsantrasyonları görülmektedir.

Tablo 3.4. SBF ve insan kan plazmasının iyon konsantrasyonlarının karşılaştırılması (Kokubo ve Takadama, 2006)

İyon	SBF(mmol/dm ³)	İnsan Kan Plazması (mmol/dm ³)
Na ⁺	142,0	142,0
K ⁺	5,0	5,0
Mg ²⁺	1,5	1,5
Ca ²⁺	2,5	2,5
Cl ⁻	147,8	103,0
HCO ₃ ⁻	4,2	27,0
HPO ₄ ²⁻	1,0	1,0
SO ₄ ²⁻	0,5	0,5

Simüle vücut sıvısı (SBF) ve apatit oluşturma yeteneği testi prosedürü hazırlama tarifi için kullanılacak olan kimyasallar aşağıda verilmiştir.

Bu toz reaktif sınıfı kimyasalları bir desikatör içinde stoklanarak saklanmalıdır. İyon değiştirilmiş ve damıtılmış su SBF'nin hazırlanması için kullanılmıştır:

- (1) sodyum klorür (NaCl),
- (2) sodyum hidrojen karbonat (NaHCO₃),
- (3) potasyum klorür (KCl),
- (4) di-potasyum hidrojen fosfat trihidrat (K₂HPO₄.3H₂O),
- (5) magnezyum klorür heksahidrat (MgCl₂.6H₂O),
- (6) 1M (mol /L) Hidroklorik Asit, 1M-HCl
- (7) kalsiyum klorür (CaCl₂),
- (8) sodyum sülfat (Na₂SO₄),
- (9) Tris-hidroksimetil aminometan: ((HOCH₂)₃CNH₂) (Tris),
- (10) 1M (mol / l) Hidroklorik Asit, 1M-HCl,
- (11) pH standart çözeltisi, (pH 4, 7 ve 9).

SBF, apatite göre aşırı doymuş olduğundan, uygun olmayan bir hazırlama yöntemi, apatitin çözeltide çökmesine yol açabilir(Kokubo ve Takadama, 2006). Hazırlama çözeltisinin renksiz ve şeffaf olduğundan ve şişenin yüzeyinde tortu olmadığından emin olundu. Herhangi bir çökme meydana gelmesi durumunda, SBF hazırlamayı işlemi durdurularak, SBF'yi tekrar hazırlandı. 1000 ml SBF hazırlamak için 1000 ml plastik behere bir karıştırma çubuğu ile 700 ml iyon değiştirilmiş ve damıtılmış su koyuldu. Manyetik karıştırıcıya yerleştirilen beher plastik bir örtü ile örtüldü.

Beher içindeki su karıştırma sırasında 36.5 ± 1.5 C'ye ısıtıldı. Sadece yukarıda verilen reaktiflerden sadece ilk 8 reaktif 36.5 ± 1.5 °C'de çözelti içerisinde verilen sırayla çözündürüldü. Çözündürme işlemi sırasında aşağıdaki hususlara dikkat edilmesi gerektiği Tadashi Kokubo tarafından belirtilmiştir:

(a) SBF'nin hazırlanmasında cam kaplardan kaçınılmalıdır, ancak bir cam kabın yüzeyinde veya çiziklerin kenarında apatit çekirdeklenmesi indüklenebileceğinden pürüzsüz yüzeyli ve çiziksiz plastik bir kap tavsiye edilir. Kapta çizikler varsa, yenisiyle değiştirin.

(b) Asla birkaç reaktif aynı anda çözmezin. Bir reaktif yalnızca bir öncekinin (varsa) tamamen çözülmesinden sonra çözün. (c) Apatitin çökeltmesi üzerinde büyük etkisi olan reaktif CaCl_2 genellikle granül formda olduğundan ve bir seferde granül üzerinde çözünmesi çok zaman aldığından, bir sonrakinin çözülmesine başlamadan önce tamamen çözündürülür.

(d) 1M-HCl ile yıkadıktan sonra silindir ile 1M-HCl hacmini ölçün.

(e) KCl, $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CaCl_2 , Na_2SO_4 gibi higroskopik reaktifleri mümkün olduğunca kısa bir sürede ölçün (Kokubo ve Takadama, 2006).

9. (Tris) ve 10. (az miktarda HCl) reaktifler, aşağıdaki pH ayarlama işleminde çözündürüldü:

Çözeltinin sıcaklığını 36.5 ± 1.5 °C'ye ayarlandı. Çözeltinin miktarı toplamda 900 ml olana kadar iyon değiştirilmiş ve damıtılmış su eklendi. pH metrenin elektrodunu çözeltiliye yerleştirildi. Tris'i çözmeden hemen önce, çözeltinin pH değeri 2.0 ± 1.0 olacak şekilde ayarlandı. Çözelti sıcaklığı 35 ila 38 °C, tercihen $36,5 \pm 0,5$ °C arasında olduğunda, renk değişikliği dikkatle dikkate alınarak Tris reaktifini çözelti içine az miktarda çözündürüldü. Az miktarda Tris ekledikten sonra ekleme işlemi bırakıldı ve Tris reaktifi tamamen çözülene ve pH sabit hale gelene kadar beklendi; daha sonra pH'ı kademeli olarak yükseltmek için daha fazla Tris eklendi. pH 7.30 ± 0.05 olduğunda, çözelti sıcaklığının 36.5 ± 0.5 °C'de tutulduğundan emin olundu. Çözelti 36.5 ± 0.5 °C'de olduğunda, pH'ı 7.45'e çıkarmak için daha fazla Tris eklendi. pH 7.45 ± 0.01 'e yükseldiğinde, Tris'i çözme işlemi bırakıldı, daha sonra pH'ı 7.40'ın altına düşmemesine dikkat ederek pH'ı 7.42 ± 0.01 'e düşürmek için şırınga ile 1M-HCl eklendi. pH 7.42 ± 0.01 'e düştükten sonra, pH'ı 7.45'e yükselene kadar kalan Tris azar azar çözündürüldü. Herhangi bir Tris kalması durumunda, 1M-HCl ve Tris dönüşümlü olarak çözeltiliye ilave edildi. pH değeri 7.42-7.45 aralığında tutularak tüm Tris miktarı çözülene kadar bu işlemi tekrarlandı. Tüm Tris miktarını çözdükten sonra, çözeltinin sıcaklığını 36.5 ± 0.2 °C'ye ayarlandı. Ve son olarak çözelti sıcaklığı artış veya düşüş hızının 0.1 °C / dakikadan az olması şartıyla tam olarak 36.5 °C'de 1M-HCl'yi 36.5 ± 0.2 °C'de $7,42 \pm 0,01$ 'lik bir pH'a yavaş yavaş eklenerek çözeltinin pH'ını 7.40'a ayarlandı. pH metrenin elektrodunu çözeltiliden çıkarıldı, iyon değiştirilmiş ve damıtılmış suyla durulandı. Beherden pH ayarlanmış çözelti 1000 ml'lik bir şişeye aktarıldı. Beher yüzeyini iyon değiştirilmiş ve damıtılmış su ile durulandı ve durulama suyu şişeye eklendi. İyon değiştirilmiş ve damıtılmış suyu 1000 ml çizgisine gelene kadar eklendi (tam

olarak ayarlanması gerekmez, çünkü soğuduktan sonra hacim küçülür), şişeye plastik bir film koyuldu ve bir kapak ile kapatıldı. Çözeltiyi şişeye alındıktan sonra, 20 °C'ye kadar soğutuldu. Bütün işlem adımları Tadashi Kokubo ve ISO/FDIS 23317 standardında anlatılan sıralamaya göre yapıldı(ISO/FDIS 23317, 2007; Kokubo ve Takadama, 2006).

3.5. Karakterizasyon

Bu bölümde hidrotermal yöntem ve PEO yöntemi ile yüzeyleri nHA/GNS hibrit kompozitleri ile kaplanan Ti6AL4V ve Ti6Al7Nb alaşımlarına uygulanan karakterizasyon işlemleri hakkında kısa teorik bilgi verilmiştir.

3.5.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Elektron mikroskopisi katıların karakterizasyonunda yapılarını, morfolojisini, kristal boyutunu ve dağılımını belirlemek için yaygın olarak tercih edilir. Bir elektron mikroskobu, optik mikroskopla benzer bir prensibe sahiptir. Elektron ışını, bir tungsten filamentı ısıtılarak üretilir ve yüksek vakumda manyetik alanlar tarafından odaklanır. Elektronların sayısız kısa dalga boyu çözünürlüğü 0,1 nm'ye kadar düşürür (Ece, 2012).

Taramalı elektron mikroskobunda (SEM), bir nanometre (nm) ila mikrometre (μm) ölçeğinde heterojen organik ve inorganik malzemeleri gözlemlemek ve karakterize etmek mümkündür. Ayrıca, çok çeşitli malzemelerin yüzeylerinin üç boyutlu görüntüleri alınabilir, bu nedenle bilim adamları için çok popüler bir tekniktir. SEM'in temel bileşenleri lens sistemi, elektron tabancası, elektron toplayıcı, görsel ve fotoğraf kayıt katot ışın tüpleri (CRT'ler) ve ilgili elektroniklerdir (Ece, 2012).

Taramalı elektron mikroskobu tekniklerinde, odaklanmış bir ışıdan gelen elektronlar malzemenin yüzeyi boyunca taranır. Daha sonra, katalizörler, polimerler ve kristaller gibi numunelerin yüzey topografisini vermek üzere numunenin yüzeyi tarafından yansıtılan ve yayılan ikincil elektronlar saptanır. Parçacık büyüklüğü, manyetik alanlar, kristal morfolojisi ve yüzey kusurlarını incelemek için yaygın bir yöntemdir. Geniş bir büyütme aralığı kullanılabilir, elde edilebilecek en iyi olan 2 nm civarındadır. Örneklerin bazen yüzeyde biriken yükü durdurmak için altın veya grafit ile kaplanması gerekir (Ece, 2012).

Elektron mikroskobunda, numuneyi oluşturan elemanlar karakteristik X-ışınları yayar. Bu elementler bir silikon-lityum detektörü kullanılarak ayrılır ve atom numarası ışınlanmış partikülden daha büyük olan elementlerin kalitatif ve kantitatif analizi için her sinyal toplanır, absorpsiyon için yükseltilir ve diğer etkiler için düzeltilir. Bu teknik, X-ışınlarının (EDS veya EDX) enerji dağılım analizi olarak bilinir (Ece, 2012).

Bu doktora çalışmasında, hidrotermal yöntem ve PEO yöntemi ile yüzeyleri HA/GNS kaplanan numunelerin yüzey morfolojileri, kırıklar, yüzey gözenekleri ve kimyasal bileşimler, Fırat Üniversitesi Bilimsel ve Teknoloji Araştırma Laboratuvarı bünyesinde bulunan enerji dağıtıcı spektroskopi (EDS, İnka System) ile donatılmış bir alan emisyonu tarama elektron mikroskobu (EVO 10, ZEISS) (Şekil 3.11.) kullanılarak incelendi ve ikincil elektronlarla, 15 kV altında kullanıldı.



Şekil 3.11. EDS sistemiyle donatılmış ZEISS marka EVO 10 taramalı elektron mikroskobu (URL-3)

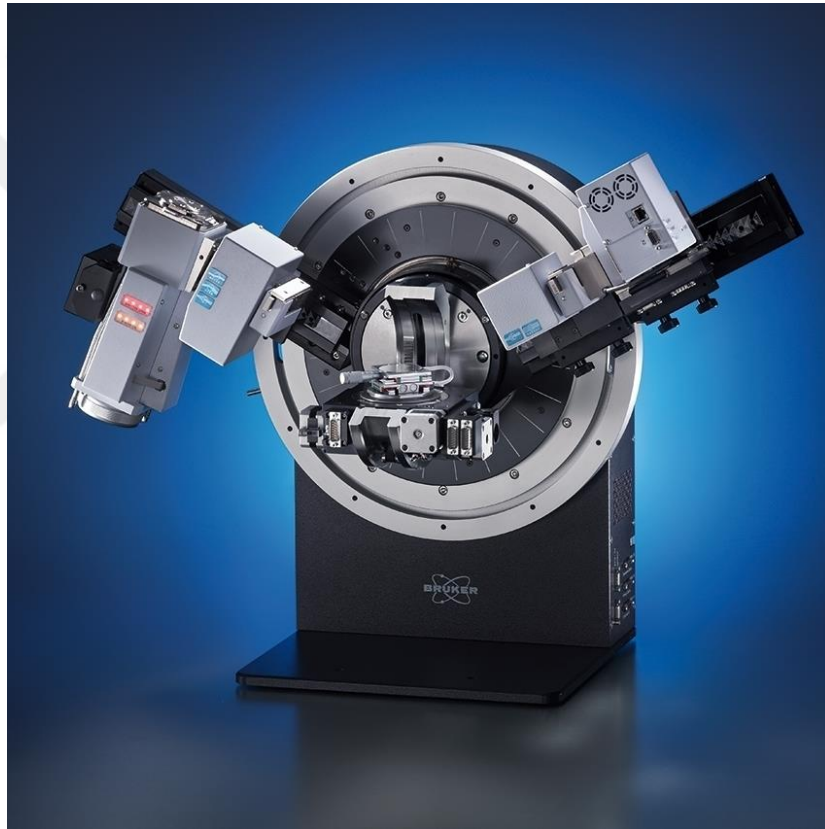
3.5.2. X Işınları Kırınım (XRD) Analizi

X ışınları alman fizik profesörü Wilhelm Konrad Roentgen tarafından 1895 yılında bulunmuş ve adlandırılmıştır. Baryum platin siyanür kristalinin üzerine katot ışınları gönderildiğinde kristalin bir ışın yaydığını ve bu ışınların katot tüpünden geçerek havada emilmediğini gözlemlemiştir. Wilhelm Konrad Roentgen, ortaya çıkan bu ışının yapısını tam olarak anlayamadığında adını bilinmeyen anlamına gelen X sembolü ile birlikte kullanarak X ışınları olarak tanımlamıştır.

Yoğun bir X-ışını demeti, düzenli bir atom gruplarından oluşan kristal yapıya çarptığı zaman genel bir saçılım oluşmaktadır. Bu saçılım yapan ışın dalgaları birbirlerini etkiler ve girişim yaparak birbirlerini yok etmektedirler. Ancak belli açılarda bu dalgalar bu dalgalar bir faz içinde birbirleriyle birleşerek daha yoğun bir dalga oluştururlar. Bu oluşu X ışınları kırınımı olarak bilinmektedir. Kırınımın olduğu yönler kristalin birim hücresinin boyutuna ve şekline bağlı olarak

değişmektedir. Kırınım şiddeti kristalin yapısal özellikleri tarafından belirlenmektedir. X-ışınları kırınım cihazlarının birçok kullanım alanı mevcuttur. Jeoloji, metal ve alaşım analizleri, seramik ve çimento sanayii, ince film kompozisyonu, polimerlerin analizi, ilaç endüstrisinde ve arkeoloji gibi alanlarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Yaman, 2018).

Sentezlenen kaplamaların faz oluşumları, Fırat Üniversitesi Bilimsel ve Teknoloji Araştırma Laboratuvarı bünyesinde bulunan X-Işını Kırınımı (Bruker D8 avans anot X-ışını difraktometresi) ile aşağıdaki koşullar altında analiz edildi: 40KV, 40mA, Cu-K α radyasyonu ($\lambda = 1.54066$), geliş açısı 0.5° ve tarama oranı $0,02^\circ / s'$ de $5-70^\circ$ aralığındadır. Şekil 3.12.'de kullanılan XRD cihazının gösterilmiştir.



Şekil 3.12. Deneysel çalışmalarda kullanılan Bruker D8 advance model XRD cihazı (URL-4)

3.5.3. ATR-IR Analizi

Katılarda, atomlar 10^{12} ila 10^{13} Hz frekanslarında titreşir. Grupları veya atom çiftlerini içeren titreşim modları, uygun frekanstaki radyasyonun emilmesiyle daha yüksek enerji durumlarına uyarılır. IR spektrumu, emilim yoğunluğunun grafiğidir. IR yönteminde, yük radyasyonunun frekansı çeşitlendirilir ve emilen ve iletilen radyasyonun miktarı elde edilir (West, 1985).

Katıların IR spektrumları genellikle çok sayıda tepe noktasından dolayı karmaşıktır. Her biri belirli bir titreşim geçişi gösterir. Moleküler numunelerle tüm piklerin tam olarak belirlenmesi mümkündür ve bazen moleküler olmayan numunelerle de mümkündür.

IR spektrumları çoğunlukla organik bileşiklerdeki spesifik fonksiyonel grupların belirlenmesi için kullanılmasına rağmen, inorganik katılarda, hidroksil grupları, sıkışmış su ve oksianyonlar (karbonat, sülfat, nitrat) gibi kovalent olarak bağlanmış bağlantılar yoğun IR zirveleri verebilir (West, 1985).

nHA / GNS kaplamaların fonksiyonel gruplarını karakterize etmek için, Fırat Üniversitesi Bilimsel ve Teknoloji Araştırma Laboratuvarı bünyesinde bulunan, zayıflatılmış toplam yansıma kızılötesi (ATR-IR) spektroskopisi, Thermo Scientific Nicolet iS 5 FT-IR Spektrometresi (Nicolet Instrument Corporation, Madison, WI) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kaplamaların ATR-IR spektrumları, tek yansıma yatay ATR aksesuarı kullanılarak bir FTIR spektrometresi ile kaydedildi. Tarama, sırasıyla 0.5 cm^{-1} spektral bir çözünürlükle $500\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gerçekleştirildi. Şekil 3.13.'de deneysel çalışmalarda kullanılan ATR-IR cihazı gösterilmiştir.



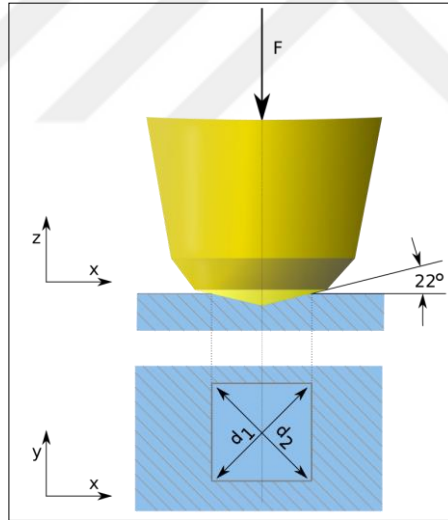
Şekil 3.13. Deneysel çalışmalarda kullanılan ATR-IR cihazı

3.5.4. Mikrosertlik Analizi

Vickers sertlik testi 1921'de malzemelerin sertliğini ölçmek için Brinell yöntemine alternatif olarak Robert L. Smith ve Vickers Ltd'den George E. Sandland tarafından geliştirilmiştir. Vickers testinin kullanımı genellikle diğer sertlik testlerinden daha kolaydır, çünkü gerekli

hesaplamalar batıcı uç boyutundan bağımsızdır ve uç sertlikten bağımsız olarak tüm malzemeler için kullanılabilir. Temel prensip, tüm yaygın sertlik ölçümlerinde olduğu gibi, bir malzemenin plastik deformasyona dayanma yeteneğini gözlemlemektir. Vickers testi tüm metaller için kullanılabilir ve sertlik testleri arasında en geniş ölçüğe sahip yöntemlerden biridir. Test tarafından verilen sertlik birimi, Vickers Piramit Numarası (HV) veya Elmas Piramit Sertliği (DPH) olarak bilinir. Sertlik sayısı paskal birimlerine dönüştürülebilir, ancak aynı birimleri kullanan basınçla karıştırılmamalıdır. Sertlik sayısı, kuvvetin normal alanı değil, ucun yüzey alanı üzerindeki yük tarafından belirlenir ve bu nedenle basınç değildir.

Ucun şekline, boyutuna bakılmaksızın geometrik olarak benzer izler üretebilmesi gerektiğine karar verilmiştir. İzlerin iyi tanımlanmış ölçüm noktalarına sahip olması gerekir; ve ucun kendinde deformasyona karşı yüksek direnc olmalıdır. Kare tabanlı piramit şeklindeki bir elmas bu koşulları karşılamıştır. Bir Brinell izinin ideal boyutunun top çapının $3/8$ olduğu tespit edilmiştir. Bir kirişin $3d/8$ 'in uçlarındaki daireye iki teğet 136° 'de kesiştiği için, bunu kullanılacak olan ucun düzlem yüzleri arasındaki açı olarak kullanılmasına karar verilmiştir. Bu, her bir yüzden normal olana ve her iki tarafta 22° normal olan yatay düzlemde bir açı verir (Şekil 3.14.).



Şekil 3.14. Vicker test şeması

Açı deneysel olarak değiştirilmiş ve homojen bir malzeme parçası üzerinde elde edilen sertlik değerinin yüke bakılmaksızın sabit kaldığı bulunmuştur (Vickers vd., 2015). Vickers sertlik deneyinde kare tabanlı piramit üzerinde zıt yüzeyleri arasında 136° tepe açılı elmas piramit batıcı uç, 15 saniye uygulanan F yükü altında malzemeye batırılır. Oluşan iz, taban köşegeni kare olan piramittir ve tepe açısı batıcı ucun tepe açısının aynıdır ($\sim 136^\circ$). Yük kaldırıldıktan sonra malzeme yüzeyinde kalan izin iki köşegeni (d_1 ve d_2) bir mikroskop yardımıyla ölçülür ve aritmetik olarak

ortalama d hesaplanır. Vickers sertlik değeri, kg olarak ifade edilen yükün mm² olarak ifade edilen izin alanına bölümüdür;

$$HV = \frac{2.F.\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{d^2} \quad (3.1)$$

Burada F uygulanan yük (kg), d ortalama köşegen genişliği (mm) ve θ piramit tepe açısıdır. Sonuç olarak;

$$HV = 1,8544 \frac{F}{d^2} \quad (3.2)$$

denklemleri elde edilir.

Vickers sertlik deneyi ASTM E-92-72, B.S. 427, DIN 50133 ve TS 207 standartlarında tanımlanmıştır ve Vickers sertlik değeri HV veya elmas piramit sertlik deneyi anlamına gelen DPH ile sembolize edilmiştir. Yumuşak malzemelerden (5 HV sertliğinde) sert malzemelere (1500 HV sertliğinde) geniş malzeme grubunda Vickers sertlik deneyinden yararlanır.

Vickers sertlik deneyinde piramit izin köşegenleri arasındaki oran uygulanan yükün değişimine rağmen sabit kalmaktadır. İlave olarak piramit batıcı uçla oluşturulan izler geometrik olarak birbirlerine benzediği için Vickers sertlik değeri, çok düşük yükler hariç, homojen malzemeler için hemen hemen deney yükünden bağımsızdır. Böylece geniş aralıkta yükü değiştirmek mümkündür (Chandler, 1999).

Vickers sertlik deneyinin yapılışı

Vickers sertlik deneyi, geniş çubuklardan saçlara kadar her ölçüde malzeme çeşidine uygulanabilir. Genel olarak sertliği ölçülecek numunenin alt ve üst yüzeyleri yük bindiği zaman numune hareket etmeyecek veya kaymayacak şekilde düz olmalıdır. Kalınlık olarak da piramit batıcı ucun, numunenin arka yüzeyinde herhangi bir çıkıntı meydana getirmeyecek derecede kalın olması yeterlidir. Köşegenlerin uçları tam olarak görülebilmesi için izin oluşturduğu yüzey parlatılmış olması gerekir.

Sertliği ölçülecek numune örs üzerine yerleştirilir ve batıcı ucun uç noktasına yaklaşıncaya kadar yükseltilir. Batıcı uca yük yavaş yavaş uygulanır ve sonra yük kaldırılır. Deneyden sonra Vickers sertlik değerini bulmak için kare şeklindeki izin köşegenlerini Vickers deney cihazına ekli metalurji mikroskobu yardımıyla ölçmek gerekir; numune üzerinde meydana getirilen izin görüntüsü mikroskop yardımıyla ölçme ekranına aktarılır. Ölçme ekranındaki hareketli iki cetvel yardımıyla köşegenlerin uzunlukları 0,001 mm hassaslıkla ölçülüp ortalaması alınır (Chandler, 1999).

Bu doktora çalışmasında yüzeyleri HA/GNS kaplanan Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb numunelerde yüzey sertliklerinin ölçülmesi oldukça önem taşımaktadır. Kaplamaların sertlikteki değişikliklerin

yanı sıra kaplama yoğunluğundaki artış ve yük altındaki çatlak mekanizmaları hakkında bir fikir verir. Kaplama malzemelerinde yaygın olarak kullanılan bir tekniktir(Ren, Zhao, Qi, Liu, ve Chen, 2020). Biyomedikal uygulamalarda kaplama sonrası yüzeylerin mekanik özellikleri hakkında kaplama sertliği, çatlak oluşum mekanizmaları ve kaplama yoğunluğu gibi bilgiler sayesinde önemli ölçüde bilgi edinilebilir. Bu çalışmada yüzey sertlikleri, 0.2Hv yüke sahip bir Shimadzu HMV-G mikro sertlik sistemi ile ölçülmüştür. Ölçümler Atatürk Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Deneyde kullanılan cihaz Şekil 3.15. 'de verilmiştir.



Şekil 3.15. Mikrosertlik ölçümleri için kullanılan sertlik cihazı

3.5.5. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Analizi

Mikroskopi, biyomedikal alanındaki morfolojik çalışmalar için en önemli araçtır. Geleneksel olarak, farklı cam ve lensler tarafından desteklenen ışığın iletimine dayanan optik mikroskopi, mikrometrik boyut ölçeğindeki morfolojik özelliklerin araştırılması için büyük ölçüde kullanılmıştır. Geçen yüzyıl boyunca, elektronların kırınım veya iletim mekanizmaları ile etkileşim mekanizmaları hakkında yeni keşifler, morfolojik araştırmanın ayrıca mikrometrik ve nanometrik boyut ölçeğinde morfo-yapısal detayların çözünürlük kalitesini önemli ölçüde artırabilen tarama ve iletim elektron mikroskopisinin (SEM ve TEM) geliştirilmesini desteklemiştir. Son on yıllarda, biyolojik sistemlerden yeni morfolojik, yapısal ve mekanik bilgi toplamak amacıyla, malzeme yüzeyini keşfetmek için yenilikçi lenslere, fotonlara veya elektronlara dayanan mikroskopi teknolojileri araştırılmıştır. Yaklaşık 20 yıl önce Binning, Quate ve Gerber grafit örnekleri üzerindeki atom ölçeğindeki kuvvetleri ölçebilen yeni bir tür mikroskop geliştirmiştir. Böylece mevcut tarama tünelleme mikroskobu (STM) ve Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) hakkında ilk

somut fikir ortaya çıkmıştır. Bu nedenle, atomik kuvvet mikroskobu, mikronlardan moleküler ölçeğe kadar organik ve biyolojik özellikleri araştırabilen, nanometrik ve atomik çözünürlükte malzeme yüzeylerini taramak için mikro ve / veya nano yapılandırılmış problemlerin kullanımına dayanan en yaygın teknolojilerden biri haline gelmiştir (Marrese vd., 2017).

Daha ilginç bir şekilde, AFM teknolojisindeki sürekli iyileştirmeler artık probun genişletilmiş yüzey alanları ile tek moleküllere kadar etkileşim kuvvetlerini ölçerek arayüz özelliklerini değerlendirmeyi mümkün kılmaktadır. Bu, esasen farklı koşullar altında (yani, sıvı mikroçevre, mikro yerçekimi, düşük sıcaklık) çok çeşitli analizleri (yani mekanik, kimyasal ve fonksiyonel özellikler) gerçekleştirme fırsatı nedeniyle farklı biyomedikal alanlarda potansiyel uygulama için dünya çapında bilim adamlarının ilgisini çekmektedir.

AFM teknolojisindeki son gelişmelerin ana avantajları kuşkusuz doku mühendisliği (TE) ve rejeneratif tıpta (RM) kullanımlarıyla ilgilidir. TE'nin ilk kapsamı, yaralı veya hasarlı dokuları geri onarabilen, koruyabilen ve geliştirebilen fonksiyonel yapılar veya iskeleler oluşturmaktır. Bu bağlamda, tekli hücreler ve hücre dışı matris arasındaki spesifik etkileşimlerin, doğal ve sentetik polimerlerden yapılmış mikro / nano yapılandırılmış yapı iskeleleriyle, çevreleyen biyolojik ortamın mikro ve nanometrik ölçekte uygulandığı özel uyaranlar altında araştırılması çok önemlidir (Marrese vd., 2017).

AFM tekniği ile birçok malzemenin yüzeyi 3 boyutlu olarak ve nano boyutlarda incelenebilmektedir. Özellikle biyomalzeme çalışmalarında kullanılan implant malzemelerin yüzey özelliklerinin incelenmesi oldukça önemlidir. Yüzey topografyası ve yüzey pürüzlülüğü implant malzemelerde doku-implant arasındaki osteointegrasyon özelliklerini etkilemektedir. Elde edilecek veriler bu doktora çalışmasında üretilen kaplamaların başarısı hakkında önemli fikirler vermektedir. Bu doktora çalışmasında yüzey morfolojik çalışmaları, yüzey pürüzlülüğünü ve yüzey alanını analiz etmek için Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM, Park Sistemi 100-E) kontakt modda kullanılarak gerçekleştirilmiştir. AFM analizleri Fırat Üniversitesi Bilimsel ve Teknoloji Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır. Şekil 3.16.'da AFM analizi için kullanılan cihazın resmi verilmiştir.



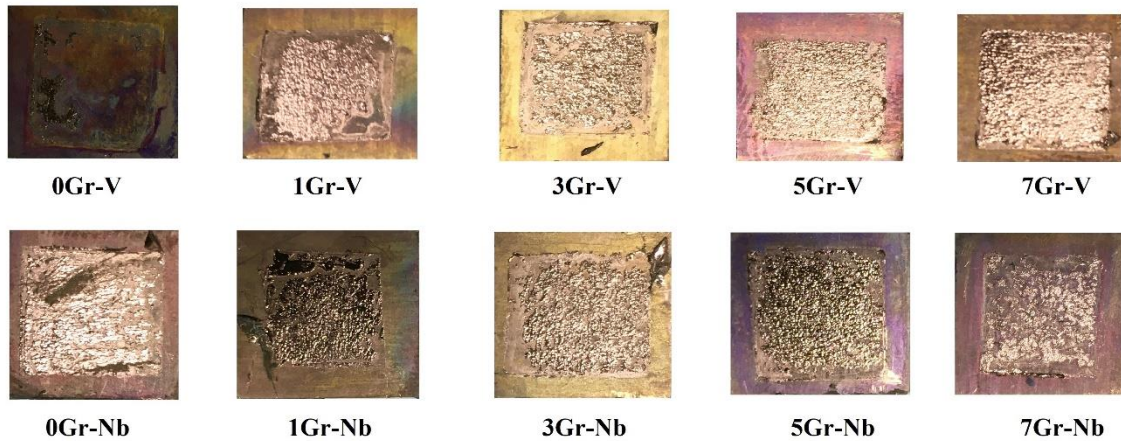
Şekil 3.16. AFM analiz cihazı

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde Hidrotermal yöntem ve PEO yöntemi ile Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb yüzeylerinde nHA ve GNS kompozitleri biriktirilen numunelerin karakterizasyonları incelenmiş ve literatür ile karşılaştırılarak analiz edilmiştir.

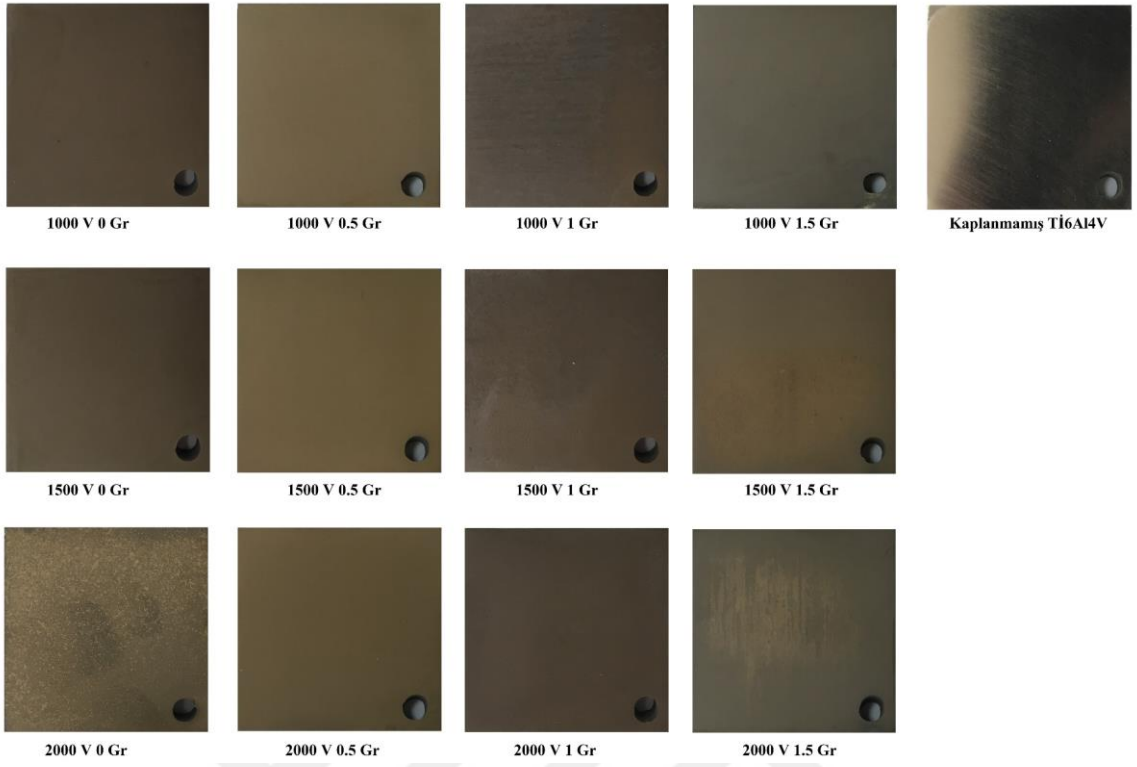
4.1. Makro İnceleme Sonuçları

Şekil 4.1. ve Şekil 4.2 ve Şekil 4.3 'de hidrotermal yöntemle ve PEO yöntemiyle Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb yüzeylerinde nHA ve GNS biriktirilen numunelerin makro görüntüleri verilmiştir. Numunelerde GNS katkısıyla birlikte yüzey makro görüntülerinin değişimleri görülmektedir. Ayrıca PEO yönteminde frekansa bağlı olarak malzeme yüzeylerinin değişimleri görülebilmektedir.

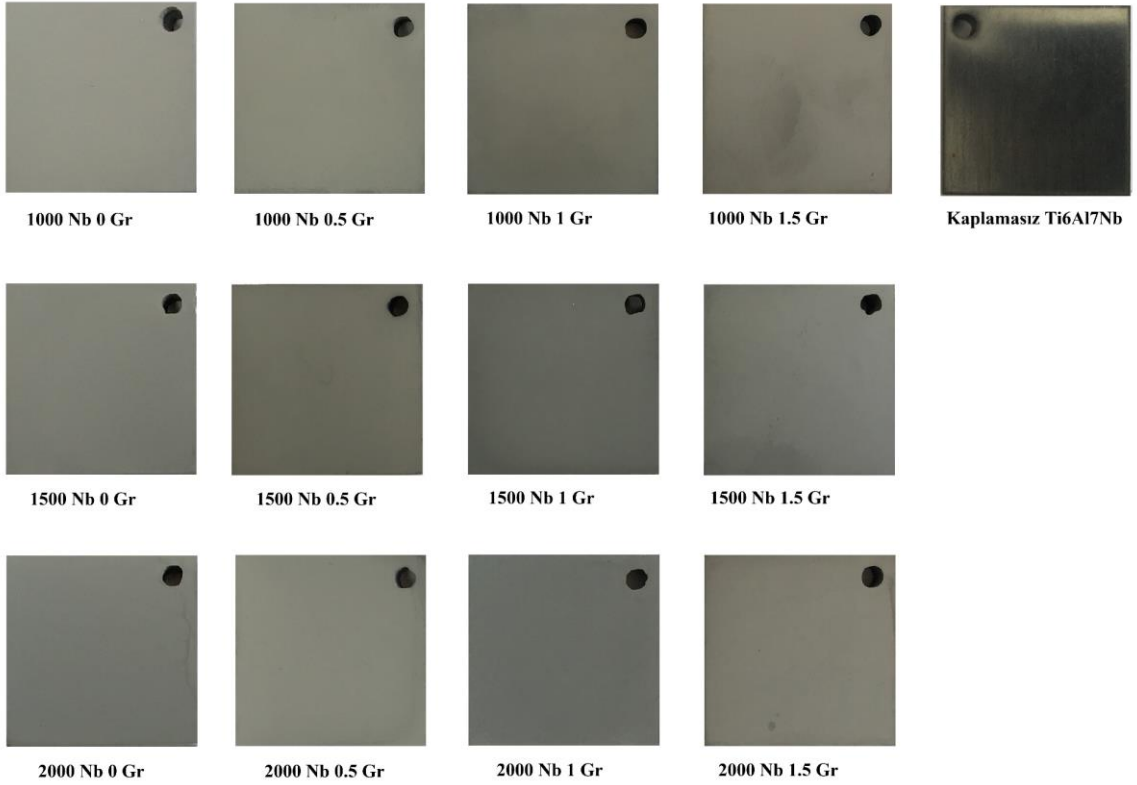


Şekil 4.1. Hidrotermal yöntemle yüzeyleri kaplanan Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb numunelerin makro görüntüleri

Şekil 4.1. incelendiğinde hidrotermal yöntemle yapılan kaplamaların yüzeyleri görülmektedir. Kaplama yapılan yüzeyler aynı GNS katkı oranlarında benzer yüzey görüntüleri vermektedirler. GNS katkısının artması ile birlikte kaplamalarda gittikçe kahverengiye dönüşen bir görüntü ortaya çıkmıştır. Genel olarak yüzeyde meydana gelen kaplamaların rengindeki değişimin GNS katkısına bağlı olduğu düşünülmektedir. Ayrıca ısının da ilk aşamada bu kahverengi rengin oluşumuna katkısı olduğu varsayılmıştır.



Şekil 4.2. PEO yöntemiyle yüzeyleri kaplanan Ti6Al4V numunelerin makro görüntüleri



Şekil 4.3. PEO yöntemiyle yüzeyleri kaplanan Ti6Al7Nb numunelerin makro görüntüleri

Şekil 4.2. ve Şekil 4.3. makro görüntüleri incelendiğinde numunelerin yüzeylerinin oksit tabakası ile kaplandığı görülmektedir. Her grup için ayrı ayrı değerlendirildiğinde aynı frekanslarda yapılan kaplamaların makro görüntüleri benzer renklerde görülmektedir. Ancak Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımlarının PEO kaplamaları birbiriyle kıyaslandığında kaplamaların görüntüleri iki alaşım için birbirinden oldukça farklı görülmektedir. Şekil 4.2. de makro görüntüleri verilen Ti6Al4V alaşımları yüzeylerinde kararlı oksit film yapısının üzerinde ikinci bir tabaka görülmektedir.

4.2. X-Işımları Difraksiyonu (XRD) Analizi

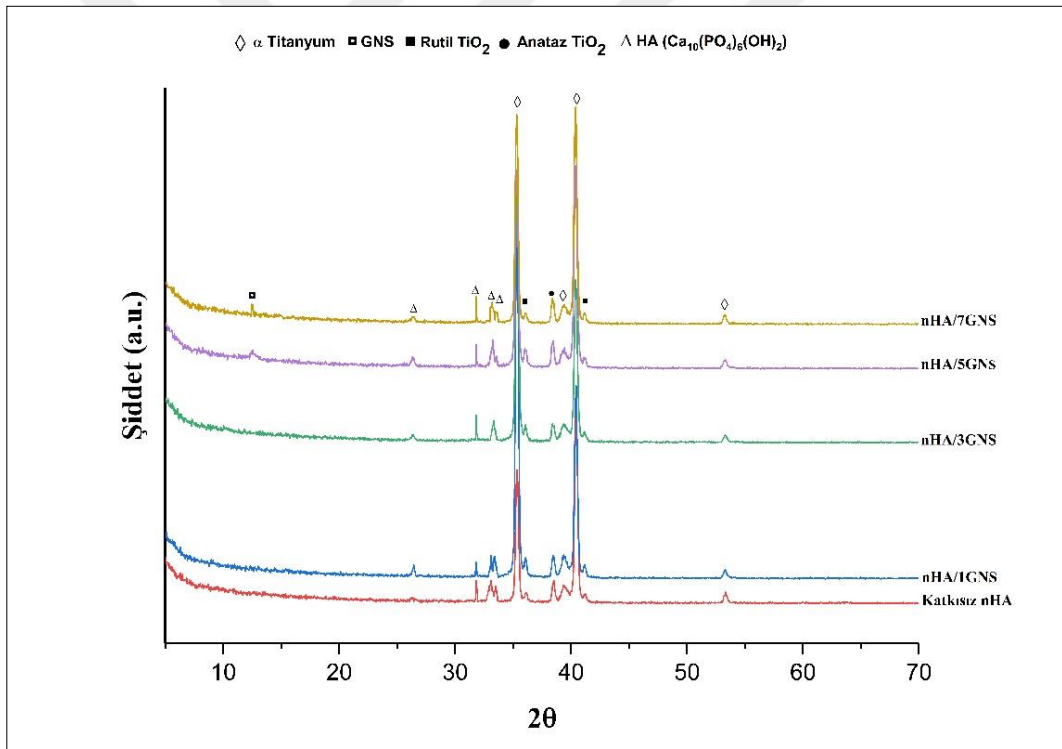
Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb titanyum alaşımları yüzeylerinde hidrotermal yöntemi ve PEO yöntemi kullanılarak nano-HA/GNS hibrit kompozitleri oluşturulmuştur. nHA-GNS hibrit kaplamaların faz oluşumu ve kristal yapıları XRD analizi ile araştırıldı. Kaplamaların XRD analizi sırasında Tablo 4.1.'de verilen parametreler kullanıldı.

Tablo 4.1. XRD analizi için kullanılan cihaz ve parametreleri

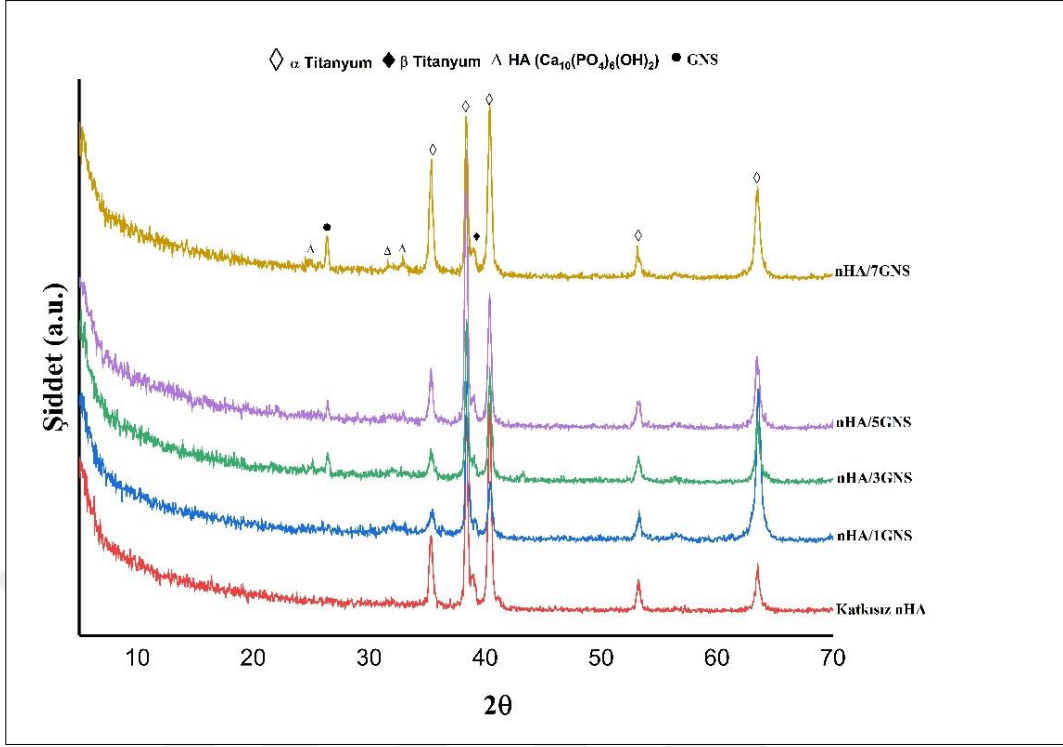
Özel Parametreler	Parametre Değeri
Cihaz adı ve modeli	Bruker D8 advans anot X-ışını difraktometresi
Tarama Aralığı 2θ (°)	5-70, 5-90
Cu-Kα radyasyonu	$\lambda = 1.54066$
Tarama adımı (°)	0.5
Tarama Hızı (°/dk)	0.02
Çalışma Voltajı (KV)	40
Çalışma Akımı (mA)	40

Hidrotermal yöntemle hazırlanan Ti6Al4V alaşımı yüzeyinde sentezlenen nano-HA/GNS kompozitlerine ait X-ışını kırınımı (XRD) grafiği Şekil 4.4.'de ve Ti6Al7Nb alaşımına ait nano-HA/GNS hibrit kompozitine ait XRD grafiği ise Şekil 4.5.'de gösterilmiştir. Ti6Al4V alaşımı yüzeyindeki kaplamalarda sırasıyla (112), (300) ve (202) düzlemlere karşılık gelen 32.3, 33.1 ve 35.6'da karakteristik zirveler gözlemlendi. Bu kırılma tepe noktaları, sentezlenen nHA'nın yüksek saflıkta kristal bir yapıya sahip olduğunu düşündürdük, standart nHA (JCPDS kart No. 09-0432) modeliyle uyumludur (Lee vd., 2015). nHA-GNS hibrit kaplamada ise GNS 'ye ait $2\theta = 20-30^\circ$ de görünen zayıf ve geniş bir kırınım zirvesi vardır (Zhou vd., 2011). Ancak bu geniş pik GNS miktarının çok fazla olmaması ve GNS'nin kaplama içerisine homojen bir şekilde yayılması dolayısıyla çok belirgin bir şekilde görülememektedir. 12.3° de (002) düzleminde görülen pikler GNS katkısının artmasıyla %5 ve %7 GNS katkılı numunelerde meydana gelmiştir ancak bu pik GO'in karakteristik pikine benzemektedir. Bu benzer piklerin hidrotermal işlem sırasında GNS 'lere

bağlanan fonksiyonel oksijen gruplarından kaynaklandığı düşünülmektedir (Zhou vd., 2011). HA-Grafen kompozitleri oluşturulan diğer çalışmalarda da benzer sonuçlar görülmüştür (Ren vd., 2020; Wen vd., 2017). Ti6Al7Nb alaşımı yüzeyindeki nHA/GNS'lerin kompozit kaplamalarında, sırasıyla 25.8, 32.96° ve 35.6° (002), (300), (300) düzlemlerinde nHA pikleri gözlemlendi (Feng vd., 2016). Ancak bu kaplamalarda (002) düzlemine karşılık gelen 26.3° GNS'nin kırılım piki artan GNS katkı oranıyla 3, 5 ve 7%GNS katkılarında görülmüştür (Neelgund vd., 2013). NHA-GNS hibrit kaplamada literatürdeki saf HA yapısına ait tüm pikler görülememektedir. Bunun sebebi olarak GNS katkısının HA çekirdeklerinin oluşum ve büyüme mekanizmasını değiştirmesi olarak düşünülmektedir. Neelgund ve arkadaşlarının yaptıkları çalışma grafen üzerinde biriken HA'nın doğada düşük kristalli ve nano yapıda olduğunu ortaya koymaktadır (Neelgund vd., 2013). Hidrotermal yöntemle kaplanmış Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımlarının faz oluşumu ve kristal yapıları, nHA/GNS kaplamalarının başarıyla elde edildiğini göstermektedir.



Şekil 4.4. Hidrotermal yöntemle yüzeyinde nHA/GNS hibrit kompozit kaplamalar oluşturulmuş Ti6Al4V alaşımına ait XRD grafiği



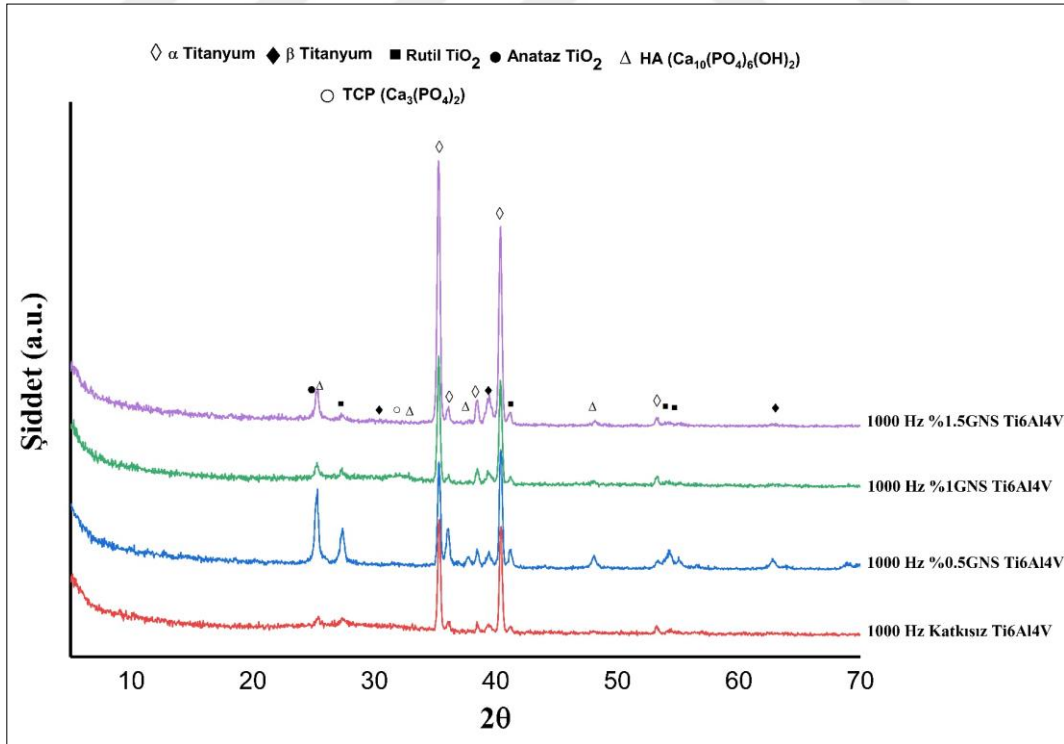
Şekil 4.5. Hidrotermal yöntemle yüzeyinde nHA/GNS hibrit kompozit kaplamalar oluşturulmuş Ti6Al7Nb alaşımına ait XRD grafiği

Farklı frekans ve GNS katkı değerlerinde PEO işlemiyle yüzeyleri nHA/GNS tabakasıyla kaplanmış Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımlarının XRD grafikleri Şekil 4.6., Şekil 4.7., Şekil 4.8., Şekil 4.9., Şekil 4.10. ve Şekil 4.11.'de verilmiştir. α -Ti ve β -Ti faz yapısına sahip olan Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb altlık numuneleri yüzeylerinde PEO yöntemi ile HA/GNS içeren bir oksit tabakası oluşturulmuştur.

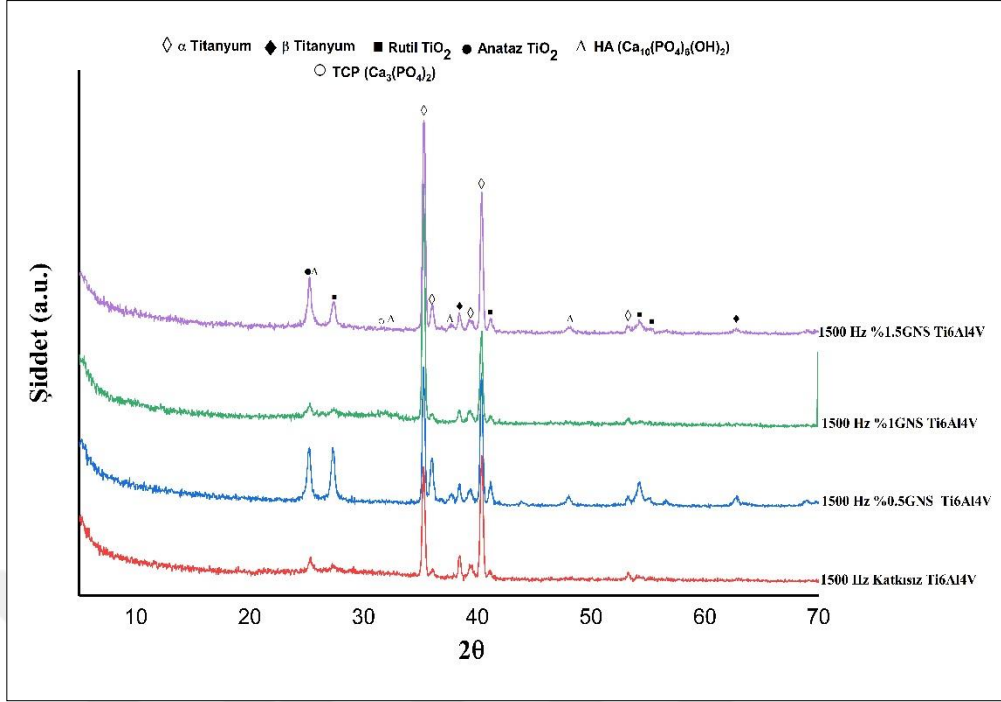
PEO işleminin doğası gereği oksidasyon sonrası oluşması beklenen ve özellikle TiO_2 in iki ana fazı olan rutil ve anataz fazlar XRD piklerinden de görüldüğü gibi elde edilmiştir. Elde edilen kaplamalara ait pikler incelendiğinde Ca ve P içeren pikler çok düşük şiddetlerde görülmüştür. Yerokhin (2010) ve Wang (2016) çalışmalarında, grafiklerde görülme de yapıda Ca ve P elementlerinin bulunduğunu fakat bunların TiO_2 içerisinde amorf halde olabileceklerini belirtmişlerdir (Wang vd., 2010; Yerokhin vd., 2016). Yine, Fazel (2019) Ca ve P elementleri içeren elektrolitte yapılan PEO işlemi sonrası EDS analizinde Ca ve P tespit edilmiş olsa da, Ca ve P elementlerinin önemli bir kristal faz oluşmadan titanyum oksit matrisi içerisinde çözünmüş olduğunu belirtmiş ve yapıda amorf CaP yapılarının oluştuğunu söylemişlerdir (Fazel vd., 2019). Ancak elde edilen dar ve düşük şiddetlerde olmasının sebebi HA kristallerinin nano boyutlarda olmasından dolayıdır. Pik değerleri bir miktar farklı da olsa tüm deney şartlarında rutil ve anataz fazları elde edilmiştir. Frekans değerinin değişmesinin anataz ve rutil fazlara ait pik değerlerinde çok büyük bir değişikliğe yol açmadığı görülmüştür. Ancak yine grafiklerden de görüldüğü gibi

GNS katkısı %0.5 GNS ve %1.5 GNS katkı değerlerinde pik şiddetlerinin yükseldiği görülmüştür. Anataz fazında ciddi bir değişim olmasına rağmen, özellikle rutil faz pikleri GNS katkısı ile birlikte büyük oranda artmıştır.

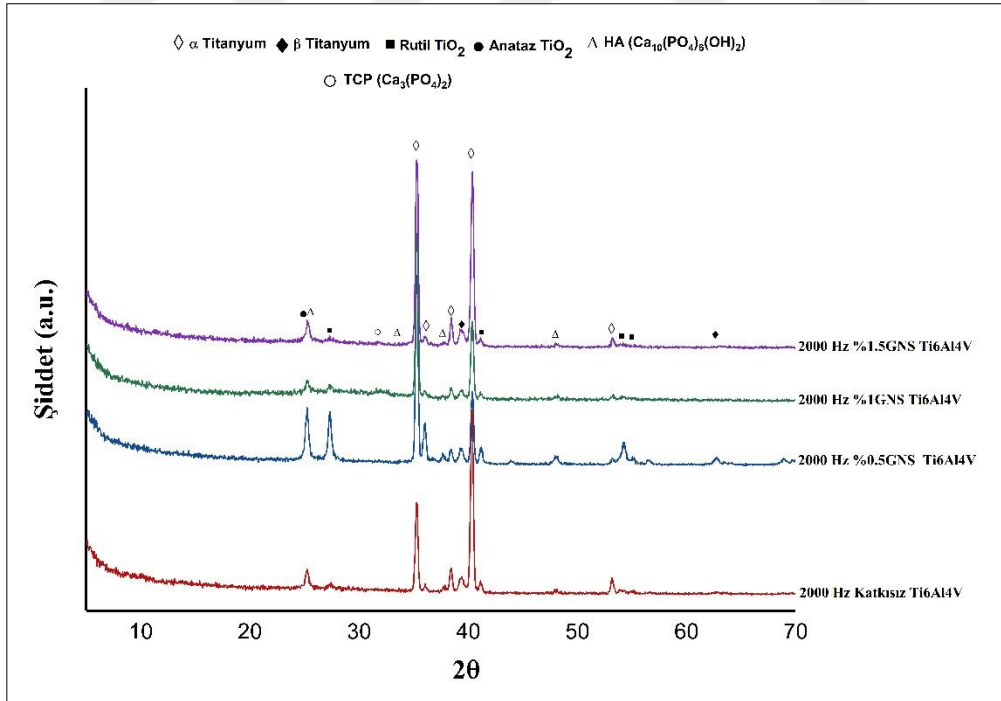
Kalsiyum bazlı elektrolit içerisinde üretilen PEO kaplamalarda Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımları yüzeyinde anataz (TiO₂), rutil (TiO₂), tri kalsiyum fosfat (TCP - Ca₃(PO₄)₂), perovskit-kalsiyum titanat (CaTiO₃) ve hidroksiapatit (HA - Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) fazları ve altlık metalden gelen Ti fazı tespit edilmiştir. Ti6Al4V alaşımı üzerinde perovskit-kalsiyum titanat (CaTiO₃) fazı 2θ=70° den sonra tarama yapılmadığı için görülememiştir. PEO yöntemi ile kaplama yapılan Ti alaşımlarında 5 dakikanın altındaki kaplama sürelerinde yapılarda sadece TCP görüldüğü ancak 5 dakikadan daha uzun sürelerdeki kaplamalarda artık HA piklerinin görüldüğü Durdu (2013) tarafından bildirilmiştir (Durdu vd., 2013). HA'ya ait pikler Ti6Al4V alaşımında 25.8, 32.9 ve 48.04° lerde görülmektedir (Şekil 4.6., Şekil 4.7. ve Şekil 4.8.). Ti6Al7Nb alaşımında ise 21.3, 23.4, 25.8, 29.1, 32.9, 41.2 ve 48.04° lerde HA yapılarına ait pikler çok belirgin olmamakla birlikte görülmektedir (Şekil 4.9.-Şekil 4.10. ve Şekil 4.11.). GNS takviyesi ile HA pik şiddetlerinde azalma olduğu görülmüştür. Bu yine HA kristallerinin grafen üzerindeki çekirdeklenme mekanizması ile açıklanabilir (Neelgund vd., 2013).



