

**T.C.
MANİSA CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**



**YÜKSEK LİSANS TEZİ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KONSTRÜKSİYON VE İMALAT BİLİM DALI**

**SEÇİCİ LAZER ERGİTME İLE ÜRETİLEN KOBALT BAZLI
ALAŞIMLARA ELEKTROFORETİK BİRİKTİRME YÖNTEMİ
İLE HİDROKSİAPATİT KAPLAMA İŞLEMLERİ VE
KAPLAMALARIN YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Fulya UYSAL ÇAMYAR

**Danışman
Doç. Dr. İbrahim AYDIN**

MANİSA-2025

FULYA
UYSAL
ÇAMVAR

SEÇİCİ LAZER ERGİTME İLE ÜRETİLEN KOBALT BAZLI ALAŞIMLARA
ELEKTROFORETİK BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE HİDROKSİAPATİT KAPLAMA
İŞLEMLERİ VE KAPLAMALARIN YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

2025

TAAHHÜTNAME

Bu tezin Manisa Celal Bayar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalında akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını, tamamen kendi çalışmam olduğunu, her alıntıya kaynak gösterdiğimi, tezin yazımında akademik ve etik kurallara aykırı herhangi bir yapay zekâ ve program kullanmadığımı beyan ederim.

Fulya UYSAL ÇAMYAR



ÖZET

Yüksek Lisans / Doktora Tezi

Fulya UYSAL ÇAMYAR
Manisa Celal Bayar Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. İbrahim AYDIN

Biyomedikal uygulamalarda kişiye özel implant tasarımı ve üretimi, son yıllarda giderek artan bir öneme sahip olmuş; bu doğrultuda eklemeli imalat teknolojileri, özellikle karmaşık geometrilerin ve hasta spesifik yapıların elde edilmesinde kritik bir rol üstlenmiştir. Günümüzde ortopedik ve dental implantlarda yaygın olarak kullanılan metal esaslı malzemelerin biyouyumluluğunu ve yüzey özelliklerini iyileştirmek amacıyla çeşitli seramik kaplama yöntemleri geliştirilmektedir. Bu çalışmada, hidroksiapatit (HA) kaplamaların biyomalzeme performansı üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla, seçici lazer ergitme (SLM) yöntemiyle üretilmiş CoCrWMo alaşımı yüzeyler üzerine elektroforetik biriktirme (EPD) yöntemiyle HA kaplamalar uygulanmıştır.

Kaplama öncesinde, yüzey pürüzlülüğünü artırmak ve kaplamanın yüzeye tutunma dayanımını iyileştirmek amacıyla 250–500 µm boyut aralığındaki cam tozu kullanılarak kumlama işlemi uygulanmıştır. Kaplama solüsyonu, 0,25 g HA tozunun 50 mL bütanol içerisinde karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Kaplama işlemleri, 200, 250 ve 300 V gerilim değerlerinde ve sabit 60 saniyelik biriktirme süresiyle gerçekleştirilmiştir. Kaplama sonrası yüzeylerin mikroyapı, elementel bileşim ve faz analizleri sırasıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) ve X-ışını kırınımı (XRD) teknikleriyle incelenmiştir. Ayrıca kaplama kalınlıkları, yüzey pürüzlülük değerleri ve elektrokimyasal korozyon dirençleri değerlendirilmiştir.

Çalışma sonucunda, tüm parametrelerde kaplamalar başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Elde edilen bulgulara göre, 300 V gerilim ve 60 saniye biriktirme süresiyle elde edilen kaplamalar; 25,15 µm kaplama kalınlığı, 1,56 µm yüzey pürüzlülüğü ve 1,83 Ca/P oranına sahip olup, 0,0000135 mm/yıl korozyon hızı ile en üstün yüzey performansını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Hidroksiapatit (HA), Elektroforetik biriktirme (EPD), CoCrWMo, Seçici lazer ergitme (SLM), Korozyon direnci

2023, 73 sayfa



ABSTRACT

M.Sc. Thesis

Fulya UYSAL ÇAMYAR

**Manisa Celal Bayar University
Graduate School of Education
Department of Mechanical Engineering**

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. İbrahim AYDIN

In recent years, the design and fabrication of patient-specific implants have gained increasing importance in biomedical applications. In this context, additive manufacturing technologies have played a critical role, particularly in enabling the production of complex geometries and patient-specific structures. To enhance the biocompatibility and surface characteristics of metal-based materials commonly used in orthopedic and dental implants, various ceramic coating techniques have been developed. In this study, hydroxyapatite (HA) coatings were applied onto the surfaces of CoCrWMo alloy specimens fabricated by selective laser melting (SLM), using the electrophoretic deposition (EPD) method, in order to investigate their effect on biomaterial performance.

Prior to coating, a sandblasting process was performed using glass particles in the size range of 250–500 μm to increase surface roughness and improve the adhesion strength of the coating. The coating suspension was prepared by dispersing 0.25 g of HA powder into 50 mL of butanol. The EPD process was conducted at applied voltages of 200 V, 250 V, and 300 V, with a constant deposition time of 60 seconds for all samples. After coating, the microstructure, elemental composition, and phase content of the coated surfaces were analyzed using scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and X-ray diffraction (XRD), respectively. In addition, coating thickness, surface roughness values, and electrochemical corrosion resistance were evaluated.

As a result, coatings were successfully applied under all parameter conditions. Among them, the coatings obtained at 300 V and 60 seconds exhibited the best surface

performance, with a thickness of 25.15 μm , a surface roughness of 1.56 μm , a Ca/P ratio of 1.83, and a remarkably low corrosion rate of 0.0000135 mm/year.

Keywords: Hydroxyapatite (HA), Electrophoretic Deposition (EPD), CoCrWMo, Selective Laser Melting (SLM), Corrosion Resistance

2023, 73 pages



ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince bilgi, deneyim ve desteğiyle bana yol gösteren, her zaman yanımda olan değerli danışmanım Sayın Doç. Dr. İbrahim AYDIN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin tüm aşamalarında, deneylerin gerçekleştirilmesinden yazım sürecine kadar her konuda desteğini esirgemeyen Sayın Öğr. Gör. Dr. Ali İhsan BAHÇEPINAR hocama sonsuz şükranlarımı sunarım.

Hayatım boyunca yanımda olan, sevgileri ve destekleriyle bana her zaman güç veren canım annem Türkan UYSAL ve canım babam Şevket UYSAL'a yürekten teşekkür ederim. Tez sürecinde sabrı, sevgisi ve desteğiyle daima yanımda olan canım eşim Ayhan ÇAMYAR'a tüm kalbimle teşekkür ederim. Ayrıca, çalışma sürecim boyunca gösterdikleri anlayış ve sabırla bana güç veren kıymetli oğullarım Anıl Berk ÇAMYAR ve Barış Arel ÇAMYAR'a sevgilerimle teşekkür ederim.

Fulya UYSAL ÇAMYAR
Manisa, 2025

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AM	Eklemeli İmalat
Ca/P	Kalsiyum/Fosfat Oranı
DC	Doğru Akım
EDS	Elementel Analiz
Ecorr	Korozyon Potansiyeli
EPD	Elektroforetik Biriktirme
HA	Hidroksiapatit
Icorr	Korozyon Akım Yoğunluğu
OCP	Açık Devre Potansiyeli
PLD	Darbeli Lazer Biriktirme
S	Saniye
SCE	Doymuş Kalomel Elektrod
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SLM	Seçici Lazer Ergitme
V	Gerilim
XRD	X Işınları Kırınım Cihazı

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Sol-Jel Yöntemi ile Yapılan Üretimin Şematik Gösterimi	19
Şekil 1.2. PLD Yönteminin Şematik Gösterimi.....	20
Şekil 1.3. Elektroforetik Biriktirme Tekniğinin Şematik Gösterimi.....	22
Şekil 2.1. Altlıkların Kaplama İşlemi Öncesi İş Akış Şeması	24
Şekil 2.2. Sisma MYSINT 100 Model Seçici Lazer Ergitme Cihazı.....	25
Şekil 2.3. Vakum Tip Kumlama Makinesi.....	25
Şekil 2.4. Ultrasonik Banyo	26
Şekil 2.5. Etüv	26
Şekil 2.6. Kaplama İşleminin İş Akış Şeması.....	28
Şekil 2.7. Hidroksiapatit Tozu	29
Şekil 2.8. Hassas Terazide HA Miktarı.....	29
Şekil 2.9. Manyetik Karıştırıcı.....	30
Şekil 2.10. pH Derecesinin Ayarlanması	30
Şekil 2.11. 200V- 60s’de Gerçekleşen EPD İşlemi	31
Şekil 2.12. 250V- 60s’de Gerçekleşen EPD İşlemi	31
Şekil 2.13. 300V- 60s’de Gerçekleşen EPD İşlemi	32
Şekil 2.14. Kaplamaların Görüntüsü (a) 200V/60s Elde Edilen Kaplama, (b) 250V/60s Elde Edilen Kaplama, (c) 300V/60s Elde Edilen Kaplama.....	32
Şekil 2.15. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu).....	33
Şekil 2.16. XRD (X Işınları Kırınım Cihazı)	34
Şekil 2.17. Kaplama Kalınlığı Ölçüm Cihazı	35
Şekil 2.18. Yüzey Pürüzlülük Ölçüm Cihazı	36
Şekil 2.19. Korozyon Testi İçin Kurulan Deneysel Düzeneğin Genel Görünümü	37
Şekil 3.1. EPD Yöntemi ile Gerçekleştirilen Kaplamaların 500x SEM Görüntüleri (a) 200V/60s Elde Edilen Kaplama, (b) 250V/60s Elde Edilen Kaplama, (c) 300V/60s Elde Edilen Kaplama.....	40
Şekil 3.2. EPD Yöntemi İle Gerçekleştirilen Kaplamaların 1000x SEM Görüntüleri (a) 200V/60s Elde Edilen Kaplama, (b) 250V/60s Elde Edilen Kaplama, (c) 300V/60s Elde Edilen Kaplama	41
Şekil 3.3. EPD Yöntemi ile Gerçekleştirilen Kaplamaların 2500x SEM Görüntüleri (a) 200V/60s Elde Edilen Kaplama, (b) 250V/60s Elde Edilen Kaplama, (c) 300V/60s Elde Edilen Kaplama	43
Şekil 3.4. EPD Yöntemi ile Gerçekleştirilen Kaplamaların 5000x SEM Görüntüleri (a) 200V/60s Elde Edilen Kaplama, (b) 250V/60s Elde Edilen Kaplama, (c) 300V/60s Elde Edilen Kaplama	44
Şekil 3.5. EPD Yöntemi ile Gerçekleştirilen Kaplamaların 10000x SEM Görüntüleri (a) 200V/60s Elde Edilen Kaplama, (b) 250V/60s Elde Edilen Kaplama, (c) 300V/60s Elde Edilen Kaplama	46
Şekil 3.6. EPD Yöntemi ile 200V/60s Gerçekleştirilen Kaplama Yüzeylerinin EDS Analizi (a) SEM Görüntüsü, (b) 1 Nolu Bölge EDS Analiz Sonucu, (c) 2 Nolu Bölge EDS Analiz Sonucu (d) 3 Nolu Bölge EDS Analiz Sonucu	48
Şekil 3.7. EPD Yöntemi ile 250V/60s Gerçekleştirilen Kaplama Yüzeylerinin EDS Analizi (a) SEM Görüntüsü, (b) 1 Nolu Bölge EDS Analiz Sonucu, (c) 2 Nolu Bölge EDS Analiz Sonucu, (d) 3 Nolu Bölge EDS Analiz Sonucu	50

Şekil 3.8. EPD Yöntemi ile 300V/60s Gerçekleştirilen Kaplama Yüzeylerinin EDS Analizi (a) SEM Görüntüsü, (b) 1 Nolu Bölge EDS Analiz Sonucu, (c) 2 Nolu Bölge EDS Analiz Sonucu (d) 3 Nolu Bölge EDS Analiz Sonucu	52
Şekil 3.9. XRD Analizi	55
Şekil 3.10. Tüm Parametrelere Ait Kaplama Kalınlıklarının Grafikselsel Gösterimi....	56
Şekil 3.11. Tüm Parametrelere Ait Yüzey Pürüzlülük Değerlerinin Grafikselsel Gösterimi.....	58
Şekil 3.12. CoCrWMo Alaşımına Uygulanan Kaplamaların Elektrokimyasal Potansiyel Eğrileri.....	60



TABLÖLAR DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 1.1. Biyomalzeme Çeşitleri ve Mevcut Uygulamaları.....	11
Tablo 1.2. Metalik Biyomalzemelerin Özellikleri	12
Tablo 1.3. HA'nın Özellikleri	15
Tablo 1.4. Polimer Biyomalzemelerin Mekanik Özellikleri	17
Tablo 2.1. CoCrWMo Alaşım Tozunun Kimyasal Kompozisyonu.....	23
Tablo 3.1. Farklı Kaplama Parametrelerine Göre Elde Edilen Yüzeylerde Kalsiyum ve Fosfor Elementlerinin Atomik Yüzdeleri ile Hesaplanan Ca/P Oranları	53
Tablo 3.2. Tüm Parametrelere Ait Kaplama Kalınlıkları.....	56
Tablo 3.3. Tüm Parametrelere Ait Yüzey Pürüzlülük Değerleri	57
Tablo 3.4. Tüm Parametrelere Ait Korozyon Değerleri	60

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	III
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	V
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
TABLolar DİZİNİ	IX
GİRİŞ	1
1. GENEL BİLGİLER	10
1.1. Biyomalzemeler	10
1.1.1. Metalik Biyomalzemeler.....	11
1.1.2. Seramik Biyomalzemeler.....	13
1.1.3. Polimer Biyomalzemeler	16
1.1.4. Kompozit Biyomalzemeler	17
1.2. HA Kaplama Yöntemleri	18
1.2.1. Sol-Jel Yöntemi	18
1.2.2. Darbeli Lazer Biriktirme.....	19
1.2.3. Daldırma Kaplama.....	21
1.2.4. Elektroforetik Biriktirme	21
2. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	23
2.1. İmplant Malzeme Seçimi ve Üretimi	23
2.2. Kaplamanın Hazırlanması	27
2.3. Metalografik Test	33
2.3.1. SEM / EDS.....	33
2.3.2. XRD	34
2.4. Mekanik Testler.....	35
2.4.1. Kaplama Kalınlığı Ölçümleri.....	35
2.4.2. Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümleri	36
2.4.3. Korozyon Testi	36
3. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	38
3.1. Metalografik Test Sonuçları	38
3.1.1. SEM / EDS Sonuçları	38
3.1.2. Ca/P Oranının Belirlenmesi	53
3.1.3. XRD Sonuçları.....	54
3.2. Mekanik Test Sonuçları.....	56
3.2.1. Kaplama Kalınlığı Sonuçları	56
3.2.2. Yüzey Pürüzlülüğü Sonuçları	57
3.2.3. Korozyon Testi Sonuçları	59
4. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	61
KAYNAKLAR	62

GİRİŞ

Seçici lazer ergitme (SLM), metal tozlarını lazer enerjisiyle katman katman eriterek birleştiren bir eklemeli üretim yöntemidir. Artık metalin çok az kullanılması, yüksek boyutsal doğruluk, kısaltılmış üretim süresi, karmaşık geometrik şekillerin üretilmesi ve nihai ürünün yoğunluğunun yüksek olması gibi birçok avantajı bulunmaktadır [1-3]. Bu proses, son ürüne yakın geometrilerin sağlanmasıyla üretim döngüsündeki zamanın azaltılmasının yanı sıra atık malzeme miktarındaki düşüşle çevreci bir yaklaşımı da içermektedir [4].

Karmaşık yapıya ve gözenekli özelliklere sahip implantların üretiminde geleneksel yöntemlerin yetersiz kaldığı durumlarda seçici lazer ergitme (SLM) önemli bir imkân sunmaktadır [5]. Son yıllarda, hastaya özel implant talebinin artması ve ameliyat gecikmelerinin önlenmesi için hızlı üretim imkanı sağlayan SLM daha önem kazanmıştır [6].

Vücudun zarar gören doku ve organlarının yitirdiği fonksiyonlarını yeniden sağlayabilmek amacıyla kullanılan, doğal veya sentetik maddelerden imal edilen malzemelere biyomalzemeler denir [7,8].

Biyomalzemeler, tıp, biyoloji, malzeme bilimi ve mühendislik gibi geniş bir yelpazede kullanılan ve incelenen bir alandır. Bilim insanlarının en büyük endişelerinden biri, vücutta kullanılan biyomalzemelere vücudun verdiği tepki yani biyouyumluluktur. Biyomalzemelerin implantasyonunda biyolojik uyum sağlayabilmesi için kemikle bütünleşmeleri gerekmektedir. Bu biyolojik tepki, osseointegrasyon olarak adlandırılır [9-11].

Bir implantasyon işlemi için hangi biyomalzemenin kullanılacağını seçerken, uygulanacak bölgenin maruz kalacağı etkilere dikkat etmek önemlidir. İmplantın, vücut tarafından uzun vadede güvenli ve etkili bir şekilde kabul edilmesi ve herhangi bir reddetme tepkisi oluşturmada işlevini sürdürebilmesi için şu niteliklere sahip olması beklenir: yüksek düzeyde korozyon direnci, uygun mekanik dayanım, üstün aşınma direnci ve iyi bir osseointegrasyon kabiliyeti [11,12].

Co-Cr alaşımları, Titanyum alaşımları ve 316L paslanmaz çelikler gibi metalik biyomalzemeler, yüksek biyoyumlulukları ve güçlü mekanik özellikleri sayesinde çoğu dental ve ortopedik uygulamalarda sıklıkla tercih edilmektedir [11,13,14].

Hidroksiapatit (HA), insan kemikleri ve dişlerin inorganik ana bileşini oluşturan kalsiyum fosfat bazlı biyoseramik malzemelerden oluşur, yüksek biyoyumluluğa ve biyoaktiviteye sahiptir. HA, implantasyon işlemlerinde tercih edilme nedenleri arasında osteokondüktif ve biyoyum özelliklerinin bulunması önemli bir etkindir. Bu zellikler, kemik dokusuyla etkileşime girerek yeni kemik oluşumunu teşvik eder ve vücut tarafından kolayca kabul edilir, böylece implantın başarılı bir şekilde entegre olmasına yardımcı olur. Bu nedenle, HA implantasyonunda kemik iyileşmesini artırmak ve implantın uzun süreli stabilitesini sağlamak amacıyla tercih edilir. Ancak mekanik özelliklerinin düşük olması sebebi ile direk olarak kullanılamaz [15-28].

Metalik biyomalzemelerin doğrudan implantasyon amacıyla kullanımı genellikle uygun görülmemektedir. Bu nedenle, yüksek biyoyumluluk ve biyoaktivite sağlayan hidroksiapatit (HA) ile kaplanmaları tercih edilen bir yöntemdir. Bu kaplama sayesinde, metalik yapının üstün mekanik özellikleri ile HA'nın biyolojik uyumu bir araya getirilerek ideal bir biyomalzeme oluşturulur. Ayrıca, HA'nın osteokondüktif özelliği implantın kemik dokusuna sağlam bir şekilde tutunmasını sağlar [15,29-35].

Metal implant malzemelerinin yüzeyine hidroksiapatit (HA) kaplamak için çeşitli teknikler mevcuttur. Bu yöntemler arasında plazma spre y kaplama, püskürtme ile kaplama, elektrokimyasal biriktirme, elektroforetik biriktirme (EPD), daldırma kaplama, termal spre y teknikleri, sol-jel yöntemi ve biyomimetik yaklaşımlar yer almaktadır. Son dönemlerde özellikle EPD yöntemi, HA kaplamalarında ne çıkan bir teknik haline gelmiştir. Elektroforetik biriktirme (EPD), elektrik alan etkisi altında kararlı bir süspansiyon içerisindeki yüklü parçacıkların, zıt yüklü metal yüze ye doğru yönelerek burada birikmesi esasına dayanmaktadır. Bu sayede, HA tabakasının implant yüzeyine homojen ve kontrollü bir şekilde uygulanması mümkün olmaktadır [15,36-42].

EPD'nin ilgi çekici olmasının temel nedenleri arasında, basit bir yöntem olması, ekipman maliyetinin düşük olması, kaplamaların kısa sürede gerçekleştirilebilmesi, karmaşık geometrilere malzemelerin kaplanabilmesi, homojen kaplamalar elde edilmesi ve kaplama parametrelerinde basit ayarlamalar ile kaplamanın mikroyapısının kontrol edilebilmesi gibi özellikler bulunmaktadır. Bu özellikler, EPD'nin biyomedikal uygulamalarda tercih edilmesini sağlayan önemli avantajlardır [43-48].

Seçici lazer ergitme ile üretilen implant malzemelerinin EPD yöntemi ile HA kaplama uygulamalarıyla ilgili literatürdeki çalışmalar kısıtlıdır. Bu çalışmada, seçici lazer ergitme ile üretilen malzemelere uygulanacak biyomedikal kaplamaların performansı, literatür ve implantasyon uygulamaları açısından önemlidir.

Drevet ve arkadaşları, Ti6Al4V alaşımından yapılan implantlar üzerine EPD yöntemiyle nano boyutlu HA kaplama uygulamışlardır. Yaptıkları çalışma sonucunda, 10 V gerilim altında 10 dakika süresince gerçekleştirilen biriktirme işleminin en başarılı kaplama sonuçlarını verdiğini belirlemişlerdir. Kaplamaların mekanik dayanımını iyileştirmek amacıyla atmosfer koşullarında bir ısıtma işlem süreci de uygulamışlardır [45].

Aminatun ve arkadaşları, kobalt esaslı implantlar üzerinde EPD yöntemiyle HA kaplamalar gerçekleştirmiştir. Etanol bazlı süspansiyon kullanılarak 120 V gerilim ve 30 dakikalık biriktirme süresiyle uygulanan kaplamalar; süspansiyon içerisindeki HA konsantrasyonu, kaplama kalınlığı, yapışma dayanımı ve korozyon direnci yönünden değerlendirilmiştir. Yapılan analizler sonucunda, 0,04 M HA içeren süspansiyonla elde edilen kaplamanın yaklaşık $199,93 \pm 4,85 \mu\text{m}$ kalınlığa sahip olduğu, korozyon hızının 0,0018 olarak belirlendiği ve yapışma mukavemetinin $4,175 \pm 0,716 \text{ MPa}$ seviyesinde olduğu tespit edilmiştir [49].

Bartmanski ve arkadaşları, Ti13Zr13Nb alaşımından üretilmiş implantlara EPD yöntemiyle HA kaplama uygulamışlardır. Yaptıkları çalışmada, kaplama çözeltisinin bileşimi ile uygulanan gerilim seviyesinin kaplamanın özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Elde edilen bulgular, uygulanan gerilimin artmasının kaplama kalınlığında ve korozyon direncinde iyileşme sağladığını, ancak bu durumun yapışma mukavemeti ile mekanik dayanımı olumsuz etkilediğini göstermiştir. Ayrıca süspansiyondaki HA miktarının artırılması, daha homojen bir kaplama sağlarken; bu

durumun kalınlık artışına neden olduğu, fakat aynı zamanda mekanik özelliklerde, yapışma mukavemetinde ve korozyon direncinde düşüşe yol açtığı belirlenmiştir [50].

Saadati ve arkadaşları, Mg-4Zn-4Sn-0.6Ca-0.5Mn alaşımından üretilmiş implantlara EPD yöntemi kullanarak HA kaplaması uygulamışlardır. Kaplama işlemleri, etanol bazlı süspansiyon içerisinde çeşitli gerilim değerleri ve biriktirme süreleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İncelemeler sonucunda, kaplama kalınlığı 70 µm'yi aştığında boşluklar, 100 µm'ye ulaştığında ise çatlaklar meydana geldiği saptanmıştır. 150 V gerilim ve 5 saniyelik biriktirme süresinde elde edilen kaplamada yapışma dayanımı $2,8 \pm 1,1$ MPa olarak rapor edilmiştir. Ayrıca, kaplama uygulanan implantların korozyon direncinin kaplanmamış olanlara kıyasla daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir [51].

Aydin ve arkadaşları, Ti6Al7Nb alaşımı implantlar üzerinde EPD yöntemiyle HA kaplama oluşturmuşlardır. Kaplama işlemi, etanol içeren süspansiyon ortamında, sabit biriktirme süresiyle ancak farklı gerilim seviyelerinde gerçekleştirilmiştir. Araştırma kapsamında tüm kaplama koşulları yüzey morfolojisi ve mekanik özellikler açısından analiz edilmiş ve 100 V gerilimle 1 dakikalık biriktirme süresi sonucunda elde edilen kaplamaların en uygun özelliklere sahip olduğu sonucuna varılmıştır [15].

Aydın ve arkadaşları, EPD metodu ile 100V 150V 200V 250V gerilim değerlerinde ve 120 sn biriktirme süresinde HA kaplamayı toz metalurjisi yöntemiyle ürettikleri AZ91 magnezyum alaşımı üzerine uygulamış elde edilen Ca/P oranlarının ideal Ca/P oranına yakın değerlere sahip olduğunu gözlemlemişlerdir [52].

Kumari ve arkadaşları, Ti-6Al-4V alaşım yüzeyine elektroforetik biriktirme (EPD) yöntemi ile hidroksiapatit (HA) kaplaması uygulamışlardır. Kaplama süspansiyonu, 50 mL etanol (Merck, ABD) içinde 2 g nano boyutlu HA ve 1 g polietilen kullanılarak hazırlanmıştır. Kaplama işlemi, 200 V gerilim uygulanarak 2 dakika boyunca gerçekleştirilmiştir. Yapılan faz analizi sonucunda, kaplanmış numunede %95 oranında HA ve %5 oranında rutil fazı tespit edilmiştir. Kaplanmamış Ti-6Al-4V alaşımında ise %93 α ve %7 β fazları gözlemlenmiştir. Ayrıca, kaplama sonrası ortalama yüzey pürüzlülüğünün 4,19 µm olduğu belirlenmiştir [53].

Gunawarman ve arkadaşları, çalışmalarında sığır kemiklerinden (doğal HA olarak adlandırılan) elde edilen hidroksiapatit (HA) kullanarak, nispeten yeni geliştirilmiş titanyum alaşımı Ti-12Cr üzerine elektroforetik biriktirme (EPD)

yöntemiyle kaplama işlemi gerçekleştirmişlerdir. Bu işlem, materyalin biyoyoumluluğunu ve biyolojik aktivitesini iyileştirerek, ortopedik implant uygulamalarında optimum osseointegrasyonu elde etmeyi amaçlamaktadır. Çalışmada, doğal HA'nın üç farklı parçacık boyutu (25 µm, 63 µm, ve 125 µm) kullanılmış ve bu parçacık boyutlarının kaplama morfolojisi, yapısı ve yapışma gücü üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Kaplama işlemi, 5 Volt sabit gerilimle 5 dakika süreyle yapılmıştır. Elde edilen kaplama morfolojileri ve yüzey kaplama oranları optik mikroskop ile incelenmiş, numune kütlesindeki artış dijital teraziyle ölçülerek, partikül birikimi miktarı belirlenmiştir. Kaplama kalınlığı, kaplama kalınlık ölçüm cihazlarıyla, kaplama tabakasının yapışma gücü ise çapraz kesme bandı testi yöntemiyle ölçülmüştür. Çalışmanın sonuçları, HA parçacık boyutunun, EPD işlemi sonrasında elde edilen kaplamanın kalitesi üzerinde önemli bir etkisi olduğunu ortaya koymaktadır. Küçük parçacık boyutuna sahip HA ile kaplanmış Ti-12Cr'in, daha iri parçacıklara sahip olanlardan daha iyi yüzey özelliklerine sahip olduğu bulunmuştur. Bu nedenle, küçük boyutlu doğal HA parçacıkları, implant uygulamaları için daha uygun görünmektedir [54].

