

**TİB2-KİTOSAN KOMPOZİTLERİN EPD YÖNTEMİ İLE KAPLANMASININ
ARAŞTIRILMASI**

Özge VARLIK

Yüksek Lisans Tezi

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Nuran AY

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Ağustos 2021

ÖZET

TİB2-KİTOSAN KOMPOZİTLERİN EPD YÖNTEMİ İLE KAPLANMASININ ARAŞTIRILMASI

Özge VARLIK

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Ağustos 2021

Danışman: Prof. Dr. Nuran AY

Kitosan çözeltisi ile öğütülmüş ve öğütülmemiş TiB_2 tozları içeren süspansiyonlarla elektroforetik biriktirme yöntemiyle (EPD) başarılı titanyum diborür (TiB_2)-kitosan kompozit kaplamalar elde edilmiştir. Proses parametrelerinin (uygulanan voltaj, biriktirme süresi ve katı konsantrasyonu) kompozit kaplamaların morfolojik, mikroyapısal, kalınlık ve yapışma davranışı üzerindeki etkisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-ışını kırınımı (XRD) teknikleri kullanılarak araştırılmıştır. Süspansiyon özellikleri ve kompozitlerin EPD mekanizması tartışılmıştır. Kaplamaların yapışma davranışı ASTM D3359-09-B tape teste göre sınıflandırılmıştır. Sonuçlar, kitosan çözeltisi içeren TiB_2 tozlarının, EPD ile Ti yüzeyinde düzgün, çatlaksız olarak başarılı bir şekilde biriktirildiğini göstermiştir. Farklı miktarlarda kitosanların alt tabakaya yapışma üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu düşünülmektedir. Elektroforetik biriktirme yöntemiyle kaplanan TiB_2 -kitosan kompozitlerinin homojen, gözenekli yapısının geliştirilmesi, hücrelerin çoğalmasına uygun olması beklenir. Ortopedi ve diş uygulamalarında alternatif kaplama olarak yüksek bir potansiyele sahiptir.

Anahtar Sözcükler: Elektroforetik biriktirme, Kompozit, Kaplama, Titanyum diborür, Kitosan.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF COATING OF TiB₂-CHITOSAN COMPOSITES BY EPD METHOD

Özge VARLIK

Department of Material Science and Engineering

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, August 2021

Supervisor: Prof. Dr. Nuran AY

Successful titanium diboride (TiB₂)-chitosan composite coatings were obtained by electrophoretic deposition method (EPD) with suspensions containing milled and unmilled TiB₂ powders with chitosan solution. The effect of process parameters (applied voltage, deposition time and solids concentration) on the morphological, microstructural, thickness and adhesion behavior of composite coatings was investigated using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) techniques. The suspension properties and the EPD mechanism of the composites are discussed. Adhesion behavior of coatings is classified according to ASTM D3359-09-B tape test. The results showed that TiB₂ powders containing chitosan solution were successfully deposited on the Ti surface with EPD without any cracks. Different amounts of chitosans are thought to have a significant effect on substrate adhesion. It is expected that the homogeneous, porous structure of TiB₂-chitosan composites coated by electrophoretic deposition method will be developed and suitable for cell proliferation. It has a high potential as an alternative coating in orthopedic and dental applications.

Keywords: Electrophoretic deposition, Composite, Coating, Titanium diboride, Chitosan.

TEŞEKKÜR

Öncelikle, çalışmamda ve araştırmalarımda sürekli desteği, sabrı, motivasyonu ve engin bilgisi için danışmanım Prof. Dr. Nuran AY' a teşekkür ederim. Rehberliği, bu tezin araştırılması ve yazılması sırasında her zaman bana yardımcı oldu. Yüksek lisans sürecimde her zaman ilgisini, desteğini esirgemeyen ve çalışmalarıyla örnek olan Dr. Öğr. Üyesi Yapıncak GÖNCÜ ve Ar. Gör. Levent KÖROĞLU'na teşekkür ederim. Bor Teknolojileri ve Mekatronik A.Ş. (BORTEK)'e ve BORTEK yönetim kurulu başkanı Süleyman AY'a destekleri için teşekkür ederim. Ayrıca, çalışma yıllarım boyunca ve bu tezi araştırma ve yazma sürecimde bana sürekli destek ve cesaret veren annem Süreyya VARLIK' a ve ablam Cansu VARLIK' a çok derin şükranlarımı ifade etmeliyim. Bu başarı onlarsız olmazdı.

Özge VARLIK

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Özge VARLIK

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. İLERİ SERAMİKLER.....	3
2.1. Titanyum Diborür	5
3. KİTOSAN	7
4. METALLER.....	10
4.1. Titanyum.....	12
5. ELEKTROFORETİK BİRİKTİRME YÖNTEMİ	13
5.1. Süspansiyon Parametreleri	17
5.1.1. Parçacık boyutu	17
5.1.2. Süspansiyonun dielektrik sabiti, iletkenliği ve viskozitesi	17
5.1.3. Zeta potansiyeli.....	18
5.1.4. Süspansiyonun Kararlılığı	18
5.2. Proses Parametreleri.....	18
5.2.1. Süspansiyonda katı maddelerin konsantrasyonu	18
5.2.2. Uygulanan elektrik alanının etkisi	19
5.2.3. Biriktirme süresinin etkisi	19

5.2.4. Altlığın iletkenliği	19
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	19
6.1. Kullanılan Malzemeler	19
6.2. Kullanılan Cihazlar.....	20
6.3. Yapılan Deneyler	20
6.3.1. Başlangıç malzemelerinin hazırlanması ve karakterizasyonu	20
6.3.2. Titanyum altlıkların hazırlanması ve karakterizasyonu	20
6.3.3. Süspansiyonun hazırlanması ve karakterizasyonu	21
6.3.4. Elektroforetik biriktirme yöntemiyle TiB ₂ -kitosan kaplamaların yapılması.....	22
6.3.4.1. <i>Kaplamaların karakterizasyonu</i>	24
7. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	24
7.1. Titanyum Diborür Tozunun Karakterizasyonu.....	24
7.1.1. Faz analizi sonuçları.....	24
7.1.2. Tane boyut analizi sonuçları	25
7.1.3. Mikroyapı analizi sonuçları.....	27
7.2. Kitosan Tozunun Karakterizasyonu	28
7.2.1. Faz analizi sonuçları.....	28
7.2.2. Fonksiyonel grup analizi.....	28
7.2.3. Termal analiz sonuçları	29
7.2.4. Mikroyapı analizi sonuçları.....	30
7.3. Titanyum Altlıkların Karakterizasyonu	31
7.3.1. Faz analizi sonuçları.....	31
7.3.2. Mikroyapı analizi sonuçları.....	31
7.4. Süspansiyonların Karakterizasyonu	32
7.4.1. pH'a bağlı zeta potansiyel değerleri	32
7.5. Elektroforetik Biriktirme Yöntemiyle Yapılan Kaplamalar	36
7.5.1. Kaplamaların faz analizi sonuçları.....	37
7.5.3. Kaplamaların kesit mikroyapı analizi sonuçları	48
7.5.4. EPD yöntemiyle yapılan kaplamaların kalınlıkları	56
7.5.5. Kaplamaların yapışma testi sonuçları.....	59
8. SONUÇLAR	66

KAYNAKÇA.....	68
----------------------	-----------

ÖZGEÇMİŞ



TABLolar DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1. Oksit olmayan bazı seramiklerin özellikleri	4
Tablo 4.1. Başlıca biyomedikal metaller ve alaşımlar ve onların uygulamaları	11
Tablo 4.2. Farklı derecelerdeki saf titanyumun (cp-Ti) ve Ti6Al4V alaşımının bileşenleri	13
Tablo 5.1. EPD'yi etkileyen parametreler	16
Tablo 6.1. Süspansiyonların kodlanması	22
Tablo 6.2. EPD yöntemiyle yapılan kaplamaların deney koşulları.....	22
Tablo 7.1. Farklı sürelerde öğütülmüş tozların Rietveld analizi	24
Tablo 7.2. Süspansiyonların özellikleri.....	35
Tablo 7.3. Farklı voltaj uygulanan TB-CS 35 kodlu numunelerin Rietveld analizi	40
Tablo 7.4. TB-CS OY kodlu numunelerin kaplama kalınlıkları	57
Tablo 7.5. Kaplamaların yapışma testi sonuçları	64

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. a) Tek kristal TiB_2 'nin altıgen birim hücresi b) bor atomlarının altıgen ağının gösterimi	6
Şekil 3.1. Arama girişli yayınların sayısı: “kitosan” (yeşil), “kitosan” ve “matriks” (sarı), “kitosan” ve “matris” ve “nanokompozitler” (kırmızı). Toplam yayın sayısı: 62563. Arama tarihi: 15 Mart 2021 (Scopus).....	8
Şekil 5.1. EPD'nin dört adımı; a) dağılım, b) elektrokimyasal yükleme, c) elektroforez ve d) biriktirme	15
Şekil 5.2. Farklı işlemlerle uygulanan tipik kaplama kalınlıkları	16
Şekil 6.1. Ti altlıkların EPD yöntemiyle kaplanmasının akım şeması	21
Şekil 7.1. Farklı sürelerde öğütülmüş ve öğütülmemiş TiB_2 tozlarının XRD analizleri.....	25
Şekil 7.2. TiB_2 tozunun tane boyutu.....	26
Şekil 7.3. 1 saat öğütülmüş TiB_2 tozunun tane boyutu.....	26
Şekil 7.4. 2 saat öğütülmüş TiB_2 tozunun tane boyutu.....	26
Şekil 7.5. 3 saat öğütülmüş TiB_2 tozunun tane boyutu.....	27
Şekil 7.6. 4 saat öğütülmüş TiB_2 tozunun tane boyutu.....	27
Şekil 7.7. TiB_2 tozunun karakterizasyonu a) öğütülmemiş ve b) 4 saat öğütülmüş TiB_2 tozunun SEM görüntüsü c) öğütülmemiş TiB_2 tozunun ve d) öğütülmüş TiB_2 tozunun EDS analizi	28
Şekil 7.8. Kitosan tozunun XRD Analizi	28
Şekil 7.9. Kitosanın FTIR analizi	29
Şekil 7.10. Saf kitosan tozunun TG-DTG grafiği.....	30
Şekil 7.11. Saf kitosan tozunun DSC grafiği.....	30
Şekil 7.12. Saf kitosan tozunun a) SEM görüntüsü ve b) EDS analizi.....	31
Şekil 7.13. Titanyum plakanın XRD analizi.....	31
Şekil 7.14. Titanyum plakanın a) SEM görüntüsü ve b) EDS analizi	32
Şekil 7.15. TB kodlu süspansiyonun pH'a bağlı zeta potansiyel değeri	33
Şekil 7.16. TB-CS 5 kodlu süspansiyonun pH'a bağlı zeta potansiyel değeri	34
Şekil 7.17. TB-CS 10 kodlu süspansiyonun pH'a bağlı zeta potansiyel değeri	34
Şekil 7.18. TB-CS 35 kodlu süspansiyonun pH'a bağlı zeta potansiyel değeri	34
Şekil 7.19. TB-CS OY kodlu süspansiyonun pH'a bağlı zeta potansiyel değeri	35

Şekil 7.20. a) TB-CS 5 ve b) TB-CS OY süspansiyonları	36
Şekil 7.21. TB-CS 5 kodlu süspansiyonun pH'a bağlı iletkenlik değerleri.....	36
Şekil 7.22. TB-CS 5-5 ve TB-CS 10-5 kodlu kaplamaların XRD analizi (Ti:†, TiB ₂ :•, WC:◊).....	38
Şekil 7.23. TB-CS 5-8 ve TB-CS 10-8 kodlu kaplamaların XRD analizi (Ti:†, TiB ₂ :•, WC:◊).....	39
Şekil 7.24. TB-CS 35 kodlu kaplamaların XRD analizi.....	40
Şekil 7.25. a) TB-CS 35-11, b) TB-CS 35-8, c) TB-CS 35-5 ve d)TB-CS 35-2 kodlu numunelerin görüntüleri.....	40
Şekil 7.26. Farklı büyütmelelerdeki TB kodlu numunenin yüzey görüntüleri: a) 5kx ve b) 10kx	41
Şekil 7.27. TB-CS OY 9 kodlu numunenin yüzey görüntüleri a)2kx, b)5kx, c)10kx	42
Şekil 7.28. TB-CS 5-9 kodlu numunenin yüzey görüntüleri a)2kx, b)5kx ve c)10 kx	43
Şekil 7.29. TB-CS 5-9 kodlu numunenin EDS analizi	43
Şekil 7.30. TB-CS 10-9 kodlu numunenin yüzey görüntüleri a)2kx, b)5kx ve c)10kx	44
Şekil 7.31. TB-CS 10-9 kodlu numunenin EDS analizi	45
Şekil 7.32. TB-CS 10-9 kodlu numunenin haritalama analizi.....	46
Şekil 7.33. TB-CS 35-10 kodlu numunenin yüzey görüntüleri a)2kx, b)5kx, c)10kx ve d)12kx	47
Şekil 7.34. TB-CS 35-10 kodlu numunenin EDS analizi	47
Şekil 7.35. TB-CS OY-5 kodlu numunenin a) ara kesit görüntüsü ve b) EDS analizi	48
Şekil 7.36. a) TB-CS OY-6, b) TB-CS OY-8 ve c) TB-CS OY-9 kodlu numunelerin ara kesit görüntüleri	49
Şekil 7.37. a) TB-CS 5-3, b) TB-CS 5-5, c) TB-CS 5-6 ve d) TB-CS 5-12 kodlu numunelerin ara kesit görüntüleri	50
Şekil 7.38. TB-CS 5-6 kodlu numunenin haritalama analizi.....	51
Şekil 7.39. a) TB-CS 10-8, b) TB-CS 10-6 kodlu numunelerin ara kesit görüntüleri ve c) TB-CS 10-6 kabarcık oluşumunun optik görüntüsü	52
Şekil 7.40. TB-CS 10-6 kodlu numunenin ara kesit çizgi analizi	53

Şekil 7.41. a) TB-CS 35-5, b) TB-CS 35-6 ve c) TB-CS 35-10 kodlu numunelerin ara kesit görüntüleri	54
Şekil 7.42. TB-CS 35-5 kodlu numunenin EDS analizi	54
Şekil 7.43. TB-CS 35-6 kodlu numunenin ara kesit çizgi analizi	56
Şekil 7.44. a) TB-CS OY-5 ve b) TB-CS OY-6 kodlu numunelerin ara kesit görüntüleri.....	57
Şekil 7.45. TB-CS 5 kaplama örnekleri a) 25V'de sırasıyla 30,60 ve 120 s görüntüleri, b) TB-CS 5-3 kesitinin SEM görüntüsü.....	58
Şekil 7.46. Farklı voltajlar uygulanan TB-CS 5 kodlu numunelerinde kaplama kalınlığı süre ilişkisi	59
Şekil 7.47. Farklı voltajlar uygulanan TB-CS 10 kodlu numunelerinde kaplama kalınlığı süre ilişkisi	59
Şekil 7.48. a) TB-CS OY 10-6 ve b) TB-CS OY-6 kodlu numuneler.....	60
Şekil 7.49. TB-CS OY kodlu numunelerin yapışma testi sonuçları	61
Şekil 7.50. a) TB-CS OY-9 ve b) TB-CS OY-10 kodlu numunelerin yapışma testi sonuçları.....	61
Şekil 7.51. TB-CS 5 kodlu numunelerin yapışma testi sonuçları.....	63
Şekil 7.52. TB-CS 10 kodlu numunelerin yapışma testi sonuçları.....	63
Şekil 7.53. TB-CS 35 kodlu numunelerin yapışma testi sonuçları.....	64

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

EPD	: Elektroforetik Biriktirme
TiB ₂	: Titanyum Diborür
CH ₃ COOH	: Asetik Asit
HNO ₃	: Nitrik Asit
XRD	: X- ışını Kırınımı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
WC	: Tungsten Karbür
ζ	: Zeta Potansiyeli
ρ	: Yoğunluk
A	: Elektrotun Yüzey Alanı
C	: Süspansiyondaki Parçacıkların Konsantrasyonu
μ	: Parçacıkların Hareketi
U	: Uygulanan Voltaj
t	: Zaman
d	: İki Elektrotun Arasındaki Mesafe

1. GİRİŞ

Biyomalzemeler, yapıların veya implantların yapımında, form ve işlevi eski haline getirmek için kaybolan veya hastalıklı biyolojik yapıyı değiştirmek için kullanılan yapay veya doğal malzemelerdir. İnsanların yaşam kalitesini ve uzun ömürlülüğünü iyileştirmeye yardımcı olur. Biyomalzemeler, yaşlanan nüfusların taleplerini karşılamak için hızlı bir büyüme göstermiştir. İnsan vücudunun farklı bölgelerinde kalpte yapay kapakçıklar, kan damarlarında stentler, omuzlarda, dizlerde, kalçalarda, dirseklerde, kulaklarda ve ortodontal yapılarda kullanılmaktadır [1].

Uygun özelliklere sahip arzu edilen implantı elde etmenin iyi bilinen stratejisi, yüzey mühendisliğini, yani güçlendirici olarak metal altlığı kullanmak ve biyomedikal özellikleri indüklemek için, yüzeyini biyomateryaller ile modifiye etmektir. Kemik ve dental implantın optimizasyonu, biyomedikal, korozyon direnci, yapışma gücü ve mekanik stabilite özellikleri dahil olmak üzere farklı parametrelerin etkisi altındadır [2].

