

T.C.  
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**SOL – JEL PROSES PARAMETRELERİNİN METALİK İMPLANTLARIN  
HA/rGO KAPLAMALARI ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Gizem BEZİR  
DANIŞMAN: Dr. Öğr. Üyesi Serap KOÇ

VAN-2022



T.C.  
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**SOL – JEL PROSES PARAMETRELERİNİN METALİK İMPLANTLARIN  
HA/rGO KAPLAMALARI ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Gizem BEZİR

VAN-2022



## KABUL VE ONAY SAYFASI

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Dr. Öğr. Üyesi Serap KOÇ danışmanlığında, Gizem BEZİR tarafından sunulan “Sol – Jel Proses Parametrelerinin Metalik İmplantların HA/rGO Kaplamaları Üzerindeki Etkileri” isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 31/03/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile başarılı bulunmuş ve yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Dr. Öğr. Üyesi Altuğ Karabey

İmza:

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Faruk YEŐİLDAL

İmza:

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Serap KOÇ

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 05/04/2022 tarih ve 2022/19-1 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

İmza

.....  
Enstitü Müdürü



## TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

(İmza)

Gizem BEZİR





## ÖZET

### SOL – JEL PROSES PARAMETRELERİNİN METALİK İMPLANTLARIN HA/rGO KAPLAMALARI ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ

BEZİR, Gizem

Yüksek Lisans Tezi, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Ü. Serap KOÇ

Mart 2022, 83 sayfa

Günümüzde uygulama ve kullanım alanı gittikçe artan güvenilir, biyouyumlu ve etkin olan biyomalzemeler, insan vücudundaki dokuların veya organların desteklemek, işlevlerini yerine getirmek amacıyla vücuda yerleştirilen implantlar sürekli olarak vücut sıvıları ile temas halinde olmaktadır. Bu temas belirli zamana içerisinde aşınmalara, implantların çevresinde alerjik reaksiyonlara, iltihaplanmalara ve bakteri oluşumuna neden olabilir. Bu nedenle vücut içerisine yerleştirilen implantın toksik etkilerini önlemek amacıyla kaplanmanın önemi artmaktadır. Bu nedenle biyouyumluluğu iyi olan, yüksek dayanım, düşük elastik modül ve korozyona karşı gelişmiş dirençleri nedeniyle Ti alaşımlarından olan Ti6Al4V (titanyum 6-alüminyum 4-vanadyum) metalik biyomalzemenin üzeri kemik yapısına en çok benzeyen hidroksiapatit ( $Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$ , HA), ve katkı malzemesi olan indirgenmiş grafen oksit (rGO) kaplanarak mekanik özelliklerinde iyileştirmeler yapılmıştır.

Bu çalışmada Ti6Al4V metalik biyomalzemenin üzerine kaplama malzemesi olarak doku ile kimyasal bağ yapabilen biyoaktif bir seramik olan HA, rGO ile katkılanılarak sol – jel daldırma yöntemi (sol – gel dip coating) ile 50°C, 60°C, 70°C, 80°C ve 100°C’de sabit hızda kaplanarak ince filmler oluşturulmuştur. Oluşturulan bu kaplamanın yüzey ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Hazırlanan rGO ile katkılanılmış HA tozunun karakterizasyonunu X – Işını Difraktometresi (XRD), oluşturulan ince filmlerin karakterizasyonu için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), mekanik özellikleri için Mikrosertlik, Çizik (scratch) aşınma testi ve çizik atılan yerlerde kaplama yüzeyindeki değişimi belirlemek için Yüzey Profilometrisi analizi yapılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** HA, Kaplama sıcaklıkları, Mekanik özellikler, rGO, Sol – jel kaplama yöntemi



## ABSTRACT

### EFFECTS OF SOL – GEL PROCESS PARAMETERS ON HA/rGO COATINGS OF METALLIC IMPLANTS

BEZİR, Gizem

MSc. Thesis Department of Mechanical Engineering

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Serap KOÇ

March 2022, 83 pages

Nowadays biocompatible, reliable and effective biomaterials, which are increasingly used and applied, and implants placed in the body to support the tissues or organs in the human body and to fulfill their functions are in contact continuously with body fluids. This contact may cause abrasions, allergic reactions, inflammation and bacterial formation around the implants in a certain period time. For this reason, the importance of coating is increasing in order to prevent the toxic effects of the implant placed in the body. Therefore, improvements in mechanical properties are expected by coating the metallic biomaterial Ti6Al4V, one of the Ti alloys, with hydroxyapatite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$ , HA) which is most similar to the bone structure, due to its good biocompatibility, high strength, low elastic modulus and improved resistance to corrosion and the additive is rGO (reduced graphene oxide).

In this study, HA, a bioactive ceramic that can chemically bond with tissue as a coating material on Ti6Al4V metallic biomaterial, is doped with rGO and coated with a constant speed at 50°C, 60°C, 70°C, 80°C and 100°C with sol-gel dip coating method and thin films were formed. The surface and mechanical properties of this coating were investigated. X-Ray Diffractometry (XRD) for the characterization of the prepared rGO-doped HA powder, Scanning Electron Microscopy (SEM) for the characterization of the formed thin films, Microhardness for its mechanical properties, Scratch wear test and Surface Profilometry analysis has been made to determine the change in the coating surface in the scratched areas.

**Keywords:** HA, Coating temperatures, Mechanical properties, rGO, Sol – gel coating method



## ÖN SÖZ

Bu tez çalışmasında, her türlü ilgi ve yardımlarını esirgemeyen danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Serap KOÇ'a teşekkür ederim. Ayrıca üzerimde büyük emeği olan annem Sabahat BEZİR ve babam Nizamettin BEZİR ile bana sabırla sonsuz destek veren eşim Önder SOBA'ya teşekkürlerimi sunarım.

2022  
Gizem BEZİR



## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	iii
ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZİLGELER LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ .....	5
2.1. Grafen .....	5
2.1.1. Grafen Üretim Yöntemleri.....	7
2.1.1.1. Kaydırma Yöntemi .....	7
2.1.1.2. Epitaksiyel Büyüme Yöntemi.....	8
2.1.1.3. Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi .....	8
2.1.1.4. Eksfoliasyon .....	9
2.1.1.5. Grafen Oksitin İndirgenmesi .....	10
2.1.2. Grafen Oksit .....	10
2.1.2.1. Grafen Oksit Üretim Yöntemleri.....	11
2.1.2.1.1. Hummers Metodu .....	11
2.1.2.2. Grafen Oksitin Literatür Çalışmaları.....	12
2.2. Hidroksiapatit .....	17
2.2.1. Apatitler .....	19
2.2.2. Hidroksiapatit Üretim Yöntemleri .....	20
2.2.2.1. Çökeltme Yöntemi.....	21
2.2.3. Hidroksiapatitin Literatür Çalışmaları.....	21
2.3. Sol-Jel Yöntemi.....	24
2.3.1. Sol-Jel Kaplama ile Sıcaklık-Hız Parametreleri.....	26
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	31

	<b>Sayfa</b>
3.1. Deneysel Çalışmalar .....	31
3.1.1. Altlık Malzemelerinin Hazırlanması .....	31
3.1.2. Hidroksiapatit Üretimi .....	34
3.1.3. Filtreleme – Kurutma .....	37
3.1.4. Sol – Jel Solüsyonu ve Kaplanması .....	39
3.2. Karakterizasyon Çalışmaları .....	44
3.2.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) .....	44
3.2.2. X – Işını Difraktometresi (XRD) .....	44
3.3. Mekanik Testler .....	45
3.3.1. Mikrosertlik Testleri .....	45
3.3.2. Çizik (Scratch) Aşınma Testleri .....	46
3.3.3. Yüzey Profilometre Testleri .....	47
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	49
4.1. Karakterizasyon Ölçümleri .....	49
4.1.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Sonuçları .....	49
4.1.2. X – Işını Difraktometresi (XRD) Analiz Sonuçları .....	52
4.2. Mekanik Testler .....	53
4.2.1. Mikrosertlik Testlerinin Analiz Sonuçları .....	53
4.2.2. Çizik (Scratch) Aşınma Testlerin Analiz Sonuçları .....	59
4.2.3. Yüzey Profilometre Testleri Analiz Sonuçları .....	63
5. SONUÇLAR .....	69
KAYNAKLAR .....	73
ÖZ GEÇMİŞ .....	83

## ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1 rGO'nun teknik özellikleri .....	31
Çizelge 3.2 Numune kodları ve numunelerin kaplama parametreleri .....	40
Çizelge 4.1 1.961 N yükü 10 s sürede uygulanan N1 numunesinin vickers mikrosertlik ölçümünün ortalama değerleri.....	54
Çizelge 4.2 1.961 N yükü 10 s sürede uygulanan N2 numunesinin vickers mikrosertlik ölçümünün ortalama değerleri.....	54
Çizelge 4.3 1.961 N yükü 10 s sürede uygulanan N3 numunesinin vickers mikrosertlik ölçümünün ortalama değerleri.....	55
Çizelge 4.4 1.961 N yükü 10 s sürede uygulanan N4 numunesinin vickers mikrosertlik ölçümünün ortalama değerleri.....	56
Çizelge 4.5 1.961 N yükü 10 s sürede uygulanan N5 numunesinin vickers mikrosertlik ölçümünün ortalama değerleri.....	56
Çizelge 4.6 1.961 N yükü 10 s sürede uygulanan bütün numunelerin vickers sertlik ölçümünün ortalama değeri ölçümü .....	57
Çizelge 4.7 Ti6Al4V ve saf HA'nın mikrosertlik değerleri .....	57
Çizelge 4.8 HA+rGO ile kaplanan numuneler üzerine uygulanan çizik aşınma testinin sabit değerleri.....	59
Çizelge 4.9 0.51 m çizik uzunluğuna gelme süresi ve sürtünme katsayıları .....	62
Çizelge 4.10 Numunelerin yüzey pürüzlülük ortalamaları .....	66



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Grafenin Yapısı .....	5
Şekil 2.2 a. Tek atom kalınlığında grafen tabakalarının elektron mikrograflarının taranması b. gerçek uzayda yassı grafen kristali ve c. benzer dalgalı grafen. ....	6
Şekil 2.3. Epitaksiyel grafen büyütme yöntemi.....	8
Şekil 2.4. CVD yöntemi ile grafen tabakalarının üretimi.....	9
Şekil 2.5. Grafen oksit ve grafenin yapısal görünüşleri.....	10
Şekil 2.6. Sol - jel teknolojileri ve ürünlerinin şematik gösterimi.....	25
Şekil 3.1. 20x20x2 mm <sup>3</sup> boyutlarında Ti6Al4V numune örneği.....	32
Şekil 3.2. a. Zımparalama parlatma (STRUERS LaboPol5) cihazı b. Zımparalanan numuneler .....	32
Şekil 3.3. a. Ultrasonik temizleme cihazı (BANDELIN) b. Yıkama işleminden sonraki hali .....	33
Şekil 3.4. a. MAGMATHERM-MT1205 model yüksek sıcaklık fırını içerisinde numunelerin kurutulması .....	33
Şekil 3.5. Kurutma işleminin tamamlanan numuneler .....	34
Şekil 3.6 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ve Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O bileşiklerine saf su ilave edilerek karıştırılması .....	34
Şekil 3.7. a. Sıcaklık açıkken karışma aşaması b. Karışma işlemi bittikten sonraki hali .....	35
Şekil 3.8. rGO ile katkılandırılarak sentezlenen HA tozunun üretim şeması.....	36
Şekil 3.9. Karışımın çökmesi.....	37
Şekil 3.10. Vacuumbrand pompa yardımıyla filtreleme .....	37

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 3.11. a. 200 °C'de MAGMATHERM-MT1205 model yüksek sıcaklık fırınında kurutulma öncesi b. 200 °C'de MAGMATHERM-MT1205 model yüksek sıcaklık fırınında kurutulma sonrası .....	38
Şekil 3.12. rGO katkılı HA tozu .....	38
Şekil 3.13. Sol – jel oluşumu ve numunelerin rGO ile katkılandırılarak HA ile kaplama aşamaları .....	39
Şekil 3.14. a. agar ve saf suyun karıştırıcıda (YELLOW LINE-MSH B) karıştırılması b. HA eklendikten sonra solüsyonun ultrasonik homojenizatörde karıştırılması (MTI-MSK USP 3N) c. yoğunlaşan HA d. HA solüsyonunun etüvde (MAGMATHERM-MT1205) bekletilmesi .....	40
Şekil 3.15. a. Sol – jel kabini (MTI WHL-30B) b. daldırma geri çekme işlemi .....	41
Şekil 3.16. 50 °C'de rGO+HA sol – jel kaplanan N1 numunesi .....	42
Şekil 3.17. 60 °C'de rGO+HA sol – jel kaplanan N2 numunesi .....	42
Şekil 3.18. 70 °C'de rGO+HA sol – jel kaplanan N3 numunesi .....	42
Şekil 3.19. 80 °C'de rGO+HA sol – jel kaplanan N4 numunesi .....	43
Şekil 3.20. 100 °C'de rGO+HA sol – jel kaplanan N5 numunesi .....	43
Şekil 3.21. Rigaku MiniFlex masaüstü X-ışını kırınım cihazı .....	45
Şekil 3.22. Mikrosertlik cihazı (Anton Paar MHT 10) .....	46
Şekil 3.23. Optik mikroskop cihazı (Zeiss Imager M1m) .....	46
Şekil 3.24. Çizik aşınma cihazı (CSM Instrument Tribometer) .....	47
Şekil 3.25. Yüzey profilometre cihazı (Veeco Dektak 8 Profilometer) .....	48
Şekil 4.1. rGO + HA kaplanan N1 numunesi yüzeyinin SEM görüntüleri a. ×300 b. ×800 büyütme .....	49
Şekil 4.2. rGO + HA kaplanan N2 numunesi yüzeyinin SEM görüntüleri a. ×300 b. ×800 büyütme .....	50
Şekil 4.3. rGO + HA kaplanan N3 numunesi yüzeyinin SEM görüntüleri a. ×300 b. ×800 büyütme .....	50

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 4.4. rGO + HA kaplanan N4 numunesi yüzeyinin SEM görüntüleri a. $\times 300$ b. $\times 800$ büyütme .....	51
Şekil 4.5. rGO + HA kaplanan N5 numunesi yüzeyinin SEM görüntüleri a. $\times 300$ b. $\times 800$ büyütme .....	51
Şekil 4.6. rGO ile katkılandırılarak üretilen HA tozunun XRD analizinin sonucu .....	53
Şekil 4.7. N1 numunesinin en yüksek ve en düşük mikrosertlik mikroskop görüntüleri.....	54
Şekil 4.8. N2 numunesinin en yüksek ve en düşük mikrosertlik mikroskop görüntüleri.....	55
Şekil 4.9. N3 numunesinin en yüksek ve en düşük mikrosertlik mikroskop görüntüleri.....	55
Şekil 4.10. N4 numunesinin en yüksek ve en düşük mikrosertlik mikroskop görüntüleri.....	56
Şekil 4.11. N5 numunesinin en yüksek ve en düşük mikrosertlik mikroskop görüntüleri.....	57
Şekil 4.12. HA+rGO kaplamasının N1 numunesindeki çizik aşınma testi sonucu .....	60
Şekil 4.13. HA+rGO kaplamasının N2 numunesindeki çizik aşınma testi sonucu .....	60
Şekil 4.14. HA+rGO kaplamasının N3 numunesindeki çizik aşınma testi sonucu .....	61
Şekil 4.15. HA+rGO kaplamasının N4 numunesindeki çizik aşınma testi sonucu .....	61
Şekil 4.16. HA+rGO kaplamasının N5 numunesindeki çizik aşınma testi sonucu .....	62
Şekil 4.17. Çizik aşınma sonrası N1 numunesinin çizilen kaplama yüzeyinde meydana gelen yüzey pürüzlülüğü .....	64
Şekil 4.18. Çizik aşınma sonrası N2 numunesinin çizilen kaplama yüzeyinde meydana gelen yüzey pürüzlülüğü .....	64
Şekil 4.19. Çizik aşınma sonrası N3 numunesinin çizilen kaplama yüzeyinde meydana gelen yüzey pürüzlülüğü .....	65

Şekil 4.20. Çizik aşınma sonrası N4 numunesinin çizilen kaplama yüzeyinde meydana gelen yüzey pürüzlülüğü .....65

Şekil 4.21. Çizik aşınma sonrası N5 numunesinin çizilen kaplama yüzeyinde meydana gelen yüzey pürüzlülüğü .....66



## SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
<b>Ca</b>	Kalsiyum
<b>Ce</b>	Selenyum
<b>cm</b>	Santimetre
<b>dk</b>	Zaman birimi, dakika
<b>g</b>	Gram
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	Sülfürik asit
<b>HNO<sub>3</sub></b>	Nitrik asit
<b>KMnO<sub>4</sub></b>	Potasyum permanganat
<b>NaNO<sub>3</sub></b>	Sodyum nitrat
<b>ml</b>	Mililitre
<b>mm</b>	Milimetre
<b>nm</b>	Nanometre
<b>pH</b>	Bir çözeltinin bazik veya asitlik derecesini gösteren ölçü birimi
<b>PO<sub>4</sub></b>	Fosfat
<b>Ra</b>	Ortalama yüzey pürüzlülüğü
<b>Rt</b>	Profilin en yüksek ve en düşük noktaları arasındaki mesafe
<b>s</b>	Zaman birimi, saniye
<b>SiC</b>	Silisyum karbür
<b>TiO<sub>2</sub></b>	Titanyum oksit
<b>°C</b>	Celcius Derecesi
<b>µm</b>	Mikrometre

**Kısaltmalar****Açıklama**

<b>CVD</b>	Kimyasal buhar biriktirme metodu
<b>CNTs</b>	Karbon nanotüpler
<b>EDX</b>	Enerji dağıtımli X-ışını spektroskopisi
<b>d</b>	Taban köşegen uzunluğu
<b>GCNT</b>	Grafen oksit karbon nanotüp
<b>GO</b>	Grafen oksit
<b>HA</b>	Hidroksiapatit
<b>HV</b>	Mikrosertlik
<b>rGO</b>	İndirgenmiş Grafen Oksit
<b>SEM</b>	Taramalı elektron mikroskobu
<b>Ti6Al4V</b>	Titanyum 6-alüminyum 4-vanadyum alaşımı
<b>XRD</b>	X ışını kırınımı

## 1. GİRİŞ

Son zamanlarda yapılan çalışmalarda önemli ilerlemelerin görüldüğü bilim dallarından olan biyomalzeme, biyolojik sistemlerle etkileştiğinde uyum gösterebilecek yeni malzemelerin geliştirilmesi için önemli ölçüde çalışmalar yapılmaktadır. Biyomalzemeler, insan vücudu içerisindeki canlı dokuların görevlerini desteklemek ya da işleyişini sağlamak amacıyla kullanılan sentetik veya doğal malzemeler olup, belirli aralıklarla veya sürekli vücut akışkanlarıyla temas etmektedirler. Biyomalzeme tarihin eski zamanlarına kadar uzanmış olsa da bilimsel olarak uygulama yönünden yeni bir çalışma alanı sağlamaktadır (Gümüşderelioğlu, 2002).

Mısır'daki mumyalarda keşfedilen burun, dişler ve yapay gözler bu durumu kanıtlamaya yönelik en iyi bulgulardır. Altının, diş hekimliği çalışmalarındaki kullanımı 2000 sene öncesine dayansa da, 19. yy ortalarından beri vücut implantlarının kullanımı ivme kazanmıştır. 1880 yılında fildişinden üretilen protezler vücut içerisine yerleştirilmiştir. 1938 yılında ilk metal protez olan vitalyum üretilmiştir. Ama ilerleyen senelerde bu protez, büyük ölçüde metal korozyona uğradığı görülmüş ve canlı organizmalar için tehlikeli olmuştur. 1950 yıllarında damarların değişimi, 1960 yıllarında kalça protezleri, 1970 yıllarında sentetik ameliyat ipliği gibi farklı biyomalzeme kullanımı önceki yıllara nazaran yaygınlaşmaya başlanmıştır. Son 50 yılda birçok seramik, polimer ve metal vücudun farklı bölgelerindeki parçalarının yenilenmesi ve onarımı için kullanılmaktadır (Gür ve Taşkın, 2004).

İnsan vücudunun, farklı ortam şartlarında kullanılan biyomalzemelerin bulunduğu yerlerde verdikleri tepkiler farklıdır. Ayrıca insan vücudunun bu ortam şartlarına karşı dayanıklı olması beklenmektedir. Biyomalzemedeki en önemli ilk şart insan vücudu tarafından kabul edilebilir ve biyoyumlu olması gerekmektedir (Patel ve Gohil, 2012). Biyoyumlu olan malzemeler, uygulama esnasında ve sonrasında malzemenin vücut sistemine göre uyumlu cevap verebilme kabiliyeti olarak belirtilmiştir (Pasinli, 2004). Ana malzeme öneminin yanında kaplama malzemesi de önemli olup yine kemik yapısına uygun, korozyona karşı dirençli ve özellikle biyoyumlu bir malzeme olması gerekmektedir. Kalsiyum fosfat esaslı hidroksiapatit ( $Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$ , HA), kemik

dokusunun inorganik yapısını oluşturan kaplama için en uygun bir malzeme olmaktadır. Hidroksiapatit ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$ , HA), kemik matrisinin inorganik bileşenlerine, osteo-indüktiviteye ve mükemmel özelliklerine sahip olmaktadır (Nayak ve ark., 2011). Protez yüzeyinde osteoblast hücrelerinin yapışmasını ve proliferasyonunu mümkün kılan implant, kemik yüzeyleri arasında biyolojik fiksasyonla sonuçlanan dental ve ortopedik implantlarda biyoaktif kaplamalar olarak kullanılmaktadır. Ancak ana yük altında kullanıldığında, düşük kırılma tokluğu ve çekme dayanımı gibi zayıf mekanik özellik göstermekte ve yük taşıma uygulama alanlarını daraltmaktadır (Zhou ve Lee, 2011). Bu sebeplerden dolayı osseointegrasyonu gelişmesi için metalik biyomalzemeler üstüne hidroksiapatit kaplaması yapılarak bu malzemenin faydalarını sağlamakta ve en geçerli yöntem haline gelmektedir. Titanyum alaşımları gibi metalik biyomalzemeler üzerine hidroksiapatit kaplama yapılması, dental veya ortopedik implantlarda yaygın olarak tercih edilmektedir. Titanyum implantların hidroksiapatitle kaplanması sayesinde birçok avantaj sağlamaktadır. İmplant ve kemik dokusu arasında mükemmel bağlanmayı sağlayarak, hidroksiapatitle kaplanan metalik implantın gözeneklerinde doku büyümesini artırmaktadır (Yu ve ark., 2003).

Grafen, biyomedikal uygulamalar da gelecek vadeden bir malzeme olarak hızla yükselmektedir (Geim ve Novoselov, 2007; Zhang ve ark., 2012). Büyük boyutlu yüzey alanı, yüksek iletkenlik, güçlü mekanik özellikler ve iyi biyoyumluluk özelliklerine sahip iki boyutlu altıgen bağlı karbon atomu (nanosheet) içerir. Grafen bazlı kompozitler, osteojenik (Nayak ve ark., 2011; Lee ve ark., 2011) ve kondrojenik (Yoon ve ark., 2014) kök hücrelerin farklılaşmasını indükleyebildiği için kemik onarımında veya rejenerasyonunda kullanıldığında büyük avantajlar göstermektedir. Grafen, diğer takviye dolgu maddeleriyle karşılaştırıldığında, düşük içerikteki kompozitin mekanik özelliklerini büyük ölçüde artırabilir. Grafenin ve türevlerinin yüksek elastikiyet ve esneklik (düz veya düzensiz yüzeylere uyarlanabilirliği) (grafen oksit (GO) özelliği ve indirgenmiş grafen oksitin (rGO)) mekanik dolgu malzemesi olarak yapılacak yeni çalışmalar da gelecek vaat etmektedir.

Grafit oksit, grafen üretiminde kullanılan ara bir basamak olup, ilk defa 1859 senesinde Brodie tarafından Ceylon grafitin nitrik asit ( $\text{HNO}_3$ ) ve potasyum kloratın ( $\text{KClO}_3$ ) oksitlenmesi ile elde edildiği görülmüştür (Hummers ve Offeman, 1958). Fakat

bu metot Hummers ve Offerman tarafından 1958 yılında daha iyi hale getirilmiştir. Grafit oksit grafitin istiflenmiş yapısını korumuş olsa da kristal yapısı içerisinde hidrojen ve oksijen içeren fonksiyonel gruplar bulundurmaktadır. Birkaç veya tek katmanlı grafit oksit yapıları grafen oksit olarak isimlendirilmektedir (Kucinskis ve ark., 2013).

İndirgenmiş grafen oksit, eşsiz özellikleri sebebiyle dikkat çeken bir grafen türevidir. İndirgenmiş grafen oksitin elde etmenin yolu, grafit oksidasyonu ile üretilen grafen oksitin indirgenmesiyle oluşmaktadır (Bychko ve ark.,2022). İndirgenmiş grafen oksit, üçüncül hidroksitler, peroksitler, oksitler, laktonlar, ketonlar ve karboniller ile oksijen içeren gruplarla tabakalı bir yapıya ve yüksek fonksiyonelliğe sahip olmaktadır. (Lerf ve ark., 1998). İndirgenmiş grafen oksitin matris üzerinde saf grafenden daha iyi bir biyoyumluluk etkisine sahip olması ve kompozit sistemlerde kolayca yayılabilmesi bu üstün özellikleri arasında gösterilmektedir (Strankowski ve ark., 2016). Biyoyumluluk özelliği nedeniyle, mühendislikte mekanik olarak dirençli, iletken ve esnek, tıp alanında, elektronikte ayarlanabilir elektriksel iletkenlik ve dielektrik olarak, çevresel bağlamda gaz soğurucuları ve membranları gerçekleştirmek, fizikte optik filtreler için yararlanmak mümkün olmaktadır (Torrise ve ark., 2022).

Sol- jel işlemi, bir sol ya da bir jeli kullanarak diğer uygulanan metotlara göre daha düşük sıcaklıklarda oluşturulan çözümlüden katı bir malzeme elde edilmesi esasına dayanmaktadır (Livage, 1997; Znaidi, 2010). Monolitik inorganik jellerin 1970 yıllarında, yüksek sıcaklıkta erime yöntemi kullanılmadan önce, düşük sıcaklıklarda olması ve camlara dönüştürülme düşüncesi, bu konuya ilgiyi tekrar gün yüzüne çıkarmıştır (Brinker ve Scherer, 1990). Hemen hemen bir asır sonra, bir Alman şirketi olan Schott firması aracılığıyla cam üretim sektöründe kullanılmıştır. 1800 yılları ortalarına kadar olan sol- jel yöntemi, organik- inorganik hibrit materyallerin ve inorganik polimerlerin üretiminde çeşitli bir bakış açısı sağlamaktadır (Li ve ark., 2004). Bu işlemle, beklenen özellikler (optik transparanlık, sertlik, gözeneklilik, kimyasal direnç ve kimyasal dayanıklılık vb.) gibi homojen inorganik oksit malzemeler, inorganik camlara dönüşüm için ihtiyaç duyulan yüksek erime sıcaklığına gerek olmadan, ortam sıcaklığında üretilmektedirler (Brinker ve Sherer, 1990; Maruszewski ve ark., 2003; Li ve ark., 2004). Sol- jel işleminin ortam sıcaklığında yapılabilmesi farklı boyut ve özelliklerde ürünlerin oluşturulabilmesi, bu yöntemin farklı bilimsel ve mühendislik

alanlarındaki uygulamalarında yer almasını sağlamaktadır (Livage ve ark., 1998; Li ve ark., 2004; Aurobind ve ark., 2006).

Bu çalışmanın amacı, rGO ile katkılandırılarak üretilen HA'nın sol-jel yöntemi kullanılarak, kaplanan Ti6Al4V altlık numunelerinde kaplama esnasındaki birbirleriyle ilintili parametrelerin optimizasyonudur. Bu parametreler sıcaklık 50 °C, 60 °C, 70 °C, 80 °C, 100 °C ve sabit kaplama hızındaki numuneler üzerindeki mekanik etkileri incelenmiştir.

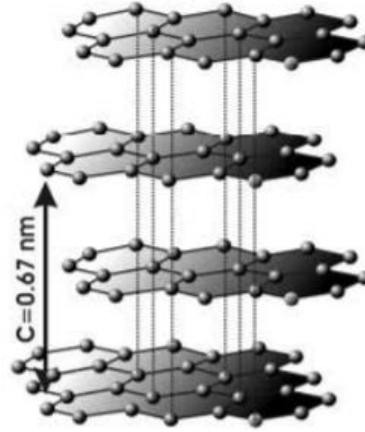


## 2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

### 2.1. Grafen

Grafen ilk olarak 2004 yılına kadar pek bilinmeyen bir süper malzeme sınıfı olarak ortaya çıkmıştır. İlk bulunduğu zaman tek tabakalı kristal yapısı grafit olarak isimlendirilmiş ve daha sonra farklı karakterizasyon çalışmalarında bu malzemenin grafen olduğu ortaya çıkmıştır. Grafen diğer bütün allotropların temel yapısı olmasına karşın, kurşun kalemın yani grafitin keşfinden 440 sene sonra elde edilmiştir (Novoselov ve ark., 2007).

Grafen, grafit yapısının tek katmanlı halidir. İki boyutlu bu yapının iletkenlik özelliği bulunmaktadır. Şekil 2.1’de grafitteki grafen yapısı belirtilmektedir.



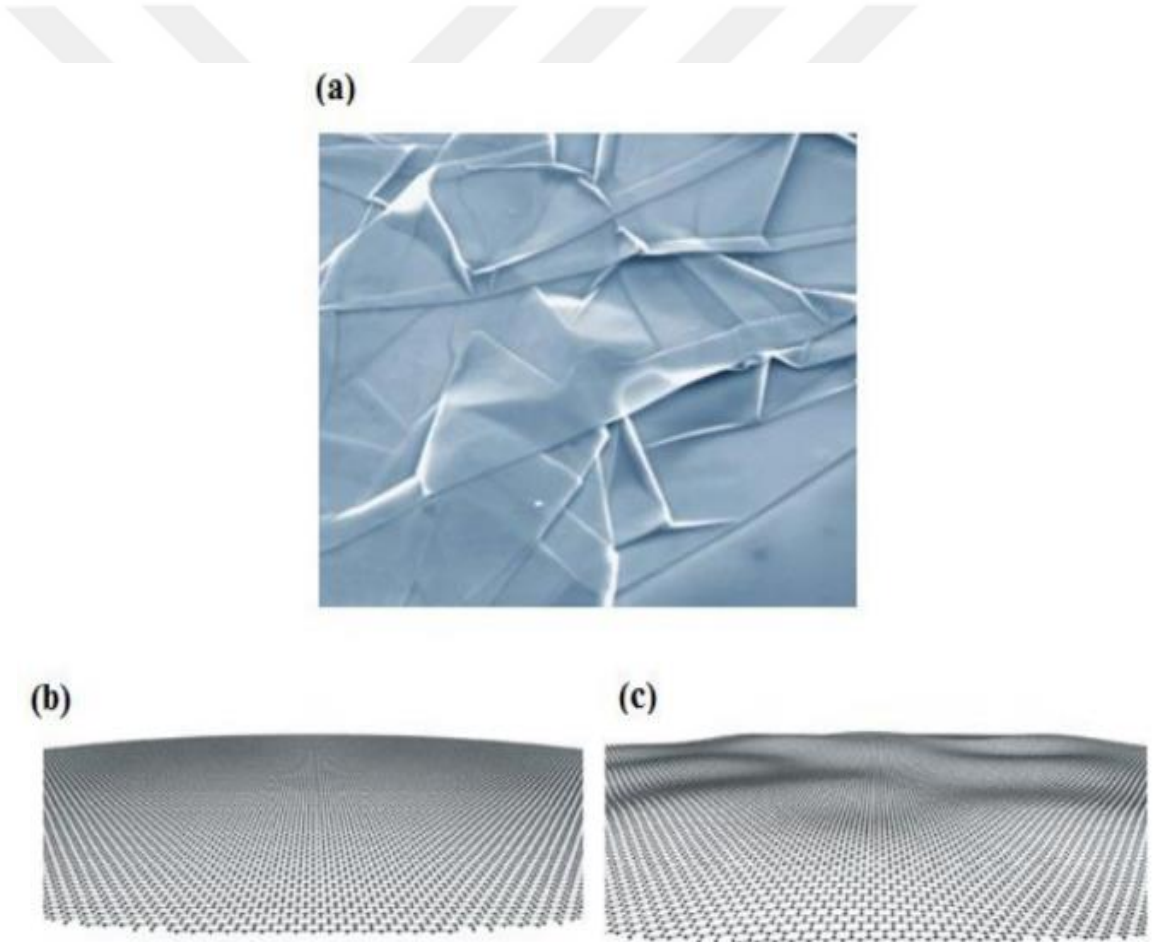
Şekil 2.1. Grafenin Yapısı (Nina ve ark., 2007).

