

**T.C.  
SAKARYA UYGULAMALI BİLİMLER ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**MİKRO-ARK OKSİDASYON YÖNTEMİ İLE KAPLANMIŞ CP-Tİ  
VE Ti6Al4V MALZEMELERİNİN KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Funda ALAN**

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME  
MÜHENDİSLİĞİ**  
**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Özkan ÖZDEMİR**

**Nisan 2022**

**T.C.**  
**SAKARYA UYGULAMALI BİLİMLER ÜNİVERSİTESİ**  
**LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**MİKRO-ARK OKSİDASYON YÖNTEMİ İLE KAPLANMIŞ CP-Ti**  
**VE Ti6Al4V MALZEMELERİNİN KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Funda ALAN**

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME**  
**MÜHENDİSLİĞİ**

**Bu tez 29/04/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.**

| <b>JÜRİ</b>                          | <b>BAŞARI DURUMU</b> |
|--------------------------------------|----------------------|
| Jüri Başkanı: Prof. Dr. Uğur ÖZSARAÇ | Başarılı             |
| Üye: Prof. Dr. Özkan ÖZDEMİR         | Başarılı             |
| Üye: Doç. Dr. Mehmet UYSAL           | Başarılı             |

## BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Funda ALAN

29/04/2022

## TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının tamamlanmasında, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan; mesleki hayatımda bana kattığı değerlerden her daim faydalandığım kıymetli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Özkan ÖZDEMİR'e,

Laboratuar ve test olanakları, tez yazma süreci konusunda anlayış, yardım ve desteklerini esirgemeyen saygıdeğer hocam Dr. Öğretim Üyesi Nuri ERGİN'e

Benimle birlikte koşturup her koşulda benden desteğini ve yardımlarını esirgemeyen çok değerli arkadaşım Aslı AKMAN'a

Çalışmalarında her türlü kaynak ve bilgi teminini tarafıma sağlayan C.H.E.L. Kimya Ürünleri Makina Elektrik ve Elektronik Sanayii ve Ticaret Ltd. Şti.'e

Bugünlere gelmemde büyük emeği olan, koşullar ne olursa olsun desteğini ve ilgisini esirgemeyen aileme,

Teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

|                        |      |
|------------------------|------|
| BEYAN.....             | ii   |
| TEŞEKKÜR.....          | i    |
| İÇİNDEKİLER.....       | ii   |
| KISALTMALAR.....       | v    |
| TABLolar LİSTESİ.....  | vii  |
| ŞEKİLLER LİSTESİ ..... | viii |
| ÖZET.....              | xi   |
| SUMMARY.....           | xii  |

|                     |   |
|---------------------|---|
| BÖLÜM 1. GİRİŞ..... | 1 |
|---------------------|---|

|                                                          |    |
|----------------------------------------------------------|----|
| BÖLÜM 2. BİYOMALZEMELER.....                             | 3  |
| 2.1. Biyomalzemeler .....                                | 3  |
| 2.1.1. Biyomalzemelerden beklenen temel özellikler ..... | 4  |
| 2.1.1.1. Biyouyumluluk .....                             | 5  |
| 2.1.1.2. Biyoaktivite .....                              | 5  |
| 2.1.1.3. Osseointegrasyon .....                          | 6  |
| 2.1.1.4. Mekanik özellikler.....                         | 6  |
| 2.1.1.5. Korozyon direnci.....                           | 7  |
| 2.1.1.6. Aşınma direnci.....                             | 8  |
| 2.1.1.7. Uygun tasarım.....                              | 8  |
| 2.1.2. Biyomalzemelerin sınıflandırılması.....           | 9  |
| 2.1.2.1. Seramik biyomalzemeler .....                    | 10 |
| 2.1.2.2. Polimer biyomalzemeler .....                    | 12 |
| 2.1.2.3. Kompozit biyomalzemeler.....                    | 13 |
| 2.1.2.4. Metalik biyomalzemeler .....                    | 14 |

|                                                       |    |
|-------------------------------------------------------|----|
| BÖLÜM 3. TİTANYUM VE TİTANYUM ALAŞIMLARI.....         | 18 |
| 3.1. Giriş.....                                       | 18 |
| 3.1.1. Titanyumun tarihçesi .....                     | 18 |
| 3.1.2. Titanyumun temel özellikleri .....             | 19 |
| 3.1.3. Titanyum alaşımlarının sınıflandırılması ..... | 21 |
| 3.1.3.1. $\alpha$ alaşımları .....                    | 23 |

|                                                                                                    |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.1.3.2. $\alpha'$ ya yakın alaşımlar .....                                                        | 23        |
| 3.1.3.3. $\alpha+\beta$ alaşımları .....                                                           | 23        |
| 3.1.3.4. Yarı kararlı $\beta$ alaşımları .....                                                     | 24        |
| 3.1.3.5. $\beta$ alaşımları .....                                                                  | 24        |
| 3.1.4. Titanyumun biyouyumluluğu .....                                                             | 24        |
| 3.2. Ti6Al4V Alaşımı .....                                                                         | 26        |
| <b>BÖLÜM 4. MİKRO-ARK OKSİDASYON TEKNİĞİ.....</b>                                                  | <b>27</b> |
| 4.1. Mikro Ark Oksidasyon Metodu .....                                                             | 27        |
| 4.2. Biyoaktif Kaplamaların Biyolojik Değerlendirmesi.....                                         | 29        |
| 4.2.1. Kaplamaların in vitro testi.....                                                            | 30        |
| 4.2.2. Biyolojik sıvılarda apatit indüksiyonu .....                                                | 30        |
| 4.2.3. Hemouyumluluk.....                                                                          | 31        |
| 4.2.4. Sitouyumluluk.....                                                                          | 31        |
| 4.2.5. Kaplamaların in vivo testleri.....                                                          | 32        |
| 4.2.6. Klinik denemeler .....                                                                      | 33        |
| 4.3. MAO Kaplamanın Özelliklerini İyileştirme Stratejileri .....                                   | 33        |
| 4.4. Proses Parametrelerinin Optimizasyonu .....                                                   | 38        |
| 4.4.1. Voltaj.....                                                                                 | 38        |
| 4.4.2. Görev döngüsü.....                                                                          | 39        |
| 4.4.3. Akım yoğunluğu .....                                                                        | 39        |
| 4.4.4. Mikro ark oksidasyon süresi .....                                                           | 41        |
| 4.5. Ön Arıtma .....                                                                               | 41        |
| 4.6. İyileştirme ve Geliştirme.....                                                                | 44        |
| 4.7. Geliştirme .....                                                                              | 47        |
| 4.7.1. Gözenekli yapıdan yararlanmak .....                                                         | 47        |
| 4.8. Proses Parametrelerinin Optimizasyonu .....                                                   | 48        |
| <b>BÖLÜM 5. ELEKTROKİMYASAL KOROZYON.....</b>                                                      | <b>50</b> |
| 5.1. Titanyum Anodizasyon.....                                                                     | 55        |
| 5.1.1. Tip-2 gri anodizasyon prosesi .....                                                         | 55        |
| 5.1.2. Tip-3 renkli anodizasyon prosesi.....                                                       | 55        |
| <b>BÖLÜM 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>                                                           | <b>57</b> |
| 6.1. Numune Hazırlama İşlemi .....                                                                 | 57        |
| 6.2. Mikro Ark Oksidasyon İşlemi .....                                                             | 58        |
| 6.3. Elektrokimyasal Korozyon Analizi.....                                                         | 59        |
| 6.4. Karakterizasyon Çalışmaları .....                                                             | 60        |
| 6.4.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılım spektrometresi (EDS) incelemeleri..... | 60        |
| 6.4.2. X-ışınları difraksiyon (XRD) analizi .....                                                  | 61        |
| 6.5. Anodizasyon İşlemi .....                                                                      | 62        |
| <b>BÖLÜM 7. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEMELER.....</b>                                              | <b>67</b> |

|                                                   |           |
|---------------------------------------------------|-----------|
| 7.1. SEM-EDS Analizleri .....                     | 67        |
| 7.2. XRD Analizi .....                            | 75        |
| 7.3. Elektrokimyasal Korozyon Davranış ları ..... | 75        |
| <b>BÖLÜM 8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>         | <b>84</b> |
| 8.1. Sonuç lar.....                               | 84        |
| 8.2 Öneriler.....                                 | 85        |
| <b>KAYNAKLAR.....</b>                             | <b>86</b> |



## KISALTMALAR

|                        |                                                                |
|------------------------|----------------------------------------------------------------|
| AC                     | : Alternative current - Alternatif Akım                        |
| ASD                    | : Anodic Spark Deposition – Anodik Kıvılcım Biriktirme         |
| ASTM                   | : American Society for Testing and Materials                   |
| Co                     | : Kobalt                                                       |
| Cp-Ti                  | : Ticari olarak saf titanyum                                   |
| EDS                    | : Electron Dispersive Spectroscopy                             |
| EDTA                   | : Ethylene Diamine Tetra Acetic Acid                           |
| Ecorr                  | : Korozyon Potansiyeli                                         |
| E                      | : Elastisite Modülü                                            |
| ELI                    | : Extra Low Interstitials                                      |
| EDS                    | : Energy Dispersive Spectrometry–Enerji Dağılımlı Spektrometri |
| EPD                    | : Elektroforetik Biriktirme                                    |
| FDA                    | : Food and Drug Administration-İlaç ve Gıda Yönetimi           |
| FESEM                  | : Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu                         |
| FITC                   | : Floresan İzotiyosiyanat                                      |
| FPSP                   | : İnce Parçacıklı Bıyalı Dövme                                 |
| H                      | : Hidrojen                                                     |
| HA                     | : Hidroksi Apatite-Hidroksi Apatit                             |
| HMK                    | : Hacim Merkezli Kübik                                         |
| HSK                    | : Hücre Sayma Kiti                                             |
| HT                     | : Hydrothermal – Hidrotermal                                   |
| HTP                    | : Hydroxytryptophan - Hidroksitriptofan                        |
| Ikor                   | : Korozyon Akımı                                               |
| LDH                    | : Laktat Dehidrojenaz                                          |
| ISO<br>Standardization | :International Organization for                                |
| MA                     | : Micro Arc Oxidation – Mikro Ark Oksidasyon                   |



|        |                                                   |
|--------|---------------------------------------------------|
| Mg     | : Magnezyum                                       |
| N      | : Azot                                            |
| Nb     | : Niyobyum                                        |
| Ni     | : Nikel                                           |
| OCP    | : Open Circuit Potential - Açık Devre Potansiyeli |
| OD     | : Optik yoğunluk                                  |
| OM     | : Optik Mikroskop                                 |
| P      | : Fosfor                                          |
| PEO    | : Plazma Elektrolitik Oksidasyon                  |
| Pt     | : Platin                                          |
| SBF    | : Synthetic Body Fluid-Sentetik Vücut Sıvısı      |
| SKMKH  | : Sıçan Kemliği Mezenkimal Kök Hücreleri          |
| sn     | : Saniye                                          |
| Ta     | : Tantal                                          |
| Ti     | : Titanyum                                        |
| UHMWPE | : Ultra High Molecular Weight Polyethylene        |
| V      | : Vanadyum                                        |
| V      | : Volt                                            |
| Zr     | : Zirkonyum                                       |

## TABLÖLER LİSTESİ

|                                                                                                                    |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tablo 2.1 : Malzeme gruplarına göre farklı uygulamalarda kullanılan biyomalzemeler..                               | 4  |
| Tablo 2.2 : Dokuların yabancı maddelere verdikleri tepkiler.....                                                   | 5  |
| Tablo 2.3 : Farklı malzemelerin elastik modülü (sertlik) ve gerilme gücü.....                                      | 7  |
| Tablo 2.4: Biyomalzeme olarak kullanılan 4 grup yapay malzemenin uygulama örnekleri.<br>.....                      | 10 |
| Tablo 3.1 : Ti ve alaşımlarının temel özellikleri ve Fe, Ni ve Al ile karşılaştırılması.....                       | 20 |
| Tablo 3.2 : Farklı Ti alaşımlarının mekanik özellikleri.....                                                       | 22 |
| Tablo 3.3: Bazı metalik biyomalzemelerin yoğunlukları ve elastik modüllerinin sıkı kemikle karşılaştırılması.....  | 25 |
| Tablo 4.1 : ISO standardına göre SBF ve insan kan plazmasının iyon konsantrasyonları.....                          | 31 |
| Tablo 4.2 : SBF çözeltisi kullanılarak in vitro olarak ölçülen apatit oluşturma yeteneğinin özet çalışmaları ..... | 34 |
| Tablo 5.1: CP Ti ve alaşımlar için farklı sıcaklıklarda tafel parametreleri.....                                   | 54 |
| Tablo 6.1 : Ti6Al4V Grade 23 ve CP Ti Grade 2 malzemelerinin Kimyasal Kompozisyonu.....                            | 58 |
| Tablo 6.2 : MAO işlem parametreleri.....                                                                           | 59 |
| Tablo 6.3 : Tip-3( koyu mavi renkli ) anodizasyon prosesi parametreleri.....                                       | 65 |
| Tablo 6.4 : Tip-3( mor renkli ) anodizasyon prosesi parametreleri.....                                             | 65 |
| Tablo 6.5 : Tip-2( gri renkli ) anodizasyon prosesi parametreleri.....                                             | 66 |

## ŞEKİLLER LİSTESİ

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1 : Paslanmaz çelik kalça implantında korozyon ve çukurcuk (pitting) oluşumu .....                                                                                                                                                                                                                                         | 8  |
| Şekil 2.2 : İmplantların tasarım aşamaları. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 9  |
| Şekil 2.3 : Biyomalzeme türleri. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 9  |
| Şekil 2.4 : Alümina başlı ve soketli ve metal gövdeli ilk protez; Protez(A) sağ dar diyafiz, Protez (B) sol dar diyafiz. ....                                                                                                                                                                                                      | 12 |
| Şekil 2.5: Cerrahi dikiş için kullanılan polimer sütür iplik. ....                                                                                                                                                                                                                                                                 | 13 |
| Şekil 2.6 : Karbon Fiber Ayak Protezi. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 14 |
| Şekil 2.7 : Diz protezi. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 15 |
| Şekil 2.8 : Metal malzemeden imal edilmiş bir kalça protezi. ....                                                                                                                                                                                                                                                                  | 15 |
| Şekil 2.9 : İnsan vücudunda kullanılan bazı biyomalzemeler. ....                                                                                                                                                                                                                                                                   | 17 |
| Şekil 3.1 : Titanyumun hegzağonal ve HMK kristal kafes yapıları. ....                                                                                                                                                                                                                                                              | 20 |
| Şekil 3.2 : Alaşım elementlerinin titanyum faz diyagramına etkisi. ....                                                                                                                                                                                                                                                            | 21 |
| Şekil 3.3 : Titanyum-Alüminyum denge diyagramı. ....                                                                                                                                                                                                                                                                               | 22 |
| Şekil 3.4: a) Ti6Al4V alaşımından yapılan bir kalça protezi b) Ti diş implantı. ....                                                                                                                                                                                                                                               | 26 |
| Şekil 4.1 : Mao kurulumunun şematik gösterimi. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                | 27 |
| Şekil 4.2 : MAO prosesinin farklı adımlarında plazma deşarjının şematik gösterimi ...                                                                                                                                                                                                                                              | 28 |
| Şekil 4.3 : Mikro-ark oksidasyon düzeninin şematik gösterimi. ....                                                                                                                                                                                                                                                                 | 30 |
| Şekil 4.4 : 6, 12 ve 24 saat sonra farklı filmlerde hücrelerin FITC floresan tahlili. ....                                                                                                                                                                                                                                         | 36 |
| Şekil 4.5 : Farklı numunelerde SKMKH'ler için HSK-8 sonuçları: (a) -24 saatlik HSK-8 testinde, Orijinal hücre miktarı 20.000. (b) 3 günlük HSK-8 tahlilinde, orijinal hücre miktarı 5000. ....                                                                                                                                     | 37 |
| Şekil 4.6 : 2SBF'ye daldırılmadan önce ve daldırıldıktan sonra 2 dakika boyunca farklı voltajlarda uygulanan onarılan gözenekli Ti diskin yüzey morfolojileri. (A) 90 V; (B) 95 V; (C) 100 V; (D) 90 V, 7 gün; (E) 95 V, 7 gün ve (F) 100 V, 7 gün. ....                                                                           | 38 |
| Şekil 4.7 : Alkali silikat/fosfat elektrolit içinde $500 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 'de 900 s için titanyum üzerinde oluşturulmuş bir kaplamanın iç bölgesinin enine kesitinin transmisyon elektron mikrofrafı. A, B ve C ile işaretlenmiş daire içine alınmış bölgeler için elektron kırınım modelleri gösterilmiştir. .... | 40 |

|                                                                                                                                                                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 4.8 : Ti6Al4V alaşımı üzerinde oluşturulan MAO ve FPSP-MAO kaplamaların yüzey morfolojileri: (a) parlatılmış altlık, (b) FPSP işlemlili altlık, (c) MAO kaplama ve (d) FPSP-MAO kaplama. ....              | 43 |
| Şekil 4.9 : MAO kaplama ve FPSP-MAO kaplamanın SBF'de 2 ve 6 hafta bekletildikten sonraki SEM yüzey mikrografları. ....                                                                                          | 43 |
| Şekil 4.10 : MAO ile tedavi edilen grupların FE-SEM görüntüleri; (a) V175F200-MAO, (b) V175F500-MAO, (c) V175F200-HT, (d) V175F500-HT, (e) V175F200-HTP ve (f) V175F500-HTP grupları. ....                       | 45 |
| Şekil 4.11: (a) MAO/Chi, (b) MAO/Chi/HT'nin SEM görüntüsü. ....                                                                                                                                                  | 46 |
| Şekil 4.12 : (a) 0 g/L, (b) 5 g/L, (c) 10 g/L ve (d) 20 g HA konsantrasyonuna sahip NaOH elektrolit solüsyonunda elde edilen MAO ve EPD numunelerinin EDS spektrumları. ....                                     | 47 |
| Şekil 5.1 : Elektrokimyasal bir hücre ve elemanları a) Oluşabilecek bir elektrokaplama hücre b) Çelik ve bakır boru arasında oluşan korozyon hücresi. ....                                                       | 51 |
| Şekil 5.2 : Elektrokimyasal korozyon analiz metodları. ....                                                                                                                                                      | 52 |
| Şekil 5.3 : Tafel ekstrapolasyon tekniğiyle korozyon akımı ( $I_{kor}$ , $I_{corr}$ ) bulunması. ....                                                                                                            | 53 |
| Şekil 6.1 : Deneylerde kullanılan mikro ark oksidasyon cihazı. ....                                                                                                                                              | 58 |
| Şekil 6.2 : Gamry elektrokimyasal korozyon düzeneği/3 elektrot tekniği ....                                                                                                                                      | 60 |
| Şekil 6.3 : Taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS). ....                                                                                                                                                         | 61 |
| Şekil 6.4 : Rigaku XRD Cihazı. ....                                                                                                                                                                              | 61 |
| Şekil 6.5 : Anodizasyon sisteminin şematik gösterimi. ....                                                                                                                                                       | 62 |
| Şekil 6.7 : H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> elektrolit içinde Titanyumun anodizasyonuna ait akım-zaman grafiği b) Anodizasyon koşullarına (Akım-Zaman) bağlı olarak TiO <sub>2</sub> morfolojisinin oluşumu. .... | 63 |
| Şekil 6.8 : Şekil 6.7 : Tip-2 ve Tip-3 Anodizasyon İşlem Basamakları. ....                                                                                                                                       | 64 |
| Şekil 6.9 : Titanyum anodizasyon cihazı. ....                                                                                                                                                                    | 65 |
| Şekil 7.1: MAO kaplama sonrası Ti6Al4V ELİ (Grade 23) SEM yüzey görüntüsü ve EDS analizi. ....                                                                                                                   | 68 |
| Şekil 7.2 : MAO kaplama sonrası Ti6Al4V ELİ (Grade 23) kesit SEM yüzey görüntüsü ve EDS analizi. ....                                                                                                            | 69 |
| Şekil 7.3 : MAO kaplama sonrası Cp-Ti (Grade 2) SEM yüzey görüntüsü ve EDS analizi. ....                                                                                                                         | 70 |
| Şekil 7.4 : Ti6Al4V numunesi için farklı potansiyel değerlerde anodizasyon işlemi uygulanarak elde edilen farklı renkteki yüzeylerin OM görüntüleri a)20-30V b)75V ve c)180V ....                                | 72 |
| Şekil 7.5 : Farklı potansiyel değerlerinde anodizasyon işlemi uygulanmış Ti6Al4V numunesinin yüzey SEM görüntüleri a) Koyu mavi (20-30V) b) Mor (75V) c) Gri (180V). ....                                        | 73 |

|                                                                                                                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 7.6 : Farklı potansiyel değerlerinde anodizasyon işlemi uygulanmış CP-Ti numunesinin yüzey SEM görüntüleri a) Koyu mavi (20-30V) b) Mor (75V) c) Gri (180V).....                    | 74 |
| Şekil 7.7 : Kaplanmamış ve MAO işlemi uygulanmış numunelerin XRD Analizleri; a) Kaplanmamış Ti6Al4V ELI Grade 23 2, b) MAO kaplama sonrası Ti6Al4V ELI Grade 23. ....                     | 75 |
| Şekil 7.8 : %3,5 NaCl çözeltisinde Ti6Al4V malzemesinin kaplanmamış, üç farklı potansiyelde anodize edilmiş ve MAO ile kaplanmış durumundaki potansiyodinamik polarizasyon eğrileri. .... | 76 |
| Şekil 7.9 : (a) Kaplanmamış ve (b) MAO yöntemiyle kaplanmış Ti6Al4V numunelerinin %3,5 NaCl çözeltisinde korozyon sonrası yüzey SEM ve EDS analizi. ....                                  | 77 |
| Şekil 7.10 : Ringer çözeltisinde Ti6Al4V malzemesinin kaplanmamış, üç farklı potansiyelde anodize edilmiş ve MAO ile kaplanmış durumundaki potansiyodinamik polarizasyon eğrileri. ....   | 78 |
| Şekil 7.11 : (a) Kaplanmamış ve (b) MAO yöntemiyle kaplanmış Ti6Al4V numunelerinin Ringer çözeltisinde korozyon sonrası yüzey SEM ve EDS analizi. ....                                    | 79 |
| Şekil 7.12 : %3,5 NaCl çözeltisinde CP Ti malzemesinin kaplanmamış, üç farklı potansiyelde anodize edilmiş ve MAO ile kaplanmış durumundaki potansiyodinamik polarizasyon eğrileri. ....  | 80 |
| Şekil 7.13 : (a) Kaplanmamış ve (b) MAO yöntemiyle kaplanmış CP Ti numunelerinin % 3,5 NaCl çözeltisinde korozyon sonrası yüzey SEM ve EDS analizi. ....                                  | 81 |
| Şekil 7.14 : Ringer çözeltisinde CP Ti malzemesinin kaplanmamış, üç farklı potansiyelde anodize edilmiş ve MAO ile kaplanmış durumundaki potansiyodinamik polarizasyon eğrileri. ....     | 82 |
| Şekil 7.15 : Kaplanmamış ve (b) MAO yöntemiyle kaplanmış CP Ti numunelerinin Ringer çözeltisinde korozyon sonrası yüzey SEM ve EDS analizi. ....                                          | 83 |

# MİKRO-ARK OKSİDASYON YÖNTEMİ İLE KAPLANMIŞ CP-Ti VE Ti6Al4V MALZEMELERİNİN KARAKTERİZASYONU

## ÖZET

Titanyum ve alaşımları, oda sıcaklığı gibi düşük sıcaklıklarda yüzeyde oluşan oksit tabakası sayesinde yüksek korozyon direnci sergilemekte ve bu nedenle biyomedikal sektörde tercih edilmektedir. Oluşan oksit filmi, malzemeye kimyasal kararlılık ve biyouyumluluk sağlamaktadır. Günümüzde pek çok ticari titanyum alaşımı olmasına rağmen biyomedikal uygulamalarda genel olarak CP-Ti ve Ti6Al4V alaşımı kullanılmaktadır. Ti6Al4V Grade 23 ELI biyomedikal uygulamalarda dünya pazarının %50 sini oluşturmaktadır. Bu oranda tercih edilmesinin sebebi yüksek korozyon direnci, düşük yoğunluğu, statik ve dinamik dayanımının yüksek olmasıdır. Ayrıca diğer biyometallere (paslanmaz çelik ve Co-Cr alaşımları) göre Ti6Al4V alaşımının elastisite modülünün kemik elastisite modülüne daha yakın olması sebebiyle eklem uygulamaları için de en fazla tercih edilen metallerden biridir. Biyomalzemelerin yüzey özelliklerinin geliştirilmesi için kaplama işlemi uygulayarak yüzeyde koruyucu oksit tabakaları oluşturulmaktadır.

Mikro ark oksidasyon prosesi, Ti gibi metal ve alaşımlarını (Al, Nb, ..) yüzey özelliklerini geliştirmek için kullanılan elektrokimyasal esaslı anodik oksidasyon tekniğidir. Bir elektrolit banyosuna daldırılan metaller anot görevindedir ve yüksek değerlerde voltaj verildiğinde malzeme yüzeyinde oksit tabakası oluşumu başlamaktadır. Voltaj değeri yükseldiğinde kritik voltaj seviyesine ulaşmaktadır. Bu değer üst seviyeye ulaştığında ise malzeme yüzeyinde mikro boyutlarda arkların oluşumu gözlemlenmektedir. Bu yöntem mikro ark oksidasyon işlemi olarak adlandırılmaktadır. Kaplama yöntemleri arasında kıyaslandığında oksit tabakasının kalınlığı, yüksek yapışma kuvveti, porozite miktarı, düşük maliyeti ve çevreye zararsızlığı ile avantajlı bir görünüm sergilemektedir.

Bu çalışma kapsamında Ti6Al4V Extra Low Interstitials (ELI) Grade 23 alaşımı ve CP Ti Grade 2 metalik biyomalzemeleri kullanılmıştır. Bu metalik biyomalzemeler Mikro Ark Oksidasyon işlemine tabi tutularak yüzey özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca Ti esaslı implant malzemeler vücut içine implante edilmeden önce cerrahi işlem sırasında parçaların doğru bir şekilde yerleştirilmesi için renklendirilmektedir. Bu nedenle altlık malzemelere renklendirme amaçlı olarak Tip 2 ve Tip 3 anodizasyon prosesiyle yüzey modifikasyonu uygulanarak 3 farklı renkte numune üretilmiştir. MAO işlemi uygulanmış numunelerin karakterizasyonu için yapılan XRD ve SEM-EDS analizleri sonucunda rutil ve anataz faz yapısında üniform bir kaplama tabakasının elde edildiği tespit edilmiştir. Elde edilen kaplama tabakalarının ve anodizasyon işlemi ile renklendirilen numunelerin %3,5 NaCl ve Ringer vücut sıvısı içerisinde elektrokimyasal korozyon deneyleri yapılarak karakterizasyon çalışmaları uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Metalik implant, Kaplama, Anodik oksidasyon, Elektrokimyasal korozyon

# **CHARACTERIZATION OF CP-Ti AND Ti6Al4V MATERIALS COATED BY MICRO-ARC OXIDATION METHOD**

## **SUMMARY**

Titanium and its alloys exhibit high corrosion resistance thanks to the oxide layer formed on the surface at low temperatures such as room temperature, and therefore they are preferred in the biomedical sector. The resulting oxide film provides chemical stability and biocompatibility to the material. Although there are many commercial titanium alloys available today, CP-Ti and Ti6Al4V alloys are generally used in biomedical applications. Ti6Al4V Grade 23 ELI constitutes 50% of the world market in biomedical applications. It is preferred at this rate because of its high corrosion resistance, low density, and high static and dynamic strength. In addition, it is one of the most preferred metals for joint applications because the elasticity modulus of the Ti6Al4V alloy is closer to the elasticity modulus of the bone compared to other biometals (stainless steel and Co-Cr alloys). In order to improve the surface properties of biomaterials, protective oxide layers are formed on the surface by applying the coating process.

Micro arc oxidation process is an electrochemical based anodic oxidation technique used to improve the surface properties of metals and alloys such as Ti (Al, Nb, ..). Metals immersed in an electrolyte bath act as anodes and when high voltage is applied, oxide layer formation begins on the material surface. When the voltage value rises, it reaches the critical voltage level. When this value reaches the upper level, the formation of micro-sized arcs is observed on the material surface. This method is called micro arc oxidation process. When compared between coating methods, it exhibits an advantageous appearance with the thickness of the oxide layer, high adhesion strength, amount of porosity, low cost and harmless to the environment.

In this study, Ti6Al4V Extra Low Interstitials (ELI) Grade 23 alloy and CP Ti Grade 2 metallic biomaterials were used. It is aimed to improve the surface properties of these metallic biomaterials by subjecting them to the Micro Arc Oxidation process. In addition, before the Ti-based implant materials are implanted into the body, they are colored for correct placement of the parts during the surgical procedure. For this reason, 3 different colored samples were produced by applying surface modification with Type 2 and Type 3 anodization processes for the purpose of coloring the substrate materials. As a result of the XRD and SEM-EDS analyzes performed for the characterization of the MAO-treated samples, it was determined that a uniform coating layer in the rutile and anatase phase structure was obtained. Characterization studies were carried out by performing electrochemical corrosion tests in 3.5% NaCl and Ringer's body fluid of the obtained coating layers and the samples colored by the anodization process.

**Keywords:** Metallic implant, Coating, Anodic oxidation, Electrochemical corrosion

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Titanyum ve alaşımları sahip oldukları üstün özelliklerden dolayı biyomedikal sektör gibi birçok alanda tercih edilen malzemelerdir. Düşük yoğunluk, düşük elastite modülü, yüksek dayanım ve mükemmel korozyon direncine sahip başlıca özelliklerinden kaynaklı özel bir metaldir. Bu özellikleri, otomotiv sanayi, güç üretimi, petrokimya endüstrisi, dental ve medikal uygulamaları da içine alan çok geniş bir kullanım alanında titanyum ve alaşımlarının tercih edilmesine neden olmuştur.

Ticari saflıktaki titanyum, tüketimin önemli bir miktarını oluşturmaktadır. Saf titanyumun sulu ortamdaki korozyon direnci titanyum alaşımlarına oranla daha iyidir. Ticari saflıktaki titanyum, içerdiği oksijen (ağ. %0.18-0.4) ve demir (ağ. %0.2-0.5) oranlarına göre tanımlanmaktadır. Yüksek miktarda demir ve oksijen içeren ticari saflıktaki titanyumlar yüksek mukavemete ve düşük maliyete sahiptir ancak düşük süneklik-kırılma tokluğu ve korozyon direnci göstermektedir. Biyomedikal uygulamalarda yaygın olarak saf Ti ve Ti6Al4V alaşımı kullanılmaktadır. 390 MPa ile 540 MPa aralığında çekme dayanımı olan saf Ti yaygın olarak dental implantlarda kullanılmaktadır. Ti6Al4V, Ti alaşımları içinde sektörde %50 oranında kullanımı ile en büyük ticari hacme sahip alaşımdır. Ti6Al4V alaşımının bu sektörde tercih edilme nedeni öncelikle çok iyi korozyon dayanımı, düşük yoğunluğu, dinamik ve statik mukavemetinin yüksek olmasıdır.

Mikro ark oksidasyonu ile ilgili ilk çalışmalara Sovyetler Birliği'nde yaklaşık 1970 li yıllarda yapılmaya başlanmıştır. Daha sonra Amerika Birleşik Devletleri başta olmak üzere 1980 li yılların başlarından itibaren çalışmalar tüm dünyada yaygınlaşmış ve bilim dünyasına katılmıştır. MAO yöntemi birçok yöntemle kıyaslandığında çevreci bir yöntem olduğu yapılan çalışmalarla ispatlanmıştır. MAO işlemi, elektrolitik banyoda çözülmüş



tuzlar içerisinde elektrokimyasal oksidasyon ile yüksek voltaj akım davranışını birleştirmektedir. Yöntemin esasısıse elektrolite daldırılmış numunenin yüksek gerilim ile birlikte yüzeyde oksit tabakasının oluşumunun sağlanmasıdır. Yüzeyde oluşan bu oksit tabakası kalın ve sert olmasından dolayı korozyon ve aşınma dirençlerini artırmaktadır. Sahip olduğu bu avantajlar sayesinde yöntem, son yıllarda yoğun olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, CP-Ti Grade 2 ve Ti6Al4V Grade 23 ELI numuneleri Mikro Ark Oksidasyon (MAO) yöntemiyle kaplanmış ayrıca Ti esaslı biyomalzemeler cerrahi işlem öncesinde renklendirildiği için Tip 2 ve Tip 3 potansiyel hücresinde anodizasyon işlemi uygulanmıştır. Elde edilen numunelerin elektro kimyasal korozyon davranışları, yüzey özellikleri incelenmiş ve kaplamanın elektro kimyasal korozyon üzerindeki etkileşimi incelenerek karşılaştırılmıştır.

## **BÖLÜM 2. BİYOMALZEMELER**

### **2.1. Biyomalzemeler**

Biyomalzemeler, insan vücudu içerisindeki canlı dokuların görevlerini ve işlevlerini gerçekleştirmek , iskelet sistemini onarımını sağlamak veya destek vermek amacıyla kullanılmaktadır. Bu malzemeler doğal veya sentetik malzemeler olabilmekte olup sürekli ya da belirli aralıklarla vücut sıvılarıyla temas etmektedirler. Hem vücut içinde kullanılan implantlarda, hem de vücudun dışında kullanılan (bacak, kol v.s) protez malzemesi olarak da üretilmektedir.

İmplant olarak kullanılan malzemeler, mekanik ve fiziksel yüklere karşı direnç gösterirken toksik tepkime ya da hasar oluşturmamalıdır [1]. Bunun yanı sıra kullanılacak biyomalzemelerin vücut sıvısı içerisinde korozyona dirençli, biyouyumlu, dokularda alerjik tepkime meydana getirmemesi, mekanik dayanımı vücut yüklerini taşıyabilecek düzeyde olması önemlidir [2].

Biyomalzemeler bilimsel anlamda yeni kullanılmaktadır ancak uygulama alanları açısından insanlığın ilk tarihine eş değerdir. Mısır mumyalarında kullanılan yapay diş, burun ve gözler bu bilgiyi kanıtlar niteliktedir. Diş hekimliğinde altın metalinin kullanımı 2000 yıl kadar öncesine dayanmaktadır. 19. yy. ortalarında vücut içerisinde kullanılan implantlar sektörde hız katetmiştir [3]. 1860'larda biyomalzemeler, Dr. J. Lister tarafından geliştirilmiş olan aseptik cerrahi teknikle ortaya çıkmıştır [4].

Biyomalzemeler metalik, kompozit, polimerik ve seramik malzemeler olarak dört ana başlıkta incelenmektedir. Biyomalzemeler insan vücudu içerisindeki sıvılarla temastadır.

Dolayısıyla mekanik ve kimyasal etkilere maruz kalmaktadır. Biyomalzemeler ve kullanım alanlarına göre farklılık gösteren uygulamalar Tablo 2.1’de görülmektedir [5].

