

**Ti6Al4V ELİ ALAŞIMI ÜZERİNE NANOKOMPOZİT
TiO₂:n-HA KAPLAMALARIN PEO YÖNTEMİ İLE
BÜYÜTÜLMESİ; YAPISAL-KOROZYON-BİYOAKTİVİTE
ÖZELLİKLERİNİN KARAKTERİZASYONU**

Fatma SONGUR

**Yüksek Lisans Tezi
Nano Bilim ve Nano Mühendisliği Anabilim Dalı
Nanomalzeme Bilim Dalı
Doç. Dr. Ersin ARSLAN
2015
Her hakkı saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Ti6Al4V ELİ ALAŞIMI ÜZERİNE NANOKOMPOZİT TiO₂:n-HA
KAPLAMALARIN PEO YÖNTEMİ İLE BÜYÜTÜLMESİ;
YAPISAL-KOROZYON-BİYOAKTİVİTE ÖZELLİKLERİNİN
KARAKTERİZASYONU**

Fatma SONGUR

**NANO BİLİM VE NANO MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Nanomalzeme Bilim Dalı**

**ERZURUM
2015 Her hakkı saklıdır**



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



TEZ ONAY FORMU

**Ti6Al4V ELİ ALAŞIMI ÜZERİNE NANOKOMPOZİT TiO₂:n-HA
KAPLAMALARIN PEO YÖNTEMİ İLE BÜYÜTÜLMESİ; YAPISAL-
KOROZYON-BİYOAKTİVİTE ÖZELLİKLERİNİN KARAKTERİZASYONU**

Doç. Dr. Ersin ARSLAN danışmanlığında, Fatma SONGUR tarafından hazırlanan bu çalışma 28/05/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Nano Bilim ve Nano Mühendisliği Anabilim Dalı – Nanomalzeme Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak ~~oybirliği/oy çokluğu~~ (../..) ile kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Bülent BOSTAN

İmza :

Üye : Doç. Dr. Ersin ARSLAN

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Kadri Vefa EZİRMİK

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 04../06/2015 tarih ve 22../765..... nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Ertan YILDIRIM
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Ti6Al4V ELİ ALAŞIMI ÜZERİNE NANOKOMPOZİT TiO₂:n-HA KAPLAMALARIN PEO YÖNTEMİ İLE BÜYÜTÜLMESİ; YAPISAL- KOROZYON-BİYOAKTİVİTE ÖZELLİKLERİNİN KARAKTERİZASYONU

Fatma SONGUR

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Nano Bilim ve Nano Mühendisliği Anabilim Dalı
Nanomalzeme Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ersin ARSLAN

Titanyum ve alaşımları yüksek mukavemet, düşük yoğunluk, yüksek korozyon direnci, vücut ortamında inertlik, gelişmiş biyouyumluluk ve düşük elastisite modülü nedeniyle biyomalzeme alanında önemli bir yere sahiptir. Ancak kemik/implant ara yüzeyinde oluşan bağın zayıf karakterli olması, titanyum esaslı implantların vücuda uyum sürecinin uzun zaman almasına sebep olmaktadır. Oluşan bağın kalitesi ve miktarı artırılırken sürecin kısaltılması ve biyoaktivite özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla titanyum esaslı implantların yüzeylerinde farklı tekniklerle TiO₂/hidroksiapatit (HA) kaplamalar büyütülmektedir.

Bu çalışmada, Ti6Al4V ELİ alaşımının, biyouyumluluk ve biyoaktiflik özelliklerini arttırmak ve korozyon direncini iyileştirmek amacıyla yüzeylerinde Plazma Elektrolitik Oksidasyon (PEO) yöntemi kullanılarak TiO₂ ve nanokompozit TiO₂:n-HA tabakalar büyütülmüştür. Nano boyutlu hidroksiapatit partikülleri, Plazma Elektrolitik Oksidasyon işlemi esnasında oluşan TiO₂ tabakasının gözenekleri içerisine dop edilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda optimum kaplama şartları belirlenmiş ve kaplamaların yapısal analizleri XRD, SEM-EDS cihazları ile incelenmiştir. Kaplamaların korozyon davranışı yapay vücut sıvısı içerisinde potansiyodinamik korozyon testi ile değerlendirilirken, biyoaktivite özelliklerinin analizi ise in-vitro testleri ile yapılmıştır. Yüksek frekans değerlerinde büyütülen nanokompozit TiO₂:n-HA kaplamaların biyouyumluluk ve biyoaktivite özelliklerinin arttığı ve korozyon davranışlarının iyileştiği gözlenmiştir.

2015, 80 sayfa

Anahtar Kelimeler: Ti6Al4V ELİ, PEO, TiO₂, HA, Korozyon, Biyoaktivite

ABSTRACT

Master Thesis

DEPOSITION OF NANOCOMPOSITE TiO₂:n-HA COATINGS ON Ti6Al4V ELI ALLOYS BY PEO; CHARACTERIZATION OF STRUCTURAL-CORROSION-BIOACTIVITY

Fatma SONGUR

Atatürk University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Nanoscience and Nanoengineering

Department of Nanomaterials

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ersin ARSLAN

Titanium and its alloys have an important place in the biomaterials field because of their high strength, low density, high corrosion resistance, inertness in the body environment, enhanced biocompatibility and low young's modulus. However, because of weak-kneed bond formation at the bond/implant interface, adaptation to the body of the titanium-based implants takes a long time. In order to improve the bond quality and quantity, shorten the process and improve the characteristics of bioactivity, TiO₂/hydroxyapatite (HA) coatings are grown on titanium-based implants by using different techniques.

In this study, Ti6Al4V ELI substrates were deposited with TiO₂ and the nanocomposite TiO₂:n-HA layer by Plasma Electrolytic Oxidation in order to increase biocompatibility and bioactivity and improve the corrosion resistance. Nanosized hydroxyapatite particles were embedded into the pores of the TiO₂ layer formed during the plasma electrolytic oxidation process. As a result, the optimum deposition conditions and the structural analysis of coatings were determined by XRD, SEM-EDS. The corrosion behavior of the coatings were evaluated by potentiodynamic corrosion test in the simulated body fluid and the analysis of properties of bioactivity were performed by the in-vitro tests. It was observed that the increased biocompatibility and bioactivity properties and improved corrosion behaviors of the nanocomposite TiO₂:n-HA coatings produced by applying high frequency.

2015, 80 pages

Keywords: Ti6Al4V ELI, PEO, TiO₂, HA, Corrosion, Bioactivity

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin bütün aşamalarında kıymetli vaktini, bilgi ve tecrübelerini benden hiçbir zaman esirgemeyen tez danışmanım ve kıymetli hocam Sayın Doç. Dr. Ersin ARSLAN’a gösterdiği ilgi, sabır ve anlayıştan dolayı en içten saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın oluşmasında gösterdikleri yardımlardan ötürü Sayın Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU, Sayın Prof. Dr. Yaşar TOTİK, Sayın Yrd. Doç. Dr. Kadri Vefa EZİRMİK, Sayın Yrd. Doç. Dr. Yunus Emre BENKLİ ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Güzide Meltem LÜLE’ye teşekkürlerimi sunarım.

Tüm çalışma aşamalarımda yanımda olup yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Sayın Arş. Gör. Taha Çağrı ŞENOC AK ve Sayın Arş. Gör. Taha Alper YILMAZ’a teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Hayatımın her anında yanımda olan ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen annem ve babama, çalışmalarım boyunca her sıkıntı ve mutluluğumda manevi desteğini hissettiğim kuzenim Sinan DOĞAN ve arkadaşım Aysun GÜNGÖR’e minnetimi sunar, sonsuz teşekkür ederim.

Fatma SONGUR

Mayıs, 2015

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	7
2.1. Biyomalzemeler.....	7
2.2. Biyomalzemelerin Tarihçesi.....	9
2.3. Biyomalzemelerin Mekanik, Korozyon ve Osseointegrasyon Özellikleri.....	10
2.4. Biyoyumluluk.....	11
2.5. Metalik Biyomalzemeler	13
2.6. Titanyum ve Titanyum Alaşımları	16
2.7. Plazma Elektrolitik Oksidasyon	19
2.8. Titanyum Dioksit (TiO ₂)	28
2.9. Hidroksiapatit	31
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	34
3.1. Taban Malzeme	34
3.2. Plazma Elektrolitik Oksidasyon (PEO) İşlemi	35
3.3. Kaplama Kalınlık Ölçümü.....	37
3.4. Yapısal Analizler	38
3.5. SEM-EDS Analizleri.....	38
3.6. Yapay Vücut Sıvısının (SBF- Simulated Body Fluid) Hazırlanması.....	39
3.7. Korozyon Deneyleri	41
3.8. In-vitro Deneyleri	42
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	43
4.1. Yüzey Pürüzlülüğü	43
4.2. Kaplama Kalınlığı	45

4.3. SEM-EDS Analizi	46
4.4. XRD Analizi.....	50
4.5. Korozyon Deneyleri	54
4.6. İn-Vitro Testleri.....	57
5. SONUÇLAR.....	66
KAYNAKLAR	68
ÖZGEÇMİŞ	81

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

HA	: Hidroksiapatit
n-HA	: Nano Boyutlu Hidroksiapatit Partikülleri
PEO	: Plazma Elektrolitik Oksidasyon
SBF	: Yapay Vücut Sıvısı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
Ti6Al4V ELI	: Arayer Atomu Azaltılmış Titanyum Alaşımı
XRD	: X Işını Kırınım Ölçer

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Diş implant uygulamalarına ait örnekler	18
Şekil 2.2. PEO işlemi ile oksit kaplama oluşumu	20
Şekil 2.3. PEO işleminde kullanılan ekipmanlar	21
Şekil 2.4. PEO sürecinde zamana bağlı voltaj değişimi	21
Şekil 2.5. PEO prosesinde meydana gelen deşarj olayları	23
Şekil 2.6. PEO işleminde kullanılan çeşitli akım modelleri	24
Şekil 2.7. PEO kaplama tabakaları	25
Şekil 2.8. PEO prosesini etkileyen parametreler	26
Şekil 2.9. TiO_2 'in (a) anataz (b) rutil (c) brokit faz yapısı	29
Şekil 2.10. HA'nın kristal yapısı	32
Şekil 3.1. Yüzey profilometre cihazı	34
Şekil 3.2. (a) PEO ünitesi (b) Osiloskop (c) Elektrolizör	35
Şekil 3.3. PEO işlemi ile büyütülen (a) TiO_2 (b) nanokompozit $TiO_2:n$ -HA kaplamaların şematik gösterimi	37
Şekil 3.4. Kaplama kalınlık ölçüm cihazı	37
Şekil 3.5. X Işını Difraktometre (XRD)	38
Şekil 3.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM- EDS)	39
Şekil 3.7. Korozyon ünitesi	42
Şekil 3.8. Etüv fırını	42
Şekil 4.1. Örnek yüzey pürüzlülük profili	43
Şekil 4.2. Uygulanan farklı frekans değerlerine göre pürüzlülük grafikleri	44
Şekil 4.3. Uygulanan farklı frekans değerlerine göre kalınlık grafikleri	45
Şekil 4.4. PEO yöntemi ile büyütülen TiO_2 kaplamaların yüzey morfolojileri	47
Şekil 4.5. PEO işlemiyle 1250 Hz frekansta büyütülen Numune X'in yüzey morfolojisi ve EDS grafiği	48
Şekil 4.6. PEO işlemiyle 1500 Hz frekansta büyütülen Numune Y'nin yüzey morfolojisi ve EDS grafiği	48
Şekil 4.7. PEO işlemiyle 1750 Hz frekansta büyütülen Numune Z'nin yüzey morfolojisi ve EDS grafiği	49
Şekil 4.8. 1250 Hz frekansta büyütülen TiO_2 kaplamasının XRD spektrumu	50

Şekil 4.9. 1500 Hz frekansta büyütülen TiO ₂ kaplamasının XRD spektrumu.....	50
Şekil 4.10. 1750 Hz frekansta büyütülen TiO ₂ kaplamasının XRD spektrumu.....	51
Şekil 4.11. 1250 Hz frekansta büyütülen nanokompozit TiO ₂ :n-HA kaplamasının XRD spektrumu.....	52
Şekil 4.12. 1500 Hz frekansta büyütülen nanokompozit TiO ₂ :n-HA kaplamasının XRD spektrumu.....	52
Şekil 4.13. 1750 Hz frekansta büyütülen nanokompozit TiO ₂ :n-HA kaplamasının XRD spektrumu.....	53
Şekil 4.14. Nanokompozit TiO ₂ :n-HA kaplamaların multi-plot spektrumu.....	53
Şekil 4.15. Ti6Al4V ELI taban malzemesi ve TiO ₂ kaplamaların potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.....	55
Şekil 4.16. Ti6Al4V ELI taban malzemesi ve nanokompozit TiO ₂ :n-HA kaplamaların potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.....	56
Şekil 4.17. SBF sıvısı içerisinde 1 gün bekletilen Ti6Al4V ELI alaşımının yüzey morfolojisi ve EDS grafiği.....	58
Şekil 4.18. SBF sıvısı içerisinde 1 gün bekletilen Numune C'nin yüzey morfolojisi ve EDS grafiği.....	58
Şekil 4.19. SBF sıvısı içerisinde 1 gün bekletilen Numune Z'nin yüzey morfolojisi ve EDS grafiği.....	59
Şekil 4.20. SBF sıvısı içerisinde 7 gün bekletilen Ti6Al4V ELI alaşımının yüzey morfolojisi ve EDS grafiği.....	60
Şekil 4.21. SBF sıvısı içerisinde 7 gün bekletilen Numune C'nin yüzey morfolojisi ve EDS grafiği.....	61
Şekil 4.22. SBF sıvısı içerisinde 7 gün bekletilen Numune Z'nin yüzey morfolojisi ve EDS grafiği.....	61
Şekil 4.23. SBF sıvısı içerisinde 14 gün bekletilen Ti6Al4V ELI alaşımının yüzey morfolojisi ve EDS grafiği.....	63
Şekil 4.24. SBF sıvısı içerisinde 14 gün bekletilen Numune C'nin yüzey morfolojisi ve EDS grafiği.....	63
Şekil 4.25. SBF sıvısı içerisinde 14 gün bekletilen Numune Z'nin yüzey morfolojisi ve EDS grafiği.....	64
Şekil 4.26. İn-vitro sonrası numunelerin ağırlık değişim grafikleri.....	65

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Biyomalzeme alanında kullanılan bazı önemli terimler	8
Çizelge 2.2. Biyomalzemelerin sınıflandırılması, avantaj, dezavantaj ve uygulama alanları	8
Çizelge 2.3. Doku ile implant etkileşimleri	12
Çizelge 2.4. İnsan vücudunda bulunan elementler	14
Çizelge 2.5. Metalik implant malzemeleri ve kortikal kemiğin bazı mekanik özellikleri	15
Çizelge 2.6. Anataz ve Rutil fazlarının özellikleri.....	30
Çizelge 2.7. HA'nın mekanik özellikleri	32
Çizelge 3.1. Ti6Al4V ELI alaşımının kimyasal bileşimi (%ağırlık)	34
Çizelge 3.2. PEO kaplama prametreleri.....	36
Çizelge 3.3. SBF ve insan kan plazmasının iyon konsantrasyonlarının karşılaştırılması	40
Çizelge 3.4. SBF hazırlanmasında gerekli reaktifler ve miktarları.....	41
Çizelge 4.1. Yüzey pürüzlülük değerleri	43
Çizelge 4.2. Kaplama kalınlık değerleri	45
Çizelge 4.3. PEO yöntemi ile büyütülen kaplamaların korozyon potansiyelleri (E_{corr}) ve korozyon akım yoğunlukları (I_{corr})	56
Çizelge 4.4. SBF sıvısı içerisinde 1 gün bekletilen numunelerin ağırlıklarındaki değişim.....	57
Çizelge 4.5. SBF sıvısı içerisinde 7 gün bekletilen numunelerin ağırlıklarındaki değişim.....	60
Çizelge 4.6. SBF sıvısı içerisinde 14 gün bekletilen numunelerin ağırlıklarındaki değişim.....	62

1. GİRİŞ

Biyomalzemeler; doku, kan ve biyolojik sıvılarla sürekli temas halinde olan, canlı organizma ve bileşenleri olumsuz etkilemeden protez, tanı, tedavi ve depolama uygulamaları için kullanılmak üzere tasarlanan malzemelerdir. Bu malzemeler; yaşlanma, trafik kazaları, travma veya insan vücudunda çeşitli sebeplerle meydana gelen yaralanmalar sonucu işlevini kaybetmiş bir vücut parçasının değiştirilmesi, düzeltilmesi veya performansının artırılması amacıyla kullanılmaktadır (Park and Bronzino 2003).

1860'lı yıllarda Dr. J. Lister tarafından aseptik cerrahi tekniğinin geliştirilmesine kadar biyomalzemeler pratikte uygulama alanı bulamamış ve bu alanda yapılan ilk cerrahi uygulamalar da genellikle enfeksiyon kaynaklı başarısızlıklarla sonuçlanmıştır. 1900'lü yılların başlarında geliştirilen ve kırık kemik fiksasyonlarında kullanılan ince ve yüksek gerilme konsantrasyonuna sahip kemik plakaların ise basit mekanik dizaynlarından dolayı kırıldığı gözlenmiştir. Bu problemin üstesinden gelmek amacıyla üstün mekanik özelliklerinden dolayı seçilen vanadyum çeliği, vücutta hızla aşınmış ve iyileşme sürecinde yan etkilere sebep olmuştur. Bununla birlikte 1930'larda paslanmaz çelik ve kobalt krom alaşımlarının geliştirilmesiyle, kırık kemik fiksasyonları ve eklem protezi uygulamalarında büyük başarılar elde edilmiştir. 1938'de vitalyum (CoCrMo) alaşımından üretilen ve 1960'lara kadar kullanılan metal protezler ise, zayıf korozyon direncinden dolayı vücutta ciddi tehlikelere neden olmuştur (Park and Lakes 2007). 1972'de alümina ve zirkonya seramik yapıları herhangi bir biyolojik olumsuzluk yaratmaksızın kullanılmaya başlanmış ancak inert yapıdaki bu seramiklerle doku arasında sıkı bir bağ oluşmamıştır. Aynı yıllarda geliştirilen biyoaktif seramiklerle (biyocam ve hidroksiapatit) bu problem kısmen çözülmüştür (Thamaraiselvi and Rajeswari 2004).

Günümüzde metal, polimer, seramik ve kompozit olmak üzere dört farklı grup biyomalzeme kullanılmaktadır. Metaller, mükemmel ısı ve elektrik iletkenliği ve iyi mekanik özelliklerinden dolayı biyomalzeme alanında sıklıkla tercih edilmektedir.

Kırılmaya karşı yüksek mukavemete sahip metalik biyomalzemeler, uygun işlemlerden geçtikten sonra aşırı yüklere maruz kalma durumlarında dahi uzun vadeli ve güvenilir bir implant performansı sergilemektedirler. Metalik malzemeler içerisinde; paslanmaz çelik, kobalt-krom alaşımları (Co-Cr, CoCrMo, CoCrNi), ticari saf titanyum ve titanyum alaşımları (Cp-Ti, Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb, Ti5Al2.5Fe), zirkonyum-niobyum alaşımları (Zr-Nb), nikel-titanyum alaşımları (NiTi), ticari saf tantalum, platinyum, platinyum-iridyum (Pt-Ir), altın ve gümüş en çok tercih edilen metalik biyomalzemelerdir (Park and Bronzino 2003; Pilliar 2009).

Titanyum ve alaşımları yüksek mukavemet, düşük yoğunluk, yüksek korozyon direnci, vücut ortamında inertlik, gelişmiş biyouyumluluk, kemik ve diğer dokularla yüksek kapasiteli bağ yapımı ve düşük elastisite modülü (55-110 GPa) gibi özelliklerinin kombinasyonu nedeniyle metalik biyomalzemeler arasında önemli bir yere sahiptir. İmplant uygulamalarında titanyum ve alaşımlarının kullanımı 1930'lu yılların sonlarında başlamış ve günümüzde diş implantları, ortodontik ameliyatlar, kalça ve eklem protezleri, diz, omuz, omurga, dirsek ve bilek implantları, kırık kemik fiksasyonları, yapay kalp kapakçıkları ve ameliyat malzemelerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Ticari saf titanyum (Cp-Ti) ve Ti-6Al-4V ELI (GRADE 23, Extra Low Interstitial-Arayer atomu azaltılmış) implant uygulamalarında en sık kullanılan titanyum alaşımlarıdır. Ti6Al4V ELI havacılık uygulamalarında kullanılmak üzere geliştirilmiş olmasının rağmen yüksek korozyon direnci ve mükemmel biyouyumluluk özelliği nedeniyle biyomedikal sektöründe kullanımı giderek artmaktadır (Geetha *et al.* 2008; Pilliar 2009).

Mekanik özelliklerin dışında implant malzemesi olarak kullanılacak malzemelerde aranan bir başka özellikte kemik ve diğer dokularla birleşme kapasitesi olarak bilinen osseointegrasyondur. İmplantın kemikle sıkı bağ oluşturmada implant yüzeyinin mikroyapısı ve kimyasal kompozisyonu önemli bir rol oynamaktadır. Biyoinert özellikte olan titanyum ve alaşımlarına uygulanan yüzey modifikasyon işlemleri, kemik/implant ara yüzey bağ oluşumu ve korozyon özelliklerinin iyileştirilmesi noktasında avantaj sağlamaktadır (Diebold 2002; Duarte *et al.* 2014). Ti esaslı implant

malzemelerin biyouyumluluk, korozyon direnci ve osseointegrasyon özelliklerini geliştirmek için genellikle yüzeylerinde TiO_2 kaplamalar büyütülmektedir (Leng *et al.* 2000; Leng *et al.* 2005; Pilliar 2009; Narayanan *et al.* 2012) ve bu amaçla, fiziksel ve kimyasal buhar biriktirme (Gruss and Davis 1999; Grogler *et al.* 1999), biyomimetik (Lindahl 2012), iyon implantasyon (Itoh *et al.* 1999), sol-jel (Milella *et al.* 2000), elektroforetik kaplama (Sun and Zhitomirsky 2012), anodizasyon (Li *et al.* 2013) ve plazma elektrolitik oksidasyon (Yerokhin *et al.* 2000; Lugovskoy and Lugovskoy 2014) gibi birçok kaplama yöntemi kullanılmaktadır.

Plazma Elektrolitik Oksidasyon (Plasma Electrolytic Oxidation-PEO) titanyum ve alaşımlarının biyouyumluluk ve korozyon direncinin arttırılmasında en fazla tercih edilen yüzey kaplama işlemlerinden biridir. PEO, hafif metallerin yüzeyinde, sıvı bir elektrolit içinde bir dizi lokal elektrik boşalma yoluyla arzu edilen kalın, yoğun ve ultra sert oksit kaplamaların büyütülebildiği, düşük maliyetli ve çevre dostu elektrokimyasal bir yüzey mühendislik tekniğidir (Li *et al.* 2013). PEO yöntemiyle büyütülen oksit tabakası, biyouyumluluk açısından titanyum ve alaşımlarının içeriğinde toksik etkiye sebep olan metalik iyonların salınmasında bariyer görevi üstlenir. Bu yöntem ile sadece titanyum alaşımları değil aynı zamanda Al ve Mg alaşımları üzerinde de başarılı bir şekilde aşınma ve korozyona dirençli kaplamalar büyütülebilmektedir. Son yıllarda bazı araştırmacılar bu tekniği zirkonyum ve tantalyumun yüzey özelliklerinin modifikasyonu için de kullanmışlardır (Yerokhin *et al.* 1999; Yan and Han 2007; Wang *et al.* 2013; Dehnavi 2014; Aliasghari 2014).

PEO ünitesi yüksek güç kaynağı ve karşıt elektrot olarak görev yapan ve genellikle paslanmaz çelikten üretilen elektrolizörden oluşur. Güç desteğinin pozitif çıkışı çalışma elektrodu (anot) olan taban malzemeye bağlanıp elektrolit içerisine daldırılırken; negatif çıkışı ise karşıt elektrot olan paslanmaz çelik elektrolizatöre bağlanır. DC, darbeli DC veya AC kaynaklardan herhangi biriyle anot ve katot arasına proses süresince yüksek voltaj uygulanır, bunun sonucunda taban malzeme yüzeyindeki iyonlar ve elektrolitte bulan OH^- iyonları yüzeyde oksit tabakası oluşturur.

Taban malzeme kompozisyonu, proses süresi, elektrolit kompozisyonu ve elektriksel parametreler PEO yöntemiyle büyütülen kaplamaların mikroyapısını, yüzey morfolojisini ve faz kompozisyonu etkileyen bileşenlerdir (Li *et al.* 2013). PEO işlemi sonucu elde edilen kaplamaların yüzeyinde, kemik doku büyümesi ve biyoaktif bileşenlerin depolanmasında önemli rol oynayan mikro boyutta gözenekli yapılar oluşmaktadır (Wu *et al.* 2010; Yang and Liu 2010; Yang and Wu 2010; Golestan *et al.* 2011; Abbasi *et al.* 2013; Lin *et al.* 2014).

Korozyon direncinin ve biyouyumluluğun artırılması için yüzeyine oksit tabakası büyütülen titanyum esaslı implantlarda kemik/implant ara yüzeyinde oluşan bağın zayıf karakterli olmasının yanı sıra, malzemenin vücuda uyum süreci de uzun zaman almaktadır (Dzhurinskiy *et al.* 2015). Biyoinert karakterli titanyum implantların kemik dokusu ile entegrasyonunu geliştirmek için biyoaktivitesinin artırılması gerekmektedir ve bu amaçla uygulanan kaplama teknikleri ile implantın çevresindeki kemikle oluşturduğu bağ hızlandırabilmektedir. Yüzey işlemi görmüş implantlar, kaba morfolojiye sahip yüzeylere kıyasla daha iyi bağ oluşumu sergiler. Oluşan bağın kalitesini ve miktarını artırmak, fiziksel, kimyasal ve morfolojik özelliklerini geliştirmek için titanyum ve alaşımlarının yüzeylerine biyoaktif seramiklerle kaplama işlemi uygulanmaktadır (Filho *et al.* 2010). Biyoaktif seramikler; canlı ve cansız malzemeler arasında doğal bir bağ noktası oluşturan ve mineralleştirici arayüzle birlikte kemik oluşumu için uygun bir ortamın sağlanmasına yardımcı olan malzemelerdir (Cao and Hench 1995). Bu alanda, alümina (Al_2O_3), zirkonya (ZrO_2), biyoaktif camlar, biyoaktif cam seramikler ve kalsiyum fosfatlı seramikler en fazla tercih edilenler arasındadır (Park and Bronzino 2003).

Kalsiyum fosfat esaslı biyoseramikler yaklaşık 20 yıldır diş implantları, periodontal tedavi, ortopedi, çene cerrahisi ve kulak burun boğaz gibi birçok alanda sıklıkla kullanılmaktadır. Kalsiyum fosfatlar, yabancı maddelerin, sıcaklığın ve Ca/P oranının sudaki varlığına bağlı olarak hidroksiapatit (HA) şeklinde kristalleştirilebilir ve uygulamalarda yapay kemik şeklinde kullanılır. Kalsiyum fosfatın apatit formu olan hidroksiapatit [$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$] kemik ve dişlerin mineral fazı ile yakından ilişkilidir

(Dzhurinskiy *et al.* 2015). Hidroksiapatitin ideal Ca/P oranı 10/6, yoğunluğu 3,219 gr/cm³ ve elastisite modülü 40-117 GPa'dır (Par *et al.* 2003). Titanyum ve alaşımlarının kemiğin mineral içeriğiyle yakın bir benzerliğe sahip biyoaktif seramik yapılı hidroksiapatitle kaplanması, implant yüzeyinin biyoaktifliğini önemli ölçüde artırır ve metal malzeme iyonlarının serbest kalmasını engelleyici ilave bir bariyer olarak hizmet eder (Hench 1991). Bununla birlikte, nano boyutlu HA, mikro boyuttakine göre daha iyi mekanik ve biyolojik özelliklere sahiptir. Ayrıca nano boyutlu HA, kemik yapısında bulunan HA ile daha fazla benzerlik göstermesinden dolayı doku mühendisliği uygulamalarında daha çok tercih edilmektedir (Munarin *et al.* 2014 a).

İmplantların biyoaktifliğini geliştirmek amacıyla yüzeyde HA büyütülmesi için sol jel (Stoch *et al.* 2004; Khalid *et al.* 2013), elektroforetik kaplama (Xiao and Liu 2006), iyon demeti püskürtme (Kim *et al.* 1998), lazer biriktirme (Khandelwal *et al.* 2012), manyetik sıçratma, elektrokimyasal biriktirme (Kim *et al.* 2014) ve plazma püskürtme gibi (Mohseni *et al.* 2013) birçok yöntem kullanılmaktadır.

Titanyum esaslı malzemeler üzerine biyoyumluluk ve biyoaktifliğin artırılması amacıyla hibrit yapıda TiO₂/HA kaplamalar büyütülmektedir ve bu amaçla birden fazla teknik, hibrit kaplamalar üretmek için art arda kullanılmaktadır (Nie *et al.* 2000; Lee *et al.* 2006; Zhang *et al.* 2012). Bununla birlikte, son yıllarda farklı nanopartikül ve iyon formları içeren sıvı bazlı metotlarla nanokompozit tabakalar üretilmeye başlanmıştır. Nanopartikül içeren elektrolitlerden elde edilen nanokompozit tabakaların, sadece mekanik özellikleri iyileştirmekle kalmadığı, aynı zamanda taban malzemenin korozyon direnci ve ısı iletkenlik özelliklerini geliştirdiği gözlenmiştir (Aliofkhazraei *et al.* 2010).