Yapılan bu çalışmalar doğrultusunda grafenin, elektron boşluk çiftinin hareketi bir ışın fotonu gibi kütleli nitelik göstermesi ve bu bağlamda Schrödinger denklemi ile değil Dirac tipi bir denklemle belirtilmiştir. Ayırttıkları grafen katmanını bir optik mikroskop ile gözlemlemişlerdir. Bu durum başlarda çok dikkat çekmemesine rağmen, sonralar da Klein paradoksu gibi yeni olgular, grafende bulunan kütleli Dirac fermiyonları anormal kuantum hal etkisi, ortam sıcaklığında balistik taşınma, deneysel olarak gözlenince bilim adamlarının grafene ilgisi oldukça artmıştır (Nina ve ark., 2007).

Novoselov ve Geim bu çalışmalar neticesinde 2010 yılında Nobel Ödülü'nü kazanmışlardır.

Grafen son yıllarda teknoloji alanında çalışan uzmanların da ilgisini çekmiş ve Mart 2006 yılında ilk olarak Georgia Tech çalışanları grafenlerden meydana gelen kuantum girişim aygıtları ve alan-efekti transistörleri üretmeyi başarmıştır (Park ve ark., 2011).

Grafen, bir bal peteği örgüsünde, 1.42 Angstrom karbon-karbon bağ uzunluğuna sahipken, grafen tabakalarının üst üste gelmesi ile meydana gelen grafitte iki grafen tabakası arasındaki mesafe yaklaşık 3.35 Angstrom olan düzlemsel bir karbon malzeme tabakasıdır. Şekil 2.2'de, düz grafen kristalinin yanı sıra tek bir grafen tabakasının taramalı elektron mikrografını göstermektedir (Slonczewski ve ark., 1958).



Şekil 2.2. a. Tek atom kalınlığında grafen tabakalarının elektron mikrograflarının taranması (Neto ve ark., 2006), b. gerçek uzayda yassı grafen kristali (perspektif görünüm) ve c. benzer dalgalı grafen (Meyer ve ark., 2007).

Grafen termal iletkenliği  $5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  ile karbon nanotüpler (CNTs), bakır ve altın gibi metallere daha iletken olmaktadır. Grafenin optik geçirgenliği %97,7'dir (Topçu, 2012).

Grafen yüksek şeffaflığa sahip olmasıyla birlikte, tek tabaka da beyaz ışığın %2,3'ünü soğurmakta ve tabaka sayısı arttıkça renginde değişim göstermektedir.

Grafen, elektriksel iletkenliği  $2.5 \times 10^6 \text{ S/m}$ 'dir ve yarı iletken özelliği gösterir.

Grafen, olağanüstü optik özellikleri, ısıl iletkenliği ( $3000\text{-}5000 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) (Balandin ve ark., 2008), oda sıcaklığında elektron hareketliliği ( $250.000 \text{ cm}^2\text{Vs}^{-1}$ ) (Bolotin ve ark., 2008; Du ve ark., 2008) ve olağanüstü mekanik özellikleri (Young'ın 1 TPa modülü ile) nedeniyle dünya genelinde araştırmacıların dikkatini çekmiştir (Lee ve ark., 2008).

Grafen genel olarak çeşitli yöntemlerle elde edilebilir. Bu yöntemler:

1. Kaydırma yöntemi
2. Epitaksiyel Büyütme
3. Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi
4. Eksfoliasyon
5. Grafen Oksitin İndirgenmesi
6. Hummers Metodu

### **2.1.1. Grafen üretim yöntemleri**

Grafen çeşitli üretim yöntemiyle sentezlenmektedir (Park ve Ruoff, 2011). Bunlardan ön plana çıkanlar mikromekanik olarak grafitin tabakalarının ayrılması (Eksfoliasyon) (Geim ve Novoselov, 2007), Epitaksiyel büyüme (Kosynkin ve ark., 2009), kimyasal buhar biriktirme yöntemi (Reina ve ark., 2009), Grafen oksitin indirgenmesi (Park ve Ruoff, 2009) şeklinde olabilir. Bu çalışmada üretim metotları kimyasal buhar biriktirme, eksfoliasyon, epitaksiyel büyüme, grafen oksitin indirgenmesi, kaydırma yöntemi olarak 5 başlıkta incelenecektir.

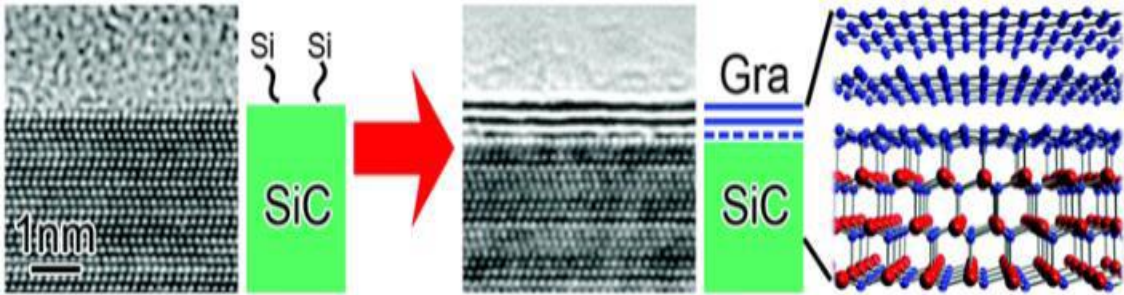
#### **2.1.1.1. Kaydırma yöntemi**

Grafit tabakası bir yüzey üzerinde kaydırılarak grafen katmanlarının birbirinden ayrılmasıyla gerçekleştirilir. Grafenin ilk kez elde edilmesi Manchester grubu tarafından

bu yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Grafitin selobant ile katmanlarına ayrıştırılması kaydırma yöntemiyle değerlendirilmektedir. 100 mikrometre büyüklükte grafen parçacıkları bu yöntem ile sentezlenebilmektedir.

### 2.1.1.2. Epitaksiyel büyüme

Grafenin Silisyum Karbür (SiC) üzerinde büyütülmesi Epitaksiyel büyüme olarak nitelendirilmektedir. Bu metotla büyüme koşullarına bağlı olarak SiC tabakası 1150 ile 2000°C arasındaki sıcaklıkta ısıtılmaktadır. Bu ısıtma sonucu silisyum desorpsiyonu gözlemlenir ve arta kalan karbonlar epitaksiyel olarak birleşerek grafeni oluşturmaktadırlar (Şekil 2.3). Karbon kaynağı SiC tabakası olduğu için yeni katmanlarda meydana gelen ilk katmanın altında oluşur ve çok katmanlı grafenler üretilmektedir. Üretilen grafenin katman sayısı SiC tabakasının kalınlığına bağlı olarak değişmektedir (Kosynkin ve ark. 2009).

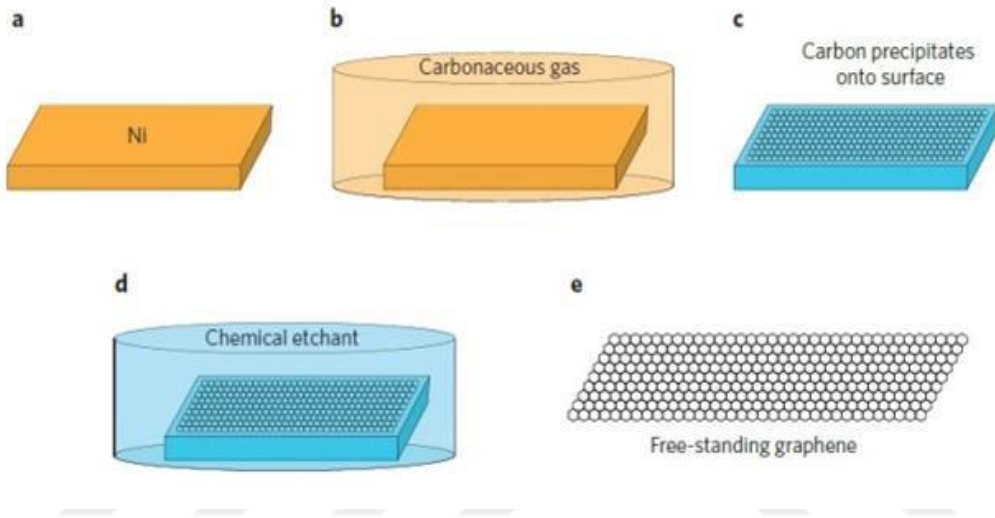


Şekil 2.3. Epitaksiyel grafen büyüme yöntemi (Kosynkin ve ark., 2009).

### 2.1.1.3. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi

Grafen sentezi birçok fikir bulunmasına karşın ekonomik, kaliteli, verimli ve tekrarlanabilir bir üretim yöntemi olarak karşımıza çıkan bu kimyasal buhar biriktirme (CVD) metodu kullanılmaktadır (Mattevi ve ark., 2011). Grafen oksitin indirgenmesi yöntemiyle üretilen grafen katmanların hatalar oluşturduğu bilinmektedir. Bu aşağıdan-yukarıya üretim metodu olup sorunsuz grafen katmanları elde etmek için elverişli olmaktadır. Ancak üretimde ihtiyaç duyulan ekipmanlar diğer üretim yöntemlerine göre maliyetli olmaktadır. Grafen tabakaları Nikel üzerine ilk olarak CVD tekniği ile

biriktirilmiştir (Mattevi ve ark., 2011). Son zamanlarda bu biriktirme işlemi İridyum (Coraux ve ark., 2008), Paladyum (Kwon ve ark., 2009), Nikel (Kim ve ark., 2009) ve Bakır gibi geçiş metalleri üzerine sentezlenmektedir. Metot temel olarak, buhar fazındaki karbon atomlarının geçiş metalleri üzerinde biriktirilmesi ve daha sonra Şekil 2.4'de verildiği gibi bir ayırıcı madde ile yüzeyden uzaklaştırılmasına dayanmaktadır. (Obraztsov, 2009).



Şekil 2.4. CVD yöntemi ile grafen tabakalarının üretimi (De Arco ve ark., 2009).

Kullanılacak olan biriktirme yüzeyi epitaksiyel olarak grafene uyumlu olması gerekmektedir. Bu şekilde epitaksiyel büyüme sağlanmaktadır (De Arco ve ark., 2009).

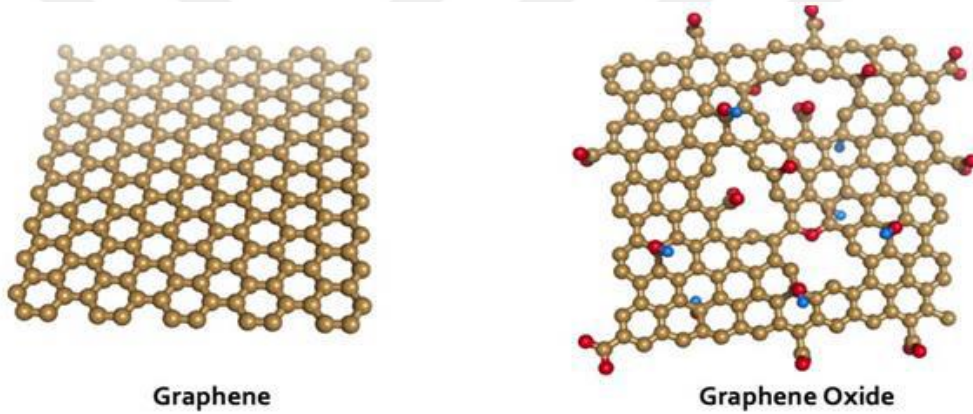
#### 2.1.1.4. Eksfoliasyon

Grafitin mekanik dökülmesi, aslında grafen hazırlanması için kullanılan ilk tekniktir. Bu teknik, sonikasyon veya santrifüjleme kullanılarak grafitin grafen tabakalarına dökülmesini içerir (Liu ve ark., 2014).

Grafit, grafen tabakalarının van der waals bağları ile bir araya getirilmesidir. (Bianco ve ark., 2013). Bu bağlamda yüksek saflıkta grafit kullanılarak zayıf bağlar kırılarak grafitin hammaddesinden grafen üretilebilmektedir. (Choi ve ark., 2010). Bu zayıf bağları kırmak için kimyasal veya mekanik enerjiler kullanılabilir.

### 2.1.1.5. Grafen oksitin indirgenmesi

Grafen oksit, oksidasyon ile birbirinden ayrılan grafit katmanlarının tek kademeli halidir. C:O oranı 3'ten az ve tipik olarak 2'ye yakın fonksiyonel gruplar içermektedir (Bianco ve ark., 2013). Grafen sentezi için yüksek miktarlarda ön plana çıkan yöntemlerden olan, grafitten kimyasal işlemlerle sentezlenen grafen oksidin farklı yöntemlerle indirgenmesidir (Eda ve ark., 2008). Bu yöntemin iki ana avantajı ön plana çıkmakta olup, bunlar ucuz grafit hammaddeleri kullanılarak verimli üretim ve sentezlenen grafitin hidrofilik yapısından dolayı kararlı çözeltiler hazırlayabilmesi olarak özetlenebilir (Pei ve Cheng, 2012). Grafen oksitin ve grafen temsili görüntüleri Şekil 2.5'de verilmiştir.



Şekil 2.5. Grafen oksit ve grafen'in yapısal görünüşleri (Radic ve ark. 2013).

### 2.1.2. Grafen oksit

Grafen oksit (GO) grafen esaslı malzemelerin düşük maliyetli üretimi için önder rolünden dolayı örnek alınarak, Hummers ve arkadaşlarının 1957 yılında meydana getirdikleri ince tabakaları, son zamanlarda grafene alternatif bir yol sağlayarak, yeni bir karbon esaslı nano ölçekli malzeme metottun daha çok geliştirilmesi üzerine yaptıkları çalışma ile ortaya çıkmıştır. GO'nun suda ve diğer çözücülerdeki çözünürlüğü, ince filmler veya ağlar şeklinde geniş aralıklı alt tabakalar üzerinde homojen bir şekilde birikmesini sağlamaktadır. Kimyasal metotta grafit, oksidasyon işlemi ile fonksiyonel grupları (karboksilik asit, oksijen vb.) ve katmanlar arasındaki mesafeyi artırarak

hidrofilik özellikler kazandırmaktadır. GO şeffaf, üstün mekanik özelliklere sahip ve dielektrik özelliği bulunmaktadır. GO'nun bağlarının kopması ile elektriksel iletkenlikten yalıtkan özellik kazandırılmaktadır. GO bu üstün özellikleri sebebi ile geniş uygulama alanlarına sahip olmaktadır (Dörtoğul ve ark., 2018).

Grafen oksit bir yalıtkandır, ancak kontrollü oksidasyonu, C-O bağlarının tamamen uzaklaştırılmasıyla sıfır bant boşluğu grafene erişim kolaylığı dâhil elektronik ve mekanik özelliklerin ayarlanabilirliğini sağlamaktadır. Saf grafen ile karşılaştırıldığında GO, oksijen içeren fonksiyonel grupları nedeniyle suda daha fazla dağılıbilir, çevresel izlemeden gıda endüstrisine biyomedikal alanlardan enerji sektörüne farklı çeşitlilikte ve tiplerde biyosensör cihazların geliştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Kimyasal ve fiziksel olarak kolayca işlevselleştirilebilir, elektronik özellikleri kontrol edilebilir ve geçirgenliği yüksektir.

Grafen ve GO tabakaları, yüksek düzlem içi sertliğe sahip yumuşak zarlardır ve potansiyel olarak kök hücre kültürü için biyoyumlu, aktarılabilir ve implante edilebilir bir platform görevi görebilmektedir. Kök hücrelerin çeşitli karbon platformlarında sağlıklı çoğalması gösterilmiş olsa da, var olmayan kök hücrelerin farklılaşmış hücrelere yönlendirilmesinde G ve GO'nun kimyasal rolü bilinmemektedir. Burada, G'nin güçlü kovalent olmayan bağlanma yeteneklerinin, osteojenik indükleyiciler için bir ön konsantrasyon platformu olarak hareket etmesine izin verdiğini, osteojenik soy üzerine doğru büyüyen mezenkimal kök hücreleri hızlandırmaktadır. Hızlandırılmış farklılaşmanın moleküler orijini, G ve GO'nun farklı büyüme ajanlarına karşı bağlanma yetenekleri incelenerek araştırılmaktadır (Wong ve ark., 2011).

### **2.1.2.1. Grafen oksitin üretim yöntemleri**

#### **2.1.2.1.1. Hummers metodu**

1957 yılında Hummer's ve Offeman tarafından potasyum permanganat ( $\text{KMnO}_4$ ), sülfürik asit ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ve sodyum nitrat ( $\text{NaNO}_3$ ) karışımı ile ortaya konulan daha etkili ve emniyetli bir yöntem geliştirilip 'Hummer's Metodu' olarak tanımlanmıştır. 2007 yılından beri 'Hummer's Metodu' farklı şekillerdeki değişikliklerle 'Modifiye Hummer's

Metodu' olarak tanımlanarak grafit oksit sentezinde geniş ölçüde kullanılmıştır (Mcallister ve ark., 2007).

Hummers metodunda grafit, yüksek konsantrasyonlu sülfürik asit ile potasyum permanganat gibi güçlü oksitleyici maddeler reaksiyona girmektedir. (Marcano ve ark., 2010; Topçu, 2012; Arbuzou ve ark., 2012). Böylelikle hidroksil fonksiyonel grupları ve epoksi grafit içerisine yer almaktadır. Oksijen ve su içeren fonksiyonel gruplar, karıştırma işlemi ile katmanların arasına yerleştirilerek güçlü etkileşim ve katmanların birbirinden uzaklaştırılması sağlanması ile gerçekleşmektedir. Böylece hidrofobik grafit, hidrofilik ve dağılmış GO'ya dönüşmektedir. (Topçu, 2012; Wang ve ark., 2013; Hu ve ark., 2015).

Tour yöntemi, grafit oksidasyonu için daha az tehlikeli ve daha verimli bir yöntem göstermiştir. Bu ve bunun modifiye versiyonları halen grafit oksidasyonu için en yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir. Bu yöntem düşük maliyetli, toksik olmayan ve çevre dostu olduğu için grafit oksidasyonu için daha az tehlikeli ve daha verimli bir yöntemdir. Bu, grafitin oksidasyonu için en yaygın kullanılan yöntemlerdir.

#### **2.1.2.2. Grafen oksitin literatür çalışmaları**

Hu ve ark. (2010), yaptığı bu çalışmada suda dağılılabılır grafen türevinin, grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) nanosetlerinin antibakteriyel aktivitesi rapor edilmiştir. Grafen bazlı nanomalzemeler, minimal sitotoksisite gösterirken Escherichia coli bakterilerinin büyümesini etkili bir şekilde inhibe edebilmektedir. Ayrıca makroskopik GO ve rGO süspansiyonlarından uygun şekilde üretilmiştir. GO'nun üstün antibakteriyel etkisi ve GO'nun düşük maliyetle ve plaka yapmak için seri olarak üretilebildiği ve kolayca işlenebileceği göz önüne alındığında, bu yeni karbon nanomalzemesinin önemli çevresel ve klinik bulabileceğini düşünülmektedir (Hu ve ark., 2010).

Paslanmaz çelik yüzeyler üzerinde biriken grafen nanotelleri şeklindeki grafen nanosheetlerin bakteriyel toksisitesi, hem Gram-pos. hem de Gram-neg. bakteri modelleri için araştırılmıştır. Grafen oksit nanotelleri, bir kimyasal eksfoliyasyon yöntemiyle sentezlenen magnezyum ( $Mg^{2+}$ ) GO nanosheetlerinin elektroforetik biriktirilmesiyle elde edilmektedir. Bakterilerin sitoplazmik malzemelerinin akışının ölçülmesi sonucunda,

bakterilerin nanotellerin aşırı keskin kenarları ile doğrudan temasından kaynaklanan bakterilerin hücre zarı hasarının bakteriyel inaktivasyonda etkili bir mekanizma olduğu bulunmuştur. Bu bağlamda, dış zarı Gram-neg. olan *Escherichia coli*, nanotellerden kaynaklanan hücre zarı hasarı Gram-pos'a göre daha dirençli olmaktadır. Ayrıca, hidrazin ile indirgenmiş grafen oksit nanotelleri, bakteriler için indirgenmemiş grafen oksit nanotellerinden daha toksik olmaktadır. İndirgenmiş nanotellerin daha iyi antibakteriyel aktivitesi, temas etkileşimi sırasında bakteriler ve indirgenmiş nanotellerin kenarları arasında daha iyi yük transferine sağlamaktadır (Akhavan ve Ghaderi, 2010).

Sinir sisteminin genellikle termal, mekanik, kimyasal veya iskemik hastalık faktörlerinden kaynaklanan akut yaralanmaları her zaman nörit hasarına ve nöron kaybına yol açmaktadır. Bu nedenle, bu hasarlı nöronları onarmak için etkili bir iskeletin geliştirilmesi gerekmektedir. Son zamanlarda, nöral rejenerasyon için grafen bazlı biyomalzeme iskelelerinin üretilmesine büyük önem verilmektedir. Nöronal hücre farklılaşmasının artırılması için allotropik karbon bazlı biyomalzemeler (GO bazlı biyomalzemeler ve rGO tabanlı biyomalzemeler) ve nöron hücreleri arasındaki etkileşimi incelenmiştir (Reddy ve ark., 2018).

Grafen oksitten (GO) kararlı, indirgenmiş grafen oksit (rGO) süspansiyonunun hazırlanması için bir yaklaşım (green approach) geliştirilmiştir. Bu yöntem, indirgeyici olarak L- serin (L- Ser) ve stabilize edici ajan olarak sarı dekstrin kullanır. X-ışını fotoelektron spektroskopisi, UV-vis spektroskopisi, X-ışını kırınımı ve termogravimetrik analizler, L -Ser'in nispeten düşük bir sıcaklıkta GO'yu etkili bir şekilde azaltabildiğini ve sarı dekstrinin rGO'ya adsorbe ettiğini ve kararlı bir rGO sulu süspansiyonunun oluşumunu kolaylaştırdığını göstermektedir (Ji ve ark., 2017).

GO, kollajen ve HA içeren yeni bir implant kaplama malzemesi, elektro- çökeltme yoluyla tannik asit yardımıyla üretilmiştir. Ti16Nb alaşımının yüzeyi anodik oksidasyona tabi tutulmuş ve daha sonra HA-GO kaplama, Ti16Nb yüzeyine katodik yöntemle uygulanmıştır. Biyomimetik yöntemle HA-GO kaplamasının yüzeyine kolajen bırakılıp, Ti16Nb alaşımının yüzeyindeki HA, HA-GO, HA-GO-kolajen kaplamalar yüzeyde bir bariyer tabakası oluşturarak korozyon direncini arttırmıştır. HA-GO-kolajen kaplamada, kaplama yapısının kompaktlığı ve homojenliği nedeniyle en yüksek korozyon direnci elde edilmiştir (Yılmaz ve ark., 2019).

Bir hidrojel matrisinde demir iyonlarının yerine mineralizasyon kullanılarak kitosan-grafen oksit hidrojel nanokompozitlerinin birleştirilmiş, manyetik demir oksit tasarımı ve sentezi üzerinde çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada, hazırlanan nanokompozitlerin katyonik bir boya, metilen mavisinin sulu çözeltiden etkili bir şekilde uzaklaştırılma potansiyeli, adsorban dozajı, başlangıç konsantrasyonu, temas süresi, pH, iyonik güç ve sıcaklık etkisine uygun olarak bir dizi çalışma yapılmıştır. Hidrojel nanokompozitlerinin, çözeltinin farklı pH'ında art arda dört döngüden sonra mükemmel bir adsorptif özelliğe sahip olduğu, böylece boya giderme uygulamaları için uygun maliyetli bir malzeme olduğu bulunmuştur. Bu nedenle, çok çeşitli çözüm koşullarında boyanın çıkarılmasını sağlayan bu malzeme, su arıtma teknolojisinin sürdürülebilir gelişimi için umut verici bir platform sunmaktadır (Singh ve ark., 2019)

Zhou ve ark. (2019) yaptıkları çalışmada, hemoperfüzyonun tedavi etkinliğini arttırmak ve iyileştirmek için yeni adsorbanların araştırılması ve geliştirilmesi üzerine çalışmalar yürütülmektedir. Burada, hemoperfüzyon için kullanılan üç boyutlu GO iskelet güdümlü poli (akrilik asit) kompozit hidrojel parçacıklarının üretimi için bir çekirdek kabuk şablon yöntemi kullanılmıştır. Milimetre ölçeğine sahip üç boyutlu GO iskeletleri ilk olarak bir faz inversiyon tekniği ile hazırlanan şablonlar, çözünebilir poli (eter sülfon) içi boş partiküller yardımıyla üretilmiş ve daha sonra poli akrilik asit hidrojelleri oluşturularak, üç boyutlu GO iskeletinin yüzeyinde dağıtılmışlardır. Elde edilen hidrojel parçacıkları gözenekli mikro yapı, küçük boyutlu ve düzgün küresel bir şekil göstermektedir. Saf poli akrilik asit hidrojelleriyle karşılaştırıldığında, hidrojel parçacıklarının şişme oranları önemli ölçüde azalmış ve gözenek sayısı önemli ölçüde artmıştır. Protein adsorpsiyonu, hemoliz oranı, kompleman ve temas aktivasyonu, trombosit yapışması ve pıhtılaşma süresi dâhil hemouyumluluk testlerinin sonuçları hidrojel parçacıkların iyi hemouyumluluk gösterdiğini ortaya koymaktadır. Adsorpsiyon sonuçları hidrojel parçacıkların ekzojen ve endojen toksinlere karşı iyi etkinlik sergilediğini göstermektedir. Genel olarak, uygun fiziksel ve mekanik özellikler ve mükemmel hemouyumluluk ve adsorpsiyon kapasiteleri hemoperfüzyon adsorbanları için umut verici sonuçlar ortaya koymaktadır.

Rishi ve ark. (2019) yaptığı çalışmada, bir yüzeyin ıslatılabilirliği, çeşitli endüstriyel uygulamaları yöneten temel özelliklerden sayılmaktadır. Yaşlanmanın bu

yüzeylerin dayanıklılığı ve moleküler yapılarında meydana gelen değişimler üzerindeki etkisini anlamak, işlevselliği korumak için hayati öneme sahiptir. Yapılan çalışmada grafen oksit-bakır (GO-Cu) kaplı yüzeylerin dayanıklılığını test etmek için tekrarlanan pool boiling yöntemi, yüzey kimyası ve morfolojisindeki değişiklikler incelenmektedir. Grafen oksit-bakırın düşük kaynama performansına yol açan indirgenmiş GO-bakır (rGO-Cu) kaplamanın evreleri incelenmektedir. Bu gelişme, tekrarlayan (havuz kaynatma) nedeniyle hidrofilik GO'nun hidrofobik rGO'ya geçişine, hidrofobik yüzeylerin sonucu olarak artan yüzey pürüzlülüğüne ve karbon, oksijen ve bakır olmak üzere üç elementin varlığı nedeniyle yüzeyin homojen olamama durumunu artırmaktadır. GO-Cu kaplamaların dayanıklılığının bozulmamış bakır ve sadece bakır kaplı yüzeylerden daha yüksek olduğu bulunmuştur. GO-Cu kaplamaların gösterdiği daha yüksek performans, sayısız mühendislik uygulamasında sürdürülebilirliğinin ve uygulanabilirliğinin arttığını göstermektedir.

Psödokapasitif materyaller, süper kapasitörlerin gelişimi için kritik öneme sahip olup, genellikle zayıf iletkenliğe ve kötü çevrim özelliğine göstermektedir. Burada, kısmi bir oksidasyon ve eksfoliasyon yöntemi ile yeni grafen oksit nanofiberlerin üretimi sağlanmakta ve aynı zamanda yüksek oranda kristalize nikel hidroksit ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ) nanoplakalarının hidrotermal yöntemle rGO nanofiberlerin dış grafen nanosheets üzerinde eşit olarak büyüdüğü belirtilmiştir. Yüksek elektrik iletkenliğine sahip benzersiz yapıları nedeniyle, rGO nanofiberlerin /  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  kompozitlerin, diğer kompozit veya hibritlere göre üstün özgül kapasitesi, gelişmiş döngü kararlılığı, hızlandırılmış rGO nanofiberlerin tarama hızı ve kapasite sergilemektedir. Aktif karbon asimetrik süperkapasitörler, yüksek bir enerji yoğunluğu ve geniş bir potansiyel ile yüksek tutma özelliği sergilemektedir. Bu nedenle, bu çalışma, rGO nanofiberlerin süperkapasitör uygulamalar için substrat materyalleri olarak umut verici bir fırsat sunduğunu, yeni süperkapasitör malzemelerin tasarımı ve üretimi için yeni bir yol açtığını göstermektedir (Zhang ve ark., 2016).

rGO membranlar, yakın aralıklı rGO tabakaları ve ayarlanabilir fizikokimyasal özelliklerden dolayı iyi tanımlanmış iki boyutlu nano kanallar ve moleküler, iyonik ayırma için etkili filtreler haline gelmektedir. Uygulamalarda, rGO membranlarının sulu çözeltilerdeki stabilitesi, önemli koşullardan biri olmaktadır. Burada, GO tabakaları ile

katkılandırılmış sulu çözeltilerde ve stabilize edilebilir lamel aralıklarında güçlü stabiliteye sahip GO membranları üretmek için yeni ve kolay bir strateji gösterilmektedir. rGO'nun katkılandırılması, GO membranlarındaki katmanlar arası stabilize edici kuvvet, zayıf itici hidrasyon ve GO tabakaları arasındaki  $\pi - \pi$  çekiciliğinden dolayı artmaktadır. İmal edilen GO membranları, kontrol edilebilir lamel boşlukları, sudaki olağanüstü stabilite ve hatta güçlü asit ve baz çözeltilerinin yanı sıra GO membranlarının uygulama kapsamını genişletildiğinde, sulu çözelti uygulamalarında daha iyi performans sağlayan güçlü mekanik özellikler ortaya koymaktadır (Xi ve ark., 2016).

Biyofilm oluşumundan kaynaklanan çevresel biyolojik kirlenme küresel endişelerden biri olmuştur. Gümüş (Ag) nanopartiküller, geniş spektrumlu antimikrobiyal özellikleri nedeniyle biyofilmin oluşturduğu biyolojik kirliliği önlemek için araştırmalar yürütülmektedir. Ancak yaygın kullanımları sonucunda, çevrede uzun süre kalmalarına bağlı olarak biyolojik kirlilik artmaktadır. Bu çalışmada, indirgenmiş gümüş, gelişmiş antimikrobiyal aktivite ve düşük sitotoksosite özelliği sergileyen yeni bir hibrit nano kompozit üzerine çalışılmaktadır. Nanokompozit, gözenekli rGO nanosheets üzerine kaplanmış platin (Pt) / Ag bimetalik nanopartiküllerden oluşmaktadır. Escherichia coli'ye karşı yüksek antimikrobiyal özellik sergilemektedirler. Burada bimetalik nanopartiküller gümüş iyonlarının hızlı bir şekilde salınmasına ve bakterilerin gözenekli rGO tarafından yakalanması sonucunda matrisdeki etkin bakteriler yüksek konsantrasyonlu gümüş iyonları doğrultusunda bakteri öldürücü etkileşimi sağlamaktadır. Bu yaklaşımdan, geniş bir işlevsellik yelpazesi elde etmek için gümüş bazlı antimikrobiyal malzemelerin oluşturulması ve tasarım alanında geliştirilmesi gerekmektedir (Zhang ve ark., 2016).