Tablo 2.1 : Malzeme gruplarına göre farklı uygulamalarda kullanılan biyomalzemeler [5].

| MALZEME GRUBU | UYGULAMA ALANLARI                                                                                        |
|---------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Seramikler    | Dental implantlar, kalça protezlerinin femur başları, dental ve ortopedik implantlar ve kaplamaları      |
| Polimerler    | Sütürler, kemikve dolgu maddesi, kan damarları, kalça asetabulumu, göz, burun gibi diğer yumuşak dokular |
| Kompozitler   | Eklem implantları, kalp kapakçıkları                                                                     |
| Metaller      | Eklem protezleri, kalp kapakçıkları, kemik plakaları ve vidaları, dental implantlar, sütür telleri       |

#### 2.1.1. Biyomalzemelerden beklenen temel özellikler

Biyomalzemeler doku ile vücuda yerleştirildikleri anda reaksiyona girmektedirler. Bu reaksiyonlar, toksik olmayan ya da toksik reaksiyonlar olarak görülmektedir. Ortaya çıkan reaksiyon toksikse, malzeme vücut tarafından kabul edilmektedir ve doku ölümünün gerçekleşmesine sebep olabilmektedir. Bu anlamda, biyomalzemeler biyoaktif ve biyoinert olarak sınıflandırılmaktadır. Malzeme biyoinertse, implant malzemesinde kalınlığı farklı fiber benzeri bir doku meydana gelmektedir. Malzeme biyoaktifse, doku ile malzeme arasında kuvvetli bir bağ meydana gelmektedir. Diğer bir olasılık, “resorbable” yani emilen malzemelerdir ve bu malzemeler implantın etrafındaki çevre dokular tarafından emilmekte ve onların yerini almaktadır. Bu doğrultuda, dokuların yabancı malzemelere karşı gösterdiği reaksiyonlar Tablo 2.2 ’de özetlenmiştir [6].

Tablo 2.2 : Dokuların yabancı maddelere verdikleri tepkiler [6].

| VERİLEN TEPKİ                                 | DOKU YANITI                                   |
|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Toksik                                        | Çevre dokular ölür.                           |
| Toksik olmayan/biyolojik olarak aktif olmayan | Değişken kalınlıkta fiberimsi doku oluşturur. |
| Toksik olmayan/biyolojik olarak aktif         | Değişken kalınlıkta fiberimsi doku oluşumu    |
| Toksik olmayan/emilebilir                     | Çevreleyen dokunun malzemenin yerini alması   |

#### 2.1.1.1. Biyouyumluluk

Biyouyumluluk, bir malzemenin bir tıbbi tedaviye göre istenen işlevlerini yerine getirme, belirli bir uygulamada uygun bir konakçı tepkisini oluşturma ve herhangi bir yaralanma, toksisite veya reddetme riski olmadan canlı sistemler ile etkileşime girebilme yeteneği olarak tanımlanmaktadır [7].

Biyomedikal sektörde, kullanılan biyomalzemelerin toksik özellikte olmaması, vücut içerisinde bir alerjik tepkimeye neden olmaması beklenmektedir. Biyomalzemelerin bu özelliği karşılaması, biyouyumluluğun kanıtıdır [8].

#### 2.1.1.2. Biyoaktivite

Biyoaktivite, malzeme yüzeyinde meydana gelen biyolojik tepkimeler sayesinde, doku ve malzeme arasında bağın oluşması olarak açıklanmaktadır. Biyomalzemeler şu özelliklere sahiptirler:

- Hücre çoğalması ve farklılaşmasını uyarmakta,
- Doku ve gen ve doku yenilemesini uyarmakta,
- Vücudun iyileştirilebilmesi ve işlevsel olarak hasar görmüş organların onarılmasına etki sağlamaktadırlar [9].

### **2.1.1.3. Osseointegrasyon**

1983 yılında Branemark, “Osseointegrasyon” tanımını ilk defa implant yüzeyi ve kemik arasındaki bağı tanımlamakta kullanılmıştır. İmplant ve canlı dokunun işlevsel ve statik birleşmesine, osseointegrasyon ( kemik ile birleşme ) olarak tanımlanmaktadır [10,11].

İmplantın, kemik ve dokular ile yetersiz etkileşimde bulunması başarısız implantasyona sebep olmaktadır. İmplantın doku etkileşiminde; yüzey kimyası, yüzey pürüzlülüğü ve yüzey topografyası gibi temel yüzey özellikleri oldukça önemlidir çünkü osseointegrasyonun oluşması implant yüzeyinin vücutla olan ilk temasına bağlıdır. Kemik dokusu ile implantın birbiriyle bütünleşmesi implantın verimliliğini ve ömrünü önemli ölçüde etkilemektedir [11].

### **2.1.1.4. Mekanik özellikler**

Biyomalzemelerin mekanik özelliklerinden çekme ve basma mukavemeti, elastisite modülü (E), sertlik ve uzama miktarı kullanılan dokuya göre değişiklik göstermekle birlikte en önemli özellikleridir. Biyomalzemenin mekanik özelliklerinden kaynaklı hasar meydana gelmesi, biyomalzemenin biyomekanik uyumsuz olduğunu ifade etmektedir. İstenmeyen bu gibi sonuçların oluşmaması için biyomalzemeyle temas halindeki kemik dokusunun mekanik özellikleri ile eş değer olması oldukça önemlidir. Özellikle kullanılacak olan biyomalzemenin elastisite modülüne dikkat edilmelidir, büyük farklılıkların oluşması halinde başarılı bir etkileşim gerçekleşmemektedir.

Biyomalzemelerin mekanik davranışlarının, dokularıyla etkileşimi ne şekilde değişiklik göstereceği önemli bir husustur. Hareketli ve duran vücutta implantın yüklere ve kas kasılmalarına karşı gösterdiği cevap, kemikle bütünleşme (osseointegrasyon) kapasitesini de etkilemektedir. Tek başına sert özellikte olan metal, insan kemiği için çok iyi özellikler göstermeyebilmektedir. Ancak kemiğin esnek ve mekanik özelliklere daha yakın özellik sergileyen biyometaller bedende daha uyumlu ve iyi cevaplar verebilmektedir (Tablo 2.3) [12].

Tablo 2.3 : Farklı malzemelerin elastik modülü (sertlik) ve gerilme gücü [12].

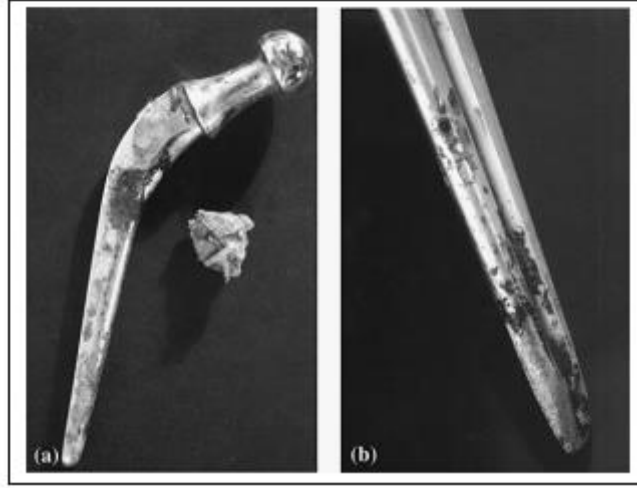
| Malzeme                           | Elastik Modül (GPa) | Çekme Gerilmesi (MPa) |
|-----------------------------------|---------------------|-----------------------|
| Paslanmaz çelik                   | 190                 | 480                   |
| CoCrMo                            | 200                 | 650                   |
| Ti <sub>6</sub> Al <sub>4</sub> V | 110                 | 860                   |
| UHMWPE                            | 2.2                 | 30                    |
| Kortikal kemik                    | 10-20               | 100-200               |
| Spongiyöz kemik                   | 0.2-0.5             | 10-20                 |

#### 2.1.1.5. Korozyon direnci

Korozyon, implant cerrahisinde göz önüne alınması gereken hususlardan birisidir. İnsan vücudu korozyon koşulları oluşturacak dinamik bir ortama sahiptir. Metalik malzemeler özellikle korozyon sıvılarından kolayca etkilenirler [13].

Biyometaller, insan vücudu içerisinde kullanım alanına sahip olan en önemli malzemelerdendir. Biyometaller aşınma ve yüksek mekanik özellikleri sayesinde korozyona karşı dirençlidirler ve bu özellikleri malzemelerin kullanım ömürlerini belirlemektedir [11].

Korozyon direnci yüksek olması biyoyumluluğu olumlu olarak etkilemektedir. Biyomalzeme sektöründe kullanılan metallerin korozyon direnci, iki malzeme grubunun kullanımına imkân vermektedir. Bunlar; Au, Ag ve Pt gibi soy metaller ve kimyasal yapısı doğası gereği yüzeyinde oksit tabakası oluşturan Ti, Co-Cr, Zr, Nb ve Ta metalleridir [11].



Şekil 2.1 : Paslanmazçelik kalça implantında korozyon ve çukurcuk (pitting) oluşumu [14].

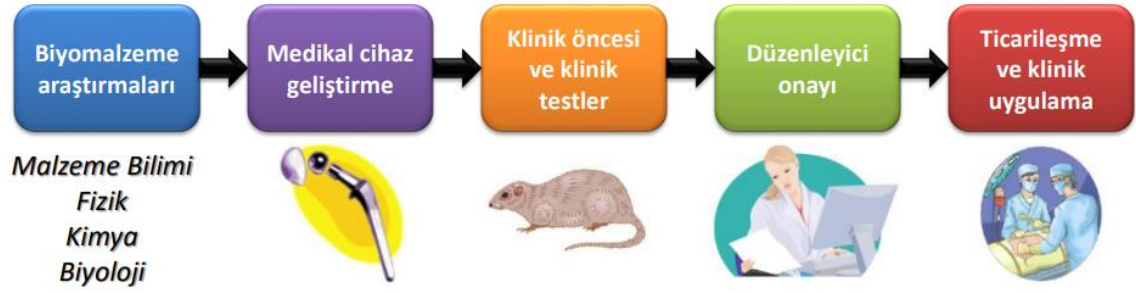
#### 2.1.1.6. Aşınma direnci

Aşınma, iki farklı malzeme türünün teması sonucunda sürtünmesiyle birlikte malzeme yüzeylerinden küçük parçacıkların kopmasıdır. Aşınma direnci yüksek biyomalzemeler uzun ömürlüdür. Günümüzde aşınma direncini engellemek için metalik biyomalzeme yüzeyine biyoinert seramik kaplamalar yapılmaktadır ve polietilen kap karşı malzeme olarak kullanılmakta olup aşınmasının önüne geçilmesi hedeflenmektedir [11].

#### 2.1.1.7. Uygun tasarım

Biyomalzemeler kullanım yerine ve şekline göre gerekli kimyasal, biyolojik ve mekanik özellikleri bulundururken aynı zamanda o bölgeye ait uygun tasarımı bulundurmalıdır. Uygun tasarlanmadığı takdirde uygulandığı bölgede beklenmedik hasarlara neden olabilir [15].

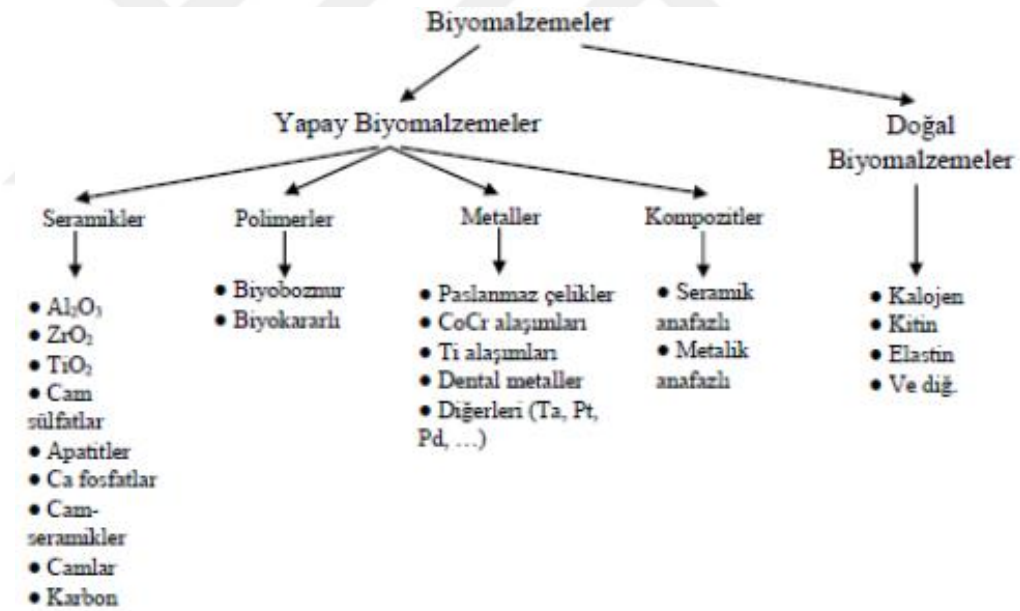
Biyomalzemelerin laboratuvar çalışmalarındaki süreç, titiz ve uzun soluklu geçmektedir. (Şekil 2.2). Özel ihtiyaçların belirlenmesinden başlayarak malzemelerin sentezi, implantların dizaynı, üretimi ve klinik testleri FDA (United States Food and Drug Administration) ve CE (European Conformity) gibi düzenleyici kuruluşlar tarafından belirlenmiştir [16].



şekil 2.2 : İmplantların tasarımışamaları [16].

### 2.1.2. Biyomalzemelerin sınıflandırılması

Malzeme biliminde yapay olarak geliştirilen biyomalzemeler, seramikler, kompozitler, polimerler ve metaller olarak sınıflandırılmaktadır. Doğal biyomalzemelere kolojen, kitin, elastin örnek verilebilir. şekil 2.3’de biyomalzemelerin sınıflandırılması görölmektedir.



şekil 2.3 : Biyomalzeme türleri [17].

Tablo 2.4’de biyomalzeme olarak kullanılan 4 grup yapay malzemenin uygulama alanında göstermiş oldukları genel avantaj ve dezavantajları örnekler ile verilmiştir.



Tablo 2.4 : Biyomalzeme olarak kullanılan 4 grup yapay malzemenin uygulama örnekleri [18].

| Malzeme Türü | Genel Avantajları                                                                                           | Genel Dezavantajları                                                              | Örnekler                                                           |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| Polimerler   | Esneklik<br>Düşük Yoğunluk<br>Üretim Kolaylığı<br>Düşük Maliyet                                             | Düşük Mekanik Özellikler<br>Zamanla bozulma                                       | Cerrahi İplikler<br>Yapay Tendon<br>Yapay Kıkırdak                 |
| Metaller     | Yüksek Dayanım<br>Uzun Kullanım Süresi                                                                      | Düşük Biyouyumluluk<br>Yüksek Yoğunluk<br>Vücut İçinde Korozyon                   | Ortopedik Birleştiriciler<br>(Tabaka, çivi v.b)<br>Diş implantları |
| Seramikler   | Kimyasal Reaksiyon Göstermeme<br>Yüksek Biyouyumluluk<br>Korozyon Dayanımı<br>Kimyasal Reaksiyon Göstermeme | Düşük Kırılma Tokluğu<br>Esneme Göstermemesi<br>Yüksek Yoğunluk<br>Üretim Zorluğu | Kalça Protezleri<br>Diş İmplantları<br>Deri altı Sistemleri        |
| Kompozitler  | Biyouyumluluk<br>Korozyon Dayanımı Uygun<br>Mekanik Özellikler                                              | Üretim Maliyeti<br>Proses Zorluğu                                                 | Kalp Kapaçıkları<br>Diz Kapağı İmplantlar                          |

#### 2.1.2.1. Seramik biyomalzemeler

Yıllar önce ateşin buluşuyla, kilden seramik çanak çömlek yapılması, insan popülasyonunun göçebe avcılıktan çıkarak yerleşik tarımsal hayata geçmesinde en büyük etken olmuştur. Seramikler 40 yıl öncesinden vücut içerisinde hasar gören bölümlerin onarılması, yapılandırılması veya dokuların yerine geçmesi amaçlarıyla özel olarak geliştirilmiş ve kullanıma alınmışlardır. Bu amaçla kullanılan seramikler, “biyoseramikler” olarak adlandırılmaktadır [19].

Biyoseramik malzemelerin, yüksek biyouyumlulukları, alerjik ve kanserojen olamamaları, zehirleyici etki göstermemesi, kararlı kimyasal yapıları nedeniyle paslanma risklerinin olmaması, aşınmaya karşı dayanıklı ve oldukça da hafif olmalarından dolayı tıp teknolojisinde kullanımları yaygınlaşmış inorganik malzemelerdir. Mikroorganizmalara, sıcaklığa, çözücülere, pH değişimlerine ve yüksek basınçlara olan

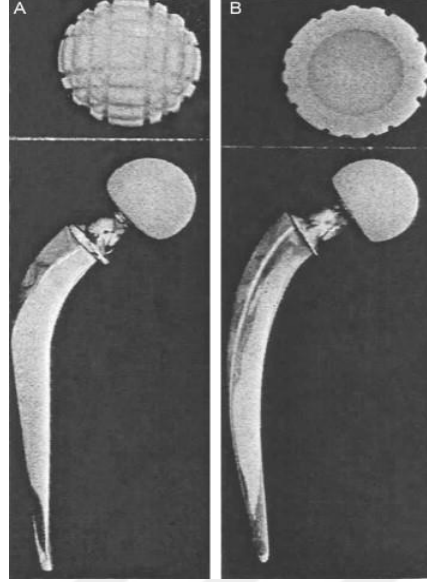
dirençleri bu uygulamalar açısından büyük avantaj sağlamaktadır. Bu özellikleri sayesinde ortopedik, dental ve kalp ile ilgili uygulamalarda kullanılmaktadırlar [20].

Biyoseramikler, biyoinert ve biyoaktif seramikler olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Biyoinert malzemeler; (zirkonya, alumina, pyrolitik karbon, kalsiyum sülfat) ve biyoaktif seramikler; ( fosfat, silika bazlı ve kalsiyum bazlı biyocamlar, HAp,  $\beta$ -trikalsiyum) şeklinde sınıflandırılmaktadır [21].

Biyoaktif seramik malzemeler, implant ile doku arasındaki kimyasal bağın meydana gelmesine izin veren, kemikle etkileşime girdiğinde bağlanma gerçekleştiren seramiklerdir. Bunlar ; Biyoaktifcamlar ve kalsiyum fosfatlardır.

Biyoaktif seramik malzemelerin fonksiyonel çalışma prensibi, biyomalzemelerin çevresinde bulunan dokular ile direkt ve sıkı biyokimyasal ilişki kurmaktadır. Biyoaktif seramiklerin biyolojik aktivite kabiliyetleri yüksek olduğundan dokuların biyomalzemeye doğru eğilimleri ve yetenekleri iyidir. [22].

İnorganik malzeme kategorisinde önemli bir alana sahip olan seramik biyomalzemeler, sağlık alanında çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Bu uygulama alanlarına; doku kültür kapları, teşhis cihazları, gözlük camları, termometreler ve endoskopide kullanılan fiber optikler örnek olarak verilmektedir. Ayrıca dental sektörde, diş dolgu malzemesi olarak da yaygın kullanılmakta olup , “diş seramikleri” olarak tanımlanmaktadırlar [19].



Şekil 2.4 : Alümina başlı ve soketli ve metal gövdeli ilk protez; Protez(A) sağ dar diyafiz, Protez (B) sol dar diyafiz [23].

#### 2.1.2.2. Polimer biyomalzemeler

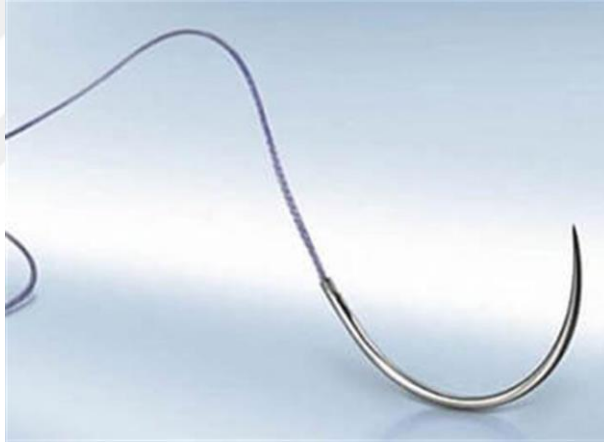
Monomer adı verilen görece küçük moleküllerin birbirlerine tekrarlar halinde eklenmesiyle oluşan çok uzun zincirli moleküllerden oluşan polimerler metallerle birlikte yapay eklemlerde yaygın olarak kullanılan malzemelerdir [21]. Genellikle monomerler, karbon ve hidrojen atomlarından oluşmaktadır. Oksijen, klor, flor, silisyum, fosfor ve kükürt polimerlerin yapısında bulunabilen diğer elementlerdir.

Biyomalzeme sektöründe kullanılan biyopolimerler, elde edildikleri yapılara göre sentetik ve doğal polimerler olarak ikiye ayrılmaktadır. Her canlının organizmasında oluşturduğu yapılar, doğal polimerlerdir. Sentetik polimerler, elastomerler ve plastikler olup iki çeşittir. Elastomerlerler, kimyasal bozunmalara karşı yüksek dayanıma sahip olup stiren-bütadien kauçuğu yaygın olarak tercih edilen elastomer türüdür. Elastomer grubunda kullanılan biyopolimerler, üzerindeki baskı kuvveti kaldırıldığında başlangıç haline dönebilmektedir. Bir diğer polimer türü olan plastikler ise termosetler ve termoplastikler olarak ikiye ayrılmaktadır. Termosetler, tersinmez bozunuma sahip plastik türü olup epoksi reçine, polimer sektöründe en fazla bilinen ve tercih edilen termosettir. Termoplastikler ise tersinir bozunur özelliğe sahiptir, tekrar şekil verilebilen ve kullanılabilen plastiklerdir. Biyomalzeme olarak kullanılan poliolefinler, termoplastikler, teflon (florlu hidrokarbon), polimetil metakrilat, polivinil klorür ve

polikarbonat termoplastik ürünlerdir. Kalça ve bilek protezleri, damar ve işitme protezleri, sert doku protezleri, göz lensleri, yapay kalp, diyaliz cihazı ve parçaları, ameliyat ipi, şırınga ve kan torbalarında biyopolimerler kullanılmaktadır [24].

Sağlık sektöründe farklı kullanım alanlarında kullanılabildiklerinden dolayı önemli bir malzeme türüdür. Biyopolimerlere örnek; silikon kauçuk (SR), poliüretan (PU), poliaktilik asit (PLA), polietilen (PE), politetrafloroetilen (PTFE), polimetilmetakrilat (PMMA), poliasetal (PA), polietilenteraftalat (PET), polisülfon (PS) ve poliglikolik asit (PGA) olarak gösterilmektedir. Polimer malzemeler; boncuk, lif, jel, film ve nanopartikül şekillerinde ve değişik oranda bileşimlerde hazırlanabilmektedir.

Sıvıların içerisine alarak şişebilmekte veya istenmeyen özellikte yan ürünler meydana getirebilmektedirler. Ayrıca polimerler sterilizasyondan etkilenebilmektedir [10].



Şekil 2.5: Cerrahi dikiş için kullanılan polimer sütür iplik [25].

### 2.1.2.3. Kompozit biyomalzemeler

Kompozit, farklı kimyasal yapıya sahip iki veya daha fazla sayıda malzemenin özellik ve sınırlarını korumak suretiyle birleşerek oluşturdukları malzemeler olarak sınıflandırılmaktadır. Dolayısıyla tek başına sahip olamadığı özelliklere kendisini oluşturan bileşenlerden alarak oluştururlar [5].

Her bileşen biyouyumlu olmalıdır. Kompozit malzemeler, dayanımı yüksek ve elastik modülü düşük malzemelerdir. Ayrıca, kompozit malzemeler bileşimlerini

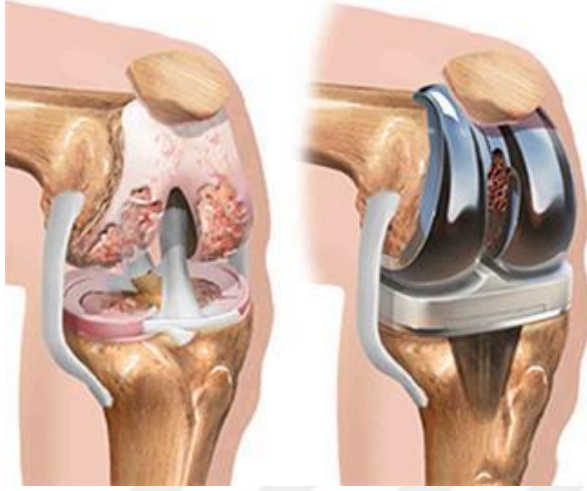
değiştirebilmektedir ve bu sayede de implantların kullanım alanlarına uyum sağlamasına yardımcı olmaktadır [26].



Şekil 2.6 : Karbon Fiber Ayak Protezi [27].

#### 2.1.2.4. Metalik biyomalzemeler

Titanyum (Ti) ve alaşımları, paslanmaz çelikler alaşımları (304, 316, 316L) ve kobalt (Co) alaşımları biyomalzeme olarak ortopedi ve cerrahisinde yaygın olarak kullanılmakta ve tercih sebebi olmaktadır. Metalik biyomalzemeler, ortopedik cerrahisinde, protezler olarak kullanılırken, çene ve yüz cerrahisinde, dental implant sektöründe, damar ve kalp cerrahisinde kullanılmaktadır. Metalik biyomalzemelerin sektörde en büyük payı ise tedavi ve teşhis için kullanılmakta olan medikal cihazların metalik aksamaları oluşturmaktadır.



Şekil 2.7 : Diz protezi [28].

Metalik biyomalzemelerden olan tantal, zirkon ve platin malzemelerin mekanik dirençlerinin yüksek olmaması implant sektöründe kullanımı engellemektedir. Yüksek dayanımın (bası, çeki, burulma, yorulma, eğilme) gerektiği yerlerde genel olarak en yaygın olarak kullanılan metalik malzemeler; paslanmaz çelikler, Co-Cr-Mo alaşımları ile titanyum ve titanyum alaşımları tercih edilmektedir [29].



Şekil 2.8 : Metal malzemeden imal edilmiş bir kalça protezi [30].

Metalik biyomalzemeler, uygulamadaki metal ve alaşım türlerine göre sınıflandırılmaktadır. Bunlar ;

### **a. Paslanmaz çelikler**

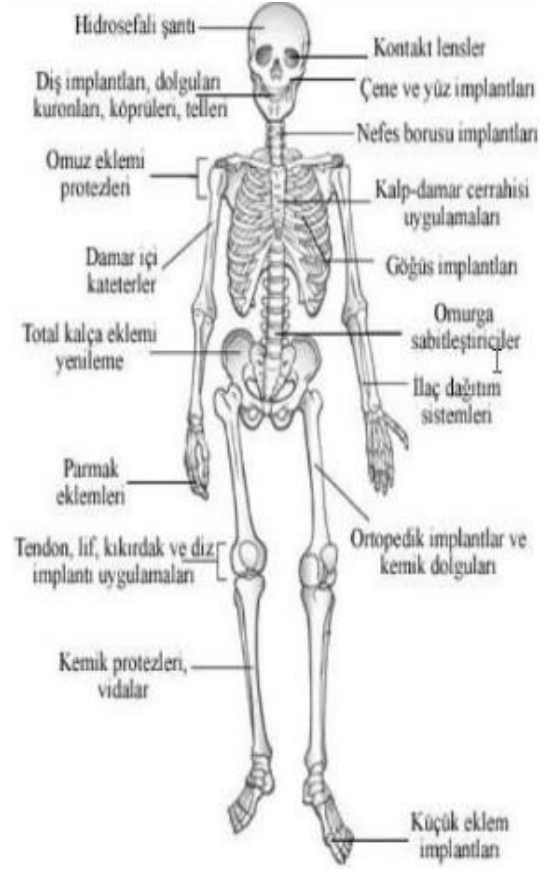
Biyomalzemeler içerisinde tipik olarak olarak 316L kullanılmaktadır ve L harfi düşük karbon oranını tanımlamaktadır. Düşük karbon oranını belirtebilmek için “L” ifadesi kullanılmaktadır. 1950’li yıllarda 316 paslanmaz çeliğinin karbon oranı kütlece %0,08’den %0,03’e düşürülmesiyle hazırlanmıştır. 316L %60-%65’i Fe olup, %17-%19 Cr ve %12-%14 Ni’den oluşmaktadır. Yapısı eser miktarda N, Mn, Si, S, F ve Mo içermektedir [31].

### **b. Kobalt ve kobalt alaşımları**

Kobalt-krom alaşımlarından oluşmaktadır. Temel olarak kobalt-krom-molibden ve kobalt-nikel-krom-molibden alaşımları olarak iki tür alaşımdan söz edilmektedir. Kobalt-krom-molibden alaşımı, uzun yıllar boyunca dişçilikte ve son dönemlerde yapay eklem üretiminde de kullanılmaktadır. Kobalt-nikel-krom-molibden alaşımı ise daha yeni bir malzeme olmakla beraber, yüksek yük altındaki eklemlerde (diz ve kalça vb.) ve protezlerde kullanılmaktadır. Bu çeşit alaşımların bileşimleri, temel olarak ağırlıkça %65 Co ve geri kalanı Cr ile oluşmaktadır. Daha ince tane yapısı elde etmek için yapıya Mo eklenmektedir. Kobalt içerikli alaşımların elastik modülü, paslanmaz çeliğin elastik modülünden daha büyüktür [31].

### **c. Titanyum alaşımları**

Titanyum elementinin biyomalzeme imalatında kullanımı 1930’lu yılların sonlarına yaklaşırken görülmeye başlanmıştır. 316 paslanmaz çelik, Titanyum, ve Co esaslı alaşımlarına istinaden daha hafiftir. Titanyum, yüksek sıcaklıklarda çok reaktiftir ve ortamda oksijen var ise ekzotermik reaksiyona oluşturmaya hazır bir elementtir. Bu yüzden, yüksek sıcaklıklardaki uygulamalarında inert atmosfere ihtiyaç vardır veya vakumda ergitilmektedir. Oksijenin var olduğu ortamda, oksijen metalin içine yayınarak metali kırılganlaştırmaktadır [31].



Şekil 2.9 : İnsan vücudunda kullanılan bazı biyomalzemeler [6].



## BÖLÜM 3. TİTANYUM VE TİTANYUM ALAŞIMLARI

### 3.1. Giriş

Yüksek korozyona direnci ve beyaz pigment olarak beyazlatıcı özelliğe sahip olması sebebiyle boya imalatında, kâğıt sanayisinde, vernik, plastik imalatında, kaynak çubuklarının yüzeylerinin kaplanmasında karbür, seramik, fiberglass ve kozmetik endüstrilerinde yaygın şekilde tüketimi olan Titanyum ayrıca yapı malzemesi olarak havacılık ve gemi endüstrisinde kullanılmaktadır. Son yıllarda, tıbbi araç-gereç endüstrisi de titanyum için tipik kullanım alanı haline gelmiştir. Askeri uçak motorlarında, kaplamalarda, yağ ve yakıt tanklarında, motor elemanlarında yüksek sıcaklığa karşı dayanım göstermesi sebebiyle kullanılmakta olan titanyum metali, tuzlu suların neden olduğu korozyonlara karşı da direnç gösterdiği için denizaltı imalatında ve deniz suyundan içme suyu sağlayan tesislerde kullanılmaktadır.

Titanyum, endüstride kullanılan metaller içinde doğada en fazla bulunan dördüncü metal olsa bile, titanyum esaslı ürünler, birkaç nedenden kaynaklanan yüksek maliyetleriyle göze çarpmaktadırlar. Elde edilebilme ve ayrıştırılma için karmaşık proses ihtiyacı, yüksek tesis yatırımları ve üretim maliyetinin yüksektir. İmalat maliyetindeki bu yükseklik, ürünlerin genel olarak karmaşık şekillerde olmasıyla birlikte yapısal mükemmelliyeti güvence altına alma düşüncesine bağlı olup yüksektir. Ayrıca titanyumun birtakım özelliklerinin sebep olduğu işlenebilme zorluğundan da kaynaklanmaktadır [32].

#### 3.1.1. Titanyumun tarihçesi

Titanyum, yer kabuğunda yaklaşık olarak %0,6 alüminyum, demir ve magnezyumdan sonra en fazla bulunan metaldir. En önemli mineral kaynakları ilmenit ( $\text{FeTiO}_3$ ) ve rutil

(TiO<sub>2</sub>) dir. Titanyuma dair ilk keşifler bir papaz ve amatör maden bilimci olan Gregor tarafından 1791 yılında Cornwall, beyaz metal oksitler olarak İngiltere’de keşfedilmiştir. 1795’te Alman kimyacı Klaproth, Macaristan’da rutilin analizini yapmış ve Gregor’un da kaydettiği yeni bir elementin oksidini tespit etmiştir. Klaproth bu elemente Yunan mitolojisinde üstün güçleri ve dayanıklı olmalarıyla bilinen Titan’lardan ilham alarak titanyum adını vermiştir [32].

Titanyum tetraklorür (TiCl<sub>4</sub>) kullanılarak titanyum madeninden saf titanyum ayrıştırması için birtakım periyodik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Yüksek saflıktaki, sünek titanyum üretiminin, titanyumun oksijen ve azotla tepkimeye girebilme eğiliminden kaynaklı çok zor olduğu anlaşılmıştır. TiCl<sub>4</sub>’ün sodyum (Na) ya da magnezyumla (Mg) redüksiyonunun ilk uygulamaları sonucu az miktarda gevrek titanyum metali üretilebilmiştir. 20. yy.’da (1937-1940) Kroll, Lüksemburg’da ticari olarak uygun bir işlem geliştirmiştir. Kroll prosesi denilen bu metod, titanyum tetraklorürün magnezyumla atıl (inert) gaz atmosferinde redüksiyonu temeline dayanmaktadır. İşlem sonucu üretilen titanyum poroz ve süngere benzer yapısı nedeniyle “sünger titanyum” olarak adlandırılmıştır. Kroll prosesi bugün hala titanyum üretiminde en etkili proses olarak sürdürülmektedir. Titanyum tetraklorür üretiminin endüstriyel kapasitesi, saf titanyumun eldesine duyulan ilgiden önce var olup bu ilginin nedeni titanyum tetraklorürün, boya sanayisinde kullanılan sentetik, yüksek saflıktaki titanyum oksitin kaynağı oluşudur. Günümüzde de, üretilen TiCl<sub>4</sub>’ün sadece %5’i titanyum metalinin imalatı için kullanılabilmektedir [33].

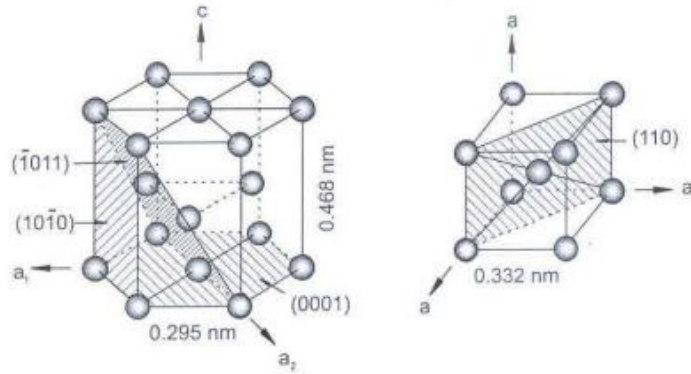
### 3.1.2. Titanyumun temel özellikleri

Titanyumda mukavemet/yoğunluk oranı oldukça fazla olmasına rağmen maliyeti yüksektir. Ancak belirli sektörlerde kullanabilmektedir. Bu yüksek maliyetin nedeniyse titanyum oksijenle tepkimeye girme eğilimidir. Titanyumun, özellikle hafifliğe ihtiyaç duyulan yapısal uygulamalarda, alüminyumla karşılaştığında ergime sıcaklığının yüksek olması, yaklaşık olarak 150°C üzerinde uygulamalarda büyük oranda avantaj sağlamaktadır [33]. Tablo 3.1’de titanyum ve alaşımlarının özellikleri diğer metaller ile kıyaslanmıştır.