Bu çalışma; diş ve ortopedik implantlarda kullanılan Ti6Al4V ELI alaşımlarının biyoyumluluk ve biyoaktivite özelliklerinin iyileştirilmesine odaklanmıştır. Bu amaçla, Ti6Al4V ELI taban malzemesi üzerine PEO prosesi ile titanyum oksit (TiO₂) ve nano boyutlu hidroksiapatit partikülleri içeren TiO₂:n-HA nanokompozit kaplamalar büyütülmüştür. Farklı frekans değerlerinde büyütülen kaplamaların yapısal özellikleri

XRD, yüzey morfolojisi ve elementel analizleri SEM-EDS analizleri, kaplama kalınlıkları ise EBAN 5006 eddy akımı kalınlık ölçüm cihazı ile belirlenmiştir. Ayrıca, TiO_2 ve TiO_2 :n-HA nanokompozit kaplamaların biyouyumluluk ve biyoaktiflik özellikleri SBF sıvısı içinde gerçekleştirilen korozyon deneyleri ve farklı sürelerde bekletmeye tabi tutulan in-vitro deneyleri ile araştırılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Biyomalzemeler

Biyomalzemeler ile ilgili yıllardır birçok tanım ileri sürülmektedir. Genel anlamda bir biyomalzeme, canlı dokularla temas halinde olacak şekilde veya canlı bir sistemin yerini almak için tasarlanan sentetik yapıli malzeme olarak basitçe tanımlanabilir. Hench ve Erthridge'e göre biyomalzemeler, vücudun bir işlevi veya parçası yerine kullanılabilecek güvenilir, ekonomik ve fizyolojik olarak vücut tarafından kabul edilebilir cihazların yapımında kullanılan malzemelerdir (Hench and Ethridge 1982). Başka bir tanıma göre biyomalzemeler, canlı organizma ve bileşenleri etkilemeden, doku, kan ve biyolojik sıvılarla temas halinde olan, insan vücudunda protez, tanı, tedavi ve depolama uygulamaları için kullanılması amaçlanan doğal veya sentetik malzemelerdir (Bruck 1980). Williams'ın tanımına göre biyomalzemeler, insan vücudunda bulunan herhangi bir parçanın, dokunun ya da fonksiyonun işlevini arttıran veya tümüyle üstlenen sentetik ya da doğal yapıda olan herhangi bir malzeme veya malzemeler kombinasyonudur (Williams 1987). Black ise biyomalzemeleri, biyolojik sistemler ile etkileşim halinde olan ve tıbbi cihaz olarak kullanılan cansız bir malzeme olarak tanımlamıştır (Black 1992). İşitme cihazı ve giyilebilir yapay kol gibi vücut derisi ile dış dünya arasında bariyer görevi yapan ve sadece deri ile temas halinde olan yapay malzemeler biyomalzeme tanımına dahil değildir. Yapılan tanımlamalara göre bir biyomalzemenin kullanılabilmesi veya geliştirilebilmesi için malzeme bilimi, biyoloji, psikoloji ve klinik bilimler gibi geniş yelpazede farklı uzmanlık alanlarında bulunan kişilerin iş birliği yapması gerekmektedir. Biyomalzeme alanında kullanılan önemli terimlerden bazıları Çizelge 2.1'de verilmiştir (Williams 1987; Ratner 2001; Erich *et al.* 2002).

Çizelge 2.1. Biyomalzeme alanında kullanılan bazı önemli terimler

Biyomalzeme	Biyolojik sistemlerle etkileşim halinde olan ve tıbbi cihaz olarak kullanılan cansız malzeme
İmplant	Tamamı veya bir kısmı epitel yüzeyin altında gömülü, vücut içine yerleştirilen bir veya daha fazla malzemedan üretilmiş herhangi tıbbi cihaz
Protez	İnsan vücudunda bacak, organ veya doku yerine kullanılan cihaz
Yapay Organ	Vücudun herhangi bir organının fonksiyonunu kısmen ya da tamamen üstlenen tıbbi cihaz

Günümüzde biyomedikal uygulamalarda kullanılan biyomalzemeler metal, seramik, polimer ve kompozit olmak üzere dört ana gruba ayrılmaktadır. Biyomalzemelerin avantaj, dezavantaj ve uygulama alanları Çizelge 2.2’de verilmiştir (Park and Lakes 2007).

Çizelge 2.2. Biyomalzemelerin sınıflandırılması, avantaj, dezavantaj ve uygulama alanları

Malzeme	Avantaj	Dezavantaj	Uygulama Alanı
Metaller (Ti, Co-Cr ve alaşımları, Au, Ag, paslanmaz çelik vb.)	Yüksek mukavemet Tokluk, Süneklik	Zayıf korozyon özellikleri Ağır Üretimi zor	Eklemler Diş implantları Plalaka ve vidalar
Polimerler (naylon,silikon, polyester, kauçuk, PTFE vb.)	Elastik Üretimi kolay	Düşük mukavemet Zamanla deforme ve bozunma	Cerrahi iplikler Kan damarları Yumuşak dokular, Kulak ve burun
Seramikler (Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , HA içeren CaP’lı yapılar, karbon)	Yüksek Biyouyumluluk	Gevrek Elastik değil Düşük çekme mukavemeti	Diş implantları Ortopedik implantlar
Kompozitler (C-C, tel veya fiber takviyeli kemik çimentosu)	Yüksek mukavemet	Üretimi zor	Kemik çimentoları Diş dolgusu

Canlı vücudunda kullanılacak (in-vivo) bir biyomalzemenin, FDA (United States Food and Drug Administration-Birleşik Devletler Gıda ve İlaç Yönetimi) tarafından onaylanmış olması ve piyasaya sürülmeden önce ön pazar onayını (PMA- Premarket

Approval) alması gerekmektedir. 1976 FDA mevzuatına göre geçerliliği kabul edilmiş başka bir malzemeyle eşdeğer özellikte bir biyomalzeme üretilmesi durumunda FDA tarafından malzemenin ön pazar onayı doğrulanmaktadır. Bu uygulama, geliştirilen malzemenin kullanımı için zaman ve masrafın azaltılmasında avantaj sağlar. Aksi takdirde, malzemenin piyasaya sürülmeden önce “biyouyumluluk” değerlendirilmesi için bir dizi testten geçirilmesi gerekmektedir (Park and Lakes 2007).

2.2. Biyomalzemelerin Tarihçesi

21. yüzyılda tıp, dişçilik ve biyoteknoloji alanlarında yaygın olarak kullanılan biyomalzemelerle ilgili akademik çalışmaların başladığı tarih bundan sadece altmış yıl öncesine dayanmaktadır. Ancak geçmiş tarihe bakıldığında biyomalzemelerin insan vücudunda hiçbir bilimsel temele dayanmadan kullanıldığı görülebilmektedir. 1996 yılında, arkeologlar tarafından ABD, Washington eyaleti Kennewick yakınlarında 9000 yıl öncesine ait olduğu düşünülen bir insan fosili keşfedilmiştir. Arkeologların uzun boylu, sağlıklı ve aktif bir kişi olarak tarif ettiği fosilin kalça kemiğine gömülü halde bulunan bir mızrak ucunun, kemik içinde kaynadığı ve bireyin yaşamsal faaliyetlerini etkilemediği tespit edilmiştir. Bu durum vücudun yabancı maddeleri tolere edebilme kapasitesi konusunda oldukça çarpıcı bir örnektir. İnsan vücudunda kullanılan yabancı maddelerle ilgili diğer bir örnek ise tarihi 5000 yıl öncesine dayanan dövmelelerdir. Dövme işlemi esnasında kullanılan karbon partikülleri ve diğer maddeler insan derisi üzerinde yabancı cisim reaksiyonları meydana getirmiştir (Ratner 2013).

Ardında herhangi bir malzeme bilimi, biyolojik anlayış, ya da ilaç barındırmayan diş implantlarıyla ilgili tarihte bilinen en eski örneklerden biri mayalılar tarafından milattan sonra 600’lü yıllarda deniz kabuklarından üretilen ve günümüzde kemik ve diğer dokularla birleşme kapasitesi olarak bilinen osseointegrasyon özelliğine sahip sedef dişlerdir (Bobbio 1972). Benzer şekilde Fransa’da milattan sonra 200’lü yıllara ait bir kadavrada dövme demirden yapılmış bir diş implantına rastlanmıştır ve onun da tam anlamıyla osseointegrasyon özelliğine sahip olduğu belirtilmiştir (Crubezy *et al.* 1998). İlk olarak Romalılar, Çinliler ve Aztekler tarafından yaklaşık 2000 yıl önce kullanılan

altın dişler ise dişçilik sektöründe uzun dönem yerini korumuştur (Park and Bronzino 2003).

Kesin tarihini belirlemek zor olsa da 1960'ların sonu ve 1970'lerin başında Clemson Üniversitesinde düzenlenen sempozyumlar aracılığıyla biyomalzeme döneminin başladığı söylenebilir. Biyomalzeme teriminin anlaşılması ve geliştirilmesiyle birlikte bu alanda eğitim vermek üzere biyomalzeme bilimi ve mühendisliği, biyomalzeme programları ve araştırma enstitüleri açılmış ve bu alandaki çalışmalar önemini yitirmeden günümüzde devam etmektedir (Rattner *et al.* 1996).

2.3. Biyomalzemelerin Mekanik, Korozyon ve Osseointegrasyon Özellikleri

Yeni bir biyomalzemenin geliştirilmesi disiplinler arası bir çabadır ve genellikle malzeme bilimi mühendisleri, biyomedikal mühendisleri, patologlar ve klinisyenler arasında ortak bir çalışma gerektirir. Bir implantın vücut tarafından reddedilmeden uzun süre hizmet verebilmesi için bazı mekanik özelliklere, yüksek aşınma ve korozyon direncine, biyouyumluluğa ve osseointegrasyon özelliğine sahip olması gerekir.

Bir biyomalzemede aranan mekanik özellikler, uygulanacağı bölgeye göre farklılık gösterir. Sertlik, elastisite modülü, gerilme ve uzama katsayısı bir biyomalzemenin sahip olması gereken başlıca mekanik özelliklerden bazılarıdır.

Üzerine uygulanan sürekli veya belirli aralıklardaki yük ya da kuvvetlere vereceği tepki malzemenin yorulma dayanımıyla ilgilidir ve bu özellik döngüsel yükleme maruz kalan implantın uzun vadedeki başarısını belirler.

Kemik yerine kullanılacak malzemenin kemiğe yakın bir elastisite modülüne sahip olması istenir. Kemiğin elastisite modülü kemik tipine ve ölçüm yönüne bağlı olarak 4-30 GPa arasında değişen bir değerdir (Black and Hastings 1998).

Günümüzde mevcut olan implant malzemeleri kemikten daha yüksek tokluk değerlerine sahiptir ve bu özellik implant etrafında kemik erimesine ve buna bağlı olarak implantın gevşemesine neden olur. Bu biyomekanik uyumsuzluk, kemik hücrelerinin ölümüne yol açar ve “gerilme bariyer etkisi” (stress shielding) olarak adlandırılır (Sumner *et al.* 1998). Bu nedenle implantların gevşemesini önlemek ve kullanım süresini arttırmak için, implantasyon malzemesi olarak seçilecek malzemenin yüksek mukavemet ve kemiğe yakın düşük elastisite modülüne sahip olması gerekmektedir.

Vücut sıvısıyla etkileşim halindeki implantların düşük aşınma ve korozyon direncine sahip olması, vücutla uyumlu olmayan metal iyonlarının salınmasına yol açar ve serbest haldeki bu iyonlar alerjik ve toksik reaksiyonlara neden olur (Hallab *et al.* 2005). Seçilen biyomalzemenin ömrü temel olarak aşınma direnciyle doğru orantılıdır. Düşük aşınma direnci implantın gevşemesine yol açar ve aşınma kalıntıları bulunduğu dokuda çeşitli reaksiyonlara neden olur (Sargeant *et al.* 2006). Bu nedenle, yüksek korozyon ve aşınma direncine sahip implant malzemelerin geliştirilmesi, insan sisteminde uzun ömürlü kullanım için büyük önem taşır.

İmplant seçiminde diğer bir önemli parametre de osseointegrasyondur. İmplant yüzeyinin entegre edildiği doku veya kemikle yetersiz bağ yapımı implant kaybına sebep olur (Viceconti *et al.* 2000). İmplant ve kemik arasında iyi bir entegrasyon sağlanamadığında, kemik ve implant arasında fibroz doku oluşur. Bu nedenle, implant malzemesinin kemikle sıkı bir bağ oluşturabilmesine yardımcı uygun bir yüzeye sahip olması gerekir. Malzemenin yüzey pürüzlülüğü, yüzey kimyası ve yüzey topografisi osseointegrasyon gelişiminde önemli rol oynayan parametrelerdir (Geetha *et al.* 2008).

2.4. Biyouyumluluk

Başarılı bir implant uygulaması için canlı organizmayla birlikte kullanılan malzemenin yeterli seviyede biyotolerans, başka bir deyişle yüksek seviyeli biyouyumluluk özelliği sergilemesi gerekmektedir (Ratner *et al.* 1996). Biyouyumluluk, belirli bir uygulama içinde kullanılan malzemenin herhangi bir konakçı tepkisi meydana getirmemesi olarak

tanımlanabilir (Williams 1987; Ratner 2001). Daha geniş bir ifadeyle biyouyumluluk, kullanılan malzemeden hücre ölümü, kronik iltihap ya da doku veya hücre fonksiyonlarını etkileyecek bozukluklara neden olabilecek herhangi bir maddenin salınmaması olarak da açıklanabilir. İmplantların, sitotoksikite (hücre zehirlenmesi) ve bozunma açısından güvenli ve biyolojik kararlılığa sahip olmasının yanında bulunduğu ortamın biyolojik gereksinimlerine de uyum göstermesi gerekmektedir. Başka bir deyişle bir implantın şeklinin, içyapısının ve dizaynının yerini alacağı dokunun karakteristik özelliklerine uyarlanması gerekmektedir (Erich *et al.* 2002). Bahsi geçen temel gereksinimlerin yanı sıra canlı organizmayla doğrudan temas halinde olan yüzeyler için biyouyumluluk önemli bir rol oynar. Bu nedenle yüzeylerin fiziksel, kimyasal, biyolojik ve morfolojik açıdan uygun hale getirilmesi gerekmektedir. Yüzey mühendisliğinde geliştirilen implant uygulamalarında amaç, dokuyu çevreleyen malzemenin olumsuz etkilerini önlemek ve aynı zamanda tasarlanan malzeme ile canlı doku arasındaki etkileşimleri arttırmaktır (Buschow *et al.* 2001). İmplant malzemelerinin aksine, canlı dokunun en ilgi çeken görevlerinden biri sürekli kendini yenileyebilme yeteneğinin (rejenerasyon) olmasıdır. Bu nedenle üretilen implantlarda maksimum oranda başarıya ulaşmak için çeşitli biyomedikal malzeme sistemlerinin sinerjik etkilerini birleştirmek gerekmektedir (Bauer *et al.* 2012). Doku ile implant arasındaki olası etkileşimler Çizelge 2.3'te verilmiştir (Schenk 1985; Buschow *et al.* 2001; Erich *et al.* 2002; Geetha *et al.* 2008).

Çizelge 2.3. Doku ile implant etkileşimleri

<i>Uyuşmazlık</i>	Malzemeden yayılan toksik konsantrasyonlu maddelerin canlı organizmayı olumsuz etkileyerek implantın reddine neden olması
<i>Biyoyumluluk</i>	Toksik konsantrasyon barındırmayan maddelerin salınımının bağ dokusu içinde kapsülleşme etkisine yol açması
<i>Biyoinertlik</i>	Toksik madde salınmaması durumu
<i>Biyoaktiflik</i>	İmplant malzemesi etrafında kemik doku oluşumu ve implant yüzeyi ile güçlü bağ yapımı

2.5. Metalik Biyomalzemeler

Metalik implantların ilk olarak kemik onarımı ve kırık kemik fiksasyonları ile başlayan gelişim süreci 19. yüzyıla dayanmaktadır. Bununla birlikte, 1860'larda uygulanan Lister aseptik cerrahi tekniğine kadar demir, altın veya gümüşten yapılmış spinal teller ve kemik iğneler gibi metalik implantların hemen hemen hiçbirinde başarı kaydedilememiştir (Park and Lakes 2007). Bu tarihten sonra metalik malzemeler ortopedik (total eklem protezleri, kemik plakaları ve vidalar) ve ortodontik (diş dolguları ve kökleri) implantların üretiminde büyük rol oynamıştır (Rupp *et al.* 1996; Mazzocca *et al.* 2008). Günümüzde endüstriyel alanda üretimi yapılan metal ve alaşımların sadece bir kısmı implant malzemelerinde aranan biyoyumluluk ve mekanik özelliklere sahiptir. Bu malzemeler paslanmaz çelikler, kobalt esaslı alaşımlar, titanyum esaslı alaşımlar ve diğerleri (NiTi, Mg ve Ta alaşımları) olmak üzere dört grupta kategorize edilmektedir (Blackwood 2003).

Metalik bir implantın vücut tarafından reddedilmeden, uzun süreli ve güvenli bir şekilde görev yapabilmesi için aşağıda belirtilen temel özelliklere sahip olması gerekmektedir:

- Yüksek biyoyumluluk (toksik olmama)
- Yüksek korozyon direnci
- Uygun mekanik özellikler
- Yüksek aşınma direnci
- Osseointegrasyon (kemik protez kullanımlarında)

İnsan vücudunda hiç bir malzeme uzun süreli inert davranış sergilemez. Bu nedenle implant malzemesi olarak kullanılacak alaşımların seçiminde insan vücudunun doğasında bulunan elementler referans alınmaktadır. İnsan vücudunda bulunan elementlerin listesi Çizelge 2.4'te verilmiştir (Seeley *et al.* 2006). Vücudumuzun ağırlık olarak yaklaşık %96'sı su ve proteinlerin yapı taşı olan oksijen, hidrojen, karbon ve azottan oluşmaktadır. Geri kalan %4'lük kısmı ise kemik içerisinde bulunan mineraller (Ca, Mg ve P) ile kan ve hücre dışı sıvılarda bulunan elektrolitlerden (Na, K ve Cl)

oluşmaktadır. Bunlara ek olarak insan vücudu, uygun bir büyüme ve gelişme göstermek için mikro besin maddeleri veya eser elementler olarak da bilinen F, Cu, Mn, I, Zn, Se, Co, Mo ve Cr gibi bazı elementlere çok düşük miktarlarda dahi olsa gereksinim duymaktadır. Ancak belirtilen mikro besin maddelerinin gerekenden fazla seviyede bulunmaları vücutta toksik etkiye sebep olmaktadır (Chen and Thouas 2014).

Çizelge 2.4. İnsan vücudunda bulunan elementler

Elementler	O	C	H	N	Ca	P	K	S	Na	Cl	Mg	Eser Element
%Ağ.	65.0	18.5	9.5	3.3	1.5	1.0	0.4	0.3	0.2	0.2	0.1	<0.01
%At.	25.5	9.5	63.0	1.4	0.31	0.22	0.06	0.05	0.3	0.03	0.1	<0.01

Metalik bir implantın uzun vadede başarısını etkileyen faktörlerden biride korozyon direncidir. Vücut içine yerleştirilen metalik implantlar zamanla (atıl ve ya pasif) korozyona uğrayabilir, bunun sonucu olarak vücutta alerjik veya toksik reaksiyonlar oluşur (Jacops *et al.* 1998; Jacops *et al.* 1999; Brayda Bruno *et al.* 2001). Vücudun her bölümü farklı bir pH değeri ve oksidasyon konsantrasyonuna sahiptir; bundan dolayı herhangi bir bölgede iyi bir performans sergileyen metalik implant başka bir bölgede asidik erozyon ve oksidasyon nedeniyle korozyona uğrayabilir. Normal şartlar altında, vücut sıvısı Na ve Cl iyonlarından oluşan yaklaşık %0,9 oranda tuzlu sıvı içerir ve bu sıvı nötral pH değerine (7,2-7,4; 1 atm basınç ve 37°C’de) sahiptir. Fakat herhangi bir ameliyat veya yaralanma sonrası oluşan iltihaplanmalardan dolayı vücut sıvısının pH değeri 3-4 aralığına kadar düşebilir. İdeal bir metalik implantın, vücut ortamında metal iyonlarının serbest kalmasını minimize edebilecek şekilde tasarlanması ve metalin korozyon direncinin fizyolojik koşullarda uzun süre düşük seviyede kalabilmesi gerekmektedir (Sumita and Hanawa 2003).

Kemiğin yerini alacak biyomalzemenin onun mekanik özelliklerini karşılayacak performansa sahip olması istenir. Elastisite modülü, maksimum çekme dayanımı (UTS) ve tokluk genel anlamda biyomalzemelerin geliştirilmesinde en fazla dikkate alınan mekanik özellikler arasındadır (Long and Rack 1998). Paslanmaz çelik, kobalt esaslı

alaşımlar ve titanyum esaslı alaşımlar olmak üzere üç temel biyomalzemenin mekanik özellikleri Çizelge 2.5’te verilmiştir (Long and Rack 1998).

Çizelge 2.5. Metalik implant malzemeleri ve kortikal kemiğin bazı mekanik özellikleri

<i>Malzeme</i>	<i>Elastisite Modülü (GPa)</i>	<i>Max Çekme Dayanımı (MPa)</i>	<i>Kırılma Tokluğu (MPa√m)</i>
CoCrMo alaşımları	240	900-1540	~ 100
316 L Paslanmaz Çeliği	200	540-1000	~ 100
Titanyum alaşımları	105-125	900	~ 80
Magnezyum Alaşımları	40-45	100-250	15-40
NiTi alaşımı	30-50	1355	30-60
Kortikal Kemik	10-30	130-150	2-12

Malzemelerin yorulma dayanımı, mikroyapısına, yüzey kalitesine ve çalışma koşullarına bağlı olarak değişir. Döngüsel yükleme maruz kalan malzeme, maksimum çekme ve akma mukavemeti üzerinde yüklere maruz kaldığında kırılabilir. Yorulma, yük konsantrasyonunun yoğun olduğu bölgelerde başlar ve öncesinde herhangi bir belirtisi olmadığı için tehlike yaratır. Canlı bedeninde yorulma ve korozyon eş zamanlı olarak meydana gelebilir. Bu durum metalik malzemenin aşınan yüzeyinden metal iyonlarının salınarak “metallosis” adı verilen implant çevresinde siyah doku oluşmasına sebep olur (Yamamoto *et al.* 1995; Hildebrand and Hornez 1998; Petrie *et al.* 1998; Suresh 2003; Antunes and Lopes de Oliveira 2011).

Aşınma, implant malzemelerinin kullanımında karşılaşılan diğer bir sorundur. İskelet sisteminde, uzun kemikler arasında mobil eklemler (örn: kalça, diz, ayak bileği, omuz, dirsek vb.) ve statik eklemler (örn kafatası, bilek ve diş) bulunmaktadır. Diz ve ayak bileği eklemleri gibi kalın kıkırdak doku ve eklem sıvısı barındıran sert yüzeylerin birbirlerine temas etmeleri sonucu konsantre gerilmeler oluşur. Yüksek gerilme oluşan bölgelerde, gevrek yapılı seramik malzemeler iyi performans sergileyemediği için

metalik ve sert polimerik malzemeler tercih edilmelidir. Eklem implantlarında düşük aşınma direnci veya yüksek sürtünme kuvvetinden dolayı oluşan mikro parçacıklar implantı aşındırarak aseptik gevşemeye neden olur. İmplant çevresinde oluşan aşınma kalıntıları ameliyatın revize edilmesini gerektirecek birçok istenmeyen sonuca neden olabilir. Bu nedenle, kullanılan malzemenin yorulma mukavemeti, korozyon ve aşınma direnci implantın ömrünü belirleyen en önemli özellikler arasında gösterilir (Chen and Thouas 2014).

2.6. Titanyum ve Titanyum Alaşımları

Titanyum elementi ilk olarak 1790 tarihinde William Gregor tarafından İngiltere'de keşfedilmesine rağmen elemente ismini 1795 tarihinde Klaproth vermiştir (Sáenz de Viteri and Fuentes 2013). Titanyum ve alaşımları; paslanmaz çelikler, Cr-Co alaşımları, niobyum ve tantalyuma nazaran üstün biyouyumluluk ve iyi mekanik özelliklere sahip olması, ayrıca bir implantasyon malzemesinin genel ihtiyaçlarını karşılaması nedeniyle biyomalzeme alanında en fazla tercih edilen malzemelerdir (Bothe and Beaton 1940; Leventhal 1951; Bannon 1983). İlk olarak, mükemmel biyouyumluluk ve korozyon direncine sahip olan Cp Ti (Commercially pure Titanium, Ticari saf Titanyum), içeriğinde Ni, Co ve Cr gibi vücuda zararlı elementler barındıran 316 L paslanmaz çeliği ve Cr-Co alaşımlarına alternatif olarak geliştirilmiştir (Oliveira *et al.* 1998). Buna rağmen, Cp Ti'nin mekanik özellikleri, yoğun aşınmaya maruz kaldığında veya sert doku replasmanı gibi yüksek mukavemet gerektiren durumlarda kullanıldığında biyomalzeme gereksinimlerini karşılama konusunda yeterli olmamıştır. Bu tür kısıtlamaların üstesinden gelmek amacıyla Ti alaşımlarının içerisine bazı stabilizatörler eklenmiştir. α - tipi stabilizatörler Al, O, N ve C atomlarını; izomorf yapılı β - tipi stabilizatörler Mo, V, Nb ve Ta atomlarını; ötektoid yapılı β - tipi stabilizatörler ise Fe, W, Cr, Si, Ni, Co, Mn ve H atomlarını içermektedir (Ankem and Seagle 1984; Long and Rack 1998).

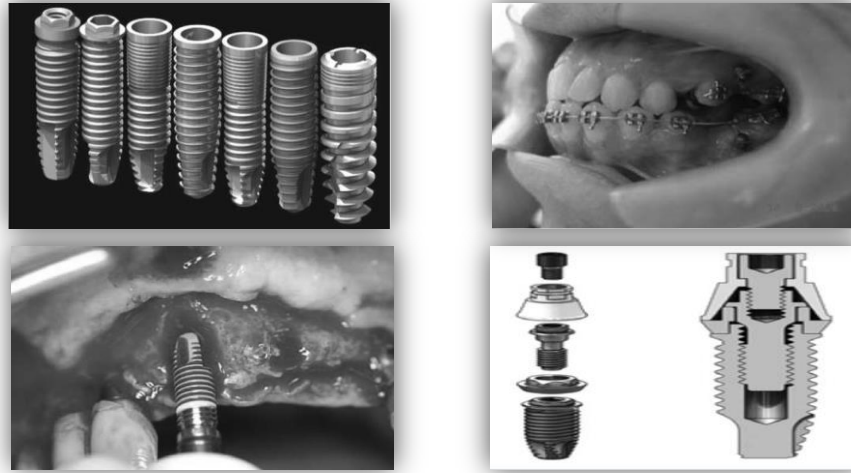
Mukavemeti arttırılmış $\alpha+\beta$ -tipi Ti esaslı alaşımlar arasında özellikle Ti-6Al-4V alaşımı biyomedikal alanda en fazla tercih edilenidir (Zwicker *et al.* 1980). Malzemenin

tokluğunun arttırılması amacıyla arayer atomları (O, H, C, N) azaltılarak geliştirilen Ti6Al4V ELI alaşımı ise özellikle vida ve yapay kemik gövdelerinde kullanılmaktadır. Ancak TiAl4V alaşımları, içeriğinde bulunan Al ve V gibi toksik elementlerin insan vücuduna salınmasından dolayı ciddi tehlikeler yaratmıştır. Toksik etkinin giderilmesi için V yerine Nb ve F elementlerinin kullanıldığı yeni $\alpha+\beta$ -tipi Ti esaslı alaşımlar (Ti-6Al-7Nb, Ti-5Al-2.5Fe) geliştirilmiştir (Bothe and Beaton 1940; Leventhal 1951; Zwicker *et al.* 1980; Bannon 1983; Oliveira 1998; Long and Rack 1998; Niinomi 2002). Ancak yapılan çalışmalar sonucu α -tipi ve ya $\alpha+\beta$ -tipi Ti esaslı alaşımların gerilme bariyer etkisine sebep olan elastisite modüllerinin insan kemiğinden çok yüksek olduğu gözlenmiştir. (Lindahl 1967; Lindahl and Lindren 1976; Evans 1976; Rho *et al.* 1997; Ding *et al.* 1997; Gross *et al.* 2001). Bu dezavantajın üstesinden gelmek için düşük elastisite modüllü β - tipi Ti esaslı alaşımlar (Ti-15Mo, Ti-13Nb-13Zr, Ti-12Mo-6Zr-2Fe, Ti-35Nb-5Ta-7Zr ve Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr) geliştirilmiştir (Kuroda *et al.* 1998; Hao *et al.* 2003; Sakaguchi *et al.* 2005; Kuroda *et al.* 2005; Nag *et al.* 2005; Niinomi *et al.* 2007). Şimdiye kadar biyomedikal uygulamalar için geliştirilen Ti esaslı alaşımlar içinde en düşük elastik modülüne sahip olanı, Ti-35Nb-4Sn alaşımıdır (40 GPa) (Matsumoto *et al.* 2006). Fakat bu değer yine de süngerimsi kemik (0.01-2 GPa) ve kortikal kemikten (10-30 GPa) daha yüksek bir seviyededir (Gibson 1985).

Ti esaslı alaşımların elastisite modüllerinin kemiğe yakınlştırılması için geliştirilen diğer bir yöntem gözenekli malzeme üretimidir. Gözenekli malzemelerin elastisite modüllerinin daha düşük olmasının sebebi, aynı kesit alanında bulk malzemeye göre daha az miktarda malzeme barındırıyor olmasıdır. Ayrıca, kemik ve implant arasında homojen gerilme transferi sağlayan bu malzemeler, implant gözenekleri içinde kemik doku gelişimine yardımcı olduğu için daha iyi biyolojik fiksasyon sağlamaktadır (Schneider *et al.* 1989; Kujala *et al.* 2003). Osseteointegrasyonun arttırılmasına yönelik gözenekli yapıdaki seramik, polimer ve matalik malzemelerin üretimi 1970'lere dayanmaktadır. Ancak, gereken mekanik mukavemeye sahip olmadıklarından dolayı yük taşıma uygulamalarında gözenekli seramik ve polimerlerin kullanımı, metallere nispeten daha azdır (Li *et al.* 2014).

Biyomalzeme ve çevresindeki kemikler arasındaki kemik doku oluşumunda önemli rol oynayan elastisite modülü ile diğer mekanik özellikler arasında çelişkili bir durum mevcuttur. Elastisite modülü düşürülen malzemenin mukavemeti azalırken benzer şekilde arttığında malzemenin mukavemetide artış gösterir (Robertson *et al.* 1976; Cameron *et al.* 1978; Head *et al.* 1995; Elias *et al.* 2008). Buna bağlı olarak malzemenin mekanik özelliklerinin ve elastisite modülünün uygulanacağı bölgeye göre seçilmesi gerekmektedir.