Dalgıç ve ark. (2018) yaptığı bu çalışmada, GO içeren silikat katkılı nano HA kompozitler hazırlamış ve bunların bir elektrospin poli (e-kaprolakton) iskele geliştirilmesiyle kemik doku mühendisliği için potansiyel kullanımları araştırılmıştır. Nanokompozit gruplar, GO katılımının etkisini değerlendirmek için iki farklı GO oranına (ağırlıkça %2 ve %4) sahip olacak şekilde her iki silikat katkılı nano-HA ve GO sentezlenmiştir. Üç boyutlu poli (e-kaprolakton) iskeleler ıslak elektrospin ile hazırlanmış ve kemik rejenerasyon kuvvetini geliştirmek için silikat katkılı nano-HA/GO nanokompozit gruplarla güçlendirilmiştir. Malzeme yüzeylerindeki protein adsorpsiyonu ve desorpsiyonu belirlemek için fetal sığır serumu kullanılmıştır. İskele içinde GO

bulunması, azalmış desorpsiyon ile protein adsorpsiyonunu önemli ölçüde arttırmaktadır. İn vitro biyoyumluluk çalışmaları için insan osteosarkom hücreleri kullanılmıştır. Etkili konsantrasyonlarda silikat katkılı nano-HA ve GO partikülleri (poli ( $\epsilon$ -kaprolakton) -% 10 silikat katkılı nano-hidroksiapatit -% 4 grafen oksit) ile hazırlanan elektrospin iskele grubu, adezyon, yayılma, proliferasyon ve alkali fosfataz aktivitesi, diğer iskele gruplarına kıyasla gelişme göstermiştir.

## 2.2. Hidroksiapatit

Hidroksiapatit ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), kemik dokuları ile bağ oluşturma yeteneği ve osteojenik özelliği nedeniyle kalsiyum fosfatlar sınıfına ait olan ve yaygın olarak kullanılan başka bir biyomalzemedir (Ciobanu ve Harja, 2019). Bu malzeme doğal minerallerde bulunmakta ve yüksek bir elastisite modülüne sahip olmaktadır (Wlodarczyk ve ark., 2015). Kemik, sert doku ve diş minesinden harici olan proteinler, diğer organik maddeler ve su gibi bileşiklerde de bulunabilmektedir (Andreiuolo ve ark., 2011). Bu sebeple, HA implantlara, kemik rejenerasyonuna, oral rehabilitasyona, kanser tedavisinde yaygın olarak uygulanmaktadır (An ve ark., 2016). Oksidasyon direncini, aşınma direncini ve daha iyi biyoyumluluğu oluşturmada seramik kompozitler, implantlara matris veya takviye olarak kullanılmaktadır (Kumar ve ark., 2018).

Kemik dokusu ile etkileşime girdiğinde, kemik-malzeme elastikiyet modülündeki farkla malzeme-doku ara yüzünde çekme kuvvetleri gelişir. HA, diğer kalsiyum fosfatlarla kıyasla zayıf çözünürlüğü sebebiyle mekanik anlamda dirençli olmamaktadır ve bu sebeple implante edildiğinde biraz bozulma meydana gelmektedir (Canillas ve ark., 2017; Catauro ve ark., 2019). Bu nedenlerden ötürü istenilen özellikleri oluşturmada ve arttırmak için HA katkılandırılarak beklenen özelliklerin karşılanması sağlanmaktadır.

HA, zirkonya ile katkılandırıldığında farklı oranlarda HA içeren zirkonya matrisli seramik nanokompozitler, HA'nın sahip olduğu iyi bir mekanik özelliklerde biyomedikal tepkiye, özellikle kırılma tokluğundaki iyileşmelere yol açması sebebiyle çoğu çalışmada büyük ilgi görmektedir (Catauro ve ark., 2019; Zhang ve ark., 2019).

Saf HA'nın biyolojik, mekanik, antibakteriyel ve osteoindüktif özellikleri iyon katkısı ile ayarlanabildiğinden, iyon katkılı HA kemik dokularının onarımı ve

yenilenmesinde giderek daha fazla tercih edilmektedir (Schatkoskic ve ark., 2021).  $Mg^{2+}$ , kemik minerallerinde veya hücrelerde kemik emilimini ve oluşumunu dolaylı veya doğrudan olarak uyarabilmekte ve özellikle kemik oluşumunun erken evresinde osteoblastların proliferasyonunu teşvik etmede rol alabilmektedirler (Zhang ve ark., 2017). Mg esaslı implantlar üzerinde yapılan çalışmalar, mikroçevredeki Mg konsantrasyonunun, bozunma yoluyla Mg esaslı implantların etrafındaki kemik kütlesini artırabileceğini ileri sürmüştür (Wu ve ark., 2014). Bu nedenlerden ötürü, Mg katkılı HA, üstün performans nedeniyle kemik onarım materyali olarak yüksek potansiyele sahip olmaktadır.

HA osteojenik özellikleri geliştirmek için bazı geçiş metalleri ile katkılanmaktadır (Zilm ve ark., 2016). Katkılandırma elementi olarak çinko (Zn), HA'nın osteojenik özelliklerini önemli oranlarda etkileyebilmektedir (Cruz ve ark. 2018). Zn'nin biyolojik etkisinin değerlendirilmesi ile yapılan çalışmalar, vücutta yeni kemik oluşumunu arttırmada rol oynayabileceğini ortaya koymuştur (Cruz ve ark. 2018; Xiong ve ark., 2019). Zn, sinyal yollarını yoğunlaştırarak vücuttaki kemik oluşumunu hızlandırmaktadır (Xiong ve ark., 2019; Yu ve ark., 2020).

HA, zirkonya ile katkılandırıldığında farklı oranlarda HA içeren zirkonya matrisli seramik nanokompozitler, hidroksiapatitin sahip olduğu iyi bir mekanik özelliklerde biyomedikal tepkiye, özellikle kırılma tokluğundaki iyileşmelere yol açması sebebiyle çoğu çalışmada büyük ilgi görmüştür (Catauro ve ark., 2019; Zhang ve ark., 2019).

HA osteojenik özellikleri geliştirmek için bazı geçiş metalleri ile katkılanmaktadır (Zilm ve ark., 2016). Katkılandırma elementi olarak çinko (Zn), HA'nın osteojenik özelliklerini önemli oranlarda etkileyebilmektedir (Cruz ve ark., 2018). Zn'nin biyolojik etkisinin değerlendirilmesi ile yapılan çalışmalar, vücutta yeni kemik oluşumunu arttırmada rol oynayabileceğini ortaya koymuştur (Cruz ve ark., 2018; Xiong ve ark., 2019). Zn, sinyal yollarını yoğunlaştırarak vücuttaki kemik oluşumunu hızlandırır (Xiong ve ark., 2019; Yu ve ark., 2020).

### 2.2.1. Apatitler

Kalsiyum fosfatlar grubu içinde dikkat çeken malzemeler HA ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) ve üç kalsiyum fosfat ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ )'dır.

Ca ve P elementleri HA'nın kimyasal yapısında bulunmaktadır. Bu elementler diş ve kemiğin inorganik kısmında bulunmaktadır.  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  yapısında aynı elementleri barındırdığından, vücudun tanımadığı malzemelere gösterdiği tepkiler minimum düzeyde olmakta, kemik hücreleri HA yüzeye yapışmakta ve yüzeyde birikmektedir (Evis, 2011).

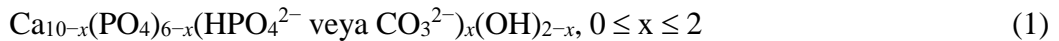
Kemiğin kalsiyum fosfat tuzları, sudan ve organik kısımdan meydana gelmektedir. Bhat (2002), makroskopik olarak kemik, trabeküler (süngersi) ve kortikal (sıkı yapılı) kemikten meydana gelmektedir. Kemiğin ağırlıkça kalsiyum fosfat mineraller % 69'unu, organikler %22'sini ve % 9'luk kısmı da su oluşturmaktadır.

HA, kemiğin mineral yapısında farklı iyonlardan ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) oluşmaktadır (Handschin ve ark., 1995). Apatitler kolajen faz içinde bulunmaktadır (Bhat, 2002; Marks ve ark., 1996; Holden, 1995).

Apatit mineralleri yerin altında doğal olarak bulunmakta ve geniş çeşitliliği olan farklı iyonlar içermektedir. Farklı iyonlar apatitlere eklenebilmekte ve bu sebepten ötürü apatitlerin çok büyük bir uygulama alanları bulunmaktadır (Wopenka ve Pasteris 2005).

Rey ve ark. (2007) yaptıkları araştırmada, kalsiyum fosfat HA,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  uygun formül hiçbir zaman gerçek anlamda bulunmasa da, yaygın olarak biyolojik mineralizasyonlar için bir model bileşik olarak kabul görmektedir. Kristalleşmesi iyi olan apatit bileşiminin, katyonik ve anyonik yer değiştirme durumları ve farklı türdeki iyon boşluklarının varlığı sebebiyle geniş bir yelpazede değiştiği gösterilmiştir.

Bir  $\text{PO}_4^{3-}$  grubunun,  $\text{CO}_3^{2-}$  veya  $\text{HPO}_4^{2-}$  gibi iki değerli türlerle yer değiştirmesinin,  $\text{OH}^-$  bölgesindeki anyonik boşlukların ve katyonik boşlukların oluşumuyla yerini doldurması aşağıda gösterilmiştir:

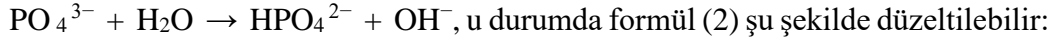


Alkali ortamda oluşturma şartlarına bağlı ve yaygın olarak bu model daha sonra aşırı kalsiyum ve  $\text{OH}^-$  iyonları gösteren sentetik apatitlerin bileşimindeki farklılıkları hesaplayarak geliştirilmiştir (Rey ve ark., 2007).



Fakat benzer sebeplerden ötürü,  $\text{OH}^-$  ve  $\text{Ca}^{2+}$  hataları bildirilmiştir. Formüllerde “u” parametresi negatif olabilmektedir ve  $-u \leq 1 - x / 2$  değerini vermektedir. Yapıdaki bütün fosfatın bulunduğu yerlerinde apatitler de ya üç değerlikli ya da iki değerlikli iyonlar tarafından doldurulduğu görülmektedir.

$\text{PO}_4^{3-}$  iyonlarının su molekülleriyle hidrolizinde,  $\text{OH}^-$  ve  $\text{HPO}_4^{2-}$  eklendiğinde meydana gelebilecek bir karışıklık durumu oluşabilmektedir:



En yaygın kullanılan stokiyometrik olmayan apatitler formülü;

$\text{Ca}_{10-x+u}(\text{PO}_4)_{6-x-y}(\text{HPO}_4^{2-} \text{ veya } \text{CO}_3^{2-})_{x+y}(\text{OH})_{2-x+2u+y}$ ,  $0 \leq x \leq 2$  ve  $0 \leq 2u + y \leq x$ , olarak kabul edilebilmektedir.

$\text{CO}_3^{2-}$  veya  $\text{HPO}_4^{2-}$  eklenmiş veya  $\text{OH}^-$  ve  $\text{Ca}^{2+}$  içermeyen apatitler biyo-medikalde tercih edilen apatitlerin bir kısmını kapsamaktadır. Bunlar;  $\text{Ca}_{10-x}[(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{HPO}_4)_x](\text{OH})_{2-x}$ ,  $(\text{Ca}_{10-x}[(\text{PO}_4)_{6-2x}(\text{CO}_3)_{2x}](\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}_{10-x}[(\text{PO}_4)_{6-2x}(\text{CO}_3)_{2x}]\text{CO}_3$  (Rey ve ark., 2007)’dir. HA, biyo-medikal çalışma alanında tercih edilen bu apatitler arasında en popülerleri olmaktadır (Evis, 2006; 2007).

### 2.2.2. Hidroksiapatit üretim yöntemleri

HA’yı üretmek için çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bunlar; püskürtme (Jeong ve ark., 2016), hidrotermal sentez (Jiao ve ark., 2017; Nagata ve ark., 2013), yanma (Canillas ve ark., 2017), hidroliz yöntemi (Shiha ve ark., 2004) sol – jel (João ve ark., 2016; Rojaee ve ark., 2013) ve çökeltme (Zhang ve ark., 2016) yöntemleri gibi çeşitli yöntemlerle sentezlenebilmektedir.

Üretim yöntemleri karşılaştırıldığında, çökeltme yönteminin, kolaylıkla sağlanan koşullar, pratik oluşu, düşük maliyet, çalışma kolaylığı ve büyük ölçekli üretim gerçekleştirme nedenleriyle, HA kompozitlerinin sentezi için çökeltme yöntemi bu tez çalışmasında tercih edilmiştir.

### 2.2.2.1. Çökeltme yöntemi

Çökeltme yöntemi, farklı iki çözeltinin tepkimeye girmesi sonucunda istenilen materyalin çöktürülmesi esasına dayanmaktadır. Bu işlem sonrasında oluşan katıya çökelti, yapılan yöntemde de çökeltme yöntemi denir. Çökeltme metodu ilk kez Prof. Robert H. Doremus ve öğrencilerinin yaptığı çalışmayla geliştirilen bu yöntem sayesinde nano boyutlarında ve sitokiyometrik HA üretimini gerçekleştirmeyi mümkün kılmışlardır (Jarcho ve ark., 1976).

Di-amonyum fosfat ve kalsiyum nitrat kimyasalları belli molar miktarlarıyla, hidroksit ilave edilerek solüsyon meydana getirilmektedir (Evis, 2006). Belirtilen kimyasallar belirlenen bir sürede karıştırılması ve bekletilmesinden sonra, oluşturulan solüsyon filtre kâğıdı ile filtrelenmekte ve bu filtreleme sonrası oluşan tortu 100°C'de kurutularak içinde bulunan su, bu tortudan uzaklaştırılmaktadır. Kurutulma işleminden sonra 1 saat boyunca 1100°C'de sinterlenmesiyle ikincil bir faz içermeyen saf HA sentezlenebilmektedir. HA, sinterleme işlemi sayesinde teorik yoğunluğu, istenilen yüksek yoğunlukta oluşmakta ve kuvvet kullanımı gerektirmeden üretilebilmektedirler (Evis, 2011).

### 2.2.3. Hidroksiapatitin literatür çalışmaları

Ferreira ve ark. (2022) yaptıkları çalışmada, HA yüzdesinin hidroksiapatit/zirkonya kompozitlerinin yoğunlaşması ve mekanik özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Sol-jel yöntemi ile HA elde edilmiş ve zirkonya/hidroksiapatit kompozitleri üretilmiştir. Sol-jel yöntemi ile üretilen HA etkili olmuştur ve tüm kompozit malzeme numuneleri, ticari zirkonya numunelerinin teorik yoğunluğuna benzer bir bulk yoğunluğu ile iyi yoğunluk göstermektedir. Dahası numunedeki HA miktarı arttıkça yoğunlukta azalma, kompozitlerde mikrosertlik değerlerinde azalma, mikroyapı analizine göre porozitede artma ile kırılma tokluğu değerlerinde artış meydana gelmiştir.

Zhao ve ark. (2022) yaptıkları bu çalışmada, Mg katkılı HA matrisinde mikro kanallı karbon fiberler, kararlı biyolojik ve mekanik özellikler oluşturmak için gözenek oluşturucu olarak kullanılmıştır ve gözenekler oluşturmak için sıcak sinterleme, presleme

ve ısıtım işlemi kullanılarak hazırlanmıştır. Karbon fiberler, gözenek durumu ve kontrol edilebilir düzenleme ile Mg katkılı bir HA matrisinde eşit olarak dağıtılmış yönlendirilmiş mikro kanallar oluşturmak için gözenek oluşturucular olarak kullanılmıştır. Dahası mikrokanaallı Mg katkılı HA, simüle edilmiş vücut sıvısında gözle görülür bir biçimde geliştirilen apatit mineralizasyonu göstermiştir. Mikrokanal içeren Mg katkılı HA'nın basınç dayanımı ve gözenek boyutunun artması ile azalmış ve artan sıcaklıkla artmıştır. Uygun bir gözenek boyutuna sahip yönlendirilmiş mikrokanal içeren Mg katkılı HA biyoseramiklerin basınç dayanımı, yoğun Mg katkılı HA numunesine kıyasla arttığı görülmüştür. Yönlendirilmiş mikrokanaallara sahip Mg katkılı HA biyoseramiklerin kırılma tokluğu, yoğun olanlarınkine göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Bu çalışmada HA çinko ile katkılandırılmış, Zn katkılı HA nanoparçacıklarının mekanokimyasal bir işlemle üretildikten sonra fotokimyasal indirgeme yöntemi kullanılarak bunlara rGO eklenmiştir. Elde edilen nanoparçacık karışımı bir polikaprolaktona eklenerek polikaprolakton/nanoparçacık kompozit numuneleri üretilmiştir. Son olarak, kompozit numunelerin iskeleleri, üç boyutlu baskı işlemi kullanılarak üç boyutlu kemik iskeleleri oluşturulmuştur. HA nanopartiküllerinde Zn katkısı ve rGO ilavesi, hücre eki ve mezenkimal kök hücrelerin osteogenezini önemli ölçüde arttırmıştır. Polikaprolakton iskele matrisindeki Zn katkılı HA + rGO'nun nanokompoziti, osteojenik farklılığı büyük ölçüde iyileştirmiş ve bu sebeple, zarar gören kemik dokusunun başarılı bir şekilde yenilenmesi için uygun bir seçenek olduğu sonucuna varılmıştır (Ghaleh ve ark., 2021).

Bu çalışmada, gümüş katkılı HA ince filmler oluşturmak için titanyum üzerine püskürtme yöntemi ve plazma bazlı iyon implantasyonu kullanılmıştır. Titanyum üzerinde ön aşındırmanın sağladığı etkilerini incelemek için plazma bazlı iyon implantasyonu ile çalışılmıştır. İyon ışını püskürtme biriktirme, hedefin bir iyon kaynağının içinde üretilen bir enerjik iyon ışınıyla bombalanması dışında plazma iyon implantasyonuna emsal bir tekniktir. Titanyum yüzeyleri, iyon ışını püskürtme teknikleriyle ince HA filmleriyle kusursuz bir şekilde kaplanmıştır. Antimikrobiyal gümüş parçacıkları ile katkılı ve aynı zamanda daha fazla iyon bombardımanına izin veren, darbeye dayalı plazma aşındırma, daha yüksek plazma yoğunlukları nedeniyle

verimi önemli ölçüde azaltmıştır. Bu parametreler sonucunda gümüş katkılı HA içeren yüzeylere daha az bakterinin yapıştığını ek olarak, HA filmler tabakalarına ayrılırken, süspansiyondaki bakterileri öldüren gümüş iyonları serbest kalmıştır (Trujillo ve ark., 2012).

HA iyon katkılı kaplamanın, katkısız HA kaplamasının kararlılığını ve biyoaktivitesini arttırdığı belirlenmiştir. HA katkılanması için kullanılan farklı iyonlar arasında, HA'da hidroksil ( $\text{OH}^-$ ) iyonlarının yerine flor ( $\text{F}^-$ ) iyonlarıyla değiştirilmesi, yapısal kararlılığı artırabilmektedir. Aynı zamanda kemik kaynaşmasını iyileştirebilmekte ve hücre dışı matris oluşumunu uyarabilmektedir. HA'da kalsiyum ( $\text{Ca}^{2+}$ ) yerine sodyum ( $\text{Na}^+$ ) kullanılması kemik hücre metabolizmasını ve bağlanmasını desteklemektedir. Bu sebeplerden ötürü, hem F hem de Na'nın eklenmesiyle F ve Na ile katkılanmış HA kaplaması çok iyi biyolojik özellikler göstermiştir. Silisyum karbür nanopartiküller ve karbon nanotüpler ile güçlendirilen F ve Na katkılı HA kaplama, elektrokimyasal biriktirme yöntemiyle sentezlenmiştir. Na ve F ile katkılanmış HA kaplaması, saf HA ile kıyaslandığında kesme mukavemeti değerinin iki katından fazla olduğu belirlenmiştir. Na ve F ile katkılanmış HA kaplamadaki  $0^\circ$  su temas açısı ile süper hidrofilik yüzey ve iyi bir in-vitro biyoaktivite özelliği göstermiştir (Zhang ve ark., 2018).

Zhang ve ark. (2020) yaptığı çalışmada, HA kaplamaların klinik uygulaması, osteoindüktivite, anti-enfeksiyon ve zayıf mekanik özellikleri nedeniyle kısıtlıdır. Elektrokimyasal biriktirme yöntemiyle, stronsiyum katkılı HA / vankomisin/ GO nanokompozit kaplama, antibakteriyel aktivite ile titanyum üzerinde üretilmiştir. Bu neticede, kristal çekirdeklenme noktası çok sayıda indükleyerek, GO'nun oksijen içeren grupları iki boyutlu yüzeyinde son derece ince stronsiyum içeren HA / GO / vankomisin kompozit kaplamaların oluşumunu etkilediğini göstermiştir. Ek olarak, stronsiyum içeren HA / GO / vankomisin kompozit kaplamalarla GO eklenmeyen HA kaplamalar kıyaslandığında, stronsiyum içeren HA / vankomisin/ GO kompozit kaplamaların elastik modülü ve sertlik değerlerinin arttığı belirlenmiştir.

Jyoti ve ark. (2021), yaptığı çalışmada HA, fizikokimyasal özelliklerinden dolayı sert doku onarımı, kemik büyüme süreci, osteoblast adezyonu, biyoaktivite ve üretme özelliklerinden dolayı natürel apatite benzerliğiyle ilgi gören bir biyomalzeme

olmaktadır. Zayıf mekanik özellikleri ve kırılgenlığı gibi kısıtlayıcı unsurlarından dolayı HA'nın, klinik uygulamalarda kullanımı zorlaşmıştır. Belirlenen bu sorunlardan dolayı, karbon nanodolgu kompozitlerini hazırlığında katkı materyali olarak tercih edilen GO, karbon nanodolgu maddelerin, grafen oksit - karbon nanotüp (GCNT'ler) hibritler eşsiz özelliklerinden faydalanılmıştır. Karbon nanodolgu ile katkılandırılmış HA kompozitlerinin in-vitro ve nanomekanik biyouyumluluğu incelenmiş ve gelişmesi sağlanmıştır. Karbon nanodolgu ile güçlendirilmiş HA kompozitlerinin elastik modülü ve nanoindentasyon sertliği, diğer karbon nanodolgu takviyeli kompozitlerden ve HA tozundan önemli ölçüde yüksek olduğu belirlenmiştir.

### 2.3. Sol – Jel Yöntemi

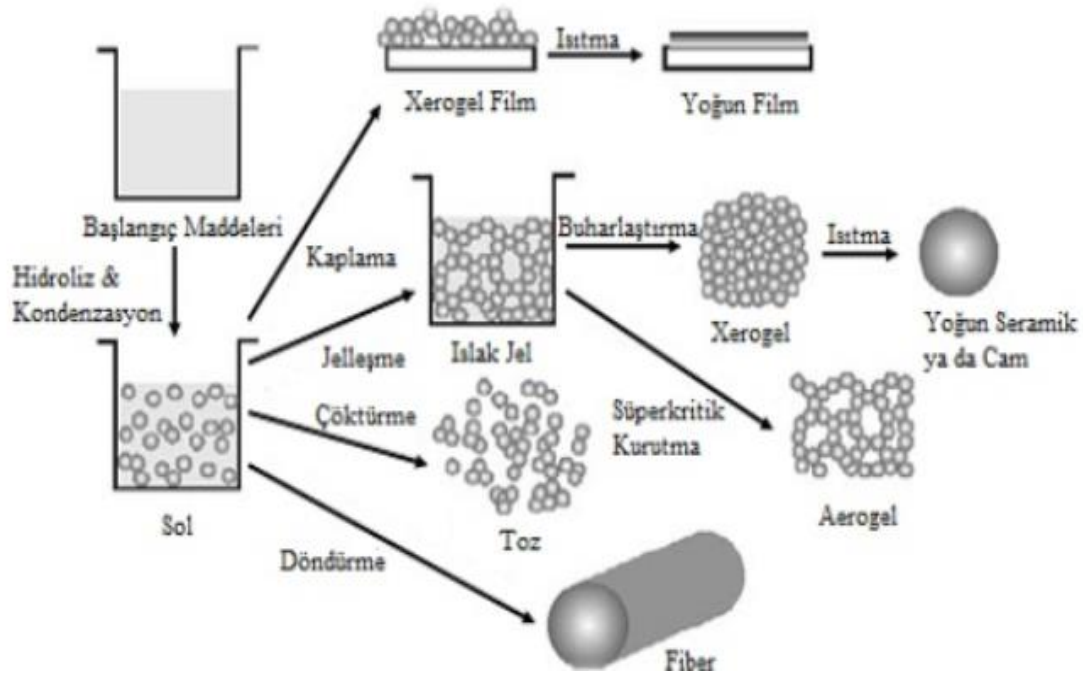
Sol-jel yöntemi, bir sıvı fazda oluşturulan katı parçacıkların (sol) ve sürekli bir sıvı fazda üç boyutlu katı inorganik ağların (jel) kararlı koloidal süspansiyonlarının oluşumunu içermektedir. Solün içerisinde olan tanecikler 500 nm'nin altında bir büyüklüğü sahip, gözle görülemeyecek kadar küçük parçacıklardır. Van der Waals kuvvetleri ile elektriksel kuvvetler, bu parçacıkların üzerine etki eden kuvvetlerdir. Jel ise, molekülün çözelti içerisinde makro boyuta ulaşmış halidir.

Sol-jel yöntemi, kelime anlamı solüsyon-jelleşme kelimelerinin kısaltılmasıyla kullanılmaktadır. 1800'lü yılların ortalarına dek ulaşan sol-jel teknolojisi, inorganik - organik hibrit ve inorganik polimer malzemelerin üretiminde çeşitli bir bakış açısı sunmaktadır. 1970'li yıllarda camların düşük sıcaklıklarda yüksek sıcaklıkta eritme yöntemi kullanılmadan gerçekleştirilmesi ve dönüştürülmesi bu alana olan ilgiyi artırmış ve farklı bir bakış açısı sağlamıştır (Brinker ve Scherer, 1990).

Bir sol-jel sentezi, küçük moleküler öncüllerin polimerizasyonundan elde edilen mineral fazlarını oluşturmayı amaçlamaktadır. Bu genellikle konakçı bileşiklerin uygulanması için inorganik bir konakçı olabilen bir koloidal çözelti (sol) ile sonuçlanmaktadır. Ayrıca, sentez işlemi kaplama bileşiminin mükemmel bir şekilde kontrol edilmesini sağlamaktadır. Bu daldırma kaplama tekniğiyle, düşük tavlama sıcaklığı kullanılarak ciddi çatlama olmadan yapışkan ince kaplama tabakası üretebilir. Hızlı sıcaklık dalgalanmaları ve kaplamanın katılaşması nedeniyle kaplama tabakasında

çatlak oluşması gözlenebilir. Sol-jel tekniğinin kaplama tabakasının yüksek saflığı ve homojenliği, daha düşük işlem sıcaklıkları, azaltılmış kaplama kalınlığı ve basit ve ekonomik prosedür dahil birçok avantajı vardır. Sol-jellerin kaplama olarak kullanılmasının bir diğer avantajı, lokal olarak verilmesi amaçlanan çok çeşitli bileşiklerin, antibiyotikler gibi kontrollü bir oranda entegre olma olasılığıdır. Kurutma ve yaşlandırma şartları kontrol edilerek, ayrıca mekanik mukavemet ve gözenek boyutu kontrol edilebilir (Brinker ve Scherer, 1990).

Sol-jel kimyası vasıtası ile çeşitli metotlarla malzeme üretmek mümkün olmaktadır. Bu yöntemle dünyanın en sert seramikleri ve en hafif malzemeleri üretilmektedir. Şekil 2.6' da verildiği gibi, sol'un farklı süreçleri ile farklı malzeme formları oluşturulabilir. Daldırma kaplama metodu ile altlık üzerinde kuru jel film elde edilmektedir. Jele yapılan ısı işlemi ile kristalizasyon sağlanır ve ince film tabakaları oluşturulur.



Şekil 2.6. Sol - jel teknolojileri ve ürünlerinin şematik gösterimi (Niederberger, 2009).

Sol bir kalıba döküldüğünde ıslak bir jel oluşur. Isıl işlem ve kurutma ile yoğun cam parçaları veya başka hiçbir üretim yöntemiyle elde edilemeyecek üstün özelliklere

sahip seramikler elde edilmektedir. Islak jeldeki sıvı kritik şartlar altında uzaklaştırılırsa çok düşük yoğunluklu ve yüksek gözenekli bir malzeme olan aerojel elde edilmektedir. Gözenekli katı matrisli kuru jeller, jelin düşük sıcaklıklarda (25 – 100°C) kurutulmasıyla elde edilmektedir. Isı yalıtımı için kullanılan optik, refrakter seramik fiberler ve fiber optik sensörler, solun viskozitesinin uygun aralıkta üretilmektedirler. Çok ince, homojen seramik tozları çökeltme ile üretilmektedir. Bu tozlar biyomedikal çalışmalarında kullanılmaktadır. (Özler, 2007).

### 2.3.1. Sol-jel kaplama ile sıcaklık-hız parametreleri

Jeon ve ark. (2003) yaptığı çalışmada, gümüş katkılı silika ince filmler, antibakteriyel materyallere uygulamak üzere sol-jel yöntemi ile hazırlanmıştır. Tavlama işlemi 30 dakika boyunca 200 – 600 °C arasındaki sıcaklıklarda, oda sıcaklığında ve sabit 16,7 cm/dk hızında gümüş katkılı camsı silika ince filmlerin oluşumu araştırılmıştır. Analiz sonuçları, gümüş iyonlarının silis matrisinde tamamen hapsedildiği ve 600 °C de tavlendiğinde mikroorganizmaların azaldığı bulunmuştur. Silika ince filmlerin Escherichia coli ve Staphylococcus aureus'a karşı antibakteriyel etkileri, film bağlama yöntemi ile incelenmiş ve kaplamanın mükemmel bir antibakteriyel performansa sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Titanyum – titanyum alaşımları düşük elastik modülü, yüksek mekanik özellikleri yüksek korozyon direnci ve biyouyumluluk özelliklerinden biyomedikal ortopedik implant uygulamaları için en uygun malzemelerden biri olmasından dolayı bu çalışmada altlık olarak kullanılmış ve sol-jel yöntemiyle kaplaması gerçekleştirilmiştir. Kaplamalar atmosfer ortamında 750, 800, 850 ve 900 °C sinterlenmiştir. HA kristalinin tane boyutunun, kompakt görünüşünün sinterleme sıcaklığının ve kaplama hızının artmasıyla kaplama kalınlığının arttığını göstermiştir (Ergün ve ark., 2009).

Kemik indüklenme etkisini arttırmak ve implante edilen sert dokuların iyileşme süresini azaltmak için metalik implantlar tipik olarak biyouyumlu HA ile sol-jel türevi bir öncü kullanılarak Ti6Al4V substratları üzerinde kalsiyum fosfat kaplamalar için hızlı ısıtma yöntemi geliştirilmiştir. Kaplama prosedürlerinin 400 ve 600° C' de ısıl işlemin beş tekrarından sonra substrat üzerindeki yapışma mukavemetinin oldukça güçlü olduğu

görülmüştür. Arttırılan sıcaklık sonucunda kalın HA filminin yüzey morfolojisi, hızlı bir şekilde ısıtılmasından kaynaklanan gözenekli yapı oluştuğunu ve canlı hücrelerin büyümesi için çok uygun bir ortam olduğunu göstermektedir (Hsieh ve ark., 2002).