Tablo 3.1 : Ti ve alaşımlarının temel özellikleri ve Fe, Ni ve Al ile karşılaştırılması [33].

|                                           | Ti                               | Fe                                | Ni     | Al     |
|-------------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|--------|--------|
| Ergime Sıcaklığı (°C)                     | 1670                             | 1538                              | 1455   | 660    |
| Allotropik Dönüşüm(°C)                    | $\beta \rightarrow \alpha$ , 882 | $\gamma \rightarrow \alpha$ , 912 | -      | -      |
| Kritik Yapısı                             | hmk $\rightarrow$ sph            | ymk $\rightarrow$ hmk             | ymk    | ymk    |
| Elastik Modülü ( Oda sıcaklığında ) [GPa] | 115                              | 215                               | 200    | 72     |
| Akma Mukavemeti [Mpa]                     | 1000                             | 1000                              | 1000   | 500    |
| Yoğunluk [gr/m <sup>3</sup> ]             | 4,5                              | 7,9                               | 8,9    | 2,7    |
| Nispi Korozyon Direnci                    | Çok Yüksek                       | Düşük                             | Orta   | Yüksek |
| Nispi Oksijen Reaktivitesi                | Çok Yüksek                       | Düşük                             | Düşük  | Yüksek |
| Nispi Fiyat                               | Çok Yüksek                       | Düşük                             | Yüksek | Orta   |

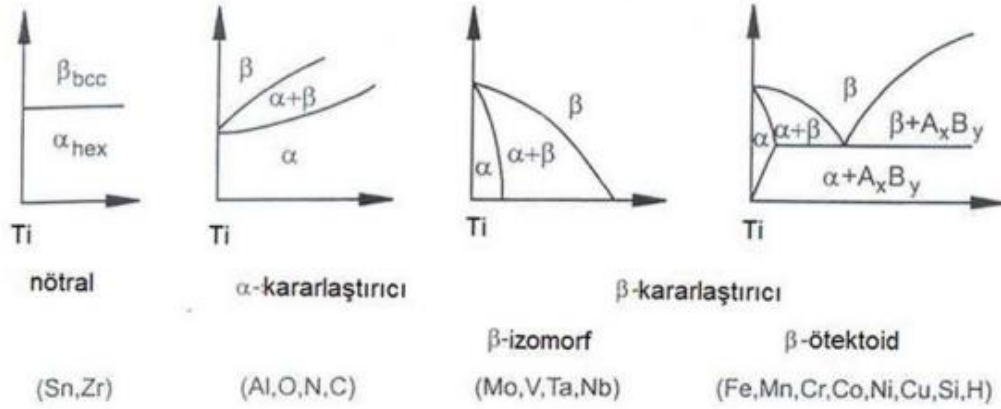
Saf titanyum 882°C'ta allotropik dönüşüm gösterip, yüksek sıcaklıktaki HMK kristal yapıdan ( $\beta$  fazı), düşük sıcaklıkta sıkı paket hegzagonal yapıya ( $\alpha$  fazı) dönüşmektedir. Şekil 3.1'de  $\alpha$  titanyumun hegzagonal birim hücresi, oda sıcaklığındaki kafes parametresi ( $a=0,295$ ) ve c parametresi ( $c=0,468$ ) ile birlikte görülmektedir. Şeklin sağ tarafında ise  $\beta$  fazının kristal yapısı 900°C'taki latis parametresiyle ( $a=0,332$ nm) görülmektedir [34].



Şekil 3.1 : Titanyumun hegzagonal ve HMK kristal kafes yapıları [34].

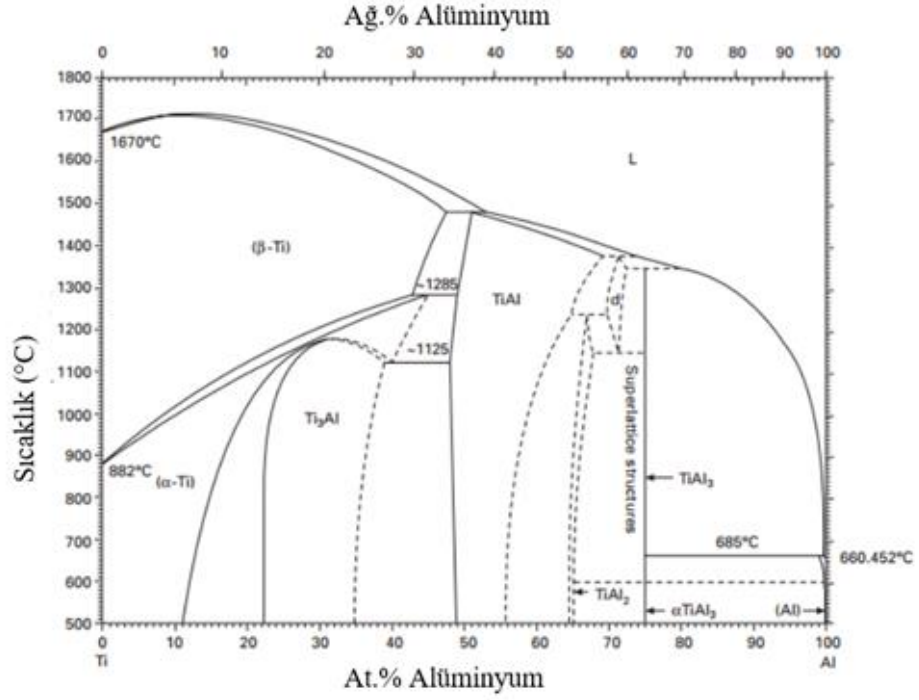
### 3.1.3. Titanyum alaşımlarının sınıflandırılması

Titanyumu alaşımlaştırma için kullanılan elementler, genelde saf titanyumun  $\alpha/\beta$  dönüşüm sıcaklığı olan  $882^{\circ}\text{C}$ 'yi yükseltip düşürmelerine bağlı olarak  $\alpha$  ya da  $\beta$  kararlaştırıcı elementler olarak ikiye ayrılmaktadırlar. Yeralan element alüminyum ve arayer elementleri olan O, N ve C güçlü  $\alpha$  kararlaştırıcı elementlerdir ve şekil 3.2'de görüldüğü üzere miktarları arttıkça geçiş sıcaklığını da arttırmaktadırlar.



Şekil 3.2 : Alaşımelementlerinin titanyum faz diyagramına etkisi [34].

Alüminyum, geçiş sıcaklığını arttıran ve hem  $\alpha$  hem de  $\beta$  fazlarında çözünebilen bir metal olduğundan titanyum alaşımlarında en tipik görülen alaşımlandırma elementidir. Şekil 3.3'deki Ti-Al faz diyagramında yükselen alüminyum miktarı ile  $\text{Ti}_3\text{Al}$  ( $\alpha_2$ ) fazının oluştuğu ve çift fazlı bölgenin ( $\alpha+\text{Ti}_3\text{Al}$ ) yaklaşık %5 Al bileşiminde ve  $500^{\circ}\text{C}$  başladığı görülmektedir.  $\alpha$  fazı içerisinde  $\text{Ti}_3\text{Al}$  çökeltilerinin oluşmaması için titanyum alaşımlarında genellikle alüminyum miktarı %6 ile sınırlanmaktadır [33].  $\alpha$  kararlaştırıcı elementlerden oksijen, ticari safliktaki titanyum malzemelerde mukavemet ve üretim kolaylığı özelliklerinin elde edilmesinde kullanılmaktadır [35].



Şekil 3.3 : Titanyum-Alüminyum dengeli diyagramı [36].

Tablo 3.2 : Farklı Ti alaşımlarının mekanik özellikleri [14].

| Alaşım                                 | Elastik Modül [GPa] | Akma Mukavemeti [MPa] | Çekme Mukavemeti [MPa] | (%) Uzama |
|----------------------------------------|---------------------|-----------------------|------------------------|-----------|
| Ti - Grade 1                           | 102.7               | 170                   | 240                    | 24        |
| Ti - Grade 2                           | 102.7               | 275                   | 345                    | 20        |
| Ti - Grade 3                           | 103.4               | 380                   | 450                    | 18        |
| Ti - Grade 4                           | 104.1               | 485                   | 550                    | 15        |
| Ti-6Al-4V (Tavlınmış)                  | 110-114             | 825-869               | 895-930                | 6-10      |
| Ti-6Al-7Nb                             | 114                 | 880-950               | 900-1050               | 8-15      |
| Ti-5Al-2.5Fe                           | 112                 | 895                   | 1020                   | 15        |
| Ti-5Al-1.5B                            | 110                 | 820-930               | 925-1080               | 15-17     |
| Ti-15Zr-4Nb-4Ta-0.2Pd ( tavlınmış)     | 99                  | 693                   | 919                    | 28        |
| Ti-15Zr-4Nb-4Ta-0.2Pd (Yaşlandırılmış) | 94                  | 806                   |                        | 18        |
| Ti-13Nb-13Zr (Yaşlandırılmış)          | 79-84               | 836-908               | 973-1037               | 10-16     |
| Ti-12Mo-6Zr-2Fe ( tavlınmış)           | 74-85               | 1000-1060             | 1060-1100              | 18-22     |
| Ti-15Mo ( tavlınmış)                   | 78                  | 1000-1060             | 874                    | 21        |
| Ti-15Mo-5Zr-3Al ( Yaşlandırılmış)      | 80                  | 945-987               | 1060-1100              | 18-22     |
| Ti-15Mo-2.8Nb-0.2Si ( tavlınmış)       | 83                  | 945-987               | 979-999                | 16-18     |
| Ti-35.5Nb-5.1Ta-7.1Zr                  | 55                  | 547                   | 597                    | 19        |
| Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr( Yaşlandırılmış)    | 80                  | 864                   | 911                    | 13.2      |

#### 3.1.3.1. $\alpha$ alaşımları

$\alpha$  titanyum alaşımları, ticari saflıktaki titanyum (CP-Ti) ve genellikle  $\alpha$  kararlaştırıcı ve/veya nötr elementlerle alaşımlandırılmış alaşımlardan oluşmaktadır. Mükemmel korozyon direnci,  $\alpha$  alaşımlarını kimya ve petrokimya sanayisinde öne çıkarmaktadır. İşlenebilirlik ve kaynak yeteneği de eşanjör ve diğer boru tesisatları sektöründe de bu alaşımların kullanılmasına neden olmuştur. CP-Ti, paslanmaz çelikle karşılaştırdığında daha yüksek maliyetli olmasına rağmen daha uzun ömürlü olmasından dolayı paslanmaz çelikten daha ekonomik olabilmektedir. CP-Ti'un korozyon direnci yüksektir, fakat mukavemeti alaşımlılarla kıyaslandığında daha düşüktür [33,34,35].

#### 3.1.3.2. $\alpha'$ ya yakın alaşımlar

$\alpha$  titanyum alaşımlarına az miktarda  $\beta$  kararlaştırıcı elementler eklendiğinde oluşan alaşımlardır.  $\alpha$  fazlı titanyum alaşımlarına benzer özellikleri vardır, hem  $\alpha$  alaşımlarının çok iyi sürünme özelliklerini hem de  $\alpha + \beta$  alaşımlarının yüksek dayanım özelliklerini bir arada göstermektedirler. Ayrıca operasyon sıcaklığı 500°C-550°C olan ortamlarda da kullanılabilmektedirler.

#### 3.1.3.3. $\alpha+\beta$ alaşımları

En fazla kullanılan titanyum alaşımları bu tür alaşımlardır. Bu alaşımların içerdiği  $\beta$  hacim oranı oda sıcaklığında %5 -%40 arası değişlik göstermektedir. En sık kullanılan ve en eski titanyum alaşımı olan Ti6Al4V bu gruptadır. Düşük yoğunluklu bu malzeme, mukavemet ve korozyona dayanıklılık özelliklerini yüksek sıcaklık değerlerinde korumaktadır.

#### 3.1.3.4. Yarı kararlı $\beta$ alaşımları

$\beta$  kararlaştırıcı elementlerin miktarı, hızlı soğutma sırasında  $\beta$  fazının daha fazla martenzite dönüşemeyeceği limitte ise bu alaşıma yarı kararlı  $\beta$  alaşımı denilmektedir. Bu alaşımlara,  $\alpha$  hacim oranının %50 olduğu bileşimlerde ulaşmak mümkündür.

#### 3.1.3.5. $\beta$ alaşımları

$\beta$  alaşımları,  $\beta$  fazını kararlaştırıcı alaşım elementleri içeren alaşımlardır. Yüksek sertlik ve mukavemetleri, soğuk şekil verilebilir olmaları tipik özellikleridir. Çalışma sıcaklıkları  $\alpha + \beta$  alaşımlarından daha yüksek olsa da, metal esaslı kompozitler ve buhar türbinli güç santralleri vb. yavaş yavaş kullanım alanı bulmaktadırlar [33,34].

#### 3.1.4. Titanyumun biyouyumluluğu

Titanyum ve alaşımları, dental ve ortopedi alanında metalik implant ve protez üretimi için başarılı olarak kullanılmaktadır. Titanyumun biyomedikal sektöründe kullanılmasındaki en büyük nedeni, düşük yoğunluğa ek olarak çok iyi mekanik özellikleri ve biyouyumluluğunun da iyi olmasından kaynaklanmaktadır. Titanyumun biyomalzeme olarak kullanılmasındaki temel avantajlar aşağıda sıralanmıştır:

- İyi mekanik özellik
- Yüksek korozyon direnci
- Uzun süreli implantasyonda iyi biyouyumluluk
- Enjekte edilen maddelerle kimyasal tepkimeye girme eğiliminin minimum olması
- Manyetik olmaması, MR (manyetik rezonans) için uyumlu olması
- Düşük yoğunluğa sahip olması
- Alerjik reaksiyonun az olması

Paslanmaz çelik ve Co-Cr alaşımlarıyla karşılaştırıldığında titanyumun spesifik mukavemeti, korozyon direnci ve biyouyumluluk özellikleri çok iyidir. Titanyumun elastik modül ve yoğunluk değerlerinin diğer metalik biyomalzemeler ve sıkı (yoğun) kemik ile karşılaştırılması Tablo 3.3’de verilmiştir. Biyomalzemelerde mekanik özelliklerin kemiğin mekanik özelliklerine yakın değerler olması istenmektedir. Tablo 3.3’de görüldüğü gibi metalik biyomalzemeler içerisinde elastik modülü kemiğe en yakın değerde olan malzeme titanyum ve alaşımlarıdır [37,38].

Tablo 3.3 : Bazı metalik biyomalzemelerin yoğunlukları ve elastik modüllerinin sıkı kemikle karşılaştırılması[38].

| MALZEME                       | YOĞUNLUK(g.cm <sup>-3</sup> ) | ELASTİK MODÜL(GPa) |
|-------------------------------|-------------------------------|--------------------|
| Sıkı (yoğun) kemik            | 2.0                           | 7-30               |
| Co-Cr Alaşımı                 | 8.5                           | 230                |
| 316L Paslanmaz Çelik          | 8.0                           | 200                |
| Ticari Saflıkta Titanyum (CP) | 4.5                           | 110                |
| Ti6Al4V                       | 4.4                           | 106                |

Titanyum, yüzeyinde oluşturduğu oksit tabakasından dolayı inert ve korozyona karşı direnç gösteren bir metaldir. Titanyumun içeriğinde protein bulundurmayan çözeltilerdeki korozyon direnci 316 paslanmaz çeliğine yakın olmasına rağmen, paslanmaz çelik hücre kültüründe ve implantasyondan sonra hayvan organizmasında yüksek aktivite göstermektedir. Titanyumda ise bu ortamlarda fazlaca korozyona uğramamaktadır. Titanyum ayrıca biyolojik sıvılar içine konulduğunda proteini yüzeyinde toplamaktadır. Bu konuda bir çok çalışma gerçekleştirilmiş ve bir çok protein tespit edilmiştir. Titanyum yüzeyi ayrıca hücre büyümesi için de uygundur. Titanyum yüzeyi “osseointegrasyon” terimiyle bilinen kemikle birleşme özelliği göstermektedir. Titanyumun bu özelliği yüzeyinde oluşan oksit tabakasıyla alakalıdır. Genellikle TiO<sub>2</sub> biçiminde olan bu oksit tabaka, suyu tutarak yüzeyde titanyumhidroksit (Ti-OH) grubu oluşumuna neden olmaktadır. Temel hidroksit gruplarının apatit çekirdeklenmesi ve kristalizasyonunu eğilimli bir özelliği bulunduğu görülmüştür. Titanyum oksit tabakasının malzemenin yüzeyinde kalsiyum ve fosfor birikmesine destek olduğu ve bu nedenle kemikle birleşme sağladığı düşünüldüğü için titanyum yüzeyi öncesinde oksit kaplanarak kemikle birleşme özelliği geliştirilmeye çalışılmaktadır [39,40] . Titanyum ve bazı alaşımları, titanyum oksitin sağladığı biyouyumlulukları sebebiyle günümüzde çok



etkin biyomalzemeler arasında yer almaktadır. Biyomedikal sektöründe özellikle diş implantı ve ortopedik implant uygulamalarında büyük bir değere sahip olan titanyum ve alaşımlarına ait bazı örnekler aşağıdaki şekilde verilmiştir [41,9].



Şekil 3.4 : a) Ti6Al4V alaşımından yapılan bir kalça protezi [42] b) Ti diş implantı [43].

### 3.2. Ti6Al4V Alaşımı

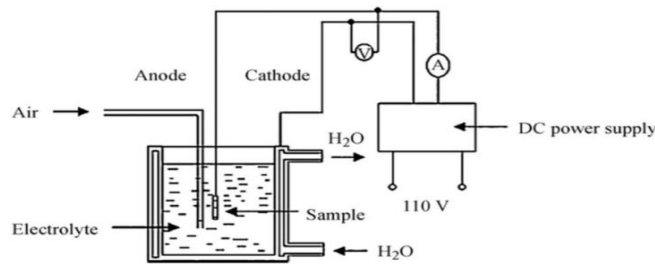
Titanyum ve alaşımları oda sıcaklığında bile yüzey katmanlarında oluşmuş oksit filminden dolayı çok iyi korozyon direnci sergileyen ve bu nedenle biyomalzeme uygulamalar için en fazla kullanılan malzemelerdir. Oksit filmi kimyasal olarak inert olmasını ve biyoyumluluğu beraberinde getirmektedir. Günümüzde pek çok çeşit ticari olarak kullanılan Ti alaşımı bulunmasına karşın, biyomedikal uygulamalarda yaygın olarak saf Ti ve Ti6Al4V alaşımı kullanılmaktadır. 390 MPa ile 540 MPa aralığında çekme dayanımı olan saf Ti yaygın olarak dental implantlarda görülmektedir. Diğer yandan Ti6Al4V en tipik Ti alaşımı olarak kullanılmakta ve dünya Ti sektöründe %50 oranlarında büyük bir rol oynamaktadır. Ti6Al4V alaşımının bu sektörde tercih edilme nedeni öncelikle çok iyi korozyon dayanımı ve düşük yoğunluğuyla, dinamik ve statik mukavemetinin yüksek olmasından kaynaklıdır. Ek olarak diğer metal biyomalzemelere (Co-Cr alaşımları ve paslanmaz çelik) göre Ti6Al4V alaşımının kemiğin elastik modülüne daha yakın olmasından dolayı ve spesifik olarak eklemlerde en çok tercih edilen metaller arasında önemli bir yer almayı başarmıştır [24].

## BÖLÜM 4. MİKRO-ARK OKSİDASYON TEKNİĞİ

### 4.1. Mikro Ark Oksidasyon Metodu

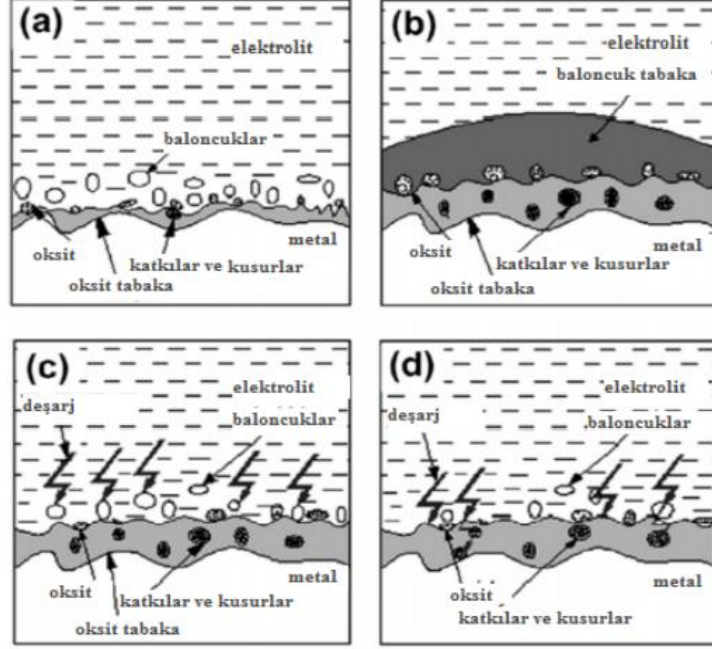
Mikro ark oksidasyonu (MAO), anodik kıvılcım biriktirme (ASD) ve plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) olarak da adlandırılmakta olup, alüminyum, tantal, niyobyum, titanyum ve zirkonyum metalleri ve alaşımlarının yüzey özelliklerinin geliştirilmesi için tipik ve etkin olarak kullanılan yüksek voltajlı plazma destekli bir anodik oksidasyon işlemidir [44,45]. İlk adımda yüzeyde oksit bir film tabakası oluşmakta sonrasında ise gerilim artışıyla birlikte deşarj meydana gelmektedir. Oluşan oksit film tabakası parçalanmakta ve ortaya gözenekli bir yapı çıkmaktadır. Anotlama süresi arttırılarak, nanokristaller ve oksijen kabarcıklarının daha fazla miktarda meydana gelmesine imkan sağlamaktadır [46, 47].

Mikro ark oksidasyonu, bir elektrolitte elektrokimyasal oksidasyon, termal difüzyonun bir birleşimi, plazma kimyasal reaksiyonu olarak tanımlanabilmektedir [48]. MAO işlemi esnasında bileşen, çözülmüş tuzlar (silikatlar, fosfat ve kalsiyum tuzları) formunda değiştirilmiş türler içeren sulu bir elektrolit banyosuna daldırılmaktadır. [49]. Al, Ti, Mg vb. metaller anot görevindedir ve elektrolitik banyoda katod görevinde paslanmaz çelik plakalar kullanılmaktadır. Su soğutmalı paslanmaz çelik bir tank, kap görevi görmektedir. MAO işlemi tipik olarak 500 ila 2000 A/m<sup>2</sup> arasında değişen akım yoğunluğunda ve 1000W'a kadar artabilen voltajda 5 dakika ile 180 dakika arası sürede gerçekleştirilmektedir [50].



Şekil 4.1 : Mao kurulumunun şematik gösterimi [51].

Deşarj görünümü ve plazma emisyon yoğunlukları, plazma kaplama işlemine göre değişmektedir. MAO sürecinin detaylı mekanizması henüz ortaya çıkmamakla birlikte, bir çok araştırmacı, her bir alternatif akım (AC) periyodu esnasında birkaç temel aşamanın meydana geldiği konusunda aynı kanaata varmaktadır [52,53].



Şekil 4.2 : MAO prosesinin farklı adımlarında plazma deşarjının şematik gösterimi [68].

**1. Adım:** Gerilim, voltaj kırılma gerilimine kadar zamanla doğrusal ve hızlı bir artış sergilemektedir. Numune yüzeyinde geleneksel anotlama aşamasına karşılık gelen bazı küçük oksijen kabarcıkları ve bir oksit katmanı (tabakası) gözlemlenmektedir. (Şekil 4.2 (a)).

**2. Adım:** Uygulanan voltaj belirli kritik bir aralığı aştığında, dielektrik bozulma meydana gelerek kıvılcım deşarj oluşmasına sebep olmaktadır. Bu adımda akım, bozulma bölgelerinde yoğunlaşarak oksit kaplamanın lokalize kalınlaşmasına yol açmaktadır. Yeni oluşturulan kaplama, mevcut akıma karşı direnç gösterirken, direncin daha az olduğu diğer bölgeler bozulma eğilimindedir. Bu aşamada, tiz bir sesle eş zamanlı olarak

çok sayıda küçük beyaz kıvılcım rastgele dağıtılmaktadır ve tüm anot yüzeyi üzerinde hızlıca hareket etmektedir. (Şekil 4.2 (b)).

**3. Adım:** Oksit filmin süregelen (devamlı) oluşumu ve bozulması, hücre potansiyelinin dalgalanmasına sebebiyet vermektedir. Valf metalleri ve elektrolitin gazlaştırılması, seramik oksit kaplamanın doğrudan oluşumunu sağlamaktadır. Kaplamanın bozulması, büyüyen oksit filmin hassas bir noktasında meydana gelmektedir. Proses süresinin artmasıyla deşarj kıvılcımları büyümekte ve renkleri beyazdan turuncuya ya da kırmızıya değişiklik göstermektedir. Bu bölgede mikro seviyede olan ark güçlü ark'a dönüşmektedir (Şekil 4.2 (c)).

**4. Adım:** Yoğun kıvılcımların oluşması ve gaz salınımı, büyük boyutta gözeneklerin oluşumunu ve filmin termal olarak çatlamasını elverişli hale getirmektedir. Kıvılcımların ve gaz baloncuklarının kaybolmasıyla beraber voltaj hızla düşmektedir ve bu da MAO prosesinin sona erdiğini göstermektedir (Şekil 4.2 (d)).

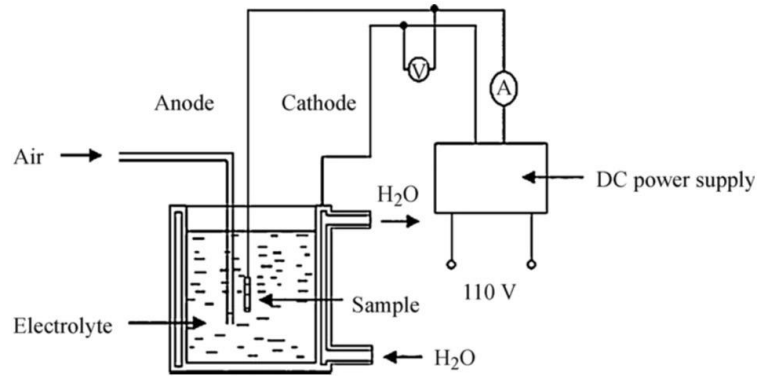
Kaplamanın kalınlığı 1 ila 100  $\mu\text{m}$  arasında değişim göstermektedir [55].

MAO kaplamanın yapısı iki katmanlı bir morfolojidir:

- Bariyer şeklinde bir iç tabaka
- Çok sayıda ince sıra boşluğuna sahip gözenekli bir dış tabaka [54].

#### **4.2. Biyoaktif Kaplamaların Biyolojik Değerlendirmesi**

Bu malzeme, tıbbi araç-gereç sektörünün çok önemli bir alanını kapsamaktadır. Tıbbi sınıf malzemelere yüksek talep ile birlikte tıbbi cihaz endüstrisi, kullanılan malzemelerin güvenliği konusundaki bilinci ve endişeyi artırmaktadır. Kimyasal analiz ve malzeme testlerinin uygulanması biyolojik güvenliğin sağlanmasının göz ardı edilemez bir parçasıdır [56,57].



Şekil 4.3 : Mikro-ark oksidasyon düzeninin şematik gösterimi [51,57].

#### 4.2.1. Kaplamaların in vitro testi

In vitro deneyler, yeni biyomalzemelerin biyolojik olarak değerlendirilmesinde önemli etken olup biyolojik ortamlarda implantların nasıl davranacağı ile ilgili bilgi vermektedir.

#### 4.2.2. Biyolojik sıvılarda apatit indüksiyonu

Simüle edilen vücut sıvısında (SBF) ve Hank'in solüsyonunda biyolojik olarak çok sayıda değerlendirme yapılmıştır. Apatit kaplamaların biyolojik sıvılarda birikmesi üzerine çökmesi, pürüzlülük, morfoloji (gözeneklilik, lamellerin boyutu vs.) ve kristallik gibi birçok parametreye bağlıdır [58]. Biyolojik sıvılarda kaplama yüzeyinde apatit çekirdeklenme kinetiğinin artırılması, etkileşimlerle büyük ölçüde ilişkilidir. Birçok araştırma, nanokristal yapının yüzey sınırının yüksek enerjisi sebebiyle apatit oluşumu için daha fazla çekirdeklenme bölgesine sahip olduğunu ortaya koymuştur.

Biyoaktivite tahmini ve biyomineralizasyon için tipik olarak simüle edilmiş vücut sıvısı kullanılmaktadır. Zadpoor ve arkadaşları [59], çok sayıda inceleme ve karşılaştırma yaparak in vitro ve in vivo testler arasındaki ilişkileri açıklamış ve çoğu durumda SBF ıslatma testinin in vivo olarak biyomalzemelerin biyolojik özelliklerini tahmin edebileceği kanısına varmıştır. SBF çözeltisi kullanılarak in vitro olarak ölçülen apatit oluşturma yeteneği çalışmalarının bir özeti Tablo 4.2'de gösterilmektedir.

Tablo 4.1 : ISO standardına göre SBF ve insan kan plazmasının iyon konsantrasyonları [60].

| İyon                           | KONSANTRASYON( $10^{-3}$ mol) |                           |
|--------------------------------|-------------------------------|---------------------------|
|                                | SBF (pH=7.40)                 | Kan plazması (pH=7.2-7.4) |
| Na <sup>+</sup>                | 142.0                         | 142.0                     |
| K <sup>+</sup>                 | 5.0                           | 5.0                       |
| Mg <sup>+2</sup>               | 1.5                           | 1.5                       |
| Ca <sup>+2</sup>               | 2.5                           | 2.5                       |
| Cl <sup>-</sup>                | 147.8                         | 103.0                     |
| HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 4.2                           | 27.0                      |
| HPO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> | 1.0                           | 1.0                       |
| SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>  | 0.5                           | 0.5                       |

#### 4.2.3. Hemouyumluluk

Hemouyumluluk, kan ile temasta olan her biyomalzemeler için önemli bir özelliktir. Kan uyumluluğunu değerlendirmek için farklı kaplamaların hemoliz oranı, laktat dehidrojenaz (LDH), pıhtılaşma süresi ve trombosit yapışması için kullanılmaktadır. Huang ve arkadaşları [61], in vitro pıhtılaşma süresi, trombin zamanı, pretrombin zamanı ve trombosit yapışmasını içeren hemouyumluluğun sistematik bir değerlendirmesini yapmışlardır.

#### 4.2.4. Sitouyumluluk

İmplant edilen bir biyomalzemeye verilen hücresel reaksiyonlar, protein adsorpsiyonuna benzerlik göstererek farklı yüzey özellikleriyle ilgilidir. Hücre-yüzey etkileşimi büyük ölçüde malzeme sınıfına bağlıdır. Ayrıca yüzey topografyası, kristallik, kimyasal element, pürüzlülük, gözeneklilik, yüzey makro ve mikroyapısıyla da ilişkilidir [61]. Biyolojik denemelerde, genellikle mezenkimal kök hücre, NIH-3T3 murine fibroblast hücresi ve insan CCD-18Co fibroblastları, MG63 osteoblast hücreleri fare osteoblast hücre dizisi olmak üzere farklı hücre dizileri kullanılmaktadır. Hücre hatları hücre canlılığı, sitotoksikite ve proliferasyonun değerlendirilmesinde genel olarak kullanılan

dimetiltiazol-difenil tetrazolyum bromür nicel olarak karakterize edilmektedir. Hücre proliferasyonu genelde bir floresan mikroskop kullanılarak gözlemlenmektedir [62]. Yüzey enerjisi ve pürüzlülük, hücre/malzeme etkileşimi için önemli parametrelerdir. Daha pürüzlü yüzey daha düşük temas açısı ve daha yüksek yüzey enerjisine sahiptir. Yüksek yüzey enerjisine sahip malzemeler, osteoblastik farklılaşmayı teşvik etmek için daha fazla elektron alabilen bölgeye sahiptir [57]. Kristalleşmenin HA kaplamaların biyolojik özelliklerinde başka bir önemli faktör olduğu bilinmektedir. İyi kristalize bir HA kaplaması yüzeyinde, kıyaslanabilir partikül boyutuna sahip amorf HA kaplamasına göre daha fazla hücre adsorbe edilecek ve çoğalacaktır. Isıl işlemin esas amacı, CaP kaplamalarının kristallliğini arttırmaktır ve yapılan farklı araştırmalar, ısı işlemin CaP kaplamalarının yüzeydeki hücresel aktiviteyi arttırdığını göstermiştir [63,64].

#### **4.2.5. Kaplamaların in vivo testleri**

In vitro testler, insanlarda implantlara verilen biyolojik tepkilerin önemli bir göstergesi olabilmektedir. Bununla beraber, in vitro testlerden elde edilen sonuçlar, kemik büyümesinin dinamiklerini nihai olarak temsil etmek için her zaman in vivo testler ile tahmin edilemez. Bu nedenle in vivo hayvan çalışmaları, klinik araştırmalardan önce en doğru verileri sağlamaktadır. Çalışmalarda tavşan, keçi ve fare gibi farklı hayvan modelleri kullanılmaktadır [65].

Xue ve arkadaşları [66], plazma püskürtme ve buhar-alev işlemiyle elde edilen farklı kristallığe sahip HA kaplamaları sentezlemişlerdir. Köpeklerin femurunda HA kaplamaların kemiğe bağlanma kabiliyeti araştırıldığında implanttan uzak ya da implanta doğru yönde kemik birikim hızı yaklaşık olarak 2–3  $\mu\text{m/gün}$  olarak tespit edilmiştir [67]. Bu deneyde bir aylık implantasyondan sonra boşluğun, yeni kemik tarafından neredeyse doldurulduğu gözlenmiştir. 3 aylık implantasyonun ardından ise yüksek kristalli kaplama, daha yüksek kesme mukavemeti göstermiş ancak düşük kristalli kaplama parçalarının ayrıldığı gözlenmiştir.

#### 4.2.6. Klinik deneyimler

Modern implantların tanıtımı, 1960'larda tavşan kemiğine gömülmüş bir Ti parçasının sıkıca bağlandığını ve çıkartılmasının zor olduğunu fark eden Brånemark'ın araştırmasıyla başlamıştır. Bununla beraber, insanlarda HA kaplanmış diş implantlarını çevreleyen kemiğin biyomekanik özelliklerine ilişkin uzun vadeli analiz ve veriler sınırlıdır. Farklı yüzey geliştirme teknikleri ile metalik implantlar üzerine büyük miktarda kaplama uygulanmıştır [51].