Metaller ve alaşımlar, kemik implantları olarak uzun bir uygulama geçmişine sahiptir. Bunlar arasında paslanmaz çelikler, kobalt bazlı alaşımlar (CoCrMo) ve titanyum (Ti) ve alaşımları kullanılmaktadır. Bu malzemeler yüksek mukavemet, süneklik ve iyi mekanik özelliklere sahip olmalarına rağmen, biyo uyumlulukları ve korozyon dirençleri nispeten düşüktür. Bununla birlikte, bu malzemelerden yapılan implantlar genellikle doğal kemiklerden çok daha serttir, bu da kemiğin gerilme direncini düşürür. Kortikal kemik (kompakt kemik), 3 ila 30 GPa arasında değişen elastik modüllere sahipken, trabeküler veya süngerimsi kemik, 0.02–2 GPa'lık önemli ölçüde daha düşük elastik modüllere sahiptir. Mevcut implant malzemelerinin çoğu, kemiklerden çok daha yüksek elastik modüllere sahiptir. Örneğin, Ti6Al4V yaklaşık 110 GPa'lık bir elastik modüle sahiptir ve CoCrMo alaşımların elastik modülü yaklaşık 210 GPa'dır [3]. Metalik biyomalzemelerden yapılan mevcut ortopedik implantların ve protez bileşenlerinin performansı, insan vücudundaki aşınmaları nedeniyle oldukça sınırlıdır. Bu nedenle, metalik biyomalzemelerin mekanik özelliklerini bozmadan, malzemenin yüzey bileşimi, yapısı ve morfolojisindeki değişikliklerle metalik yüzeylerin biyofonksiyonelleştirilmesi için yöntemler geliştirmek önemlidir. Böylece metalik biyomalzemelerden yapılan dental ve ortopedik implantların performansı ve kullanım ömrü önemli ölçüde artacaktır. Metalik implantların veya kemikle doğrudan temas eden

parçalarının yüzey işlevselleştirilmesi için en iyi seçim, biyoinert, biyoaktif ve biyoçözünür olmak üzere üç ana grupta sınıflandırılan biyoseramik kaplamalardır [4].

Protez uygulamaları için seramik kaplı metal implantlar, kemik büyümesi için gerekli gözenekliliği sağlarken alttaki metal altlık yükü taşıyarak ameliyattan hemen sonra tam ağırlık taşıma kapasitesini sağlar. Bu nedenle biyoseramikler hem metal iyonlarının salınımını önlemede (korozyona daha dirençli hale getirmede) hem de metal yüzeyi biyoaktif hale getirmede ikili bir rol oynar [5].

Biyoaktif seramiklerin zayıf mekanik özelliklerinden ve kırılgan yapısından kaçınmak için metalik implantlar üzerinde biyoaktif filmler olarak kaplanırlar. Bu nedenle, metalik altlıklar üzerine biyoaktif kaplamaların uygulanması, biyoaktivite, biyouyumluluk ve doku yapışması gibi elde edilen tüm mekanik ve biyolojik özellikleri aynı anda sağlayabilir. Kaplama işlemi, daldırma kaplama, termal püskürtme, fiziksel buhar biriktirme, lazer kaplama ve elektroforetik biriktirme (EPD) gibi farklı yöntemlerle gerçekleştirilebilir. EPD, çok yönlülüğü, basitliği, maliyet etkinliği ve karmaşık şekillere uygulanabilirliği nedeniyle tercih edilmektedir. Kimyasal ve fiziksel buhar biriktirme gibi buhar biriktirme teknikleri, yöntemin doğruluğu, kesinliği ve tekrarlanabilirliği nedeniyle özellikle ilgi çekicidir. Bu tür tekniklerin ana dezavantajı, yüksek işletme maliyetidir. Bununla birlikte, elektroforetik biriktirme (EPD), seramik kaplamaların hazırlanması için umut verici bir alternatif olarak ortaya çıkmıştır [6].

EPD'nin farklı anyonik ve katyonik biyopolimerlerin, biyoseramiklerin, biyocamların, ilaçların, antimikrobiyal ajanların ve çeşitli fonksiyonel biyomoleküllerin birikmesine izin verdiği yaygın olarak bilinmektedir. EPD ile farklı malzemeleri birlikte biriktirme yeteneği, kompozitlerin üretimi için muazzam faydalar sunar. Bu teknik, birkaç nanometreden birkaç mikrona kadar değişen farklı büyüklükteki parçacıkların biriktirilmesi için uygundur. Fonksiyonel olarak derecelendirilmiş ve çok katmanlı kaplamalar, karmaşık şekilli alt tabakalar üzerinde tek tip film oluşumu, desenli filmlerin imalatı ve geniş yüzey alanlı alt tabakalar üzerinde biriktirme yeteneğine sahiptir [7].

TiB₂'nin EPD yöntemi kullanılarak biriktirilmesine yönelik çalışmalar simülasyon düzeyinde olmuştur [8]. Elektroforetik biriktirme yöntemiyle nikel üzerine TiB₂ kaplanarak Ni-TiB₂ kompozit kaplama yapılmıştır [9]. TiB₂ mükemmel mekanik, aşınma direnci özellikleri ve kimyasal inertliği sahiptir [10]. Bu özellikleri nedeniyle, TiB₂

kaplamalar biyomedikal uygulamalar için potansiyel aday olabilir. Kitosan son yirmi yıldır ortopedik uygulama için kullanılmaktadır. Kitosan toksik değildir, biyolojik olarak parçalanabilir, biyolojik olarak uyumludur ve yara iyileştirici özelliklere sahip olduğundan biyomalzemeler alanında bir dizi organik-inorganik kompozit hazırlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır [11].

Bu çalışmada EPD tekniği kullanılarak titanyum altlıklar üzerine TiB_2 -Kitosan kompozit kaplamaların üretilmesi amaçlanmıştır. TiB_2 -Kitosan kompozit kaplamaların morfolojik, mikroyapısal, kalınlık ve yapışma davranışı üzerine proses parametrelerinin (uygulanan voltaj, biriktirme süresi ve katı konsantrasyonu) etkisi araştırılmıştır.

2. İLERİ SERAMİKLER

İleri seramikler, yüksek saflıkta sentetik kimyasallarla yapılan yeni bir seramik ailesi olarak anılır. Şekillendirmeye yardımcı olmak için genellikle organik bağlayıcılar eklenir. Bu seramikler, yüksek performans gerektiren çeşitli endüstriyel uygulamalara yöneliktir. İleri seramikler genellikle bileşimlerine göre oksit veya oksit olmayan seramikler olarak sınıflandırılır. Dişçilik uygulamalarında zirkonya ve alümina gibi oksit seramikler iyonik bağlı iken karbürler, nitrürler ve borürlerden oluşan oksit olmayan seramikler grubunda daha da güçlü kovalent bağla bağlıdır. Bağ enerjileri onların yüksek erime noktaları, yüksek kimyasal direnç, yüksek sertlik ve yüksek bükülmezlik gibi genel özelliklerini belirler. Metal borürler (magnezyum borür, zirkonyum borür ve titanyum diborür) gibi tüm malzeme grupları, aynı hekzagonal kristal yapıya sahip oldukları için fiziksel ve kimyasal özelliklerinde benzer eğilimler sergiler. Borür seramiklerin çoğu çok yüksek erime sıcaklıklarına (2000–3250 °C), yüksek mekanik mukavemete, düşük kütle yoğunluğuna, çok düşük ısı genleşme katsayılarına, oksidasyona karşı yüksek direnç ve elektrik iletkenliğine sahiptir [12].

İleri seramikler, korozyon ve yüksek sıcaklık direnci gerektiren oldukça zorlu ortamları içeren uygulamalarda metaller ve alaşımlarla rekabet eder. Ek olarak, yüksek sertlikleri ve nispeten yüksek elastik modülleri nedeniyle, yüksek aşınma uygulamalarında da kullanım alanı bulunur. Metal alaşımlarının kullanım ömrü, refrakter kaplamaların kullanılmasıyla uzatılabilir [13].

İleri seramikler yapısal, işlevsel ve biyoseramikler olarak gruplandırılabilir.

- Yapısal ileri seramikler, alümina, kısmen ve tamamen stabilize edilmiş zirkonya, mullit, silisyum nitrür ve SiAlON'lar, silisyum karbür, bor nitrür, titanyum nitrür ve titanyum diborürdür. Silisyum karbür, silisyum nitrür ve zirkonya seramiklerinin yüksek yoğunluk, yüksek eğilme mukavemeti, yüksek termal genleşme ve düşük termal iletkenlik gerektiren termal bariyer kaplamalar gibi yüksek sıcaklık uygulamalarında mükemmel olduğunu göstermektedir.

- İşlevsel ileri seramikler, yapısal seramiklerin aksine, hacim içinde, tane sınırlarında veya iletken veya iletken olmayan seramiklerin yüzeylerinde lokalize olan mikroyapısal etkilerden yararlanır. Bu tür etkiler, yarı iletken, varistör, piezoelektrik, piroelektrik, ferroelektrik ve süper iletken özelliklerini kapsar. Otomotiv endüstrisi için yeni seramik teknolojileri arasında oksijen sensörleri, egzoz gazı katalizörleri ve yakıt hücrelerinin yanı sıra geleceğin seramik gaz türbinleri ve adyabatik turbo bileşik dizel motorlar yer alıyor [14].

- Biyoseramik: Alümina ve zirkonya gibi biyoseramik malzemeler, oldukça korozyif bir vücut ortamında olağanüstü yapısal stabilite ve dolayısıyla biyolojik eylemsizlikten yararlanırken, hidroksiapatit ve trikalsiyum fosfat fonksiyonel osseoindüktif ve osseokondüktif özellikler sağlar [15].

Oksit olmayan bazı seramiklerin nispeten saf malzemelerine ait tipik özellikleri Tablo 2.1' de dir. [13].

Tablo 2.1. Oksit olmayan bazı seramiklerin özellikleri [13].

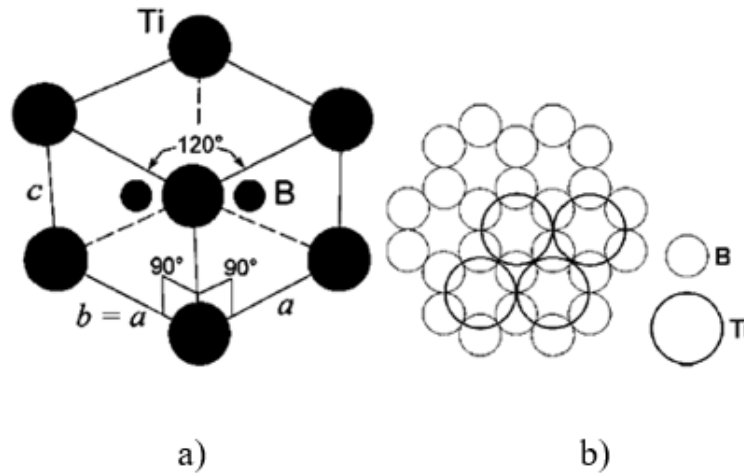
	Fiziksel	Termal	Elektriksel ve manyetik	Mekanik								
Sera mikl er	Özgül ağırlık ρ ($\text{kg/m}^3 \times 10^{-3}$)	Erime yada ayrışm a (a) sıcaklı ğı (K)	Doğrus al genleş me katsayı sı	İletken lik k (W/m. K)	Elektri ksel özdire nç ($\times 10^8$ ohm.m)	Manye tik duygu nluk ($\times 10^6$ x(1/mo l)	Elast ik mod ulus E(G Pa)	Poiss on katsa yısı ν	1 N yük altın da Mikr osert lik H (GPa)	Eğm e daya ncı σ (MP a)	Bası nç daya nımı σ (GPa)	Kırıl ma toklu ğu Kc (MPa .m ^{1/2})
AlN	3.26	2572 (a)	5.0	180.0	$>10^{19}$	-	320	0.25	15.3	320	3.8	2.8
B ₄ C	2.52	2743	5.54	28.0	1000.0	-	427	0.19	31.5	340	6.6	3.2
BN	2.28	2600 (a)	2.0	15.0	1.7×10^{19}	-	60	-	0.1	20	0.3	16.0
SiC	3.21	3103 (a)	5.12	41.0	4×10^5	-	408	0.14	30.0	350	6.3	3.9
Si ₃ N ₄	3.18	2151 (a)	2.6	29.5	$>10^{19}$	-	315	0.27	15.0	800	4.4	6.0
TiB ₂	4.52	3193	4.6	24.0	9.0	31.3	541	0.11	25.5	450	5.7	6.4
TiC	4.92	3290	7.95	17.2	200.0	5.0	494	0.19	30.0	500	1.4	2.0
TiN	5.44	3223	8.7	28.9	40.0	37.0	390	-	19.9	260	1.3	-
WC	15.8	3073 (a)	5.76	29.3	19.2	9.8	737	0.24	30.0	530	4.3	6.0

2.1. Titanyum Diborür

Borürler, çok sayıda benzersiz özellik ile karakterize edilir. Bunların çoğu, 2000 K'nın çok üzerinde erime noktalarına sahip refrakterlerdir ve yüksek bir sertliğe, mükemmel aşınma direncine ve örneğin reaktif sıvı metallerle karşı çok iyi kimyasal eylemsizliğe ve nispeten iyi bir oksidasyon direncine sahiptir [16].

Titanyum diborür (TiB₂), bir dizi yüksek teknolojik uygulama için temel malzeme olarak kabul edilen artan ilgi gören bir malzemedir. Oda sıcaklığında yaklaşık 25–35 GPa sertliği ile (tamamen sertleştirilmiş yapısal çelikten üç kat daha sert) yüksek erime noktasına ($>3000^\circ\text{C}$), iyi sürünme direncine, iyi termal iletkenliğe ($65 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), düşük elektrik direncine ($28,4 \mu\Omega\text{.cm}$) [17] ve önemli kimyasal stabiliteye sahiptir. TiB₂, sermetler için önemli bir temel malzeme olan TiC'ye çok benzer ve özelliklerinin çoğu (örn. sertlik, ısı iletkenlik, elektriksel iletkenlik ve oksidasyon direnci) TiC'ninkilerden üstündür. Yüksek sıcaklıkta işleme uygulamalarında önemli bir faktör olan kimyasal stabilite açısından TiB₂, saf demir ile temas halinde WC veya Si₃N₄'e göre daha kararlıdır. Yüksek sıcaklık uygulamalarında WC esaslı malzemeler yerine TiB₂ esaslı malzemeler tercih edilmelidir. Yüksek sıcaklıklarda kimyasal eylemsizliği ve iyi elektriksel iletkenliği (elektrik direnci $13 \times 10^{-8} \Omega \text{ m}$), TiB₂'yi özel elektrik uygulamaları

için mükemmel bir aday yapar [18]. Bununla birlikte, monolitik TiB_2 'nin (5 MPa m^{1/2}) nispeten düşük kırılma tokluğu ve çatlak büyümesine karşı duyarlılığının az olması, birçok mühendislik uygulamalarında kullanımını sınırlandırmaktadır [18, 19]. Öz yayılım katsayısı, saf TiB_2 'nin yoğunlaştırılmasını da çok zorlaştırır. Bu eksiklikler, birçok yapısal seramikte ortaktır. TiB_2 'deki Ti atomları sıkı paket hekzagonal (HCP) bir yapı oluşturur. P6 / mmm boşluk grubuna ($a=b=3.029 \text{ Å}$, $c=3.229 \text{ Å}$; $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$) sahip tek kristal TiB_2 'nin hekzagonal birim hücresi Şekil 2.1a'dadır. Ti atomları (0, 0, 0) 'da ve B atomları ($1/3, 2/3, 1/2$) ve ($2/3, 1/3, 1/2$) koordinatlarında bulunur. HCP yapısı için ABABAB'ın olağan gösterimine benzer şekilde, Ti' nin istifleme dizisi AAA olacaktır. Bor (B) atomları, güçlü bir kovalent olarak bağlı hekzagon ağ yapısı oluşturan A katmanları arasında başlangıçta yer alır (Şekil 2.1b). TiB_2 'nin yüksek sertliği ve elastik modülü ile kimyasal direnci, doğal kristal yapısına ve atomik bağına atfedilir [18].



Şekil 2.1. a) Tek kristal TiB_2 'nin altıgen birim hücresi b) bor atomlarının altıgen ağının gösterimi [18].

TiB_2 , yüksek aşınma direnci, yüksek sertlik ve erime noktası gibi olumlu özelliklerin yanı sıra iyi ısıl stabilite ve tribolojik özellikleri bir araya getirerek onları çeşitli endüstriyel uygulamalar için kullanılabilir hale getirir. TiB_2 'nin olağanüstü fiziksel nitelikleri, hekzagonal kristalografik yapısına ve B atomlarının hekzagon olarak düzenlenmiş Ti atomları arasındaki boşluklarda yer aldığı atomik bağın özel doğasına bağlanabilir. Güçlü kovalent B-B bağları oluşturan B atomları ile c eksenı boyunca gelişen alternatif B ve Ti düzlemlerinin ortaya çıkan kafes yapısı, iki boyutlu bir B ağını temsil eder [20].

Proton değişim membranlı yakıt hücrelerinde (PEMFC) metalik çift kutuplu plakaların korozyon direncini iyileştirmek için nadiren kullanılmıştır. Bunun nedeni, elektro kaplama [21] gibi geleneksel yöntemler kullanılarak metaller üzerinde yapışkan ve kompakt TiB₂ kaplamaları oluşturmayı zorlaştıran TiB₂'nin yüksek erime noktasıdır. TiB₂ için fiziksel buhar biriktirme (PVD) ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) ile kaplamalar hala geliştirilmektedir. Magnetron püskürtme tekniği ile üretilen TiB₂ kaplama genellikle kırılgandır ve yüksek artık gerilmelere sahiptir. Dolayısıyla kolayca çatlama ve dökülme olması uygulamalarını kısıtlar. Termal püskürtme, başlangıçta TiB₂ kaplamaları geliştirmenin etkili bir yolu olarak görülse de, bu teknik kullanılarak metalik matris üzerine uygulanan kaplamalar gözeneklidir ve korozyon direncini ve iletkenliğini sınırlayan ikincil bir oksit faza sahiptir. Yüksek enerjili mikro ark alaşımlama (HEMAA) tekniği, yüksek erime noktalı malzemelerle kullanımda kompakt ve gözeneksiz metalik seramik kompozit kaplamalar elde etmek için etkili bir yöntem sağlar. Titanyum diborür (TiB₂) kaplamalar, korozyon direncini ve iletkenliğini artırmak için uygun maliyetli, yüksek enerjili mikro ark alaşımlama tekniği kullanılarak 304 paslanmaz  elik bipolar plakalar üzerinde üretilmiştir [22].