İmplant-doku osseointegrasyon süresini kısaltmak için kemik içi büyümesi özelliklerinden dolayı, Ti ve Ti bazlı alaşımlar dental ve ortopedik implant uygulamalarında sıklıkla tercih edilmektedir. HA ve flor-hidroksiapatit (FHA) filmleri, sol-jel tekniği kullanılarak titanyum substratı üzerine çökeltilmiştir. HA ve FHA filmleri 5 mm / dk bir çekme hızında oda sıcaklığında daldırma yöntemi ile kaplanmıştır. Daldırma ve ardından 500 ° C'de ısıtılma işleminden sonra tüm kaplamalar için tipik apatit yapıları elde edilmiştir. Elde edilen filmlerin ~5 µm bir kalınlıkta, homojen ve yoğun olduğu gözlemlenmiştir. Kaplama tabakasının çözünme oranı, apatit yapısı içinde artan flor katkılandırılması ile azalmış, bu da HA ve FHA'nın fonksiyonel bir gradyan kaplaması ile çözünürlüğünün kontrol olası olduğunu göstermektedir. Kaplama tabakası üzerindeki hücre çoğalma oranı, artan F<sup>-</sup> ile azalmıştır. Tüm HA ve FHA kaplı numunelerdeki hücrelerin alkalın fosfataz (ALP) aktivitesi, saf Ti'ye kıyasla yüksek seviyeleri göstermektedir. Bu sol-jel kaplama substratlar üzerindeki hücre fonksiyonlarının gelişmiş aktivitesini doğrulamaktadır (Kim ve ark., 2004).

Titanyum ve alaşımları, mükemmel biyouyumluluk, yüksek korozyon direnci, hafif ve iyi mekanik özellikleri nedeniyle ortopedik ve diş protezlerinde implant malzemeleri olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, implant-doku osseointegrasyon süresini kısaltmak için kemik büyüme özelliklerinin ve implant fiksasyon davranışının iyileştirilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada, yoğun ve düzgün FHA kaplamalar, Ti6Al4V substratlar üzerine sol-jel daldırma kaplama yöntemi ile oda sıcaklığında dikey olarak 3 cm / dakika hızında daldırılıp kaplanmıştır. X-ışını fotoelektron spektroskopisi ve X-ışını kırınım analizi sonuçları homojen ve yüksek saflıkta FHA kaplamalar olduğunu göstermektedir. FHA kaplama ve substrat arasındaki adezyonu değerlendirmek çizik aşınma testi uygulanmıştır. Kaplamanın tamamen çıkarıldığı yük, yapışma mukavemetinin bir göstergesi olarak alınmaktadır. Flor konsantrasyonu ve sinterleme sıcaklığı arttıkça yapışma mukavemeti arttığı gözlemlenmiştir (Zhang ve ark., 2006).

Biyo-metallerin yüksek mekanik mukavemeti ve tokluğu, zayıf ve kırılabilir olan biyoaktif seramiklere göre en önemli avantajlardır. İmplantasyondan sonra metal protezlerin doku ile yakın teması sonucunda kemik hücreleri implant yüzeyi üzerindeki boşlukları

doldurmaktadır. Bu nedenle implant fiksasyonu yük taşıyacak kadar güçlü olması gerekmektedir. HA ve çevresindeki kemik dokusu arasında hızlı bağ oluşumundan dolayı diş veya kalça implantı gibi önemli yük taşıyan bölgelere uygulanabilmektedir. Bu çalışmada, kumlanmış 316L paslanmaz çelik yüzeyler üzerine ince film HA tortuları, su bazlı sol-jel tekniği kullanılarak oda sıcaklığında, 5 cm/dk daldırma hızı ile gerçekleştirilmiştir. Kaplamalar, 375°C, 400°C ve 500°C'de tavlansmıştır. Kaplamaların faz oluşumu, yüzey morfolojisi, arayüzey mikroyapısı ve arayüzey bağlanma mukavemeti üzerinde çalışma yapılmıştır. Tavlama sıcaklığı arttıkça kaplamada zayıf kristallik, mukavemetinde azalma ve tabakalarda yüzey pürüzlülüğü gözlemlenmiştir. 400 °C'de kısa süreli tavlama sonrası su bazlı sol-gel teknolojisi ile yoğun ve yapışkan bir apatit kaplama elde edilmiştir (Liu ve ark., 2002).

Garcia ve ark. (2009) yaptığı çalışmada, ortopedik cerrahide kullanılan paslanmaz çelik üzerine uygulanan sol-jel tekniği ile elde edilen kaplamaların geliştirilmesi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu kaplamalar implante edildiğinde metal korozyonunu ve advers reaksiyonları azaltmak için uygulanmaktadır. HA, biyoaktif cam ve cam-seramik parçacıkları içeren silika hibrit solüsyonlar hazırlanmış ve metal yüzeyler üzerine uygulanmıştır. Kaplanan örnekler ayrıca, elektrokimyasal özelliklerini ve biyoaktif tepkilerini incelemek için in-vitro testler yapılmıştır. Ultrasonik banyoda temizlenen numuneler oda sıcaklığında 4 cm/dk hızla daldırılmış 450 °C'de ısı işleme tabi tutulmuştur. Sonuç olarak homojen partikül dağılımları olan, gözlemlenebilir çatlakların olmadığı, korozyon direnci yüksek tek ve çift kaplamalar elde edilmiştir. İn-vitro testleri, tüm kaplamaların daldırma işleminden sonra biyoaktivitenin çevre vücut sıvısı ile kimyasal reaksiyonu sonucu substrat yüzeyine yarı kristal HA bakımından zengin bir tabaka oluşumunu indüklediğini ortaya koymuştur.

Metal iyonları arasında, organizmaların metabolik aktivitesinin uyarılmasını gerçekleştiren ve kemikte Ca<sup>+2</sup> iyonlarının birikmesine yol açan organizmalara benzerlik göstermesi nedeniyle HA kristal yapısına takviye olarak seryum (Ce) eklenmiştir. Bu yöntemde oda sıcaklığında belirli bir hızda gerçekleştirilmiştir. Ce-HA tozlarının hemouyumluluk, antibakteriyel ve biyoyumluluk gibi in-vitro biyolojik çalışmalar için değerlendirilmiştir. Bu in-vitro çalışmalar, sırasıyla insan kanı ile uyumlu, Escherichia coli

*Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* ve *Bacillus subtilis*'e karşı mükemmel patojen inhibisyon etkinliği olan sonuçlar göstermiştir (Priyadarshini ve ark., 2017).

Magnezyum alaşımı AZ31 üzerinde bir Alüminyum Oksit ( $Al_2O_3$ ) koruyucu kaplama,  $300\text{ }^\circ\text{C}$ 'de sol-jel işlemi ile hazırlanmış ve ayrıca  $Al_2O_3$  parçacıkları kullanılarak fosfatlama işlemi,  $300\text{ }^\circ\text{C}$ 'de tavlama yoluyla kompozit kaplama gerçekleştirilmiştir. Kaplama, magnezyum alaşımlı plakayı solüsyonun içine daldırarak, oda sıcaklığında yaklaşık 6 cm/dk hızında gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda, kompozit kaplamanın, daha düşük ısı gerilimi nedeniyle tekrarlanan sol-jel kaplamasına kıyasla daha homojen, çatlaksız ve daha iyi yapışma özelliğine sahip olduğunu göstermektedir. Her iki kaplamadaki ana fazlar tavllanmış alümina soldan türetilmiş ( $\gamma-Al_2O_3$  ve  $\delta-Al_2O_3$ 'ten) ve kompozit kaplama, tekrarlanan sol-jel kaplamasında daha üstün bir korozyon dayanımına sahip olduğu gözlemlenmiştir (Wang ve Zeng, 2010).

Sol-jel türevi HA nano kaplamaların ticari olarak saf Ti ve Ti6Al4V alaşımı üzerindeki mekanik özellikleri, adezyon davranışı ve anotlama işlemiyle ilişkilendirilmiştir. Kaplama, oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Young'un kaplama modülünü ve sertliğini belirlemek için nano girintiler kullanılarak, mikrotensil (mikrogerilim) testleri kullanılmıştır. HA kaplamaların dayanıklılığının, eşdeğer saf HA seramiklerinden biraz daha düşük olduğu bulunmuştur. Substrat ve anodize tabaka kalınlığı, HA'nın arayüzey yapışması üzerinde en fazla etkiye sahiptir, Ti6Al4V üzerindeki nano kaplamalar, saf Ti'ye kıyasla üstün arayüzey özellikleri göstermektedir (Roest ve ark., 2011).

$Mg_3-Ca_3(PO_4)_2$  biyoseramikler, yüksek Mg içerikli HA sol-jel yöntemi kullanılarak oda sıcaklığında kaplanmıştır. Mg içeriğinin artırılması ile tüm numunelerin kristalleşme derecesinin önemli ölçüde azaldığı gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar,  $Mg_3-Ca_3(PO_4)_2$  biyoseramiklerinin HA biyoseramik yoluyla hazırlanabildiğini göstermektedir (Kaygılı ve ark., 2012).

Hanks çözeltisinde (simüle edilmiş bir vücut sıvısı) korozyon direncini arttırmak için bozunabilir Mg implant üzerine iki aşamalı bir işlem kullanılarak kaplanmıştır. İlk elektrolit içeren bir silikat / florür içinde mikroark oksidasyonu (MAO) ile kalın ve gözenekli bir oksit katmanı oluşturuldu. Gözenekli tabaka, sol-jel ile  $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 240 mm/dk kaplanmış ve ardından hidrotermal işlem ile bir üst titanyum oksitin ( $TiO_2$ ) sızdırmazlık tabakası oluşturulmuştur. SEM görüntüleme ve EDS sonuçları ortalama 12  $\mu\text{m}$  kalınlığında

kaplamanın oluştuğunu ortaya koymuştur. XRD analizi, MAO tabakasının magnezyum oksit ve florürden oluştuğunu ve  $TiO_2$ 'nin amorf bir faz olarak mevcut olduğunu göstermiştir. Hem elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) hem de anodik polarizasyon ölçümleri, kompozit kaplama nedeniyle başlangıçtaki korozyon direncinde 30 kat artış kaydetmiştir. Mevcut sonuçlar da Mg implantlarının korozyon direncinin, toksik olmayan malzemeler kullanılarak basit bir yöntemle önemli ölçüde iyileştirilebileceğini göstermektedir. Korozyon direncindeki artış, Mg'nin bozunabilir implantlar olarak kullanılma potansiyelinin arttırmaktadır (Shi ve ark., 2009).



### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Deneysel Çalışmalar

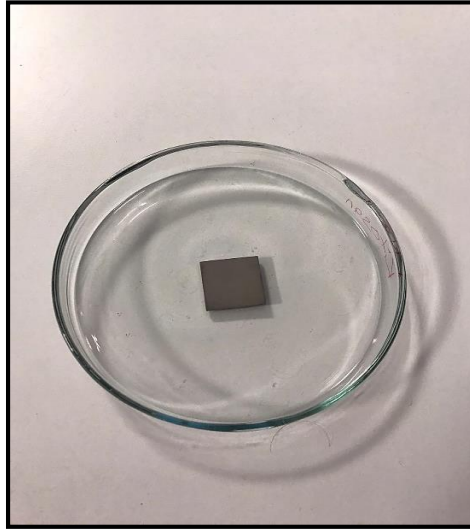
Çalışmada altlık malzemesi olarak 20x20x2 mm<sup>3</sup> titanyum alaşımı olan Ti6Al4V kullanılmıştır. Altlıkların yüzeyleri zımparalanıp (gridle sırasıyla 400, 600, 800, 1000, 1200), temizlenip (etanol ve saf su) ve etüv içerisinde kurutulduktan (200 °C) sonra rGO ile katkılandırılmış HA tozu üretilip, hazırlanan sol – jel çözeltisi içerisinde numune yüzeyleri üzerinde sol-jel daldırma kaplama yöntemiyle farklı sıcaklıklarda (50°C, 60°C, 70°C, 80°C ve 100) kaplanarak ince film tabakaları oluşturulmuştur. Hazırlanan tozun karakterizasyonu için X-Işını difraktometresi (XRD), filmlerin karakterizasyonu içinse Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM), mekanik testlerde, çizik (Scratch) aşınma ve mikrosertlik (Vickers) testleri yapılmıştır. Çizik aşınma testi sonrası çizik atılan yüzeyde meydana gelen değişimi görmek için yüzey profilometre testi yapılmıştır.

Çizelge 3.1. rGO'nun teknik özellikleri

Nano Toz	Kalınlık (nm)	Çap (µm)	Belirli Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	Renk	Katman
rGO	0.5 – 2	1 – 5	1562	Siyah	2 – 5

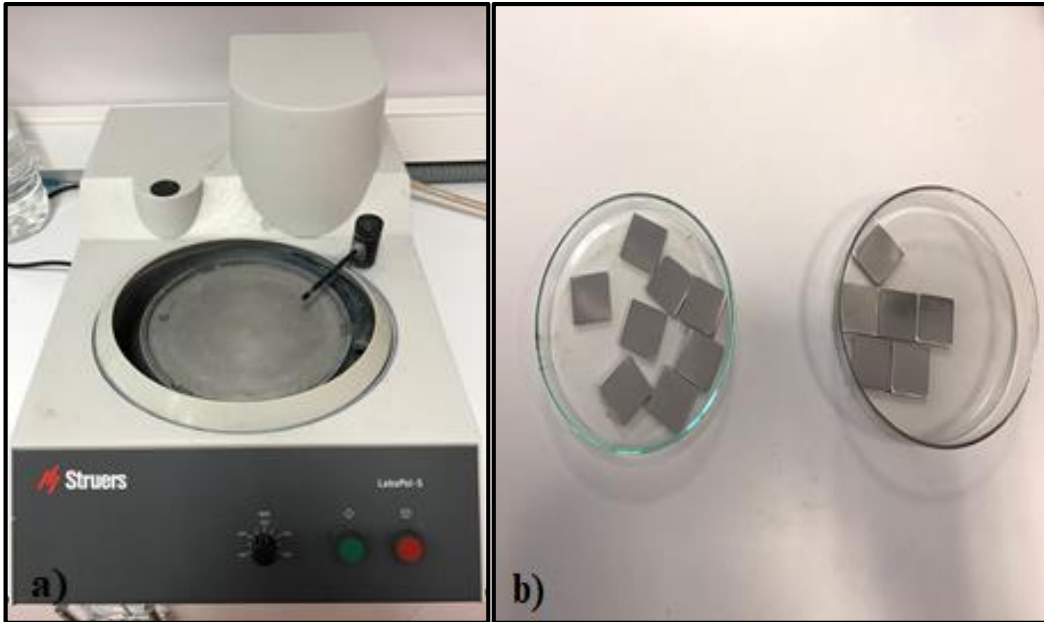
##### 3.1.1. Altlık Malzemelerin Hazırlanması

Altlık malzeme olarak, titanyum alaşımı olan Ti6Al4V metalik implantların 20x20x2 mm<sup>3</sup> boyutlarında numuneler kullanılmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. 20x20x2 mm<sup>3</sup> boyutlarında Ti6Al4V numune örneği.

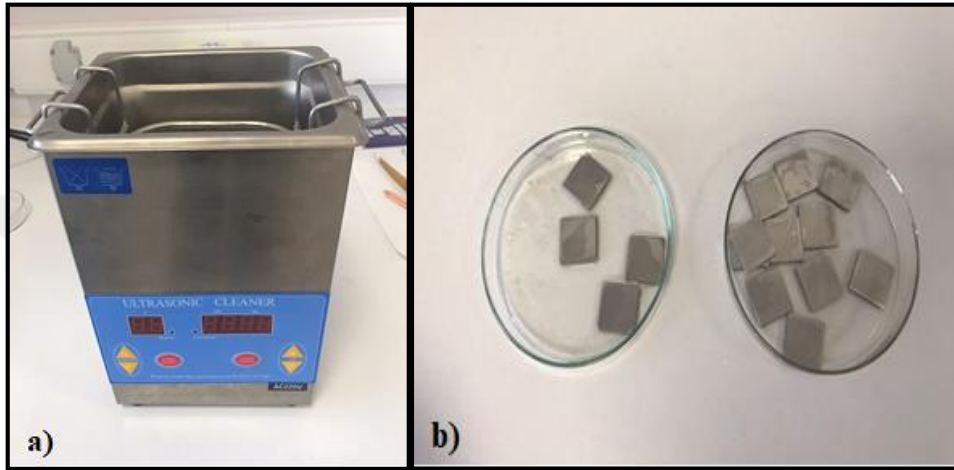
Numune yüzeyleri kaplama işlemine geçilmeden önce mekanik olarak zımparalama parlatma cihazı (STRUERS LaboPol5) ile zımparalanmıştır. Zımparalama işlemi, 600 gridlik SiC aşındırıcı zımparadan başlayarak kademeli olarak 800, 1000, 1200'e kadar devam ettirilip numune yüzeyinin pürüzlülüğü giderilmiştir.



Şekil 3.2. a. Zımparalama parlatma (STRUERS LaboPol5) cihazı b. Zımparalanan numuneler.

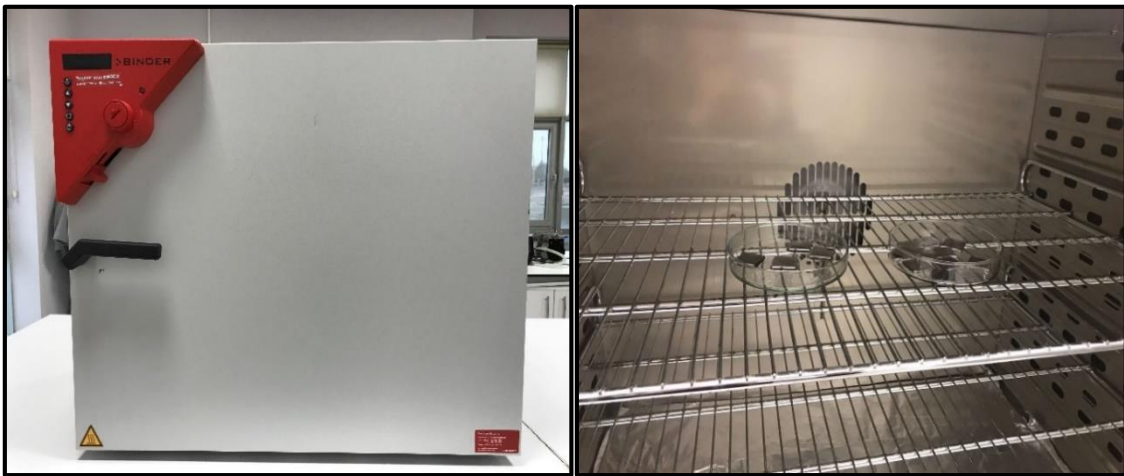
Yüzey hazırlıkları bitirilen numuneler zımparalamadan kalan atıkların giderilmesi için ultrasonik temizleyici kullanılarak etanol ve saf su içinde temizlenmiş ve kalıntı parçacıklardan arındırılmıştır.

- Etanol içerisinde 15 dakika ultrasonik temizleme
- Saf su içerisinde 15 dakika ultrasonik temizleme

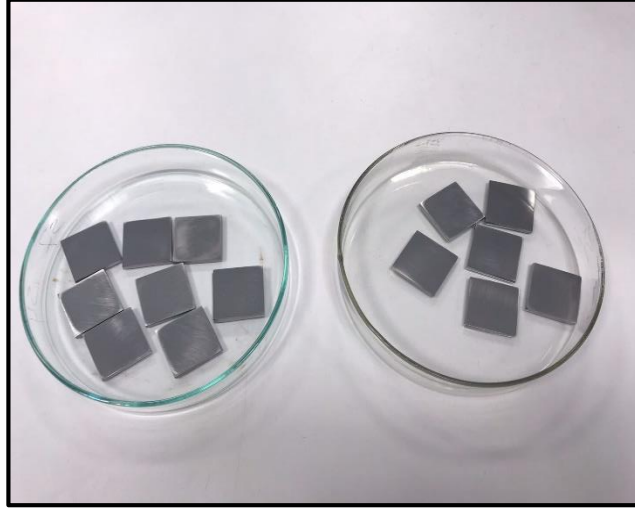


Şekil 3.3. a. Ultrasonik temizleme cihazı (BANDELIN) b. Yıkama işleminden sonraki hali.

Temizleme işlemi tamamlandıktan sonra altlıklar, kuruması için 70 °C’de etüvde bırakılmıştır (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. MAGMATHERM-MT1205 model yüksek sıcaklık fırını içerisinde numunelerin kurutulması.

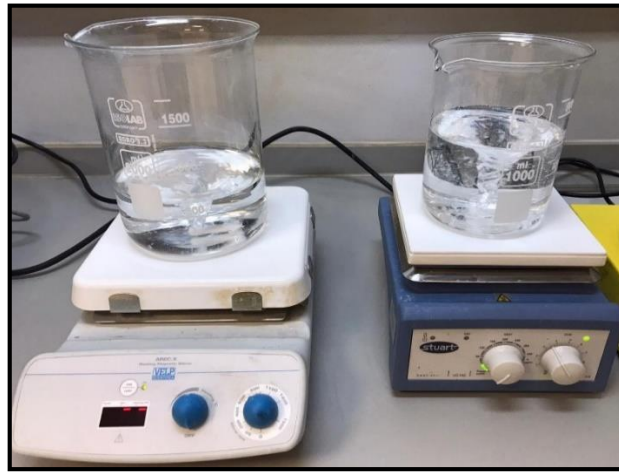


Şekil 3.5. Kurutma işleminin tamamlanan numuneler.

### 3.1.2. Hidroksiapatit Üretimi

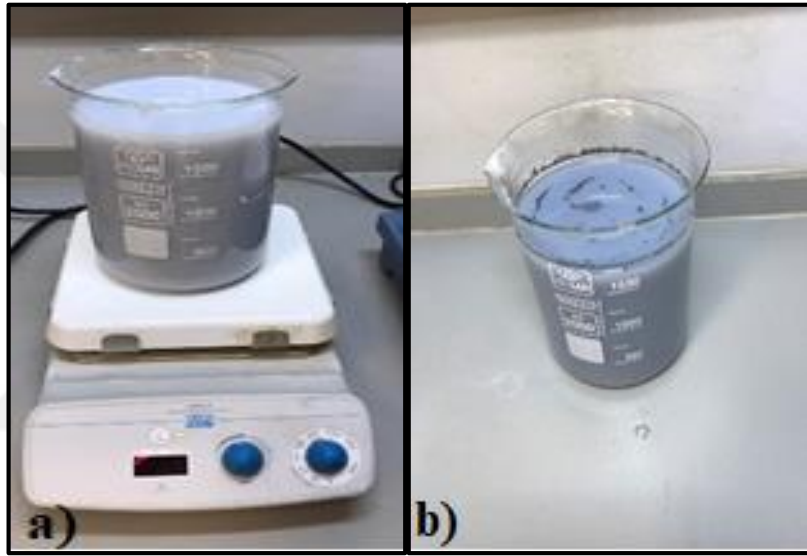
Hidroksiapatit rGO ile katkılandırılarak kimyasal çöktürme yöntemiyle üretimi sağlanmıştır.

2000 ml beher içerisine 23,7688 g di-amonyum fosfat  $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$  ve 640 ml saf su ilave edilerek 1 saat boyunca karıştırılmıştır sonrasında içerisine 100 ml amonyak  $(\text{NH}_3)$  yavaş yavaş eklenerek ağzı kapalı şekilde 10 dk karıştırılmıştır. Eş zamanlı olarak 1000 ml beher içerisine 68,0112 g kalsiyum nitrat  $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$  ve 520 ml saf su ilave edilerek 1 saat boyunca karıştırılmıştır (Şekil 3.6).

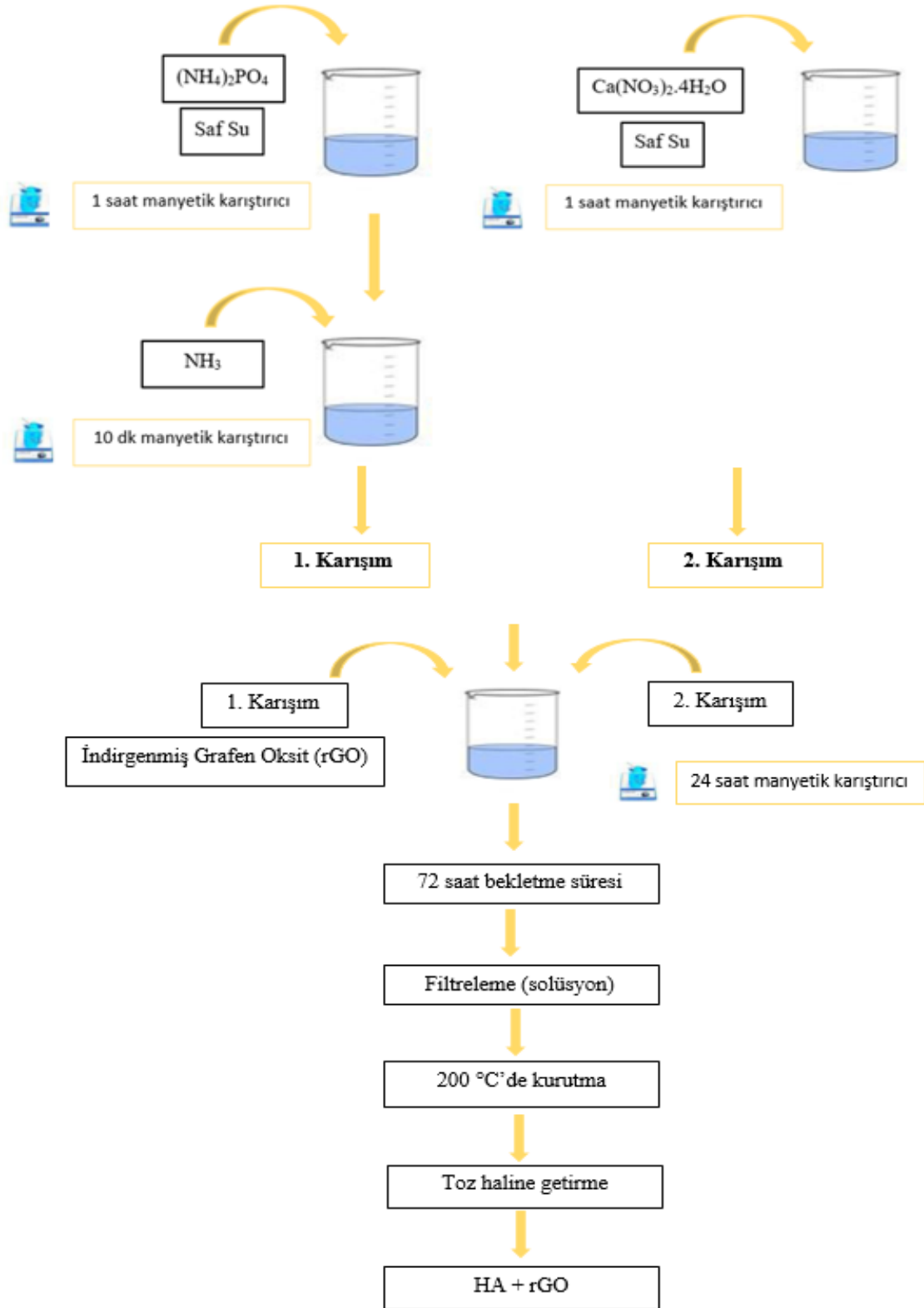


Şekil 3.6.  $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$  ve  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  bileşiklerine saf su ilave edilerek karıştırılması.

1000 ml beherdeki karışım ve hassas terazide (PRECISA-XB220A) ölçülen 0,144g rGO yavaş yavaş 2000 ml behere aktarılarak beherin ağzı kapalı şekilde 10 dk karıştırılmıştır. Bu süre sonunda reaksiyonu arttırmak için sıcaklık değeri yükseltilerek kaynayana kadar karışması sağlanmıştır. Kaynama işlemi gerçekleştikten sonra sıcaklık ayarı kapatılarak 24 saat boyunca karışması sağlanmıştır (Şekil 3.7). Bu süre sonunda karışma işlemi biten solüsyonun yaşlandırma işlemi için (aging) 72 saat boyunca bekletilmiştir.



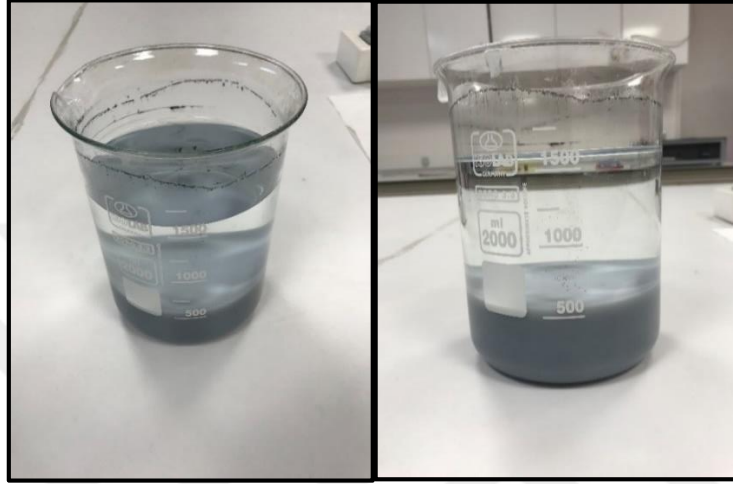
Şekil 3.7. a. Sıcaklık açıkken karışma aşaması b. Karışma işlemi bittikten sonraki hali.



Şekil 3.8. rGO ile katkılandırılarak sentezlenen HA tozunun üretim şeması.

### 3.1.3. Filtreleme – Kurutma

3 gün bekletilen karışımda çökelme gözlemlenmiştir (Şekil 3.9). Karışımın katı kısmını ayırmak için nüçe erleni ve bir pompa yardımıyla filtreleme işlemi gerçekleştirilmiştir.



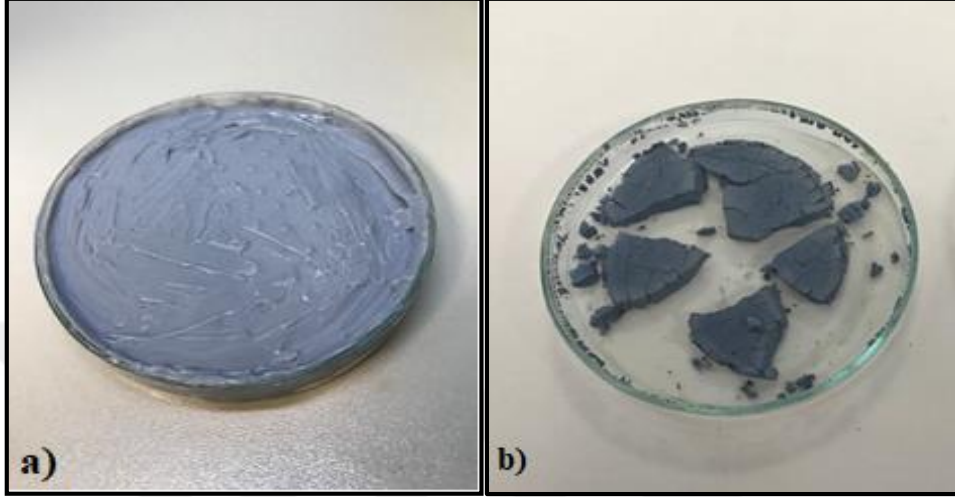
Şekil 3.9. Karışımın çökmesi.

Huni içerisine filtreleme kâğıdı konularak nüçe erleni üzerine bırakılmıştır. Herhangi bir hava veya su sızıntısı olmaması için huni ve erlenin birleşim yerlerine parafilm sarılmıştır (Şekil 3.10). Sonrasında pompaya bağlanan nüçe erleni 1 saatlik sürenin sonucunda filtreleme işlemi tamamlanmıştır.



Şekil 3.10. Vacuumbrand pompa yardımıyla filtreleme.

Kurutma işlemi için etüve (MAGMATHERM-MT1205) konulmuştur. 200 °C’de gerçekleştirilen kurutma işlemi 24 saatlik sürede tamamlanmıştır. Kurutma işleminde amonyak ve suyun buharlaşmasında dolayı malzeme azalması görülmüştür (Şekil 3.11b).



Şekil 3.11. a. 200 °C'de MAGMATHERM-MT1205 model yüksek sıcaklık fırınında kurutulma öncesi b. 200 °C'de MAGMATHERM-MT1205 model yüksek sıcaklık fırınında kurutulma sonrası.