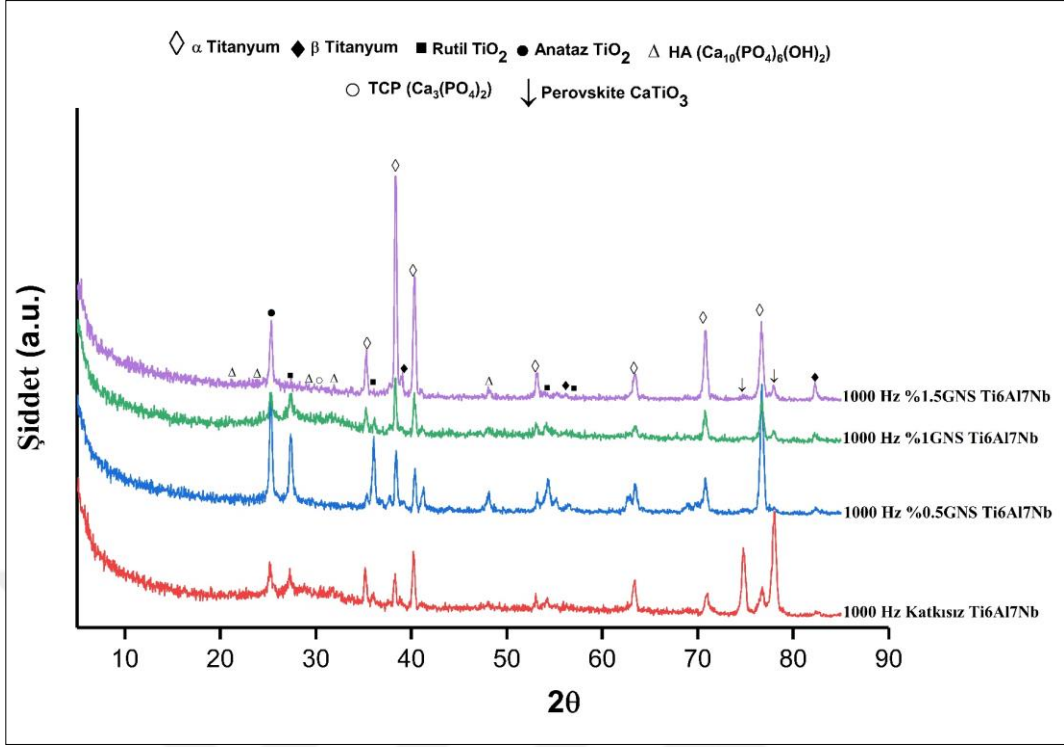
Şekil 4.6. 1000 hz frekans değerinde PEO yöntemiyle kaplama yapılmış Ti6Al4V alaşımı üzerindeki HA/GNS kaplamalarına ait XRD grafiği



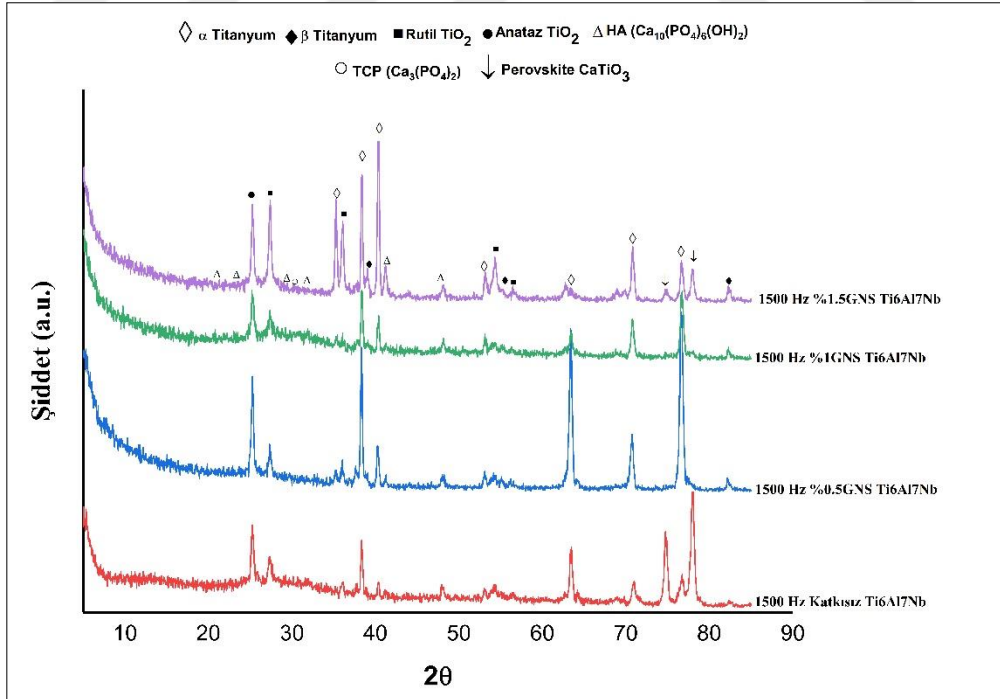
Şekil 4.7. 1500 hz frekans değerinde PEO yöntemiyle kaplama yapılmış Ti6Al4V alaşımı üzerindeki HA/GNS kaplamalarına ait XRD grafiği



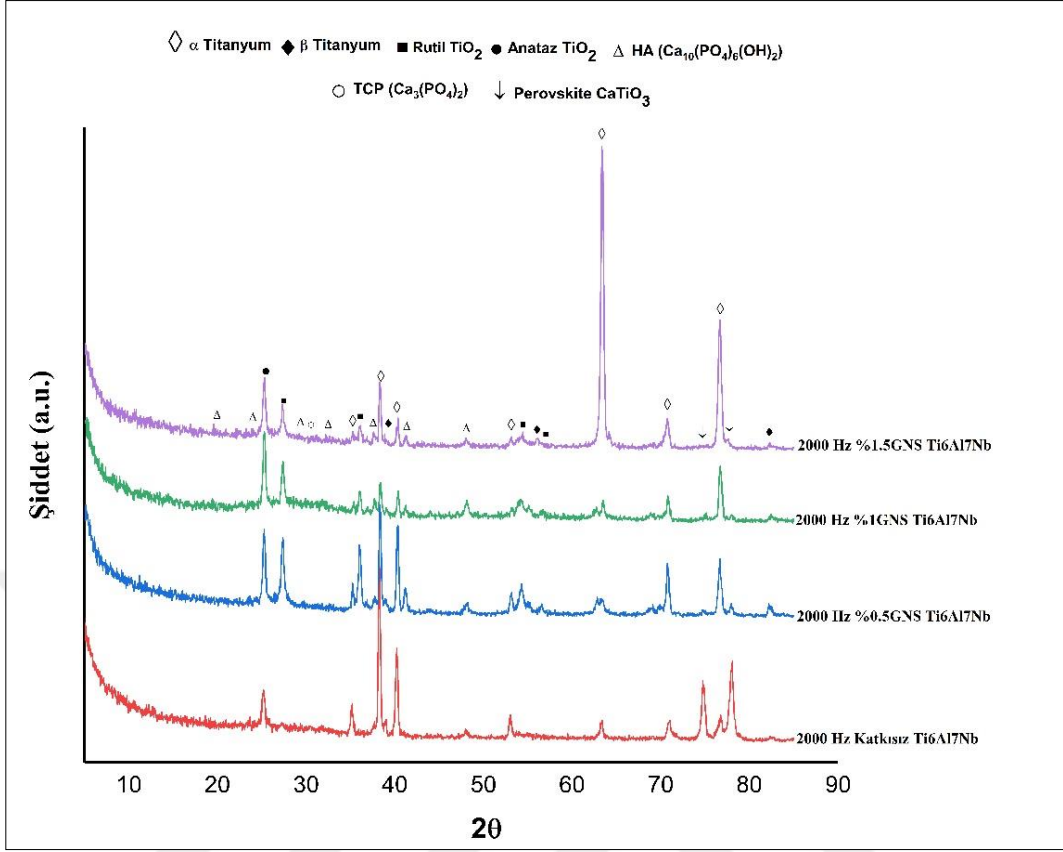
Şekil 4.8. 2000 hz frekans değerinde PEO yöntemiyle kaplama yapılmış Ti6Al4V alaşımı üzerindeki HA/GNS kaplamalarına ait XRD grafiği



Şekil 4.9. 1000 hz frekans değerinde PEO yöntemiyle kaplama yapılmış Ti6Al7Nb alaşımı üzerindeki HA/GNS kaplamalarına ait XRD grafiği



Şekil 4.10. 1500 hz frekans değerinde PEO yöntemiyle kaplama yapılmış Ti6Al7Nb alaşımı üzerindeki HA/GNS kaplamalarına ait XRD grafiği



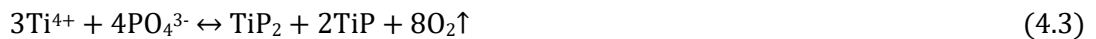
Şekil 4.11. 2000 Hz frekans değerinde PEO yöntemiyle kaplama yapılmış Ti6Al7Nb alaşımı üzerindeki HA/GNS kaplamalarına ait XRD grafiği

PEO işlemi boyunca mikro deşarj kanalları içerisindeki yüksek sıcaklık ve yüksek basınç şartları altında titanyum aşağıdaki reaksiyondaki gibi iyonize olur:



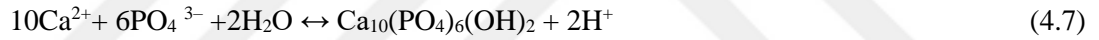
PEO işleminin ilk aşamalarında, titanyum iyonları (Ti^{4+}) ve hidroksil iyonları (OH^-) mikro deşarj kanalları içerisinde birbirleriyle tepkimeye girerek, anataz (TiO_2) ve rutil (TiO_2) fazlarını oluştururlar. Düşük kaplama sürelerinde oluşmaya başlayan anataz fazı kaplama süresinin uzamasıyla rutil fazına dönüşür. Düşük kaplama sürelerinde mikro deşarj kanallarındaki sıcaklık yüksek kaplama sürelerine kıyasla daha düşük olduğundan dolayı anataz fazı, rutil fazından daha önce meydana gelir. Yüksek sıcaklıklarda rutil fazı termodinamik olarak anataz fazından daha karalıdır. Saf TiO_2 yapısında anataz fazından rutil fazına dönüşüm yaklaşık 680°C (953 K) sıcaklığında gerçekleşir. Tetragonal kristal yapısına sahip anataz ve rutil fazları biyomedikal uygulamalarında kemik implantları için anti-bakteriyel, biyoaktif ve biyouyumlu yapılardır (Durdu, 2014). Anataz ve rutil fazları gibi TiO_2 fazları yüksek biyoaktivitelerinden dolayı hidroksiapatite kimyasal olarak yapışarak, hidroksiapatit ve titanyum arasındaki yapışma mukavemetini artırır (Jouanny vd., 2010). PEO yöntemi kullanılarak üretilmiş TiO_2 kaplamalar Ti alaşımı implantlarda

sertlik, aşınma direnci ve korozyon dayanımı gibi özellikler sağlar. Ayrıca TiO₂ yapısı; Al ve V gibi bazı toksik özellik gösterebilen elementlerin çevre dokulara difüz edilebilirliğini engeller ve buna bağlı olarak bu elementlerin toksik etkilerinden kaynaklı zararlı etkilerini azaltır (Durdu, 2014). Termodinamik olarak kararlı olan rutil fazından gelen Ti metal iyonlarının çözünürlükleri yarı kararlı anataz fazından gelen Ti iyonlarınınkinden daha düşük olduğundan, biyomedikal uygulamalarda rutil fazı, anataz fazına kıyasla daha çok tercih edilir (Leng vd., 2002). Titanyum dioksit yapılarındaki Ti-OH grupları; kalsiyum fosfat fazının ve hidroksiapatitin heterojen çekirdeklenmesinde ve büyümesinde önemli bir rol oynar (Song vd., 2004). PEO işlemi boyunca yüzeylerde üretilen ve ATR-IR sonuçlarından da elde edilen Ti-OH ve COOH gibi gruplar kalsiyum apatit fazlarının ve hidroksiapatit çekirdeklerinin oluşmasını kolaylaştırır (Lu vd., 2011). TiO₂ yüzeyindeki Ti-OH gibi serbest radikal gruplar, proteinlerdeki Ca²⁺ iyonları ile birleşir ve sonrasında SBF veya kalsiyum esaslı elektrolitteki elektrostatik potansiyel etkileşimden dolayı PO₄³⁻ iyonlarını emerler. Böylece TiO₂ esaslı yüzey üzerinde, apatit yapısı oluşturarak büyütülmesini ve daha sonra genç kemik hücrelerine yapışmayı sağlar (Durdu, 2014). Ayrıca, yüzeydeki serbest enerjili TiO₂ yapıları birçok çekirdeklenme noktası vazifesi görür ve hidroksiapatit yapılarının heterojen olarak çekirdeklenmelerini ve reaksiyona girmelerini sağlar (Wu ve Nancollas, 1997). Fakat hidroksiapatit' in çekirdeklenme ve büyümesi açısından anataz fazı rutil fazından çok daha etkilidir. Bu durum anataz fazının, hidroksiapatit ile latis eşleşmesinin rutil fazına kıyasla daha iyi olmasından kaynaklanmaktadır (Oh vd., 2005). Ayrıca, anataz fazının yüzeyi fiziksel şartlarda negatif yükü ifade eder. Bu nedenle, anataz fazı vücut içi kullanımlarda pozitif yüklü Ca²⁺ iyonlarıyla birleşerek, nano boyutlu kalsiyum fosfat oluşması için negatif yüklü fosfat iyonlarıyla bir araya gelir. Vücut içersindeki şartlarında apatit kararlı bir faz yapısı olduğu için, kalsiyum fosfat kendiliğinden apatit'e dönüşür (Lin ve Yen, 2006). Elde edilen kaplamalarda yüzeyde düşük sıcaklıklarla elde edilen anataz fazı ve yüksek sıcaklıklarda oluşan rutil fazı elde edilmiştir. Rutil faz dönüşümü GNS katkı oranı ile artmıştır. Bunun sebebi ise GNS tabakalarının bariyer etkisi yaparak ergiyen metalin dışarı çıkmasını engellemesi ve sıcaklığın yüksek değerlerde kalmasını sağlaması olarak düşünülmektedir. PEO işlemi süresince anataz fazı, rutil ve titanyum fosfit fazlarının oluşum reaksiyonları sırasıyla Eşitlik 4.2 ve 4.3'te verilmiştir:



PEO işleminin ilerleyen aşamalarında, işlem boyunca elektrolit yapısında bulunan kalsiyum apatit ve betakalsiyum gliserofosfat β-Ca-GP bileşenleri Ca²⁺, (CH₃COO)⁻ ve PO₄³⁻ iyonlarını oluşturmak için iyonize olurlar (Abbasi vd., 2011). Mikro deşarj kanallarında meydana gelen yüksek sıcaklıklarda; Ca²⁺ ve PO₄³⁻ iyonları TiO₂ matristeki çekirdeklenme bölgelerinde birbirleriyle ve OH⁻ gruplarıyla reaksiyona girerek hidroksiapatit fazını oluştururlar (Kim vd.,

2007). Ayrıca, Ca^{2+} ve PO_4^{3-} iyonları belli bir kaplama süresi sonunda biyo-yeniden emilebilir, biyoaktif ve biyoyumlu bir faz olan tri kalsiyum fosfat (TCP) fazının oluşumuna katkıda bulunur (Durdu, 2014). İyi bir biyoyumluluğa sahip perovskit- CaTiO_3 fazı (Song vd., 2011), diğer kalsiyum esaslı fazlara kıyasla, yüksek sıcaklıklarda ve daha yüksek kaplama sürelerinde Ca^{2+} , Ti^{4+} ve OH^- iyonlarının reaksiyona girmesiyle meydana gelir. PEO işlemi sırasında mikro deşarj kanalları içerisinde Ti-OH grupları elektrostatik etkileşimler sebebiyle Ca^{2+} iyonları ile birleşerek perovskit- CaTiO_3 fazını oluştururlar. Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımı yüzeyinde hidroksiapatit ile beraber oluşan kalsiyum titanat tabakası, titanyum ve hidroksiapatit arasındaki yapışma mukavemetini arttırmasının yanı sıra, vücut içi kullanımlarda osteoklastik tekrar emilimle ortaya çıkan asidik ortamlarda hidroksiapatit fazının çözünme hızını azaltır (Stanishevsky ve Holliday, 2007). PEO işlemi sırasında kalsiyum oksit, tri-kalsiyum fosfat (TCP), perovskit-kalsiyum titanat ve hidroksiapatit fazlarının oluşum mekanizmaları sırasıyla, Eşitlik 4.4, 4.5, 4.6, 4.7 ve 4.8'de verilmiştir (Durdu, 2014):

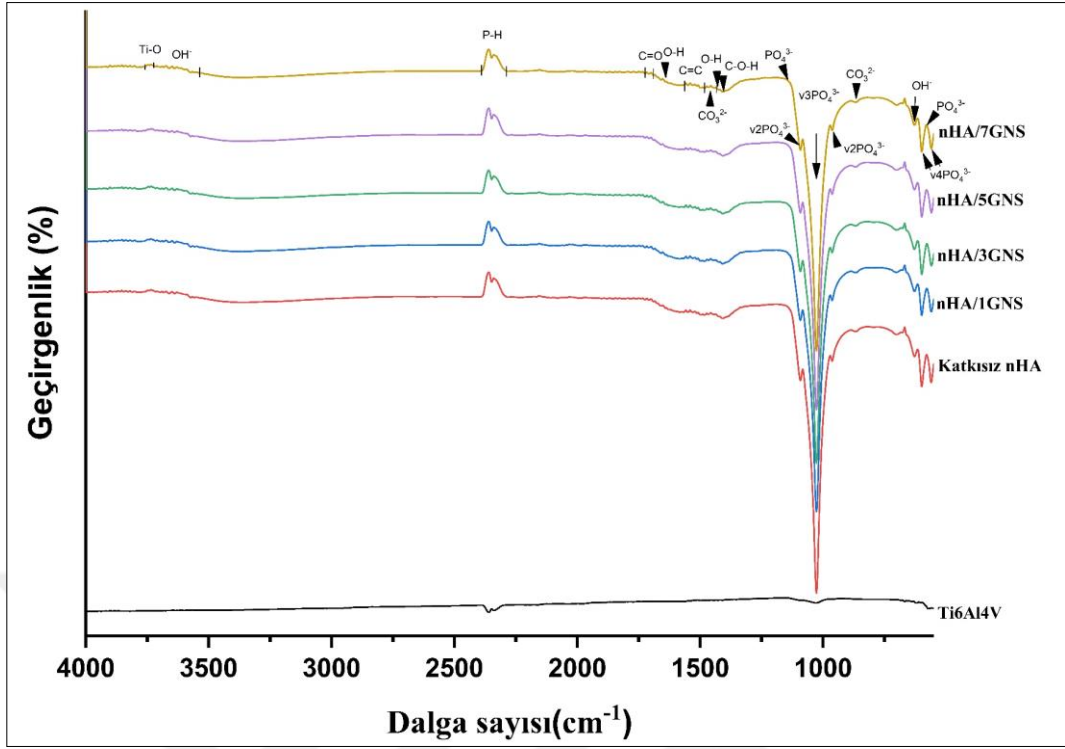


Literatürde GNS katkısının PEO yöntemi sırasında tek aşamalı olarak katkılındığı benzer bir çalışma yoktur. Ayrıca Ti6Al7Nb alaşımı yüzeyinde PEO yöntemi ile HA kaplamasına dair çok az çalışmaya rastlanmıştır (Kazek-Kesik vd., 2014). Yapılan literatür karşılaştırması Ti6Al4V alaşımının PEO kaplamaları, HA ve grafen kompozitleri ve Ti6Al7Nb alaşımlarının yüzey kaplamaları ile kıyaslanmış ve elde edilen kaplamaların literatürle uyumlu sonuçlar verdiği görülmüştür (Durdu, 2014; Fazel vd., 2019; Liu vd., 2005; Ren vd., 2020; Vangölü, 2011; Wang vd., 2019; Wang vd., 2010; Wen vd., 2017; Yerokhin vd., 2016)

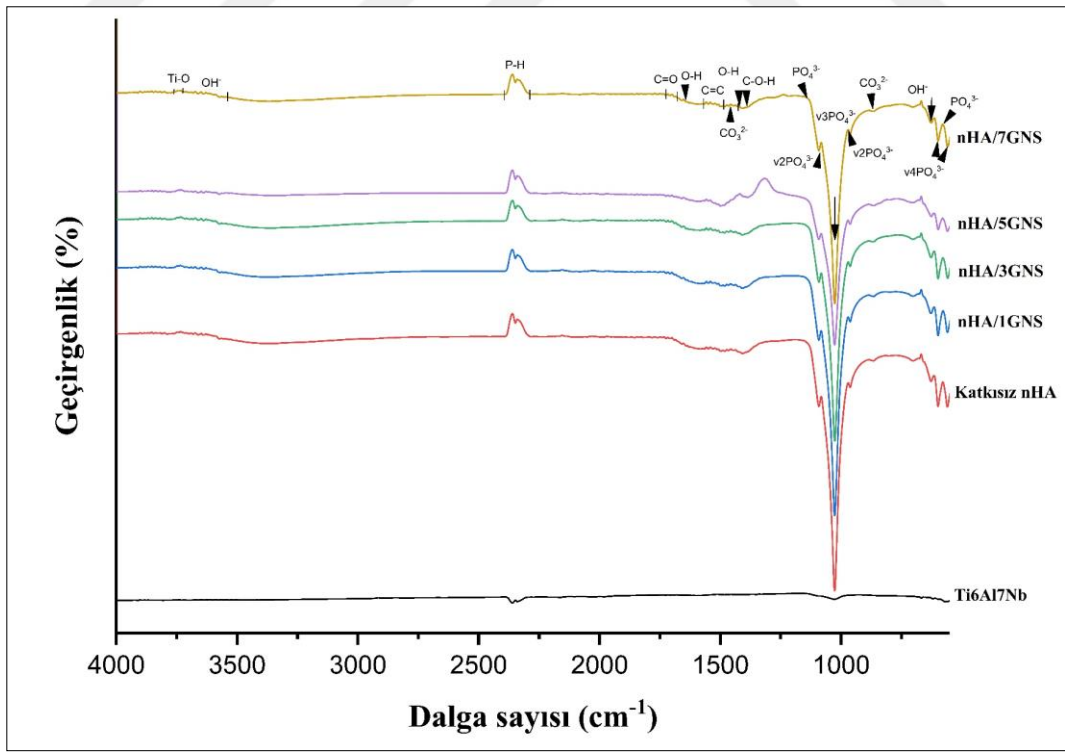
4.3. ATR – IR Analizi Sonuçları

Farklı oranlarda katkılı Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımı yüzeyine kaplanan nHA/GNS kaplamalarının ATR-IR spektrumlarında Şekil 4.12. ve Şekil 4.13.'de verilmiştir. Verilen grafikler incelendiğinde $3727\text{-}3761\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bant Ti-O gerilim titreşimi olarak bulunmuştur (Durdu, 2014). $3540\text{-}3725\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki geniş bantlar, adsorbe edilmiş su moleküllerinin O-H gerilme titreşimine karşılık gelir (Gao vd., 2015; Nosrati vd., 2019; Prabhu vd., 2016; Shao vd., 2013; Zeng vd., 2016). $2340\text{-}2396\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki kuvvetli pik, P-H gerilmesine atfedilir (Durdu, 2014). $1678\text{-}1730\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bant C = O gerilme titreşimi olarak bildirilmiştir. 1630 cm^{-1} deki bant

O-H bağlarının deformasyonuna bağlıdır (Shao vd., 2013). 1488 - 1562 cm^{-1} aralığındaki geniş bant oksitlenmemiş grafitik alanların C = C gerilme titreşimine veya emilen su moleküllerinin titreşimine atfedilebilir. 1488-1562 cm^{-1} 'deki bu çok küçük bantlar, kompozit kaplamaların varlığını teyit ederek sp^2 hibridize C=C titreşim gerilmesinden dolayı grafen'in iskelet titreşimine karşılık gelir (Fan vd., 2014; Janković vd., 2015a; Janković vd., 2015b; Li vd., 2014; Lian vd., 2010; Murugan vd., 2009; Neelgund vd., 2013). 1436 ve 1407 cm^{-1} 'deki emme bantları, sırasıyla, O-H deformasyon titreşimi ve C-O-H deformasyon titreşimlerine dayanmaktadır (Fan vd., 2014). NHA / GNS'ler için, hibrit kaplama göz önüne alındığında, sırasıyla PO_4^{3-} simetrik germe (v3) ve asimetrik germe (v2) modu nedeniyle 1028 cm^{-1} 'de bir keskin tepe ve 1094 ve 959 cm^{-1} 'de ortalanmış iki omuz piki sergiler. Ek olarak, bir tepe noktası 600 cm^{-1} ve diğeri 561 cm^{-1} olan bir çift, PO_4^{3-} 'ün eğilme titreşimine (v4) atfedilir (Gao vd., 2015). 1155, 588 ve 561 cm^{-1} 'de ise PO_4^{3-} asimetrik dönüm bantları görülmektedir (Nosrati vd., 2019; Zeng vd., 2016). 630 cm^{-1} 'de görülen bant, hidroksil grubunun serbestleştirme moduna atfedilir. 865 cm^{-1} pozisyonunda düşük yoğunluklu bir bantın varlığı görülmüştür. Bu bant, karbonat iyonlarının hidroksiapatit kristal yapısına dahil edildiğini gösteren CO_3^{2-} grubunun titreşimlerine atfedilebilir, ayrıca bu anyonların 1400-1500 cm^{-1} civarında diğer karakteristik bantlarında görülmektedir. Karbonat bantlarının konumu, mükemmel biyoaktivitesi ve osteoindüktivitesi ile bilinen, insan kemiklerinde tercih edilen ikame olan ağırlıklı olarak β tipi HA'i gösterir (Janković vd., 2015; Wu vd., 2010). Ayrıca, 1300 ila 1600 cm^{-1} aralığında oksijen içeren gruplar için küçük miktarlarda karakteristik bantların varlığı, yüksek oranda hidrotermal reaksiyon ile karakterize edilir. NHA/GNS spektrumunda nHA ve GNS'lerin karakteristik absorpsiyon piklerinin ortaya çıkması HA'nın GNS'lerin yüzeyine başarılı bir şekilde bağlandığını gösterir (Fan vd., 2014; Janković vd., 2015; Suchanek vd., 2015; Zhou vd., 2017). Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımlarında tüm kaplanmış numunelerde benzer pikler elde edildi ve farklı katkı oranlarının kaplama kalitesini olumsuz etkilemediği gözlemlendi. Bu veriler ışığında FTIR sonuçları ve XRD sonuçları birbiriyle eşleşti ve nHA/GNS hibritlerinin başarıyla oluşturduğu doğrulandı.

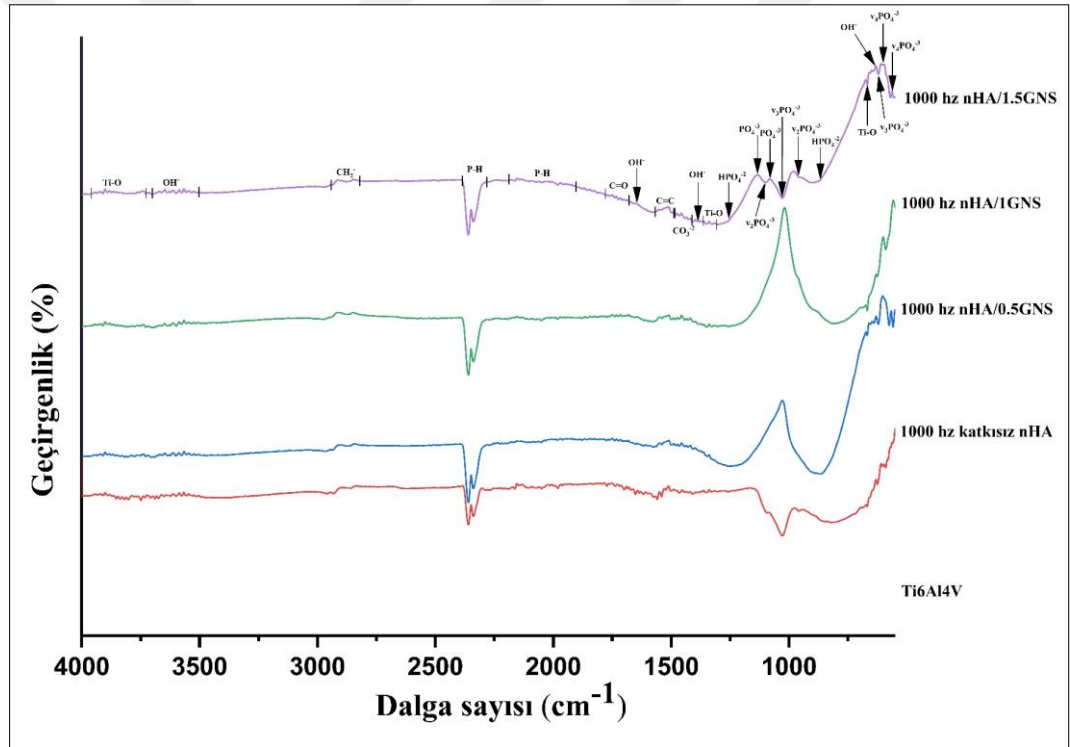


Şekil 4.12. Hidrotermal yöntemle yüzeylerinde nHA/GNS hibrit kompozitleri kaplanan Ti6Al4V alaşımına ait ATR-IR grafiği

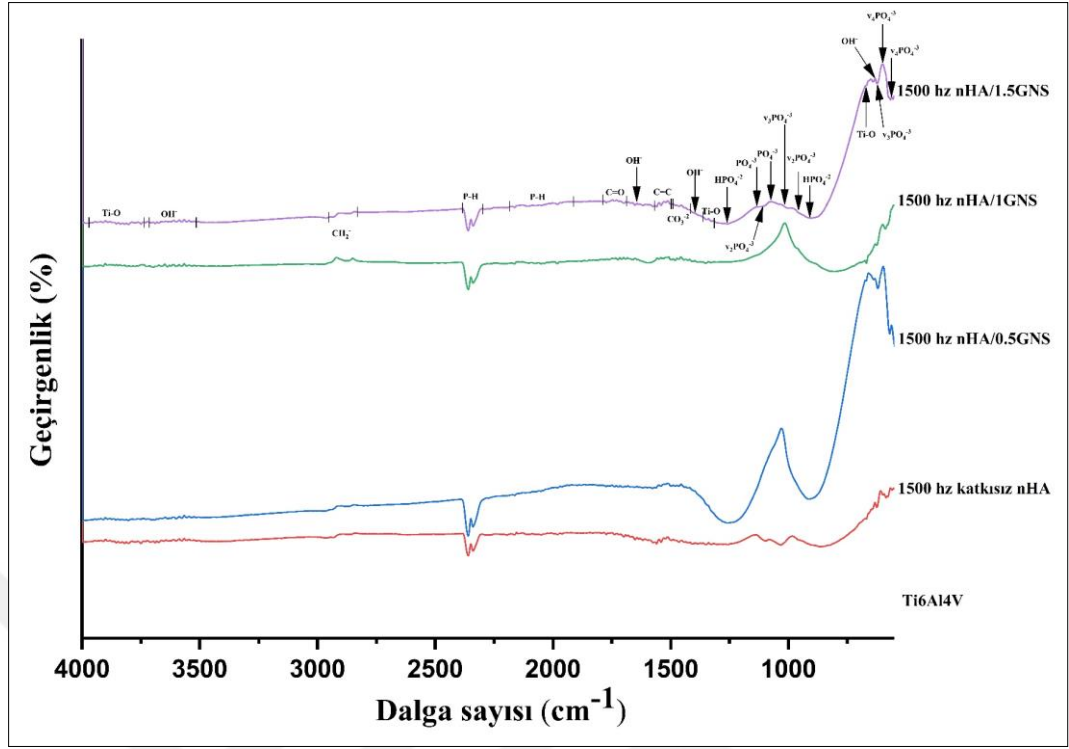


Şekil 4.13. Hidrotermal yöntemle yüzeylerinde nHA/GNS hibrit kompozitleri kaplanan Ti6Al7Nb alaşımına ait ATR-IR grafiği

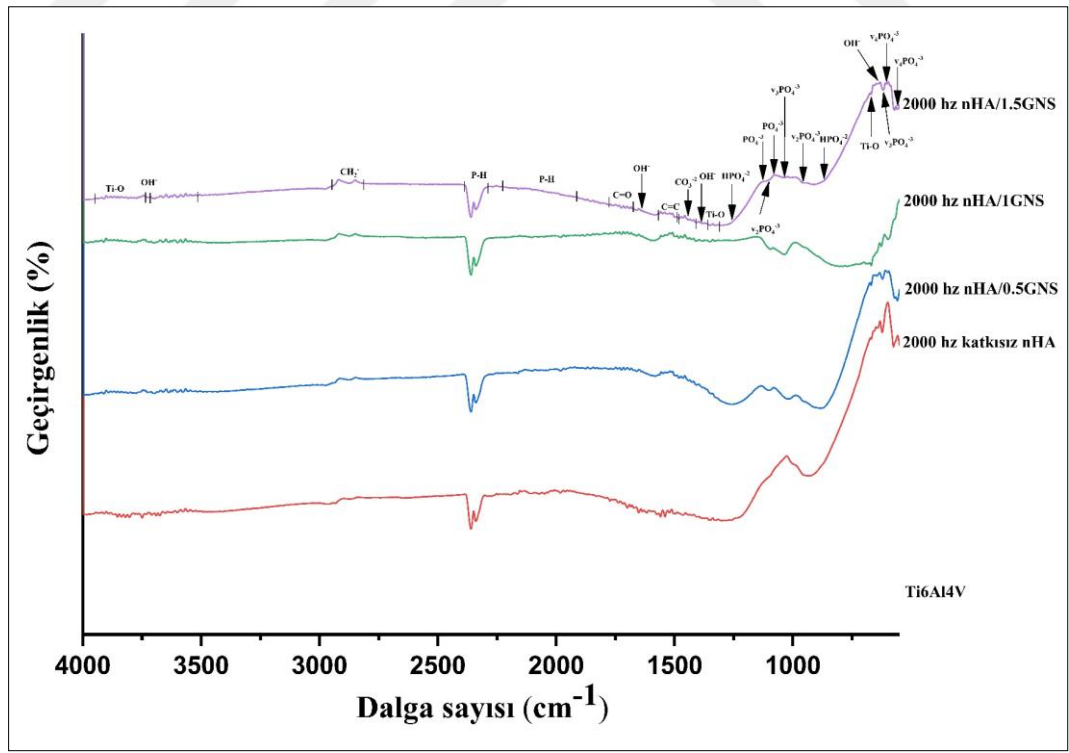
Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımı yüzeyinde farklı frekanslarda ve farklı GNS katkıları kullanılarak elde edilen kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı biyoseramik PEO yapılarıdaki dalga sayıları (cm^{-1}), bant çeşitleri, bant modları ve muhtemel faz yapıları; hidroksiapatit' in fosfat bandı, hidrojen fosfat bandı, hidroksil bandı ve P-H bandı; apatit' in fosfat bandı, hidrojen fosfat bandı ve P-H bandı; TiO_2 için Ti-O bandı; asetat yapısı için C-H ve C=O monomer bantları ve GNS için C=C titreşim bandı şeklinde Şekil 4.14., Şekil 4.15., Şekil 4.16., Şekil 4.17., Şekil 4.18. ve Şekil 4.19.'de verilmiştir. Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımına ait ATR-IR spektrum analizi Tablo 4.2. 'de verilmiştir (Aktuğ vd., 2017a, 2017b; Berzina-Cimdina ve Borodajenko, 2012; Durdu vd., 2013; Dzhurinskiy vd., 2015; Farrokhi-Rad, 2018; Gao vd., 2015; Gopi vd., 2013; Hwang vd., 2017; Kumari vd., 2016; Mohan vd., 2012; Qaid vd., 2019; Qiao vd., 2016; Suchanek vd., 2015; Tian vd., 2017; Wen vd., 2017; Yuan vd., 2014).



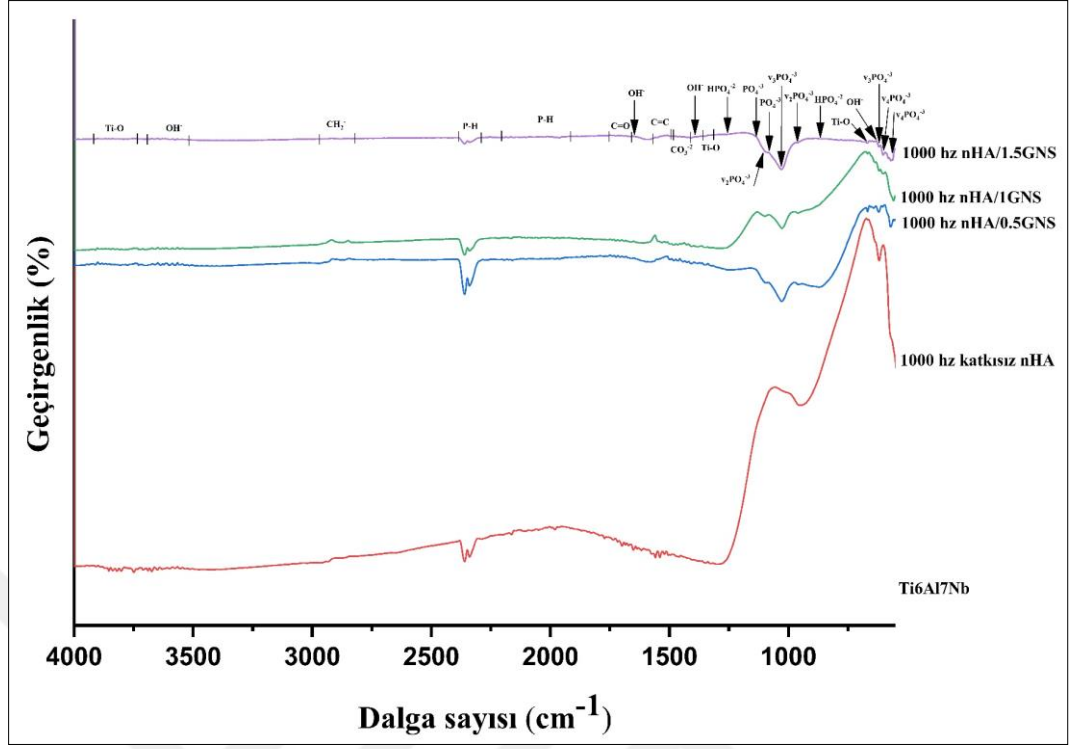
Şekil 4.14. 1000 Hz frekans değerinde PEO yöntemiyle kaplama yapılmış Ti6Al4V alaşımı üzerindeki HA/GNS kaplamalarına ait ATR-IR analizi grafiği



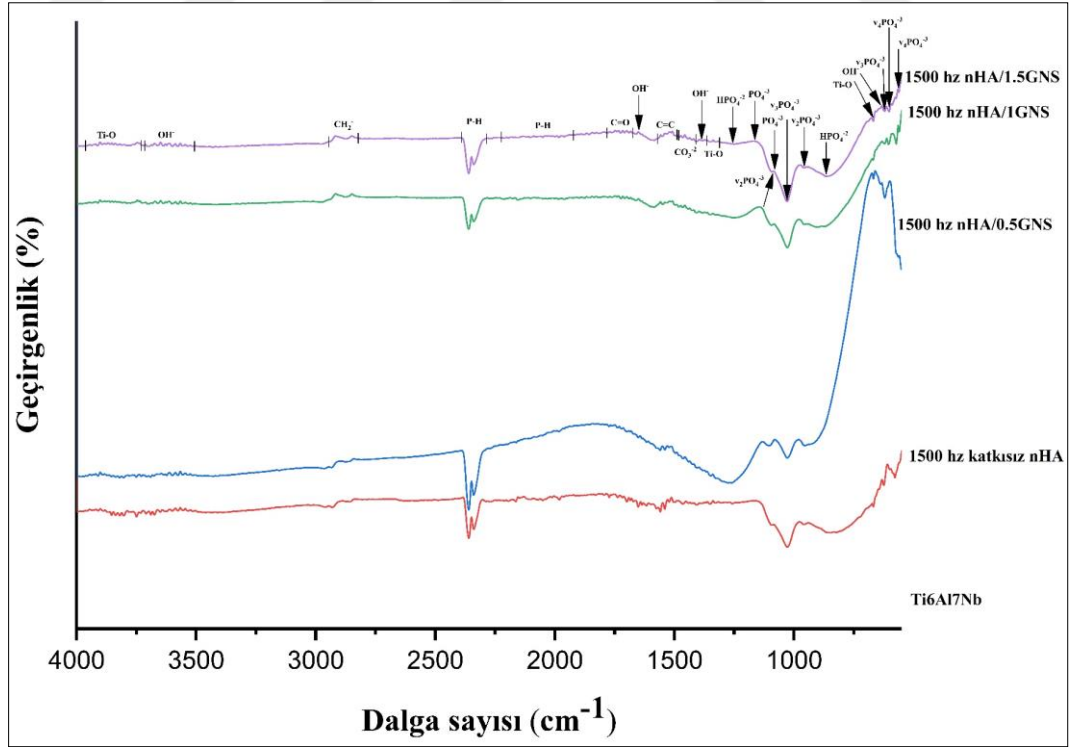
Şekil 4.15. 1500 Hz frekans değerinde PEO yöntemiyle kaplama yapılmış Ti6Al4V alaşımı üzerindeki HA/GNS kaplamalarına ait ATR-IR analizi grafiği



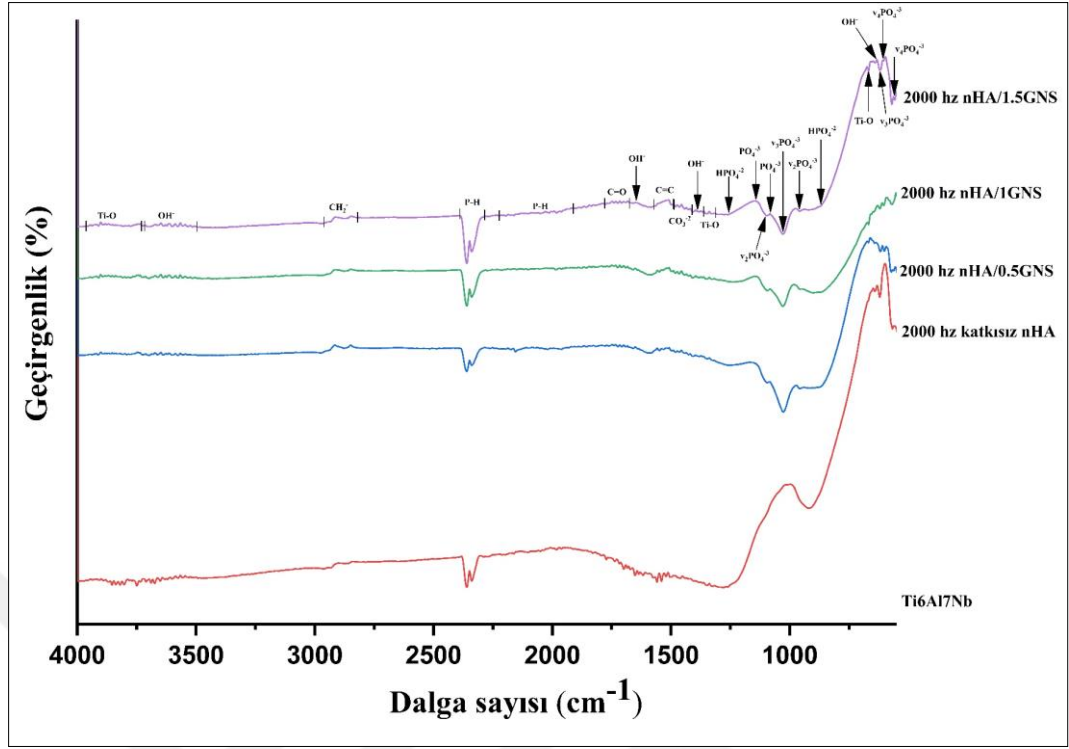
Şekil 4.16. 2000 Hz frekans değerinde PEO yöntemiyle kaplama yapılmış Ti6Al4V alaşımı üzerindeki HA/GNS kaplamalarına ait ATR-IR analizi grafiği



Şekil 4.17. 1000 Hz frekans değerinde PEO yöntemiyle kaplama yapılmış Ti6Al7Nb alaşımı üzerindeki HA/GNS kaplamalarına ait ATR-IR analizi grafiği



Şekil 4.18. 1500 Hz frekans değerinde PEO yöntemiyle kaplama yapılmış Ti6Al7Nb alaşımı üzerindeki HA/GNS kaplamalarına ait ATR-IR analizi grafiği



Şekil 4.19. 2000 Hz frekans değerinde PEO yöntemiyle kaplama yapılmış Ti6Al7Nb alaşımı üzerindeki HA/GNS kaplamalarına ait ATR-IR analizi grafiği

PEO kaplamaların yapısında bulunan hidroksiapatit varlığının ilk belirtisi $960\text{-}1135\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki geniş ATR-IR bandıdır. Ayrıca $3500\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ civarındaki OH^- pikleri stokiometrik hidroksiapatit' in karakteristik pikleridir (Durdu vd., 2013; Qaid vd., 2019).

PEO kaplamaların ATR-IR sonuçlarına (Şekil 4.14., Şekil 4.15., Şekil 4.16., Şekil 4.17., Şekil 4.18. ve Şekil 4.19.) göre; $632\text{-}635$, 1645 ve $3503\text{-}3725\text{ cm}^{-1}$ dalga sayılarında sırasıyla $\nu\text{L}(\text{OH}^-)$, $\nu\text{L}(\text{OH}^-)$ ve $\nu\text{s}(\text{OH}^-)$ bantları ile hidroksiapatit fazı tespit edilmiştir. $1912\text{-}2225$, $2292\text{-}2391\text{ cm}^{-1}$ 'de bulunan $\nu\text{s}(\text{P-H})$ ve 1027 ve 620 cm^{-1} dalga sayılarında bulunan $\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$ ve bantları ile hidroksiapatit ve apatit fazlarının varlığı tespit edilmiştir. $867\text{-}872$ ve 1255 cm^{-1} dalga sayılarında $\nu_1(\text{HPO}_4^{2-})$ bantları ile apatit yapısı tespit edilmiştir. 960 , 1105 ve $1081\text{-}1135\text{ cm}^{-1}$ dalga sayılarında sırasıyla $\nu_2(\text{PO}_4^{3-})$ asimetrik gerilmesi ve $\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$ asimetrik dönüm bantları ile hidroksiapatit ve apatit fazları tespit edilmiştir. $1414\text{-}1488\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki CO_3^{2-} karbonat gruplarının varlığı tüm kaplamalarda karakteristik bantlarında görülmektedir. Karbonat bantlarının konumu, mükemmel biyoaktivitesi ve osteoindüktivitesi ile bilinen, insan kemiklerinde tercih edilen ikame olan ağırlıklı olarak β tipi HA varlığını kanıtlar (Janković vd., 2015; Wu vd., 2010). $3730\text{-}3920\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısında $\nu(\text{Ti-O})$ bandı ile anataz- TiO_2 fazı tespit edilmiştir. 670 ve $1312\text{-}1360\text{ cm}^{-1}$ dalga sayılarında sırasıyla $\delta(\text{Ti-O})$ ve $\nu(\text{Ti-O})$ bantları ile TiO_2 fazı belirlenmiştir.

Farklı GNS katkı oranları ve farklı frekans değerlerinde üretilen PEO kaplamaların ATR-IR grafikleri ayrı ayrı incelendiğinde genel olarak dalga aralıkları benzer sonuçlar vermiştir. Artan

GNS katkısı ile birlikte en belirgin değişiklik katkısız kaplamalara göre 1490-1570 cm⁻¹ dalga aralığında elde edilen C=C bandının ortaya çıkmasıdır (Şekil 4.14., Şekil 4.15., Şekil 4.16., Şekil 4.17., Şekil 4.18. ve Şekil 4.19.). Bu band'ın sp² hibridize C=C titreşim gerilmesinden dolayı grafen'in iskelet titreşimine karşılık geldiği literatürde bildirilmiştir. (Fan vd., 2014; Janković vd., 2015a; Janković vd., 2015b; Li vd., 2014; Lian vd., 2010; Murugan vd., 2009; Neelgund vd., 2013). Bu band'ın varlığı ile kaplamalarda GNS varlığı teyit edilmektedir. Ayrıca artan frekans değerlerine bağlı olarak 960-1135 cm⁻¹ dalga sayısı aralıklarındaki fosfat gruplarına ait v₁(PO₄⁻³) ve v₃(PO₄⁻³) bantlarının geğirgenlik değerlerinin değişimidir. Artan frekans'a bağlı olarak geğirgenlik piklerinin şiddetlerinde azalma meydana gelmiştir. Ancak pik şiddetlerindeki bu değişim artan fosfat fazının geğirgenlik değerinin azalmasına hidroksiapatit yapısının oluşmasına harcanmasından dolayı meydana gelmektedir (Aktuđ vd., 2017b; Durdu vd., 2013). Artan GNS katkısı katkısında da fosfat gurubu pik şiddetlerinde azalma ile ortaya çıkmıştır. Özellikle %0.5 ve %1 GNS katkı oranlarında pik şiddetlerindeki bu azalma oldukça belirgindir. Ancak %1.5 GNS katkı oranında yine pik şiddetlerinde bir artış gözlenmiştir. Buna sebep olarak GNS katkısının artması ile HA kristallerinin GNS yüzeylerinde daha iyi tutunma imkânı bulunduğu düşünölmektedir. %0.5 ve %1 GNS katkı oranlarında hidroksiapatit kristallerine dönüşen fosfat grupları miktarının %1.5 GNS katkılı kaplamalara göre daha fazla olduğu düşünölmektedir. %1.5 GNS katkılı kaplama numunelerinde de HA yapısı tespit edilmiştir ancak bu yapıların daha düşük katkı oranlarında kaplama yapılan numunelere göre nano yapılar sergilediği XRD grafiklerinden ve SEM de teyit edilebilmektedir. Ti6AL4V ve Ti6Al7Nb alaşımaları birbiri ile kıyaslandığında çok belirgin bir fark görölmemektedir. Kaplamaların yüzey karakteristikleri TiO₂ esaslı HA/GNS kaplamalar oldukları için aynı aralıklarda geğirgenlik değerleri sergilemişlerdir. Bunun yanında Ti6Al7Nb alaşımalarının fosfat grubu geğirgenlik pik şiddetleri Ti6Al4V alaşımına göre nispeten daha geniştir. Bu duruma Ti6Al4V alaşımaları yüzeyindeki HA yapısının kristalitesinin daha yüksek olmasının sebep olduğu düşünölmektedir. ATR-IR spektrumundaki geniş pikler, kaplama yapısındaki nano yapıların varlığına işaret etmektedir (Li vd., 2002). ATR-IR analizi sonuçlarına göre HA/GNS kompozit kaplamaları başarılı bir şekilde oluşturulmuştur. Elde edilen kapalamalar literatüre uygun sonuçlar vermiştir. Ancak GNS katkılı HA kaplamalar PEO yöntemi ile titanyum yüzeyinde ilk defa çalışıldığı için literatür karşılaştırması GNS katkılı hidroksiapatit kaplamalar ve PEO ile yapılan yüzey kaplamalarının karma bir incelemesi ile tanımlanmıştır (Gopi vd., 2015; Durdu vd., 2013; Gao vd., 2015; Gopi vd., 2013; Janković vd., 2015a; Janković vd., 2015; Kumari vd., 2016; Qaid vd., 2019; Wen vd., 2017; Yuan vd., 2014).

Tablo 4.2. PEO yöntemiyle kaplama yapılmış Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımı üzerindeki HA/GNS kaplamalarına ait ATR-IR analizi grafiği

Dalga Sayısı (cm^{-1})	Bant Çeşidi	Bant Modu	Faz Yapısı
561 601	$\nu_4(\text{PO}_4^{-3})$	P-O eğilme titreşimi	HA
620	$\nu_3(\text{PO}_4^{-3})$	P-O simetrik gerilmesi	HA, Apatit
632-635	$\nu_L(\text{OH}^-)$	O-H salınım ve deformasyon modu	HA
668-670	$\delta(\text{Ti}-\text{O})$	Ti-O bükülüm titreşimi	TiO_2
867-872	$\nu_1(\text{HPO}_4^{-2})$	P-O-H gerilmesi	Apatit
960 1105	$\nu_2(\text{PO}_4^{-3})$	P-O asimetrik gerilmesi	HA, Apatit
1027	$\nu_3(\text{PO}_4^{-3})$	P-O simetrik gerilmesi	HA, Apatit
1081- 1135	$\nu_1(\text{PO}_4^{-3})$	P-O asimetrik dönüm bandı	HA, Apatit
1255	$\nu_1(\text{HPO}_4^{-2})$	P-O-H gerilmesi	HA, apatit
1312-1360	$\nu(\text{Ti}-\text{O})$	Ti-O gerilim titreşimi	TiO_2 CaTiO_3
1388	$\nu_L(\text{OH}^-)$	O-H deformasyon modu	HA
1414-1488	$\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$	C-O gerilim titreşimi	HA
1490-1570	C=C	C=C titreşim gerilmesi	GNS
1640-1651	$\nu_L(\text{OH}^-)$	O-H titreşim modu	HA

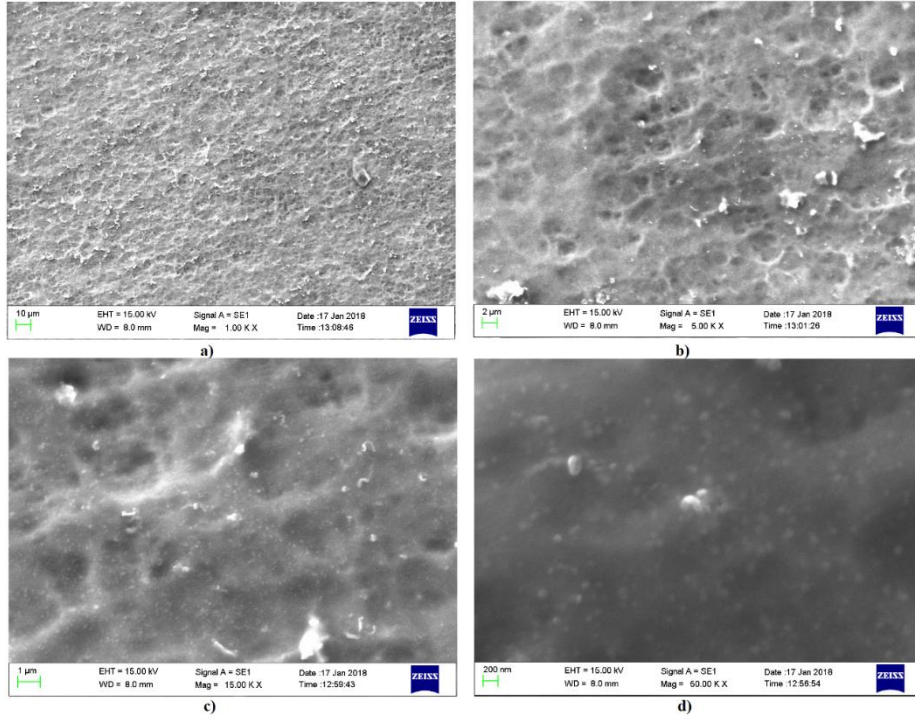
Tablo 4.2. Devamı

1683-1780	ν (COO ⁻)	C=O asimetric gerilme titreşimi	Asetat
1912-2225 2292-2391	ν s (P-H)	P-H gerilmesi	Apatit
2812-2880	ν s (CH ₂)	CH ₂ asimetric titreşimi	Apatit
3503-3725	ν s (OH ⁻)	Gliserofosfatın OH- gruplarına moleküler bağlı hidrojen O-Hgerilmesi	HA
3730-3920	ν (Ti -O)	Ti-O gerilim titreşimi	TiO ₂

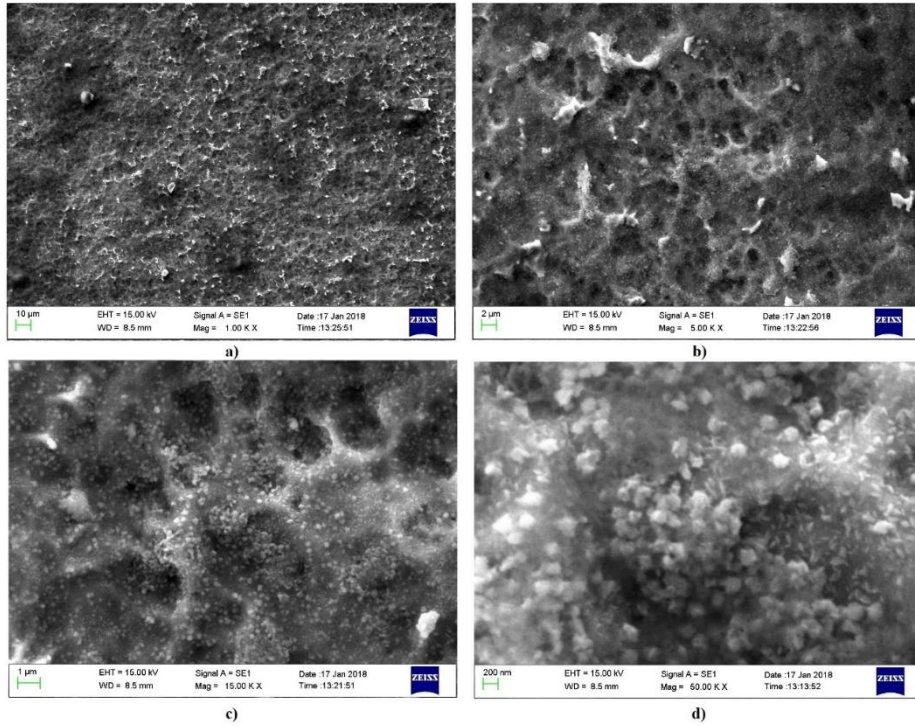
4.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Yüzey Analizi

Aşağıdaki taramalı elektron mikroskobu (SEM) resimlerde hidrotermal ve PEO yöntemleriyle yüzeylerinde nHA/GNS hibrit kaplamalar yapılmış Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımlarının yüzey özellikleri gösterilmiştir. SEM analizi 20 Kv voltaj altında ikincil elektronlarla 1000x, 2000x, 5000x, 15000x ve 50000x büyütmelemlerle yapılmıştır. Şekil 4.20., Şekil 4.21., Şekil 4.22., Şekil 4.23., ve Şekil 4.24. Ti6Al4V alaşımına ait hidrotermal yöntemle kaplama yapılmış GNS katkısız, 1, 3, 5 ve ağı. 7% GNS katkılı hidroksiapatit kaplamalara ait SEM fotoğrafları verilmiştir. Şekil 4.25., Şekil 4.26., Şekil 4.27., Şekil 4.28., ve Şekil 4.29.'da ise Ti6Al7Nb alaşımına ait hidrotermal yöntemle kaplama yapılmış GNS katkısız, 1, 3, 5 ve ağı. 7% GNS katkılı hidroksiapatit kaplamalara ait SEM fotoğrafları verilmiştir. Şekil 4.30., Şekil 4.31., Şekil 4.32., Şekil 4.33., Şekil 4.34., Şekil 4.35., Şekil 4.36., Şekil 4.37., Şekil 4.38., Şekil 4.39., Şekil 4.40., ve Şekil 4.41.'de PEO yöntemiyle yüzeylerinde 1000, 1500 ve 2000 Hz frekans kullanılarak katkısız, 0.5, 1 ve ağı. 1.5% GNS katkılı hidroksiapatit kaplamaları yapılan Ti6Al4V alaşımlarına ait SEM fotoğrafları verilmiştir. Şekil 4.42., Şekil 4.43., Şekil 4.44., Şekil 4.45., Şekil 4.46., Şekil 4.47., Şekil 4.48., Şekil 4.49., Şekil 4.50., Şekil 4.51., Şekil 4.52., ve Şekil 4.53.'de ise PEO yöntemiyle yüzeylerinde 1000, 1500 ve 2000 Hz frekans kullanılarak katkısız, 0.5, 1 ve ağı. 1.5% GNS katkılı hidroksiapatit kaplamaları yapılan Ti6Al7Nb alaşımlarına ait SEM fotoğrafları verilmiştir.

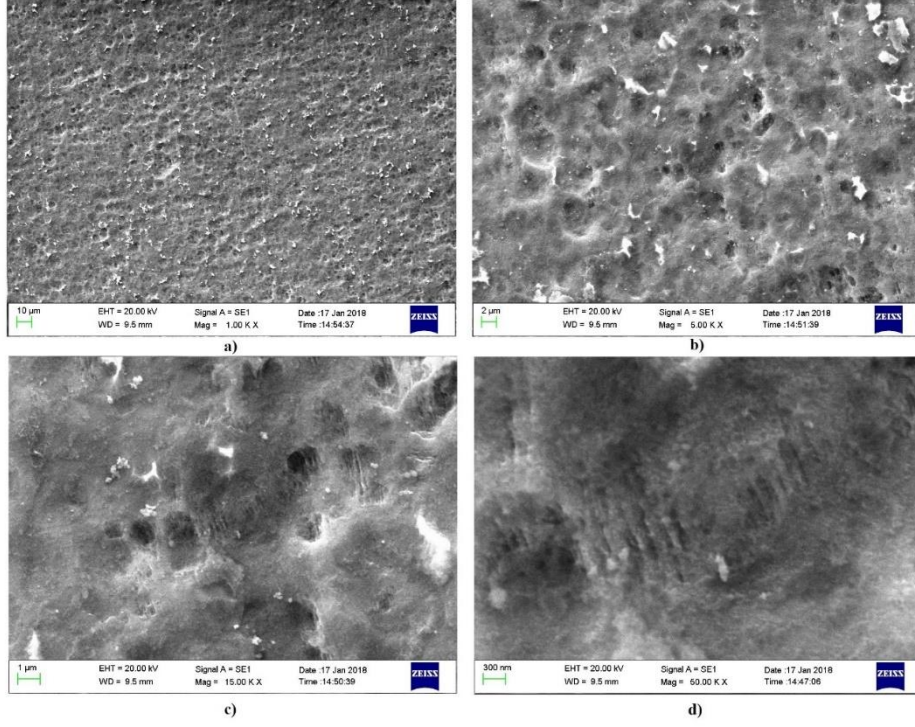
Hidrotermal yöntemle yapılan kaplamaların karakteristik yapısı yüzeyde biriken çekirdekler ve büyüyen HA kristalleri şeklindedir. Hidrotermal işlemlerde çeşitli morfolojiler ve partikül büyüklükleri elde etmek mümkündür (Cho vd., 1995). Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımlarının yüzeylerinde biriktirilen HA/GNS hibrit kompozitleri incelendiğinde elde edilen kaplamalardaki çekirdeklenmelerin nanometre ölçeğinde olduğu görülmüştür. Bu sebeple kaplamalarda nano-hidroksiapatit (nHA) ve GNS kompozitlerinden söz etmek mümkündür.



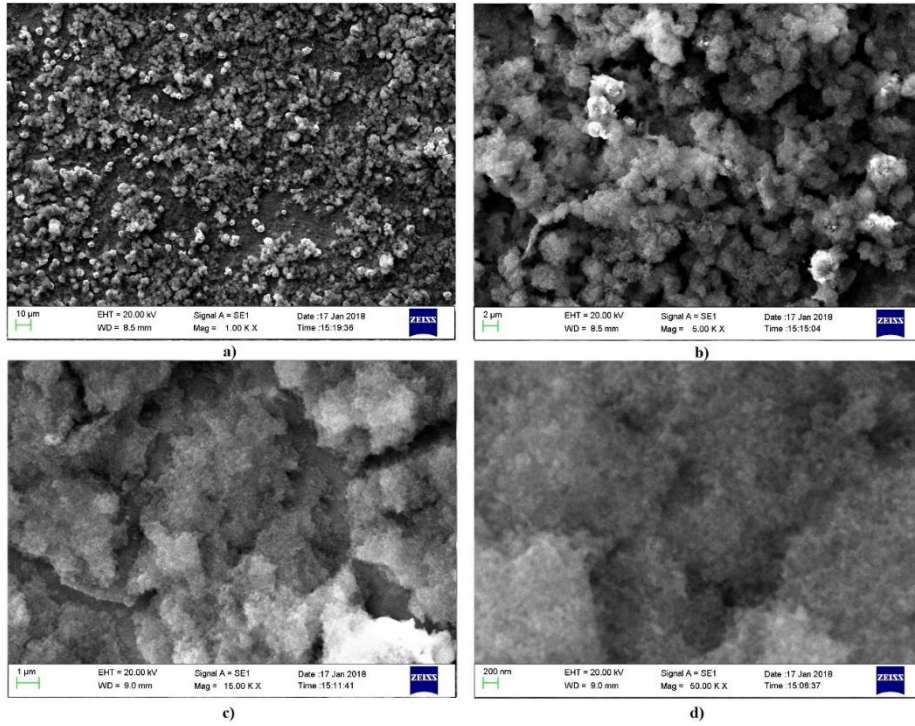
Şekil 4.20. Ti6Al4V alaşımına ait hidrotermal yöntemle kaplama yapılmış GNS katkısız hidroksiapatit kaplamasına ait SEM fotoğrafları a) 1000x b) 5000x c) 15000x d) 50000x



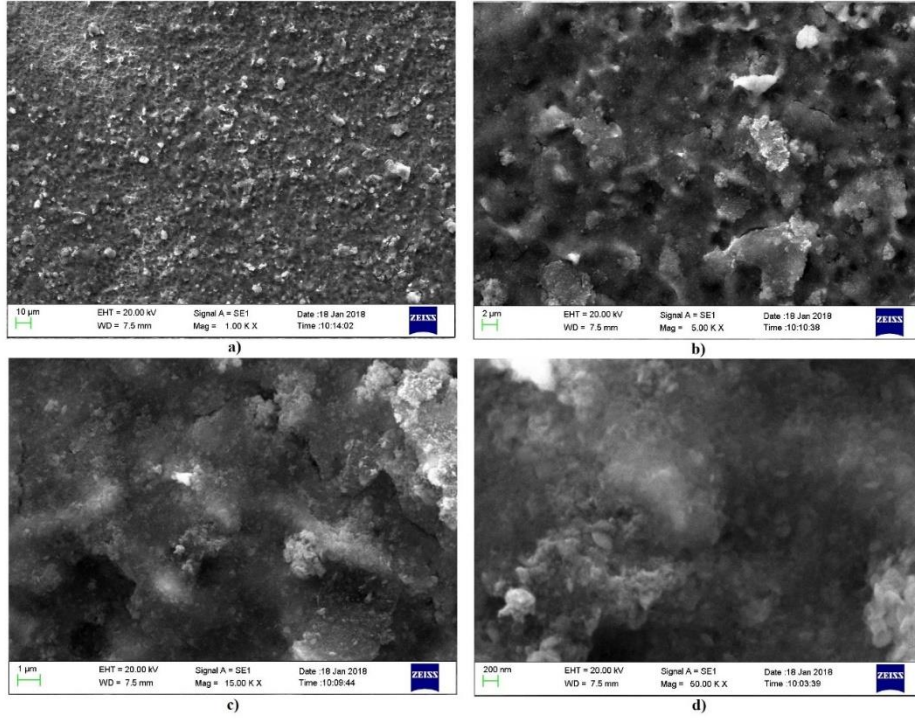
Şekil 4.21. Ti6Al4V alaşımına ait hidrotermal yöntemle kaplama yapılmış ağ. 1% GNS katkılı hidroksiapatit kaplamasına ait SEM fotoğrafları a) 1000x b) 5000x c) 15000x d) 50000x



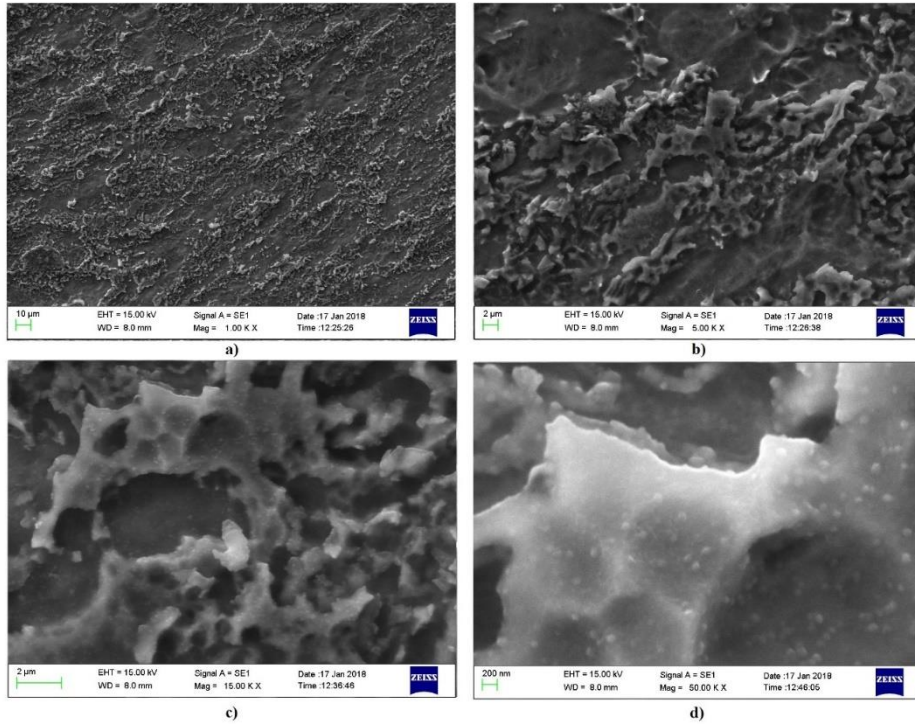
Şekil 4.22. Ti6Al4V alaşımına ait hidrotermal yöntemle kaplama yapılmış ağı 3% GNS katkılı hidroksiapatit kaplamasına ait SEM fotoğrafları a) 1000x b) 5000x c) 15000x d) 50000x



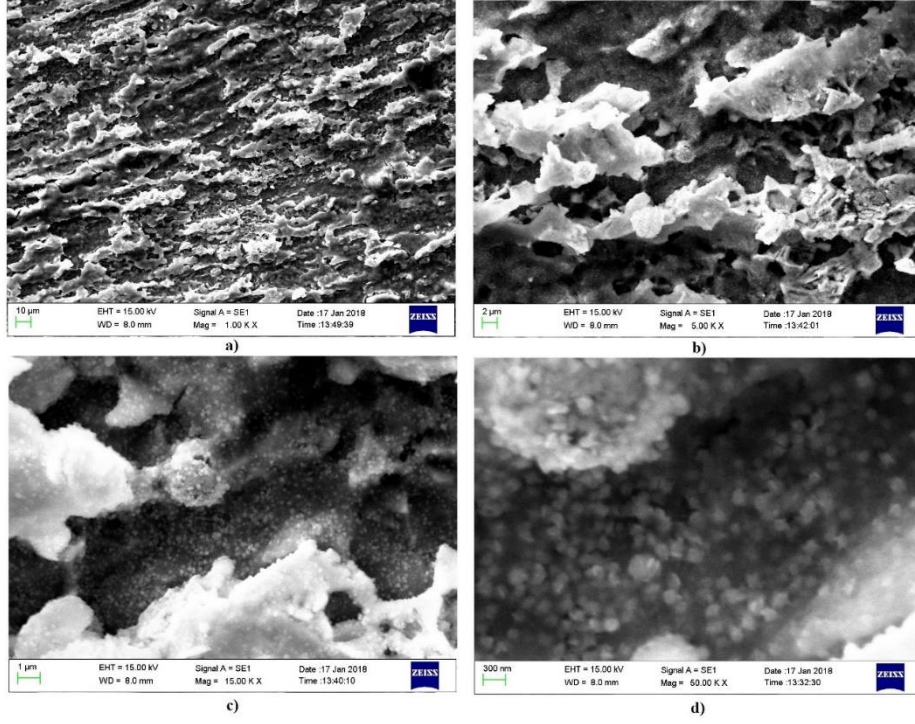
Şekil 4.23. Ti6Al4V alaşımına ait hidrotermal yöntemle kaplama yapılmış ağı 5% GNS katkılı hidroksiapatit kaplamasına ait SEM fotoğrafları a) 1000x b) 5000x c) 15000x d) 50000x



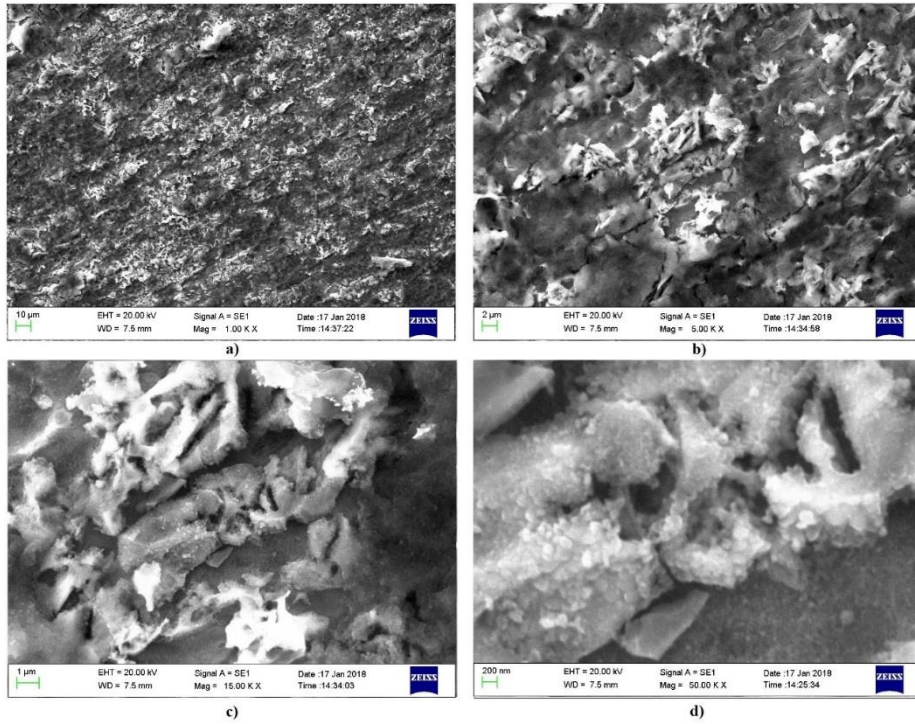
Şekil 4.24. Ti6Al4V alaşımına ait hidrotermal yöntemle kaplama yapılmış ağ. 7% GNS katkılı hidroksiapatit kaplamasına ait SEM fotoğrafları a) 1000x b) 5000x c) 15000x d) 50000x



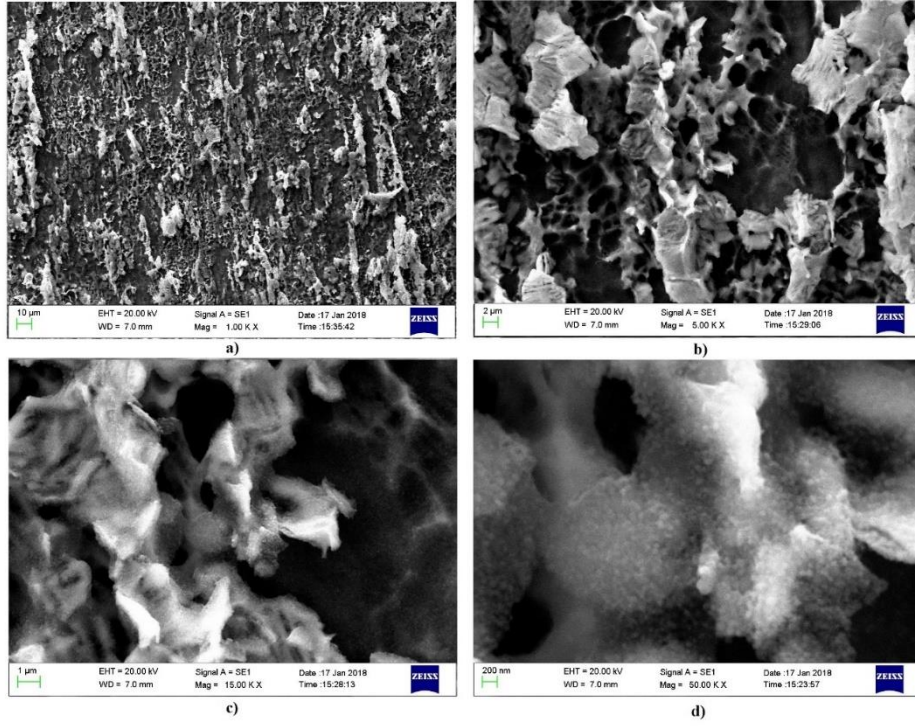
Şekil 4.25. Ti6Al7Nb alaşımına ait hidrotermal yöntemle kaplama yapılmış GNS katkısız hidroksiapatit kaplamasına ait SEM fotoğrafları a) 1000x b) 5000x c) 15000x d) 50000x



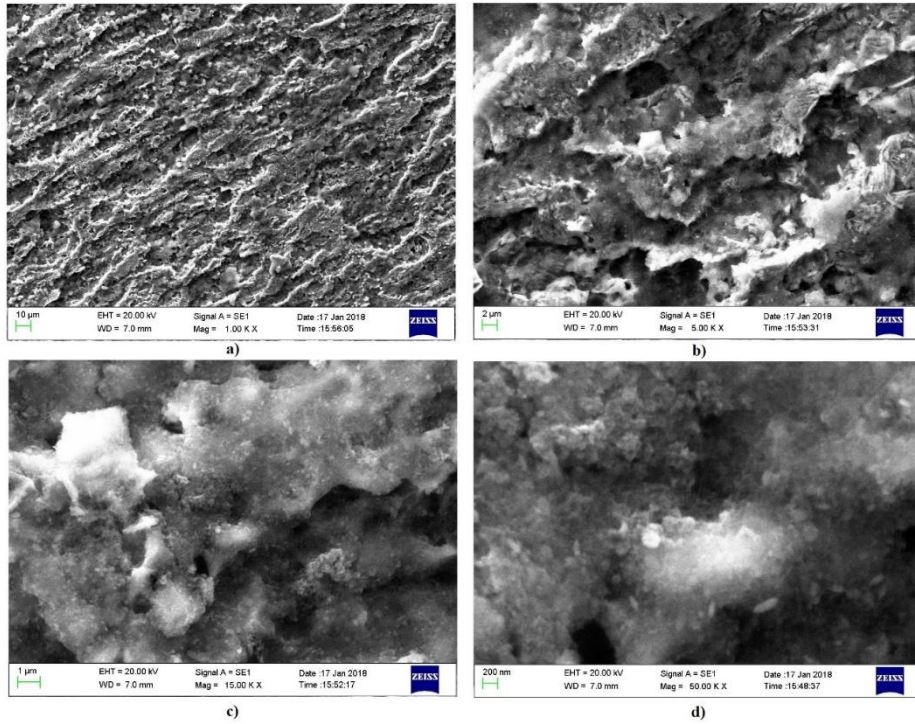
Şekil 4.26. Ti6Al7Nb alaşımına ait hidrotermal yöntemle kaplama yapılmış ağ. 1% GNS katkıli hidroksiapatit kaplamasına ait SEM fotoğrafları a) 1000x b) 5000x c) 15000x d) 50000x



Şekil 4.27. Ti6Al7Nb alaşımına ait hidrotermal yöntemle kaplama yapılmış ağ. 3% GNS katkıli hidroksiapatit kaplamasına ait SEM fotoğrafları a) 1000x b) 5000x c) 15000x d) 50000x



Şekil 4.28. Ti6Al7Nb alaşımına ait hidrotermal yöntemle kaplama yapılmış ağ. 5% GNS katkılı hidroksiapatit kaplamasına ait SEM fotoğrafları a) 1000x b) 5000x c) 15000x d) 50000x



Şekil 4.29. Ti6Al7Nb alaşımına ait hidrotermal yöntemle kaplama yapılmış ağ. 7% GNS katkılı hidroksiapatit kaplamasına ait SEM fotoğrafları a) 1000x b) 5000x c) 15000x d) 50000x

Şekil 4.20. -Şekil 4.29., farklı büyütmelerdeki SEM fotoğrafları ile hidrotermal yöntem kullanılarak yüzeylerinde HA/GNS hibrid kaplamalara sahip Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb numunelerinin yüzey morfolojisini göstermektedir.