Bor, insan vücudundaki ana mikro elementlerden biridir ve kemik dokusunun oluşumu ve işleyişinde önemli bir rol oynar. Buna göre bor, çeşitli tıbbi materyallerde osteoindüktif bir ajan olarak kullanılmış, B-OH bağlarının oluşumuna bağlı olarak materyal biyouyumluluğunu ve biyoaktiviteyi artırmıştır. Bor katkılı TiO₂ kaplamalar hidrofilik özellikler ve geliştirilmiş osteoblast yapışması sergilerken, aynı zamanda yüksek antibakteriyel özelliğe sahiptirler. TiB₂ borlama gibi süreçler yoluyla, kısmen mekanik sertliği, stabilitesi ve aşınma direnci nedeniyle biyomedikal uygulamaları için çalışmalar yapılmaktadır [23].

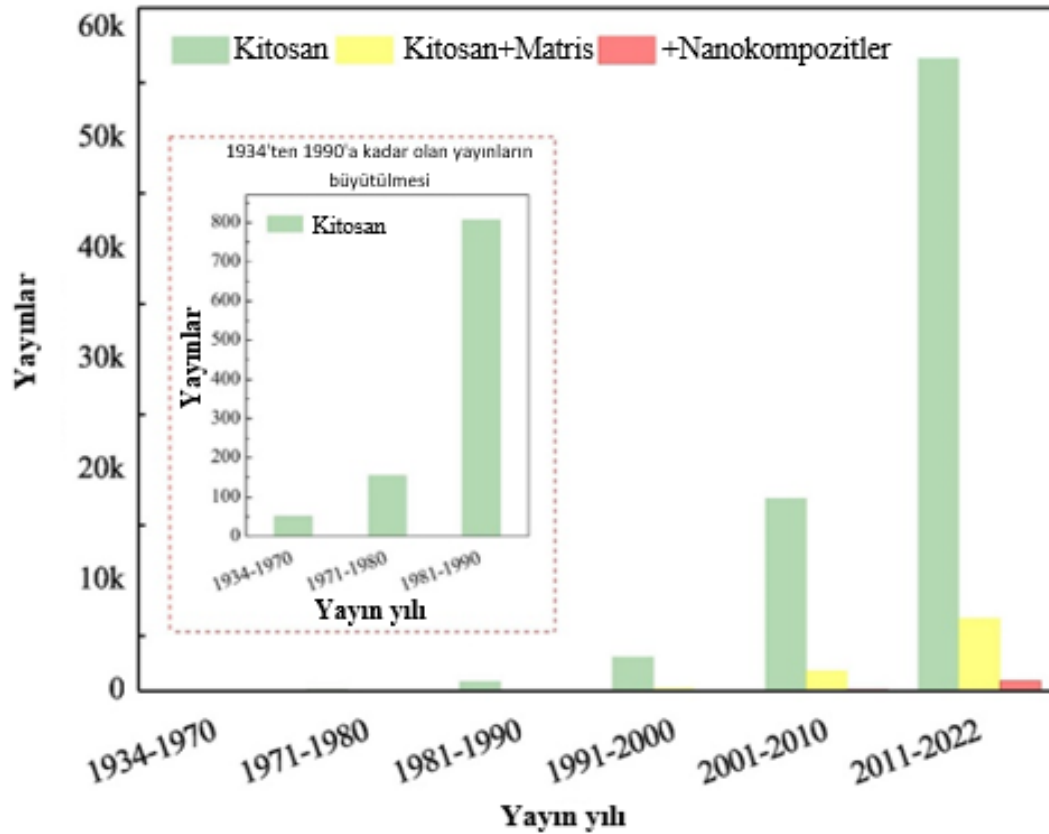
3. K TOSAN

Doğal polimerler (kollajen, fibrin, fibrinojen, aljinat), birçok dokunun hücre dışı matrisi ile kimyasal benzerlikleri, faydalı biyolojik performansları ve hücre veya enzim kontrollü bozunmaları nedeniyle biyomedikal uygulamalarda giderek daha fazla kullanılmaktadır [24]. Kitosan, kitinden türetilen bir polisakkarittir. Kitin, selülozdan sonra dünyada en bol bulunan ikinci polisakkarittir [25].

1859'da Rouget, konsantre bir potasyum hidroksit solüsyonunda kaynattıktan sonra asitte çözünür bir kitin fraksiyonu elde etti. 1894 yılında bu molekül Alman kimyager

Felix Hoppe Seyler [26,27] tarafından kitosan olarak adlandırılmıştır. Daha sonra, başta mantarlar olmak üzere çeşitli organizmalarda kitosan sentezi ve varlığı kanıtlanmıştır [28, 29].

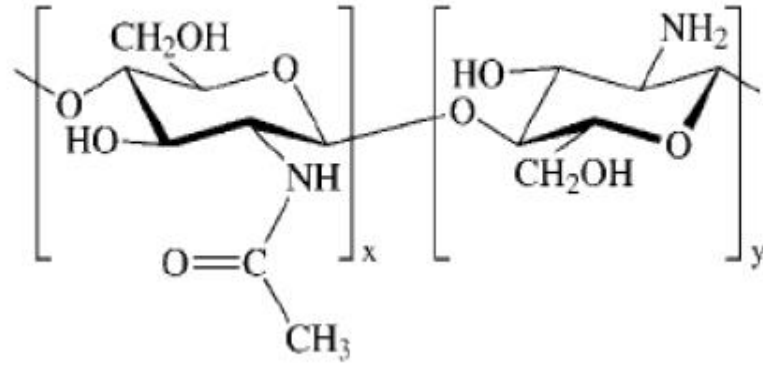
Biyouyumlu yapısı nedeniyle kitosan ve türevleri, su ve atık arıtma, ilaç, elektrokimyasal alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Şekil 3.1, son yıllarda kitosan malzemelerine ve nanokompozitlere artan ilgiyi göstermektedir [30].



Şekil 3.1. Arama girişli yayınların sayısı: “kitosan” (yeşil), “kitosan” ve “matris” (sarı), “kitosan” ve “matris” ve “nanokompozitler” (kırmızı). Toplam yayın sayısı: 62563. Arama tarihi: 15 Mart 2021 (Scopus)[30].

Kitin kaynağına bağlı olarak moleküler ağırlığı 300-1000 kDa arasındadır. Kitin ve kitosanın ana kaynakları, böcekler (kütikül, yumurtlayanlar ve böcek kozası), kabuklular (Yengeç kabuğu ve Karides kabuğu), kalamar (Ommastrephes kalemi ve Loligo mide duvarı), Centric Diatoms (Thalassiosira fluviatilis ve algler) ve mantarlardır (Mucor rouxi ve Aspergillus nidulans). Kitin birçok kaynakta doğal olarak büyük miktarlarda bulunmasına rağmen, kitosan bazı mantarlarda olduğu gibi doğada sadece sınırlı miktarlarda bulunur. Endüstriyel veya araştırma uygulamalarında kullanılan kitosan kimyasal veya enzimatik işlemlerle kitinden elde edilir. Pozitif yüklerinden dolayı

kitosan, hücre zarının negatif kısmı ile etkileşime girebilir, bağlantı proteinlerinin yeniden düzenlenmesine ve açılmasına yol açabilir ki polisakkaritin geçirgenliğinin artmasını sağlar. Kitosan, N-asetil-D-glukoz amin ve D-glukoz aminin bir kopolimeridir (Şekil 3.3). Doğrusal ve yarı kristal bir polimerdir [25].



Şekil 3.2. Kitosanın kimyasal yapısı [6].

Kitosan'ın suda çözünürlüğü pH'a bağlıdır ve uygun koşullar altında işlenebilirliğe izin verir [31]. Protonlanmış amino gruplu kitosan, daha sonra lipidler, proteinler, DNA ve poliakrilik asit gibi bazı negatif yüklü sentetik polimerler gibi çok çeşitli doğal veya sentetik anyonik türlerle [31] iyonik kompleksler oluşturabilen bir polikasyon haline gelir [32-33]. Çözeltideki yüksek yük yoğunluğu, kitosanın çok çeşitli suda çözünür polianyonik türlerle çözünmeyen iyonik kompleksler oluşturmasını sağlar. Heparin ve alginik asit gibi anyonik polisakkaritlerin yanı sıra poli(akrilik asit) gibi sentetik polianyonlarla kompleks oluşumu belgelenmiştir [34]. Nitekim kitosan, pozitif yüklü, doğal olarak oluşan tek polisakkarittir [32].

Kitosan, amino gruplarının protonlanmasıyla sulu çözeltilerde pH 6.5'tan düşük olduğunda pozitif olarak yüklenir [35]. Kitosan makromoleküllerinin yükü, artan çözelti pH'ı ile azalır. pH 6.5' ta amino grupları protonsuz hale gelir. Amino gruplarının protondan arındırılması, çözünmeyen kitosan'ın çökmesine neden olur [36].

Kitosan molekülleri hem amino hem de hidroksil gruplarına sahiptir, böylece eterleşme, esterleşme ve indirgeyici aminasyon reaksiyonları gibi çeşitli reaksiyonlar yoluyla kararlı kovalent bağlar oluşturabilir. Kitosan, antifungal, mukoadhezif, analjezik ve hemostatik özellikler ile birlikte dikkate değer antibakteriyel aktiviteye sahiptir.

Kitosanın bozunma hızı, polimerin moleküler kütlesi ve deasetilasyon derecesi ile yüksek oranda ilişkilidir ve bir dereceye kadar fizyolojik ortamla biyouyumluluğu kanıtlanmıştır. Kitosan, kitinin serbest amin formunun en az % 50'sine deasetillenmiş formu, hem 1-4 bağlantılı 2-asetamido-2-deoksi- β -D-glikopiranozun yanı sıra 2-amino-'dan oluşan heterojen bir kimyasal yapıya sahiptir [25].

Kitosanın en önemli özellikleri biyolojik olarak parçalanabilirlik, biyouyumluluk, biyo-işlevsellik, toksik olmama, proteinleri, nükleik asitleri ve virüs partiküllerini hareketsizleştirme yeteneği, gelişmiş hücresel bağlanma, doğal antibakteriyel aktivite, hızlandırılmış yara iyileşmesi, kimyasal direnç, uygun korozyon koruma yeteneği (kaplama olarak kullanıldığında), göreceli ısıl stabilite, kolay film oluşturma yeteneği, uygun mekanik özellikler ve düşük maliyetidir. Bu özellikler sayesinde, tıbbi implantların biyo-arayüzünü iyileştirmek için, kompozit kaplamaların kullanımına yönelik sürekli artan bir ilgi vardır [37].

Kitosan bazlı kompozit kaplamaların alt tabakaya yapışma mukavemeti, mikro gözeneklilik, homojenlik, morfoloji ve kalınlık gibi genel özellikleri uygulanan kaplama metoduna bağlıdır [24].

Kitosan bazlı kompozit kaplamaların mekanik özellikleri(yapışma gücü, sertlik, çizilme direnci ve elastik modül) ile ilgili literatürde yeterli bilgi yoktur. Kitosan bazlı kompozit kaplamaların mekanik özelliklerinin, biyomedikal uygulama alanlarında kullanımlarını genişletmek için iyileştirilmesi gerekmektedir [37].

EPD ile kompozit kaplamalar yapmak için kitosan'a olan ilgi, bu polimerin sulu çözeltilerdeki katyonik doğasından ve mükemmel film oluşturma özelliklerinden kaynaklanmaktadır [38].

4. METALLER

Lane, 1895'de kemik kırığı onarımı için metal plakayı ilk kez piyasaya sürdüğünden beri metaller implant olarak kullanılmaktadır [39]. Metalik biyomateryaller, yüksek mukavemetleri ve kırılmaya karşı dirençleri, büyük yük taşıma uygulamalarında güvenilir uzun vadeli implant performansı sağladığından yaygın olarak kullanılmaktadır [40].

Eklem değiştirmede, spinal fiksasyon cihazlarında, çivilerde, kemik plakalarında ve vidalarında, diş implantlarında, stentlerde ve ortopedik implantlarda metaller

kullanılırlar[41]. Bunlara ek olarak, kardiyovasküler cihazlar (yapay kalp kapakçıkları, kan kanalları ve kalp destek cihazlarının diğer bileşenleri, vasküler stentler) ve nörovasküler implantlar (anevrizma klipsleri) oluşturmak için kullanımları da büyük ilgi görmektedir [40]. Başlıca biyomedikal metaller ve alaşımları ve uygulamaları Tablo 4.1’de [42-43].

Tablo 4.1. *Başlıca biyomedikal metaller ve alaşımlar ve onların uygulamaları [42].*

Malzeme	Ana Uygulaması
316L Paslanmaz Çelik	Kafatası plakaları, ortopedik kırık plakları, diş implantları, stentler
Kobalt-Krom Alaşımları	Diş implantları, ortopedik kırık plakları, kalp kapakçıkları, eklem replasman protezleri
Titanyum, Nitinol, Titanyum Alaşımları	Kafatası plakaları, diş implantları, ortopedik kırık plakları, eklem replasman protezleri
Magnezyum Alaşımları	Vidalar, plakalar, teller, stentler[44,45]

Her ameliyatta uygulanan çeşitli biyoyumlu metallerin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin, insan vücudunun konakçı dokusuyla olan ilişkileri de dahil olmak üzere belirlenmesi esastır [46]. Yüksek biyoyumluluk, yüksek mekanik dayanım, yüksek korozyon direncine sahip olması gibi bazı gereksinimleri karşılaması gerekmektedir [41]. Eklemlerin tamamen değiştirilmesi için de metallerin aşınma direnci olması gerekir; böylelikle sürtünmeden kaynaklanan döküntü oluşumu önlenabilir [47]. Bir metalin mekanik biyoyumluluğunu sağlayan diğer özellikleri Elastik modülü, çekme mukavemeti, süneklik, yorulma ömrü, sürtünme yorulma ömrüdür [48]. Osseointegrasyon, kemik ve diğer dokularla birleşme kapasitesidir; kemik uygulamalarında metal alaşımlarının kullanımının bir başka önemli yönüdür. Gözenekli kaplamalar, implantın kemik ile iyi bir birleşme göstermesi için faydalıdır. Metalik implantlar çevre yapıları irite etmez, inflamatuvara, alerjik, immünolojik reaksiyonlara ve ayrıca kansere neden olmaz [47].

Metalik biyomateryal üretimi sırasında istenen özellikleri elde etmek için hem malzeme özellikleri hem de işlemler hakkında bilgi, kullanımdaki implantların nihai performansını sağlamak için çok önemlidir. Cerrahi implantlarda mekanik arıza kabul

edilemez çünkü bu, hasta ağrısına, karmaşık ve yaşamı tehdit eden revizyon cerrahisine ve bazı durumlarda hastanın ölümüne neden olur [39].

Demir içermeyen metaller, paslanmaz çelik ve metal olmayan malzemeler genellikle koruyucu pasif tabakanın varlığından dolayı yüksek korozyon direncine sahiptir [1]. Bir metal implant materyali, kendini yeniden oluşturabilen stabil ve kompakt bir oksit tabakası oluşturabildiğinde, bu yüzey istenmeyen iyonların iletimini engelleyebildiğinden biyoinert olarak tanımlanabilir. Titanyum havaya maruz kaldığında ince bir 2-5 nm yüzey tabakası (TiO_2) oluşur ve yüzeyi korozyondan korur [48].

İmplantın özelliklerini optimize etmek ve doğal doku ile arayüz oluştururken biyoaktivitesini en üst düzeye çıkarmak için bir implantın yüzeyinin modifikasyona ihtiyacı vardır. İmplantların biyolojik özellikleri, istenilen özelliklere sahip materyallerin eklenmesi, kompozisyonun değiştirilmesi veya istenmeyen materyalin implant yüzeyinden çıkarılması ile geliştirilebilir [1].

Metalik yüzeyler genel olarak yeterince biyoaktif değildir ve bu nedenle biyoaktiviteyi ve kemik dokuları ile osseointegrasyonunu geliştirmek için yüzey modifikasyonu gereklidir. Son zamanlarda, araştırma çalışmalarının çoğu, ortopedik implantların osseointegrasyon özelliklerini yüzey modifikasyon teknikleri ile geliştirmeye odaklanmıştır. Bu, kemiğin büyümesi sırasında hücrenin implanta bağlanmasını teşvik etmeye yardımcı olan ve böylece implantların osseointegrasyonunu ve stabilizasyonunu artıran biyoaktif kaplama kullanılarak yapılabilir [49].

En çekici tıbbi performansa sahip implantları elde etmek için mekanik olarak üstün metalleri, polimerlerin ve seramiklerin mükemmel biyouyumluluğu ve biyofonksiyonelliği ile birleştirmeye ihtiyaç duyulmaktadır [46].

4.1. Titanyum

Titanyumun ve alaşımları, geniş bir sıcaklık aralığında yüksek mekanik özellikler, düşük yoğunluk, mükemmel korozyon direnci, düşük termal iletkenlik, manyetizma olmaması ve işlenebilirlik özelliklerine sahiptirler. Titanyum ve alaşımları uçak ve roketçilik, gemi yapımı, kimya mühendisliği, gıda işleme ve diğer endüstriler ve tıp alanlarında kullanılmaktadır [50].

882 ° C'nin altındaki sıcaklıklarda titanyum, alfa (α) fazı olarak bilinen hekzagonal sıkı paketli (HCP) fazda bulunur. 882 ° C'nin üzerinde bu, hacim merkezli bir kübik beta (β) fazına dönüşür. Farklı alaşım elementleri, α ve β fazlarının kararlılığını etkiler[51]. Tablo 4.2'de saf Ti ve Ti6Al4V alaşımlarının kimyasal bileşimleri vardır. Ticari olarak saf Ti' de (α -Ti), oksijen içeriği malzemenin mukavemetini önemli ölçüde etkiler. Tablo 4.2'de görüldüğü gibi oksijen miktarına bağlı olarak, ticari olarak saf Ti, dört sınıfa ayrılır. En güçlü sınıf olan 4, ağırlıkça % 0,4 oksijen içerir. Ağırlıkça %0,4'ü aşan oksijen içeriğinin gevrekleşmeye yol açtığı bilinmektedir [52].