#### 4.3. MAO Kaplamanın Özelliklerini İyileştirme Stratejileri

Elektrolitlerin konsantrasyonu ve bileşimi, kaplamaların morfolojik özelliklerini, kalınlığını, korozyon direncini, gözenekliliğini, kalınlığını ve biyoyumluluğunu büyük ölçüde etkilemektedir. Bu sebeple, hızlı metal pasivasyonunun teşvik edilebilmesi ve kıvılcım voltajının artırılabilmesi için elektrolit bileşimini ve konsantrasyonunu uygun olarak seçmek zorunludur [67]. Genelde ana elektrolit olarak NaOH/KOH kullanılırken fosfat, florür ve silikat MAO işleminde birincil elektrolit katkı maddeleri olarak kullanılmaktadır [69].

Yapılan çalışmalar, florür modifiyeli kaplamanın kemik tepkisi ve arayüz yapışması lehine olabilecek florürlü hidroksiapatit oluşumunu indükleyebileceğini göstermiştir [70]. Rameshbabu ve arkadaşları [71,72,73], florür içeren elektrolitin ticari olarak saf Ti üzeri mikro ark oksitlenmiş kaplamanın analizi ve in vitro elektrokimyasal davranışı üzerindeki etkisini detaylı bir şekilde araştırmıştır. Seçilen konsantrasyonlarda tri-sodyum ortofosfat (TSOP,  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ), potasyum hidroksit (KOH) ve amonyum florür ( $\text{NH}_4\text{F}$ ), potasyumflorür (KF), sodyumflorür (NaF) ve potasyumflorotitanat gibi çeşitli F içeren bileşiklerin farklı elektrolit çözeltileri ( $\text{K}_2\text{TiF}_6$ ) kullanılmıştır. Ayrıca, fosfat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), borat ( $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ), sitrat ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ ) ve silikat ( $\text{SiO}_3^{2-}$ ) gibi anyonlardan meydana gelen farklı elektrolit çözeltilerinde bağımsız olarak imal edilmektedir. Elektrolit içeren sitrat ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ ) içerisinde imal edilen filmin, diğer elektrolitlerde elde edilenlere karşılaştırınca termodinamik ve kinetik olarak daha kararlı olduğunu kanıtlanmıştır.



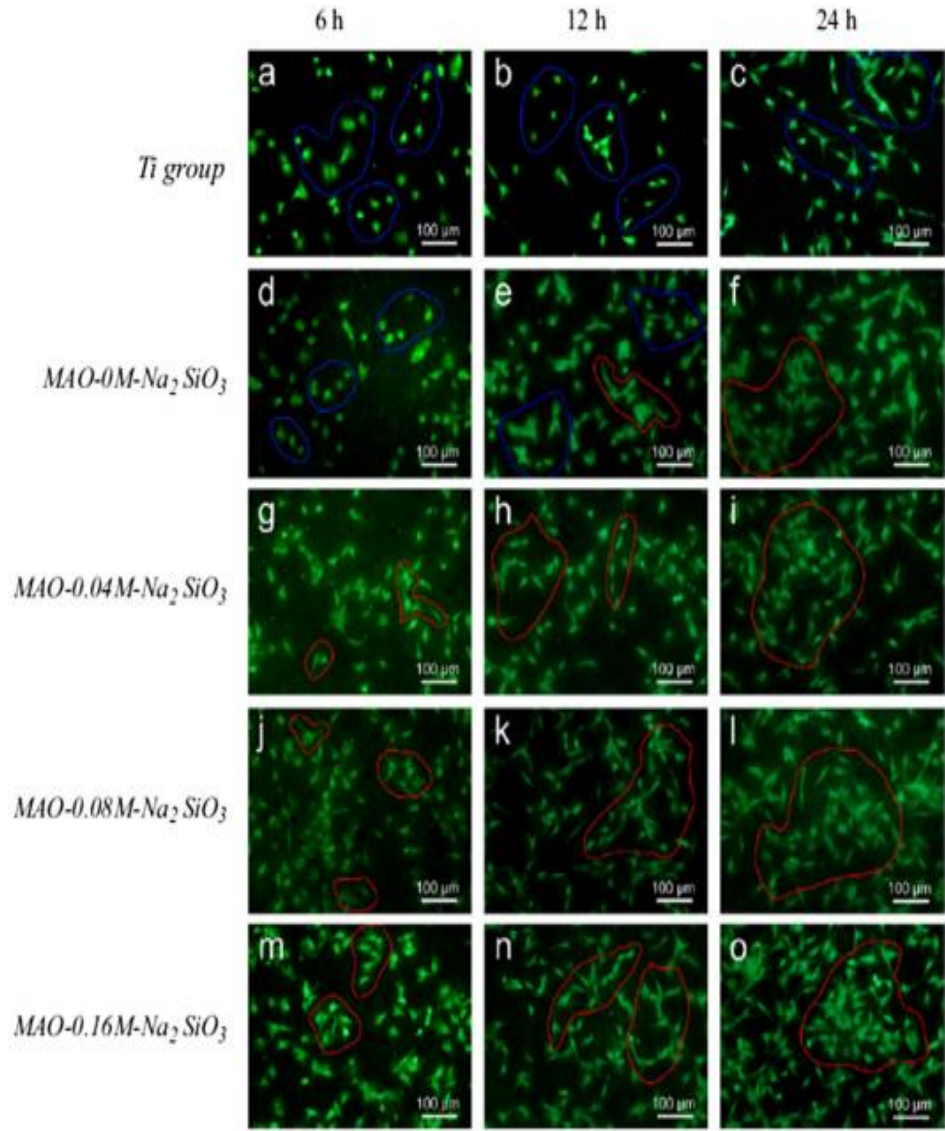
MAO ile kompozit oksit kaplamaların sentezinin yanı sıra, MAO kaplı Ti ve alaşımlarının in vitro biyoaktivitesi ve biyouyumluluğu diğer birçok araştırmacı tarafından araştırılmıştır [74].

Tablo 4.2 : SBF çözeltisi kullanılarak in vitro olarak ölçülen apatit oluşturma yeteneğinin özet çalışmaları [74].

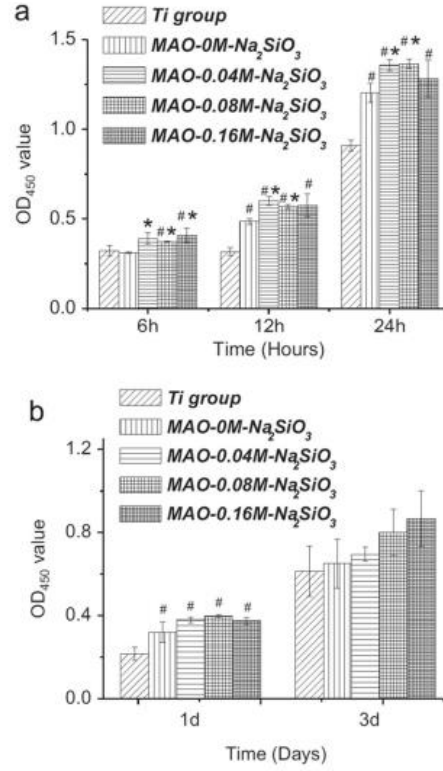
| Malzemeler ya da Kaplamalar                         | Metodlar                                                         | In Vitro Sonuçları                                                                                                                                  |
|-----------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Titanyum-hidroksipatit (Ti-HA) kompozitler          | Mekanik alaşımlama ve ardından kıvılcım plazma sinterleme        | 2 günlük SBF'ye daldırıldıktan sonra, Ti-HA kompozitleinin yüzeyleri, doğal kemikle aynı nanotane yapısına sahip bir nano-HA tabakası ile kaplandı. |
| TiO <sub>2</sub> ince filmlerinin çeşitli aşamaları | Filtrelenmiş katodik vakum ark biriktirme                        | TiO <sub>2</sub> filmi SBF'ye daldırılmadan önce UV ışığı ile aydınlatıldığında karbonatlı apatit çökeltme hızı önemli ölçüde arttı.                |
| Kitosan/polikompozit iskeleler                      | Termal olarak indüklenen faz ayırma ve liyofilizasyon teknikleri | İnkübasyon ortamı olarak SBF kullanılarak iskelelerde üretilen apatit tabakaları                                                                    |
| Sr içeren nano boyutlu biyoaktif cam partiküller    | Alev spreysi                                                     | Amorf kalsiyum fosfat tabakasının oluşumu, camdaki Sr içeriğinden bağımsız olarak tüm camlar için 4 saat SBF'ye daldırıldıktan sonra gerçekleşir.   |

Wang ve arkadaşları [75], sadece farklı konsantrasyonlarda NaOH ve Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> içerikli basit elektrolitlerde MAO tarafından ticari olarak temin edilebilen titanyum altlık üzerindeki TiO<sub>2</sub> tabakalarının sentezlenmesi hakkında ilk araştırmayı yapmıştır. Biyouyumluluğu, floresan izotiyosiyanat (FITC) floresan testi ve fare emiği mezenkimal kök hücreleri (SKMKH'ler) ile hücre sayma kiti-8 (HSK-8) deneyi ile bildirmişlerdir. NaOH ve farklı konsantrasyonlarda Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> içeren elektrolit banyosu, 0 ila 0.16 M

arasında değişen konsantrasyon değerleri, 0.04 M boyutunda ve sırasıyla MAO-0M- $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , MAO-0.04M- $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , MAO-0.08M- $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , MAO-0.16M- $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . olarak kısaltılmıştır. Sonuçlar, filmlerin artan  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  oranı ile 1 ila birkaç mikrometre arasında değişim gösteren gözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Elektrolitte  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 'ün bulunması, oksit filmlerinin morfolojisini ve gözenek boyutunu değişikliğe uğratabilmektedir. Ayrıca, FITC floresan tahlili (şekil 4.4) hücrelerin Ti ve MAO-OM- $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 'de nadiren değiştiğini ve iyi dağıldığını ((a), (b), (c) ve (d)'deki mavi çizgi alanda gösterilmiştir. Bir süre sonra, hücreler dört MAO kaplaması (f), (i), (l) ve (o)'daki kırmızı çizgi alan üzerinde belirgin birleşimler gösterilmiştir. Ayrıca, HSK-8 testi, süre ve optik yoğunluk (OD) arasındaki ilişkinin nicel bir sonucunu vermektedir. Sonuçlar, FITC floresan sonucuna karşılık gelen şekil 4.5 'te verilmektedir. Elektrolite  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  eklenmesinin, SKMKH'lerin yapışması ve çoğalması için daha iyi biyoyumlulukla MAO kaplamalarının morfolojisini ve gözenek boyutlarını değişebileceği kanısına varmışlardır.



Şekil 4.4 : 6, 12 ve 24 saat sonra farklı filmlerde hücrelerin FITC floresan tahlili [74].



Şekil 4.5 : Farklı numunelerde SKMKH'ler için HSK-8 sonuçları: (a) -24 saatlik HSK-8 testinde, Orijinal hücre miktarı 20.000. (b) 3 günlük HSK-8 tahlilinde, orijinal hücre miktarı 5000 [74].

Hong ve arkadaşları [76], sitrik asit ( $C_6H_8O_7$ ), etilen diamin [ $C_2H_4(NH_2)_2$ ], amonyum fosfat [ $(NH_4)_3PO_4$ ] ve elektrolit olarak Ca ve P iyonları içeren HA dispersiyonlu çözelti kullanmıştır.  $TiO_2$  katmanıyla altlık arasındaki bağlanma kuvveti ölçülmüş ve elektrolit olarak HA ve  $C_2H_4(NH_2)_2$  eklendiğinde bağlanma kuvvetinin daha zayıf olduğunu ve bu durumun nedeninin ise  $TiO_2$  katmanı içerisindeki yüksek iyon konsantrasyonunun arayüzeyi kimyasal olarak etkilenmesi olarak açıklamışlardır. Bu kimyasal etki gözeneklerin boyutunun artmasına sebebiyet vermiş ve bundan dolayı  $TiO_2$  ve altlık arasındaki temas alanı azalarak ve mukavemeti zayıflatmıştır.

Yapılan araştırmalar, spesifik iyonların salınımını kontrol ederek implant malzemelerinin biyolojik aktivitesini veya antibakteriyel özelliğini geliştirmek için mikro ark oksidasyon elektrolitine demirlerin dahil edilmesine odaklanmıştır. Bu sebeple tronsiyum, manganez, bakır gibi inorganik demirlerin umut verici olduğu düşünülmüştür [77].

Kaplamaların özelliklerinin iyileştirilmesi, osteointegrasyon ve kemik rejenerasyonu üzerindeki olumlu etki göstermektedir. Apatit yapısı iyonik yer değiştirmelere (F, Mg, Sr,

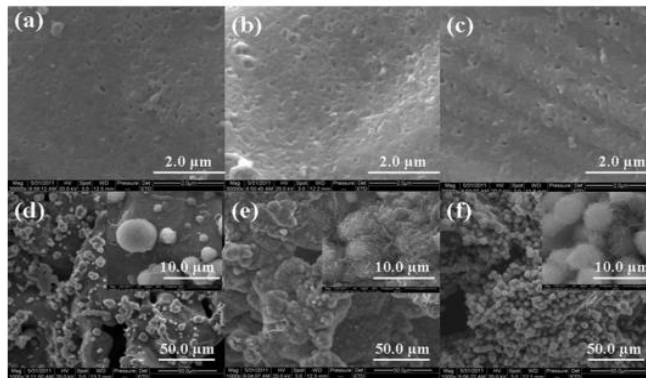
vb.) karşı çok toleranslı olduğundan, bu elementlerin apatiti daha biyouyumlu hale getirebileceği ve klinik uygulamalar için insan kemiğinin kompozisyonuna daha benzer olabileceği düşünülmektedir [78,79].

#### 4.4. Proses Parametrelerinin Optimizasyonu

##### 4.4.1. Voltaj

Voltaj, Ti ve Ti alaşımları üzerine uygulanan MAO kaplamaların özelliklerini etkileyen en önemli elektriksel parametrelerdendir.

Fan ve arkadaşları [81], oksidasyon voltajının  $TiO_2$  katmanının morfolojisi ve apatit indüklemeye kabiliyeti üstündeki etkilerini gözlemlemiştir. Sırasıyla 90 V, 95 V, 100 V gibi nispeten düşük voltajlarda  $H_2SO_4$  içeren elektrolitte 2 dakikalık kısa bir proses için MAO ile elde edilen gözenekli titanyumu araştırmışlardır [80]. Apatit oluşturma kabiliyeti, numuneler 7 gün boyunca 2SBF'ye daldırılarak test edilmiştir. 2SBF'nin iyonik konsantrasyonu, geleneksel SBF'nin iki katıdır. Apatit indüksiyon süresini azaltmak için daha yüksek iyon konsantrasyonlu SBF'yi seçmişler, 2SBF'ye daldırılmadan önce ve sonra 2 dakika süreyle farklı uygulanan voltajlarda işlem gören gözenekli Ti diskin yüzey morfolojileri Şekil 4.6'da gösterilmektedir. 7 gün boyunca 2SBF'ye daldırıldıktan sonra bir miktar küre apatit gözlenmiştir.  $TiO_2$  kalınlığının, apatit oluşturma kapasitesinin ve apatitin ortalama çapının voltajın 90 V'tan 100 V'a artmasıyla arttığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.6 : 2SBF'ye daldırılmadan önce ve daldırıldıktan sonra 2 dakika boyunca farklı voltajlarda uygulanan anarılın gözenekli Ti diskin yüzey morfolojileri. (A) 90 V; (B) 95 V; (C) 100 V; (D) 90 V, 7 gün; (E) 95 V, 7 gün ve (F) 100 V, 7 gün [74].

#### 4.4.2. Görev döngüsü

Açık kalma süresinin tüm süreye oranı olarak tanımlanan görev döngüsü, açık kalma ve kapalı kalma süreleri toplamıdır. Görev döngüsü ne kadar fazlaysa bir döngüdeki çalışma süresi o kadar uzun ve bir darbede boşaltılan enerji o kadar yüksektir. Görev döngüsündeki artış, her döngü sırasında uygulanan akım/voltaj süresindeki artışa bedeldir. Görev döngüsü, MAO kaplamalarının özellikleri üzerinde uygulanan gerilime yakın bir etkiye sahiptir. Görev döngüsü ile kıvılcımların enerji yoğunluğu, açığa çıkan termal enerji ve erimiş oksit miktarı arasında pozitif bir korelasyon vardır. Görev döngüsündeki artış gözenekliliği artırırken kaplama kalınlığını biraz azaltmaktadır. Görev döngüsü 0,4'ten düşükse, anodik kaplamanın kalınlığı alt tabakayı iyi koruyabilmek için çok incedir. Görev döngüsü, anodik kaplamanın gözenekliliğinin çok yüksek olduğu 0,6'dan yüksek olduğu zaman korozyon direnci de azalmaktadır. Daha düşük değişken görev döngüsü oranı ile oluşan kaplama tabakası, daha yumuşak mikro sertlik profili ile daha yüksek mikro sertliğe sahiptir. Bununla beraber, görev döngüsünün etkisi nispeten düşük bir voltajda daha az belirgindir [81].

#### 4.4.3. Akım yoğunluğu

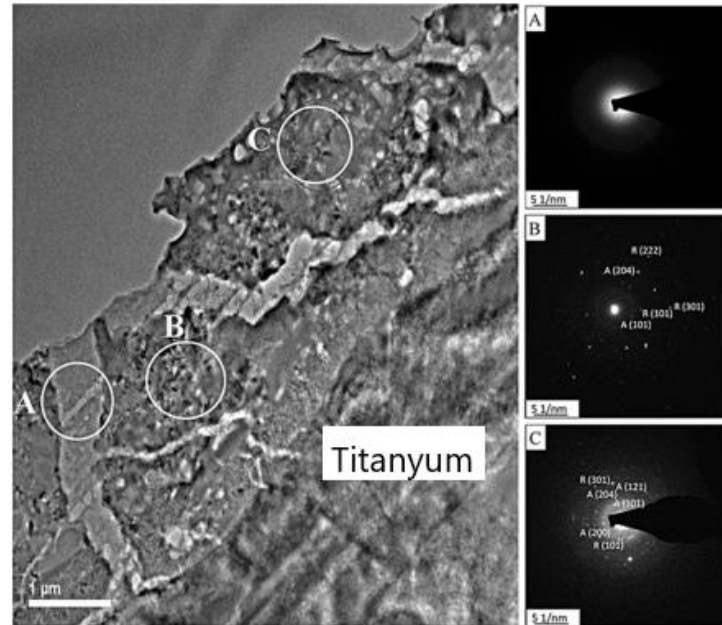
Genel olarak akım yoğunluğu, kaplamanın mikro yapısını ve özelliklerini etkileyen etkileyen diğer bir parametredir. Bununla beraber, sabit bir akım yoğunluğunun uygulanmasıyla kıvılcım deşarjının yoğunluğu artar ve işlem süresinin artmasıyla kıvılcım deşarjlarının sayısı azalmaktadır. Bu sebeple elde edilen kaplama, kaba ve gözenekli bir mikro yapıya sahiptir. Bunun yerine MAO işleminin sonraki aşamasında akım yoğunluğunun serbestçe bozunmasına izin verilirse, kıvılcım deşarjlarının yoğunluğunun azaltılmasına destek olur ve oksit kaplamanın tüm yüzeyine dağılmış daha küçük kıvılcımların oluşmasını sağlamaktadır. Böylece oluşan kaplamalar daha pürüzsüz, homojen bir mikro yapıya sahip ve daha az gözenekli olacaktır [82].

Yang ve arkadaşları [83],  $\text{NaAlO}_2$  çözeltisi içinde titanyum alaşımı üzerine MAO işlemini uygulayarak, çeşitli akım yoğunluğu şartları altında titanyum kaplama elde etmişler ve kaplamaların anataz ve rutil fazlarından oluştuğunu bildirmişlerdir. Ayrıca akım yoğunluğundaki artışın rutil içeriğinde bir artışa neden olduğunu göstermişlerdir.

Dong Hyuk Shin'in çalışmasında [84], MAO yüzey özellikleri ve hücre reaksiyonları üzerinde akım yoğunluğunun etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda akım yoğunluğu arttıkça gözenek boyutunun arttığı, pürüzlülüğün ve anafaz miktarının azaldığı gösterilmiştir. Vitro gözlemler, Ti üzerinde biyomimetik apatit oluşumunun ve hücre çoğalmasının  $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 'de olduğunu göstermiştir. 150, 200 ve 250  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 'dekilerden daha üstündür.

Uchida'ya göre [85], (0001) düzleminin biyomimetik apatiti ile anataz için (110) düzlemi arasındaki kristalografik eşleşme, anatazın biyomimetik apatiti arasındakinden daha iyi olduğundan, anataz rutilden daha apatit oluşumu için (0001) düzlemi ve rutil için (101) düzlemi daha uygundur.

Skeldon ve arkadaşları [86], %50' lik bir görev döngüsü olan 50 Hz frekanslı alkalin silikat/fosfat elektrolit içinde  $500 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 'de 900 s için titanyum üzerinde oluşturulan bir kaplamayı araştırmıştır. Kaplamalar, Şekil 4.7'de gösterildiği gibi  $\text{TiO}_2$ 'nin kristalli anataz (A) ve rutil (R) fazlarından oluşur. Ayrıca kaplamanın iç bölgesinin bir kesitinin transmisyon elektron mikroskobunu gösterilmektedir (Şekil 4.7).



Şekil 4.7 : Alkali silikat/fosfat elektrolit içinde  $500 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 'de 900 s için titanyum üzerinde oluşturulmuş bir kaplamanın iç bölgesinin enine kesitinin transmisyon elektron mikroskobu. A, B ve C ile işaretlenmiş daire içine alınmış bölgeler için elektron kırınım modelleri gösterilmiştir [86].

#### 4.4.4. Mikro ark oksidasyon süresi

İşlem süresi, Ti alaşımları üzerine uygulanan MAO kaplamaların özelliklerini etkileyen önemli bir parametredir.

Zhou ve arkadaşları [88], işlem süresinin mikro yapılar üzerindeki etkisini ve elementlerin dağılımını 1, 3, 5, 10, 15, 30 dakika incelemiş ve işlem süresinin artmasıyla mikro gözenek çapının arttığını, buna karşın kaplama yüzeyindeki mikro gözenek sayısının proses süresiyle ters orantılı olduğunu bildirmişlerdir. Na, Si ve Ca içeriğinin hızı 0-5 dakika içinde artarken, sonrasında zamanla azaldığı tespit edilmiştir.

Fan ve arkadaşları [74], oksidasyon süresinin  $TiO_2$  katmanının morfolojisi ve apatit indüklenme kabiliyeti üzerindeki etkilerini incelemiştir. Başlangıç malzemesi için piyasada bulunan titanyum tozu seçilmiştir.  $H_2SO_4$  içeren elektrolitte sırasıyla 1, 2, 3 dakikalık kısa bir tedavi süresi için 90 V nispeten düşük voltajlarda MAO ile gözenekli titanyum filmi hazırlanmıştır. Süre 1 ila 3 dakika arasında arttığında film kalınlığı 120 nm'den 340 nm'ye çıkmaktadır. Apatit indüklenme kabiliyeti 2SBF'de değerlendirilmiştir. Apatitin ortalama çapları, onarım süresi 2, 3 dakika için sırasıyla 3.26  $\mu m$  ve 5.05  $\mu m$ 'dir. Artan onarım süresinin apatit büyümesine bağlı olduğunu göstermektedir. Oksit kaplama, boşluk olmaksızın doğrudan alt katmana bağlanmaktadır.

#### 4.5. Ön Anotlama

MAO kaplamanın iç katmanı, alt tabakaların korozyon hızını azaltmak için bir bariyer katmanı şeklinde davrandığı için özellikle ön anotlama prosesiyle iç katmanın kalınlığının veya yoğunluğunun artırılması sağlanmaktadır.

Cui ve arkadaşları [89], ön anotlama ve ardından MAO ile hazırlanan biyomedikal  $\beta$  titanyum alaşımı üzerindeki gözenekli biyoaktif titanyum kaplamayı araştırdıklarında ön anotlamanın, mikro ark oksidasyon kaplamasının faz bileşeni ve yüzey morfolojisi üzerinde daha az etkiye sahip olduğunu ancak mikro ark oksidasyon kaplamasının iç katman yoğunluğunu iyileştirdiğini bildirmişlerdir.



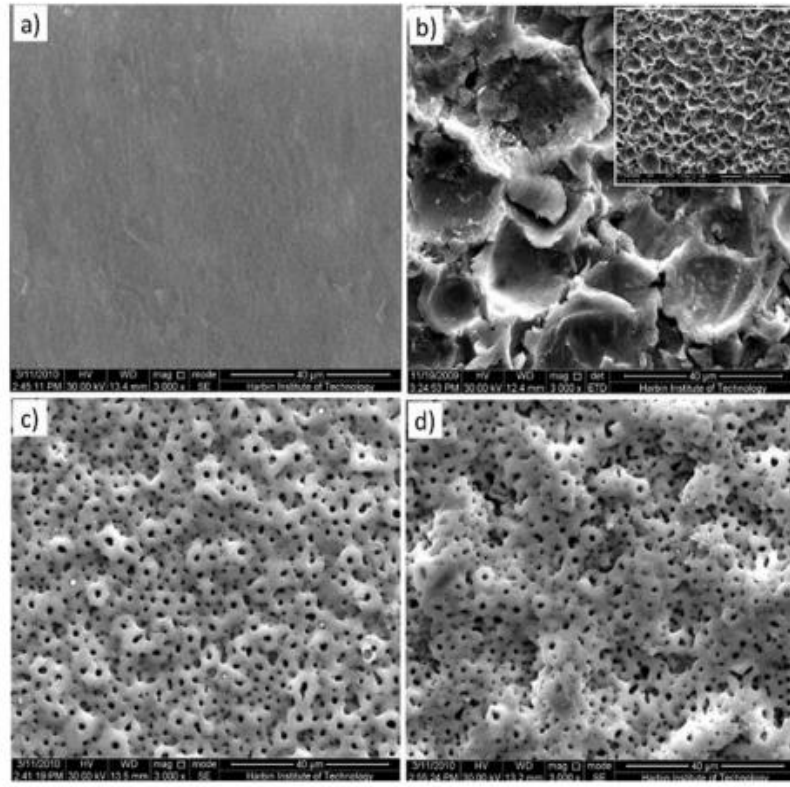
Zhu ve arkadaşları [90], yüzeyi kumlanmış saf titanyum altığa biyoseramik MAO kaplamışlardır. Hibrit uygulanmış kaplamaların özellikle SBF'de HA indüklenme kabiliyetinde, MAO yöntemiyle üretilenden daha iyi özellikler sergilediği gösterilmiştir.

Sitotoksikite ve proliferasyonu değerlendirmek için yaygın olarak kullanılan MTT (3-4,5-dimetil-tiyazolil-2,5-difeniltetrazolyum bromür) testidir. Sadece MAO' ya kıyasla hücre canlılığının önemli ölçüde arttığını göstermişlerdir. Açıklaması ise  $\text{CaTiO}_3$  fazının biyolojik aktiviteyi iyileştirebilmesidir. SBF'de aşağıdaki denkleme göre bir hidroliz reaksiyonu gerçekleşebilir:

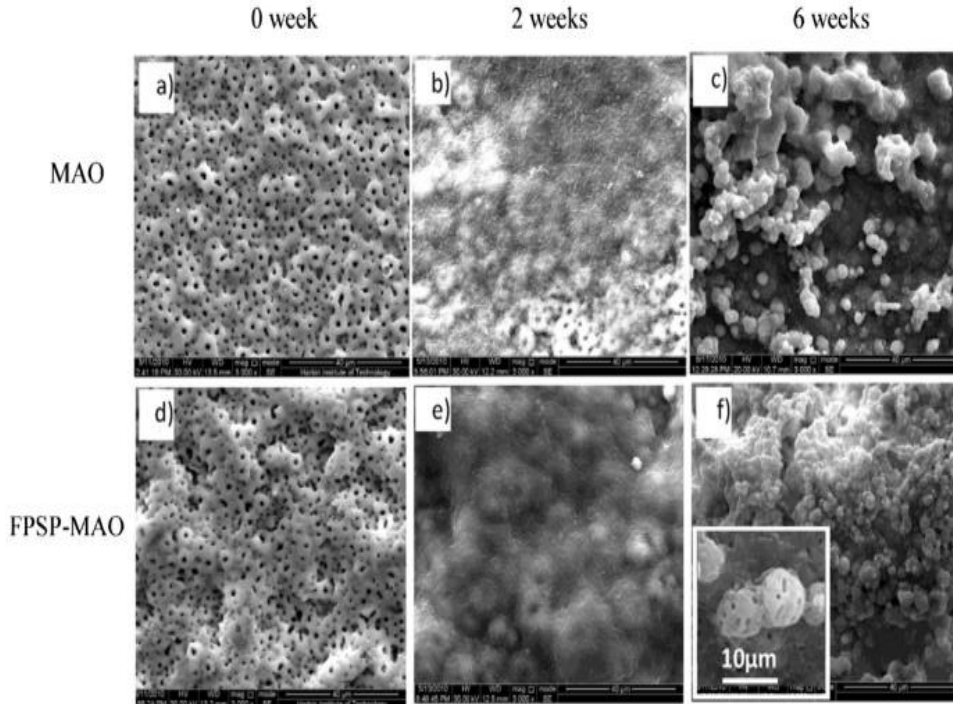


Reaksiyon, yüzeyde bir Ti-OH matrisi,  $\text{OH}^-$  ve  $\text{Ca}^{2+}$  üreterek HA çekirdeklenmesi için faydalı bir yüzey oluşturmaya yardımcı olmaktadır [91].

Wang ve arkadaşları [87], Ti6Al4V alaşımı yüzeyinde ince parçacıklı bilyalı dövme (FPSP) ve MAO'nun kombinasyonunu kullanarak biyoseramik kaplamayı modifiye etmek için bir strateji araştırmışlardır. FPSP, titanyum alaşımının ön işleme tabi tutulmuş işlemi olarak kullanılmış ardından MAO işlemi yapılmıştır. MAO ve FPSP-MAO kaplamalarının yüzey morfolojileri Şekil 4.8'de gösterilmektedir. MAO ve FPSP-MAO örneklerinin biyoaktivitesi, sırasıyla 0, 2, 6 hafta boyunca SBF'de biyomimetik apatit oluşturma yeteneği gözlemlenerek değerlendirilmiştir. SEM yüzey mikrografları Şekil 4.9'da gösterilmiştir. MAO kaplamasının 2 haftalık daldırmadan sonra düşük oranda değiştiği bildirilmiştir (Şekil 4.9(b)). SBF daldırma süresini 6 haftaya yükseltildiğinde FPSP-MAO kaplamanın tüm yüzeyi yoğun bir şekilde 5–10  $\mu\text{m}$  çapında polikristal küre benzeri çökeltiyle yeni kalın bir tabaka ile kapladığı gözlenmiştir (Şekil 4.9(f)). Buna karşılık, Şekil 4.9 (e)' de, nispeten ince bir küre benzeri çökelti tabakasının olduğu görülmektedir. İnce gözenek yapısıyla daha pürüzlü (çukurlu) bir yüzeye sahip FPSP-MAO kaplamanın, biyomimetik apatit birikimini indüklemek için faydalı olduğu bildirilmiştir.



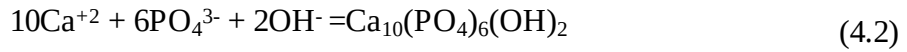
Şekil 4.8 : Ti6Al4V alaşımı üzerinde oluşturulan MAO ve FPSP-MAO kaplamaların yüzey morfolojileri: (a) parlatılmış altlık, (b) FPSP işlemlili altlık, (c) MAO kaplama ve (d) FPSP-MAO kaplama[87].



Şekil 4.9 : MAO kaplama ve FPSP-MAO kaplamanın SBF'de 2 ve 6 hafta bekletildikten sonraki SEM yüzey mikrografları [87].

#### 4.6. İyileştirme ve Geliştirme

Liu ve arkadaşları [92, 93], Ti6Al4V alaşımı 0.06 M kalsiyum gliserfosfat ( $\beta$ -GP) ve 0.25 M kalsiyum asetat (CA) kullanılarak kaplandığında HA'ya eşdeğer (1,67) bir Ca/P oranına sahip (1,68) filmin elde edildiğine işaret etmiştir. Hidrotermal işleminden sonra HA, MAO tarafından altlık yüzeyinde biriktirilir ve HA kalınlığı yaklaşık 4  $\mu$ m'dir. HA oluşumu aşağıdaki reaksiyona göredir.

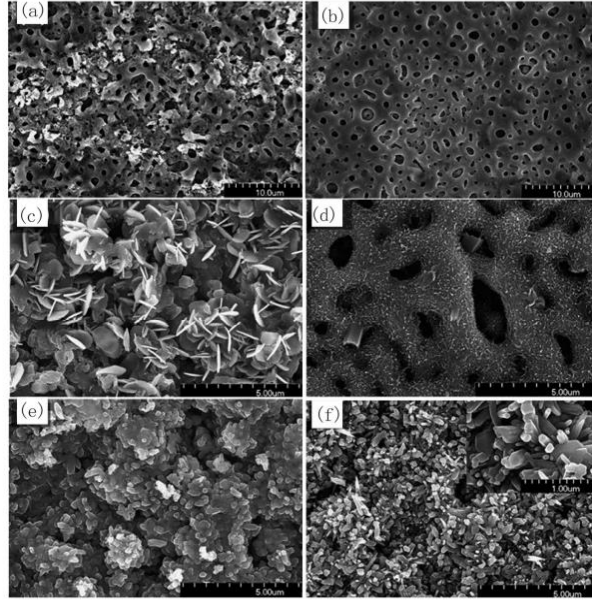


Yüzeydeki yukarıdaki reaksiyon,  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $(\text{PO}_4)^{3-}$  eksilmesi ile sonuçlanmaktadır.

Yüzeydeki iyonlar konsantrasyon difüzyonu ve gradyanı nedeniyle oluşmaktadır. Hidrotermal işlem,  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{PO}_4^{3-}$  iyonlarının iç katmandan yüzeye yayılmasını sağlamaktadır.

Park ve arkadaşları [79], MAO'nun elektrik koşullarının CP–Ti üzerindeki etkisini incelemiştir. Çalışmada, farklı voltaj ve frekanslarda AC tipi dikdörtgen elektrik darbeleri kullanılarak V175F200-MAO, V175F500-MAO üretimi gerçekleştirilmiştir. HA'nın oluşumu, MAO işleminden sonra bir hidrotermal işlemle ya HT ile muamele edilmiş gruplar oluşturmak için bir alkalın çözelti içinde ya da HTP ile muamele edilmiş gruplar üretmek için bir 0.002 M  $\beta$ -GP çözeltisi içinde indüklenmiştir. Yapılan inceleme sonucunda CA/P oranının, MAO ile muamele edilmiş gruplar için HA'nın stokiometrik Ca/P oranından (1.67) çok daha yüksek olduğu gösterilmiştir. XRD grafikleri, HTP işlemiyle oluşturulan kristalitlerin bir HA yapısına sahip olduğunu göstermiştir. MAO-, HT- ve HTP ile muamele edilmiş grupların alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM) görüntüleri Şekil 4.10'da verilmiştir. Isıl işleminden sonra, yüzeyde mikron boyutunda kristalitler ve nano boyutlu spiküller gözlenmiştir. V175F500-HTP grubunda şekil olarak tanımlanmamış ve birbirleriyle kümelenmiş kristalitler ve 0.1-0.5  $\mu$ m çapında ayrı çubuk benzeri kristalitler elde edilmiştir. (Şekil 4.10(e), (f)). XRD, HTP işlemiyle oluşturulan kristalitlerin bir HA yapısına sahip olduğunu göstermiştir. Qing ve arkadaşları [94], kristal boyutu benzer ise yoğun kristalize HA'nın biyoaktivitede düşük kristalize HA'dan üstün olduğunu bildirmektedir. Vücut ortamındaki HA çözünme hızı kristallik

artışı ile azalmaktadır. Bu nedenle, V175F500-HT grubu üzerinde biriken HA kristalitleri, vücut ortamında HT ile tedavi edilen gruplara göre daha yüksek biyoaktivite ve stabilite göstermiştir.