Abbass ve arkadaşları, Ti6Al4V alaşımının hidroksiapatit (HA) kaplamasında, doğru akım (DC) ve alternatif akım (AC) akımlarının, kaplama kalınlığı, yüzey pürüzlülüğü ve gözenekliliği üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. EPD yöntemiyle yapılan kaplamalar, AC akımı kullanıldığında daha yüksek tane yoğunluğuna sahipken, kaplamalar DC akımıyla daha hidrofilik hale gelmiştir. Sonuçlar, AC akımın kaplama verimliliğini arttırırken, kaplamaların temas açısı değerlerinin DC akımı ile daha hidrofilik olduğunu göstermiştir [55].

Gunawarman ve arkadaşları, Ti-6Al-4V ELI alaşımının osseointegrasyonunu artırmak amacıyla hidroksiapatit (HA) kaplaması uygulamışlardır. Elektroforetik birikim (EPD) yöntemiyle, 5, 8 ve 11 volt gerilimler ve 5, 8, 11 dakika sürelerle kaplama yapılmıştır. Sonuçlar, 8 volt ve 5 dakika uygulama ile en iyi yüzey özelliklerinin elde edildiğini göstermiştir. Bu koşulda, hidroksiapatit tabakasının pürüzlülüğü 0,88, kaplama kalınlığı 73,3 µm ve yüzey kaplama oranı %82,1 bulunmuştur. Kaplama, yüksek yapışma gücüne sahip olup, biyoyararlı implantlar için biyolojik aktiviteyi artırmaya yardımcı olabilir [56].

Hammood ve arkadaşları, çalışmalarında, 2205 duplex paslanmaz çelik (DSS) yüzeyi üzerine hidroksiapatit/titania nanokompozit kaplamalarının elektroforetik

birikim (EPD) yöntemiyle uygulandığını raporlamışlardır. EPD süreciyle 30 V gerilimde 1 dakika boyunca homojen bir kaplama elde edilmiştir. Kaplanan altlığın mikro yapısı optik mikroskopi, atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Ana malzemelerin oluşan fazları X-ışını difraksiyonu (XRD) ile analiz edilmiştir. 20 V, 30 V ve 40 V gerilimlerinin EPD sırasında kinetikler üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Kaplanan ve kaplanmamış örneklerin korozyon davranışı, Ringer çözeltisinde potansiyodinamik ve döngüsel polarizasyon testleriyle incelenmiştir. 30 V'luk optimum koşulda homojen bir morfoloji ve çatlak içermeyen yapı elde edilmiştir, bu koşulda en düşük gözeneklilik ve en yüksek korozyon direnci sağlanmıştır. Elde edilen sonuçlar, bu malzemelerin mükemmel korozyon direnci ve stabilite sunduğunu, biyokompozit hidroksiapatit/titania katmanla kaplanmış bir altlık olarak tıbbi uygulamalar için uygun olduğunu doğrulamaktadır [57].

Muthaiah ve arkadaşları, eklemeli imalat (AM) yöntemiyle üretilen Ti-6Al-4V alaşımının biyoyararlılığını artırmak için elektroforetik birikim (EPD) yöntemiyle nanohidroksiapatit (nanoHAp) kaplamalarını uygulamışlardır. Kaplamalar, etanol veya butanol içinde süspansiyon edilen nanoHAp kullanılarak farklı gerilimler ve sürelerle yapılmıştır. Sonuçlar, butanol ile yapılan kaplamaların daha homojen ve çatlaksız olduğunu, ısıtma işleminin ise kaplama bütünlüğünü artırdığını göstermiştir. Nanoindentasyon, kaplamaların yüksek sertlik ve düşük elastik modül sunduğunu doğrulamıştır. Ayrıca, nanoHAp kaplamaları, preosteoblast hücrelerinin tutunma, çoğalma ve farklılaşmasını önemli ölçüde artırmıştır. Bu yöntem, eklemeli imalatla üretilen ortopedik ve diş implantları için biyoyararlılığı artırmada etkili bir çözüm sunmaktadır [58].

Bahçepınar ve arkadaşları, çalışmalarında 316L paslanmaz çelik implant malzemesi yüzeylerine, cam boncuklarla kumlama işlemi uyguladıktan sonra elektroforetik birikim (EPD) yöntemiyle hidroksiapatit (HA) kaplama işlemi gerçekleştirmişlerdir. Bu kapsamda, kumlanmış ve zımparalanmış altlık yüzeylere uygulanan HA kaplamaların mekanik ve metalografik test sonuçları değerlendirilmiştir. Zımparalama işlemi 320 numara SiC zımpara kâğıdı ile gerçekleştirilirken; cam boncuklarla yapılan kumlama işlemi, 5 bar basınç altında vakumlu bir kumlama makinesi kullanılarak uygulanmıştır. Kaplama sürecinde çözücü olarak etanol tercih edilmiştir. EPD süspansiyonu ise etanol, HA, PVA ve N,N-

Dimetilformamid (DMF) kimyasallarının belirli oranlarda karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Yapılan test sonuçları, cam boncuklarla kumlanmış yüzeylere uygulanan HA kaplamaların, zımparalanmış yüzeylere göre daha iyi performans sergilediğini ortaya koymuştur [59].

Rahmadani ve arkadaşları, çalışmalarında Ti yüzeyine elektroforetik biriktirme (EPD) yöntemi ile hidroksiapatit (HA) kaplamalar uygulamışlardır. Süspansiyon, 1 g HA tozunun 100 mL N,N-Dimetilformamid (DMF) içerisine disperse edilmesiyle hazırlanmıştır. Kaplama işlemi, 20, 30 ve 40 V sabit gerilimler altında, her biri 30 dakika süresince gerçekleştirilmiştir. Yapılan karakterizasyon sonucunda, kaplamaların Ca/P oranı 1,82 olarak belirlenmiş ve kaplama kalınlığının 32–60 μm arasında değiştiği raporlanmıştır. Özellikle 30 V gerilimde elde edilen kaplama, üstün korozyon direnci göstermiştir [60].

Kızılöz ve arkadaşları, çalışmalarında, Ti6Al4V alaşımının hidroksiapatit (HA) kaplama verimliliği üzerindeki termal oksidasyon işleminin etkisini araştırmışlardır. Bu amaçla, HA tozları kimyasal çökelti yöntemiyle üretilmiş ve üretilen hidroksiapatit tozlarının karakterizasyon çalışmaları X-Işını Difraksiyonu (XRD) ve toz büyüklüğü analizi ile gerçekleştirilmiştir. Ardından, Ti6Al4V örneklerine farklı sıcaklıklarda termal oksidasyon işlemi uygulanmıştır. Ti6Al4V örneklerinin yüzey pürüzlülüğü, termal oksidasyon işleminin Ti6Al4V yüzeyi üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla ölçülmüştür. Daha sonra, belirlenen gerilim ve süre ile EPD işlemi kullanılarak Ti6Al4V üzerine HA kaplama yapılmıştır. HA kaplama verimliliği, termal oksidasyon işlemine göre belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, termal oksidasyon işleminin kaplama verimliliğini olumlu yönde etkilediğini göstermiştir [61].

Aydın ve arkadaşları, 316L paslanmaz çelik ve Ti6Al4V alaşımı üzerine elektroforetik biriktirme (EPD) yöntemi ile hidroksiapatit (HA) kaplaması uygulamışlardır. Kaplama Süspansiyonu olarak etanol, Hidroksiapatit, Polivinil Alkol, Sodyum dodeasil sülfat, NN-Dimetilformamid kimyasalları kullanılmıştır. Kaplama işlemi 40, 80, 120, 160V voltaj değerlerinde 60 sn. biriktirme süresinde gerçekleştirilmiştir. Ca/P değerleri incelendiğinde tüm parametrelerde ideal Ca/P oranına olan 1,67'ye yakın değerler gözlemlenmiştir. Pürüzlülük değerleri incelendiğinde tüm parametrelerde ideal yüzey pürüzlülük değerine (1-1,5 μm) yakın kaplamalar gözlemlenmiştir [62].

Rodrigues ve arkadaşları, çalışmalarında, hidroksiapatit (HA) biyoseramiğini TiNi şekil hafıza alaşımı üzerine kullanmışlardır. HA partikülleri, butanol ve tri-etanolamin ile süspansiyon haline getirilmiştir. Elektroforetik birikim (EPD) işlemi, 20, 30 ve 40 V gerilimle 1–5 dakika süreyle katot üzerinde gerçekleştirilmiştir. Kaplama işleminden sonra, numuneler oda sıcaklığında 24 saat süreyle yavaşça kurutulmuştur. Kaplama ağırlığı ve kalınlığı ölçülmüş ve sinterleme işlemi Ar atmosferinde 800°C’de 2 saat yapılmıştır. Fazlar ve yüzey morfolojileri XRD ve SEM ile incelenmiştir. Sonuçlar, 30 V gerilim ve düşük sinterleme sıcaklıklarında homojen, çatlak içermeyen bir kaplama tabakası elde edilebileceğini göstermektedir. Ayrıca, daha uzun depozisyon süreleri, kaplamaların ağırlığını ve kalınlığını artırmıştır. Sol-jel ve plazma kaplama gibi diğer depozisyon yöntemleriyle karşılaştırıldığında, bu çalışmada sunulan yöntem, biyoyararlı kaplamalar için alternatif bir yöntem olarak kullanılabilir. 15 ve 30 V EPD geriliminde elde edilen HA kaplamalarının sertliği sırasıyla $0,2245 \pm 0,036$ GPa ve $0,0661 \pm 0,008$ GPa olarak ölçülmüştür [63].

Nuswantoro ve arkadaşları, çalışmalarında, Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr (TNTZ) implantları üzerinde hidroksiapatit (HA) kaplama kalınlığının inflamasyon ve osseointegrasyon özellikleri üzerindeki etkisini araştırmışlardır. TNTZ vidaları temel örnek olarak kullanılmış ve HA kaplaması, farklı kaplama kalınlıkları elde etmek için elektroforetik birikim (EPD) yöntemiyle uygulanmıştır. İnce (50–70 μm), orta (70–90 μm) ve kalın (90–110 μm) kaplama kalınlıkları, EPD işleminde farklı gerilim ve zaman uygulamalarıyla elde edilmiştir. Kaplamasız vida ise kontrol örneği olarak kullanılmıştır. Vidalar, erkek Rattus norvegicus Wistar sıçanlarının sağ tibialarına implante edilmiş ve hayvanlar iki hafta boyunca kafeslerde beslenmiştir. Test hayvanları öldürüldükten sonra, kan örnekleri alınarak tümör nekroz faktörü- α (TNF- α) seviyeleri ELISA yöntemiyle ölçülmüş ve implante edilmiş vidalar üzerinde çıkarma torku testi yapılmıştır. Ayrıca, implant bölgesindeki tibial kemik dokusu histopatolojik analiz için toplanmıştır. Çalışma sonuçları, HA kaplama kalınlığının TNF- α konsantrasyonu, çıkarma torku değeri ve yeni kemik büyümesi üzerinde etkili olduğunu göstermektedir. HA tabakasının optimal kalınlığının orta aralıkta (70–90 μm) olduğu, bu kalınlığın düşük inflamasyon seviyeleri, nispeten yüksek osseointegrasyon oranları ve optimal yeni kemik dokusu büyümesi sağladığı bulunmuştur. Bu bulgular, gelecekteki ortopedik implant uygulamaları için uygulanabilir olmaları beklenmektedir [64].

Chong ve arkadaşları, çalışmalarında uygulanan voltajın biyobozunur AZ31 magnezyum alaşımı üzerindeki nano-hidroksiapatit (nHA) kaplamaların elektroforetik birikimi ve korozyon özellikleri üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Bu amaçla, 30 g HA tozu 1 litre etanol içinde disperse edilerek EPD süspansiyonu hazırlanmıştır. Kaplama işlemleri, 10, 20, 30, 40 ve 50 V sabit gerilimlerde ve her biri 1 dakika süresince gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, özellikle 20 V gerilimle elde edilen kaplamanın yüksek yoğunlukta, kompakt yapıda ve optimum parçacık düzenlemesine sahip olduğunu; bu sayede göreceli olarak en yüksek korozyon direncini sağladığını ortaya koymuştur [65].

Naranjo ve arkadaşları, TiNi alaşım yüzeyine elektroforetik biriktirme (EPD) yöntemi ile hidroksiapatit (HA) kaplaması uygulamışlardır. Kaplama süspansiyonu olarak Tri-etanolamin ve bütanol kullanmışlardır. Kaplama işlemi, 20, 30, 40V gerilim uygulanarak 1-5 dakika boyunca gerçekleştirilmiştir. Ar atmosferinde 800 C'de 2 saat sinterleme yapılmıştır. EPD işlemi sırasında daha yüksek voltajlar ve biriktirme süreleri, kaplamanın kalınlığının ve ağırlığının artmasına yol açtığı gözlemlenmiştir. Bu iyileştirmelerin, 6 dakika sonra ağırlık ve kalınlık için sırasıyla %105 ve %12,3 olduğu tespit edilmiştir. HA'nın diğer kalsiyum fosfat fazlarına dönüşümü 800°C'lik sinterleme sıcaklığında gerçekleşmediği tespit edilmiştir [66].

Annur ve arkadaşları, gözenekli titanyum üzerine elektroforetik biriktirme (EPD) yöntemi ile hidroksiapatit/kitosan (HA/Cs) kaplaması uygulamışlardır. Kaplama süspansiyonu olarak hidroksiapatit tozu ve orta molekül ağırlıklı kitosan tozu ve etanol kullanılmıştır. Hidroksiapatit konsantrasyonu %0,2 ağırlık, %0,4 ağırlık ve %0,6 ağırlık arasında değiştirilmiştir. Elde edilen numuneler sırasıyla 0,2HA/Cs, 0,4HA/Cs ve 0,6HA/Cs olarak adlandırılmıştır. Kaplama işlemi 11V, 13V uygulanarak 4 ve 8 dakika uygulanmıştır. Bu deneyde kullanılan her değişkenden kaplama kalitesini karşılaştırmak için biriktirme ağırlığı, yapışma mukavemeti ve kaplama morfolojisi gözlemlenmiştir. 0,2HA/Cs 11V ve 13V ve 0,6HA/Cs 11V numunelerinde 1,6'ya yakın Ca/P oranı bulunmuştur. 0,

2HA/Cs, 11 ve 13 V'da 8 dakika biriktirilen kaplama, homojen olması ve alt tabakaya iyi yapışması nedeniyle en iyi kaliteyi sağladığı gözlemlenmiştir [67].

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Biyomalzemeler

Amerikan Ulusal Sağlık Enstitüsü, insanların yaşam ve sağlık standartlarını artırmak amacıyla, vücuttaki bir organın, dokunun veya fonksiyonun görevini belirli bir süre ya da ömür boyu yerine getiren sentetik ya da doğal, ilaç dışı tüm malzemeleri biyomalzeme olarak tanımlamaktadır. [68]

Biyouyumluluk, biyomalzemelerin en temel ve kritik özelliği olup, malzemenin vücut ile olan uyumluluğunu ifade eder. Biyomalzemeler, çevreledikleri dokuların fizyolojik süreçlerine müdahale etmeyen ve inflamasyon, trombüs oluşumu gibi istenmeyen biyolojik tepkilere neden olmayan yapılar olarak tanımlanır. Bazı araştırmacılar biyouyumluluk kavramını genişleterek, biyomalzemenin yüzey ve yapısal uyumluluğunu ayrı parametreler olarak ele almışlardır. Bu kapsamda, yüzey uyumluluğu; malzemenin vücut dokularıyla fiziksel, kimyasal ve biyolojik açıdan etkileşimini ve bu etkileşimlerin uygunluğunu ifade ederken, yapısal uyumluluk; malzemenin mekanik özelliklerinin, ilgili biyolojik dokunun mekanik davranışlarıyla sağladığı optimum dengeyi tanımlar [69,70].

Biyomalzemelerin implantasyon uygulamalarında biyolojik olarak uyumlu sayılabilmesi için, kemik dokusuyla entegrasyon göstermesi gereklidir. Bu biyolojik etkileşim süreci, osseointegrasyon olarak tanımlanır. İmplantasyon sürecinde kullanılacak biyomalzemenin seçimi, implantın yerleştirileceği anatomik bölgedeki mekanik, kimyasal ve biyolojik koşullara bağlı olarak yapılmalıdır. Vücut tarafından reddedilmeden, uzun süreli ve güvenli bir şekilde işlev görebilecek bir implantın; yüksek korozyon direncine, uygulama alanına uygun mekanik özelliklere, yüksek aşınma direncine ve başarılı osseointegrasyon kapasitesine sahip olması gerekmektedir [11,71,72].

Biyomalzemeler; metaller, seramikler, polimerler ve kompozitler olmak üzere 4 gruptan oluşurlar. Biyomalzemeler, tıbbi uygulamalarda kullanım alanlarına göre sert doku yerine kullanılan ve yumuşak doku yerine kullanılan malzemeler olmak üzere iki temel grupta sınıflandırılabilir. Ortopedik ve dental protezler genellikle sert doku yerine kullanılan metal ve seramik esaslı biyomalzemelerden üretilirken; kardiyovasküler sistem ve plastik cerrahi uygulamalarında ise çoğunlukla polimer

bazlı biyomalzemeler tercih edilmektedir. Tablo 1.1.'de, farklı biyomedikal uygulamalarda yaygın olarak kullanılan biyomalzeme türlerine ilişkin örnekler sunulmaktadır [69].

Tablo 1.1. Biyomalzeme Çeşitleri ve Mevcut Uygulamaları

Malzeme Çeşidi	Mevcut Kullanım Alanı
Paslanmaz Çelik	Eklem Protezleri, Elektrodlar, Kalp Kapakçıkları
Kobalt Krom Alaşımları	Eklem Protezleri, Kemik Onarım Aparatları
Titanyum ve Alaşımları	Eklem Protezleri, Dental Protezler, Stentler
Altın	Dental Dolgu ve Kuronlar, Elektrodlar
Platin	Sinirsel Uyarım Cihazları, Elektrodlar
Gümüş	Dental Dolgular
Alüminyum Oksit	Dental Protezler, Kalça Protezleri, Koklear Protezleri
Karbon	Ortopedik Protezler, Kalp Kapakçığı Kaplamaları
Kalsiyum Fosfat	Eklem Protezi Kaplamaları, Kemik aşıkları, Hücre İskeletleri
Kalsiyum Sülfat	Kemik Aşıları
Zirkonya	Kalça Protezleri
Cam	Kemik Aşıları, Dental Dolgular
Polyester	Hücre İskeletleri, İlaç Taşıyıcılar
Silikon	Yapay Deri, Parmak Eklemleri, Göz içi lensler
Naylon	Trekeal Tüpler, Sindirim Sistemi Segmentleri
Polimetil Metakrilat	Göz içi lensler, Kemik Dolguları
Polietilen	Yapay Tendonlar, Kalça ve Diz Protezleri, Yüz İmplantları
Polivinil klorid	Yüz Protezleri
Kolajen	Hücre İskeletleri

1.1.1. Metalik Biyomalzemeler

Kristal yapıları ve güçlü metalik bağları sayesinde üstün mekanik özelliklere sahip olan titanyum ve titanyum alaşımları, paslanmaz çelikler, altın ve kobalt gibi metaller ve alaşımlar; biyouyumluluklarının sınırlı olması, korozyona uğrama riskleri, dokulara kıyasla yüksek sertlikleri, yüksek yoğunlukları ve metal iyonu salımıyla alerjik reaksiyonlara neden olabilmeleri gibi dezavantajlara rağmen, biyomalzeme

alanında geniş bir kullanım alanına sahiptir [11,69]. Metalik biyomalzemelerin özellikleri Tablo 1.2.'de sunulmuştur.

Tablo 1.2. Metalik Biyomalzemelerin Özellikleri

Özellikler	316L Paslanmaz Çelik	CoCrMo Alaşımı	CoNiCrMo Alaşımı	Ti6Al4V Alaşımı	Tantalyum
Çekme Dayanımı (Mpa)	485-860	655	793-1793	860	207-517
Akma Dayanımı (0,2%) (MPa)	172-690	450	240-1585	795	138-345
Uzama (%)	12-40	8	8-50	10	2-30
Kesit Daralması (%)		8	35-65	25	-
Yoğunluk (g/cm3)	7,9	8,3	9,2	4,5	16,6
Korozyon Dayanımı	Yüksek gerilmelerde zayıf	Üstün	Üstün	Üstün	İyi

AISI 316L paslanmaz çelik, yaygın olarak kullanılan metalik biyomalzemeler arasında yer almakta olup, östenitik mikroyapıya sahiptir. "L", alaşımın düşük karbon içeriğine sahip olduğunu belirtmekte olup, bu özellik tane sınırlarında krom-karbür çökmesini engelleyerek korozyon direncini artırmaktadır. Alaşıma ilave edilen molibden (Mo), özellikle tane sınırlarında korozyon dayanımını güçlendirirken; krom (Cr) elementi, yüzeyde pasif bir krom oksit tabakasının oluşumunu sağlayarak korozyon direncine katkıda bulunmaktadır. Bununla birlikte, biyouyumluluk ve korozyon direnci açısından değerlendirildiğinde, AISI 316L paslanmaz çelik; titanyum (Ti) ve kobalt-krom-molibden (Co-Cr-Mo) alaşımlarıyla karşılaştırıldığında daha düşük performans sergilemektedir [73-75].

Kobalt-krom alaşımları temel olarak iki farklı tipe ayrılmaktadır. Bunlardan ilki olan Co-Cr-Mo alaşımı döküm yöntemiyle şekillendirilirken, ikinci tip olan Co-Cr-Ni-Mo alaşımı ise sıcak haddeleme yöntemiyle işlenmektedir. Kobalt bazlı alaşımlar, bileşimlerinde ağırlıkça yaklaşık %65 oranında kobalt içermektedir. Alaşımda bulunan molibden, ince taneli bir mikroyapı oluşturarak mekanik özelliklerin iyileştirilmesine katkı sağlamaktadır. Krom elementi ise alaşımda katı çözültü oluşturarak mekanik dayanımı artırmaktadır. Molibden katkısıyla üretilen Co-

Cr alaşımları genellikle dişçilik uygulamalarında tercih edilirken hem molibden hem de nikel içeren Co-Cr alaşımları ise yüksek yük taşıma kapasitesi gerektiren eklem protezlerinde kullanılmaktadır [76,77].

Titanyum alaşımları, düşük yoğunlukları, mükemmel biyoyumlulukları ve yüksek korozyon dirençleri nedeniyle biyomedikal uygulamalarda özellikle implant malzemesi olarak öne çıkmaktadır. Ticari saf titanyum (Ti) ve Ti-6Al-4V alaşımı, ortopedik cerrahi uygulamalarda en sık tercih edilen titanyum bazlı biyomalzemeler arasında yer almaktadır. Ancak, bu malzemeler düşük kayma mukavemeti ve sınırlı aşınma direnci gibi bazı dezavantajlara sahiptir. Bu tür kısıtlamaların giderilmesi ve hem biyolojik hem de mekanik özelliklerin daha da geliştirilmesi amacıyla, yeni nesil titanyum alaşımları üzerine araştırmalar ve geliştirme çalışmaları devam etmektedir [11,78].

1.1.2. Seramik Biyomalzemeler

Seramik malzemeler, metal ve ametal elementlerin iyonik ya da kovalent bağlarla birleşmesi sonucu oluşan, genellikle oksitler, karbürler ve nitrürler gibi inorganik bileşiklerdir. Bu malzemeler, sahip oldukları güçlü atomik bağlar sayesinde yüksek kimyasal stabiliteye sahiptir. Aynı zamanda yüksek aşınma direnci, düşük termal genleşme katsayısı ve yüksek ergime sıcaklığı gibi özellikleriyle metallere göre birçok avantaj sunarlar. Ancak, metallere karşılaştırıldığında daha düşük tokluk ve süneklik değerlerine sahip oldukları için genellikle sert ve kırılgan bir yapı sergilerler [75,79-81].

Biyoseramik malzemeler, biyomedikal alanda kullanım amaçlarına göre üç temel sınıfa ayrılmaktadır: biyoinert, biyoaktif ve biyobozunur. Biyoinert seramikler, vücuda yerleştirildikten sonra çevredeki dokularla herhangi bir kimyasal ya da biyolojik etkileşime girmeyen malzemelerdir; bu gruba en yaygın örnekler alümina (Al_2O_3) ve zirkonya (ZrO_2)'dır [82].

Biyoaktif seramikler ise implant ile çevre dokular arasında doğrudan bir bağlanma sağlayarak biyolojik bütünleşmeye olanak tanır; cam-seramikler ve biyo-camlar bu grup içerisinde değerlendirilmektedir. Biyobozunur seramikler ise implantasyon sonrasında kontrollü bir şekilde çözünerek vücut tarafından emilir ve

yerlerini doğal kemik dokusuna bırakırlar; bu sınıfa en iyi örnekler arasında çeşitli kalsiyum fosfat bileşikler yer almaktadır [11,82].

Alümina, oksit biyoseramikler grubunda yer alır. Yüksek yoğunluğu, mükemmel korozyon direnci, mekanik dayanımı ve biyouyumluluğu sayesinde ortopedik ve dental uygulamalarda yaygın olarak tercih edilmektedir. Bu tür uygulamalarda kullanılan alümina, polikristalin yapıda olup, α - Al_2O_3 formunda 1600–1700 °C sıcaklık aralığında sinterlenerek biyomalzeme formuna dönüştürülmektedir [83,84].

Zirkonya, sahip olduğu yüksek mekanik dayanım, kırılma tokluğu, kimyasal stabilite, aşınma ve korozyon direnci, yüksek sertlik, düşük ısı iletkenlik ve biyouyumluluk gibi özellikleri sayesinde biyomalzeme olarak kullanım potansiyeline sahiptir. Bu seramik malzemenin kristal yapısı sıcaklıkla birlikte değişim göstermektedir: oda sıcaklığında monoklinik fazda bulunurken, 1180–1205 °C aralığında tetragonal yapıya, daha yüksek sıcaklıklarda ise kübik faza dönüşür. Farklı fazlar arasındaki geçişler, hacimsel değişimlere neden olarak üretim sürecinde yapısal çatlaklara yol açabilir. Bu istenmeyen faz dönüşümlerini kontrol altına almak amacıyla zirkonya; itriyum oksit (Y_2O_3), magnezyum (Mg), kalsiyum (Ca) veya alüminyum (Al) gibi katkı elementleri ile stabilize edilmektedir [83,85].

Biyoaktif camlar ve cam-seramikler, ortopedik ve dental alanlarda yaygın olarak kullanılan biyomalzemelerdir. Biyoaktif camlar, implantasyon sonrasında amorf kalsiyum fosfat yapısına dönüşerek, diğer biyoseramik malzemelere göre yumuşak ve sert bağ dokularına daha hızlı tutunma yeteneğine sahip olmaktadır. Cam-seramikler ise özel bileşimlere sahip camların ısı ışı ile kristalleştirilmesi sonucu elde edilen malzemelerdir ve yüksek mukavemet, kırılma tokluğu, elastisite modülü ve aşınma direnci gibi üstün özellikler sergilerler [82].

Hidroksiapatit (HA), insan kemik yapısına yüksek oranda benzerlik gösteren ve bu nedenle biyomedikal uygulamalarda tercih edilen bir biyoseramiktir. Kimyasal formülü $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ olan HA, trikalsiyum fosfat ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) içeriğine sahiptir. Biyoaktif bir biyomalzeme olarak, yüksek biyouyumluluğu sayesinde canlı kemik dokusuyla güçlü bir bağ oluşturma kapasitesine sahiptir. Kalsiyum fosfat esaslı bir biyoseramik olan HA, bu özelliği sayesinde diş hekimliği uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüksek biyouyumluluğu, yapay kemik, protezler, çatlak ve

kırık kemiklerin tedavisi ile metalik biyomalzemelerin yüzey kaplamasında da kullanım alanını genişletmektedir. İnsan kemik dokusuyla kimyasal açıdan benzerlik göstermesi ve biyouyumluluğunun yüksek olması, kemik ile biyomalzeme arasındaki entegrasyonu hızlandırır. Bu nedenlerden dolayı, hidroksiapatit seramikleri biyomedikal alanda tercih edilen malzemeler arasında yer almaktadır [68,86].