Tablo 4.2. Farklı derecelerdeki saf titanyumun (cp-Ti) ve Ti6Al4V alaşımının bileşenleri [53].

Bileşenler (%)	Saf Ti, Sınıf 1	Saf Ti Sınıf 2	Saf Ti Sınıf 3	Saf Ti Sınıf 4	Ti6Al4V
N	0,03	0,03	0,05	0,05	0,05
C	0,1	0,1	0,1	0,1	0,08
H	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015
Fe	0,2	0,3	0,3	0,5	0,25
O	0,18	0,25	0,35	0,4	0,13

Titanyumun paslanmaz çelik veya Co-Cr alaşımlarının yarısı kadar olan bir elastik modülüne sahip olması, kemik erimesine neden olma eğilimini azaltır. Titanyumun ferromanyetik olmaması gibi başka avantajları da vardır, böylece titanyum implantları olan hastaların manyetik rezonans görüntüleme ve bilgisayarlı tomografi teknikleriyle tanı konması kısıtlanmaz [54].

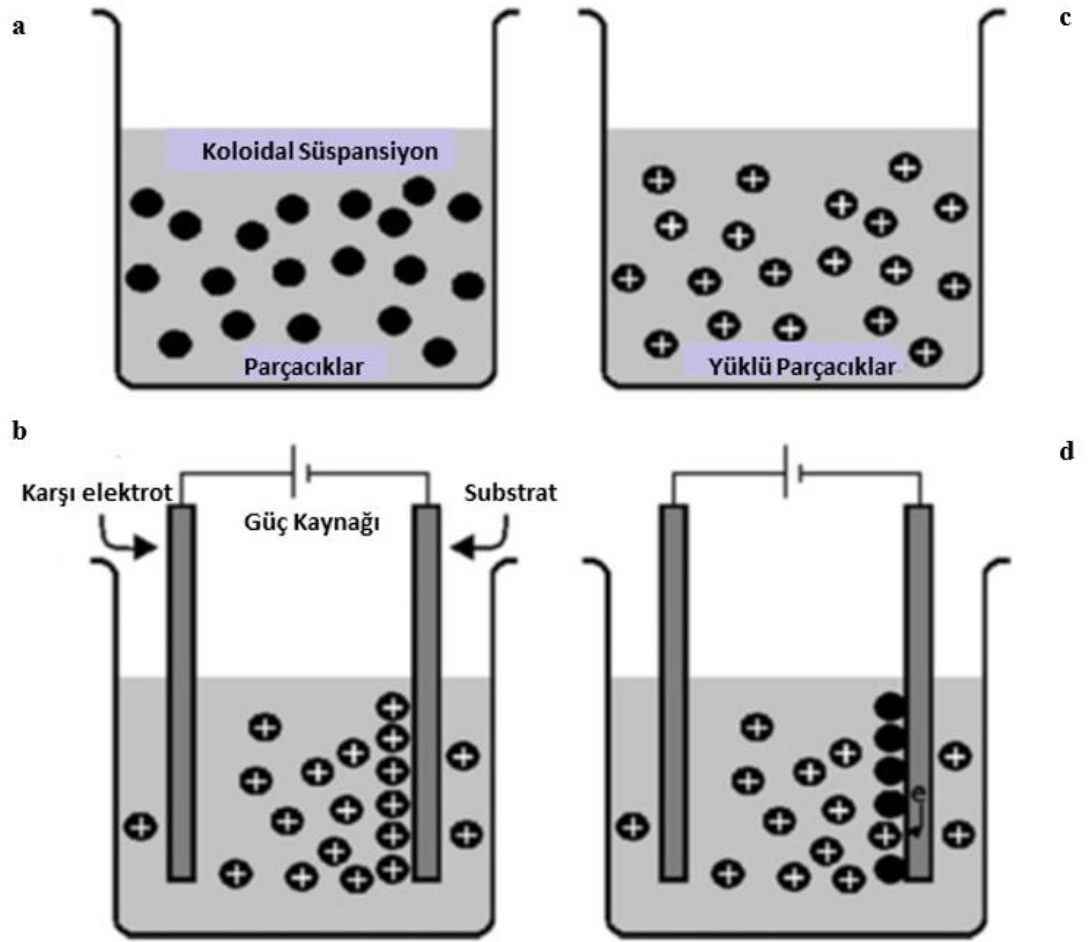
Titanyum, yüzeyinde çok güçlü bir oksit tabakası oluşturur ve pasifleşir. Pasivasyon, biyomateryal yerleştirilmesinden önce o kadar hızlı gerçekleşir ki, titanyumun kimyasal inertliğini artırır. Hem düşük kristal yoğunluğu hem de gözeneklilik içerme potansiyeli, titanyum esaslı implantların uyumunu artırarak doğal dokuya daha fazla yük aktarımı ve daha fazla kemik büyümesi sağlar. Tüm bu özellikler, Ti bazlı implantlarla arayüz oluşturan doğal dokuların canlılığını artırır [55].

5. ELEKTROFORETİK BİRİKTİRME YÖNTEMİ

Elektroforetik biriktirme (EPD) yöntemi, ilk olarak bir Rus bilim adamı Reuss tarafından, suda asılı duran kil parçacıklarının hareketini indüklemek için olan elektrik alan deneyinde gözlemlenmiştir. Ancak bu yöntemin ilk pratik kullanımı, 1933'te toryum oksit parçacıklarının elektron tüpü için bir platin katot üzerinde biriktirilmesiyle ABD'de

patentlenmiştir (US1897902A) [56]. EPD, düşük ekipman maliyeti, benzersiz mikroyapılar ve nano yapılar gerçekleştirme imkanı ve karmaşık altlıklar kullanan yeni ve karmaşık materyal kombinasyonları gibi önemli avantajları nedeniyle artan bir ilgi görmüştür. Optik, ince filmler, yakıt hücreleri, yüksek performanslı seramik ve kompozit kaplamalar, biyomalzemeler ve elektrokimyasal kapasitörler gibi önemli uygulamalar için seramik malzemeler, işlevsel olarak derecelendirilmiş malzemeler, polimerler ve farklı malzemelerin kombinasyonları gibi birçok farklı malzeme, EPD yöntemiyle kaplanmıştır. Elektroforetik biriktirme, sıvı bir ortamda dağılmış kolloidal parçacıkların bir elektrik alanının etkisi altında (elektroforez) ters yük ile elektroda doğru hareket ettiği ve altlıklar üzerinde biriktiği bir işlemdir [53].

Pozitif yüklü parçacıkların katot üzerinde birikmesi, negatif yüklü parçacıkların ise anot üzerinde birikmesi gerçekleşir. Şekil 5.1'de görülebileceği gibi, (a) kolloidal parçacıklar iyi dağılmıştır ve çözücü süspansiyonunda serbestçe ve bağımsız hareket edebilirler, (b) çözücünün elektrokimyasal dengesi parçacıkların yüzey yükünden sorumludur, (c) parçacıklar elektroforetik olarak zıt yüklü elektroda doğru hareket eder, ve (d) altlık, nötralize edilmiş, sıkıca biriktirilmiş tozlar ile kaplanır. Diğer herhangi bir sistemde olduğu gibi, sürecin ve malzemelerin özelliklerini olumsuz yönde etkileyebilecek safsızlıktan kaçınmak kesinlikle gereklidir [57].



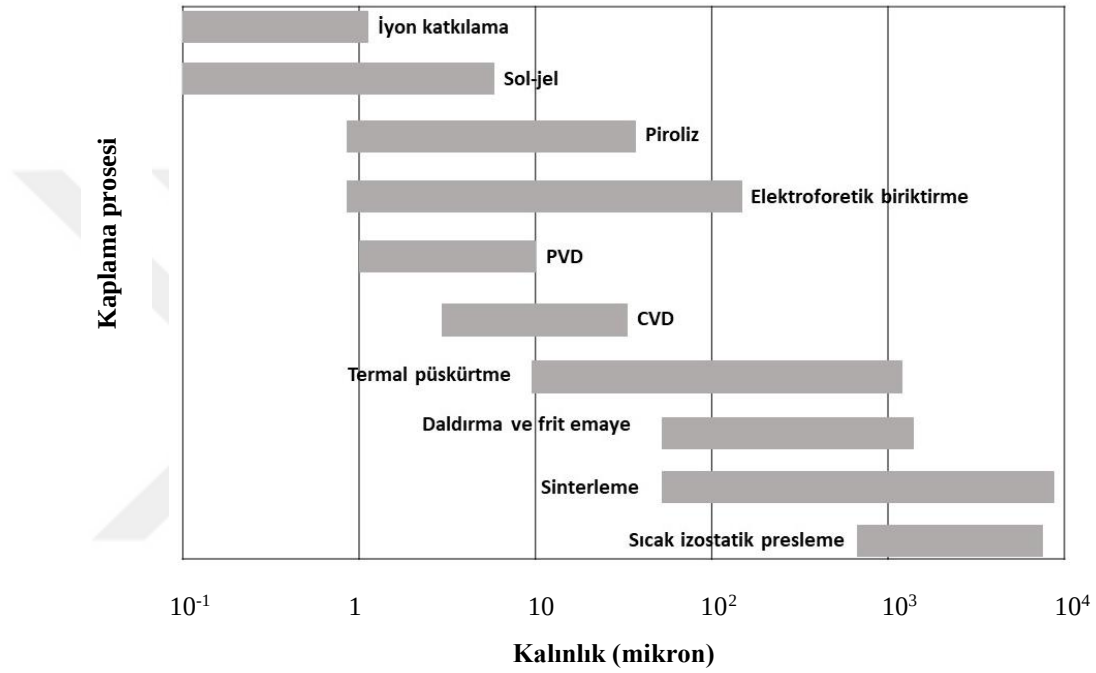
Şekil 5.1. EPD'nin dört adımı; a) dağılım, b) elektrokimyasal yükleme, c) elektroforez ve d) biriktirme [57].

Seramik malzemelerin elektroforetik biriktirmesi katodik veya anodik yöntemlerle yapılabilir. Bununla birlikte, anodik biriktirme, biriktirme için kullanılan altlıklar açısından sınırlı kullanıma sahiptir. Katodik biriktirmenin endüstriyel uygulamalar için önemli avantajları vardır. [58].

Seramiklerin EPD'si ilk olarak 1940'ta biriktirme verimini tahmin etmek için ilk EPD kinetiği modelini öneren Hamaker tarafından incelenmiştir. Konsantrasyon ve elektroforetik hareketlilik gibi süspansiyon özelliklerine sahip biriken kütleyi, sisteme uygulanan elektrik alanı, biriktirme alanı ve zaman gibi fiziksel ve elektriksel koşullarla ilişkilendirir [53].

Kaplama kalınlığı, iyon implantasyonu ve sol-jel kaplamalar için 1 μm 'den az, PVD ve CVD kaplamalar için 1-40 μm , EPD için 1-100 μm , termal olarak üretilen kaplamalar için 1000 μm 'den fazla olarak farklı aralıklarda değişmektedir (Şekil 5.2). Kaplama

kalınlığı, biyo-uygulamalarda önemli bir parametredir. Kalın kaplamalar erken çatlama ve bozulma eğilimi gösterir. 100 μm 'den daha büyük bir kaplama kalınlığı, çekme yükü altında potansiyel olarak yorulmaya neden olabilir. Literatürde ortopedik uygulamalara yönelik biyoseramik kaplamaların optimum kalınlığına ilişkin bazı anlaşmazlıklar vardır. de Groot ve ark. 50 μm , Osborn ise 200 μm olarak kaplama kalınlığı önermiştir. Kaplama kalınlığındaki artış daha az bozunma, ancak kaplamanın mekanik arızası ile ilgili problemlere sebep olur [5].



Şekil 5.2. Farklı işlemlerle uygulanan tipik kaplama kalınlıkları [5].

Hem EPD sürecini hem de elde edilen numuneyi süspansiyon ve proses parametreleri kontrol eder. Tablo 5.1, biriktirilen kaplamada istenen özellikleri ve kaliteyi elde etmek için olası parametreleri özetlemektedir [57].

Tablo 5.1. EPD'yi etkileyen parametreler [57].

Süspansiyon Parametreleri	Proses Parametreleri
Tane boyutu	Uygulanan elektrik alan
Dielektrik sabiti, iletkenlik ve viskozite	Biriktirme süresi
Zeta potansiyel	Altlığın iletkenliği
Stabilite	
Katıların konsantrasyonu	

Başarılı EPD, partiküllerin aglomera olmasını önleyen katkı maddeleri ile uygun bir çözücü içinde dağıtılmış partiküllerin, stabil süspansiyonlarda geliştirilmesini

gerektirir. Süspansiyonlar birden fazla seramik bileşiği içeriyorsa, bu husus özellikle kritiktir. EPD süspansiyonu içindeki partikül etkileşimleri, kolloidal prosesin prensiplerine dayanmaktadır. Kararlı seramik süspansiyonlar, partikül yüzeyinde güçlü çift katmanlı itme (elektrostatik stabilizasyon) ile sonuçlanan yüksek bir yük yoğunluğu oluşturarak veya polimerik veya polielektrolit moleküllerin partikül yüzeylerine adsorbe edilmesiyle elde edilebilir [59].

Çözücü seçimi çok önemlidir, çünkü çözücü süspansiyonda partikülleri taşıyan bir araç gibidir ve süspansiyon özellikleri EPD işleminin anahtar parametreleridir. EPD yöntemi kullanılarak hazırlanan kaplamaların kalitesi büyük ölçüde kullanılan süspansiyonun stabilitesine bağlıdır. Süspansiyon stabil olmalıdır. EPD' de organik çözücüler ve / veya su kullanılabilir. İşlem sırasında daha yüksek sıcaklık kontrolü veya daha hızlı bir kinetik (yüksek dielektrik sabiti nedeniyle), maliyet avantajları nedeniyle su kullanılması yaygındır. EPD' de suyun elektrolizi, uygulanan yüksek voltajda kaplamanın kalitesine müdahale eder. Düşük voltajlarda bile, suyun elektrolizi meydana gelir. Organik çözücüler, elektrik alan uygulamasında suyun elektrolizi nedeniyle yaygın olarak karşılaşılan elektrot reaksiyonlarını ve gaz oluşumunu ortadan kaldırması nedeniyle genel olarak daha çok kullanılmaktadır [53].

EPD'de katı konsantrasyonu düşüktür ve viskozite, dağılım durumunu değerlendirmek için kullanılmaz. Bu nedenle süspansiyon, zeta potansiyeli ve iletkenlik açısından incelenmelidir [60].

5.1. Süspansiyon Parametreleri

5.1.1. Parçacık boyutu

Elektroforez işlemini gerçekleştirmek için kullanılan toz tanelerinin boyutu ve şekli, elektrolit içindeki parçacıkların hareketliliğini doğrudan etkiler, aynı zamanda biriken kaplamanın kalınlığını ve süspansiyonun zeta potansiyelini de etkiler. Tozun boyutunun küçültülmesi, kaplamaların pürüzlülüğünün ve kalınlığının azalmasına neden olur [61].

5.1.2. Süspansiyonun dielektrik sabiti, iletkenliği ve viskozitesi

Biriktirmenin gerçekleşmesi için sıvıların dielektrik sabitinin 12-25 aralığında olması gerektiği bildirilmiştir. Dielektrik sabitleri 12'den az olan sıvılarda, ayrışma gücü eksikliği biriktirmeyi durdururken, dielektrik sabitleri 25'ten yüksek olan sıvılarda,

yüksek iyonik konsantrasyonun neden olduğu çift katmanlı bölgenin boyutundaki azalma ile elektroforez durdurulur. Safsızlıklar süspansiyonun iletkenliğini de değiştirebilir. Ayrıca süspansiyonu hazırlamak için kullanılan yöntem de iletkenliği büyük ölçüde etkiler. Öte yandan, sıcaklığın ve dağıtıcı konsantrasyonunun uygun şekilde ayarlanması iletkenliği artırabilir. İdeal bir süspansiyon genellikle yüksek dielektrik sabitine, düşük iletkenliğe ve düşük viskoziteye sahiptir [57].

5.1.3. Zeta potansiyeli

Zeta potansiyeli ölçümü, koloidal bir çözeltideki nanopartiküllerin yüzey yükünü belirlemeye yönelik bir tekniktir. Nanopartiküller, nanopartikül yüzeyine (stern tabakası) ince bir karşı iyon tabakası çeken yüzeyde bir yüke sahiptir. Bu çift iyon tabakası, çözelti boyunca yayılırken nanoparçacık ile birlikte hareket eder. Çift tabakanın sınırındaki elektrik potansiyeli, parçacıkların zeta potansiyeli olarak bilinir ve tipik olarak +100 ile -100 mV arasında değişen değerlere sahiptir. Zeta potansiyelinin büyüklüğü, çözeltinin koloidal stabilitesinin tahminidir. Genel olarak, pozitif 30 mV'den büyük veya negatif 30 mV'den düşük zeta potansiyel değerlerine sahip nanopartiküller, yüksek derecede stabiliteye sahiptir. +25 mV'den düşük veya -25 mV'den büyük zeta potansiyel değerine sahip dispersiyonlar, van der Waals ve hidrofobik etkileşimler ve hidrojen bağı dahil olmak üzere parçacıklar arası etkileşimler nedeniyle sonunda topaklaşacaktır [62].

5.1.4. Süspansiyonun Kararlılığı

Süspansiyonun kararlılığı, çökme hızı ve flokülasyona uğrama veya flokülasyondan kaçınma eğilimi ile karakterize edilir. Kararlı süspansiyonlar topaklanma, yavaş çökme ve beherin dibinde yoğun ve güçlü bir şekilde yapışan birikimler oluşturma eğilimi göstermez. Flokülasyon yapan süspansiyonlar hızla çökler ve düşük yoğunluklu, zayıf yapışan birikimler oluşturur. Süspansiyon çok kararlıysa, parçacıklar arasındaki itme kuvvetleri elektrik alanı tarafından yenilmez ve çökme meydana gelmez [63,64].

5.2. Proses Parametreleri

5.2.1. Süspansiyonda katı maddelerin konsantrasyonu

Süspansiyondaki katıların hacim oranı yüksekse, tozlar eşit oranda birikir. Bununla birlikte, katıların hacim oranı düşükse, parçacıklar kendi elektroforetik hareketlilikleriyle orantılı olarak birikir [65].