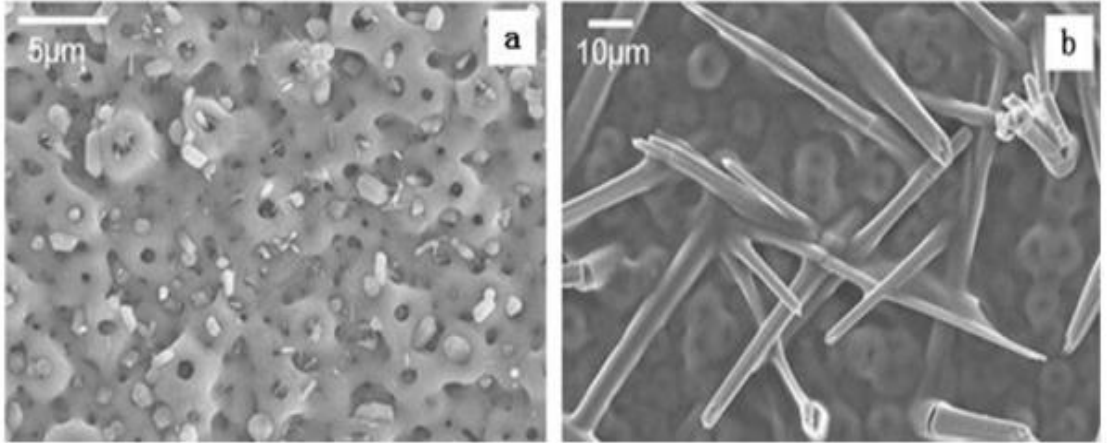
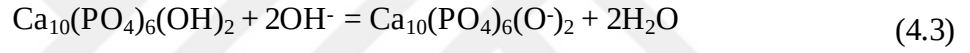


Şekil 4.10 : MAO ile tedavi edilen grupların FE-SEM görüntüleri; (a) V175F200-MAO, (b) V175F500-MAO, (c) V175F200-HT, (d) V175F500-HT, (e) V175F200-HTP ve (f) V175F500-HTP grupları [94].

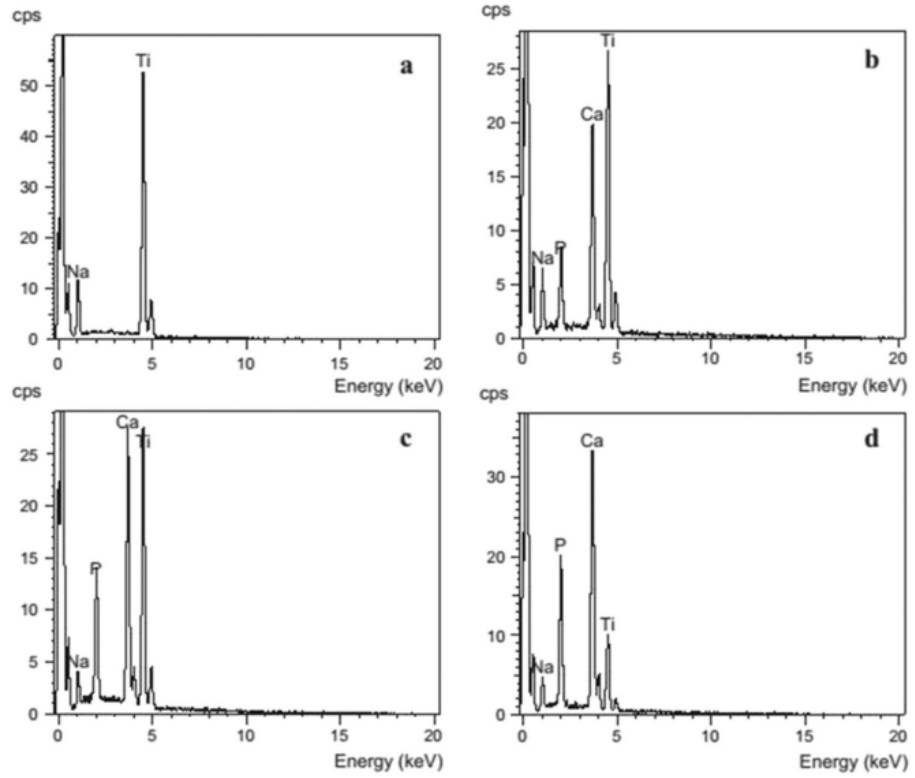
Park ve arkadaşları [79], titanyumu MAO ile modifiye etmiştir ve daha sonra numunelerin bazıları kitosan (MAO/chi) ile kaplanmış diğerleri ise hidrotermal işlem ve ardından kitosan kaplama (MAO/chi/HT) ile işlenmiştir. İnceleme sonucunda gözenekte tutulan HA kristalinin sergilendiği gösterilmiştir (Şekil 4.11). Gözenegin sızdırmazlığı titanyumu korozyondan koruyabilir, ayrıca HA ve kitosan biyouyumludur. Oluşan tabakanın iyi korozyon direncine sahip biyouyumlu bir yüzey olması beklenmektedir. Diğer bir çalışmada, MAO ve elektroforetik biriktirme (EPD) kombinasyonu ile titanyum üzerine iyi yapışan, HA içeren kaplama üretilmiştir. EPD işleminde iki adım vardır. İlk adım, bir elektrik alanın etkisi altında pozitif veya negatif bir yük gerektiren parçacıkların göçünü içermektedir. İkinci adım, metalik bir altlık üzerinde biriktirmeyi içermektedir. Biriktirme işleminin itici gücü, uygulanan elektrik alanıdır. NaOH elektrolitindeki çeşitli partikül konsantrasyonlarının morfoloji, biyoaktivite ve hücre tepkileri üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Süspansiyondaki HA partikül konsantrasyonları sırasıyla 0, 5, 10 ve 20 g·L<sup>-1</sup> dir. Şekil 4.12’de enerji dağılımlı spektrometriye (EDS) göre kaplamaların kimyasal bileşimlerini gösterilmiştir [95,96]. HA konsantrasyonunun artmasıyla Ca ve P

yoğunluğu önemli ölçüde artmıştır ve  $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  HA konsantrasyonunda oluşturulan numuneler en yüksek hücre proliferasyon ve farklılaşma kabiliyetini göstermiştir. Ayrıca, SBF'de çökelme sırasında iyi HA indüklemeye göstermiştir. MAO'dan sonra oluşan rutil (126) yapısının HA'nın (0004) yapısıyla eşleşebilmesidir, bu nedenle rutil HA kristal büyümesi için çekirdek olabilmektedir. HA yapısı  $\text{Ca}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ 'ten oluşur ve  $\text{OH}^-$  grupları birbirine yakın bileşiklerdir. Doğal apatit oluşum süreci esas olarak negatif gruba bağlıdır. Bu nedenle, kuluçka döneminde SBF'den gelen pozitif  $\text{Ca}^{2+}$  iyonları  $\text{OH}^-$  ve  $\text{PO}_4^{3-}$  tarafından çekilmektedir [96].

HA yüzeyinde bulunan iyonlar, apatit oluşturma hızını artırmaktadır. NaOH'den gelen  $\text{OH}^-$ , HA parçacıklarının negatif yükleri kolayca taşınmasını sağlayabilir, bu da Ti anodunda HA birikmesini teşvik etmektedir. Süspansiyondaki en dıştaki HA parçacıklarının aşağıdaki gibi ilerlediğine inanılmaktadır [96].



Şekil 4.11: (a) MAO/Chi, (b) MAO/Chi/HT'nin SEM görüntüsü [95].



Şekil 4.12 : (a) 0 g/L, (b) 5 g/L, (c) 10 g/L ve (d) 20 g HA konsantrasyonuna sahip NaOH elektrolit solüsyonunda elde edilen MAO ve EPD numunelerinin EDS spektrumları [97].

Bir çalışmada uygulanan voltajın MAO/EPD kaplamalarının korozyon direnci ve hücresel tepkileri üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Sonucunda artan voltaj nedeniyle kaplamalara giren HA partikül miktarının arttığını göstermişlerdir [98].

Kim ve diğerleri [99], titanyumu aynı şekilde modifiye etmiştir ve MAO EPD tedavisiyle desteklemişlerdir. MC3T3-E1 hücrelerini kullanan bir in vitro test, HA partiküllerinin kaplama tabakasına dahil edilmesinin, saf Ti substratı ve HA partikülleri olmadan muamele edilen Ti substratı ile karşılaştırıldığında Ti implantın osteoblastik aktivitesini önemli ölçüde geliştirdiğini göstermiştir .

## 4.7. Geliştirme

### 4.7.1. Gözenekli yapıdan yararlanmak

MAO tabakasında gözeneklerin oluşması kaçınılmazdır, bu da gözeneklerin varlığının biyomedikal uygulamalar için bir fırsat mı yoksa bir sınırlama mı olduğu sorusunu gündeme getirmiştir. Teorik olarak böyle bir gözenekli morfoloji, implant ve kemik

dokusunun bağlanmasını güçlendirebilmektedir ve kemik dokusunun büyümesine yardımcı olmaktadır. Ek olarak nispeten geniş bir yüzey, hücre büyümesi ve kemik morfogenetik proteini için çok sayıda bağlantı noktası sağlayabilmektedir [100].

Ayrıca gözenekler, korozyon iyonu ( $Cl^-$ ) istilasını hızlandıran kanallardır. Bazı biyolojik olarak parçalanabilen malzemelerin sınırlaması da bundan kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, biyomedikal uygulamalar için magnezyum çalışması yapan araştırmacılar, kendiliğinden kapanan gözeneklere sahip bir mikro ark oksidasyon kaplaması hazırlama eğilimindedir. Song ve arkadaşları [101], mikro ark reaksiyonu sırasında çeşitli bileşenlerin farklı erime noktalarında biriktiğini düşünmektedir [101]. Sıcaklıkta hızlı bir düşüş ile bileşikler birikmekte ve yeni bir film oluşturmaktadır. Kırılcım tahliye kanallarından dışarı akışla birlikte kanallardaki iç basınç anlık olarak azalarak kendiliğinden kapanan gözenek sürecini tamamlayacaktır. İlave olarak seramik oksit parçacıklarının dahil edilmesi ( $ZrO_2$ ,  $CeO_2$  ve  $TiO_2$  gibi) gözenekleri kapatmanın başka bir yolu olmuştur [100,102].

#### **4.8. Proses Parametrelerinin Optimizasyonu**

Mikro ark oksidasyon parametrelerinin mükemmel özelliklere sahip kaplamaların üretilmesinde çok önemli olduğuna şüphe yoktur. Proses parametreleri arasında elektrolit bileşenleri, voltaj, akım yoğunluğu, frekans, reaksiyon süresi ve görev döngüsü bulunmaktadır. Parametre kontrolü ile homojen, stabil, yapışkan ve biyoaktif bir yüzey elde edilmesi amaçlanmaktadır.

Uygun stabilizatör, dağıtıcı, yüzey aktif madde veya kompleks oluşturucu maddenin seçilmesi önemli bir araştırma yönü olmuştur. Yaygın stabilizatörler  $C_3H_8O_3$ , EDTA ve sitrik asittir. Diğer kompleks yapıcı ajan olan tri-sodyum sitrata son zamanlarda daha fazla dikkat edilmektedir [103].

Diğer yöntemlerle desteklenen mikro ark oksidasyonu diğer yüzey modifikasyon teknikleri ile karşılaştırıldığında Ti yüzeyi üzerine gözenekli bir biyoseramik tabaka yerleştirmek için en uygulanabilir yöntemlerden birisi olduğu bildirilmektedir. Titanyum

oksit tabakasındaki Ca-P iyonları, ısıtım işlem veya elektroforetik biriktirme yoluyla HA'ya göre daha fazla kristalleşebilmektedir.

Mikro ark oksidasyonla kaplanmış titanyum ve alaşımlarının biyolojik özelliklerini iyileştiren hibrit teknikler, ön işlem veya son işlem olarak tanımlanmaktadır. Termal işlem ve kumlama, ince parçacıklı bilyeli dövme veya elektroforetik biriktirme ile birleştirilmiş MAO, tek MAO ile karşılaştırıldığında mükemmel avantaj sergilemektedir.

İyi kristal, biyoaktiviteye ve hücre tepkilerine fayda sağlamaktadır. Biyoaktif malzemelerin MAO kaplama tabakasına yerinde bir şekilde dahil edilmesine izin verebilecek yeni yöntemler geliştirmek halen zordur. Doğrudan MAO tarafından veya diğer yöntemlerle desteklenen titanyum üzerinde yüksek kristallikte HA oluşumu yakın gelecekte bir trend gibi görünmektedir. Ayrıca,  $\text{CaTiO}_3$  ve  $\alpha$ -TCP, HA ile iyi uyum sağlayabilen diğer fazlardır [98,104,105].



## BÖLÜM 5. ELEKTROKİMYASAL KOROZYON

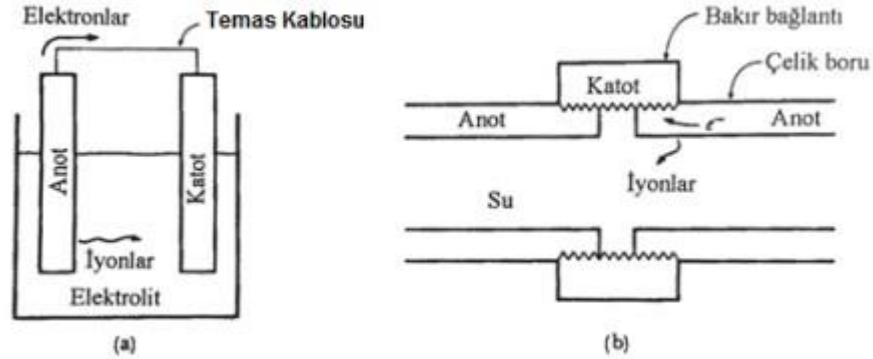
Gündelik hayatımızda kullanmakta olduğumuz metal malzemeler genel olarak atmosferde kararsız bir halde bulunmaktadır. Cevherden indirgenme ile üretilen metaller, üretimden sonra tekrar eski cevher formuna dönmeye ya da metalik bileşikler oluşturmalarıyla kararlı bir yapı olmaya çalışmaktadır [105].

Korozyon; en basite indirgenmiş tanımı ile metalik malzemelerin termodinamik olarak kararlı hale dönüşmesidir. Korozyon, metal malzemeler için sülfür içerikli ya da oksit içerikli bileşiklerin oluşmasıdır [106]. Bu olay, genellikle termodinamiğin kanunlarına uygun şekilde ve elektrokimyasal olarak gerçekleşen reaksiyonlar ile korozyona maruz bırakılan metallerin yüzeylerinde meydana gelmektedir [106,107].

Metal malzemelerin malzemelerin koroziif ortamlarda ortamlarda uzun bir süre tutulması halinde, metal malzemenin yapısında gerçekleşebilecek değişikliklerin tahmininde bulunmak ve yüksek korozyon direncine sahip alaşımlar geliştirilmesi için korozyon olgusunun iyi şekilde anlaşılması gerekmektedir. Korozyon olayı metallerin yüzey ve iç yapısına zarar verdiği için metallerin korozyona karşı koruyucu bir mekanizma geliştirmesi gerekmektedir. Ancak analizi iyi yapılmış ve kontrol mekanizması bilinen bazı işlemlerle (elektrokimyasal yöntemlerle) yeni malzemeler üretilebilmektedir. Yarı iletken sınıftaki malzemeler üzerinde elektrokimyasal itici güç yardımıyla meydana getirilen yüzeyler buna örnek olarak verilebilir [108].

Sıvı ortamda meydana gelen korozyonlarda, metal malzemenin davranışı elektrot olarak adlandırılır ve elektrolit ile sürekli temas durumundadır [108]. Bu proseste temas halinde olan metal malzemeler elektrolit içindeyken elektrokimyasal bir hücre

oluşturmaktadırlar. Hücre içerisinde devrenin tamamlanmış olmasıyla birlikte elektrokimyasal korozyon ya da elektrokaplama oluşur [109].



Şekil 5.1 : Elektrokimyasal bir hücre ve elemanları a) Oluşabilecek bir elektrokaplama hücresi b) Çelik ve bakır boru arasında oluşan korozyon hücresi [109].

Elektrokimyasal bir hücrenin ana elemanları ve özellikleri aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

**Anot:** Korozyona uğrayan ve devreye elektronu veren elemandır.

**Katot:** Elektron iyonlarını indirgeyerek katotta ürün oluşumunu sağlayan ve devredeki elektronları alan elemandır.

**Fiziksel temas elemanı:** Devrenin tamamlanabilmesi için anot ve katot hücrelerle temasta olmalıdır. Bahsedilen teması sağlayan elemanla beraber elektronların anottan katoda yönünde hareket sağlamaktadır.

**Elektrolit:** İletken yapıda olan ve devreyi tamamlayacak çözeltilidir. Katotla da anotla da teması vardır. Metal iyonlarının anottan katoda doğru koparak hareket etmesini sağlayacaktır. Burada metal anot oksidayona uğrayacaktır ve yükseltgenecektir. Metal halden iyon haline geçen metal iyonu elektrolite geçer ve elektronlar fiziksel temas elemanına yönlenecektir. Bu anda anotta meydana gelen genel tepkime şu şekildedir [109]:

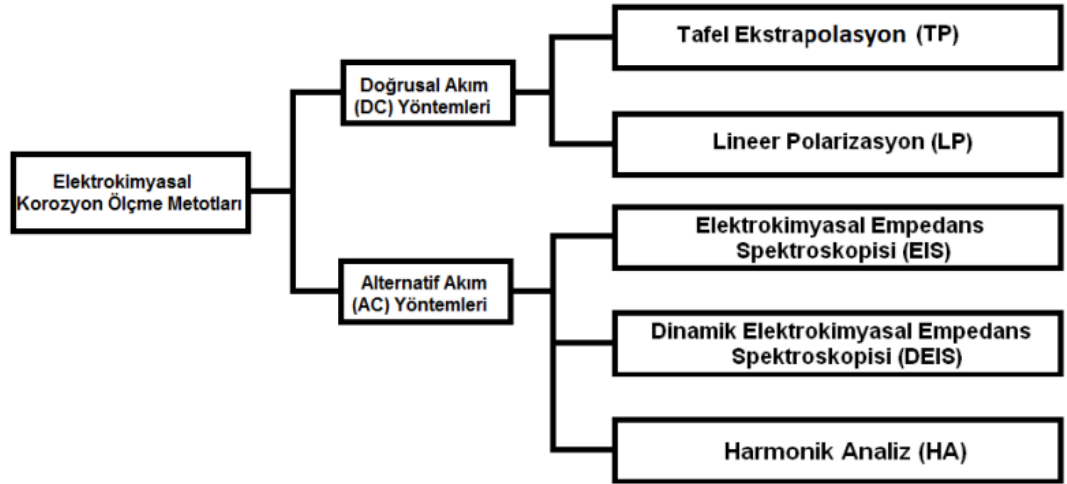


Metal atomları iyon şeklinde anottan uzaklaştıklarından dolayı anot korozyona uğrayacaktır. Elektrokaplama prosesinde katotta indirgenme tepkimesi gerçekleşir ve katot yüzey bu sayede kaplanmaktadır. Bu durumda oluşacak reaksiyonun genel eşitliği aşağıdaki gibidir [109]:



Elektrokimyasal korozyon sırasında genelde indirgenme tepkimesi katotta yan ürün meydana getirerek gerçekleşmektedir. Bu ürünler katı, sıvı veya gaz olabilirler.

Korozyonun oluşma hızı sayısal bilgilerle ifade edilebilmektedir. Metal ve metal alaşımlarının korozyon dayanımlarını karşılaştırmada bu metod kullanılmaktadır. Korozyon hızının ölçülmesi farklı yöntemlerle sağlanabilmektedir. Sulu ortamda incelenen korozyon, elektrokimyasal korozyondur. Bu yöntemler aşağıdaki tabloda yer almaktadır [110].

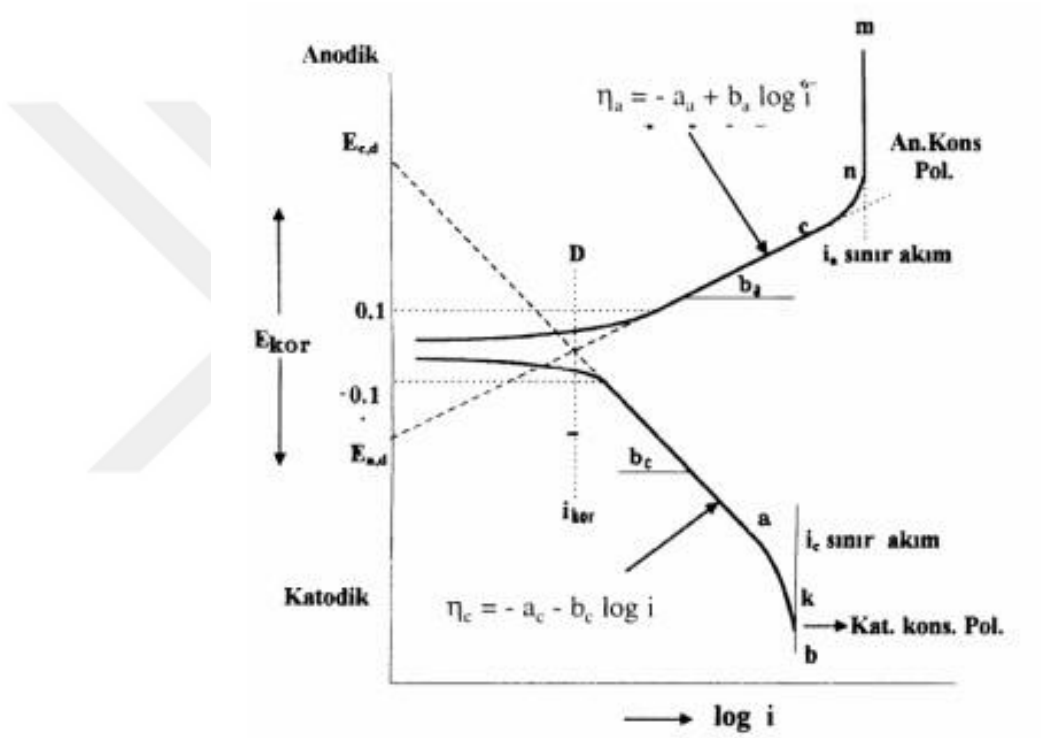


Şekil 5.2 : Elektrokimyasal korozyon analiz metodları [111].

Tafel tekniğiyle çizilmiş “potansiyel-yarı logaritmik akım yoğunluğu” grafiğinde eğriler yardımı ile korozyon potansiyeli ve korozyonun akım değerleri belirlenmektedir. Şekil 5.3’de verilen değerlerin grafik üzerinde nasıl elde edildiği gösterilmiştir [110].

Tafel tekniğinin avantajları [110]:

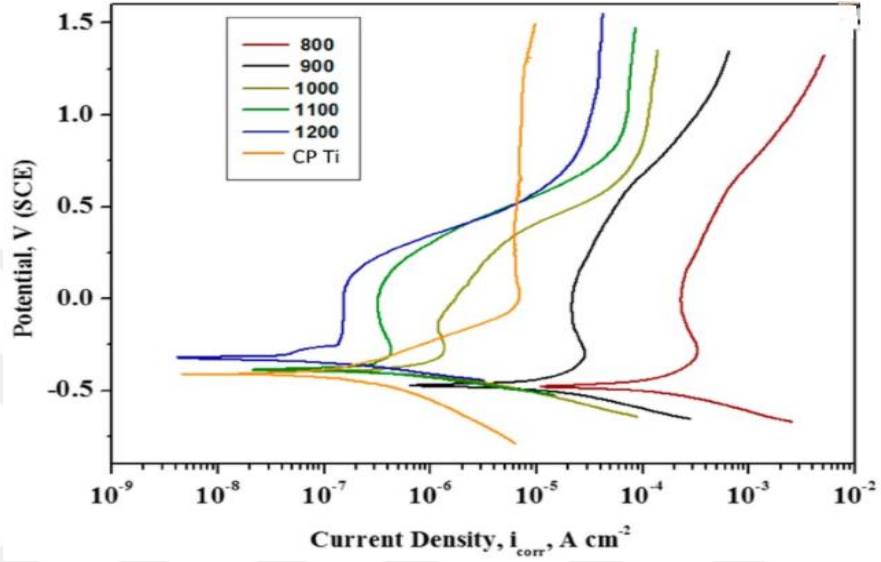
- Çok düşük korozyon hızının tespitinde bile kullanılmaktadır.
- Korozyonun akımı ve hızı kısa sürede bulunabilmektedir.
- İdeal şartlarda bu teknikte tespit edilen verilerin doğruluğu alışlagelmiş ağırlık kaybı teknikleriyle elde edilebilen verilere eşit verilerdir.



Şekil 5.3 : Tafel ekstrapolasyon tekniğiyle korozyon akımı ( $I_{kor}$  ,  $I_{corr}$ ) bulunması [110].

Mohamed A. Hüseyin ve arkadaşları [112], tarafından yapılan bir çalışmada nano taneli Ti-20Nb-13Zr için biyoaktivite ve korozyon koruması, simüle edilmiş bir vücut sıvısında (SBF) incelenmiştir. Elektrokimyasal çalışmada, bir SBF'de doğrusal potansidynamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi kullanılarak geliştirilen alaşım 3, 7 ve 14 gün boyunca SBF'ye batırılarak biyoaktivite incelenmiştir. Tüm analizler, Ti-20Nb-13Zr alaşımlı altlık ile 1,0 cm<sup>2</sup> maruz kalma alanına sahip geleneksel üç elektrotlu bir korozyon hücresinde gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal ölçümler, sabit bir açık devre potansiyeli (OCP) değerine ulaşmak için SBF ortamına yaklaşık 30 dakikalık altlık daldırma sonrasında başlatılmıştır. Potansidynamik polarizasyon analizi için OCP'nin

altında 250 mV ile 1500 mV arasında bir tarama aralığı seçilmiştir ve tarama hızı 0.197 mV/s dir. Korozyon oranı Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile ölçülmüştür. Deneysel çalışmalar sonucunda elektrokimyasal korozyon çalışmalarından, Ti-20Nb-13Zr alaşımlı altlıkların 1200°C'de sinterleme sıcaklıkları için daha yüksek korozyon koruması sergilediği sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.4 : Farklı sıcaklıklarda SPF'ye maruz kalan TNZ alaşımları için potansiyodinamik polarizasyon eğrileri[112].

Tablo 5.1: CP Ti ve alaşımlar için farklı sıcaklıklarda tafel parametreleri [112].

| Sintered Temperature (°C) | $E_{corr}$ (mV) | $i_{corr}$ ( $\mu A cm^2$ ) | $\beta_a$ (mV/dec) | $\beta_b$ (mV/dec) | Corr. Rate (mpy) $\times 10^{-3}$ |
|---------------------------|-----------------|-----------------------------|--------------------|--------------------|-----------------------------------|
| CP Ti                     | -418            | 50.90                       | 84                 | 69                 | 44.90                             |
| 800                       | -478            | 149.285                     | 94                 | 79                 | 63.840                            |
| 900                       | -474            | 18.232                      | 65                 | 77                 | 8.336                             |
| 1000                      | -397            | 1.240                       | 94                 | 74                 | 0.565                             |
| 1100                      | -388            | 0.438                       | 85                 | 69                 | 0.200                             |
| 1200                      | -328            | 0.060                       | 72                 | 83                 | 0.0275                            |

### 5.1. Titanyum Anodizasyon

Anodizasyon, metal yüzey üzerinde koruyucu veya dekoratif amaçlı oksit film oluşturulmasını sağlayan elektrokimyasal bir yöntemdir. Bu yöntemle, atmosfere maruz kaldığında titanyum yüzeyinde kendiliğinden oluşan oksit tabakasının kalınlığı ve de yoğunluğu artırılabilir [113].

İngiliz deniz uçağı parçalarını tuzlu su korozyonundan korumak için ilk kez 1923'te kullanıldığı havacılık endüstrisinde uzun bir geçmişe sahiptir . Havacılık ve uzay şirketleri, metalleri yaşlanma, aşınma ve korozyon etkilerinden korumak için günümüzde anotlama işlemlerini kullanmaya devam ediyor.

Anodizasyon işlemine tabii tutulmuş titanyum parçalar toksik olmadığından ve ortopedik implantlar gibi biyomedikal uygulamalar için uygun olduğundan, tıbbi cihaz endüstrisi de titanyum eloksali işlemini yaygın olarak kullanılmaktadır.

Yaygın olarak kullanılan iki titanyum eloksali türü vardır. Bunlar Tip 2 ve Tip 3'dür. Tip 1 çok daha az yaygındır ve özel yüksek sıcaklık tedavilerinde kullanılmaktadır [114].

#### 5.1.1. Tip-2 gri anodizasyon prosesi

Tip 2 esas olarak aşınma amaçlı kullanılmaktadır. Metal yüzeyi aşınmanın etkilerine karşı korumaktadır. İşlenmemiş titanyum parçalar birbirine sürtündüklerinde titanyum tozu üretmektedirler ve bu ortopedik implantlarda arzu edilmeyen bir sonuçtur. Tip 2 anotlama, aşınmaya dayanıklı bir yüzey sağlamaktadır ve kayan titanyum yüzeyler arasında sıkışma veya sürtünmeyi önlemeye yardımcı olmaktadır. Eklem hareketliliğini artırarak ortopedik implantlı hastalara da yardımcı olmaktadır. Havacılık uygulamaları için Tip 2 anotlanmış parçalar, uçak sıvılarıyla uyumludur ve -70 °F ila 260 °F aralığındaki aşırı sıcaklıklara dayanabilir. Tip 2 anodize titanyum, tuzlu suya ve neme maruz kalmaktan kaynaklanan korozyona karşı dayanıklıdır [114].

#### 5.1.2. Tip-3 renkli anodizasyon prosesi

Tip 3 titanyum anodizasyon endüstride ikinci tip olarak yaygın kullanım alanına sahip renkli anodizasyon işlemidir. Tip 3 renkli anodizasyon, parçaların hızlı görsel olarak tanımlanması için tıp dünyasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Örneğin, prosedürün

ortasındaki bir ortopedi cerrahı, vidanın 12 mm uzunluğunu belirtmek zorunda kalmadan basitçe mavi bir kemik vidası isteyebilmektedir. Doktorlara ve doktorlara yardımcı olacak başka bir renk kodlaması örneği, ortopedi cerrahının travma kırıklarını tedavi etmek için kullandığı kemik sabitleme plakalarıdır. Bu kemik sabitleme plakaları, sol ve sağ plakalar arasındaki anatomik farkı göstermek için farklı renklerde matkap kılavuzlarına sahiptirler [114].

Havacılık endüstrisinde daha az yaygındır, ancak bazen karmaşık montajlarda hızlı görsel tanımlama için kullanılmaktadır. Tıbbi cihaz ve havacılık endüstrileri dışında mücevher imalatında da kullanılmaktadır [114].

Anodizasyon prosesiyle üretilen ve renklendirilen parçaların renk kartelası Şekil 5.5’de gösterilmiştir. Özellikle kırmızı renk elde etmenin fizik kurallarınca optik girişim olgusundan kaynaklı imkansızdır. Kırmızı rene yakın mevcut da bulunan renklerle macenta veya mor renkleridir [114].



Şekil 5.5 : Titanyum renk kartelası [114].

## BÖLÜM 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, biyomedikal alanda sıkça kullanılan ticari saflıktaki titanyum CP-Ti (Grade 2) ve Ti6Al4V ELI (Grade 23) alaşımlarına Mikro Ark Oksidasyon (MAO) işlemi uygulanarak oksit kaplamalar elde edilmiştir. Elde edilen oksit kaplamalar karakterize edilerek iki farklı korozyon ortamında (ağ. %3,5 NaCl ve Ringer) elektrokimyasal davranışı ve yüzey özellikleri incelenmiş ve her iki malzeme açısından kıyaslama yapılarak değerlendirilmiştir.

Bu tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar aşağıdaki aşamaları içermektedir.

- Numune hazırlama işlemleri
- 3 farklı potansiyelde Anodizasyon
- Mikro Ark Oksidasyon
- Kaplanmış ve Kaplanmamış numunelerin 2 farklı ortamda elektrokimyasal korozyon testlerinin yapılması.
- Kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin korozyon öncesi ve sonrası SEM-EDS ile karakterizasyonu ve XRD analizi

### 6.1. Numune Hazırlama İşlemi

Bu çalışma kapsamında altlık malzeme olarak kullanılan CP-Ti Grade 2 ve Ti6Al4V ELI Grade 23 numuneler 30 mm çapı ve 5 mm kalınlığında kesildikten sonra 240-1200 grid SiC zımpara ile zımparalanarak işleme hazır hale getirilmiştir. Hazırlanan numuneler mikro ark oksidasyon işlemine girmeden önce saf su ile temizlenmiştir.

Deneysel çalışmada kullanılan CP-Ti ve Ti6Al4V ELI malzemelerinin kimyasal kompozisyonları Tablo 6.1’de verilmiştir.



Tablo 6.1 : Ti6Al4V Grade 23 ve CP Ti Grade 2 malzemelerinin Kimyasal Kompozisyonu.

| Kimyasal Kompozisyon (% Ağırlık) |            |            |            |      |             |            |            |             |
|----------------------------------|------------|------------|------------|------|-------------|------------|------------|-------------|
| Grade                            | C          | V          | N          | Ti   | Al          | Fe         | O          | H           |
| <b>Ti6Al4V ELI Grade 23</b>      | Maks. 0.08 | 3.5-4.5    | Maks. 0.03 | Bal. | 5.5-6.5     | Maks. 0.25 | Maks. 0.13 | Maks. 0.012 |
|                                  | C          | O          | N          | Ti   | H           | Fe         |            |             |
| <b>CP-Ti Grade 2</b>             | 0.08       | Maks. 0,25 | Maks. 0.03 | Bal. | Maks. 0.015 | 0.25       |            |             |

## 6.2. Mikro Ark Oksidasyon İşlemi

Mikro ark oksidasyon işlemlerinde, 35 kW kapasiteli ve alternatif akım (AC) güç kaynağına sahip bir mikro ark oksidasyon ünitesi (CHEL TA serisi) kullanılmıştır (Şekil 6.1). Mikro ark oksidasyon cihazında, pozitif ve negatif voltaj ve akım parametreleri ile uygulanma süreleri oksit kaplamaların elde edilmesinde önemli etkiye sahip olduğu için öncelikle işlem parametreleri belirlenmiştir (Tablo 6.2).

MAO işlemi fosfat içerikli asidik çözeltide yapılmıştır. İşlem sonrasında numuneler saf su ile yıkanarak oda sıcaklığında kurtulmuştur.