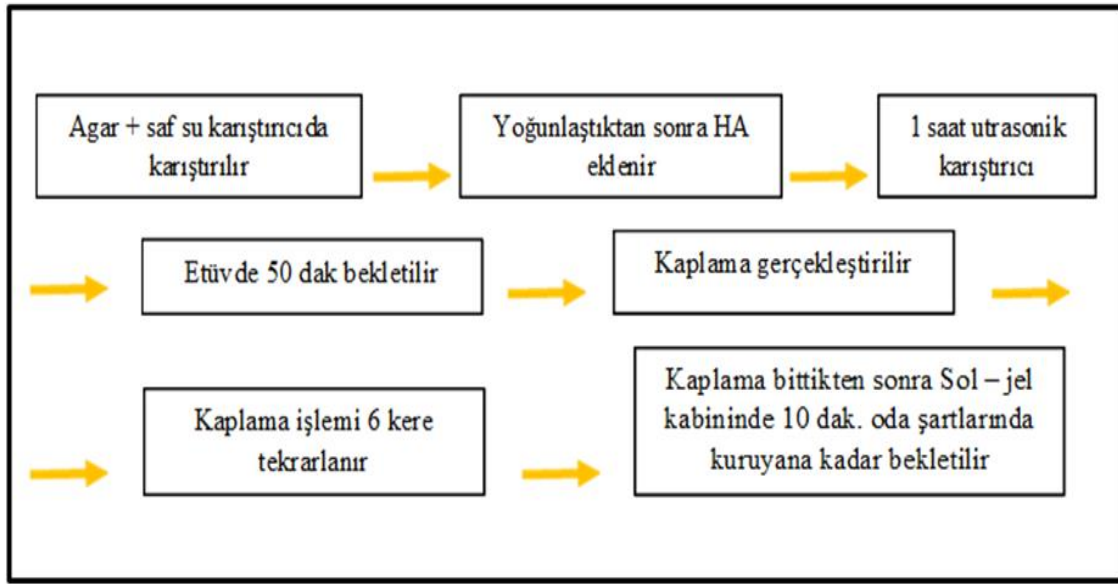
Kurutma işlemi tamamlanan rGO katkılı HA'nın sol – jel solüsyonuna dâhil edilmesi için toz haline getirilmiştir (Şekil 3.12).



Şekil 3.12. rGO katkılı HA tozu.

### 3.1.4. Sol – jel solüsyonu ve kaplanması

Tüm yüzey kaplama işlemlerinde sol – jel daldırma (Dip Coating) yöntemi uygulanmıştır. Numune kaplamaları 50 °C, 60 °C, 70 °C, 80 °C ve 100°C de sabit hızda rGO ile katkılandırılarak üretilen HA kullanılarak sol – jel kaplama yapılmıştır. Sol – jel oluşumu ve kaplama işlemi Şekil 3.13 ‘de özetlenmiştir.



Şekil 3.13. Sol – jel oluşumu ve numunelerin rGO ile katkılandırılarak HA ile kaplama aşamaları.

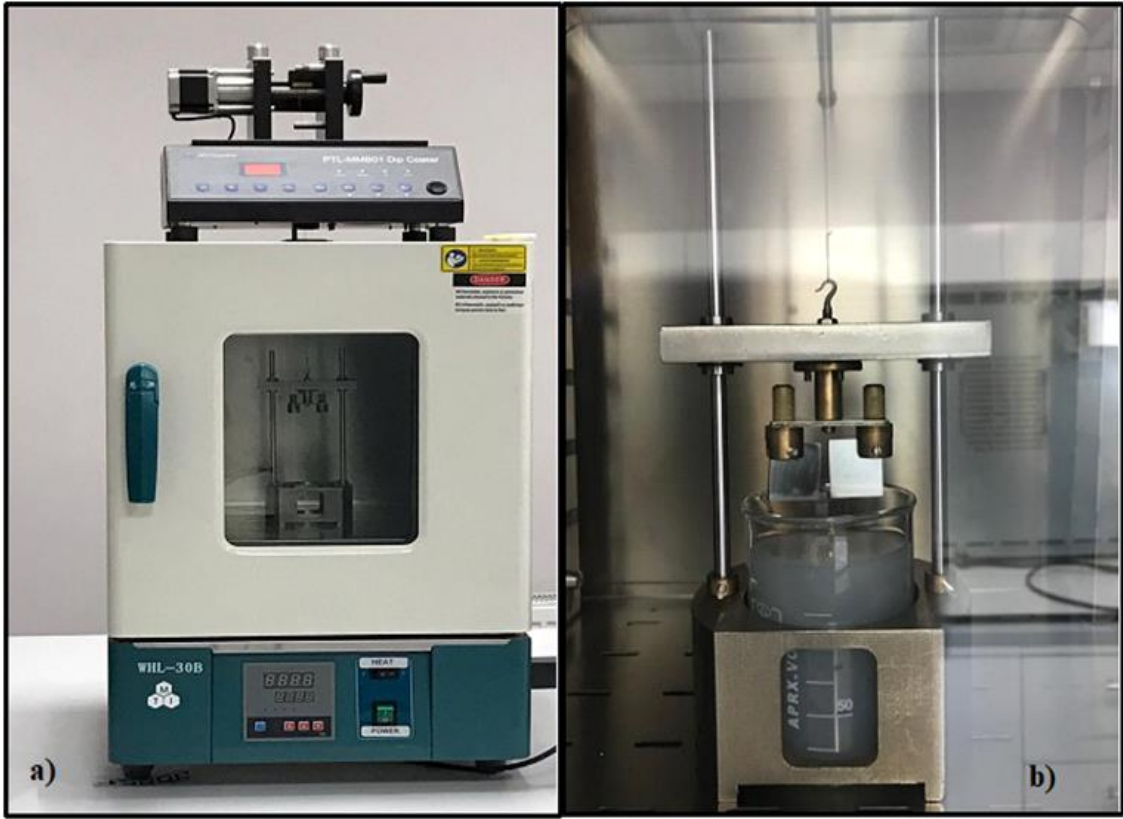
Sol – jel hazırlığı için 3 gr agar 500 ml saf su ile yoğunlaşana kadar karıştırıcıda (YELLOW LINE-MSH B) 50 °C ile 100 °C arasındaki sıcaklıklarla karıştırılmıştır (Şekil 3.14 a). Her 5 dakikada bir sıcaklığı 10 °C artırılarak karışma işlemi tamamlanmıştır. Yoğunlaşarak homojen şekilde karışan agar ile saf su solüsyonun içerisine rGO ile katkılandırılarak üretilen HA eklenmiştir. Ultrasonik homojenizatör (MTI-MSK USP 3N) ile 1 saat karıştırılmıştır (Şekil 3.14 b). Burada amaç hazırlanan solüsyonun jelleşmesini sağlamaktır. Solüsyonun viskozitesini arttırmak için etüv içerisinde yaklaşık 70 °C’de 50 dk bekletilmiştir (MAGMATHERM-MT1205) (Şekil 3.14 d).

Çizelge 3.2. Numune kodları ve numunelerin kaplama parametreleri

Numuneler	Kaplama Sıcaklıkları ( °C)	Hız (mm/s)
N1	50	Sabit
N2	60	Sabit
N3	70	Sabit
N4	80	Sabit
N5	100	Sabit

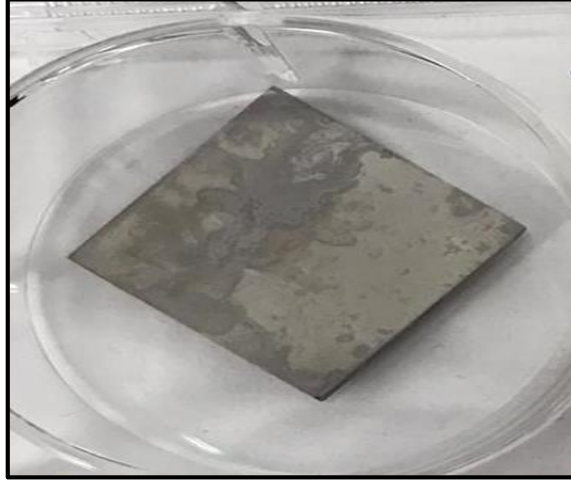


Şekil 3.14. a. agar ve saf suyun karıştırıcıda (YELLOW LINE-MSH B) karıştırılması b. HA eklendikten sonra solüsyonun ultrasonik homojenizatörde karıştırılması (MTI-MSK USP 3N) c. yoğunlaşan HA d. HA solüsyonunun etüvde (MAGMATHERM-MT1205) bekletilmesi.

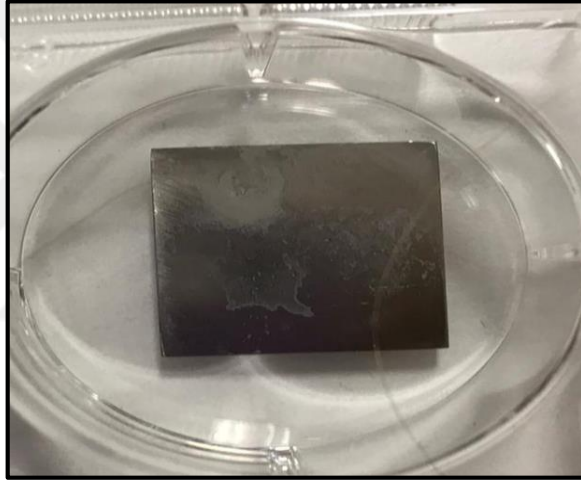


Şekil 3.15. a. Sol – jel kabini (MTI WHL-30B) b. daldırma geri çekme işlemi.

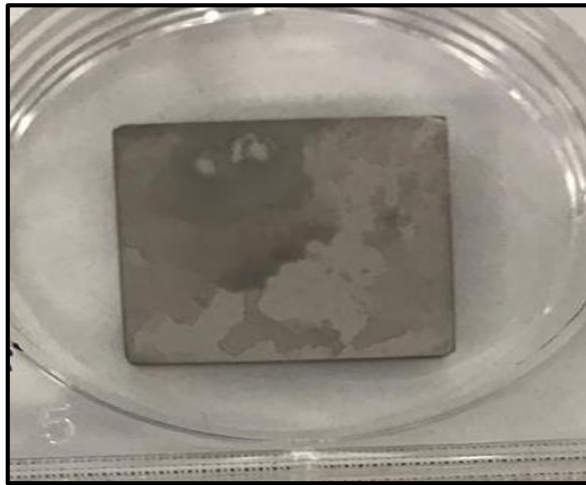
Sol – jel solüsyonu hazırlandıktan sonra kaplama işlemi sol – jel kaplama kabininde (MTI WHL-30B) daldırıp geri çekme mantığında yapılmıştır (Şekil 3.15 a). Kaplama 50 °C, 60°C, 70°C, 80°C ve 100°C sıcaklıkta sabit hızda gerçekleştirilmiştir. Kaplama 6 kere tekrarlanmış ve her kaplama arasına 10 dk süre bırakılmıştır. Bu işlem solüsyonun yüzey üzerinde kurumasını ve yüzeye daha iyi nüfuz etmesi sağlamıştır. Numuneler her kaplama için solüsyonun içerisinde 1 dk bekletilmiştir. Bütün parametreler yapılarak kaplanan numuneler kuruması için ilk sol – jel kabininde bekletilmiş daha sonra oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Kaplanan numuneler Şekil 3.16, Şekil 3.17, Şekil 3.18, Şekil 3.19 ve Şekil 3.20’de gösterilmiştir.



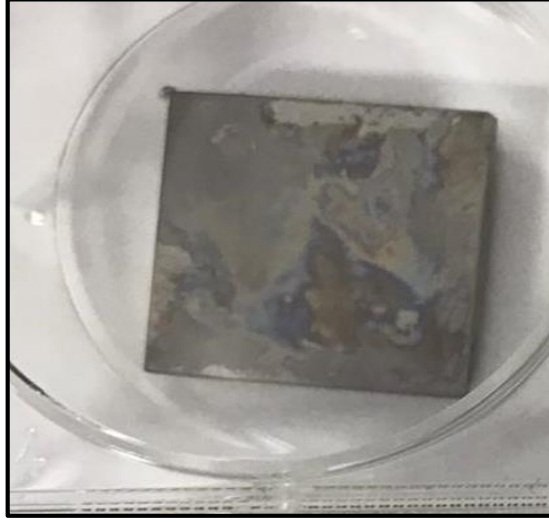
Şekil 3.16. 50 °C’de rGO+HA sol – jel kaplanan N1 numunesi.



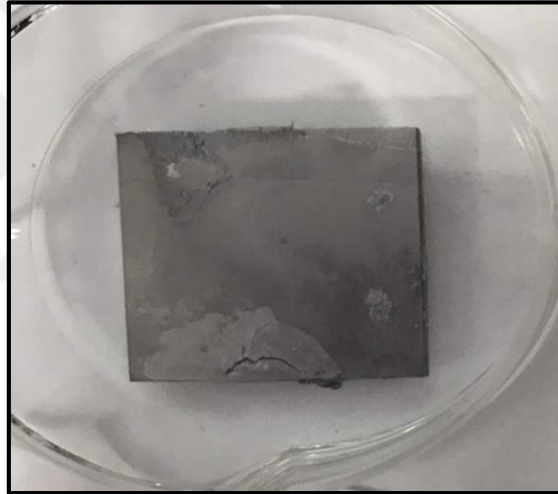
Şekil 3.17. 60 °C’de rGO+HA sol – jel kaplanan N2 numunesi.



Şekil 3.18. 70 °C’de rGO+HA sol – jel kaplanan N3 numunesi.



Şekil 3.19. 80 °C'de rGO+HA sol – jel kaplanan N4 numunesi.



Şekil 3.20. 100 °C'de rGO+HA sol – jel kaplanan N5 numunesi.

Sol – jel kabininde daldırma geri çekme mantığında yapılan rGO ile katkılanırılan HA kaplamaları göz önüne alındığında belli bölgelerde kaplama yoğunluğunun arttığı yani homojen olmayan bir kaplama gerçekleşmiştir. Bu durum kaplama numunesinin bağlanma aparatının olduğu yerlerde biriken solüsyonun daha yavaş kuruması sonucu kaynaklandığı ve sol – jel kabini içerisinde herhangi bir karıştırıcı olmaması sebebiyle HA'nın solüsyon içerisinde homojen olmamasına ve bölgesel kaplamalara neden olduğu düşünülmektedir. N5 numunesinde (Şekil 3.20) kaplama yüzeyinde çatlak görülmesi, sol – jel daldırma metodunda solüsyona uygulanan yaşlandırma ve kaplanan numunede kurutma gibi işlemler sırasında oluşan iç ve dış yüzey

gerilim farklılıkları nedeniyle çatlaklar meydana gelmiştir. Bunun sebebi yapıdaki çözücü ve su gibi uçucu bileşenleri hızlı şekilde uzaklaşmasıdır. Şekil 3.20’de görüldüğü gibi yüksek sıcaklıkla numunenin hızlı kurumasıyla çatlaklar oluşmuştur. Ayrıca kaplama sırasında numune tutucudan kaynaklanan aşırı oluşum (build-up) gözlenmiştir. Bu problem o bölgelerde çatlak oluşmasına sebep olmuştur.

## **3.2. Karakterizasyon Çalışmaları**

### **3.2.1. Taramalı elektron mikroskop (SEM)**

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüsü, yüksek voltaj ile hızlandırılan elektronların numune üzerinde odaklanması, bu elektron demeti ile numune yüzeyini taraması esnasında ortaya çıkan elektron ve numune atomları arasındaki etkileşimin uygun algılayıcılarda birikmesi, sinyal arttırıcılardan geçtikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına iletilmesiyle meydana gelmektedir. Sistemlerde bu sensörlerden alınan sinyaller sayısal sinyallere dönüştürülerek bilgisayar monitörüne aktarılmaktadır. Odak derinliği, ayırım gücü ve görüntü ile analizi birleştirme yeteneği, taramalı elektron mikroskobunun kullanım alanını genişletmektedir (Flegler ve ark., 1993).

rGO ile katkılanmış HA sol – jel yöntemiyle kaplanan numunelerin yüzey morfolojik yapısı taramalı elektron mikroskopuyla incelenmiştir. Analizler biyomalzeme sentezi ve karakterizasyon laboratuvarında yapılmıştır.

### **3.2.2. X – Işını difraktometresi (XRD)**

X – Işını Kırınım yöntemi (XRD), fazların benzersiz atomik düzenine bağlı olarak, her kristalin X – ışınlarını karakteristik bir modelde kırıldığı ilkesine dayanmaktadır. X – Işını Kırınım analiz metodu, analiz esnasında numuneye zarar vermez, çok küçük numunelerin dahi analiz edilmesini sağlamaktadır (Anonim, 2020). X – ışını difraktometresi X-Işını Difraksiyon Laboratuvarı (XRDL) Rigaku MiniFlex masaüstü X-ışını kırınım cihazında (Şekil 3.21) yapılmıştır.

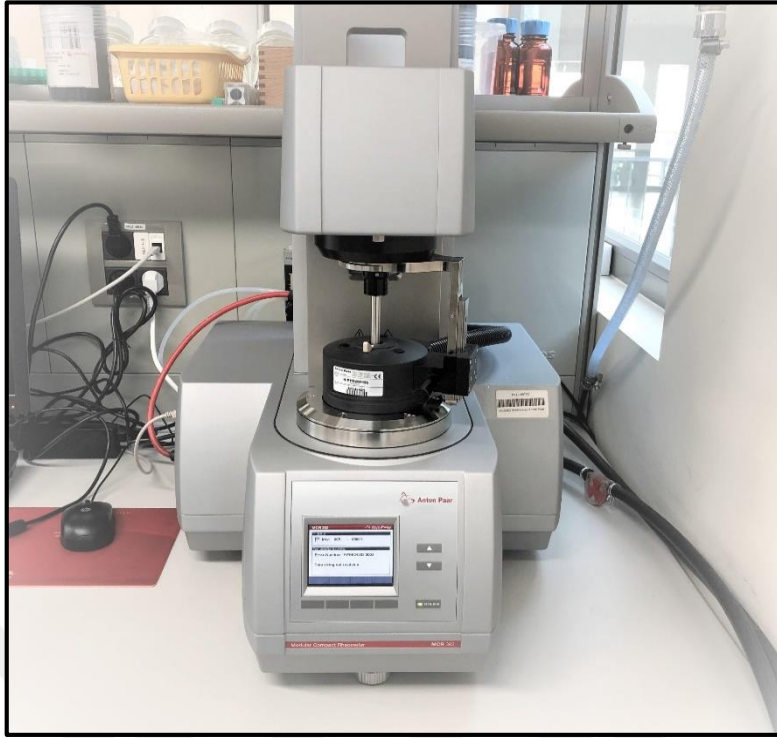


Şekil 3.21. Rigaku MiniFlex masaüstü X-ışını kırınım cihazı.

### 3.3. Mekanik testler

#### 3.3.1. Mikrosertlik testleri

Kaplama kompozisyonuna bağlı olarak yüzey sertliklerinin Mikro-Vickers yöntemiyle ölçülmüştür. Sertlik ölçme bir batıcı ucun malzemeye batırılmasına karşın malzemenin gösterdiği direnci ve malzemenin mukavemetini belirlemek amacıyla mikrosertlik analizi gerçekleştirilmiştir. Mikrosertlik test cihazı laboratuvarımızda bulunmamaktadır. Bu nedenden dolayı testler hizmet alımı şeklinde karşılanacaktır. Analiz Uygulama Merkezi Mikroyapı Analizi Laboratuvarında bulunan mikrosertlik cihazında (Anton Paar MHT 10) gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.22). Mikroskop görüntüleri, Optik Mikroskop (Zeiss Imager M1m) cihazında gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.23).



Şekil 3.22. Mikrosertlik cihazı (Anton Paar MHT 10).



Şekil 3.23. Optik mikroskop cihazı (Zeiss Imager M1m).

### 3.3.2. Çizik (scratch) aşınma testleri

Çizik aşınma testi kaplanmış malzemelerin (kaplamanın altlık malzemeye karşı yapışma mukavemetini ölçmek), numunenin ortalama sürtünme katsayısını, aşınma

oranını ölçmek amacıyla kullanılmaktadır. Çizik aşınma test cihazı laboratuvarımızda bulunmamaktadır ve oldukça pahalı olması nedeniyle bu testler hizmet alımı şeklinde karşılanacaktır. Çizik testi hizmet alımı şeklinde gerçekleştirilmiş olup Alüminyum Araştırma ve Uygulama Merkezi Karakterizasyon Analiz Laboratuvarında bulunan Çizik Testi, Çizik Aşınma Cihazında (CSM Instrument Tribometer) gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.24).

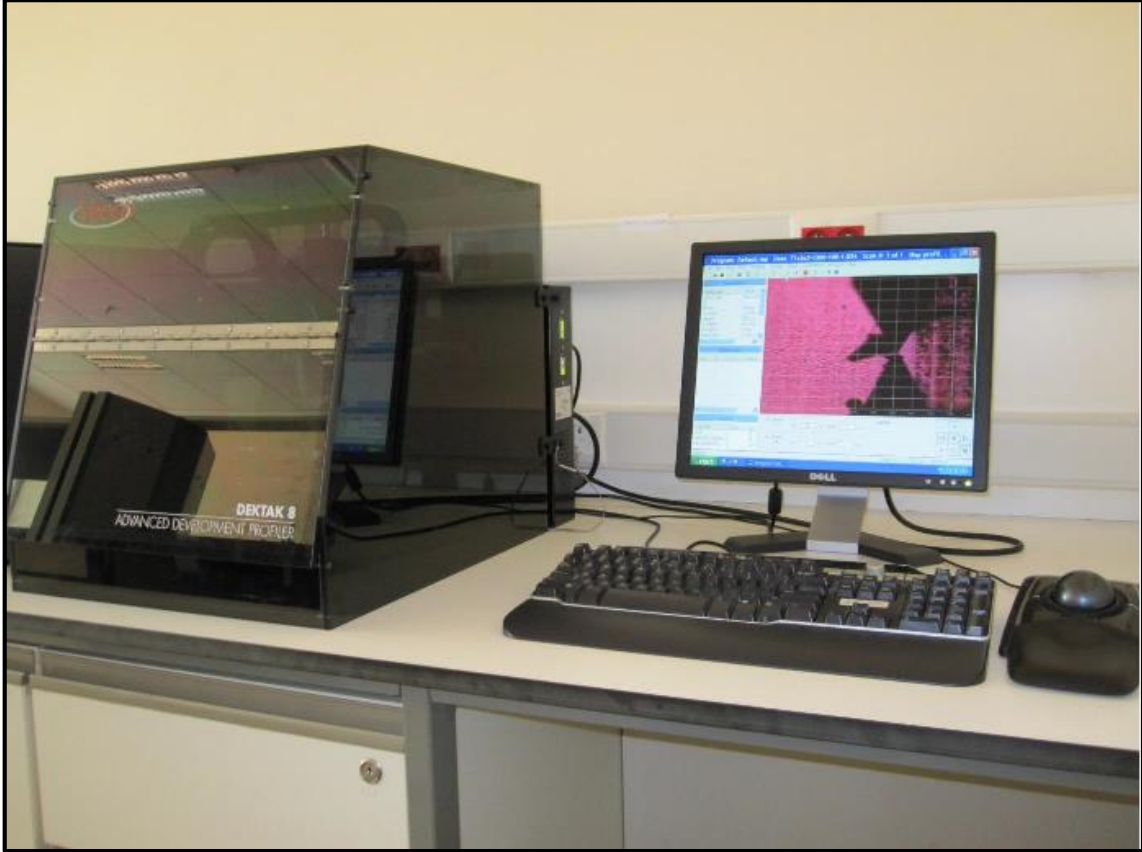


Şekil 3.24. Çizik aşınma cihazı (CSM Instrument Tribometer).

### 3.3.3. Yüzey profilometre testleri

Kaplanmış malzemelerin ürün performansı için en önemli ölçütlerden biri yüzey pürüzlülüğü olmaktadır. Literatür taraması sonucunda implant kaplama sonrası yüzey pürüzlülüğündeki artışın korozyona bağlı metal iyon salınımını arttırdığı, daha pürüzsüz yüzeylere sahip implantların korozyon ve alerjik reaksiyon oluşumunu azaltacağı belirlenmiştir. Çizik aşınma testi sonrası kaplama yüzeyindeki değişimi belirlemek için

yüzey profilometre analizi yapılmıştır. Ortalama yüzey pürüzlülüğü (Ra) değerleri belirlenmiştir. Profilometre analizi üniversitemizde bulunmamasından ötürü hizmet alımı ile alüminyum araştırma ve uygulama merkezi karakterizasyon analiz laboratuvarında bulunan profilometre analizi, Yüzey profilometre cihazında (Veeco Dektak 8 Profilometer) gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.25).



Şekil 3.25. Yüzey profilometre cihazı (Veeco Dektak 8 Profilometer).

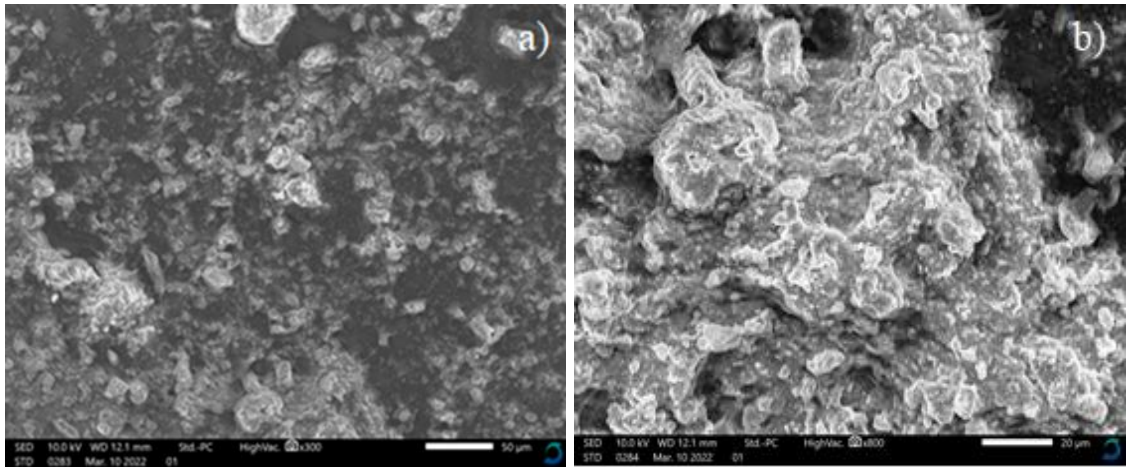
## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada titanyum alaşımı olan Ti6AL4V metal implant üzerine üretilen rGO ile katkılanmış HA üretilmiş, üretilen HA ile bir sol – jel solüsyonu hazırlanmış ve HA sol – jel yöntemiyle ince bir film oluşturularak, farklı sıcaklık; 50 °C, 60 °C, 70 °C, 80 °C ve 100 °C’de, sabit hız parametreleriyle kaplanmıştır. Tozun karakterizasyonu için X-Işını difraktometresi (XRD) testi, filmin yüzey karakterizasyonu için Taramalı elektron mikroskobu (SEM), kaplanan numunenin üzerindeki mekanik etkileri belirlemek için çizik (Scratch) aşınma testi, çizik atılan bölgedeki yüzey pürüzlüğü tayini için yüzey profilometre ve mikrosertlik (Vickers) testlerinin etkileri belirlenmiştir.

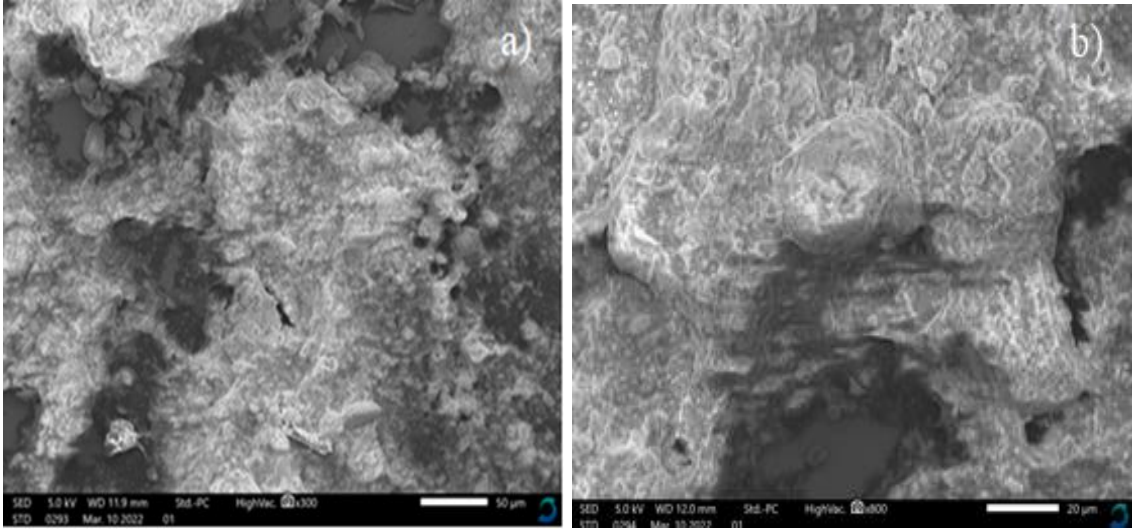
### 4.1. Karakterizasyon ölçümleri

#### 4.1.1. Taramalı elektron mikroskop (SEM) analiz sonuçları

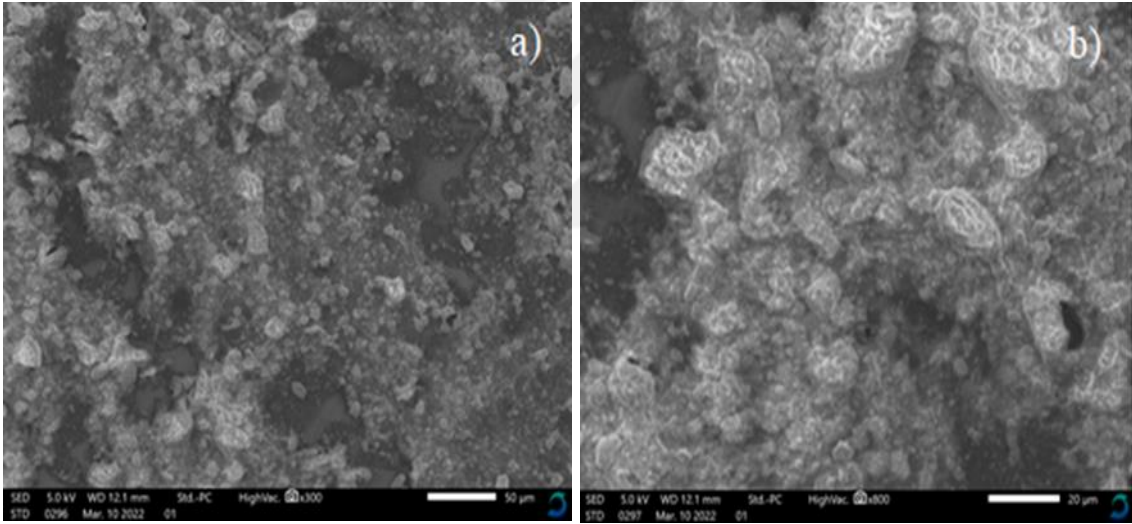
rGO katkılı HA’nın sol – jel yöntemiyle kaplanan numunelerin yüzeylerini  $\times 300$  ve  $\times 800$  yakınlaştırılarak SEM’de görüntüleri alınmıştır. N1, N2, N3, N4 ve N5 numunelerinin görüntüleri sırasıyla Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4 ve Şekil 4.5’de verilmiştir.