Titanyum ve alaşımları, biyomalzeme alanında kalp ve damar stentleri, yapay eklem ve kalça protezlerinde sıklıkla kullanıldığı gibi; kron, köprü, takma diş ve dental implant protez parçaları (vida ve destek) başta olmak üzere dişçilik sektöründe de yaygın olarak tercih edilmektedir. Günümüzde en yaygın kullanılan diş implantları vida şeklindedir ve Şekil 2.1'de gösterildiği gibi, genellikle Cp Ti veya Ti-6Al-4V alaşımından üretilmektedir (Elias *et al.* 2008).



Şekil 2.1. Diş implant uygulamalarına ait örnekler

Metaller, içeriğinde barındırdığı metal iyonları veya metal türevlerinin (oksit, hidroksit ya da tuzların) salınmasıyla korozyona sebep olabilir. Bu iyonlar daha sonra biyolojik molekül veya hücre organellerine bağlanarak onların biyolojik fonksiyonlarını kısıtlayabilir. Ti ve alaşımlarından üretilen implantlardan elde edilen başarının en önemli sebeplerinden biri de çevredeki dokulara korozyon ürünlerinin salınmasını

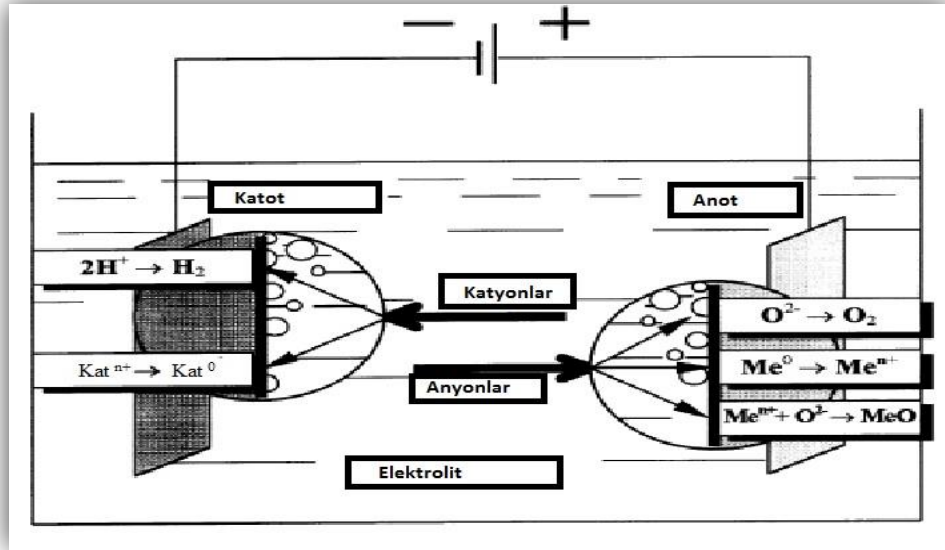
engelleyen ve aynı zamanda metalin biyouyumluluğunu arttıran yoğun, ve adezif yapıda pasif bir oksit tabakasının oluşumuna olanak sağlayan son derece reaktif bir metal olmasıdır. (Kasemo 1983; n and Grobe 1990; Lausmaa and Kasemo 1990; Sutherland *et al.* 1993). Ti alaşımlarının yüzeyi, atmosferik şartlar altında veya çözelti içinde her zaman saydam ve 1-5 nm kalınlığında pasif bir film oluşturur (Hanawa 2012). Pasif metaller, yüzeyinde oluşan oksit film (TiO_2) varlığından dolayı herhangi bir potansiyel uygulanma durumunda aktif metale göre daha az çözünmeye uğrar. Korozyon ürünlerinin salınmasında bariyer görevi yapan oksit filmin daha efektif olabilmesi için yüzeyde yoğun ve adezif bir tabakanın büyütülmesi gerekir (Hallab *et al.* 2005).

Titanyum ve alaşımlarından üretilen biyomalzemelerin mekanik özellikleri, biyouyumluluğu, biyoaktifliği, korozyon direnci ve implantın osseointegrasyon özelliğinin iyileştirilmesi amacıyla geliştirilen birçok yüzey işlem tekniği bulunmaktadır. Bu yöntemlerden bazıları; anotlama (Wernick *et al.* 1987), fiziksel buhar biriktirme (PVD) (Wang *et al.* 2005; Helmersson *et al.* 2006), kimyasal buhar biriktirme (CVD) (Choy 2003), iyon demeti destekli biriktirme (Emmerich *et al.* 1997), spreyleme (Singh *et al.* 2012) ve plazma elektrolitik oksidasyondur (PEO) (Shi *et al.* 2009; Bayati *et al.* 2010 a; Shin *et al.* 2011).

2.7. Plazma Elektrolitik Oksidasyon

Plazma Elektrolitik Oksidasyon (Plasma Electrolytic Oxidation-PEO), hafif metaller (titanyum, alüminyum, magnezyum, zirkonyum) ve alaşımları üzerinde, kalın, yoğun ve ultra sert seramik kaplamalar üretmek için geliştirilen düşük maliyetli ve çevre dostu yüzey mühendisliği tekniğidir (Kurze *et al.* 1986; Krishna *et al.* 2003; Monfort *et al.* 2005). Literatürde PEO yöntemi için, mikro ark oksidasyon (Micro Arc Oxidation-MAO) (Markov *et al.* 1983), mikro-plazma oksidasyon (Micro Plasma Oxidation-MPO) (Rudnev *et al.* 1999), anodik spark kaplama (Anodic Spark Deposition-ASD) (Van *et al.* 1977) ve mikro-ark deşarj oksidasyon (Micro Arc Discharge Oxidation-MDO) (Voevodin *et al.* 1996) gibi farklı terimler de kullanılmaktadır.

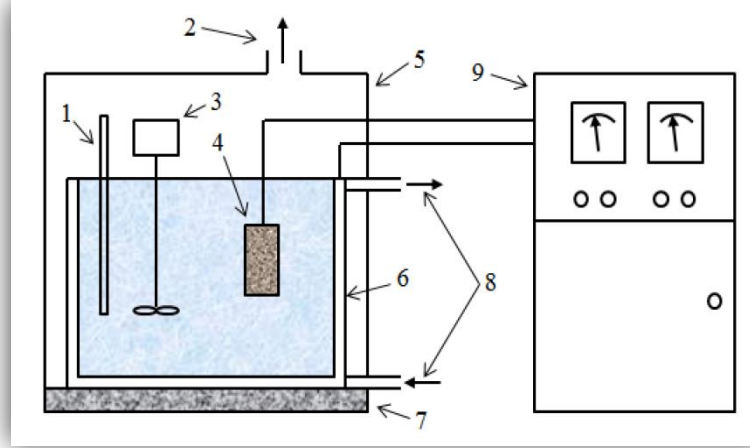
Geleneksel anotlama prosesi ile benzerlik gösteren PEO yöntemi, her metalin kendine özgü kırılma voltajı üzerinde gerçekleşir (400-800 V). Uygulanan yüksek potansiyelle birlikte numune yüzeyinde çok sayıda spark meydana gelir ve beraberinde mikro-deşarj kanalları oluşur. Sparkların lokal ısı etkisinden dolayı numune ve elektrolitten gelen kompleks oksit içeriği Şekil 2.2’de gösterildiği gibi metal yüzeyinde seramik kaplamalar oluşturur (Kurze *et al.* 1986; Yerokhin *et al.* 1998; Krishna *et al.* 2003; Monfort *et al.* 2005; Jiang and Wang 2010). PEO yöntemi ile büyütülen kaplamalarda, mükemmel adezyon, yüksek dayanım, gelişmiş korozyon ve aşınma direnci elde edilir. Ayrıca, PEO prosesi ile geniş çapta fonksiyonel özelliklere sahip kaplamalar üretilebilmektedir (Xue *et al.* 1998; Yerokhin *et al.* 1999; Hussein *et al.* 2010 a).



Şekil 2.2. PEO işlemi ile oksit kaplama oluşumu

PEO ünitesi şematik olarak Şekil 2.3’te gösterilmiştir. Ünite, yüksek voltaj kaynağı ve bir elektrolizörden oluşmaktadır. Genellikle paslanmaz çelikten üretilen elektrolizör, karşıt elektrot (katot) olarak görev yapar ve elektrolit sıcaklığını istenen seviyede tutmak için soğutma sistemine bağlanır. Paslanmaz çelik elektrolizör, izole edilmiş bir plaka üzerine yerleştirilir ve topraklanmış bir kap ile çevrilir. Doğru akım (DC), darbeli DC akım ve alternatif akım (AC) gibi çeşitli türde güç kaynakları PEO işleminde kullanılabilmektedir (Yerokhin *et al.* 1999; Guan *et al.* 2008; Khan *et al.* 2010; Gu *et al.*

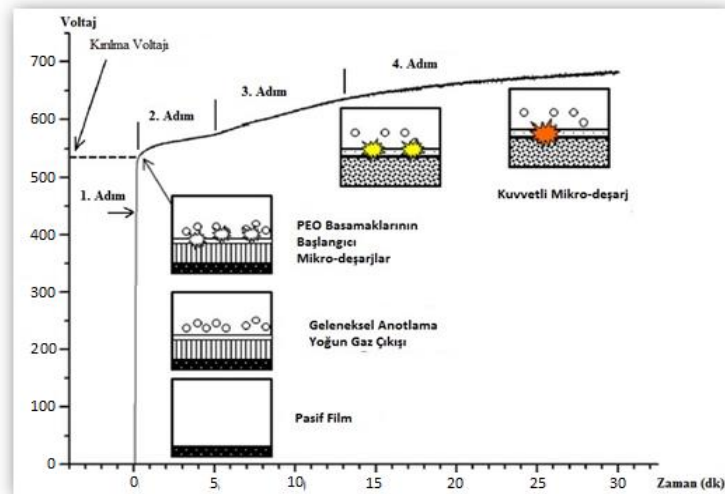
2012; Guo *et al.* 2012; Gao *et al.* 2013; Wang *et al.* 2014). Kaplama işlemi için anot olarak görev yapan numune, güç kaynağına bağlanarak elektrolit içine daldırılır. Elektrolit içerisindeki karıştırıcı ve havalandırma sistemi aktive edildikten sonra seçilen parametrelere göre numune üzerine akım uygulanır (Jiang and Wang 2010).



Şekil 2.3. PEO işleminde kullanılan ekipmanlar

(1) termokupl, (2) havalandırma sistemi, (3) karıştırıcı, (4) numune, (5) topraklanmış kap, (6) banyo, (7) izolasyon plakası, (8) soğutma sistemi veya filtre yoluyla akış sirkülasyonu, (9) güç desteği ünitesi.

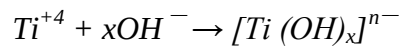
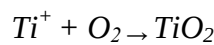
PEO sırasında, fiziksel, kimyasal, elektrokimyasal ve plazma termo-kimyasal olmak üzere bir dizi reaksiyon meydana gelir (Guan *et al.* 2008; Walsh *et al.* 2009; Jiang and Wang 2010; Dehnavi *et al.* 2014). Proses süresince zamanın voltaja göre değişimi Şekil 2.4'te gösterilmiştir.

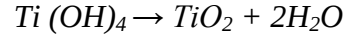
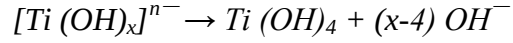


Şekil 2.4. PEO sürecinde zamana bağlı voltaj değişimi

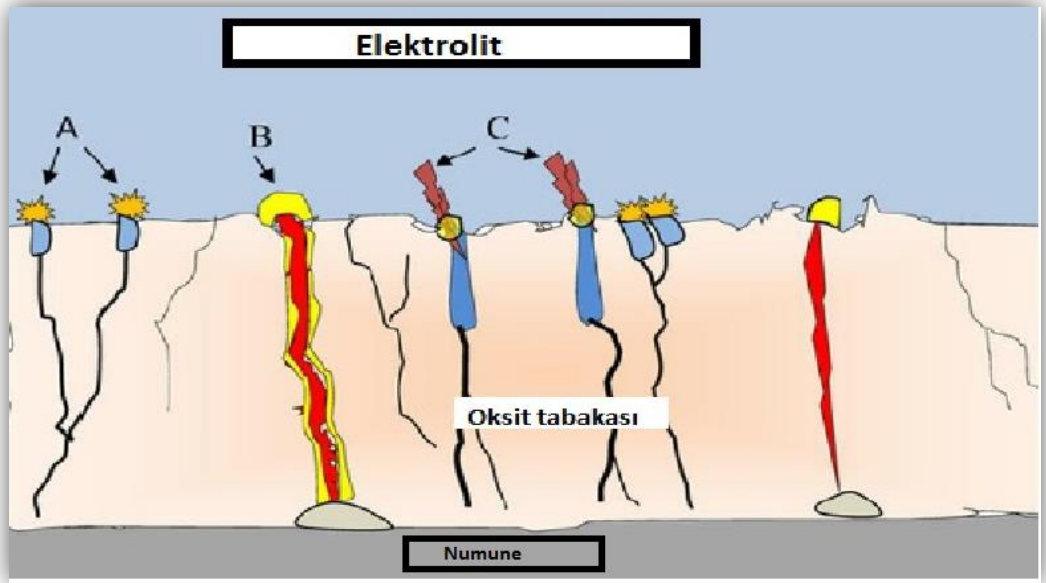
PEO işleminin başlangıcı olan 1. adımda, hücre voltajı lineer bir hızla artar ve numune yüzeyinde oldukça ince bir oksit film tabakası oluşur. Bu aşamada, geleneksel anodizasyon ve yoğun gaz çıkışı gözlenir. Artan voltajla birlikte kritik bir değer olan kırılma voltajına ulaşılır ve numune yüzeyinde mikrodeşarj yoluyla ince, homojen ve beyaz renkli zayıf bir oksit film oluşur. Yüzeyde oluşan sparklar, PEO işleminin karakteristiğini etkiler ve kaplamanın oluşumunda önemli bir rol oynar. Kırılma voltajına ulaşıldığında, kaplamanın bölgesel değişkenliğinin bir sonucu olarak birçokdeşarj kanalı oluşur. Deşarj sıcaklığı yaklaşık olarak 4000-10000 K arasında bir değerdir (Yerokhin *et al.* 1999; Hussein 2010 b).

Kırılma voltajının oluşumundan sonraki 2. adımda, gerilim artış hızı ve oksit filmin büyüme hızı azalır. Bu basamakta kaplama ve çözünmenin aynı anda meydana geldiği düşünülmektedir. 3. adımda, gerilimdeki değişim azalarak mikro-deşarjlar daha yoğun hale gelir ve lokal yoğunluğu azalıncaya kadar işlem devam eder. Bu esnada sparklar beyazdan turuncuya doğru renk değiştirir. 4. adımda gerilimdeki değişim 3. adıma nispeten daha azdır ve sparkların daha güçlü olduğu bu basamakta etkileri giderek azalır. Prosesin son aşamalarında güçlü ve uzun sürelideşarjlar meydana geldiği için yüksek sıcaklıklara çıkılır. Elektrolit içinde bulunan anyonlar güçlü bir elektrik alanı altında kanallara girer. Deşarj kanalları içindeki yüksek sıcaklık ve basınç, kanalların içine giren numune elementlerinin ergimesine sebep olur. Boşluklu dairesel alanlar şeklinde oluşan ve bir volkanın krater yapısına benzeyendeşarj kanallarından gaz ürünleri açığa çıkar. Bu volkan benzeri yapılar genellikle “gözenekli yapı” (Hussein *et al.* 2012; Cheng *et al.* 2012; Shen *et al.* 2012) veya “krater (oyuk)” olarak adlandırılır (Kalasica *et al.* 2009; Wheeler *et al.* 2012; Zhu *et al.* 2013; Chen *et al.* 2013). Ti taban malzemesi için belirtilen gözeneklerin içinde aşağıda belirtilen reaksiyonlar sonrası taban malzemenin ergimesi, püskürtülmesi veya çözünmesi sonucu nanokristal bir tabaka oluşur ve numune içerisine doğru hareket eder (Hussein *et al.* 2013).





Proses süresince numune yüzeyinde meydana gelen mikro-deşarj oluşumunu açıklamak için, ısıtılı deşarj elektroliz (glow discharge) (Hickling and Ingram 1964), elektronik çığ (Vijh 1971), elektronik tünel (Ikonopisov *et al.* 1977) ve ısıtılı deşarj olayını referans alan Yerokhin ve arkadaşlarının geliştirdiği model (Yerokhin *et al.* 2003) araştırmacılar tarafından kullanılan başlıca terimlerdir. Deşarj olayının Şekil 2.5'te gösterildiği gibi 3 farklı şekilde meydana geldiği ileri sürülmektedir.

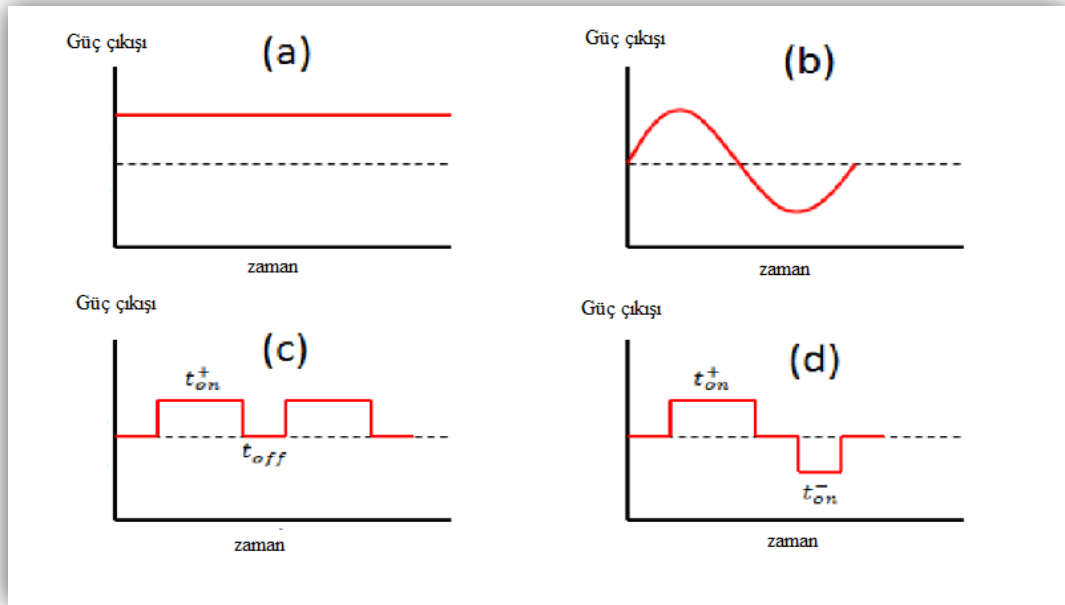


Şekil 2.5. PEO prosesinde meydana gelen deşarj olayları

B- tipi deşarj, oksit tabakası boyunca kuvvetli bir elektrik alanda meydana gelen kırılma olayıdır. A ve C tipi deşarjlar oksit film içeriğindeki mikroporlardan açığa çıkan gaz boşalımı ile ilişkilendirilir: A-tipi yüzeydeki, C-tipi ise nispeten daha derinlerdeki mikroporlarda meydana gelir. Elektrik alan kuvveti, kritik kırılma değerine ulaştığı zaman yüzeydeki kaplama kırılır ve plazma reaksiyonlarının olduğu bölgelerde deşarj kanalları oluşur. Proses süresince sistemin sıcaklığı artar ve düşük sıcaklık zayıf

deşarjlar oluştururken benzer şekilde yüksek sıcaklık güçlüdeşarj oluşumuna sebep olur (Hussein *et al.* 2010 b).

PEO kaplamalar Şekil 2.6’da gösterildiği gibi çeşitli tipte akım modu kullanılarak gerçekleştirilebilir.



Şekil 2.6. PEO işleminde kullanılan çeşitli akım modelleri
(a) DC, (b) AC, (c) ünipolar darbeli akım, (d) bipolar darbeli akım

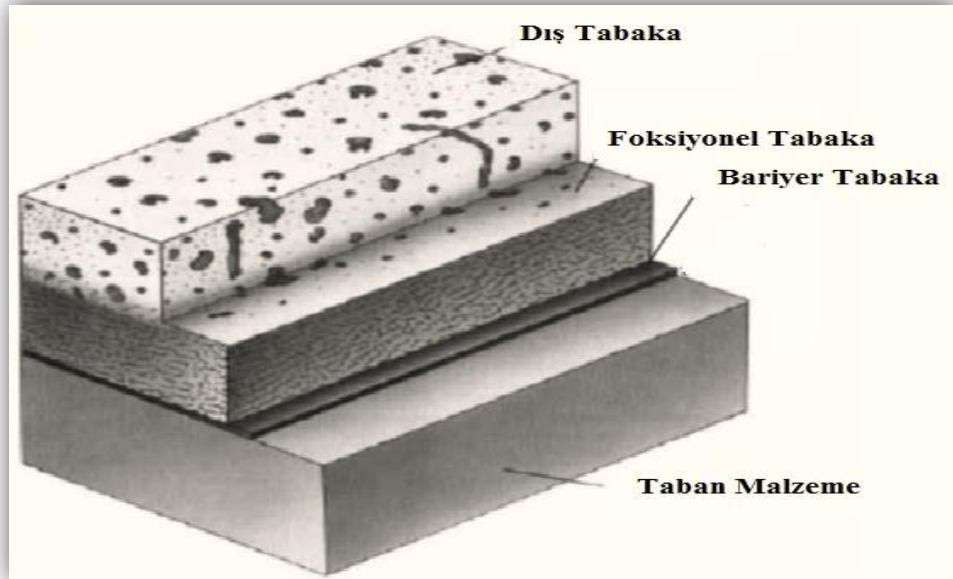
t_{off} : Akım sinyalinin kapalı olduğu zamandır. Kimyasal reaksiyonlar sonucu numuneden elektrolit içerisine iyon geçişi başlar. Numune yüzeyi OH^- iyonları ile reaksiyona girerek çözünür ve çözünme hızı proses sıcaklığı ile doğru orantılı olarak hareket eder (Moon and Pyun 1997; Al Bosta *et al.* 2013).

Pozitif darbe süresi (positive pulse time) t_{on}^+ : Anodik akım sinyalinin açık olduğu zamandır. Numune anot vazifesi görür ve kırılma voltajı üzerindedeşarj oluşumu başlar. Suyun oksidasyonu nedeniyle oksijen açığa çıkar, yüksek elektrik alanının etkisi altında, iyonlaşan oksijen anyonları numuneye doğru difüze olmaya başlar ve metal katyonları metal oksit oluşturmak üzere elektrolit içerisine hareket eder. Kaplamanın

mikroyapısının oluşumunda pozitif darbe süresi kritik bir rol oynamaktadır (Rudnev *et al.* 2001; Wang *et al.* 2009; Pan *et al.* 2012).

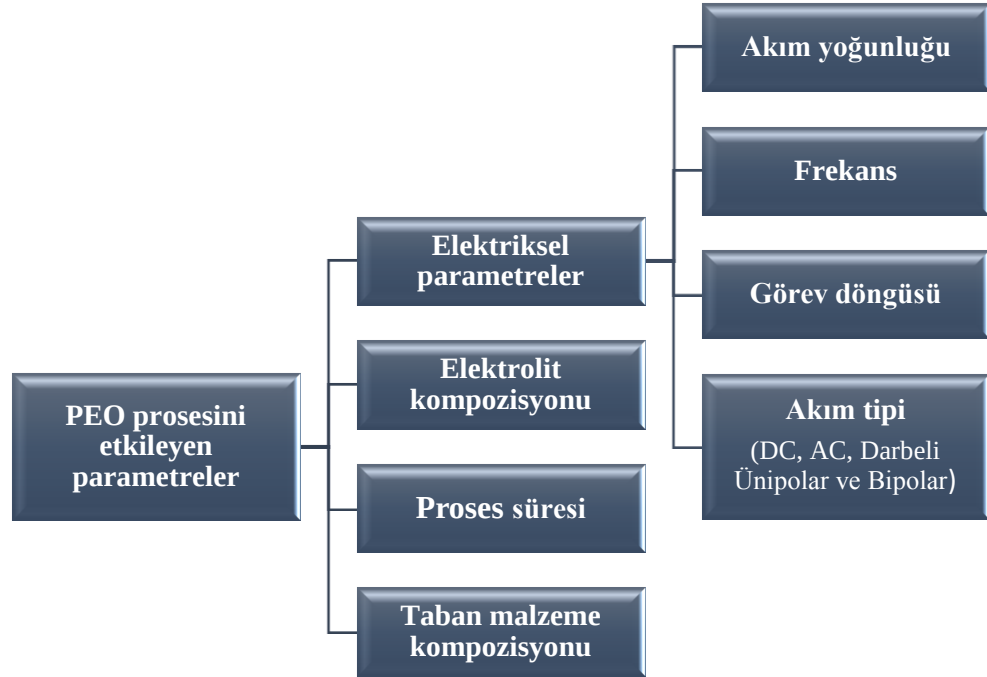
Negatif darbe süresi (negative pulse time) t_{on}^- : Katodik akım sinyalinin açık olduğu zamandır. Numune katot vazifesi görür. Katyonlar negatif olarak şarj edilmiş numune yüzeyine hareket eder ve anyonlar geri püskürtülür. Negatif darbe süresi aynı zamandadeşarjları keserek numunenin soğumasını sağlar. (Dong 2010; Al Bosta *et al.* 2013).

PEO yöntemi ile büyütülen kaplamalar Şekil 2.7’de gösterildiği gibi genel olarak 3 tabakadan oluşur. 1. tabaka numune yüzeyinin hemen üzerindeki “bariyer tabaka” adı verilen ince katmandır. 2. tabaka orta kalınlıkta ve düşük gözenekliliğe sahip kaplamanın temel termo-mekanik ve tribolojik işlevselliğini sağlayan “fonksiyonel tabaka” adı verilen katmandır ve kaplama kalınlığının %70-80’ini oluşturur. Fonksiyonel tabakanın üstünde yer alan 3. tabaka ise gözenekli ve gevşek bir katmandır ve numunenin korozyon direnci için baz alınır (Yerokhin *et al.* 2005; Walsh *et al.* 2009; Matykina *et al.* 2009).



Şekil 2.7. PEO kaplama tabakaları

Proses süresince PEO kaplamaların mikroyapı ve morfolojisini etkileyen birçok faktör bulunmaktadır. PEO prosesi üzerinde etkin parametreler Şekil 2.8'de verilmiştir.



Şekil 2.8. PEO prosesini etkileyen parametreler

- **Taban Malzemenin Etkisi:** PEO işleminde taban malzeme olarak hafif metaller ve alaşımları kullanılır. Seçilen taban malzemeye göre kaplamanın özellikleri de değişim gösterir. Yapılan çalışmalara göre kaplamalarda ulaşılan kalınlık ve sertlik değerleri sırasıyla Ti taban malzemesi için 200 μm / 300-110 HV, Al taban malzemesi için 300 μm / 300-2500 HV ve Mg taban malzemesi için 150 μm / 200-1000 HV'dir (Wirtz *et al.* 1991; Yerokhin *et al.* 1999).
- **Elektrolitin Etkisi:** PEO işleminde seçilen elektrolit, kaplamaların büyüme hızı, yapısı, faz kompozisyonu ve elementel dağılımı gibi birçok özelliğini önemli ölçüde etkilemektedir (Shi *et al.* 2009; Forno and Bestetti 2010; Shin *et al.* 2011). PEO prosesinde asidik ve alkalın olmak üzere başlıca iki tip elektrolit kullanılmaktadır. Asidik elektrolitler; sülfirik asit, fosforik asit ve diğer tuz çözeltilerini içerir ancak sebep oldukları çevre kirliliği nedeniyle nadiren tercih edilirler. Alkalın elektrolitler arasında

ise en fazla tercih edilenler; sodyum-hidroksit, silikat, fosfat ve alüminat esaslı elektrolitlerdir (Li *et al.* 2004).

▪ **Elektriksele Parametrelerin Etkisi:** PEO prosesi ile geliştirilen kaplamalar, akım yoğunluğu, akım frekansı, anodik gerilim, katodik gerilim ve görev döngüsü (duty cycle) dahil olmak üzere tüm elektriksele parametreler tarafından etkilenir. Elektriksele parametreler üzerine yapılan çalışmalarda elektrolit mesafesi arttırıldığında anodik akımın azaldığı (Wei *et al.* 2007), farklı akım yoğunluklarında çalışıldığında proses sıcaklığının ve kaplama kalitesinin değiştiği (Hussein *et al.* 2010 c), artan akım frekansının kaplama kalınlığını ve büyüme oranını arttırdığı (Yang and Wu 2010), farklı görev döngülerinde kaplama kalınlığı ile ve porozitesinin değiştiği (Yang and Liu 2010) ve artan voltajla birlikte kaplamanın por çapının azaldığı (Huang *et al.* 2007) gözlemlenmiştir.

▪ **Sıcaklığın Etkisi:** PEO prosesinde sıcaklık ve kaplama kalınlığı doğru orantılıdır. Yapılan çalışmalarda bulunan optimum sıcaklık değeri 20-40°C aralığıdır (Habazaki *et al.* 2012).

▪ **Proses Süresinin Etkisi:** Uygulanan farklı oksidasyon süresi ile kaplamanın kalınlık, sertlik, adezyon, mukavemet, korozyon ve aşınma direnci gibi özellikleri değiştirilebilmektedir (Gu *et al.* 2012).

PEO tekniği elektrokimyasal kaplama ve geleneksel anotlama ile karşılaştırıldığında kaplama ve yüzey arasında daha iyi adezyon sağlar (Ko *et al.* 2011). Ayrıca, PEO yöntemi ile geliştirilen titanyum kaplamaların yeterince yüksek adezyon ve implant uygulamaları için gereken pürüzlülüğü sağladığı bildirilmiştir (Terleeva *et al.* 2010).