Nanoyapılı HA ve nHA / GNS hibrid kaplamaları, hidrotermal yöntem kullanılarak Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb substratı üzerine başarıyla biriktirildi. Kaplamaların üst yüzeylerinden SEM görüntüleri (Şekil 4.20.-Şekil 4.29.), GNS katkılı / katkısız kaplamalar için farklı mikro-yapısal özellikler göstermektedir. Hidroksiapatit'e eklenen grafen içeriğine göre kaplanmış Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb numunelerinin yüzey morfolojisindeki değişim araştırıldı. Kaplama yüzeylerinde mikron boyutlu gözeneklilik ve çıkıntılar bulunduğu görüldü; bunun nedeni, nano HA parçacıklarının ve GNS tabakalarının kaplama oluşturma adımındaki dispersiyonlarıdır. Hidrotermal yöntemle elde edilen ve gözenek boyutu ve yüzey pürüzlülüğünün kontrol edilebildiği nHA partikülleri içeren HA/GNS gözenekli kaplamalar osteoblast hücrelerinin yüzeye yapışmasını kolaylaştırdığından dolayı implant uygulamaları için tercih edilebilir. Şekil 4.20. ve Şekil 4.25. incelendiğinde, yüzey üzerinde ince bir film tabakası olduğu görülmektedir. Kaplamada nano ölçekli HA çekirdeklenmesi ile kısmen gözenekli bir kaplama elde edildi. Bu arada, nHA'nın iletken olmayan doğası nedeniyle kaplanmış numunelerde nano yapı açıkça görülememektedir. Ancak 50000x büyütmelerde kısmen de olsa yapıların varlığı seçilebilmektedir. (Şekil 4.20. (d)-Şekil 4.29. (d)). NHA çekirdekleri, 50000x büyütmelerde nano ölçekte gözle görülebilir. Şekil 4.21.'de ve Şekil 4.26. 'de, ağırlıkça% 1 GNS ilave edilerek daha homojen, sürekli ve gözenekli yüzeyler elde edildi. Bu, grafen tabakalarının kaplama yüzeyi üzerindeki homojen dağılımına ve GNS tabakaları üzerinde HA nano aglomeratlarının homojen formasyonuna bağlanabilir. NHA / GNS nanokompozit kaplamaların hidrotermal sentezinde, önceki çalışmalarda (Liu vd., 2016; Radha vd., 2018) nHA partiküllerinin çekirdeklenme ile grafen tabakaları ile birlikte çoğaldığı bildirilmiştir. Kaplama yüzeylerine daha yakından bakarsak, 20 nm'ye kadar nano boyutlu HA kristallerini görebiliriz. Kaplamadaki nHA çekirdeklenmesi sayısı, GNS katkısız HA kaplamalarına kıyasla önemli ölçüde arttı ve nHA çekirdeklenmesi, tüm yüzeyde başladı. Şekil 4.22. ve Şekil 4.27. incelendiğinde, ağırlıkça% 3 GNS ilave edilmesi HA partiküllerinin GNS tabakalarının yüzeyleri üzerine eşit olarak yayılmasını sağladı ve tüm substrat yüzeyini kaplayan Ti6Al4V için çatlaksız Ti6Al7Nb alaşımları için ise az çatlaklı kırılğan nHA / GNS kaplamaları elde edildi. Şekil 4.23. , Şekil 4.24. , Şekil 4.28. ve Şekil 4.29.'da benzer bir kaplama morfolojisi ile artan GNS katkısı, yeni nHA / GN tabakalarının oluşumuna ve bu tabakalar ve yüzeyler arasında nHA parçacıklarının yerleşmesine yol açmıştır (Radha vd., 2018; Rajesh vd., 2017). Şekil 4.23. ve Şekil 4.24. Ti6Al4V alaşımı için ve Şekil 4.28. ve Şekil 4.29. ise Ti6Al7Nb alaşımı için, katmanlar halinde GNS oluşumunu göstermektedir. (Neelgund vd., 2013) çalışmasında katmanlar halindeki GNS yapılarından bahsetmiştir. Nano boyutlu HA çekirdekleri, grafen katmanlarını tamamen kaplamış ve yeni ve daha büyük nano-HA aglomeratları ortaya çıkarmıştır. Kaplama kalınlıkları ve

kaplama yoğunlukları, artan GNS miktarı ile artmıştır. Grafen tabakaları arttıkça, ara tabakalardaki ve yüzeylerdeki nanoparçacıkların yoğunluğu artmış ve bu duruma neden olmuştur (Neelgund vd., 2013). Gözeneklilik oranları Ti6Al4V alaşımı için Tablo 4.3.'de Ti6Al7Nb alaşımı için Tablo 4.4. 'de verilmektedir

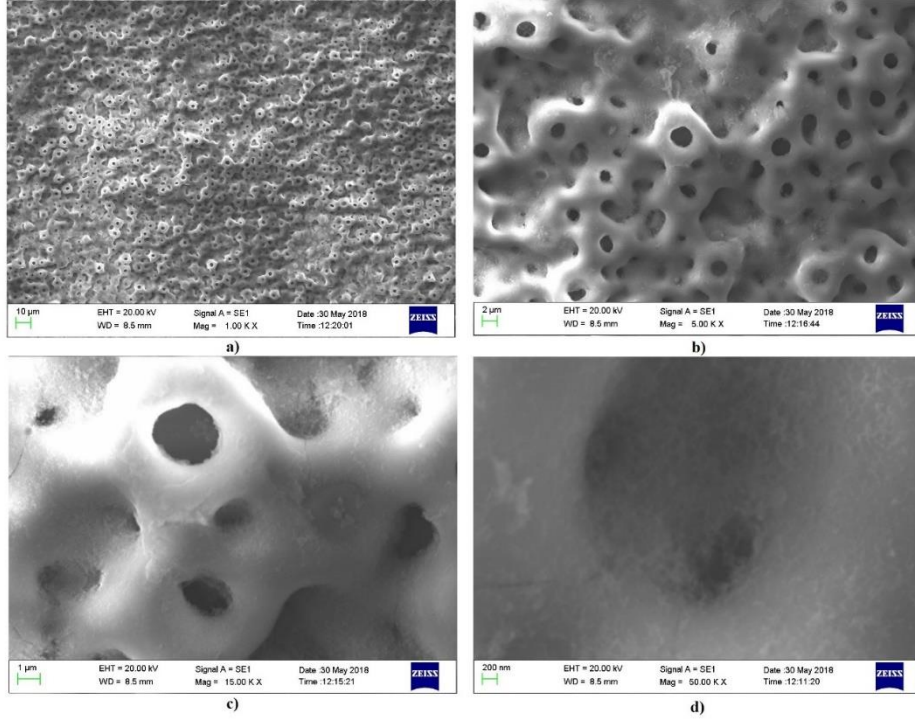
Tablo 4.3. Hidrotermal yöntemle kaplanan Ti6Al4V alaşımı yüzeyindeki nHA/GNS hibrit kompozitlerinin yüzey alanları kaplama kalınlıkları

Kaplama	Yüzey Alanı (μm)	Kaplama Kalınlığı (μm)
nHA	5063.244	1.172
nHA/1GNS	6861.644	1.758
nHA/3GNS	7669.497	2.520
nHA/5GNS	19246.958	5.215
nHA/7GNS	9598.801	5.743

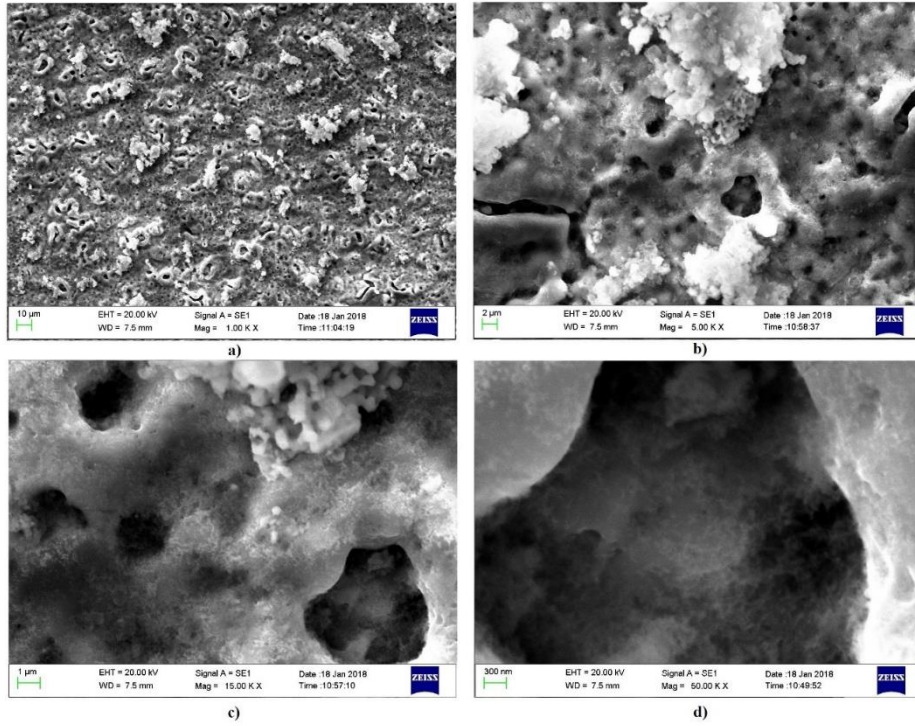
Tablo 4.4. Hidrotermal yöntemle kaplanan Ti6Al7Nb alaşımı yüzeyindeki nHA/GNS hibrit kompozitlerinin yüzey alanları kaplama kalınlıkları

Kaplama	Yüzey Alanı (μm)	Kaplama Kalınlığı (μm)
nHA	6058.241	1.172
nHA/1GNS	6602.412	1.699
nHA/3GNS	7888.812	2.109
nHA/5GNS	11487.886	2.609
nHA/7GNS	10865.046	5.343

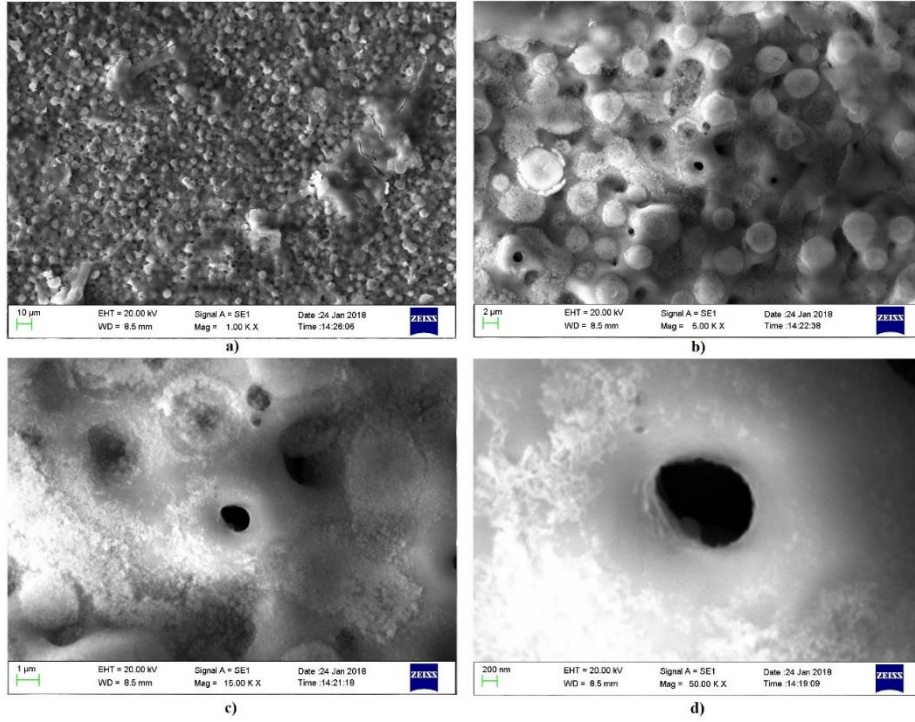
Bu kaplamalarda kaplama yüzeylerinde meydana gelen gözenekliliğin sebebi HA kristallerinin oluşum oranı, formasyonu ve kaplama yüzeylerinin homojenitesine bağlıdır. Yüzey gözeneklilik oranları incelendiğinde, grafen ilavesi ile gözeneklilik oranının arttığı görülmektedir. En yüksek gözeneklilik oranı ağırlıkça % 5 GNS katkılı kaplamalar için bulunmuştur. Gözeneklilikteki bu artış doğrudan GNS ilavesinden değil, kaplama yüzeyinde oluşan büyük çaplı nHA aglomeratlarından kaynaklanmaktadır. GNS miktarındaki artışla birlikte, HA nanopartiküllerinin GNS üzerindeki çekirdeklenme oranı artmış ve artan yüzey alanı nedeniyle gözeneklilikte artmıştır (Yadav vd., 2019a).



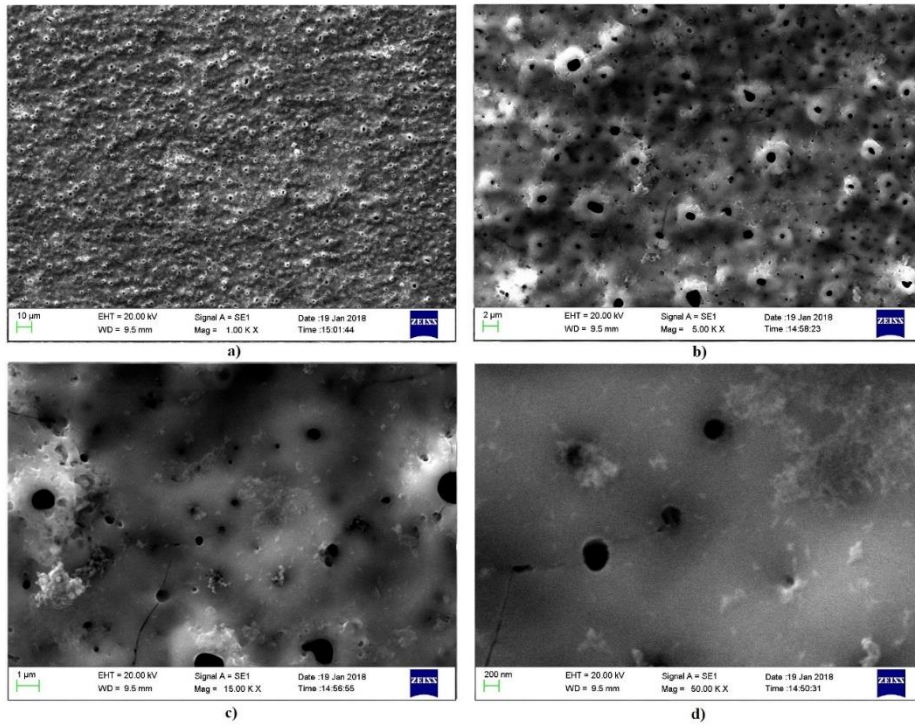
Şekil 4.30. Ti6Al4V alaşımına ait PEO yöntemle kaplama yapılmış 1000 Hz GNS katkısız hidroksiapatit kaplamasına ait SEM fotoğrafları a) 1000x b) 5000x c) 15000x d) 50000x



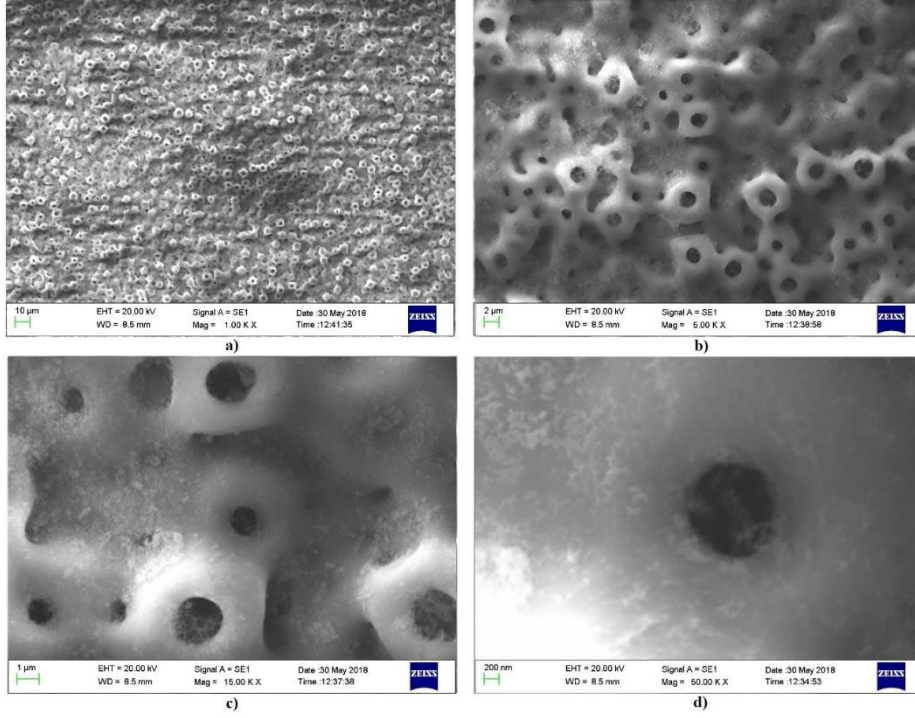
Şekil 4.31. Ti6Al4V alaşımına ait PEO yöntemle kaplama yapılmış 1000 Hz HA/ ağı. 0.5%GNS kaplamasına ait SEM fotoğrafları a) 1000x b) 5000x c) 15000x d) 50000x



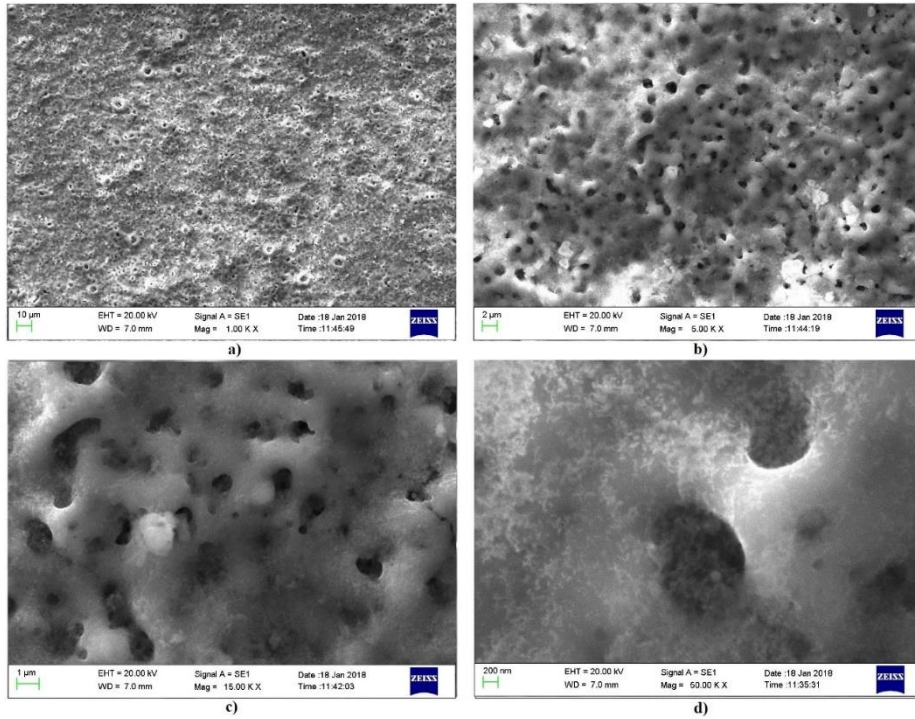
Şekil 4.32. Ti6Al4V alaşımına ait PEO yöntemle kaplama yapılmış 1000 Hz HA/ ağı. 1%GNS kaplamasına ait SEM fotoğrafları a) 1000x b) 5000x c) 15000x d) 50000x



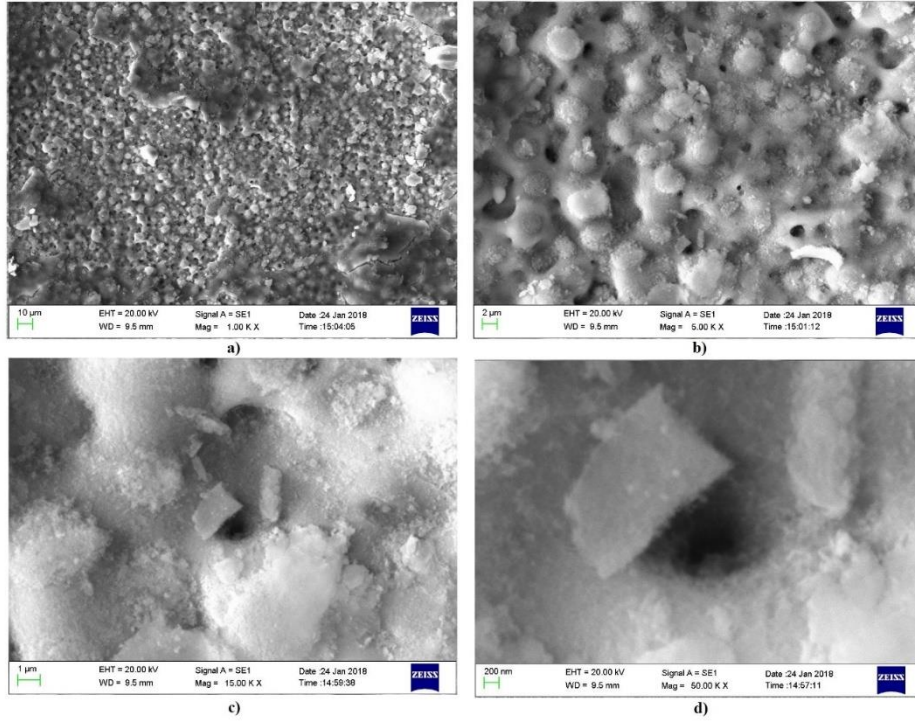
Şekil 4.33. Ti6Al4V alaşımına ait PEO yöntemle kaplama yapılmış 1000 Hz HA/ ağı. 1.5%GNS kaplamasına ait SEM fotoğrafları a) 1000x b) 5000x c) 15000x d) 50000x



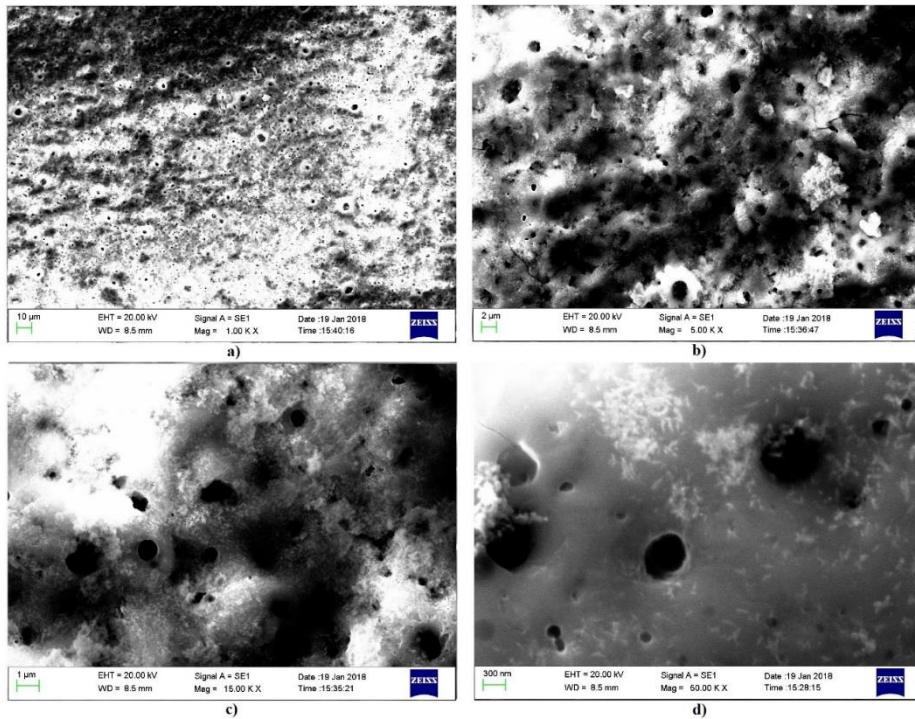
Şekil 4.34. Ti6Al4V alaşımına ait PEO yöntemle kaplama yapılmış 1500 Hz GNS katkısız hidroksiapatit kaplamasına ait SEM fotoğrafları a) 1000x b) 5000x c) 15000x d) 50000x



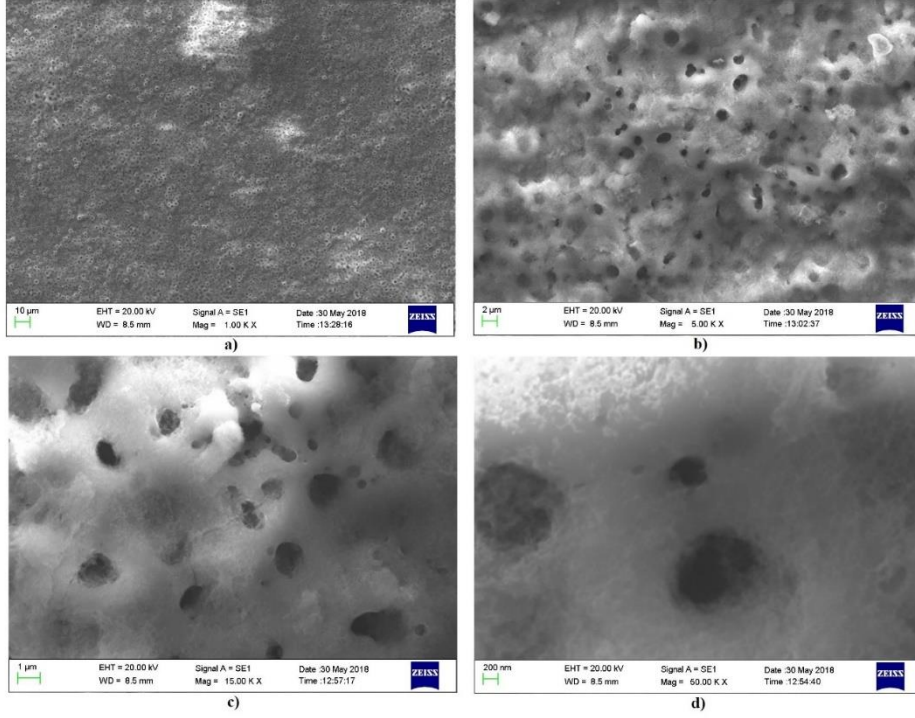
Şekil 4.35. Ti6Al4V alaşımına ait PEO yöntemle kaplama yapılmış 1500 Hz HA/ ağı. 0.5%GNS kaplamasına ait SEM fotoğrafları a) 1000x b) 5000x c) 15000x d) 50000x



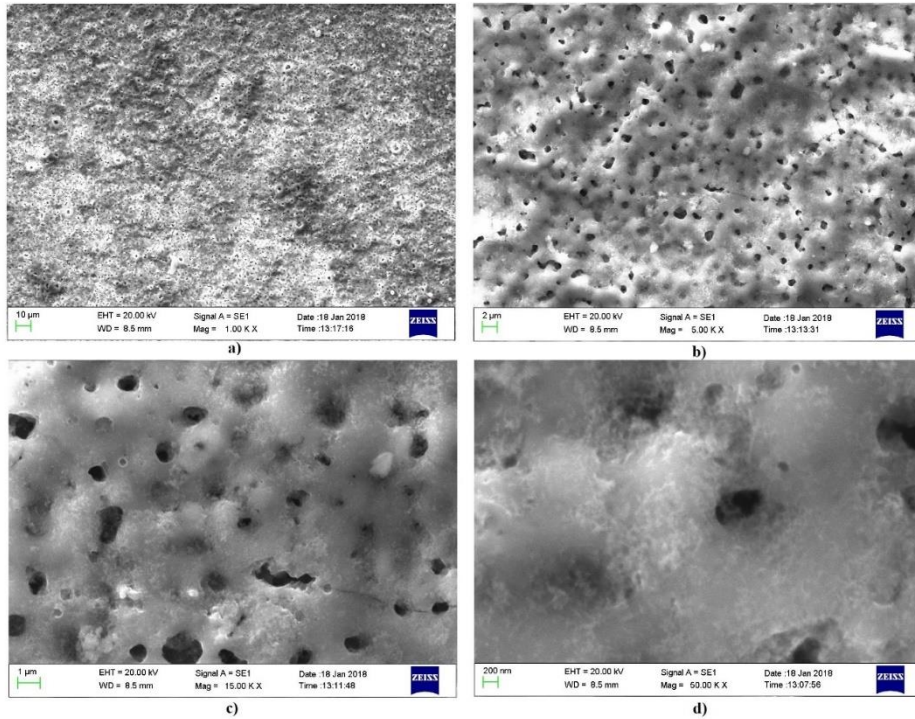
Şekil 4.36. Ti6Al4V alaşımına ait PEO yöntemle kaplama yapılmış 1500 hz HA/ ağ. 1%GNS kaplamasına ait SEM fotoğrafları a) 1000x b) 5000x c) 15000x d) 50000x



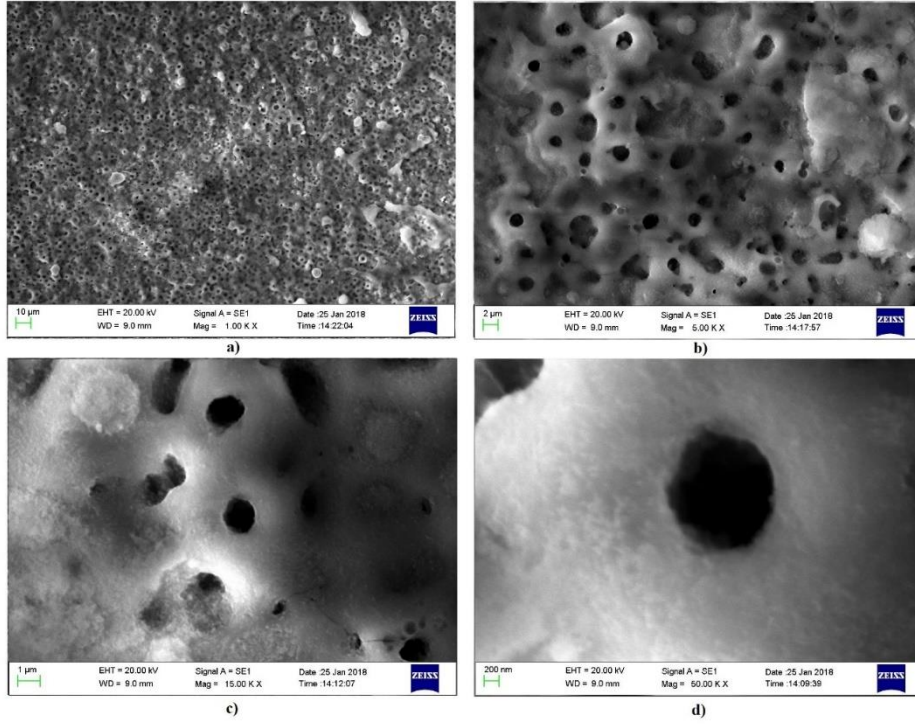
Şekil 4.37. Ti6Al4V alaşımına ait PEO yöntemle kaplama yapılmış 1500 hz HA/ ağ. 1.5%GNS kaplamasına ait SEM fotoğrafları a) 1000x b) 5000x c) 15000x d) 50000x



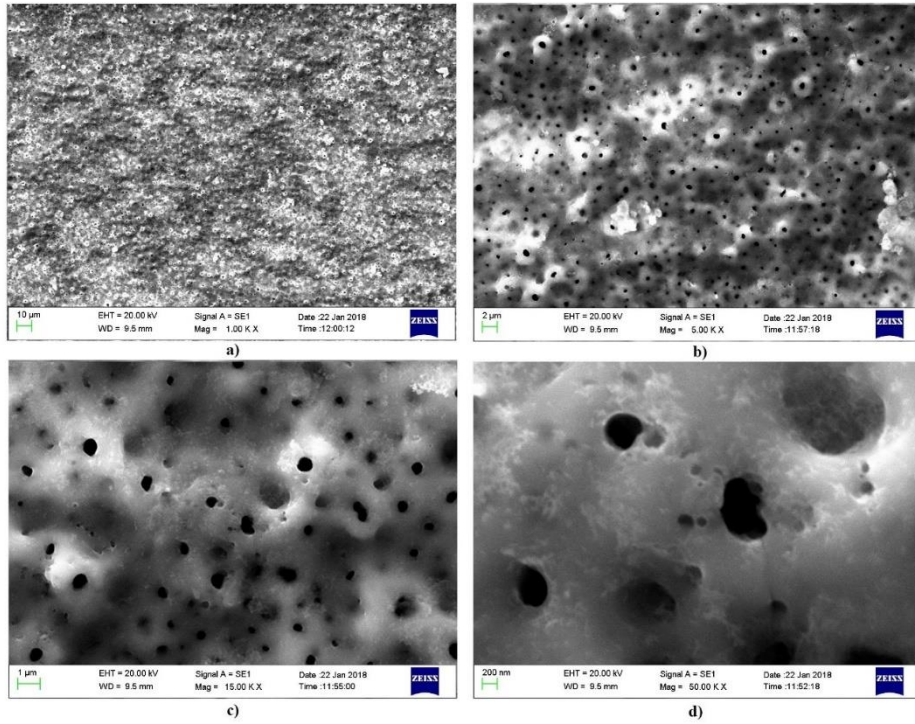
Şekil 4.38. Ti6Al4V alaşımına ait PEO yöntemle kaplama yapılmış 2000 Hz GNS katkısız hidroksiapatit kaplamasına ait SEM fotoğrafları a) 1000x b) 5000x c) 15000x d) 50000x



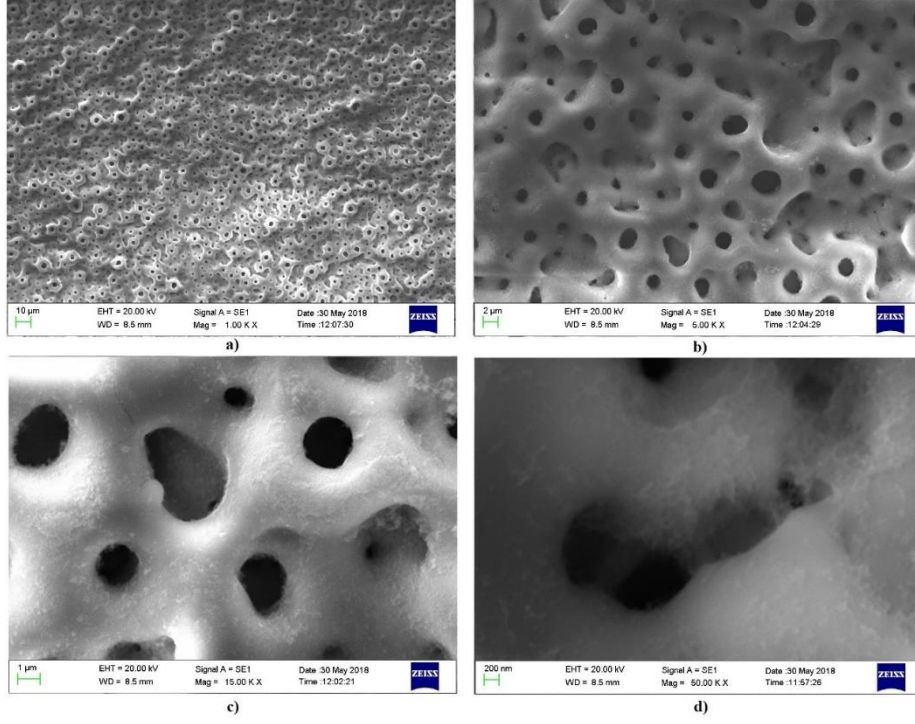
Şekil 4.39. Ti6Al4V alaşımına ait PEO yöntemle kaplama yapılmış 2000 Hz HA/ ağı. 0.5%GNS kaplamasına ait SEM fotoğrafları a) 1000x b) 5000x c) 15000x d) 50000x



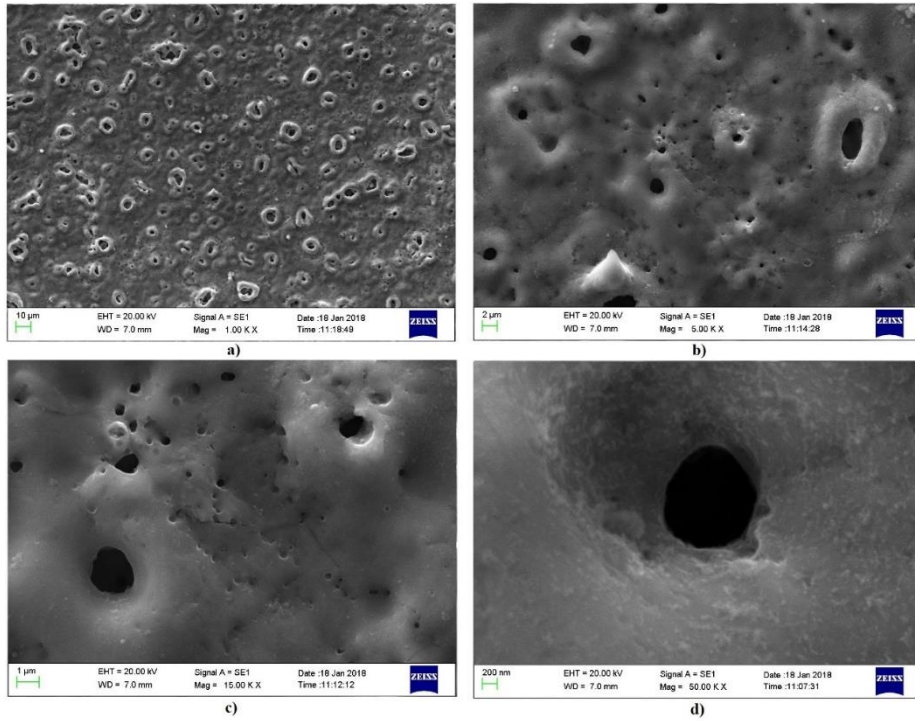
Şekil 4.40. Ti6Al4V alaşımına ait PEO yöntemle kaplama yapılmış 2000 Hz HA/ ağı. 1%GNS kaplamasına ait SEM fotoğrafları a) 1000x b) 5000x c) 15000x d) 50000x



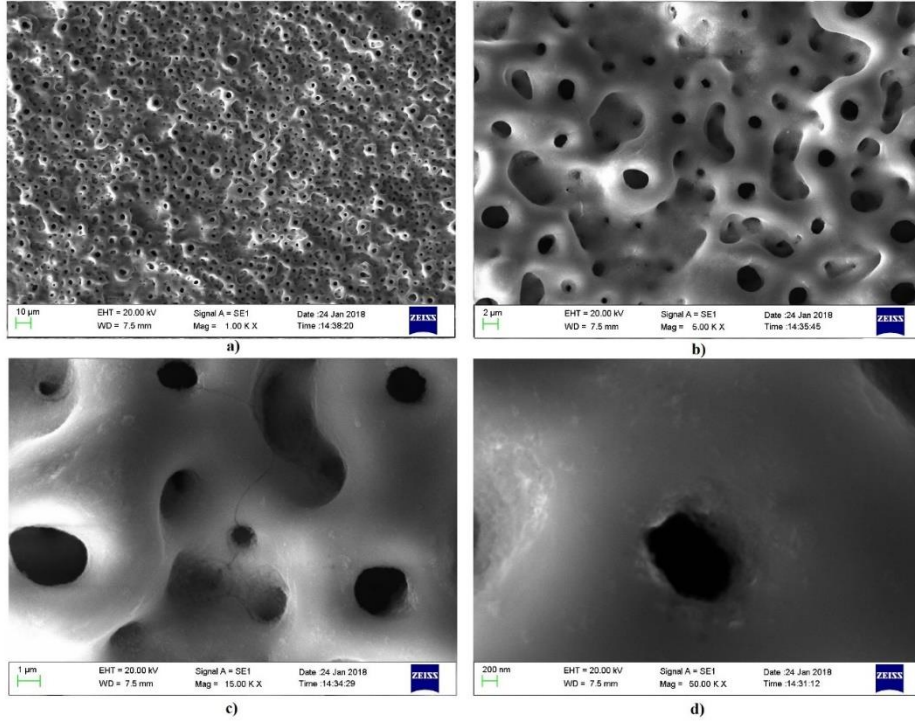
Şekil 4.41. Ti6Al4V alaşımına ait PEO yöntemle kaplama yapılmış 2000 Hz HA/ ağı. 1.5%GNS kaplamasına ait SEM fotoğrafları a) 1000x b) 5000x c) 15000x d) 50000x



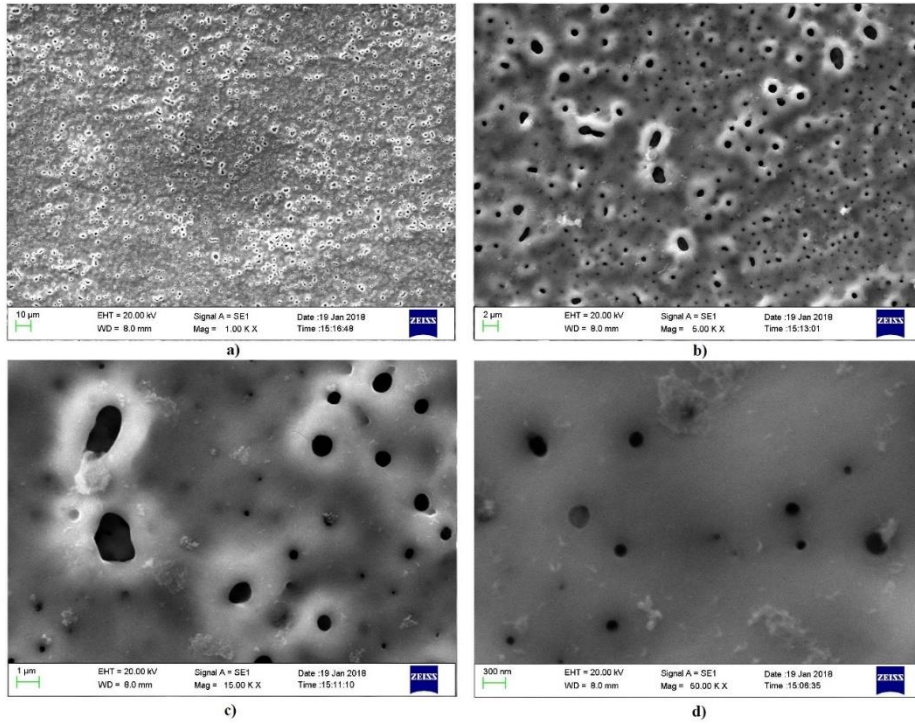
Şekil 4.42. Ti6Al7Nb alaşımına ait PEO yöntemle kaplama yapılmış 1000 hz GNS katkısız hidroksiapatit kaplamasına ait SEM fotoğrafları a) 1000x b) 5000x c) 15000x d) 50000x



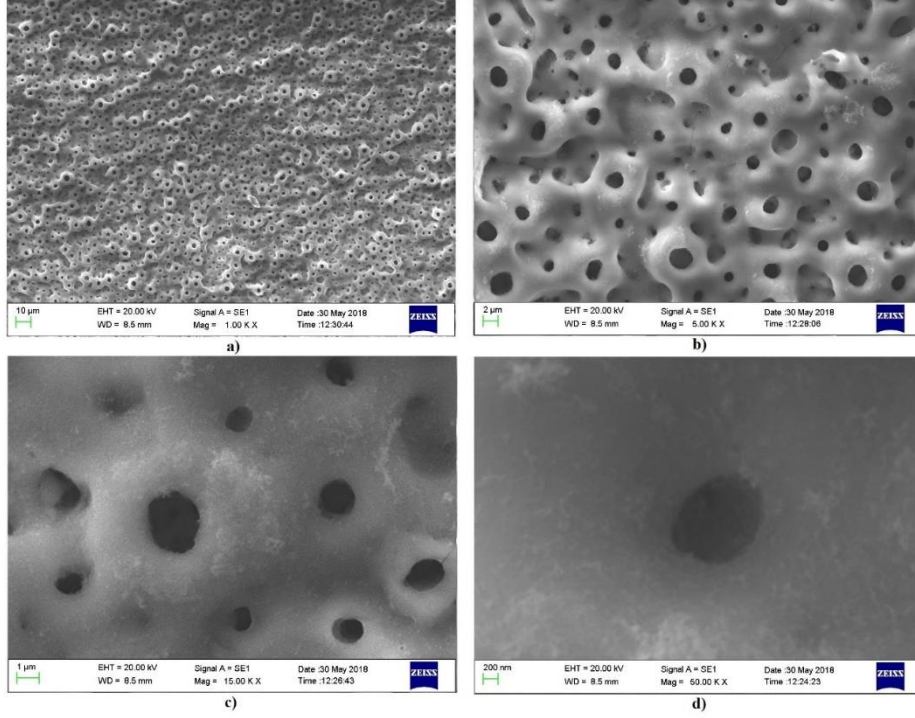
Şekil 4.43. Ti6Al7Nb alaşımına ait PEO yöntemle kaplama yapılmış 1000 hz HA/ ağ. 0.5%GNS kaplamasına ait SEM fotoğrafları a) 1000x b) 5000x c) 15000x d) 50000x



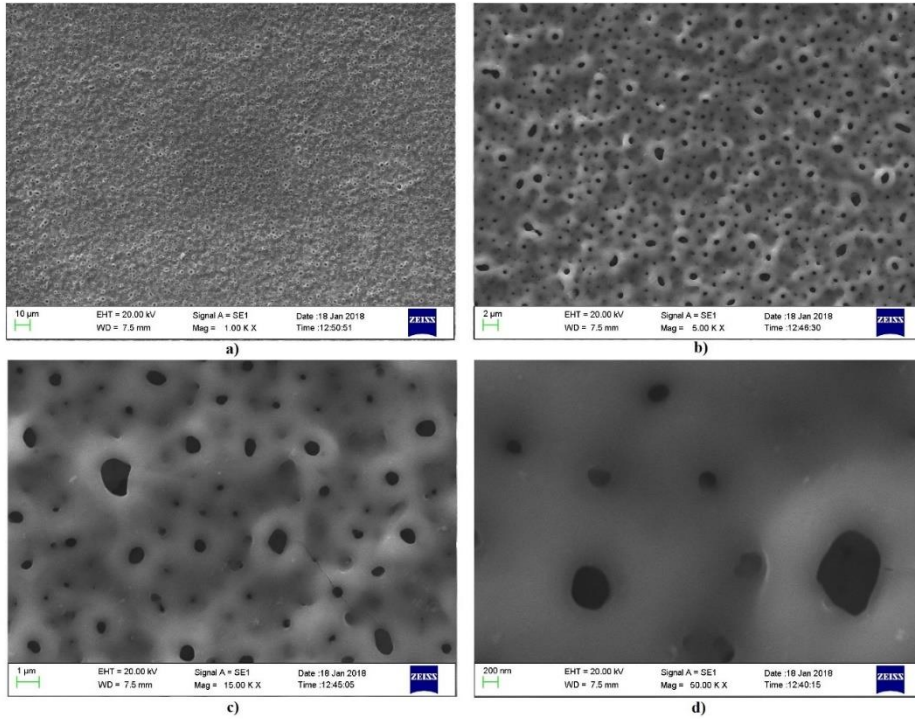
Şekil 4.44. Ti6Al7Nb alaşımına ait PEO yöntemle kaplama yapılmış 1000 Hz HA/ ağ. 1%GNS kaplamasına ait SEM fotoğrafları a) 1000x b) 5000x c) 15000x d) 50000x



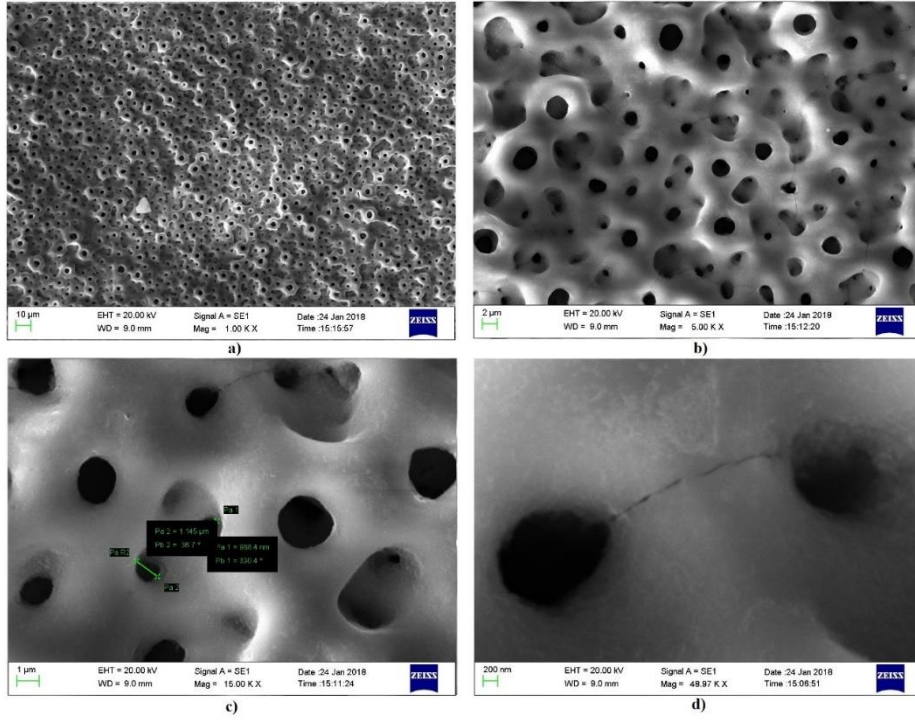
Şekil 4.45. Ti6Al7Nb alaşımına ait PEO yöntemle kaplama yapılmış 1000 Hz HA/ ağ. 1.5%GNS kaplamasına ait SEM fotoğrafları a) 1000x b) 5000x c) 15000x d) 50000x



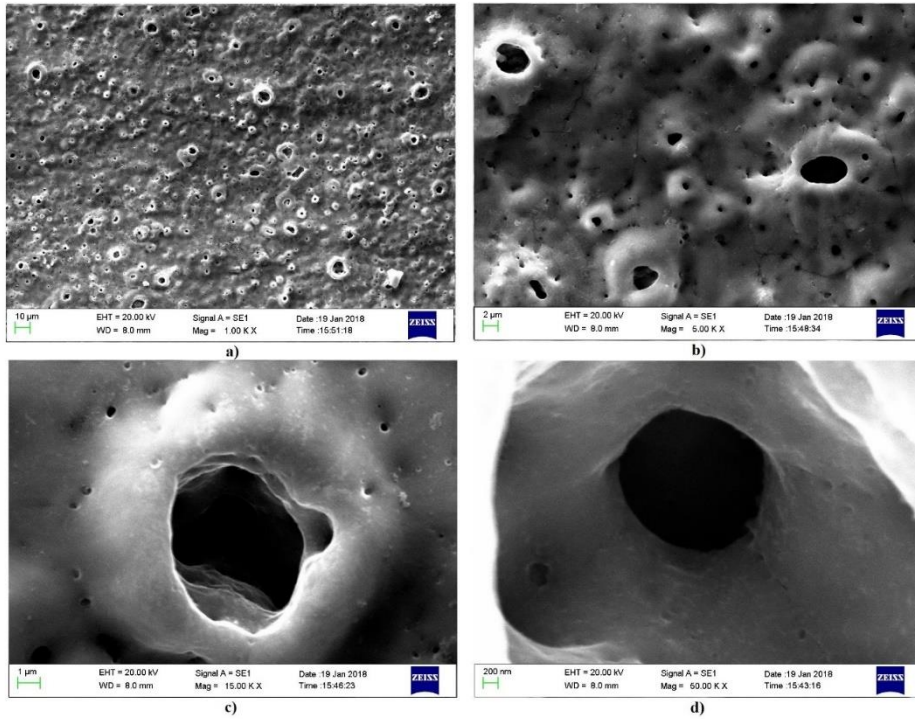
Şekil 4.46. Ti6Al7Nb alaşımına ait PEO yöntemle kaplama yapılmış 1500 hz GNS katkısız hidroksiapatit kaplamasına ait SEM fotoğrafları a) 1000x b) 5000x c) 15000x d) 50000x



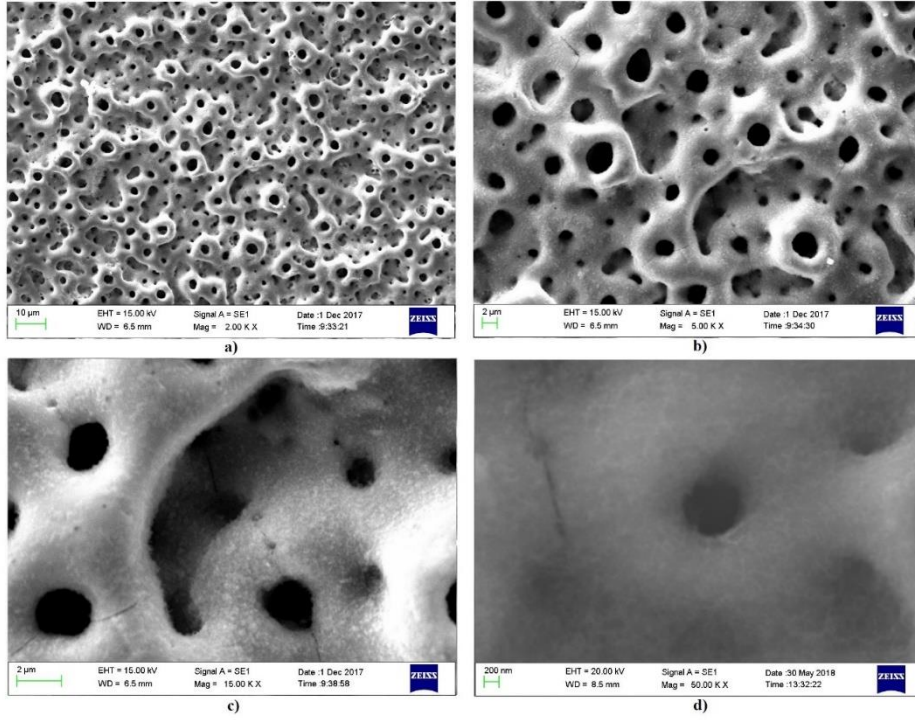
Şekil 4.47. Ti6Al7Nb alaşımına ait PEO yöntemle kaplama yapılmış 1500 hz HA/ ağ. 0.5%GNS kaplamasına ait SEM fotoğrafları a) 1000x b) 5000x c) 15000x d) 50000x



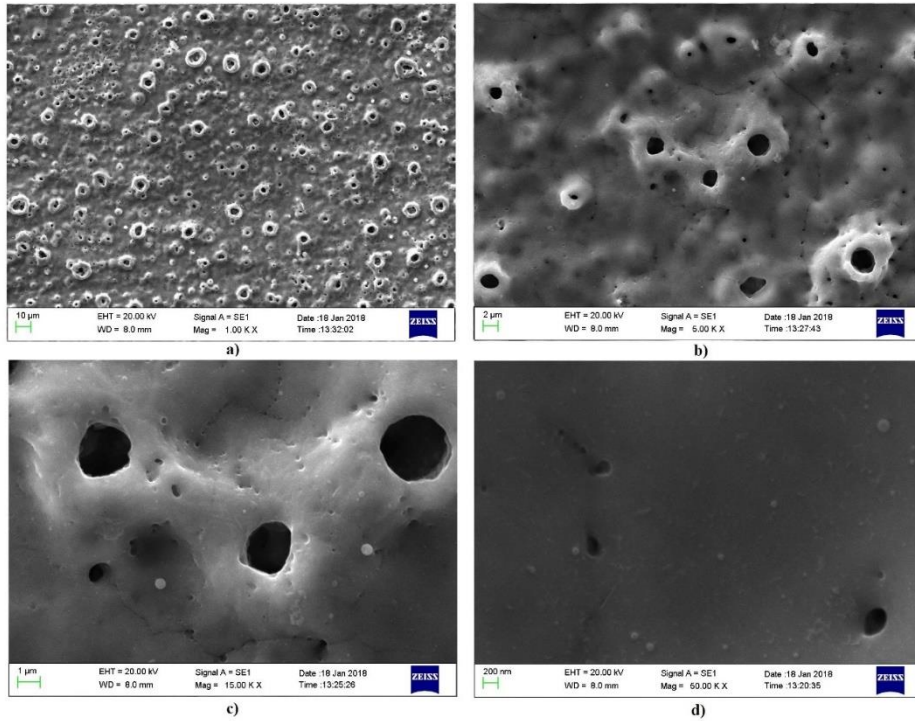
Şekil 4.48. Ti6Al7Nb alaşımına ait PEO yöntemle kaplama yapılmış 1500 Hz HA/ ağ. 1%GNS kaplamasına ait SEM fotoğrafları a) 1000x b) 5000x c) 15000x d) 50000x



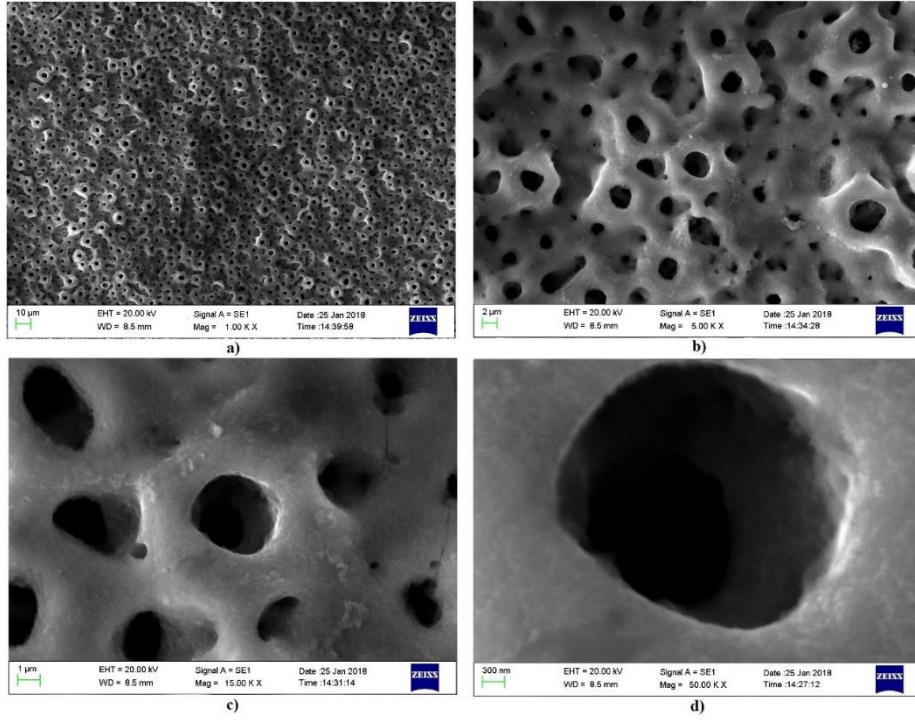
Şekil 4.49. Ti6Al7Nb alaşımına ait PEO yöntemle kaplama yapılmış 1500 Hz HA/ ağ. 1.5%GNS kaplamasına ait SEM fotoğrafları a) 1000x b) 5000x c) 15000x d) 50000x



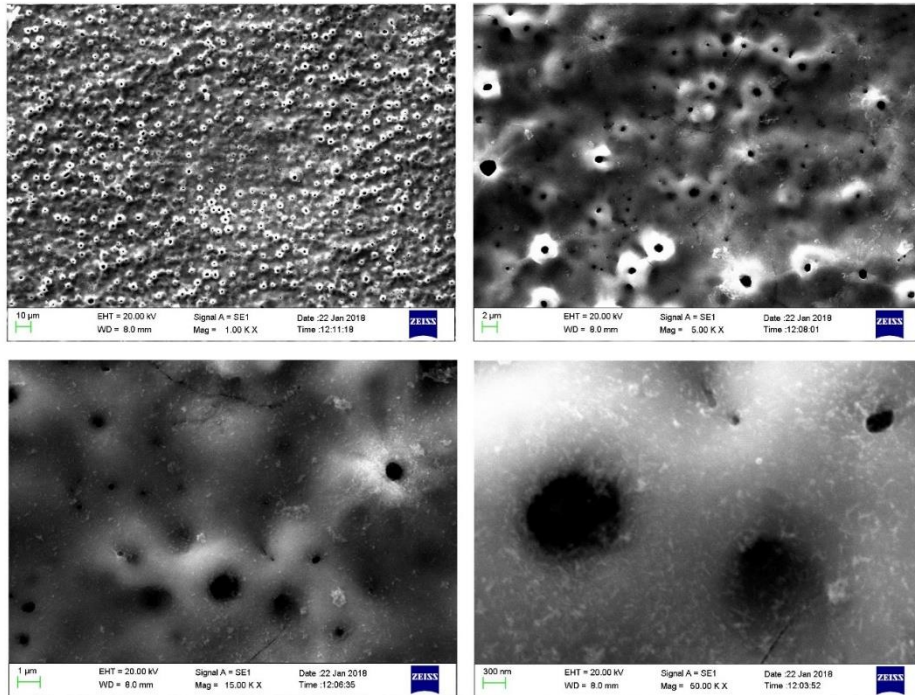
Şekil 4.50. Ti6Al7Nb alaşımına ait PEO yöntemle kaplama yapılmış 2000 hz GNS katkısız hidroksiapatit kaplamasına ait SEM fotoğrafları a) 2000x b) 5000x c) 15000x d) 50000x



Şekil 4.51. Ti6Al7Nb alaşımına ait PEO yöntemle kaplama yapılmış 2000 hz HA/ ağ. 0.5%GNS kaplamasına ait SEM fotoğrafları a) 1000x b) 5000x c) 15000x d) 50000x



Şekil 4.52. Ti6Al7Nb alaşımına ait PEO yöntemle kaplama yapılmış 2000 Hz HA/ ağ. 1%GNS kaplamasına ait SEM fotoğrafları a) 1000x b) 5000x c) 15000x d) 50000x



Şekil 4.53. Ti6Al7Nb alaşımına ait PEO yöntemle kaplama yapılmış 2000 Hz HA/ ağ. 1.5%GNS kaplamasına ait SEM fotoğrafları a) 1000x b) 5000x c) 15000x d) 50000x

PEO işleminde kaplama yüzeylerinde görülen gözenekler, “mikro deşarj kanalları” olarak adlandırılır. PEO işleminde sonrasinda Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb numunelerin yüzeyinde Ca ve P elementlerini içeren bir oksit tabakası oluşmuştur (Şekil 4.20.- Şekil 4.53.). Bu oksit tabakası şekillerde de görüldüğü gibi PEO işleminin doğası gereği oldukça pürüzlü ve gözenekli bir yapıya sahiptir. Bu irili, ufaklı gözenekler, Wang (2010) ’ın çalışmalarında elde ettikleri gibi, yüzeye ayrı ayrı ve homojen bir şekilde dağılmışlardır (Wang vd., 2010). Bu gözeneklerin boyutları doğrudan plazma elektrolitik oksidasyon parametrelerinden voltaj ve frekansla ilgilidir. PEO yönteminde mikro deşarj kanalları içerisinde meydana gelen mikro kıvılcımlar, dielektrik boşalmasından dolayı anodik oksit filmdeki zayıf kenarlarda oluşmaya başlar. PEO sistemi üzerinden yüksek anodik voltaj geçtiği için, mikro deşarj kanallarındaki şiddet artışı, gözenek sayılarının azalmasına neden olur (Moon ve Jeong, 2009). Bu nedenle, PEO işleminde boyunca mikro deşarj kanallarının varlığı, PEO kaplamaların yüzeyleri oldukça gözenekli ve pürüzlü yapıda olmasına etki eder. PEO işleminde uygulanan voltajın, bariyer tabakasının kırılması için gereken değeri aşması gerekir. Bu değer aşıldığında kaplama yüzeyinde çok sayıda kıvılcım gözlenir. PEO işleminde boyunca bu kıvılcımların yerlerinde, plazma ile ergiyen metalin dışarı atılmasıyla yüzeyde tıpkı bir krater benzeri delik yapısı meydana gelir. Bu nedenle, mikro deşarj kanallarındaki yüksek sıcaklık ve yüksek basınç PEO kaplama yüzeyinde gözenekli ve pürüzlü bir yüzeyin oluşmasına neden olur (Durdu, 2014). Frekansın düşmesiyle gözenek boyutunun arttığı, ancak düşük frekanslarda Ca-P içeriğinde azalma meydana geldiği literatürde farklı çalışmalarda bildirilmiştir (Liu vd., 2005; Yerokhin vd., 2016). Yapılarda görülen gözenek boyutlarındaki farklılıklar ve yüzey pürüzlülüğündeki değişimler PEO işleminde uygulanan farklı frekanslara bağlanabilir. Ayrıca GNS katkısı da bu gözeneklerin formasyonuna ve kaplamaların yüzey pürüzlülüğüne etki etmiştir. Elde edilen kaplama görüntüleri literatürdeki PEO kaplama SEM görüntüleriyle genel anlamda benzerlik göstermektedirler. Mikro deşarj kanallarının meydana getirdiği gözenekli yapılar kemik hücrelerinin implant üzerinde tutunması ve büyüebilmesi açısından, vücut içi kullanılan biyomalzemelerde özellikle istenen bir parametredir. Gözenekli ve pürüzlü yüzeylerin, insan hücreleri ve implant arasındaki osteointegrasyonu iyi yönde etkilediği bazı çalışmalarda belirtilmiştir (Dzhurinskiy vd., 2015; Liu vd., 2019). PEO yöntemiyle üretilen gözenekli ve pürüzlü yüzeyler, kaplamasız veya daha az pürüzlü yüzey kaplamalarına göre daha yüksek yüzey alanlarına ve yüzey enerjilerine sahiptir. Buna bağlı olarak, PEO yöntemi kullanılarak üretilen implant malzemeler vücut içerisine implante edildiklerinde; termodinamik olarak yüzey enerjisini azaltıp daha kararlı hale gelme eğiliminde olup; kemik hücrelerinin tutunmalarına, yayılmalarına ve kemik büyümesine olumlu yönde katkıda bulunduğu bazı literatür çalışmalarında açıkça ifade edilmektedir. Böylece PEO yöntemi ile yüzeyleri kaplanan malzemelerde implant-kemik etkileşiminin iyileştiği bildirilmiştir (Kim vd., 2006). Ayrıca, bu tipteki gözenekli kaplama

yüzeylerinin implant malzemesi ile kemik yapısı arasında güçlü bir bağlanma sağladığından bahsedilmektedir (De Vasconcellos vd., 2010).