Şekil 6.1 : Deneylerde kullanılan mikro ark oksidasyon cihazı.

Tablo 6.2 : MAO işlemparametreleri

| <b>MAO Yöntem Parametre ve Seviyeleri</b> |                 |                   |                        |
|-------------------------------------------|-----------------|-------------------|------------------------|
| Uygulanan voltaj<br>(V)                   | Frekans<br>(Hz) | Duty cycle<br>(%) | Kaplama süresi<br>(dk) |
| 350                                       | 25              | 5                 | 30                     |

### 6.3. Elektrokimyasal Korozyon Analizi

Bu çalışmada altlık malzemesi olarak seçilen CP-Ti Grade 2 ve Ti6Al4V ELI Grade 23 numune yüzeylerinde Mikro ark oksidasyon işlemi ile elde edilen oksit kaplamaların korozyon deneyleri, ağ. %3,5 NaCl ve Ringer çözelti olmak üzere iki farklı ortam içerisinde yapılmıştır. Ringer çözeltisi (pH 7.2), insan vücudu sıvı koşullarını simüle etmek için 9 NaCl, 0.24 CaCl<sub>2</sub>, 0.43 KCl ve 0.2 NaHCO<sub>3</sub> (g/L) kimyasal bileşime sahiptir. Biyomalzemeler insan vücuduna implante edilmeden önce cerrahi işlem esnasında implant parçaların birbirine uygunluğu açısından kolaylık sağlamak amacıyla Anodizasyon işlemi ile renklendirilmektedir. Bu nedenle korozyon incelemeleri için CP-Ti ve Ti6Al4V altlık malzemeleri koyu mavi, mor ve gri renk elde edilecek şartlara uygun olarak farklı potansiyellerde anodize edilmiş numuneler de MAO kaplamalarla aynı şartlarda korozyon deneyleri yapılmıştır. Korozyon deneyi uygulanan malzemeler aşağıda verilmiştir;

- ✓ Kaplanmamış CP-Ti Grade 2 ve Ti6Al4V ELI Grade 23
- ✓ MAO ile oksit kaplanmış CP-Ti Grade 2 ve Ti6Al4V ELI Grade 23
- ✓ Yüzeyine 3 farklı potansiyel uygulanarak renklendirme yapılmış CP-Ti Grade 2 ve Ti6Al4V ELI Grade 23

Elektrokimyasal korozyon deneyleri oda sıcaklığında Şekil 6.2’de verilen Gamry marka bilgisayar kontrollü potansiyostat/galvanost test cihazında, potansiyodinamik polarizasyon tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 30 mm çapında, 5 mm ölçü boyu uzunluğunda hazırlanmış CP-Ti Grade 2 ve Ti6Al4V ELI Grade 23 numunelerin yalnızca 0,785 cm<sup>2</sup>’lik alan korozyona uğratılmış ve numunede geriye kalan alanlar ise muhafaza edilmiştir. Cam korozyon hücresinde üç elektrot tekniği kullanılarak yapılan deneylerde referans elektrot olarak doymuş Ag/AgCl, karşı elektrot olarak ise grafit kullanılmıştır.



Şekil 6.2 : Gamry elektrokimyasal korozyon düzeneği/3 elektrot tekniği

Elektrokimyasal korozyon deneyleri öncesi sistemin kararlı hale gelmesini sağlamak amacıyla -1V ve +1V aralığında 0,5mV/sn tarama hızında 1800 saniye bekleme süresi sonunda numunelerin referans elektroda karşı açık devre potansiyeli (OCP) değerleri belirlenmiştir. Akım (i)- potansiyel (E) eğrilerinden (Tafel) potansiyodinamik polarizasyon parametreleri olan korozyon akımı ve korozyon potansiyeli ( $E_{kor}$ ) değerleri elde edilmiştir.

#### 6.4. Karakterizasyon Çalışmaları

##### 6.4.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılım spektrometresi (EDS) incelemeleri

Mikro ark oksidasyon işlemiyle elde edilen oksit kaplama tabakalarının yüzey ve kesit incelemesi JEOL JSM-6060LV marka (Şekil 6.3) Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Difraksiyon Spektrometresi (EDS) kullanılarak yapılmıştır. İki farklı korozyon ortamında elektrokimyasal davranışı incelenen oksit kaplanmış ve kaplanmamış CP-Ti Grade 2 ve Ti6Al4V ELI Grade 23 numunelerin korozyon sonrası yüzey morfolojik yapıları ile birlikte 3 farklı potansiyel kullanılarak elde edilen anodizasyona tabi tutulmuş numunelerin yüzey yapılarını incelemek için SEM-EDS analizleri yapılmıştır.



Şekil 6.3 : Taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS).

#### 6.4.2. X-ışınları difraksiyon (XRD) analizi

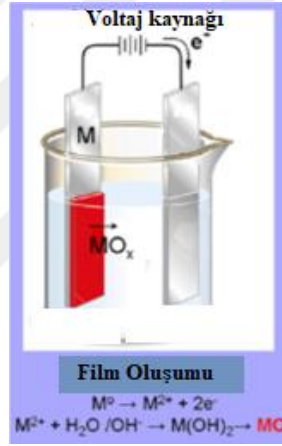
Oksit kaplama işlemi sonrasında kaplanmış ve kaplanmamış CP-Ti Grade 2 ve Ti6Al4V ELI Grade 23 numunelerinin faz yapılarını tespit edilebilmek için RIGAKU D/MAX/2200/PC marka X-ışınları difraktometre (XRD) cihazı kullanılmıştır (Şekil 6.4). XRD ölçümleri, radyasyon kaynağı  $\text{CuK}\alpha$  kullanılarak  $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$  dalga boyunda,  $10-90^\circ$  tarama açısında ( $2\theta$ ) ve  $0,02^\circ$ 'lik adımlarla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.4 : Rigaku XRD Cihazı.

## 6.5. Anodizasyon İşlemi

Anodizasyon, iki elektrotlu (anot ve katot) elektrokimyasal hücrede (doğru akımlı) asidik elektrolit içinde potansiyel uygulanmasıyla metal yüzeyinde oksit tabaka oluşumu ile gerçekleşmektedir. Oksitlenecek metalik parça hücrenin anot kısmına indirgenmenin gerçekleşeceği katot kısmına ise platin yerleştirilmektedir (Şekil 6.5). İki elektrot arasında voltaj uygulandığında anot kısmındaki metalden elektronlar elektrolite geçerek hidrojen iyonlarıyla reaksiyona girerler ve katotda hidrojen gazı açığa çıkar. Elektrolitteki iyonların anottaki metalle reaksiyonu sonucu metal oksit oluşmaktadır. Anodizasyon işlemi sabit voltaj (potansiyostatik) veya sabit akım (galvanostatik) şartlarında oluşmaktadır.



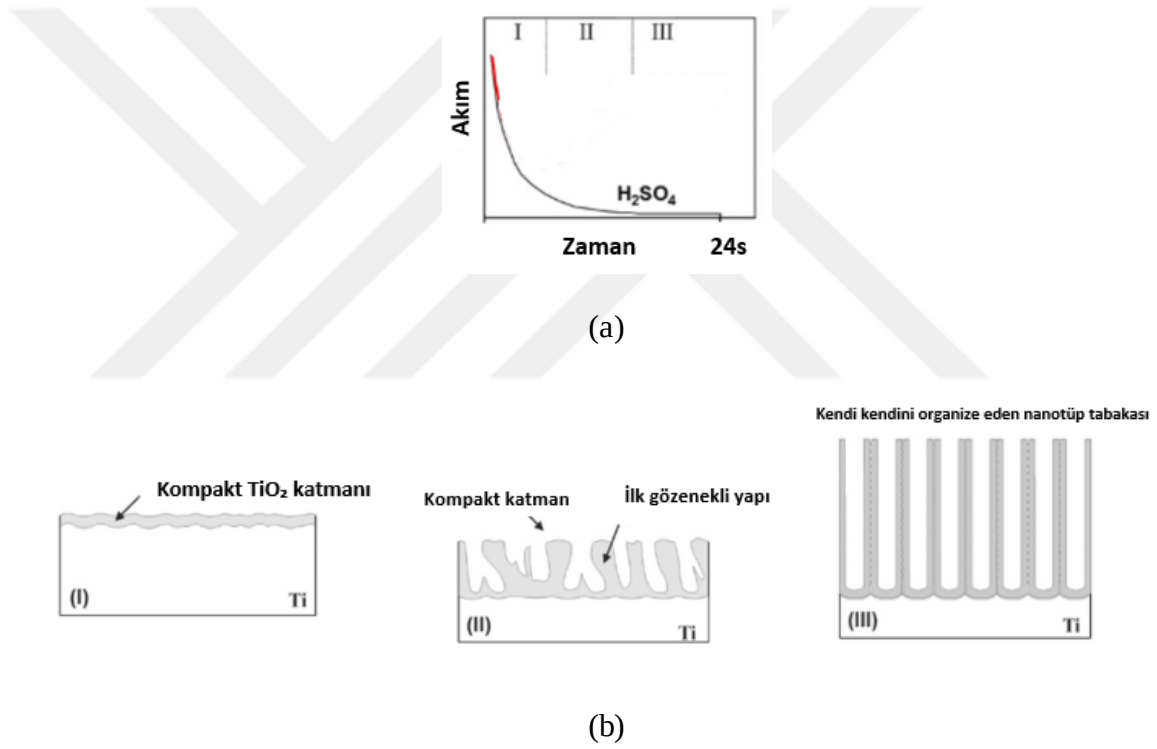
Şekil 6.5 : Anodizasyon sisteminin şematik gösterimi.

Anodik oksidasyon ile Ti yüzeyinde oksit tabakası oluşumu aşağıdaki reaksiyonlara göre gerçekleşmektedir;



Oksit tabakası titanyum ve oksijen iyonları oksitlenme ve redüklenme reaksiyonları sonucu oluşmaktadır. Uygulanan elektrisel alan sayesinde metaldeki Ti iyonları oluşan oksit tabakaya doğru difüze olarak elektrolit içindeki O iyonları ile reaksiyona girmektedir. Oksit tabakası içinde hem katyonlar hem de anyonlar hareketli olduğu için oksitin büyümesi tabakanın hem iç arayüzeyinde hem dış yüzeyinde hem de tabakanın içinde gerçekleşmektedir. Oksit tabakasının büyümesi elektrolitin cinsi, uygulanan akım

yoğunluğu, voltaj ve sıcaklık gibi değişkenlere bağlıdır. Şekil 6.6'da uygulanan akım ve zaman a bağlı olarak tabaka oluşum aşamaları verilmiştir. İlk aşamada (I) akım bozulmasına yol açan bir oksit tabakası oluşur. Bir sonraki aşamada (II) yüzeyde bölgesel büyümlerle gözenekler rastgele büyümeye başlamaktadır. Gözenek büyümesiyle bitlikte aktif alan artar ve akım artışı gerçekleşmektedir. Bir süre sonra gözenekler ağaç benzeri büyüyerek mevcut akım için rekabet etmeye başlamaktadır. Bu son aşama (III), uygun elektrolit içinde optimize edilmiş koşullar altında gözenekler mevcut akımı eşit olarak paylaştığı bir durum oluşur ve kararlı durum koşulları altında kendi kendine düzenleme gerçekleşmektedir [115].



Şekil 6.6 : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit içinde Titanyumun anodizasyonuna ait akım-zaman grafiği b) Anodizasyon koşullarına (Akım-Zaman) bağlı olarak TiO<sub>2</sub> morfolojisinin oluşumu [115].

Anodik filmlerin hazırlanmasında uygulanan işlem parametleri aşağıda belirtilmiştir.

- Renklendirilmiş titanyum malzemeleri için Tip 3 (Renkli) anodizasyon,
- Gri renklendirilmiş titanyum malzemeleri için Tip 2 (Gri) anodizasyon,

1.Adım: Anodizasyon öncesinde numune yüzeyleri kumlama prosesi ile hazır hale getirilmiştir. Numuneler sırasıyla diğer adımları takip ederek işlemlerini tamamlamıştır.( Şekil 6.5)

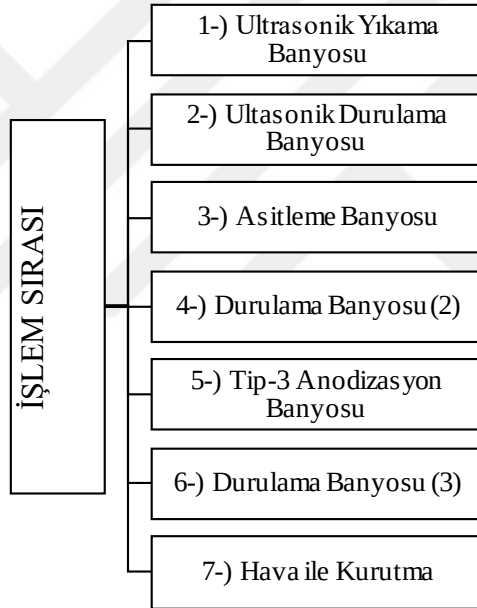
2.Adım: İlk yıkama (ultrasonik yıkama), durulama-kurulama

3.Adım: Asitleme (pickling), durulama-kurulama

4.Adım: Partlatma (shiner), durulama-kurulama

5.Adım: Tip-2 veya Tip-3 anodizasyon prosesi ve son durulama-kurulama

Bu anodizasyon işlemleri (Tip-2 ve Tip-3) Şekil 6.6’te gösterilen anodizasyon cihazında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.7 : Tip-2 ve Tip-3 Anodizasyon İşlem Basamakları.



Şekil 6.6 : Titanyum anodizasyon cihazı.

Cp-Ti Grade 2 ve Ti6Al4V ELI Grade 23 altlık malzemelerine Tip-2 ve Tip-3 (Renkli) anotlama yapılmış ve bunun sonucunda numune yüzeylerinde 3 farklı anodik oksit film tabakası elde edilmiştir.

- Tip-3 (Renkli) anodizasyon prosesinde Cp-Ti Grade 2 ve Ti6Al4V ELI Grade 23 altlık malzemeleri oda sıcaklığında aşağıdaki belirtilen hücre potansiyeli parametreleri uygulanarak anotlama işlemi yapılmıştır ve yüzeyde iki farklı anodik oksit film elde edilmiştir. Anotlama uygulaması için İnhibit hidrojen sülfat ortofosforik asit çözeltisi kullanılarak numuneler mor renk ve koyu mavi renk ile boyanmıştır. Anozide edilen numuneler sonrasında saf suyla durulanarak soğuk hava akımıyla kurutulmuştur.

Tablo 6.3 : Tip-3( koyu mavirenkli ) anodizasyon prosesi parametreleri.

| Asitleme süresi (sn) | Renklendirme süresi (sn) | Voltaj değeri (V) |
|----------------------|--------------------------|-------------------|
| 10                   | 20                       | 20-30             |

Tablo 6.4 : Tip-3( mor renkli ) anodizasyon prosesi parametreleri.

| Asitleme süresi (sn) | Renklendirme süresi (sn) | Voltaj değeri (V) |
|----------------------|--------------------------|-------------------|
| 10                   | 30                       | 75                |



- Tip-2 (Gri) anodizasyon prosesinde Cp-Ti Grade 2 ve Ti6Al4V ELI Grade 23 altlık malzemeleri oda sıcaklığında aşağıdaki belirtilen hücre potansiyeli parametreleri uygulanarak anotlama işlemi yapılmıştır ve yüzeyde anodik oksit film elde edilmiştir. Anotlama uygulaması için Sodyum Hidrat çözeltisi kullanılarak numuneler gri renge boyanmıştır. Anozide edilen numuneler sonrasında saf suyla durulanarak soğuk hava akımıyla kurutulmuştur.

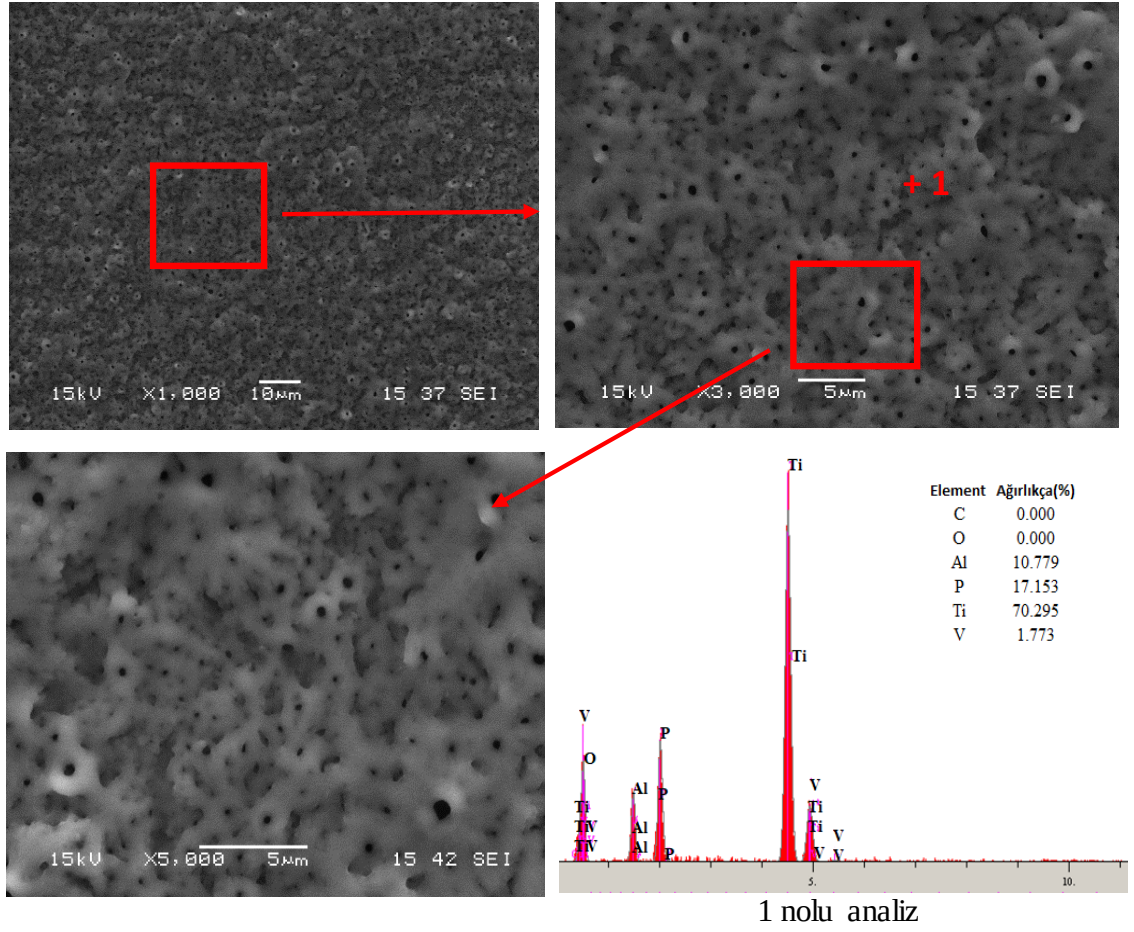
Tablo 6. 5 : Tip-2( gri renkli ) anodizasyon prosesi parametreleri.

| Asitleme süresi (sn) | Renklendirme süresi (sn) | Voltaj değeri (V) |
|----------------------|--------------------------|-------------------|
| 10                   | 300                      | 180               |

## BÖLÜM 7. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEMELER

### 7.1. SEM-EDS Analizleri

Çalışmada altlık malzeme olarak kullanılan CP Ti ve Ti6Al4V ELI biyomalzemelerinin yüzeyleri fosfat içerikli asidik çözelti kullanılarak MAO işlemi ile kaplanmıştır. Ti6Al4V numunesinde elde edilen kaplama tabakasının yüzeyinden alınan farklı büyütme ölçeklerindeki SEM görüntüleri ve EDS analizi Şekil 7.1 de verilmiştir. SEM görüntülerinden kaplamanın başarılı bir şekilde üretildiği ayrıca pürüzlü ve gözenekli bir oksit tabakasının elde edildiği görülmüştür. Mikro ark oksidasyon yöntemi, bir elektrolit çözelti içinde uygulanan yüksek voltaj etkisiyle kaplama yapılacak numunenin yüzeyinde (anot) mikro ark oluşturulması esasına dayandığı için bu yöntemle elde edilen oksit tabakası pürüzlü/kaba ve gözenekli bir yapı sergilemektedir. Biyomedikal uygulamalarda gözenekli ve pürüzlü bir yüzeye sahip implantlar, kemik-implant arayüzeyinde çok iyi bağlantı oluşturduğu için tercih edilmektedir. Böylece implantın vücut içinde kalma süresinin uzatılması, dokularla bağ oluşturularak uyumluluğun dolayısıyla toksik etkinin azaltılması hedeflenmektedir. Bu şekilde bir tabaka elde etmek için MAO yöntemi, uygulanması kolay ve yatırım maliyeti düşük olup çevre dostu ve altlık-tabaka arayüzeyinde güçlü bağ yapısı ile homojen tabaka elde etme imkanı sunduğundan tercih edilmektedir [116]. Numunenin yüzeyinde yapılan EDS analiz sonucuna göre oksit tabakasının içeriği Al (ağ. %10,8), P (ağ. %17,2), Ti (ağ. %70,3) ve V (ağ. %1,8) olarak ölçülmüş olup şekilde O piki tespit edilmesine rağmen sayısal sonuçlara yansımadağı gözlenmiştir.

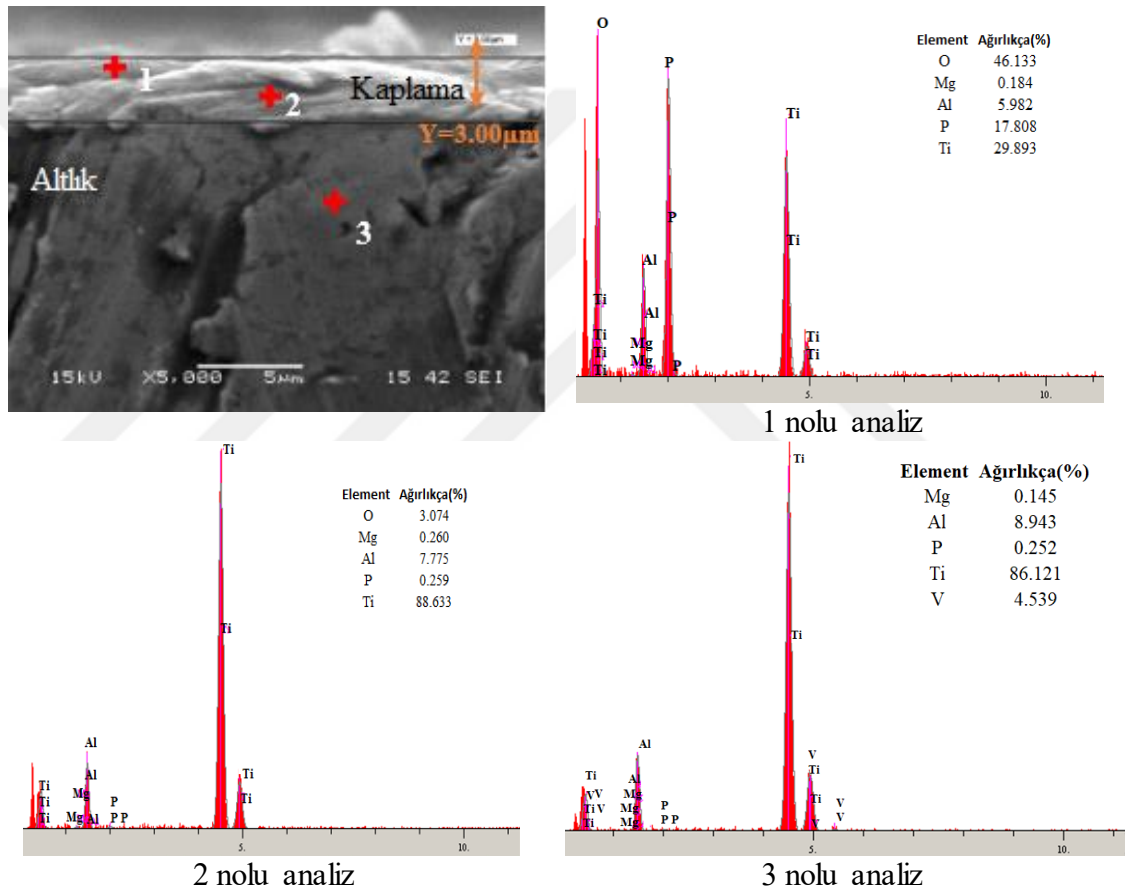


Şekil 7.1: MAO kaplama sonrası Ti6Al4V ELİ (Grade 23) SEM yüzey görüntüsü ve EDS analizi.

Ti6Al4V numunesinin kesitinden alınan SEM görüntüsü ve EDS analiz sonuçları Şekil 7.2’de verilmiştir. 350 V ve 30 dakika süreyle uygulanan MAO işlemi sonucunda elde edilen kaplama tabakasının kalınlığı  $3\pm0,25$   $\mu\text{m}$  olarak ölçülmüştür. Kesitten alınan SEM mikro yapılarından altlık-kaplama arasında sürekli bir yapışmanın elde edildiği görülmüştür. EDS analiz sonuçlarına göre kaplama tabakasının O, Al, P ve Ti elementlerinden ve altlık numunenin ise beklendiği gibi Al, Ti ve V elementlerinden oluştuğu görülmektedir. Ayrıca kaplama tabakasında ve altlık numunede kirlilik kaynaklı Mg tespit edilmiştir.

MAO işlemi ile elde edilen oksit kaplama aslında 3 tabakadan meydana geldiği bildirilmiştir. Bunlar; gevşek dış tabakanın altında fonksiyonel ana tabaka ve altlık ile kaplam arasında yer alan ince geçiş tabakasından oluşmaktadır. Gevşek dış tabaka olarak tanımlanan yüzey tabakası düşük sıcaklık reaksiyonlarının sonucu oluşan ürünler olup son deşarjın yüzey tabakasında olmasından dolayı da poroziteli bir yapı sergilemektedir.

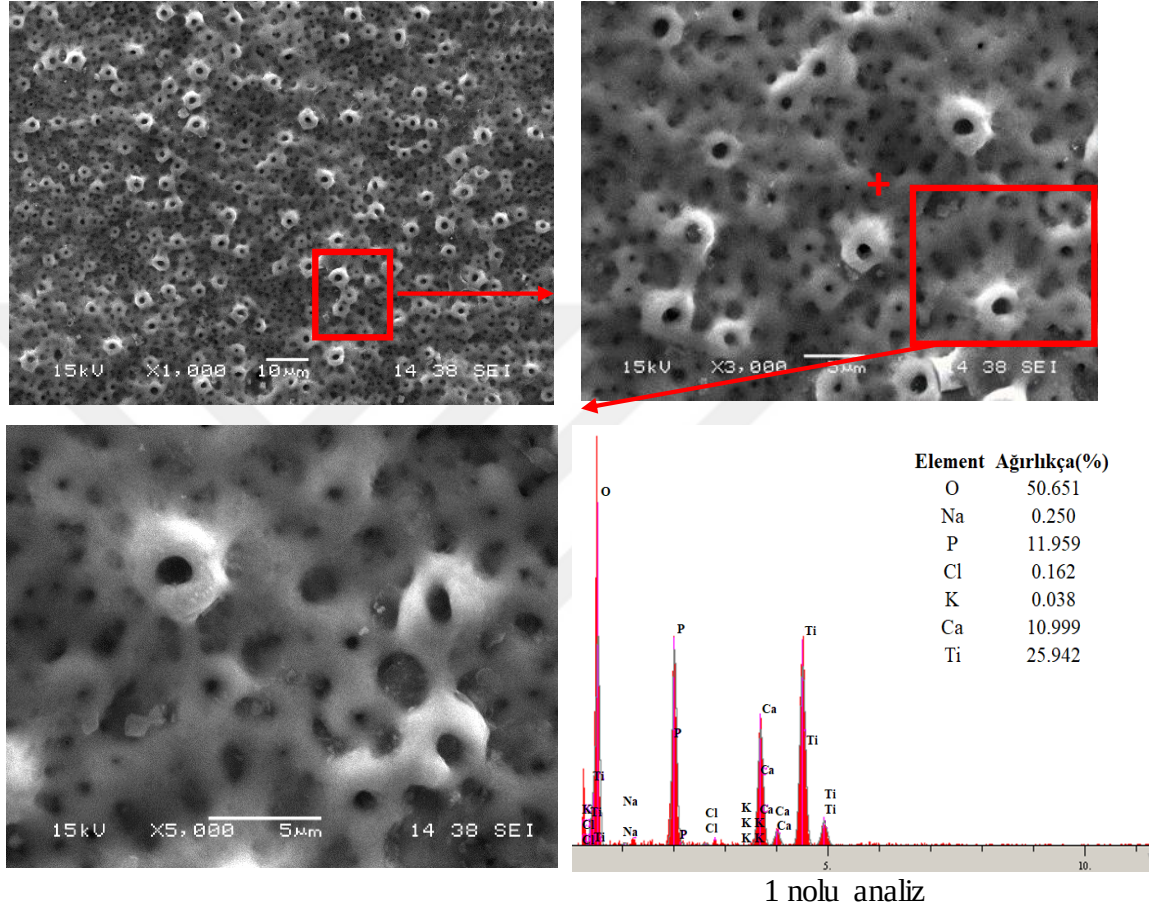
Yapısından dolayı oldukça gevrek karakterdeki bu dış tabaka yüzeyden kolayca (zımparalama gibi) uzaklaştırılmaktadır. Ayrıca bu dış tabaka içteki tabakalara nazaran daha düşük sertliktedir. Poroziteli tabakanın altında yer alan ve kaplama tabakasının kalınlığının önemli bir kısmını oluşturan fonksiyonel ana tabaka çok yüksek sertlik değerlerine sahiptir ve MAO kaplamanın karakteristiğini etkileyen ana bileşendir. Fonksiyonel ana tabakanın hemen altında ise MAO işlemi sırasında numune yüzeyinde mikro arklar ile oluşmaya başlayan oksit kaplamanın ince geçiş tabakası olarak tanımlanan amorf yapıdaki bölge yer almaktadır [117].



Şekil 7.2 : MAO kaplama sonrası Ti6Al4V ELİ (Grade 23) kesit SEM yüzey görüntüsü ve EDS analizi.

CP Ti, içerisindeki C, H, N ve O miktarına göre sınıflandırılmaktadır. İçeriğine bağlı olarak CP Ti'un akma ve çekme mukavemet değerleri ile  $\alpha$  ve  $\beta$  dönüşüm sıcaklıkları değişmektedir. Bu çalışmada kullanılan CP Ti grade 2 olup  $\sigma_a=280$  MPA,  $\sigma_c=350$  MPA, % Uzama=15 dir [117]. CP Ti'un yüzeyinde MAO yöntemiyle oluşturulan oksit tabakasının SEM yüzey görüntüsü ve EDS analizi Şekil 7.3'de verilmiştir. Elde edilen görüntüler Ti6Al4V numunesinde de olduğu gibi MAO yönteminin karakteristiğine

uygun olarak mikro boşalma (discharge) kaynaklı pürüzlü bir yüzey, farklı boyutlarda çok sayıda mikro-poroziteler ile birlikte mikro düzeydeki ergimelerden kaynaklanan volkan görüntüsündeki oluşumlara sahip olduğu görülmüştür. Yüzeyden alınan EDS analizinde yüksek oranda oksijen içeriği (ağ.%50,7) tespit edilmiştir.



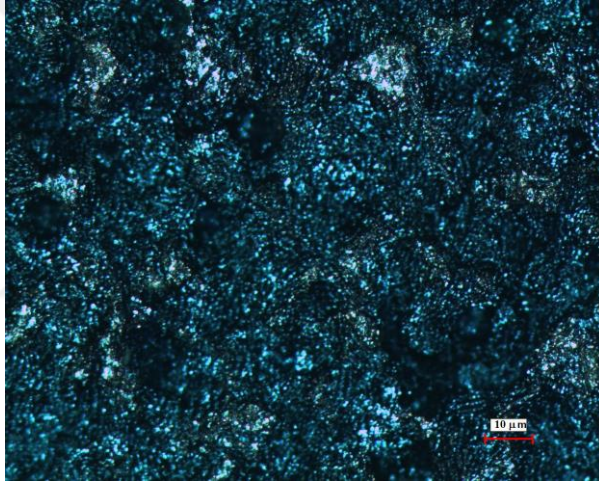
Şekil 7.3 : MAO kaplama sonrası Cp-Ti (Grade 2) SEM yüzey görüntüsü ve EDS analizi.

Vücuda implante edilen Ti ve Ti6Al4V alaşımları cerrahi operasyon sırasında (ortopedi ve dental) özellikle çoklu parça veya vücudun farklı bölgelerine yerleştirilebilen implantlarda olabilecek karışıklıkları önlemek amaçlı olarak renk kodlama sı yapılmaktadır. Bu işlem hem yüzey kalitesini bozmadan hem de biyouyumluluğun geliştirilmesine imkan sunan Anodizasyon işlemi ile gerçekleştirilmektedir. Anodizasyon yönteminde, uygulanan metalin türüne, çözelti ortamına ve voltaj değerine bağlı olarak düzenli tübüler ve düzenli poroz yapılar olarak adlandırılan oksit tabaka elde edilmektedir. Ayrıca uygulanan voltaj değerine bağlı olarak bu oksit tabakasının kalınlığı değişmektedir. 130 V'a kadar uygulanan voltaj değerlerinde 3-100 nm kalınlığında

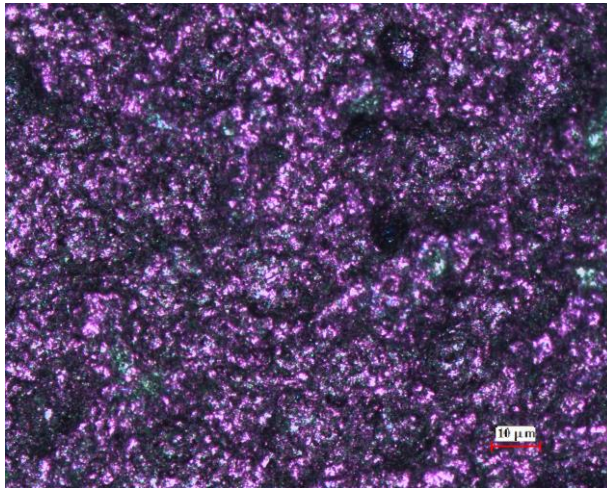


tabaka elde edilmekte ve tabakanın kalınlığına veya uygulanan voltaj değerine bağlı olarak amorf yapıda ve homojen farklı renkte oksit film elde edilmektedir. Daha yüksek voltaj değerlerinde (anodic spark deposition, ASD) ise on ila birkaç yüz mikrometre kalınlığında camsı yapıda gözenekli oksitler elde edilmektedir [119,120].