PEO prosesi ile üretilen kaplamalar temel olarak aşağıda belirtilen özelliklere sahiptir:

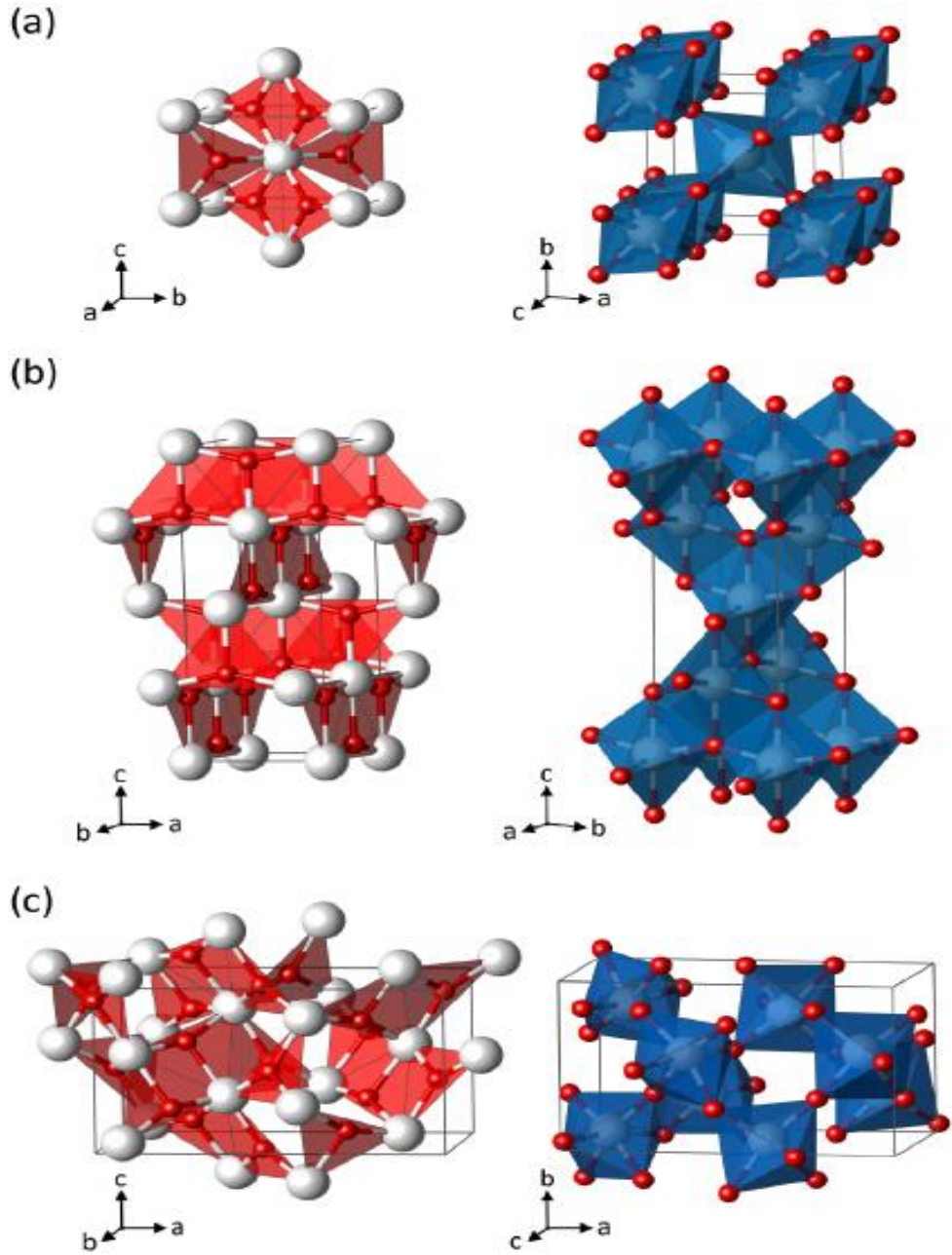
- Yüksek mukavemet,
- İyi tribolojik özellikler (korozyon ve aşınma direnci),
- Mükemmel adezyon,
- Yüksek ısı direnci,
- İyi dielektrik özellikler,

- Hücre büyümesi ve implant entegrasyonu için gelişmiş biyouyumluluk (Dehnavi *et al.* 2014).

PEO yöntemi ile üretilen kaplamalar, otomotiv, havacılık, inşaat, elektrik, tekstil, spor ve eğlence endüstrilerinde kullanılan hafif metallerin korozyon ve aşınma dayanımını arttırmaya yönelik geliştirilmiş olmasına rağmen son zamanlarda biyomedikal uygulamalar içinde umut verici bir yüzey işlemi olarak büyük ilgi görmektedir (Sundararajan and Krishna 2003; Jiang and Wang 2010; Lin *et al.* 2014).

2.8. Titanyum Dioksit (TiO₂)

Ti ve alaşımlarının biyouyumluluğu, yüzeylerinde büyütülen oksit tabakası ile yakından ilişkilidir. Ti yüzeyinde kendiliğinden oluşan doğal oksit tabakası, amorf yapıda ve biyoinert karakterlidir. Kristal yapılı TiO₂ tabakalar rutil, anataz ve brokit fazlarından oluşur. TiO₂'nin üç ana faz yapısı Şekil 2.9'da verilmiştir. Belirtilen fazlar arasında rutil, termodinamik olarak en kararlı yapıdır ve Ti alaşımlarının yüzeylerinde çeşitli ısıtım işlemleriyle oluşturulabilmektedir. Ayrıca anataz ve rutil, apatit formu oluşturabilme yeteneğine sahip olduğu için biyomalzeme uygulamalarında yüzeyde oluşturulması amaçlanan iki fazdır (Forsgren *et al.* 2007).



Şekil 2.9. TiO_2 'in (a) anataz (b) rutil (c) brokit faz yapısı

Biyoyumluluğun artırılması amacıyla Ti esaslı alaşımların yüzeylerinde TiO_2 tabakası büyötmek için plazma sprej, sol-jel, elektrokimyasal biriktirme, darbeli lazer biriktirme, termal oksidasyon, fiziksel buhar biriktirme, iyon demeti destekli kaplama ve plazma elektrolitik oksidasyon gibi birçok yöntem kullanılmaktadır (Leng *et al.* 2000; Duarte *et al.* 2014; Aliasghari 2014). Anataz ve rutil fazlarının özellikleri Çizelge 2.6'da verilmiştir (Hanaor and Sorrell 2011).

Çizelge 2.6. Anataz ve Rutil fazlarının özellikleri

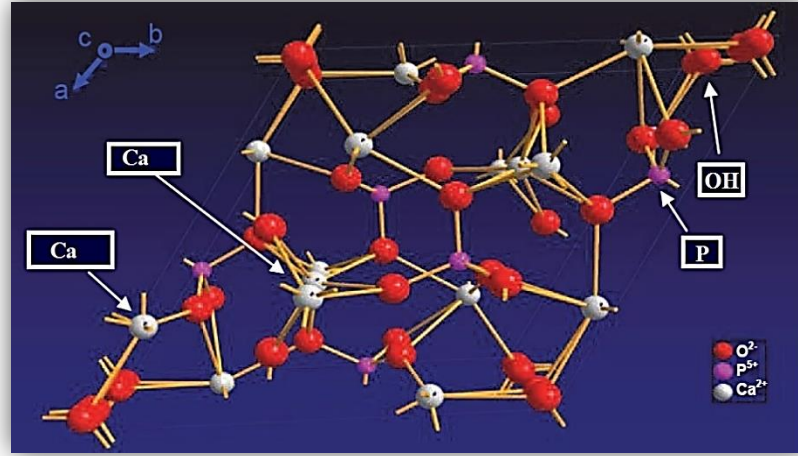
<i>Özellik</i>	<i>Anataz</i>	<i>Rutil</i>
Krsital yapısı	Tetragonal	Tetragonal
Birim hücre başına atom sayısı	4	2
Latis parametreleri (nm)	a= 0.3785 c= 0.9514	a= 0.4594 c= 0.29589
Birim hücre hacmi (nm ³)	0.1363	0.0624
Yoğunluk (kg/m ³)	3894	4250
Hesaplanan endirekt bant aralığı (eV)/(nm)	3.23–3.59 / 345.4–383.9	3.02–3.24 / 382.7–410.1
Deneysel bant aralığı (eV)/(nm)	~3.2 / ~ 387	~3.0 / ~413
Kırılma indisi	2.54, 2.49	2.79, 2.903
HF içerisinde çözünürlük	Çözünür	Çözünmez
H ₂ O içerisinde çözünürlük	Çözünmez	Çözünmez
Sertlik (Mohs)	5.5–6	6–6.5
Hacim modülü (GPa)	183	206

Yapılan in-vitro ve in-vivo deneyleriyle titanyum alaşımları kullanılarak geliştirilen implantların yüzeyindeki metal iyonlarının serbest kalmasına karşı kimyasal bir engel olarak görev yapan TiO₂ tabakasının, korozyon direncini arttırdığı gözlenmiştir (Dzhurinskiy *et al.* 2015). Ancak kemikle sıkı bir bağ elde edilmesi ve yeni dokuların oluşturulması için TiO₂ tabakası tek başına yeterli değildir. Bu sorunun üstesinden gelebilmek amacıyla son yıllarda TiO₂ kaplı yüzeyler üzerine implantların biyoaktivitesini arttırmak amacıyla biyoaktif seramik kaplamalar üretilmeye başlanmıştır.

2.9. Hidroksiapatit

Biyoaktivite kavramı “biyolojik olarak aktif malzemenin doku ve malzeme yüzeyi arasında sıkı bir bağ oluşumuna yol açan biyolojik yanıtlar oluşturmaları” olarak tanımlanmaktadır (Hench *et al.* 1972). Biyoaktif malzemeler, canlı ve cansız malzemeler arasında doğal bir bağlantı noktası olarak gelişen mineralleştirici arayüzü sayesinde kemik büyümesi için uyumlu bir ortam oluşturur. Bu amaç doğrultusunda biyoaktif camlar (biyocamlar), biyoaktif cam seramikler (ceravital), kalsiyum-fosfat seramikleri (HA) ve biyoaktif kompozitler (PE-HA) gibi birçok biyoaktif malzeme geliştirilmiştir. Biyoaktif özellikte geliştirilen her bir malzeme için bağ yapabilme mekanizması, oluşturacağı bağ için geçen süre, bağlanma gücü ve yoğunluğu değişkenlik gösterir (Hench 1991; Hench 1994).

İnsan vücudunda bulunan kemik ve dişler, doku ve minerallerden oluşan canlı organizmalardır. Kemik dokusunun özellikleri ve dokuyu oluşturan maddelerin miktarı iskelet sisteminin farklı bölümlerine göre değişim gösterir. Yaklaşık olarak üçte ikisi inorganik; üçte biri ise organik maddelerden oluşan kemik dokusunun toplam ağırlığının %69’unu mineral faz, %9’unu su ve %22’sini organik matriks oluşturur. Mineral faz temel olarak kalsiyum fosfat kristallerinden oluşmaktadır. Hidroksiapatit (HA), dikalsiyum fosfat ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$), dibazik kalsiyum fosfat (DCP, CaHPO_4), trikalsiyum fosfat (TCP, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) ve kalsiyum fosfatın bazı amorf fazları kemik içerisinde bulunan mineral fazlardır (Park 1984; Rivera Munoz *et al.* 2011). Ancak belirtilen kalsiyum fosfat fazları arasında sadece HA ve DCP insan vücudunun sıcaklık ve pH değerinde kimyasal olarak stabil kalabilir (Neuman *et al.* 1958). Kimyasal formülü $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, Ca/P oranı 1,67 ve yoğunluğu 3.219 g/cm^3 olan HA, Şekil 2.10’da gösterildiği gibi hegzagonal yapıya sahiptir ve birim hücre boyutları $a=b=9.418 \text{ Å}$ ve $c=6.884 \text{ Å}$ ’dur (Kay *et al.* 1964; Elliot *et al.* 1973).



Şekil 2.10. HA'nın kristal yapısı

Sentetik kalsiyum fosfat bileşiklerinin mekanik özellikleri Çizelge 2.7'de verilmiştir (Park and Lakes 2007).

Çizelge 2.7. HA'nın mekanik özellikleri

Özellik	Değer
Elastisite modülü (GPa)	4,0-117
Basma mukavemeti (MPa)	294
Eğilme dayanımı (MPa)	147
Sertlik (Vickers, GPa)	3,43
Yoğunluk (teorik, g/cm ³)	3,16

Son zamanlarda HA'nın biyolojik ve mekanik özelliklerini geliştirmek için yapılan çalışmalar nano boyutta üretim üzerine yoğunlaşmıştır (Rivera Munoz *et al.* 2011). Bunun sebebi, nano boyutlu HA'nın mikroyutlu olanına nispeten daha iyi mekanik ve biyolojik özelliklere sahip olmasının yanında kemikle daha fazla benzerlik göstermesidir (With *et al.* 1981; Fang *et al.* 1995; Munarin *et al.* 2014 b). Gözenekli bir yapıya sahip olan nano boyutlu hidroksiapatit, kemik-implant arasında kuvvetli bağ

oluşumuna ve osseoblastların daha hızlı çoğalmasına yardımcı olur (Webster *et al.* 1998; Webster *et al.* 1999; Billotte 2000).

Kemik ve implant arayüzünde bağ oluşumu sağlamak amacıyla üretilen HA kaplama teknikleri arasında en yaygın olarak kullanılanları; termal püskürtme, iyon demeti püskürtmeli kaplama, elektron demeti kaplama, daldırmalı kaplama, elektroforetik kaplama, sıcak eşbasıncılı presleme, biyomimetik kaplama, darbeli lazer kaplama, elektrokimyasal kaplama ve plazma elektrolitik oksidasyon yöntemleridir (Albrektsson and Johansson 2001; Kurashina *et al.* 2002; Yang *et al.* 2005; Kamitakahara *et al.* 2007; Eliaz and Sridhar 2008; Surmenev 2012).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Taban Malzeme

Taban malzeme olarak kimyasal bileşimi Çizelge 3.1’de verilen 18 mm çap ve 2 mm kalınlığındaki Ti6Al4V ELI alaşımı seçilmiş ve kaplama yapılacak yüzeyler sırasıyla 180, 240, 340, 400, 600, 800 ve 1200 tane boyutlu SiC zımparalar ile zımparalanmış, ardından elmas süspansiyon ile parlatılarak $Ra \sim 0,200 \mu m$ pürüzlülük değerine ulaşılmıştır. Kaplama öncesi ve sonrası numunelerin yüzey pürüzlülükleri Şekil 3.1’de gösterilen Mahr Perthometer M2 yüzey profilometre cihazı kullanılarak ölçülmüştür.

Çizelge 3.1. Ti6Al4V ELI alaşımının kimyasal bileşimi (%ağırlık)

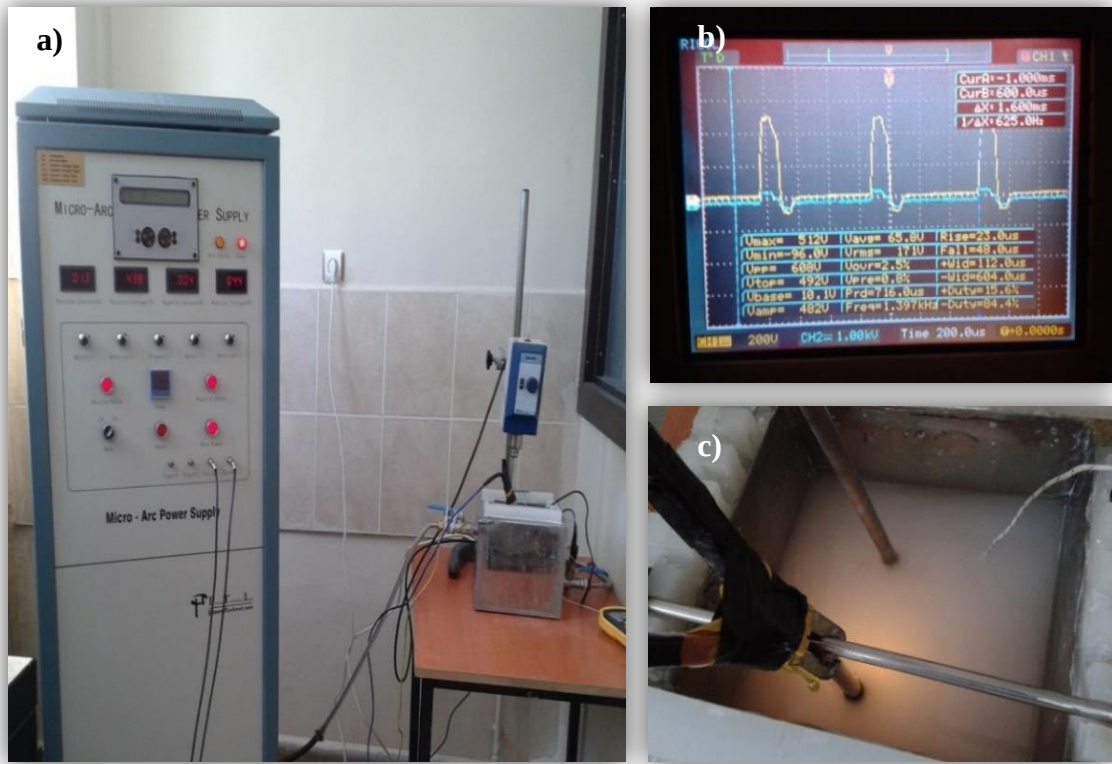
Element	Ti	Al	V	Fe	C	N	H	O	Diğer
İçerik	Kalan	6.29	3.91	0.118	0.011	0.011	0.001	0.09	< 0.30



Şekil 3.1. Yüzey profilometre cihazı

3.2. Plazma Elektrolitik Oksidasyon (PEO) İşlemi

Mevcut çalışmada Şekil 3.2’de gösterilen Plasma Technology Ltd. (Hong Kong) tarafından üretilen PEO-15 sistemi, Ti6Al4V ELI alaşımı üzerine titanyum oksit (TiO_2) ve nano boyutlu hidroksiapatit partikülleri içeren TiO_2 :n-HA nanokompozit kaplamaların büyütülmesi için kullanılmıştır.



Şekil 3.2. (a) PEO ünitesi (b) Osiloskop (c) Elektrolizör

Kaplama işlemi bipolar modda farklı frekanslarda, sabit voltaj, görev döngüsü ve kaplama süresinde gerçekleştirilmiştir. Üç farklı frekansta büyütülen TiO_2 kaplamalar Numune A, B, C, nanokompozit TiO_2 :n-HA kaplamalar ise Numune X, Y, Z olarak adlandırılmıştır. Seçilen kaplama parametreleri Çizelge 3.2’de verilmiştir.

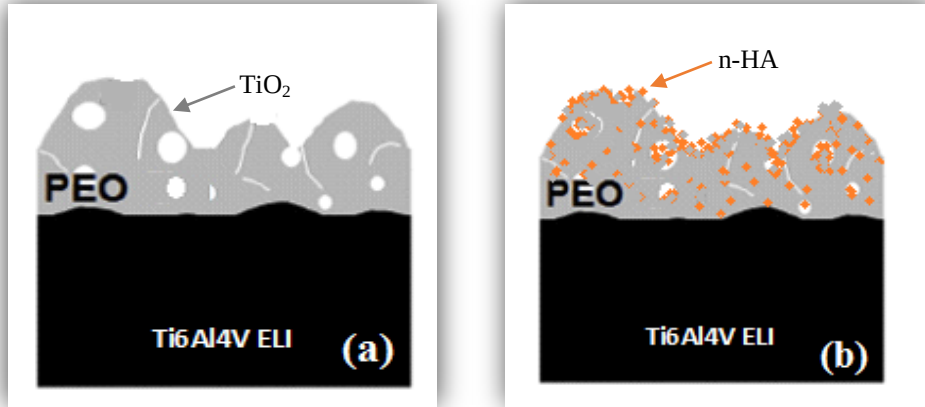
Çizelge 3.2. PEO kaplama prametreleri

<i>PEO Kaplama Parametreleri</i>					<i>Kaplama</i>	<i>Numune</i>
<i>Frekans (Hz)</i>	<i>Pozitif Voltaj (V)</i>	<i>Negatif Voltaj (V)</i>	<i>Görev Döngüsü (%)</i>	<i>Kaplama Süresi (dk)</i>		
1250	500	-100	10	15	TiO ₂	A
1500						B
1750						C
1250					TiO ₂ :n-HA	X
1500						Y
1750						Z

Kaplama işleminin aşamaları aşağıda belirtildiği gibi gerçekleştirilmiştir:

- Parlatma işlemi yapılan taban malzemeler alkolle temizlenip kurutulduktan sonra numune tutucuya yerleştirilmiş ve elektrolit içerisine daldırılmıştır.
- TiO₂ kaplamaların büyütülmesi için içeriğinde potasyum hidroksit (KOH), disodyum hidrojen fosfat (Na₂HPO₄) ve sodyum alüminat (NaAlO₂) bulunan elektrolit kullanılmıştır.
- TiO₂:n-HA nanokompozit kaplamaların büyütülmesi için içeriğinde potasyum hidroksit (KOH), disodyum hidrojen fosfat (Na₂HPO₄), sodyum alüminat (NaAlO₂) ve Sigma Aldrich'den temin edilen nano boyutlu (< 200 nm) HA partikülleri bulunan elektrolit kullanılmıştır.
- PEO işleminde taban malzeme (Ti6Al4V ELI) anot, paslanmaz çelik elektrolizör katot olarak seçilmiştir.
- PEO işlemi üzerinde frekansın etkisini araştırmak amacıyla hem TiO₂ hem de TiO₂:n-HA tabakaları 1250 Hz, 1500 Hz ve 1750 Hz frekans, 500 V/ -100 V bipolar sabit voltaj, %10 görev döngüsü ve 15 dakikalık kaplama süresinde büyütülmüştür.
- Proses süresince homojen dağılımın sağlanması amacıyla elektrolit bir karıştırıcı ile karıştırılmıştır.
- Elektrolizörün cidarlarından geçirilen soğuk su vasıtasıyla elektrolitin sıcaklığı 25°C'de sabit tutulmuştur.
- Kaplama işlemi sonrası numuneler saf su ve alkolle temizlenerek kurutulmuştur.

Ti6Al4V ELI alaşımı üzerine PEO yöntemi ile bipolar modda büyütülen TiO_2 ve nano kompozit TiO_2 :n-HA kaplamaların şematik gösterimi Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.3. PEO işlemi ile büyütülen (a) TiO_2 (b) nanokompozit TiO_2 :n-HA kaplamaların şematik gösterimi

3.3. Kaplama Kalınlık Ölçümü

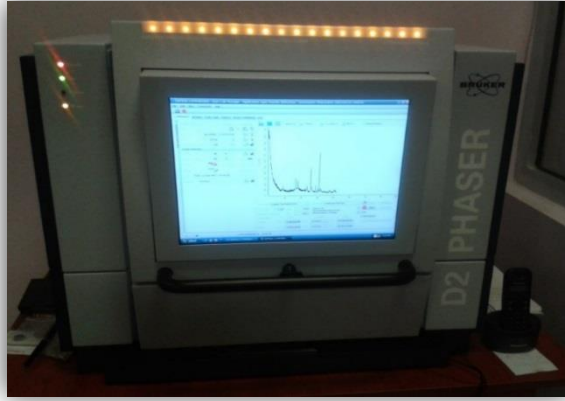
Ti6Al4V ELI alaşımı taban malzemesi üzerine büyütülen TiO_2 ve nanokompozit TiO_2 :n-HA kaplamaların kalınlık ölçümleri Şekil 3.4'te gösterilen EBAN 5006 eddy akımı kalınlık ölçüm cihazıyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.4. Kaplama kalınlık ölçüm cihazı

3.4. Yapısal Analizler

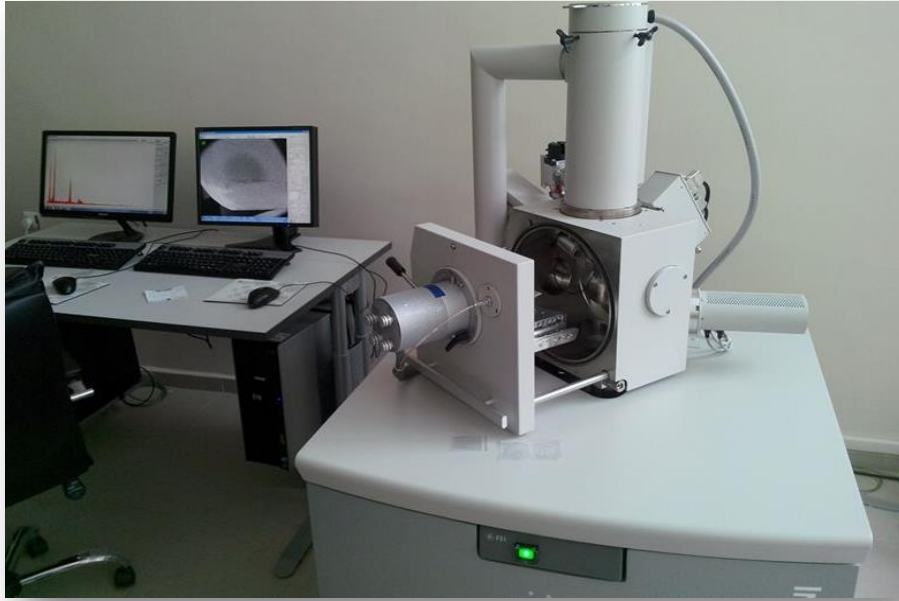
Ti6Al4V ELI taban malzemesinin, PEO işlemiyle büyütülen TiO_2 ve nanokompozit TiO_2 :n-HA kaplamaların yapısal analizleri Şekil 3.5'te gösterilen Bruker D2 Phaser X-Ray Difraktometresi ile incelenmiştir. XRD ölçümleri, Cu-K α kaynağından $\lambda=1,54184$ Å dalga boyunda, 10-90° tarama aralığında, 2 derece/dk tarama hızında ve 0,026 derece tarama adımında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen yansıma pikleri mevcut JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) dosyası ile karşılaştırılmıştır.



Şekil 3.5. X Işını difraktometre (XRD)

3.5. SEM-EDS Analizleri

PEO prosesi ile Ti6Al4V ELI taban malzemesi üzerine büyütülen TiO_2 ve nanokompozit TiO_2 :n-HA kaplamaların mikroyapısı ve yüzey topografyası Şekil 3.6'da gösterilen FEI-INSPECT S50 SEM (Scanning Electron Microscopy- Taramalı Elektron Mikroskobu) kullanılarak incelenmiştir. Büyütülen TiO_2 tabakası ve HA nano partiküllerinin yapı içerisindeki yüzde miktarı EDS elementel analizi ile belirlenmiştir.



Şekil 3.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM- EDS)

3.6. Yapay Vücut Sıvısının (SBF- Simulated Body Fluid) Hazırlanması

Vücut içerisine yerleştirilecek biyomalzemelerin in-vitro şartlarında biyoaktivite kontrolü için en uygun yöntem gerçek vücut sıvısına benzer bir yapay vücut sıvısının hazırlanmasıdır.

Kokubo *et al.* (1990) yapmış olduğu ve bilim dünyası tarafından gerçek vücut sıvısına en yakın yapay vücut sıvısı olarak kabul edilen SBF (Simulated Body Fluid), korozyon deneyleri ve in-vitro testlerinde kullanılmak amacıyla hazırlanmıştır. Çizelge 3.3'te yapay vücut sıvısının ve insan kan plazmasının sahip oldukları iyon konsantrasyonları karşılaştırmalı olarak verilmiştir (Kokubo *et al.* 1990; Ohtsuki *et al.* 1991).

Çizelge 3.3. SBF ve insan kan plazmasının iyon konsantrasyonlarının karşılaştırılması

<i>İyon</i>	<i>SBF (mmol/dm³)</i>	<i>İnsan Kan Plazması (mmol/dm³)</i>
Na ⁺	142,0	142,0
K ⁺	5,0	5,0
Mg ²⁺	1,5	1,5
Ca ²⁺	2,5	2,5
Cl ⁻	147,8	103,0
HCO ₃ ⁻	4,2	27,0
HPO ₄ ²⁻	1,0	1,0
SO ₄ ²⁻	0,5	0,5

pH'ı 7,40 olan 1 litrelik yapay vücut sıvısı hazırlamak için gerekli olan reaktif maddeler ve miktarları Çizelge 3.4'te verilmiştir. 1000 ml hacimli bir beher içerisine 750 ml saf su konarak 37°C'ye kadar ısıtılmıştır. Çizelge 3.4'te verilen reaktifler 9. reaktife kadar sırasıyla eklenerek tamamen çözündürülmüştür. Daha sonra tris (CH₂OH)₃CNH₂ reaktifi oluşabilecek yerel pH artışlarının önlenmesi amacıyla 1'er gram eklenerek çözelti içinde homojen olarak çözünmesi sağlanmıştır.

Elde edilen homojen çözeltinin pH'ı yaklaşık olarak 7-50-7,60 seviyelerinde ölçülmüştür. pH değerinin 7.40'a düşürülmesi için çözelti 1kmol/m³ HCl çözeltisi ile titre edilmiştir. pH'ı ayarlanan 37°C'deki homojen solüsyon balon jojeye aktarıl原因 olarak 1000 ml hacme gelene kadar üzerine saf su eklenmiştir. Çözelti oda sıcaklığına ulaştıktan sonra polietilen bir kaba aktarıl原因 olarak sıcaklığı 5-10°C arasında tutulan soğutucuda muhafaza edilmiştir.

Çizelge 3.4. SBF hazırlanmasında gerekli reaktifler ve miktarları

<i>Sıra</i>	<i>Raktif</i>	<i>Miktar</i>
1	NaCl	7,996 g
2	NaHCO ₃	0,350 g
3	KCl	0,224 g
4	K ₂ HPO ₄ . 3H ₂ O	0,228 g
5	MgCl. 6H ₂ O	0,305 g
6	1 kmol/m ³ HCl	40 cm ³
7	CaCl ₂	0,278 g
8	Na ₂ SO ₄	0,071 g
9	(C ₂ H ₂ OH) ₃ CNH ₂ (TRIS)	6,057 g
10	1 kmol/m ³ HCl	pH 7,40 değerine ulaşana kadar

3.7. Korozyon Deneyleri

Ti6Al4V ELI taban malzemesi, TiO₂ ve nanokompozit TiO₂:n-HA kaplamaların korozyon deneyleri SBF çözeltisi içerisinde, Şekil 3.7’de gösterilen Wenking PGS95 polarizasyon cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Polarizasyon ölçümleri Ag/AgCl (RE-referans elektrot), platin tel (CE-karşıt elektrot) ve deney numunesi (WE-çalışma elektrodu) kullanılarak üç elektrot tekniğine göre yapılmıştır. Numune açık devre potansiyeline erişinceye kadar yaklaşık 2 saat beklenmiştir. Numuneler -1/2 V potansiyel aralığı içinde 1 mVs⁻¹’lik tarama hızında potansiyodinamik polarizasyon ölçümlerine tabi tutulmuştur. Korozyon testleri esnasında gerçek vücut şartlarının sağlanabilmesi amacıyla, içerisinde SBF bulunan korozyon hücreleri, sıcaklığı 37°C’ye ayarlanan su banyosu içerisine yerleştirilmiştir. Kaplamaların korozyon dirençleri, potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri sonucu elde edilen E_{corr} ve I_{corr} değerleri karşılaştırılarak incelenmiştir.