Mikro kıvılcım bölgesinde anlık sıcaklığın birkaç bin dereceye çıkabileceği hesaplanmıştır. Fakat ergimiş oksidin çevresindeki elektrolitin sıcaklığı ergimiş okside kıyasla nispeten daha soğuktur. Bu yüzden PEO işlemi boyunca mikro deşarj kanallarının kenarlarında bölgesel olarak termal çatlaklar ve çekme boşlukları meydana gelmektedir. PEO işleminde ergiyik oksit, soğutucu olarak görev yapan elektrolit tarafından hızlıca katılaştırıldığından, deşarj kanallarındaki termal gerilimler sebebiyle kaplama yüzeyinde mikro çatlaklar görülür (Durdu, 2014).

PEO yöntemi kullanılarak yapılan kaplamaların yüzey morfolojileri incelendiğinde GNS katkısız HA kaplamaları literatüre benzer mikroyapı özellikleri sergilemektedirler. Şekil 4.20. c) ve d) incelendiğinde 15000 ve 50000x büyütmelemlerde kaplama yapısının içerisinde kümelenmiş biçimde kristaller görülmektedir. Bu kristallenmiş kümelerin HA ve çeşitli CaP türevleri olduğu düşünülmektedir. Bu varsayım EDS ATR-IR ve XRD analizleri ile de doğrulanmıştır. Benzer şekilde artan frekanslarda yapılan GNS katkısız PEO kaplamaları Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımlarının tamamında görülmektedir. Özellikle Ti6Al4V alaşımları yüzeylerinde HA kristalleri daha belirgindir. GNS katkısız numunelerde artan frekansa bağlı olarak gözeneklerin sayısında artış meydana gelmiş ancak mikro çatlaklarında arttığı görülmüştür (Şekil 4.30., Şekil 4.34., Şekil 4.38., Şekil 4.42., Şekil 4.46., Şekil 4.50.). (Şekil 4.38 (d)), (Şekil 4.50 (d))'de incelendiğinde artan frekansa bağlı olarak kaplama yüzeyindeki HA ve CaP miktarının artış gösterdiği görülmektedir (Wang vd., 2010; Yerokhin vd., 2016). Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımları yüzeylerinde ağ. 0.5% GNS katkılı HA kaplamaları incelendiğinde gözenek çaplarının belirgin şekilde küçüldüğü görülmektedir (Şekil 4.31.). Bunun yanında bazı bölgelerde büyük çaplı gözenekler oluştuğu özellikle düşük 1000 Hz frekansta yapılan kaplamalarda gözeneklerin homojen bir dağılım göstermediği görülmüştür. Ancak artan frekans değeriyle 1500 ve 2000 Hz değerlerinde gözenek çaplarının küçük olmasına rağmen tüm yüzeyde artan gözenek sayısı ve homojen bir gözeneklilik görülmektedir (Şekil 4.31., Şekil 4.35., Şekil 4.39., Şekil 4.43., Şekil 4.47., ve Şekil 4.51.). Büyük gözeneklerin belirli kısımlardaki mikro deşarj kanallarının birleşimi olarak büyüdüğü varsayılmaktadır. Gözenek çaplarındaki bu küçülmenin artan frekans değerine bağlı olarak artan kıvılcım sayısı ile doğru orantılı olması beklenmektedir. Ancak GNS katkısı ile artan kıvılcımlarda oluşan mikro deşarj kanallarından dışarıya atılan metal GNS ile engellenmiş ve katkısız 1500 ve 2000 Hz de yapılan kaplamalara göre daha küçük gözenekler meydana gelmiştir. Ağ. 0.5% GNS katkılı numunelerde katkısız HA kaplı numunelere göre yüzeylerde görülen HA ve CaP kristalleri belirgin şekilde artmıştır. Bu artış Ti6Al4V alaşımlarında daha belirgindir (Şekil 4.31., Şekil 4.35., Şekil 4.39.). Ağ. 1% GNS katkılı HA kaplamaları incelendiğinde kaplamaların gözeneklilikleri belirgin bir şekilde artmış ve kaplamaların yüzey morfolojileri katkısız HA kaplamalara benzer yapılar sergilemişlerdir. Tüm yüzeyde homojen bir gözenekliliğin yanı sıra yüzey pürüzlülüğünde

de benzer bir durum gözlenmiştir. 15000 ve 50000x büyütmelemlerde gözeneklerin iç kısımlarında biriken HA kristalleri daha net bir şekilde görülebilmektedir. Artan frekansla beraber gözeneklilikte çok ciddi bir değişim meydana gelmemiş ancak HA kristallerinin miktarı ve mikro çatlaklarda artış gözlemlenmiştir (Şekil 4.32. ,Şekil 4.36. , Şekil 4.40. , Şekil 4.44. , Şekil 4.48. , ve Şekil 4.52.). Ağ. 1.5% GNS katkılanan kaplamalarda ise yine ağ. 0.5% GNS katkılı numunelerde benzer şekilde gözenek çapları tekrar ciddi oranda düşüş göstermiştir. Ancak gözenek sayılarının arttığı bu gözeneklerin GNS katkısından dolayı mikrodeşarj sırasında büyümeye fırsat bulamadığı düşünülmektedir. HA yapılarında ciddi bir artış gözlemlenmemesine rağmen amorf yapılardan daha kristalin nano yapılara dönüşüm artmış ve bu kaplamalarda daha belirgin hale gelmiştir. Buna sebep olarak GNS katkısının artması ile HA kristallerinin GNS yüzeylerinde daha iyi tutunma imkânı bulunduğu düşünülmektedir. Wen (2017) HA'nın (300) düzleminin doğal olarak grafen yüzeyine, Van der Waals bağlaması yoluyla güçlü ve tutarlı bir arayüzey bağı ile bağlanabileceği bildirilmiştir. Bu özellik nedeniyle grafenin, PEO kaplamalarında HA partiküllerinin tutunmasına yardımcı olabileceğini belirtmiştir (Wen vd., 2017). GNS katkısı ağ. 1% olan kaplamalarda artan frekanslarla da ilişkili olarak mikroçatlaklar artmış ve mikroçatlaklar gözeneklerin arayüzeylerinden değil direkt olarak gözeneklerin üzerinden ilerlemişlerdir (Şekil 4.33.,Şekil 4.37., Şekil 4.41., Şekil 4.45., Şekil 4.49., ve Şekil 4.53.). Çünkü bu oluşan gözenekler gerilme yığılmalarına sebep olmaktadır. Daha yüksek frekanslarda daha belirgin bir çatlak ağının meydana gelmesi eksik termal gevşeme ve daha yüksek frekanslarda mikrodeşarj olaylarının art arda artmasıyla kaplama kusurlarının iyileşmesinin baskılanması nedeniyle yavaş yavaş iç stresin birikmesi ile açıklanabilir (Yerokhin vd., 2016). Kaplama yüzeylerinde meydana gelen HA ve CaP bileşiklerinin tam olarak anlaşılabilmesi için EDS, XRD ve ATR-IR analizleriyle desteklenmesi gerekmektedir. CaP bileşikleri HA türevi bileşikler olarak literatürde tanımlanmaktadır ve bu bileşikler daha sonra yapılan SBF de bekleme deneylerinde ve vücut içi uygulamalarda apatit formuna dönüştükleri görülmüştür (Han ve Xu, 2004; Song vd., 2005). PEO yöntemi ile yüzeylerinde HA/GNS kaplamaları yapılan Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımı numunelerin kaplama kalınlıkları, porozite ve yüzey alanları Tablo 4.5.'de verilmiştir.

Tablo 4.5. PEO yöntemi ile yüzeylerinde HA/GNS kaplamaları yapılan Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımı numunelerin kaplama kalınlıkları, porozite ve yüzey alanları

Numune Adı	Porozite Sayısı	Yüzey Alanı(μm)	Ort. Porozite çapı (μm)	Porozite oranı (%)	Kaplama kalınlığı (μm)
Katkısız 1000 V	1980	2.883.719	1.456	5.297	3.926
1000 0.5 V	3453	2.498.148	0.723	4.589	4.453
1000 1 V	1909	1.613.657	0.845	2.956	6.47
1000 1.5 V	6746	2.382.485	0.353	4.362	4.453
Katkısız 1500 V	2057	2.052.006	0.998	3.762	7.324
1500 0.5 V	4870	2.806.481	0.576	5.155	3.574
1500 1 V	2086	1.420.756	0.681	2.623	18.75
1500 1.5 V	2499	998.534	0.400	1.826	9.521
Katkısız 2000 V	5677	3.612.731	0.636	6.636	7.617
2000 0.5 V	6144	2.654.707	0.432	4.876	5.918
2000 1 V	2263	2.983.410	1.318	5.480	5.156
2000 1.5 V	6689	2.335.494	0.349	4.482	8.561
Katkısız 1000 Nb	1944	3.569.213	1.836	6.537	8.633
1000 0.5 Nb	3930	1.825.849	0.465	3.354	7.764
1000 1 Nb	2297	3.843.441	1.673	7.050	7.617
1000 1.5 Nb	7811	2.696.296	0.345	4.946	6.270
Katkısız 1500 Nb	2523	3.646.682	1.445	6.699	6.387
1500 0.5 Nb	12051	4.687.268	0.389	8.598	4.448
1500 1 Nb	2540	4.486.034	1.766	8.228	8.203
1500 1.5 Nb	3168	1.505.864	0.475	2.758	7.910
Katkısız 2000 Nb	1804	2.480.286	1.375	8.600	8.789
2000 0.5 Nb	3051	2.102.546	0.689	3.862	7.617
2000 1 Nb	2560	4.689.660	1.832	8.590	10.40
2000 1.5 Nb	2880	1.955.633	0.679	3.592	4.164

PEO yöntemi kullanılarak yüzeylerinde HA/GNS kaplamaları elde edilen Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımlarının porozite ve kaplama kalınlıkları incelendiğinde Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımlarının PEO yöntemi ile kaplama işlemi sırasında benzer porozite ve kaplama karakteristikleri gösterdikleri görülmüştür. Ancak genel olarak bakıldığında Ti6Al7Nb alaşımları yüzeylerindeki TiO₂ ve HA/GNS tabakası Ti6Al4V alaşımına göre daha kalın bir kaplama oluşturmuştur. Artan frekans oranına göre gözenek çapları genel olarak küçülse bile porozite sayısında belirgin bir artış gözlemlenmiş ve buna bağlı olarak da kaplamaların kalınlıklarında artış meydana gelmiştir (Wang vd., 2010). Kaplamadaki bu artışın genel sebebi artan frekans oranıdır. Ayrıca aynı frekans değerleri içerisinde GNS katkısının kaplama kalınlığına ve porozite üzerine etkisine bakıldığında GNS katkısız numunelere göre ağ. 0.5% GNS katkılı olduğunda kaplama kalınlığında ve porozite çapında azalma meydana gelmiştir. Ancak tüm kaplamalarda ağ. 1% GNS katkısı kaplama kalınlığında, porozite çapı ve porozitelerin toplam yüzey alanında belirgin bir artış göstermiştir. SEM fotoğraflarında da görülebileceği gibi bu kaplamalarda artan porozite çapları kaplama kalınlığında da belirgin bir artışa sebep olmuş ancak porozite sayısında azalma meydana gelmiştir. Artan frekansa bağlı olarak porozite sayısında çok ciddi bir değişim meydana gelmemiş ancak bir miktar artma gözlemlenmiştir. Ancak GNS katkısı porozite sayılarında önemli oranda farklılık meydana getirmiştir. Özellikle ağ. 1.5%GNS katkılı numunelerde gözenek çapında düşüş ve sayısındaki artış dikkat çekmektedir. grafen katkılı kaplamalarda bazı küçük gözeneklerin

kaplandığını, PEO işlemleri sırasında elektrik alanı neticesinde yüzeyde emilen HA ve grafen ile sızdırmaz kısmi gözeneklere atfedilebilen PEO kaplamalarında daha düşük gözenek oranı meydana gelmektedir (Liu vd., 2019; Wen vd., 2017). PEO yöntemi ile elde edilen kaplamalarda yüzeylerde ilk olarak gevşek bir tabaka altında ise daha sert ve yoğun bir tabaka meydana gelir. Sert ve yoğun kaplamaların ince gözenekli kaplamalara kıyasla daha iyi mekanik ve tribolojik özellikler göstermesi beklenir. Bu nedenle iyi mekanik ve tribolojik özellikler aranan kaplamalar açısından belirli ölçüde yoğun ve kalın kaplamalar istenir (Durdu, 2014).

4.5. Kaplamaların Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi (EDS) Analizi

Hidrotermal kaplamaların temel bileşimi, enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDS) kullanılarak analiz edilmiştir. Beş ayrı GNS katkı oranı kullanılarak hidrotermal yöntemle kaplama yapılan Ti6Al4V alaşımına ait kantitatif EDS analiz sonuçları ise Tablo 4.6.'de ve Ti6Al7Nb alaşımına ait kantitatif EDS sonuçları ise Tablo 4.7.'de verilmiştir.

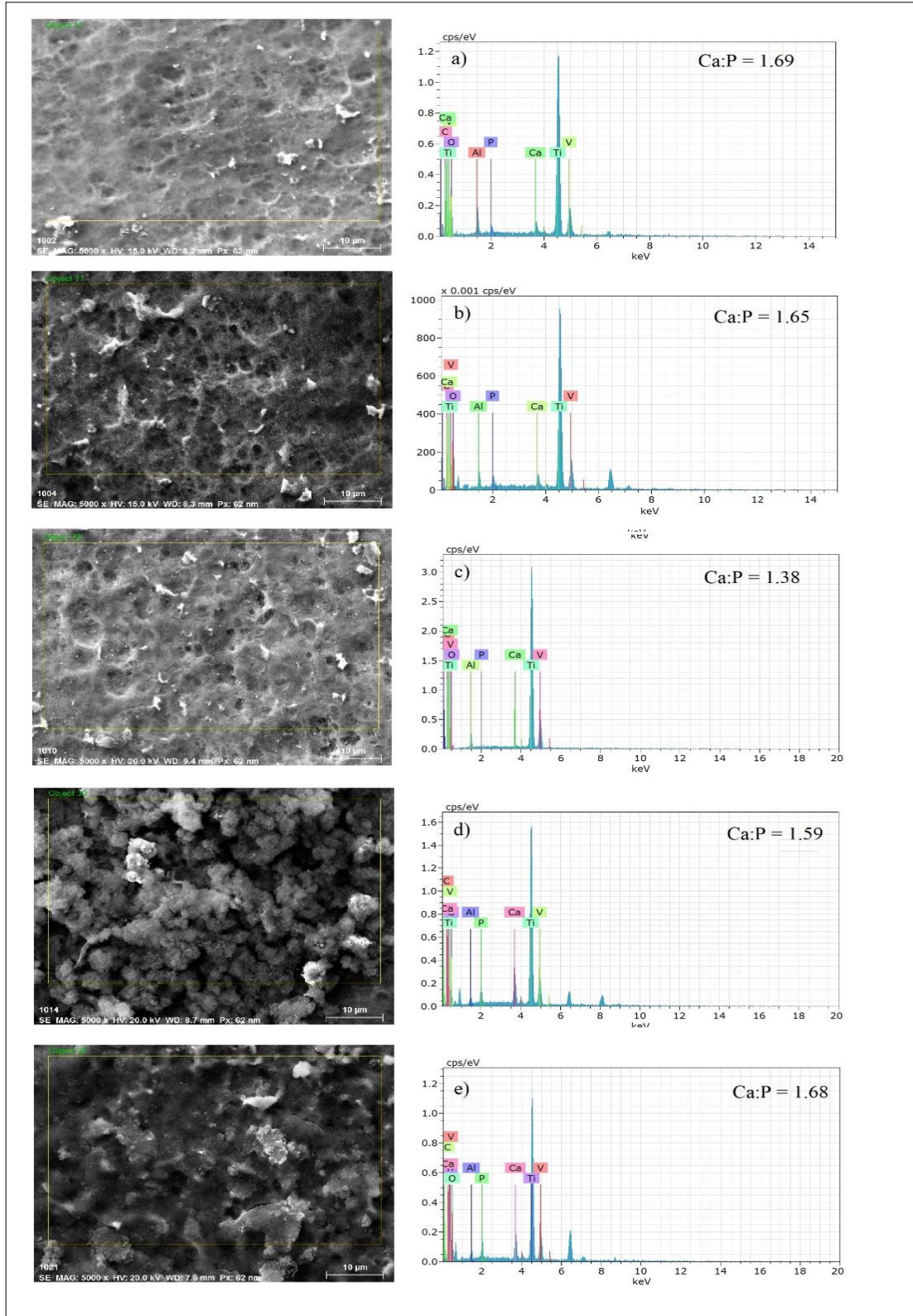
Tablo 4.6. Ti6Al4V alaşımı yüzeyindeki nHA/GNS hibrit kompozitin EDS analizi

Numune Adı	Element/at. %							Ca/P
	Ti	Al	V	O	Ca	P	C	
Katkısız nHA	46.95	2.43	1.70	43.94	2.53	1.49	-	1.69
nHA /IGNS	36.02	0.95	1.34	52.81	2.23	1.35	5.3	1.65
nHA /IGNS	67.36	4.22	3.73	18.05	1.71	1.24	3.69	1.38
nHA /IGNS	24.71	0.52	1.68	60.75	4.07	2.56	5.71	1.59
nHA /IGNS	32.18	0.72	2.06	52.68	2.88	1.71	7.83	1.68

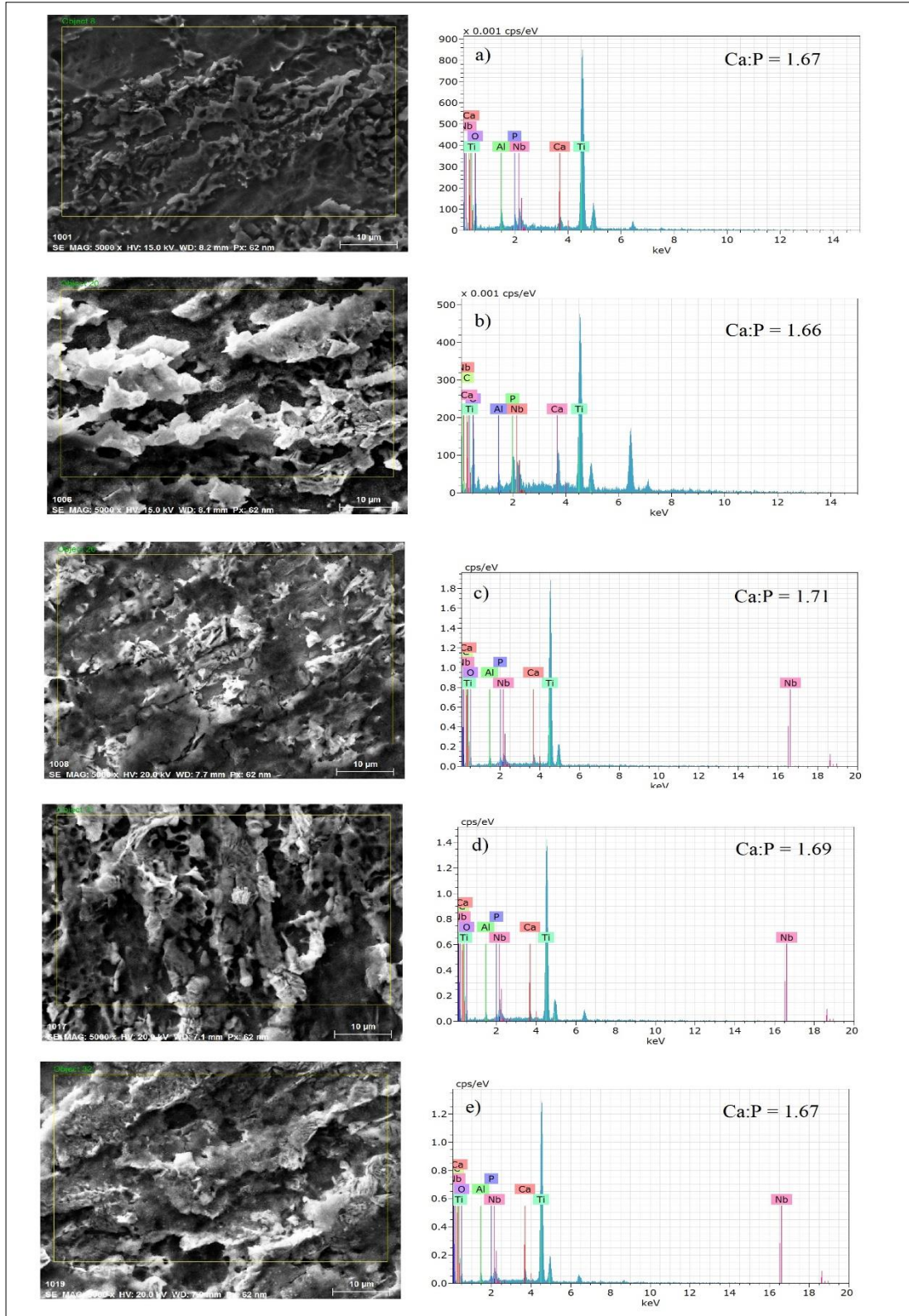
Tablo 4.7. Ti6Al7Nb alaşımı yüzeyindeki nHA/GNS hibrit kompozitin EDS analizi

Numune Adı	Element/at. %							Ca/P
	Ti	Al	Nb	O	Ca	P	C	
Katkısız nHA	47.08	1.56	1.30	46.65	1.69	1.01	-	1.67
nHA /IGNS	30.72	0.74	1.06	58.00	3.67	2.21	3.59	1.66
nHA /IGNS	46.96	1.39	1.36	41.44	1.65	0.96	6.24	1.71
nHA /IGNS	40.43	1.19	1.67	46.57	1.90	1.12	7.11	1.69
nHA /IGNS	40.89	1.06	1.40	45.89	1.79	1.07	7.90	1.67

Hidrotermal yöntemle yüzeylerinde nHA/GNS hibrit kompozitleri üretilen Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımlarına ait kaplama yüzeylerinden elde edilen kantitatif EDS grafikleri ve SEM fotoğrafları Şekil 4.54. ve Şekil 4.55.'de gösterilmektedir.



Şekil 4.54. Hidrotermal yöntemle yüzeyleri nHA/GNS hibrit kompozitleri ile kaplanan Ti6Al4V alaşımının EDX analizi sonuçları a) katkısız nHA b) nHA/1GNS c) nHA/3GNS d) nHA/5GNS e) nHA/7GNS



Şekil 4.55. Hidrotermal yöntemle yüzeyleri nHA/GNS hibrit kompozitleri ile kaplanan Ti6Al7Nb alaşımının EDX analizi sonuçları a) katkısız nHA b) nHA/1GNS c) nHA/3GNS d) nHA/5GNS e) nHA/7GNS

EDS sonuçları incelendiğinde, nHA-GNS nano-hibridlerinin hazırlanmasında kullanılan temel bileşenlere uygun kaplamaların elde edildiği görülmektedir. Şekil 4.54. ve Tablo 4.6. de gösterildiği gibi, Ti6Al4V alaşımlarında GNS katkısız HA kaplamalarında Ca/P oranı 1.69 olarak bulunmuştur. EDS analizi Şekil 4.54.'de sırasıyla bakıldığında GNS katkılı kompozit kaplamalarda nano boyutlu HA çekirdeklerinin grafen nano tabakalarının yüzeylerinde başarılı bir şekilde büyüdüğünü gösteren Karbon (C), kalsiyum (Ca), Fosfat (P) ve oksijen (O) elementleri ile, nHa/GNS nanokompozitinin varlığını gösterir. Kaplamalardaki karbon oranları katkı oranlarına yakın değerler gösterir ve GNS'lerin varlığını kanıtlar. EDS analizi ile hesaplanan Ca / P oranı, doğal kemik dokusundaki stokiometrik orana (1.67) çok yakın bulunmuştur (Dzhurinskiy vd., 2015; Mohan vd., 2012; Yerokhin vd., 2016). Ti6Al7Nb alaşımı incelendiğinde (Şekil 4.55. ve Tablo 4.7.) kaplamaların EDS analizleri Ti6Al4V alaşımlarına benzer şekilde C, Ca, P ve O elementlerini ihtiva etmektedir. Tüm kaplamalarda stokiometrik oran olan 1.67 ye çok yakın değerler bulunmuş ve kaplamaların nHA/GNS kompozitleri oluşturduğunu doğrulamıştır. Katkısız nHA kaplamadan %7 GNS katkılı nHA kaplamalara kadar tüm kaplamalarda karbon oranı katkılanan GNS varlığına benzer değerler vermişlerdir. Hidrotermal yöntemin en önemli avantajlarından birisi olan kaplama kompozisyonunun kontrolü ile EDS analizlerinde de görüldüğü gibi başarılı bir şekilde Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımlarının nHA/GNS hibrit kompozitleri üretilmesine imkân vermiştir (Stojanović vd., 2016; Cho vd., 1995; Zogbi vd., 2014). Elde edilen veriler ışığında hidrotermal yöntemin, Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb yüzeyinde nHA/GNS hibritlerinin kaplanmasında çok başarılı bir yöntem olduğu bulunmuştur.

PEO yöntemiyle üretilmiş Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımlarına ait kaplamaların yüzeylerinin atomik olarak elementel analizleri SEM'e adapte edilmiş EDS ile gerçekleştirilmiştir. 1000, 1500 ve 2000 Hz frekans kullanılarak, katkısız, 0.5, 1 ve ağ. 1.5% GNS katkısı içeren kalsiyum asetat (CA) ve kalsiyum gliserofosfat (Ca-GP) esaslı elektrolit çözeltisi içerisinde üretilen HA/GNS kaplamalara ait yüzey EDS sonuçları sırasıyla, Ti6Al4V alaşımı için Tablo 4.8. ve Şekil 4.56., Şekil 4.57. ve Şekil 4.58.'de, Ti6Al7Nb alaşımı için ise Tablo 4.9. ve Şekil 4.59., Şekil 4.60. ve Şekil 4.61.'de verilmektedir. EDS analizleri ile PEO kaplamaların yapısında Ti6Al4V alaşımı için Ca, P, O, C, Ti Al ve V ve Ti6Al7Nb alaşımı için ise Ca, P, O, C, Ti Al ve Nb elementleri tespit edilmiştir. Sonuçlardan da görüleceği üzere; frekansın artmasına bağlı olarak kaplama yüzeyindeki Ca, P ve O elementlerinin miktarları artmaktadır ancak Wang (2010) ve Yerokhin (2016) bu elementlerin artmasına rağmen biyoaktif kristal fazının azaldığını ve HA'nın amorf yapılarının arttığını belirtmişlerdir (Wang vd., 2010; Yerokhin vd., 2016). Yüzeydeki bu elementler kaplama prosesi boyunca Ca, P ve GNS içerikli elektrolitten elektrik alan etkisi ile iyon olarak kaplama yüzeyine gelmekte ve mikro deşarj kanallarında elektrostatik kuvvetlerin etkisi ile reaksiyona girerek, kaplama yüzeyinde TiO₂, TCP ve HA oluşumunu desteklemektedir (Durdu, 2014). Ayrıca, Ti, Al, V ve Nb gibi altlık metalden gelen elementlerin miktarları da artan frekans'a bağlı olarak

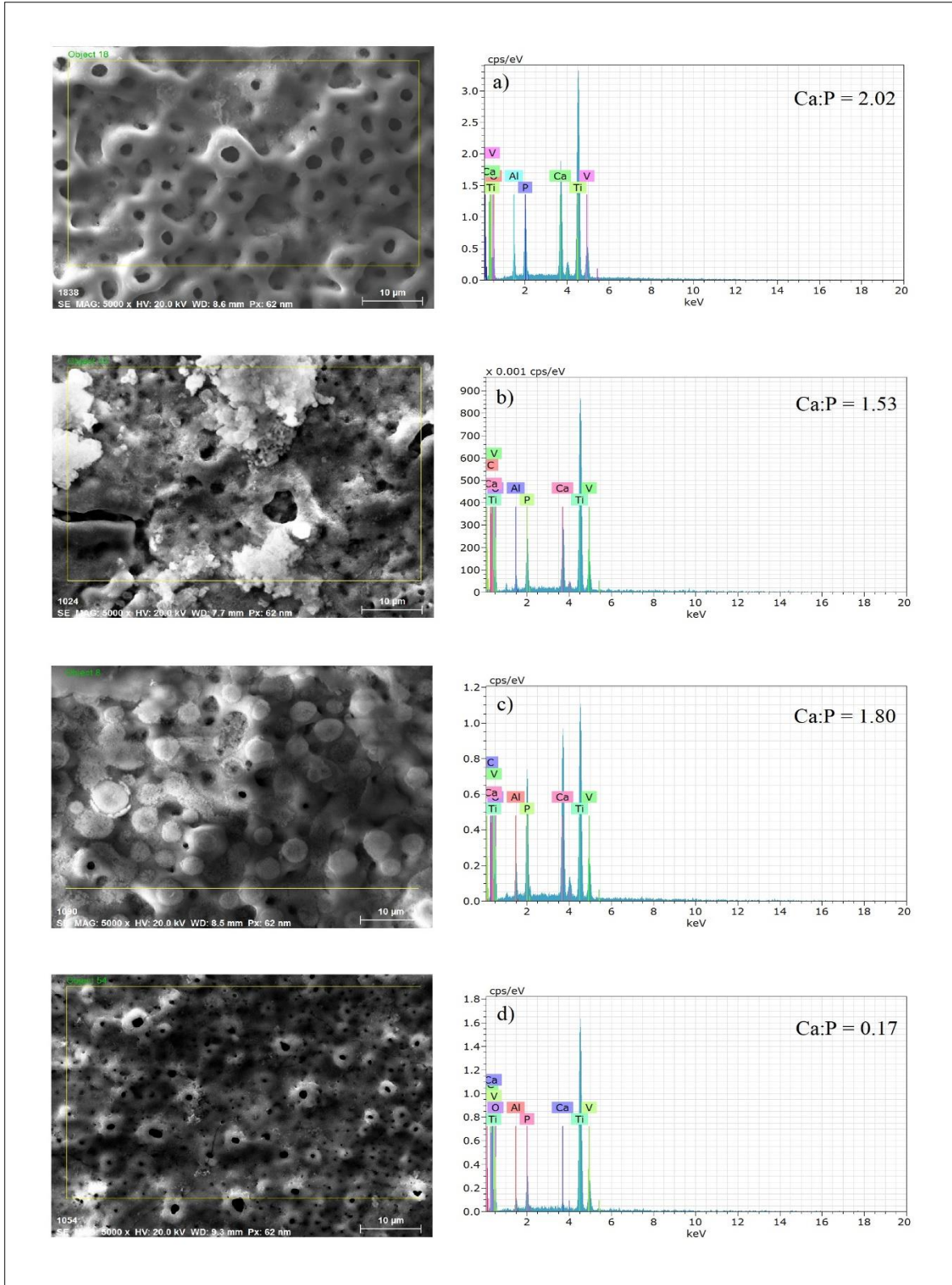
azalmaktadır. Bu durum artan kaplama kalınlığına bağlı olarak yüzeyde Ca, P ve O'ca zengin bir yapı olmasından ve altlık metalden daha düşük sinyaller alınmasından kaynaklanmaktadır. GNS katkısı ile ağ. 0.5% katkılı kaplamalarda Ca ve P miktarında azalma görülmüş ancak kaplamaların Ca/P oranı sitokiyometrik orana oldukça yakın bulunmuştur. Ağ. 1% GNS katkılı kaplamalarda Ca, P ve O elementlerinin oranları artan gözenek çapları ile birlikte tekrar artış göstermiş ve yine Ca/P oranları 1.67 olan sitokiyometrik orana oldukça yakın bulunmuştur. Ağ. 1.5% GNS katkılı numunelerde ise Ca/P oranı ve Ca, P ve O miktarlarında belirgin bir düşüş görülmüştür. Bunun sebebi olarak kaplamalarda GNS etkisiyle mikrodejarj kanallarının ve gözenek sayılarının artmasına rağmen daha küçük gözeneklerin oluşması gösterilebilir. Liu (2019) ve Wen (2017) grafen varlığının kısmi gözenekleri kapatabileceği ve PEO kaplamasının bazı gözeneklerinin çapını azaltabileceğini çalışmalarında belirtmişlerdir (Liu vd., 2019; Wen vd., 2017). GNS katkısının artmasına bağlı olarak gözenek çaplarının küçülmesi Ca, P ve O iyonlarının kaplama içerisinde kalması yüzeyde daha az oluşmasına sebep olduğu varsayılmaktadır. Gao (2015) EDS analizinin yüzeyden yapılan bir analiz olduğunu ve özellikle Ca'un esas olarak katodik elektrobiriktirme tabakası içerisinde olduğunu bildirmiştir (Gao vd., 2015). Ayrıca artan GNS katkısı ile birlikte kaplama kalınlığı da artmış ve Ti, Al, V ve Nb gibi altlık metalden gelen elementlerin oranlarında da düşüş görülmüştür.

Tablo 4.8. PEO yöntemi ile nHA/GNS kaplanmış Ti6Al4V alaşımına ait EDS analizi

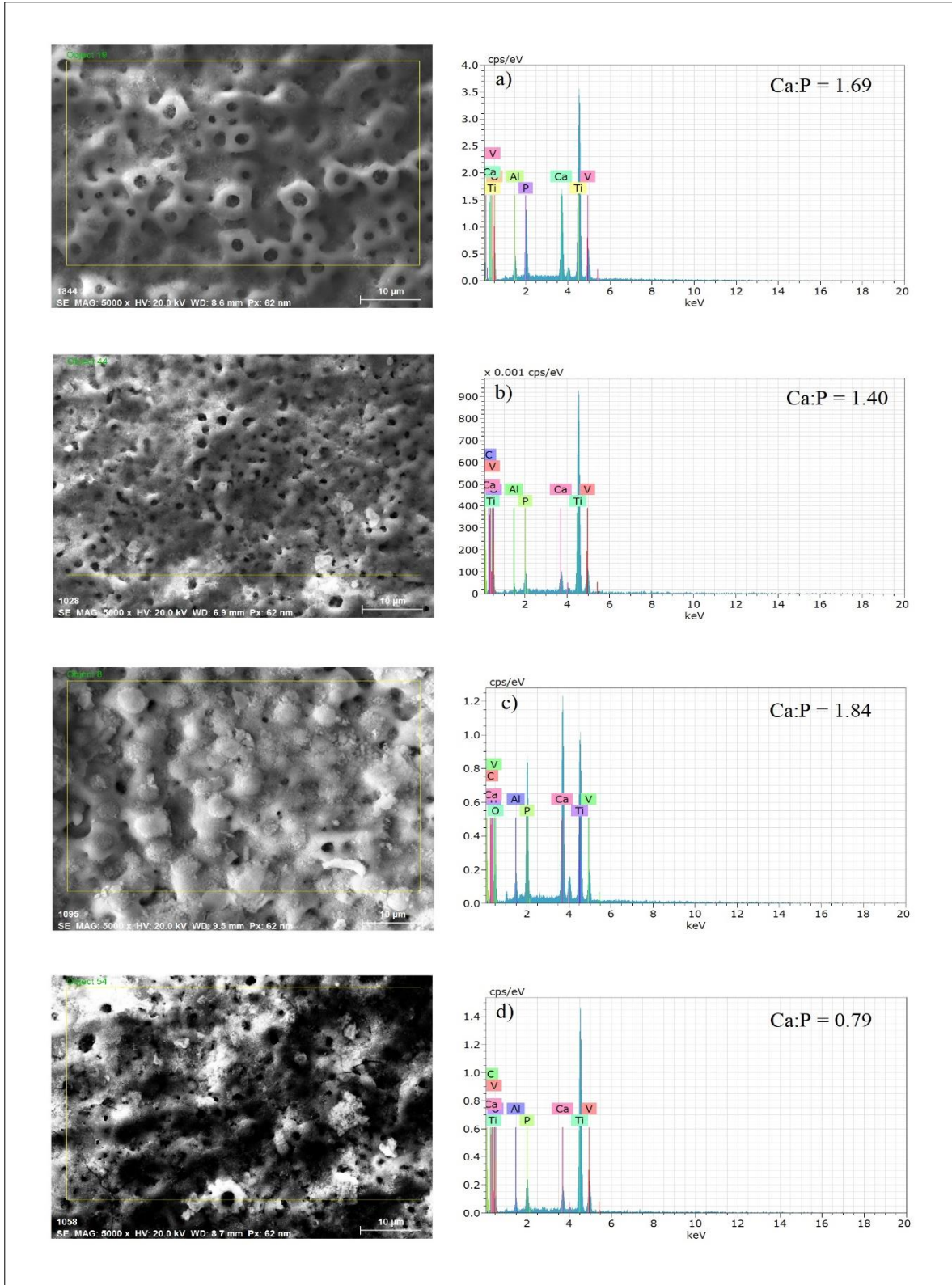
Numune Adı	Element/at. %							Ca/P
	Ti	Al	V	O	Ca	P	C	
1000 Hz Katkısız nHA	24.66	2.51	1.22	33.11	9.68	4.78	-	2.02
1000 Hz nHA /0.5GNS	27.95	1.03	0.99	55.28	6.10	4.00	4.65	1.53
1000 Hz nHA /1GNS	18.70	2.09	1.09	55.87	14.15	6.73	3.37	1.80
1000 Hz nHA /1.5GNS	33.77	1.44	1.02	57.05	0.57	3.31	2.86	0.17
1500 Hz Katkısız nHA	25.03	2.00	1.23	58.05	8.60	5.08	-	1.69
1500 Hz nHA /0.5GNS	33.95	0.92	0.61	58.26	2.53	1.81	1.92	1.40
1500 Hz nHA /1GNS	16.59	1.49	0.85	53.10	13.60	7.39	7.39	1.84
1500 Hz nHA /1.5GNS	33.00	1.33	1.33	53.37	2.76	3.48	4.74	0.79
2000 Hz Katkısız nHA	29.90	0.80	1.21	57.07	6.71	4.31	-	1.56
2000 Hz nHA /0.5GNS	35.89	0.83	1.38	55.89	2.33	1.38	1.32	1.68
2000 Hz nHA /1GNS	22.92	1.69	1.10	54.02	10.22	5.46	4.59	1.87
2000 Hz nHA /1.5GNS	34.50	2.76	1.81	53.86	1.43	3.52	2.12	0.41

Tablo 4.9. PEO yöntemi ile nHA/GNS kaplanmış Ti6Al7Nb alaşımına ait EDS analizi

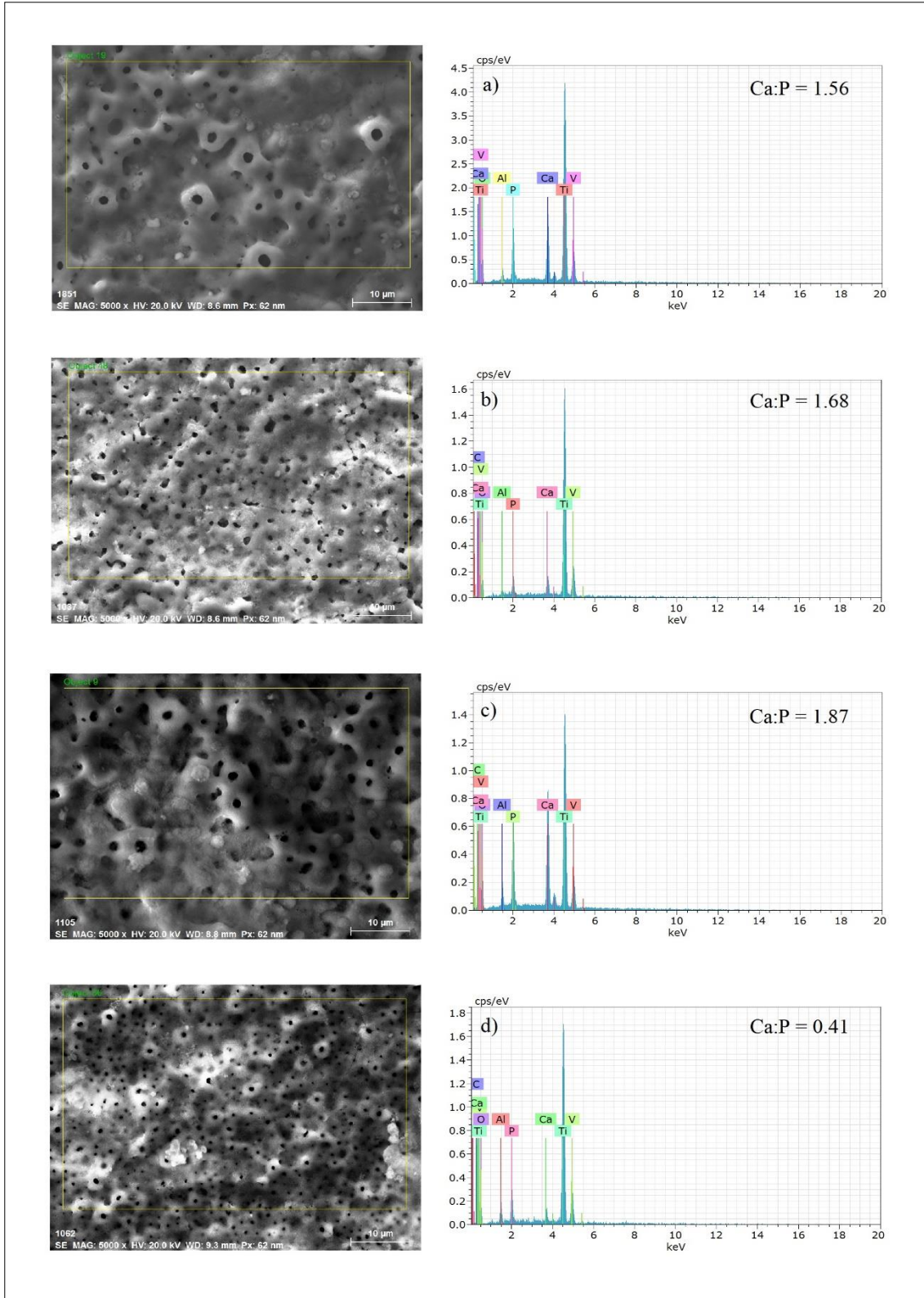
<i>Numune Adı</i>	<i>Element/at. %</i>							<i>Ca/P</i>
	Ti	Al	V	O	Ca	P	C	
1000 Hz Katkısız nHA	24.03	2.57	0.43	57.40	9.72	5.86	-	1.66
1000 Hz nHA /0.5GNS	39.06	0.83	1.01	54.42	1.02	2.11	1.56	0.48
1000 Hz nHA /1GNS	22.18	2.57	0.34	57.70	9.78	3.97	3.46	2.46
1000 Hz nHA /1.5GNS	37.89	1.48	0.98	53.22	0.55	3.38	2.5	0.16
1500 Hz Katkısız nHA	26.27	1.70	0.46	57.34	10.11	4.13	-	2.45
1500 Hz nHA /0.5GNS	35.70	2.14	0.68	52.46	3.29	3.42	2.31	0.96
1500 Hz nHA /1GNS	24.06	1.07	0.42	57.85	9.39	4.22	2.98	2.23
1500 Hz nHA /1.5GNS	31.82	1.26	0.65	56.78	3.23	2.36	3.91	1.36
2000 Hz Katkısız nHA	27.36	1.00	0.65	56.99	9.11	4.88	-	1.87
2000 Hz nHA /0.5GNS	33.11	1.98	0.54	56.87	0.96	1.99	4.49	0.48
2000 Hz nHA /1GNS	27.57	0.67	0.50	57.58	6.28	3.58	3.83	1.75
2000 Hz nHA /1.5GNS	30.76	1.58	0.74	56.41	2.91	3.15	4.46	0.92



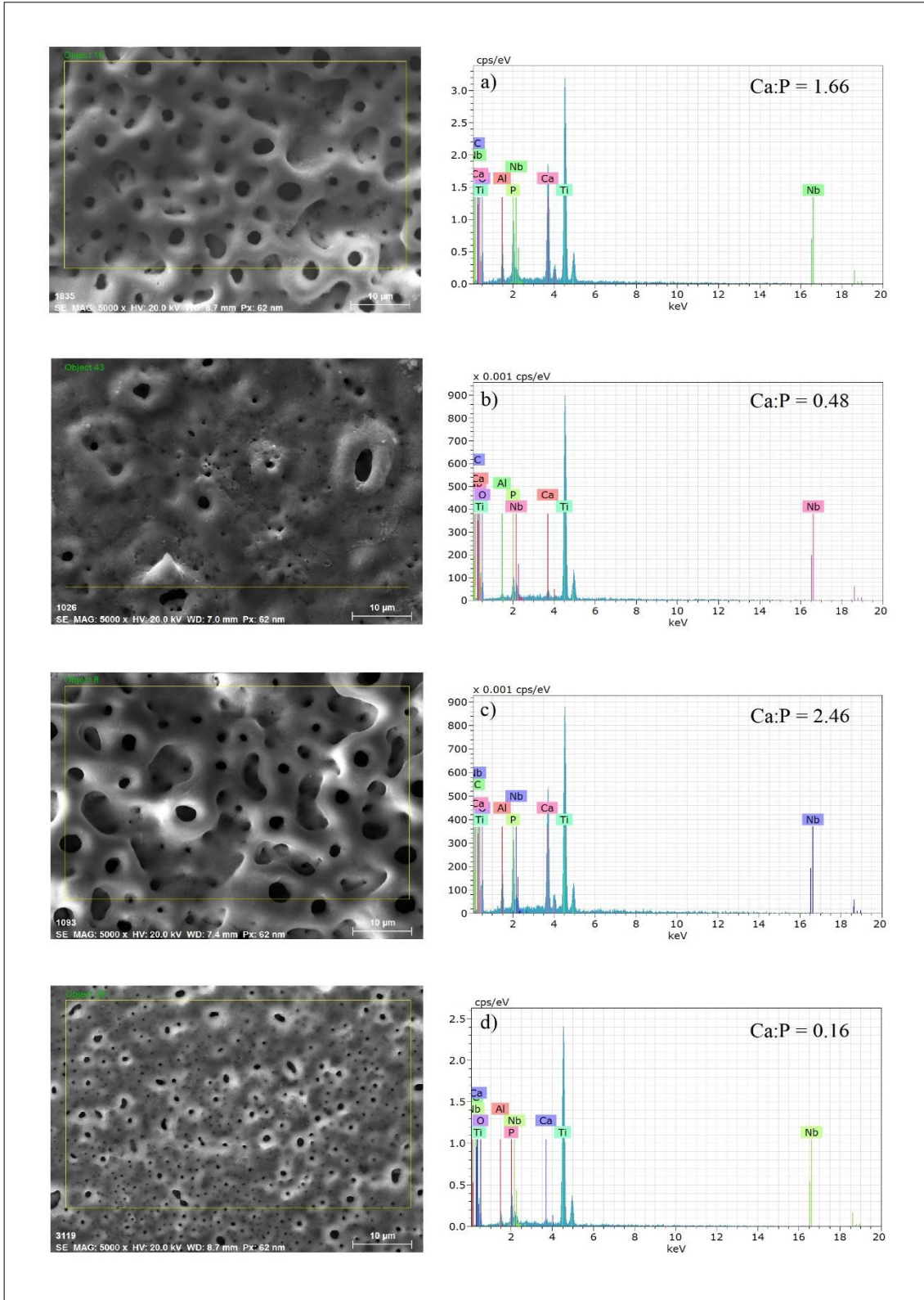
Şekil 4.56. PEO yöntemi ile yüzeyleri nHA/GNS hibrit kompozitleri ile kaplanan Ti6Al4V alaşımının 1000 Hz EDX analizi sonuçları a) katkısız nHA b) nHA/0.5GNS c) nHA/1GNS d) nHA/1.5GNS



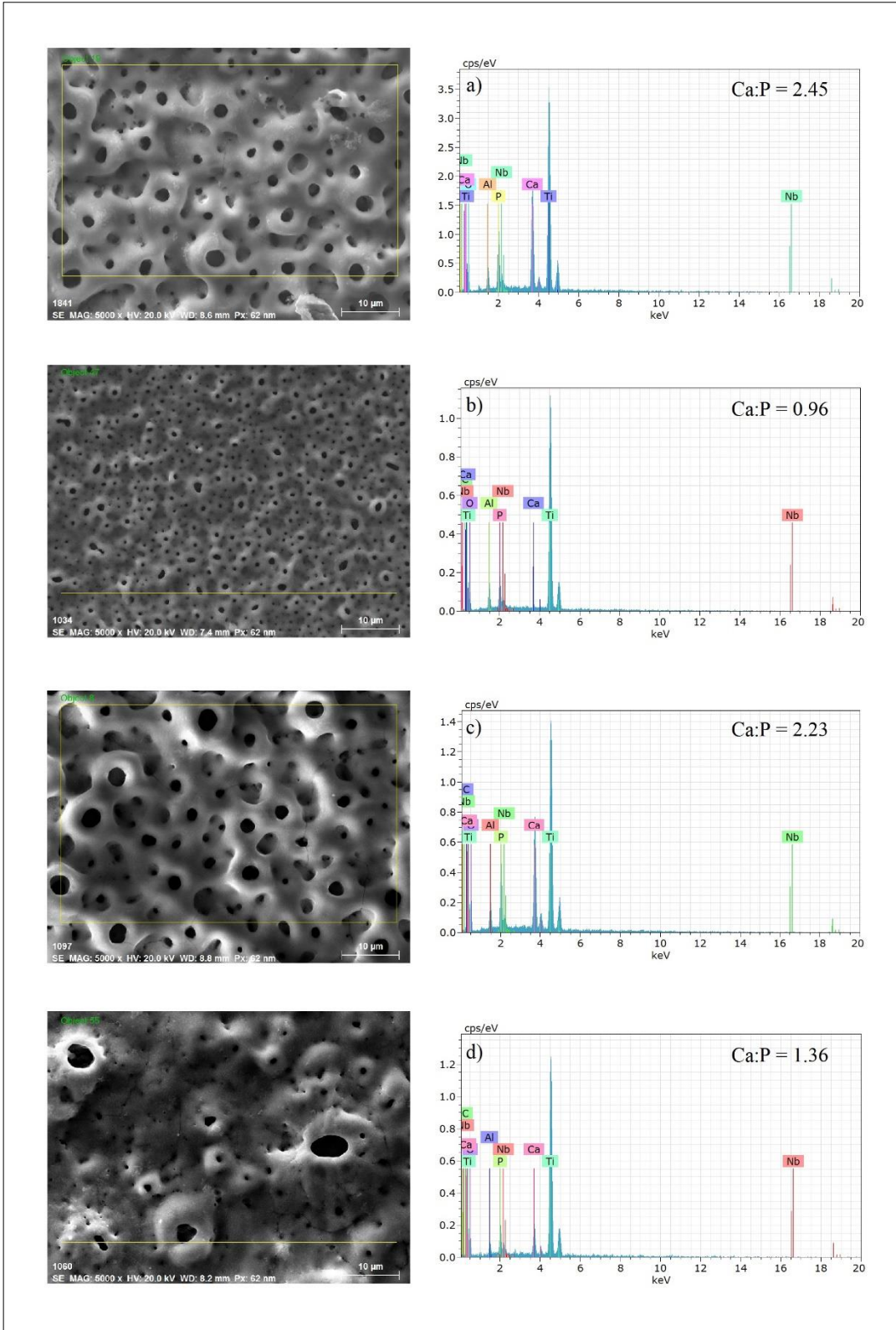
Şekil 4.57. PEO yöntemi ile yüzeyleri nHA/GNS hibrit kompozitleri ile kaplanan Tİ6Al4V alaşımının 1500 Hz EDX analizi sonuçları a) katkısız nHA b) nHA/0.5GNS c) nHA/1GNS d) nHA/1.5GNS



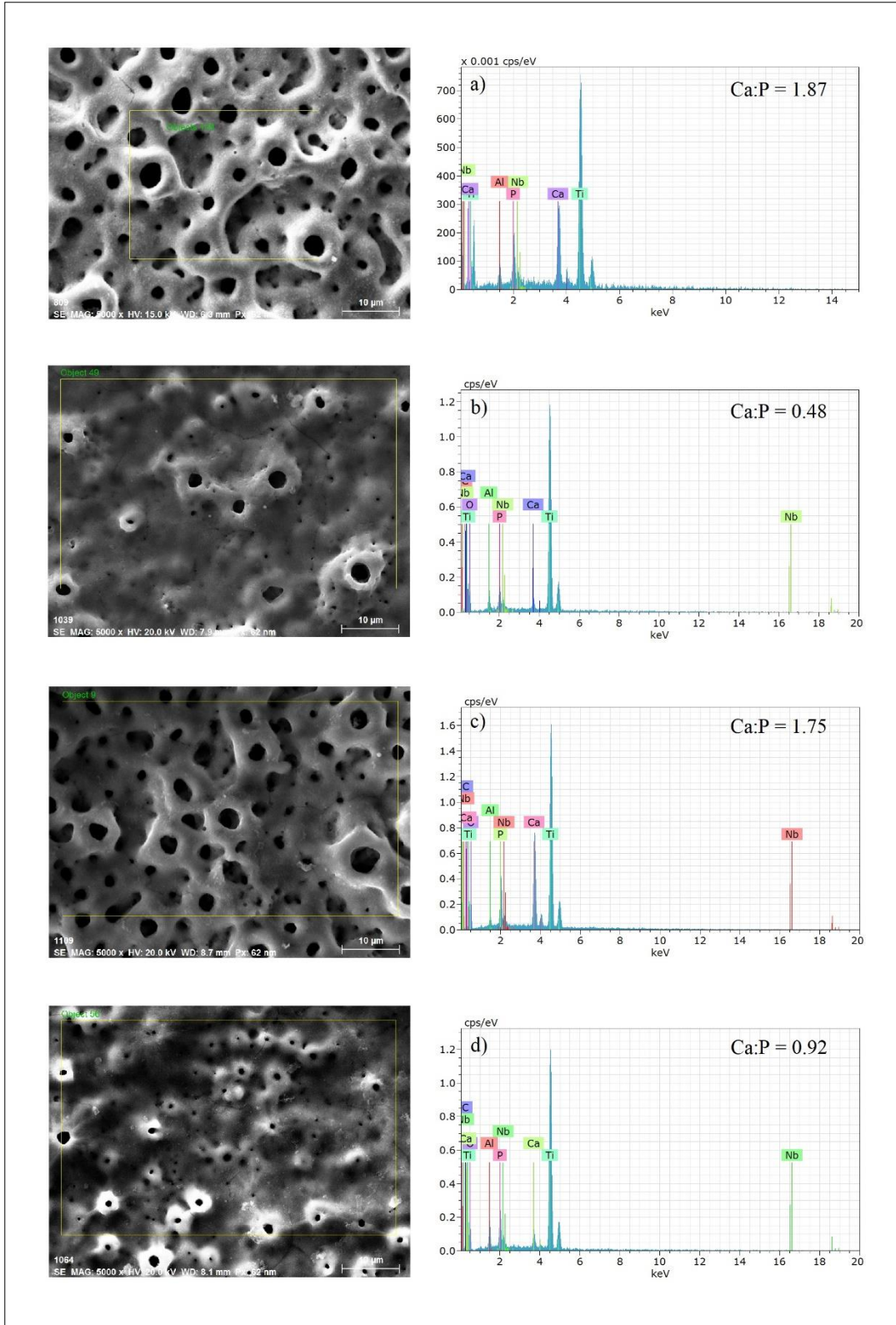
Şekil 4.58. PEO yöntemi ile yüzeyleri nHA/GNS hibrit kompozitleri ile kaplanan Ti6Al4V alaşımının 2000 Hz EDX analizi sonuçları a) katkısız nHA b) nHA/0.5GNS c) nHA/1GNS d) nHA/1.5GNS



Şekil 4.59. PEO yöntemi ile yüzeyleri nHA/GNS hibrit kompozitleri ile kaplanan Tİ6Al7Nb alaşımının 1000 Hz EDX analizi sonuçları a) katkısız nHA b) nHA/0.5GNS c) nHA/1GNS d) nHA/1.5GNS



Şekil 4.60. PEO yöntemi ile yüzeyleri nHA/GNS hibrit kompozitleri ile kaplanan Tİ6Al7Nb alaşımının 1500 Hz EDX analizi sonuçları a) katkısız nHA b) nHA/0.5GNS c) nHA/1GNS d) nHA/1.5GNS



Şekil 4.61. PEO yöntemi ile yüzeyleri nHA/GNS hibrit kompozitleri ile kaplanan Tİ6Al7Nb alaşımının 2000 Hz EDX analizi sonuçları a) katkısız nHA b) nHA/0.5GNS c) nHA/1GNS d) nHA/1.5GNS

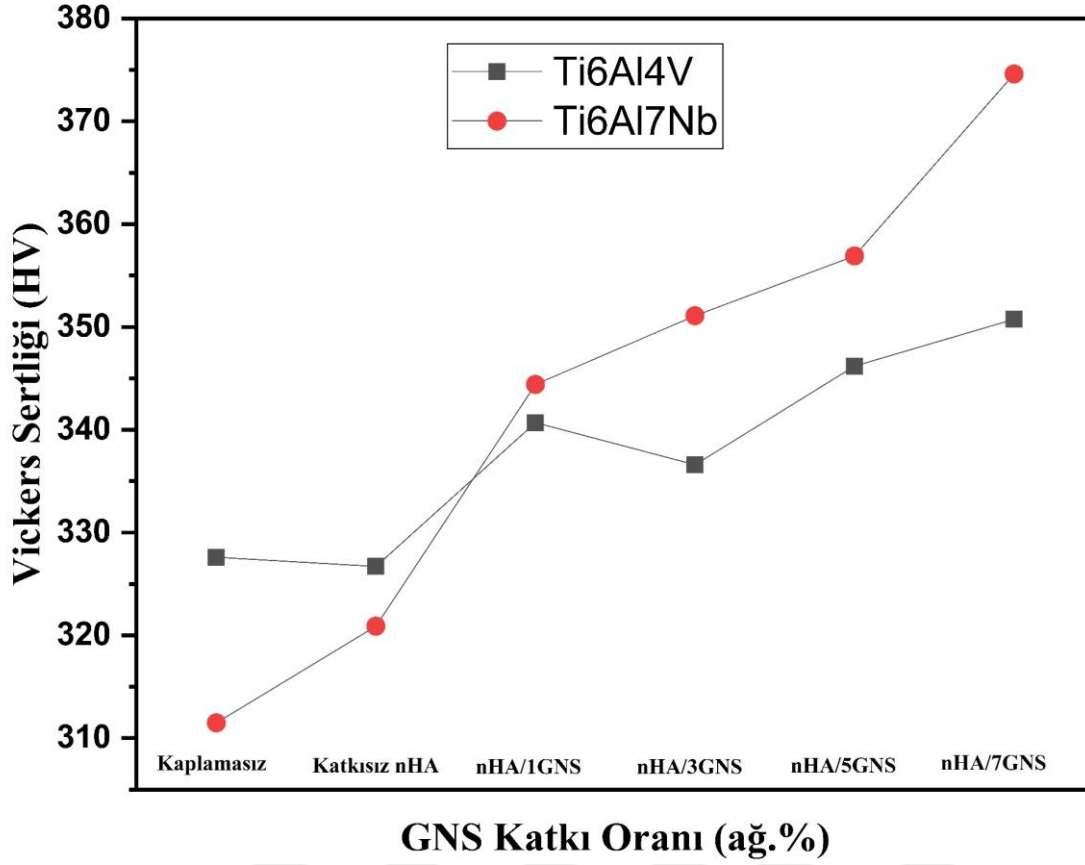
Hidroksiapatit oluşumu için gerekli teorik ve stokiyometrik Ca:P oranı 1,67 olarak ifade edilmiştir (Dzhurinskiy vd., 2015; Gao vd., 2015; Yerokhin vd., 2016). Farklı frekans ve farklı GNS katkı oranları ile üretilen kaplamalarda Ti6Al4V alaşımı için Ca:P oranı 0,17 ile 2,02 arasında değişmekte; Ti6Al7Nb alaşımları üzerinde üretilen kaplamalarda ise Ca:P oranı 0.16 ile 2,46 arasında değişmektedir. PEO kaplamalarda ideal Ca:P oranına en yakın değerler; Ti6Al4V alaşımında 1500 Hz GNS katkısız HA kaplama için 1,69 ve 2000 Hz ağ. 0.5%GNS katkılı HA için 1,68 olarak gözlenmiştir. Ti6Al7Nb alaşımında ie 1000 Hz GNS katkısız HA kaplama için 1,66 ve 2000 Hz ağ. 1%GNS katkılı HA için 1,75 olarak gözlenmiştir. Ancak, XRD ve ATR-IR ve EDS sonuçlarından da görüleceği üzere; bu kaplamalarda oluşan titanyum oksit, kalsiyum apatit ve hidroksiapatit bazlı fazlar için sitokiyometrik oranların dışında Ca, P ve O elementlerinin yüzeydeki oranları ve kristalitesi de oldukça önemlidir. Buna bağlı olarak yüzeyde kristal yapıların oluşturulması açısından en iyi sonuçlar Ti6Al4V alaşımı için 1000 Hz ağ 1% GNS katkılı HA kaplamada 1.80 ve Ti6Al7Nb alaşımı için 1000 Hz ağ 1% GNS kaplı numune için ise 2.46 olan numuneler olduğu düşünülmektedir. Çünkü artan frekansa bağlı olarak elementlerin oranının artmasına rağmen kristal yapıların azaldığı ve amorf yapıların arttığı literatürde bildirilmiştir (Wang vd., 2010; Yerokhin vd., 2016). EDS sonuçlarından görüldüğü üzere; baskın kaplama parametresi olarak uygulanan frekans değerinin artması ile ideal Ca:P oranı yakalanmakta ve bununla birlikte, yüzeydeki fazlar nano HA kristalleri oluşturmaya başlamaktadırlar. Ancak GNS katkısı da yüzeylerin formasyonunda etkin rol oynamış ve yüzeylerdeki gözenekliliğin değişmesine ve yüzeyde biriken HA tabakasının yapısına etki etmiştir. Özellikle tüm frekanslarda ağ. 1%GNS katkılı HA kaplamalarda yüksek oranda Ca, P ve O elementleri görülmüş ve bu kaplamaların tamamında stokiyometrik orana yakın sonuçlar elde edilmiştir. En düşük Ca:P oranına sahip numuneler Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımlarının tamamında frekanstan bağımsız olarak ağ.1.5% GNS katkılı HA kompozit kaplamalarında görülmüştür. Ancak daha önce de belirtildiği gibi bu kaplamalarda EDS analizlerinden de görülebileceği gibi (Tablo 4.8., Tablo 4.9.) yüzeydeki Ca, P ve O elementleri oldukça düşük miktarlarda çıkmış ve düşük gözenek çaplarının düşmesine bağlı olarak kaplama içerisinde yüksek miktarda bulunduğu literatürde bildirilmiştir (Gao vd., 2015; Liu vd., 2019; Wen vd., 2017). Bu sebeple kaplama içerisindeki Ca:P oranının değişeceği düşünülmektedir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda kaplamanın iç tabakasındaki yapılar yüksek sıcaklık ve basınç etkisiyle amorf yapılardan kristalin fazlara dönüşmekte ve kaplama yapısına daha fazla miktarda Ca, P ve O iyonları difüz etmektedir. Ayrıca ideal Ca:P oranının kıyaslanması açısından, yapıda hidroksiapatit'in dışında TCP ve diğer apatit fazları da mevcut olacağından, ideal oran tek başına değerlendirilemez (Durdu, 2014).