Hidroksiapatit (HA), hekzagonal rombik kristal yapısına sahip olup, ideal kalsiyum/fosfor (Ca/P) oranı 10/6 ve yoğunluğu yaklaşık 3,219 g/cm³ olarak belirlenmiştir. Bu malzeme, sert dokularla doğrudan kimyasal bağ kurabilme yeteneğiyle öne çıkar. HA partikülleri ya da gözenekli blokları kemik dokusuna yerleştirildiğinde, genellikle 4–8 hafta içinde yeni doku oluşumu gözlemlenir. Gözenekli yapısı, hücrelerin bu boşluklar içinde çoğalmasına olanak sağlayarak dokuların implanta doğru ilerlemesine yardımcı olur. Aynı zamanda bu gözenekler, kemik yapısına kan ve diğer yaşamsal vücut sıvılarının ulaşmasına imkân tanıyan bir kanal ağı gibi işlev görür. HA'nın yıllık emilim oranı %5–10 arasında değişmektedir. Yapılan çalışmalar, HA implantlarının başlangıçta fibrovasküler doku ile çevrelendiğini ve bu dokunun zamanla olgunlaşarak kemik dokusuna dönüştüğünü ortaya koymuştur. Tüm bu olumlu özelliklerine rağmen, saf hidroksiapatit mekanik dayanım açısından yetersizdir [83,87]. HA'nın temel özellikleri Tablo 1.3'te verilmiştir.

Tablo 1.3. HA'nın Özellikleri

Özellik	Değer
Elastisite modülü (GPa)	4,0-117
Sertlik (vickers)	3,43
Eğilme mukavemeti (MPa)	147
Basma mukavemeti (MPa)	294
Kırılma dayanımı (MPa.m ^{1/2})	0,7-1,2
Yoğunluk (g/cm ³)	3,2
Ergime noktası (°C)	1614
Termal iletkenlik (W/cm. K)	0,013

1.1.3. Polimer Biyomalzemeler

Polimer malzemeler, biyomedikal alanda birçok kritik uygulamada önemli bir rol oynamaktadır. Bu malzemelerin biyomedikal bağlamdaki kullanımlarına örnek olarak, medikal implantlar, ilaç salınım sistemleri, kontakt lensler ve doku mühendisliği uygulamaları verilebilir. Medikal implantlar, özellikle biyo-eriyeblen dikişler ve stentler gibi ürünler, cerrahi müdahaleler ve vasküler uygulamalar için tasarlanmış polimer bazlı malzemelerdir. İlaç taşıyıcı sistemler ise polimer mikro ve nanoküreler aracılığıyla ilaç salınımını kontrol etme yeteneğine sahip olup, kanser tedavisi ve enfeksiyonlarla mücadele gibi alanlarda etkin bir çözüm sunmaktadır. Kontakt lensler, özellikle hidrojel polimerlerden üretilen yumuşak lensler, gözle uyumlu yapılarıyla görme düzeltme amacıyla yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Doku mühendisliği ve organ yeniden yapılandırma uygulamalarında ise polimerler, biyolojik olarak uyumlu materyaller sağlayarak yapay organ ve doku üretimi sürecine katkı sağlamaktadır [77].

Polimerler, biyomedikal endüstrisinde çok çeşitli formlarda üretilerek geniş bir kullanım alanına sahiptir. Biyomedikal uygulamalarda yaygın olarak tercih edilen polimerler arasında poliüretan (PU), polietilen (PE), poliasetal (PA), politetrafloroetilen (PTFE), polimetilmetakrilat (PMMA), polietilentereftalat (PET) ve silikon kauçuk (SR) öne çıkmaktadır. Polimerik biyomalzemeler, kemik dolgusu ve onarımı, kontrollü ilaç salınım sistemleri, yara örtüleri, diyaliz membranları, kornea koruyucu yapılar, omurga cerrahisi, üç boyutlu hücre kültür ortamları, sinir hücresi yenilenmesi, hemostatik ajanlar ve hücre taşıyıcı yüzeyler gibi çok çeşitli biyomedikal alanlarda yaygın şekilde kullanılmaktadır. Ancak, bu malzemelerin biyomedikal uygulamalarda bazı dezavantajları bulunmaktadır. Bunlar arasında zayıf mekanik dayanım, sıvı emilerek şişme eğilimleri, zehirli ürünler salgılama potansiyelleri ve sterilizasyon işlemleri sırasında özellik kaybı yer almaktadır [11,75,88,89]. Yaygın olarak kullanılan polimer biyomalzemelerin mekanik özellikleri Tablo 1. 4.'de sunulmuştur.

Tablo 1.4. Polimer Biyomalzemelerin Mekanik Özellikleri

Malzeme	Elastite Modülü	Çekme Mukavemeti
Poliüretan (PU)	0,02	35
Polietilen (PE)	0,88	35
Polietilenetfalat (PET)	2,85	61
Politetrafloroetilen (PTFE)	0,5	27,5
Poliasetal (PA)	2,1	67
Silikon kauçuk (SR)	0,008	7,6
Polisülfon (PS)	2,65	75
Polietereketon (PEEK)	8,3	139
Polimetilmetakrilat (PMMA)	2,55	59

1.1.4. Kompozit Biyomalzemeler

Kompozit malzemeler, bireysel bileşenlerin tek başlarına sağladığı özelliklerin ötesine geçmek amacıyla farklı malzemelerin birleştirilmesiyle elde edilen çok fazlı malzemelerdir. Yüksek dayanıklılık ve düşük elastisite modülüne sahip olmaları nedeniyle, özellikle ortopedik uygulamalarda tercih edilmektedirler. Ortopedik cerrahinin karşılaştığı en büyük zorluklardan biri, kemik ile metal veya seramik implantların sertlik derecelerinin birbirleriyle uyumsuzluğudur. Kemik ve implant arasındaki yük paylaşımı, oluşabilecek deformasyonların önlenmesine yardımcı olabilir. İmplantın sertlik derecesinin, temasta olduğu dokularla uyumlu bir şekilde ayarlanması büyük önem taşır. Polimer kompozitler, bu deformasyonları engellemek amacıyla kullanılmaktadır. Lif ile güçlendirilmiş polimer kompozitler, bileşenlerinin tek başına sağlayamayacağı özellikleri bir arada sunar [90,91,92].

Kompozit malzemeler, bir "matris" yapısı içerisinde çeşitli takviye edici bileşenlerin bir araya getirilmesiyle oluşturulan çok fazlı sistemlerdir. Matris olarak genellikle polimerler tercih edilirken, takviye malzemesi olarak cam, karbon, polimer lifleri, mika ya da çeşitli seramik tozları kullanılabilir. Kompozit biyomalzemeler; metal matrisli, polimer matrisli ve seramik matrisli olmak üzere üç ana gruba ayrılır. Biyoyumlu polimerler, bu yapılar için uygun matris malzemeleri olarak kullanılabilir. Polimerler esnek yapılarına rağmen genellikle düşük mekanik dayanım ve sertliğe sahiptir; buna karşın seramikler yüksek sertlik sunmakla birlikte

kırılganlık gösterir. Kompozit sistemler, bu iki malzeme türünün özelliklerini birleştirerek, doku mühendisliği ve rekonstrüksiyon uygulamalarında daha fonksiyonel çözümler sunmayı hedefler. Örneğin, HA takviyeli titanyum matrisli yapılar metal matrisli kompozitlere; HA katkılı polietilen matrisli yapılar polimer matrisli kompozitlere; HA matrisine paslanmaz çelik ilave edilmesiyle elde edilen yapılar ise seramik matrisli kompozitlere örnek olarak gösterilebilir [11,83,91,92].

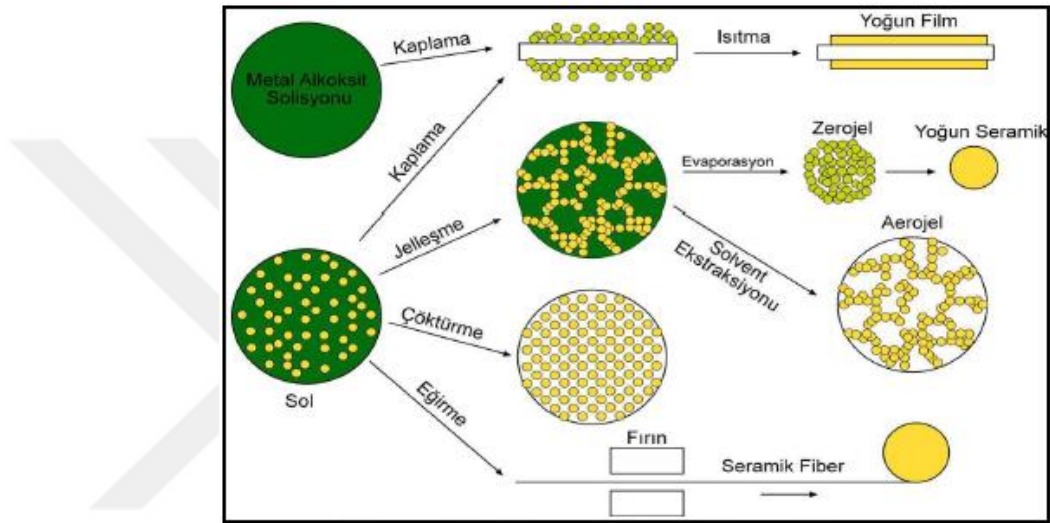
1.2. HA Kaplama Yöntemleri

Hidroksiapatit (HA) kaplamalar; darbeli lazer biriktirme, aldırma, elektroforetik biriktirme ve sol-jel gibi çeşitli yöntemlerle üretilmektedir. Seçilen kaplama yönteminin başarısı, kaplamanın biyolojik ortamda çözünürlüğü, yüzeye olan yapışma dayanımı ve nihai kaplamanın yapısal özellikleri ile doğrudan ilişkilidir. Bu özellikler, uygulanan kaplamaya özgü parametreler kadar, kullanılan HA tozlarının yüzey alanı, kimyasal kompozisyonu, kristal yapısı, kristallik derecesi, gözenek yapısı ve tane boyutundan da etkilenmektedir. Ayrıca, kaplamanın kalınlığı ve yönleme özgü işlem parametreleri bu faktörlerde belirleyici rol oynamaktadır [93].

1.2.1. Sol-Jel Yöntemi

Sol-jel yöntemi, çeşitli inorganik yapıların düşük sıcaklıklarda sentezlenmesine olanak tanıyan bir üretim tekniğidir. Bu süreç temel olarak; çözelti hazırlanması, jelleşme aşaması ve ardından sıvı fazın uzaklaştırılmasını içermektedir. "Sol", kolloidal parçacıkların sıvı ya da çözelti içerisinde kararlı şekilde dağılmış halini ifade eder ve bu parçacıklar genellikle sıvı ortamdan daha yoğun özellik gösterir. Sol içerisindeki kolloidlerin boyutları genellikle 1 ile 1000 nanometre arasında değişir. "Jel" ise sıvı faz içinde oluşan, üç boyutlu, gözenekli ve birbirine bağlı bir katı yapıdır; bu ağ yapısı, tüm sıvı hacmini dolduracak şekilde gelişir. Sol-jel tekniği iki ana yöntemle uygulanır: kolloidal ve polimerik. Kolloidal yöntemde jel, kolloidal parçacıkların birleşmesiyle oluşurken; polimerik yöntemde ise jel, sub-kolloidal büyüklükteki kimyasal birimlerin oluşturduğu yapılarla meydana gelir [93,94,95]

Sol-jel yöntemi, kalsiyum ve fosfor bileşenlerinin kimyasal tepkime yoluyla bir araya getirilmesine dayanır. Hidroksiapatit (HA) sentezi için genellikle kullanılan başlangıç maddeleri; kalsiyum nitrat tetrahidrat $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve trietil fosfattır. Bu süreçte, kalsiyum-fosfor oranının (Ca/P) stokiyometrik olarak 1,67 olması gerekmektedir. Elde edilen jel yapı, hidroksiapatitin kristal yapısına ulaşabilmesi amacıyla yaklaşık 900 °C'ye kadar ısıtılarak kalsinasyon işlemine tabi tutulur [68,96]. Sol-jel yöntemi ile yapılan üretimin şematik gösterimi Şekil 1.1.'de sunulmuştur.



Şekil 1.1. Sol-Jel Yöntemi ile Yapılan Üretimin Şematik Gösterimi

Sol-jel tekniğiyle elde edilen kaplamalar, homojen dağılım göstermeleri, düzgün mikroyapı oluşturmaları, düşük sıcaklıkta gerçekleştirilebilmeleri ve ekipman gereksinimlerinin görece düşük maliyetli olması gibi çeşitli avantajlara sahiptir [11].

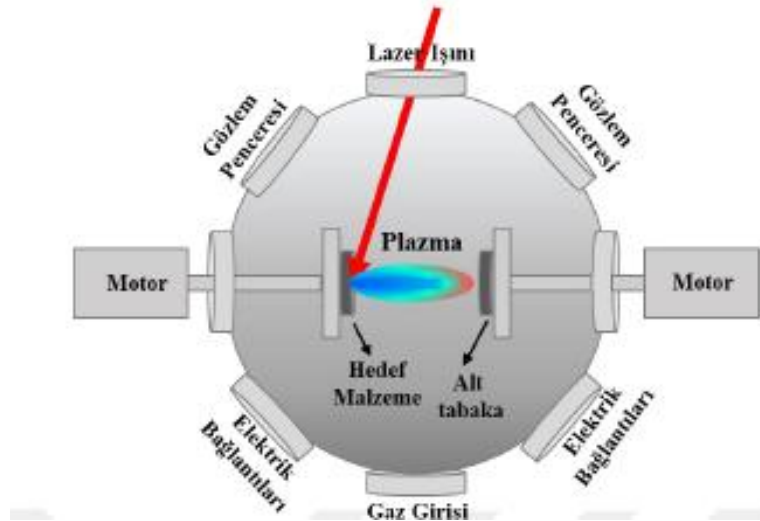
1.2.2. Darbeli Lazer Biriktirme

PLD (Pulsed Laser Deposition – Darbeli Lazer Biriktirme) yöntemi, yüksek foton yoğunluğuna sahip darbe şeklindeki bir lazer ışınının, vakum ya da ultra vakum ortamındaki hedef malzeme üzerine odaklanmasıyla çalışır. Bu işlem sonucunda hedef malzeme yüzeyinde bir plazma bulutu oluşur. Hedefin tam karşısına yerleştirilen alt tabaka üzerine bu plazmadan gelen taneciklerin stokiyometrik olarak taşınmasıyla ince film birikimi gerçekleştirilir. Hedef malzeme farklı erime ve buharlaşma sıcaklıklarına sahip bileşenler içerebilir. Ancak lazer darbesi sırasında, hedef yüzeyi çok kısa bir süre

için yaklaşık 3000–4000 K sıcaklığa ulaşır. Bu ani ve yüksek sıcaklık, tüm bileşenlerin aynı anda buharlaşmasını sağlayarak, alt tabaka üzerine eş zamanlı ve oransal olarak taşınmalarını mümkün kılar. Bu şekilde, ince filmdeki bileşim hedef malzeme ile kimyasal olarak birebir örtüşür; yani stokiometrik transfer sağlanmış olur. Bu durum, lazer ile hedef arasındaki etkileşimin çok kısa sürmesi nedeniyle, kimyasal yapının değişmesi için yeterli zamanın oluşmamasından kaynaklanır [97-99].

PLD yöntemiyle yüksek saflıkta ince filmler üretmek mümkündür. Bu tekniği diğer fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemlerinden ayıran temel farklardan biri, hedef malzemeden koparılan parçacıkların oldukça yüksek kinetik enerjiye sahip olmasıdır. Her bir lazer darbesi sonucunda, alt tabaka üzerinde belirgin bir büyüme gerçekleşir. Bu sayede, her darbenin oluşturduğu malzeme birikimi kontrol edilerek, film kalınlığı hassas bir şekilde ayarlanabilir [97-99].

Uygun koşullar sağlandığında, atomik düzeyde film biriktirme de mümkündür; ancak bu tür uygulamalar için alt tabaka seçimi kritik öneme sahiptir. PLD tekniği ile karmaşık yapıya sahip oksit, nitrür, borür ve karbür esaslı ince filmler de başarıyla üretilabilmektedir. Sistemin kullanımı görece kolay olsada, vakum ortamında gerçekleşen ince film oluşumu süreci karmaşık fiziksel ve kimyasal etkileşimlere dayanmaktadır. PLD yönteminin şematik gösterimi Şekil 1.2.'de sunulmuştur [97-99].



Şekil 1.2. PLD Yönteminin Şematik Gösterimi

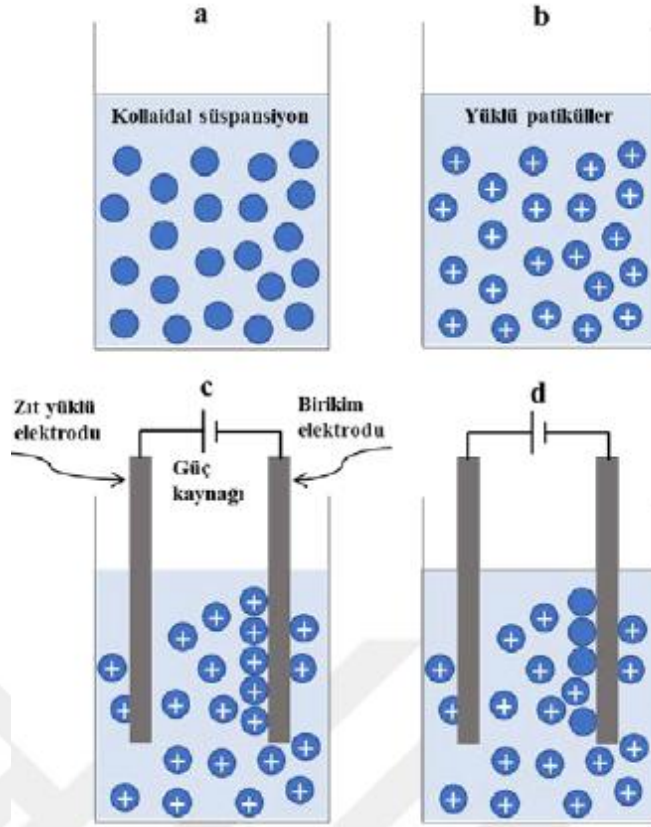
1.2.3. Daldırma Kaplama

Daldırma kaplama yöntemi, üç temel basamaktan oluşan bir kaplama sürecidir; yüzeyin kaplama çözeltisine batırılması, belirli bir hızla geri çekilmesi ve son olarak kaplamanın kurutularak sabitlenmesi. Bu yöntem; düşük maliyetli olması, deney düzeneğinin kolay kurulabilmesi, farklı geometrilere sahip yüzeylere uygulanabilmesi, homojen bir kaplama sağlayabilmesi ve nispeten düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmesi gibi önemli avantajlar sunar. Bununla birlikte, yöntemin en belirgin sınırlılığı, kaplama sonrası uygulanan yüksek sıcaklıklı sinterleme işleminin metal implant malzemelerinin mekanik dayanımını olumsuz etkileyebilmesi ve kaplamanın yüzeye olan yapışma mukavemetini azaltabilmesidir [11].

1.2.4. Elektroforetik Biriktirme

Elektroforetik kaplama (EPD) işleminde, sıvı bir ortam içerisinde dağılmış veya süspansiyon halinde bulunan yüklü hidroksiapatit (HA) partikülleri, uygulanan doğru akım (DC) elektrik alanı etkisiyle zıt yüke sahip iletken bir yüzeye yönlendirilerek burada birikir. Kaplamanın gerçekleştiği elektrotun yük durumuna bağlı olarak elektroforetik kaplama iki farklı şekilde sınıflandırılır. Eğer partiküller pozitif yüke sahipse, kaplama işlemi negatif yüklü elektrot olan katotta gerçekleşir ve bu durum katodik elektroforetik kaplama olarak adlandırılır. Tersine, negatif yüklü partiküllerin pozitif yüklü anot üzerinde birikmesi ise anodik elektroforetik kaplama olarak tanımlanır [95,100].

Elektroforetik biriktirme tekniği, basit ekipmanlar kullanılarak kısa sürede kaplama yapılabilmesi gibi önemli avantajlar sunar. Bu yöntemin en dikkat çekici yönlerinden biri, diğer kaplama yöntemlerine kıyasla daha esnek bir uygulama sunmasıdır. Örneğin, elektrotların farklı konumlandırılması sayesinde karmaşık geometrilere sahip yüzeyler etkin bir şekilde kaplanabilir. Ayrıca, uygulanan gerilimin ve biriktirme süresinin kolaylıkla ayarlanabilmesi, kaplamanın kalınlığı ve yüzey morfolojisi üzerinde doğrudan kontrol imkânı sağlar. Bu yönleriyle EPD, çok yönlü ve özelleştirilebilir bir kaplama tekniği olarak öne çıkmaktadır [11]. Elektroforetik biriktirme tekniğinin şematik gösterimi Şekil 1.3.'de sunulmuştur.



Şekil 1.3. Elektroforetik Biriktirme Tekniğinin Şematik Gösterimi

Elektroforetik kaplama sürecinin verimliliği; kaplama süresi, uygulanan voltaj, süspansiyon içerisindeki katı madde konsantrasyonu ve kullanılan altlık malzemenin iletkenlik düzeyi gibi çeşitli parametrelerden etkilenmektedir. Buna ek olarak, hidroksiapatit (HA) partiküllerinin boyutu ve zeta potansiyeli, süspansiyonun dielektrik sabiti, viskozitesi ve iletkenliği gibi faktörler de kaplamanın kalitesini doğrudan belirleyen unsurlar arasındadır. EPD yöntemi; kısa sürede uygulanabilir olması, düşük maliyetli olması ve yüksek tekrar edilebilirlik sağlaması gibi avantajlar sunmaktadır. Ancak bu yöntemin en büyük dezavantajlarından biri, kaplamanın yüzeye olan yapışma dayanımının zayıf olmasıdır. Bu nedenle, kaplamanın altlıkla güçlü bir bağ kurabilmesi için genellikle yüksek sıcaklıklarda sinterleme işlemi gereklidir. Ayrıca, çatlak oluşumunu engellemek oldukça zordur ve sinterleme sırasında HA yapısında meydana gelen değişimler, malzemenin çözünürlüğünü artırarak biyolojik performansı olumsuz etkileyebilir [95].

2. DENEYSEL ÇALIŞMA

2.1. İmplant Malzeme Seçimi ve Üretimi

Proje kapsamında, altlık malzeme olarak CoCrWMo alaşımları tercih edilmiştir. 10×10×2 mm boyutlarında tasarlanan bu alaşım numuneleri, Sisma MYSINT 100 model seçici lazer ergitme (SLM) cihazı kullanılarak üretilmiştir. Alaşım üretiminde kullanılan metal tozunun kimyasal bileşimi Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1. CoCrWMo Alaşım Tozunun Kimyasal Kompozisyonu

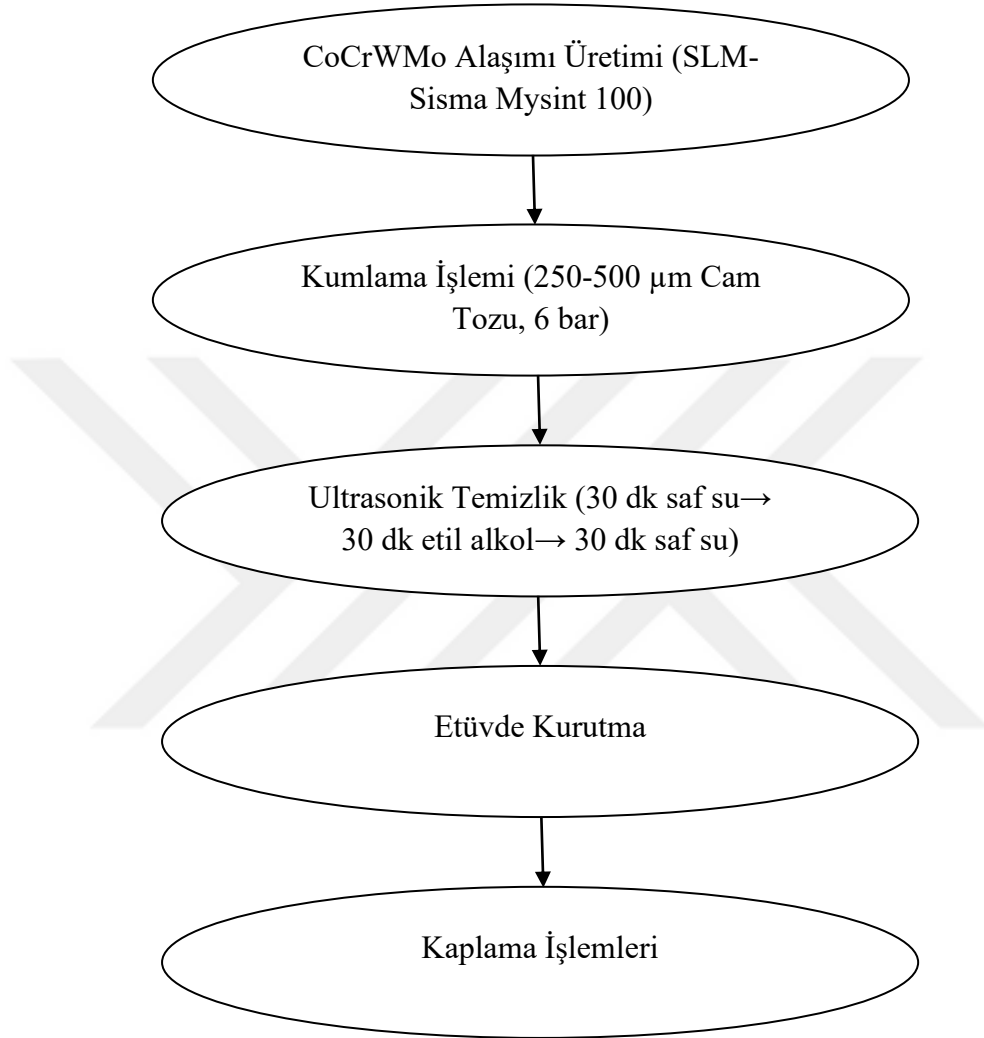
Co (Ağ.%)	Cr (Ağ.%)	W (Ağ.%)	Mo (Ağ.%)	Si (Wt. %)	Yoğunluk (g/cm ³)
63,8	24,8	5,3	5,1	1	8,6

Üretim sonrası, CoCrWMo alaşımları kaplama işlemine uygun hale getirilmeden önce yüzey hazırlık işlemlerine tabi tutulmuştur. Bu amaçla, Alptürk Kumlama firmasına ait vakum tipi kumlama makinesi kullanılarak, 250–500 µm boyutlarındaki cam tozu ile 6 bar basınç altında yüzeyler kumlanmıştır. Bu işlem, kaplamanın yüzeye düzgün ve güçlü şekilde tutunabilmesi açısından kritik öneme sahiptir. Kumlama işlemi sayesinde, yüzeydeki oksit, yağ ve kalıntılar uzaklaştırılmış; yüzey pürüzlülüğü artırılarak kaplamanın mekanik dayanımını güçlendirilmiştir. Ayrıca, bu hazırlık, kaplamanın kalitesini artırmakla birlikte, implantın uzun vadeli biyolojik ve mekanik performansını olumlu yönde etkilemektedir.

Kumlama sonrası, altlık malzemelerin yüzey temizliği üç aşamalı bir ultrasonik banyo işlemiyle gerçekleştirilmiştir. İlk olarak numuneler 30 dakika saf su içerisinde temizlenmiş, ardından 30 dakika etil alkol banyosuna alınmış ve son olarak tekrar 30 dakika saf suda işlem görerek yüzeydeki kalıntılardan tamamen arındırılmıştır.