Şekil 3.7. Korozyon ünitesi

3.8. In-vitro Deneyleri

Ti6Al4V ELI taban malzemesi, TiO_2 ve nanokompozit TiO_2 :n-HA kaplanan numuneler ayrı ayrı beherlere konan 100 ml'lik SBF sıvısı içerisinde, Şekil 3.8'de gösterilen 37°C sabit sıcaklığa ayarlanmış olan etüv fırınında 1, 7 ve 14 gün süre ile beklemeye tabi tutulmuştur. In-vitro deneyleri öncesi ve sonrasında tüm numunelerin ağırlıkları 0,0001 g hassasiyetli terazi ile tartılarak, ağırlıklarındaki değişimler kaydedilmiştir.



Şekil 3.8. Etüv fırını

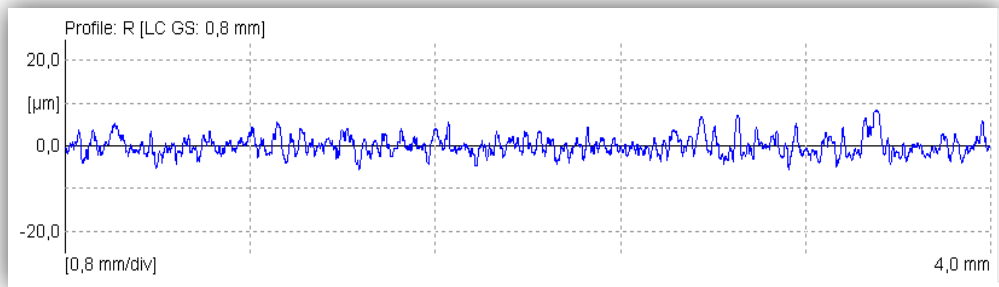
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Yüzey Pürüzlülüğü

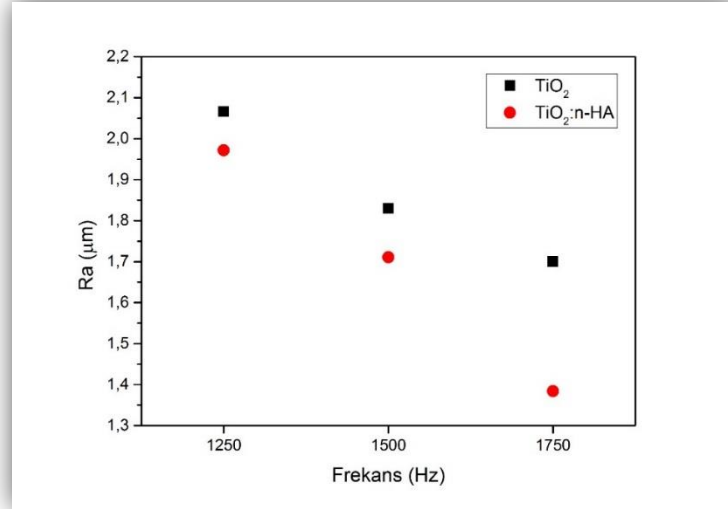
PEO yöntemiyle farklı frekans değerlerinde büyütülen TiO_2 ve nanokompozit TiO_2 :n-HA kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri (R_a) Çizelge 4.1’de, örnek yüzey profili Şekil 4.1’de, frekansa bağlı olarak pürüzlülük değerlerindeki değişim ise Şekil 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Yüzey pürüzlülük değerleri

TiO_2		TiO_2 :n-HA	
Numune	R_a (μm)	Numune	R_a (μm)
A	2,066	X	1,972
B	1,830	Y	1,711
C	1,700	Z	1,384



Şekil 4.1. Örnek yüzey pürüzlülük profili



Şekil 4.2. Uygulanan farklı frekans değerlerine göre pürüzlülük grafikleri

Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi Ti6Al4V ELI taban malzemesi üzerine büyütülen TiO₂ kaplamaları arasında en yüksek pürüzlülük değeri Numune A (2,066 μm), en düşük pürüzlülük değeri ise Numune C (1,700 μm) için elde edildi. Uygulanan PEO prosesi sonrası pürüzlülük değerlerindeki değişim, frekansın farklı seviyelerde seçilmesiyle ilişkilendirildi (Wu *et al.* 2010; Yang and Wu 2010). Artan frekansla birlikte pürüzlülük değerlerinin azaldığı tespit edildi.

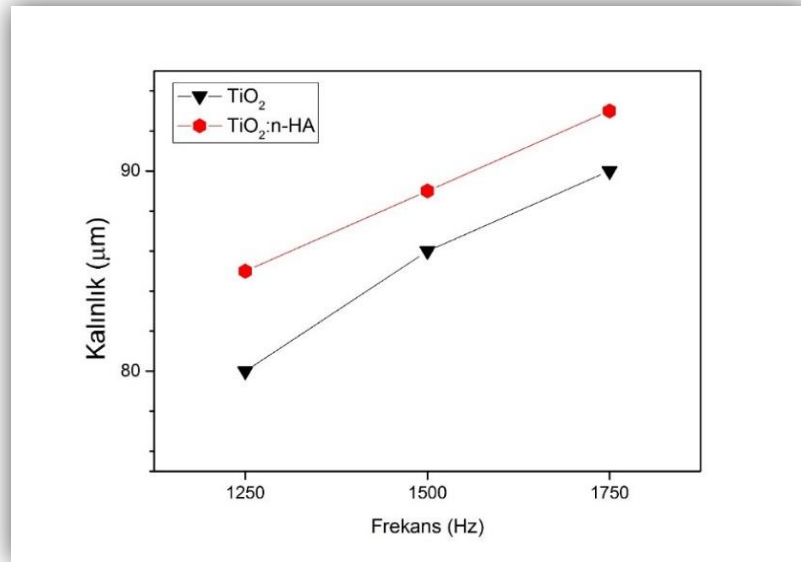
Nanokompozit TiO₂:n-HA kaplamalar arasında en yüksek pürüzlülük değeri Numune X (1,972 μm); en düşük pürüzlülük değeri ise Numune Z (1,384 μm) için elde edildi. Uygulanan yüksek frekansla birlikte Numune Z’nin yüzeyinde diğer kaplamalara nispeten daha fazla nanopartikül biriktirilerek gözeneklerin dolması sağlandı. Bu durum homojen bir dağılım elde edilmesine ve pürüzlülük değerinin azalmasına neden olmuştur. Elde edilen sonuçlar literatürdeki bilgilerle paralellik göstermektedir (Aliofkhazraei *et al.* 2010; Aliofkhazraei and Rouhagdam 2011; Aliofkhazraei and Rouhagdam 2012).

4.2. Kaplama Kalınlığı

PEO yöntemiyle farklı frekans değerlerinde büyütülen TiO_2 ve nanokompozit TiO_2 :n-HA kaplamaların kalınlık değerleri Çizelge 4.2’de, frekansa bağlı olarak kalınlık değerlerindeki değişim ise Şekil 4.3’te verilmiştir.

Çizelge 4.2. Kaplama kalınlık değerleri

TiO_2		TiO_2 :n-HA	
Numune	Kalınlık (μm)	Numune	Kalınlık (μm)
A	80	X	85
B	86	Y	89
C	90	Z	93



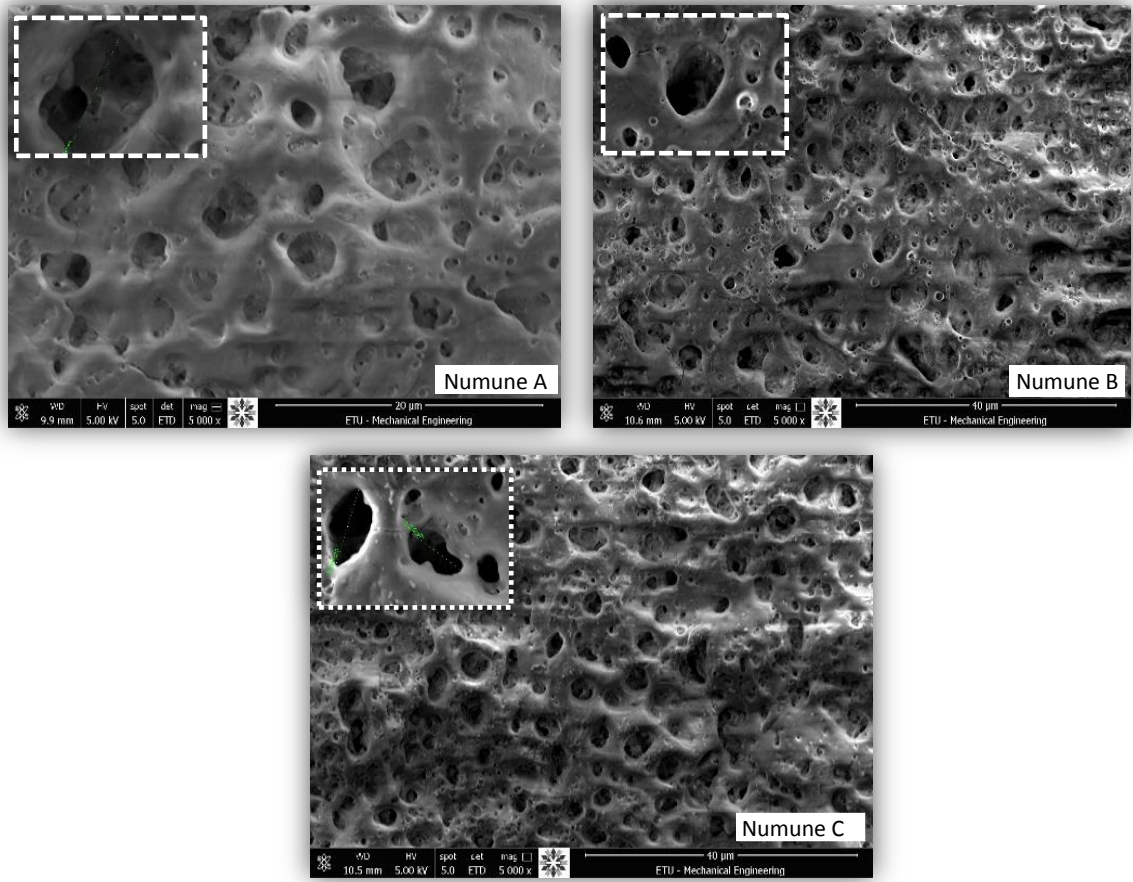
Şekil 4.3. Uygulanan farklı frekans değerlerine göre kalınlık grafikleri

Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi Ti6Al4V ELI taban malzemesi üzerine büyütülen TiO_2 ve nanokompozit TiO_2 :n-HA kaplamaları arasında en yüksek kalınlık değerleri Numune C

(90 μm) ve Numune Z (93 μm) için elde edilmiştir. Kalınlık değerlerindeki artış frekansın farklı seviyelerde seçilmesiyle ilişkilendirilmiştir. PEO yöntemi kullanılarak büyütülen kaplamaların kalınlığı ve büyüme oranı frekansın artışı ile doğru orantılıdır ve yapılan çalışmalarla paralellik göstermektedir (Yang and Wu 2010; Dehnavi 2014).

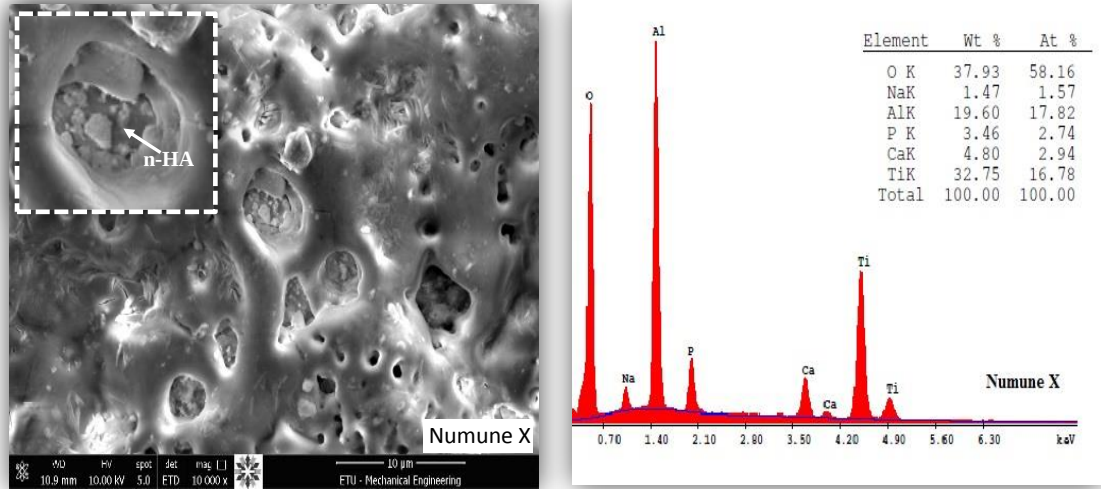
4.3. SEM-EDS Analizi

Ti6Al4V ELI alaşımları üzerine PEO yöntemi kullanılarak büyütülen TiO_2 kaplamaların yüzey morfolojileri Şekil 4.4'te verilmiştir. Kaplamaların SEM görüntüleri incelendiğinde yüzeye temas halinde bulunan elektrolitin soğuma etkisinden dolayı hızlı bir şekilde katılaşan ergimiş titanyum oksit oluşumunu gösteren, farklı boyutta ve çok sayıda dairesel geometrilik mikro gözenek yapıları gözlemlendi. Şekil 4.4'te gösterilen TiO_2 kaplamaların yüzeyinde dağılmış halde bulunan gözeneklerin koyu dairesel yapıda ve birbirine bağlantılı olarak şekillenen volkan tepelerine benzer görünümde olduğu tespit edildi. PEO işleminin karakteristik bir özelliği olan yüzeydeki gözenekli yapılar, prosesin doğasından kaynaklanan plazma deşarj olayı ile ilişkilendirildi (Yerokhin *et al.* 1999). Farklı frekans seviyeleri uygulanarak büyütülen kaplamaların yüzey morfolojileri karşılaştırıldığında yüksek frekansta (1750 Hz) büyütülen Numune C'nin düşük frekanslı (1250 Hz) Numune A'ya göre daha küçük gözenek çapına sahip olduğu ve buna bağlı olarak yüzeyinde oluşan gözenek sayısının arttığı belirlendi. Numune A için gözenek çapı yaklaşık 4.855 μm olarak ölçülürken, Numune C için bu değer 2.204 μm 'ye düştüğü gözlemlendi. Kaplama yüzeyinde meydana gelen gözeneklerin çapı ve yoğunluğu, seçilen proses parametreleri (potansiyel, frekans, akım yoğunluğu ve elektrolit konsantrasyonu) ile, gözenek dağılımlarının homojenliği ise deşarj kanalları içerisinde ergiyen malzeme dağılımı ile ilişkilendirildi (Chiesa *et al.* 2003; Matykina *et al.* 2007; Bayati *et al.* 2010 b; Dzhurinskiy *et al.* 2014).

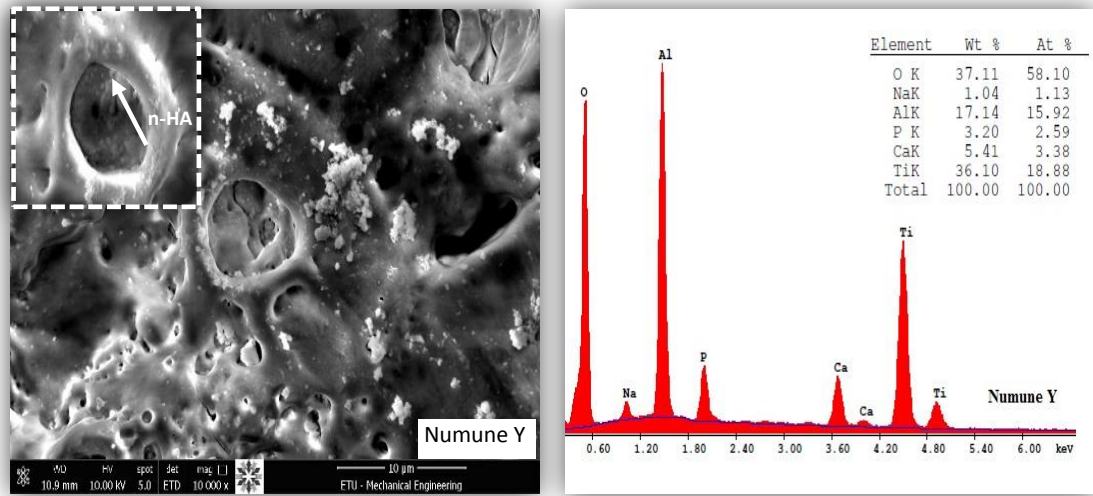


Şekil 4.4. PEO yöntemi ile büyütülen TiO₂ kaplamaların yüzey morfolojileri

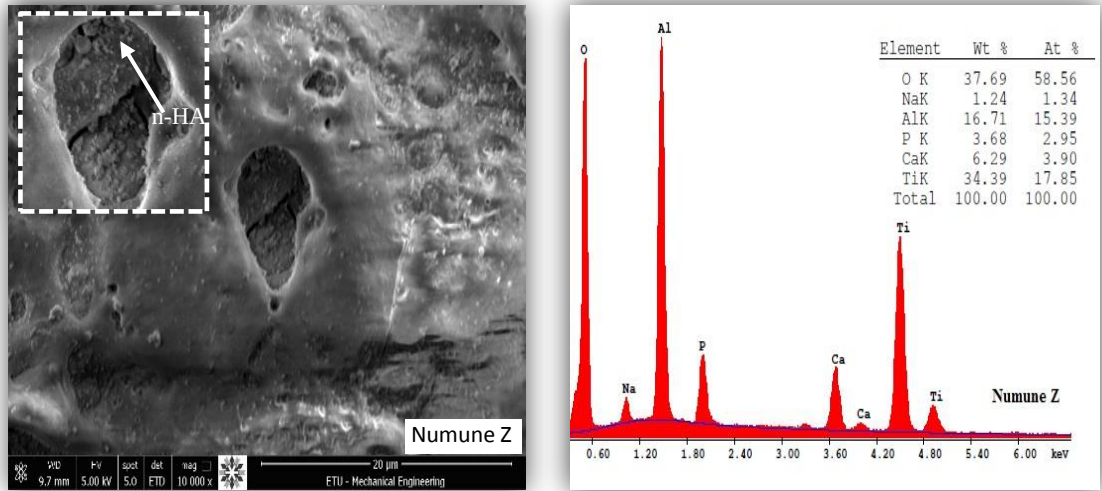
PEO işlemiyle yüzeyinde nanokompozit TiO₂:n-HA kaplamalar büyütülen Ti6Al4V ELI alaşımlarının SEM görüntüleri ve elementel analiz sonuçları Şekil 4.5, 4.6 ve 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.5. PEO işlemiyle 1250 Hz frekansta büyütülen Numune X'in yüzey morfolojisi ve EDS grafiği



Şekil 4.6. PEO işlemiyle 1500 Hz frekansta büyütülen Numune Y'nin yüzey morfolojisi ve EDS grafiği

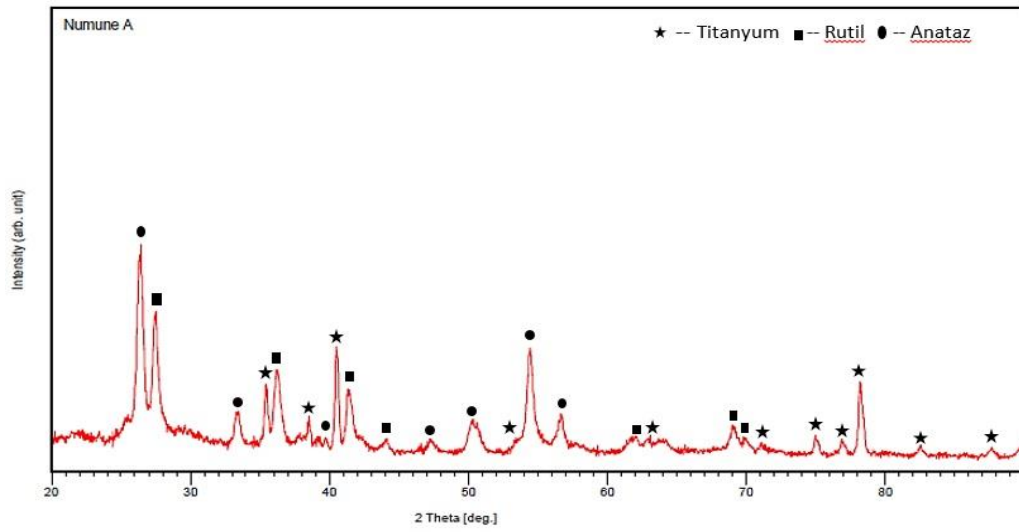


Şekil 4.7. PEO işlemiyle 1750 Hz frekansta büyütülen Numune Z'nin yüzey morfolojisi ve EDS grafiği

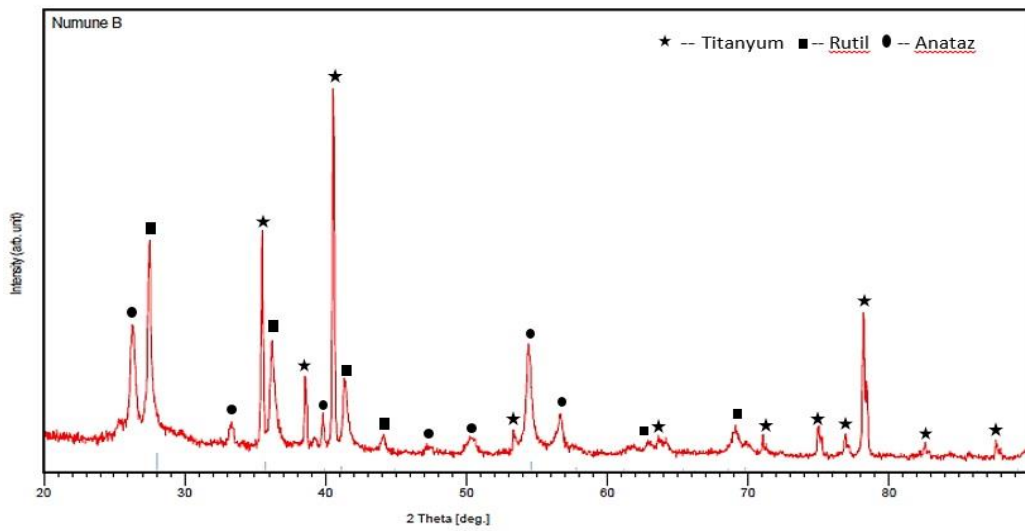
Nanokompozit TiO_2 :n-HA kaplamaların SEM görüntüleri incelendiğinde yüzeyde oluşan gözeneklerin HA nanopartikülleriyle dolduğu görüldü. Farklı frekans seviyeleri uygulanarak büyütülen kaplamaların yüzey morfolojileri ve elementel analiz sonuçları karşılaştırıldığında frekansın artışı ile birlikte Numune Z yüzeyinde daha fazla miktarda HA nanopartikülünün toplandığı ve gözenekleri doldurarak homojen bir dağılım sergilediği tespit edildi. Numune Z'nin yüzeyinde biriktirilen nanopatikül miktarının EDS grafiğinden de görüldüğü gibi (Şekil 4.7) Numune X'e göre daha fazla olduğu gözlemlendi. Kantitatif sonuçlara göre sırasıyla Ca ve P elementlerinin yüzde ağırlık miktarı düşük frekansta (1250 Hz) büyütülen Numune X için 4.80, 3.46 iken yüksek frekansta (1750 Hz) büyütülen Numune Z için 6,29, 3,68 olarak belirlendi. Biriktirilen nanopartikül miktarındaki artış numunelere uygulanan frekans seviyesindeki artış ile ilişkilendirildi. Bu durum literatürle paralellik arz etmektedir (Yang and Wu 2010). Numune Z'ye göre nispeten daha büyük gözenek çapına sahip olan Numune X'in gözenekleri içerisinde topaklaşan nanopartiküller, homojen olmayan pürüzlü bir yüzey elde edilmesine sebep olurken bu durum yüzey pürüzlülük değerleri ile de desteklendi.

4.4. XRD Analizi

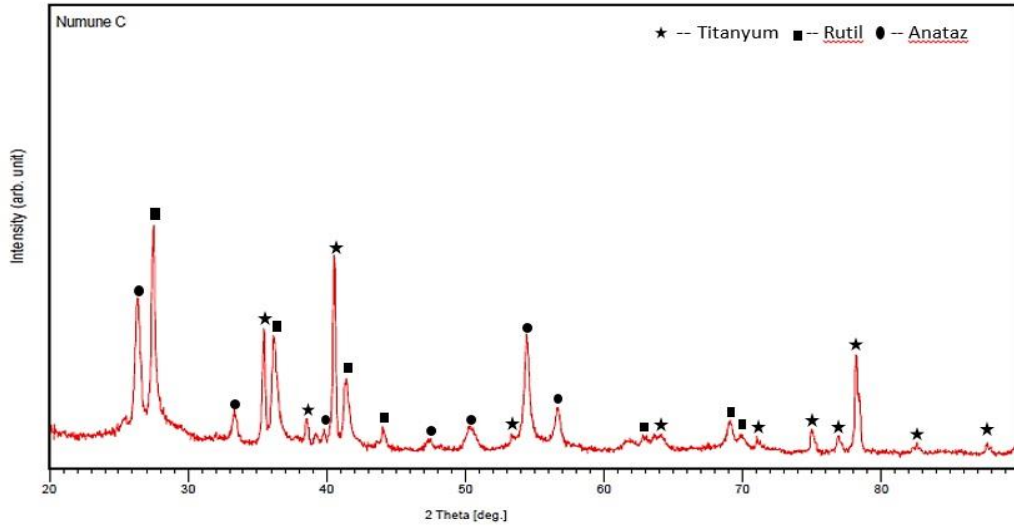
Farklı frekans değerlerinde PEO yöntemiyle Ti6Al4V ELI alaşımları üzerine büyütülen TiO₂ kaplamaların kristalografik özellikleri Şekil 4.8, 4.9 ve 4.10'da verilen XRD spektrumları ile belirlendi.



Şekil 4.8. 1250 Hz frekansta büyütülen TiO₂ kaplamasının XRD spektrumu



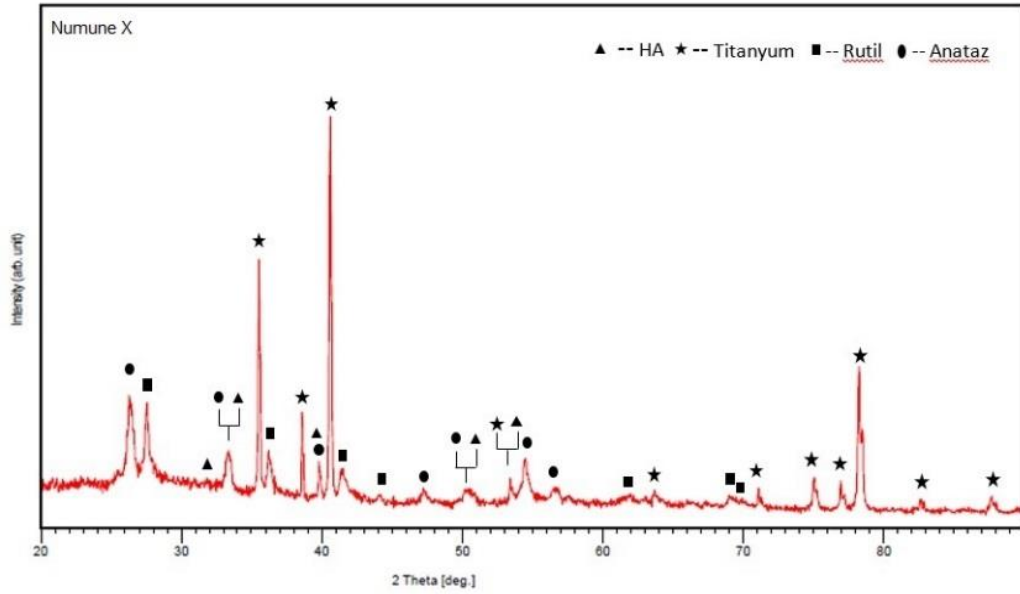
Şekil 4.9. 1500 Hz frekansta büyütülen TiO₂ kaplamasının XRD spektrumu



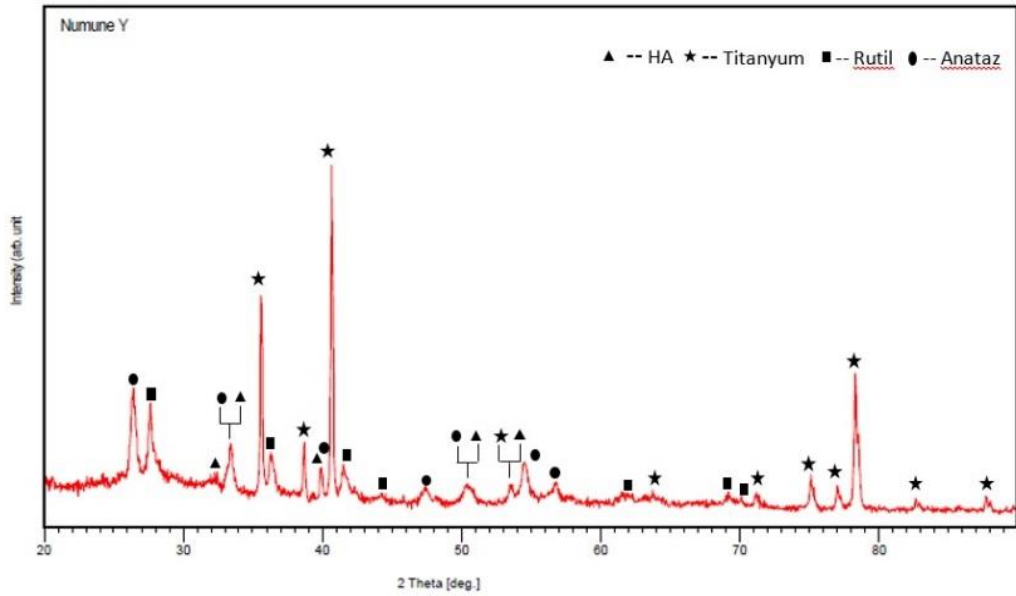
Şekil 4.10. 1750 Hz frekansta büyütülen TiO_2 kaplamasının XRD spektrumu

Bipolar modda, sabit pozitif ve negatif voltaj değerlerinde büyütülen kaplamaların yüzeyinde TiO_2 'yi karakterize eden farklı yoğunluklarda rutil ve anataz fazları ile birlikte taban malzemeden gelen titanyum piklerine rastlandı (Şekil 4.8, 4.9, 4.10). Rutil ve anataz fazlarının yoğunluklarındaki farklılıklar seçilen frekans seviyelerindeki değişimle ilişkilendirildi (Yerokhin *et al.* 2000; Xue *et al.* 2000; Diebold 2002). Rutil fazını en iyi karakterize eden pikin $2\theta = 27^\circ$, anataz fazını en iyi karakterize eden pikin ise $2\theta = 25^\circ$ aralığında yansıdığı belirlendi. 1750 Hz frekansta büyütülen Numune C'nin, 1250 Hz frekansta büyütülen Numune A'ya göre $2\theta = 27^\circ$ 'de oluşan rutil fazının daha yüksek yoğunlukta olduğu tespit edildi. Anataza göre daha kararlı yapıda olan rutil fazının oluşumu, PEO işlemi sırasında yüksek frekansla birlikte deşarj kanalları içerisindeki sıcaklığın çok yüksek seviyelere çıkmasıyla açıklanabilir (Yerokhin *et al.* 1999).