Genel olarak; yüzey EDS sonuçları incelendiğinde, ideal Ca:P oranına farklı frekanslar ve farklı GNS katkı oranlarında ulaşılmasına rağmen, bu kaplamalarda kristal yapılı kaplamalar daha ince ve genel olarak amorf yapıya sahip olan kaplamalara göre mekanik özellikleri ve tribolojik

performansları açısından tercih edilmelidir. Yüksek frekansa bağı olarak kaplama kalınlığı ve gözeneklilik, GNS takviyesi ile gözeneklilik oranı ve HA fazının kristalitesi nHA/GNS hibrit kompozitleri için biyouyumluluk ve mekanik özelliklerini belirler. Bu sebeple bu üç özelliğin birleşimi en iyi kaplamaların seçilmesinde önem taşır.

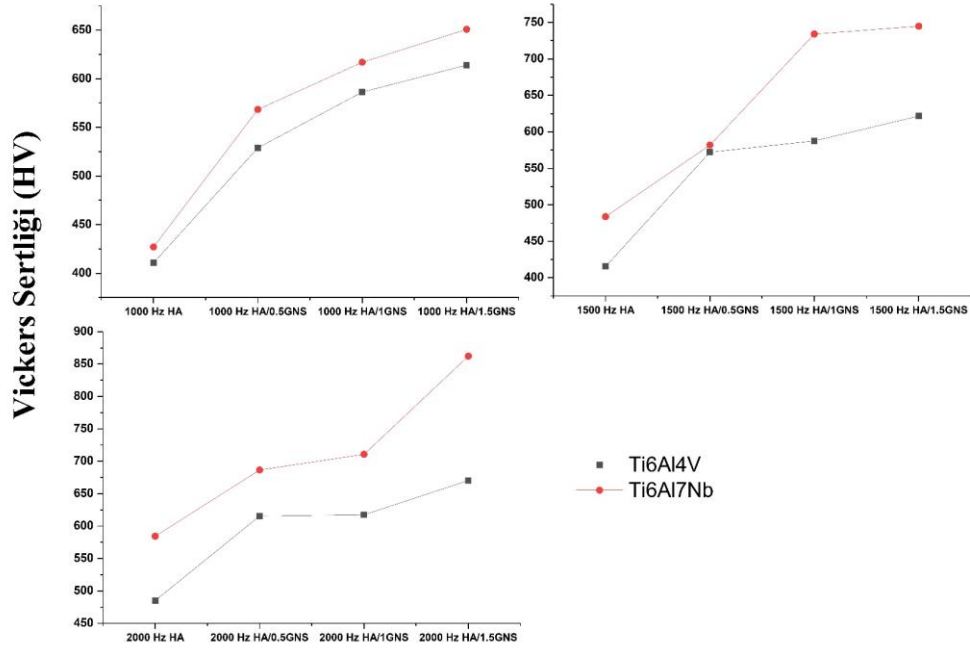
4.6. Mikrosertlik Analizi

Biyomalzemelerin mekanik özelliklerini anlamak klinik uygulamalarda çok önemlidir (Kamalak, Canbay, Yiğit, ve Altın, 2018). Üretilen biyomalzemelerin kullanım koşullarını ve ömrünü belirlemede mekanik özellikler çok önemlidir. Mikro sertlik ölçümleri bu malzemelerde çok önemli sonuçlar verir. Kaplamaların sertliğindeki değişimlerin yanı sıra kaplama yoğunluğundaki artış ve yük altındaki çatlak mekanizmaları hakkında fikir verir. Yüzey kaplamalarında yaygın olarak kullanılan bir tekniktir (Liu vd., 2005; Ren vd., 2020; Sun, Yan, Duan, Zhang, ve Liu, 2018; Yulin Zhang, Chen, Zhang, ve Du, 2020). Hidrotermal yöntem kullanılarak Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımları yüzeyinde kaplanan nHA ve nHA-GNS hibrit kompozitleri yüzeylerinden ASTM E384 – 17 standartları kullanılarak 5 farklı bölgeden alınan sertlik değerlerinin ortalaması alınarak hesaplanmıştır (Radha vd., 2018). Ortalama sertlik değerleri Şekil 4.62.'de verilmiştir. Şekil 4.62.'de de görüldüğü gibi deneysel olarak elde edilen mikro sertlik değerleri Ti6Al4V numuneler için kaplamasız altlık, katkısız nHA, nHA/1GNS, nHA/3GNS, nHA/5GNS ve nHA/7GNS kaplamalı numuneler için sırasıyla 327.6, 326.7, 340.7, 336.6, 346.2, 350.76 HV. ve Ti6Al7Nb numuneler için ise 311.5, 320.9, 344.4, 351.1, 356.9 ve 374.6 Hv. olarak bulundu. Sertlik değerleri karşılaştırıldığında, kaplamasız altlık numunelerle ve yalnızca nHA kaplanmış numuneler arasında önemli bir fark görülmemiştir. Ancak kaplamaların mikro sertlik değerinin GNS katkısının artmasıyla bir miktar arttığı gözlenmiştir. Sertlikteki bu artış, GNS'nin eklenmesi ile birlikte, nHA partiküllerinin yerleşebilecekleri daha geniş yüzey alanları bulması ve bunun sonucunda daha yoğun bir kaplama elde edilmesiyle ilişkilendirilebilir (Neelgund vd., 2013). Ayrıca alınan mikrosertlik analizleri sırasında katkısız nHA kaplamalara göre GNS katkılı kaplamada yük altında çatlak oluşumu daha az ve daha dar bir alanda meydana gelmiştir. Nano HA kaplamaların kırılma tokluğunu arttırdığı literatürde de bildirilmiştir (Ren vd., 2020; Zhang vd., 2020; Zhou vd., 2011). GNS katkısı ile kaplamadaki nano HA miktarını artırmasına bağlı olarak GNS takviyeli kaplamaların kırılma tokluğunun daha yüksek olması diğer analizlerde belirtildiği gibi daha yoğun kaplamalar olduğu kanısına uyumlu sonuçlar vermiştir.



Şekil 4.62. Hidrotermal yöntemle nHA/GNS hibrit kompozitleri ile kaplanan Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımlarının mikrosertlik analizi

PEO yöntemi kullanılarak Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımları yüzeylerinde farklı frekans değerleri ve farklı GNS katkı oranları ile oluşturulan HA/GNS hibrit kompozit kaplamalarının mikro sertliği, ASTM E384 – 17 standartları kullanılarak 5 ayrı bölgeden alınan değerlerin ortalaması alınarak, 0.2Hv metoduyla SHIMADZU HMV-G mikro sertlik sistemi kullanılarak ölçülmüştür. Test sonucu Şekil 4.63.'de ve sertlik değerleri Tablo 4.10.'da gösterilmiştir. Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımlı matrisinin mikro sertliği de karşılaştırma için verilmiştir. PEO işlemi sonrasında elde edilen kaplamaların mikro sertlik değerleri incelendiğinde, PEO işlemi sonrası Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımları yüzeyinde meydana gelen anataz TiO₂ ve rutil TiO₂ oluşumu ile Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımlarının kaplamasız altlıklarından çok daha yüksek olduğu görülmektedir.



Frekans ve Katkı Oranı

Şekil 4.63. PEO yöntemi kullanılarak nHA/GNS hibrit kompozitleri ile kaplanan Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımlarının mikrosertlik analizi

Tablo 4.10. PEO yöntemi ile nHA/GNS hibrit kompozitleri ile kaplanan Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımına ait mikrosertlik değerleri

Kaplama Parametresi	Mikrosertlik Değeri (HV)	
	Ti6Al4V	Ti6Al7Nb
Kaplamasız Altlık	327,6	311,5
1000 Hz Katkısız nHA	410,7	427
1000 Hz nHA /0.5GNS	528,9	568,4
1000 Hz nHA /1GNS	586,3	617
1000 Hz nHA /1.5GNS	614,1	650,8
1500 Hz Katkısız nHA	415,4	483,8
1500 Hz nHA /0.5GNS	572,2	582
1500 Hz nHA /1GNS	587,6	734,2
1500 Hz nHA /1.5GNS	621,6	744,9
2000 Hz Katkısız nHA	485,2	584,4
2000 Hz nHA /0.5GNS	615,6	686,5
2000 Hz nHA /1GNS	617,4	710,7
2000 Hz nHA /1.5GNS	670,3	862,4

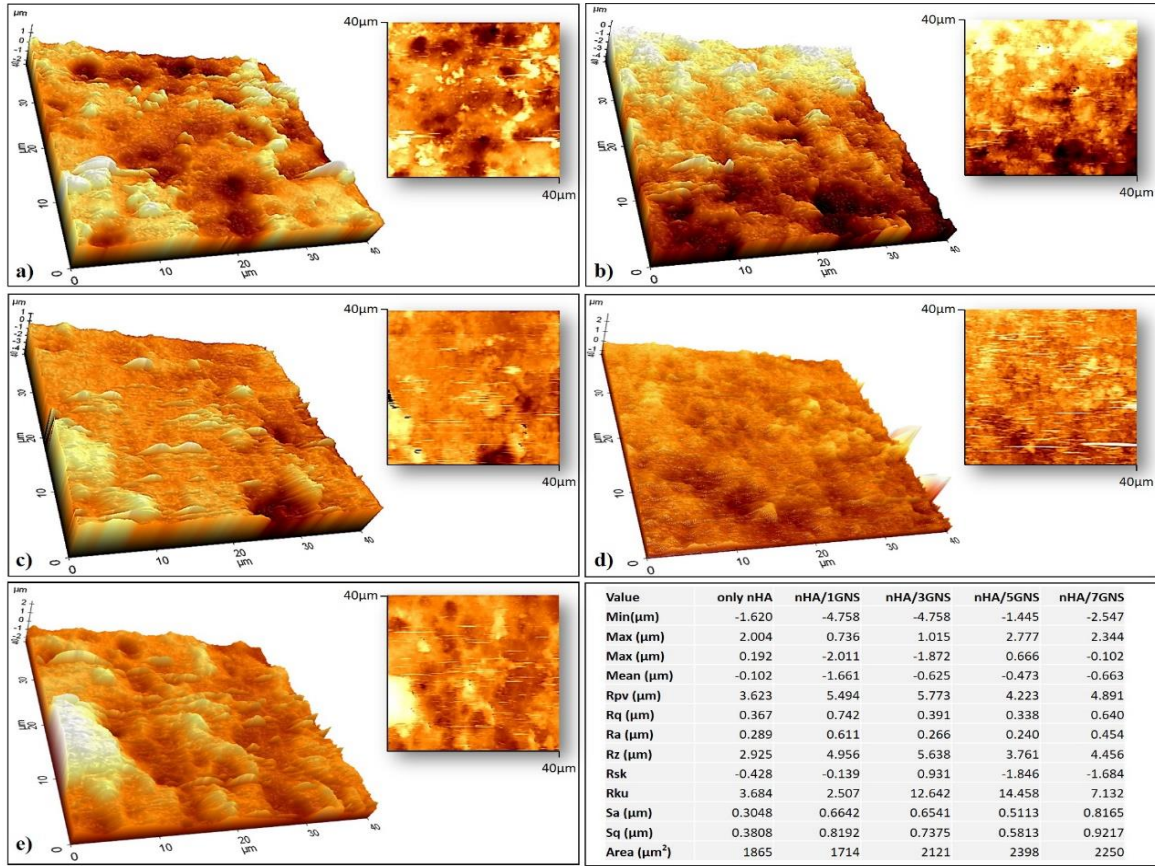
PEO ile kaplamalarda potansiyel düşük sürtünmeli, daha sert ve aşınmayı azaltan esas yapı rutil TiO₂ fazıdır (Wang vd., 2006). Termodinamik olarak daha kararlı bir yapı olan rutil TiO₂ fazı anataz fazından daha serttir. Mohs sertlik skalasına göre rutil fazının sertliği 6-6,5 arasında iken

anataz fazının sertliği ise 5,5-6 arasında bildirilmiştir (Hanaor ve Sorrell, 2011). Rutil esaslı bu yapılar, seramik oksit yapının kırılmasını önler ve yüksek sertlik değerinden dolayı altlık Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımlarına göre daha yüksek mekanik dayanım ve aşınma direnci sağlar. PEO yöntemi kullanılarak elde edilen Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımları yüzeylerinde oluşturulan anataz ve rutil bazlı fazlar fazların sertlikleri artan frekans değerleri ve GNS katkı oranlarına göre değişmiştir. Kaplanmamış Ti6Al4V alaşımının ortalama sertliği literatürde yaklaşık 375-400 HV olarak ölçülmüştür (Liu vd., 2019; Shi, Wang, Wang, ve Ge, 2009). Bu çalışmamızda ise yüzeyleri doğal oksit tabakasından arındırılan kaplamasız Ti6Al4V alaşımının yüzey sertliği 327.6 HV olarak ölçülmüştür. Ti6Al7Nb alaşımının sertlik değeri ise literatürde 325 Hv olarak bildirilmiştir bu çalışmada ise 311.5 HV olarak bulunmuştur (Ashida vd., 2014; Chlebus, Kuźnicka, Kurzynowski, ve Dybała, 2011). PEO kaplamalarda yüksek sertlikli anataz ve rutil bazlı oksit fazların varlığı, elde edilen kaplamaların, kaplanmamış Ti ve alaşımlarına göre aşınma ve sürtünmeye karşı oldukça dirençli olmasını sağlar. PEO kaplamalarda artan frekans ile birlikte genellikle rutil bazlı faz yapısının bir miktar arttığı XRD sonuçlarından görülmektedir. PEO kaplamalarda frekansa bağlı olarak artan kaplama kalınlığında oluşan anataz ve rutil fazların miktarını arttırmıştır. (Durdu, 2014) PEO yöntemi ile elde edilen kaplamalarda yüzeylerde ilk olarak gevşek bir tabakanın meydana geldiğini altında ise daha sert ve yoğun bir tabaka meydana geldiğini belirtmiştir. Buna bağlı olarak yüksek frekanslardaki kaplamaların toplam tabaka kalınlığı arttığı için kaplamaların sertliklerinin de artması beklenmektedir. Ayrıca GNS katkısında kaplamaların tabaka kalınlığını arttırmıştır. Ancak GNS katkısının artması ile asıl olarak XRD analizlerinden de doğrulanabileceği gibi rutil TiO₂ fazının oluşum oranını artmıştır. Özellikle yüksek frekans ve yüksek GNS takviyesinin bir kombinasyonu sonucu en yüksek yüzey sertlikleri 2000 Hz frekans ve ağı. 1.5%GNS takviyeli HA kaplamalarda Ti6Al4V alaşımı için 670.3 HV ve Ti6Al7Nb alaşımı için ise 862.4 HV olarak bulunmuştur. GNS takviyesi ile 2000 Hz kaplamalar için Ti6Al4V alaşımında %38.1 ve Ti6Al7Nb alaşımı için ise %47.5 lik bir sertlik artışı elde edilmiştir. Kaplamasız numunelere göre ise sertlikte Ti6Al4V alaşımında % 104.6 ve Ti6Al7Nb alaşımında %176.9'luk bir artış elde edilmiştir. Ti6Al7Nb alaşımı yüzeyinde meydana gelen rutil faz oranı Ti6Al4V alaşımına göre daha fazla meydana gelmiş ve sertlik değerlerindeki bu artışa sebep olmuştur. Mikrosertlik değerleri sonucu PEO kaplama yöntemi ile elde edilen kaplamaların sertlik değerindeki artışa bağlı olarak aşınma ve sürtünmeye karşı daha yüksek direnç göstereceği literatürdeki çalışmalara bakılarak öngörülebilir (Ashida vd., 2014; Durdu, 2014; Durdu ve Usta, 2014).

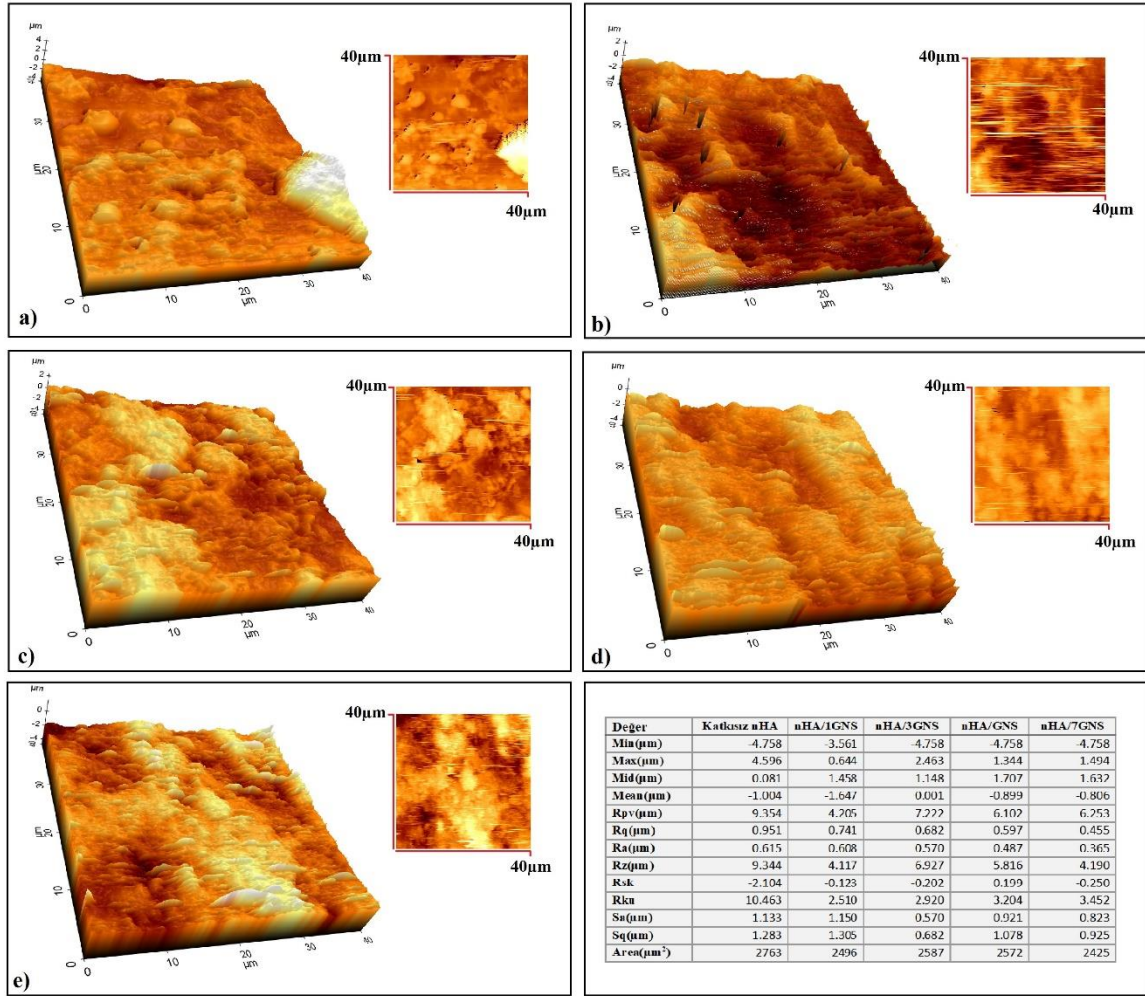
4.7. Atomik Kuvvet Mikroskobu Analizi

Hidrotermal yöntem kullanılarak Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb yüzeyinde kaplanmış nHA-GNS'lerin ve kompozitlerin topografik özelliklerini araştırmak için atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) kullanıldı. HA nanopartiküllerinin GNS katmanlarına boyut, kalınlık ve dağılımını

gözlemlemek için geniş alan AFM görüntüleri analiz edildi. Şekil 4.64. ve Şekil 4.65. Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb altlıklar üzerinde kaplanmış numune yüzeylerinin AFM görüntüsünü gösterir. NHA/GNS nanokompozitinin AFM görüntüsü, nHA nanopartiküllerinin GNS tabakaları üzerine eşit şekilde dağıldığını gösterdi. Ortalama yüzey pürüzlülüğünü incelerken Ra ve Rq değerleri bir çizgideki pürüzlülük değerlerini verir. Kaplamaların tüm yüzey alanı analiz edilirken, Sa ve Sq değerleri incelenmiş ve yüzey pürüzlülüğü analiz edilmiştir. Sa, Ra'nın (bir çizginin aritmetik ortalama yüksekliği) bir yüzeye uzatılmasıdır. Mutlak bir değer olarak, her bir noktadaki yükseklik farkının, yüzeyin aritmetik ortalamasına göre olduğunu gösterir. Bu parametre genellikle yüzey pürüzlülüğünü değerlendirmek için kullanılır. Sq, Rq'nin alana uzantısıdır ve tanımlanmış alandaki ordinat değerlerinin ortalama karekök değerini temsil eder. Yüksekliklerin standart sapmasına eşdeğerdir (Aver'yanova vd., 2017).



Şekil 4.64. Ti6Al4V yüzeyinde ki nano-hibrit kompozitlerin 3 boyutlu topografik ve geniş alan (40μx40μ) yüzey ve AFM resimleri (a) katkısız nHA (b) nHA/1GNS (c) nHA/3GNS (d) nHA/5GNS (e) nHA/7GNS

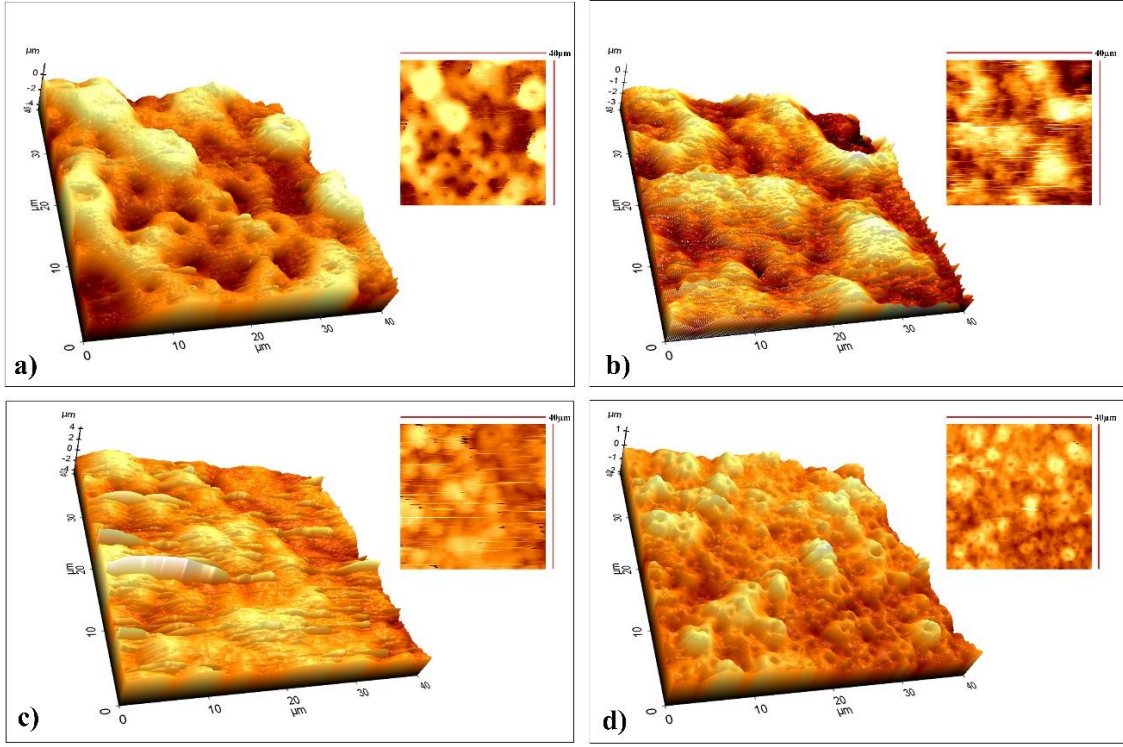


Şekil 4.65. Ti6Al7Nb yüzeyinde ki nano-hibrit kompozitlerin 3 boyutlu topografik ve geniş alan (40μx40μ) yüzey ve AFM resimleri (a) katkısız nHA (b) nHA/1GNS (c) nHA/3GNS (d) nHA/5GNS (e) nHA/7GNS

Ti6Al4V alaşımı üzerindeki nHA-GNS kaplamaların Sa ve Sq değerleri Şekil 4.64.'te verilmiştir. Şekil 4.64.'e bakıldığında Ti6Al4V alaşımlarında GNS katkılı nHA kaplamalarda grafen içeriği ile birlikte kaplamaların yüzey alanını da arttığı görülmüştür. Benzer şekilde, kaplamaların yüzey pürüzlülüğü artmıştır. Ren (2020) çalışmasında GNS'lerin ilave edilmesinin, kristalli HA'nın oluşumunu hızlandırabildiğini belirtmiştir (Ren vd., 2020). Kaplamaların yüzey alanlarının, GNS katkılı nHA kaplamaların artan grafen içeriği nedeniyle arttığı gözlenmiştir. Benzer şekilde, kaplamaların yüzey pürüzlülüğü artmış, ancak ağırlıkça% 1 ve 3 GNS'lerle kaplanmış örneklerin Sq ve Sa değerleri genel olarak diğer kaplamalardan daha yüksek bulunmuştur. Bunun nedeni, nHA aglomeratlarının sadece nHA kaplamasından daha yüksek olması, bunun yanında ağırlıkça% 5 ve ağırlıkça% 7 GNS katkılı kaplamalardan daha az homojenlik göstermeleridir. Artan GNS katkısı nedeniyle, nHA kristalleri kaplama yüzeyine eşit şekilde tutunabilecekleri daha geniş bir yüzey alanı elde etmektedirler. Artan yüzey alanına ek

olarak, HA nanopartiküllerinin yüzeye bağlanması osteoblast hücrelerinin yüzeye bağlanmasını kolaylaştırır (Dzhurinskiy vd., 2015; Vázquez-Hernández vd., 2010). Şekil 4.65. incelendiğinde, Ti6Al7Nb alaşımlarının AFM analizine göre kaplamaların yüzey pürüzlülüklerinde belirgin bir azalma görülmektedir. Özellikle katkısız nHA kaplamada ve %1 GNS katkılı nHA kaplamalarda Sa ve Sq değerleri diğer kaplamalara göre daha yüksek çıkmıştır. Sırasıyla katkısız nHA için Sa ve Sq değerleri 1.133 ve 1.283 ve %1GNS katkılı nHA kaplamasında ise 1.150 ve 1.305 olarak bulunmuştur. Aynı şekilde Ra ve Rq değerleri de bu kaplamalar için Şekil 4.65.'den de görülebileceği gibi diğer kaplamalardan daha yüksektir. En düşük yüzey pürüzlülüğü %3 GNS katkılı kaplamalarda elde edilmiştir. Artan GNS katkısına bağlı olarak %5 ve %7 GNS katkılı numunelerde tekrar yüzey pürüzlülüğünün arttığı görülmektedir. Katkısız ve %1 GNS katkılı kaplamalarda meydana gelen bu yüksek yüzey pürüzlülüğü kaplamalardaki düşük GNS katkısı nedeniyle kaplama yüzeylerindeki homojen olmayan HA yapısına işaret etmektedir. Ancak % 3, % 5 ve %7GNS katkısı ile kaplama yüzeyinde daha homojen bir dağılım meydana gelmiş ve GNS katkısının artmasına bağlı olarak nHA kristallerinin sayısı SEM analizlerinden de görülebileceği gibi önemli oranda artmış ve yüzey pürüzlülüğü de tekrar %5 ve %7GNS katkılı numunelerde artış göstermiştir. Ra ve Rq değerleri de Sa ve Sa değerlerine benzer şekilde sonuçlar vermiş ancak artan GNS oranına göre genel bir düşüş eğilimi göstermiştir. Buna göre GNS katkısının artması kaplama kalitesini olumlu yönde etkilemiş, daha homojen ve nHA kristallerinin daha fazla oluştuğu kaplamalar elde edilmesini sağlamıştır.

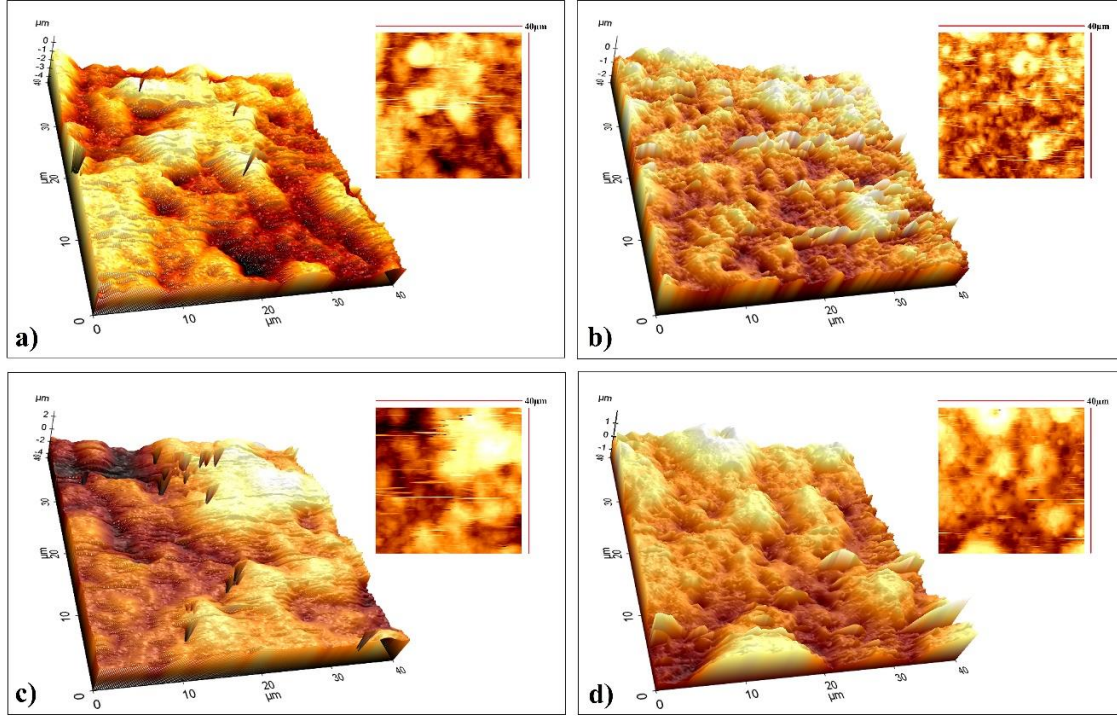
PEO yöntemi kullanılarak yüzeylerinde HA/GNS kaplamaları elde edilen Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımlarının AFM görüntüleri Ti6Al4V alaşımı için Şekil 4.66., Şekil 4.67., Şekil 4.68. ve Ti6Al7Nb alaşımı için ise Şekil 4.69., Şekil 4.70., Şekil 4.71.'de verilmiştir. Ayrıca elde edilen kaplamalara ait analiz sonuçları Ti6Al4V alaşımı için Tablo 4.11., Tablo 4.12. ve Tablo 4.13.'de, Ti6Al7Nb alaşımı için ise Tablo 4.14., Tablo 4.15. ve Tablo 4.16.'da verilmiştir.



Şekil 4.66. Ti6Al4V yüzeyinde ki nano-hibrit kompozitlerin 3 boyutlu topografik ve geniş alan (40µx40µ) yüzey ve AFM resimleri 1000 Hz (a) katkısız nHA (b) nHA/0.5GNS (c) nHA/1GNS (d) nHA/1.5GNS

Tablo 4.11. PEO yöntemi ile Ti6Al4V alaşımı yüzeyinde 1000 Hz frekansta yapılan nHA/GNS hibrit kompozitlerinin AFM analizi

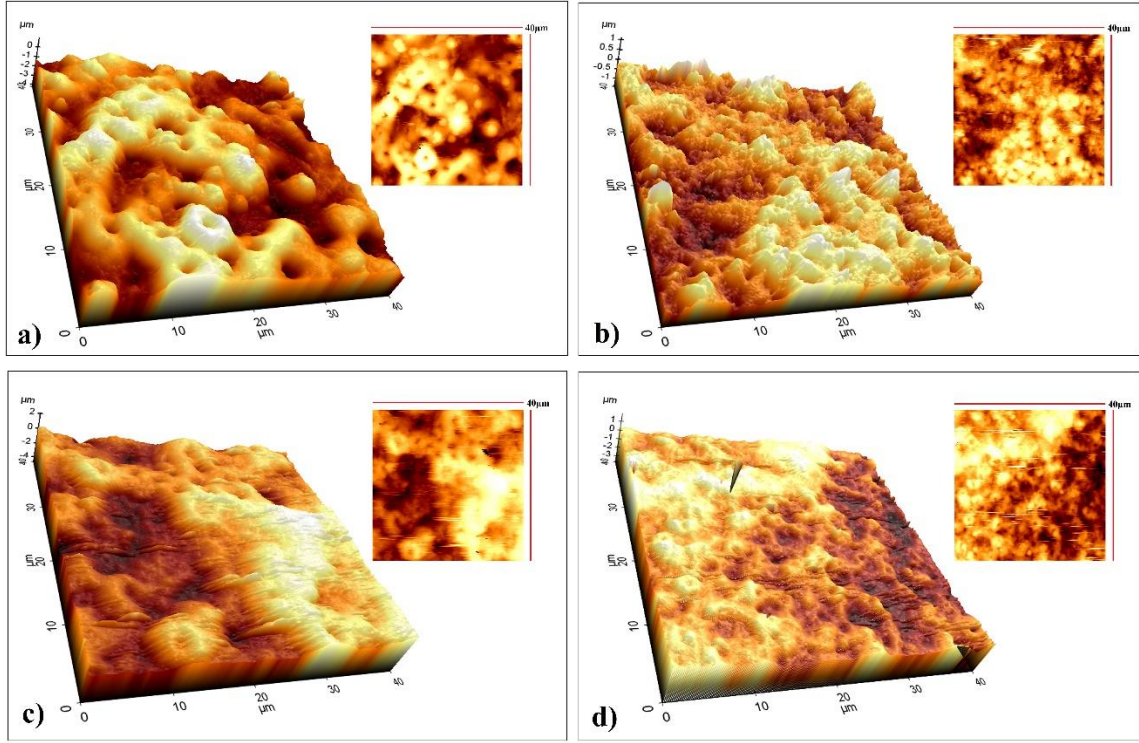
Ölçüm Değeri	1000 Hz Katkısız nHA	1000 Hz nHA/0.5GNS	1000 Hz nHA/1GNS	1000 Hz nHA/1.5GNS
Min(µm)	-4.758	-3.659	-4.758	-2.185
Max(µm)	1.383	0.730	4.200	1.254
Mid(µm)	-1.688	-1.465	-0.279	-0.466
Mean(µm)	-0.894	-1.718	-0.439	-0.264
Rpv(µm)	6.141	4.388	8.959	3.439
Rq(µm)	0.955	0.624	0.786	0.338
Ra(µm)	0.783	0.511	0.613	0.270
Rz(µm)	6.128	4.024	8.165	2.752
Rsk	-0.162	-0.365	-0.170	-0.519
Rku	2.406	2.777	4.986	3.141
Sa(µm)	1.106	1.719	0.735	0.3645
Sq(µm)	1.308	1.827	0.9007	0.4293
Yüzey Alanı (µm ²)	2351	2132	2149	1795



Şekil 4.67. Ti6Al4V yüzeyinde ki nano-hibrit kompozitlerin 3 boyutlu topografik ve geniş alan (40µx40µ) yüzey ve AFM resimleri 1500 Hz (a) katkısız nHA (b) nHA/0.5GNS (c) nHA/1GNS (d) nHA/1.5GNS

Tablo 4.12. PEO yöntemi ile Ti6Al4V alaşımı yüzeyinde 1500 Hz frekansta yapılan nHA/GNS hibrit kompozitlerinin AFM analizi

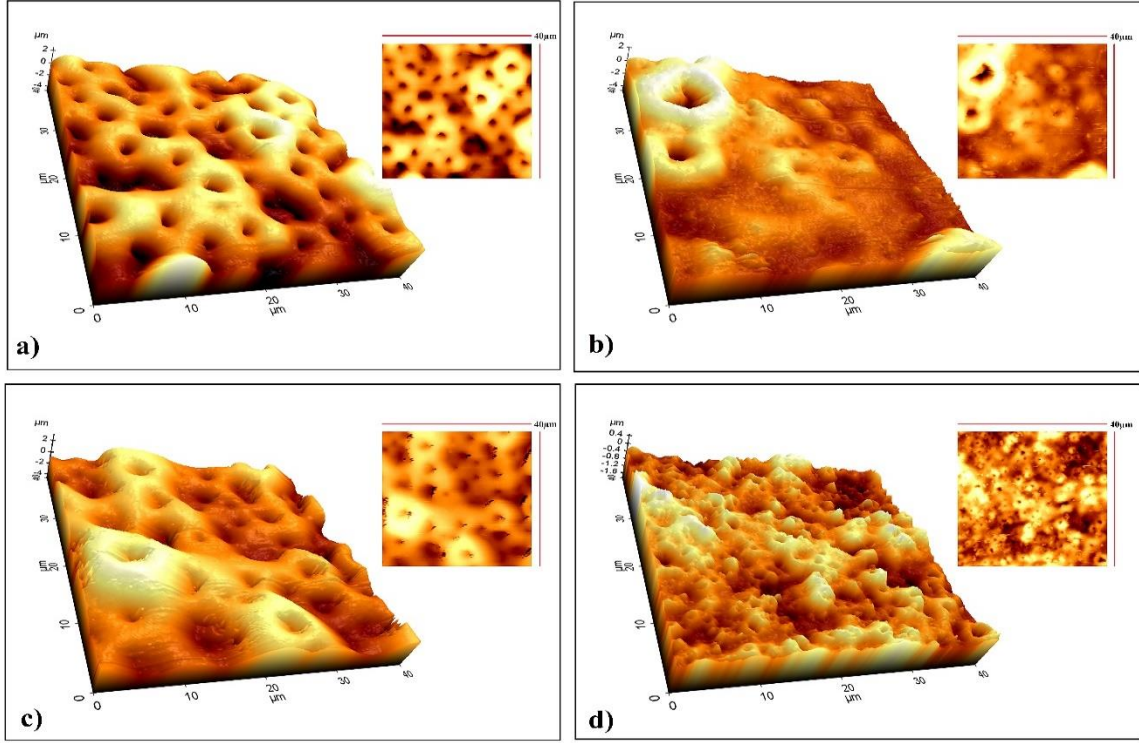
Ölçüm Değeri	1500 Hz Katkısız nHA	1500 Hz nHA/0.5GNS	1500 Hz nHA/1GNS	1500 Hz nHA/1.5GNS
Min(µm)	-4.758	-2.565	-4.758	-1.707
Max(µm)	0.718	0.897	2.802	1.898
Mid(µm)	-2.020	-0.834	-0.978	0.095
Mean(µm)	-1.940	-0.477	-0.472	-0.266
Rpv(µm)	5.477	3.462	7.560	3.605
Rq(µm)	0.698	0.351	1.096	0.594
Ra(µm)	0.583	0.279	0.892	0.473
Rz(µm)	4.869	2.774	7.345	3.439
Rsk	-0.058	-0.590	-0.252	-0.570
Rku	2.481	3.173	2.647	3.233
Sa(µm)	1.940	0.523	0.9908	0.5377
Sq(µm)	2.061	0.5927	1.193	0.6509
Yüzey Alanı (µm ²)	2515	1896	2721	1889



Şekil 4.68. Ti6Al4V yüzeyinde ki nano-hibrit kompozitlerin 3 boyutlu topografik ve geniş alan (40µx40µ) yüzey ve AFM resimleri 2000 Hz (a) katkısız nHA (b) nHA/0.5GNS (c) nHA/1GNS (d) nHA/1.5GNS

Tablo 4.13. PEO yöntemi ile Ti6Al4V alaşımı yüzeyinde 2000 Hz frekansta yapılan nHA/GNS hibrit kompozitlerinin AFM analizi

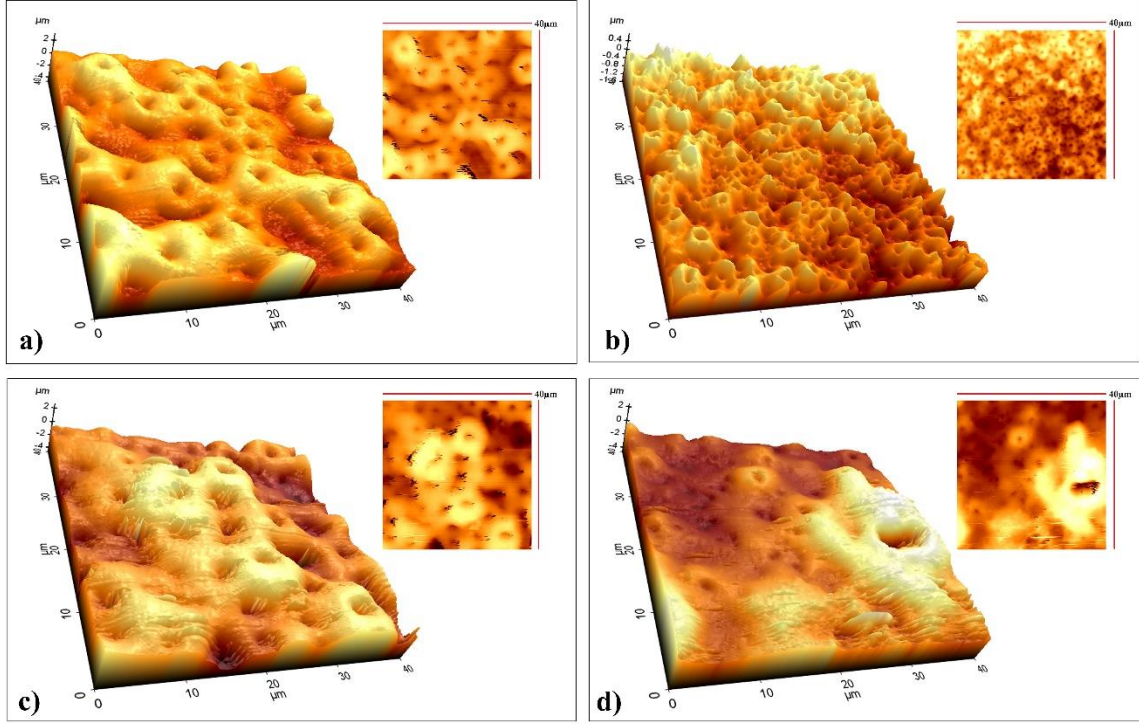
Ölçüm Değeri	2000 Hz Katkısız nHA	2000 Hz nHA/0.5GNS	2000 Hz nHA/1GNS	2000 Hz nHA/1.5GNS
Min(µm)	-4.264	-1.467	-4.758	-3.777
Max(µm)	0.904	1.084	2.013	1.874
Mid(µm)	-1.680	-0.192	-1.373	-0.952
Mean(µm)	-0.894	-0.402	-0.113	-0.106
Rpv(µm)	5.167	2.551	6.771	5.651
Rq(µm)	0.658	0.346	0.752	0.412
Ra(µm)	0.546	0.283	0.621	0.337
Rz(µm)	4.438	2.280	6.694	3.490
Rsk	-0.175	-0.166	-0.083	-0.178
Rku	2.339	2.576	2.619	2.860
Sa(µm)	0.9472	0.4482	0.6293	0.3494
Sq(µm)	1.119	0.5309	0.7609	0.4251
Yüzey Alanı (µm ²)	1917	1881	2113	1686



Şekil 4.69. Ti6Al7Nb yüzeyinde ki nano-hibrit kompozitlerin 3 boyutlu topografik ve geniş alan (40 μ x40 μ) yüzey ve AFM resimleri 1000 Hz (a) katkısız nHA (b) nHA/0.5GNS (c) nHA/1GNS (d) nHA/1.5GNS

Tablo 4.14. PEO yöntemi ile Ti6Al7Nb alaşımı yüzeyinde 1000 Hz frekansta yapılan nHA/GNS hibrit kompozitlerinin AFM analizi

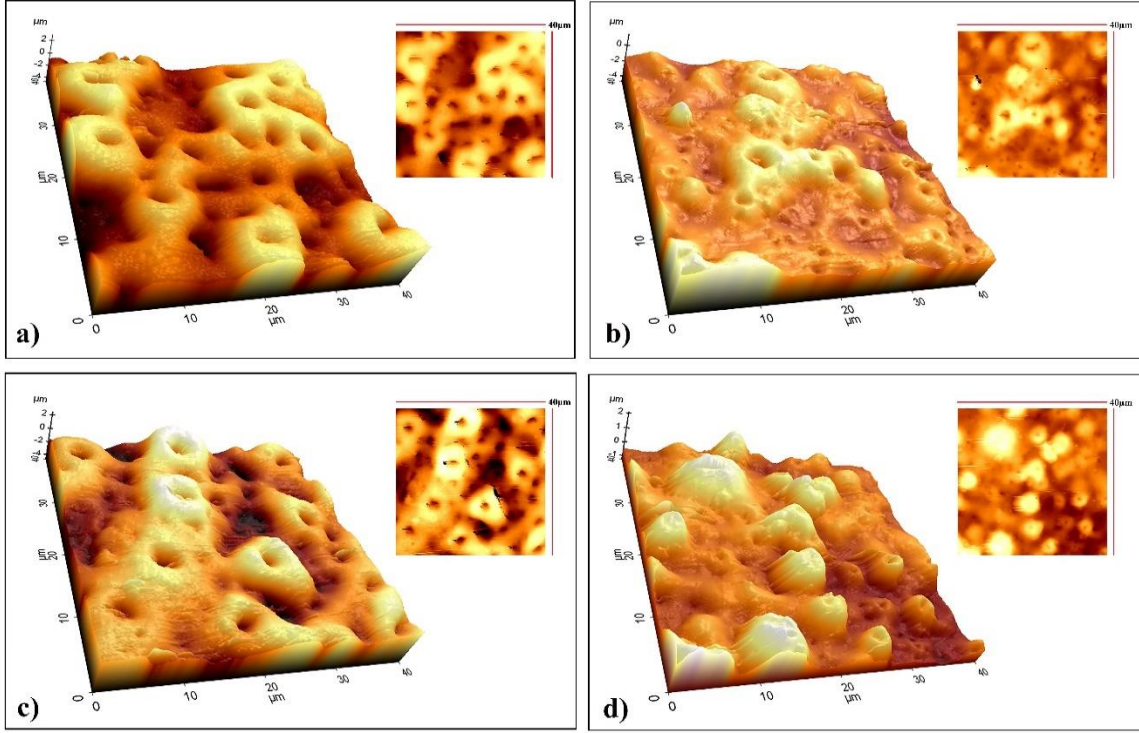
Ölçüm Değeri	1000 Hz Katkısız nHA	1000 Hz nHA/0.5GNS	1000 Hz nHA/1GNS	1000 Hz nHA/1.5GNS
Min(μ m)	-4.758	-4.758	-4.758	-1.903
Max(μ m)	2.553	2.048	2.965	0.440
Mid(μ m)	-1.103	-1.355	-0.897	-0.731
Mean(μ m)	0.394	-0.213	-0.343	-0.361
Rpv(μ m)	7.312	6.806	7.724	2.343
Rq(μ m)	0.863	0.740	1.194	0.223
Ra(μ m)	0.693	0.579	0.966	0.179
Rz(μ m)	5.934	5.591	7.719	1.653
Rsk	0.289	-0.978	-0.204	-0.201
Rku	2.992	3.625	2.820	2.873
Sa(μ m)	0.7843	0.6478	1.018	0.3727
Sq(μ m)	0.9485	0.7699	1.242	0.4241
Yüzey Alanı (μ m ²)	1963	1837	2416	1734



Şekil 4.70. Ti6Al7Nb yüzeyinde ki nano-hibrit kompozitlerin 3 boyutlu topografik ve geniş alan (40 μ x40 μ) yüzey ve AFM resimleri 1500 Hz (a) katkısız nHA (b) nHA/0.5GNS (c) nHA/1GNS (d) nHA/1.5GNS

Tablo 4.15. PEO yöntemi ile Ti6Al7Nb alaşımı yüzeyinde 1500 Hz frekansta yapılan nHA/GNS hibrit kompozitlerinin AFM analizi

Ölçüm Değeri	1500 Hz Katkısız nHA	1500 Hz nHA/0.5GNS	1500 Hz nHA/1GNS	1500 Hz nHA/1.5GNS
Min(μ m)	-4.758	-1.601	-4.758	-4.758
Max(μ m)	2.989	0.725	2.572	2.374
Mid(μ m)	-0.885	-0.438	-1.093	-1.192
Mean(μ m)	0.381	-0.555	-0.497	-0.778
Rpv(μ m)	7.748	2.326	7.330	7.132
Rq(μ m)	1.020	0.321	1.231	1.024
Ra(μ m)	0.810	0.257	0.998	0.849
Rz(μ m)	7.732	2.213	7.156	6.881
Rsk	0.523	-0.286	0.332	-0.621
Rku	4.671	2.908	2.955	2.530
Sa(μ m)	0.8709	0.5693	1.061	1.132
Sq(μ m)	1.089	0.6407	1.327	1.285
Yüzey Alanı (μ m ²)	2765	1759	2770	2058



Şekil 4.71. Ti6Al7Nb yüzeyinde ki nano-hibrit kompozitlerin 3 boyutlu topografik ve geniş alan (40μx40μ) yüzey ve AFM resimleri 2000 Hz (a) katkısız nHA (b) nHA/0.5GNS (c) nHA/1GNS (d) nHA/1.5GNS

Tablo 4.16. PEO yöntemi ile Ti6Al7Nb alaşımı yüzeyinde 2000 Hz frekansta yapılan nHA/GNS hibrit kompozitlerinin AFM analizi

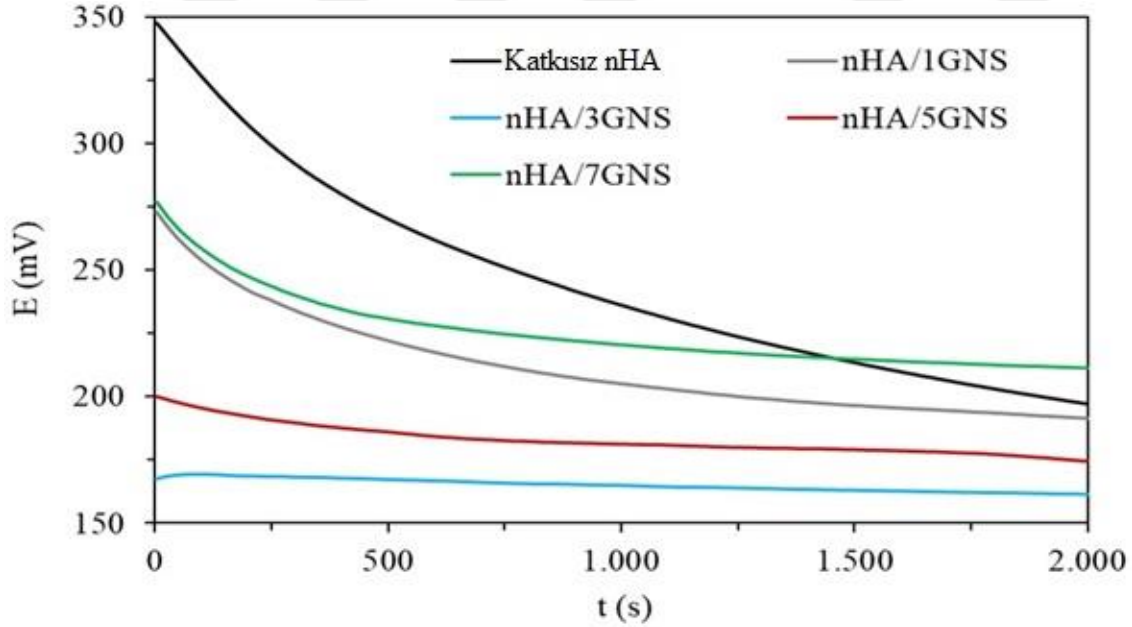
Ölçüm Değeri	2000 Hz Katkısız nHA	2000 Hz nHA/0.5GNS	2000 Hz nHA/1GNS	2000 Hz nHA/1.5GNS
Min(μm)	-4.758	-4.758	-4.758	-1.280
Max(μm)	2.913	1.317	2.404	2.070
Mid(μm)	-0.923	-1.721	-1.177	0.395
Mean(μm)	0.495	-0.801	-0.312	-0.082
Rpv(μm)	7.671	6.076	7.162	3.350
Rq(μm)	1.130	0.588	0.974	0.566
Ra(μm)	0.946	0.461	0.769	0.442
Rz(μm)	7.612	5.931	6.961	3.165
Rsk	0.322	-0.753	0.428	-0.703
Rku	2.571	3.851	3.930	3.175
Sa(μm)	1.032	0.8885	0.7894	0.4587
Sq(μm)	1.237	0.9942	1.022	0.572
Yüzey Alanı (μm ²)	2141	1815	2378	1714

PEO yöntemi kullanılarak yüzeylerinde nHA/GNS kaplamaları oluşturulan Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımlarının AFM resimleri ve AFM analizleri detaylıca incelenmiştir. Ti6Al4V alaşımına ait 1000 Hz frekansta yapılan kaplamaların AFM analizlerine göre Tablo 4.11'a göre en yüksek pürüzlülük değeri katkısız nHA kaplamalarda elde edilmiştir. Bu kaplamanın yüzey alanı, Ra, Rq, Sa ve Sq değerleri sırasıyla 2351 μm^2 , 0.783, 0.955, 1.106 ve 1.308 μm olarak bulunmuştur. Artan GNS katkısıyla birlikte ağ. %0.5GNS katkılı kaplamaların yüzey pürüzlülüğünde az miktarda bir düşüş ve ağ. %1GNS katkılı kaplamalarda ise tekrar artış görülmüştür. En düşük yüzey pürüzlülüğü ve yüzey alanı ağ. %1.5GNS katkılı numunelerde elde edilmiştir. Ağ. %1.5GNS katkılı kaplamaların yüzey alanı, Ra, Rq, Sa ve Sq değerleri sırasıyla 1795 μm^2 , 0.270, 0.338, 0.364 ve 0.429 μm olarak bulunmuştur. SEM analizlerinden de görülebileceği gibi GNS katkısının artmasıyla birlikte GNS gözenekleri PEO işlemi sırasında kapatılarak mikro kıvrımlar sırasında eriyik metalin dışarı atılmasını engellemiş ve daha küçük ancak daha fazla sayıda gözenek oluşmasını sağlamıştır. Şekil 4.66. de görülebileceği gibi katkısız HA kaplamaların gözenek çapları ve boyutları düşük frekanslara bağlı olarak diğer kaplamalara göre oldukça büyüktür. Ancak ağ. %1GNS kaplı numunelerde Sa ve Sq değerleri 0.735, 0.9 μm bulunmuştur. Bu kaplamalarda gözeneklerin yüzeyleri HA-GNS katmanları ve HA kristalleri ile kapatılmış ve elde edilen pürüzlülük değerleri gözeneklerden daha çok yüzeyi kaplayan tabaka ile tanımlanmaktadır. SEM fotoğraflarıyla benzerlik gösteren bu kaplama parametresinde yüzeydeki nHA/GNS tabakası büyük aglomereler halinde küresel formda görülmektedir. 1500 Hz frekans ile kaplama yapılan Ti6Al4V alaşımları incelendiğinde de yine benzer durum görülmektedir. Ancak bu kaplamalarda ağ. %1GNS kaplı numunelerin yüzey alanı katkısız HA kaplamalara göre daha yüksek çıkmıştır (Tablo 4.12.). Buna, kaplama yüzeyindeki HA aglomerelerinin 40 mikronluk taranan alan içerisinde homojen olarak dağılmaması gösterilebilir. Bu kaplamalardaki Sa ve Sq değerleri ve paralel şekilde Ra ve Rq değerlerindeki farklılık kaplamadaki homojen olmayan bir bölgenin yüzey alanını daha yüksek çıkardığını kanıtlar niteliktedir. Ancak 1500 Hz frekasta kaplamaları yapılan Ti6Al4V alaşımlarına genel olarak bakıldığında 1000 Hz frekansda yapılan kaplamalara göre yüzey alanlarında, Sa, Sq, Ra ve Rq değerlerinde bir miktar artış görülmektedir. Bunun sebebi ise yüzeylerdeki gözenekliliğin daha homojen ve gözenek sayısının daha fazla olmasıdır. 2000 Hz frekans ile kaplama yapılan Ti6Al4V alaşımlarında ise yüzey alanları sırasıyla 1917, 1881, 2113 ve 1686 μm^2 bulunmuştur. 2000 Hz kaplamalarda da GNS katkısı ile birlikte Sa, Sq, Ra ve Rq değerleri ağ. 0.5%GNS kaplamalarda bir miktar azalmış ağ. 1%GNS kaplamalarda tekrar artmış ve ağ. 1.5%GNS kaplamalarda tekrar azalmıştır (Şekil 4.68. ve Tablo 13.). AFM resimlerinden de görülebileceği gibi artan frekansa bağlı olarak gözenek çaplarında küçülme ancak gözenek sayılarında artış gözlemlenmektedir. Artan GNS oranında da ağ. 0.5%GNS ve ağ. 1.5%GNS kaplama oranlarında en fazla gözenek sayısı elde edilmiş ancak gözenek çapları küçülmüştür. Ti6Al7Nb alaşımları incelendiğinde de Ti6Al4V alaşımlarından farklı bir durum görülmemiştir. Kaplamalarda en

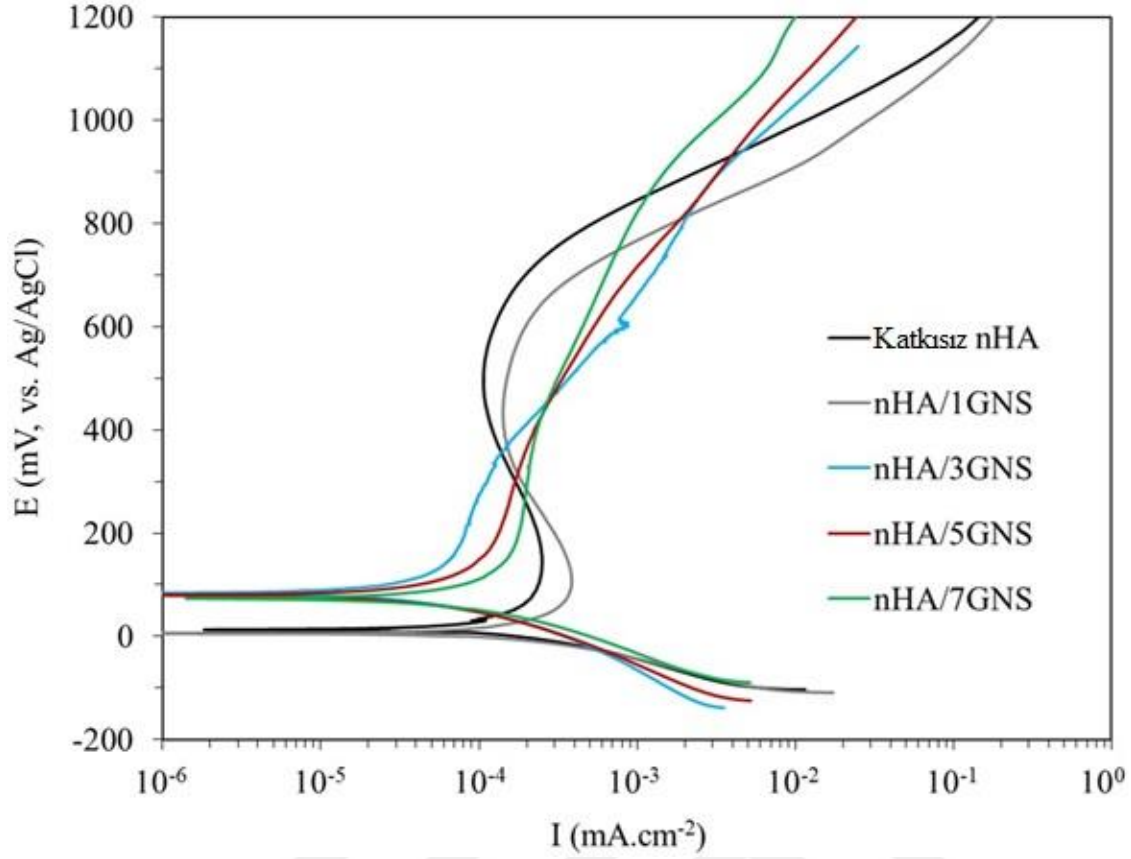
yüksek yüzey alanı 1500 Hz frekansta ve ağ. 1%GNS katkılı kaplama numunesinde görülmüştür. En düşük yüzey alanı ise yine 1500 Hz ağ. 0.5%GNS katkı oranında elde edilmiştir. Yüzey pürüzlülük değerleri ise en fazla 1500 Hz frekansta ağ. 1%GNS katkılı kaplamada en düşük ise 1000 Hz ağ. 1.5%GNS katkı oranında yapılan kaplamada elde edilmiştir. (Tablo 4.14., Tablo 4.15. ve Tablo 4.16.). Gözenek sayısının artması kaplama yüzeylerinin daha homojen oluşmasını sağlamış ancak pürüzlülüğün düşmesine sebep olmuştur. Kaplamalardaki pürüzlülüğün ve yüzey alanının artmasındaki en önemli etken kaplamaların gözenek çaplarının ve yüksekliklerinin artmasıdır. Ancak yüksek gözenek sayısı ve yüksek gözenek çaplarının birlikte bulunması yüzey pürüzlülüğünün ideal bir kombinasyonunu oluşturmaktadır. Elde edilen veriler SEM resimleriyle ve gözeneklilik hesaplamalarıyla paralellik göstermektedir.

4.8. Korozyon Analizi

Hidrotermal yöntemle kaplamaları yapılmış Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb üzerindeki nano hibrid kompozit kaplamaların açık devre potansiyeli (OCP) ve potansiyodinamik polarizasyon tarama (PDS) eğrileri sırasıyla Şekil 4.72., Şekil 4.73., Şekil 4.74., ve Şekil 4.75.'de gösterilmektedir. Ek olarak, nano-hibrit kompozit kaplamaların korozyon potansiyeli (E_{corr}), korozyon akımı yoğunluğu (I_{corr}), korozyon oranı ve polarizasyon direnci (R_p) değerleri eğrilerden hesaplanmış ve Tablo 4.17. ve Tablo 4.18.'de sunulmuştur.



Şekil 4.72. Hidrotermal yöntemle yüzeyleri kaplanmış Ti6Al4V alaşımına ait OCP eğrisi



Şekil 4.73. Hidrotermal yöntemle yüzeyleri kaplanmış Ti6Al4V alaşımına ait PDS eğrisi

Tablo 4.17. Hidrotermal yöntemle Ti6Al4V alaşımı yüzeyine sentezlenen nHA/GNS hibrit kompozitlerinin PDS eğrilerinden hesaplanan korozyon parametreleri

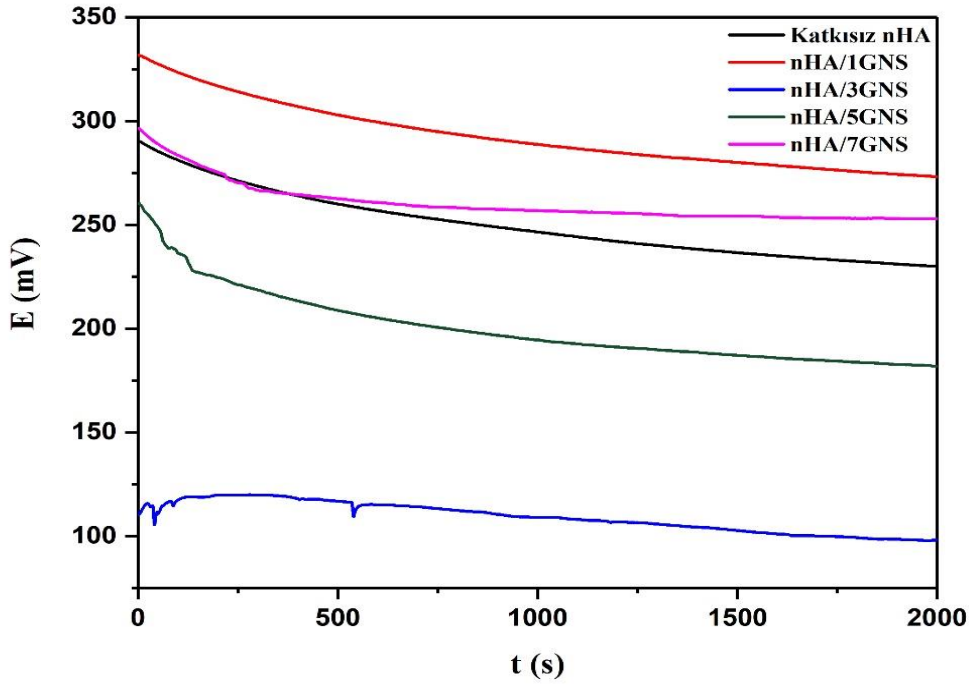
Kaplama	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\times 10^{-9}$, A \cdot cm $^{-2}$)	Corr. Rate (mpy)	R_p (ohms \cdot cm 2)
Katkısız nHA	12,87	115	0,052	75303
nHA/1GNS	5,87	125	1,090	120429
nHA/3GNS	83,11	50	0,037	597065
nHA/5GNS	79,89	55	0,065	776167
nHA/7GNS	74,90	85	0,077	385321

Ti6Al4V alaşımı için katkısız HA, nHA /1GNS ve nHA/7GNS hibrit kompozit kaplamaların E_{ocp} değerleri, Şekil 4.72.'den görüldüğü gibi zamanla azalmaktadır. Bununla birlikte, nHA/3GNS ve nHA/5GNS numunelerinin E_{ocp} değerleri, zamanın fonksiyonuna bağlı olarak önemli bir değişiklik göstermemektedirler. Bu nedenle, Şekil 4.72.'deki tüm kaplanmış örneklerin SBF'ye daldırıldıktan sonra 30 dakika içinde sabit durumlu bir E_{ocp} değerine ulaştığı söylenebilir. Sadece

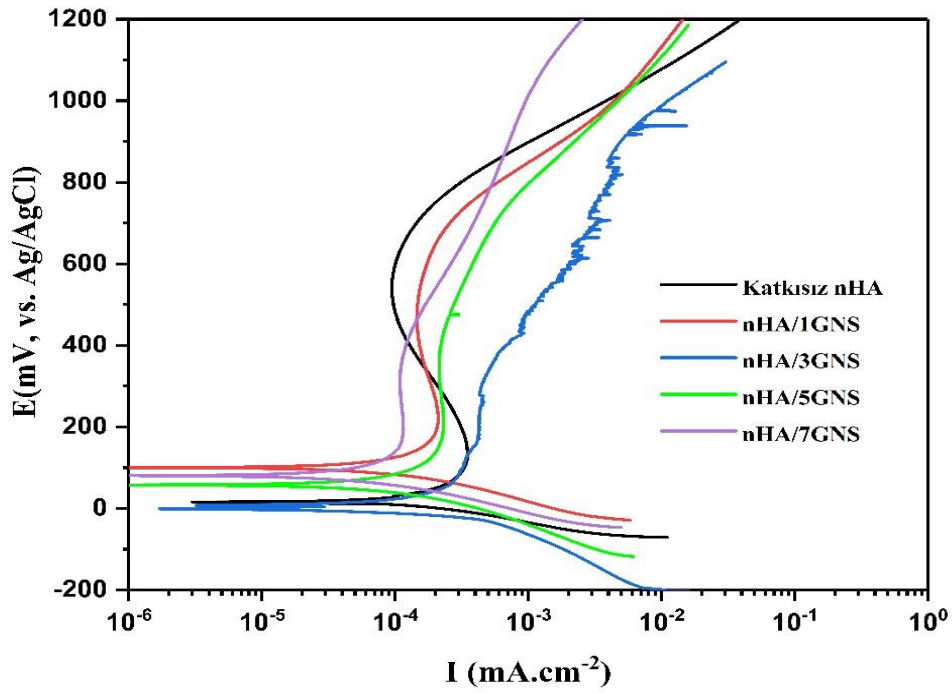
HA, nHA/1GNS ve nHA/7GNS hibrid kompozit kaplamalardaki negatif eğilimler yüzeylerin gözenekli yapısı ile ilişkilendirilmiştir (Şekil 4.20., Şekil 4.21., Şekil 4.22., Şekil 4.23., Şekil 4.24.).