Temizleme işleminin ardından numuneler, etüvde kurutularak kaplama işlemine hazır hale getirilmiştir. Altlık malzemelerin hazırlanma sürecine ilişkin iş akışı

şeması Şekil 2.1’de sunulmuştur. Bu süreçte kullanılan ekipman ve cihazlara ait görseller ise Şekil 2.2–5’de verilmiştir.



Şekil 2.1. Altlıkların Kaplama İşlemi Öncesi İş Akış Şeması



Şekil 2.2. Sisma MYSINT 100 Model Seçici Lazer Ergitme Cihazı



Şekil 2.3. Vakum Tip Kumlama Makinesi



Şekil 2.4. Ultrasonik Banyo



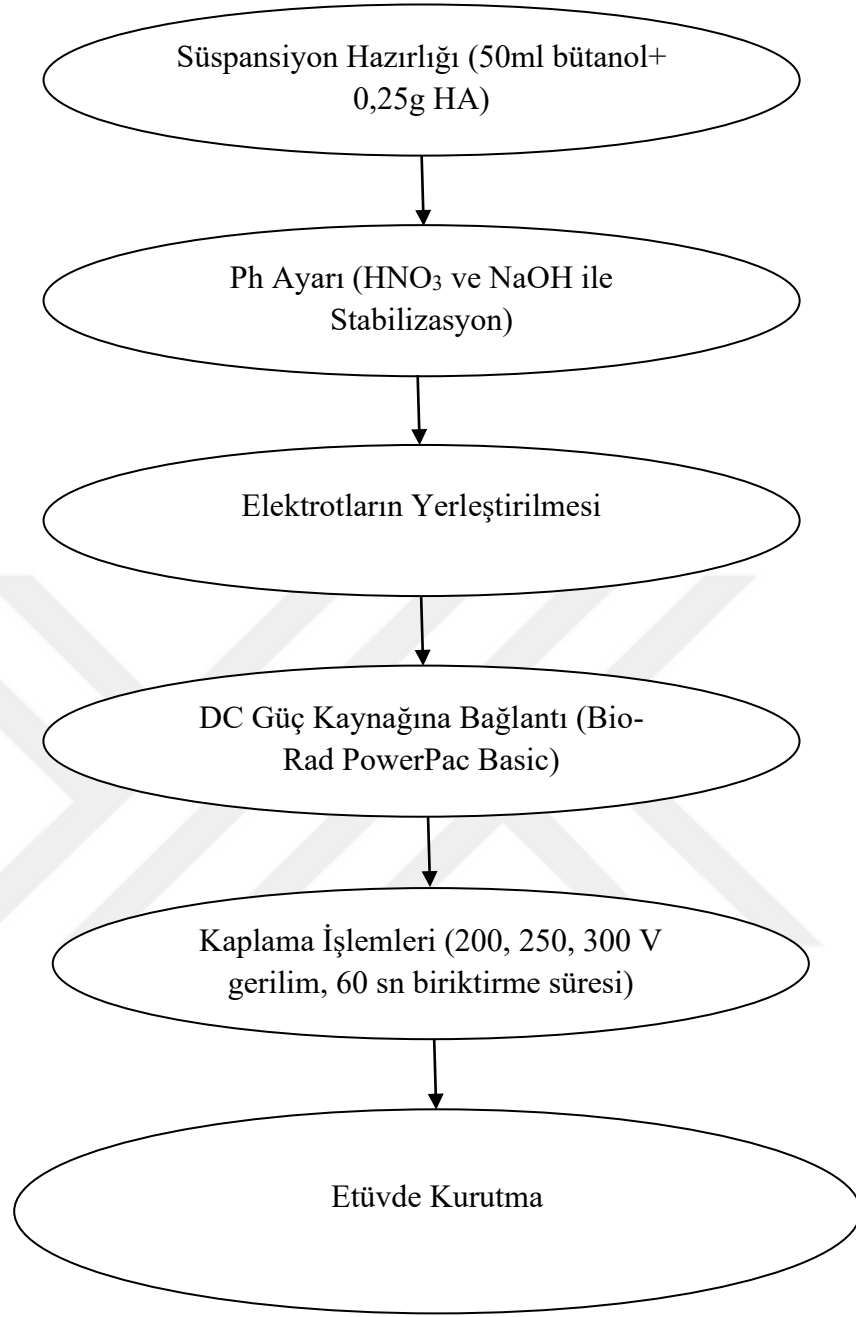
Şekil 2.5. Etüv

2.2. Kaplamanın Hazırlanması

Yüzey hazırlıkları tamamlanan CoCrWMo alaşımlarına elektroforetik birikim (EPD) yöntemi ile Sigma Aldrich marka nano-hidroksiapatit (HA) tozu kullanılarak kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Kaplama süspansiyonunun hazırlanmasında çözücü olarak bütanol tercih edilmiştir. Süspansiyon hazırlığı için, 50 ml bütanol ve 0,25 g HA miktarları Teflon beher içerisine eklenmiş ve manyetik karıştırıcıda 30 dakika süreyle karıştırılarak homojen bir karışım elde edilmiştir. Süspansiyonun stabilitesini korumak amacıyla pH değeri, HNO₃ ve NaOH kullanılarak optimum seviyeye ayarlanmıştır.

Süspansiyona daldırılan altlık malzemeler birbirine paralel olarak yerleştirilmiş ve aralarındaki mesafe 10 mm olarak sabitlenmiştir. Kaplama işlemi sırasında altlık malzeme katot olarak belirlenmiş, karşıt elektrot ise anot olarak kullanılmıştır. Hazırlanan düzenek, DC güç kaynağı (Bio RAD Powerpac Basic) ile bağlanarak kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir.

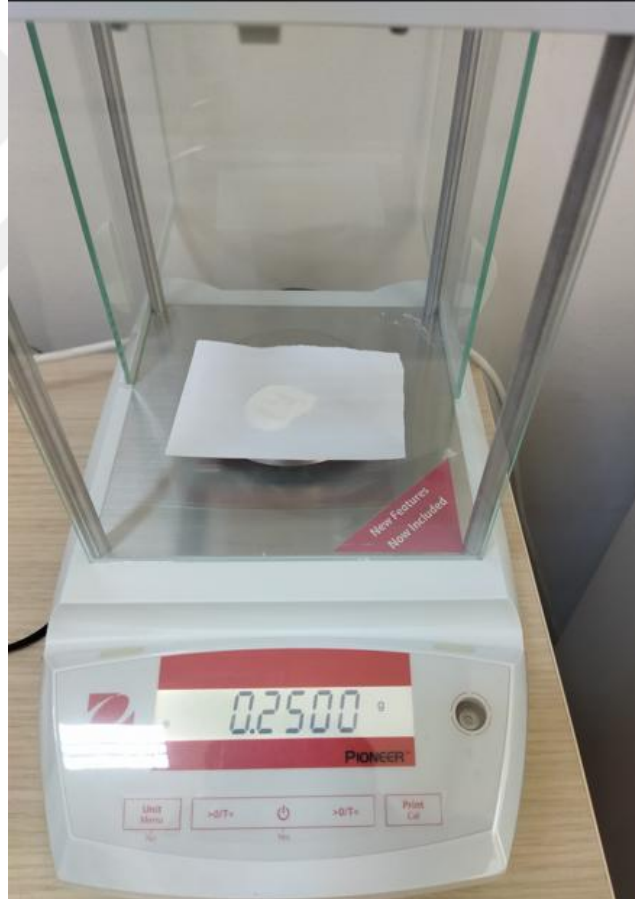
Kaplama işlemi, 60 saniyelik biriktirme süresi boyunca sırasıyla 200V, 250V ve 300V gerilim değerlerinde yapılmıştır. Kaplama işleminden sonra elde edilen yüzeyler, 25°C sıcaklıkta kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Uygulanan kaplama sürecine ait iş akış şeması Şekil 2.6'da sunulmaktadır. Bu aşamada kullanılan makine ve ekipmanlara ait görseller ise Şekil 2.7-14'te gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Kaplama İşleminin İş Akış Şeması



Şekil 2.7. Hidroksiapatit Tozu



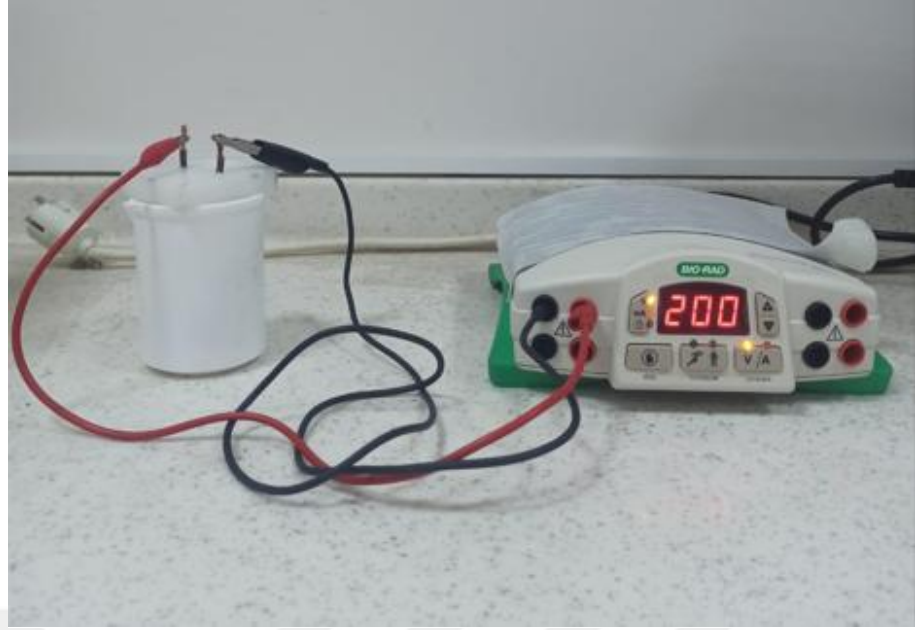
Şekil 2.8. Hassas Terazide HA Miktarı



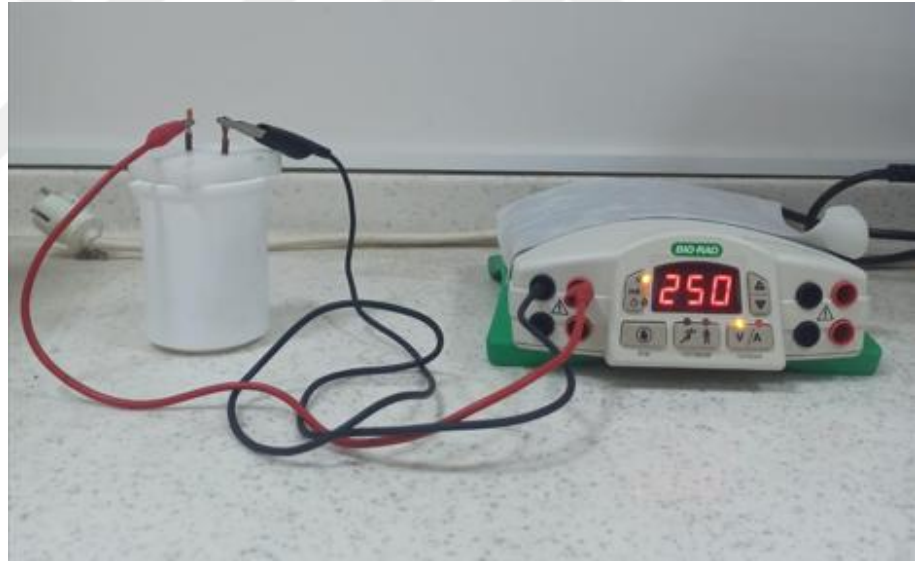
Şekil 2.9. Manyetik Karıştırıcı



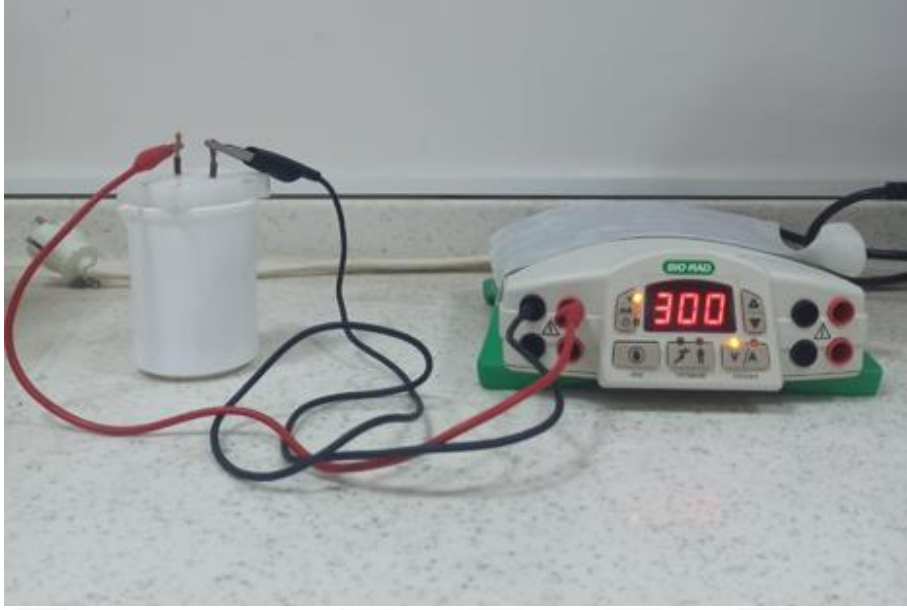
Şekil 2.10. pH Derecesinin Ayarlanması



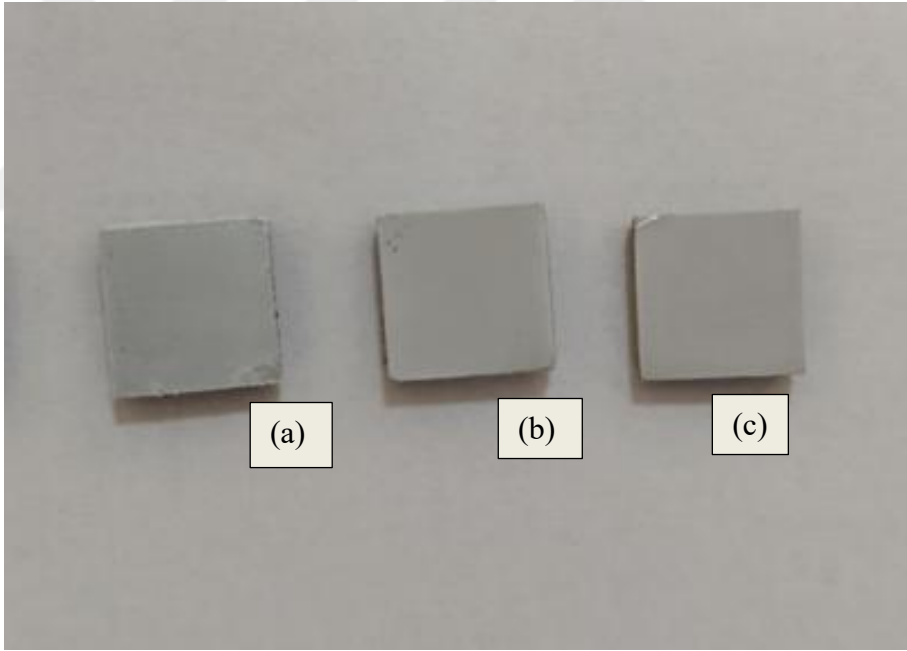
Şekil 2.11. 200V- 60s'de Gerçekleşen EPD İşlemi



Şekil 2.12. 250V- 60s'de Gerçekleşen EPD İşlemi



Şekil 2.13. 300V- 60s’de Gerçekleşen EPD İşlemi



Şekil 2.14. Kaplamaların Görüntüsü (a) 200V/60s Elde Edilen Kaplama, (b) 250V/60s Elde Edilen Kaplama, (c) 300V/60s Elde Edilen Kaplama

2.3. Metalografik Test

2.3.1. SEM / EDS

EPD yöntemiyle kaplanmış numunelerin mikroyapısal özellikleri ve elementel bileşimleri, Manisa Celal Bayar Üniversitesi Deneysel Fen Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi (DEFAM) bünyesinde bulunan ZEISS Gemini 500 FE model taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile analiz edilmiştir. Elementel analizler ise, cihazda entegre olarak bulunan Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX) dedektörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan SEM cihazına ait görsel Şekil 2.15'te sunulmuştur.



Şekil 2.15. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)

2.3.2. XRD

EPD yöntemiyle elde edilen kaplamaların faz bileşimleri ve bu fazlara ait yoğunluk oranları, Manisa Celal Bayar Üniversitesi Deneysel Fen Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi (DEFAM) bünyesinde bulunan PANalytical Empyrean model X-ışını kırınımı (XRD) cihazı ile analiz edilmiştir. Bu analiz yöntemi sayesinde kaplamaların kristal yapısal özellikleri ayrıntılı biçimde değerlendirilmiştir. Kullanılan XRD cihazına ait görsel Şekil 2.16’da sunulmaktadır.

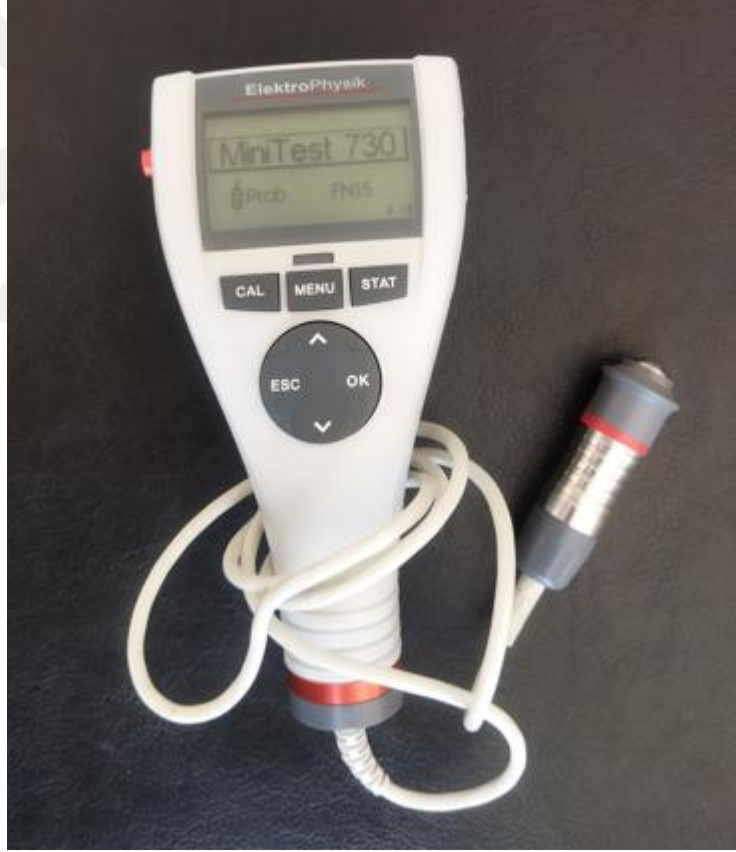


Şekil 2.16. XRD (X Işınları Kırınım Cihazı)

2.4. Mekanik Testler

2.4.1. Kaplama Kalınlığı Ölçümleri

EPD yöntemiyle oluşturulan hidroksiapatit (HA) kaplamaların kalınlık ölçümleri, Manisa Celal Bayar Üniversitesi Manisa Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu laboratuvarında bulunan ElektroPhysik MiniTest 730 / Sensor FN 1.5 HD model cihaz kullanılarak mikrometre (μm) cinsinden gerçekleştirilmiştir. Her bir kaplama numunesinden altı farklı noktadan ölçüm alınmış, elde edilen verilerin ortalaması alınarak nihai kaplama kalınlığı belirlenmiştir. Ölçümde kullanılan cihaza ait görsel Şekil 2.17’de verilmiştir.



Şekil 2.17. Kaplama Kalınlığı Ölçüm Cihazı

2.4.2. Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümleri

EPD yöntemiyle elde edilen hidroksiapatit (HA) kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri, Manisa Celal Bayar Üniversitesi Manisa Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu laboratuvarında bulunan Roughness Tester PCE-RT 1200 model cihaz kullanılarak ölçülmüştür. Ölçümler sırasında, kaplama yüzeyi üzerinde 5 mm'lik tarama uzunluğu ve 0,5 mm/s ölçüm hızı kullanılmıştır. Her numune yüzeyinde altı farklı noktadan ölçüm alınmış ve bu değerlerin ortalamaları esas alınarak pürüzlülük değerleri mikrometre (μm) cinsinden raporlanmıştır. Ölçümlerde kullanılan cihazın görseli Şekil 2.18'de sunulmuştur.



Şekil 2.18. Yüzey Pürüzlülük Ölçüm Cihazı

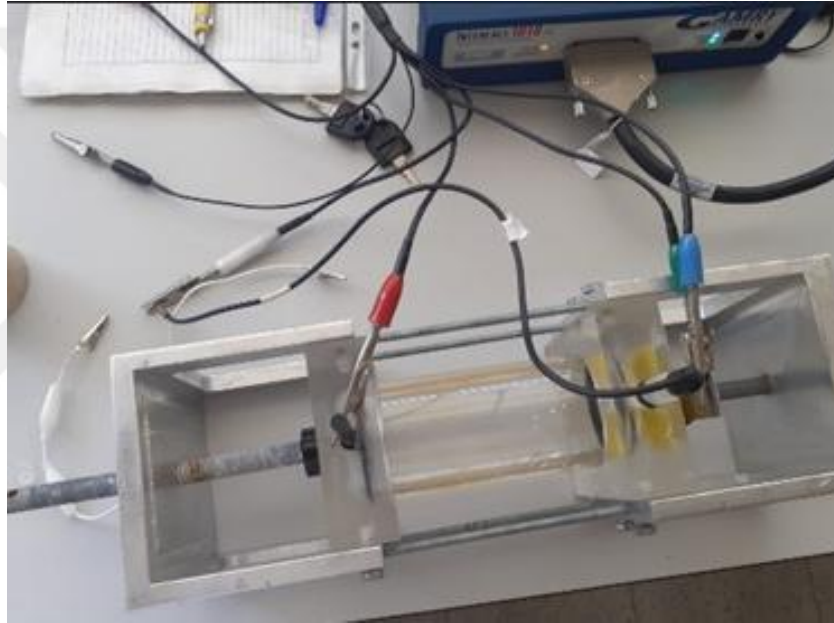
2.4.3. Korozyon Testi

EPD yöntemiyle elde edilen hidroksiapatit (HA) kaplamaların elektrokimyasal korozyon davranışları, Gamry Interface 1010 E model potansiyostat/galvanostat cihazı kullanılarak değerlendirilmiştir. Kaplamaların Ringer çözeltisi ortamındaki korozyon potansiyeli (E_{corr}), korozyon akım yoğunluğu (I_{corr}) ve korozyon hızları, Tafel ekstrapolasyon yöntemi aracılığıyla belirlenmiştir.

Tafel analizi öncesinde, sistemin kararlı hale gelmesini sağlamak amacıyla her numune için 120 saniye süresince açık devre potansiyeli (OCP) ölçümü yapılmıştır.

Bu adım, elektrokimyasal hücredeki stabiliteyi sağlamak ve güvenilir potansiyodinamik veriler elde etmek açısından kritik öneme sahiptir.

Elektrokimyasal analizlerde klasik üç elektrotlu sistem tercih edilmiştir. Korozyon testi için kurulan deneysel düzeneğin genel görünümü Şekil 2.19’da sunulmuştur. Bu düzenekte; referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot (SCE), karşıt elektrot olarak grafit çubuk, çalışma elektrodu olarak ise kobalt bazlı kaplanmış numuneler kullanılmıştır. OCP ölçümlerinin ardından her bir numune için $\pm 0,5$ V potansiyel aralığında ve 1 mV/s tarama hızıyla potansiyodinamik tarama gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.19. Korozyon Testi İçin Kurulan Deneysel Düzeneğin Genel Görünümü

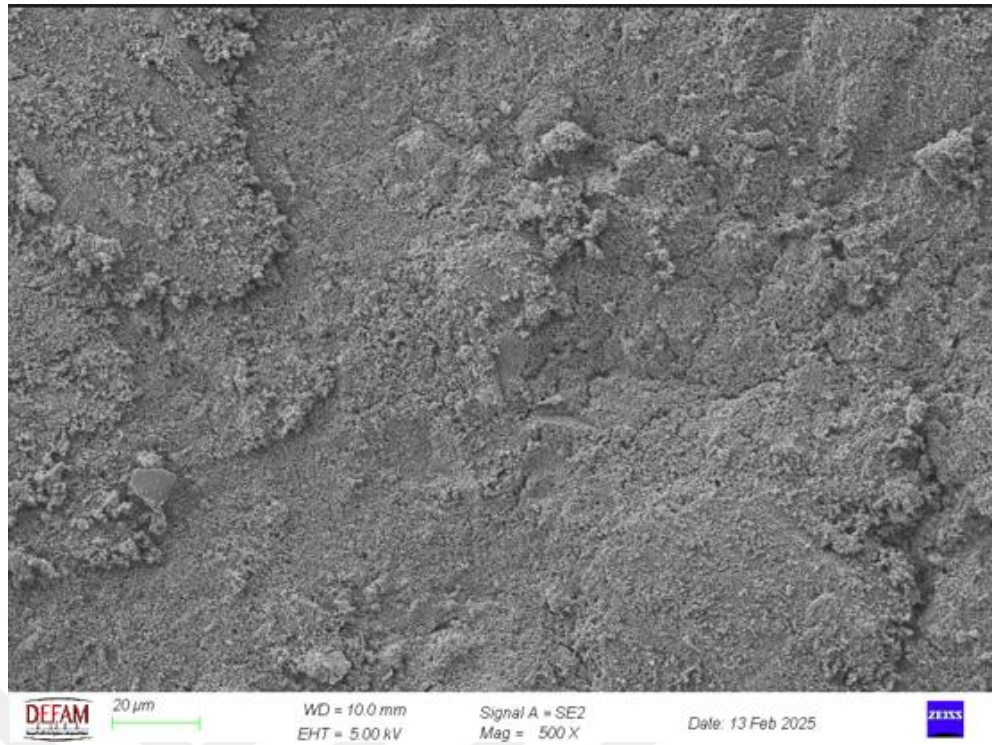
3. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Metalografik Test Sonuçları

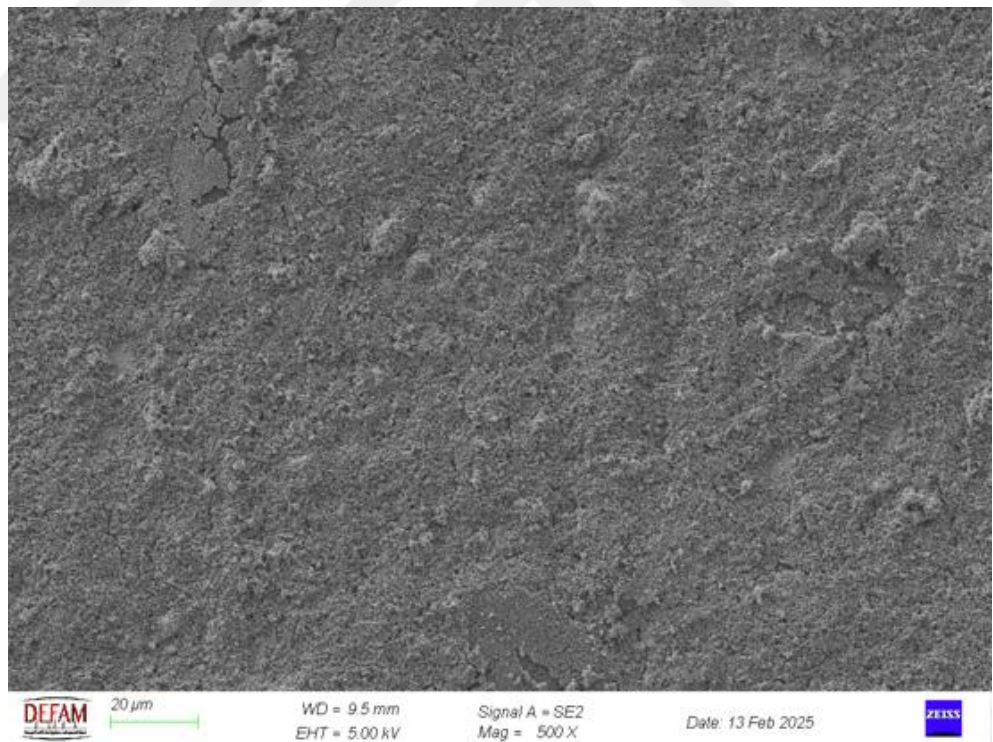
3.1.1. SEM / EDS Sonuçları

EPD yöntemi ile 60 saniyelik biriktirme süresi boyunca 200V, 250V ve 300V gerilim değerlerinde gerçekleştirilen kaplamaların mikroyapısal özellikleri detaylı biçimde incelenmiştir. Her bir voltaj seviyesi için hazırlanan kaplamalar, 500x, 1000x, 2500x, 5000x ve 10000x büyütme oranlarında SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ile görüntülenmiştir. Elde edilen mikroyapı görüntüleri, Şekil 3.1- 5'te sunulmuştur.