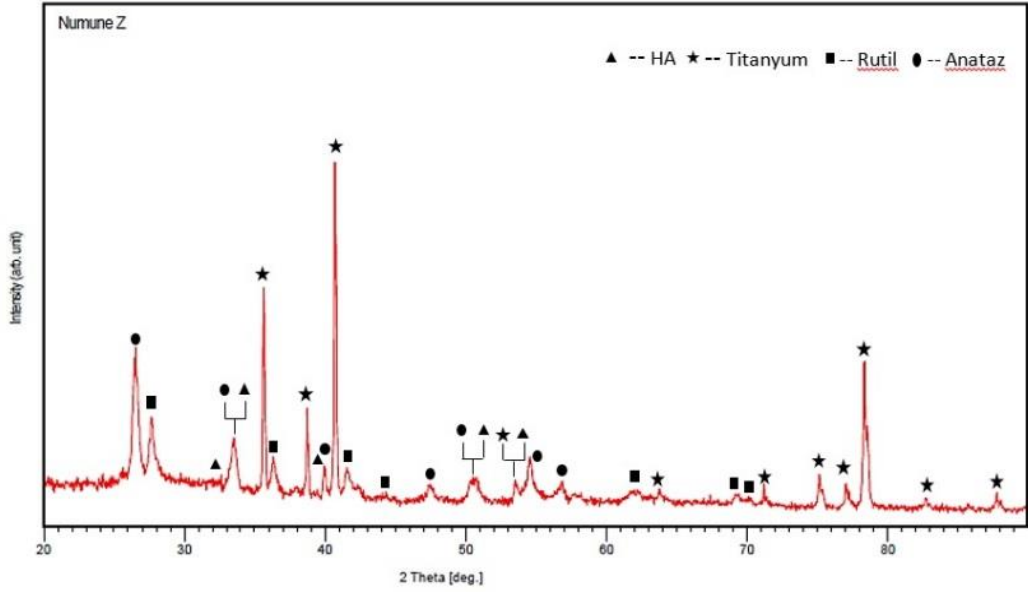
Farklı frekans seviyelerinde büyütülen nanokompozit TiO_2 :n-HA kaplamalarının XRD spektrumları Şekil 4.11, 4.12, ve 4.13'te, multi-plot spektrumları ise Şekil 4.14'te verilmiştir.



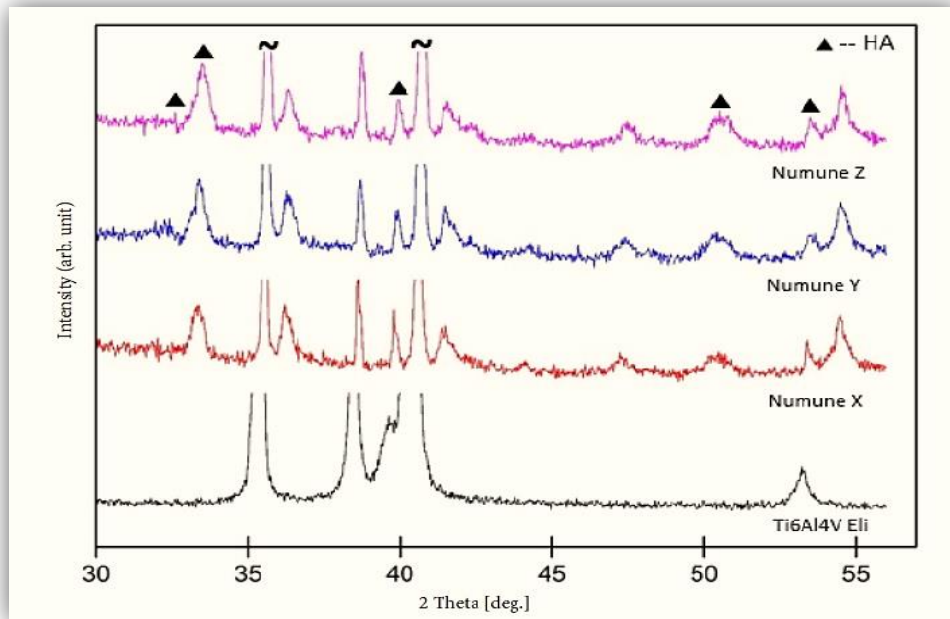
Şekil 4.11. 1250 Hz frekansta büyütülen nanokompozit TiO_2 :n-HA kaplamasının XRD spektrumu



Şekil 4.12. 1500 Hz frekansta büyütülen nanokompozit TiO_2 :n-HA kaplamasının XRD spektrumu



Şekil 4.13. 1750 Hz frekansta büyütülen nanokompozit TiO_2 :n-HA kaplamasının XRD spektrumu



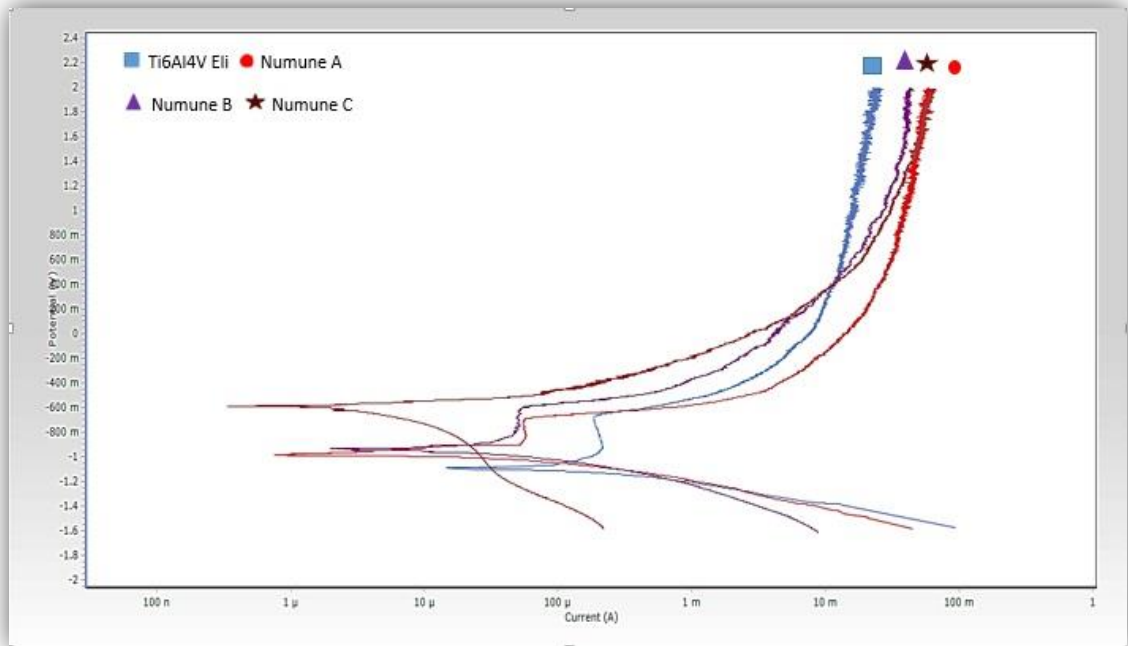
Şekil 4.14. Nanokompozit TiO_2 :n-HA kaplamaların multi-plot spektrumu

Kristalografik özellikleri Şekil 4.11, 4.12 ve 4.13'te, multi-plot spektrumu ise Şekil 4.10'da gösterilen nanokompozit TiO_2 :n-HA kaplamalara ait XRD grafikleri incelendiğinde tüm numunelerde TiO_2 kaplamalarla benzer şekilde farklı yoğunluklarda

rutil ve anataz fazları ile birlikte taban malzemeden gelen titanyum piklerine rastlandı (Şekil 4.11, 4.12, 4.13). Ayrıca anataz fazıyla çakışmış halde bulunan ve HA kristalini en iyi karakterize eden pikin $2\theta = 33^\circ$ 'de yansıdığı belirlendi. HA kristallerine ait pik yoğunluklarını daha iyi tespit edebilmek amacıyla $2\theta = 30^\circ$ - 55° aralığında seçilen ve Şekil 4.14'te gösterilen nanokompozit kaplamalara ait multi-plot spektrumu incelendiğinde $2\theta = 33^\circ$ ve $2\theta = 45^\circ$ - 55° aralığında Numune Z için gözlemlenen HA nanopartikül yansıma yoğunluğunun Numune X'e göre daha fazla olduğu gözlemlendi. Yansıma yoğunluklarındaki artış, yüksek frekans değerlerinde gözenekler içerisine daha fazla HA nanopartikülünün gömülmüş olmasıyla açıklanabilir (Yang and Wu 2010). Bu durum Şekil 4.5, 4.6, ve 4.7'de verilen SEM görüntüleriyle de desteklenmektedir.

4.5. Korozyon Deneyleri

Ti6Al4V ELI taban malzemesi ve PEO yöntemiyle büyütülen TiO_2 ve nanokompozit TiO_2 :n-HA kaplamaların SBF sıvısı içerisinde gerçekleştirilen korozyon deneylerine ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da, korozyon potansiyelleri (E_{corr}) ve korozyon akım yoğunlukları (I_{corr}) ise Çizelge 4.3'te verilmiştir. Şekil 4.15'te görüldüğü gibi, Ti6Al4V ELI taban malzemesi yaklaşık -1 V'tan sonra yüzeyindeki doğal oksit tabakası nedeniyle pasifleşme etkisi göstermiş ve potansiyeldeki artış ile birlikte korozyon hızının arttığı tespit edilmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri ve korozyon akım yoğunlukları değerlendirildiğinde PEO işlemi sonrası yüzeyinde çeşitli frekanslarda oksit tabakası büyütülen Ti6Al4V ELI alaşımının korozyon direncinin iyileştiği açıkça görülmektedir.

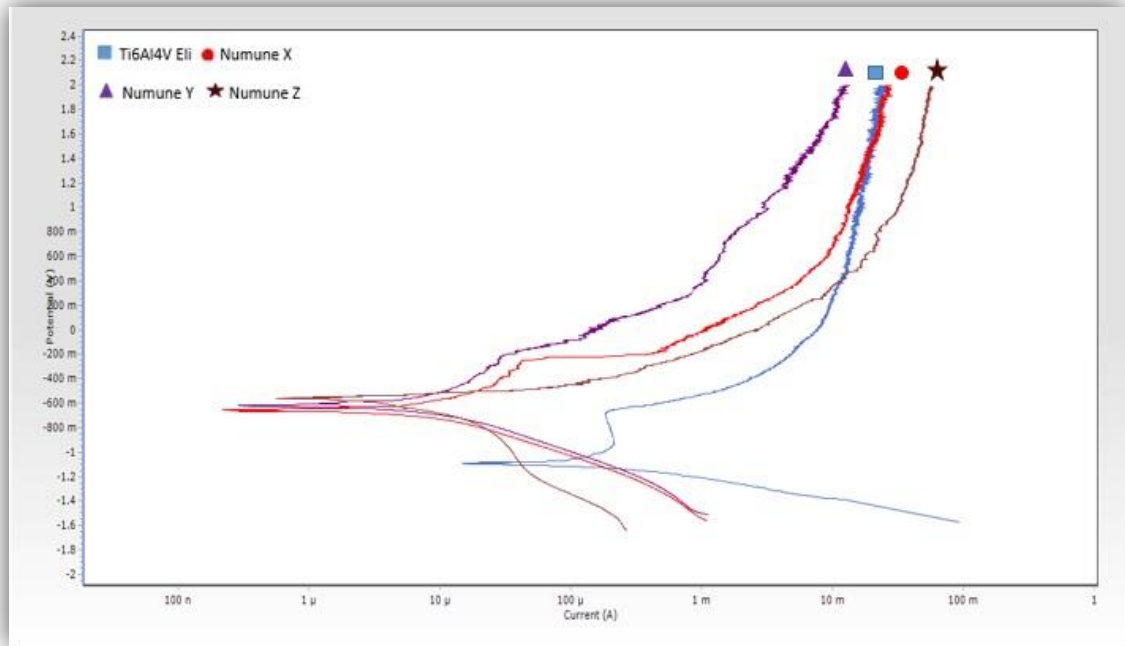


Şekil 4.15. Ti6Al4V ELI taban malzemesi ve TiO₂ kaplamaların potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

PEO işlemi sonrası yüzeyde oluşan gözenekli yapılar ve kaplamanın kalınlığı malzemenin korozyon direncine doğrudan etki etmektedir. Kaplamanın gözenek çapının büyük olması elektrolitin, gözeneklerin iç kısımlarına doğru daha hızlı ilerlemesine ve buna bağlı olarak kaplamanın daha çabuk korozyona uğramasına sebep olmaktadır (Baszkiewicz *et al.* 2005; Bayati *et al.* 2010 b; Mohammed 2014). PEO işleminde bilindiği üzere gözenek çapı ile voltaj değeri ters orantılıdır (Li *et al.* 2013). Bu çalışmada, korozyon direncinin iyileştirilmesi amacıyla proses süresince numunelere 500 V'luk yüksek bir potansiyel uygulanarak küçük çaplı gözeneklere sahip kaplamalar büyütülmüştür. Ayrıca, Şekil 4.15'te gösterildiği gibi PEO işlemi ile yüzeyinde TiO₂ tabakası büyütülen numunelerde frekanstaki artışla birlikte korozyon dirençleri de değişmiştir. Numune A ve Numune B, taban malzemeye göre daha kısa süreli pasifleşme eğilimi gösterirken Numune C'de pasifleşme gözlenmemiştir. Yüksek frekans değerinde büyütülen kaplamanın (Numune C) kalınlığındaki artış korozyon direncinin de artmasına neden olmuştur.

Çizelge 4.3. PEO yöntemi ile büyütülen kaplamaların korozyon potansiyelleri (E_{corr}) ve korozyon akım yoğunlukları (I_{corr})

<i>Numune Adı</i>	<i>E_{corr} (mV)</i>	<i>I_{corr} (μA)</i>
Ti6Al4V ELI	-1094	327
Numune A	-987	98
Numune B	-939	93
Numune C	-598	40
Numune X	-620	24
Numune Y	-604	11
Numune Z	-559	5



Şekil 4.16. Ti6Al4V ELI taban malzemesi ve nanokompozit $TiO_2:n$ -HA kaplamaların potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

PEO yöntemiyle büyütülen kaplamaların korozyon direnci yüzey morfolojileriyle yakından ilişkilidir (Blawert *et al.* 2005; Chetty 2011). SEM, EDS ve XRD

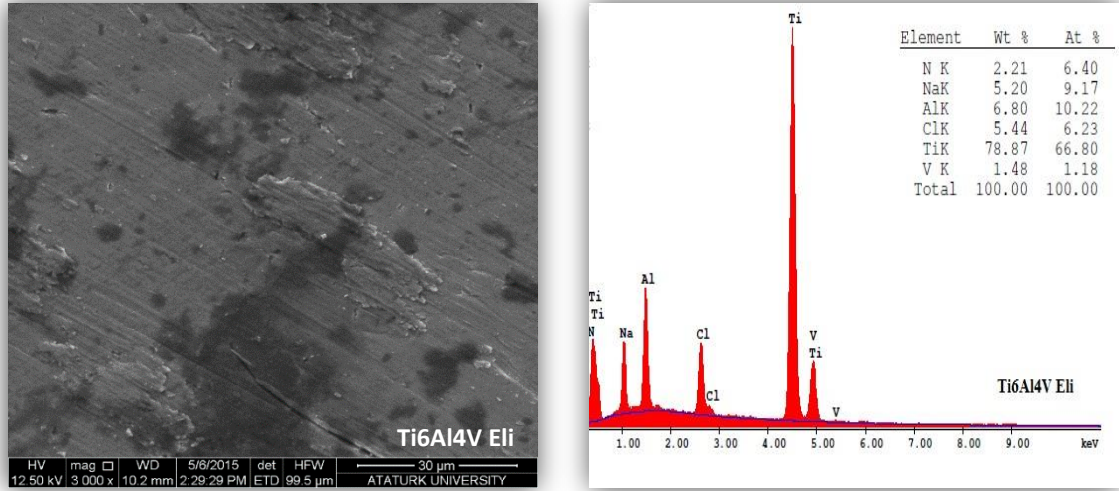
analizlerinden elde edilen sonuçlara göre 1750 Hz frekans değeri uygulanarak yüzeyinde HA nanopartikülleri biriktirilen Numune Z, daha homojen ve kararlı bir yapıya sahiptir. Şekil 4.16'da görüldüğü gibi nanokompozit TiO_2 :n-HA kaplamalar arasında en yüksek korozyon direnci yüzeyinde HA nanopartiküllerinin homojen bir şekilde dağıldığı Numune Z'de gözlenmiştir.

4.6. İn-Vitro Testleri

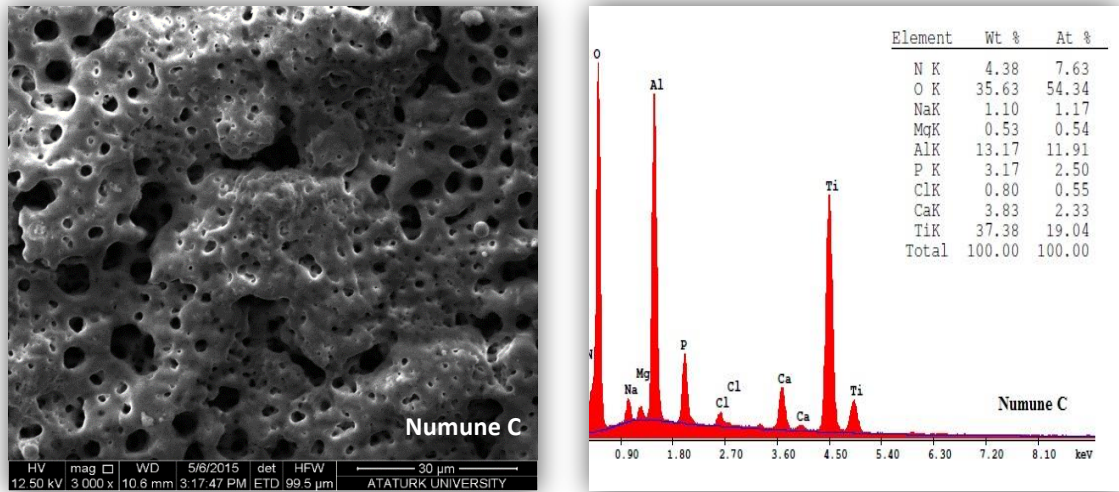
37°C'lik etüv fırın içerisinde yapay vücut sıvısında (SBF) 1, 7 ve 14 günlük in-vitro testlerine tabi tutulan Ti6Al4V ELI, TiO_2 ve nanokompozit TiO_2 :n-HA kaplamaların biyoaktif özellikleri, zamana bağlı olarak ağırlıklarındaki değişimler dikkate alınarak değerlendirilmiştir. 1 günlük in-vitro testlerinin ardından numunelerin ağırlıklarındaki değişim Çizelge 4.4'te, elde edilen en yüksek değişim miktarına ait Numune C ve Numune Z'nin SEM görüntüleri ve elementel analizleri ise Şekil 4.17, 4.18, ve 4.19'da verilmiştir.

Çizelge 4.4. SBF sıvısı içerisinde 1 gün bekletilen numunelerin ağırlıklarındaki değişim

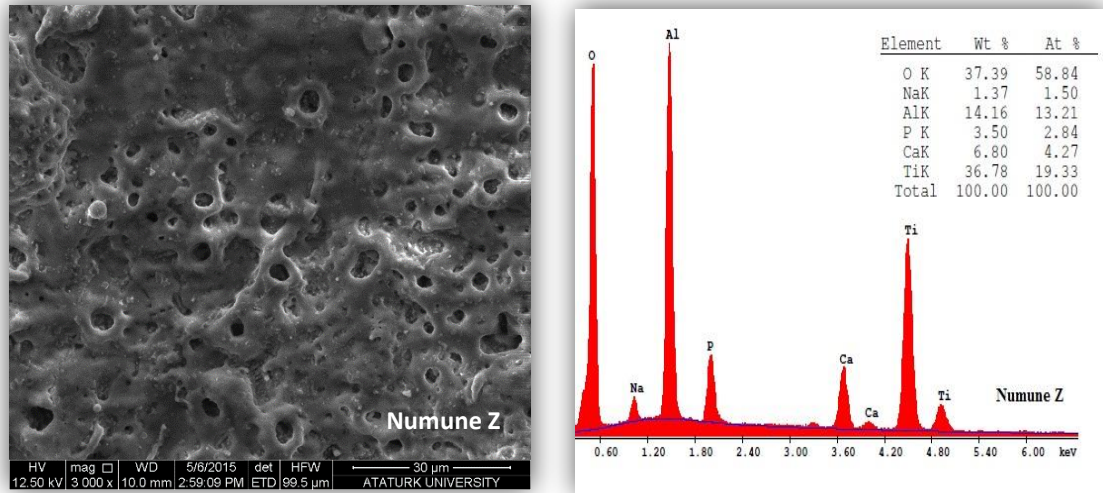
<i>Numune Adı</i>	<i>Ağırlık (g)</i>		
	<i>Başlangıç</i>	<i>1 gün bekletme</i>	<i>Değişim miktarı</i>
İşlemsiz Ti6Al4V ELI	2.1173	2.1173	0
Numune A	2.1155	2.1157	0.0002
Numune B	2.1153	2.1156	0.0003
Numune C	2.1311	2.1317	0.0006
Numune X	2.1136	2.1168	0.0032
Numune Y	2.1238	2.1277	0.0039
Numune Z	2.1267	2.1311	0.0044



Şekil 4.17. SBF sıvısı içerisinde 1 gün bekletilen Ti6Al4V ELI alaşımının yüzey morfolojisi ve EDS grafiği



Şekil 4.18. SBF sıvısı içerisinde 1 gün bekletilen Numune C'nin yüzey morfolojisi ve EDS grafiği



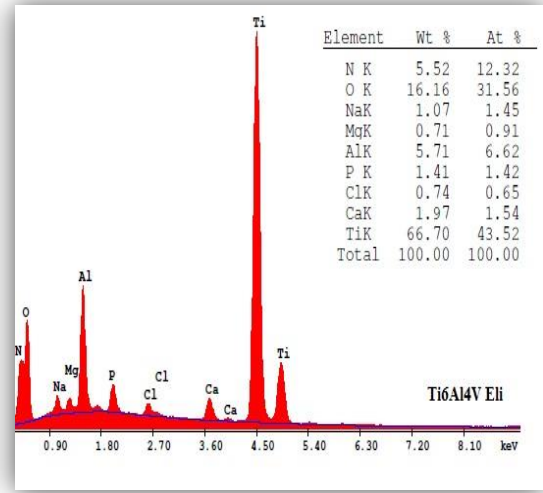
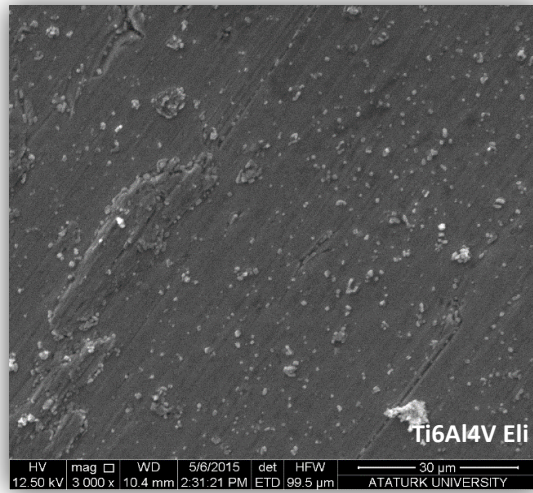
Şekil 4.19. SBF sıvısı içerisinde 1 gün bekletilen Numune Z'nin yüzey morfolojisi ve EDS grafiği

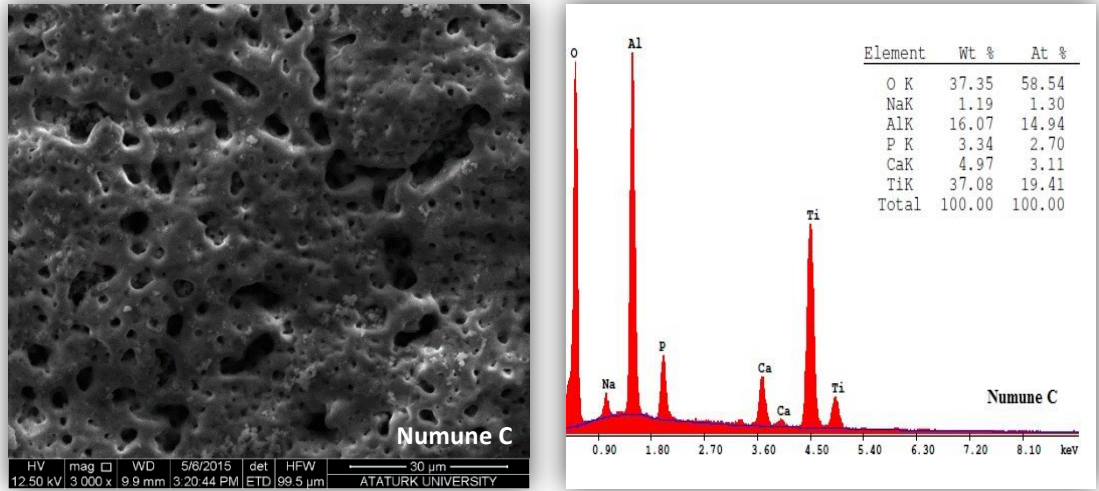
Çizelge 4.4'te görüldüğü gibi işlemsiz taban malzemenin SBF sıvısı içerisinde 1 gün bekletilmesi sonucu ağırlığında herhangi bir değişim gözlenmemiştir. SBF sıvısı içerisinde az miktarda dahi olsa aktif hale geçen TiO_2 kaplanmış numuneler arasında ağırlık değişimindeki en yüksek değer 1750 Hz'de büyütülen Numune C'de gözlemlendi. Nanokompozit TiO_2 :n-HA kaplamalar içerisinde 0,0044 gramlık en fazla ağırlık değişimi 1750 Hz'de büyütülen Numune Z için elde edildi. Bu durum EDS analiz sonuçlarından da görüldüğü gibi, HA partiküllerinin içerisinde bulunan Ca ve P elementlerinin biyoaktiviteyi hızlandırmasıyla açıklanabilir.

SBF sıvısı içerisinde 7 gün bekletilen numunelerin ağırlıklarındaki değişim Çizelge 4.5'te, elde edilen en yüksek değişim miktarına ait Numune C ve Numune Z'nin SEM görüntüleri ve elementel analizleri ise Şekil 4.20, 4.21, ve 4.22'de verilmiştir.