5.2.2. Uygulanan elektrik alanının etkisi

Elektirik alanı, parçacıkları elektrotta doğru hareket ettirir. Daha yüksek bir elektrik alanı, daha yüksek kaplama yoğunluğu ile sonuçlanmalıdır [66]. Çok düşük alanlar elektroforezi tetikleyemezken, çok yüksek uygulanan elektrik alanları ile kaplamaların kalitesi feda edilir. En iyi kalitede kaplamanın orta düzeyde uygulamalı alanlarda elde edildiği öne sürülmüştür [51]. Yüksek voltajların kullanılması, daha küçük biriktirme süreleri ve daha yüksek tortu kalınlıkları avantajına sahiptir. Nispeten büyük partiküller (1 µm'den fazla) olması durumunda, çökelmeyi önlemek için genellikle süspansiyonun karıştırılmasının gerekliliğine dikkat edilmelidir [66].

5.2.3. Biriktirme süresinin etkisi

Birikme ilk zamanda doğrusal olarak artar. Zaman arttıkça biriktirme hızı azalır ve çok yüksek biriktirme sürelerinde sabit kalır [64].

5.2.4. Altlığın iletkenliği

EPD'de, biriktirilen filmin kalitesi, büyük ölçüde altlığın iletkenliğine bağlıdır. Altlığın düşük iletkenliği, tanelerin hem yavaş birikmesine hem de düzgün olmamasına yol açar [57].

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Öğütülmüş ve öğütülmemiş TiB₂ tozu ve kitosan çözeltisi ile süspansiyonlar hazırlanarak elektroforetik biriktirme yöntemiyle titanyum altlıklara birikimi gerçekleştirilmiştir. Farklı voltaj ve sürelerde kaplamalar oluşturulmuştur. Kullanılan TiB₂ ile kitosan başlangıç tozlarının ve kompozit kaplamaların morfolojik, mikroyapısal, kalınlık ve yapışma davranışlarına süreç parametrelerinin (uygulanan voltaj, biriktirme süresi ve katı konsantrasyonu) etkisi araştırılmıştır.

6.1. Kullanılan Malzemeler

Altlık malzemesi olarak 10mmx30mm boyutlarında 1.5mm kalınlığında ticari saf Titanyum plakalar (ASTM Grade 4) kullanılmıştır (Timet Titanium Metal & Medical, Türkiye). Mevcut çalışmada kullanılan TiB₂ tozları, Shandong Pengcheng Advanced Ceramics Co.,Ltd., Çin'den temin edilmiştir. Etanol (Merck, absolute), asetik asit (CH₃COOH-Acros Organics), nitrik asit (HNO₃-Merck) %67 ve saf kitosan (MW=100000-300000, Acros Organics) kullanılmıştır.

6.2. Kullanılan Cihazlar

Yapılan çalışmalarda, planet öğütücü, pH metre (WTW, INOLAB Level1), manyetik karıştırıcı (DLAB, MS-M-S10), zeta potansiyel ölçüm cihazı (Malvern nano-ZetaSizer), hassas terazi (OHAUS, Adventurer-Pro), tane boyut ölçüm cihazı (Malvern Instrument Mastersizer 2000), iletkenlik ölçüm cihazı (CRISON BASIC 30), ultrasonik uçlu dağıtıcı (Sonic vibracell CV33), Rigaku Miniflex 600 X-Işını Kırınım Cihazı (20 KV, 15 mA), SEM/EDS (ZEISS SUPRA VP50), stereo mikroskop (ZEISS Stemi 508), ultrasonik banyo (Bandelin, Sonorex), DC güç kaynağı (BioRAD Power Pac Basic), termogravimetrik analiz cihazı (TA Instruments SDT-Q600 Simultaneous TGA / DTA), diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı (DSC Q2000), fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR Bruker Tensor 27) kullanılmıştır.

6.3. Yapılan Deneyler

6.3.1. Başlangıç malzemelerinin hazırlanması ve karakterizasyonu

Bu çalışmada öncelikle TiB_2 yüzeyini aktive etmek için toz, planet öğütücü ile bir WC (tungsten karbür) kap içerisinde 500 rpm'de 1cm çapında WC bilyaları yardımıyla 4 saat öğütülmüştür. Bilya toz oranı 10:1 olarak ayarlanmıştır.

Öğütülmüş ve öğütülmemiş TiB_2 ile kitosan tozlarının kristal yapısı, X-ışını kırınım analizi (XRD, Rigaku Miniflex 600 X-Işını kırınım ölçer) $10-80^\circ$ aralığında 40kV ve 15mA'da çalıştırılan monokromatik Cu $K\alpha$ radyasyonu ve sırasıyla 0.02° ve $2^\circ/dk$ 'lık bir adım boyutu ve hızında toplanan veriler ile analiz edilmiştir. TiB_2 tozunun tane boyutu analizi Malvern Instrument Mastersizer 2000 tarafından gerçekleştirilmiştir. TiB_2 'nin ve saf kitosan tozunun mikroyapı analizi, taramalı elektron mikroskobu (SEM; SUPRA 50VP) ile yapılmıştır. Saf kitosan tozunun termal davranışı, eşzamanlı termogravimetrik ve diferansiyel termal analiz cihazı (TA Instruments SDT-Q600 Simultaneous TGA / DTA) ile azot atmosferi altında $25^\circ C$ 'den $800^\circ C$ 'ye kadar $10^\circ C/dk$ 'lık bir ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. DSC analizi, DSC Q2000 ile alüminyum kaba yerleştirilen kitosan tozu, azot atmosferi altında $5^\circ C/dk$ ısıtma hızında $350^\circ C$ 'ye kadar ısıtılarak yapılmıştır. Kitosan tozunun fonksiyonel grup analizi (FTIR Bruker Tensor 27) ATR modunda, FTIR ile 4000 cm^{-1} ile 700 cm^{-1} arasında 4 cm^{-1} çözünürlükte tarama ile yapılmıştır.

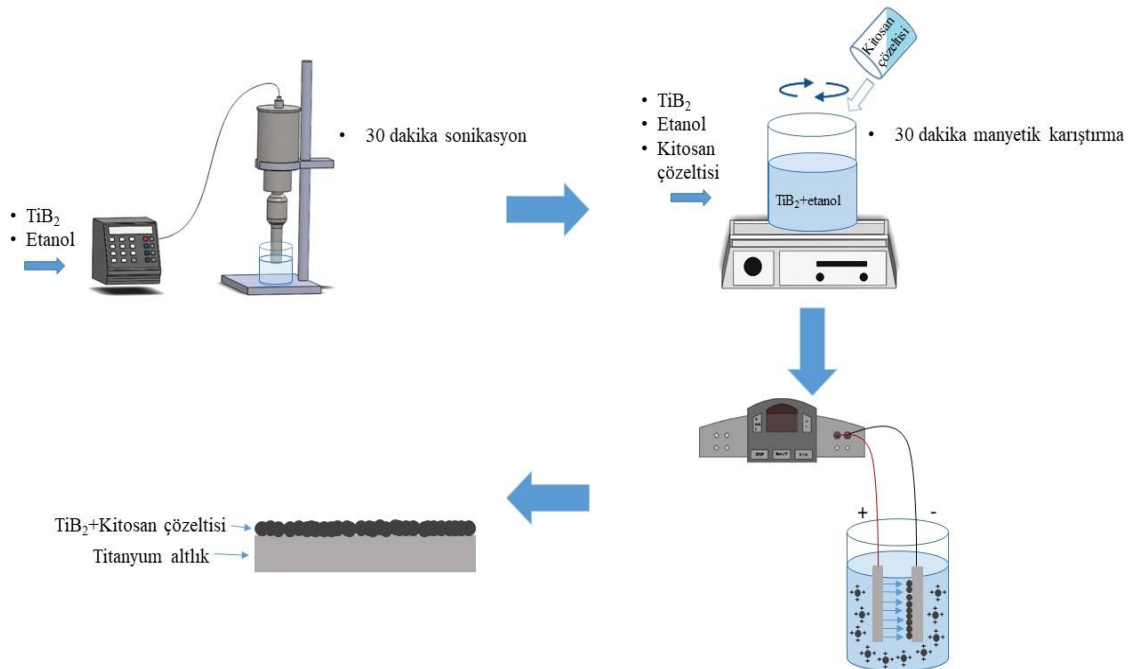
6.3.2. Titanyum altlıkların hazırlanması ve karakterizasyonu

Kaplanacak altlık ve karşı elektrot olarak $10 \times 30 \times 1.5\text{ mm}$ açık boyutlarında Ti plakalar kullanılmıştır. EPD öncesi yüzeyler #240, #320 ve #500 SiC zımpara kağıdı ile

parlatıldıktan sonra deterjanlı suyla 15 dk ve asetonla 15 dk ultrasonik banyoda tutulmuştur. Altlıklar kuruduktan sonra kaplamaya hazır halde etanol ortamında bekletilmiştir. Ti altlıkların X-ışını kırınım analizi ve mikroyapı analizi yapılmıştır.

6.3.3. Süspansiyonun hazırlanması ve karakterizasyonu

Kitosan çözeltiler, oda sıcaklığında 24 saat boyunca 500 rpm'de %1 asetik asit konsantrasyonlu sulu bir çözelti içinde 0,5 ve 1,0 g/L kitosan içerecek şekilde hazırlanmıştır. 5 g/L TiB_2 30 dakika boyunca oda sıcaklığında etanol içinde manyetik olarak karıştırılmış ve daha sonra homojenliğini sağlamak için 30 dakika sonikasyon uygulanarak dağıtılıp TiB_2 süspansiyonu elde edilmiştir. 0,5 g/L kitosan çözeltisinden alınarak hacimce 0,30 kitosan çözeltisi (TB-CS 5), hacimce 0,35 kitosan çözeltisi (TB-CS 35) ile 1,0g/L kitosan çözeltisinden alınarak hacimce 0,3 kitosan çözeltisi (TB-CS 10) hazırlanmıştır. Bu çözeltiler TiB_2 süspansiyonları ile manyetik karıştırıcıda 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Hazırlanan numunelerin kodları Tablo 1' de verilmiştir. Şekil 6.1'de süspansiyon hazırlama sürecinin akım şeması görülmektedir. EPD, pH'tan güçlü bir şekilde etkilendiğinden, süspansiyonların pH değerleri ölçülmüş ve nitrik asit ilavesi ile pH 3'e ayarlanmıştır. Süspansiyonların iletkenliği iletkenlik ölçüm cihazı (CRISON BASIC 30) ile ölçülmüştür. Hazırlanan süspansiyonların zeta potansiyeli, konsantrasyon ve pH'ın bir fonksiyonu olarak Malvern Nano-Zetasizer ile ölçülmüştür.



Şekil 6.1. Ti altlıkların EPD yöntemiyle kaplanmasının akım şeması

Tablo 6.1. *Süspansiyonların kodlanması*

Süspansiyonun Kodu	Kitosan ağ (%)	Kitosan Hacimce (%)	TiB ₂ ağ (%)	TiB ₂ 'nin Öğütülme Durumu
TB	0	0	0,5	öğütülmüş
TB-CS 5	0,05	30	0,5	öğütülmüş
TB-CS 10	0,1	30	0,5	öğütülmüş
TB-CS 35	0,05	35	0,5	öğütülmüş
TB-CS OY	0,05	30	0,5	öğütülmemiş
TB-CS OY 10	0,05	10	0,5	öğütülmemiş

6.3.4. Elektroforetik biriktirme yöntemiyle TiB₂-kitosan kaplamaların yapılması

Tüm EPD deneyleri 25 mL'lik bir cam beher içinde gerçekleştirilmiştir. Seçilen değişken parametreler (uygulama voltajı, biriktirme süresi, TiB₂ ve kitosan konsantrasyonu) ve seviyeleri Tablo 6.2 'de verilmiştir. Elektrotlar arasındaki mesafe 10 mm olarak belirlenmiş ve deneyler bir D.C. güç kaynağı (BioRAD Power Pac Basic) kullanılarak yapılmıştır. Biriktirmeden sonra, kaplanmış numuneler bir gün boyunca ortam sıcaklığında kurutulmuştur. Her koşul için üç tekrar yapılmıştır.

Tablo 6.2. *EPD yöntemiyle yapılan kaplamaların deney koşulları*

Süspansiyon kodu	Numune kodu	Elektrotlar arası mesafe (mm)	Uygulanan voltaj (V)	Biriktirme süresi (sn)
TB	TB	10	100	60
TB-CS 5	TB-CS 5-1	10	25	30
TB-CS 5	TB-CS 5-2	10	25	60
TB-CS 5	TB-CS 5-3	10	25	120
TB-CS 5	TB-CS 5-4	10	50	30
TB-CS 5	TB-CS 5-5	10	50	60
TB-CS 5	TB-CS 5-6	10	50	120
TB-CS 5	TB-CS 5-7	10	75	30
TB-CS 5	TB-CS 5-8	10	75	60
TB-CS 5	TB-CS 5-9	10	75	120
TB-CS 5	TB-CS 5-10	10	100	30
TB-CS 5	TB-CS 5-11	10	100	60
TB-CS 5	TB-CS 5-12	10	100	120

TB-CS 10	TB-CS 10-1	10	25	30
TB-CS 10	TB-CS 10-2	10	25	60
TB-CS 10	TB-CS 10-3	10	25	120
TB-CS 10	TB-CS 10-4	10	50	30
TB-CS 10	TB-CS 10-5	10	50	60
TB-CS 10	TB-CS 10-6	10	50	120
TB-CS 10	TB-CS 10-7	10	75	30
TB-CS 10	TB-CS 10-8	10	75	60
TB-CS 10	TB-CS 10-9	10	75	120
TB-CS 10	TB-CS 10-10	10	100	30
TB-CS 10	TB-CS 10-11	10	100	60
TB-CS 10	TB-CS 10-12	10	100	120
TB-CS 35	TB-CS 35-1	10	25	30
TB-CS 35	TB-CS 35-2	10	25	60
TB-CS 35	TB-CS 35-3	10	25	120
TB-CS 35	TB-CS 35-4	10	50	30
TB-CS 35	TB-CS 35-5	10	50	60
TB-CS 35	TB-CS 35-6	10	50	120
TB-CS 35	TB-CS 35-7	10	75	30
TB-CS 35	TB-CS 35-8	10	75	60
TB-CS 35	TB-CS 35-9	10	75	120
TB-CS 35	TB-CS 35-10	10	100	30
TB-CS 35	TB-CS 35-11	10	100	60
TB-CS 35	TB-CS 35-12	10	100	120
TB-CS OY	TB-CS OY-1	10	25	30
TB-CS OY	TB-CS OY-2	10	25	60
TB-CS OY	TB-CS OY-3	10	25	120
TB-CS OY	TB-CS OY-4	10	50	30
TB-CS OY	TB-CS OY-5	10	50	60
TB-CS OY	TB-CS OY-6	10	50	120
TB-CS OY	TB-CS OY-7	10	75	30
TB-CS OY	TB-CS OY-8	10	75	60
TB-CS OY	TB-CS OY-9	10	75	120
TB-CS OY	TB-CS OY-10	10	100	30
TB-CS OY	TB-CS OY-11	10	100	60
TB-CS OY	TB-CS OY-12	10	100	120
TB-CS OY 10	TB-CS OY 10-6	10	50	120

6.3.4.1. Kaplamaların karakterizasyonu

Kaplamanın kristal yapısı, X-ışını kırınım analizi (XRD, Rigaku Miniflex 600 X-ışını kırınım ölçer) 10-80° aralığında 40kV ve 15mA'da çalıştırılan monokromatik Cu K α radyasyonu ve sırasıyla 0.02° ve 2°/dk'lık bir adım boyutu ve hızında toplanan veriler ile analiz edilmiştir. Kaplanmış yüzeylerin yapışma dayanımı, bir stereomikroskop (ZEISS Stemi 508) kullanılarak ASTM D3359-09 tape teste [67] göre sınıflandırılmıştır. Kaplanmış numunelerin yüzey ve kesit görüntüleri, bir taramalı elektron mikroskobu (SEM; SUPRA 50VP) ile elde edilmiştir. Numuneler epoksi kalıba alınarak enine kesit SEM incelemeleri için 3 μ m ve 1 μ m su bazlı elmas içeren süspansiyon ile mekanik olarak parlatılmıştır. Kaplamaların EDS analizleri, elektron mikroskobuna eklenen enerji dağılımlı X-ışını (EDX, Oxford Instrument) spektroskopisi ile analiz edilmiştir.