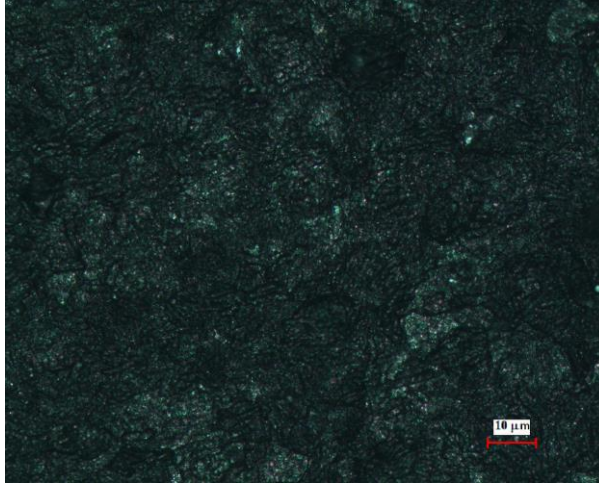
Bu çalışmada, üç farklı renk seçilmiş ve her iki altlık (CP Ti ve Ti6Al4V) için anodizasyon işlemi ile koyu mavi (Tip-3: inhibit hidrojen sülfat ortofosforik çözeltisinde 20-30V potansiyelde 20 saniye bekletme), mor (Tip-3: inhibit hidrojen sülfat ortofosforik çözeltisinde 75V potansiyelde 30 saniye bekletme) ve gri (Tip-2: sodyum hidrat çözeltisinde 180V potansiyelde 300 saniye bekletme) renkte numuneler üretilmiştir. Ti6Al4V numunesi için elde edilen yüzey görüntüleri Şekil 7.4 de verilmiştir.



Koyu Mavi



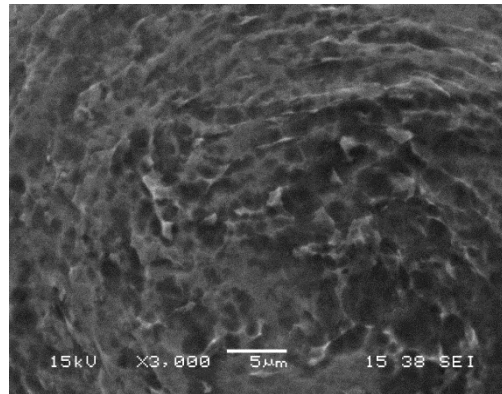
Mor



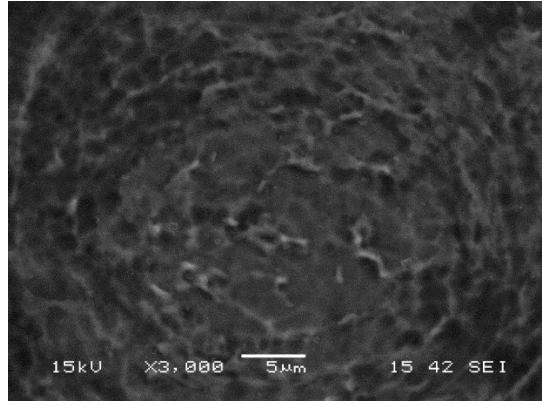
Gri

Şekil 7.4 : Ti6Al4V numunesi için farklı potansiyel değerlerde anodizasyon işlemi uygulanarak elde edilen farklı renkteki yüzeylerin OM görüntüleri a)20-30V b)75V ve c)180V

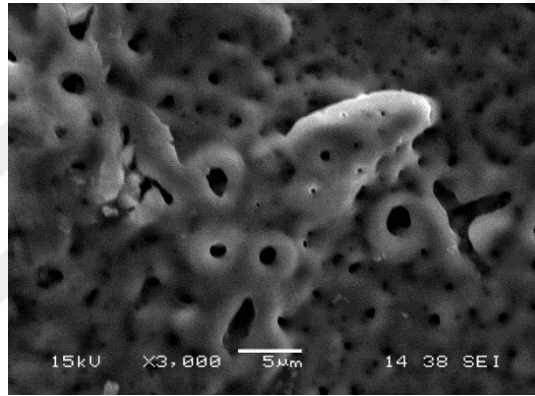
Üç farklı potansiyel değerinde anodizasyon işlemine tabi tutulmuş Ti6Al4V numunesinin üç farklı renkte elde edilen yüzeylerinin SEM görüntüleri şekil 7.5 a-c’de verilmiştir. Düşük voltaj değerlerinde elde edilen koyu mavi ve mor renkteki numunelerin yüzeyinde oluşan oksit tabakası yüksek voltaj değerinde (Tip 3) elde edilen gri renkteki numune yüzey yapısıyla karşılaştırıldığında çok daha pürüzsüz olduğu gözlenmiştir. Tip 2 anodizasyonu ile elde edilen gri renk numunenin yüzey topografyasının çok farklılaştığı ve gözenekli bir yapıya dönüştüğü görülmüştür.



(a)



(b)

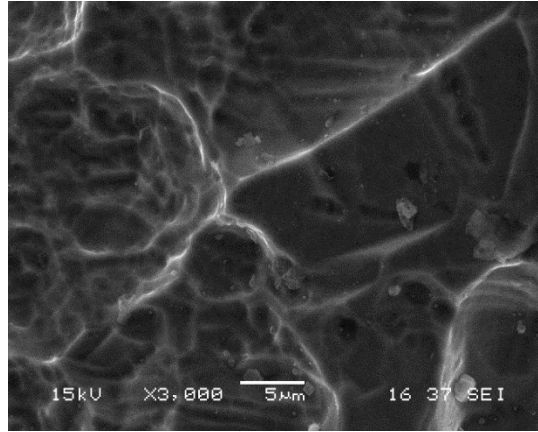


(c)

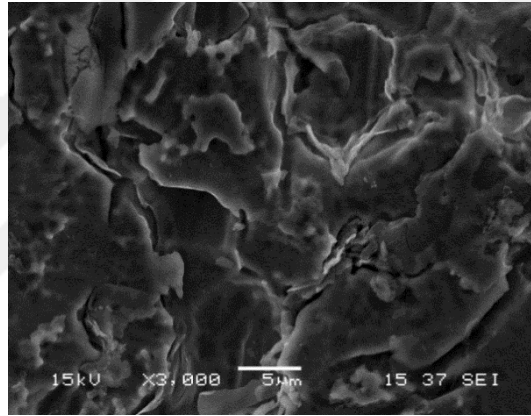
Şekil 7.5 : Farklı potansiyel değerlerinde anodizasyon işlemi uygulanmış Ti6Al4V numunesinin yüzey SEM görüntüleri a) Koyu mavi (20-30V) b) Mor (75V) c) Gri (180V).

Üç farklı potansiyel değerinde anodizasyon işlemine tabi tutulmuş CP-Ti numunesinin üç farklı renkte elde edilen yüzeylerinin SEM görüntüleri şekil 7.6 a-c’de verilmiştir. Düşük voltaj değerlerinde elde edilen koyu mavi ve mor renkteki numunelerin yüzeyinde oluşan oksit tabakası yüksek voltaj değerinde (Tip 3) elde edilen gri renkteki numune yüzey yapısıyla karşılaştırıldığında çok daha pürüzsüz olduğu gözlenmiştir. Tip 2 anodizasyonu ile elde edilen gri renk numunenin yüzey topografyasının çok farklılaştığı ve gözenekli bir yapıya dönüştüğü görülmüştür.

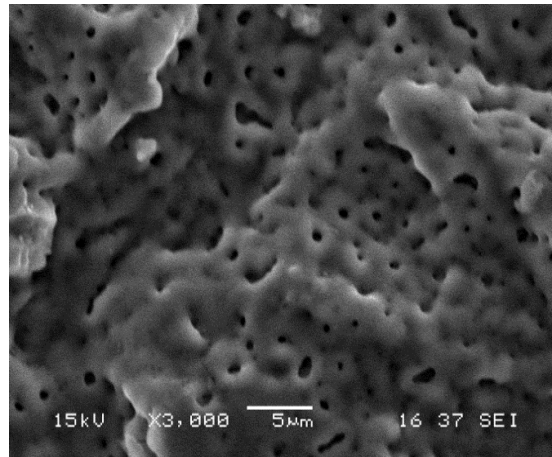




(a)



(b)

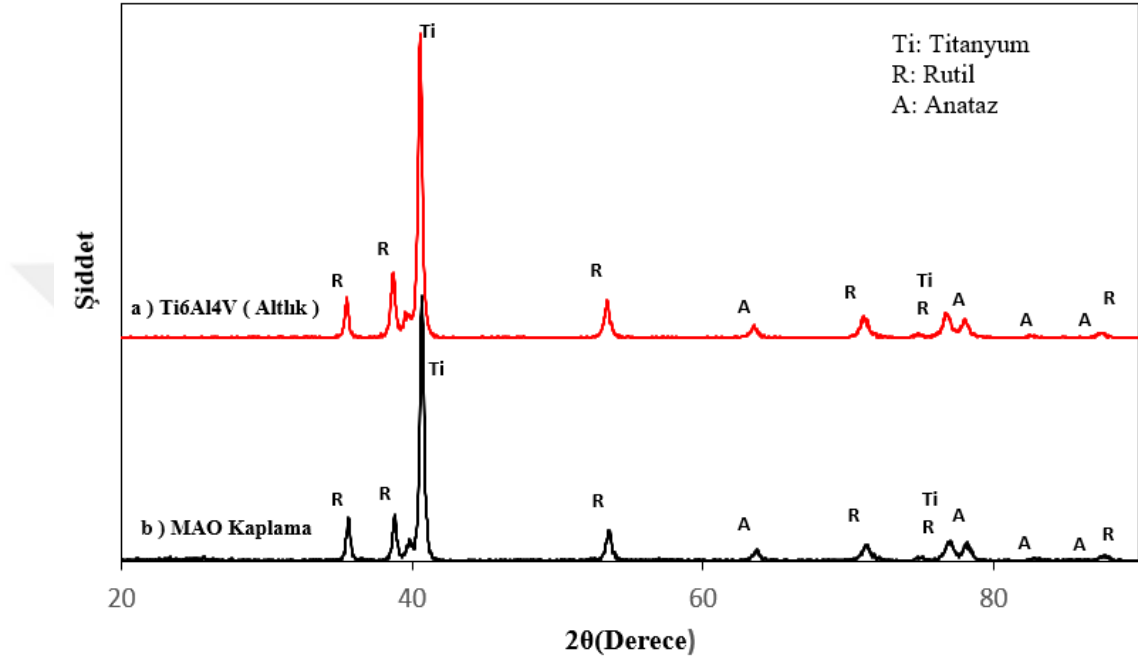


(c)

Şekil 7.6 : Farklı potansiyel değerlerinde anodizasyon işlemi uygulanmış CP-Ti numunesinin yüzey SEM görüntüleri a) Koyu mavi (20-30V) b) Mor (75V) c) Gri (180V).

## 7.2. XRD Analizi

MAO yöntemiyle kaplanmış ve kaplanmamış CP Ti ve Ti6Al4V numune yüzeylerinden XRD analizleri yapılarak faz yapıları belirlenmiştir. Şekil 7.7’de altlık malzemelerin ve oksit tabakaların XRD analizleri verilmiştir.



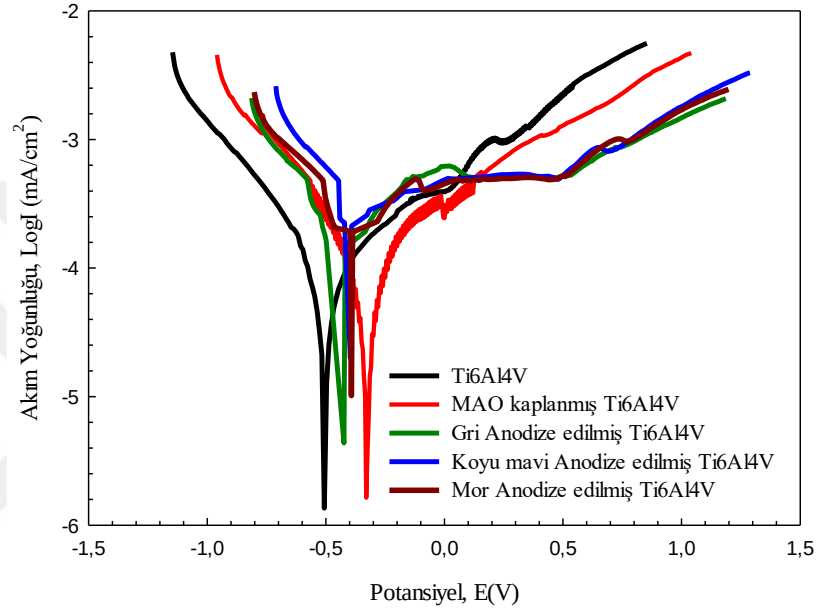
Şekil 7.7 : Kaplanmamış ve MAO işlemi uygulanmış numunelerin XRD Analizleri; a) Kaplanmamış Ti6Al4V ELI Grade 23 2, b) MAO kaplama sonrası Ti6Al4V ELI Grade 23.

Elde edilen kaplama tabakalarının XRD analizleri incelendiğinde her iki numunenin paternlerinin benzer olduğu ve  $\text{TiO}_2$ 'in formları olan rutil ve anataz fazları ile altlık malzemedan gelen Ti pikleri içerdiği tespit edilmiştir.

## 7.3. Elektrokimyasal Korozyon Davranışları

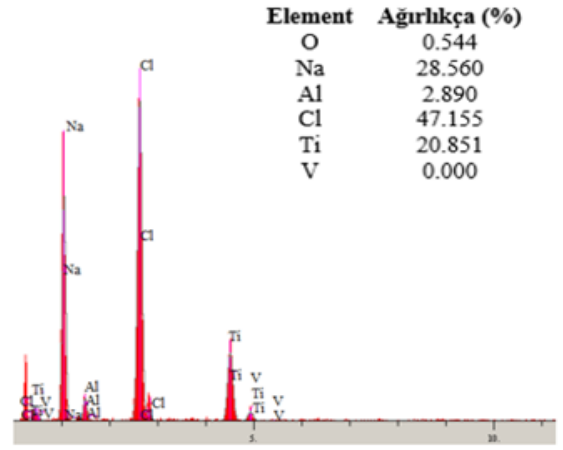
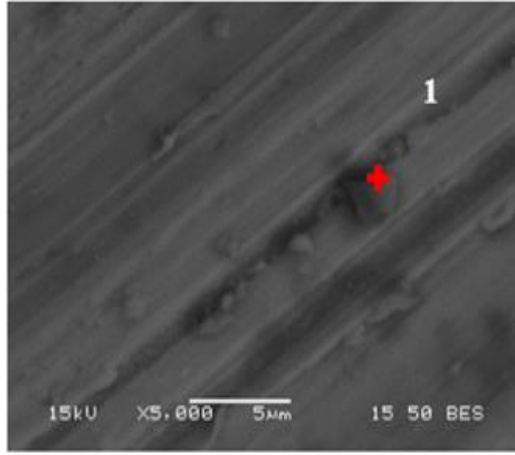
Metalik implantlara MAO yöntemi uygulanarak yüzeyde  $\text{TiO}_2$  tabakasının oluşturulması ile biyouyumluluğu ve biyoaktifliği artırmak hedeflenmektedir. MAO yöntemiyle elde edilen oksit kaplamaların CP Ti ve Ti6Al4V numunelerin korozyon davranışına etkisini tespit edebilmek için potansiyodinamik polarizasyon deneyleri yapılmıştır. Bunun için altlık malzemeler, kaplama işlemi öncesinde ve sonrasında ağırlıkça %3,5 NaCl ve Ringer çözeltisi içinde elektrokimyasal korozyon deneylerine tabi tutulmuştur. Ayrıca Ti ve alaşımları vücuda implante edilmeden önce anodizasyon işlemi ile renklendirildiği için

her iki altlık malzeme üç farklı potansiyel uygulanarak renklendirildikten sonra aynı şartlar altında korozyona tabi tutulmuştur. Şekil 7.8’de oda sıcaklığında ağırlık %3,5 NaCl çözeltisi içinde Ti6Al4V numunesi için MAO işlemi ile kaplanmış, kaplanmamış hali ile birlikte koyu mavi, mor ve gri renkte anodize edilmiş numunelerin tafel eğrileri verilmiştir.



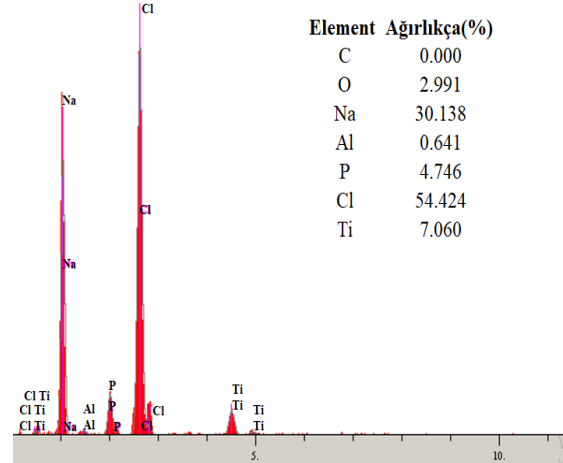
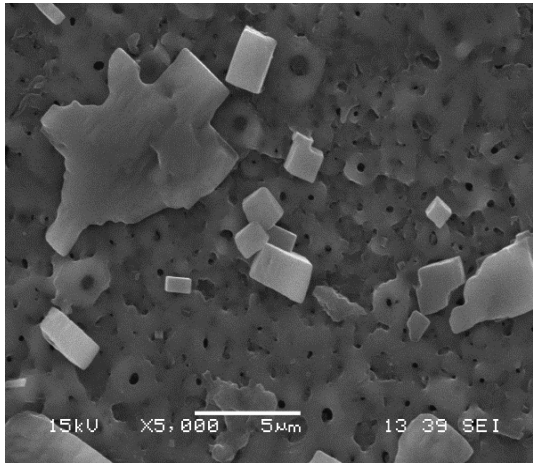
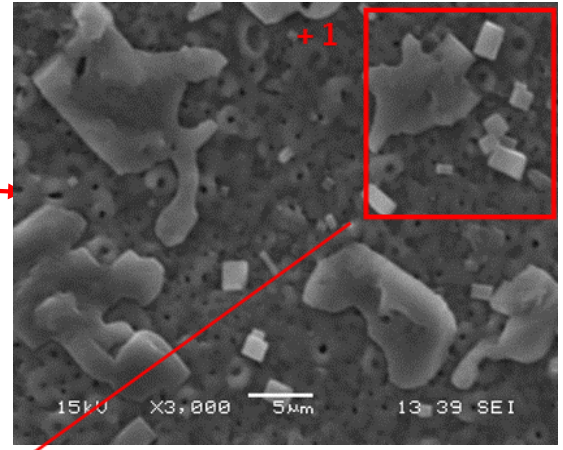
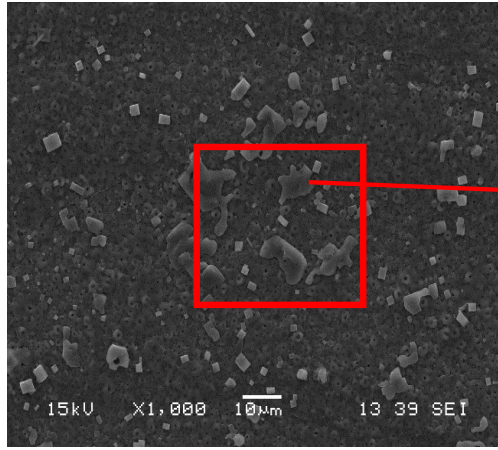
Şekil 7.8 : %3,5 NaCl çözeltisinde Ti6Al4V malzemesinin kaplanmamış, üç farklı potansiyelde anodize edilmiş ve MAO ile kaplanmış durumundaki potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.

Tafel eğrileri incelendiğinde MAO işlemi ile kaplanmış numunelerin  $E_{corr}$  değerlerinin daha pozitifte yakın olduğu görülmektedir.  $E_{corr}$  değerinin daha pozitifte yakın olması yüzeyin yalıtkan bir bariyer görevi görerek korozyona karşı direncin daha iyi olduğunu göstermektedir. Kaplanmamış ve kaplanmış Ti6Al4V numunesinin elektrokimyasal korozyon sonrası yüzey SEM görüntüleri ve EDS analizi Şekil 7.9’da verilmiştir. Kaplanmış numunenin yüzey SEM görüntülerinde çökelmiş yapıların kaplanmamış numuneye oranla daha fazla olduğu görülmektedir. Bu numunelerin yüzeyinde çökelen yapılardan alınan noktasal EDS analizlere göre Na ve Cl içeriğinin yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuca göre çökeltilerin tuz olduğu düşünülmektedir.



1 nolu analiz

(a)

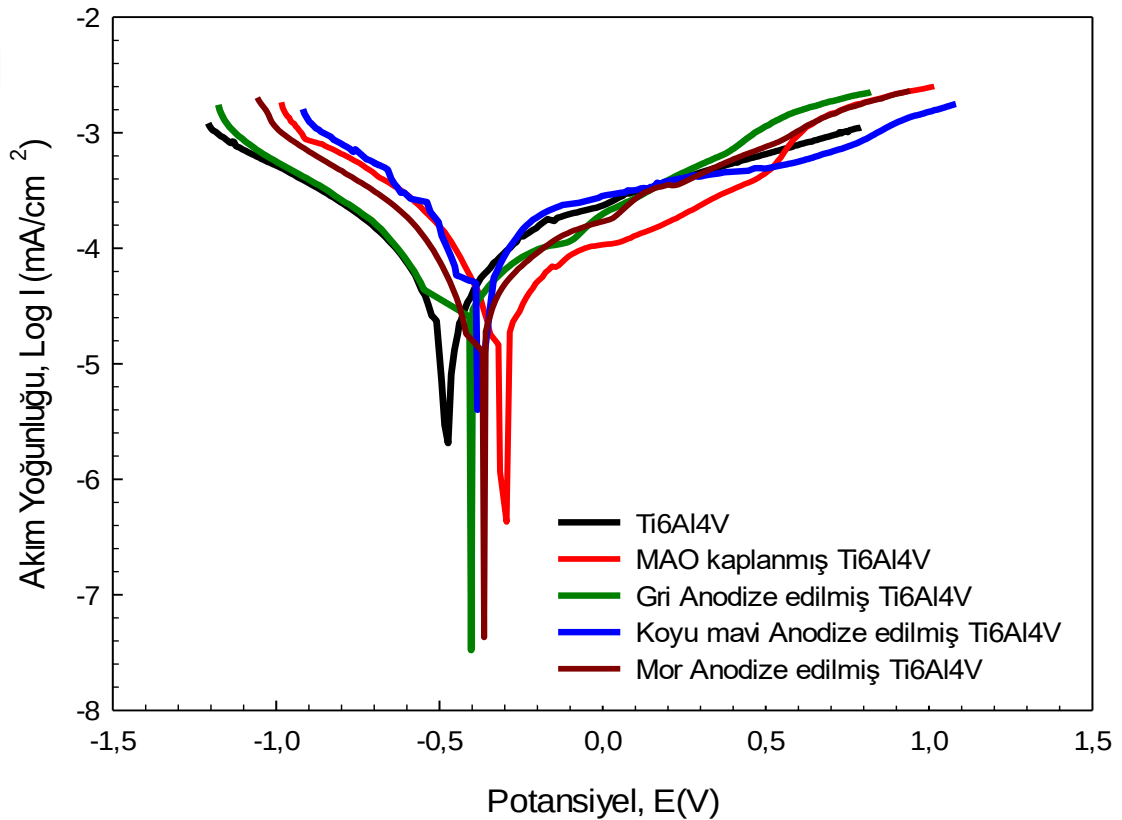


1 nolu analiz

(b)

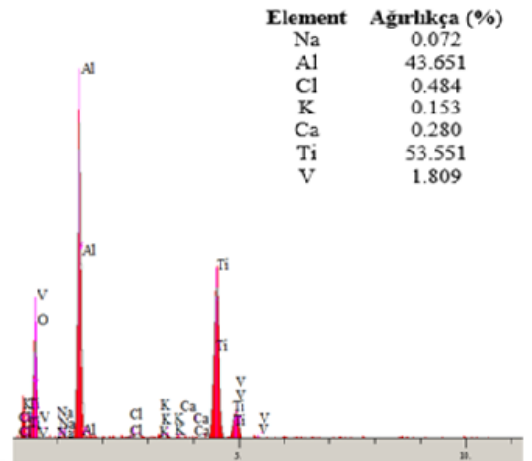
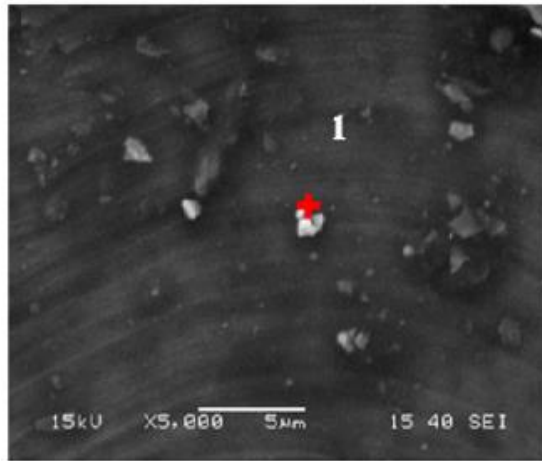
Şekil 7.9 : (a) Kaplanmamış ve (b) MAO yöntemiyle kaplanmış Ti6Al4V numunelerinin %3,5 NaCl çözeltisinde korozyon sonrası yüzey SEM ve EDS analizi.

Ringer çözeltisi içinde Ti6Al4V alaşımının MAO ile kaplanmış, kaplanmamış ve 3 farklı potansiyelde anodize edilmiş numuneler aynı şartlar altında elektrokimyasal korozyon deneyi sonucunda elde edilen tafel eğrileri Şekil 7.10'da verilmiştir. Tafel eğrileri incelendiğinde %3,5 NaCl ortamındaki korozyon davranışına benzer eğilim olmakla birlikte gri ve mor renkte anodize edilmiş numunelerin akım yoğunlukları diğer numunelere göre daha negatif olarak tespit edilmiştir. Ayrıca Kaplanmamış numuneye göre kaplanmış numunenin akım yoğunluğu daha negatif değerde olduğu gözlenmiştir.



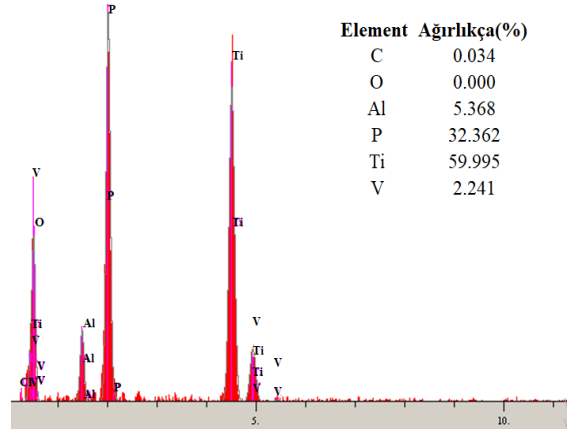
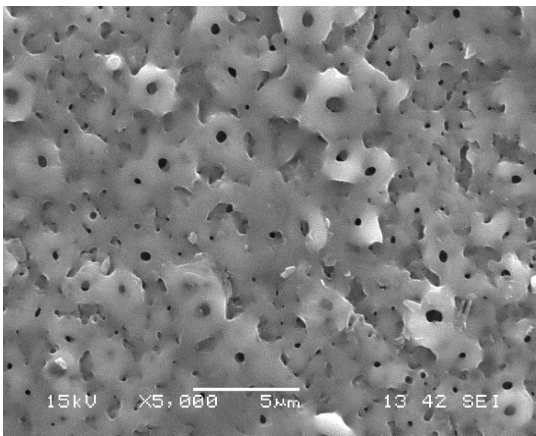
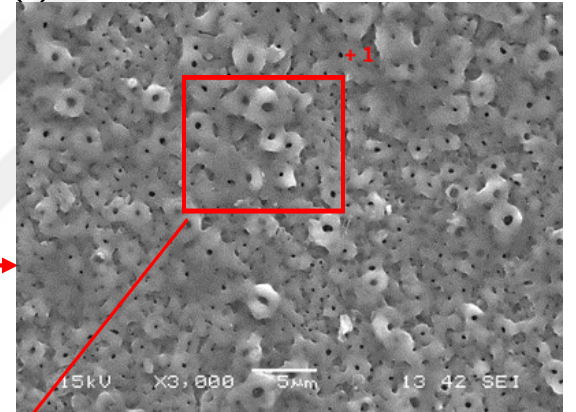
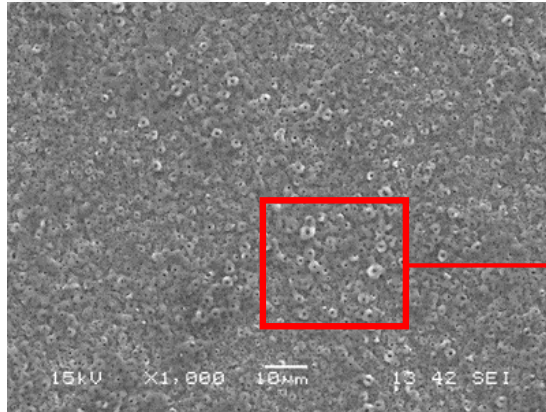
Şekil 7.10 : Ringer çözeltisinde Ti6Al4V malzemesinin kaplanmamış, üç farklı potansiyelde anodize edilmiş ve MAO ile kaplanmış durumundaki potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.

Ringer çözeltisinde korozyona uğrayan numunelerin yüzey SEM görüntüleri ve EDS analizi Şekil 7.11'de verilmiştir. Kaplanmamış numune yüzeyinde az miktarda çökelti oluşumu gözlenirken MAO yöntemiyle kaplanmış numune yüzeyinde çok daha düşük oranda çökelti oluşumu gerçekleştiği gözlenmiştir.



1 nolu analiz

(a)



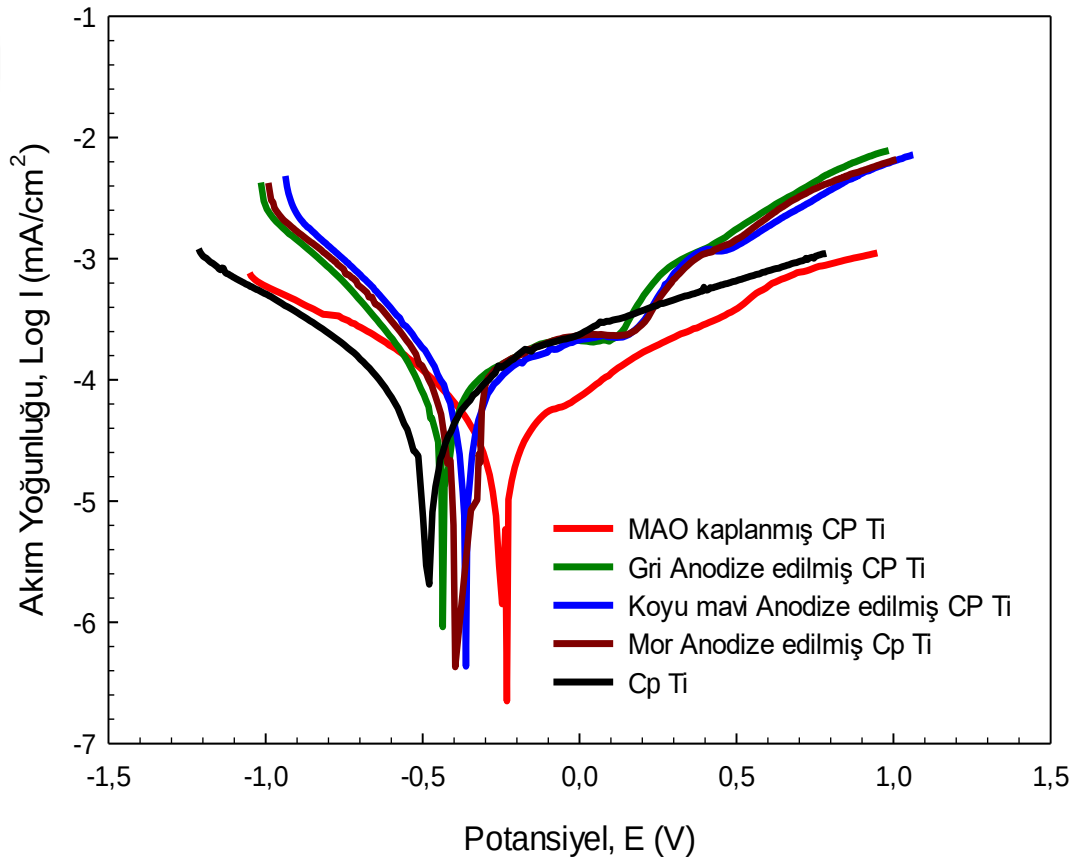
1 nolu analiz

(b)

Şekil 7.11 : (a) Kaplanmamış ve (b) MAO yöntemiyle kaplanmış Ti6Al4V numunelerinin Ringer çözeltisinde korozyon sonrası yüzey SEM ve EDS analizi.

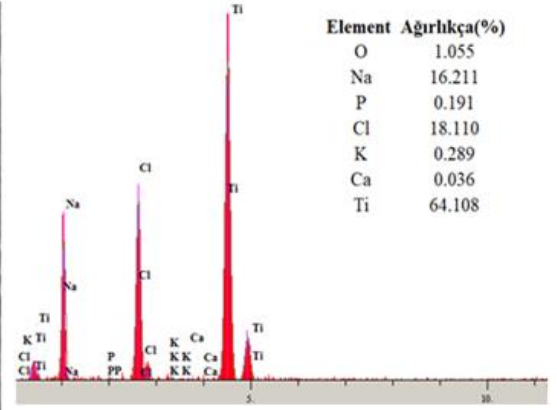
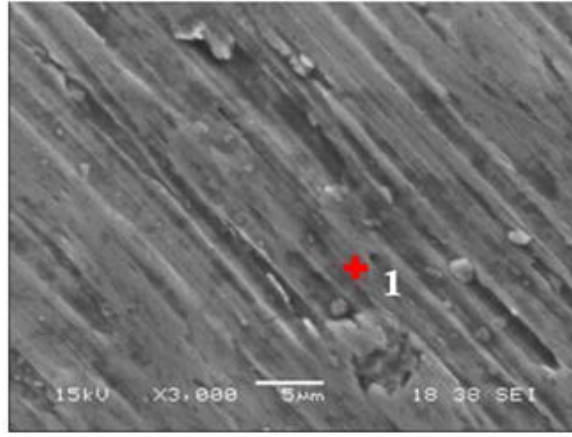


Ticari saflıktaki CP-Ti grade 2 malzemesi de Ti6Al4V alaşımına benzer şekilde korozyona tabi tutulmuştur. MAO yöntemi ile kaplanmış, kaplanmamış ve 3 farklı voltajda anodize edilmiş numuneler ağ. %3,5 NaCl çözeltisi içinde benzer şartlarda elektrokimyasal korozyon deneyine tabii tutulmuş elde edilen tafel eğrileri Şekil 7.12 de verilmiştir. Tafel eğrileri incelendiğinde kaplanmış numunenin Ecorr değerinin daha pozitif ve akım yoğunluğu değerinin ise daha negatif olduğu tespit edilmiştir. MAO ile elde edilen kaplamanın koruyucu bariyer şeklinde davrandığı ifade edilebilir.