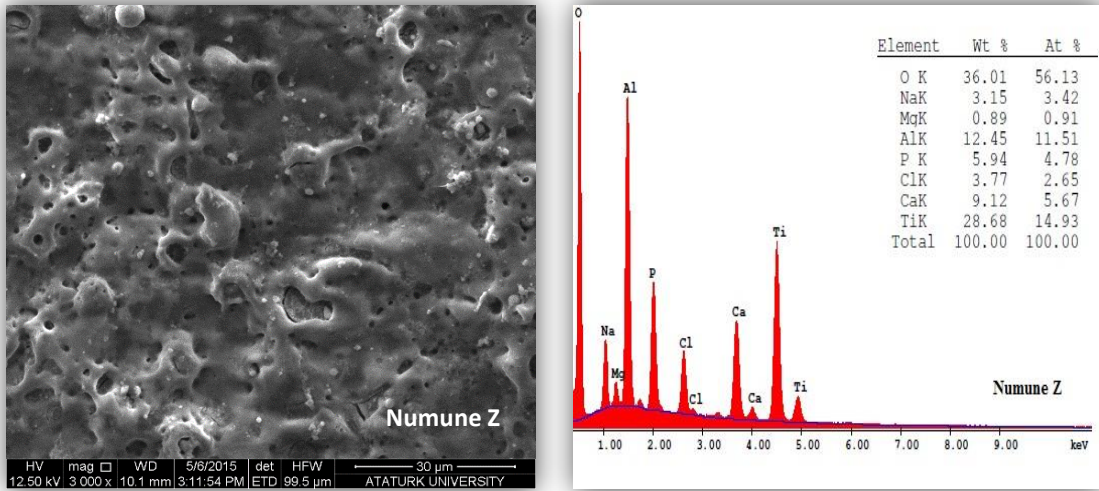
Çizelge 4.5. SBF sıvısı içerisinde 7 gün bekletilen numunelerin ağırlıklarındaki değişim

<i>Numune Adı</i>	<i>Ağırlık (g)</i>		
	<i>Başlangıç</i>	<i>7 gün bekletme</i>	<i>Değişim miktarı</i>
İşlemsiz Ti6Al4V ELI	2.1055	2.1058	0.0003
Numune A	2.1094	2.1119	0.0025
Numune B	2.1455	2.1484	0.0029
Numune C	2.1047	2.1081	0.0034
Numune X	2.1247	2.1332	0.0085
Numune Y	2.1249	2.2219	0.0097
Numune Z	2.1067	2.1176	0.0109

**Şekil 4.20.** SBF sıvısı içerisinde 7 gün bekletilen Ti6Al4V ELI alaşımının yüzey morfolojisi ve EDS grafiği



Şekil 4.21. SBF sıvısı içerisinde 7 gün bekletilen Numune C'nin yüzey morfolojisi ve EDS grafiği



Şekil 4.22. SBF sıvısı içerisinde 7 gün bekletilen Numune Z'nin yüzey morfolojisi ve EDS grafiği

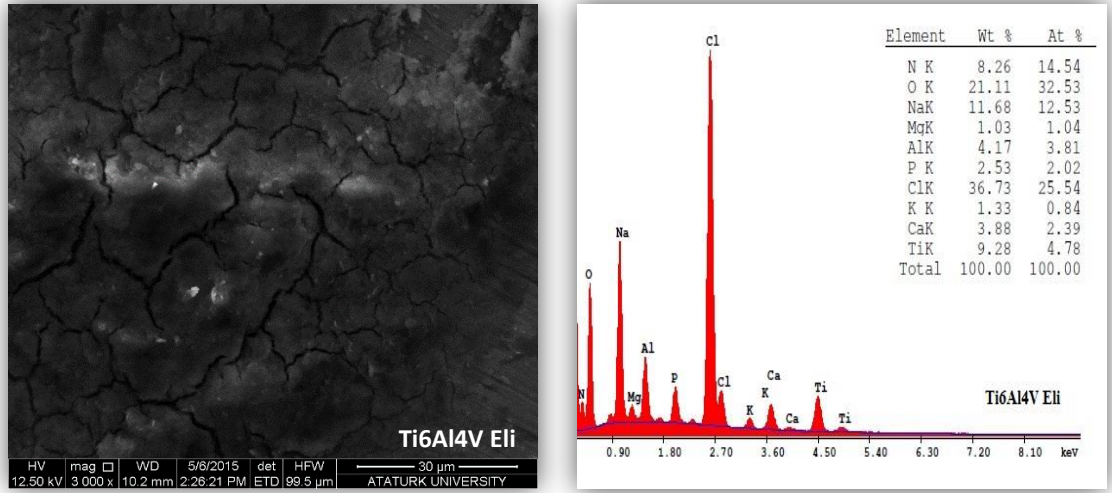
Bir günlük bekletme süresine sonunda ağırlığında herhangi bir değişim gözlenmeyen Ti6Al4V ELI taban malzemesi için Çizelge 4.5'te görüldüğü gibi 7 günlük bekletme süresi sonunda 0,0003 gramlık kısmi bir ağırlık artışı gözlenmiştir. Benzer şekilde TiO₂ kaplamaların ağırlığında da 1 günlük bekletmeye nispeten artan bir ağırlık değişimi

tespit edilmiştir. Bu durum, artan bekletme süresi içinde numunelerin aktif hale geçmesiyle açıklanabilir. En fazla ağırlık değişimi ise 1750 Hz’de yüzeyinde büyütülen nanokompozit TiO₂:n-HA kaplama büyütülen Numune Z’de gözlenmiştir. Bir günlük bekletmeyle paralel şekilde bu durumda da numune yüzeyinde diğer kaplamalara nispeten daha fazla Ca ve P elementlerinin varlığı doku oluşumunu hızlandırmıştır (Şekil 4.22).

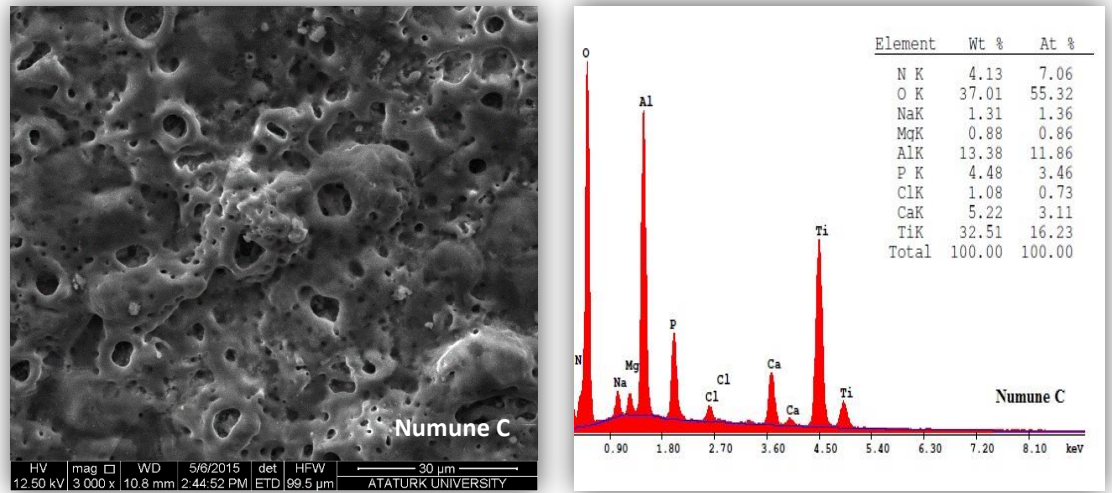
SBF sıvısı içerisinde 14 gün bekletilen numunelerin ağırlıklarındaki değişim Çizelge 4.6’da, elde edilen en yüksek değişim miktarına ait Numune C ve Numune Z’nin SEM görüntüleri ve elementel analizleri ise Şekil 4.23, 4.24, ve 4.25’te verilmiştir.

Çizelge 4.6. SBF sıvısı içerisinde 14 gün bekletilen numunelerin ağırlıklarındaki değişim

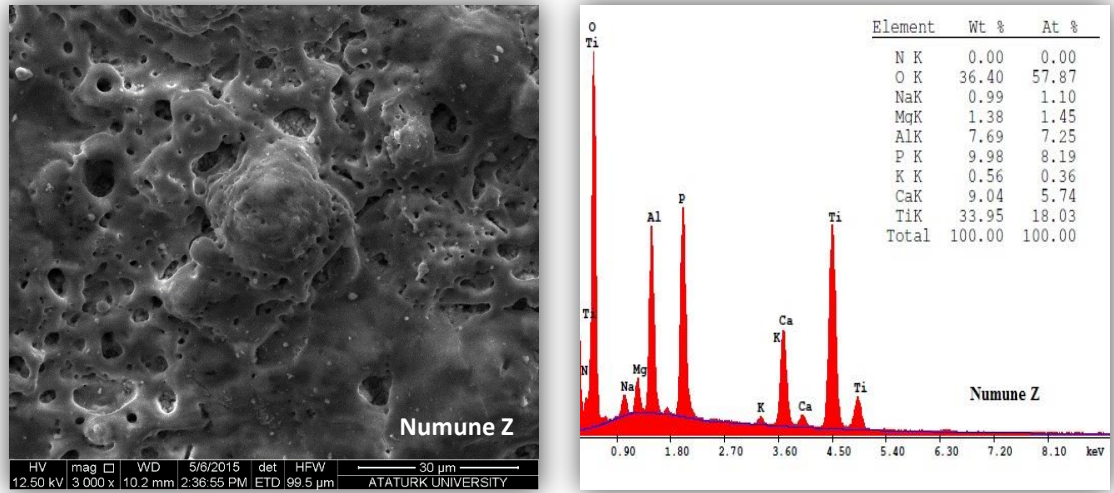
<i>Numune Adı</i>	<i>Ağırlık (g)</i>		
	<i>Başlangıç</i>	<i>14 gün bekletme</i>	<i>Değişim miktarı</i>
İşlemsiz Ti6Al4V ELI	2.1045	2.1053	0.0008
Numune A	2.1243	2.1302	0.0059
Numune B	2.1187	2.1255	0.0068
Numune C	2.1305	2.1381	0.0076
Numune X	2.1272	2.1506	0.0234
Numune Y	2.1300	2.1562	0.0262
Numune Z	1.9888	2.0184	0.0298



Şekil 4.23. SBF sıvısı içerisinde 14 gün bekletilen Ti6Al4V ELI alaşımının yüzey morfolojisi ve EDS grafiği



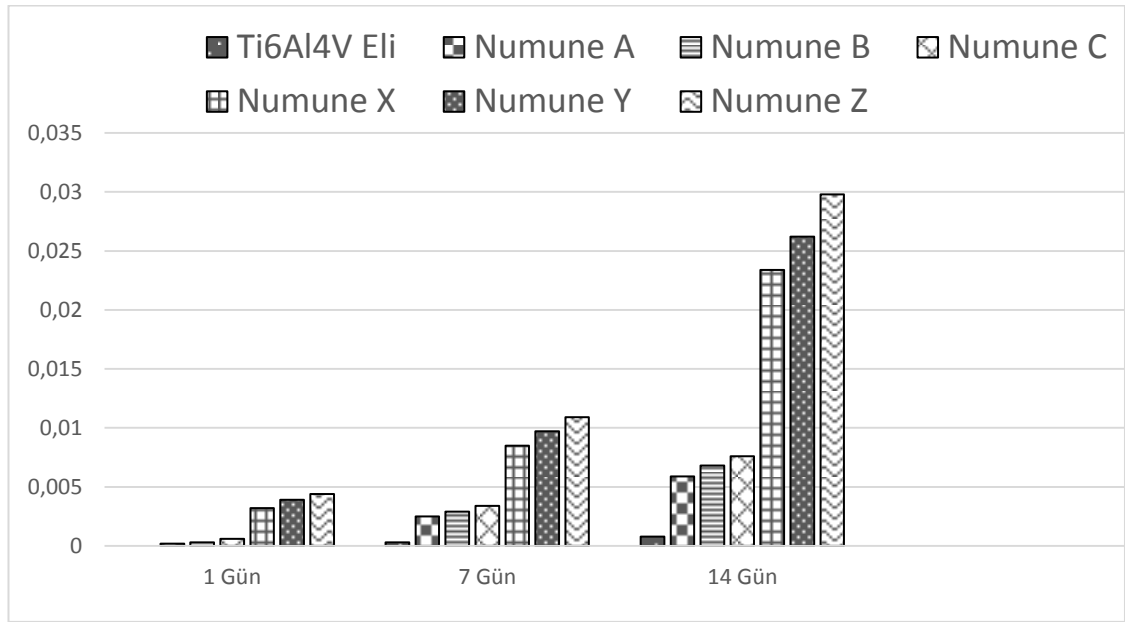
Şekil 4.24. SBF sıvısı içerisinde 14 gün bekletilen Numune C'nin yüzey morfolojisi ve EDS grafiği



Şekil 4.25. SBF sıvısı içerisinde 14 gün bekletilen Numune Z'nin yüzey morfolojisi ve EDS grafiği

Çizelge 4.6'da görüldüğü gibi bekleme süresindeki artış tüm numunelerin yüzeyinde doku oluşumunu hızlandırmıştır. Herhangi bir yüzey işlemi uygulanmayan taban malzeme ve TiO_2 kaplamalar için gözlemlenen değişimin 1 ve 7 günlük bekletmelere göre daha fazla olduğu tespit edilirken, yüzeyinde HA nanopartikülleri bulunan nanokompozit kaplamalar için doku oluşumundaki değişim gün sayısı ile orantılı olarak artmıştır.

İn-vitro deneylerine tabi tutulan tüm numuneler için ağırlık değişim grafiği Şekil 4.26'da verilmiştir. Grafikte de görüldüğü gibi yüzey işlemi uygulanmayan taban malzemenin aktiveleşebilmesi için çok uzun süreler ihtiyacı duyulmaktadır. Doku oluşumu için yüzeyinde TiO_2 kaplamalar büyütülen numunelerde beklenmesi gereken süre taban malzemeye göre azalırken, yüzeyinde biyoaktif özellikteki HA nanopartikülleri biriktirilen kaplamalar kemik ve implant arasında oluşturulması istenen bağ oluşumunu hızlandırmaktadır.



Şekil 4.26. İn-vitro sonrası numunelerin ağırlık değişim grafikleri

5. SONUÇLAR

Ti6Al4V ELI alaşımlarının biyouyumluluk, biyoaktiflik ve korozyon özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla yapılan çalışmalarda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- Ti6Al4V ELI taban malzemesi üzerine farklı frekans seviyelerinde büyütülen TiO₂ tabakasının, PEO işlemi esnasında oluşan mikro deşarjlardan dolayı mikro boyutta gözenekli ve pürüzlü bir yüzeye sahip olduğu gözlemlendi. En yüksek pürüzlülük değeri 1250 Hz’de büyütülen Numune A’da gözlenirken, en düşük pürüzlülük değeri ise 1750 Hz’de büyütülen Numune C için elde edildi.
- Ti6Al4V ELI taban malzemesi üzerine farklı frekans seviyeleriyle büyütülen nanokompozit TiO₂:n-HA kaplamalar için gerçekleştirilen pürüzlülük ölçümleri sonucu en yüksek pürüzlülük değeri TiO₂ tabakasıyla benzer şekilde 1250 Hz’lik frekansta büyütülen Numune X’te, en düşük pürüzlülük değeri ise 1750 Hz’de büyütülen Numune Z’de elde edildi.
- Frekanstaki artışla birlikte kaplamaların büyüme oranı ve buna bağlı olarak kalınlıklarının arttığı belirlendi. En yüksek kalınlık değeri TiO₂ tabakalar için 1750 Hz’de kaplanan Numune C’de, nanokompozit TiO₂:n-HA tabakalar için ise 1750 Hz’de büyütülen Numune Z’de elde edildi.
- TiO₂ kaplamaların yüzeyinde oluşan gözenek boyutlarının uygulanan frekansla ilişkili olduğu gözlemlendi. Frekanstaki artışla birlikte gözeneklerin boyutları azalırken en yüksek gözenek çapı 1250 Hz’de büyütülen Numune A için, en düşük gözenek çapı ise 1750 Hz’de büyütülen Numune C için ölçüldü.
- PEO işlemi esnasında yüzeyde oluşan gözenekler içerisine HA nanopartiküllerinin biriktirilmesiyle elde edilen nanokompozit TiO₂:n-HA tabakalar arasında yapılan EDS analizleri sonucu en yüksek Ca, P elementleri ihtiva eden kaplamanın 1750 Hz’de büyütülen Numune Z olduğu belirlendi.
- Yüksek frekansta büyütülen Numune Z yüzeyindeki gözenekler içerisinde biriktirilen nanopartikül miktarının diğerlerine nispeten daha fazla olduğu tespit edildi.

Bunun sonucu olarak yüksek frekansta büyütülen ve nanopartikül içeren kaplamaların daha iyi yüzey morfolojisine sahip olduğu belirlendi.

- Çeşitli frekanslarda yapılan Plazma Elektrolitik Oksidasyon işlemi sonrasında tüm numunelerin yüzeyinde TiO_2 'nin iki ana fazı olan rutil ve anataz gözlemlendi. En yüksek yoğunluktaki kararlı rutil fazı piklerine 1750 Hz'lik frekansta ulaşıldı. Bunun sebebi, yüksek frekanslarda kaplama yüzeyinde oluşan mikro deşarjların yüksek sıcaklık ve basınçlara ulaşmasıdır.
- SBF sıvısı içerisinde korozyon davranışı incelenen TiO_2 kaplamalar arasında en yüksek korozyon direnci Numune C'de, nanokompozit $TiO_2:n$ -HA kaplamalar arasında ise 1750 Hz'de büyütülen Numune Z'de gözlemlendi. Numune Z'nin Numune C'ye göre daha yüksek korozyon direnci sergilemesinin sebebi ise PEO işlemi esnasında kullanılan elektrolitin, içerisine HA nanopartikülleri biriktirilen gözeneklerden sızamaması olarak açıklandı.
- SBF sıvısı içerisinde gerçekleştirilen 1, 7, 14 günlük invitro testleri sonrası ağırlık miktarında en fazla değişim gözlenen numunenin, 1750 Hz'de büyütülen ve yüzeyinde oluşan Ca, P elementleri diğer kaplamalara nispeten daha fazla miktarda olan Numune Z olduğu belirlendi.

Sonuç olarak, bu çalışmada yapılan korozyon deneyleri ve in-vitro analizleri sonrası, PEO işlemi kullanılarak büyütülen nanokompozit $TiO_2:n$ -HA kaplamaların istenen homojenlik, adezyon kuvveti, biyouyumluluk, korozyon direnci ve biyoaktivite açısından üstünlük sağladığı ispat edilmiştir. Belirtilen üstünlüklerinden dolayı yüzeyinde TiO_2 ve HA nanopartikülleri barındıran kaplamaların büyütülmesinde kullanılan PEO işlemi, in-vivo testleri ile desteklenerek, başta dental implantlar olmak üzere ortopedik ve dental vidaların yüzey işlemlerinde kullanılabilecek bir proses olarak düşünülebilir.

KAYNAKLAR

- Abbasi, S., Golestani-Fard, F., Mirhosseini, S.M.M., Ziaee, A., Mehrjoo, M., 2013. Effect of electrolyte concentration on microstructure and properties of micro arc oxidized hydroxyapatite/titania nanostructured composite, *Materials Science and Engineering C*.
- Al Bosta, M.M.S., Ma, K., Chien, H., 2013. The effect of MAO processing time on surface properties and low temperature infrared emissivity of ceramic coating on aluminium 6061 alloy, *Infrared Phys. Technol.* 60; 323–334.
- Albrektsson, T., Johansson, C., 2001. Osteoinduction, osteoconduction and osseointegration, *European Spine Journal* October 2001, Volume 10, Issue 2 Supplement, pp S96-S101.
- Aliasghari, S., 2014. Plasma Electrolytic Oxidation of Titanium, A thesis submitted to The University of Manchester for the degree of Doctor of Philosophy in the Faculty of Engineering and Physical Sciences
- Aliofkhazraei, M., Rouhagdam, A.S., 2011. Wear and coating removal mechanism of alumina/titania nanocomposite layer fabricated by plasma electrolysis, *Surface & Coatings Technology* 205; 57-62.
- Aliofkhazraei, M., Rouhagdam, A.S., 2012. Fabrication of functionally gradient nanocomposite coatings by plasma electrolytic oxidation based on variable duty cycle, *Applied Surface Science* 258, 2093-2097.
- Aliofkhazraei, M., Rouhagdam, A.S., Shahrabi, T., 2010. Abrasive wear behaviour of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ nanocomposite coatings fabricated by plasma electrolytic oxidation, *Surface & Coatings Technology* 205; 41-46.
- Ankem, S., Seagle, S.R., 1984. Heat treatment of metastable beta titanium alloys, in Rosenberg H and Boyer RR, eds. *Beta Titanium Alloys in the 1980's*, AIME: New York, pp. 107–126.
- Antunes, R.A., Lopes de Oliveira, M.C., 2011. Corrosion fatigue of biomedical metallic alloys: Mechanisms and mitigation, *Acta Biomaterialia* 8 (2012) 937–962.
- Bannon, B.P., 1983. Mild, E.E. *Titanium Alloys for Biomaterial Application: An Overview*. Titanium Alloys in Surgical Implants; ASTM: Philadelphia, PA, USA, pp. 7–15.
- Baszkiewicz, J., Krupa, D., Mizera, J., Sobczak, J.W., Bilinski, A., 2005. Corrosion resistance of the surface layers formed on titanium by plasma electrolytic oxidation and hydrothermal treatment, *Vacuum*, 78, 143-147
- Bauer, S., Schmuki, P., Mark, K., Park, J., 2012. Engineering biocompatible implant surfaces, Part I: Materials and surfaces, *Progress in Materials Science* 58 (2013) 261–326.
- Bayati, M.R., Aminzare, M., Molaei, R., Sadrnezhad, S.K., 2010 a. Micro arc oxidation of nano-crystalline Ag-doped TiO_2 semiconductors, *Materials Letters* 65, 840–842.
- Bayati, M.R., Golestani-Fard, F., Moshfegh, A.Z., 2010 b. The effect of growth parameters on photo-catalytic performance of the MAO-synthesized TiO_2 nanoporous layers. *Materials Chemistry and Physics*, 120 (2–3), 582-589.

- Billotte, W.G., 2000. Ceramic Biomaterials. The Biomedical Engineering Handbook: Second Edition, CRC Press LLC, USA.
- Black, J., 1992. Biological Performance of Materials 2nd ed. Marcel Dekker, New York.
- Black, J., Hastings, G.W., 1998. Handbook of biomaterials properties. London UK: Chapman and Hall.
- Blackwood, D.J., 2003. Biomaterials: past successes and future problems. *Corros Rev* 21: 97–124.
- Blawert, C., Heitmann, V., Dietzel, W., Nykyforchyn, H.M. and Klapkiv, M.D., 2005. Influence of process parameters on the corrosion properties of electrolytic conversion plasma coated magnesium alloys, *Surf. Coat. Technol.*, 200, 68
- Bobbio, A., 1972. The first endosseous alloplastic implant in the history of man. *Bulletin of the history of dentistry*, Journal Article.
- Bothe, R.T., Beaton, L.E., 1940. Davenport, H.A. Reaction of bone to multiple metallic implants. *Surg. Gynecol. Obstet.*; 71, 598–602.
- Brayda-Bruno, M., Fini, M., Pierini, G., Giavaresi, G., Rocca, M., Giardino, R., 2001. Evaluation of systemic metal diffusion after spinal pedicular fixation with titanium alloy and stainless steel system: a 36-month experimental study in sheep, *Int. J. Artif. Organs* 24; 41–49.
- Buschow, K.H.J., Cahn R.W., Flemings, M.C., Ilshner, B., Kramer, E.J., Mahajan, S., 2001. Encyclopedia of materials. In: Buschow Kurt H. Jurgens, editor. Online-Ausg. ed. Amsterdam; Norwich, NY: Elsevier.
- Cameron, H.U., Macnab, I., Pilliar, R.M. 1978. A porous metal system for joint replacement surgery. *Int. J. Artif. Organs*, 1, 104–109.
- Cao, W., Hench, L.L., 1995. Bioactive Materials, *Ceramics International*
- Chen, Q., Thouas, G.A., 2014. Metallic implant biomaterials, *Materials Science and Engineering R* 87; 1–57.
- Chen, Y., Cheng, T., Nie, X., 2013. Wear failure behaviour of titanium-based oxide coatings on a titanium alloy under impact and sliding forces, *J. Alloys Compd.* 578; 336–344.
- Cheng, Y., Matykina, E., Arrabal, R., Skeldon, P., Thompson, G.E., 2012. Plasma electrolytic oxidation and corrosion protection of Zircaloy-4, *Surf. Coatings Technol.* 206; 3230–3239.
- Chetty, A.S., 2011. Influence of Oxidation Treatment on the Corrosion Behaviour of Ti-6Al-4V alloy, A thesis submitted to the Faculty of Engineering and Built Environment, University of Cape Town, in fulfilment of the requirements for the degree of Master of Science of Engineering.
- Chiesa, R., Sandrini, E., Santin, M., Rondelli, G., Cigada, A., 2003. Osteointegration of titanium and its alloys by anodic spark deposition and other electrochemical techniques: a review, *J. Appl. Biomater. Biom.* 1; 91.
- Choy KL. 2003. Chemical vapour deposition of coatings, *Progress in Materials Science*; 48: 57–170.
- Crubezy, E., Murail, P., Girard, L., Bernadou, J. P., 1998. False teeth of the Roman World, *Nature*, 391, 29.
- Dehnavi, V., 2014. Surface Modification of Aluminum Alloys by Plasma Electrolytic Oxidation, The University of Western Ontario Electronic Thesis and Dissertation Repository. Paper 2311.

- Dehnavi, V., Liu, X.Y., Luan, B.L., Shoesmith, D.W., Rohani, S., 2014. Phase Transformation in Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on 6061 Aluminum Alloy, *Surf. Coatings Technol.* 251; 160-114.
- Diebold, U., 2002. The surface science of titanium dioxide, *surface science reports*,
- Ding, M., Dalstra, M., Danielsen, C.C., Kabel, J., Hvid, I., Linde, F., 1997. Age variations in the properties of human tibial trabecular bone. *J. Bone J. Surg.* 79, 995–1002.
- Dong, H., 2010. Surface engineering of light alloys Aluminium, magnesium and titanium alloys, Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, Boca Raton Boston New York Washington, DC.
- Duarte, L. T., Bolfarini, C., Biaggio, S.R., Romeu, C., Filho, R., Nascente, P.A.P., 2014. Growth of aluminum-free porous oxide layers on titanium and its alloys Ti-6Al-4V and Ti-6Al-7Nb by micro-arc oxidation, *Materials Science and Engineering C*
- Dzhurinskiy, D., Gao, Y., Yeung, W.K., Strumban, E., Leshchinsky, V., Chu, P.C., Matthews, A., Yerokhin, A., Maev, R.G., 2015. Characterization and Corrosion Evaluation of TiO₂:n-HA Coatings on Titanium alloy Formed by Plasma Electrolytic Oxidation, *Surface & Coatings Technology*
- Elias, C.N., Lima, J.H.C., Valiev, R., Meyers, M.A., 2008. Biomedical Applications of Titanium and its Alloys, *Biological Materials Science*.
- Eliaz N., Sridhar, T.M., 2008. Electrocrystallization of hydroxyapatite and its dependence on solution conditions, *Crystal Growth and Design*, Vol 8, 3965
- Elliot, J.C., Mackie, P.E., Young, R.A., 1973. Monoclinic hydroxyapatite, *Science*, 180: 1055-1057.
- Emmerich, R., Enders, B., Martin, H., Stippich, F., Wolf, G.K., Andersen, P.E., Kúdelha, J., Lukác, P., Hasuyama, H., Shima, Y., 1997. Corrosion protection ability of Al₂O₃ coatings deposited with ion beam assisted deposition, *Surface and Coatings Technology*; 89: 47-51.
- Eric, M., Rivera-Muñoz, 2011. Hydroxyapatite-Based Materials: Synthesis and Characterization, *Biomedical Engineering - Frontiers and Challenges*, Prof. Reza Fazel (Ed.), ISBN: 978-953-307-309-5, InTech,
- Evans, F.G., 1976. Mechanical properties and histology of cortical bone from younger and older men. *Anat. Rec.* 185, 1–11
- Fang, Y., Agrawal, D.K., Roy, D.M., Roy, R., 1995. Fabrication of transparent hydroxyapatite ceramics by ambient-pressure sintering. *Materials Letters*, 23, 147-151.
- Filho, E., Fraga, A. F., Bini, R.A., Guastaldi, A.C., 2010, Bioactive coating on titanium implants modified by Nd:YVO₄ laser, *Applied Surface Science*
- Forno, A.D., Bestetti, M., 2010. Effect of the electrolytic solution composition on the performance of micro-arc anodic oxidation films formed on AM60B magnesium alloy, *Surface and Coatings Technology*; 205: 1783–1788.
- Forsgren, J., Svahn, F., Jarmar, T., Engqvist, H., 2007. Formation and adhesion of biomimetic hydroxyapatite deposited on titanium substrates [J]. *Acta Biomaterialia*, 3: 980–984.
- Gao, Y., Yerokhin, A., Matthews, A., 2013. DC plasma electrolytic oxidation of biodegradable cp-Mg: In-vitro corrosion studies, *Surf. Coatings Technol.* 234; 132–142.

- Geetha, M., Singh, A.K., Asokamani, R., Gogia, A.K., 2008. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review, *Progress in Materials Science* 54 (2009) 397–425.
- Gibson, L.J., 1985. The mechanical behavior of cancellous bone. *J. Biomech.*, 18, 317–328.
- Golestani-Fard, F., Bayati, M.R., Zargar, H.R., Abbasi, S., Rezaei, H.R., 2011. MAO-preparation of nanocrystalline hydroxyapatite–titania composite films: Formation stages and effect of the growth time, *Materials Research Bulletin*
- Grogler, T., Zeiler, E., Franz, A., Plewa, O., Rosiwal, S.M., Singer, R.F. 1999. Erosion resistance of CVD diamond-coated titanium alloy for aerospace application, *Surf. Coat. Technol.*
- Gross, S., Abel, E.W., 2001. A finite element analysis of hollow stemmed hip prostheses as a means of reducing stress shielding of the femur. *J. Biomech.* 34, 995–1003.
- Gruss, K.A., Davis, R.F., 1999. Adhesion measurement of zirconium nitride and amorphous silicon carbide coatings to nickel and titanium alloys, *Surf. Coat. Technol.*
- Gu, Y.H., Bandopadhyay, S., Chen, C.F., Guo, Y.J., Ning, C.Y., 2012. Effect of oxidation time on the corrosion behavior of micro-arc oxidation produced AZ31 magnesium alloys in simulated body fluid, *Journal of Alloys and Compounds*; 543: 109–117.
- Gu, Y.H., Chen, C., Bandopadhyay, S., Ning, C., Zhang, Y., Guo, Y., 2012. Corrosion mechanism and model of pulsed DC microarc oxidation treated AZ31 alloy in simulated body fluid, *Appl. Surf. Sci.* 258; 6116–6126.
- Guan, Y., Xia, Y., Li, G., 2008. Growth mechanism and corrosion behavior of ceramic coatings on aluminum produced by autocontrol AC pulse PEO, *Surf. Coatings Technol.* 202; 4602–4612.
- Guo, X., Du, K., Wang, Y., Shao, Y., Wang, F., 2012. A new nanoparticle penetrant used for plasma electrolytic oxidation film coated on AZ31 Mg alloy in service environment, *Surf. Coatings Technol.* 206; 4833–4839.
- Habazaki, H., Tsunekawa, S., Tsuji, E., Nakayama, T., 2012. Formation and characterization of wear-resistant PEO coatings formed on β -titanium alloy at different electrolyte temperatures, *Applied Surface Science*; 259: 711–718.
- Hallab, N.J., Anderson, S., Stafford, T., Glant, T., Jacobs, J.J., 2005. Lymphocyte responses in patients with total hip arthroplasty, *Journal of Orthopaedic Research*; 23(2):384–91.
- Hanaor, D. A. H., Sorrell, C. C., 2011. Review of the anatase to rutile phase transformation, *J Mater Sci* 46:855–874; DOI 10.1007/s10853-010-5113-0
- Hanawa, T., 2012. Implants and biomaterials (Titanium Metal), Professor of Institute of Biomaterials and Bioengineering, Tokyo Dental and Medical University, Chapter 7,
- Hao, Y.L., Niinomi, M., Kuroda, D., Fukunaga, K., Zhou, Y.L., Yang, R., 2003. Aging response of the Young's modulus and mechanical properties of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr. *Metall. Mater. Trans. A*, 34, 1007–1012.
- Head, W.C., Bauk, D.J., Emerson, J.R., 1995. Titanium as the material of choice for cementless femoral components in total hip arthroplasty. *Clin. Orthop. Relat. Res.* 311, 85–90.