SBF'deki katkısız nHA ve nHA/1GNS kaplamaların PDS eğrileri çok benzer bir rejime sahiptir (Şekil 4.73.), ancak nHA/1GNS kaplamanın korozyon oranı Tablo 4.17'ye göre katkısız nHA kaplamanınkinden daha yüksektir. nHA/1GNS kaplama üzerindeki oksit tabakasının karışık yapısından kaynaklanabilir. Çünkü nHA matrisine GNS eklenmesi koruyucu oksit tabakası üzerinde bir süreksizliğe neden olur. Böylece, nHA kaplı örnek yüzeyinde nHA/1GNS'den daha az gözenekli ve daha kararlı bir oksit katmanı oluştu. Kaplamaların polarizasyon davranışları, Şekil 4.73'de görüldüğü gibi nHA matrisine daha yüksek GNS (>ağ.% 3) ilavesinden sonra değişmiş ve kaplamaların hem I_{corr} hem de R_p değerleri kayda değer bir biçimde artmıştır. Kaplanmış örneklerin yüksek R_p değerleri nHA matrisindeki GNS varlığına bağlanmıştır. Kaplama tabakasındaki kalın ve yoğun GNS'ler, grafit tabakalı yapı üzerinde C = C veya C = O gruplarına sahiptir ve bu yapı, tercihen nHA/GNS'ler arasındaki substrata veya arayüzlere sızan elektroliti sınırlayabilir (Asgar vd., 2019). Hibrid yapılarıdaki düşük korozyon oranları, kaplama tabakasındaki GNS'lerin bariyer özellikleri nedeniyle oluşturulmuş olabilir.

Ayrıca, kaplamaların E_{corr} değerleri hem nHA hem de nHA/1GNS kaplamalarından daha asildir. Anodik tarama sırasında tüm hibrid kaplamaların mevcut yoğunluk değerleri, potansiyel yükseltildiğinde büyük ölçekte artmamıştır. Bu eğilim kaplanmış yüzeyler üzerindeki pasivizasyonu gösterir. NHA'nın, kaplamaların *in-vitro* korozyon direnci üzerindeki etkisinin, düşük GNS oranının (ağırlıkça <% 1) ilave edilmesinde daha baskın olduğu sonucuna varılabilir. Benzer şekilde Wu ve ark. (2019), rGO / apatit tabakasının substratın (veya sadece apatit tabakasının) E_{corr} değerini asil değerlere yükselttiğini göstermiştir (Wu vd., 2019). Ek olarak, Asgar ve ark. (2019), işlevselleştirilmiş-GO kaplı Ti6Al4V alaşımının karışık potansiyel değerinin (E_{corr}), kaplanmamış Ti6Al4V alaşımlarından daha asil olduğunu bildirmiştir (Asgar vd., 2019). Ek olarak, nHA/3GNS ve nHA/5GNS hibrit yapısına sahip kaplanmış numuneler, sırasıyla en düşük I_{corr} ve en yüksek R_p 'yi gösterdi. Başka bir deyişle, kaplamalar diğer kaplamalara kıyasla SBF'de korozyona karşı daha dayanıklıdır. Tablo 4.17'den, GNS'lerle üretilen tüm kaplamanın *in vitro* korozyona katkısız nHA kaplamadan daha az duyarlı olduğu söylenebilir. Başka bir deyişle, GNS ilave edilen hibrid kaplamaların oksidasyon direncinin sadece nHA kaplamadan daha düşük olduğu söylenebilir.



Şekil 4.74. Hidrotermal yöntemle yüzeyleri kaplanmış Ti6Al7Nb alaşımına ait OCP eğrisi



Şekil 4.75. Hidrotermal yöntemle yüzeyleri kaplanmış Ti6Al7Nb alaşımına ait PDS eğrisi

Tablo 4.18. Hidrotermal yöntemle Ti6Al7Nb alaşımı yüzeyine sentezlenen nHA/GNS hibrit kompozitlerinin PDS eğrilerinden hesaplanan korozyon parametreleri

Kaplama	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\times 10^{-9}$, A \cdot cm $^{-2}$)	Corr. Rate (mpy)	R_p (ohms \cdot cm 2)
Katkısız nHA	15,580	118	0,053	101602
nHA/1GNS	100,100	84	0,052	199429
nHA/3GNS	27,940	33	0,020	334022
nHA/5GNS	57,650	52	0,032	218839
nHA/7GNS	80,570	40	0,005	314203

Hidrotermal yöntemle kaplanan Ti6Al7Nb alaşımı için tüm nHA/GNS hibrit kompozit kaplamaların E_{ocp} değerleri, Şekil 4.74.'den görüldüğü gibi zamanla azalma eğilimindedir. Bununla birlikte, nHA nHA/7GNS numunesinin E_{ocp} değeri, zamanın fonksiyonuna bağlı olarak önemli bir değişiklik göstermemiştir. Diğer kaplama numunelerine göre daha sabit bir E_{ocp} eğrisi göstermemektedir. Şekil 4.8.3.'deki tüm kaplanmış Ti6Al7Nb kaplama numunelerinin SBF'ye daldırıldıktan sonra 30 dakika içinde sabit durumlu bir E_{ocp} değerine ulaştığı söylenebilir. Tüm nHA/GNS kaplamalarında görülen negatif eğilimler yüzeylerin gözenekli yapısı ile ilişkilendirilmiştir (Şekil 4.25., Şekil 4.26., Şekil 4.27., Şekil 4.28., Şekil 4.29.).

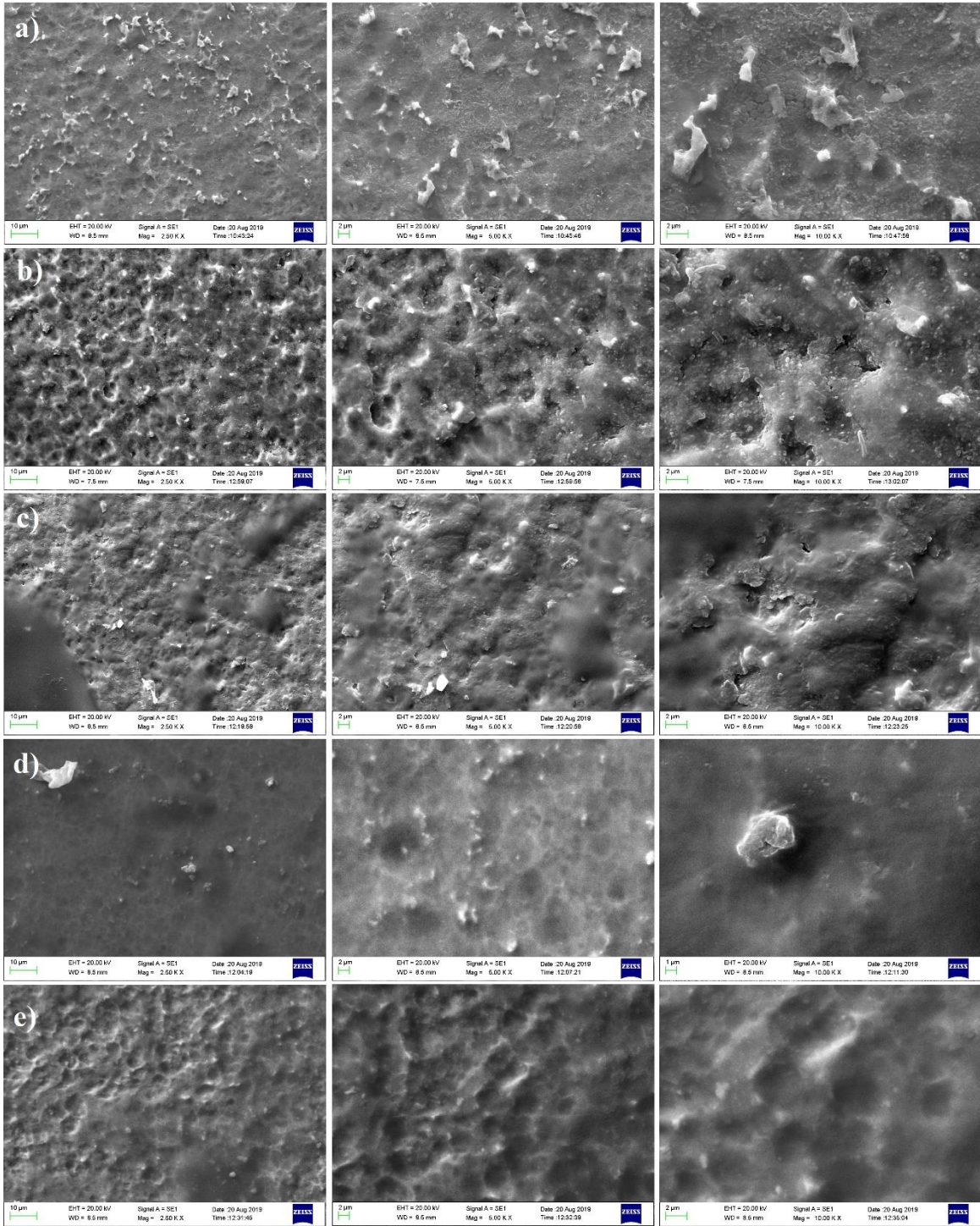
Ti6Al7Nb alaşımları yüzeylerinde oluşturulan kaplamalarda SBF'deki içerisindeki kaplamaların PDS eğrileri çok benzer bir rejime sahiptir (Şekil 4.8.2), artan GNS miktarına bağlı olarak nHA/7GNS kaplamanın korozyon oranı Tablo 4.16 'ya göre en düşük değer çıkmıştır. En yüksek korozyon oranı ise katkısız nHA kaplamada elde edilmiştir. Bu kaplamaların yüzeylerinde meydana gelen gözeneklilik normal şartlarda koruyucu oksit tabakasının üzerinde süresizliklere neden olmaktadır. Artan GNS oranı ile gözenekliliğin arttığı SEM analizlerinde daha önce bildirildi. Ancak gözeneklilik oranının artması hidrotermal numunelerde tüm oksit tabakasının gözenekli bir yapıda olması ile değil GNS katmanları üzerinde HA'nın çekirdeklenme mekanizması, aglomerasyonu ve kaplamanın homojenliği ile alakalıdır. Bu kaplamalarda GNS miktarının artması ile HA kristallerinin tutunabilecekleri daha geniş yüzeyler elde etmelerine bağlı olarak gözeneklilik miktarı artmıştır. Bu yüzden gözeneklilik oranı ile değil GNS katkısının artması ile daha yoğun ve homojen kaplamalar elde edilmesine bağlı olarak korozyon dayanımının artması beklenmektedir (Yadav vd., 2019b). Ayrıca artan GNS oranına bağlı olarak HA kristallerinin miktarının arttığı da daha önceki XRD, EDS ve SEM analizlerinde belirtilmişti. Krasicka-Cydzik (2004) ve Taylor (2001) hidroksiapatit gibi kalsiyum fosfat esaslı kaplamaların yüzeyde sert bir jel benzeri tabaka oluşturduğunu ve buna bağlı olarak korozyonu önlediğini ve birikmiş korozif iyonların engellenmesi ile metal-elektrolit ara yüzeyindeki yük taşıma hareketliliğini azalttığını bildirmişlerdir (Krasicka-Cydzik, 2004; Taylor, 2001). GNS katkılı nHA kaplamalarda kaplama yüzeylerinin gözeneklilikleri artmasına rağmen daha yoğun alt katmanlar ve artan HA kristalizasyonu nedeniyle daha kararlı bir oksit katmanı ve daha koruyucu bir nHA/GNS katmanı

oluşmuştur. Kaplamaların polarizasyon davranışları, Şekil 4.75'de görüldüğü gibi nHA matrisine daha yüksek çıkmış GNS (>ağ.% 1) ilavesinden sonra değişmiş ve kaplamaların I_{corr} değerleri bir miktar düşmüş R_p değerleri ise kayda değer bir biçimde artmıştır. En düşük I_{corr} ve en yüksek R_p değeri nHA/3GNS kaplı numunede elde edilmiştir. Kaplanmış örneklerin yüksek R_p değerleri nHA matrisindeki GNS varlığına bağlanmıştır. Kaplama tabakasındaki kalın ve yoğun GNS'ler, grafit tabakalı yapı üzerinde C = C veya C = O gruplarına sahiptir ve bu yapı, tercihen nHA / GNS'ler arasındaki substrata veya arayüzlere sızan elektroliti sınırlayabilir (Asgar vd., 2019). Ayrıca HA çekirdeklenmeleri GNS tabakaları yüzeylerinde ve aynı zamanda ara tabakalarında da meydana gelmektedir. Buna bağlı olarak kaplamaların yoğunluğunun artmasıda elektrolitin arayüzlere ve altlık yüzeyine sızmasını engelleyebilir. Hibrid yapılarıdaki düşük korozyon oranları, kaplama tabakasındaki GNS'lerin ve HA'nın bariyer özellikleri nedeniyle oluşturulmuş olabilir. GNS katkısına bağlı olarak artan kaplama kalınlığı bu görüşü destekler niteliktedir.

Kaplamaların E_{corr} değerleri hem nHA hem de nHA/3GNS kaplamalarından daha asildir. Anodik tarama sırasında tüm hibrid kaplamaların mevcut yoğunluk değerleri, potansiyel yükseltildiğinde büyük ölçekte artmamıştır. Bu eğilim kaplanmış yüzeyler üzerindeki pasivizasyonu gösterir. NHA'nın, Ti6Al7Nb alaşımlarına ait kaplamaların *in-vitro* korozyon direnci üzerindeki etkisinin, GNS katkı oranlarına göre daha düşük katkı oranlarında baskın rol oynadığı sonucuna varılabilir. GNS, katkı oranları daha yüksek olan kaplamalarda *in-vitro* korozyon direnci üzerinde daha etkilidir.

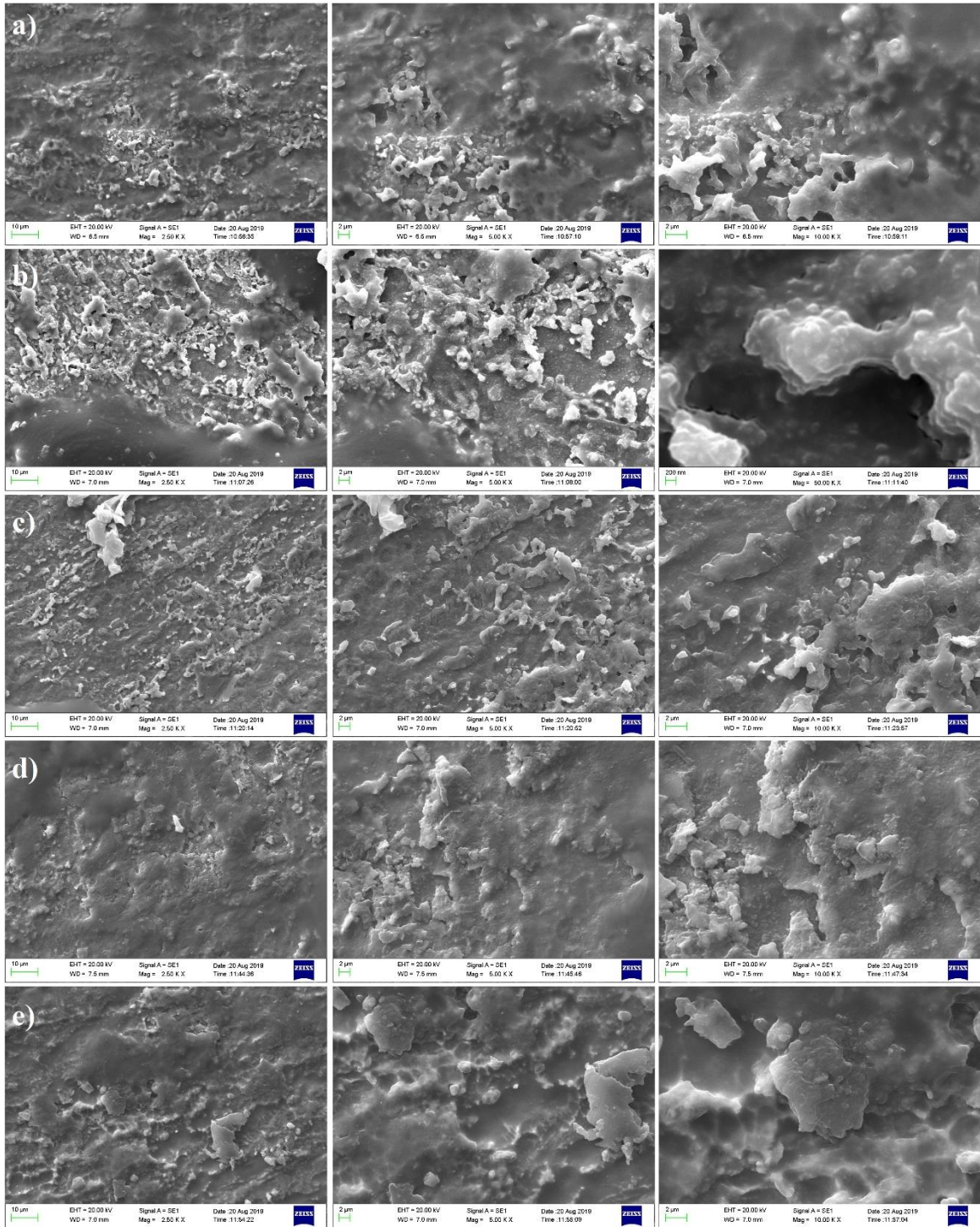
Benzer şekilde Wu ve ark. (2019), rGO / apatit tabakasının, altlığın (veya sadece apatit tabakasının) E_{corr} değerini asil değerlere yükselttiğini belirtmişlerdir (Wu vd., 2019). Ek olarak, Asgar ve ark. (2019), işlevselleştirilmiş-GO kaplı Ti6Al4V alaşımının karışık potansiyel değerinin (E_{corr}), kaplanmamış Ti6Al4V alaşımlarından daha asil olduğunu bildirmiştir (Asgar vd., 2019). Ayrıca, nHA/3GNS ve nHA/7GNS hibrit yapısına sahip kaplanmış numuneler, sırasıyla en düşük I_{corr} ve en yüksek R_p değerlerini göstermektedir (Tablo 4.16.). Başka bir deyişle, kaplamalar diğer kaplamalara kıyasla SBF'de korozyona karşı daha dayanıklıdır. Tablo 4.16'dan, GNS'lerle üretilen tüm kaplamanın *in vitro* korozyona katkısız nHA kaplamadan daha az duyarlı olduğu söylenebilir. Başka bir deyişle, GNS ilave edilen hibrid kaplamaların korozyon direncinin katkısız nHA kaplamadan daha yüksek olduğu söylenebilir.

Şekil 4.76., Ti6Al4V alaşımında nHA/GNS kaplı numuneler üzerindeki korozyon saldırılarını göstermektedir. Özellikle nHA ve nHA/1GNS kaplı yüzeylerde ağır korozyon izleri ve çukurlar görülmektedir. Koruyucu oksit tabakasının oluşumu, ağırlıkça% 3, 5 ve 7 GNS içeren kaplamaların yüzeylerinde açıkça görülmektedir.



Şekil 4.76. Hidrotermal yöntemle yüzeyleri nHA/GNS hibrit kompozitleri ile kaplanan Ti6Al4V alaşımının korozyon sonrası 2500x, 5000x ve 10000x büyütme oranlarında SEM fotoğrafları (a) katkısız nHA (b) nHA/1GNS (c) nHA/3GNS (d) nHA/5GNS (e) nHA/7GNS

Şekil 4.77.'de ise Hidrotermal yöntemle yüzeyleri nHA/GNS hibrit kompozitleri ile kaplanan Ti6Al7Nb alaşımının korozyon sonrası SEM fotoğrafları görülmektedir.

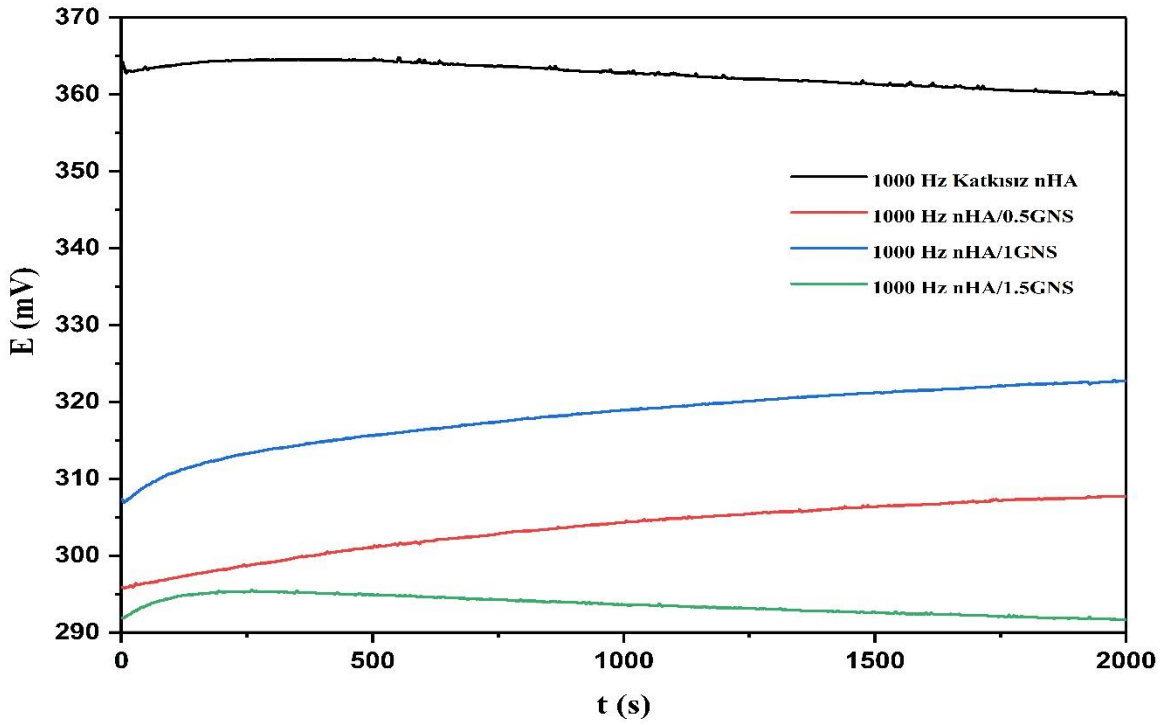


Şekil 4.77. Hidrotermal yöntemle yüzeyleri nHA/GNS hibrit kompozitleri ile kaplanan Ti6Al7Nb alaşımının korozyon sonrası 2500x, 5000x ve 10000x büyütme oranlarında SEM fotoğrafları (a) katkısız nHA (b) nHA/1GNS (c) nHA/3GNS (d) nHA/5GNS (e) nHA/7GNS

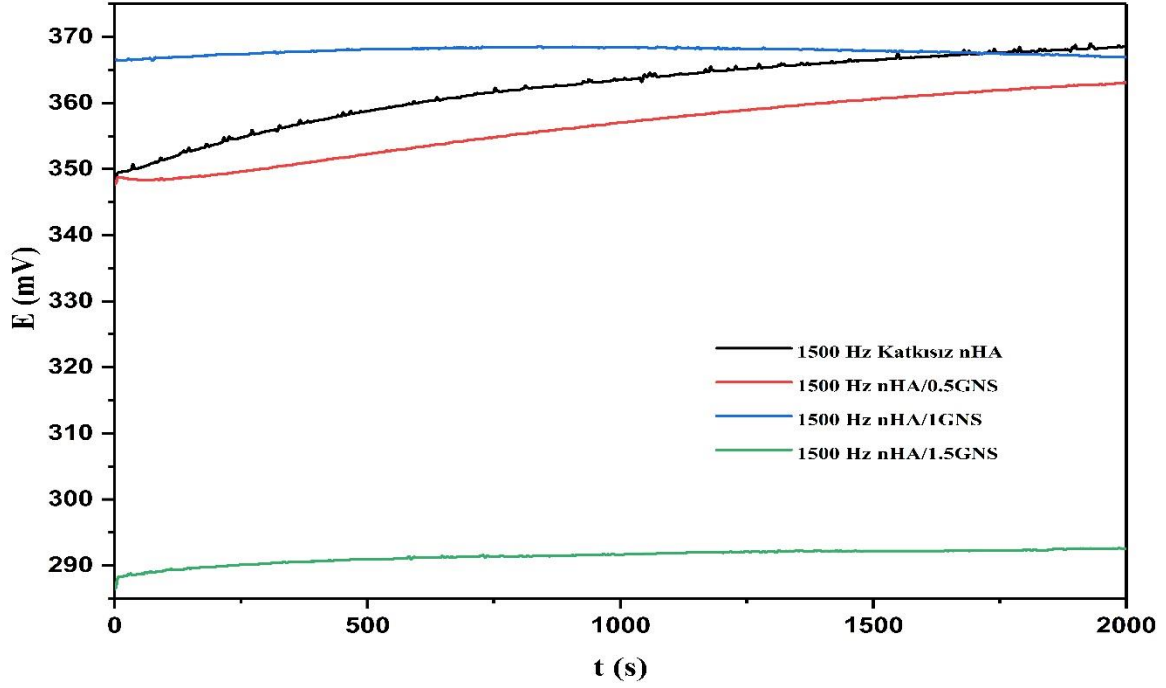
Şekil 4.77. incelendiğinde GNS katkısız kaplama numunesinde ve nHA/1GNS katkılı numunede yoğun korozyon izleri SEM fotoğraflarından görülmektedir. Ağır korozyon saldırısı neticesinde bu kaplama yüzeylerinde oksit tabakasının kırıldığı geniş korozyon alanlarının yanı sıra

derin korozyon çukurlarında dikkat çekmektedir. Artan GNS katkısı ile birlikte bu korozyona uğramış bölgelerden daha çok tüm yüzeyi kaplayan koruyucu bir oksit tabakası ve bazı bölgelerde yüzeyi kapatan GNS tabakaları görülmektedir. %3, 5, ve 7 GNS katkılı numunelerde korozyonun etkisi daha azdır. Korozyon analizlerinden de görülebileceği gibi artan GNS katkısı neticesinde kaplamaların korozyon dayanımlarında artmıştır.

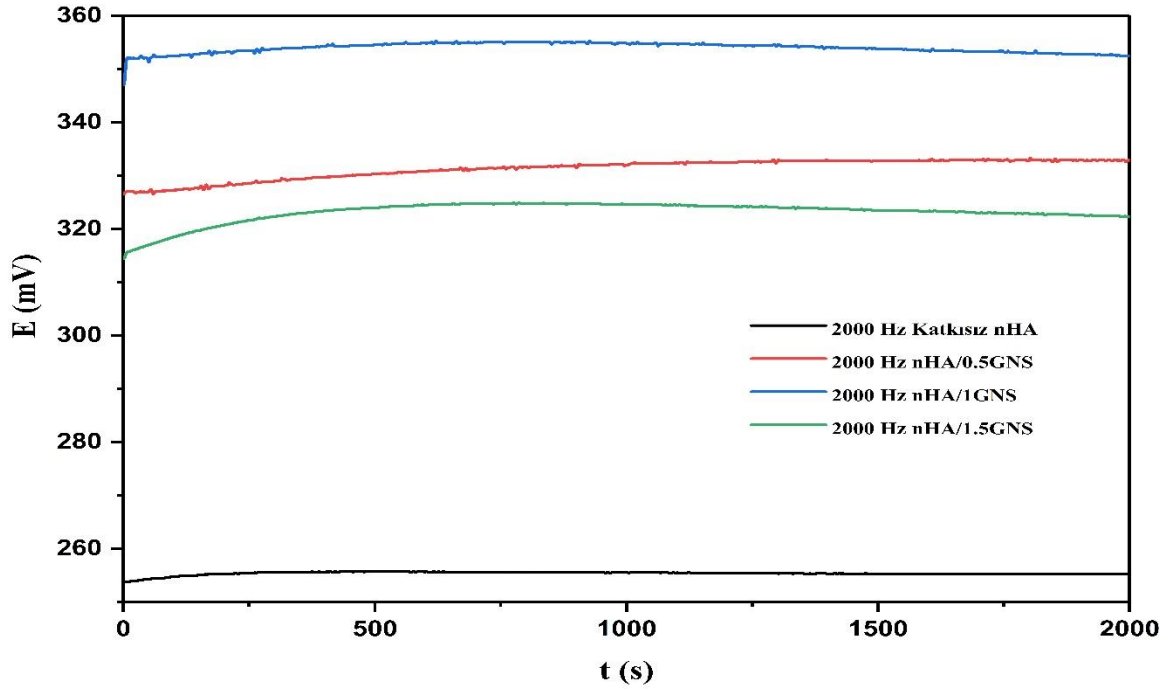
PEO yöntemi kullanılarak yüzeylerinde nHA/GNS kaplamaların elde edilen Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımlarına ait korozyon grafikleri GNS katkı oranı ve kaplamada kullanılan frekansa göre gruplandırılarak, Ti6Al4V alaşımına ait kaplamaların OCP değerleri Şekil 4.78., Şekil 4.79 ve Şekil 4.80. 'da, PDS değerleri Şekil 4.81., Şekil 4.82 ve Şekil 4.83. 'de verilmiştir. Ti6Al7Nb alaşımına ait OCP ve PDS değerleri ise sırasıyla Şekil 4.84., Şekil 4.85, Şekil 4.86. Şekil 4.87., Şekil 4.88 ve Şekil 4.89. 'de verilmiştir. Ayrıca, kaplamaların korozyon potansiyeli (E_{corr}), korozyon akımı yoğunluğu (I_{corr}), korozyon oranı ve polarizasyon direnci (R_p) değerleri eğrilerden hesaplanmış ve Ti6Al4V alaşımı için Tablo 4.19. ve Ti6Al7Nb alaşımı için ise Tablo 4.20.'de sunulmuştur.



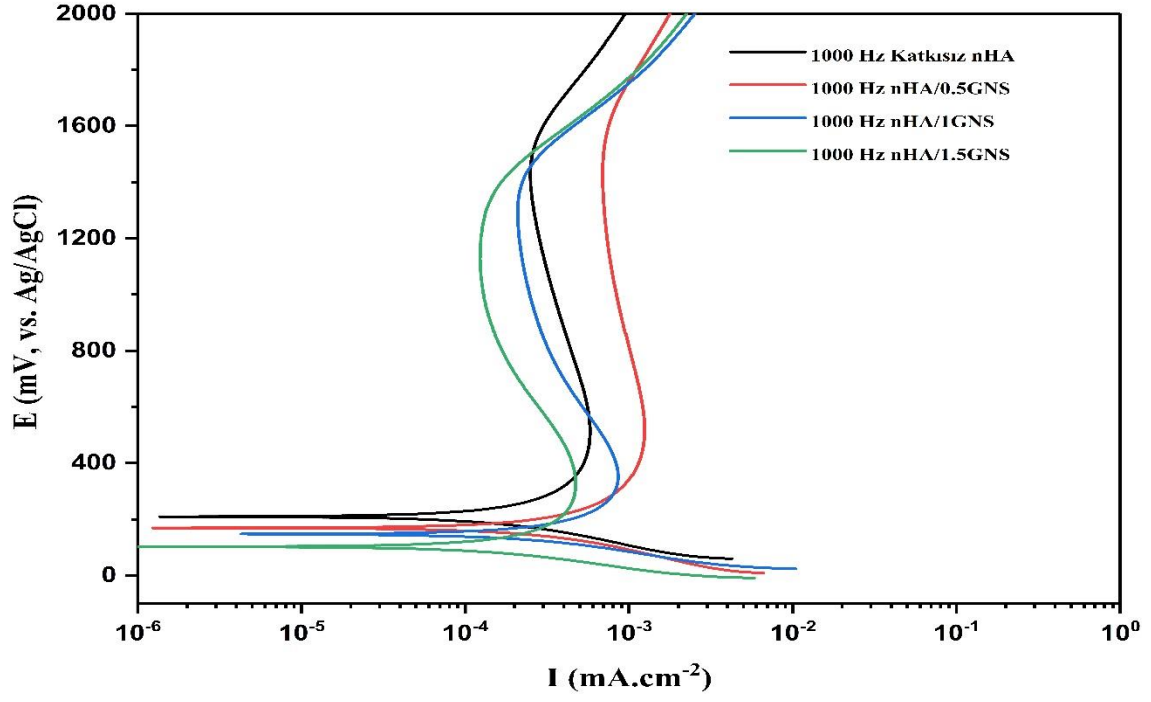
Şekil 4.78. PEO yöntemi ile 1000 Hz frekans kullanılarak yüzeylerinde nHA/GNS hibrit kaplamaları oluşturulan Ti6Al4V alaşımına ait OCP grafiği



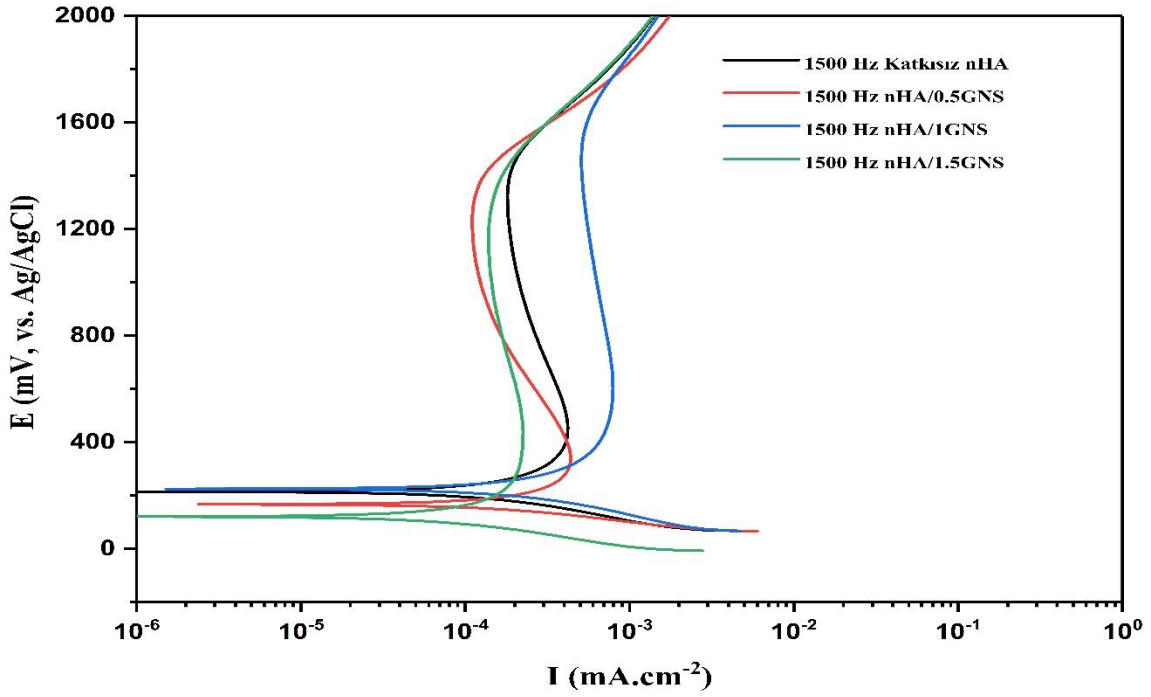
Şekil 4.79. PEO yöntemi ile 1500 Hz frekans kullanılarak yüzeylerinde nHA/GNS hibrit kaplamaları oluşturulan Ti6Al4V alaşımına ait OCP grafiği



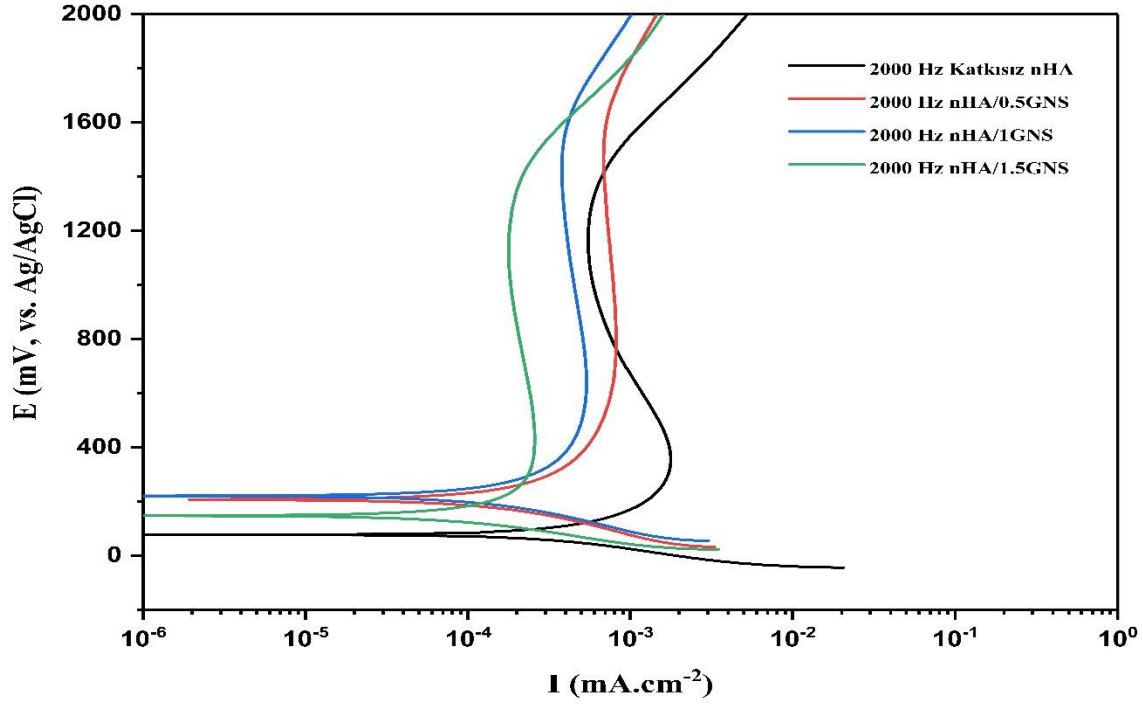
Şekil 4.80. PEO yöntemi ile 2000 Hz frekans kullanılarak yüzeylerinde nHA/GNS hibrit kaplamaları oluşturulan Ti6Al4V alaşımına ait OCP grafiği



Şekil 4.81. PEO yöntemi ile 1000 Hz frekans kullanılarak yüzeylerinde nHA/GNS hibrit kaplamaları oluşturulan Ti6Al4V alaşımına ait PDS grafiği



Şekil 4.82. PEO yöntemi ile 1500 Hz frekans kullanılarak yüzeylerinde nHA/GNS hibrit kaplamaları oluşturulan Ti6Al4V alaşımına ait PDS grafiği



Şekil 4.83. PEO yöntemi ile 2000 Hz frekans kullanılarak yüzeylerinde nHA/GNS hibrit kaplamaları oluşturulan Ti6Al4V alaşımına ait PDS grafiği

Tablo 4.19. PEO yöntemi ile Ti6Al4V alaşımı yüzeyine farklı frekanslar ve farklı GNS katkı oranları kullanılarak kaplanan nHA/GNS hibrit kompozitlerinin PDS eğrilerinden hesaplanan korozyon parametreleri

Kaplama	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\times 10^{-9}$, $A \cdot cm^{-2}$)	I_{cc} ($\times 10^{-9}$, $A \cdot cm^{-2}$)	Corr. Rate (mpy)	R_p (ohms $\cdot cm^2$)
1000 Hz Katkısız nHA	209,4	240	375	0,157	183048
1000 Hz nHA/0.5GNS	169,5	315	796	0,209	106449
1000 Hz nHA/1GNS	147,8	452	553	0,102	94610
1000 Hz nHA/1.5GNS	102,8	201	310	0,129	162012
1500 Hz Katkısız nHA	214,7	203	275	0,133	216470
1500 Hz nHA/0.5GNS	167,8	233	293	0,145	138136
1500 Hz nHA/1GNS	225,4	331	520	0,215	151009
1500 Hz nHA/1.5GNS	121,5	141	147	0,092	337142
2000 Hz Katkısız nHA	77,1	578	1153	0,358	71665
2000 Hz nHA/0.5GNS	207,2	259	531	0,170	229390
2000 Hz nHA/1GNS	220,4	269	350	0,174	250895
2000 Hz nHA/1.5GNS	147,5	153	168	0,099	294520

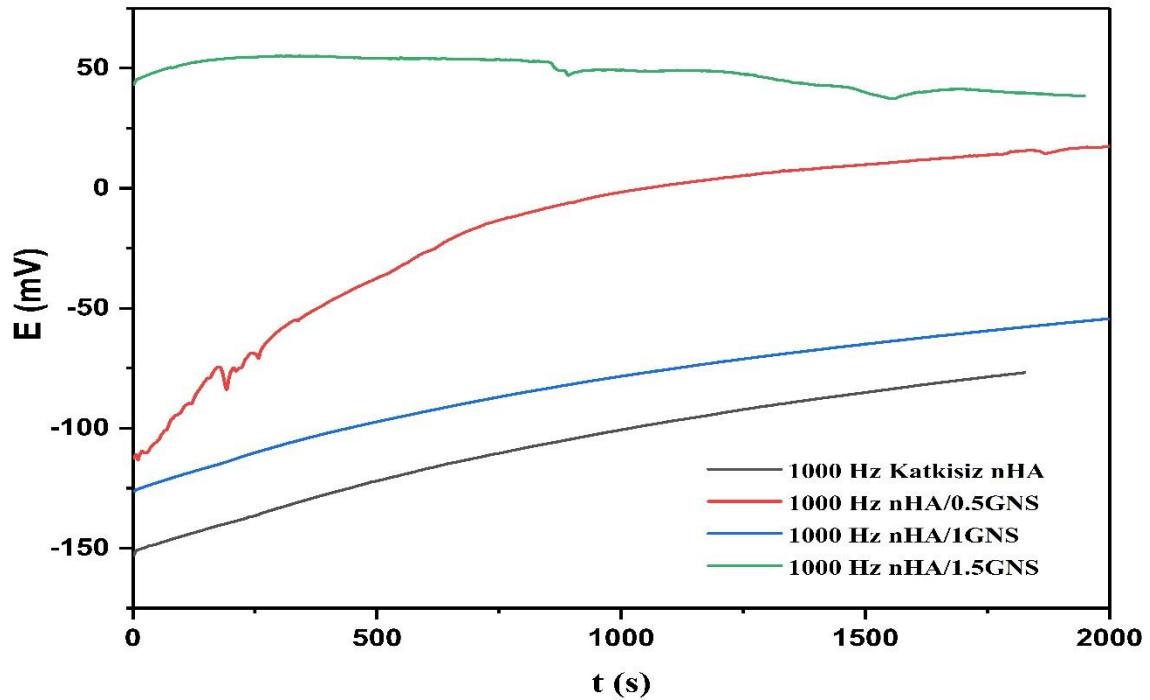
PEO yöntemi kullanılarak kaplanan Ti6Al4V alaşımı için farklı frekans ve farklı GNS katkı oranlarına göre grafikler incelendiğinde 1000 Hz frekans ile yapılan nHA/GNS hibrit kompozit kaplamaların E_{ocp} değerleri, Şekil 4.78.'den görüldüğü gibi GNS katkısız nHA kaplaması ve ağ. 1.5%GNS katkılı kaplama numuneleri sabit eğriler göstermiş ancak ağ. %0.5 ve %1GNS katkılı

numunelerde OCP eğrileri zamanın fonksiyonuna bağlı olarak bir miktar artma eğilimindedir. Şekil 4.78.'deki tüm kaplanmış Ti6Al4V kaplama numunelerinin SBF'ye daldırıldıktan sonra 30 dakika içinde sabit durumlu bir E_{ocp} değerine ulaştığı söylenebilir. Özellikle GNS katkısız nHA kaplaması ve ağ. 1.5%GNS katkılı kaplama numuneleri ilk 5 dakikalık sürede sabit E_{ocp} değerine ulaşmıştır. Tüm nHA/GNS kaplamalarında görülen eğilimler yüzeylerin gözenekli yapısı ile ve GNS katkısına bağlı olarak gözeneklerin kapanması ile ilişkilendirilmiştir (Şekil 4.30., Şekil 4.31., Şekil 4.32., Şekil 4.33.). 1500 Hz frekans ile kaplama yapılan numunelerde ise ağ. 1% ve 1.5%GNS katkılı numunelerin E_{ocp} değerleri sabit bir eğri gösterirken katkısız nHA ve ağ. 0.5%GNS katkılı kaplama numunesinin E_{ocp} değeri yüne pozitif yönlü bir eğri göstermiştir. Artan frekansa bağlı olarak GNS katkısının artması, kaplamaların E_{ocp} eğrilerinin sabit bir değerde gitmesine sebep olmaktadır. 1000 Hz frekansla kaplanan numunelerle benzer şekilde ilk 30 dk içerisinde sabit E_{ocp} değerlerine ulaşılmıştır. Son olarak 2000 Hz frekans ile kaplama yapılan Ti6Al4V alaşımları incelendiğinde tamamı ilk 5 dk süre içerisinde sabit E_{ocp} değerine ulaşmıştır. Kaplamalar da gözenekli yapılar hala varlığını sürdürmektedir. Ancak artan frekans değeri ile birlikte kaplama içerisine daha fazla GNS geçtiği düşünülmekte ve buna bağlı olarak kaplamalar daha stabil davranış sergilemektedirler (Şekil 4.38., Şekil 4.39., Şekil 4.40., Şekil 4.41.).

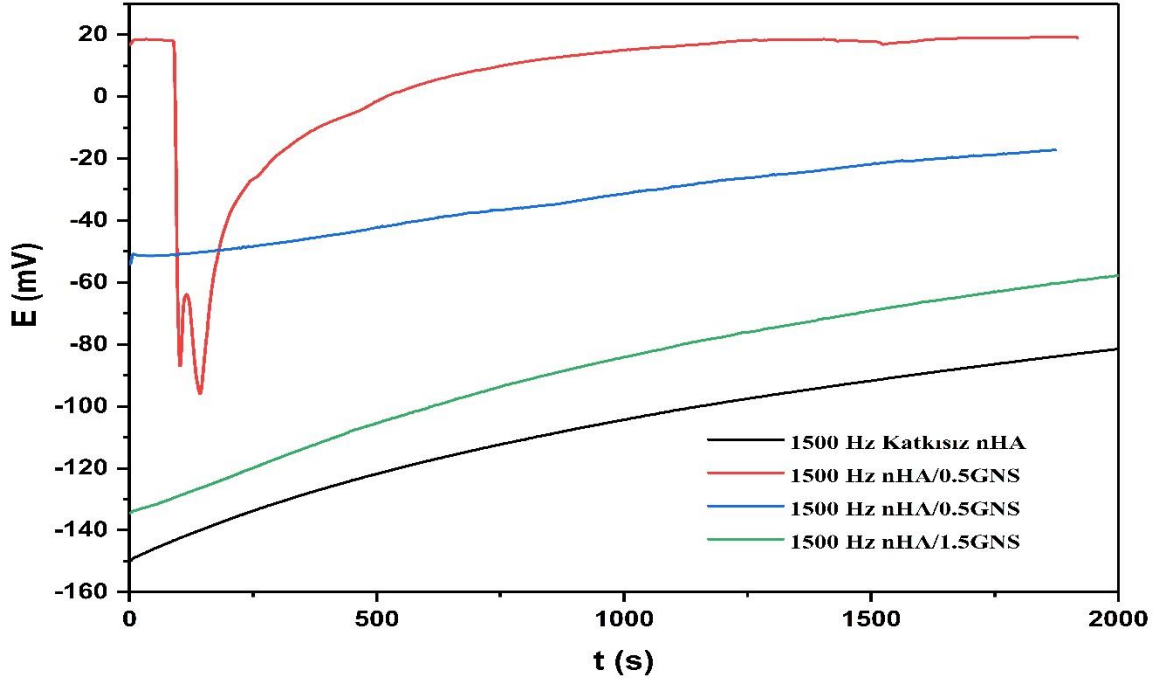
PEO yöntemi ile yüzeyleri kaplanan Ti6Al4V alaşımının 1000 Hz frekansta kaplama yapılan numunelerin PDS grafikleri Şekil 4.81.'da görülmektedir. Ayrıca PDS grafiklerinden elde edilen korozyon parametreleri Tablo 4.19.'de verilmiştir. Bu değerler incelendiğinde E_{cor} değeri en düşük kaplama numunesi ağ. 1.5%GNS katkılı kaplama numunesinde elde edilmiştir. En yüksek E_{cor} değeri ise katkısız nHA kaplı numunede elde edilmiştir. I_{cor} değerleri incelendiğinde de yine aynı şekilde ağ. 1.5%GNS katkılı kaplamanın I_{cor} değeri en düşük değer olarak hesaplanmıştır. E_{cor} değerinin yüksek olması bu kaplamaların daha geç korozyona başladığını belirtir (Bayrak, 2013). Ancak I_{cor} değeri dikkate alınacak olursa ağ. 1.5%GNS katkılı numune katkısız nHA numuneye göre daha erken korozyona başlamış ancak düşük I_{cor} değerinden görüleceği gibi daha yavaş korozyona uğramıştır. Ayrıca Şekil 4.81.'dan ve Tablo 4.19.'dan de görülebileceği gibi kritik akım yoğunluğu (I_{cc}) değeri daha küçük olan ağ. 1.5%GNS katkılı numune daha erken pasivizasyon göstermiştir. Korozyon oranı ve R_p değerleri de bu kaplamalarda benzer sonuçları destekler niteliktedir. Pasivizasyon meydana gelene kadar en hızlı korozyon ağ. 1%GNS katkılı kaplamalarda meydana gelmiş pasivizasyon sonrası ile korozyon oranı bu kaplamalarda en düşük oranı vermiştir. Bu kaplamalarda artan GNS oranına bağlı olarak gözenek çaplarının artması ağ. 1%GNS katkılı numunede korozyon hızını arttırmış R_p değerini ise düşürmüştür ancak ağ. 1.5%GNS katkısında GNS'ler hem gözeneklerin kapanmasını hemde daha küçük çaplı gözenekler oluşmasını sağlayarak korozyon hızını önemli ölçüde yavaşlatmış ve R_p değerini yükseltmiştir. Artan frekansa göre incelediğimizde ise 1500 Hz ve 2000 Hz frekans ile kaplama yapılan numunelerin I_{cor} değerleri, I_{cc} değerleri ve korozyon oranları belirgin bir şekilde düşüş göstermiş R_p değerleri ise

artmıştır. Özellikle en yüksek R_p değeri ve korozyon oranı 1500 Hz nHA/1.5GNS numunesinde ve 2000 Hz nHA/1.5GNS numunesinde elde edilmiş ve birbirine yakın değerlerdedir. En kötü korozyon sonuçları ise 2000 Hz katkısız nHA kaplı numunede elde edilmiştir. Bu kaplamanın korozyona başlama ve korozyon hızı diğer tüm numunelerden fazla olmasının yanı sıra pasivizasyon değeri olan I_{cc} değeride diğer tüm numunelerden daha fazladır. Bu kaplamadaki bu düşük değerlerin elde edilmesindeki önemli etken bu kaplamanın yüzeyinde meydana gelen çatlaklar ve kaplama tabakasındaki gözeneklerin en alt tabakaya SBF sıvısını sızdırmasıdır. Literatürde daha düşük akım yoğunluğuna (I_{cor}) veya yüksek polarizasyon direncine (R_p) sahip kaplama malzemelerinin korozyona karşı daha yüksek direnç göstereceği bildirilmiştir (Parsapour vd., 2013; Qaid vd., 2019; Surmanev vd., 2014; Vladescu vd., 2015). Artan frekans genel olarak korozyon direncini iyi yönde etkilemiştir. Artan frekansa bağlı olarak gözenek boyutlarının küçülmesi, kaplama kalınlığının artması korozyon direncini olumlu yönde etkileyen faktörlerdir (Durdu ve Usta, 2014; Wen vd., 2017). Ayrıca Qaid (2019) ve Ryu (2013) pürüzlülüğün düşük olmasının yüzeyin korozyon önleyici özelliklerini etkileyebilecek ana faktörlerden biri olduğunu belirtmişlerdir (Qaid vd., 2019; Ryu ve Shrotriya, 2013).

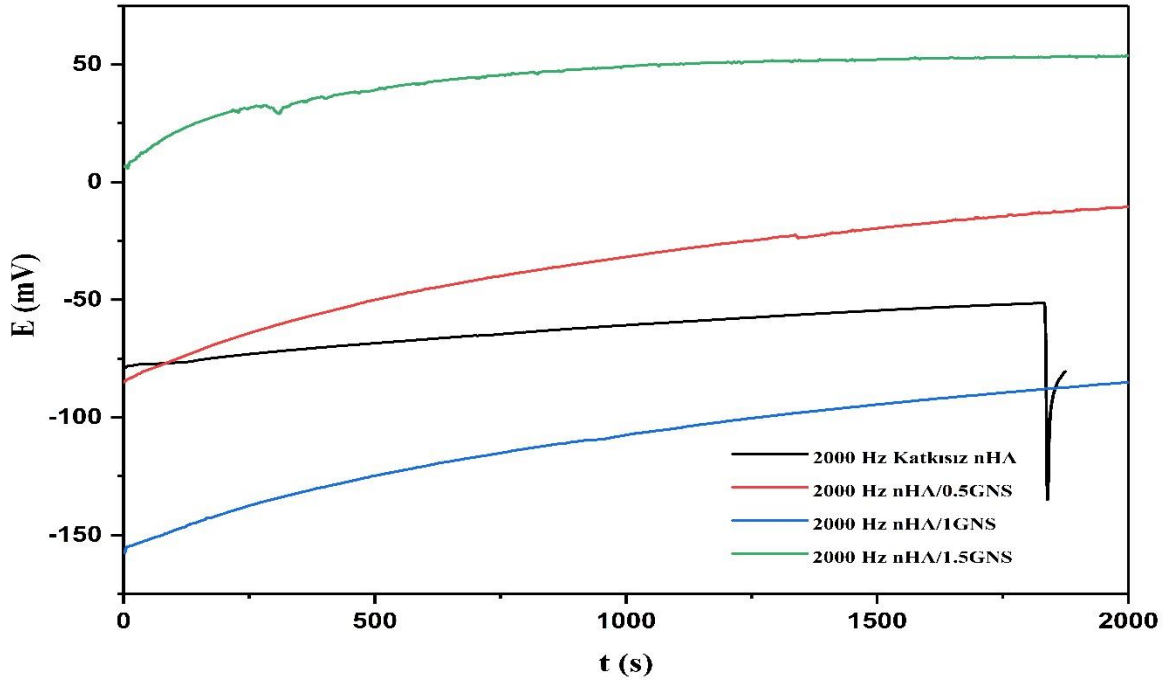
PEO yöntemi kullanılarak farklı frekans ve GNS katkı oranları ile yüzeylerinde nHA/GNS hibrit kompozitleri oluşturulan Ti6Al7Nb alaşımına ait OCP eğrileri Şekil 4.84., Şekil 4.85., ve Şekil 4.86.'te PDS eğrileri ise Şekil 4.87., Şekil 4.88., ve Şekil 4.89.'de verilmiştir. Ayrıca PDS eğrilerinden elde edilen korozyon verileri ise Tablo 4.20.'de verilmiştir.



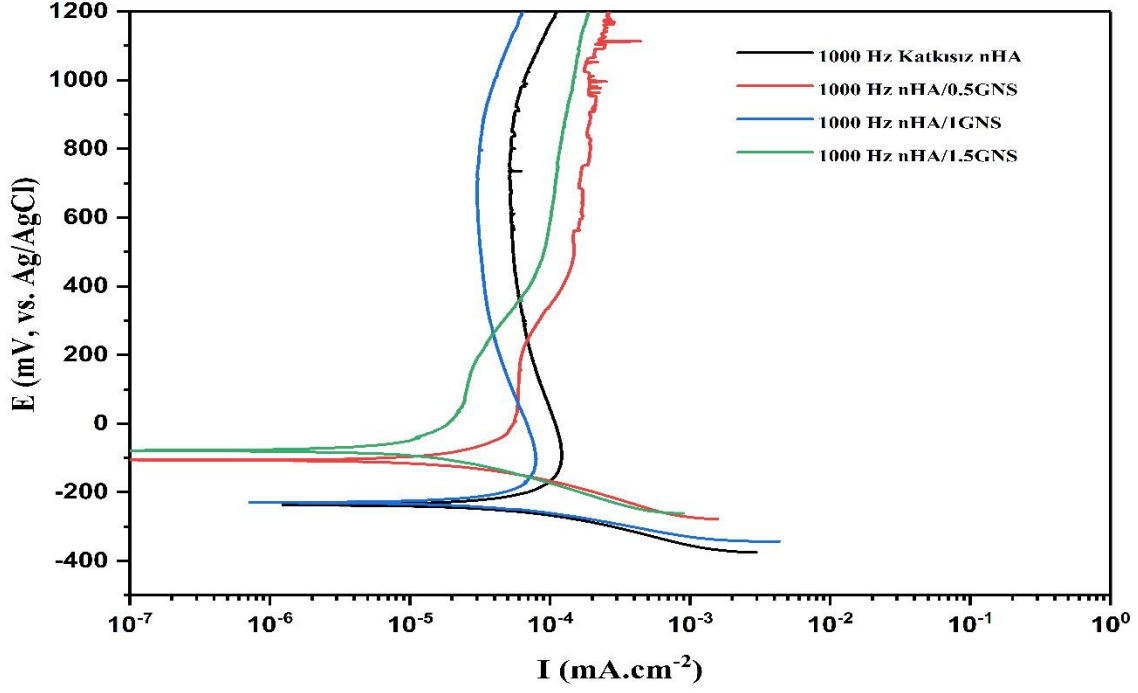
Şekil 4.84. PEO yöntemi ile 1000 Hz frekans kullanılarak yüzeylerinde nHA/GNS hibrit kaplamaları oluşturulan Ti6Al7Nb alaşımına ait OCP grafiği



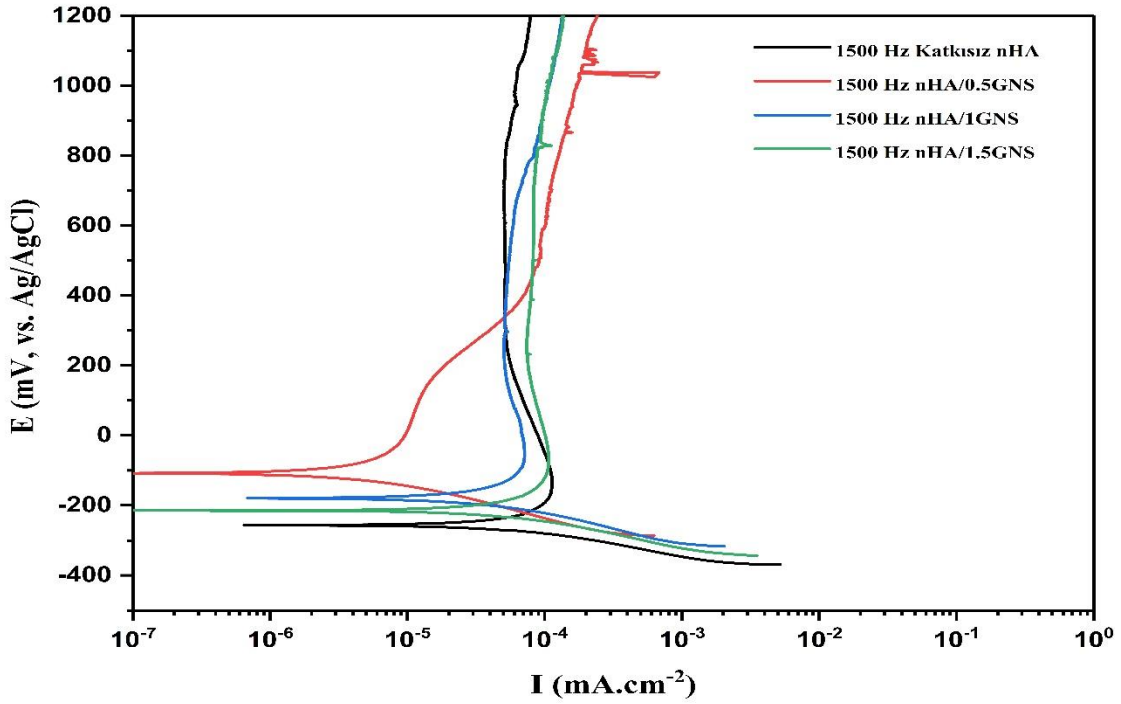
Şekil 4.85. PEO yöntemi ile 1500 Hz frekans kullanılarak yüzeylerinde nHA/GNS hibrit kaplamaları oluşturulan Ti6Al7Nb alaşımına ait OCP grafiği



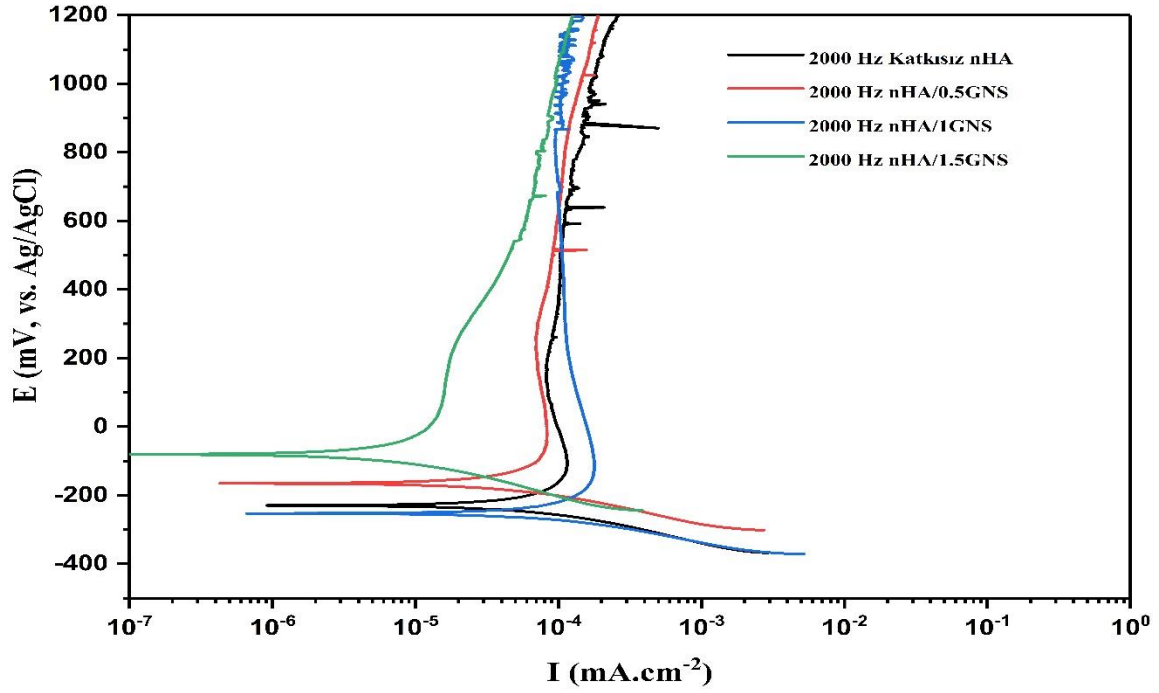
Şekil 4.86. PEO yöntemi ile 2000 Hz frekans kullanılarak yüzeylerinde nHA/GNS hibrit kaplamaları oluşturulan Ti6Al7Nb alaşımına ait OCP grafiği



Şekil 4.87. PEO yöntemi ile 1000 Hz frekans kullanılarak yüzeylerinde nHA/GNS hibrit kaplamaları oluşturulan Ti6Al7Nb alaşımına ait OCP grafiği



Şekil 4.88. PEO yöntemi ile 1500 Hz frekans kullanılarak yüzeylerinde nHA/GNS hibrit kaplamaları oluşturulan Ti6Al7Nb alaşımına ait OCP grafiği



Şekil 4.89. PEO yöntemi ile 2000 Hz frekans kullanılarak yüzeylerinde nHA/GNS hibrit kaplamaları oluşturulan Ti6Al7Nb alaşımına ait OCP grafiği

Tablo 4.20. PEO yöntemi ile Ti6Al7Nb alaşımı yüzeyine farklı frekanslar ve farklı GNS katkı oranları kullanılarak kaplanan nHA/GNS hibrit kompozitlerinin PDS eğrilerinden hesaplanan korozyon parametreleri

Kaplama	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\times 10^{-9}$, A \cdot cm $^{-2}$)	I_{cc} ($\times 10^{-9}$, A \cdot cm $^{-2}$)	Corr. Rate (mpy)	R_p (ohms \cdot cm 2)
1000 Hz Katkısız nHA	-235,900	101	121,1	0,0619	398715
1000 Hz nHA/0.5GNS	-106,600	36,5	58,59	0,0222	980434
1000 Hz nHA/1GNS	-229,400	69,8	80,89	0,0395	467886
1000 Hz nHA/1.5GNS	-78,270	14,8	24,83	0,0050	2114272
1500 Hz Katkısız nHA	-256,200	87,1	112,7	0,0467	325506
1500 Hz nHA/0.5GNS	-108,200	8,3	10,86	0,0005	4990700
1500 Hz nHA/1GNS	-178,900	61,3	71,43	0,0376	612182
1500 Hz nHA/1.5GNS	-214,400	55,4	107,1	0,0044	426109
2000 Hz Katkısız nHA	-229,400	80,9	171	0,0543	408001
2000 Hz nHA/0.5GNS	-165,200	42,2	82,88	0,0260	522813
2000 Hz nHA/1GNS	-253,200	73,3	178,1	0,0062	246727
2000 Hz nHA/1.5GNS	-80,990	6,71	36,4	0,0040	3718996

PEO yöntemi kullanılarak yüzeylerinde nHA/GNS kaplamaları yapılan Ti6Al7Nb alaşımına ait OCP eğrileri incelendiğinde 1000 Hz ağ. 1.5%GNS katkılı, 1500 Hz ağ. 0.5%GNS katkılı ve 2000 Hz ağ. 1.5%GNS katkılı nHA kaplamalarına ait E_{ocp} değerleri sabit bir değerde ilerlemekte ve

ilk 5 dakika sürede stabil duruma geçmektedirler(Şekil 4.84., Şekil 4.85., Şekil 4.86.). Diğer kaplamalarda ise pozitif yönlü eğriler benzer rejimler göstermektedir. Artan frekans OCP eğrilerindeki E_{ocp} değerlerinde önemli bir değişikliğe sebep olmamış ancak 1000 Hz ağ. 1.5%GNS katkılı, 1500 Hz ağ. 0.5%GNS katkılı ve 2000 Hz ağ. 1.5%GNS katkılı nHA kaplamalarına ait E_{ocp} değerleri pozitif değerlerde elde edilmiştir. Diğer tüm kaplamaların E_{ocp} değerleri negatif aralıkta bulunmuştur. Bu duruma sebep olarak GNS katkısının gözeneklilik özellikleri üzerine etkisi sebep olmaktadır. Diğer kaplamalara ait OCP grafiklerindeki pozitif rejime yine aynı şekilde yapıların gözenekli olması ve bu gözeneklerin boyut ve dağılımı sebep olmuştur. Diğer kaplamalarda da 30 dakikalık süreler sonunda sabit E_{ocp} değerlerine ulaşılmıştır. 1000 ve 1500 Hz frekans kullanılarak kaplama yapılan Ti6Al7Nb alaşımlarında en düşük E_{ocp} GNS katkısız nHA kaplamalarda elde edilirken 2000 Hz frekans kullanılarak yapılan kaplamalarda ise en küçük E_{ocp} değeri ağ. 1%GNS katkılı kaplamada elde edilmiştir. Tablo 4.3. ve Şekil 4.42., Şekil 4.46. ve Şekil 4.52. incelendiğinde bu kaplamaların gözenek boyutları aynı frekans oranı kullanılan kaplamalar içerisinde genel olarak en büyük değerlere sahiptirler.