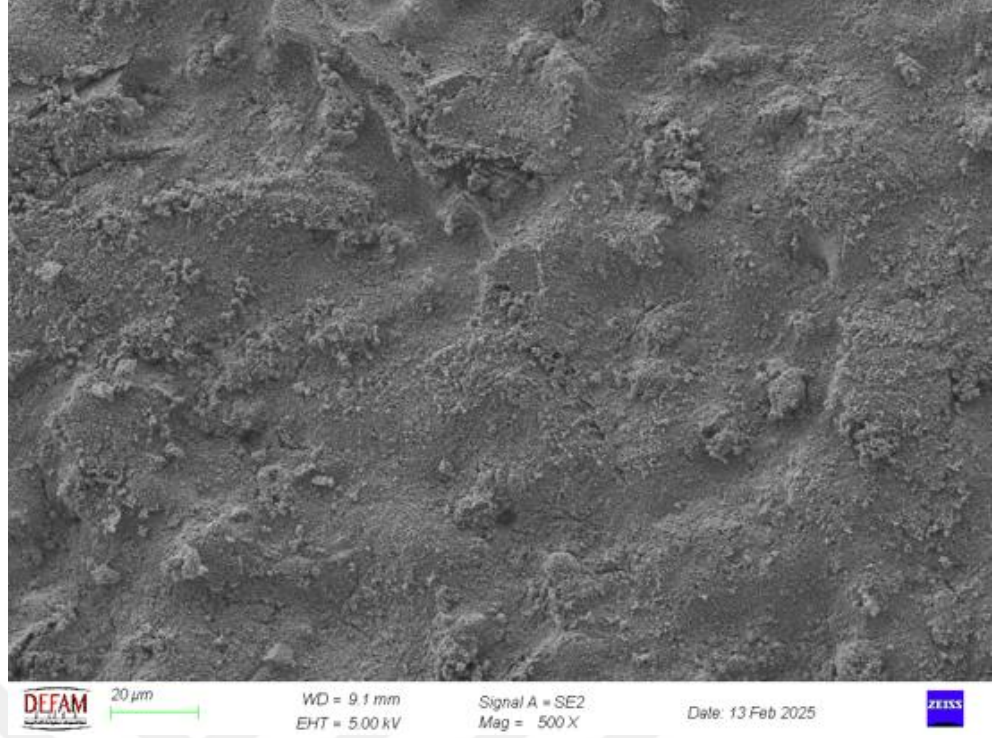
SEM analizleri sonucunda, kaplamaların yüzeylerinde herhangi bir çatlak, gözenek, delaminasyon ya da düzensiz birikim gibi yapısal kusura rastlanmamıştır. Tüm voltaj ve süre parametreleri altında gerçekleştirilen kaplamalarda, partiküllerin yüzey üzerinde homojen bir şekilde dağıldığı ve düzgün bir morfolojik yapı oluşturduğu gözlemlenmiştir. Bu durum, süspansiyon stabilitesinin sağlandığını ve biriktirme koşullarının uygun şekilde optimize edildiğini göstermektedir.



(a)

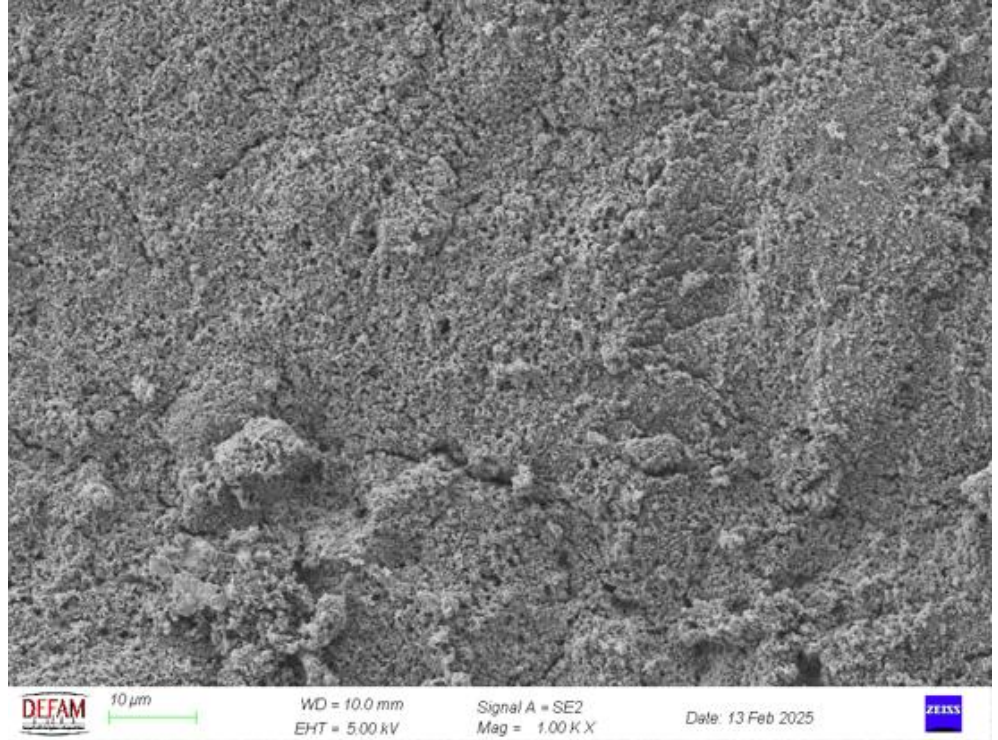


(b)

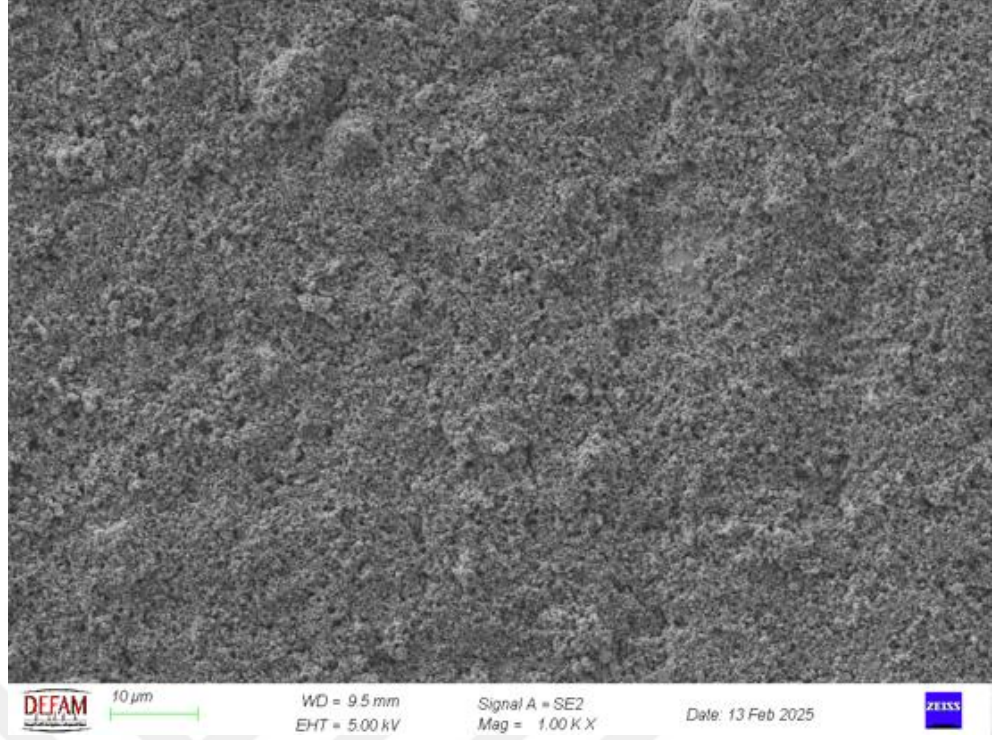


(c)

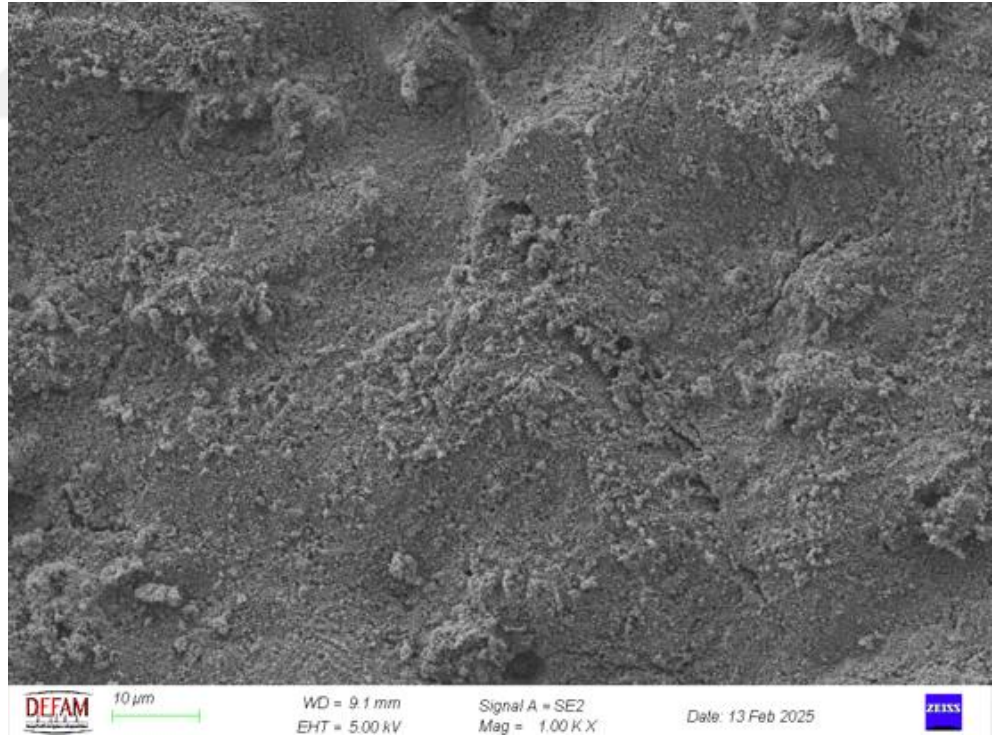
Şekil 3.1. EPD Yöntemi ile Gerçekleştirilen Kaplamaların 500x SEM Görüntüleri (a) 200V/60s Elde Edilen Kaplama, (b) 250V/60s Elde Edilen Kaplama, (c) 300V/60s Elde Edilen Kaplama



(a)

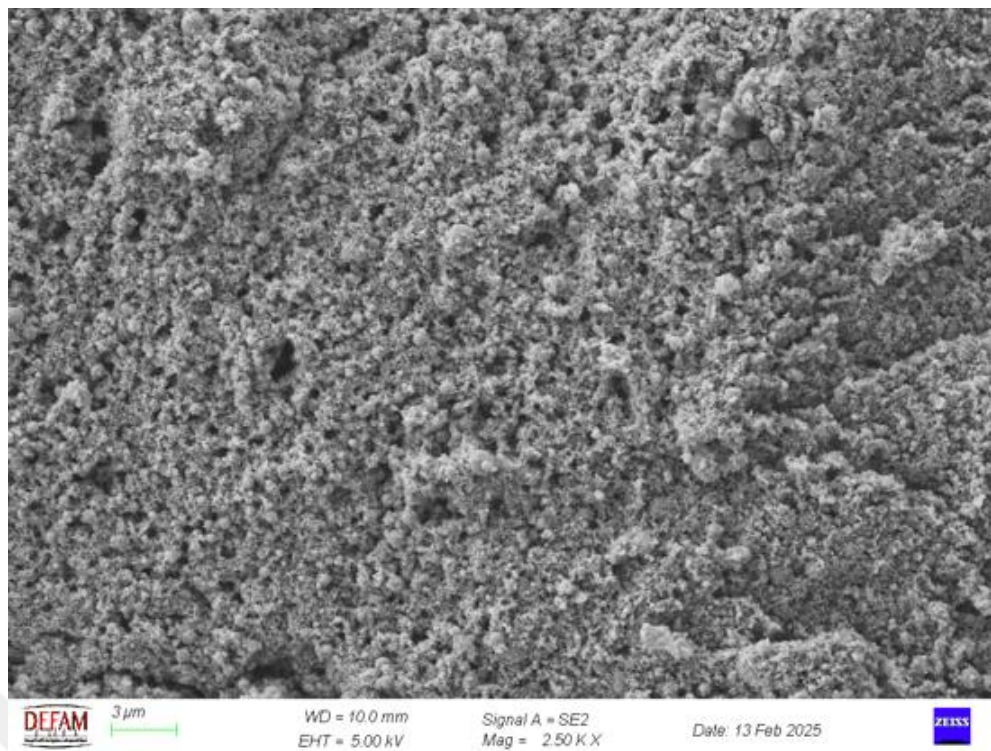


(b)

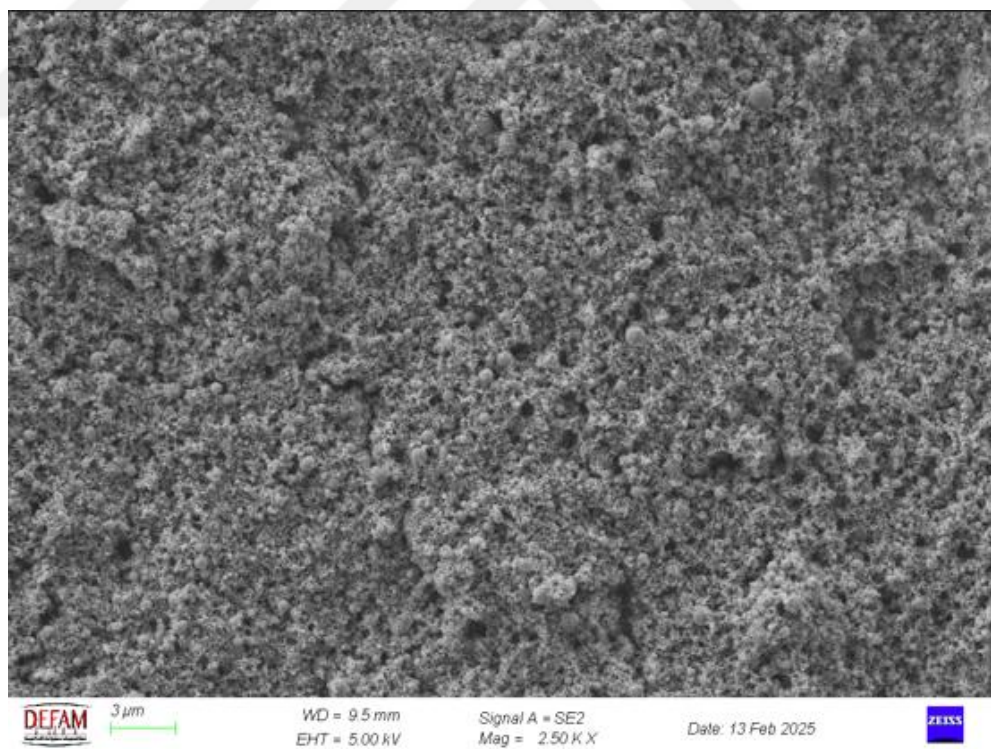


(c)

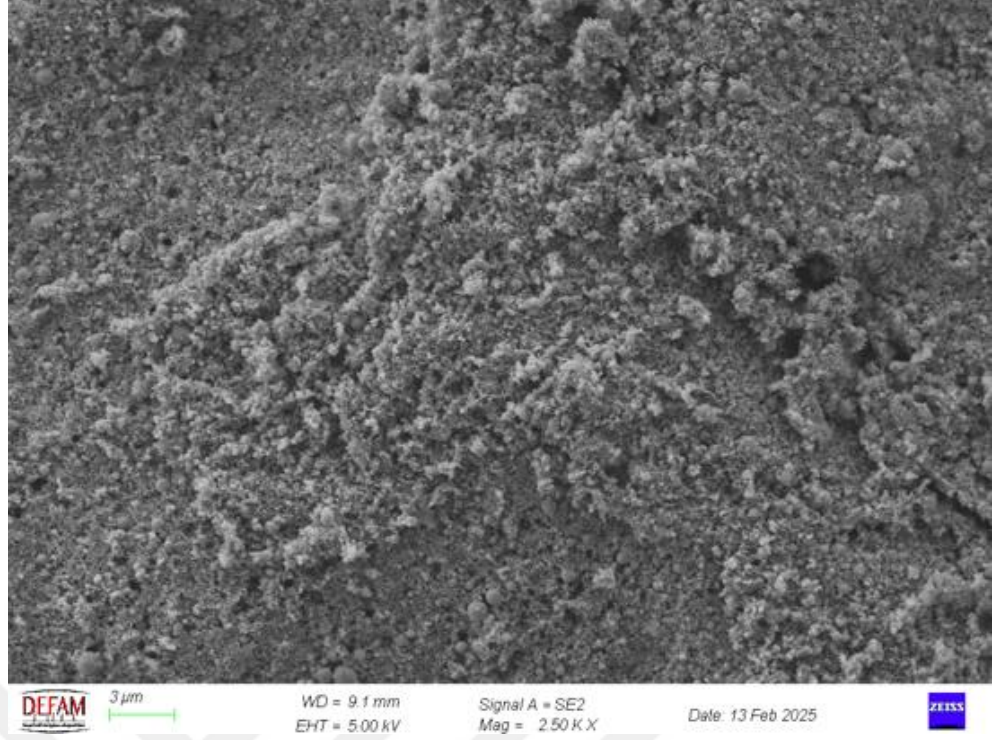
Şekil 3.2. EPD Yöntemi ile Gerçekleştirilen Kaplamaların 1000x SEM Görüntüleri (a) 200V/60s Elde Edilen Kaplama, (b) 250V/60s Elde Edilen Kaplama, (c) 300V/60s Elde Edilen Kaplama



(a)

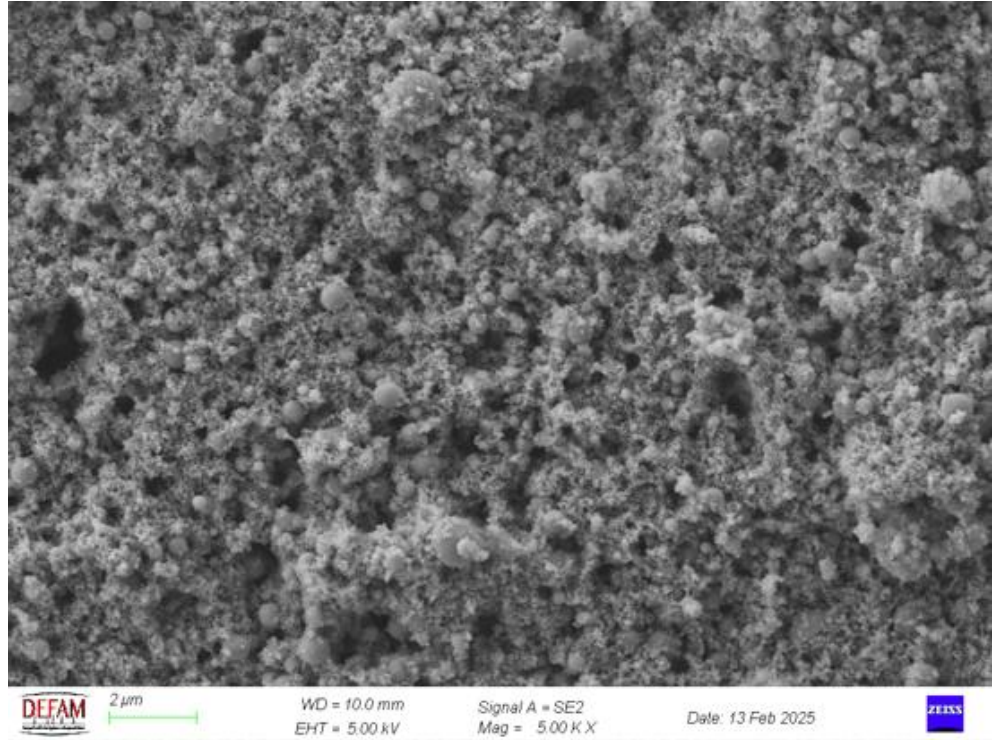


(b)

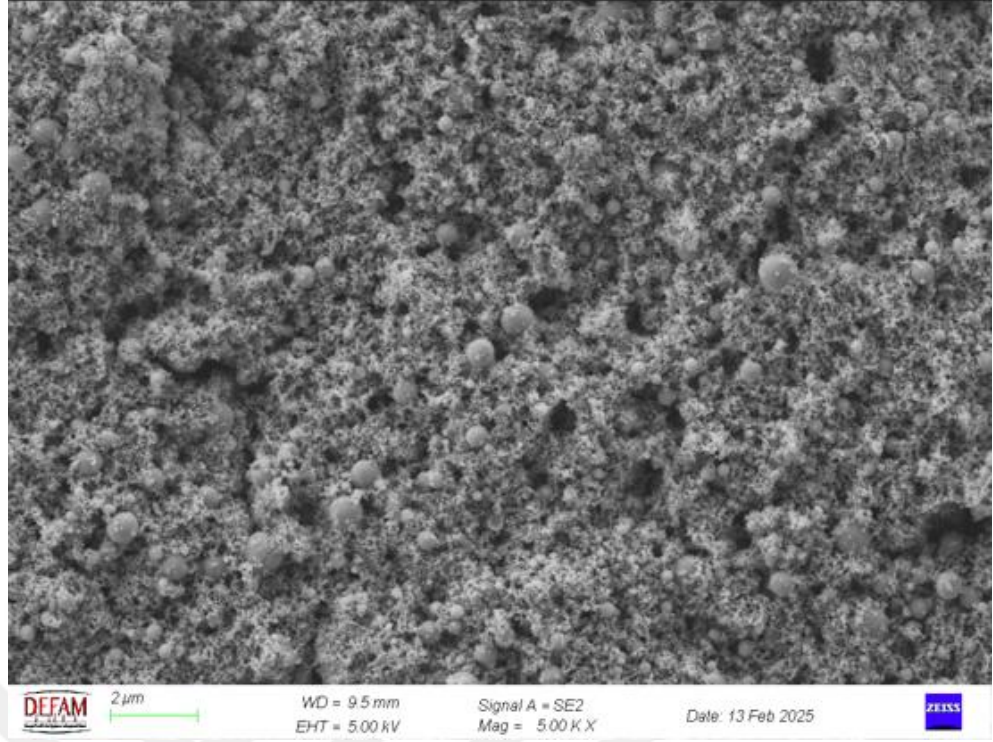


(c)

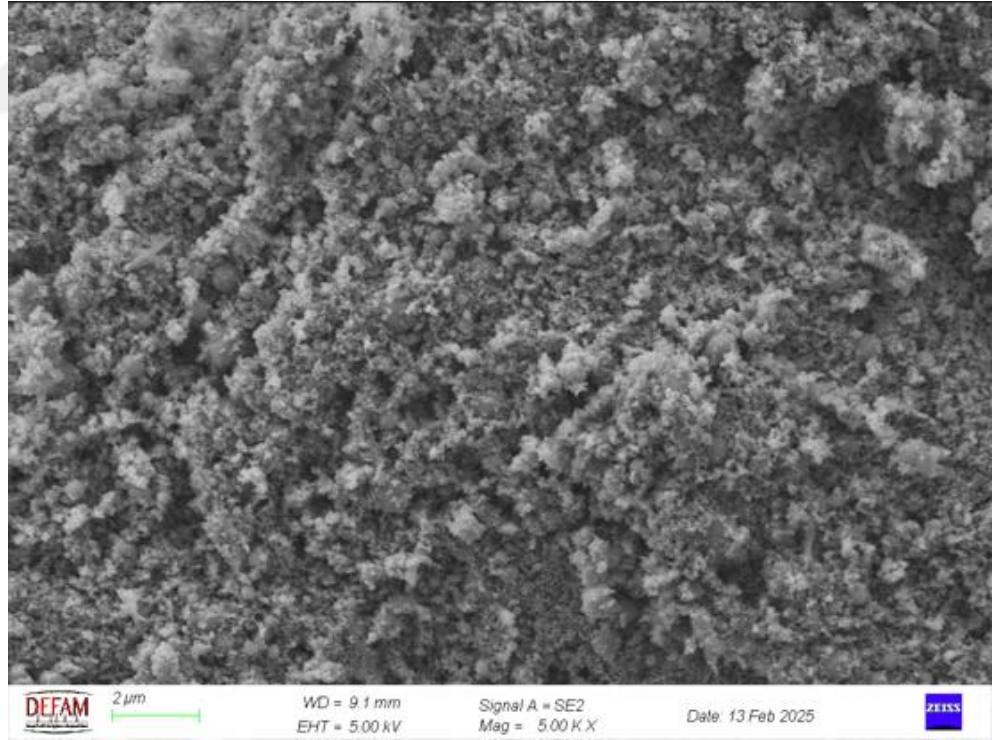
Şekil 3.3. EPD Yöntemi ile Gerçekleştirilen Kaplamaların 2500x SEM Görüntüleri (a) 200V/60s Elde Edilen Kaplama, (b) 250V/60s Elde Edilen Kaplama, (c) 300V/60s Elde Edilen Kaplama



(a)

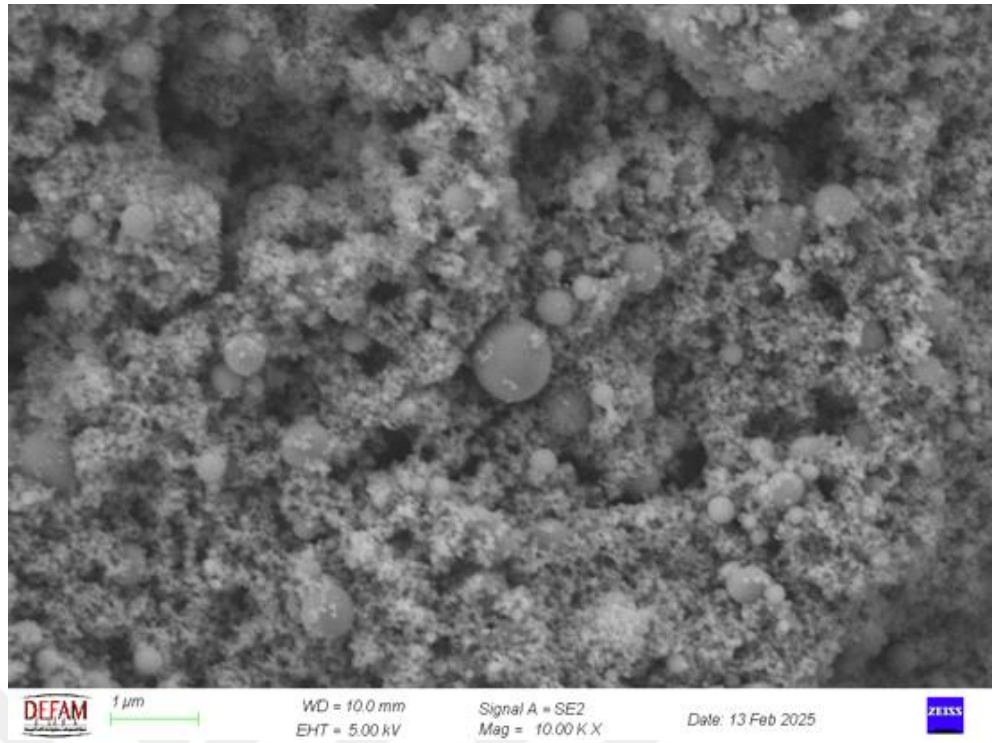


(b)