- Helmersson U, Lattemann M, Bohlmark J, Ehasarian AP, Gudmundsson JT. Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications, *Thin Solid Films* 2006; 513: 1–24.
- Hench, L.L., Ethridge, E.C., 1982. *Biomaterials: An Interfacial Approach*. Academic Press, New York.
- Hench, L.L., 1991. Bioceramics: From Concept to Clinic, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol74
- Hench, L.L., 1994. Bioactive ceramics: Theory and clinical applications. In *Bioceramics*, Vol. 7, ed. O. H. Andersson & A. Yli-Urpo. Butterworth-Heinemann, Oxford, pp. 3-14.
- Hench, L.L., Splinter, R.J., Allen, W.C., Greenlee, T.K., 1972. Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials. *J. Biomed. Mater. Res.* 117-141.
- Hickling, A., Ingram, M.D., 1964. Glow-discharge electrolysis, *J. Electroanal. Chem.* 8; 65–81.
- Hildebrand, H.F., Hornez, J.C., 1998. Biological response and biocompatibility, in: J.A. Helsen, H.J. Breme (Eds.), *Metals as Biomaterials*, Wiley & Sons, Chichester, UK, pp. 265–290.
- Huang, P., Wang, F., Xu, K.W., Han, Y., 2007. Mechanical properties of titania prepared by plasma electrolytic oxidation at different voltages, *Surface and Coatings Technology*; 201: 5168–5171.
- Hussein, R.O., Nie, X., Northwood, D.O., 2010 a. Influence of process parameters on electrolytic plasma discharging behaviour and aluminum oxide coating microstructure, *Surface and Coatings Technology* ; 205: 1659–1667.
- Hussein, R.O., Nie, X., Northwood, D.O., 2012. The influence of pulse timing and current mode on the microstructure and corrosion behaviour of a plasma electrolytic oxidation (PEO) coated AM60B magnesium alloy, *J. Alloys Compd.* 541; 41–48.
- Hussein, R.O., Nie, X., Northwood, D.O., 2013. An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing, *Electrochim. Acta.* 112; 111–119.
- Hussein, R.O., Nie, X., Northwood, D.O., Yerokhin, A., Matthews, A., 2010 b. Spectroscopic study of electrolytic plasma and discharging behaviour during the plasma electrolytic oxidation (PEO) process, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 43 105203–105216.
- Hussein, R.O., Northwood, D.O., Nie, X., 2010 c. Coating growth behavior during the plasma electrolytic oxidation process, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 28, 766–773.
- Ikonopisov, S., Girginov, A., Machkova, M., 1977. Post-breakdown anodization of aluminium, *Electrochim. Acta.* 22; 1283–1286.
- Itoh, Y., Itoh, A., Azuma, H., Hioki, T., 1999. Improving the tribological properties of Ti–6Al–4V alloy by nitrogen-ion implantation, *Surf. Coat. Technol*
- Jacobs, J.J., Silvertown, C., Hallab, N.J., Skipor, A.K., Patterson, L., Black, J., Galante, J.O., 1999. Metal release and excretion from cementless titanium alloy total knee replacements. *Clin. Orthop.* Vol 358; 173–180.
- Jacobs, J.J., Skipor, A.K., Patterson, L.M., Hallab, N.J., Paprosky, W.G., Black, J., Galante, J.O., 1998. Metal release in patients who have had a primary total hip

- arthroplasty. A prospective, controlled, longitudinal study. *J. Bone Joint Surg. Am.* 80A (1998) 1447–1458.
- Jiang, B.L., Wang, Y.M., 2010. Plasma Electrolytic Oxidation Treatment of Aluminum and Titanium Alloys, in: H. Dong (Ed.), *Surf. Eng. Light Alloy. Aluminum, Magnes. Titan. Alloy.*, Woodhead Publishing, 2010: pp. 110–153.
- Kamitakahara, M., Ohtsuki, C., Miyazaki, T., 2007. Coating of bone-like apatite for development of bioactive materials for bone reconstruction. *Biomed. Mater.* 2:R17–R23.
- Kasalica, B., Petkovic, M., Belca, I., Stojadinovic, S., Zekovic, L., 2009. Electronic transitions during plasma electrolytic oxidation of aluminum, *Surf. Coatings Technol.* 203, 3000–3004.
- Kasemo B., 1983. Biocompatibility of titanium implants: surface science aspects, *J. Prosthet. Dent.*, Vol. 6, pp. 832–837, 1983.
- Kay, M.I., Young, R.A., Posner, A.S., 1964. Crystal structure of hydroxyapatite, *Nature* 204: 1050.
- Khalid, M., Mujahid, M., Khan, A.N., Rawat, R.S., 2013. Dip Coating of Nano Hydroxyapatite on Titanium Alloy with Plasma Assisted γ -Alumina Buffer Layer: A Novel Coating Approach, *J. Mater. Sci. Technol.*
- Khan, R.H.U., Yerokhin, a., Li, X., Dong, H., Matthews, A., 2010. Surface characterisation of DC plasma electrolytic oxidation treated 6082 aluminium alloy: Effect of current density and electrolyte concentration, *Surf. Coatings Technol.* 205; 1679–1688.
- Khandelwal, H., Singh, G., Agrawal, K., Prakash, S., Agarwal, R.D., 2012. Characterization of hydroxyapatite coating by pulse laser deposition technique on stainless steel 316 L by varying laser energy, *Applied Surface Science*.
- Kim, H., Jeong, Y., Choe, H., Brantley, W.A., 2014. Hydroxyapatite formation on biomedical Ti–Ta–Zr alloys by magnetron sputtering and electrochemical deposition, *Thin Solid Films*.
- Kim, T.N., Feng, Q.L., Luo, Z.S., Cui, F.Z., Kim, J.O., 1998. Highly adhesive hydroxyapatite coatings on alumina substrates prepared by ion-beam assisted deposition, *Surface and Coatings Technology*, Volume 99
- Ko, Y.G., Lee, K.M., Lee, B.U., Shin, D.H., 2011. An electrochemical analysis of AZ91 Mg alloy processed by plasma electrolytic oxidation followed by static annealing, *J. Alloys Compd.* 509; S468–S472.
- Kokubo, T., Kushitani, H., Sakka, S., Kitsugi, T., Yamamuro, T., 1990. Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W, *J. Biomed. Mater. Res.*, 24, 721–734.
- Krishna, L.R., Somaraju, K.R.C., Sundararajan, G. 2003. The tribological performance of ultra-hard ceramic composite coatings obtained through microarc oxidation, *Surf. Coat. Technol.* 163–164 (2003) 484–490.
- Kujala, S., Ryhanen, J., Danilov, A., Tuukkanen, J. 2003. Effect of porosity on the osteointegration and bone ingrowth of a weight-bearing nickel–titanium bone graft substitute. *Biomaterials*, 24, 4691–4697.
- Kurashina, K., Kurita, H., Wu, Q., Ohtsuka, A., Kobayashi, H., 2002. Ectopic osteogenesis with biphasic ceramics of hydroxyapatite and tricalcium phosphate in rabbits, *Biomaterials*, 23, 407–412.

- Kuroda, D., Kawasaki, H., Yamamoto, A., Hiromoto, S., Hanawa, T., 2005. Mechanical properties and microstructures of new Ti-Fe-Ta and Ti-Fe-Ta-Zr system alloys. *Mater. Sci. Eng. C*, 25, 312–320.
- Kuroda, D., Niinomi, M., Morinaga, M., Kato, Y., Yashiro, T., 1998. Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials. *Mater. Sci. Eng. A*. 243, 244–249.
- Kurze, P., Krsymann, W., Schneider, H.G., 1986. Application Fields of ANOF Layers and Composites, *Cryst. Res. Technol.* 21; 1603–1609.
- Lausmaa, G.J., Kasemo, B., 1990. Surface spectroscopic characterisation of titanium implant materials, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 44, pp. 133-146.
- Lee, S., Kim, H., Lee, E., Li, L., Kim H., 2006, Hydroxyapatite–TiO₂ Hybrid Coating on Ti Implants, *Journal of Biomaterials Applications*
- Leng, Y.X., Chen, J.Y., Wang, J., Wan, G.J., Sun, H., Yang, P., Huang, N., 2005. Comparative properties of titanium oxide biomaterials grown by pulsed vacuum arc plasma deposition and by unbalanced magnetron sputtering, *Surface & Coatings Technology*
- Leng, Y.X., Chen, J.Y., Zeng, Z.M., Tian, X.B., Yang, P., Huang, N., Zhou, Z.R., Chu, P.K., 2000. Properties of titanium oxide biomaterials synthesized by titanium plasma immersion ion implantation and reactive ion oxidation, *Thin Solid Films*
- Leventhal, G.S., 1951. Titanium, a metal for surgery. *J. Bone Jt. Surg.*; 33, 473–474.
- Li, Q., Liang, Jun., Wang, Q., 2013. Plasma Electrolitic Oxidation Coatings on Lightweight Metals Licensee InTech
- Li, J.Z., Shao, Z.C., Tian, Y.W., Kang, F.D., Zhai, Y.C., 2004. Application of microarc oxidation for Al, Mg, Ti and their alloys, *Corrosion Science and Protection Technology*; 16(4): 218–221.
- Li, Y., Yang, C., Zhao, H., Qu, S., Li, X., Li, Y., 2014. New Developments of Ti-Based Alloys for Biomedical Applications, *Review, Materials*, 7, 1709-1800; 10.3390/ma7031709.
- Lin, X., Wang, X., Tan, L., Wan, P., Yu, X., Li, Q., Yang, K., 2014. Effect of preparation parameters on the properties of hydroxyapatite containing micro-arc oxidation coating on biodegradable ZK60 magnesium alloy, *Ceramics International*
- Lindahl, C. 2012. Biomimetic Deposition of Hydroxyapatite on Titanium Implant Materials. *Acta Universitatis Upsaliensis. Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology* 986. 57 pp. Uppsala.
- Lindahl, O., Lindgren, 1967. A.G. Cortical bone in man II. Variation in tensile strength with age and sex *Acta Orthop. Scand.* 38, 141–147.
- Lindahl, O., 1976. Mechanical Properties of Dried Defatted Spongy Bone. *Acta Orthop. Scand.* 47, 11–19.
- Long, M., Rack, H.J. 1998. Titanium alloys in total joint replacement – A materials science perspective. *Biomaterials*;19 1621-1639.
- Lugovskoy, A., Lugovskoy, S., 2014. Production of hydroxyapatite layers on the plasma electrolytically oxidized surface of titanium alloys, *Materials Science and Engineering C*.
- Markov, G.A., Mironva, M.K., Potapova, O.G., Lzvetiya, A., Nauk, K., 1983. *Neogranicheskie Materialy*, 1983; 19(7): 110–118.

- Matsumoto, H., Watanabe, S., Hanada, S., 2006. Strengthening of low Young's modulus beta Ti-Nb-Sn alloys by thermomechanical processing. In *Proceeding of the Materials & Processes for Medical Devices Conference*, Boston, MA, USA, 14–16.
- Matykina, E., Arrabal, R., Mohamed, A., Skeldon, P., Thompson, G.E., 2009. Plasma electrolytic oxidation of pre-anodized aluminium, *Corros. Sci.* 51; 2897–2905.
- Matykina, E., Berkani, A., Skeldon, P., Thompson, G.E., 2007. Real-time imaging of coating growth during plasma electrolytic oxidation of titanium, *Electrochimica Acta*, 53, 4, 1987–1994.
- Mazzocca, A.D., DeAngelis J.P., Caputo, A.E., Browner, B.D., Mast, J.W., Mendes, M.W., 2008. Principles of internal fixation, in: B.D. Browner (Ed.), *Skeletal Trauma*, W.B. Saunders Company, Philadelphia.
- Milella, E., Cosentino, F., Licciulli, A., Massaro, C., 2000. Preparation and characterisation of titania/hydroxyapatite composite coatings obtained by sol gel process, *Biomaterials*
- Mohammed, T. M., Khan Z.A., Siddiquee, A. N., 2014. Surface Modifications of Titanium Materials for developing Corrosion Behavior in Human Body Environment: A Review, *Procedia Materials Science* 6 (2014) 1610 – 1618
- Mohseni, E., Zalnezhad, E., Bushroa, A.R., 2013. Comparative investigation on the adhesion of hydroxyapatite coating on Ti–6Al–4V implant: A review paper, *International Journal of Adhesion & Adhesives*
- Monfort, F., Berkani, A., Matykina, E., Skeldon, P., Thompson, G.E., 2005. A Tracer Study of Oxide Growth during Spark Anodizing of Aluminum, *J. Electrochem. Soc.* 152; C382–C387.
- Moon, S.M. Pyun, S.I., 1997. The corrosion of pure aluminium uring cathodic ploorization in aqueous solutions, *Corros. Sci.* 39; 399–408.
- Moor R., Grobe, G. 1990. Auger analysis of biomaterials, *PHI Interface*, Vol. 13, pp. 6–9.
- Munarin, F., Petrini, P., Barcellona, G., Roversi, T., Piazza, L., Visai, L., Tanzi, M.C., 2014 a. Reactive hydroxyapatite fillers for pectin biocomposites, *Materials Science and Engineering: C*, Volume 45, Pages 154–161.
- Munarin, F., Petrini, P., Gentilini, R., Pillai, R.S., Dirè, S., Tanzi, M.C., Sglavo, V.M., 2014 b. Micro and nano hydroxyapatite as active reinforcement for soft biocomposites, *International Journal of Biological Macromolecules*
- Nag, S., Banerjee, R., Fraser, H.L., 2005. Microstructural evolution and strengthening mechanisms in Ti-Nb-Zr-Ta, Ti-Mo-Zr-Fe and Ti-15Mo biocompatible alloys. *Mater. Sci. Eng. C*, 25, 357–362.
- Narayanan, T.S.N., Park, I.S., Lee, M.H., 2012. Strategies to improve the corrosion resistance of microarc oxidation (MAO) coated magnesium alloys for degradable implants: Prospects and challenges, *Progress in Materials Science*
- Neuman, W.F., Neuman, M.W., 1958. *The chemical dynamics of bone mineral.*, The University of Chicago Press., Chicago.
- Nie, X., Leyland, A., Matthews, A., 2000. Deposition of layered bioceramic hydroxyapatite/TiO₂ coatings on titanium alloys using a hybrid technique of micro-arc oxidation and electrophoresis, *Surface and Coatings Technology*
- Niinomi, 2002. M. Recent metallic materials for biomedical applications. *Metall. Mater. Trans. A*; 33, 4chen77–486.

- Niinomi, M., Akahori, T., Katsura, S., Yamauchi, K., Ogawa, M., 2007. Mechanical characteristics and microstructure of drawn wire of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr for biomedical applications. *Mater. Sci. Eng. C*, 27, 154–161.
- Ohtsuki, C., Kushitani, H., Kokubo, T., Kotani, S. and Yamamuro, T., 1991. Apatite formation on the surface of Ceravital-type glass-ceramic in the body, *J. Biomed. Mater. Res.*, 25, 1363-1370.
- Oliveira, V., 1998. Chaves, R.R.; Bertazzoli, R.; Caram, R. Preparation and characterization of Ti-Al-Nb alloys for orthopedic implants. *Braz. J. Chem. Eng.* 17, 326–333.
- Pan, Y.K., Chen, C.Z., Wang, D.G., Yu, X., Lin, Z.Q., 2012. Influence of additives on microstructure and property of microarc oxidized Mg–Si–O coatings, *Ceram. Int.* 38; 5527–5533.
- Park, J., Lakes, R.S., 2007. *Biomaterials: An Introduction*, Third Edition, Springer Science Business Media, LLC, New York, USA
- Park, J.B. 1984. *Biomaterials Science and Engineering*, Plenum Press, New York, USA.
- Park, J.B., Bronzino, L.D., 2003. *Biomaterials: Principles and Applications*. Florida: CC Press, Boca Raton, Florida, 1-241.
- Petrie RS, Hanssen AD, Osmon DR, Ilstrup D. 1998. Metal-backed patellar component failure in total knee arthroplasty: a possible risk for late infection. *Am J Orthop* (Belle Mead NJ). 27:172–176.
- Pilliar, R.M., *Metallic Biomaterials*, 2009. Springer Science Business Media, LCC
- Ratner B.D., 2013, *Surface Properties and Surface Characterization of Biomaterials*, *Biomaterials Science* (Third Edition). Chapter I.1.5.
- Ratner, B. D., Hoffman, A. S., Schoen, F. J., Lemons, J. E., 1996. *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*.
- Ratner, BD., 2001, A perspective on titanium biocompatibility. In: Brunette DM, Tengvall P, Textor M, Thomson P, editors. *Titanium in medicine jmaterial science, surface science, engineering, biological responses and medical applications*. Berlin. p. 2–12.
- Rho, J.Y., Tsui, T.Y., Pharr, G.M., 1997. Elastic properties of human cortical and trabecular lamellar bone measured by nanoindentation. *Biomaterials* 18, 1325–1330
- Rivera-Muñoz, E.M., Huirache-Acuña, R., Velázquez, R., Alonso-Núñez, G., Eguía-Eguía, S., 2011. Growth of Hydroxyapatite Nanoparticles on Silica Gels, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 11, No. 6, 5592 – 5598
- Robertson, D.M., Pierre, L., Chahal, R., 1976. Preliminary observations of bone in growth into porous materials. *J. Biomed. Mater. Res.* 10, 335–344.
- Rudnev, V.S. Yarovaya, T.P. Boguta, D.L. Tyrina, L.M. Nedorozov, P.M. Gordienko, P.S., 2001. Anodic spark deposition of P , Me (II) or Me (III) containing coatings on aluminium and titanium alloys in electrolytes with polyphosphate complexes, *J. Electroanal. Chem.* 497 (2001) 150–158.
- Rudnev, V.S., Yarvaya, T.P., Morozova, V.P., Rudnev, A.S., Gordienko, P.S., 1999. Microplasma oxidation of aluminum alloy in aqueous electrolytes with polyphosphate- Mg²⁺ complex anions, *Journal of Protection of Metals*; 35(5): 473–479.
- Rupp, F., Geis Gerstorfer, J., Geckeler, K.E., 1996. Dental implant materials: Surface modification and interface phenomena, *Advanced. Materials*. Volume 8, 254.

- Sáenz de Viteri, V., Fuentes, E., 2013. Titanium and Titanium Alloys as Biomaterials, Chapter 5 licensee InTech.
- Sakaguchi, N., Niinomi, M., Akahori, T., Takeda, J., Toda, H., 2005. Relationship between tensile deformation behavior and microstructure in Ti-Nb-Ta-Zr. *Mater. Sci. Eng. C*, 25, 363–369.
- Sargeant, A., Goswami, T., 2006. Hip implants: Paper V. Physiological effects, *Mater Des.*; 27:287–307.
- Schenk, R.K., 1985, Bone response to grafts and implants. In: Lin OCC, Chao EY, editors. *Perspectives on biomaterials: proceedings of the 1985 international symposium on biomaterials*. Taipei, Taiwan, February 25–27.
- Schneider, E., Kinast, C.; Eulenberger, J., Wyder, D., Eskilsson, G., Perren, S.M. 1989. A comparative study of the initial stability of cementless hip prostheses. *Clin. Orthop. Relat. Res.* 248, 200–209.
- Seeley, R.R., Stephens, T.D., Rate, P., 2006. *Anatomy and Physiology*, McGraw Hill, New York.
- Shen, X., Nie, X., Hu, H., Tjong, J., 2012. Effects of coating thickness on thermal conductivities of alumina coatings and alumina/aluminum hybrid materials prepared using plasma electrolytic oxidation, *Surf. Coatings Technol.* 207; 96–101.
- Shi, X., Wang, Q., Wang, F., Ge, S., 2009. Effects of electrolytic concentration on properties of micro-arc film on Ti6Al4V alloy, *Mining Science and Technology* 19; 0220–0224.
- Shin, K.R., Ko, Y.G., Shin, D.H., 2011. Effect of electrolyte on surface properties of pure titanium coated by plasma electrolytic oxidation, *Journal of Alloys and Compounds*; 509: s478–s481.
- Singh, L., Chawla, V., Grewal, J.S., 2012. A Review on Detonation Gun Sprayed Coatings, *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering* 2012; 11(3): 243–265.
- Stoch, A., Jastrzebski, W., Dlugon, E., Lejda, W., Trybalska, B., Stoch, G.J., Adamczyk, A., 2004. Sol-gel derived hydroxyapatite coatings on titanium and its alloy Ti6Al4V, *Journal of Molecular Structure*
- Sumita, M., Hanawa, T., 2003. Failure processes in biometallic materials, *Bioengineering*, vol. 9, Elsevier Science Ltd., London, pp. 131–167.
- Sumner, D.R., Turner, T.M., Igloria, R., Urban, R.M., Galante, J.O., 1998. Functional adaptation and ingrowth of bone vary as a function of hip implant stiffness, *Journal of Biomechanics* ;31:909–17.
- Sun, Y., Zhitomirsky, I., 2012. Electrophoretic deposition of titanium dioxide using organic acids as charging additives, *Materials Letters*.
- Sundararajan, G., Krishna, L., 2003. Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology, *Surf. Coatings Technol.* 167; 269–277.
- Suresh, S., 2003. *Fatigue of Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- Surmenev, R.A., 2012. A review of plasma assisted methods for calcium phosphate-based coatings fabrication, *Surface Coating Technology*, 206, 2035–2056
- Sutherland, D.S., Forshaw, P.D., Allen, G.C., Brown I.T. and Williams, K.R. 1993. Surface analysis of titanium implants, *Biomaterials*, Vol. 14(12), pp. 893–905.

- Terleeva, O.P., Sharkeev, Y.P., Slonova, A. I., Mironov, I.V., Legostaeva, E.V., Khlusov, I.A., 2010. Effect of microplasma modes and electrolyte composition on micro-arc oxidation coatings on titanium for medical applications, *Surf. Coatings Technol.* 205; 1723–1729.
- Thamaraiselvi, T. V., Rajeswari, S., 2004. Biological Evaluation of Bioceramic Materials - A Review, *Trends Biomater. Artif. Organs*,
- Van, T.B., Brown, S.D., Wirtz, G.P., 1977. Anode spark reaction products in aluminate, tungstate and silicate, *Journal of Bulletin American Ceramic Society*; 56(6): 563–566.
- Viceconti, M., Muccini, R., Bernakiewicz, M., Baleani, M., Cristofolini, L., 2000. Large-sliding contact elements accurately predict levels of bone–implant micromotion relevant to osseointegration, *Journal of Biomechanics* ;33:1611–8.
- Vijh, A.K., 1971. Sparking voltages and side reactions during anodization of valve metals in terms of electron tunnelling, *Corros. Sci.* 11; 411–417.
- Voevodin, A.A., Yerokhin, A.L., Lyubimov, V.V., 1996. Characterization of wear protective Al-Si-O coatings formed on Al-based alloys by micro-arc discharge treatment, *Surface and Coatings Technology*; 86-87: 516–521.
- Walsh, F.C., Low, C.T.J., Wood, R.J.K., Stevens, K.T., Archer, J., Poeton, A.R., 2009. Plasma electrolytic oxidation (PEO) for production of anodised coatings on lightweight metal (Al, Mg, Ti) alloys, *Trans. Inst. Met. Finish.* 87; 122–135.
- Wang, C., Wang, F., Han, Y., 2013. Structural characteristics and outward–inward growth behavior of tantalum oxide coatings on tantalum by micro-arc oxidation, *Surface & Coatings Technology* 214 (2013) 110–116
- Wang, K., Koo, B.H., Lee, C.G., Kim, Y.J., Lee, S., Byon, E., 2009. Effects of Hybrid Voltages on Oxide Formation on 6061 Al-alloys During Plasma Electrolytic Oxidation, *Chinese J. Aeronaut.* 22; 564–568.
- Wang, L.S, Zhang, X.Z., Zhao, S.Q., Zhou, G.Y., Zhou, Y.L., Qi, J.J., 2005. Synthesis of well-aligned ZnO nanowires by simple physical vapor deposition on c-oriented ZnO thin films without catalysts or additives, *Applied Physics Letters*, 86: 241081–241083.
- Wang, S., Xia, Y., Liu, L., Si, N., 2014. Preparation and performance of MAO coatings obtained on AZ91D Mg alloy under unipolar and bipolar modes in a novel dual electrolyte, *Ceram. Int.* 40; 93–99.
- Webster, T.J., Siegel, R.W. Bizios, R., 1998. *Bioceramics*. Ed: R.Z. LeGeros, J.P. LeGeros. World Scientific, New York, USA, 273- 276.
- Webster, T.J., Siegel, R.W., Bizios, R., 1999. Osteoblast Adhesion on Nanophase Ceramics. *Biomaterials*, 20, 1222-1227.
- Wei, C.B., Tian, X.B., Yang, S.Q., Wang, X.B., Fu, R.K.Y., Chu, P.K., 2007. Anode current effects in plasma electrolytic oxidation, *Surface and Coatings Technology*; 201: 5021–5024.
- Wernick, S., Pinner, R., Sheasby, P.G., 1987. *The surface treatment and finishing of aluminium and its alloys*, 5th edn; Teddington, Finishing Publications Ltd.
- Wheeler, J.M., Curran, J., AShrestha, S., 2012. Microstructure and multi-scale mechanical behavior of hard anodized and plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on aluminum alloy 5052, *Surf. Coatings Technol.* 207; 480–488.

- Williams DF., 1987, Definitions in Biomaterials: Proceedings of a Consensus Conference of the European Society for Biomaterials, Chester, England, March 3-5, 1986, Volume 4.
- Wirtz GP, Brown SD, Kriven WM. Materials Manufacture Processes 1991; 6:87. Wei CB, Tian XB, Yang SQ, Wang XB, Fu RKY, Chu PK. 2007. Anode current effects in plasma electrolytic oxidation, Surface and Coatings Technology; 201: 5021–5024.
- With, G.D., Dijk, H.J.A.V., Hattu, N., Prijs, K., 1981. Preparation, microstructure and mechanical properties of dense polycrystalline hydroxyapatite. Journal of Materials Science, 16, 1592-1598.
- Wu, X., Xie, F., Hu, Z., Wang, L., 2010. Effects of additives on corrosion and wear resistance of micro-arc oxidation coatings on TiAl alloy, Transactions Nonferrous Metals Society of China
- Xiao, X.F., Liu, R.F., 2006. Effect of suspension stability on electrophoretic deposition of hydroxyapatite coatings, Materials Letters
- Xue, W., Deng, Z., Lai, Y., Chen, R., 1998. Analysis of Phase Distribution for Ceramic Coatings Formed by Microarc Oxidation on Aluminum Alloy, J. Am. Ceram. Soc. 81; 1365–1368.
- Yamamoto A, Kobayashi T, Maruyama N, Nakazawa K, Sumita M. 1995. Fretting fatigue properties of Ti-6Al-4V alloy in pseudo-body fluid and evaluation of biocompatibility by cell culture method. J Japan Inst Metal;59(4):463–70.
- Yan, Y., Han, Y., 2007. Structure and bioactivity of micro-arc oxidized zirconia films, Surface & Coatings Technology 201; 5692–5695
- Yang, Y., Kim K.H., Ong, J.,L., 2005. A review on calcium phosphate coatings produced using a sputtering process—an alternative to plasma spraying, Biomaterials Volume 26, Issue 3, January 2005, Pages 327–337
- Yang, Y., Liu, Y., 2010. Effects of Current Density on the Microstructure and the Corrosion Resistance of Alumina Coatings Embedded with SiC Nano-particles Produced by Micro-arc Oxidation, J. Mater. Sci. Technol.
- Yang, Y., Wu, H., 2010. Effects of Current Frequency on the Microstructure and Wear Resistance of Ceramic Coatings Embedded with SiC Nano-particles Produced by Micro-arc Oxidation on AZ91D Magnesium Alloy, Journal of Material Science Technology; 26(10): 865–871.
- Yerokhin, A.L., Lyubimov, V.V., Ashitkov, R.V. 1998. Phase formation in ceramic coatings during plasma electrolytic oxidation of aluminium alloys, Ceram. Int. 24 (1998) 1–6.
- Yerokhin, A.L., Nie, X., Leyland, A., Matthews, A., 2000. Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti6Al4V alloy, Surface and Coatings Technology
- Yerokhin, A.L., Nie, X., Leyland, A., Matthews, A., Dowey, S.J., 1999. Plasma electrolysis for surface engineering, Surf. Coatings Technol. 122 73–93.
- Yerokhin, A.L., Shatrov, A., Samsonov, V., Shashkov, P., Pilkington, A., Leyland, A., 2005. Oxide ceramic coatings on aluminium alloys produced by a pulsed bipolar plasma electrolytic oxidation process, Surf. Coatings Technol. 199; 150–157.
- Yerokhin, A.L., Snizhko, L.O., Gurevina, N.L., Leyland, A., Pilkington, A., Matthews, A., 2003. Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium, J. Phys. D. Appl. Phys. 36; 2110–2120

- Zhang, J.Y., Ai, H.J., Qi, M., 2012. Osteoblast growth on the surface of porous Zn-containing HA/TiO₂ hybrid coatings on Ti substrate by MAO plus sol-gel methods, *Surface and Coatings Technology*.
- Zhu, W., Fang, Y.J., Zheng, H., Tan, G., Cheng, H., Ning, C., 2013. Effect of applied voltage on phase components of composite coatings prepared by micro-arc oxidation, *Thin Solid Films*. 544; 79–82.
- Zwicker, U., Buhler, K., Muller, R., Beck, H., Schmid, H.J., Ferstl, 1980. J. Mechanical Properties and Tissue Reactions of a Titanium Alloy for Implant Material. In *Titanium'80, Science and Technology*; Kimura, I., Ed.; Metallurgical Society of AIME: New York, NY, USA, Volume 1, pp. 505–514.

ÖZGEÇMİŞ

1988 yılında Erzincan’da doğdu. İlköğrenimini Tekirdağ’da, orta ve lise öğrenimini Erzincan’da tamamladı. 2010 yılında Marmara Üniversitesi Fizik Bölümünden mezun oldu. Aynı yıl Marmara Üniversitesi’nde Tezsiz Yüksek Lisansını bitirdi. 2013 yılında Atatürk Üniversitesi Nano Bilim ve Nano Mühendisliği Anabilim Dalı’nda yüksek lisansa başladı.