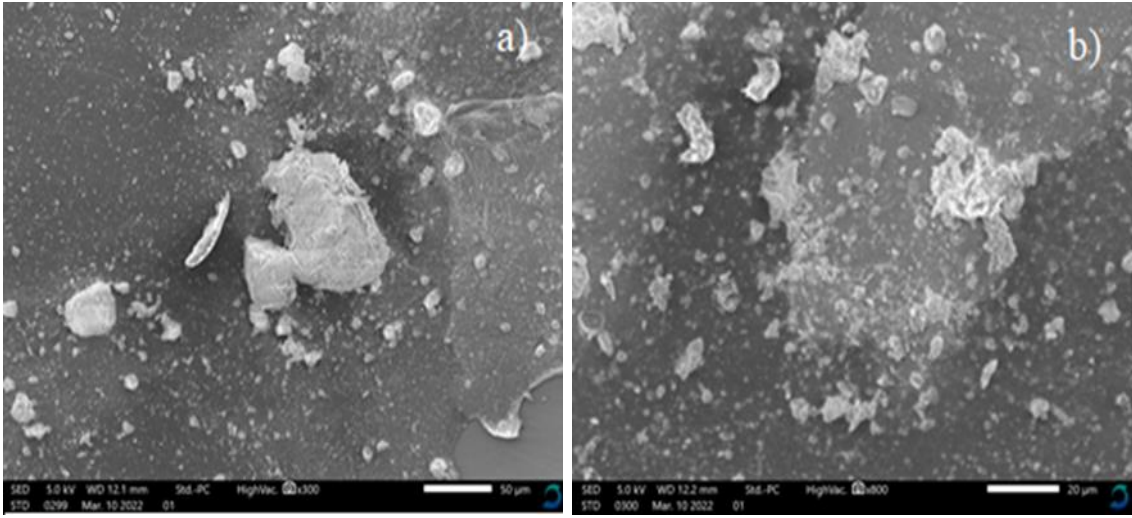
Şekil 4. 1. rGO + HA kaplanan N1 numunesi yüzeyinin SEM görüntüleri a.  $\times 300$  b.  $\times 800$  büyütme



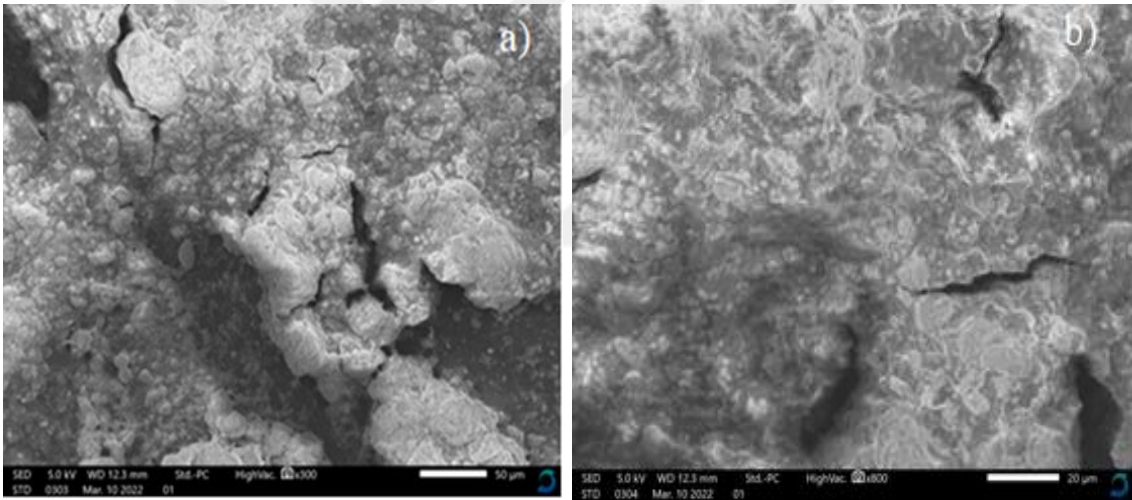
Şekil 4.2. rGO + HA kaplanan N2 numunesi yüzeyinin SEM görüntüleri a.  $\times 300$  b.  $\times 800$  büyütme



Şekil 4.3. rGO + HA kaplanan N3 numunesi yüzeyinin SEM görüntüleri a.  $\times 300$  b.  $\times 800$  büyütme



Şekil 4.4. rGO + HA kaplanan N4 numunesi yüzeyinin SEM görüntüleri a.  $\times 300$  b.  $\times 800$  büyütme



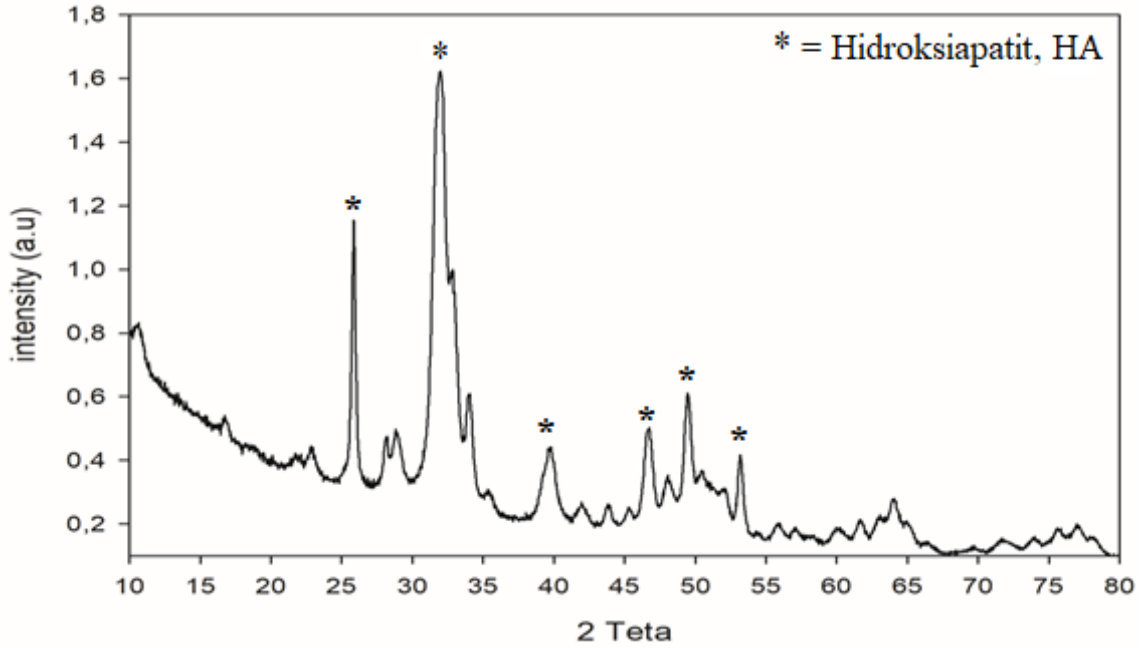
Şekil 4.5. rGO + HA kaplanan N5 numunesi yüzeyinin SEM görüntüleri a.  $\times 300$  b.  $\times 800$  büyütme

rGO katkılı HA kaplanan numunelerin yüzeyleri SEM ile alınan görüntüleri incelendiğinde, Şekil 4.1’de kaplamaların homojen olarak dağılmadığı parçalı olduğu görülmüştür. Sol - jel daldırma kaplama yönteminde N1’deki gibi düşük sıcaklıklarda kaplama yapıldığında ciddi bir çatlama olmadan ince bir kaplama tabakası oluşturulduğu bu çalışmada ve Asri ve ark. (2016) yaptığı çalışmada belirtilmiştir. Ancak kaplamanın homojen olmaması bu sıcaklıkta yapılan kaplamanın iyi bir kaplama modeli olmadığını, korozyona uğramasını kolaylaştırıp ve implantın ömrünü kısıltacağı yapılan literatür

(Gürler ve ark., 2013) taramasıyla belirlenmiştir. Şekil 4.2’de N2 numunesinde ise kaplamanın homojen olarak dağılmadığı, apatitin belirli bölgelerde birikmesinden dolayı kaplama yüksekliğinin bölgesel olarak değişmesinden dolayı kaplama boşluklarının oluştuğu ve iyi bir kaplamanın oluşmadığı belirlenmiştir. Şekil 4.3’de N3 numunesinde ise diğer kaplamalara nazaran daha homojen bir kaplamanın oluştuğu, kaplamadaki boşlukların daha az olması, kaplanan implantlarda osteointegrasyonu yani kemiğin implantı kabul etmesini kolaylaştırdığı, yapılan kaplamayla osteointegre olmasını yani kemik dokusuyla kaplama arasındaki etkileşimi arttırdığı ve doku gelişimini sağladığı yapılan araştırmalar doğrultusunda bu sonuca varılmıştır. N4 kaplamasında (Şekil 4.4), apatitin bazı bölgelerde birikimi görülmüş ve kötü bir kaplama olduğu belirlenmiştir. N5 kaplamasında (Şekil 4.5) ise yapılan kaplamadaki SEM görüntüsünde çok sayıda çatlak tespit edilmiştir ve tane sınırında çatlak gözlemlenmiştir. Bilindiği üzere çatlakların oluşmasıyla kaplamanın adezyon dayanımını düşürmektedir. 100 °C’de yapılan bu kaplamanın bu denli çatlaklara sahip olması kaplama esnasında hızlı kurumasında kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu sıcaklıktaki kaplamanın iyi bir kaplama özelliği göstermediği çok sayıda çatlaklara sebep olduğu bu çatlaklardan ötürü kötü bir yapışma mukavemetine sahip olduğu yapılan çizik (scratch) aşınma testiyle belirlenmiştir. Tercih edilen bir kaplama sıcaklığı olmaması gerektiği doğrulanmıştır. Ayrıca yapılan araştırmalarda kaplamanın iyileştirilmesi için kaplama daldırma süresinin artırılmasıyla kaplamanın yüzey morfolojileri gelişip iyileştiği görülmüştür (Asri ve ark., 2016; Teker, 2010). Yapılan bu çalışma baz alınarak daldırma süresinin değişimiyle iyileştirilmeler gözlemlenebilir. Daha homojen apatit kaplamalar elde edilebilir.

#### **4.1.2. X – Işını difraktometresi (XRD) analiz sonuçları**

rGO ile katkılandırılan HA tozunun XRD analizi Şekil 4.6’da verilmiştir.



Şekil 4.6. rGO ile katkılandırılarak üretilen HA tozunun XRD analizinin sonucu

Şekil 4.6'da görüldüğü üzere çöktürme yöntemiyle elde edilen rGO ile katkılandırılmış HA tozlarının kristal yapılarını belirlemek için XRD çalışması yapılmıştır. Şekil 3.12 üretilen HA tozunun XRD standart modelini (Şekil 4.6) JCPDS 09-0432 kartıyla karşılaştırıldığında HA tozunun sorunsuz bir şekilde oluştuğu belirlenmiştir. HA tozlarının XRD zirve pikleri  $25.9^\circ$ ,  $31.8^\circ$ ,  $32.2^\circ$ ,  $32.9^\circ$ ,  $34^\circ$  gibi  $2\theta$  açılarında ((002), (211), (112), (300), (202) sırasıyla kafes parametreleri) yoğun olarak şiddetlendiği belirlenmiştir. rGO'nun XRD piklerinin bulunmamasının nedeni rGO pikinin HA pikleri altında kaldığı için görüntülenememiş olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür.

## 4.2. Mekanik testler

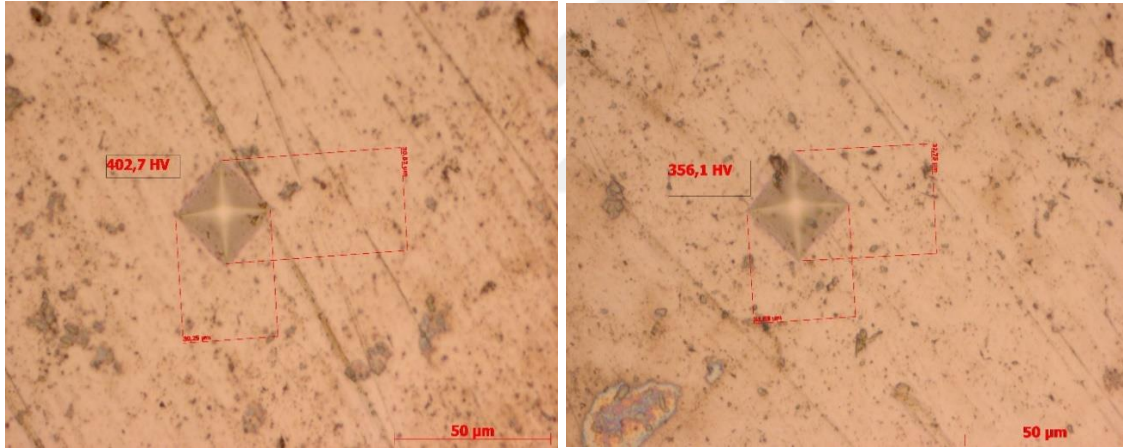
### 4.2.1. Mikrosertlik testlerinin analiz sonuçları

Mikrosertlik testi vickers yöntemiyle N1, N2, N3, N4 ve N5 numuneleri üzerinde 1,961 N sabit yük altında 10 s sürede gerçekleştirilmiştir. Her numune 5 kere ölçülerek toplam 25 kez ölçüm yapılmıştır.

Ölçümlerin görüntüleri mikrosertlik cihazında bulunan mikroskop yardımı ile elde edilmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda çizelgeler oluşturulmuştur. Oluşturulan çizelgelerde belirtilen numunelerin en yüksek ve en düşük sertlik değerlerinin mikroskop görüntüleri verilmiştir.

Çizelge 4.1. 1.961 N yükle 10 s sürede uygulanan N1 numunesinin vickers mikrosertlik ölçümünün ortalama değerleri

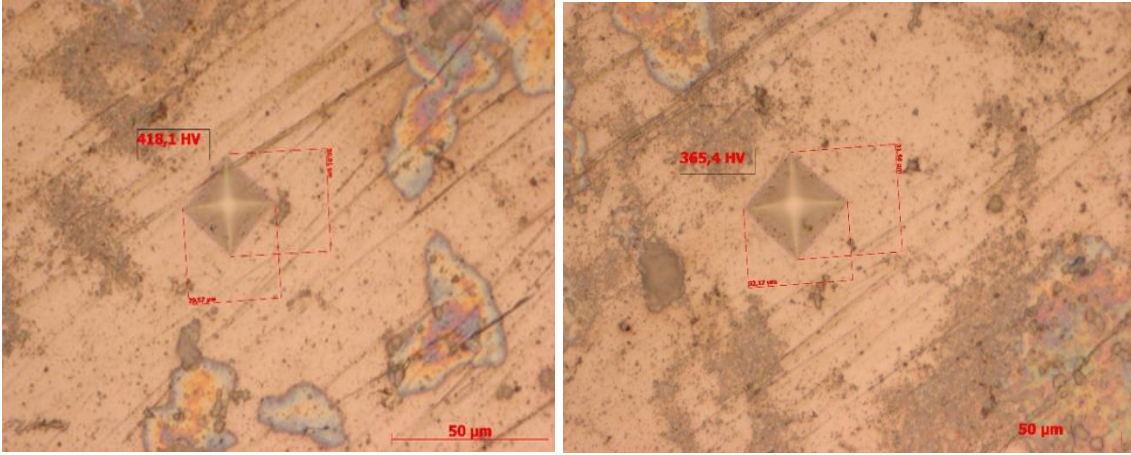
Numune	d1 ( $\mu\text{m}$ )	d2 ( $\mu\text{m}$ )	d ( $\mu\text{m}$ )	HV	Kaplama Sıcaklığı
N1	30.96	31.33	31.14	383.3	50 °C



Şekil 4.7. N1 numunesinin en yüksek ve en düşük mikrosertlik mikroskop görüntüleri

Çizelge 4.2. 1.961 N yükle 10 s sürede uygulanan N2 numunesinin vickers mikrosertlik ölçümünün ortalama değerleri

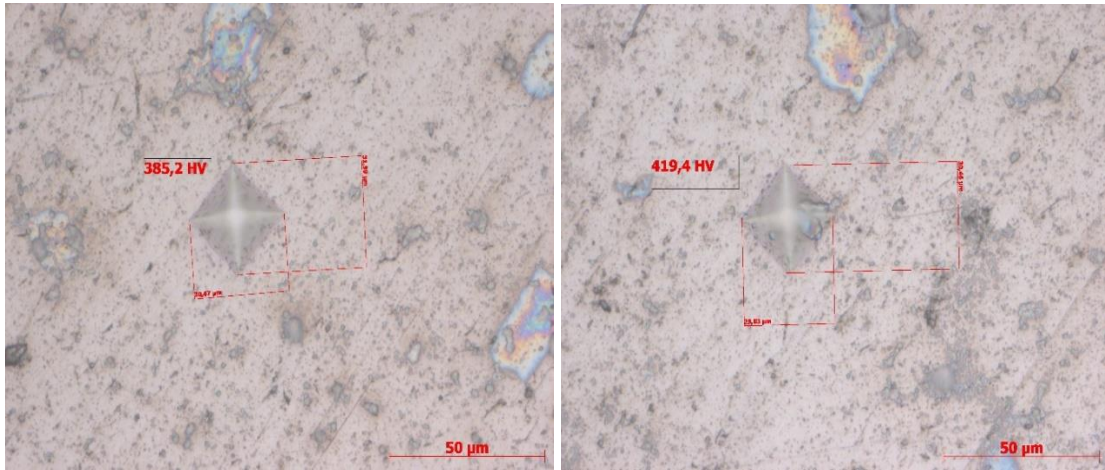
Numune	d1 ( $\mu\text{m}$ )	d2 ( $\mu\text{m}$ )	d ( $\mu\text{m}$ )	HV	Kaplama Sıcaklığı
N2	30.68	30.49	30.58	394.7	60 °C



Şekil 4.8. N2 numunesinin en yüksek ve en düşük mikrosertlik mikroskop görüntüleri

Çizelge 4.3. 1.961 N yükü 10 s sürede uygulanan N3 numunesinin vickers mikrosertlik ölçümünün ortalama değerleri

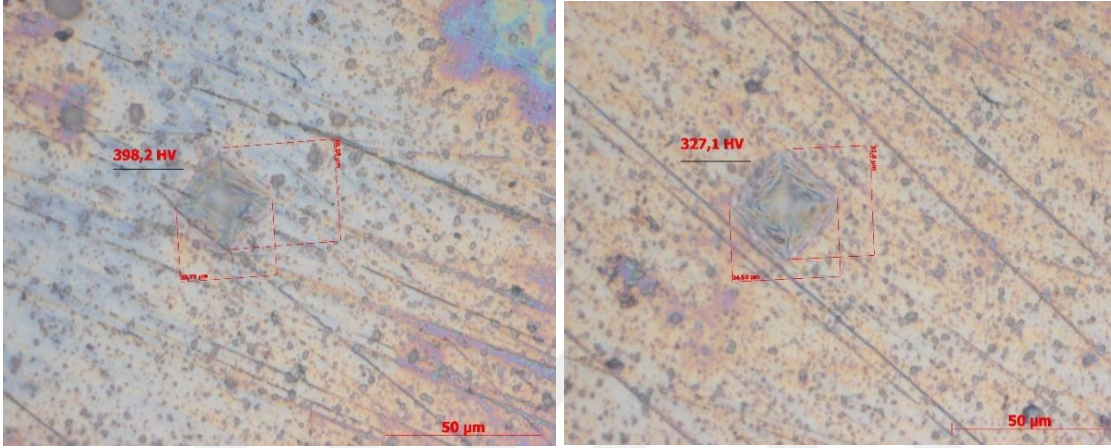
Numune	d1 (µm)	d2 (µm)	d (µm)	HV	Kaplama Sıcaklığı
N3	30.41	30.53	30.47	402.94	70 °C



Şekil 4.9. N3 numunesinin en yüksek ve en düşük mikrosertlik mikroskop görüntüleri

Çizelge 4.4. 1.961 N yükü 10 s sürede uygulanan N4 numunesinin vickers mikrosertlik ölçümünün ortalama değerleri

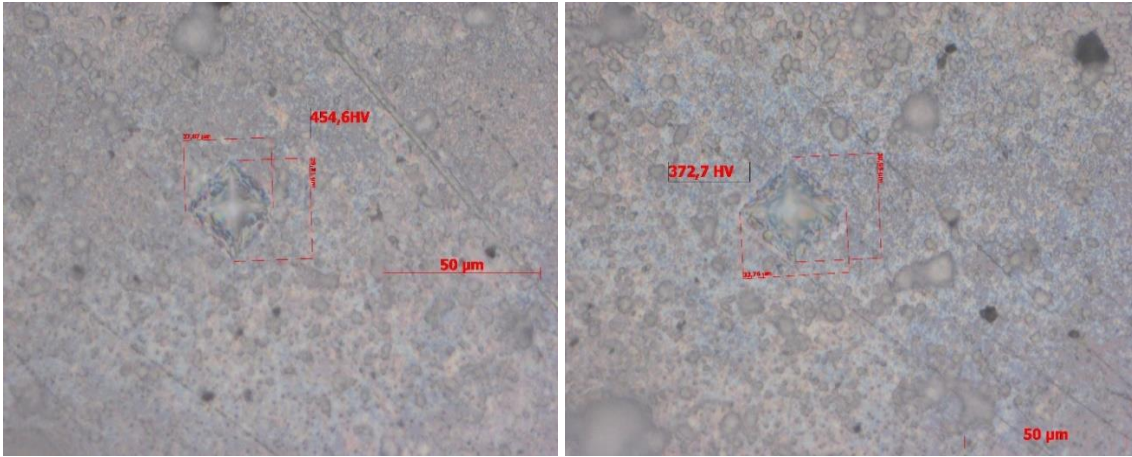
Numune	d1 ( $\mu\text{m}$ )	d2 ( $\mu\text{m}$ )	d ( $\mu\text{m}$ )	HV	Kaplama Sıcaklığı
N4	32.47	31.33	31.90	363.66	80 °C



Şekil 4.10. N4 numunesinin en yüksek ve en düşük mikrosertlik mikroskop görüntüleri

Çizelge 4.5. 1.961 N yükü 10 s sürede uygulanan N5 numunesinin vickers sertlik ölçümünün ortalama değerleri

Numune	d1 ( $\mu\text{m}$ )	d2 ( $\mu\text{m}$ )	d ( $\mu\text{m}$ )	HV	Kaplama Sıcaklığı
N5	30.73	29.22	29.96	412.72	100 °C



Şekil 4.11. N5 numunesinin en yüksek ve en düşük mikrosertlik mikroskop görüntüleri

Çizelge 4.6. 1.961 N yükte 10 s sürede uygulanan bütün numunelerin vickers sertlik ölçümünün ortalama değerleri

Numune	d1	d2	d	HV	Sıcaklık
N1	30.96	31.33	31.14	383.3	50 °C
N2	30.68	30.49	30.58	394.7	60°C
N3	30.41	30.53	30.47	402.94	70 °C
N4	32.47	31.33	31.9	363.66	80 °C
N5	30.73	29.22	29.96	412.72	100 °C

Çizelge 4.7. Ti6Al4V ve saf HA'nın mikrosertlik değerleri (Omoniye ve ark., 2021; Yiğit ve ark., 2020)

Materyal	Ti6Al4V	Saf HA
Mikrosertlik (HV)	362	328.1 (±4)

1,961 N sabit yükte ve 10 s sürede gerçekleştirilen vickers mikrosertlik testi verileri göz önüne alındığında, daha düşük sıcaklıkla yapılan kaplamalarda Çizelge 4.1, Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.4'de verildiği gibi sırasıyla 50, 60, 80 °C'deki sıcaklıklarda yapılan kaplamalarda batıcı ucun bıraktığı izin daha büyük olduğu belirlenmiştir. Bu doğrultuda sertlik değerleri daha düşük olduğu sonucuna varılmıştır. Fakat Ti6Al4V'nin

ve saf HA'nın sertlik değerleri göz önüne alındığında numuneler N1, N2, N3 ve N5'de sırasıyla 383.3, 394.7, 402.94 ve 412.72 HV sertlik değerlerindeki artışın rGO + HA kaplamasındaki sıcaklık artışıyla beraber yapılan kaplama sayesinde sertlik artışı belirlenmiştir.

Aynı şekilde vickers sertliklerine bakıldığında, Çizelge 4.1'de belirlenen 50 °C'de kaplanan N1 numunesinin sertliği Çizelge 4.5'de belirlenen 100 °C'de kaplanan N5 numuneleri karşılaştırıldığında; Çizelge 4.1'deki gibi daha düşük sıcaklıklarda yapılan kaplamanın sertliğinin daha düşük, batıcı ucun bıraktığı izin daha yüksek olduğu görülmüştür. Çizelge 4.6'daki gibi yüksek sıcaklıklarda yapılan kaplamalardaki vickers sertliklerinin daha yüksek, batıcı ucun bıraktığı izin daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bu analizler neticesinde yüksek sıcaklıklarda yapılan rGO + HA kaplamalarında sertliğin arttığı görülmüş bu doğrultuda numunenin mukavemetinin arttığı, tokluğun azalarak aşınmaya karşı direncin arttığı belirlenmiştir.

İstisnai olarak Çizelge 4.6'da görüldüğü gibi 80 °C sıcaklıkla yapılan rGO + HA kaplamadaki N4 numunesindeki batıcı ucun bıraktığı izdeki artış ve sertlik değerinin azalması kaplama esnasında solüsyonun sol – jel kabiniinde karıştırılmamasından HA'nın alta çökmüş üst kısımda ise solüsyon oluşturulurken kullanılan saf su kalmasından kaynaklanmıştır. Bu durumu en aza indirmek için oluşturulan solüsyon kabin dışında karıştırıcıda sürekli olarak karıştırılmıştır ne yazık ki sol – jel kabiniinin böyle bir özelliği bulunmamaktadır. Bu nedenle kaplama beklenen ölçüde gerçekleşmemiştir. Bu sebeplerden dolayı sertliğinde azalma meydana gelmiştir. Sol – jel yöntemi kullanılacaksa cihaz türü değiştirilerek bu sorun giderilebilir. Çizelge 4.7 de saf HA ve Ti6Al4V'nin sertlik değerinde göre yapılan kaplamayla az da olsa sertlik artışı gözlemlenmiştir.

Saf HA ve Ti6Al4V'nin sertlik değerleri göz önüne alındığında rGO ile katkılanırılan HA'nın sertlik değerinin arttığı belirlenmiştir. Ti6Al4V'nin sertlik değeri 362 HV olmasına rağmen rGO ile katkılanırılan HA ile sol – jel yöntemiyle kaplanarak istisnai durumlar göz ardı edildiğinde kaplama sıcaklığındaki artış sayesinde sertlik değerinde artış meydana gelmiştir. Buda kaplamanın bölgesel olsa bile kaplama olan yerlerde iyi dayanım sağladığını göstermiştir.

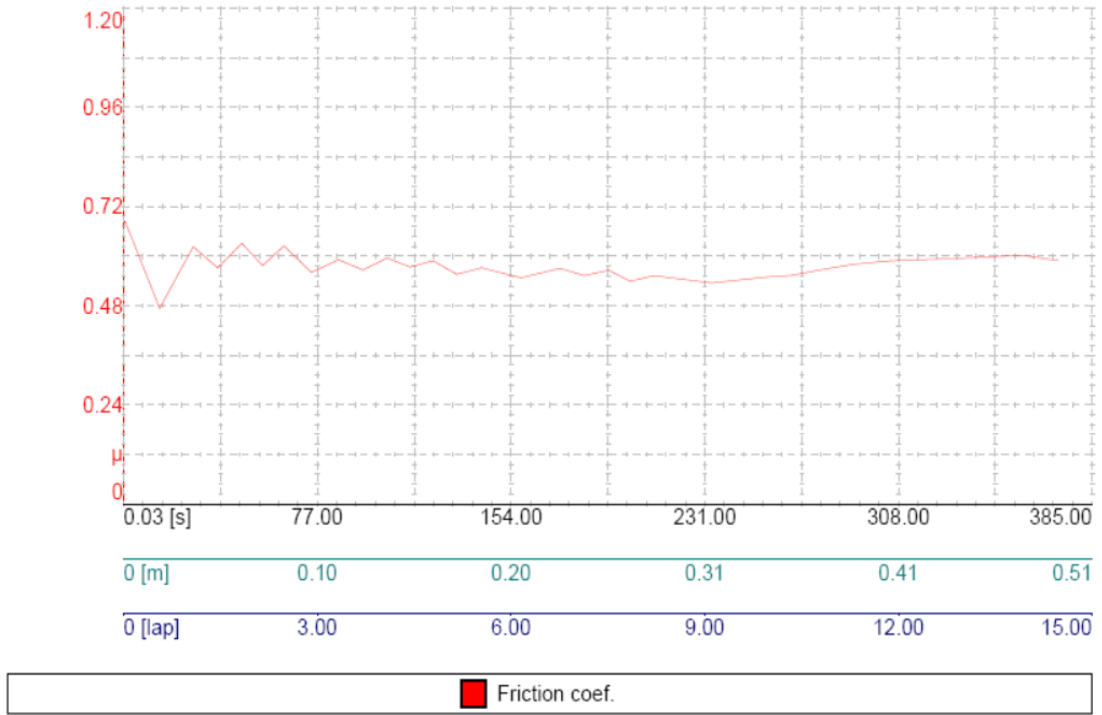
#### 4.2.2. Çizik (scratch) aşınma testlerinin analiz sonuçları

Çizik aşınma testi kaplanmış malzemelerin (kaplamanın altlık malzemeye karşı yapışma mukavemetini ölçmek) numunenin ortalama sürtünme katsayısını, aşınma oranını ölçmek amacıyla kullanılır. Çizik aşınma test cihazı laboratuvarımızda bulunmamaktadır ve oldukça pahalı olması nedeniyle bu testler hizmet alımı şeklinde karşılanacaktır. Uygulama Merkezi Karakterizasyon Analiz Laboratuvarında bulunan Çizik Aşınma Testi – Mekanik Test Cihazında (CSM Instrument Tribometer) gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.7, Şekil 4.8, Şekil 4.9, Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’de Çizelge 4.9’da verilen değerler doğrultusunda yapılan HA + rGO sol – jel ile kaplama analizlerinin sonucu verilmiştir.