7. BULGULAR VE TARTIŞMA

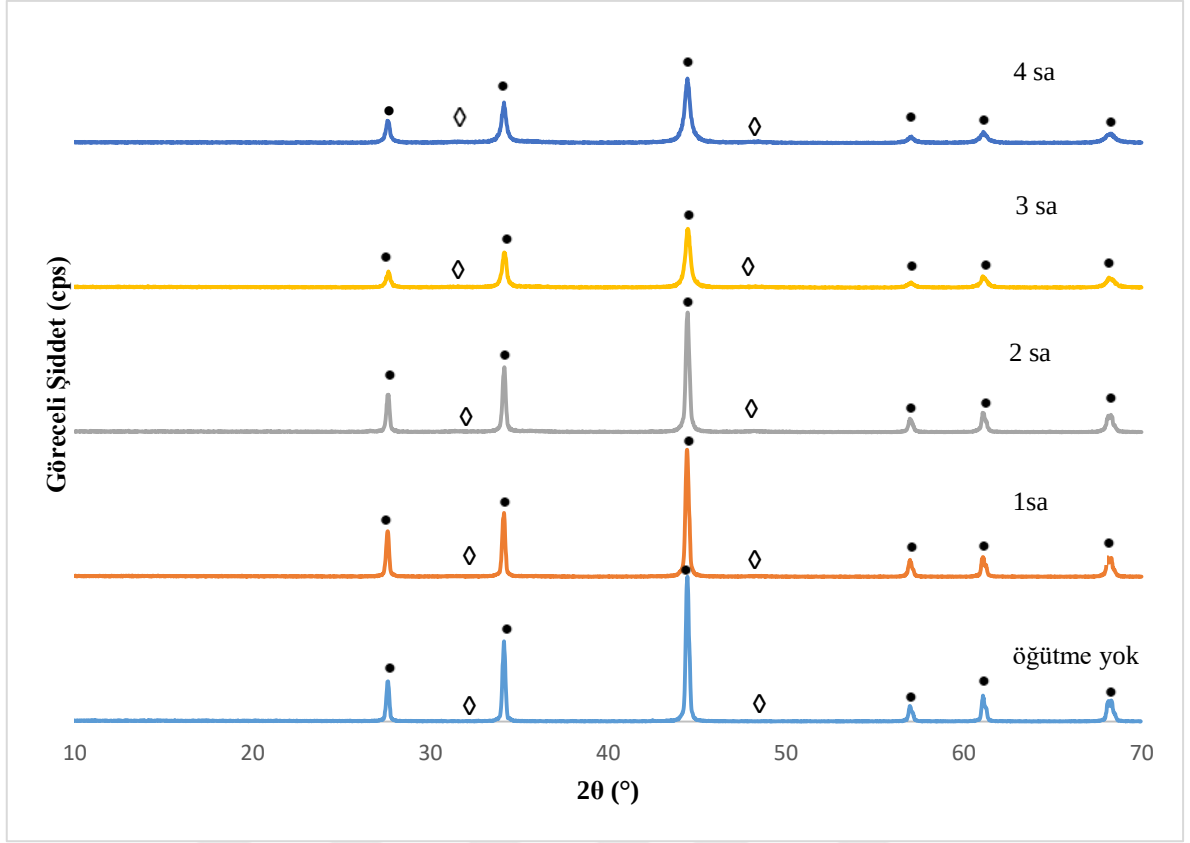
7.1. Titanyum Diborür Tozunun Karakterizasyonu

7.1.1. Faz analizi sonuçları

Deneylerde kullanılan TiB₂ ve farklı sürelerde öğütülen TiB₂ tozlarının (JCPDS Kart No. 01-071-5368) kristal yapıları görülmektedir (Şekil 7.1). TiB₂ tozlarının aşındırıcı doğası nedeniyle, öğütmeden sonra numunelerde WC tespit edilmiştir (JCPDS Kart No: 00-002-1055). Yapılan rietveld analizinin sonucunda görüldüğü gibi, öğütme süresi arttıkça WC bilyalardan kaynaklanan kirlilik artmıştır. (Tablo 7.1). WC' den kaynaklanan kirliliğin herhangi bir kimyasal işlemle uzaklaştırılamadığı belirtilmektedir[68,69]. WC dışında tüm pikler, karakteristik TiB₂ fazının (001), (100), (101), (002), (110), (102), (200) ve (201) düzlemlerine aittir. Artan öğütme süreleriyle ve öğütmeden kaynaklanan iç gerilme artışıyla, piklerin genişlediği ve pik şiddetlerinin azaldığı görülmektedir.

Tablo 7.1. Farklı sürelerde öğütülmüş tozların Rietveld analizi

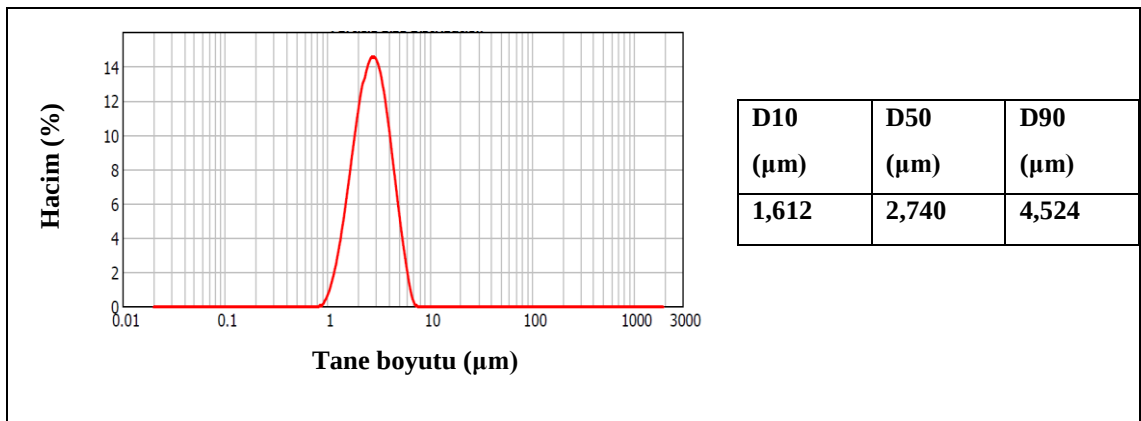
Öğütme süreleri	1 saat	2 saat	3 saat	4 saat
TiB ₂ (%)	99,70	99,36	98,93	98,39
WC (%)	0,30	0,64	1,07	1,61



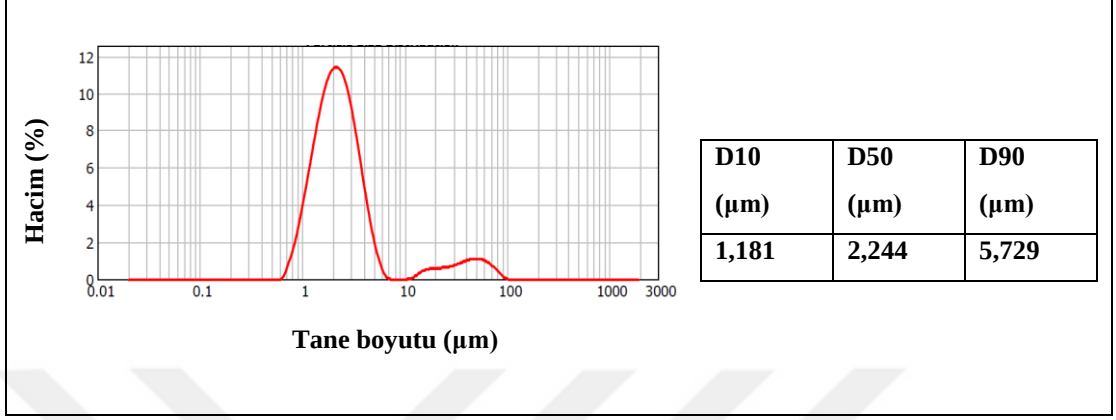
Şekil 7.1. Farklı sürelerde öğütülmüş ve öğütülmemiş TiB_2 tozlarının XRD analizleri

7.1.2. Tane boyut analizi sonuçları

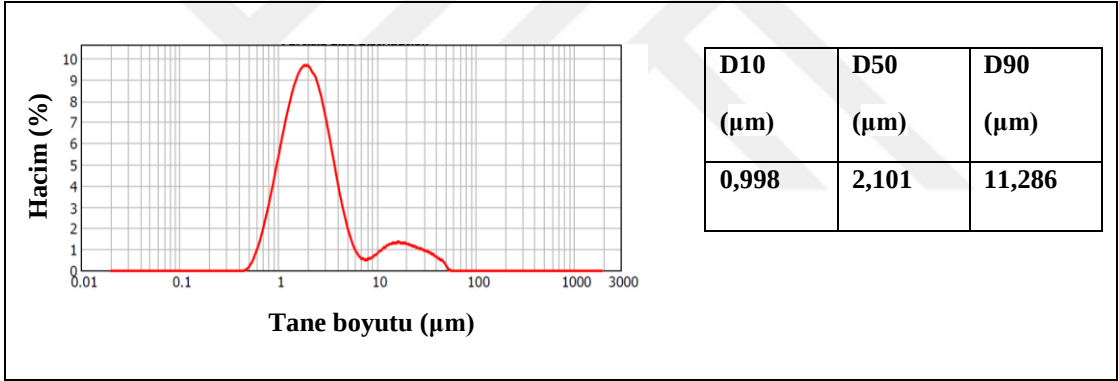
Tane boyut ölçümleri izopropil alkol ortamında yapılmıştır. TiB_2 tozunun ortalama tane boyutu yaklaşık $2,740 \mu m$ 'dir. Ortalama tane boyut değerleri 1 saatlik öğütme ile (Şekil 7.3) $2,244 \mu m$, TiB_2 'nin öğütme sonucu D50 değeri, 2 saatlik öğütme $2,101 \mu m$ (Şekil 7.4), 3 saatlik öğütme $1,372 \mu m$ (Şekil 7.5) ve 4 saatlik öğütme $1,343 \mu m$ (Şekil 7.6)'dir. 4 saat öğütme ile tane boyutu küçülmüştür. Öğütmenin etkisiyle aynı zamanda aglomerasyon meydana gelmiş ve bunun sonucunda birden fazla tepe noktası oluşmuştur.



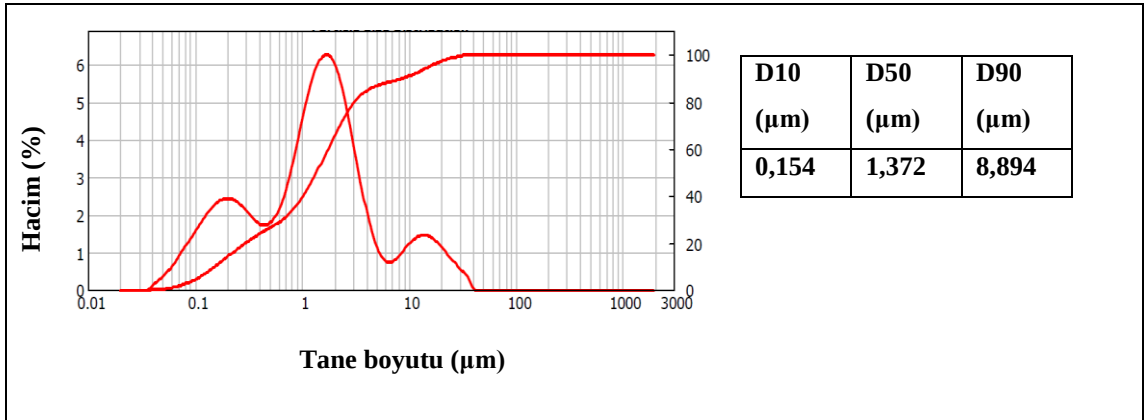
Şekil 7.2. TiB_2 tozunun tane boyutu



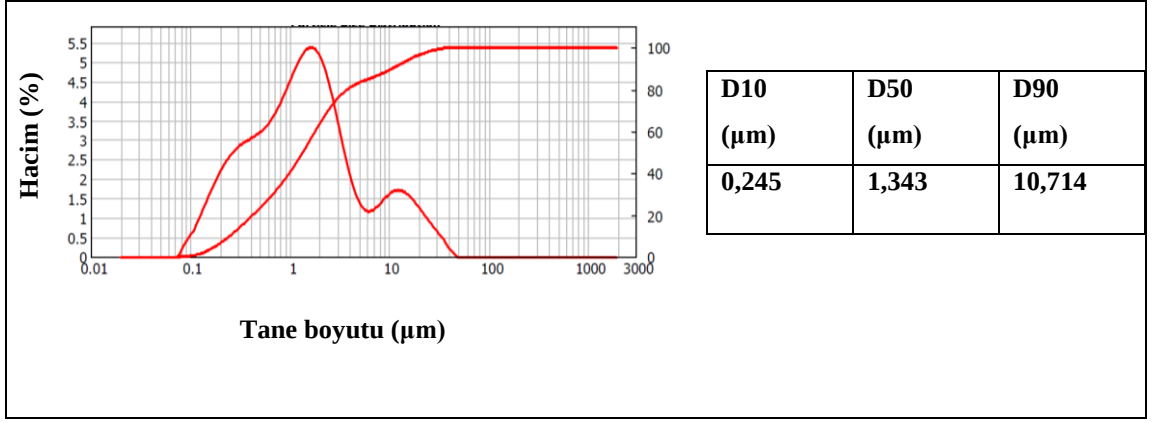
Şekil 7.3. 1 saat öğütülmüş TiB_2 tozunun tane boyutu



Şekil 7.4. 2 saat öğütülmüş TiB_2 tozunun tane boyutu



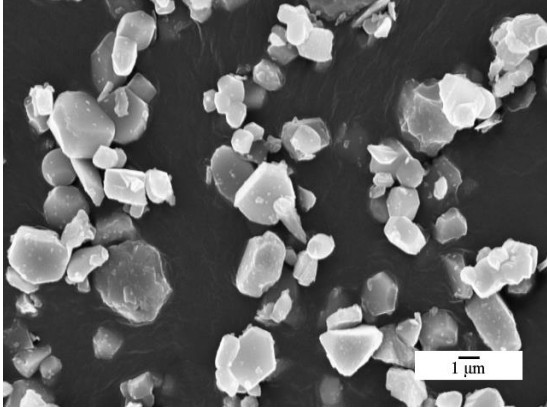
Şekil 7.5. 3 saat öğütülmüş TiB_2 tozunun tane boyutu



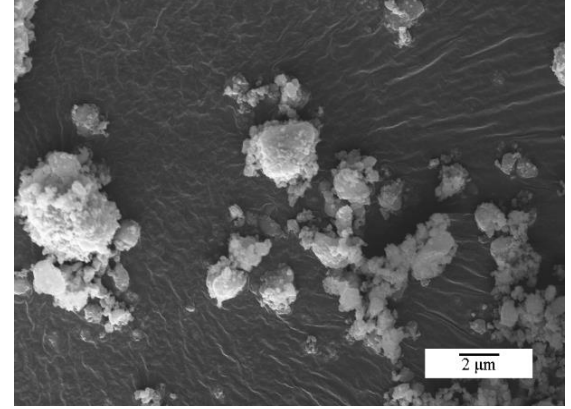
Şekil 7.6. 4 saat öğütülmüş TiB_2 tozunun tane boyutu

7.1.3. Mikroyapı analizi sonuçları

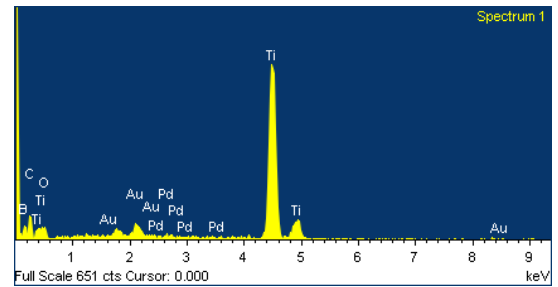
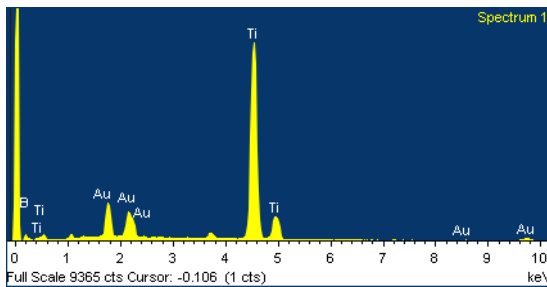
Öğütülmemiş TiB_2 tozlarının SEM görüntüsünde tanelerin hegzagonal yapıda oldukları görülmektedir. 4 saat öğütülmüş TiB_2 tozlarına bakıldığında tanelerin bir arada bulunduğu, aglomera oldukları görülmektedir. EDS sonuçları, öğütme nedeniyle tozun oksidasyonunun meydana geldiğini göstermektedir (Şekil 7.7c).



a)



b)



c)

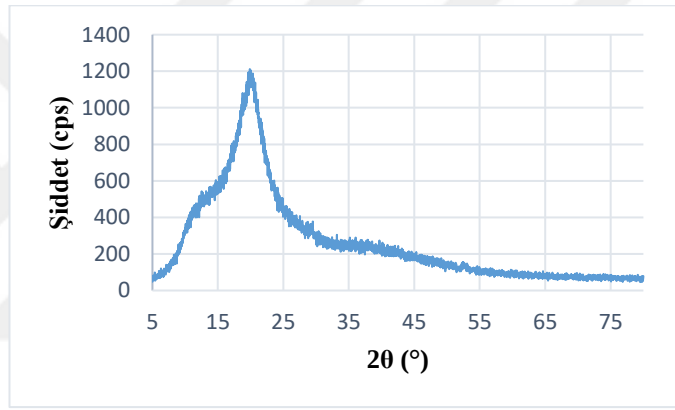
d)

Şekil 7.7. TiB_2 tozunun karakterizasyonu a) öğütülmemiş ve b) 4 saat öğütülmüş TiB_2 tozunun SEM görüntüsü c) öğütülmemiş TiB_2 tozunun ve d) öğütülmüş TiB_2 tozunun EDS analizi

7.2. Kitosan Tozunun Karakterizasyonu

7.2.1. Faz analizi sonuçları

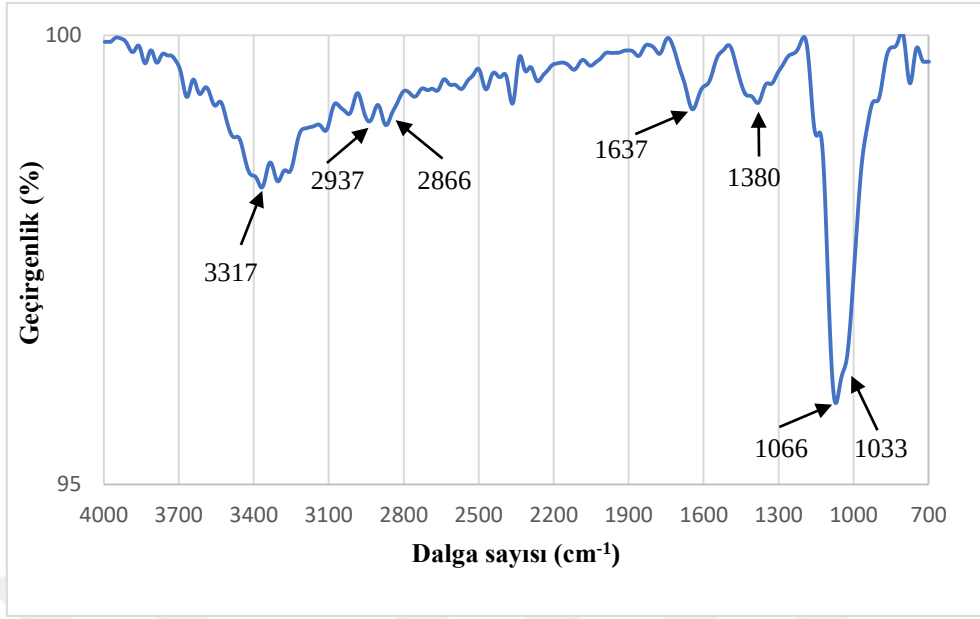
Kitosanın yaklaşık 20° 'de (Şekil 7.8) geniş bir tepe noktası vardır (JCPDS Kart No. 00-039-1894)[70,71]. Tek kırınım piki, yarı kristalli kitosanın polimerik yapısından kaynaklanmaktadır [2, 72,73].