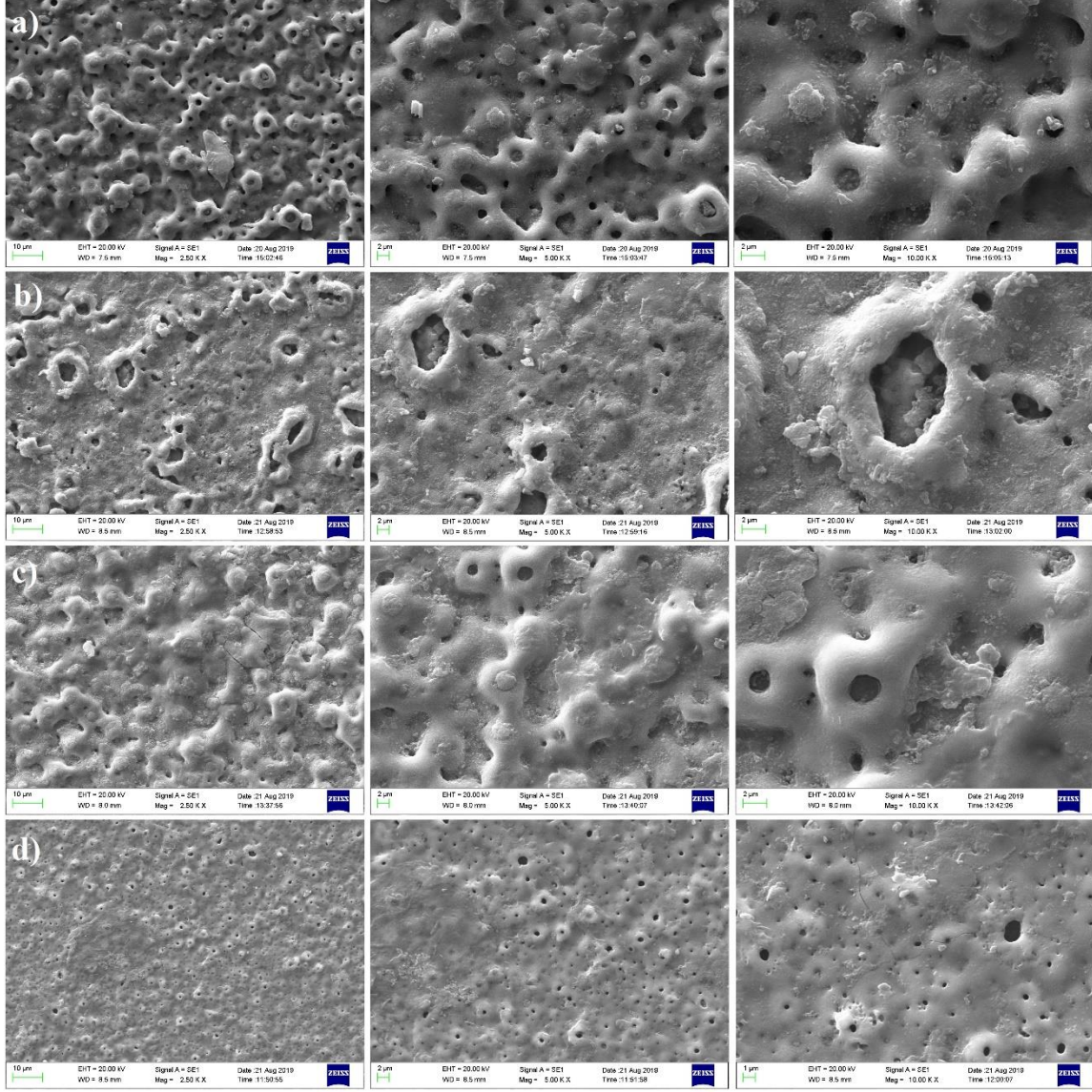
PEO yöntemi ile yüzeyleri kaplanan Ti6Al7Nb alaşımının 1000 Hz frekansta kaplama yapılan numunelerin PDS grafikleri Şekil 4.87.'da görülmektedir. Ayrıca PDS grafiklerinden elde edilen korozyon parametreleri Tablo 4.20.'de verilmiştir. Bu değerler incelendiğinde E_{cor} değeri en düşük kaplama numunesi katkısız nHA kaplama numunesinde -235 mV olarak elde edilmiştir. En yüksek E_{cor} değeri ise ağ. 1.5%GNS katkılı nHA kaplı numunesinde -78.220 mV olarak elde edilmiştir. I_{cor} değerleri incelendiğinde de yine aynı şekilde ağ. 1.5%GNS katkılı kaplamanın I_{cor} değeri 14.8 nA olarak en düşük değer olarak hesaplanmıştır. E_{cor} değerinin yüksek olması bu kaplamaların daha geç korozyona başladığını belirtir (Bayrak, 2013). I_{cor} değeri ise dikkate alındığında ağ. 1.5%GNS katkılı numune katkısız nHA numuneye göre daha yavaş korozyona uğramıştır. Ayrıca Şekil 4.87.'dan ve Tablo 4.20.'den de görülebileceği gibi I_{cc} değeri 27.83 nA olan ağ. 1.5%GNS katkılı numune I_{cc} değeri 121.1 nA olan katkısız nHA kaplamaya göre daha erken pasivizasyon göstermiştir. Korozyon oranı ve R_p değerleri de bu kaplamalarda bu değerlere paralel sonuçlar vermiş GNS katkısız numuneye kıyasla ağ. 1.5%GNS katkılı numunenin polarizasyon direnci ortalama 5 kat daha yüksek çıkmıştır. Aynı frekansta GNS katkı oranlarına göre bakıldığında ağ. 0.5%GNS katkılı kaplamanın polarizasyon direnci ağ. 1%GNS katkılı numuneye göre daha yüksektir. Bunun sebebi ise Şekil 4.43., Şekil 4.44. ve Tablo 4.3.'den de görüleceği gibi gözenek boyutları ile alakalıdır. Ağ. 1%GNS katkılı kaplama numunesinin ortalama gözenek büyüklüğü ağ. 0.5%GNS katkılı numuneden daha fazla olması sebebiyle gözenekler içerisine giren SBF korozif sıvısının kaplamayı daha fazla korozyona uğratması beklenir. Bu kaplamalarda artan GNS oranına bağlı olarak gözenek çaplarının artması ağ. 1%GNS katkılı numunede korozyon hızını arttırmış R_p değerini ise düşürmüştür ancak ağ. 1.5%GNS katkısında GNS'ler hem gözeneklerin kapanmasını hemde daha küçük çaplı gözenekler oluşmasını sağlayarak

korozyon hızını önemli ölçüde yavaşlatmış ve R_p değerini yükseltmiştir. 1500 Hz frekansta yapılan kaplamaları incelendiğinde ise en yüksek E_{cor} değeri ağ. 0.5%GNS katkılı kaplamada ve en düşük ise katkısız nHA kaplamada elde edilmiştir. Yine aynı şekilde I_{cor} ve I_{cc} değerleri de en düşük ağ. 0.5%GNS katkılı kaplamada en yüksek ise katkısız nHA kaplamalarda elde edilmiştir. Buna göre en iyi polarizasyon direnci ve dolayısı ile en yüksek korozyon direnci ağ. 0.5%GNS katkılı kaplamalarda, GNS katkısız numuneye göre ortalama 15 kat bir korozyon direnci elde edilmiştir. 1500 Hz frekansta yapılan kaplamalarda en yüksek GNS katkı oranına sahip olan ağ. 1.5%GNS katkılı numunenin I_{cor} ve korozyon oranı, ağ. 1%GNS katkılı numuneye göre daha düşük olmasına rağmen E_{cor} değeri daha düşük olması sebebiyle daha erken korozyona başlamış ve I_{cc} değerine bakıldığında ise daha yüksek bir kritik akım yoğunluğu göstermiş ve buna bağlı olarak daha geç pasivizasyon sergilemiştir. Bu sebeple R_p değeri daha düşük çıkmıştır. Ancak korozyon akım yoğunluğu ve korozyon oranının düşük olması sebebiyle ağ. 1.5%GNS katkılı kaplamaların daha iyi korozyon direncine sahip olduğunu söyleyebiliriz. I_{cor} ve korozyon oranının düşük olmasının en önemli sebebi ise GNSlerin gözenekleri kapatması ve korozif sıvının altlık malzeme yüzeyine sızmasını engellemesidir (Wen vd., 2017). 1500 Hz frekansta yapılan kaplamalarda korozyon direncini belirleyen önemli parametrelerden birisi yine gözenekliliktir. Tablo 4.3 incelendiğinde en yüksek korozyon direncine sahip ağ. 0.5%GNS katkılı numunenin gözenek çapı en küçük ortalamaya sahiptir. Gözenek çapının küçülmesi SBF nin gözeneklerde daha az yüzey alanı bulmasına ve böylelikle kaplamaların daha az korozyona uğramasına sebep olur.

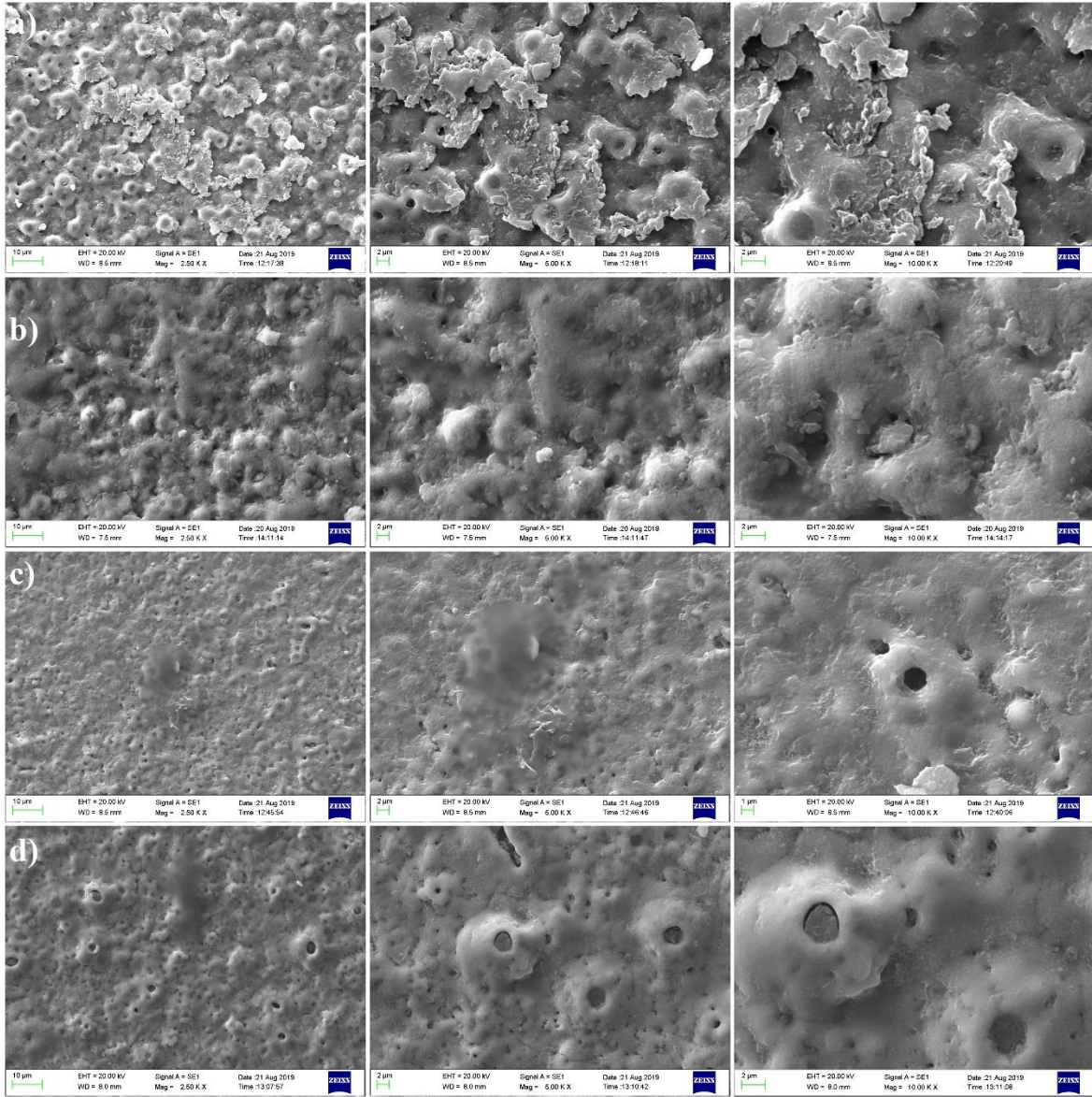
2000 Hz frekans ile kaplama yapılan numunelerin I_{cor} değerleri, I_{cc} değerleri ve korozyon oranları 1000 Hz frekansta yapılan kaplamalara benzerlik göstermektedir. Özellikle en yüksek R_p değeri, nHA/1.5GNS numunesinde elde edilmiş ve yine en düşük R_p değeri ise ağ. 1%GNS katkılı nHA kaplamada elde edilmiştir. Ancak korozyon oranına bakılacak olursa en kötü korozyon oranı katkısız nHA kaplamalarda elde edilmiştir. Aynı zamanda korozyon akım yoğunluğu (I_{cor}) değeri de katkısız nHA kaplamaya göre daha düşüktür. Tablo 4.5., Şekil 4.50. ve Şekil 4.52. incelendiğinde ağ. 1%GNS katkılı numunelerin ortalama gözenek çapları daha büyük olmasına rağmen daha düşük korozyon oranına sahip olması yine bu kaplamalarda GNS'nin gözenekleri kapatması olarak yorumlanabilir. Literatürde daha düşük akım yoğunluğuna (I_{cor}) veya yüksek polarizasyon direncine (R_p) sahip kaplama malzemelerinin korozyona karşı daha yüksek direnç göstereceği bildirilmiştir (Parsapour vd., 2013; Qaid vd., 2019; Surmenev vd., 2014; Vladescu vd., 2015). Artan frekans genel olarak korozyon direncinde bir miktar artış gösterse de R_p önemli bir değişikliğe sebep ancak korozyon oranını belirgin bir şekilde düşürmüştür. Artan frekansa bağlı olarak gözenek boyutlarının küçülmesi, kaplama kalınlığının artması korozyon direncini olumlu yönde etkileyen faktörlerdir (Durdu ve Usta, 2014; Wen vd., 2017). Ayrıca Qaid (2019) ve Ryu (2019) pürüzlülüğün düşük olmasının yüzeyin korozyon önleyici özelliklerini etkileyebilecek ana faktörlerden biri olduğunu belirtmişlerdir (Qaid vd., 2019; Ryu ve Shrotriya, 2013). Artan gözenek

boyutları yüzeylerdeki pürüzlülük oranını arttırmış ve korozyon dirençleride beraberinde azalmıştır.

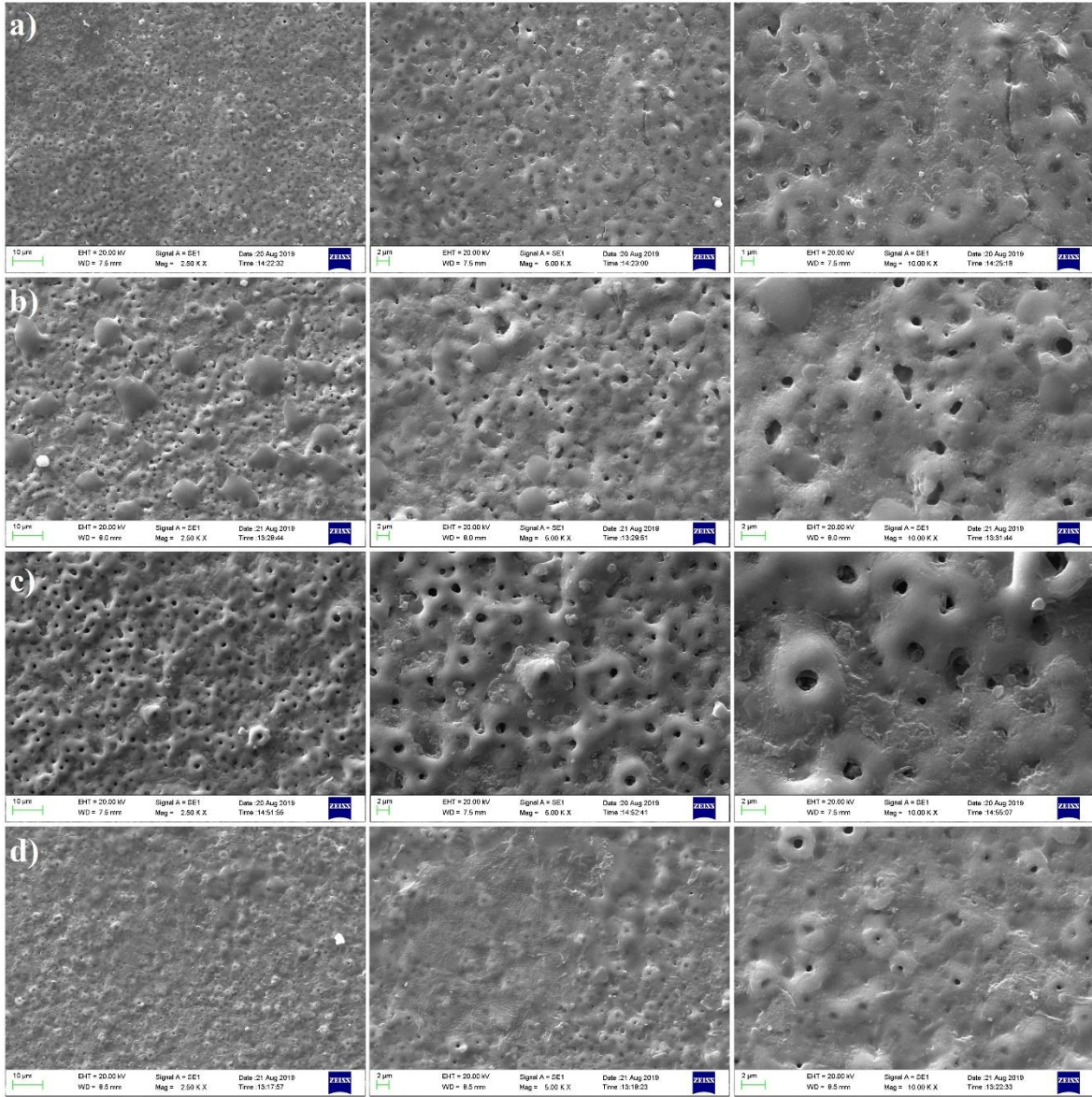
Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımı yüzeyinde PEO yöntemi kullanılarak oluşturulan nHA/GNS hibrit kaplamaların korozyon sonrası SEM fotoğrafları Ti6Al4V alaşımı için Şekil 4.90., Şekil 4.91., Şekil 4.92., ve Ti6Al7Nb alaşımı için ise Şekil 4.93., Şekil 4.94. ve Şekil 4.95.'te verilmiştir.



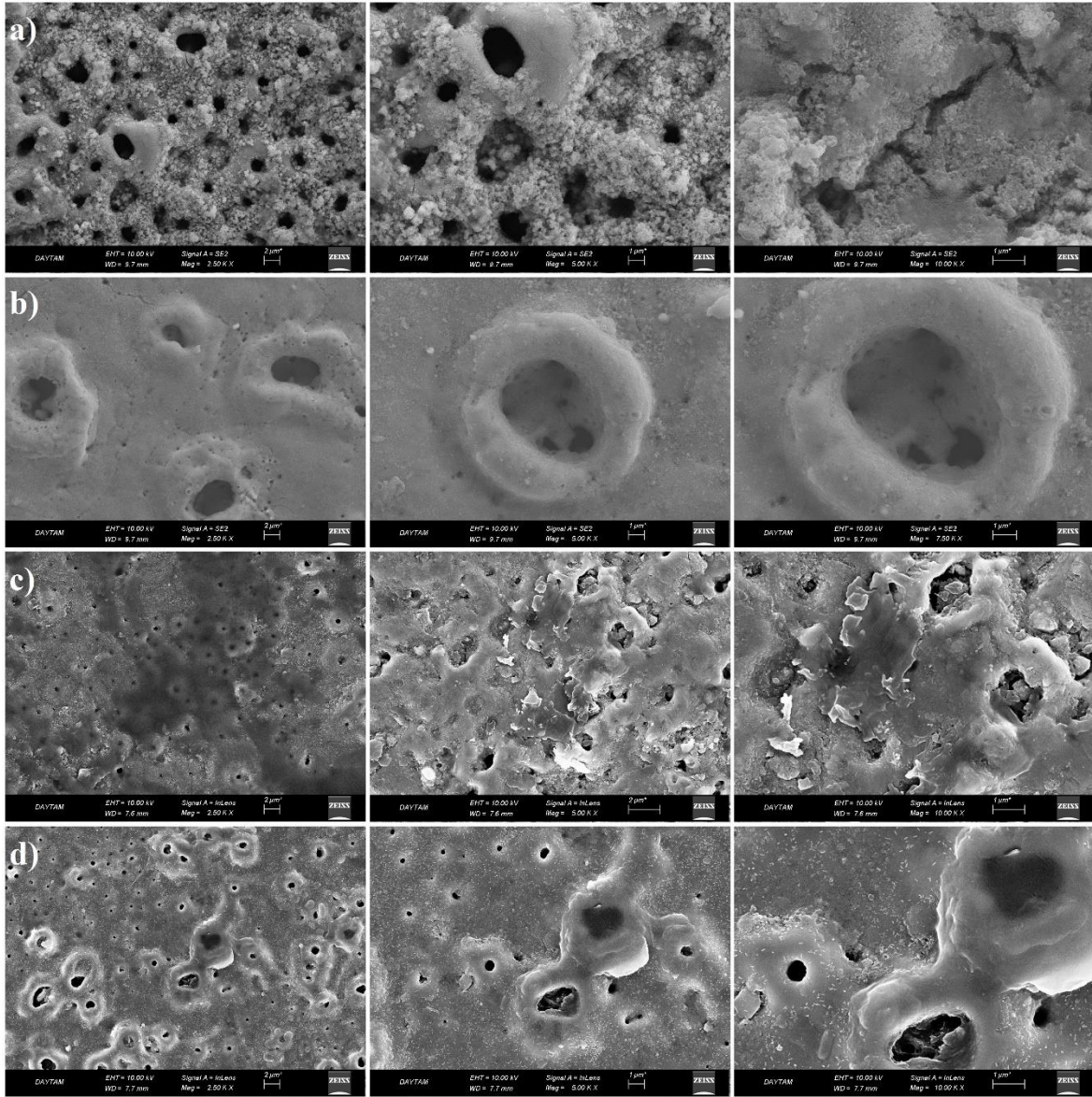
Şekil 4.90. PEO yöntemi kullanılarak 1000 Hz frekans ile yüzeyleri nHA/GNS hibrit kompozitleri ile kaplanan Ti6Al4V alaşımında korozyon sonrası 2500x, 5000x ve 10000x büyütme oranlarında SEM fotoğrafları (a) katkısız nHA (b) nHA/0.5GNS (c) nHA/1GNS (d) nHA/1.5GNS



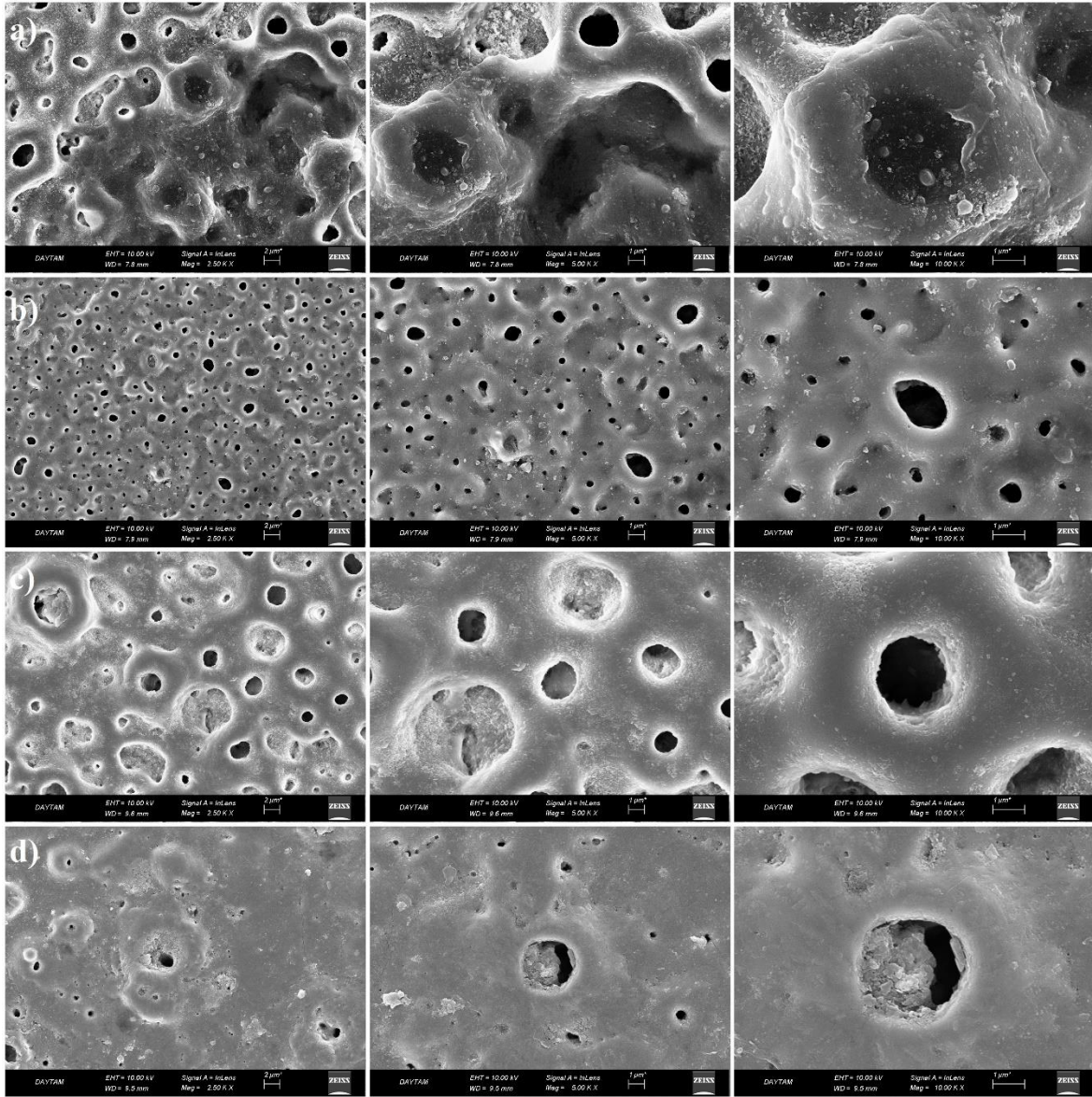
Şekil 4.91. PEO yöntemi kullanılarak 1500 Hz frekans ile yüzeyleri nHA/GNS hibrit kompozitleri ile kaplanan Ti6Al4V alaşımında korozyon sonrası 2500x, 5000x ve 10000x büyütme oranlarında SEM fotoğrafları (a) katkısız nHA (b) nHA/0.5GNS (c) nHA/1GNS (d) nHA/1.5GNS



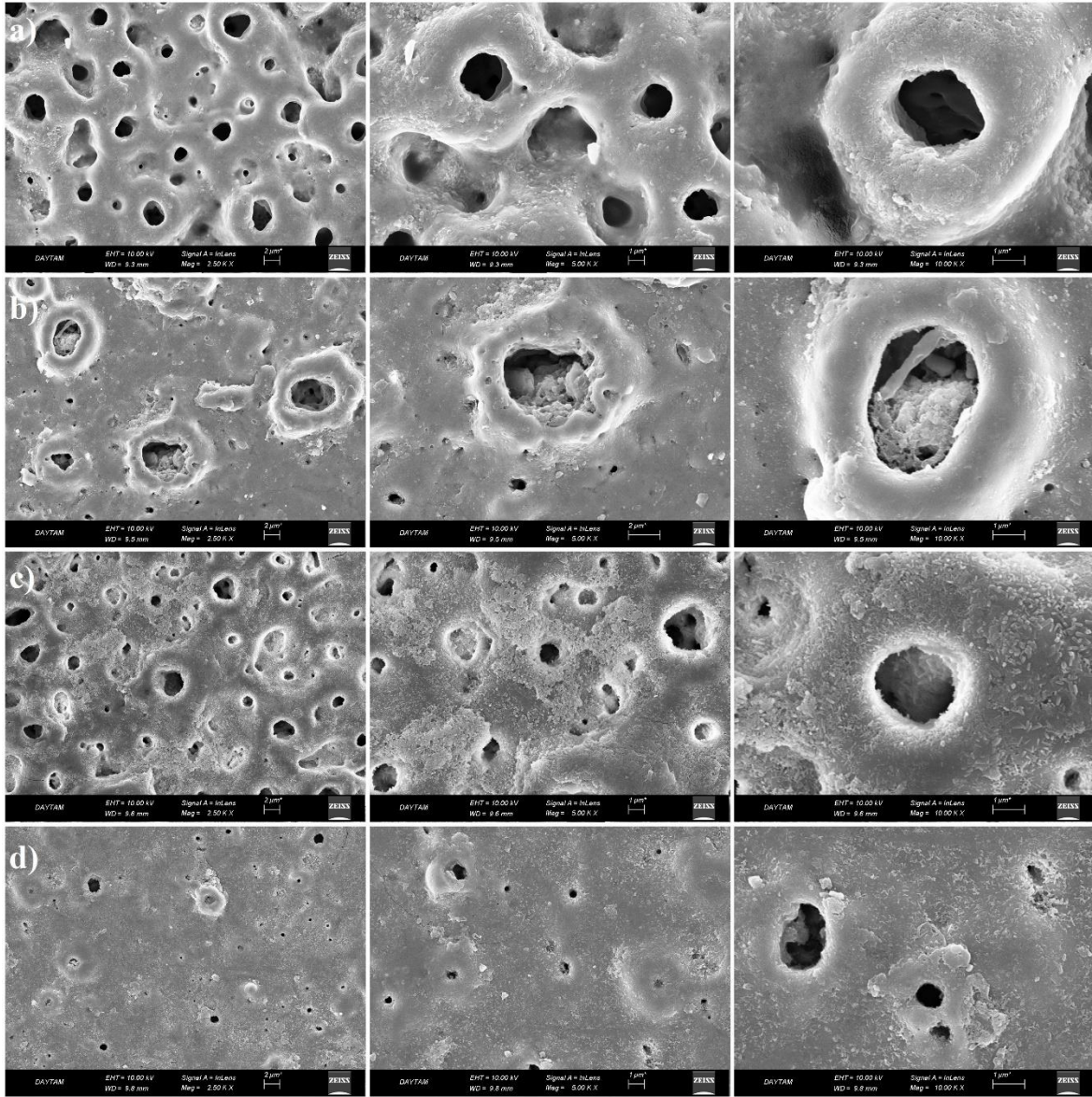
Şekil 4.92. PEO yöntemi kullanılarak 2000 Hz frekans ile yüzeyleri nHA/GNS hibrit kompozitleri ile kaplanan Ti6Al4V alaşımında korozyon sonrası 2500x, 5000x ve 10000x büyütme oranlarında SEM fotoğrafları (a) katkısız nHA (b) nHA/0.5GNS (c) nHA/1GNS (d) nHA/1.5GNS



Şekil 4.93. PEO yöntemi kullanılarak 1000 Hz frekans ile yüzeyleri nHA/GNS hibrit kompozitleri ile kaplanan Ti6Al7Nb alaşımında korozyon sonrası 2500x, 5000x ve 10000x büyütme oranlarında SEM fotoğrafları (a) katkısız nHA (b) nHA/0.5GNS (c) nHA/1GNS (d) nHA/1.5GNS



Şekil 4.94. PEO yöntemi kullanılarak 1500 Hz frekans ile yüzeyleri nHA/GNS hibrit kompozitleri ile kaplanan Ti6Al7Nb alaşımında korozyon sonrası 2500x, 5000x ve 10000x büyütme oranlarında SEM fotoğrafları (a) katkısız nHA (b) nHA/0.5GNS (c) nHA/1GNS (d) nHA/1.5GNS



Şekil 4.95. PEO yöntemi kullanılarak 2000 Hz frekans ile yüzeyleri nHA/GNS hibrit kompozitleri ile kaplanan Ti6Al7Nb alaşımında korozyon sonrası 2500x, 5000x ve 10000x büyütme oranlarında SEM fotoğrafları (a) katkısız nHA (b) nHA/0.5GNS (c) nHA/1GNS (d) nHA/1.5GNS

Şekil 4.90. incelendiğinde Ti6Al4V alaşımına yüzeyinde 1000 Hz frekans kullanılarak oluşturulan kaplamalardaki korozyon tahribatı görülebilmektedir. Özellikle ağ. 0.5%GNS ve ağ. 1%GNS katkılı kaplamalarda yüzeydeki ve gözeneklerin içerisindeki korozyon neticesinde meydana gelen korozyon sonrası hasar dikkat çekmektedir. Korozyon izleri genel olarak gözenek içlerinde veya gözeneklerin kenarlarında kalan derin boşluklarda daha fazla görülmektedir. Katkısız nHA kaplamasında gözeneklerin içerisi ve kaplama yüzeyinde HA tabakasının oluşturduğu sert jel benzeri bir tabaka ile kaplama yüzeyini ve gözeneklerin iç kısımlarını kapatarak korozif iyonların engellenmesini sağlamış ve metal-elektrolit arasındaki yüzeyinde yük hareketliliğini azaltarak korozyon direnci sağlamıştır (Krasicka-Cydzik, 2004). GNS katkılı

kaplama numunelerinde ise yüzeyde bazı bölgelerde ince film şeklinde GNS'ler görülmekte ve bu bölgelerde korzyon tahribatı ya GNS yüzeyindeki HA kaplamanın bir miktar deformasyonu şeklinde görülmekte ya da hiç görülememektedir. Özellikle ağ. %1GNS katkılı numunede kaplamalarda bazı gözeneklerin ve yüzeylerin GNS ile kapandığı ve HA kristallerinin de GNS üzerinde birikimi görülebilmektedir. Ağ. 1.5%GNS kaplı numunede de yüzeyi kaplamış olan GNS görülebilmektedir. Kaplama yüzeyinde korozyon izleri, pürüzlülüğün de azalmasına bağlı olarak ve gözeneklerin küçülmesi neticesinde daha az görülmektedir. Şekil 4.91. incelendiğinde ise 1500 Hz frekansta yapılan kaplamalarda özellikle katkısız nHA kaplamaların yüzeylerinde korozyon sonrası parçalanmalar dikkat çekmektedir. Ağ. 0.5%GNS katkılı kaplamada tüm yüzeyi kaplayan bir tabaka görülmektedir. Şekil 4.35.'daki SEM fotoğrafı incelendiğinde bu kaplamada yüzeydeki yoğun HA kristalleri görülebilmektedir. Korozyon sonrasında oluşan bu tabakanın, HA kristalleri ve GNS'nin birleşimi olarak meydana geldiği düşünülmektedir. Ağ. 1%GNS katkılı kaplamada da benzer bir yapı tüm yüzeyi kaplamış ve yüzeydeki HA tabakasının ilk halini Şekil 4.36.'daki SEM fotoğrafıda bu düşüncüyü doğrulamıştır. Ağ. 1.5% GNS katkılı kaplamada yüzeyde korzyon izleri oldukça azdır. Bu kaplamada yüzeyde kalın bir tabaka görülmemekte ancak küçük gözeneklerin üzerini kapaatan ince GNS tabakası dikkat çekmektedir. 2000 Hz frekans kullanılarak kaplama yapılan Ti6Al4V alaşımına ait korozyon sonrası SEM fotoğrafları incelendiğinde (Şekil 4.37.) katkısız nHA kaplamasının yüzeyi HA tabakasının oluşturduğu sert jel benzeri tabaka ile kaplanmış ancak korozyon hasarı gözenekler arasında ve PEO işlemi sırasında meydana gelen mikroçatlakların olduğu bölgelerde meydana gelmiştir. Artan GNS katkı oranına göre numunelerde hem gözeneklerin küçülmesi ve de en önemlisi GNS'lerin yüzeyi ve gözenekleri kapatması dolayısı ile korozif sıvının alt tabakalara geçmesini engellemesi sebebiyle yüzeylerde korozyon tahribatı çok daha azdır. Özellikle ağ. 1.5%GNS katkılı nHA kaplamada yüzeydeki GNS tabakası daha belirgindir.

Şekil 4.93. incelendiğinde ise Ti6Al7Nb alaşımına ait 1000 Hz frekans ile yapılmış kaplamalar görülmektedir. Katkısız nHA kaplama yüzeyinde özellikle çatlaklar üzerinde ve gözeneklerin iç kısımlarında meydana gelen korozyon deformasyonu dikkat çekmektedir. Kaplama yüzeyinde Şekil 4.42.'deki SEM fotoğraflarında görülebilen nano yapılı HA kristalleri korozyon işlemi sırasında SBF içerisinde bekledikten sonra yüzeyde bu kristallerin büyümesi sonucu oldukça belirgin hale gelmiştir. SBF'nin daha fazla temas ettiği bölgelerde HA yapısı önemli ölçüde artmıştır. Buda PEO kaplamalar sonucu yüzeylerde elde edilen nano HA kristallerinin ve amorf HA yapılarının vücut içine implante edilmesi sonrasında kristalin HA yapılarına dönüşeceği veya, biyouyumluluğu ve osseointegrasyonu artıracığı fikrini desteklemektedir. Katkısız nHA kaplamasında *in vitro* korozyon işlemi sonrası mikroçatlaklar belirgin şekilde görülmektedir. PEO işlemi sırasında termal şok neticesinde meydana gelen bu mikroçatlaklar Songur ve arkadaşlarının da belirttiği gibi korozyonun ilerlemesinde rol oynamaktadır (Songur vd., 2019). Ağ. 0.5%GNS

katkılı kaplamaya ait korozyon sonrası ve korozyon öncesi SEM resimleri (Şekil 4.43.) incelendiğinde ise bu kaplamada yüzeyde HA kristallerinin yoğunlaştığı ve tüm yüzeyi homojen bir şekilde kapladığı görülmektedir. Yüzeyde meydana gelen mikroçatlakların büyük gözeneklerden daha çok küçük gözenekleri takip ederek ilerlediği ve korozyon hasarının da çatlaklarda meydana geldiği görülmüştür. Ayrıca gözeneklerin iç kısımlarında da HA tabakası, mikroçatlak oluşumları ve korozyon izleri görülebilmektedir. Ağ. 1%GNS kaplamasında korozyon sonrası yüzey incelendiğinde korozyon hasarının önemli oranda meydana geldiği gözenekler 10000x büyütmelede görülebilmektedir. Bunun yanında bazı gözeneklerin üstlerinin GNS ile kapandığı ve bu kısımlarda korozyon hasarının engellendiği görülmüştür. Ağ. 1.5%GNS katkı kaplama yüzeyine baktığımızda yüzeyde HA kristalleri diğer kaplamalar kadar yoğun görülememektedir. Bunun sebebi olarak korozyon öncesi SEM fotoğraflarından da görülebileceği gibi (Şekil 4.45.) yüzeylerinde meydana gelen HA yapısının nano boyutlarda ve gözenek çapı ortalamasının küçük olması nedeniyle Ca ve P iyonlarının kaplama tabakasının iç kısmında hapsolmesi ve PEO işlemi sırasında mikrokivilmelerle dış yüzeye çıkamamasıdır. Korozyon tahribatı yine benzer şekilde çatlaklarda ve büyük gözeneklerin iç kısımlarında meydana gelmiştir. Yüksek GNS katkısı ve düşük ortalama gözenek çapı bu kaplama yüzeylerinin korozyon hasarını azaltmıştır. 1500 Hz frekans kullanılarak yapılan kaplamalara ait korozyon sonrası SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 4.94.) bu frekansta yapılan kaplamalarda özellikle katkısız nHA katkı kaplamalarda yüzeyde ve gözeneklerde meydana gelen korozyon hasarı görülebilmektedir. Bunun yanı sıra ağ. 1%GNS kaplama yüzeyinde ve özellikle gözeneklerde artan nano boyutlu HA kristalleri sayısındaki artış dikkat çekmektedir. Ağ. 0.5 ve 1.5%GNS katkı kaplamalarda ise yüzeylerde önemli bir korozyon hasarı görülmemektedir. Şekil 4.95.'te ise 2000 Hz frekans kullanılarak yapılan kaplamalara ait SEM fotoğrafları verilmiştir. 2000 Hz frekansta yapılan kaplamalarda yüzeydeki en fazla korozyon tahribatı katkısız nHA kaplamada görülmektedir. Ağ. 0.5%GNS katkı kaplamada ise korozyon izleri sadece büyük çaplı gözeneklerde görülebilmektedir. Bunun sebebi olarak daha önce de belirttiğimiz gibi korozyon sıvısının gözeneklerde daha fazla yüzey alanı bulmasıdır. Ağ 1%GNS katkı kaplamada yüzey morfolojisi incelendiğinde yüzeyde yoğun biçimde HA kristalleri görülmektedir. Şekil 4.52. incelendiğinde bu kaplamada korozyon öncesinde yüzeyde nano kristal HA yapıları görülebilmektedir. Korozyon sonrasında ise bu kristallerde belirgin bir büyüme görülebilmektedir. HA'nın hegzagonal çubuk şeklindeki kristalin formu bu kaplamada korozyon sonrası birçok yerde rahatlıkla görülebilmektedir (Lu vd., 2011; Stojanović vd., 2016). Bu PEO yöntemi ile yapılan kaplamalarda HA yapılarının nano kristaller ve amorf yapılar halinde olduğunu, SBF içerisinde veya vücut içerisinde bu kristallerin büyüyerek standart HA'ya dönüşeceğini kanıtlar niteliktedir. Literatürde PEO işlemi sonrası yüzeydeki HA kristallerinin büyütülmesi amacıyla PEO ile kaplanmış numunelerin daha sonra SBF içerisinde bekletilmesi veya hidrotermal işleme tabi tutulmasına dair

birçok çalışma bulunmaktadır (Liu vd., 2005; Song vd., 2004; Songur vd., 2019; Vangölü, 2011). Yine ağ. 1.5%GNS katkılı kaplama yüzeyinde de HA kristallerinin belirgin bir şekilde görülebilmektedir. Bu kaplamada korozyon izleri yine sadece büyük gözeneklerin iç kısımlarında ve gözenegin yüzeye temas ettiği dış kenarlarda görülebilmektedir. Korozyon hasarının en fazla bu kısımlarda görülmesi Songur ve ark. çalışmalarında şöyle belirtilmiştir. “Mikro gözeneklerin pH değerinin daha derin bölgeden üst kısma doğru artar. Sonuç olarak, mikro gözeneklerin alt kısımlarında Ti^{2+} iyonları ($Ti \rightarrow Ti^{2+} + 2e^{-}$) artarken, yüksek pH değerlerine sahip üst kısımlarda oksidasyon eğilimi artacaktır. Başka bir deyişle, oksitlenmiş yüzey üzerinde elektron akışı için düşük dirençli alanların olmaması, mikro gözeneklerdeki H^{+} iyon konsantrasyonunu ($Ti^{4+} + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 4H^{+}$) artırır” (Songur vd., 2019; Yerokhin vd., 2016). Korozyon sadece gözeneklerin içerisinde değil büyük gözeneklerin dış kısımlarında kalan çukur bölgelerinde de tahribata sebep olmuştur. Ancak daha düşük büyütmelelere bakıldığında GNS kaplı numunelerin çoğusunda görülebileceği gibi korozyon izleri belirli bölgelerde meydana gelmiş belirli bölgelerde ise engellenmiştir. Bunun sebebi ise daha önce belirttiğimiz gibi GNS tabakalarının yüzeyin belli bölgelerini kapatması ve korozyon sıvısının alt yüzeye sızmasını engelleyerek iyon hareketini kısıtlamasıdır. Ayrıca PEO işleminde termal şok nedeniyle oluşan mikroçatlakların olduğu kısımlarda korozyon hasarı daha fazladır. Korozyon sonrası SEM fotoğrafları incelendiğinde görülen en önemli ayrıntılardan birisi de çatlakların oluşumudur. GNS katkısı olan numunelerde yüzey çatlakları görülebilmektedir ancak yüzeylerde GNS’lerin kapladığı yüzeylerden daha çok GNS olmayan yüzeylerde çatlaklar meydana gelmiştir. Daha önceki literatür çalışmalarında GNS’nin kaplamaların mekanik dayanımını ve tokluğunu ve aşınma dayanımını arttırdığı bahsedilmişti (Liu vd., 2019). Çatlakların yüzeyde meydana gelmesini engellemesinin yanı sıra GNS alt tabakalarda bu çatlakların bulunduğu bölgelerde çatlakların daha fazla büyümesini de engellemektedir. GNS katkılı kaplamalarda GNS tabakası sadece yüzeyde değil tüm TiO_2 tabakası içerisinde bulunmaktadır. Buna bağlı olarak hem korozyon sıvısının alt yüzeylerde ilerlemesini kısıtlamakta, hem PEO işlemi sırasında termal şok neticesinde meydana gelen mikroçatlakları ilerlemesini, büyümesini veya oluşmasını engellemekte hemde mikrokıvılcımlar ile oluşan gözeneklerin daha küçük oluşmasını sağlamaktadır. Böylece PEO yöntemi kullanılarak yüzeylerde oluşturulan HA kaplamaların korozyon direncini ve mekanik özelliklerini önemli oranda geliştirmiştir.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, Hidrotermal yöntem ve plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) yöntemiyle Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımları yüzeylerinde, hidrotermal yöntem için farklı GNS katkı oranları kullanılarak ve PEO yönteminde ise farklı frekanslar ve farklı GNS katkı oranları kullanılarak nHA/GNS hibrit kompozit kaplamaları tek aşamalı prosesler ile üretilmiştir. Elde edilen veriler ışığında aşağıdaki sonuçlar elde edildi.

Hidrotermal yöntemle üretilen kaplamalar için;

- Makro inceleme sonuçlarında hidrotermal yöntemle kaplanan Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımları yüzeylerinde hidrotermal işlem sonrası renk değişimleri gözlemlenmiştir. Kaplama yapılan yüzeyler için Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımlarının her ikisinde de aynı GNS katkı oranlarında benzer yüzeyler görülmektedir. GNS katkısının artması ile birlikte kaplamalarda gittikçe kahverengiye dönüşen bir görüntü ortaya çıkmıştır. Genel olarak yüzeyde meydana gelen kaplamaların rengindeki değişimin GNS katkısına bağlı olduğu düşünülmektedir. Ayrıca sıcaklığında ilk aşamada bu kahverengi rengin oluşumuna katkısı olduğu varsayılmaktadır.
- XRD analizleri incelendiğinde nHA-GNS hibrit kaplamada literatürdeki saf HA yapısına ait tüm pikler görülememektedir. Bunun sebebi olarak GNS katkısının HA çekirdeklerinin oluşum ve büyüme mekanizmasını değiştirmesi olarak düşünülmektedir. Yüzeyde elde edilen piklerin kristalin yapıları nano boyutlarda olduğu için piklerin şiddetlerinin ve GNS katkısına bağlı olarak konumlarının değişmesi bu duruma sebep olmaktadır. Literatür çalışmalarında GNS tabakaları üzerinde biriktirilen HA tabakalarının düşük kristalli ve nano yapıda olduğunu göstermiştir. Ancak genel olarak kaplamalarda hidroksiapatit'e ait karakteristik pikler elde edilmiş ve GNS'ye ait karakteristik pik ise GNS miktarının çok fazla olmaması ve GNS'nin kaplama içerisine homojen bir şekilde yayılması dolayısıyla çok belirgin bir şekilde görülememektedir. Hidrotermal yöntemle kaplanmış Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımlarının faz oluşumu ve kristal yapıları, nHA/GNS kaplamalarının başarıyla elde edildiğini göstermektedir.
- NHA/GNS spektrumunda nHA ve GNS'lerin karakteristik absorpsiyon piklerinin elde edilmiş ve bu piklerin ortaya çıkması ise HA'nın GN'lerin yüzeyine başarılı bir şekilde bağlandığını göstermiştir. Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımlarında, tüm kaplanmış numunelerde benzer pikler elde edildi ve farklı katkı oranlarının kaplama kalitesini

olumsuz etkilemediği gözlemlendi. Bu veriler ışığında ATR-IR sonuçları ve XRD sonuçları birbiriyle eşleşti ve nHA/GNS hibritlerinin başarıyla oluştuğu doğrulandı.

- SEM analizleri sonucunda Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımları yüzeylerinde biriktirilen HA/GNS hibrit kompozitlerine ait görüntüler incelendiğinde elde edilen kaplamalardaki çekirdeklenmelerin nanometre ölçeğinde olduğu görülmüştür. Bu sebeple kaplamalarda nano-hidroksiapatit (nHA) ve GNS kompozitlerinden söz etmek mümkündür. Elde edilen kaplamalarda GNS katkı oranı düşük olan numunelerde HA kristalleri elde edilmesine rağmen artan GNS katkı oranları ile özellikle ağ. 5 ve 7%GNS katkı oranlarında nano boyutlu HA çekirdeklerinin sayısında önemli oranda artış görülmektedir. GNS tabakaları hem daha yoğun kaplamalar elde edilmesini sağlamış, hemde HA nano partiküllerinin bu tabakalar üzerinde daha fazla sayıda oluşması sonucu yüzeyleri gözenekli ve pürüzlülüğü yüksek kaplamalar elde edilmesine imkân tanımıştır. Kaplamaların kalınlığının ve gözeneklilik oranlarının artması bu durumu desteklemektedir.
- Kaplamaların EDS analizleri sonuçlarına göre, kaplamalarda hidroksiapatit oluşumu için gerekli ideal Ca:P oranı (Ca:P=1.67) ve civarında oranlar elde edilmiştir. Kaplamalardaki HA kristalleri nano boyutlarda olmalarına rağmen sitokiyometrik oranda veya çok yakın olmaları başarılı şekilde üretildiklerini göstermektedir. EDS sonuçlarına göre, kaplama yüzeyinde Ca, P, O ve Ti elementlerinin homojen bir dağılımı söz konusudur. Kaplamalardaki karbon oranları katkı oranlarına yakın değerler göstermekte ve GNS'lerin varlığını kanıtlamaktadır. Hidrotermal kaplamaların en önemli avantajı kaplamaların kimyasal kompozisyonun başarılı bir şekilde kontrol edilmesine imkân sağlamasıdır.
- Sertlik değerleri karşılaştırıldığında, kaplamasız altlık numunelerle ve yalnızca nHA kaplanmış numuneler arasında önemli bir fark görülmemiştir. Ancak kaplamaların mikro sertlik değerinin GNS katkısının artmasıyla bir miktar arttığı gözlenmiştir. Sertlikteki bu artış, GNS'nin eklenmesi ile birlikte, nHA partiküllerinin yerleşebilecekleri daha geniş yüzey alanları bulması ve bunun sonucunda daha yoğun bir kaplama elde edilmesiyle ilişkilendirilebilir. Kaplamalardaki sertlik artışı max Ti6Al7Nb alaşımında %22 olarak bulunmuş ve çok önemli bir fark elde edilmemiştir. Ancak alınan mikrosertlik analizleri sırasında katkısız nHA kaplamalara göre GNS katkılı kaplamada yük altında çatlak oluşumu daha az ve daha dar bir alanda meydana gelmiştir. Nano HA kaplamaların kırılma tokluğunu arttırdığı literatürde de bildirilmiştir. GNS katkısı ile kaplamadaki nano HA miktarını artırması ve GNS tabakalarının kendine has üstün mekanik özellikleri sonucunda GNS takviyeli

kaplamaların kırılma tokluğunun daha yüksek olması diğer analizlerde belirtildiği gibi daha yoğun kaplamalar olduğu kanısına uyumlu sonuçlar vermiştir.

- AFM sonuçları genel olarak artan GNS katkı oranına bağlı olarak kaplamaların yüzey pürüzlülüklerinin ve yüzey alanlarının arttığını göstermektedir. Daha yüksek yüzey pürüzlülüğü elde edilen düşük GNS katkılı kaplamalarda ise kaplamaların homojenitesinin daha düşük olduğu sonucu elde edilmektedir. GNS katkısının en yüksek olduğu ağ. 5 ve 7%GNS katkılı kaplamalar hem yüzey alanı hem yüzey pürüzlülüğü hemde kaplamaların kaplamaların yüzeyde homojen dağılımı açısından en iyi sonuçları vermiştir.
- *In-Vitro* korozyon deneyi sonuçlarına göre GNS katkısı korozyon direncini önemli ölçüde arttırmıştır. GNS katkı oranının artmasına bağlı olarak kaplamaların korozyon dirençleri kıyaslandığında en iyi sonuç Ti6Al4V alaşımında ağ. 3%GNS katkılı kaplamalarda elde edilmiş Ti6Al7Nb alaşımında ise ağ. 7%GNS katkılı kaplamada elde edilmiştir. Kaplamalarda GNS katkısı ile birlikte GNS'lerin varlığı ile birlikte oluşan yoğun kaplama tabakası ve GNS korozyon sıvısının altlık yüzeyine sızmasını engellemiştir. Böylece GNS ilaveli kaplamaların korozyon hızları ve korozyon dirençleri geliştirilmiştir. Bu sonuçlar hidrotermal yöntem kullanılarak üretilen nHA/GNS hibrit kompozitlerinin yüksek korozyon dirençli, biyouyumlu ve biyoaktif özellik gösteren vücut içi uygulamalarda kullanılabilir implantlar geliştirmek için gelecek vadede kaplamalar olduğunu göstermektedir.
- Genel olarak değerlendirdiğimizde hidrotermal yöntemle üretilen GNS katkılı HA kaplamalar başarılı bir şekilde Ti alaşımları yüzeylerine kaplanmıştır. GNS katkısı kaplamaların mekanik, kimyasal ve biyolojik özelliklerini geliştirmiştir. Elde edilen kaplamalarda GNS katkısı HA kristallerinin nano yapıda yüzeylerde çekirdeklenerek meydana gelmesine ve bu nano çekirdeklerin yoğunluğunun artmasına sebep olmuştur. Literatürde yapılan çalışmalarda grafen katkısı çok düşük bir aralıkta yapılmış veya çok az miktarlarda katkılama yapılarak incelenmeye çalışılmıştır. Bu da grafen katkısının kaplama özelliklerine etkisinin incelenmesinde yetersiz kalmıştır. Elde edilen veriler kaplamaların tamamında nano yapılı hidroksiapatit elde edildiğini göstermiştir. GNS tabakalarının varlığı HA kristallerinin oluşumu, büyüme mekanizması ve yüzeydeki dağılımını önemli ölçüde değiştirmiş, yüzeylerde gözenekli alt tabakalarda ise yoğun mekanik özellikleri ve korozyon dirençleri geliştirilmiş kaplamalar elde edilmesini sağlamıştır.

Plazma elektrolitik oksidasyon yöntemi için;

- Plazma elektrolitik oksidasyon yönteminde Ti6AL4V ve Ti6Al7Nb alaşımları yüzeyleri 1000, 1500 ve 2000 Hz frekanslar kullanılarak GNS katkısız, ağı. 0.5,1 ve 1,5%GNS katkı oranlarında TiO₂-nHA/GNS hibrit kaplamaları ile kaplanmıştır. Kaplamaların doğası gereği yüzeyde oluşturulan oksit kaplamalar gözenekli bir yapıya sahiptir. PEO metoduyla üretilen kaplamalar biyoaktif ve biyouyumlu olan anataz, rutil, TCP, kalsiyum apatit, GNS ve hidroksiapatit fazlarını içermektedir. Artan frekans ve GNS katkı oranları HA'nın kaplama yüzeyinde kristalitesini ve boyutlarını etkilemiştir. Literatürde 5 dakikanın altındaki kaplamalarda daha amorf HA fazları elde edildiği bildirilmiş bu sebeple kaplama süresi 10 dakika olarak belirlenmiştir.
- Elde edilen kaplamaların makro görüntüleri incelendiğinde numunelerin yüzeylerinin oksit tabakası ile kaplandığı görülmektedir. Her grup için ayrı ayrı değerlendirildiğinde aynı frekanslarda yapılan kaplamaların makro görüntüleri benzer renklerde görülmektedir. Ancak Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımlarının PEO kaplamaları birbiriyle kıyaslandığında kaplamaların görüntüleri iki alaşım için birbirinden oldukça farklı görülmektedir. Ti6Al4V alaşımları yüzeylerinde kararlı oksit film yapısının üzerinde ikinci bir tabaka görülmektedir. Bu tabakanın yüzeyde kristalitesi yüksek HA tabakası olduğu SEM analizlerinden görülebilmektedir.
- XRD analizleri incelendiğinde kalsiyum bazlı elektrolit içerisinde üretilen PEO kaplamalarda Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımları yüzeyinde anataz (TiO₂), rutil (TiO₂), tri kalsiyum fosfat (TCP-Ca₃(PO₄)₂), perovskit-kalsiyum titanat (CaTiO₃) ve hidroksiapatit (HA-Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) fazları ve altlık metalden gelen Ti fazı tespit edilmiştir. HA'ya ait pikler Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımında çok belirgin olmamakla birlikte görülmektedir. Bunun sebebi ise elde edilen HA yapısının daha çok nano boyutlarda veya hızlı soğuma sebebiyle amorf yapıda olmasından dolayıdır. GNS takviyesi ile HA pik şiddetlerinde azalma olduğu görülmüştür. Bu yine HA kristallerinin grafen üzerindeki çekirdeklenme mekanizması ile açıklanabilir. Ayrıca GNS takviyesi ile kaplamaların gözenekliliklerinin azalması sonucu Ca ve P elementlerinin yüzeye daha az çıkabilmesi ve kaplama içerisinde kalmasında bu piklerin daha düşük şiddetlerde görülmesine sebep olabilir.
- ATR-IR analizlerinde artan frekans'a bağlı olarak geçirgenlik piklerinin şiddetlerinde azalma meydana gelmiştir. Ancak pik şiddetlerindeki bu değişim artan fosfat fazının geçirgenlik değerinin azalmasına hidroksiapatit yapısının oluşmasına harcanmasından dolayı meydana gelmektedir. Artan GNS katkısı katkısında da fosfat gurubu pik şiddetlerinde azalma ile ortaya çıkmıştır. Buna sebep olarak GNS katkısının artması ile

HA kristallerinin GNS yüzeylerinde daha iyi tutunma imkânı bulunduğu düşünülmektedir. %0.5 ve %1 GNS katkı oranlarında hidroksiapatit kristallerine dönüşen fosfat grupları miktarının %1.5 GNS katkılı kaplamalara göre daha fazla olduğu düşünülmektedir. %1.5 GNS katkılı kaplama numunelerinde de HA yapısı tespit edilmiştir ancak bu yapıların daha düşük katkı oranlarında kaplama yapılan numunelere göre amorf yapılar sergilediği XRD grafiklerinden ve SEM de teyit edilebilmektedir. Ti6AL4V ve Ti6Al7Nb alaşımları birbiri ile kıyaslandığında çok belirgin bir fark görülmemiştir. Kaplamaların yüzey karakteristikleri TiO₂ esaslı HA/GNS kaplamalar oldukları için aynı aralıklarda geçirgenlik değerleri sergilemişlerdir. Bunun yanında Ti6Al7Nb alaşımlarının fosfat grubu geçirgenlik pik şiddetleri Ti6Al4V alaşımına göre nispeten daha geniştir. Bu duruma Ti6Al4V alaşımları yüzeyindeki HA yapısının kristalitesinin daha yüksek olmasının sebep olduğu düşünülmektedir. ATR-IR spektrumundaki geniş pikler, kaplama yapısındaki nano yapıli fazların varlığına işaret etmektedir. ATR-IR analizi sonuçlarına göre HA/GNS kompozit kaplamaları başarılı bir şekilde oluşturulmuştur. Elde edilen kaplamalar literatüre uygun sonuçlar vermiştir. Ancak GNS katkılı HA kaplamalar PEO yöntemi ile titanyum yüzeyinde ilk defa çalışıldığı için literatür karşılaştırması GNS katkılı hidroksiapatit kaplamalar ve PEO ile yapılan yüzey kaplamalarının karma bir incelemesi ile tanımlanmıştır.

- SEM analizleri incelendiğinde artan frekans oranına bağlı olarak ortalama gözenek çaplarının küçüldüğü, gözenek sayılarının ve kaplama kalınlığının arttığı görülmektedir. Ancak artan frekans aynı zamanda yüzeylerde meydana gelen mikroçatlakları da arttırmıştır. GNS oranının artmasına bağlı olarak gözenek çapları küçülmüş ancak ağı. 0.5%GNS katkılı kaplamalara göre özellikle ağı. 1%GNS katkılı kaplamalarda gözenek çapları ve yüzeydeki homojenitesi önemli ölçüde artmıştır. Bu kaplamalarda GNS katkısının artması ile genel olarak gözenek sayısında da artış gözlenmiştir. Kaplamaların yüzey morfolojileri incelendiğinde Ti6Al4V alaşımları yüzeylerinde Ti6Al7Nb alaşımlarına göre daha belirgin bir nHA tabakası görülmektedir. HA miktarlarında ciddi bir fark olmamasına rağmen amorf yapılardan daha kristalin yapılara dönüşüm artmış ve Ti6Al4V alaşımlarında daha belirgin hale gelmiştir. Bu nHA tabakasının Ti6Al7Nb alaşımı yüzeyindeki nHA tabakasına göre daha kristal bir yapıda olduğu görülmektedir. Ti6Al7Nb alaşımı yüzeyindeki nHA'nın amorf yapıda olduğu ve HA kristalitesinin düşük olduğu XRD ve ATR-IR analizlerinden de görülmektedir. Yüzeylerde GNS tabakası korozyon öncesi SEM fotoğraflarından çok fazla anlaşılabilir değildir. Bunun sebebi ise GNS yüzeylerinin

HA çekirdekleri ile kapanması ve GNS'lerin nm mertebesinde çok ince yapısından dolayıdır.