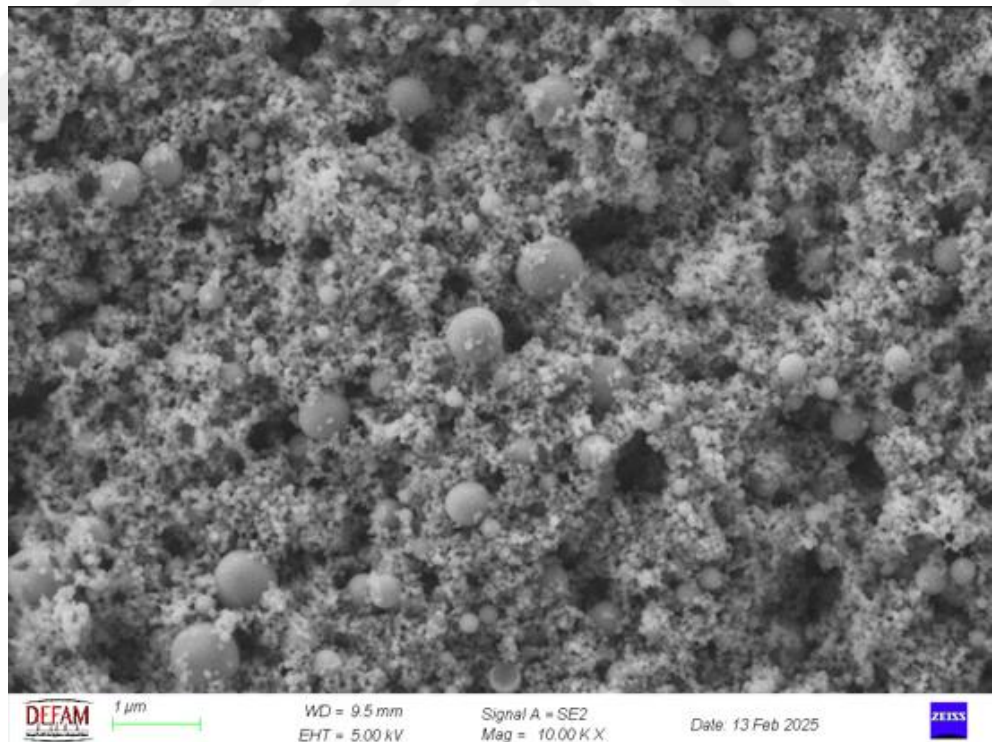


(c)

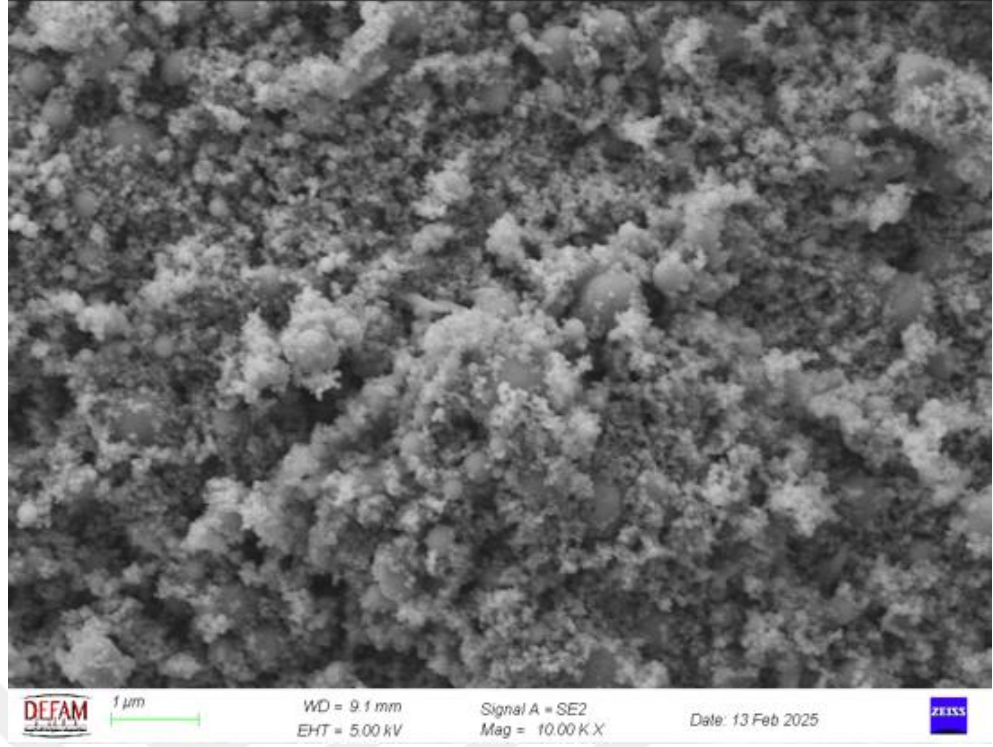
Şekil 3.4. EPD Yöntemi ile Gerçekleştirilen Kaplamaların 5000x SEM Görüntüleri (a) 200V/60s Elde Edilen Kaplama, (b) 250V/60s Elde Edilen Kaplama, (c) 300V/60s Elde Edilen Kaplama



(a)



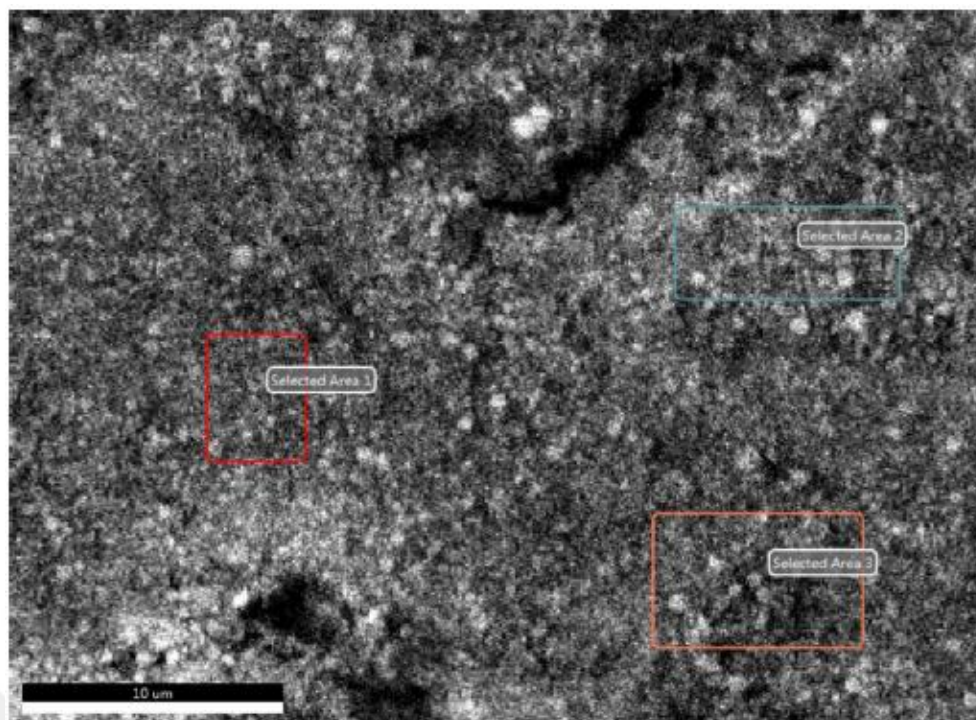
(b)



(c)

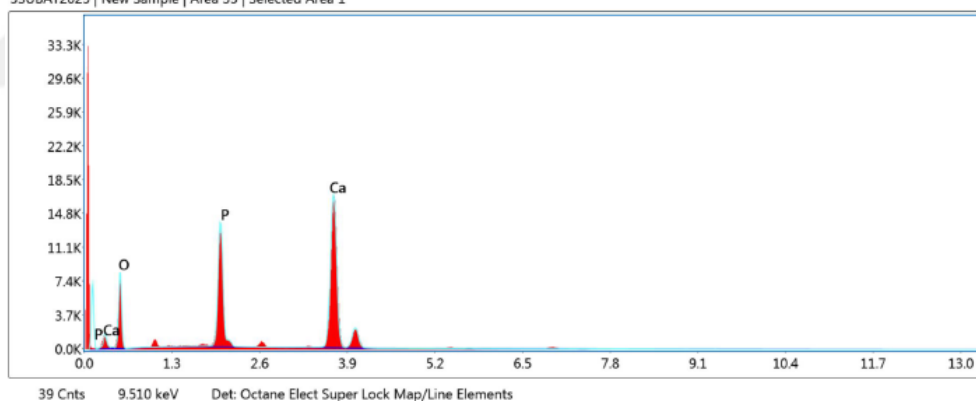
Şekil 3.5. EPD Yöntemi ile Gerçekleştirilen Kaplamaların 10000x SEM Görüntüleri (a) 200V/60s Elde Edilen Kaplama, (b) 250V/60s Elde Edilen Kaplama, (c) 300V/60s Elde Edilen Kaplama

EPD yöntemi ile 60 saniyelik biriktirme süresi ve 200V, 250V, 300V gerilim değerlerinde gerçekleştirilen kaplamalara ait EDS (Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi) analiz sonuçları, Şekil 3.6–8’de sunulmuştur. Yapılan EDS analizlerinde, tüm numunelerde Ca ve P elementlerinin tespit edildiği görülmüş, bu da kaplamaların hidroksiapatit (HA) karakteri taşıdığını doğrulamıştır.



(a)

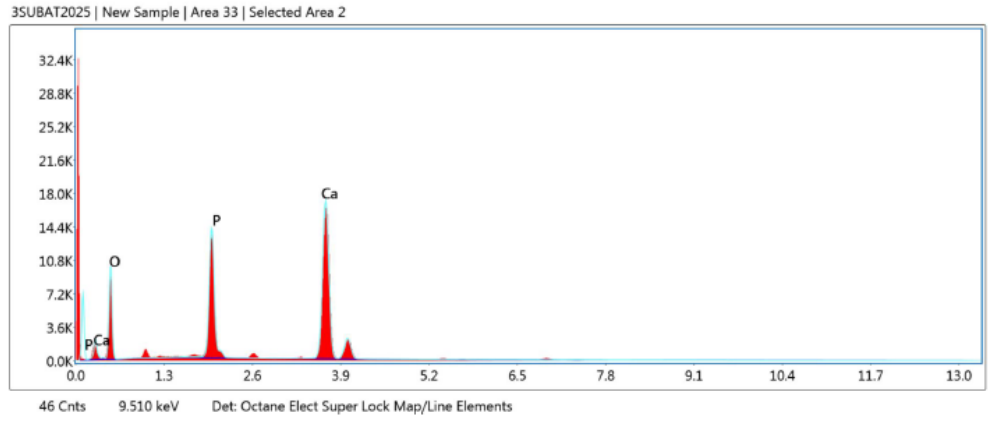
3SUBAT2025 | New Sample | Area 33 | Selected Area 1



Smart Quant Results

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	41.66	62.17	2304.61	10.14	0.0600	1.0797	0.1334	1.0000
P K	17.60	13.56	5912.35	2.89	0.1430	0.9469	0.8512	1.0081
CaK	40.74	24.27	9330.85	1.71	0.3680	0.9322	0.9660	1.0030

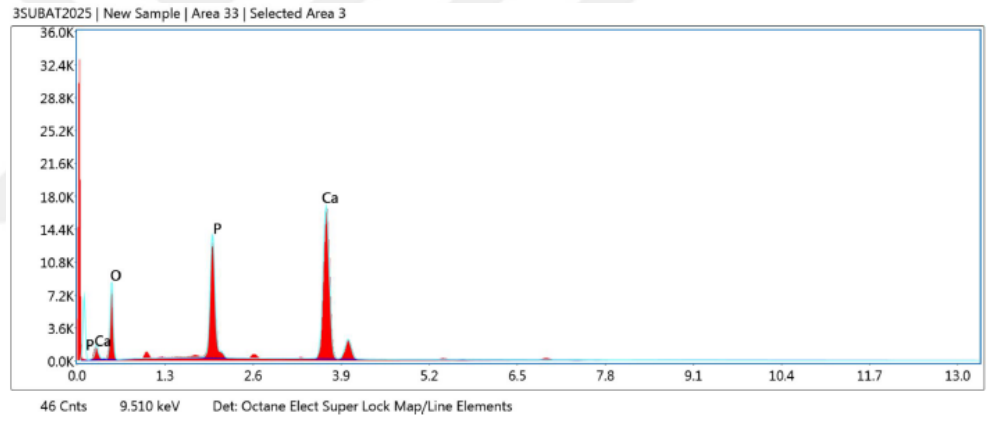
(b)



Smart Quant Results

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	44.45	64.80	2761.75	10.02	0.0669	1.0755	0.1400	1.0000
P K	16.84	12.68	6053.41	2.89	0.1362	0.9430	0.8504	1.0081
CaK	38.70	22.52	9509.36	1.69	0.3490	0.9283	0.9679	1.0032

(c)

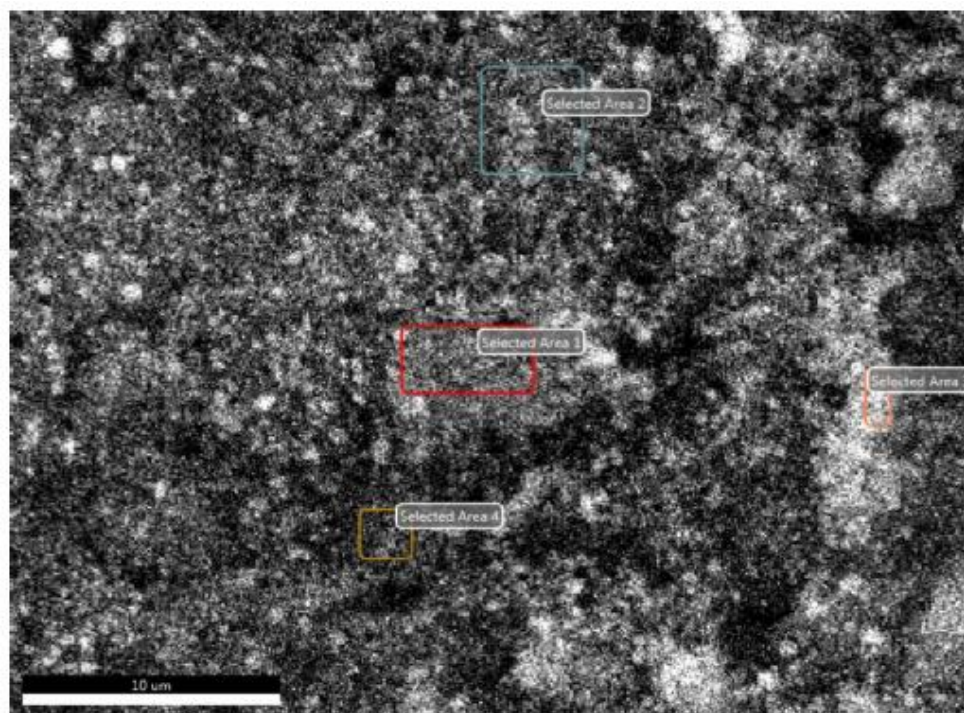


Smart Quant Results

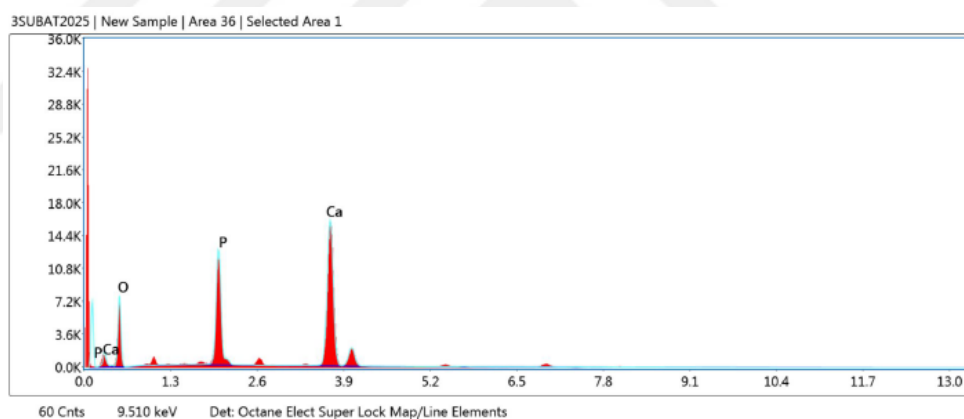
Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	42.03	62.53	2343.30	10.13	0.0608	1.0791	0.1341	1.0000
P K	17.37	13.35	5854.98	2.89	0.1411	0.9464	0.8509	1.0081
CaK	40.60	24.11	9335.17	1.70	0.3668	0.9317	0.9665	1.0030

(d)

Şekil 3.6. EPD Yöntemi ile 200V/60s Gerçekleştirilen Kaplama Yüzeylerinin EDS Analizi (a) SEM Görüntüsü, (b) 1 Nolu Bölge EDS Analiz Sonucu, (c) 2 Nolu Bölge EDS Analiz Sonucu (d) 3 Nolu Bölge EDS Analiz Sonucu



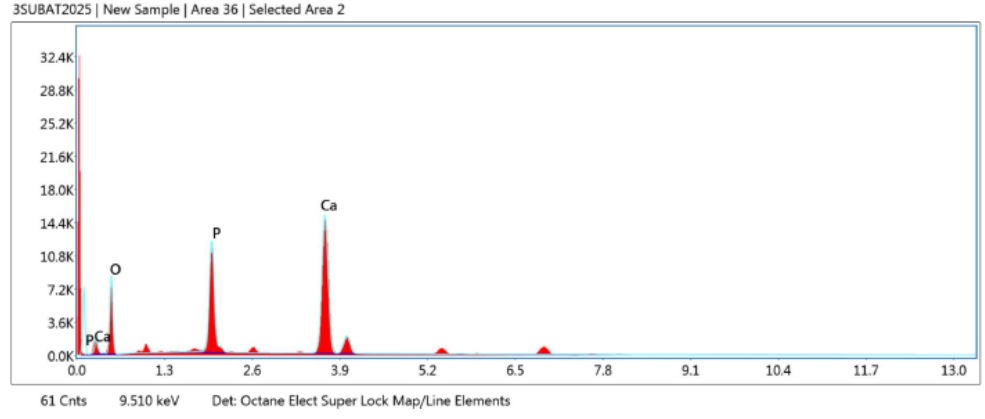
(a)



Smart Quant Results

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	43.06	63.51	2152.68	10.21	0.0600	1.0776	0.1292	1.0000
P K	17.11	13.04	5513.20	3.03	0.1368	0.9450	0.8387	1.0081
CaK	39.83	23.45	8925.84	1.76	0.3584	0.9303	0.9641	1.0031

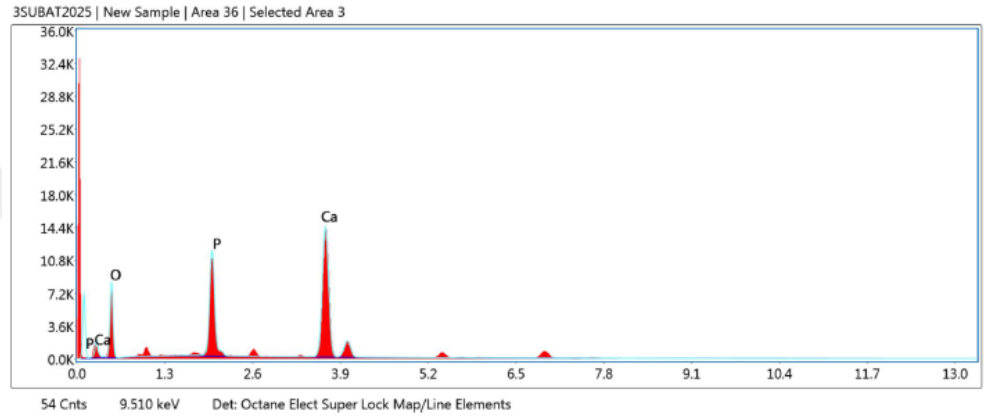
(b)



Smart Quant Results

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	45.69	65.93	2358.86	10.12	0.0664	1.0737	0.1354	1.0000
P K	16.46	12.27	5223.03	3.04	0.1310	0.9413	0.8381	1.0081
CaK	37.85	21.80	8374.82	1.75	0.3400	0.9265	0.9659	1.0033

(c)

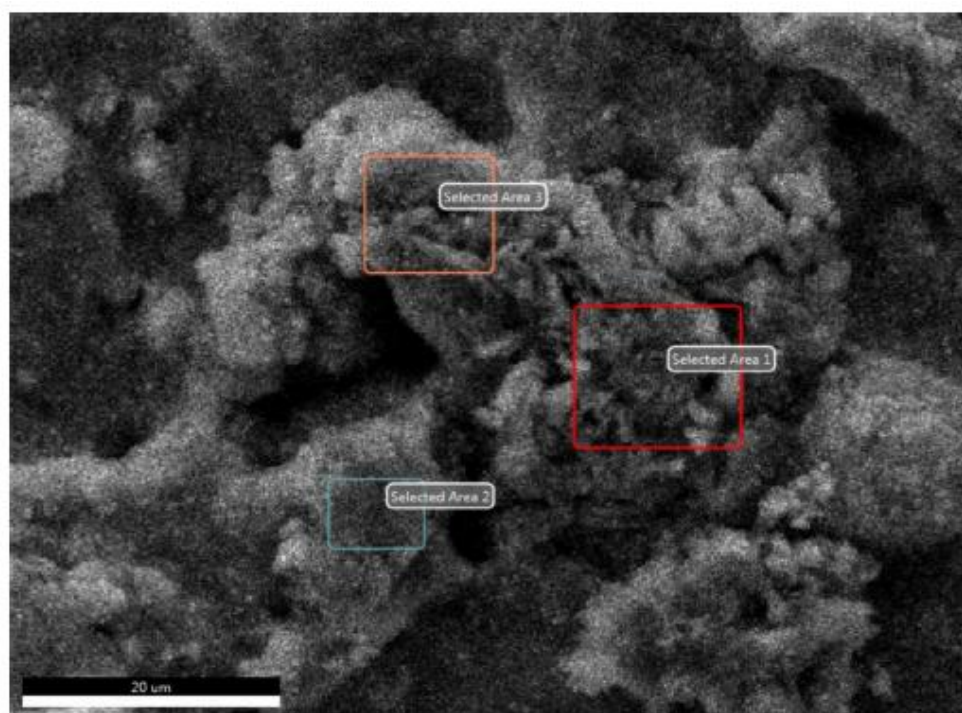


Smart Quant Results

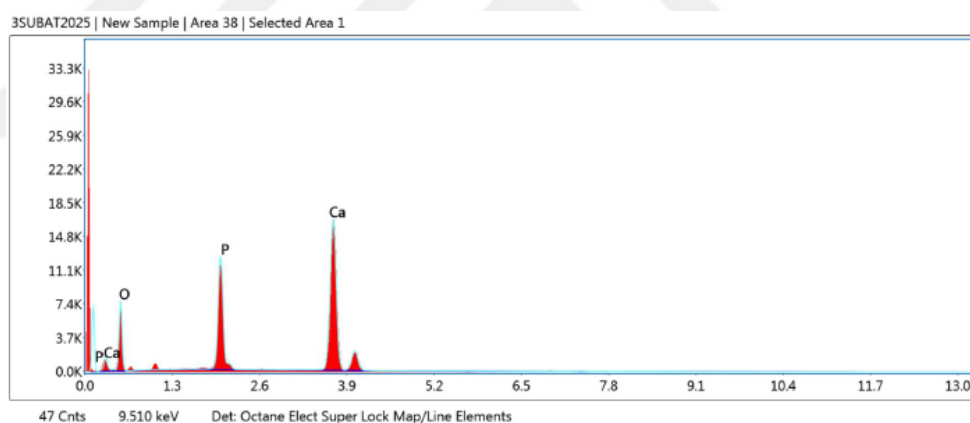
Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	45.99	66.19	2295.58	10.12	0.0673	1.0732	0.1363	1.0000
P K	16.48	12.25	5021.49	3.05	0.1311	0.9409	0.8382	1.0081
CaK	37.53	21.56	7972.15	1.75	0.3370	0.9261	0.9659	1.0033

(d)

Şekil 3.7. EPD Yöntemi ile 250V/60s Gerçekleştirilen Kaplama Yüzeylerinin EDS Analizi (a) SEM Görüntüsü, (b) 1 Nolu Bölge EDS Analiz Sonucu, (c) 2 Nolu Bölge EDS Analiz Sonucu (d) 3 Nolu Bölge EDS Analiz Sonucu



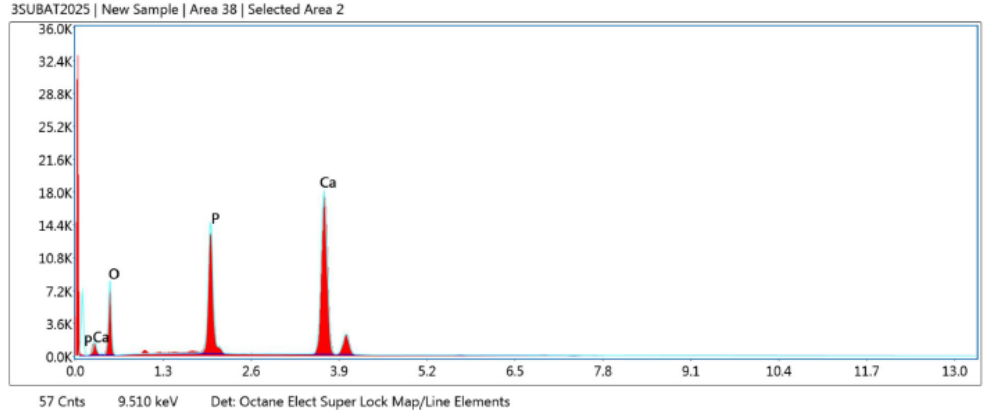
(a)



Smart Quant Results

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	41.92	62.51	2112.31	10.22	0.0582	1.0794	0.1287	1.0000
P K	16.69	12.85	5369.62	2.99	0.1344	0.9467	0.8433	1.0083
Ca K	41.39	24.64	9200.57	1.71	0.3739	0.9320	0.9664	1.0029

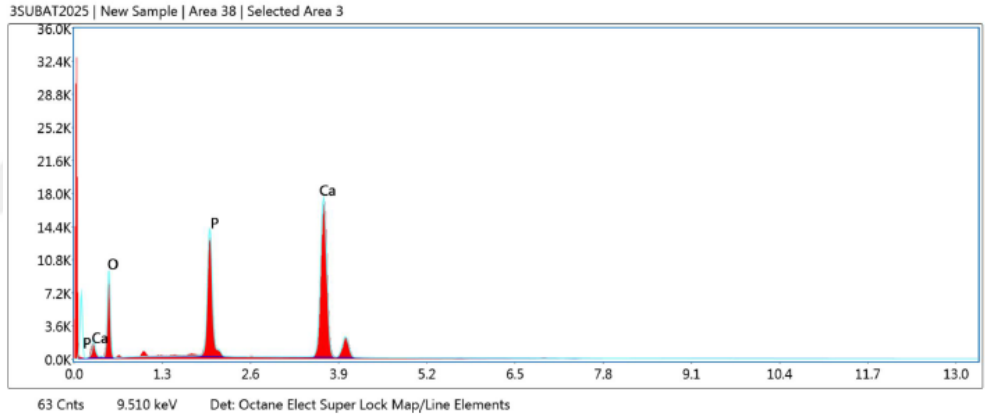
(b)



Smart Quant Results

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	41.07	61.60	2250.48	10.20	0.0568	1.0805	0.1282	1.0000
P K	17.68	13.70	6221.74	2.94	0.1427	0.9477	0.8448	1.0081
CaK	41.25	24.70	9986.16	1.72	0.3719	0.9330	0.9641	1.0029

(c)



Smart Quant Results

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	44.27	64.64	2610.69	10.08	0.0643	1.0758	0.1350	1.0000
P K	16.73	12.62	6002.02	2.96	0.1343	0.9433	0.8437	1.0081
CaK	39.01	22.74	9670.00	1.70	0.3513	0.9285	0.9665	1.0032

(d)

Şekil 3.8. EPD Yöntemi ile 300V/60s Gerçekleştirilen Kaplama Yüzeylerinin EDS Analizi (a) SEM Görüntüsü, (b) 1 Nolu Bölge EDS Analiz Sonucu, (c) 2 Nolu Bölge EDS Analiz Sonucu (d) 3 Nolu Bölge EDS Analiz Sonucu

3.1.2. Ca/P Oranının Belirlenmesi

EDS analizlerinden elde edilen atomik ağırlık yüzdeleri ve hesaplanan Ca/P oranları, Tablo 3.1'de sunulmuştur. Her bir kaplama parametresi için üç farklı bölgeden ölçüm alınmış ve atomik oranlar dikkate alınarak ortalama Ca/P oranları hesaplanmıştır. Elde edilen verilere göre; 200V uygulanan kaplamada ortalama Ca/P oranı 1,78, 250V için 1,77 ve 300V için 1,83 olarak belirlenmiştir. Bu değerler, teorik hidroksiapatit yapısına karşılık gelen ideal 1,67 [101] oranının üzerinde olmakla birlikte, kaplamaların genel kimyasal bütünlüğünü koruduğunu göstermektedir. Ayrıca, Ca/P oranlarının çok yüksek sapmalar göstermemesi, uygulanan EPD parametrelerinin kimyasal homojenlik açısından uygun düzeyde olduğunu ortaya koymaktadır.