Şekil 7.8. Kitosan tozunun XRD Analizi

7.2.2. Fonksiyonel grup analizi

Kitosanın FTIR analizi sonuçlarına göre 3317 cm^{-1} 'de yer alan geniş absorpsiyon bandı, üst üste binen N-H ve O-H gerilme bağlarından oluşmaktadır. Ayrıca toz üzerinde fiziksel olarak adsorbe edilen suyla ilişkilidir (Şekil 7.9). 2937 ve 2866 cm^{-1} 'dekiler sırasıyla C-H bağlarının asimetrik ve simetrik gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1637 cm^{-1} 'de amid bağının C-O gerilmesi gözlemlenmiştir. 1380 cm^{-1} 'de yer alan tepe noktası C-H bükülme bağına karşılık gelir. 1060 ve 1033 cm^{-1} 'deki yoğun tepe noktaları, kitosandaki O-H ve C-O-C'nin germe titreşimlerine atfedilir [74-76].

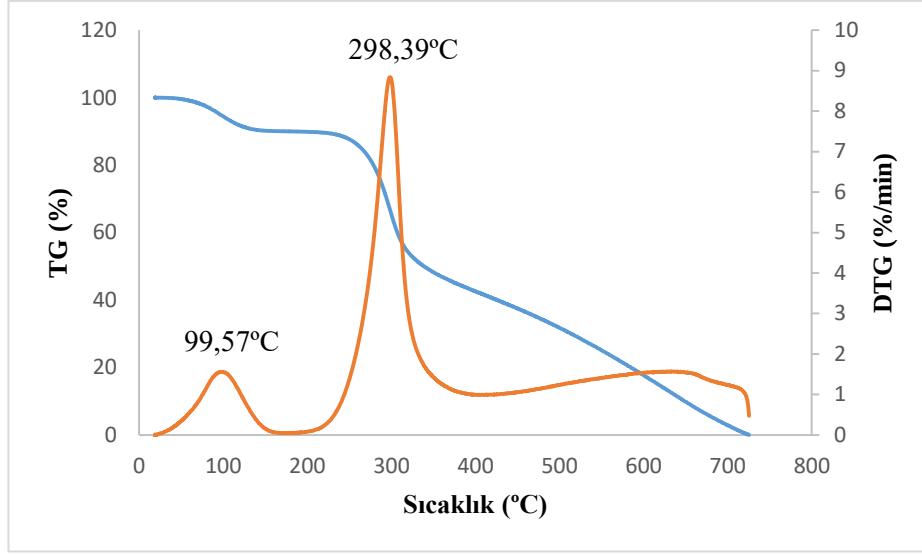


Şekil 7.9. Kitosanın FTIR analizi

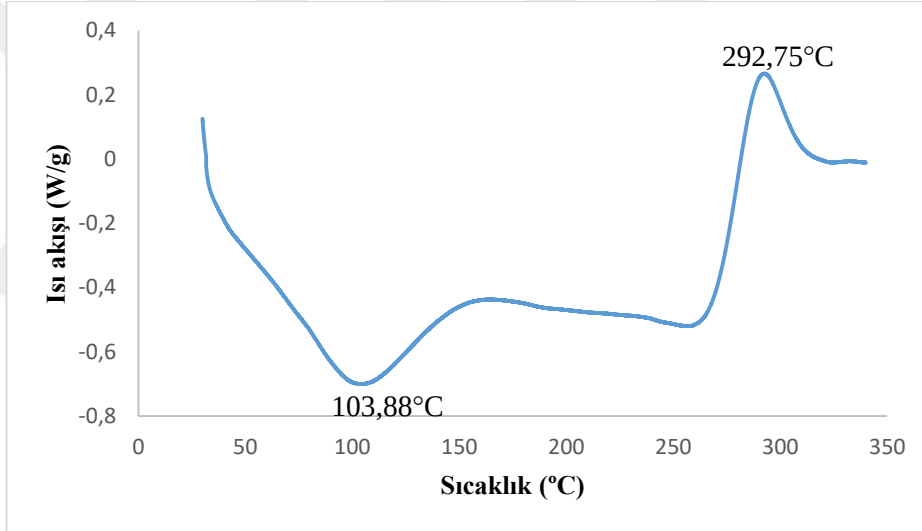
7.2.3. Termal analiz sonuçları

Kitosan tozunun TGA/DTG sonuçları Şekil 7.10'dadır. Kitosan'ın ağırlık kaybı üç aşamada meydana gelmiştir. İlk ağırlık kaybı fiziksel su varlığından %10 (30-210°C) kaynaklanmaktadır. Oksidatif olmayan polimer ayrışmasına atfedilen ikinci aşama, 210 °C'de başlayıp %45'lik bir ağırlık kaybıyla 380 °C'ye ulaşır. Üçüncü aşama CO, CO₂, çözücüler, düşük moleküler ağırlıklı moleküller ve fonksiyonel gruplar gibi uçucu ürünlerin buharlaşması ile %27 ağırlık kaybı oluşmaktadır [61,77-78].

Kitosanın DSC analizi sonucu ilk pik 103,88°C'de olan endotermik piktir; bu, kitosan'ın hidrofilik grubuyla ilişkili su kaybının olduğunu gösterir, 292,75 °C'deki ekzotermik pik, kitosan'ın termal bozunmasına dayanır(Şekil 7.11) [63,79-80].



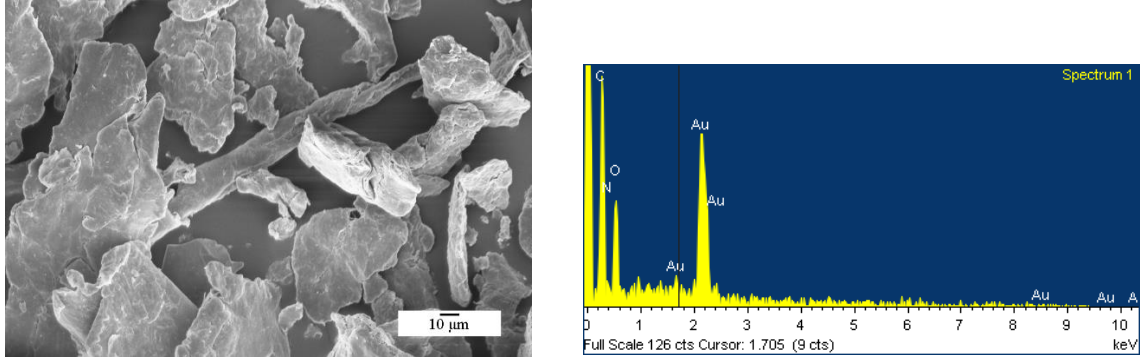
Şekil 7.10. Saf kitosan tozunun TG-DTG grafiği



Şekil 7.11. Saf kitosan tozunun DSC grafiği

7.2.4. Mikroyapı analizi sonuçları

Kitosanın mikroyapısı incelendiğinde 10 ila 100 mikron arasında değişen boyutlarda asimetrik taneler mevcuttur (Şekil 7.12a). EDS analizinde kitosanın kimyasal yapısında bulunan C, O ve N elementlerinin pikleri mevcut olduğu belirlenmiştir, diğer pikler numuneyi kaplamak için kullanılan malzemedendir (Şekil 7.12b).



a)

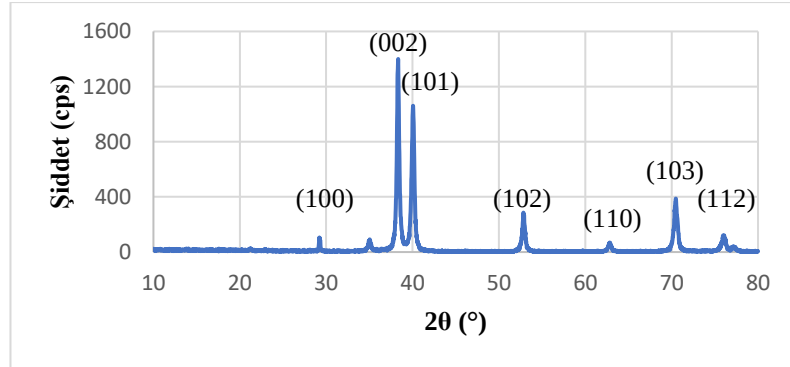
b)

Şekil 7.12. Saf kitosan tozunun a) SEM görüntüsü ve b) EDS analizi

7.3. Titanyum Altlıkların Karakterizasyonu

7.3.1. Faz analizi sonuçları

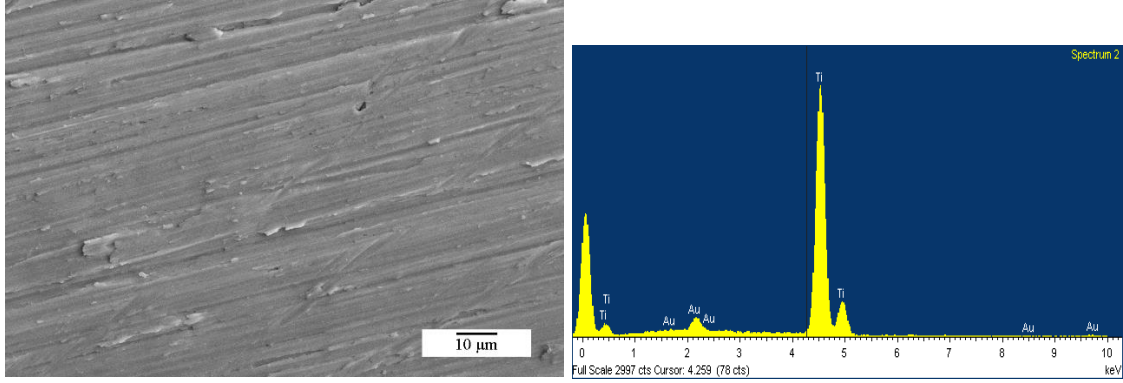
Ti plakanın (Grade4) ön yüzeyi XRD ile analiz edilmiştir (Şekil 7.13). 38° ve 40° 'deki piklerin şiddetleri dışında Titanyumun α fazına ait orijinal pikleriyle uyumludur (JCPDS Kart no. 00-044-1294) [81-83]. (002) ve (101) düzlemlerinde pikler için dikkate değer bir yoğunluk farkı ortaya çıkarmaktadır. Bu piklerdeki farklılık titanyum plakaların işlenmesi sonucu oluşan yönlendirmeden kaynaklandığı düşünülmektedir. Tüm piklerin eşleşmesi altlığın saflığını teyit eder.



Şekil 7.13. Titanyum plakanın XRD analizi

7.3.2. Mikroyapı analizi sonuçları

Titanyum plakanın yüzeyinin SEM görüntüsü ve EDS analizi Şekil 7.14'tedir. EDS analizi sonucunda titanyumun saf olduğu ve herhangi alaşım elementi içermediği belirtilebilir.



a) b)
Şekil 7.14. Titanyum plakanın a) SEM görüntüsü ve b) EDS analizi

7.4. Süspansiyonların Karakterizasyonu

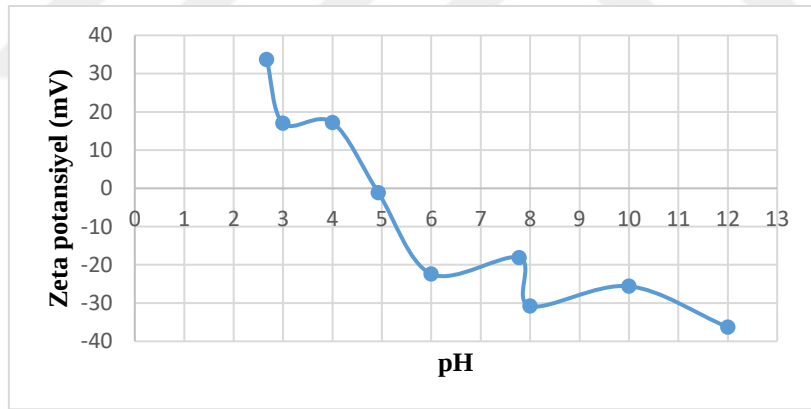
7.4.1. pH'a bağlı zeta potansiyel değerleri

Parçacıkların zeta potansiyeli (ζ -potansiyeli), elektroforetik biriktirmede önemli bir parametredir. İyi bir kaplama sağlamak için süspansiyondaki partiküllerin yüksek ve düzgün yüzey yüküne sahip olması gerekir [55]. Genel olarak +100 ile -100 mV arasında değişen değerlere sahiptir [52]. ζ -potansiyel ölçümleri, konsantrasyon ve pH'ın bir fonksiyonu olarak bir etanol ortamında sadece TiB_2 ve TB-CS içeren süspansiyonlarda gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.15, 5g/L TiB_2 partikülleri içeren TiB_2 süspansiyonunun zeta potansiyelini göstermektedir. Asidik bölgede, TiB_2 tozu, zeta potansiyelinin yaklaşık +33 mV değeri pH 2.5-3.0'dadır. Artan pH ile zeta potansiyelinin mutlak değerleri izoelektronik noktaya (iep) kadar azalma eğilimi gösterir. pH_{iep} , partikül yüzeyinin zeta potansiyelinin sıfır olduğu duruma karşılık gelir ve EPD sırasında bundan kaçınılma önerilmektedir [64,65]. pH'ın yaklaşık 12 olduğu durumda en yüksek mutlak zeta potansiyeli, -36,3 mV değerinin olduğu belirlenmiştir. ζ -potansiyel, partiküllerin içerdiği süspansiyonun dağılılırlığını ve stabilitesini ifade eder. ζ -kararlı dağılmış süspansiyonların potansiyeli mutlak 30mV'den büyüktür. Böylece, ζ -potansiyel sonuçları TiB_2 süspansiyonlarının pH 3-8 aralığında stabil olmayacağını göstermektedir.

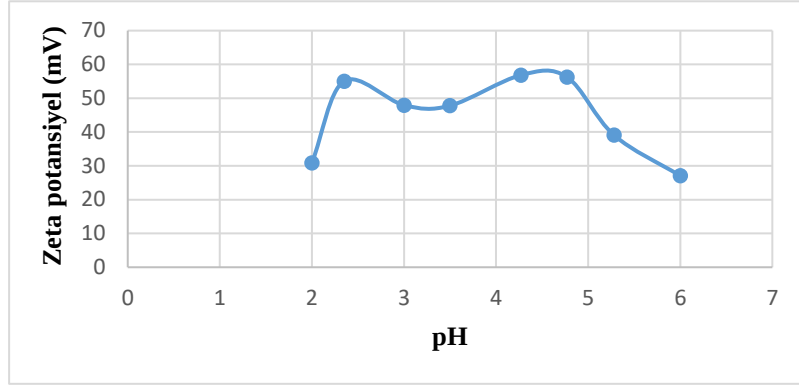
Kitosan katyonik bir polisakkarit olduğundan, kitosan içeren bütün süspansiyonların zeta potansiyel değerleri pozitifdir. TB-CS 5'in ζ potansiyeli, TiB_2 'nin ζ potansiyelinden belirgin şekilde farklıdır. 0,5 g/L Kitosan içeren süspansiyonun zeta potansiyeli pH 3-6 arasında önemli bir artış gösterir (Şekil 7.16). En yüksek zeta potansiyeli değeri, pH 4-5 aralığında +56mV olarak ölçülmüştür. Kitosan miktarının artmasıyla ζ -potansiyelinde önemli bir artış gözlenmiştir. TB-CS 10 için ζ potansiyeli

değeri pH 2-3'te +73mV ve pH 5.5'te +79mV olarak ölçülmüştür(Şekil 7.17). pH değerinin artması pH 6.6'da kitosan çökmesine neden olduğu belirtilmektedir [30]. Benzer şekilde, pH 6.7'de yaklaşık +25mV'de ölçülen zeta potansiyelindeki düşüşü de gözlemlenmiştir. TiB₂ parçacıkları aglomera olmuş ve süspansiyondaki tozlar kısa sürede çökelmiştir. TB-CS 35 kodlu süspansiyonun pH'a bağlı zeta potansiyel değerleri diğer süspansiyonlar gibi benzerdir (Şekil 7.18). pH 2'de+ 66 mV ile en yüksek pH 7'de+ 28 mV ile en düşük değerine sahiptir.

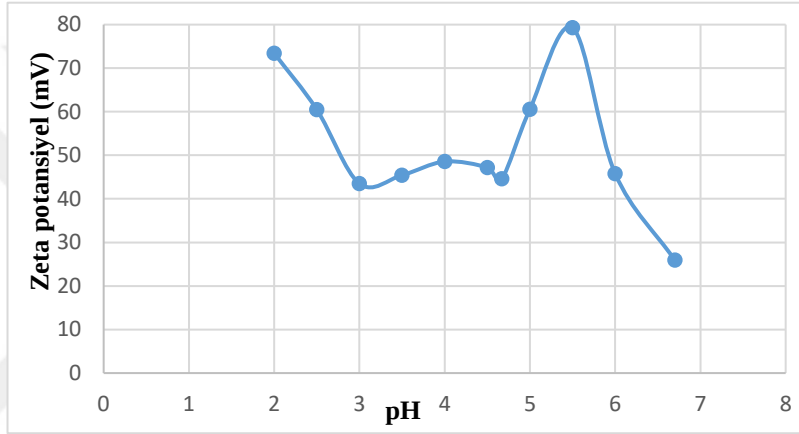
Kaplamalarda kullanılacak tanelerin boyutu, elektroforetik biriktirme işlemi sırasında tanelerin süspansiyonda askıda kalacak kadar ince olması gerektiğinden çok önemlidir. TB-CS OY kodlu süspansiyonun içeriğindeki TiB₂ tozlarının tane boyutu diğer süspansiyonlardakine göre daha büyük olmasına rağmen, partiküller yüksek yüzey yüklerine sahiptir (Şekil 7.19). TB-CS 35'te olduğu gibi en yüksek zeta potansiyel değeri pH 2'dedir. TB-CS OY süspansiyonun pH 4'ten sonraki tüm zeta potansiyel değerleri azalmaya başlamış ve pH 7.2'de minimum değerindedir. Bulunan veriler değerlendirilerek tüm süspansiyonlar pH 3'te (Tablo 7.1) hazırlanmıştır.