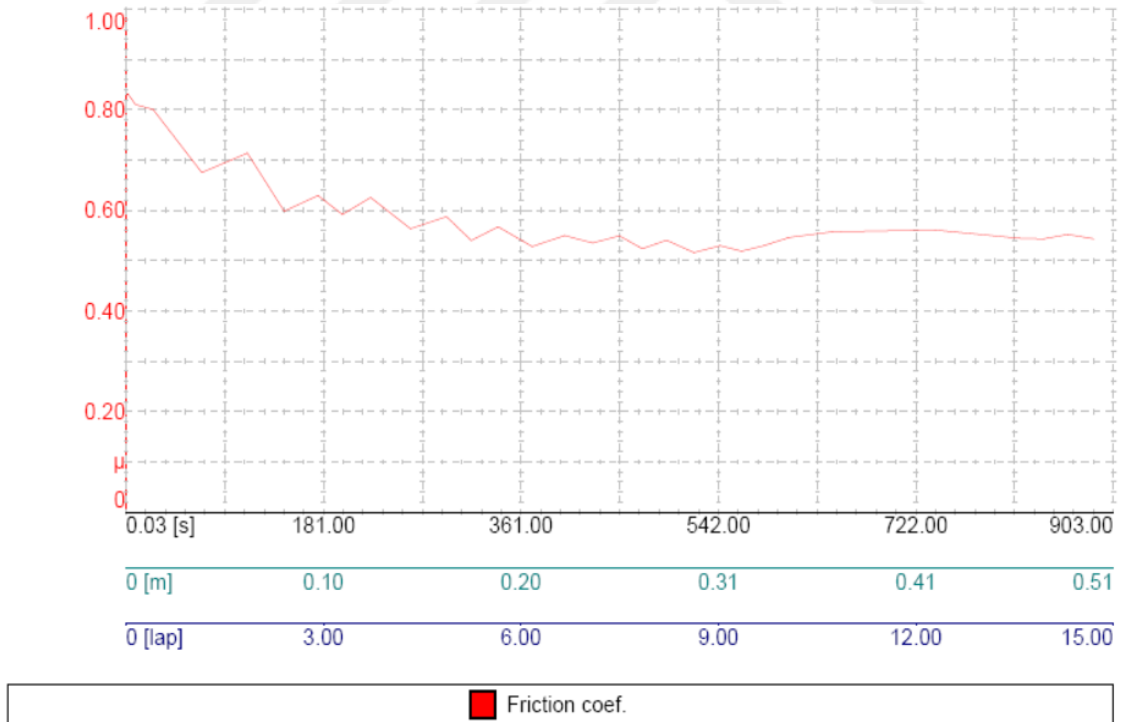
Çizelge 4.8. HA+rGO ile kaplanan numuneler üzerine uygulanan çizik aşınma testinin sabit değerleri

Numuneler	Kayma Hızı (mm/s)	Uygulanan Yük (N)	Çizik Uzunluğu (mm)	Toplam Kayma Mesafesi (mm)
N1, N2, N3, N4, N5	1	1	5	500

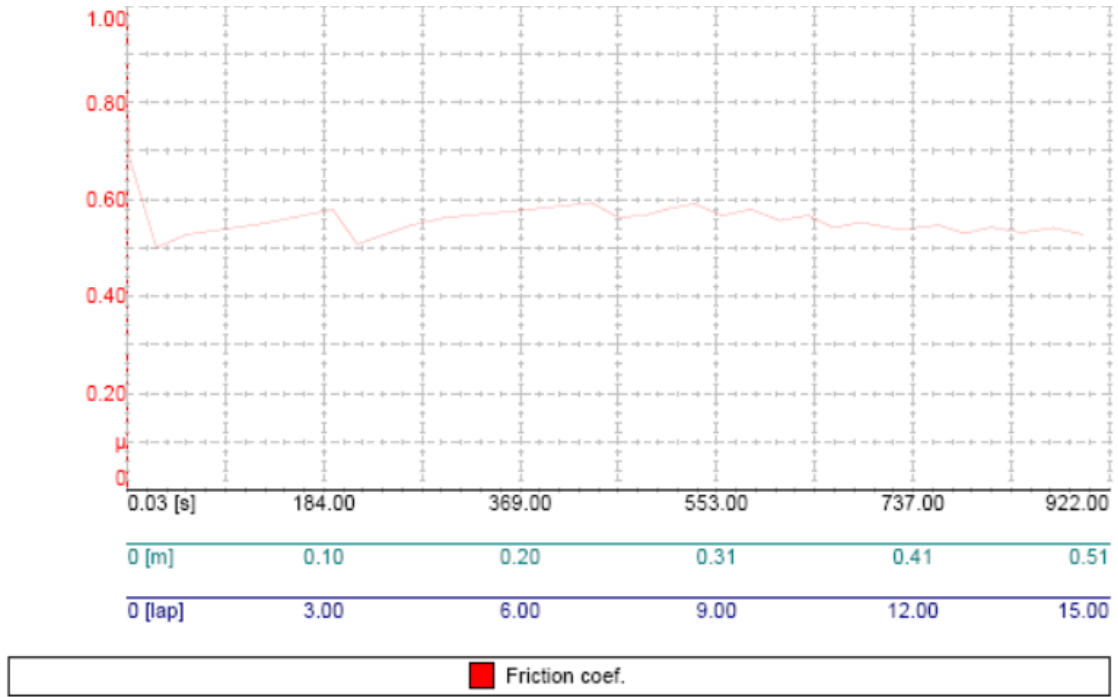
Analizler bütün numunelere çizelgedeki veriler kapsamında yapılmıştır. Testler hava ortamında sabit 25 °C’lik sıcaklıkta ve %60’lık sabit nemde gerçekleştirilmiştir.



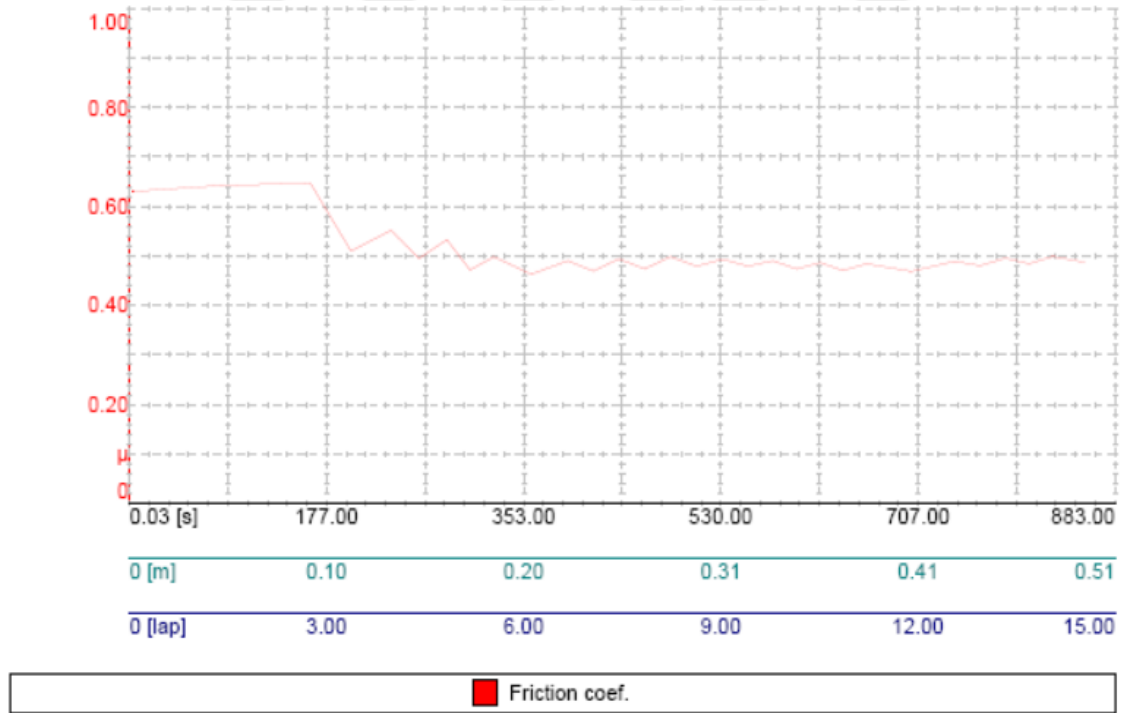
Şekil 4.12. HA + rGO kaplamasının N1 numunesindeki çizik aşınma testi sonucu



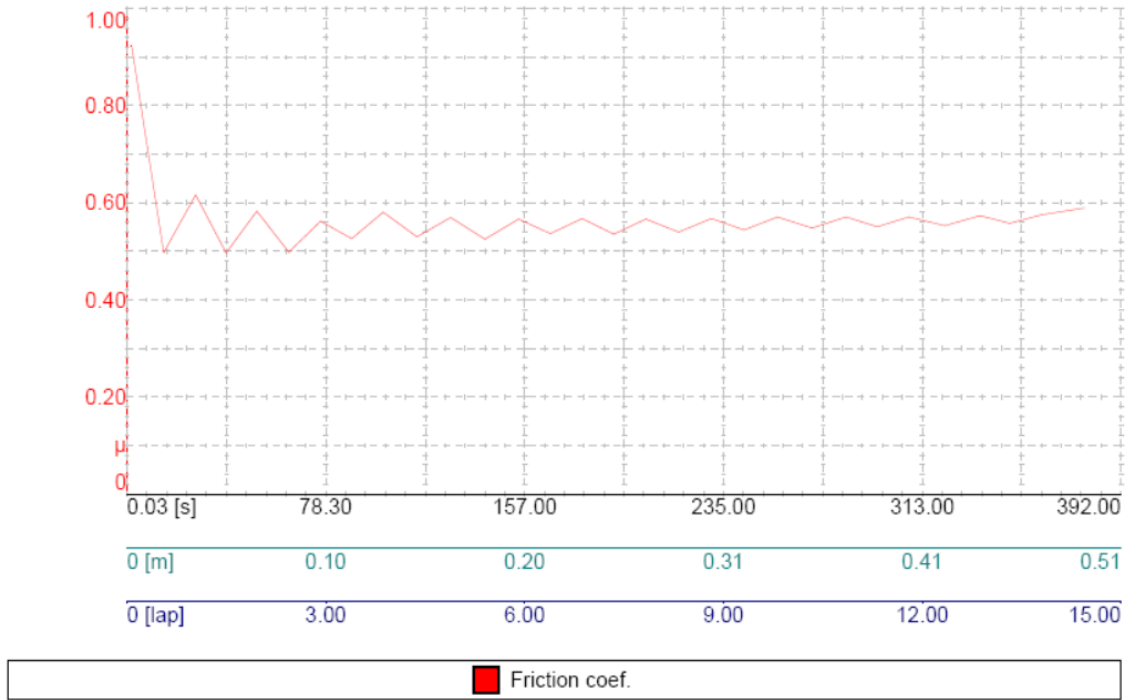
Şekil 4.13. HA + rGO kaplamasının N2 numunesindeki çizik aşınma testi sonucu



Şekil 4.14. HA + rGO kaplamasının N3 numunesindeki çizik aşınma testi sonucu



Şekil 4.15. HA + rGO kaplamasının N4 numunesindeki çizik aşınma testi sonucu



Şekil 4.16. HA + rGO kaplamasının N5 numunesindeki çizik aşınma testi sonucu

Çizik aşınma testi sonucunda kaplanan numunelerin uygulanan yüke ve çizik uzunluğuna karşılık sürtünme katsayıları hesaplanmıştır. Numunelerde 1 N sabit yük, sabit 1 mm/s kayma hızı ve 0.51 m toplam çizik uzunluğu uygulanmıştır.

Çizelge 4.9. 0.51 m çizik uzunluğuna gelme süresi ve sürtünme katsayıları

Numuneler	Maksimum Sürtünme Katsayısı ( $\mu$ m)	Minimum Sürtünme Katsayıları ( $\mu$ m)	Ortalama Sürtünme Katsayıları ( $\mu$ m)	Ortalama Kopma Süreleri (s)
N1	0.682	0.474	0.576	385
N2	0.632	0.516	0.590	903
N3	0.822	0.500	0.569	922
N4	0.647	0.463	0.504	883
N5	0.922	0.497	0.566	392

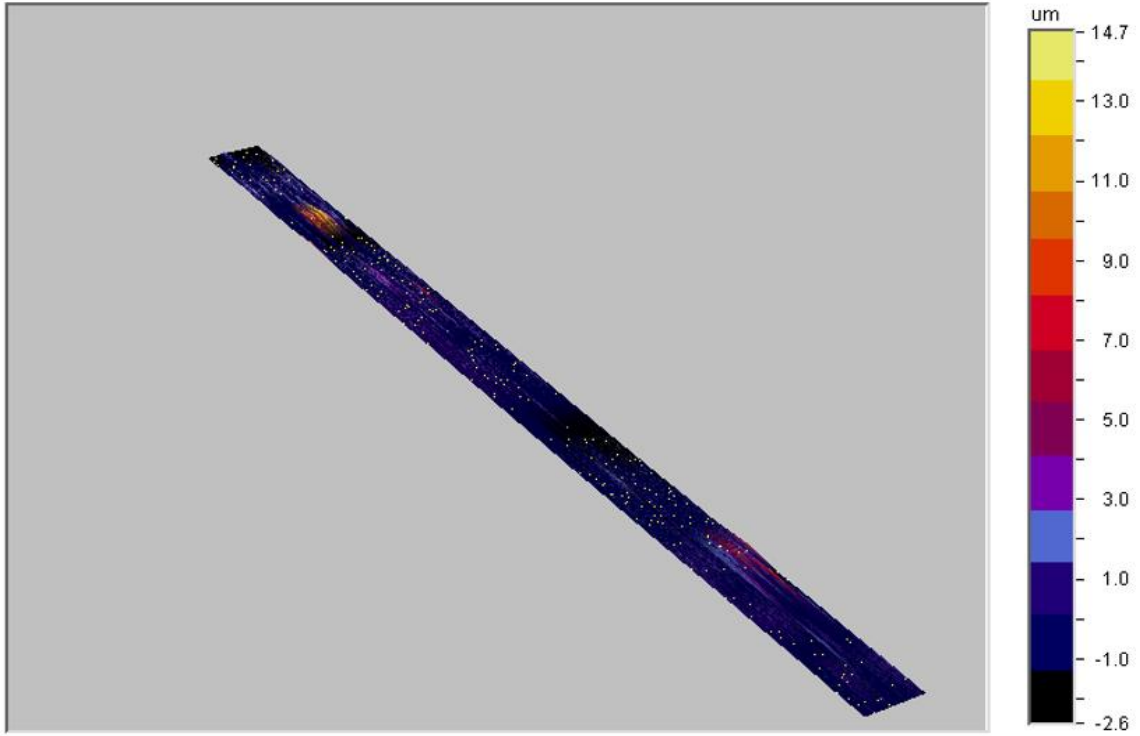
Yapılan analizler sonucunda numunelerin sürtünme katsayıları birbirlerine çok yakın çıkmıştır (Çizelge 4.9). Aralarındaki fark iste toplam çizme uzunluğunun oluşma süresi olmuştur. Sürtünme katsayılarının grafiklerine bakıldığında çizik testi başladığı andan itibaren kısa bir sürede azalış gösterdikten sonra kararlı bir aralıkta değişiklik

göstermiştir. Burada rGO ile katkılandırılan HA'nın sol – jel kaplamasının, N1 ve N5 numunelerinin kaplamalarından daha hızlı altlıktan ayrıldığı yani aşınmanın daha hızlı olduğu sonucuna varılmıştır (Çizelge 4.9). Bu iki değer ise en düşük ve en yüksek kaplama sıcaklıklarındaki değişimi göstermiştir. N1 numunesinde 385 saniyede ulaşırken N5 numunesinde ise 392 saniyede ulaşmıştır ve daha hızlı aşınmaya uğradıkları belirlenmiştir. N1 numunesinin sertlik değerinin düşük çıkmasıyla aşınmaya karşı direncinin az olduğu sonucuna varılmış, N5 numunesinin sertlik değerinin (Çizelge 4.6) yüksek çıkmasıyla aşınma direncinin de aynı şekilde beklenmesine karşın daha hızlı aşınmaya uğraması, bu numunede iç ve dış gerilmeler yüzünden meydana gelen çatlaklardan ve kötü yüzey kalitesinden olduğu kanısına varılmıştır.

Aşınmaya en dirençli numune N3 numunesi olmuştur (Çizelge 4.9). Farklı kaplama sıcaklıklarından yapılan analizle kaplama sıcaklığı 70°C'deki N3 numunesi en iyi sonucu verdiği, daha yavaş aşınmaya uğradığı ve adezyon dayanımının daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Ti6Al4V altlığı üzerine yapılan rGO + HA kaplamasının, kuru ortamda yapılan çizik aşınma deneyleri sonrası çizilen yüzeylerde meydana gelen değişimi görmek için yüzey profilometre tayini yapılmıştır.

#### **4.2.3. Yüzey profilometre analiz sonuçları**

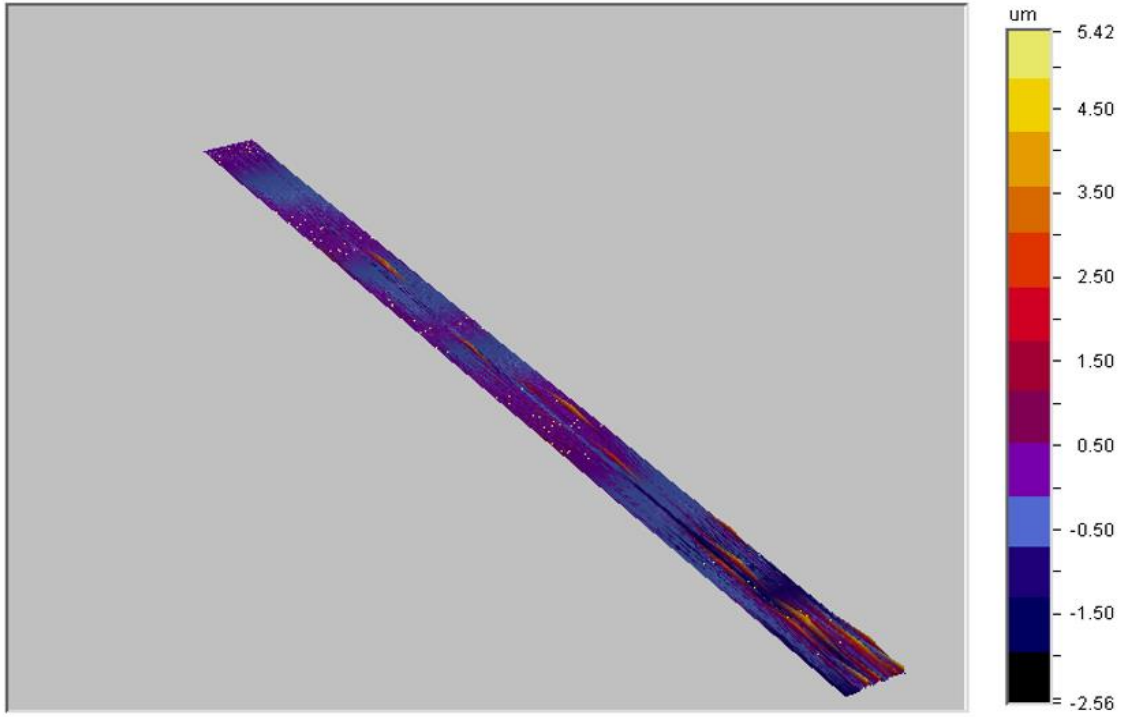
Çizik aşınma testi sonrası, kaplamada çizik atılan alanın yüzeyi üzerinde meydana gelen pürüzlülüğü belirlemek için yüzey profilometresi analizi yapılmıştır. Çizik atılan bölgelerden alınan görüntüler 9x0.5 mm boyutlarında ölçüm yapılarak analiz gerçekleştirilip, ortalama yüzey pürüzlülüğü (Ra) ve profilin en yüksek ve en düşük noktaları arasındaki mesafe (Rt) değerleri belirlenmiştir.



Şekil 4.17. Çizik aşınma sonrası N1 numunesinin çizilen kaplama yüzeyinde meydana gelen yüzey pürüzlülüğü



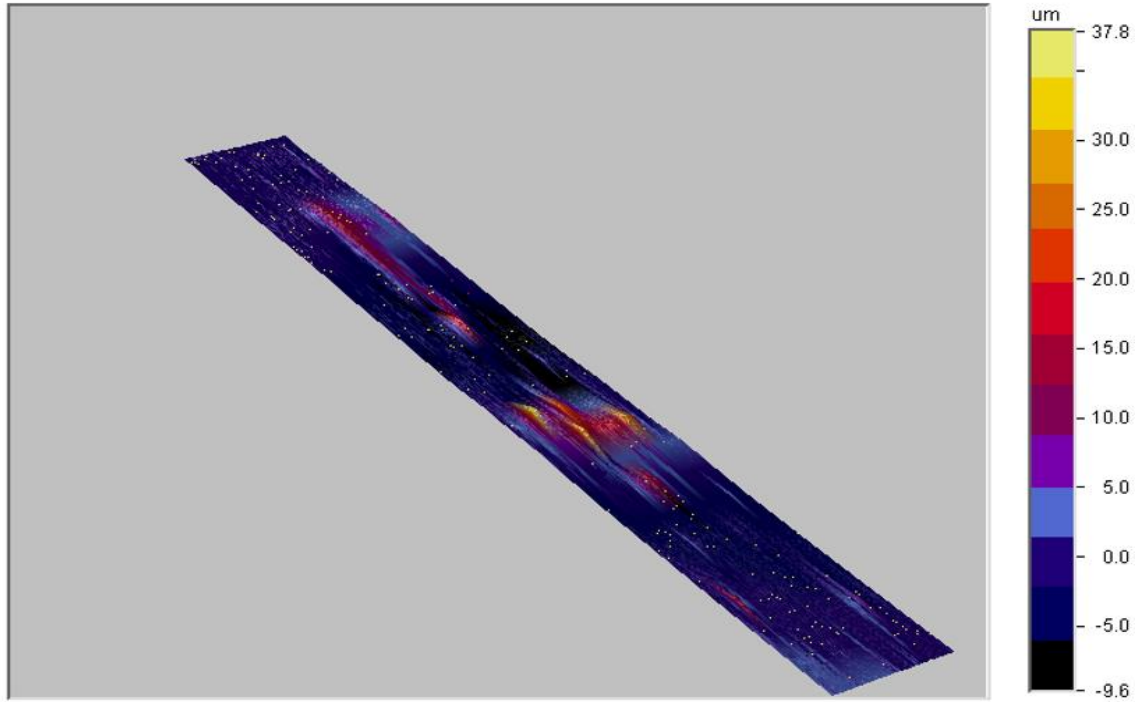
Şekil 4.18. Çizik aşınma sonrası N2 numunesinin çizilen kaplama yüzeyinde meydana gelen yüzey pürüzlülüğü



Şekil 4.19. Çizik aşınma sonrası N3 numunesinin çizilen kaplama yüzeyinde meydana gelen yüzey pürüzlülüğü



Şekil 4.20. Çizik aşınma sonrası N4 numunesinin çizilen kaplama yüzeyinde meydana gelen yüzey pürüzlülüğü



Şekil 4.21. Çizik aşınma sonrası N5 numunesinin çizilen kaplama yüzeyinde meydana gelen yüzey pürüzlülüğü

Çizelge 4.10. Numunelerin yüzey pürüzlülük ortalamaları

Numuneler	Ra ( $\mu\text{m}$ )	Rt ( $\mu\text{m}$ )
N1	0.89	17.35
N2	1.39	29.68
N3	0.45	07.97
N4	2.31	44.48
N5	3.86	47.42

Ti6Al4V altlığına farklı sıcaklık kaplama parametreleri uygulanan numunelerin çizik (scratch) aşınma testleri sonucunda profilometre ile elde edilen çizik atılan yüzey üzerindeki pürüzlülüklerinin görüntüleri; Şekil 4.17, Şekil 4.18, Şekil 4.19, Şekil 4.20, Şekil 4.21'de verilmiş, ortalama yüzey pürüzlülükleri, en yüksek ve en düşük noktaları arasındaki mesafe (Rt) değerleri çizelge 4.10'da belirtilmiştir.

Yüzey profilometre ile elde edilen veriler dâhilinde görüntülerindeki aşınmış çukurcuklardaki renk farkı iz derinliğinin değişimini göstermektedir. Belirlenen aşınma derinlikleri çizelge 4.10'da gösterildiği gibi farklı sıcaklıkla yapılan kaplamalarda

değişmektedir. Artan kaplama sıcaklığıyla çizik atılan bölgelerde yüzey pürüzlülüklerinde artış görülmüştür. Yüzey pürüzlülüğünün artmasıyla oluşan pürüzlü yüzeyler sürtünme katsayısının artmasıyla daha yüksek sürtünme kuvvetine neden olup, artan sürtünme kuvveti daha fazla plastik deformasyona neden olabileceği yapılan literatür (Uçurum ve ark., 2021) taramasıyla belirlenmiştir. Bu mekanik etkileşim artması aşınma derinliğini artmasına neden olabileceği düşünülmüştür.

Yapılan görüntüleme sonrasında en iyi özelliği N3 numunesi vermiştir. Yüzey aşınma oranı en düşük çıkan bu numunenin mikrosertlik değeri 402.94 HV ortalama yüzey pürüzlülüğü ise 0.45  $\mu\text{m}$ 'dir. Bu numunenin daha az pürüzlülüğe sebep olması adezyon dayanımının daha yüksek olmasından kaynaklanmış ve en iyi kaplama özelliğini bu numune sağlamıştır.



## 5. SONUÇLAR

Bu tez çalışması kapsamında biyomalzeme olarak kullanılan Ti6Al4V metalik implant üzerine rGO ile katkılandırılarak üretilen HA sabit hızda, 50 °C, 60 °C, 70 °C, 80 °C ve 100 °C’de, sabit hızda sol – jel kaplama yöntemiyle kaplanarak mekanik özellikleri belirlenmiştir. Bu mekanik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM), x-ışını difraktometresi (XRD), mikrosertlik testi ve çizik (scratch) aşınma testi ve çizik atılan bölgelerdeki aşınan yüzeyin pürüzlülüğünü belirlemek için yüzey profilometre analizi neticesinde implantların dayanım ve daha uzun ömürlü olması doğrultusunda araştırmalar yapılmıştır. Bu amaç esas alınarak rGO ile katkılandırılarak üretilen HA sol – jel kaplamalarının değişen sıcaklıktaki etkileri yapılan analizler ışığında maddeler halinde özetlenmiştir.

Değişen sıcaklık parametreleriyle 5 adet numune üzerine kaplamalar yapılmış, mekanik özellikleri farklı sıcaklık parametreleriyle karşılaştırılmıştır. Bu tez çalışması sayesinde bu farklı parametrelerle kaplama yapılması istenildiğinde ne tür sonuçlar vereceği nasıl direnç gösterdikleri literatüre önemli katkı sağlamıştır.

Kaplanacak olan Ti6Al4V altlığında ön yüzey işlemleri yapılmıştır. Burada ilk zımparalama işlemi yapılarak yüzeyde oluşan herhangi deformasyonları ortadan kaldırmak numuneyi temizlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Zımparalama esnasında su kullanılarak, yüzeyden ayrılan malzemenin yüzeye zarar vermemesi için uzaklaşmasını sağlamak ve ısınmasını önlemek için kullanılmıştır. Yüzeyde sadece zımparalama sonrasında kalan nano boyutta çiziklerin olması istenmektedir, bu temizlenen yüzeyde kaplamanın daha iyi tutunmasını sağlayacaktır. Bu işlem de, kalından inceye doğru adım adım daha hassas zımparalama yapılarak parlatma işlemiyle bu işlem tamamlanmıştır. Zımparalamadan kalan artıkların giderilmesi içinse sırasıyla etanol ve saf su içerisinde 15’er dk ultrasonik temizleme yapılmıştır. Temizleme işlemi bittikten sonra kurutma yapılarak ön hazırlık işlemi tamamlanmıştır.

HA, rGO ile katkılandırılarak çökeltme yöntemiyle üretilmiştir. Yapılan araştırmalar neticesinde çökeltme yönteminde; kolaylıkla sağlanan koşullar, pratik oluşu, düşük maliyet, çalışma kolaylığı ve büyük ölçekli üretim gerçekleştirme nedenleriyle

çökeltme yöntemiyle üretim yapılmıştır. HA üretiminde hazırlanan solüsyonlar literatür taraması (Biedrzycka ve ark., 2021) yapıldığında genellikle 1 gün yaşlandırmaya tabi tutmuşlardır. Bu çalışmada ise bu adım 3 güne uzatılarak üretilen HA'nın kaplama yüzeyinde kaplama sertliğinin artışı için gerçekleştirilmiştir. Yapılan mikrosertlik deneyinde de bu durum belirlenmiştir. Yaşlandırma işleminden sonra filtreleme ve kurutma işlemleri yapılmıştır.

rGO ile katkılandırılan HA, hazırlanırken oluşturulan ıslak kek yapısı kurutulmuş ve öğütülmüştür. Burada amaç oluşturulan tozlarda HA'nın oluşup oluşmadığını belirlemek için yapılmıştır. rGO ile katkılandırılarak üretilen tozda karakterizasyon işlemleri için XRD analizi yapılmıştır. Sonrasında oluşturulan sol – jel solüsyonu içerisine HA katılarak işlem tamamlanmıştır.

Kaplamalar sabit hızda farklı sıcaklık parametreleriyle (50, 60, 70, 80 ve 100°C) gerçekleştirilmiş yüzey karakterizasyonu için SEM, mekanik özelliklerini belirlemek içinse mikrosertlik, çizik aşınma testleri ve çizik atılan yüzeydeki pürüzlülüğü belirlemek içinse yüzey profilometre analizi yapılmıştır.

Kaplanan numunelerin yüzey morfolojisi için SEM analizi yapılmıştır. Yapılan görüntüleme sonucunda N1 (50°C kaplama sıcaklığı) numunesinin homojen olarak dağılmadığı parçalı olduğu görülmüştür. Sol - jel daldırma kaplama yönteminde N1'deki gibi düşük sıcaklıklarda kaplama yapıldığında ciddi bir çatlama olmadan ince bir kaplama tabakası oluşturulduğu belirtilmiştir. Ancak kaplamanın homojen olmaması bu sıcaklıkta yapılan kaplamanın iyi bir kaplama modeli olmadığını, korozyona uğramasını kolaylaştırıp ve implantın ömrünü kısaltacağı yapılan araştırmalarla belirlenmiştir. N2 (60°C kaplama sıcaklığı) numunesinde kaplamanın homojen olarak dağılmadığı, apatitin belirli bölgelerde birikmesinden ötürü kaplama yüksekliğinin bölgesel olarak değişmesinden dolayı kaplama boşluklarının oluştuğu ve iyi bir kaplamanın oluşmadığı belirlenmiştir. N3 (70°C kaplama sıcaklığı) numunesinde ise diğer kaplamalara nazaran daha homojen bir kaplamanın oluştuğu, kaplamadaki boşlukların daha az olduğu görülmüştür. Daha iyi bir kaplama olmasından dolayı, kaplanan implantlarda osteointegrasyonu yani kemiğin implantı kabul etmesini kolaylaştırdığı, yapılan kaplamayla osteointegre olmasını yani kemik dokusuyla kaplama arasındaki etkileşimi arttırdığı ve doku gelişimini sağladığı yapılan araştırmalar doğrultusunda bu sonuca

varılmıştır. N4 (80°C kaplama sıcaklığı) kaplamasında apatitin bazı bölgelerde birikimi görülmüştür. N5 (100°C kaplama sıcaklığı) kaplamasında, çok sayıda çatlak tespit edilmiştir ve tane sınırında çatlak gözlemlenmiştir. Tercih edilen bir kaplama sıcaklığı olmaması gerektiği doğrulanmıştır.

Çatlakların oluşması kaplamanın adezyon dayanımını düşürmektedir. 100 °C’de yapılan bu N5 numunesindeki kaplamanın bu denli çatlaklara sahip olması kaplama esnasında hızlı kurumasında kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu sıcaklıktaki kaplamanın iyi bir kaplama özelliği göstermediği çok sayıda çatlaklara sebep olduğu bu çatlaklardan ötürü kötü bir adezyon dayanımına sahip olduğu kanısına varılmıştır. Yapılan kaplamaların homojen olmaması çok yüksek ve çok düşük kaplama sıcaklıklarında yapılan kaplamanın iyi bir kaplama modeli olmadığını, korozyona uğramasını kolaylaştırıp ve implantın ömrünü kısaltacağı yapılan araştırmalar neticesinde bu sonuca varılmıştır.

rGO ile katkılandırılarak üretilen tozda karakterizasyon işlemleri için XRD analizi yapılmış oluşan pikler doğrultusunda JCPDS 09-0432 kartıyla karşılaştırıldığında HA'nın sorunsuz bir şekilde oluştuğu belirlenmiştir. rGO'nun XRD piklerinin bulunmamasının nedeni rGO pikinin HA pikleri altında kaldığı için görüntülenememiş olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür.

Kaplama kompozisyonuna bağlı olarak yüzey sertlikleri ve mukavemeti hakkında bilgi vermesi için mikrosertlik testi yapılmıştır. Ti6Al4V altlığın üzerine yapılan rGO + HA kaplamasının, artan kaplama sıcaklığıyla beraber sertlik değerinde artış gözlemlenmiş, en yüksek sertliği en yüksek kaplama sıcaklığındaki N5 numunesi göstermiştir. Bu durum kaplama sıcaklığının yükselmesiyle kaplama sertliğinin de arttığını göstermiştir. İstisnai olarak rGO + HA kaplamadaki yüksek kaplama sıcaklığına rağmen N4 numunesindeki sertlik değerinin azalması kaplama esnasında solüsyonun sol – jel kabininde karıştırılamamasından HA'nın alta çökmüş üst kısımda ise solüsyon oluşturulurken kullanılan saf su kalmasından kaynaklanmıştır. Bu nedenle kaplama beklenen ölçüde gerçekleşmemiştir. Bu nedenden dolayı sertliğinde azalma meydana gelmiştir.