Tablo 3.1. Farklı Kaplama Parametrelerine Göre Elde Edilen Yüzeylerde Kalsiyum ve Fosfor Elementlerinin Atomik Yüzdeleri ile Hesaplanan Ca/P Oranları

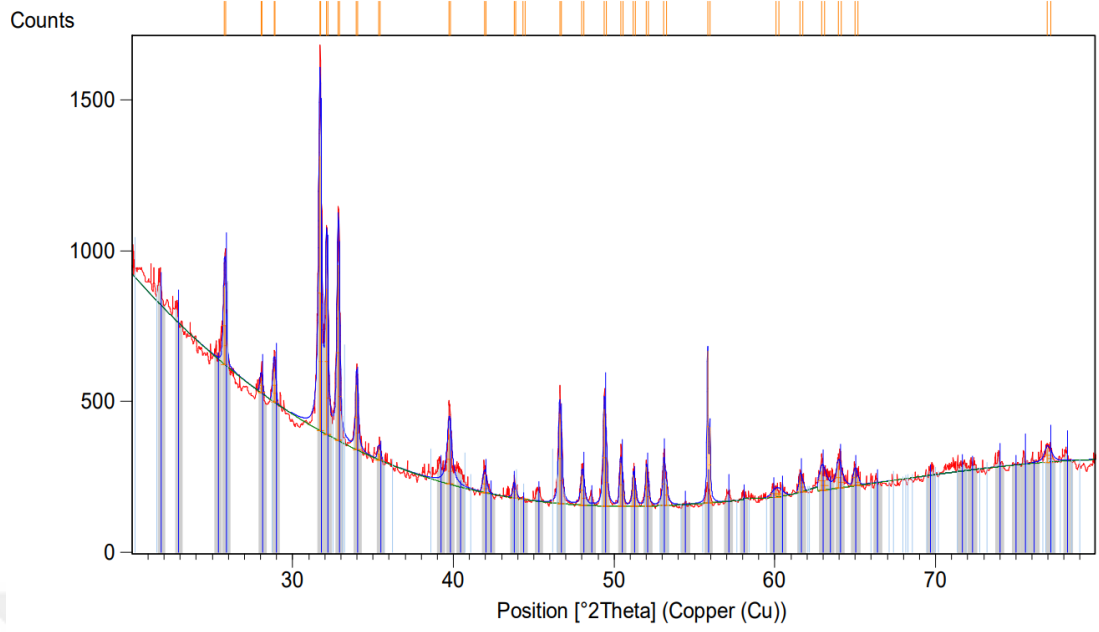
Kaplama Parametreleri		% Ca Oranı	% P Oranı	Ca/P Oranı
200V / 60s	1. Bölge	24,27	13,56	1,78
	2. Bölge	22,52	12,68	1,77
	3. Bölge	24,11	13,35	1,8
250V / 60s	1. Bölge	23,45	13,04	1,79
	2. Bölge	21,8	12,27	1,77
	3. Bölge	21,56	12,25	1,76
300V / 60s	1. Bölge	24,64	12,85	1,9
	2. Bölge	24,7	13,7	1,8
	3. Bölge	22,74	12,62	1,8

Aydın ve arkadaşları, 316L ve Ti6Al4V alaşımları üzerine EPD yöntemi kullanarak 60 saniyelik biriktirme süresiyle ve 40V, 80V, 120V ile 160V gerilim değerlerinde hidroksiapatit kaplamalar gerçekleştirmiştir. Bu çalışmada, elde edilen Ca/P oranları sırasıyla 1,66, 1,72, 1,59 ve 1,73 olarak rapor edilmiştir [62]. Drevet ve arkadaşları ise Ti6Al4V altlık üzerine, EPD yöntemi ile 10 dakika biriktirme süresi ve 10V gerilim uygulanarak yapılan HA kaplama sonucunda 1,66 değerinde Ca/P oranı tespit ettiklerini bildirmiştir [45]. Aydın ve arkadaşları, Ti6Al7Nb alaşımı üzerinde

farklı EPD parametreleri ile gerçekleştirdikleri kaplamalarda Ca/P oranlarını 1,65, 1,61, 1,73 ve 1,72 olarak gözlemlemişlerdir [15]. Aydın ve arkadaşları, ayrıca AZ91 magnezyum alaşımı üzerine uyguladıkları EPD kaplamalarda Ca/P oranlarını 1,63, 1,72, 1,59 ve 1,66 olarak rapor etmiştir [52]. Rahmadani ve arkadaşları, Ti yüzeyine elektroforetik biriktirme (EPD) yöntemi ile hidroksiapatit (HA) kaplamaların Ca/P oranı 1,82 olarak rapor etmişlerdir [60].

3.1.3. XRD Sonuçları

EPD yöntemi ile 60 saniye biriktirme süresinde, 250 V gerilim değerlerinde gerçekleştirilen HA kaplamanın içerdiği fazlar, XRD analizi gerçekleştirilerek tespit edilmiştir. XRD analizinden elde edilen sonuç Şekil 3.9'da verilmiştir. Yapılan XRD analizi sonucunda, elde edilen kırınım deseninde yalnızca hidroksiapatit fazına ait piklerin (PDF kart no: 09-0432) bulunduğu tespit edilmiştir. Bu bulgu, kaplama işlemi sırasında herhangi bir yabancı fazın veya bozunma ürününün oluşmadığını ve HA yapısının kimyasal saflığını koruduğunu göstermektedir. Ayrıca, XRD deseninde gözlemlenen keskin ve yoğun pikler, kaplamanın yüksek derecede kristalin bir morfolojiye sahip olduğunu ortaya koymaktadır [53]. XRD deseninde gözlemlenen başlıca pikler $25,27^\circ$, $31,10^\circ$, $31,76^\circ$, $32,81^\circ$, $34,07^\circ$, $35,46^\circ$, $39,86^\circ$, $46,58^\circ$, $49,57^\circ$ ve $55,95^\circ$ 2θ değerlerinde yoğun olarak görülmüştür.



Şekil 3.9. XRD Analizi

Kumari ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, 10 dakika boyunca 10 V gerilim altında elektroforetik çöktürme (EPD) yöntemi ile sentezlenen nano boyutlu hidroksiapatit (HAP) kaplamaların XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucunda, kaplamanın yalnızca hidroksiapatit fazına ait karakteristik pikleri içerdiği (PDF Kart No: 09-0432) ve bu fazın EPD işlemi sırasında yapısal bütünlüğünü koruduğu belirlenmiştir [53]. Aydın ve arkadaşları EPD metodu ile farklı parametrelerde HA kaplamayı toz metalurjisi yöntemiyle ürettikleri AZ91 magnezyum alaşımı üzerine uygulamış $2\theta = 25,7182^\circ$ piki, $28,7945^\circ$ piki, $31,6402^\circ$ piki, $32,0520^\circ$ piki, $32,6648^\circ$ piki, $32,7802^\circ$ piki, $33,8369^\circ$ piki, $33,926^\circ$ piki, $39,6934^\circ$ piki, $46,2985^\circ$ piki, $49,3822^\circ$ piki ve $70,7743^\circ$ pik noktalarında HA kristalleri gözlemlemişlerdir [52]. Kumar ve arkadaşları, Mg-3Zn alaşımı üzerine EPD yöntemi ile gerçekleştirdikleri HA kaplama sürecinde, 20 V/cm elektrik alan altında 10 dakika biriktirme sonrasında elde edilen kaplamaların XRD analizlerinde, $2\theta = 26,06^\circ$ piki ve $31,62^\circ$ piklerine karşılık gelen düzlemlerde HA fazına ait kristal yapıların oluştuğunu gözlemlemişlerdir [34]. Aydın ve arkadaşları Ti6Al7Nb üzerine EPD yöntemi ile farklı parametrelerde kaplama uygulamış elde edilen kaplamaların XRD sonuçlarında $2\theta = 26,0078^\circ$ piki, $28,1945^\circ$ piki, $32,2494^\circ$ piki, $34,1778^\circ$ piki, $39,9130^\circ$ piki, $48,1571^\circ$ piki ve $50,5511^\circ$ pik noktalarında HA kristalleri gözlemlemişlerdir [15].

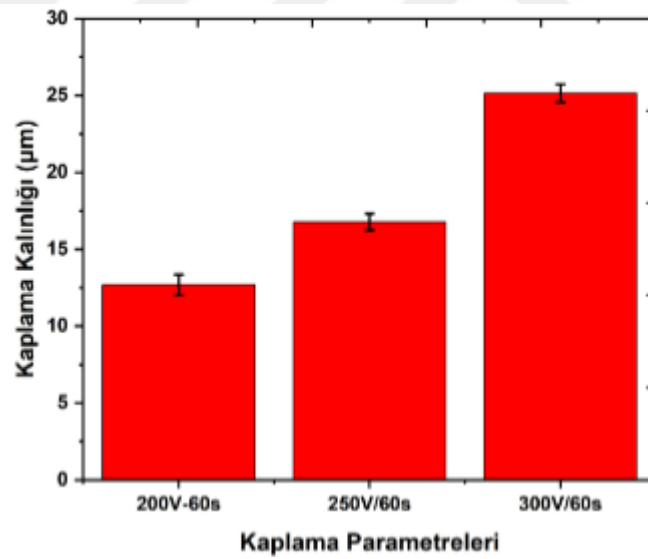
3.2. Mekanik Test Sonuçları

3.2.1. Kaplama Kalınlığı Sonuçları

EPD yöntemi kullanılarak oluşturulan HA kaplamalarının kalınlığı μm cinsinden ölçülmüştür. Her bir kaplama yüzeyine 6 kez ölçüm yapılarak sonuçların ortalamaları alınmıştır. Kaplama kalınlığı ölçümleri Tablo 3.2. 'de, tüm parametrelere ait kaplama kalınlıklarının grafiksel gösterimi Şekil 3.10.'da sunulmuştur.

Tablo 3.2. Tüm Parametrelere Ait Kaplama Kalınlıkları

Kaplama Parametreleri	Kaplama Kalınlıkları (μm)
200V / 60s	12,68 $\pm$ 0,69
250V / 60s	16,78 $\pm$ 0,53
300V / 60s	25,15 $\pm$ 0,59



Şekil 3.10. Tüm Parametrelere Ait Kaplama Kalınlıklarının Grafiksel Gösterimi

Kwok ve arkadaşları, Ti6Al4V alaşımları üzerine EPD yöntemiyle gerçekleştirdikleri çalışmada, 200 V gerilim ve 180 saniye biriktirme süresi uygulanarak elde edilen hidroksiapatit (HA) kaplamanın kalınlığını yaklaşık 10 μm olarak rapor etmişlerdir [30]. Aydın ve arkadaşları ise, toz metalurjisi yöntemiyle üretilmiş AZ91 magnezyum alaşımları üzerine, EPD yöntemiyle 100V, 150V, 200V ve 250V gerilim değerlerinde ve 120 saniyelik biriktirme süresiyle HA kaplama

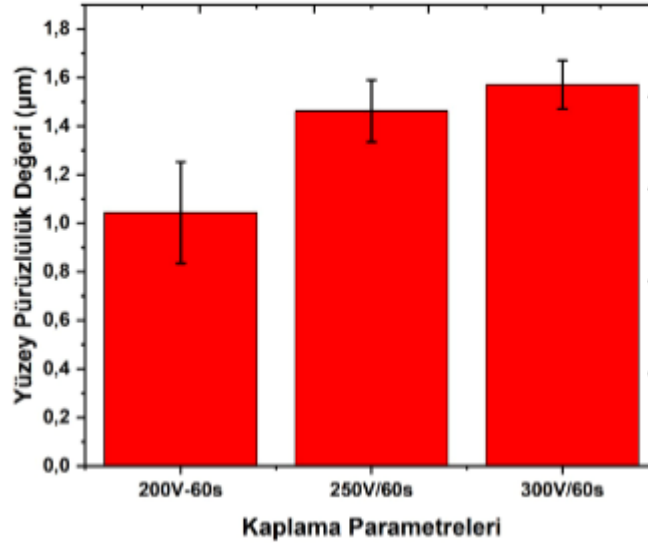
uygulamış; bu uygulamalar sonucunda elde ettikleri kaplama kalınlıklarını sırasıyla 5,86 μm , 7,73 μm , 9,72 μm ve 12,11 μm olarak belirlemişlerdir [52]. Dudek ve arkadaşları, NiTi şekil hafızalı alaşım üzerine yaptıkları çalışmada, 1 dakikalık biriktirme süresiyle 80V ve 100V, ayrıca 2 dakikalık biriktirme süresiyle 80V gerilim uygulayarak gerçekleştirdikleri HA kaplamalarda, sırasıyla 2,6 μm , 2,8 μm ve 4,2 μm kalınlık değerleri elde etmişlerdir [39]. Aydın ve arkadaşları tarafından yapılan bir diğer çalışmada ise, Ti6Al7Nb alaşımları üzerine 60 saniyelik biriktirme süresi ve 50V, 100V, 150V, 200V gerilim değerleri kullanılarak gerçekleştirilen kaplamalar sonucunda, elde edilen kalınlıklar sırasıyla 4,38 μm , 5,43 μm , 7,60 μm ve 9,42 μm olarak rapor edilmiştir [15].

3.2.2. Yüzey Pürüzlülüğü Sonuçları

EPD yöntemi kullanılarak oluşturulan HA kaplamalarının yüzey pürüzlülük değerleri ölçülmüştür. Kaplama üzerindeki ölçüm aralığı 5 mm, ölçüm hızı 0,5 mm/s olarak belirlenmiş, sonuçlar mikrometre cinsinden elde edilmiştir. Her bir kaplama yüzeyine 6 kez ölçüm yapılmış ve ortalamaları alınmıştır. Elde edilen yüzey pürüzlülük değerleri Tablo 3.3.'de, tüm parametrelere ait yüzey pürüzlülük değerlerinin grafiksel gösterimi Şekil 3.11.'de sunulmuştur.

Tablo 3.3. Tüm Parametrelere Ait Yüzey Pürüzlülük Değerleri

Kaplama Parametreleri	Ortalama Yüzey Pürüzlülük Değeri (R_a - μm)
200V / 60s	1,04 $\pm$ 0,21
250V / 60s	1,46 $\pm$ 0,13
300V / 60s	1,56 $\pm$ 0,1

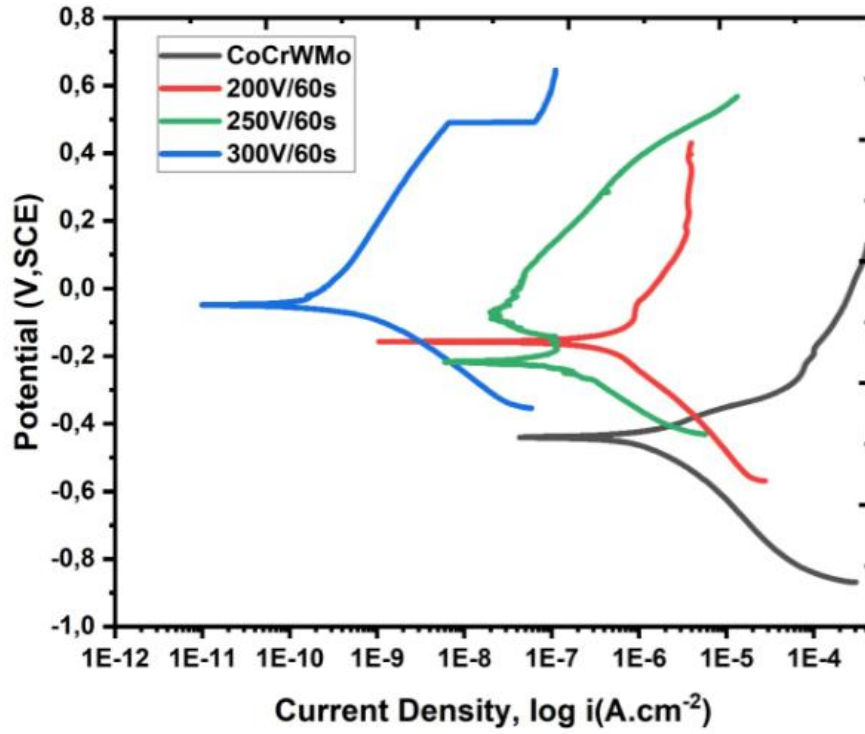


Şekil 3.11. Tüm Parametrelere Ait Yüzey Pürüzlülük Değerlerinin Grafikselleştirilmesi

Javidi ve arkadaşları, 316L paslanmaz çelik yüzey üzerine EPD yöntemiyle gerçekleştirdikleri çalışmada, 180 saniyelik biriktirme süresi ve 90V gerilim altında yapılan hidroksiapatit (HA) kaplama sonucunda, yüzey pürüzlülüğünü 1,8 µm olarak ölçmüşlerdir [16]. Aydın ve arkadaşları, Ti6Al7Nb alaşımı üzerine 60 saniye biriktirme süresi ve 50V, 100V, 150V, 200V gerilim değerlerinde uyguladıkları HA kaplamalarda, yüzey pürüzlülük değerlerini sırasıyla 0,818 µm, 1,055 µm, 1,552 µm ve 1,673 µm olarak rapor etmişlerdir [15]. Bartmański ve arkadaşları ise Ti13Zr13Nb altlıklar üzerine, 60 saniyelik biriktirme süresi ve 50V gerilim değeri ile gerçekleştirdikleri HA kaplamada yüzey pürüzlülüğünü 1,26 µm olarak belirlemişlerdir [11]. Aydın ve arkadaşları, toz metalurjisi yöntemiyle ürettikleri AZ91 magnezyum alaşımı üzerine, EPD yöntemiyle 100V, 150V, 200V ve 250V gerilim değerlerinde ve 120 saniyelik biriktirme süresiyle uyguladıkları HA kaplamalarda ise yüzey pürüzlülüklerini sırasıyla 1,18 µm, 1,95 µm, 2,26 µm ve 2,83 µm olarak ölçmüşlerdir [52]. Wenneberg (1998) tarafından gerçekleştirilen çalışmada ise, farklı yüzey pürüzlülüklerine sahip implant malzemeleri değerlendirilmiş ve biyolojik uyumluluk ile doku entegrasyonu açısından en uygun yüzey pürüzlülüğü aralığının 1–1,5 µm olduğu bildirilmiştir [102]. Bu bağlamda, sunulan çalışmada elde edilen yüzey pürüzlülüğü değerlerinin, ideal biyolojik performans aralığına oldukça yakın olduğu ve bu durumun Tablo 3.3'te açıkça görülebildiği ifade edilebilir.

3.2.3. Korozyon Testi Sonuçları

Yapılan Tafel analizleri, farklı kaplama voltajlarında elde edilen numunelerin korozyon dirençlerinde önemli farklılıklar ortaya koymuştur. Tüm parametrelere ait korozyon değerleri Tablo 3.4’de CoCrWMo alaşımına uygulanan kaplamaların elektrokimyasal potansiyel eğrileri Şekil 3.12’de sunulmuştur. En yüksek koruma performansı, 300V/60s parametresiyle kaplanan numunede gözlemlenmiştir. Bu numunede ölçülen korozyon potansiyeli (E_{corr}) $-45,8$ mV ile en pozitif değerde olup, metal yüzeyinin daha soylu bir davranış sergilediğini ve korozyona karşı daha dirençli olduğunu göstermektedir. Ayrıca bu numunenin korozyon akım yoğunluğu (I_{corr}) $0,000246$ μ A ve buna karşılık gelen korozyon hızı $0,0000135$ mm/yıl ile diğer numunelere kıyasla son derece düşüktür. Bu durum, yüzeyde koruyucu bir pasif film oluştuğunu ve bu filmin metalin elektrokimyasal reaksiyonlarını büyük ölçüde engellediğini düşündürmektedir. Yüksek anodik Tafel eğimi (β_a), bu pasif davranışı destekleyen bir başka göstergedir. Buna karşılık, 250V/60s ile kaplanan numune daha negatif bir korozyon potansiyeline ($-217,29$ mV) sahiptir. Bu örnekteki I_{corr} değeri $0,044$ μ A, korozyon hızı ise $0,00243$ mm/yıl olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu veriler, 250V/60s kaplamasının kısmi bir koruma sağladığını ancak 300V/60s parametresine kıyasla daha zayıf kaldığını ortaya koymaktadır. Öte yandan, 200V/60s kaplamasında ölçülen korozyon potansiyeli $-153,8$ mV, korozyon akım yoğunluğu $0,343$ μ A ve korozyon hızı $0,0192$ mm/yıl’dır. Bu sonuçlar, bu kaplama koşullarının diğer iki parametreye göre daha düşük bir korozyon direnci sağladığını göstermektedir. Sonuç olarak, kaplama voltajı arttıkça korozyon direncinin belirgin şekilde iyileştiği ve en başarılı sonucun 300V/60s parametresiyle elde edildiği görülmektedir.



Şekil 3.12. CoCrWMo Alaşımına Uygulanan Kaplamaların Elektrokimyasal Potansiyel Eğrileri

Tablo 3.4. Tüm Parametrelere Ait Korozyon Değerleri

Kaplama Parametresi	E _{corr} (mV)	Beta a (mV/decade)	Beta c (mV/decade)	I _{corr} (µA)	Korozyon Hızı (mm/yıl)
CoCrWMo	-439	108,1	232	1,562	0,097
200V/60s	-153,847	138,2	193,8	0,343	0,0192
250V/60s	-217,290	76	45,4	0,044	0,00243
300V/60s	-45,819	393,1	80,8	0,000246	0,0000135

Chong ve arkadaşları, etanol süspansiyonunda AZ31 Magnezyum alaşımı yüzeyine 20 V gerilim 1 dakika biriktirme süresinde elde edilen HA kaplamanın en yüksek korozyon direncini sağladığını bildirmiştir [65]. Aydın ve arkadaşları, etanol süspansiyonunda AZ91 Mg alaşımı yüzeyine 250 V gerilim 1 dakika biriktirme süresinde elde ettiği HA kaplamanın en yüksek korozyon direnci sağladığını bildirmiştir [52]. Assadian ve arkadaşları EPD yöntemiyle 316L paslanmaz çelik yüzeyine uyguladığı HA kaplamalardan, 20V gerilim 1 dakika biriktirme süresinde elde ettiği kaplamanın en yüksek korozyon direnci sağladığını bildirmiştir [103].

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, seçici lazer ergitme (SLM) yöntemiyle üretilen CoCrWMo alaşımı yüzeylerine elektroforetik biriktirme (EPD) yöntemi ile hidroksiapatit (HA) kaplama uygulanmış ve elde edilen kaplamaların mikro yapısı, kimyasal bileşimi, yüzey pürüzlülüğü, kaplama kalınlıkları ve elektrokimyasal korozyon dirençleri incelenmiş ve tüm parametrelerde uygulanabilir nitelikte başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

SEM analizleri, tüm voltaj ve süre parametrelerinde kaplamaların yüzeylerinde çatlak, delaminasyon veya düzensiz birikim gibi yapısal kusurların olmadığını göstermiştir. Partiküller, yüzey üzerinde homojen bir şekilde dağılmış ve düzgün bir morfolojik yapı oluşturmuştur. EDS analizleri, tüm kaplamalarda kalsiyum (Ca) ve fosfor (P) elementlerinin bulunduğunu ve kaplamaların hidroksiapatit (HA) karakteri taşıdığını doğrulamıştır. Elde edilen Ca/P oranları, teorik hidroksiapatit yapısının 1,67 olan değerine yakın değerler göstermiştir.

XRD analizleri, kaplama sırasında sadece hidroksiapatit fazına ait pikin bulunduğunu ve başka yabancı fazların oluşmadığını doğrulamıştır. Bu, kaplama işlemi sırasında HA yapısının kimyasal saflığının korunmuş olduğunu göstermektedir.

Kaplama kalınlıkları 200V/60s için 12,68 μm , 250V/60s için 16,78 μm ve 300V/60s için 25,15 μm olarak ölçülmüştür. Yüzey pürüzlülüğü ise 200V/60s için 1,04 μm , 250V/60s için 1,46 μm ve 300V/60s için 1,56 μm olarak bulunmuştur. Bu veriler, kaplama voltajı arttıkça kaplama kalınlığının ve yüzey pürüzlülüğünün arttığını göstermektedir.

Elektrokimyasal korozyon testleri, kaplama voltajının arttıkça korozyon direncinin belirgin şekilde iyileştiğini ve en yüksek koruma performansının 300V/60s parametresiyle elde edildiğini göstermiştir. 300V/60s kaplama, en yüksek korozyon direncine sahipken, 200V/60s parametresiyle yapılan kaplama daha düşük bir korozyon direnci sunmuştur.