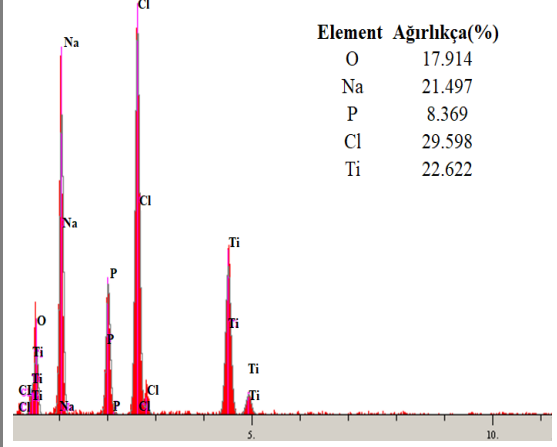
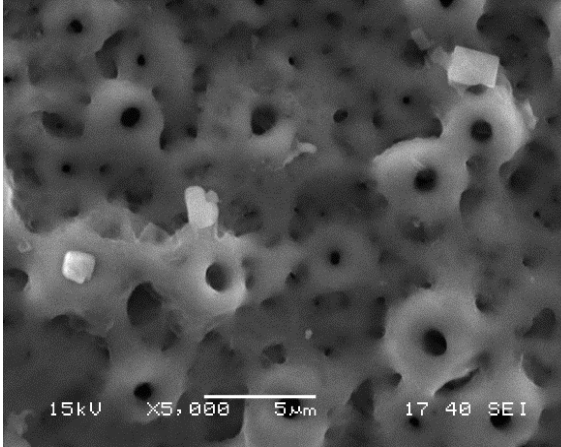
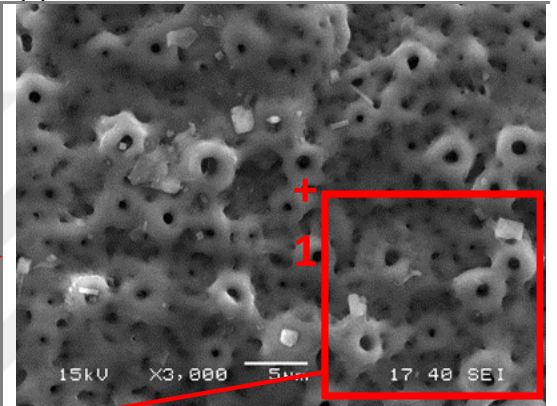
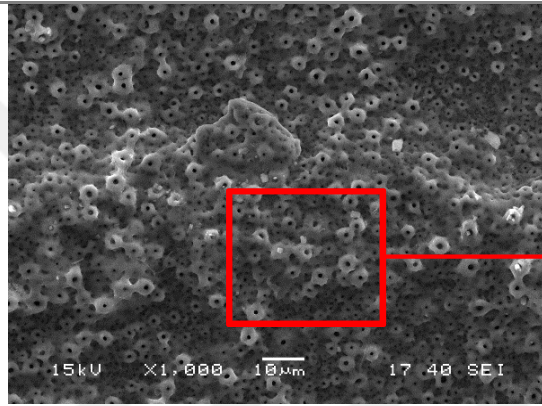
Şekil 7.12 : %3,5 NaCl çözeltisinde CP Ti malzemesinin kaplanmamış, üç farklı potansiyelde anodize edilmiş ve MAO ile kaplanmış durumundaki potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.

Korozyon sonrası yüzey yapılarının SEM görüntüleri ve EDS analizi Şekil 7.13'de verilmiştir. Kaplanmış numune yüzeyinde düşük oranda çökelti oluşumunun gerçekleştiği gözlenmiştir. Noktasal EDS analiz verilerine göre Na ve Cl oranı çok yüksek olmadığı görülmüştür.



1 nolu analiz

(a)



1 nolu analiz

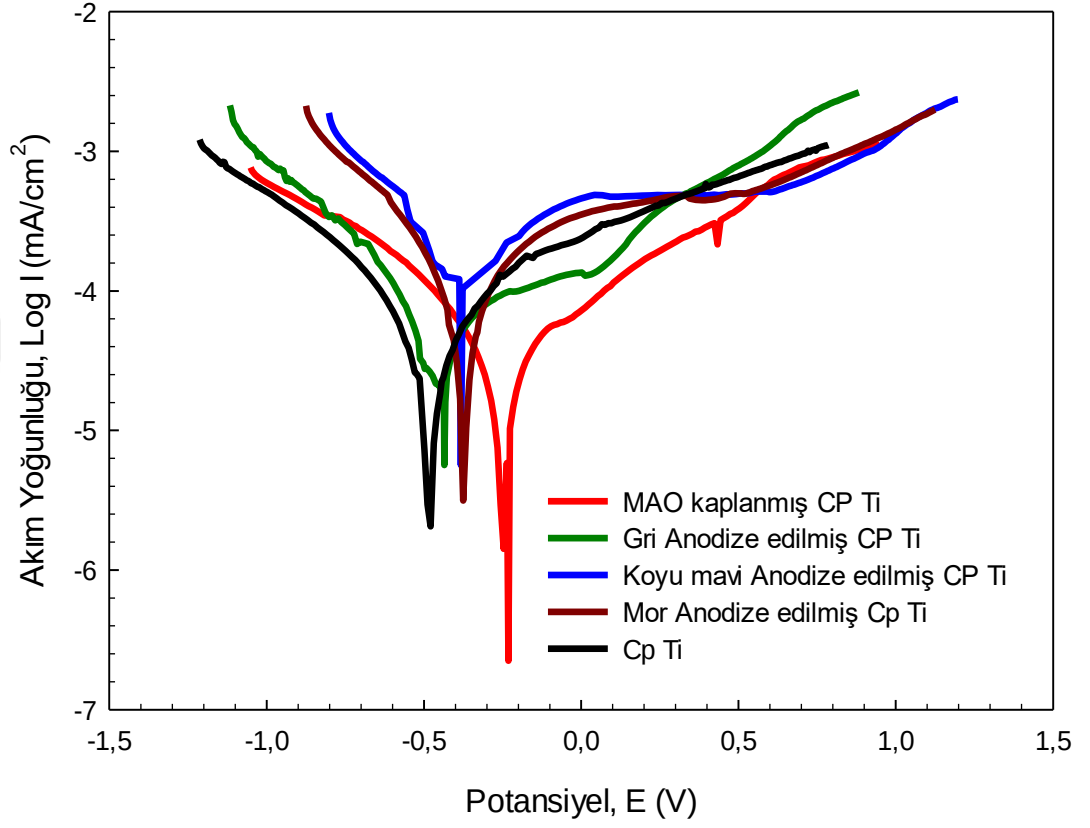
(b)

Şekil 7.13 : (a) Kaplanmamış ve (b) MAO yöntemiyle kaplanmış CP Ti numunelerinin % 3,5 NaCl çözeltisinde korozyon sonrası yüzey SEM ve EDS analizi.

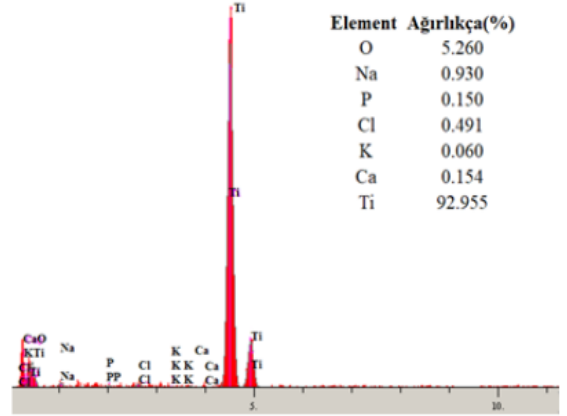
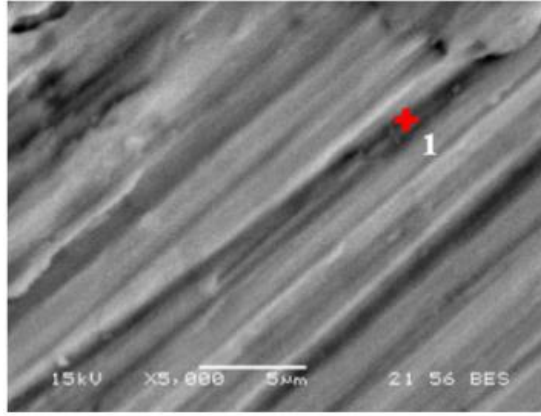
CP Ti grade 2 numuneleri benzer şartlarda Ringer çözeltisinde korozyona maruz kalması sonucunda elde edilen tafel eğrileri şekil 7.14’de verilmiştir. Genel olarak tuz ortamındaki benzer bir davranış sergilemiştir. Yüzey SEM görüntülerinde (Şekil 4.15)



ise çökelti miktarının çok düşük olduğu ve EDS analizinde de Na ve Cl elementlerinin eser miktarda olduğu gözlenmiştir.

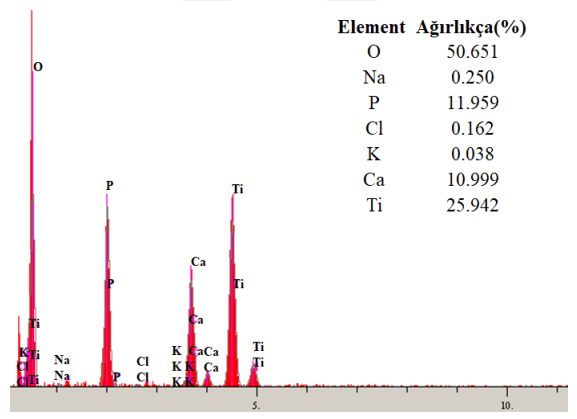
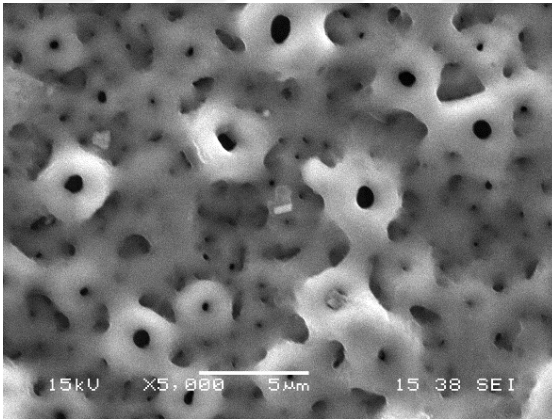
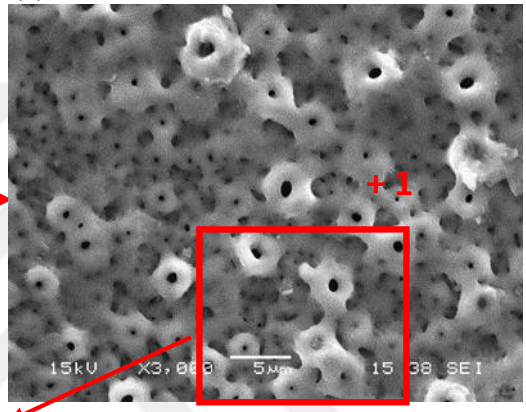
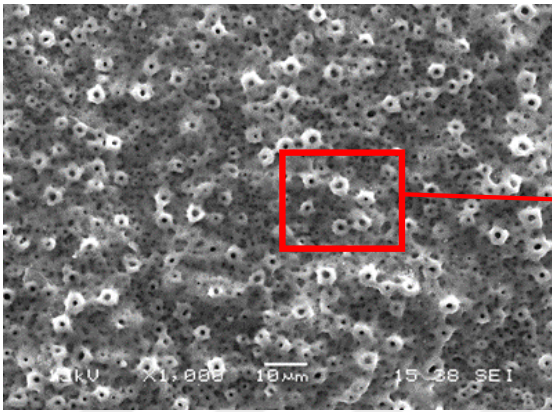


Şekil 7.14 : Ringer çözeltisinde CP Ti malzemesinin kaplanmamış, üç farklı potansiyelde anodize edilmiş ve MAO ile kaplanmış durumundaki potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.



1 nolu analiz

(a)



1 nolu analiz

(b)

Şekil 7.15 : Kaplanmamış ve (b) MAO yöntemiyle kaplanmış CP Ti numunelerinin Ringer çözeltisinde korozyon sonrası yüzey SEM ve EDS analizi.

## BÖLÜM 8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 8.1. Sonuçlar

Titanyum ve alaşımları, sahip oldukları biyouyumluluk ve üstün özellikler nedeniyle biyomedikal uygulamalarda sıklıkla kullanılan mühendislik malzemeleridir. Bu çalışmada biyomedikal uygulamalarda genellikle tercih edilen Cp-Ti Grade 2 ve Ti6Al4V ELI Grade 23 biyometallere mikro ark oksidasyon kaplama ve anodizasyon işlemleri uygulanarak karşılaştırmalı olarak irdelenmiştir.

MAO işlemi uygulanmış numunelerin XRD ve SEM analizleri sonucunda rutil ve anataz oksit formlarından oluşan uniform bir kaplama tabakasının elde edildiği tespit edilmiştir. Kaplama tabakalarının kesit incelemeleri sonucunda tabaka kalınlıkları  $3\pm0,25$   $\mu\text{m}$  olarak ölçülmüştür.

MAO kaplama sonrası Ti6Al4V numunesinden alınan SEM görüntülerinden kaplamanın başarılı bir şekilde üretildiği ayrıca pürüzlü ve gözenekli bir oksit tabakasının elde edildiği görülmüştür. Gözenekli ve pürüzlü bir yüzeye sahip implantlar, kemik-implant arayüzeyinde çok iyi bağlantı oluşturduğu için tercih edilmekte ve bu şekilde bir yapı edilmesi olumlu sonuçlar doğurmaktadır.

MAO kaplama sonrası Ti6Al4V numunesinin kesitinden alınan SEM görüntüsü incelendiğinde mikro yapılarından altlık-kaplama arasında sürekli bir yapışmanın elde edildiği görülmüştür. MAO kaplama sonrası CP Ti yüzeyinde MAO yönteminin karakteristiğine uygun olarak mikro boşalma (discharge) kaynaklı pürüzlü bir yüzey, farklı boyutlarda çok sayıda mikro-poroziteler ile birlikte mikro düzeydeki ergimelerden kaynaklanan volkan görüntüsündeki oluşumlara sahip olduğu görülmüştür. Her iki numunede kaplama sonrasında istenilen vivo performansı olumlu yönde etkileyecek şekilde pürüzlü ve gözenekli bir yapıda olduğu da gözlenmiştir.

Kaplanmamış ve MAO kaplanmış Ti6Al4V ELI Grade 23 ve Cp-Ti Grade 2 biyomalzemeleri %3,5 NaCl ve Ringer korozyon ortamında test edilmiş olup korozyona ilişkin tafel grafikleri incelenmiştir. Tafel eğrileri incelendiğinde MAO kaplamalı Ti6Al4V ELI Grade 23 ve CP-Ti Grade 2'nin benzer korozyon davranışı sergilediği gözlenmiştir. Farklı altlıklar üzerinde gerçekleştirilen kaplamaların korozyon sonrası SEM mikroyapıları mukayese edildiğinde Ti6Al4V ELI Grade 23 numunesinin %3,5 NaCl çözeltisindeki korozyon yüzey görüntülerinde çökelen tuz partikül miktarının daha fazla olduğu, Ringer çözeltisinde ise her iki altlık yüzeyinde elde edilen kaplamaların daha az etkilendiği gözlenmiştir.

Ayrıca CP Ti Grade 2 ve Ti6Al4V ELI Grade 23 biyomalzemeleri renklendirilerek anodizasyon sonrası yüzey her iki ortam için korozyon özellikleri de incelenmiştir. Anodizasyon prosesleri için 20-30 V, 75 V ve 180 V değerleri seçilmiş olup proses sonrasında sırasıyla koyu mavi, mor ve gri renkler elde edilmiştir. Bu potansiyel değişimleri sonucunda, potansiyel değerinin arttırılmasıyla metalik biyomalzemenin yüzeyinde oluşan gözenekli oksitler daha belirgin halde gözlemlenmiştir. Voltaj miktarının artışıyla birlikte oluşan tabakanın sürekliliğinin arttığı ve gri renk elde etmek için kullanılan 180 V değerinin kabul edilen aralıkta olup numune yüzeyinde yapı tamamen farklılaşarak gözenekli bir yapıya dönüştüğü tespit edilmiştir.

## 8.2. Öneriler

- Numuneleri elektrokimyasal korozyon davranışı daha detaylı (OCP, EIS,...) olarak incelenebilir.
- Elde edilen oksit tabakaların aşınma dirençleri incelenebilir.

## KAYNAKLAR

- [1] Ortopedik İmplant Ve Protez Tasarımı İçin Biyomalzemelerin Mekanik Özelliklerinin Araştırılması (Gökçek 2006).
- [2] Sarsılmaz vd. 2003- Ortopedide Kullanılan Polimer Esaslı Kompozit Malzemeler
- [3] Journal of Biomedical Science and Engineering, Vol.3 No.12, December 30, 2010
- [4] Parida, P., Behera, A., Mishra, S.C., Classification of biomaterials used in medicine, International Journal of Advances in Applied Sciences, 1(3), 125-129, 2012.
- [5] Gümüşderelioğlu, 2002; Park ve Bronzino, 2003).
- [6] URL-1<<https://docplayer.biz.tr/34702618-Biyomalzemeler-giris-sekil-1.html>>, erişim tarihi 12.11.21.
- [7] (E. Eisenbarth, D. Velten, M. Müller, R. Thull, and J. Breme, “Biocompatibility of  $\beta$ -stabilizing elements of titanium alloys,” Biomaterials, 2004).
- [8] (Mavrogenis, A., Dimitriou, R., Parvizi, J., Babis, G., Biology of implant osseointegration, J Musculoskelet Neuronal Interact, 9, 61-71, 2009 ).
- [9] Zhao, X., Liu, X., Ding, C., Chu, P.K., 2006. In vitro bioactivity of plasmasprayed TiO<sub>2</sub> coating after sodium hydroxide treatment, Surface & Coatings Technology, 200, 5487-5492.
- [10] Pasinli, A. Biyomedikal Uygulamalarda Kullanılan Biyomalzemeler, Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi 2004 (4) 25-34.
- [11] S. Köktaş, “Ti6Al4V Alaşımının İçyapı ve Yüzey Özelliklerinin CaP Bileşikleriyle Doyurulmuş Mg İçerikli MAO Filmlerinin Oluşumuna Etkisi”, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 2015.
- [12] Geetha, M., Singh, A.K., Asokamani, R. and Gogia, A.K. (2009) Ti Based Biomaterials, the Ultimate Choice for Orthopaedic Implants—A Review. Progress in Materials Science, 54, 397-425.
- [13] Wong, J. Y., Bronzino, J. D. (2007). Biomaterials, CRC Press, Taylor&Francis Group, LLC.
- [14] Chen Q, Thouas GA. "Metallic implant biomaterials". Materials Science and Engineering R: Reports, 87, 1-57, 2015.

- [15] Keskin, A. O., 2000. Hidroksiapatit seramiklerin mekanik özelliklerinin zirkonya ilavesi ile geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, İstanbul.
- [16] Sukaryo SG, Purnama A, Hermawan H. Structure and properties of biomaterials. Editors: Mahyudin F, Hermawan H. Biomaterials and Medical Devices: A Perspective from an Emerging Country, Chambridge, Springer, 1-22, 2016.
- [17] M. Vallet-Regí, “Ceramics for Medical Applications”, Journal of Chemical Society, Dalton Transactions, (2) 97-108. 2001.
- [18] Özalp Y., Özdemir N., Biyomateryaller ve Biyouyumluluk, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi, 1996, 25(2), 057-072.
- [19] Gümüşderelioğlu, M., “Biyomalzemeler”, Bilim ve Teknik, TUBİTAK, Temmuz, (2002)
- [20] Güven Ş.Y. (2014). Biyouyumluluk ve Biyomalzemelerin Seçimi, Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi 2(3), ÖS:BiyoMekanik2014, 303-311, 2014 ISSN: 1308-6693
- [21] Pamukkale Univ Muh Bilim Derg, 26(1), 54-67, 2020.
- [22] URL-2<<https://docplayer.biz.tr/152510067-Mmm-419-biyomalzemeler-dr-ogr-uye-pinar-uyan.html> >Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Dr.Öğr.Üye Pınar Uyan Ders Notu, erişim tarihi 12.11.21
- [23] Arthroplastie totale de la hanche par prothèse en alumine frittée. Étude expérimentale et premières applications cliniques Revue de Chirurgie Orthopédique et Traumatologique, Volume 100, Issue 1, February 2014, Pages 14-21.
- [24] Mikro Ark Oksidasyon İşlemi Uygulanmış Ti6Al4V Alaşımlarının In-Vivo Biyouyumluluk Özelliklerinin İncelenmesi, Makina Mühendisleri Odası 3. Ulusal Tıbbi Cihazlarimalatı Sanayi Kongresi Sergisi, Kasım 2009.
- [25] URL-3<[www.veterinermalzeme.com/cerrahi-pgla-emilebilir-iplik-75-cm-igne-li-12li-paket](http://www.veterinermalzeme.com/cerrahi-pgla-emilebilir-iplik-75-cm-igne-li-12li-paket) >,erişim tarihi 12.11.21
- [26] Biomaterials: Principles and Applications; JB Park, JD Bronzino, CRC Press, 2003.
- [27] URL-4 <<https://alsanortopedi.com/karbon-protez-ayaklar/> > , erişim tarihi 01.12.21.
- [28] URL-5<[maltepehastanesi.com.tr/makale/tr/krecilenme-ve-diz-protezi](http://maltepehastanesi.com.tr/makale/tr/krecilenme-ve-diz-protezi)>, erişim tarihi 01.12.21.
- [29] URL-6<<https://www.uslularhadde.com/metalik-biyomalzemeler-nelerdir>>, erişim tarihi 05.12.21.
- [30] URL-7< [www.denizalgun.com/kalca-protezi](http://www.denizalgun.com/kalca-protezi)>, erişim tarihi 10.12.21.

- [31] Biyomedikal Uygulamalarda Kullanılan Biyomalzemeler, Makine Teknolojileri Dergisi, 2004.
- [32] Titanyum Ve Alaşımlarının Biyouyumluluklarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Müh. Nuray Balaban, 2007.
- [33] Lütjering, G. and Williams, C., 2003. Titanium, Springer-Verlag, Heidelberg.
- [34] Leyens, C. and Peters, M., 2003. Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications, Wiley-VCH, Weinheim.
- [35] Ensarioğlu, C., Çakır, M.C., 2005. Titanyum ve alaşımlarının işlenebilirlik etüdü, Mühendis ve Makine, 46, 36-46.
- [36] URL-8<<https://malzemebilimi.net/titanyum-aluminid-nedir-ozellikleri-nelerdir.html>>, erişim tarihi 11.12.21.
- [37] Vanzillotta, P.S., Sader, M.S., Bastos, I.N., Soares, G.A., 2006. Improvement of in vitro titanium bioactivity by three different surface treatments, Dental Materials. 22, 275-282.
- [38] URL-9 <<http://www.azom.com/Details.asp?ArticleID=1520>>, erişim tarihi 12.12.21
- [39] Wanga, X.X., Wei Yana, Hayakawa, S., Tsurub, K., Osaka, A., 2003. Apatite deposition on thermally and anodically oxidized titanium surfaces in a simulated body fluid, Biomaterials. 24, 4631-4637.
- [40] Kasuga, T., Kondo, H., Nogami, M., 2002. Apatite formation on TiO<sub>2</sub> in simulated body fluid, Journal of Crystal Growth. 235, 235-240.
- [41] Gil, F.J., Padros, A., Manero, J.M., Aparicio, C., Nilsson, M., Planell, J.A., 2002. Growth of bioactive surfaces on titanium and its alloys for orthopaedic and dental implants, Materials Science and Engineering, 22, 53-60.
- [42] URL-10<<http://www.materials.qmul.ac.uk/casestud/implants>>, erişim tarihi 14.12.21
- [43] URL-11<[http://www.agami.ru/img/small/FAQ\\_implantation1.jpg](http://www.agami.ru/img/small/FAQ_implantation1.jpg)>, erişim tarihi 14.12.21
- [44] Strategies to improve the corrosion resistance of microarc oxidation (MAO) coated magnesium alloys for degradable implants: Prospects and challenges - ScienceDirect.
- [45] Effect of negative voltage on the microstructure, degradability and in vitro bioactivity of microarc oxidized coatings on ZK60 magnesium alloy - ScienceDirect.

- [46] Kinard JT, Melody BJ, Lessner PM. Electrolyte for anodizing valve metals. In: US Patents 5935408. Greenville, SC, USA: Kemet Electronics Corporation Inc.;1998.
- [47] Kazek-Kesik, Krok-Borkowicz, Pamula ve Simka, 2014.
- [48] An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing - ScienceDirect.
- [49] Study plasma electrolytic oxidation process and characterization of coatings formed in an alumina nanoparticle suspension – ScienceDirect.
- [50] Anodic processes in plasma electrolytic oxidation of aluminium in alkaline solutions – ScienceDirect.
- [51] Calcium phosphate coatings for bio-implant applications: Materials, performance factors, and methodologies – ScienceDirect.
- [52] Investigation of the plasma electrolytic oxidation of Ti6Al4V under single-pulse power supply - ScienceDirect.
- [53] L. Li, T.S.N. Sankara Narayanan, Y.K. Kim, Y. Kong, I.S. Park, T.S. Bae, et al., Deposition of microarc oxidation–polycaprolactone duplex coating to improve the corrosion resistance of magnesium for biodegradable implants, Thin Solid Films 562 (2014) 561–567.
- [54] Deposition of microarc oxidation–polycaprolactone duplex coating to improve the corrosion resistance of magnesium for biodegradable implants – ScienceDirect.
- [55] Initial stages of plasma electrolytic oxidation of titanium – ScienceDirect.
- [56] D.E. Albert, Material and chemical characterization for the biological evaluation of medical device biocompatibility, in: J. Boutrand (Ed.), Biocompatibility and Performance of Medical Devices, Woodhead Publishing 2012, pp. 159–206.
- [57] Effect of electrolyte concentration on microstructure and properties of micro arc oxidized hydroxyapatite/titania nanostructured composite – ScienceDirect.
- [58] Enhanced bonding of biomimetic apatite coatings on surface-modified titanium substrates by hydrothermal pretreatment - ScienceDirect.
- [59] Relationship between in vitro apatite-forming ability measured using simulated body fluid and in vivo bioactivity of biomaterials - ScienceDirect.
- [60] Effects of biomimetically and electrochemically deposited nano-hydroxyapatite coatings on osseointegration of porous titanium implants - ScienceDirect.
- [61] Hemocompatibility of titanium oxide films - ScienceDirect.



- [62] In vitro and in vivo characterization of novel plasma treated nickel titanium shape memory alloy for orthopedic implantation – ScienceDirect.
- [63] Effect acidic and alkaline/heat treatments on the bond strength of different luting cements to commercially pure titanium – ScienceDirect.
- [64] Effect of hydrothermal treatment model on the formation of Sr-HA nanorod arrays on microarc oxidized titania coatings - ScienceDirect.
- [65] In vivo behaviour of hydroxyapatite coatings on titanium implants: a quantitative study in the rabbit - ScienceDirect.
- [66] Understanding and controlling the bone–implant interface - ScienceDirect.
- [67] Ellingsen, Pre-treatment of titanium implants with fluoride improves their retention in bone, J. Mater. sci.
- [68] URL12<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0079642513000674>>, erişim tarihi 03.01.22
- [69] Surface characteristics and biological response of titanium oxide layer formed via micro-arc oxidation in K3PO4 and Na3PO4 electrolytes – ScienceDirect.
- [70] Effect of potassium fluoride in electrolytic solution on the structure and properties of microarc oxidation coatings on magnesium alloy – ScienceDirect.
- [71] Fabrication and characterization of micro-arc oxidized fluoride containing titania films on Cp Ti - ScienceDirect.
- [72] K. Venkateswarlu, N. Rameshbabu, D. Sreekanth, M. Sandhyarani, A.C. Bose, V. Muthupandi, et al., Role of electrolyte chemistry on electronic and in vitro electrochemical properties of micro-arc oxidized titania films on Cp Ti, *Electrochim. Acta* 105 (2013) 468–480.
- [73] K. Venkateswarlu, N. Rameshbabu, D. Sreekanth, A.C. Bose, V. Muthupandi, N.K. Babu, et al., Role of electrolyte additives on in-vitro electrochemical behavior of micro arc oxidized titania films on Cp Ti, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 6853–6863.
- [74] Yi Wang, Huijun Yu, Chuanzhong Chen, Zhihuan Zhao , Review of the biocompatibility of micro-arc oxidation coated titanium alloys, *Materials and Design* 85 (2015) 640–652.
- [75] Biocompatibility of Si-incorporated TiO2 film prepared by micro-arc oxidation - ScienceDirect.
- [76] Improved bonding strength between TiO2 film and Ti substrate by microarc oxidation - Hong - 2010 - *Surface and Interface Analysis* - Wiley Online Library.

- [77] Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium – ScienceDirect.
- [78] Significance of calcium phosphate coatings for the enhancement of new bone osteogenesis – A review – ScienceDirect.
- [79] Colloidal-sol gel derived biphasic FHA/SrHA coatings – ScienceDirect.
- [80] Preparation of bioactive TiO film on porous titanium by micro-arc oxidation - ScienceDirect.
- [81] How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity – ScienceDirect.
- [82] Improvement of corrosion properties of microarc oxidation coating on magnesium alloy by optimizing current density parameters - ScienceDirect.
- [83] Enhancement of output voltage for novel dental rectennas | IEEE Conference Publication IEEE Xplore.
- [84] In vitro biological response to the oxide layer in pure titanium formed at different current densities by plasma electrolytic oxidation - ScienceDirect.
- [85] Structural dependence of apatite formation on titania gels in a simulated body fluid - Uchida - 2003 - Journal of Biomedical Materials Research Part A - Wiley Online Library.
- [86] Plasma electrolytic oxidation of titanium in a phosphate/silicate electrolyte and tribological performance of the coatings - ScienceDirect.
- [87] Development and characterization of MAO bioactive ceramic coating grown on micro-patterned Ti6Al4V alloy surface – ScienceDirect.
- [88] The effect of oxidation time on the micro-arc titanium dioxide surface coating containing Si,Ca and Na – ScienceDirect.
- [89] Surface characteristics and electrochemical corrosion behavior of a pre-anodized microarc oxidation coating on titanium alloy – ScienceDirect.
- [90] Structures and properties of layered bioceramic coatings on pure titanium using a hybrid technique of sandblasting and micro-arc oxidation – ScienceDirect.
- [91] Q. Dong, C.Z. Chen, D.G. Wang, Q.M. Ji, Research status about surface modification of biomedical Ti and its alloys by micro-arc oxidation, Surf. Rev. Lett. 13 (2006) 35–43.
- [92] Formation of hydroxyapatite on Ti–6Al–4V alloy by microarc oxidation and hydrothermal treatment - ScienceDirect.

- [93] H.M. Kim, F. Miyaji, T. Kokubo, T. Nakamura, Preparation of bioactive Ti and its alloys via simple chemical surface treatment, *J. Biomed. Mater. Res.* 32 (1996) 409–417.
- [94] Effects of the electric conditions of AC-type microarc oxidation and hydrothermal treatment solution on the characteristics of hydroxyapatite formed on titanium - ScienceDirect.
- [95] Surface characterization and corrosion behavior of micro-arc oxidized Ti surface modified with hydrothermal treatment and chitosan coating – ScienceDirect.
- [96] Cytocompatibility and antibacterial properties of zirconia coatings with different silver contents on titanium - ScienceDirect.
- [97] In situ composite coating of titania–hydroxyapatite on titanium substrate by micro-arc oxidation coupled with electrophoretic deposition processing - ScienceDirect.
- [98] One-step approach for hydroxyapatite-incorporated TiO<sub>2</sub> coating on titanium via a combined technique of micro-arc oxidation and electrophoretic deposition - ScienceDirect.
- [99] Formation of hydroxyapatite within porous TiO<sub>2</sub> layer by micro-arc oxidation coupled with electrophoretic deposition - ScienceDirect.
- [100] Formation process of composite plasma electrolytic oxidation coating containing zirconium oxides on AM50 magnesium alloy - ScienceDirect.
- [101] Formation mechanism of a self-sealing pore micro-arc oxidation film on AM60 magnesium alloy - ScienceDirect.
- [102] Formation process of composite plasma electrolytic oxidation coating containing zirconium oxides on AM50 magnesium alloy - ScienceDirect.
- [103] Effect of different complexing agents on the properties of chemical-bath-deposited ZnS thin films - ScienceDirect.
- [104] Characterization and formation of hydroxyapatite on Ti6Al4V coated by plasma electrolytic oxidation - ScienceDirect.
- [105] MAO-preparation of nanocrystalline hydroxyapatite–titania composite films: Formation stages and effect of the growth time - ScienceDirect.
- [106] Schweitzer, P.A. 2010. *Fundamentals of Corrosion: Mechanisms, Causes and Preventative Methods*. FL: CRC Press.
- [107] URL13<[www.metrohmautolab.com/download/Applicationnotes/Autolab\\_Application\\_Note\\_COR02.pdf](http://www.metrohmautolab.com/download/Applicationnotes/Autolab_Application_Note_COR02.pdf) >, erişim tarihi 15.01.22.

- [108] ASM Metals Handbook, Volume 13A. 2003. Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection.
- [109] Askeland, D. R. Malzeme Bilimi ve Mühendislik Malzemeleri, Cilt 2. Çeviri Editörü: Erdoğan, M. Ankara:Nobel Yayın Dağıtım.
- [110] Gerengi, H., Tafel Polarizasyon (TP), Lineer Polarizasyon (LP), Harmonik Analiz (HA) ve Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (DEIS) Yöntemleriyle Düşük Karbon Çeliği (AISI 1026), Pirinc-MM55 ve Nikalium-118 Alaşımlarının Yapay Deniz Suyunda Korozyon Davranışları ve Pirinc Alaşımlarına Benzotriazol'un İnhibitor Etkisinin Araştırılması, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi - Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2008.
- [111] Bereket, G., Gerengi, H., 2015. "How truly electrochemical measurements are evaluated in corrosion researches?" Korozyon Dergisi, 21, 33-44.
- [112] Simüle Edilmiş Bir Vücut Sıvısında Nano Taneli Biyomedikal Ti-20Nb-13Zr Alaşımlarının Elektrokimyasal Korozyonu ve In Vitro Biyoaktivitesi.
- [113] Investigation of bond strengths of different cements anodized individual abutments by electrochemical method.
- [114] URL-14<<https://www.besttechnologyinc.com/surface-finishing/titanium-anodizing-equipment/#Types>>, erişim tarihi 01.03.22.
- [115] J. M. Macak,. J. M. Macak. Department of Materials Science.
- [116] Totik Y., Niti Alaşımının Mikro Ark Oksidasyon (Mao) Sonrası İn-Vitro ... Journal Of Polytechnic-Politeknik Dergisi, Vol.24, No.2, Pp.373-382.
- [117] Niti Alaşımının Mikro Ark Oksidasyon Sonrası İn-Vitro Özelliklerinin Araştırılması-Journal Of Polytechnic.
- [118] C. Leyens and M. Peters, wiley- Titanium and Titanium Alloys - Fundamentals and Applications (pp.1-513).
- [119] Dikici T. (2016). Biyomedikal Uygulamalar için Titanyum İmplantların Mikro ve Nano Yapılı Titanyum Oksit Filmler ile Kaplanması ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi (Doktora Tezi). Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [120] B. Aksakal, M. Gavgalı, and B. Dikici (2009). The Effect of Coating Thickness on Corrosion Resistance of Hydroxyapatite Coated Ti6Al4V and 316L SS Implants, JMEPEG (2010) 19:894–899. doi: 10.1007/s11665-009-9559-7.