- Kaplamaların EDS analizleri incelendiğinde EDS analizleri ile PEO kaplamaların yapısında Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımı için Ca, P, O, C, Ti elementleri tespit edilmiştir. Frekansın artmasına bağlı olarak kaplama yüzeyindeki Ca, P ve O elementlerinin miktarları artmaktadır ancak bu elementlerin artmasına rağmen biyoaktif kristal fazının azalmış ve HA'nın amorf yapıları artmıştır. Ayrıca, Ti, Al, V ve Nb gibi altlık metalden gelen elementlerin miktarları da artan frekans'a bağlı olarak azalmaktadır. Bu durum artan kaplama kalınlığına bağlı olarak yüzeyde Ca, P ve O'ca zengin bir yapı olmasından ve altlık metalden daha düşük sinyaller alınmasından kaynaklanmaktadır. Ağ. 1% GNS katkılı kaplamalarda Ca, P ve O elementlerinin oranları artan gözenek çapları ile birlikte tekrar artış göstermiş ve yine Ca/P oranları 1.67 olan sitokiyometrik orana oldukça yakın bulunmuştur. Ağ. 1.5% GNS katkılı numunelerde ise Ca/P oranı ve Ca, P ve O miktarlarında belirgin bir düşüş görülmüştür. Bunun sebebi olarak kaplamalarda GNS etkisiyle mikrodejarj kanallarının ve gözenek sayılarının artmasına rağmen daha küçük gözeneklerin oluşması gösterilebilir. GNS katkısının artmasına bağlı olarak gözenek çaplarının küçülmesi Ca, P ve O iyonlarının kaplama içerisinde kalması yüzeyde daha az oluşmasına sebep olduğu varsayılmaktadır. Genel olarak; yüzey EDS sonuçları incelendiğinde, ideal Ca:P oranına farklı frekanslar ve farklı GNS katkı oranlarında ulaşılmasına rağmen, bu kaplamalarda kristal yapılı kaplamalar daha ince ve genel olarak amorf yapıya sahip olan kaplamalara göre mekanik özellikleri ve tribolojik performansları açısından tercih edilmelidir. Yüksek frekansa bağlı olarak kaplama kalınlığı ve gözeneklilik, GNS takviyesi ile gözeneklilik oranı ve HA fazının kristalitesi, nHA/GNS hibrit kompozitleri için biyouyumluluk ve mekanik özelliklerini belirler. Bu sebeple bu üç özelliğin birleşimi en iyi kaplamaların seçilmesinde önem taşır.
- Mikrosertlik analizleri incelendiğinde PEO yöntemi ile elde edilen kaplamalarda yüzeylerde ilk olarak gevşek bir tabakanın meydana gelmekte altında ise daha sert ve yoğun bir tabaka meydana gelmektedir. Buna bağlı olarak yüksek frekanslardaki kaplamaların toplam tabaka kalınlığı arttığı için kaplamaların sertliklerinin de artması beklenmektedir. GNS katkısında kaplamaların tabaka kalınlığını arttırmıştır. Ancak GNS katkısının artması ile asıl olarak XRD analizlerinden de doğrulanabileceği gibi rutil TiO₂ fazının oluşum oranını artmıştır. Rutil TiO₂ ise anataz fazından daha sert bir fazdır. Özellikle yüksek frekans ve yüksek GNS takviyesinin bir kombinasyonu sonucu en yüksek yüzey sertlikleri 2000 Hz frekans ve ağ. 1.5%GNS takviyeli HA

kaplamalarda Ti6Al4V alaşımı için 670.3 HV ve Ti6Al7Nb alaşımı için ise 862.4 HV olarak bulunmuştur. GNS takviyesi ile 2000 Hz kaplamalar için Ti6Al4V alaşımında %38.1 ve Ti6Al7Nb alaşımı için ise %47.5 lik bir sertlik artışı elde edilmiştir. Kaplamasız numunelere göre ise sertlikte Ti6Al4V alaşımında % 104.6 ve Ti6Al7Nb alaşımında %176.9'luk bir artış elde edilmiştir. Ti6Al7Nb alaşımı yüzeyinde meydana gelen rutil faz oranı Ti6Al4V alaşımına göre daha fazla meydana gelmiş ve sertlik değerlerindeki bu artışa sebep olmuştur. Mikrosertlik değerleri sonucu PEO kaplama yöntemi ile elde edilen kaplamaların sertlik değerindeki artışa bağlı olarak aşınma ve sürtünmeye karşı daha yüksek direnç göstereceği literatürdeki çalışmalara bakılarak öngörülebilir.

- AFM analizleri incelendiğinde gözenek sayısının artması kaplama yüzeylerinin daha homojen oluşmasını sağlamış ancak pürüzlülüğün düşmesine sebep olmuştur. Kaplamalardaki pürüzlülüğün ve yüzey alanının artmasındaki en önemli etken kaplamaların gözenek çaplarının ve yüksekliklerinin artmasıdır. Ancak yüksek gözenek sayısı ve yüksek gözenek çaplarının birlikte bulunması yüzey pürüzlülüğünün ideal bir kombinasyonunu oluşturmaktadır. Yüzey pürüzlülükleri incelendiğinde GNS katkısız nHA kaplamalarda ve ağ. 1%GNS katkılı nHA kaplamalarda yüzey pürüzlülükleri ve yüzey alanları oldukça yüksek çıkmıştır. Ancak artan frekans ve GNS katkı oranları gözenek çaplarının küçülmesine ve gözenek sayılarının artmasına sebep olmuş ayrıca gözeneklerin daha homojen dağılımına sebep olmuştur. Bu da kaplamaların yüzey pürüzlülüğünün ve yüzey alanlarının azalması ile sonuçlanmıştır. PEO ile elde edilen kaplamalarda yüzey pürüzlülüğü ve geniş yüzey alanı osseointegrasyonu arttırdığı için tercih edilir. Ancak daha önce de belirttiğimiz gibi biyomalzemelerde sadece yüzey pürüzlülüğü değil yüzeylerde oluşan HA fazının yapısı, korozyon özellikleri, gözeneklilik ve yüzeyin mekanik özellikleri ideal kaplamaların seçilmesinde önem taşımaktadır. Elde edilen veriler SEM resimleriyle ve gözeneklilik hesaplamalarıyla paralellik göstermektedir.
- PEO prosesi sonrası kaplanmamış Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb alaşımına kıyasla SBF içerisindeki *in-vitro* korozyon dirençlerinde artış meydana gelmiştir. Ayrıca, SBF çözeltisi içerisinde korozyona karşı en dirençli kaplamalar ağ. 1.5%GNS katkılı kaplamalarda elde edilmiştir. 1500 Hz ağ. 0.5%GNS katkılı Ti6Al7Nb alaşımında da bu değer çok yüksek çıkmıştır. Bunun sebebi olarak bu kaplamanın ağ. 1.5%GNS katkılı kaplamalarla ortak yönü gözenek çaplarının küçük ve gözenek sayısının fazla olmasıdır. Ti6Al7Nb alaşımının korozyon direnci Ti6Al4V alaşımına göre daha yüksektir. GNS frekansın artması korozyon direncini bir miktar arttırsa da GNS katkısı korozyon

direncini belirleyen en önemli etmen olarak bulunmuştur. GNS'ler korozyon sonrası SEM fotoğraflarında yüzeylerde belirgin şekilde görülebilmektedir. GNS'lerin kapattığı yüzeylerde hem gözeneklerin iç kısımlarına korozyon sıvısının sızmasını engellemiş hemde çatlaklar GNS'lerin görülmediği kısımlarda daha fazla yoğunlaşmıştır. Bu bilgiler ışığında GNS katkısının Ti alaşımlarının PEO yöntemi ile kaplanması sonrasında korozyon direncini ve mekanik özellikleri önemli ölçüde geliştirdiği fikrine varılabilir. Bu sonuçlar PEO prosesi kullanılarak yüksek korozyon dirençli, biyouyumlu ve biyoaktif yapıda biyolojik uygulamalarda kullanılabilecek implantlar için değerlendirilebilir.

- Yapay vücut sıvısı içerisinde bekletilen kaplama yüzeylerinde kemik hücrelerine benzer apatit kristalleri oluşumu gözlemlenmiştir. Apatit yapısı öncelikle gözeneklerin iç kısımlarında daha fazla meydana gelmiş ancak birçok kaplamada gözeneksiz kaplanmış bölgelerde apatit kristalleri görülmüştür. Ayrıca PEO prosesi sırasında termal şok neticesinde meydana gelen mikroçatlaklarda da apatit kristalleri görülebilmektedir. Bu bize kaplamanın yüzeyinde amorf halde oluşan HA çekirdeklerinin vücut içi biyolojik uygulamalarda kristal HA formuna dönüşeceğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

- Abbasi, S., Bayati, M. R., Golestani-Fard, F., Rezaei, H. R., Zargar, H. R., Samanipour, F., & Shoaie-Rad, V. (2011). Micro arc oxidized HAp-TiO₂ nanostructured hybrid layers-part I: Effect of voltage and growth time. *Applied Surface Science*. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.01.057>
- Adeleke, S. A., Ramesh, S., Bushroa, A. R., Ching, Y. C., Sopyan, I., Maleque, M. A., ... Sutharsini, U. (2018). The properties of hydroxyapatite ceramic coatings produced by plasma electrolytic oxidation. *Ceramics International*. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.114>
- Aktuğ, S. L., Durdu, S., Yalçın, E., Çavuşoğlu, K., & Usta, M. (2017a). Bioactivity and biocompatibility of hydroxyapatite-based bioceramic coatings on zirconium by plasma electrolytic oxidation. *Materials Science and Engineering C*. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.11.012>
- Aktuğ, S. L., Durdu, S., Yalçın, E., Çavuşoğlu, K., & Usta, M. (2017b). In vitro properties of bioceramic coatings produced on zirconium by plasma electrolytic oxidation. *Surface and Coatings Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.05.069>
- Alshemary, A. Z., Akram, M., Goh, Y. F., Abdul Kadir, M. R., Abdolahi, A., & Hussain, R. (2015). Structural characterization, optical properties and in vitro bioactivity of mesoporous erbium-doped hydroxyapatite. *Journal of Alloys and Compounds*. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.064>
- Aryal, S., Matsunaga, K., & Ching, W. Y. (2015). Ab initio simulation of elastic and mechanical properties of Zn- and Mg-doped hydroxyapatite (HAP). *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2015.03.018>
- Asgar, H., Deen, K. M., Rahman, Z. U., Shah, U. H., Raza, M. A., & Haider, W. (2019). Functionalized graphene oxide coating on Ti6Al4V alloy for improved biocompatibility and corrosion resistance. *Materials Science and Engineering C*, 94(June 2018), 920–928. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.10.046>
- Ashida, M., Chen, P., Doi, H., Tsutsumi, Y., Hanawa, T., & Horita, Z. (2014). Microstructures and mechanical properties of Ti-6Al-7Nb processed by high-pressure torsion. *Procedia Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.10.184>
- ASTM F-67-89. (1992). *Chemical composition of Ti and its alloys*.
- Aver'yanova, I. O., Bogomolov, D. Y., & Poroshin, V. V. (2017). ISO 25178 standard for three-dimensional parametric assessment of surface texture. *Russian Engineering Research*, 37(6), 513–516. <https://doi.org/10.3103/S1068798X17060053>
- Awadallah, A. E., Aboul-Enein, A. A., Kandil, U. F., & Taha, M. R. (2017). Facile and large-scale synthesis of high quality few-layered graphene nano-platelets via methane decomposition over unsupported iron family catalysts. *Materials Chemistry and Physics*. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.01.007>
- Aykul, A. (2013). *Hidroksiapatit ve Yarı Kararlı Zirkonya Kompozitlerine İtriyum Florür (YF3) İlavesinin İÇyapı ve Mekanik Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Badea, M., Braic, M., Kiss, A., Moga, M., Pozna, E., Pana, I., & Vladescu, A. (2016). Influence of Ag content on the antibacterial properties of SiC doped hydroxyapatite coatings. *Ceramics International*. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.143>
- Bakhsheshi-Rad, H. R., Hamzah, E., Daroonparvar, M., Yajid, M. A. M., Kasiri-Asgarani, M., Abdul-Kadir, M. R., & Medraj, M. (2014). In-vitro degradation behavior of Mg alloy coated by fluorine doped hydroxyapatite and calcium deficient hydroxyapatite. *Oral Oncology*. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(14\)63378-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63378-1)
- Bartkowiak, A., Suchanek, K., Menaszek, E., Szaraniec, B., Lekki, J., Perzanowski, M., & Marszałek, M. (2018). Biological effect of hydrothermally synthesized silica nanoparticles within crystalline hydroxyapatite coatings for titanium implants. *Materials Science and Engineering C*. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.06.043>

- Bayrak, Ö. (2013). *Plazma Oksitleme İşleminin Ti6Al7Nb Ve Ti45Nb Alaşımalarının Tribolojik, Elektrokimyasal Ve Biyouyumluluk Özelliklerine Etkisi*. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Bellucci, D., Sola, A., Anesi, A., Salvatori, R., Chiarini, L., & Cannillo, V. (2015). Bioactive glass/hydroxyapatite composites: Mechanical properties and biological evaluation. *Materials Science and Engineering C*. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.02.041>
- Berzina-Cimdina, L., & Borodajenko, N. (2012). Research of Calcium Phosphates Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*, (2012), 2020. <https://doi.org/10.5772/36942>
- Billotte, W. G. (2002). Ceramic biomaterials. In *Biomaterials: Principles and Applications*. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.122-124.345>
- Bohner, M., & Lemaître, J. (2009). Can bioactivity be tested in vitro with SBF solution? *Biomaterials*. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.01.008>
- Brunette, D.M., Tengvall, P., Textor, M., Thomsen, P. (eds. . (2000). Titanium in Medicine, Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medical Applications. *Springer- Verlag: Heidelberg and Berlin*. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-56486-4>
- Brunette, D. M., Tengvall, P., Textor, M., & Thomsen, P. (2001). Titanium in Medicine: Material Science, Surface Science, Engineering ... - Google Books. In *Springer- Verlag: Heidelberg and Berlin*. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-56486-4>
- Byrappa, K., & Masahiro, Y. (2001a). *Handbook of Hydrothermal Technology, A Technology for Crystal Growth and Materials Processing*.
- Byrappa, K., & Yoshimura, M. (2001b). History of Hydrothermal Technology. In K. Byrappa & M. Yoshimura (Eds.), *Handbook of Hydrothermal Technology*. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-20354-0>
- Çelik, Ö. (2010). *Paslanmaz Çeliklere Uygulanan Düşük Sıcaklık Nitritleme İşleminin Mekanik Ve Korozyon Özelliklerine Etkisi*. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Chandler, H. (1999). Hardness Testing. In *ASM International* (Second Edi, Vol. 2). <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Cheng, X., & Roscoe, S. G. (2005). Corrosion behavior of titanium in the presence of calcium phosphate and serum proteins. *Biomaterials*. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.05.047>
- Cheng, Y. L., Wu, X. Q., Xue, Z. G., Matykina, E., Skeldon, P., & Thompson, G. E. (2013). Microstructure, corrosion and wear performance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on Ti-6Al-4V alloy in silicate-hexametaphosphate electrolyte. *Surface and Coatings Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.12.003>
- Chlebus, E., Kuźnicka, B., Kurzynowski, T., & Dyała, B. (2011). Microstructure and mechanical behaviour of Ti-6Al-7Nb alloy produced by selective laser melting. *Materials Characterization*. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2011.03.006>
- Cömert, I. (2005). *Biyomalzemelerin Gelişimine Toz Metalurjisinin Etkisi*. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Davis, J. (2003). Handbook of Materials for Medical Devices. *ASM International*. <https://doi.org/10.1361/hmmd2003p001>
- De Vasconcellos, L. M. R., Oliveira Leite, D. De, Nascimento, F. O., De Vasconcellos, L. G. O., Alencastro Graça, M. L. De, Carvalho, Y. R., & Cairo, C. A. A. (2010). Porous titanium for biomedical applications: An experimental study on rabbits. *Medicina Oral, Patologia Oral y Cirugia Bucal*, 15(2). <https://doi.org/10.4317/medoral.15.e407>
- Dee, K. C., Puleo, D. A., & Bizios, R. (2002). An Introduction to Tissue-Biomaterial Interactions Protein-Surface Interactions. *Blood Cells*. <https://doi.org/10.1002/0471270598>
- Demirtaş, A. (2012). *İnce TiO2 ve Ag/TiO2 Filmlerin Sol-Jel Yöntemi İle CoCrMo Alaşımının Yüzeyine Kaplanması*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Dubnika, A., & Zalite, V. (2014). Preparation and characterization of porous Ag doped hydroxyapatite

- bioceramic scaffolds. *Ceramics International*. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.02.088>
- Ducheyne, P., & Qiu, Q. (1999). Bioactive ceramics: The effect of surface reactivity on bone formation and bone cell function. *Biomaterials*. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(99\)00181-7](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(99)00181-7)
- Durdu, S. (2014). *Plazma Elektrolitik Oksidasyon Yöntemiyle Ti6Al4V Alaşımı Yüzeyine Hidroksiapatit Bazlı Biyoseramik Fazların Kaplanması Ve Karakterizasyonu*. Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Durdu, S., Deniz, Ö. F., Kutbay, I., & Usta, M. (2013). Characterization and formation of hydroxyapatite on Ti6Al4V coated by plasma electrolytic oxidation. *Journal of Alloys and Compounds*. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.11.024>
- Durdu, S., & Usta, M. (2014). The tribological properties of bioceramic coatings produced on Ti6Al4V alloy by plasma electrolytic oxidation. *Ceramics International*. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.09.062>
- Dzhurinskiy, D., Gao, Y., Yeung, W. K., Strumban, E., Leshchinsky, V., Chu, P. J., ... Maev, R. G. (2015). Characterization and corrosion evaluation of TiO₂:n-HA coatings on titanium alloy formed by plasma electrolytic oxidation. *Surface and Coatings Technology*, 269(1), 258–265. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.01.022>
- Ece, Ö. (2012). *Hydrothermal Synthesis And Structural Characterization Of Open- Framework Metal Phosphates Templated With Organic Diamines*. Yüksek Lisans Tezi, İzmir Teknoloji Enstitüsü, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Edwin, N., Saranya, S., & Wilson, P. (2019). Strontium incorporated hydroxyapatite/hydrothermally reduced graphene oxide nanocomposite as a cytocompatible material. *Ceramics International*. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.002>
- Enderle, J. D., & Bronzino, J. D. (2011). Introduction to Biomedical Engineering. In *Introduction to Biomedical Engineering*. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-19716-7>
- Faghihi-Sani, M. A., Arbabi, A., & Mehdinezhad-Roshan, A. (2013). Crystallization of hydroxyapatite during hydrothermal treatment on amorphous calcium phosphate layer coated by PEO technique. *Ceramics International*. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.08.026>
- Fan, Z., Wang, J., Wang, Z., Ran, H., Li, Y., Niu, L., ... Yang, S. (2014). One-pot synthesis of graphene/hydroxyapatite nanorod composite for tissue engineering. *Carbon*. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.09.016>
- Farrokhi-Rad, M. (2018). Effect of morphology on the electrophoretic deposition of hydroxyapatite nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.101>
- Fazel, M., Salimijazi, H. R., Shamanian, M., Apachitei, I., & Zadpoor, A. A. (2019). Influence of hydrothermal treatment on the surface characteristics and electrochemical behavior of Ti-6Al-4V bio-functionalized through plasma electrolytic oxidation. *Surface and Coatings Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.05.088>
- Feng, G., Cheng, X., Xie, D., Wang, K., & Zhang, B. (2016). Fabrication and characterization of nano prism-like hydroxyapatite coating on porous titanium substrate by combined biomimetic-hydrothermal method. *Materials Letters*, 163, 134–137. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.10.063>
- Gao, F., Xu, C., Hu, H., Wang, Q., Gao, Y., Chen, H., ... Eder, D. (2015). Biomimetic synthesis and characterization of hydroxyapatite/graphene oxide hybrid coating on Mg alloy with enhanced corrosion resistance. *Materials Letters*. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.09.088>
- Gao, Y., Yerokhin, A., & Matthews, A. (2015). Deposition and evaluation of duplex hydroxyapatite and plasma electrolytic oxidation coatings on magnesium. *Surface and Coatings Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.01.030>
- Geng, Z., Wang, R., Zhuo, X., Li, Z., Huang, Y., Ma, L., ... Yang, X. (2017). Incorporation of silver and strontium in hydroxyapatite coating on titanium surface for enhanced antibacterial and biological properties. *Materials Science and Engineering C*. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.10.079>
- Gopi, D., Shinyjoy, E., Sekar, M., Surendiran, M., Kavitha, L., & Sampath Kumar, T. S. (2013). Development of carbon nanotubes reinforced hydroxyapatite composite coatings on titanium by electrodeposition

- method. *Corrosion Science*. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.04.021>
- Gopi, D., Shinyjoy, E., Karthika, A., Nithiya, S., Rajeswari, D., L. K. and T. T. (2015). Single walled carbon nanotubes reinforced mineralized hydroxyapatite 1 composite coatings on titanium for improved biocompatible implant applications. *RSC Advances*. <https://doi.org/10.1039/c5ra04382d>
- Graves, G. A., Hentrich, R. L., Stein, H. G., & Bajpai, P. K. (1971). Resorbable ceramic implants. *Journal of Biomedical Materials Research*. <https://doi.org/10.1002/jbm.820050610>
- Gümüşderelioglu, M. (2002). Biyomalzemeler. *Bilim ve Teknik Dergisi TÜBİTAK, Temmuz Say, 2–4*.
- Hamann, S. D. (1981). Properties of electrolyte solutions at high pressures and temperatures. *Physics and Chemistry of the Earth, 13–14*, 89–111. [https://doi.org/10.1016/0079-1946\(81\)90007-0](https://doi.org/10.1016/0079-1946(81)90007-0)
- Han, Y., & Xu, K. (2004). Photoexcited formation of bone apatite-like coatings on micro-arc oxidized titanium. *Journal of Biomedical Materials Research - Part A*, 71(4), 608–614. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.30177>
- Hanaor, D. A. H., & Sorrell, C. C. (2011). Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>
- Hansen, D. C. (2008). Metal Corrosion in the Human Body: The Ultimate Bio-Corrosion Scenario. *Electrochemical Society Interface*.
- Helsen, J. A., Breme H. J. (1998). *Metals as biomaterials* (H. B. JA Helsen, Ed.). Chishester: Wiley.
- Hench, L. L. (2013). An Introduction to Bioceramics. In L. L. Hench (Ed.), *An Introduction to Bioceramics* (Second Edi). <https://doi.org/10.1142/p884>
- Hench, L. L., & Wilson, J. (1984). Surface-active biomaterials. *Science*. <https://doi.org/10.1126/science.6093253>
- Hsu, H. C., Wu, S. C., Hsu, S. K., Hsu, C. W., & Ho, W. F. (2019). Bone-like nano-hydroxyapatite coating on low-modulus Ti–5Nb–5Mo alloy using hydrothermal and post-heat treatments. *Thin Solid Films*. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.137463>
- Huang, Y., Zhang, H., Qiao, H., Nian, X., Zhang, X., Wang, W., ... Pang, X. (2015). Anticorrosive effects and in vitro cytocompatibility of calcium silicate/zinc-doped hydroxyapatite composite coatings on titanium. *Applied Surface Science*. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.10.034>
- Hulbert, S.F., Bokros, J.C., Hench, L.L., W. J. and H. G. (1987). *Ceramics in Clinical Applications Past, Present and Future*. New York: Elsevier Inc.
- Hwang, I. J., Choe, H. C., & Brantley, W. A. (2017). Electrochemical characteristics of Ti-6Al-4V after plasma electrolytic oxidation in solutions containing Ca, P, and Zn ions. *Surface and Coatings Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.11.092>
- ISO-F2129. (2017). *Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements to Determine the Corrosion Susceptibility of Small Implant F2129-08*. Copyright. <https://doi.org/doi:10.1520/F2129-08.Copyright>.
- ISO/FDIS 23317. (2007). *ISO/FDIS 23317, Implants for surgery — In vitro evaluation for apatite-forming ability of implant materials*.
- Janković, A., Eraković, S., Mitrić, M., Matić, I. Z., Juranić, Z. D., Tsui, G. C. P., ... Park, S. J. (2015a). Bioactive hydroxyapatite/graphene composite coating and its corrosion stability in simulated body fluid. *Journal of Alloys and Compounds*, 624, 148–157. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.078>
- Janković, A., Eraković, S., Vukašinović-Sekulić, M., Mišković-Stanković, V., Park, S. J., & Rhee, K. Y. (2015b). Graphene-based antibacterial composite coatings electrodeposited on titanium for biomedical applications. *Progress in Organic Coatings*, 83, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.01.019>
- Jing, W., Zhang, M., Jin, L., Zhao, J., Gao, Q., Ren, M., & Fan, Q. (2015). Assessment of osteoinduction using a porous hydroxyapatite coating prepared by micro-arc oxidation on a new titanium alloy. *International Journal of Surgery*. <https://doi.org/10.1016/j.ijisu.2015.08.030>
- Jouanny, I., Labdi, S., Aubert, P., Buscema, C., Maciejak, O., Berger, M. H., ... Jeandin, M. (2010). Structural and mechanical properties of titanium oxide thin films for biomedical application. *Thin Solid Films*. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.09.046>

- Byrappa, K. (1992). *Hydrothermal Growth of Crystals* (K. Byrappa, Ed.). Oxford: Pergamon Press.
- Kamalak, H., Canbay, C. A., Yiğit, O., & Altin, S. (2018). Physico-mechanical and thermal characteristics of commercially available and newly developed dental flowable composites. *Journal of Molecular Structure*. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.11.072>
- Kang, Z., Zhang, J., & Niu, L. (2018). A one-step hydrothermal process to fabricate superhydrophobic hydroxyapatite coatings and determination of their properties. *Surface and Coatings Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.11.007>
- Kaseem, M., & Choe, H.-C. (2019a). Electrochemical and bioactive characteristics of the porous surface formed on Ti-xNb alloys via plasma electrolytic oxidation. *Surface and Coatings Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125027>
- Kaseem, M., & Choe, H.-C. (2019b). Triggering the hydroxyapatite deposition on the surface of PEO-coated Ti-6Al-4V alloy via the dual incorporation of Zn and Mg ions. *Journal of Alloys and Compounds*. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153038>
- Kazek-Kesik, A., Dercz, G., Kalemba, I., Michalska, J., Piotrowski, J., & Simka, W. (2014a). Surface treatment of a Ti6Al7Nb alloy by plasma electrolytic oxidation in a TCP suspension. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 14(4), 671–681. <https://doi.org/10.1016/j.acme.2013.10.008>
- Kazek-Kesik, A., Dercz, G., Kalemba, I., Suchanek, K., Kukharenko, A. I., Korotin, D. M., ... Simka, W. (2014b). Surface characterisation of Ti-15Mo alloy modified by a PEO process in various suspensions. *Materials Science and Engineering C*. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.03.008>
- Kazek-Kesik, Alicja, Krok-Borkowicz, M., Jakóbk-Kolon, A., Pamuła, E., & Simka, W. (2015). Biofunctionalization of Ti-13Nb-13Zr alloy surface by plasma electrolytic oxidation. Part II. *Surface and Coatings Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.06.035>
- Keskin, A. O. (2000). *Hidroksiapatit Seramiklerin Mekanik Özelliklerinin Zirkonya İlavesi ile Geliştirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kim, H. M., Miyaji, F., Kokubo, T., & Nakamura, T. (1996). Preparation of bioactive Ti and its alloys via simple chemical surface treatment. *Journal of Biomedical Materials Research*. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4636\(199611\)32:3<409::AID-JBM14>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4636(199611)32:3<409::AID-JBM14>3.0.CO;2-B)
- Kim, M. S., Ryu, J. J., & Sung, Y. M. (2007). One-step approach for nano-crystalline hydroxyapatite coating on titanium via micro-arc oxidation. *Electrochemistry Communications*. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.04.023>
- Koizhaiganova, M., Yaşa, I., & Gülümser, G. (2015). Assessment of antibacterial activity of lining leather treated with silver doped hydroxyapatite. *International Biodeterioration and Biodegradation*. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.09.017>
- Kokubo, T., & Takadama, H. (2006). How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? *Biomaterials*. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.01.017>
- Kosma, V., Tsoufis, T., Koliou, T., Kazantzis, A., Beltsios, K., De Hosson, J. T. M., & Gournis, D. (2013). Fibrous hydroxyapatite-carbon nanotube composites by chemical vapor deposition: In situ fabrication, structural and morphological characterization. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2012.11.026>
- Krasicka-Cydzik, E. (2004). Gel-like layer development during formation of thin anodic films on titanium in phosphoric acid solutions. *Corrosion Science*. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.01.012>
- Kulanthaivel, S., Mishra, U., Agarwal, T., Giri, S., Pal, K., Pramanik, K., & Banerjee, I. (2015). Improving the osteogenic and angiogenic properties of synthetic hydroxyapatite by dual doping of bivalent cobalt and magnesium ion. *Ceramics International*. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.05.090>
- Kulanthaivel, S., Roy, B., Agarwal, T., Giri, S., Pramanik, K., Pal, K., ... Banerjee, I. (2016). Cobalt doped proangiogenic hydroxyapatite for bone tissue engineering application. *Materials Science and Engineering C*. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.08.052>
- Kumari, R., Blawert, C., & Majumdar, J. D. (2016). Microstructures and Properties of Plasma Electrolytic Oxidized Ti Alloy (Ti-6Al-4V) for Bio-implant Application. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 47(2), 788–800. <https://doi.org/10.1007/s11661-015-3256-y>

- Kim, K-H., Kwon, T., Kim, S-Y., Kang, I., Kim, S., Yang Y., J. L. O. (2006). Preparation And Characterization Of Anodized Titanium Surfaces And Their Effect On Osteoblast Responses. *Journal of Oral Implantology*, 32(2), 8–13.
- Laudise, R. A., Bridenbaugh, P. M., & Iradi, T. (1994). Pressure balance under hydrothermal conditions. *Journal of Crystal Growth*, 140(1–2), 51–56. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(94\)90495-2](https://doi.org/10.1016/0022-0248(94)90495-2)
- Lederer, S., Sankaran, S., Smith, T., & Fürbeth, W. (2019). Formation of bioactive hydroxyapatite-containing titania coatings on CP-Ti 4+ alloy generated by plasma electrolytic oxidation. *Surface and Coatings Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.02.030>
- Lee, J. H., Shin, Y. C., Lee, S. M., Jin, O. S., Kang, S. H., Hong, S. W., ... Han, D. W. (2015). Enhanced Osteogenesis by Reduced Graphene Oxide/Hydroxyapatite Nanocomposites. *Scientific Reports*, 5(December), 1–13. <https://doi.org/10.1038/srep18833>
- Leng, Y. X., Huang, N., Yang, P., Chen, J. Y., Sun, H., Wang, J., ... Chu, P. K. (2002). Structure and properties of biomedical TiO₂ films synthesized by dual plasma deposition. *Surface and Coatings Technology*. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00092-0](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00092-0)
- Li, H., Khor, K. A., & Cheang, P. (2002). Properties of heat-treated calcium phosphate coatings deposited by high-velocity oxy-fuel (HVOF) spray. *Biomaterials*. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(01\)00326-X](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(01)00326-X)
- Li, M., Liu, Q., Jia, Z., Xu, X., Cheng, Y., Zheng, Y., ... Wei, S. (2014). Graphene oxide/hydroxyapatite composite coatings fabricated by electrophoretic nanotechnology for biological applications. *Carbon*. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.09.080>
- Li, M., Liu, Q., Jia, Z., Xu, X., Shi, Y., Cheng, Y., ... Wei, S. (2013). Electrophoretic deposition and electrochemical behavior of novel graphene oxide-hyaluronic acid-hydroxyapatite nanocomposite coatings. *Applied Surface Science*. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.08.012>
- Lian, P., Zhu, X., Liang, S., Li, Z., Yang, W., & Wang, H. (2010). Large reversible capacity of high quality graphene sheets as an anode material for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.02.025>
- Lim, S. G., & Choe, H. C. (2019). Bioactive apatite formation on PEO-treated Ti-6Al-4V alloy after 3rd anodic titanium oxidation. *Applied Surface Science*. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.04.096>
- Lin, C. M., & Yen, S. K. (2006). Biomimetic growth of apatite on electrolytic TiO₂ coatings in simulated body fluid. *Materials Science and Engineering C*. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2005.06.048>
- Lin, C. W., Ju, C. P., & Chern Lin, J. H. (2005). A comparison of the fatigue behavior of cast Ti-7.5Mo with c.p. titanium, Ti-6Al-4V and Ti-13Nb-13Zr alloys. *Biomaterials*. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.09.007>
- Liu, F., Song, Y., Wang, F., Shimizu, T., Igarashi, K., & Zhao, L. (2005). Formation characterization of hydroxyapatite on titanium by microarc oxidation and hydrothermal treatment. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. <https://doi.org/10.1263/jbb.100.100>
- Liu, S., Li, B., Liang, C., Wang, H., & Qiao, Z. (2016). Formation mechanism and adhesive strength of a hydroxyapatite/TiO₂ composite coating on a titanium surface prepared by micro-arc oxidation. *Applied Surface Science*. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.086>
- Liu, W., Blawert, C., Zheludkevich, M. L., Lin, Y., Talha, M., Shi, Y., & Chen, L. (2019). Effects of graphene nanosheets on the ceramic coatings formed on Ti6Al4V alloy drill pipe by plasma electrolytic oxidation. *Journal of Alloys and Compounds*. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.060>
- Liu, W., Liu, S., & Wang, L. (2019). Surface Modification of Biomedical Titanium Alloy: Micromorphology, Microstructure Evolution and Biomedical Applications. *Coatings*, 9(4), 249. <https://doi.org/10.3390/coatings9040249>
- Liu, X., Chu, P. K., & Ding, C. (2004). Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Materials Science and Engineering R: Reports*. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2004.11.001>
- Liu, Y., Dang, Z., Wang, Y., Huang, J., & Li, H. (2014). Hydroxyapatite/graphene-nanosheet composite coatings deposited by vacuum cold spraying for biomedical applications: Inherited nanostructures and enhanced properties. *Carbon*. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.09.088>

- Liu, Y., Huang, J., Niinomi, M., & Li, H. (2016). Inhibited grain growth in hydroxyapatite-graphene nanocomposites during high temperature treatment and their enhanced mechanical properties. *Ceramics International*. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.04.038>
- Lobachev, A. N. (Ed. . (1973). *Crystallization Processes under Hydrothermal Conditions* (A. N. Lobachev, Ed.). <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-1-4684-7523-4>
- Long, M., & Rack, H. J. (1998). Titanium alloys in total joint replacement - A materials science perspective. *Biomaterials*. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(97\)00146-4](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(97)00146-4)
- Lu, X., Zhang, H., Guo, Y., Wang, Y., Ge, X., Leng, Y., & Watari, F. (2011). Hexagonal hydroxyapatite formation on TiO₂ nanotubes under urea modulation. *CrystEngComm*. <https://doi.org/10.1039/c0ce00971g>
- Lugovskoy, A., & Lugovskoy, S. (2014). Production of hydroxyapatite layers on the plasma electrolytically oxidized surface of titanium alloys. *Materials Science and Engineering C*. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.07.030>
- Lugovskoy, S., Weiss, D., Tsadok, U., & Lugovskoy, A. (2016). Morphology and antimicrobial properties of hydroxyapatite–titanium oxide layers on the surface of Ti–6Al–4V alloy. *Surface and Coatings Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.11.050>
- Marrese, M., Guarino, V., & Ambrosio, L. (2017). Atomic Force Microscopy: A Powerful Tool to Address Scaffold Design in Tissue Engineering. *Journal of Functional Biomaterials*, 8(1), 7. <https://doi.org/10.3390/jfb8010007>
- Matykina, E., Arrabal, R., Mingo, B., Mohedano, M., Pardo, A., & Merino, M. C. (2016). In vitro corrosion performance of PEO coated Ti and Ti6Al4V used for dental and orthopaedic implants. *Surface and Coatings Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.08.018>
- Mishra, V. K., Bhattacharjee, B. N., Parkash, O., Kumar, D., & Rai, S. B. (2014). Mg-doped hydroxyapatite nanoplates for biomedical applications: A surfactant assisted microwave synthesis and spectroscopic investigations. *Journal of Alloys and Compounds*. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.06.082>
- Mohan, L., Durgalakshmi, D., Geetha, M., Sankara Narayanan, T. S. N., & Asokamani, R. (2012). Electrophoretic deposition of nanocomposite (HAp + TiO₂) on titanium alloy for biomedical applications. *Ceramics International*. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.12.056>
- Montazeri, M., Dehghanian, C., Shokouhfar, M., & Baradaran, A. (2011). Investigation of the voltage and time effects on the formation of hydroxyapatite-containing titania prepared by plasma electrolytic oxidation on Ti-6Al-4V alloy and its corrosion behavior. *Applied Surface Science*. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.03.103>
- Moon, S., & Jeong, Y. (2009). Generation mechanism of microdischarges during plasma electrolytic oxidation of Al in aqueous solutions. *Corrosion Science*. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.10.039>
- Morey, G. W., & Niggli, P. (1913). The hydrothermal formation of silicates, A review. *Journal of the American Chemical Society*, 35(9), 1086–1130. <https://doi.org/10.1021/ja02198a600>
- Muhaffel, F. (2010). *Mikro Ark Oksidasyon Yöntemiyle Titanyum Esaslı İmplantların Yüzey Özelliklerinin Geliştirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Murphy, W., Black, J., & Hastings, G. (2016). Handbook of biomaterial properties, second edition. In *Handbook of Biomaterial Properties, Second Edition*. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-3305-1>
- Murugan, A. V., Muraliganth, T., & Manthiram, A. (2009). Rapid, facile microwave-solvothermal synthesis of graphene nanosheets and their polyaniline nanocomposites for energy storage. *Chemistry of Materials*. <https://doi.org/10.1021/cm902413c>
- Narayanan, R., Seshadri, S. K., Kwon, T. Y., & Kim, K. H. (2008). Calcium phosphate-based coatings on titanium and its alloys. *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.30932>
- Neelgund, G. M., Oki, A., & Luo, Z. (2013). In situ deposition of hydroxyapatite on graphene nanosheets. *Materials Research Bulletin*. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.08.077>
- Niinomi, M. (2002). Recent metallic materials for biomedical applications. *Metallurgical and Materials Transactions A*. <https://doi.org/10.1007/s11661-002-0109-2>

- Niinomi, M. (2008). Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2007.07.001>
- Nosrati, H., Mamooory, R. S., Dabir, F., Perez, M. C., Rodriguez, M. A., Svend Le, D. Q., & Büniger, C. E. (2019a). In situ synthesis of three dimensional graphene-hydroxyapatite nano powders via hydrothermal process. *Materials Chemistry and Physics*. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.10.023>
- Nosrati, H., Mamooory, R. S., Dabir, F., Svend Le, D. Q., Büniger, C. E., Perez, M. C., & Rodriguez, M. A. (2019b). Effects of hydrothermal pressure on in situ synthesis of 3D graphene- hydroxyapatite nano structured powders. *Ceramics International*. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.059>
- Nosrati, H., Mamooory, R. S., Le, D. Q. S., & Büniger, C. E. (2019c). Preparation of reduced graphene oxide/hydroxyapatite nanocomposite and evaluation of graphene sheets/hydroxyapatite interface. *Diamond and Related Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.107561>
- Nouri-Felekori, M., Khakbiz, M., & Nezafati, N. (2019). Synthesis and characterization of Mg, Zn and Sr-incorporated hydroxyapatite whiskers by hydrothermal method. *Materials Letters*. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.01.147>
- Oh, S. H., Finões, R. R., Daraio, C., Chen, L. H., & Jin, S. (2005). Growth of nano-scale hydroxyapatite using chemically treated titanium oxide nanotubes. *Biomaterials*. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.01.048>
- Olteanu, D., Filip, A., Socaci, C., Biris, A. R., Filip, X., Coros, M., ... Pruneanu, S. (2015). Cytotoxicity assessment of graphene-based nanomaterials on human dental follicle stem cells. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2015.10.023>
- Oshida, Y. (2012). Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials: Second Edition. In *Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials: Second Edition*. <https://doi.org/10.1016/C2011-0-07805-5>
- Oztuna, V., Yilmaz, A., Yilmaz, C., Eskandari, M. M., Ayan, I., Milcan, A., & Kuyurtar, F. (2005). The use of N-butyl-2-cyanoacrylate (Histoacryl) in primary tendon repair: a biomechanical study with sheep flexor tendons. *Acta Orthopaedica et Traumatologica Turcica*.
- Park, M. G., & Choe, H. C. (2019). Corrosion behaviors of bioactive element coatings on PEO-treated Ti-6Al-4V alloys. *Surface and Coatings Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.07.093>
- Park, S.-Y., Jo, C.-I., Choe, H.-C., & Brantley, W. A. (2016). Reprint of “Hydroxyapatite deposition on micropore-formed Ti-Ta-Nb alloys by plasma electrolytic oxidation for dental applications.” *Surface and Coatings Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.11.011>
- Parsapour, A., Khorasani, S. N., & Fathi, M. H. (2013). Corrosion behavior and biocompatibility of hydroxyapatite coating on H₂SO₄ passivated 316L SS for human body implant. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 26(4), 409–415. <https://doi.org/10.1007/s40195-012-0212-3>
- Pasinli, A., & Aksoy, R. S. (2010). Yapay Kemik Uygulamaları İçin Hidroksiapatit. *BiyoTeknoloji Elektronik Dergisi*, 1(1), 41–51.
- Pereira, B. L., Beilner, G., Lepienski, C. M., Szameitat, E. S., Chee, B. S., Kuromoto, N. K., ... Nugent, M. J. D. (2020). Oxide coating containing apatite formed on Ti-25Nb-25Ta alloy treated by Two-Step Plasma Electrolytic Oxidation. *Surface and Coatings Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125224>
- Peters, M., & Leyens, C. (2003). Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications. In *Titanium and Titanium Alloys Fundamentals and Applications*. <https://doi.org/10.1002/3527602119>
- Prabhu, S. M., Elanchezhian, S. S., Lee, G., Khan, A., & Meenakshi, S. (2016). Assembly of nano-sized hydroxyapatite onto graphene oxide sheets via in-situ fabrication method and its prospective application for defluoridation studies. *Chemical Engineering Journal*, 300, 334–342. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.111>
- Qaid, T. H., Ramesh, S., Yusof, F., Basirun, W. J., Ching, Y. C., Chandran, H., & Krishnasamy, S. (2019). Micro-arc oxidation of bioceramic coatings containing eggshell-derived hydroxyapatite on titanium substrate. *Ceramics International*. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.052>
- Qiao, L. P., Lou, J., Zhang, S. F., Qu, B., Chang, W. H., & Zhang, R. F. (2016). The entrance mechanism of

- calcium and phosphorus elements into micro arc oxidation coatings developed on Ti6Al4V alloy. *Surface and Coatings Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.11.041>
- Querido, W., Rossi, A. L., & Farina, M. (2016). The effects of strontium on bone mineral: A review on current knowledge and microanalytical approaches. *Micron*. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2015.10.006>
- Rabenau, A. (1985). *The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry*. <https://doi.org/10.1002/anie.198510261>
- Radha, G., Venkatesan, B., Vellaichamy, E., & Balakumar, S. (2018). Structural, Mechanical and Biological Insights on Reduced Graphene Nanosheets Reinforced Sonochemically Processed Nano-Hydroxyapatite Ceramics. *Ceramics International*. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.021>
- Radovanović, Ž., Jokić, B., Veljović, D., Dimitrijević, S., Kojić, V., Petrović, R., & Janačković, D. (2014). Antimicrobial activity and biocompatibility of Ag + - and Cu 2+ -doped biphasic hydroxyapatite/ α -tricalcium phosphate obtained from hydrothermally synthesized Ag + - and Cu 2+ -doped hydroxyapatite. *Applied Surface Science*. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.066>
- Rajesh, A., Mangamma, G., Sairam, T. N., Subramanian, S., Kalavathi, S., Kamruddin, M., & Dash, S. (2017). Physicochemical properties of nanocomposite: Hydroxyapatite in reduced graphene oxide. *Materials Science and Engineering C*. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.02.044>
- Rakoch, A. G., Khokhlov, V. V., Bautin, V. A., Lebedeva, N. A., Magurova, Y. V., & Bardin, I. V. (2006). Model concepts on the mechanism of microarc oxidation of metal materials and the control over this process. *Protection of Metals*, 42(2), 158–169. <https://doi.org/10.1134/S003317320602010X>
- Ramadas, M., Bharath, G., Ponpandian, N., & Ballamurugan, A. M. (2017). Investigation on biophysical properties of Hydroxyapatite/Graphene oxide (HAp/GO) based binary nanocomposite for biomedical applications. *Materials Chemistry and Physics*. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.07.001>
- Ratner, B. D., Hoffman, A. S., Schoen, F. J., & Lemons, J. E. (2013). Biomaterials Science: An Introduction to Materials: Third Edition. In *Biomaterials Science: An Introduction to Materials: Third Edition*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-087780-8.00148-0>
- Ren, J., Zhao, D., Qi, F., Liu, W., & Chen, Y. (2020). Heat and hydrothermal treatments on the microstructure evolution and mechanical properties of plasma sprayed hydroxyapatite coatings reinforced with graphene nanoplatelets. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2019.103418>
- Roy, R. (1994). *Acceleration the Kinetics of Low-Temperature Inorganic Syntheses* (J. Solid S).
- Ryu, J. J., & Shrotriya, P. (2013). Influence of roughness on surface instability of medical grade cobalt-chromium alloy (CoCrMo) during contact corrosion-fatigue. *Applied Surface Science*. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.02.076>
- Shanmugam, S., & Gopal, B. (2014). Copper substituted hydroxyapatite and fluorapatite: Synthesis, characterization and antimicrobial properties. *Ceramics International*. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.07.086>
- Shao, L., Chang, X., Zhang, Y., Huang, Y., Yao, Y., & Guo, Z. (2013). Graphene oxide cross-linked chitosan nanocomposite membrane. *Applied Surface Science*. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.04.112>
- Shi, X. ling, Wang, Q. liang, Wang, F. shun, & Ge, S. rong. (2009). Effects of electrolytic concentration on properties of micro-arc film on Ti6Al4V alloy. *Mining Science and Technology*. [https://doi.org/10.1016/S1674-5264\(09\)60042-9](https://doi.org/10.1016/S1674-5264(09)60042-9)
- Shokouhfar, M., Dehghanian, C., Montazeri, M., & Baradaran, A. (2012). Preparation of ceramic coating on Ti substrate by plasma electrolytic oxidation in different electrolytes and evaluation of its corrosion resistance: Part II. *Applied Surface Science*. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.10.064>
- Silva, F. R. O., De Lima, N. B., Bressiani, A. H. A., Courrol, L. C., & Gomes, L. (2015). Synthesis, characterization and luminescence properties of Eu³⁺-doped hydroxyapatite nanocrystal and the thermal treatment effects. *Optical Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.07.006>
- Singh Yadav, B., Kumar Sahu, R., Kumar Pramanick, A., Mishra, T., Alam, A., Bharti, M., ... Nayar, S. (2019a). Collagen functionalized graphene sheets decorated with in situ synthesized nano

- hydroxyapatite electrospun into fibers. *Materials Today Communications*. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2018.11.005>
- Singh Yadav, B., Kumar Sahu, R., Kumar Pramanick, A., Mishra, T., Alam, A., Bharti, M., ... Nayar, S. (2019b). Collagen functionalized graphene sheets decorated with in situ synthesized nano hydroxyapatite electrospun into fibers. *Materials Today Communications*, *18*, 167–175. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2018.11.005>
- Sivaperumal, V. R., Mani, R., Nachiappan, M. S., & Arumugam, K. (2017). Direct hydrothermal synthesis of hydroxyapatite/alumina nanocomposite. *Materials Characterization*. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.11.016>
- Song, H. J., Kim, M. G., Moon, W. J., & Park, Y. J. (2011). Formation of hydroxyapatite nanorods and anatase TiO₂ on CaTiO₃ powder using hydrothermal treatment. *Materials Science and Engineering C*. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2010.11.024>
- Song, W. H., Jun, Y. K., Han, Y., & Hong, S. H. (2004). Biomimetic apatite coatings on micro-arc oxidized titania. *Biomaterials*. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.09.103>
- Song, W. H., Ryu, H. S., & Hong, S. H. (2005). Apatite induction on Ca-containing titania formed by micro-arc oxidation. *Journal of the American Ceramic Society*, *88*(9), 2642–2644. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00476.x>
- Songur, F., Dikici, B., Niinomi, M., & Arslan, E. (2019). The plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings to enhance in-vitro corrosion resistance of Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr alloys: The combined effect of duty cycle and the deposition frequency. *Surface and Coatings Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.06.025>
- Sowa, M., Piotrowska, M., Widziółek, M., Dercz, G., Tylko, G., Gorewoda, T., ... Simka, W. (2015). Bioactivity of coatings formed on Ti-13Nb-13Zr alloy using plasma electrolytic oxidation. *Materials Science and Engineering C*. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.12.073>
- Stanishevsky, A. V., & Holliday, S. (2007). Mechanical properties of sol-gel calcium titanate bioceramic coatings on titanium. *Surface and Coatings Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.07.091>
- Stojanović, Z. S., Ignjatović, N., Wu, V., Žunić, V., Veselinović, L., Škapin, S., ... Uskoković, D. (2016). Hydrothermally processed 1D hydroxyapatite: Mechanism of formation and biocompatibility studies. *Materials Science and Engineering C*. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.06.047>
- Strąkowska, P., Beutner, R., Gnyba, M., Zielinski, A., & Scharnweber, D. (2016). Electrochemically assisted deposition of hydroxyapatite on Ti6Al4V substrates covered by CVD diamond films - Coating characterization and first cell biological results. *Materials Science and Engineering C*. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.10.063>
- Subaşı, M., & Karataş, Ç. (2012). Titanyum ve Titanyum Alaşımlarından Yapılan İmplantlar Üzerine İnceleme A Review on Implants Made of Titanium and Titanium Alloys. *Politeknik Dergisi*, (Şekil 1), 87–103.
- Suchanek, K., Bartkowiak, A., Gdowik, A., Perzanowski, M., Kaç, S., Szaraniec, B., ... Marszałek, M. (2015). Crystalline hydroxyapatite coatings synthesized under hydrothermal conditions on modified titanium substrates. *Materials Science and Engineering C*. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.02.029>
- Suchanek, K., Bartkowiak, A., Perzanowski, M., Marszałek, M., Sowa, M., & Simka, W. (2019). Electrochemical properties and bioactivity of hydroxyapatite coatings prepared by MEA/EDTA double-regulated hydrothermal synthesis. *Electrochimica Acta*. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.12.140>
- Sun, L., Yan, Z., Duan, Y., Zhang, J., & Liu, B. (2018). Improvement of the mechanical, tribological and antibacterial properties of glass ionomer cements by fluorinated graphene. *Dental Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2018.02.006>
- Surmenev, R. A., Surmeneva, M. A., & Ivanova, A. A. (2014). Significance of calcium phosphate coatings for the enhancement of new bone osteogenesis - A review. *Acta Biomaterialia*. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.10.036>
- Taş, A. C. (2007). Ortopedik ve Dental Kalsiyum Fosfat Çimentoları. *TÜBA Günce Dergisi*, *36*, 23–25.

- Taylor, S. R. (2001). Coatings for Corrosion Protection: Organic. In *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. <https://doi.org/10.1016/b0-08-043152-6/00240-0>
- Tian, Q., Rivera-Castaneda, L., & Liu, H. (2017). Optimization of nano-hydroxyapatite/poly(lactic-co-glycolic acid) coatings on magnesium substrates using one-step electrophoretic deposition. *Materials Letters*. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.09.072>
- Uematsu, M. W. H., and Frank, E. U. (1976). The Dielectric Constant of Water. *Int. Assoc. for Prop., M. Uematsu*, 38.
- URL-1, Tübitak. (2015). İmplant cihazlarda kullanılan doğal ve sentetik malzemeler. Retrieved March 9, 2020, from <http://www.tubitak.gov.tr>
- URL-2, Azom. (2015). Bazı implant malzemelerin yoğunluklarının kemik dokusu ile karşılaştırılması. Retrieved March 9, 2020, from <http://www.azom.com>
- URL-3, Ural Federal University. (2020). Carl zeiss MA 10. Retrieved from <https://nanocenter.urfu.ru/en/equipment/carl-zeiss-evo-ls-10>
- URL-4, Bruker. (n.d.). XRD D8 Advance. Retrieved March 9, 2019, from <https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-diffraction/d8-advance.html>
- Vangölü, S. Y. (2011). *Mikro Ark Oksidasyon Ve Hidrotermal İşleme Ti6Al4V Alaşımı Üzerinde Hidroksiapatit Oluşumu; İn Vitro Ve İn Vivo Şartlarda Kullanımının Araştırılması*. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Vangolu, Y., Alsaran, A., & Yildirim, O. S. (2011). Wear properties of micro arc oxidized and hydrothermally treated Ti6Al4V alloy in simulated body fluid. *Wear*. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2010.12.039>
- Vázquez-Hernández, F., Mendoza-Barrera, C., Altuzar, V., Meléndez-Lira, M., Santana-Aranda, M. A., & De La, M. (2010). Synthesis and characterization of hydroxyapatite nanoparticles and their application in protein adsorption. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.03.011>
- Vickers, T., Smith, R. L., Sandland, G. E., Vickers, T., Vickers, T., Number, V. P., & Hardness, D. P. (2015). *Vickers hardness test*. 1–6.
- Vladescu, A., Braic, M., Azem, F. A., Titorencu, I., Braic, V., Pruna, V., ... Birlik, I. (2015). Effect of the deposition temperature on corrosion resistance and biocompatibility of the hydroxyapatite coatings. *Applied Surface Science*. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.059>
- W. S. Cho, M. Yashima, M. Kakihana, A. Kudo, T. Sakata, M. Y. (1995). W. S. Cho, M. Yashima, M. Kakihana, A. Kudo, T. Sakata, M. Yoshimura. *Appl. Phys. Lett.*, 66, 1027–1029.
- Wang, J., Xue, C., & Zhu, P. (2017). Hydrothermal synthesis and structure characterization of flower-like self assembly of silicon-doped hydroxyapatite. *Materials Letters*. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.03.062>
- Wang, T., Yang, G., Zhou, W., Hu, J., Jia, W., & Lu, W. (2019). One-pot hydrothermal synthesis, in vitro biodegradation and biocompatibility of Sr-doped nanorod/nanowire hydroxyapatite coatings on ZK60 magnesium alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.338>
- Wang, Y. M., Jiang, B. L., Guo, L. X., & Lei, T. Q. (2006). Tribological behavior of microarc oxidation coatings formed on titanium alloys against steel in dry and solid lubrication sliding. *Applied Surface Science*. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.05.009>
- Wang, Y., Wang, L., Zheng, H., Du, C., ChengyunNing, Shi, Z., & Xu, C. (2010). Effect of frequency on the structure and cell response of Ca- and P-containing MAO films. *Applied Surface Science*. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.09.041>
- Wen, C., Zhan, X., Huang, X., Xu, F., Luo, L., & Xia, C. (2017). Characterization and corrosion properties of hydroxyapatite/graphene oxide bio-composite coating on magnesium alloy by one-step micro-arc oxidation method. *Surface and Coatings Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.03.034>
- West, A. R. (1985). Solid state chemistry and its applications by A. R. West. In *Acta Crystallographica Section B Structural Science* (Vol. 41). <https://doi.org/10.1107/s0108768185002476>

- Wever, E. G. (2015). Chapter 2. Experimental Methods. *The Amphibian Ear*, 17–31. <https://doi.org/10.1515/9781400855063.17>
- White, A. A., Best, S. M., & Kinloch, I. A. (2007). Hydroxyapatite-carbon nanotube composites for biomedical applications: A review. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2007.02113.x>
- Wise, D. L., Trantolo, D. J., Lewandrowski, K.-U., Gresser, J. D., Cattaneo, M. V., & Yaszemski, M. J. (2000). Biomaterials Engineering and Devices: Human Applications. In *Biomaterials Engineering and Devices: Human Applications*. <https://doi.org/10.1385/1592591973>
- Wu, C. C., Huang, S. Te, Tseng, T. W., Rao, Q. L., & Lin, H. C. (2010). FT-IR and XRD investigations on sintered fluoridated hydroxyapatite composites. *Journal of Molecular Structure*. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.06.003>
- Wu, C., Xia, L., Han, P., Xu, M., Fang, B., Wang, J., ... Xiao, Y. (2015). Graphene-oxide-modified β -tricalcium phosphate bioceramics stimulate in vitro and in vivo osteogenesis. *Carbon*. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.04.048>
- Wu, W., & Nancollas, G. H. (1997). Kinetics of nucleation and crystal growth of hydroxyapatite and fluorapatite on titanium oxide surfaces. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. [https://doi.org/10.1016/S0927-7765\(97\)00054-4](https://doi.org/10.1016/S0927-7765(97)00054-4)
- Wu, Yaping, chen, J., Chen, G., & Zhu, P. (2019). Convenient synthesis of hydroxyapatite-coated ferroferric oxide microspheres by hydrothermal method. *Materials Letters*. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.06.031>
- Wu, Yunfeng, Wang, Y., Tian, S., Jing, Y., Zhuang, J., Guo, L., ... Zhou, Y. (2019). Hydrothermal fabrication of rGO/Apatite layers on AZ31 magnesium alloy for enhanced bonding strength and corrosion resistance. *Applied Surface Science*. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.086>
- Xuan, T. C., Trung, N. N., & Pham, V. H. (2015). Comparative characterization of microstructure and luminescence of europium doped hydroxyapatite nanoparticles via coprecipitation and hydrothermal method. *Optik*. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2015.09.136>
- Yaman, K. (2018). *Ti6Al4V Alaşımı Yüzeyinde Hidrotermal Yöntemi ile Hidroksiapatit (HAP) Oluşturulması*. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Yan, Y., Zhang, X., Mao, H., Huang, Y., Ding, Q., & Pang, X. (2015). Hydroxyapatite/gelatin functionalized graphene oxide composite coatings deposited on TiO₂ nanotube by electrochemical deposition for biomedical applications. *Applied Surface Science*. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.12.115>
- Yerokhin, A. L., Nie, X., Leyland, A., Matthews, A., & Dowey, S. J. (1999). Plasma electrolysis for surface engineering. *Surface and Coatings Technology*. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00441-7](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00441-7)
- Yerokhin, A., Parfenov, E. V., & Matthews, A. (2016). In situ impedance spectroscopy of the plasma electrolytic oxidation process for deposition of Ca- and P-containing coatings on Ti. *Surface and Coatings Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.02.035>
- Yılmaz, E., Çakıroğlu, B., Gökçe, A., Findik, F., Gulsoy, H. O., Gulsoy, N., ... Özacar, M. (2019). Novel hydroxyapatite/graphene oxide/collagen bioactive composite coating on Ti16Nb alloys by electrodeposition. *Materials Science and Engineering C*. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.03.078>
- Yoshimura, M. and Suda H. (1994). Hydrothermal Processing of Hydroxyapatite: Past, Present, and Future. In P. W. B. and B. Constanz & Eds. (Eds.), *Hydroxyapatite and Related Materials* (pp. 45–72). CRC Press, Inc.,
- Yuan, B., Bao, C., Qian, X., Jiang, S., Wen, P., Xing, W., ... Hu, Y. (2014). Synergetic dispersion effect of graphene nanohybrid on the thermal stability and mechanical properties of ethylene vinyl acetate copolymer nanocomposite. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(3), 1143–1149. <https://doi.org/10.1021/ie403438k>
- Zeng, Y., Pei, X., Yang, S., Qin, H., Cai, H., Hu, S., ... Wang, J. (2016). Graphene oxide/hydroxyapatite composite coatings fabricated by electrochemical deposition. *Surface and Coatings Technology*, 286, 72–79. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.12.013>
- Zhang, Y., and Liu, F. (2016). Hydrothermal conversion of graphite to carbon nanotubes (CNTs) induced by

- bubble collapse. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2016.05.011>
- Zhang, Yulin, Chen, F., Zhang, Y., & Du, C. (2020). Influence of graphene oxide additive on the tribological and electrochemical corrosion properties of a PEO coating prepared on AZ31 magnesium alloy. *Tribology International*. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2019.106135>
- Zhou, H., & Lee, J. (2011). Nanoscale hydroxyapatite particles for bone tissue engineering. *Acta Biomaterialia*. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.03.019>
- Zhou, K., Gao, R., & Jiang, S. (2017). Morphology, thermal and mechanical properties of poly (ϵ -caprolactone) biocomposites reinforced with nano-hydroxyapatite decorated graphene. *Journal of Colloid and Interface Science*, 496, 334–342. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.02.038>
- Zhou, T., Chen, F., Liu, K., Deng, H., Zhang, Q., Feng, J., & Fu, Q. (2011). A simple and efficient method to prepare graphene by reduction of graphite oxide with sodium hydrosulfite. *Nanotechnology*, 22(4). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/4/045704>
- Zogbi, M. M., Saito, E., Zanin, H., Marciano, F. R., & Lobo, A. O. (2014). Hydrothermal-electrochemical synthesis of nano-hydroxyapatite crystals on superhydrophilic vertically aligned carbon nanotubes. *Materials Letters*, 132, 70–74. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.06.033>
- Zümrüt, Z. (2009). *Tam Faktöriyel Deney Tasarımı Tekniği ile Hidroksiapatit Kaplı Titanyum İmplant Malzemelerin Mekanik Özellikleri Üzerine Parametrelerin Etkisi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

ÖZGEÇMİŞ

OktaY YİĞİT

KİŞİSEL BİLGİLER

Doğum Yeri : Erzurum
Doğum Yılı : 1986
Uyruğu : T.C.
Adres : Fırat Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
E-posta : oktayyigit2561@gmail.com
Yabancı Diller : İngilizce

EĞİTİM BİLGİLERİ

Yüksek Lisans : “Metal toz ilavesiysiyle MAG kaynak yönteminin sert yüzey kaplama amaçlı kullanılabilirliği” Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Anabilim Dalı, 2014
Danışman: Prof. Dr. Mehmet EROĞLU
Lisans : Karadeniz Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, 2011
Lisans : Erzurum Anadolu Lisesi

ARAŞTIRMA BİLGİLERİ

Kullanılabilen Cihazlar : MIG/MAG, TIG, Sürtünme, Difüzyon, Plazma, Direnç Nokta, Oksiark Kaynak makinaları, AFM, Optik Mikroskop, FT-IR, Korozyon Cihazı
Kullanılabilen Programlar: Origin, Gamry Echem

AKADEMİK FALİYETLER

Makaleler :

- Ok E., Kamalak H., Aksu Canbay C., Yigit O. (2018). The Evaluation of Surface Porosity of Different Glass Ionomer Cements. International Journal of Applied Dental Sciences (Yayın No: 4353576)
- Kamalak H., Aksu Canbay C., Yigit O., Altın S. (2018). Physico-mechanical and thermal characteristics of commercially available and newly developed dental flowable composites. Journal of Molecular Structure, 1156, 314-319. (Yayın No: 4181782)
- Ok E., Kamalak H., Aksu Canbay C., Yigit O. (2018). The Evaluation of Microhardness of Different Restorative Glass Ionomer Cements. International Journal of Applied Dental Sciences (Yayın No: 4353545)

Bildiriler :

- Yigit, O., Senocak, T.C., Ozdemir, N. (2019) One step nano-hydroxyapatite/graphene coatings produced by Hydrothermal method on Ti6Al4V alloy. 2nd International Conference on Physical Chemistry & Functional Materials (Özet Bildiri/Sözlü Sunum)
- Dikbas, H., Caligulu, U., Yigit, O., Gencsoy U. (2019). Effects of Induction Surface Hardening Process on Microstructure and Mechanical Properties of GGG40 Cast Iron. 6th International Conference on Materials Science and Nanotechnology For Next Generation (MSNG- 2019), 282-287. (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum)(Yayın No:5549866)
- Ozdemir, N., Yigit, O., Seker, T. S., Guner, M. (2018). PTA Welding of AISI 420 Martensitic Stainless Steel by Using Filler Metal. International Conference On Innovative Engineering Applications (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum)(Yayın No:4644644)
- Ozdemir, N., Balalan, Z., Sarsilmaz, F., Yigit, O. (2018). Friction Drilling Performance of AZ31 Magnesium Alloy by High Speed Steel Conical Tool. International Conference on Physical Chemistry and Functional Materials (Özet Bildiri/Sözlü Sunum)(Yayın No:4644913)
- Ozdemir, N., Yigit, O., Seker, T. S. (2017). Tungsten inert gas welding of AZ30 magnesium alloy. 8th International Advanced Technologies Symposium IATS'17 (Özet Bildiri/Sözlü Sunum)(Yayın No:3795921)

6. Eroglu, M., Yigit, O. (2017). Usability of Gas Metal Arc Welding Method for Hardfacing with The Addition of Metal Powder. 8th International Advanced Technologies Symposium IATS'17, 169 (Özet Bildiri/Sözlü Sunum)(Yayın No:3806924)
7. Ozdemir, N., Yigit, O., Dogan, M. Y. (2017). Plasma transfer arc welding of inconel 718 superalloy. 8th International Advanced Technologies Symposium IATS'17, 5 (Özet Bildiri/Sözlü Sunum)(Yayın No:3795475)
8. Ozdemir, N., Yigit, O. (2017). Diffusion bonding of Ti6Al4V alloy to Inconel 718 using Ni Interlayer. Conference On Materials Science And Nanotechnology For Next Generation(Msng2017), 180 (Özet Bildiri/Poster)(Yayın No:3795033)
9. Ozdemir, N., Yigit, O., Mizrak, O. (2017). PTA welding of AISI 420 martensitic stainless steel by using AISI 316 filler metal. 8th International Advanced Technologies Symposium IATS'17, 6 (Özet Bildiri/Sözlü Sunum)(Yayın No:3795571)
10. Yigit, O., Ozdemir, N., Seker, T. S. (2017). Hydrothermal synthesis of nanohydroxyapatite/ Graphene hybrit biocomposite on Ti6Al4V. Nanoostrava 2017, 42-43. (Özet Bildiri/Poster)(Yayın No:3798916)
11. Yigit, O., Ozdemir, N., Seker, T. S. (2017). Charecterisation of nanohydroxyapatite/graphene hybrit biocomposite produced by hydrothermal method on Ti6Al7Nb alloy. Nanoostrava 2017, 27 (Özet Bildiri/Sözlü Sunum)(Yayın No:3798798)
12. Ozdemir, N., Yigit, O., Sarsilmaz F. (2016). Fabrication of Fonctionally Grade Biocomposite Implant. 3. International Conference On Materials Science And Nanotechnology For Next Generation (Nanong 2016), 73-76 (Tam Metin)(Yayın No:3795033)
13. Ozdemir, N., Kirik, İ., Sarsilmaz, F., Yigit, O., (2016). Fabrication of Porous NİTİ alloy implants by SHS 2 nd International Conference on Organic Electronic Material Technologies (OEMT2016)
14. Yigit, O., Seker, T. S., Ozdemir, N. (2015). Weldability of AISI420 to AISI 1040 by Friction Welding. Uluslar Arası Katılımlı 1. Savunma Sanayi Sempozyumu (Sözlü Sunum/Tam Metin)

Projeler

1. Teknoloji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Kaynak Laboratuvarı Alt Yapısının Gerçekleştirilmesi, Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, Araştırmacı: Katı N., Araştırmacı: Çalgülü U., Araştırmacı: Dikbaş H., Araştırmacı: Yiğit O., Yürütücü: Özdemir N., 21/04/2015 - 24/04/2016 (Ulusal)
2. Metal Toz İlavesiyle Mag Kaynak Yönteminin Sert Yüzey Kaplama Amaçlı Kullanılabilirliği, Araştırma Projesi, Yürütücü: Eroğlu M., Araştırmacı: Yiğit O., 06/02/2013 - 08/12/2014 (Ulusal)
3. AISI 420 Martenzitik Paslanmaz Çeliğin Plazma Kaynağı ile Birleştirilmesi, Mikroyapı ve Mekanik Özellikleri., Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, Yürütücü: Özdemir N., Araştırmacı: Yiğit O., , 22/04/2016-23.06.2018 (Ulusal)
4. Ti6Al4V/Ti6Al7Nb Alaşımlarının Grafen Katkılı Hidroksiapatit Biyomalzeme ile Kaplanması, Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, Yürütücü: Özdemir N., Araştırmacı: Yiğit O., 12/10/2016 (Devam Ediyor) (Ulusal)
5. Deneysel Olarak Geliştirilmiş Güncel Diş Pulpası Kuafaj Materyallerinin Fiziksel Biyolojik ve Mekaniksel Özelliklerinin İn Vivo ve İn Vitro Şartlarda Değerlendirilmesi, Çok Disiplinli Araştırma Projesi, Yürütücü: Dayı B., Araştırmacı: Küçük E. N., Araştırmacı: Yiğit O., 27.7.2018 – 27.01.2020 (Ulusal)