Çalışma sonucunda tüm parametreler değerlendirildiğinde, 300 V gerilim ve 60 saniye biriktirme süresiyle elde edilen kaplamalar; 25,15 μm kaplama kalınlığı, 1,56 μm yüzey pürüzlülüğü ve 1,83 Ca/P oranına sahip olup, 0,0000135 mm/yıl korozyon hızı ile en üstün yüzey performansını göstermiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Albayrak, H., Yaprak, A., Ekici, B. (2024). Alaşım Tipinin Seçici Lazer Ergitme ile Üretilen Co-Cr Altyapıların Metal-Seramik Bağlantı Dayanımına Etkisi. *ADO Klinik Bilimler dergisi*, 13(1), 59-67 <https://doi.org/10.54617/adoklinikbilimler.1264883>
- [2] Koutsoukis, T., Zinelis, S., Eliades, G., Al-Wazzan, K., Rifaiy, M. A., Al Jabbari, Y. S. (2015). Selective Laser melting technique of Co-Cr dental alloys: a review of structure and properties and comparative analysis with other available techniques. *Journal of Prosthodontics*, 24, 303-312. <https://doi.org/10.1111/jopr.12268>
- [3] Bandyopadhyay, A., Traxel, K. D., Avila, J. D., Mitra, I., Bose, S. C. (2020). CoCr Alloys. *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine* (4th ed., pp. 257-266). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816137-1.00020-9>
- [4] Kaya, G. (2019) *Seçici Lazer Ergitme Yöntemi Kullanılarak Farklı Üretim Parametrelerinde Üretilen Ti6Al4V Alaşımının Yapısal ve Tribolojik Özelliklerinin Karakterizasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi) Erzurum Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Erzurum.
- [5] Zhou, L., Yuan, T., Li, R., Tang, J., Wang, M., Mei, F. (2018) Microstructure and mechanical properties of selective laser melted biomaterial Ti-13Nb-13Zr compared to hot-forging. *Materials Science and Engineering: A*, 725, 329-340. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.04.001>
- [6] Munir, K., Biesiekierski, A., Wen, C., Li, Y. (2020) Selective laser melting in biomedical manufacturing. *Metallic biomaterials processing and medical device manufacturing*. 2020, 235-269. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102965-7.00007-2>
- [7] Yılmaz Y., Avcı B., Demirören H., (2019) Biyomalzeme sektöründe kullanılan titanyum ve alaşımları, *Fourth International Symposium on Innovative Approaches in Engineering and Natural Sciences*. 4: 357-362. <https://doi.org/10.36287/setsci.4.6.090>
- [8] Kayacan M. C., Delikanlı Y. E., Duman B., Özsoy K., (2018) Ti6Al4V toz alaşımı kullanılarak SLS ile üretilen geğişli (değişken) gözenekli numunelerin mekanik özelliklerinin incelenmesi, *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 33(1), 127-143. <https://doi.org/10.17341/gazimmfd.406786>

- [9] Siswomihardjo, W. (2016) Biocompatibility Issues of Biomaterials. *Biomaterials and Medical Devices*. 58, 41-65. https://doi.org/10.1007/978-3-319-14845-8_3
- [10] Temenoff, J. S., Mikos, A. G. (2008) *Biomaterials, The intersection of biology and materials science*. Pearson.
- [11] Bahçepinar, A. İ. (2020) *EPD Yöntemi ile HA Kaplama İşleminde Kumlamanın Kaplamanın Yüzer Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi*. (Yüksek lisans tezi) Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Manisa
- [12] Chen, Q., Thouas, G.A. (2015) Metallic implant biomaterials. *Material Science Engineering Reports*, 87, 1–57. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.10.001>
- [13] Korsacılar, D., Albayrak, A., Malayoğlu, U. (2010) Elektropolimerizasyon Yöntemiyle 316L Paslanmaz Çelik Altlık Üzerine Sentetik Hidrojel Polimeri Kaplanarak Biyo-Uyumlu Metalik İmplant Üretimi. 13th International Materials Symposium, 549-555, Denizli
- [14] Prabakaran, K., Thamaraiselvi, T.V., Rajeswari, S. (2006) Electrochemical Evaluation of Hydroxyapatite Reinforced Phosphoric Acid Treated 316L Stainless Steel. *Trends Biomaterials*. 19, 84-87
- [15] Aydın, İ., Bahçepinar, A.İ., Kirman, M., Cipiloğlu, M.A. (2019) HA Coating on Ti6Al7Nb Alloy Using an Electrophoretic Deposition Method and Surface Properties Examination of the Resulting Coatings. *Coatings*. 2019, 9(6), 402. <https://doi.org/10.3390/coatings9060402>
- [16] Javidi, M., Javadpour, S., Bahrololoom, M. E., Ma, J. (2018) Electrophoretic deposition of natural hydroxyapatite on medical grade 316L stainless steel. *Material Science Engineering C*, 28, 1509–1515 <https://doi.org/10.1016/j.msec.2008.04.003>
- [17] Bogdanoviciene, I., Beganskiene, A., Tõnsuaadu, K., Glaser, J., Meyer, H.-J., Kareiva, A. (2006) Calcium hydroxyapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ceramics prepared by aqueous sol–gel processing. *Materials Research Bulletin*, 41, 1754–1762. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.02.016>

- [18] Morteza, F.R. (2018) Electrophoretic deposition of hydroxyapatite nanoparticles: effect of suspension composition on the electrochemical potential difference at deposit/suspensions interface. *Materials Research Express*. 5, 085005. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/AAD1A2>
- [19] Iqbal, N., Nazir, R., Asif, A., Chaudhry, A.A., Akram, M., Fan, G.Y., Akram, A., Amin, R., Park, S.H., Hussain, R. (2012) Electrophoretic deposition of PVA coated hydroxyapatite on 316L stainless steel. *Curr. Appl. Phys.* 12, 755–759. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2011.11.003>
- [20] Tian, Q., Lin, J., Rivera-Castaneda, L., Tسانhani, A., Dunn, Z.S., Rodriguez, A., Aslani, A., Liu, H. (2019) Nano-to-Submicron Hydroxyapatite Coatings for Magnesium-based Bioresorbable Implants – Deposition, Characterization, Degradation, Mechanical Properties, and Cytocompatibility. *Scientific Reports*. 9, 810. 73, <https://doi.org/10.1038/s41598-018-37123-3>
- [21] Chambard, M., Marsan, O., Charvillat, C., Grossin, D., Fort, P., Rey, C., Gitzhofer, F., Bertrand. (2009) Effect of the deposition route on the microstructure of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings. *Surface and Coatings Technology*. 371, 68-77, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.01.027>
- [22] Heimann, R.B. (2016) Plasma-sprayed hydroxylapatite-based coatings: chemical, mechanical, microstructural, and biomedical properties. *Journal of Thermal Spray Technology*. 25, 827-850. <https://doi.org/10.1007/s11666-016-0421-9>
- [23] Surmenev, R.A. (2012) A review of plasma-assisted methods for calcium phosphate-based coatings fabrication. *Surface and Coatings Technology*, 206, 2035-2056. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.11.002>
- [24] Suchanek, K., Bartkowiak, A., Perzanowski, M., Marszalek, M., Sowa, M., Simka. (2019) Electrochemical properties and bioactivity of hydroxyapatite coatings prepared by MEA/EDTA double-regulated hydrothermal synthesis. *Electrochimica Acta.*, 298, 685-693. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.12.140>
- [25] Miranda, G., Sousa, F., Costa, M. M., Bartolomeu, F., Silva, F. S., Carvalho, O. (2019) Surface design using laser technology for Ti6Al4V-hydroxyapatite implants. *Optics Laser Technology* 109, 488–495. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2018.08.034>

- [26] Luo, J., Jia, X., Gu, R., Zhou, P., Huang, Y., Sun, J., Yan, M. (2018) 316L stainless steel manufactured by selective laser melting and its biocompatibility with or without hydroxyapatite coating. *Metals*. 8, 548. <https://doi.org/10.3390/met8070548>
- [27] Tian, Q., Lin, J., Rivera-Castaneda, L., Tsanhani, A., Dunn, Z.S., Rodriguez, A., Aslani, A., Liu, H. (2019) Nano-to-Submicron Hydroxyapatite Coatings for Magnesium-based Bioresorbable Implants – Deposition, Characterization, Degradation, Mechanical Properties, and Cytocompatibility. *Scientific Reports*. 9, 810. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-37123-3>
- [28] Zhou, H., Lee, J. (2011) Nanoscale hydroxyapatite particles for bone tissue engineering. *Acta Biomaterialia*. 7, 2769-2781 <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.03.019>
- [29] Aydin, I., Cetinel, H., Pasinli, A., Yuksel, M. (2013) Preparation of hydroxyapatite coating by using citric acid sodium citrate buffer system in the biomimetic proce. *Mater. Test*. 58, 782–788. <https://doi.org/10.3139/120.110501>
- [30] Kwok, C.T., Wong, P.K., Cheng, F.T., Man, H.C. (2009) Characterization and corrosion behavior of hydroxyapatite coatings on Ti6Al4V fabricated by electrophoretic deposition. *Applied Surface Science*., 225, 6736-6744. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.02.086>
- [31] Wongwitwichot, P., Kaewsrichan, J., Chua, K.H., Ruszymah, B.H.I. (2010) Comparison of TCP and TCP/HA Hybrid Scaffolds for Osteoconductive Activity. *The Open Biomedical Engineering Journal*. 4, 279-285 <https://doi.org/10.2174/1874120701004010279>
- [32] Yeom, J., Hwang, B.W., Yang, D.Y., Shin, H., Hahn, S.K. (2014) Effect of osteoconductive hyaluronate hydrogels on calvarial bone regeneration. *Biomaterials Research*. 18 (8), 1-6. <https://doi.org/10.1186/2055-7124-18-8>
- [33] Rahaman, M.N., Xiao, W., Liu, Y., Bal, B.S. (2014) Osteoconductive and Osteoinductive Implants Composed of Hollow Hydroxyapatite Microspheres. *Advanced Science*. 35(5), 65-79. <https://doi.org/10.1002/9781119040392.ch7>
- [34] Kumar, R.M., Kuntal, K.K., Singh, S., Gupta, P., Bhushan, B., Gopinath, P., Lahiri, D. (2016) Electrophoretic deposition of hydroxyapatite coating on Mg–3Zn alloy for orthopaedic application. *Surf. Coat. Technol*. 287, 82–92

- [35] Wahl, D.A., Czernuszka, J.T. (2006) Collagen-Hydroxyapatite Composites For Hard Tissue Repair. *European Cells and Materials*. 11, 43-56. <https://doi.org/10.22203/ecm.v011a06>
- [36] Rodrigues JR, L.F., Tronco, M.C., Escobar, C.F., Rocha, A.S., Santos, L.A.L. (2019) Painting method for hydroxyapatite coating on titanium substrate. *Ceramics International*. 45(12), 14806-14815. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.211>
- [37] Asri, R.I.M., Harun, W.S.W., Hassan, M.A., Ghani, S.A.C., Buyong, Z. (2016) A review of hydroxyapatite-based coating techniques: sol-gel and electrochemical depositions on biocompatible metals. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 57, 95-108. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2015.11.031>
- [38] Qi, J., Chen, Z., Han, W., He, D., Yang, Y., Wang, Q. (2017) Effect of deposition parameters and heat-treatment on the microstructure, mechanical and electrochemical properties of hydroxyapatite/titanium coating deposited on Ti6Al4V by RF-magnetron sputtering. *Materials Research Express*. 4(9), 096409. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa8a7e>
- [39] Dudek, K., Goryczka, T. (2016) Electrophoretic deposition and characterization of thin hydroxyapatite coatings formed on the surface of NiTi shape memory alloy. *Ceramics International*. 42(16), 19124-19132. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.074>
- [40] Yu, H.N., Hsu, H.C., Wu, S.C., Hsu, C.W., Hsu, S.K., Ho, W.F. (2020) Characterization of Nano-Scale Hydroxyapatite Coating Synthesized from Eggshells Through Hydrothermal Reaction on Commercially Pure Titanium. *Coatings*. 10(2), 112. <https://doi.org/10.3390/coatings10020112>
- [41] Vilardell, A.M., Cinca, N., Garcia-Giralt, N., Dosta, S., Cano, I.G., Nogués, X., Guilemany, J.M. (2020) In-vitro comparison of hydroxyapatite coatings obtained by cold spray and conventional thermal spray technologies. *Materials Science & Engineering C*. 107, 110306. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110306>
- [42] Ngo, T.T.A., Hiromoto, S., Pham, S.T., Cao, N.Q. (2020) Adhesion properties of hydroxyapatite and octacalcium phosphate coating layers to AZ31 alloy formed at various pH values. *Surface and Coatings Technology* 381, 125187. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125187>

- [43] Pawlik, A., Rehman, M.A.U., Nawaz, Q., Bastan, F.E., Sulka, G.D., Boccaccini, A.R. (2019) Fabrication and characterization of electrophoretically deposited chitosan-hydroxyapatite composite coatings on anodic titanium dioxide layers. *Electrochimica Acta.*, 307, 465-473. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.195>
- [44] Avcu, E., Bastan, F.E., Abdullah, H.Z., Rehman, M.A.U., Avcu, Y.Y., Boccaccini, A.R. (2019) Electrophoretic deposition of chitosan-based composite coatings for biomedical applications: *A review. Progress in Materials Science.* 103, 69-108. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.01.001>
- [45] Drevet, R., Ben Jaber, N., Fauré, J., Tara, A., Ben Cheikh Larbi, A., Benhayoune, H. (2016) Electrophoretic deposition (EPD) of nano-hydroxyapatite coatings with improved mechanical properties on prosthetic Ti6Al4V substrates. *Surf. Coatings Technol.* 301, 94–99. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.12.058>
- [46] Molaei, A., Lashgaroo, M., Yousefpour, M. (2020) Effects of electrophoretic parameters on chitosan-based nanocomposite coatings. *Journal of the Australian Ceramic Society.* 56, 1-10. <https://doi.org/10.1007/s41779-019-00413-8>
- [47] Singh, S., Singh, G., Bala, N. (2019) Corrosion behavior and characterization of HA/Fe₃O₄/CS composite coatings on AZ91 Mg alloy by electrophoretic deposition. *Materials Chemistry and Physics.* 237, 121884 <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121884>
- [48] Horandghadim, N., Allafi, J.K., Urgen, M. (2020) Influence of tantalum pentoxide secondary phase on surface features and mechanical properties of hydroxyapatite coating on NiTi alloy produced by electrophoretic deposition. *Surface and Coatings Technology.* 386, 125458. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125458>
- [49] Aminatun, Shovita, M., Chintya, K.I., Dyan, H., Dwi, W. (2017) Hydroxyapatite coating on cobalt alloys using electrophoretic deposition method for bone implant application. *Journal of Physics: Conference Series.* 853, 0122025 <https://doi.org/10.1088/1742-6596/853/1/012205>
- [50] Bartmanski, B., Zielinski, A. Majkowska-Marzec, B. Strugala, G. (2018) Effects of solution composition and electrophoretic deposition voltage on various properties of nanohydroxyapatite coatings on the Ti₁₃Zr₁₃Nb alloy. *Ceramics International.* 44(16), 19236-19246. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.148>

- [51] Saadati, A., Hesarikia, H., Nourani, M.R., Taheri, R. (2019) Electrophoretic deposition of hydroxyapatite coating on biodegradable Mg–4Zn–4Sn–0.6Ca–0.5Mn alloy. *Surface Engineering*. 52 <https://doi.org/10.1080/02670844.2019.1661145>
- [52] Aydin, İ., Bahcepinar, A.İ., Gül, C. (2020) Surface characterization of EPD coating on AZ91 Mg alloy produced by powder metallurgy. *Revista de Metalurgia*. 56(3), e176 <https://doi.org/10.3989/revmetalm.176>
- [53] Kumari, R., Yadav, KB, Barole, S., Archana, K. ve Besra, LD (2021). Microstructural characterisation and wettability behaviour of nano-HA coating on Ti-6Al-4V alloy by electrophoretic deposition method (EPD) *Advances in Materials and Processing Technologies*, 8 (sup2), 611–618. <https://doi.org/10.1080/2374068X.2021.1959106>
- [54] Gunawarman , Mulyadi, I.H., Arif, Z., Nuswantoro, N. F., Affi, J., Niinomi, M. (2021). Effect of particle size on adhesion strength of bovine hydroxyapatite layer on Ti-12Cr coated by using electrophoretic deposition (EPD) method. *In IOP conference series: materials science and engineering* (Vol. 1041, No. 1, p. 012054). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1041/1/012054>
- [55] Abbass, M. K., Khadhim, M. J., Jasim, A. N., & Issa, M. J. (2021, February). A study the effect of porosity of bio-active ceramic hydroxyapatite coated by electrophoretic deposition on the Ti6Al4V alloy substrate. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1773, No. 1, p. 012035). IOP Publishing. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1773/1/012035>
- [56] Gunawarman ,Affi, J., Sutanto, A., Putri, D. M., Juliadmi, D., Nuswantoro, N. F., Fajri, H., Tjong D.H., Manjas, M. (2021). Adhesion strength of hydroxyapatite coating on titanium alloy (Ti-6Al-4V ELI) for biomedical application. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 1062, No. 1, p. 012031). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1062/1/012031>
- [57] Hammood, A. S., Naser, M. S., & Radeef, Z. S. (2021). Electrophoretic deposition of nanocomposite hydroxyapatite/titania coating on 2205 duplex stainless steel substrate. *Jom*, 73(2), 524-533. <https://doi.org/10.1007/s11837-020-04437-5>

- [58] Suntharavel Muthaiah, V. M., Rajput, M., Tripathi, A., Suwas, S., Chatterjee, K. (2021). Electrophoretic deposition of nanocrystalline calcium phosphate coating for augmenting bioactivity of additively manufactured Ti-6Al-4V. *ACS Materials Au*, 2(2), 132-142. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialsau.1c00043>
- [59] Bahçepinar, A. I., & Aydın, I. (2022). Investigation of the effect of shot blasting on the surface properties of the HA coatings processed by the EPD method. *Metallic Materials/Kovové Materiály*, 60(5). <https://doi.org/10.31577/km.2022.4.293>
- [60] Rahmadani, S., Anawati, A., Gumelar, M.D., Hanafi, R., Jujur I.N., (2022) Optimizing parameter for electrophoretic deposition of hydroxyapatite coating with superior corrosion resistance on pure titanium, *Mater. Res. Express* 9 115402 <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aca509>
- [61] Kızılöz, A., Kanbur, K., Sargın, F., Özten, A., & Türk, A. (2022). Investigation of the Effect of Thermal Oxidation Process on Coating Efficiency in Ti6Al4V Samples Coated with Hydroxyapatite (HA) by Electrophoretic Deposition (EPD) Technique. International Student Science Congress <https://doi.org/10.52460/issc.2022.045>
- [62] Aydın, İ., Bahçepinar, A.İ., Ayvaz, M. (2022). Hydroxyapatite coating processes with EPD method and investigation of mechanical properties of coatings. *International Advanced Researches and Engineering Journal*. 6. 106-112. <https://doi.org/10.35860/iarej.1102381>
- [63] Rodrigues, P., Ali, S. J., Abbas, J. K., Alawsi, T., Liu, H., & Gong, P. (2024). Electrophoretic Deposition of Hydroxyapatite Coating on TiNi Shape Memory Alloy. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 63(3), 207-216. <https://doi.org/10.1007/s11106-025-00452-w>
- [64] Nuswantoro, N. F., Manjas, M., Suharti, N., Juliadmi, D., Kasuma, N., Yusuf, Y., Aminatun, Sari, Y.W., Niinomi, M., Akahori, T. (2024). Effect of hydroxyapatite coating thickness on inflammation and osseointegration of Ti-29Nb-13Ta-4.6 Zr (TNTZ) implants. *Journal of Materials Research and Technology*, 30, 6210-6217. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.05.013>
- [65] Chong, C. Y., Fadil, N. A., Nor, F. M., & Bakar, T. A. (2024). Effect of applied voltage on electrophoretic deposition of nano-hydroxyapatite coating on

biodegradable AZ31 Magnesium alloy and its corrosion properties. *Journal of Advanced Manufacturing Technology (JAMT)*, 18(3).

[66] Naranjo, E., Quinchuela Paucar, JC, Ulloa, N., Escobar, M. ve Rambod, H. (2024). Hydroxyapatite coating of TiNi shape memory alloy via Electrophoretic Deposition (EPD) *Materials Research Innovations*, 29 (2), 57–63. <https://doi.org/10.1080/14328917.2024.2372897>

[67] Annur, D., Hasanah, LN, Kartika, I., Supriadi, S. ve Suharno, B. (2024). Effect of hydroxyapatite concentration and electrophoretic deposition (EPD) parameter process on hydroxyapatite/chitosan coating quality for porous titanium as orthopedic implant. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 64 (1), 35–42. <https://doi.org/10.1080/00084433.2024.2310339>

[68] Açıkgöz, S. (2023) *Doğal Kaynaklardan Elde Edilen Hidroksiapatit Kemik Blokların Karakterizasyonu, Biyolojik Aktivite ve Biyouyumluluğunun Değerlendirilmesi*, Erciyes (Yüksek Lisans Tezi) Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı

[69] Pasinli, A. (2004). Biyomedikal uygulamalarda kullanılan biyomalzemeler. *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 4(4), 25-34.

[70] Wintermantel, E., Mayer, J., Blum, J., Eckert, K.L., Lüscher, P. and Mathey, M., (1996) Tissue engineering scaffolds using superstructures, *Biomaterials*, 17, 83-91, [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(96\)85753-X](https://doi.org/10.1016/0142-9612(96)85753-X)

[71] Siswomihardjo, W. (2016) Biocompatibility Issues of Biomaterials. *Biomaterials and Medical Devices*. 58, 41-65. https://doi.org/10.1007/978-3-319-14845-8_3

[72] Chen, Q., Thouas, G.A. (2015) Metallic implant biomaterials. *Mater. Sci. Eng. R*. 2015, 87, 1–57. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.10.001>

[73] Walczak, J., Shahgaldi, F. and Heatley, F., (1998). In vivo corrosion of 316L stainless steel hip implants: morphology and elemental compositions of corrosion products, *Biomaterials*, 19, 229 (37) [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(97\)00208-1](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(97)00208-1)

[74] Hsu, R., Yang, C.C., Huang, C. and Chen, Y., (2005) Electrochemical corrosion properties of Co-Cr-Mo implant alloy in the biological environment, *Mater Chem Phys*, 93, 531-538 <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.04.007>

- [75] Kaplan, Y., (2017) *İmplant Yapımında Kullanılan Ti6Al4V Titanyum Alaşımının Mekanik Özelliklerine ve Biyouyumluluğuna Borlama İşleminin Etkisi*, (Yüksek Lisans Tez.) Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makina Mühendisliği Anabilim Dalı, Denizli
- [76] Şap, E & Çelik, H, (2012) Kobalt esaslı alaşımların mikroyapı ve mekanik özelliklerine Ti ve Mn ilavesinin etkisinin incelenmesi, *Makine teknolojileri elektronik dergisi*, 9(3), 25-33.
- [77] Ekinci,T., (2024) *Ti6Al4V İmplantlar Üzerine Elektroforetik Yöntem ile Antibakteriyel Malzemelerin Kaplanması ve Osseointegrasyona Etkilerinin Araştırılması*, (Yüksek Lisans tezi) Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nanobilim ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı, Afyon
- [78] He, G., Hagiwara, M. (2006) Ti alloy design strategy for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: C*. 26(1), 14-19. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2006.05.033>
- [79] Carter, C. B. , Norton, M. G., (2013) *Ceramic Materials: Science and Engineering*, Springer Publisher, New York
- [80] Smith, W. F., (1996) *Malzeme Bilimi ve Mühendisliği*, Literatür yayınları, Çeviren: Nihat G. Kınikoğlu, İstanbul,
- [81] Turan, S., Bucklow, I. A. and Wallach, E. R., (1999). Capacitor-discharge joining of oxide ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 1242-1248,
- [82] Pina, S., Reis, R. L., Oliveira, J. M. (2017) Ceramic biomaterials for tissue engineering. *Fundamentals Biomaterials: Ceramics*. 95-116 <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102203-0.00004-4>
- [83] Akyıldız, E. (2014) *Ticari Hidroksiapatit Esaslı Üç Bileşenli Kompozit Biyomalzemelerin Üretimi ve Karakterizasyonu*,(Yüksek Lisans Tezi) İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul
- [84] Davis, K. (2010). Material Review: Alumina (Al₂O₃), *School of Doctoral Studies (European Union) Journal*.

- [85] Manicone, P.F., Iometti, P.R., Rafaelli, L. (2007). An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications, *Journal Dentistry*, 35, 819-826. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2007.07.008>
- [86] Suchanek, W.L., Riman, R.E., (2006). Hydrothermal Synthesis Of Advanced Ceramic Powders, *Advances in Science and Technology Research*, 45: 184-193. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.45.184>
- [87] Wong, J. Y., Bronzino, J. D. (2007). Biomaterials, CRC Press, Taylor&Francis Group, LLC. <https://doi.org/10.1201/9780849378898>
- [88] Dee, K. C., Puleo, D. A. and Bizios, R., (2003) An introduction to: Tissue-biomaterial interactions, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey <https://doi.org/10.1002/0471270598>
- [89] Ayhan, H., (2002) Biyomalzemeler, *Bilim ve Teknik*, 2-11,
- [90] Çırak, Z. D., & Yakıncı, D. B. (2020). Tıbbi Uygulamalarda Kullanılan Biyouyumlu Biyomalzemeler. *İnönü Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksek Okulu Dergisi*, 8(2), 515-526. <https://doi.org/10.33715/inonusaglik.745301>
- [91] Güven, Ş. Y. (2010). Ortopedik malzemelerin biyouyumlulukları ve mekanik özelliklerine göre seçimi, *Ulusal Tasarım İmalat ve Analiz Kongresi*, 472-484.
- [92] Kaya, A. İ. (2016). Kompozit malzemeler ve özellikleri. *Putech & Composite Poliüretan ve Kompozit Sanayi Dergisi*, 29, 38-45.
- [93] Ün N. S., (2008) *Development of sol-gel derived hydroxyapatite-titania coatings*, Middle East Technical University, Metallurgical and Mechanical Engineering, Ankara
- [94] Büyüksağış A., (2009) 316L Paslanmaz çelik ve Ti6Al4V alaşımı üzerine sol jel yöntemi ile hidroksiapatit (hap) kaplanması *Teknolojik Araştırmalar Dergisi*, Afyon Kocatepe Üniversitesi Özel Sayı 7-1,
- [95] Karabulut. A., (2014) *Yüksek Hızlı Oksi-Yakıt Püskürtme (Hvof) Teknolojisi ile Hidroksiapatit Kaplama*, (Yüksek Lisans Tezi) Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği,
- [96] Cengiz, B., (2007) *Hidroksiapatit Nanoparçacıklarının Sentezi*, (Yüksek Lisans Tezi) Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı Ankara

- [97] Blank, D., Dekkers, J. ve Rijnders, G., (2013) Pulsed laser deposition in Twente: From research tool towards industrial deposition, *Journal of Physics D Applied Physics*, 47. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/3/034006>
- [98] Mattox, D. M., (2010), Preface to Second Edition, In: *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing* (Second Edition), Eds: Mattox, D. M., Boston: William Andrew Publishing,
- [99] Kılıç, S., (2022) *ZnO İnce Film Yapılarının Darbeli Lazer Biriktirme Yöntemi ile Lazer Darbe Sayısına ve Tavlama Sıcaklığına Bağlı Olarak Üretimi ve Karakterizasyonu*, (Yüksek Lisans Tezi) Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Konya, 2022
- [100] Corni I., Ryan M. P. and Boccaccini A. R., (2008) Electrophoretic deposition: from traditional ceramics to nanotechnology. *Journal Of The European Ceramic Society*, 28(7): P. 1353-1367. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.011>
- [101] Urist M. R., Lietze A., Dawson E. (1984) β tricalcium delivery system for bone morphogenetic protein. *Clinical Orthopedics and Related Research.*, 187, 227-280.
- [102] Wennerberg, A. (1998) The importance of surface roughness for implant incorporation. *International Journal of Machine Tools and Manufacture.*, 38 (5-6), 657-662.
- [103] Assadian, M., Jafari, H., Ghaffari Shahri, S. M., Idris, M. H., Gholampour, B., (2014), Corrosion resistance of EPD nanohydroxyapatite coated 316L stainless steel. *Surface Engineering* Volume 30, Issue 11 <https://doi.org/10.1179/1743294414Y.0000000330>