Çizik (scratch) aşınma testi, kaplanmış malzemelerin (kaplamanın altlık malzemeye karşı yapışma mukavemetini ölçmek), numunenin ortalama sürtünme

katsayısını, aşınma oranını ölçmek amacıyla kullanılmıştır. Altlık ile kaplamanın yapışma dayanımını ölçmek için çoğunlukla çekme yapışma testi (pull-off adhesion testing) kullanılmaktadır, yalnız bu tez çalışmasında yapılan kaplamaların kalınlıkları film yapısında olmasından dolayı tercih edilmemiştir. Bu test yerine çizik (scratch) aşınma testi yapılmıştır. Farklı sıcaklıklarda yapılan rGO + HA kaplamalarında, yapılan analizler sonucunda numunelerin sürtünme katsayıları birbirlerine çok yakın çıkmıştır. Aralarındaki fark iste toplam çizik uzunluğunun oluşma süresi olmuştur. N1 ve N5 numuneleri yani en düşük ve en yüksek sıcaklıklarda yapılan kaplamanın aynı çizik uzunluğuna daha kısa sürede gelmeleri onların adezyon dayanımının zayıf olduğunu kaplamaların altlıklardan daha kısa sürede ayrıldığını göstermiştir. N3 numunesinde ise daha uzun sürede aşındığını, adezyon kuvvetinin daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. Sıcaklık farkı tayini yapıldığında rGO + HA kaplamasının en uygun kaplama modelini N3 numunesinin verdiği belirlemiştir.

Çizik (scratch) aşınma testi sonrası çizilen kaplama yüzeyi üzerinde meydana gelen pürüzlülüğü belirlemek için yüzey profilometre analizi yapılmıştır. Artan kaplama sıcaklığıyla yüzey pürüzlülüklerinde artış görülmüştür. Yüzey pürüzlülüğünün artmasıyla oluşan pürüzlü yüzeyler sürtünme katsayısının artmasıyla daha yüksek sürtünme kuvvetine neden olup, artan sürtünme kuvveti daha fazla plastik deformasyona neden olabileceği yapılan literatür taramasıyla belirlenmiştir. Bu mekanik etkileşim artması aşınma derinliğinin artmasına neden olabileceği düşünülmüştür. En yüksek pürüzlülük değeri 3,86  $\mu\text{m}$  ile N5 numunesi iken en düşük yüzey pürüzlülüğü 0,45  $\mu\text{m}$  ile N3 numune olmuştur. Bu yapılan çizik aşınma testiyle belirlenen adezyon kuvvetinin N3 numunesinde daha iyi olmasına ve rGO + HA kaplamasının yüzeye iyi yapışarak en iyi kaplama yüzeyi oluşturduğu belirlenmiştir.

Yapılan analizler, değerlendirmeler ve incelemeler sonucunda biyouyumlu olan Ti6Al4V altlığın üzerine rGO ile katkılandırılarak üretilen HA'nın sol – jel yöntemiyle kaplamasıyla Ti6Al4V implantın dayanımının arttırılabileceği, doğru sıcaklıkla kaplandığında kullanılan metaryellerle birlikte vücut içinde daha uzun ömürlü olabileceği yapılan çalışmalarla belirlenmiştir. Bu bağlamda benzeri çalışmalar yapıldığında literatüre katkı sağlayacağı düşünülmüştür.

## KAYNAKLAR

- Akhavan O., Ghaderi E., 2010. Toxicity of Graphene and Graphene Oxide Nanowalls against Bacteria *ACS Nano* , **4**: 5731– 5736.
- Anonim, 2020. Yüzüncü yıl üniversitesi cihaz tanıtımı. <https://www.yyu.edu.tr/AkademikBirimler/sayfalar/883/11488>. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsem Uygulama ve Araştırma Merkezi, Van. Erişim Tarihi: 13.02.2020.
- An L., Li W., Xu Y., Zeng D., Cheng Y., Wang G., 2016. Controlled additive-free hydrothermal synthesis and characterization of uniform hydroxyapatite nanobelts. *Ceramics International*, **42** (2): 3104-3112.
- Arbuzov, A. A., Tarasov, B. P., and Muradyan, V. E., 2012. Synthesis of few-layer graphene sheets via chemical and thermal reduction of graphite oxide. *Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties*. **1**: 1-4.
- Asri R. I. M., Harun W. S. W., Hassan M. A., Ghani S. A. C., Buyong Z., 2016. A review of hydroxyapatite-based coating techniques: Sol – gel and electrochemical depositions on biocompatible metals. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, **57**: 95-108.
- Aurobind S. V., Amirthalingam K. P., Gomathi H., 2006. Sol-gel based surface modification of electrodes for electro analysis. *Advances in Colloid and Interface Science*, **121**: 1–7.
- Andrieuolo R., Gonçalves S. A., Dias K.R.H.C., 2011. A zircônia na Odontologia Restauradora. *Revista Brasileira De Odontologia*, **68**: 49.
- Balandin, A. A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I.; Teweldebrhan, D., Miao, F., Lau, C. N., 2008. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Letters*, **8**: 902-907.
- Bianco, A., Cheng, H. M., Enoki, T., Gogotsi, Y., Hurt, R. H., Koratkar, N., Zhang, J., 2013. All in the graphene family - A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. *Carbon*, **65**: 1-6.
- Biedrzycka A., Skwarek E., Hanna U. M., 2021. Hydroxyapatite with magnetic core: Synthesis methods, properties, adsorption and medical applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, **291**: 102401.
- Bhat, S. V., 2002. *Biomaterials* Kluwer Academic Publisher Norwell, USA.174-195.
- Bolotin, K. I., Sikes, K. J., Jiang, Z., Klima, M., Fudenberg, G., Hone, J., Kim, P., Stormer, 2008. H. L. Graphene – Exciting Insights into the Synthesis and Chemistry of the Miracle Material of the 21st Century and Its Implementation in Chemistry Lessons for the First Time. *Solid State Communications*, **146**: 351-355.
- Brinker C. J., Scherer G. W., 1990. Sol- gel science- the physics and chemistry of sol- gel processing. Academic, New York. 912.
- Brundle C. R., Evans C. A., Jr., Wilson S., 1992. “*Encyclopedia of Materials Characterizatio* (Editor: L. E. Fitzpatrick). Butterworth-Heinemann. London. 800.

- Bychkova İ., Abakumova A., Didenkova O., Chen M., Tang J., 2022. Strizhakab P., Differences in the structure and functionalities of graphene oxide and reduced graphene oxide obtained from graphite with various degrees of graphitization. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **164**: 110614.
- Canillas M., Rivero R., García-Carrodegua R., Barba F., Rodríguez M. A., 2017. Processing of hydroxyapatite obtained by combustion synthesis. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, **56**: 237-242.
- Catauro M., Bollino F., Tranquillo E., Tuffi R., Dell E. A., Vecchio C. S., 2019. Morphological and thermal characterization of zirconia/hydroxyapatite composites prepared via sol-gel for biomedical applications. *Ceramics International*, **45** (2): 2835-2845.
- Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R., Kang, Y. S., 2010. Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, **35** (1): 52-71.
- Ciobanu G., Harja M., 2019. Cerium-doped hydroxyapatite/collagen coatings on titanium for bone implants. *Ceramics International*, **45** (2): 2852-2857.
- Coraux, J., Diaye, N. A. T., Busse, C., Michely, T., 2008. Structural coherency of graphene on Ir. *Nano Letters*, **8** (2): 565-570.
- Cruz R., Calasans-Maia J., Sartoretto S., Moraschini V., Rossi A. M., Louro R. S., Granjeiro J. M., Calasans M. D., 2018. Does the incorporation of zinc into calcium phosphate improve bone repair? A systematic review. *Ceramics International*, **44** (2): 1240-1249.
- Dalgıç A. D., Alshemary A. Z., Tezcaner A., Keskin D., Zafer Evis Z., 2018. Silicate-doped nano-hydroxyapatite/graphene oxide composite reinforced fibrous scaffolds for bone tissue engineering. *Journal of Biomaterials Applications*, **32** (10): 1392–1405.
- De Arco, L. G., Zhang, Y., Kumar, A., & Zhou, C. W., 2009. Synthesis, Transfer, and Devices of Single- and Few-Layer Graphene by Chemical Vapor Deposition. *Ieee Transactions on Nanotechnology*, **8** (2): 135-138.
- Dörtoğul.C., 2018. *Grafen Oksitin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi, basılmış) Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Du, X., Skachko, I., Barker, A., Andrei, E. Y. 2008. Approaching ballistic transport in suspended graphene. *Nature Nanotechnology*, **3**: 491-495.
- Eda, G., Fanchini, G., Chhowalla, M., 2008. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. *Nature Nanotechnology*, **3** (5): 270-274.
- Ergün Y., Başpınar M. S., Taktak Ş., Evcin A., 2009. Titanyum yüzeyine sol-jel yöntemiyle hidroksiapatit kaplanması. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **9** (3): 15-21.
- Evis, Z. 2006. Al<sup>3+</sup> doped nano hydroxyapatites and their sintering characteristics, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **114**: 1001-1004.
- Evis, Z. ve Doremus, R. H. 2007. Hot-pressed hydroxyapatite/monoclinic zirconia composites with improved mechanical properties. *Journal of Materials Science*, **42**: 2426-2431.
- Flegler S. L., Heckman J. W., Klomparens K. L., 1993. *Transmission Electron Microscopy: An Introduction*, ISBN #0-19-510751-9. Oxford University Press, New York. 225.

- Garcia C., Cere S., Duran A., 2004. Bioactive coatings prepared by sol–gel on stainless steel 316L. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **348**: 218-224.
- Geim, A. K. ve Novoselov, K. S., 2007. The rise of graphene, *Nature materials*, **6** (3): 183-191.
- Ghaleh H. M., M. Siadati H., Fallah A., Zarrabi A., Afghah F., Koc B., Abdolahinia E. D., Omidi Y., Jaleh Barar J., Fakhrabadi A. A., Khosrowshahi Y. B., Adibkia K., 2021. Effect of zinc-doped hydroxyapatite/graphene nanocomposite on the physicochemical properties and osteogenesis differentiation of 3D-printed polycaprolactone scaffolds for bone tissue engineering. *Chemical Engineering Journal*, **426**: 131321.
- Gümüşderelioglu, M. (2002). Biyomalzemeler. *Bilim ve Teknik Dergisi, Tübitak*, Temmuz özel sayısı.
- Gür A. K., Taşkın M., 2004. Metalik Biyomalzemeler ve Biyouyum, Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları. 4.
- Gürler N., Evis Z., Banerjee S., Tezcaner A. (2013). Selenyum eklenmiş hidroksiapatit ile biyomimetik metot kullanılarak kaplanan, anti-kanser ve anti-bakteriyel amali ti6al4v ortopedik implant üretimi, mekanik, yapısal ve biyolojik açılardan incelenmesi. <https://app.trdizin.gov.tr/publication/project/detail/TVRNME5qOXc>. Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara. Erişim tarihi: 16.03.2022.
- Handschin, R. G. ve Stern, W. B., 1995. X-ray diffraction studies on the lattice perfection of human bone apatite (crista iliaca). *Bone*, **16**: 355-363.
- Holden, J. L., Clement, J.G. ve Phakey, P. P., 1995. Age and related changes to the ultrastructure and composition of human bone mineral, *Journal of Bone and Mineral Research*, **10**: 1400-1409.
- Hu W. B., Peng C., Luo W. J., Lv M., Li X. M., Li, D., Huang Q., Fan C. H. 2010. Graphene-Based Antibacterial Paper *ACS Nano* , **4**, 4317– 4323.
- Hu X., Yu Y., Wang Y., Zhou J., Song L., 2015. Separating nano graphene oxide from the residual strong-acid filtrate of the modified hummers method with alkaline solution. *Applied Surface Science*, **329**: 83-86.
- Hummers W. S., Offeman R. E., 1958. Preparation Of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, **80**: 1339.
- Hsieh M. F., Perng L. H., Chin T. S., 2002. Hydroxyapatite Coating On Ti6Al4V Alloy Using A Sol–Gel Derived Precursor. *Materials Chemistry and Physics*, **7** (3): 245-250.
- Jarcho M., Bolen C. H, Thomas M. B., Bobick J., Kay J. F. ve Doremus R. H., 1976. Hydroxylapatite synthesis and characterization in dense polycrystalline form. *Journal of Materials Science*, **11**: 2027-2035.
- Jeon J. H., Yi S. C., Oh S. G., 2003. Preparation And Antibacterial Effects Of Ag–Sio2 Thin Films By Sol–Gel Method. *Biomaterials*, **24** (27): 4921-4928.
- Jeong Y. H., Choe H. C., Brantley W. A., 2016. Hydroxyapatite-silicon film deposited on Ti–Nb–10Zr by electrochemical and magnetron sputtering method. *Thin Solid Films*, **620**: 114-118.
- Ji X., Song, Y., Han J., Ge, L., Zhao X., Xu C., Wang Y., Wu D., Qiu H., 2017. Preparation of a stable aqueous suspension of reduced graphene oxide by a green method for applications in biomaterials. *Journal of Colloid and Interface Science*, **497**: 317-324.

- Jiao H., Zhao K., Bian T., Tang Y., 2017. Hydrothermal synthesis and properties characterization of barium titanate/hydroxyapatite spherical nanocomposite materials. *Journal of Alloys and Compounds*, **715**: 73-82.
- João C., Almeida R., Silva J., Borges J., 2016. A simple sol-gel route to the construction of hydroxyapatite inverted colloidal crystals for bone tissue engineering. *Materials Letters*, **185**: 407-410.
- Jyoti J., Kiran A., Sandhu M., Kumar A., Singh B. P., Kumar N., 2021. Improved nanomechanical and in-vitro biocompatibility of graphene oxide-carbon nanotube hydroxyapatite hybrid composites by synergistic effect. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, **117**: 104376.
- Kaygili O., Tatar C., Yakuphanoglu F., 2011. Structural and dielectrical properties of Mg<sub>3</sub>-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> bioceramics obtained from hydroxyapatite by sol-gel method. *Ceramics International*, **38** (7): 5713-5722.
- Kim H. W., Kima H. E., Knowlesb J. C., 2004. Fluor-Hydroxyapatite Sol-Gel Coating On Titanium Substrate For Hard Tissue Implants. *Biomaterials*, **25** (17): 3351-3358.
- Kim H. W., Kong Y. M., Bae C. J., Noh Y. J., Kim H. E., 2004. Sol-gel derived fluor-hydroxyapatite biocoatings on zirconia substrate. *Biomaterials*, **25** (15): 2919-2926.
- Kim, K. S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S. Y., Kim, J. M., Kim, K. S., Hong, B. H., 2009. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, **457** (7230): 706-710.
- Kosynkin, D. V., Higginbotham, A. L., Sinitskii, A., Lomeda, J. R., Dimiev, A., Price, B. K., & Tour, J. M., 2009. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature*, **458** (7240): 872-875.
- Kucinskis G., Bajars G., Kleperis J., 2013. Graphene in Lithium Ion Battery Cathode Materials. *A Review. Journal of Power Sources*, **240**: 66-79.
- Kumar V.A., Raju P. R. M., Ramanaiah N., Siriyala R., 2018. Effect of ZrO<sub>2</sub> content on the mechanical properties and microstructure of HAp/ZrO<sub>2</sub> nanocomposites. *Ceramics International*, **44** (9): 10345-10351.
- Kwon, S. Y., Ciobanu, C. V., Petrova, V., Shenoy, V. B., Barenó, J., Gambin, V., Kodambaka, S., 2009. Growth of Semiconducting Graphene on Palladium. *Nano Letters*, **9** (12): 3985-3990.
- Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., Hone, J., 2008. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*, **321** (5887): 385-388.
- Lee W. C., Lim C. H. Y. X., Shi H., Tang L. A. L., Wang Y., Lim C. T., Loh K. P., 2011. Origin of enhanced stem cell growth and differentiation on graphene and graphene oxide. *Acs Nano*, **5**: 7334-7341.
- Lerf A., He H., Forster M., Klinowski J., 1998. Structure of Graphite Oxide Revisited. *The Journal of Physical Chemistry B*. **102** (23): 4477-4482.
- Li W., Fries D. P., Malik A., 2004. Sol-gel stationary phases for capillary electro chromatography. *Journal of Chromatography A*, **1044**: 23-52.
- Liu D. M., Yang Q., Troczynski T., 2002. Sol-gel hydroxyapatite coatings on stainless steel substrates. *Biomaterials*, **23** (3): 691-698.
- Liu W. W., Chai, S. P., Mohamed, A. R., Hashim, U., 2014. Synthesis and characterization of graphene and carbon nanotubes: a review on the past and recent

- developments. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **20** (4): 1171-1185.
- Livage J., 1997. Sol-gel processes. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, **2**: 132-138.
- Livage J., Beteille F., Roux C., Chatry M., Davidson P., 1998. Sol- Gel Synthesis Of Oxide Materials. *Acta Materialia*, **46** (3): 743-750.
- Marcano D. C., Kosynkin D. V., Berlin J.M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany L.B., Lu W. and Tour J.M., 2010. Improved synthesis of graphene oxide. *American Chemical Society ACS Nano*, **4** (8): 4806-4814.
- Marks J. S. C. ve Hermey D.C., 1996. The Structure and Development of Bone. *Principles of Bone Biology* (J. P. Bilezikian, L. G. Raisz, G. A. Rodan) , Academic Press, San Diego, USA. 1-3.
- Maruszewski K., Streck W., Jasiorski M., 2003. Technology and Applications of Sol-Gel Materials. *Radiation Effects & Defects in Solids*, **158**: 439-450.
- Mattevi, C., Kim, H., & Chhowalla, M., 2011. A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. *Journal of Materials Chemistry*, **21** (10): 3324-3334.
- Mcallister J. M., Li L. J., Adomson H.D., Schniepp C. H., Abdala A. A., Liu J., Alonso M., Milius L. D., Car R., Aksay A. İ., 2007. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chemistry of Materials*, **19**: 4396-4404.
- Metroke T. L., Parkhill R. L., Knobbe E. T., 2001. Passivation of metal alloys using sol-gel derived materials. *Progress in Organic Coatings*, **41**: 233-238.
- Meyer, J. C., Geim, A. K., Katsnelson, M. I.; Novoselov, K. S., Booth, T. J., Roth, S., 2007. The Structure of Suspended Graphene Sheets. *Nature*, **446** (7131): 60-63.
- Nagata F., Yamauchi Y., Tomita M., Kato K., 2013. Hydrothermal synthesis of hydroxyapatite nanoparticles and their protein adsorption behavior. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **121** (1417): 797-801.
- Nayak T.R., Andersen H., Makam V.S., Khaw C., Bae S., Xu X.F., Ee P.L.R., Ahn J.H., Hong B.H., Pastorin G., Ozyilmaz B., 2011. Graphene for controlled and accelerated osteogenic differentiation of human mesenchymal stem cells. *Acs Nano*, **5**: 4670-4678.
- Neto, A. C., Guinea, F., Peres N. M. R, 2006. Drawing conclusion from graphene. *Physics World*, **19**: 33-37.
- Niederberger M., Pinna N., 2009. Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents, Springer Dordrecht Heidelberg London, New York. 7-16.
- Obraztsov, A. N., 2009. Chemical vapour deposition making graphene on a large scale. *Nature Nanotechnology*, **4** (4): 212-213.
- Omoniyi P., Mahamood M., Jen T. C., Akinlabi E., 2021. TIG welding of Ti6Al4V alloy: Microstructure, fractography, tensile and microhardness data. *Data in Brief*, **38**: 107274.
- Özler F. B., 2007. *Titanyum ve alaşımlarının sol-jel daldırma yöntemiyle yüzey modifikasyonu* (yüksek lisans tezi,basılmış). İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Park S., An J., Pottes R. J., Velamakanni A., Murali S., Ruoff S. R., 2011. Hydrazine-reduction of graphite and Graphene oxide. *Carbon*, **49** (9):3019-3023.
- Pasinli, A., 2004. Biyomedikal Alanlarda Kullanılan Biyomalzemeler. *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, **4**: 25-34.

- Patel, N. R., and Gohil, P. P., 2012. A Review on Biomaterials: Scope, Applications & Human Anatomy Significance. *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, **2** (4): 91-101.
- Pei, S. F., Cheng, H. M., 2012. The reduction of graphene oxide. *Carbon*, **50** (9): 3210-3228.
- Priyadarshini B., Anjaneyulu U., Vijayalakshmi. U., 2017. Preparation and characterization of sol-gel derived Ce<sup>4+</sup> doped hydroxyapatite and its in vitro biological evaluations for orthopedic applications. *Materials & Design*, **119**: 446-455.
- Radic, S., Geitner, N. K., Podila, R., Kakinen, A., Chen, P. Y., Ke, P. C., Ding, F., 2013. Competitive Binding of Natural Amphiphiles with Graphene Derivatives. *Scientific Reports*, **3**: 2273.
- Reddy S., Xu X., Guo T., Zhu R., He L., Ramakrishana S., 2018. Allotropic carbon (graphene oxide and reduced graphene oxide) based biomaterials for neural regeneration. *Current Opinion in Biomedical Engineering*, **6**: 120-129.
- Rey, C., Combey, C., Drouet, C., Sfihi, H. ve Barroug, A. 2007. Physico-chemical properties of nanocrystalline apatites: Implications for biominerals and biomaterials. *Materials Science and Engineering C*, **27**: 198-205.
- Rishi A. M., Kandlikar S. G., Gupta A., 2019. Repetitive Pool Boiling Runs: A Controlled Process to Form Reduced Graphene Oxide Surfaces from Graphene Oxide with Tunable Surface Chemistry and Morphology. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **58** (17): 7156-7165.
- Roest R., Latella B. A., Heness G., Nissan B. B., 2001. Adhesion of sol-gel derived hydroxyapatite nanocoatings on anodised pure titanium and titanium (Ti6Al4V) alloy substrates. *Surface and Coatings Technology*, **205** (11): 3520-2529.
- Rojaee R., Fathi M., Raeissi K., 2013. Controlling the degradation rate of AZ91 magnesium alloy via sol-gel derived nanostructured hydroxyapatite coating. *Materials Science and Engineering: C*, **33** (7): 3817-3825.
- Schatkoskic V.M., Montanheiro T.L.A., Menezes B.R.C., Pereira R.M., Rodrigues K.F., Ribas R.G., Silva D.M., Thim G.P., 2021. Current advances concerning the most cited metal ions doped bioceramics and silicate-based bioactive glasses for bone tissue engineering. *Ceramics International*, **4** (3): 2999-3012.
- Shi P., Ng W. F., Wong M. H., Cheng F. T., 2009. Improvement of corrosion resistance of pure magnesium in Hanks' solution by microarc oxidation with sol-gel TiO<sub>2</sub> sealing. *Journal of Alloys and Compounds*, **469** (1-2): 286-292.
- Shiha W. J., Chena Y. F., Wangb M. C., Hon M. H., 2004. Crystal growth and morphology of the nano-sized hydroxyapatite powders synthesized from CaHPO<sub>4</sub> 2H<sub>2</sub>O and CaCO<sub>3</sub> by hydrolysis method. *Journal of Crystal Growth*, **270** (1-2): 211-218.
- Singh N., Riyajuddin S., Ghosh K., Mehta S. K., Dan A., 2019. Chitosan-Graphene Oxide Hydrogels with Embedded Magnetic Iron Oxide Nanoparticles for Dye Removal. *ACS Appl. Nano Material*, **2** (11): 7379-7392.
- Slonczewski, J. C., P. R. Weiss, 1958. Band Structure of Graphite. *Physical Review*, **109** (2), 272-279.
- Strankowski M., Włodarczyk D., Piszczyk L., Strankowska J., 2016. Thermal and Mechanical Properties of Microporous Polyurethanes Modified with Reduced Graphene Oxide. *International Journal of Polymer Science*. **2016**: 1-8.

- Teker D., 2010. *Hidrotermal Ön-İşlem Yapılmış Titanyum Yüzeyinin Yapay Vücut Sıvısı (Sbf) Yardımıyla Apatit Mineraliyle Kaplanması* (yüksek lisans tezi,basılmış). GTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, Kocaeli.
- Topçu, A. A., 2012. A green pathway for the production of chemically exfoliated graphene sheets with the assistance of microwave irradiation. *Material Science and Engineering*. Master of Science, Koç University, İstanbul, 15.
- Torrisi L., Silipigni L., Torrisi A., 2022. Argon diffusion in graphene oxide and reduced graphene oxide foils. *Vacuum*, **200**: 110993.
- Trujillo A. N., Oldinski O. A., Ma H. , Bryers J. D., Williams J. D., Popat K. C., 2012. Antibacterial effects of silver-doped hydroxyapatite thin films sputter deposited on titanium. *Materials Science and Engineering C*, **32** (8): 2135-2144.
- Uçurum M., Güneşsu E., Şirin T. B., Kaynak Y., 2021. Farklı kesme parametreleriyle işlenmiş 316LVM paslanmaz çelik malzemesinin talaşlı imalat-yüzey bütünlüğü-aşınma direnci arasındaki ilişkinin incelenmesi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **27** (4): 449-457.
- Wang Z. L., Zeng R. C.,2010. Comparison in characterization of composite and sol-gel coating on AZ31 magnesium alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **20** (2): 665-669.
- Wang Q., Du Y., Feng Q., Huang F., Lu K., Lui J., Wei Q., 2013. Nanostructures and surface nanomechanical properties of polyacrylonitrile/graphene oxide composite nanofibres by electrospinning. *Journal of Applied Polymer Science*, **128** (2):1152-1156.
- Watcharotone S., Dikin D. A., Stankovich S., Piner R., Jung I., Dommett G. H. B., Evmenenko G., Wu S. E., Chen S. F., Liu C. P., Nguyen S. B. T., Ruoff R. S., 2007. Graphene silica composite thin films as transparent conductors. *Nano Letters*, **7** (7): 1888-1892.
- Włodarczyk B., Ferebee R., Bockstaller M.R., Pietrasik J., 2015. Synthesis of hydroxyapatite particles with in situ immobilized ATRP initiator. *Polymer*, **72**: 348-355.
- Wong C. L., Haley H. L., Hui S., Lena A. T., Yu W., Chwee T. I., Kian P. L., 2011. Origin of enhanced stem cell growth and differentiation on graphene and graphene oxide, *ACS Nano*, **5** (9): 7334-7341.
- Wopenka, B., ve Pasteris, J. D. ,2005. A mineralogical perspective on the apatite in bone. *Materials Science and Engineering C*, **25**: 131-143.
- Wu L., Luthringer B. J., Feyerabend F., Schilling A. F., Willumeit R.,2014. Effects of extracellular magnesium on the differentiation and function of human osteoclasts. *Acta Biomaterialia*, **10**: 2843-2854.
- Xi Y. H., Hu J. O., Liu Z., Xie R., Ju X. J., Wang W., Chu L. Y., 2016. Graphene Oxide Membranes with Strong Stability in Aqueous Solutions and Controllable Lamellar Spacing. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8** (24): 15557-15566.
- Xiong K., Zhang J., Zhu Y., Chen L., Ye J., 2019. Zinc doping induced differences in the surface composition, surface morphology and osteogenesis performance of the calcium phosphate cement hydration products. *Materials Science and Engineering: C*, **105**: 110065.
- Yılmaz E., Çakıroğlu B., Gökçe A., Fındık F., Gülsoy H.Ö., Gülsoy N., Mutlu Ö., Özacar M., 2019. Novel hydroxyapatite/graphene oxide/collagen bioactive composite

- coating on Ti6Nb alloys by electrodeposition. *Materials Science and Engineering: C*, **101**, 292-305.
- Yigit O., Dikici B., Senocak T. C., Ozdemir N., 2020. One-step synthesis of nano-hydroxyapatite/graphene nanosheet hybrid coatings on Ti6Al4V alloys by hydrothermal method and their in-vitro corrosion responses. *Surface and Coatings Technology*, **394**: 125858.
- Yoon H. H., Bhang S. H., Kim T., Yu T., Hyeon T., Kim B.S, 2014. Dual roles of graphene oxide in chondrogenic differentiation of adult stem cells: cell adhesion substrate and growth factor delivery carrier. *Advanced Functional Materials*. **24** (41): 6455-6464.
- Yu L. G., Khora K. A., Li H., Cheang P., 2003. Effect of spark plasma sintering on the microstructure and in vitro behavior of plasma sprayed HA coatings. *Biomaterials*, **24** (16): 2695-2705.
- Yu Y., Liu K., Wen Z., Liu W., Zhang L., Su J., 2020. Double-edged effects and mechanisms of Zn<sup>2+</sup> microenvironments on osteogenic activity of BMSCs: osteogenic differentiation or apoptosis. *RSC Advances*, **10** (25): 14915-14927.
- Zhang C., Chen O., Zhan H., 2016. Supercapacitors Based on Reduced Graphene Oxide Nanofibers Supported Ni(OH)<sub>2</sub> Nanoplates with Enhanced Electrochemical Performance. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8** (35): 22977-22987.
- Zhang C., Zhang X, Liu C., Sun K., Yuan J., 2016. Nano-alumina/hydroxyapatite composite powders prepared by in-situ chemical precipitation. *Ceramics International*, **42** (1): 279-285.
- Zhang L., Pei L., Li H. , Li S., Liu S., Guo Y., 2018. Preparation and characterization of Na and F co-doped hydroxyapatite. *Materials Letters*, **218**: 161-164.
- Zhang M., Zhao Y., Yan L., Petier R., Hui W., Yao X., Cui Y., Chen X., Sun H., Wang Z., 2016. Interfacial Engineering of Bimetallic Ag/Pt Nanoparticles on Reduced Graphene Oxide Matrix for Enhanced Antimicrobial Activity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8** (13): 8834-8840.
- Zhang J., Huang D., Liu S., Dong X., Li Y., Zhang H., Yang Z., Chen Z., Su Q., Huang W., 2019. Zirconia toughened hydroxyapatite biocomposite formed by a DLP 3D printing process for potential bone tissue engineering. *Materials Science and Engineering: C*, **105**: 110054.
- Zhang S., Xianting Z., Yongsheng W., Kui C., Wenjian W., 2006. Adhesion Strength Of Sol-Gel Derived Fluoridated Hydroxyapatite Coatings. *Surface and Coatings Technology*, **200**: 6350-6354.
- Zhang Y., Nayak T. R., Hong H., Cai W, 2012. Graphene: a versatile nanoplatform for biomedical applications. *Nanoscale*, **4**: 3833.
- Zhang X., Zu H., Zhao D., Yang K., Tian S., Yu X., Lu F., Liu B., Yu X., Wang B., Wang W., Huang S., Wang Y., Wang Z., Zhang Z., 2017. Ion channel functional protein kinase TRPM7 regulates Mg ions to promote the osteoinduction of human osteoblast via PI3K pathway: in vitro simulation of the bone-repairing effect of Mg-based alloy implant. *Acta Biomaterialia*, **63**: 369-382.
- Zhang X., Songa G., Qiaoa H., Lana J., Wanga B., Yangc H., Maa L., Wanga S., Wangd Z., Line H., Hanb S., Kanga S., Changa X., Huang Y., 2020. Novel ternary vancomycin/strontium doped hydroxyapatite/graphene oxide bioactive composite coatings electrodeposited on titanium substrate for orthopedic applications. *Colloids and Surfaces A*, **603**: 125223.

- Zhao X., Wei S., Yang Z., Yang P., Liu A., 2022. High-strength and tough bioactive Mg-doped hydroxyapatite bioceramics with oriented microchannels. *Ceramics International*, **48** (7): 272-286.
- Zhou H., Lee J., 2011. Nanoscale hydroxyapatite particles for bone tissue engineering. *Acta Biomater.* **7**: 2769-2781.
- Zhou J., Zhang S., Song X., Wei R., Zhang X., Zhao W., Zhao C., 2019. Three-Dimensional Graphene Oxide Skeleton Guided Poly(acrylic Acid) Composite Hydrogel Particles with Hierarchical Pore Structure for Hemoperfusion. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, **5** (8): 3987-4001.
- Zilm M. E., Chen L., Sharma V., McDannald A., Jain M. , Ramprasad R., Wei M., 2016. Hydroxyapatite substituted by transition metals: experiment and theory. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **18** (24): 16457-16465.
- Znaidi L., 2010. Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review. *Materials Science and Engineering B*, **174**: 18-30.





## ÖZ GEÇMİŞ

İlk ve orta öğrenimini Husrevpaşa İlköğretim okulunda tamamladı. 2007 – 2011 yılları arasında Özen Adalı Anadolu Lisesi’nde eğitimini tamamladı. 2013 – 2017 yılları arasında Erzurum Teknik Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü’nde lisans eğitimini tamamladı. 2019 yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı’nda yüksek lisans eğitimine başladı.