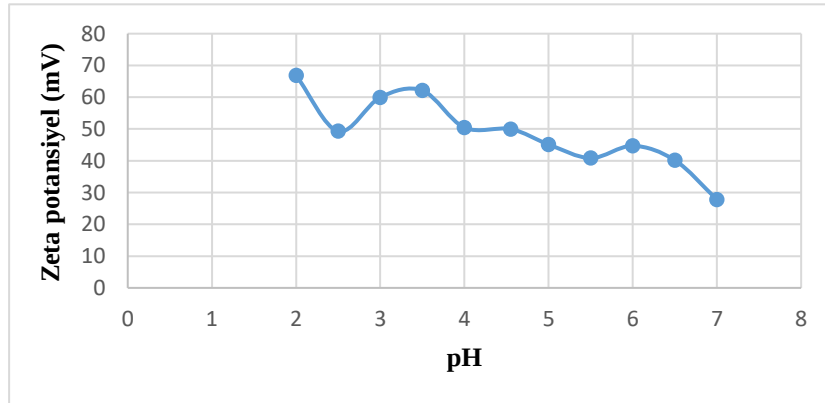
Şekil 7.15. TB kodlu süspansiyonun pH'a bağlı zeta potansiyel değeri



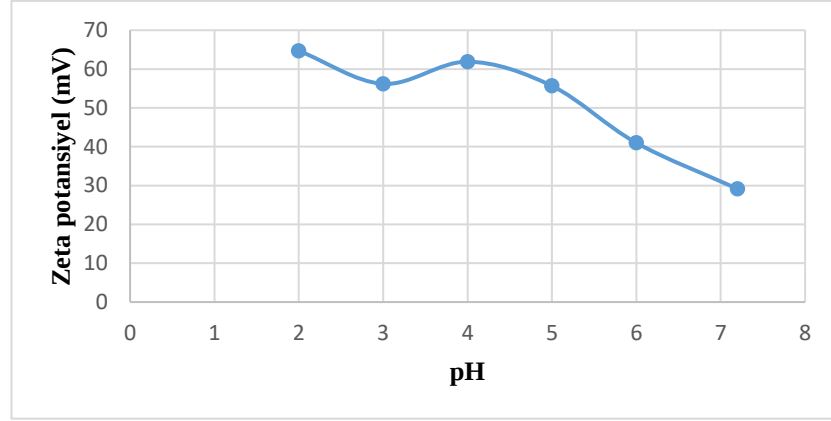
Şekil 7.16. TB-CS 5 kodlu süspansiyonun pH'a bağlı zeta potansiyel değeri



Şekil 7.17. TB-CS 10 kodlu süspansiyonun pH'a bağlı zeta potansiyel değeri



Şekil 7.18. TB-CS 35 kodlu süspansiyonun pH'a bağlı zeta potansiyel değeri



Şekil 7.19. TB-CS OY kodlu süspansiyonun pH'a bağlı zeta potansiyel değeri

Tüm süspansiyonların pH 3'teki zeta potansiyel ve iletkenlik değerleri Tablo 7.1'dedir. Kitosan çözeltisi ilavesinin zeta potansiyel ve iletkenlik değerlerini önemli ölçüde artırdığı ölçülmüştür. Tane boyutu daha büyük olan tozların kullanıldığı TB-CS OY süspansiyonunda, iletkenlik değeri diğer kitosan içeren çözeltilere nazaran düşüktür. Tane boyutunun büyük olması parçacıkların hareketini, zeta potansiyelini ve iletkenliğini etkiler[61]. Önceki çalışmalarda olduğu gibi tane boyutunun azalmasıyla, zeta potansiyel değerinin düştüğü [84] iletkenliğin de arttığı görülmektedir [85].

Tablo 7.2. Süspansiyonların özellikleri

Süspansiyon Kodu	pH	Ç-potansiyel (mV)	İletkenlik ($\mu\text{S/cm}$)
TB	3,0	17	115
TB-CS 5	3,0	47	474
TB-CS 10	3,0	43	455
TB-CS 35	3,0	60	456
TB-CS OY	3,0	56	379

TB-CS 5 ve TB-CS OY hazırlanan süspansiyonları bir süre karıştırmadan bırakıldığında TB-CS 5'deki TiB_2 tozları asılı kalmaya devam ederken TB-CS OY süspansiyonundaki tozlar beherin dibinde toplanmıştır. Tane boyutu arttıkça çökelme eğilimi kuvvetlenmektedir(Şekil 7.20).

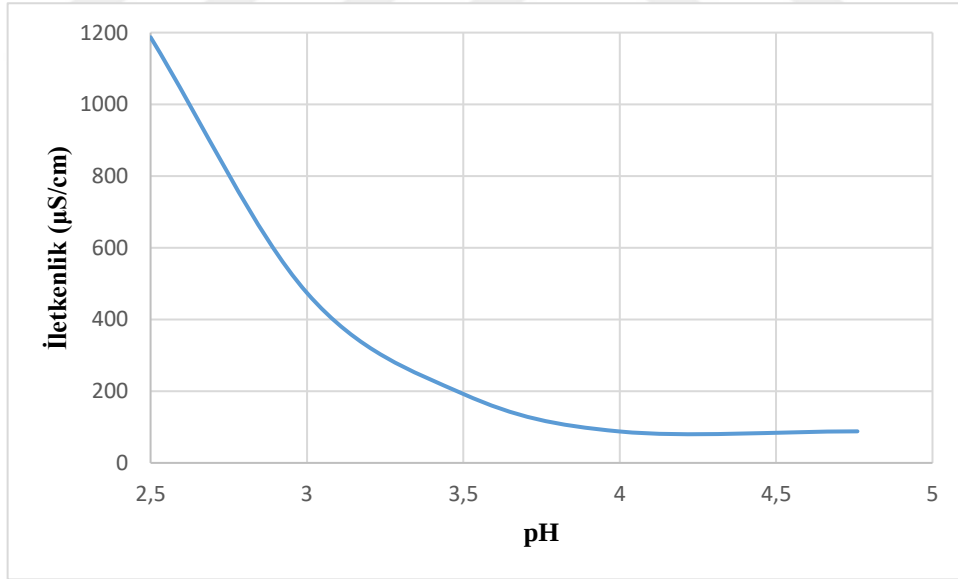


a)

b)

Şekil 7.20 . a) TB-CS 5 ve b) TB-CS OY süspansiyonları

TB-CS 5 kodlu süspansiyonun farklı pH'larda iletkenlik değerleri ölçülmüştür (Şekil 7.21). Çalışmalarda pH'ı düşürmek için kullanılan nitrik asit ilavesiyle birlikte iletkenlik değerleri artmıştır. pH 2.5'ta en yüksek iletkenlik değeri 1187 $\mu\text{S}/\text{cm}$ olarak ölçülmüştür. İletkenlik değerinin çok yüksek olması kaplamalarda düzensizliğe ve dökülmelere yol açmıştır.



Şekil 7.21. TB-CS 5 kodlu süspansiyonun pH'a bağlı iletkenlik değerleri

7.5. Elektroforetik Biriktirme Yöntemiyle Yapılan Kaplamalar

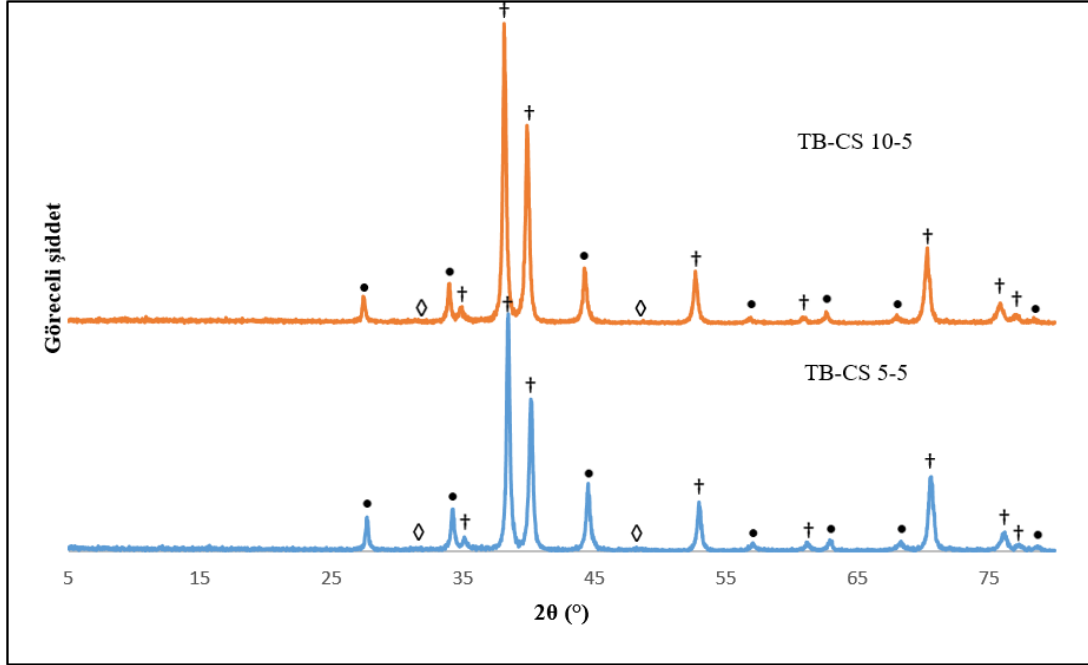
Ti altlıklar üzerinde TiB_2 birikimi, pH 2-12 aralığında farklı voltaj ve sürelerde yapılmıştır. TiB_2 süspansiyonu zamanla çökelme eğilimi gösterdiğinden, manyetik bir karıştırıcı ile karıştırıldıktan hemen sonra kaplanmıştır. Birikim sadece pH 2-3 aralığında

sağlanmıştır. Fiziksel olarak zayıf bir kaplama olduğundan yapışma testini geçememiştir. Uygulanan fiziksel kuvvet nedeniyle kaplama yüzeyden ayrılmıştır. Kitosan kullanılması, TiB_2 partikülleri içeren stabil süspansiyonların oluşmasını sağlamıştır. TB-CS 5 ve TB-CS 10 süspansiyonlarıyla pH 3-5 aralığında kaplama yapılmıştır. Hazırlanan süspansiyonlardan yapılan biriktirme denemelerinde en iyi yapışma pH 3 olan süspansiyonlarda elde edilmiştir. Diğer pH'lardaki kaplamaların bazılarında dökülme meydana gelmiştir. Bu pH'lardaki kaplamalar yüzeye yeterince yapışmamıştır. Bu nedenle biriktirme işlemleri pH 3 ± 0.20 civarında gerçekleştirilmiştir. 100 V 60 sn ve 100 V 120 s yapılan kaplamalarda sıcaklığın oda sıcaklığından $37^\circ C$ ye çıktığı gözlemlenmiştir. İletken bir ortama bir elektrik alanı uygulandığında, Joule ısıtması olarak adlandırılan kaçınılmaz bir ısı vardır [61]. Yüksek voltajın etkisiyle ısı artışının sıcaklığın artmasına yol açtığı düşünülmektedir.

7.5.1. Kaplamaların faz analizi sonuçları

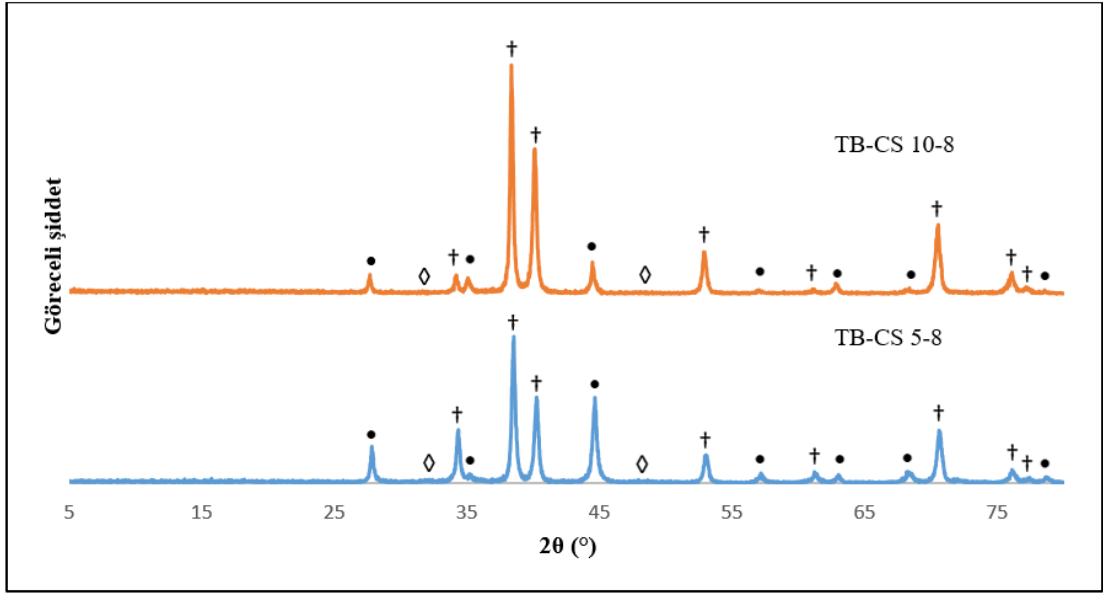
50 V 60 s'de farklı kompozit kaplanmış numunelerin, XRD analizi sonuçları Şekil 7.22'dedir. TiB_2 tozunun karakteristik pikleri, TiB_2 'nin varlığını yansıtan JCPDS Kart No. 01-071-5368 'de listelenen fazlar ile eşleşmektedir. Kitosanın sahip olduğu yarı kristalin fazın varlığı her iki kaplamada da tanımlanmamıştır. Altlık olarak kullanılan titanyumun pikleri her numunede görülmektedir. TiB_2 'nin öğütülürkenki kirlilikten kaynaklı WC tespit edilmiştir. Süspansiyonlarda kullanılan, kitosan çözeltisindeki kitosan miktarının az olmasından dolayı kitosanın 20° 'deki belirgin piki

görülmemektedir[2, 86]. Kaplamalardaki kitosanın varlığını kanıtlamak için EDS analizi yapılmıştır.



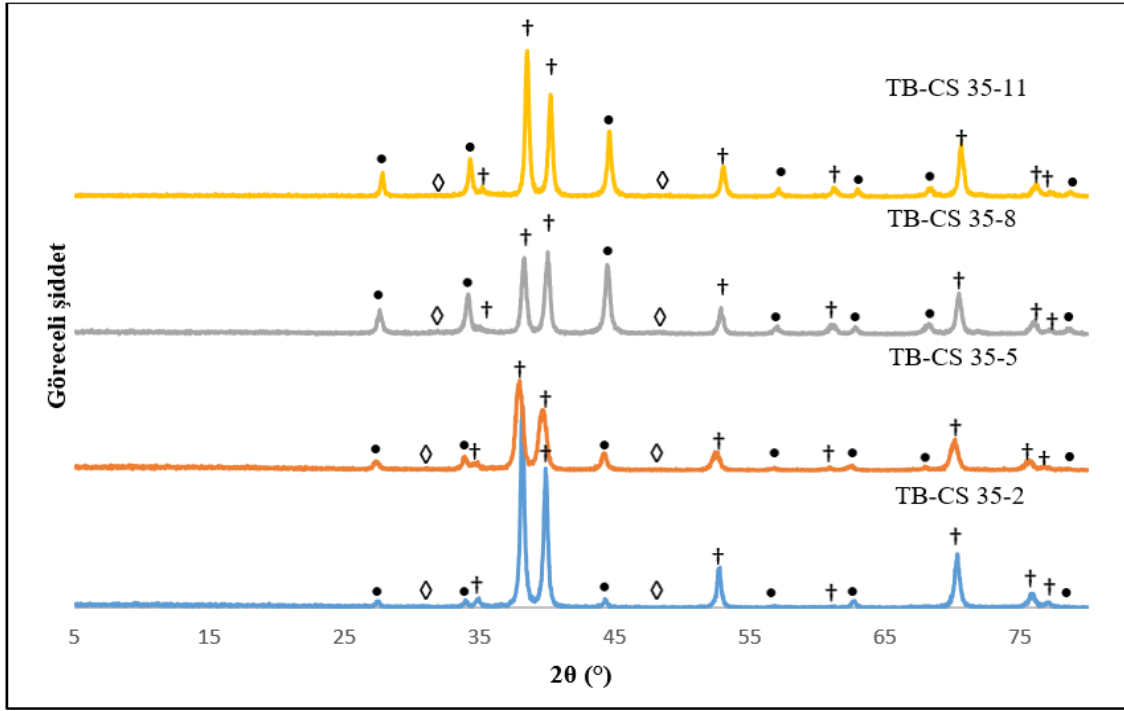
Şekil 7.22. TB-CS 5-5 ve TB-CS 10-5 kodlu kaplamaların XRD analizi (Ti:†, TiB₂:•, WC:◊)

Farklı kitosan miktarlarına bağlı olarak 75 V 60 s’de kaplanan Ti altlıkların XRD analizi sonuçları Şekil 7.23’tedir. Şekil 7.22’de olduğu gibi benzer sonuçlar elde edilmiştir. EPD yönteminin oda sıcaklığında uygulanmasından ve herhangi ısı işlem yapılmamasından dolayı, fazların kristal yapılarında yapısal bir dönüşüm meydana gelmemiştir [73].

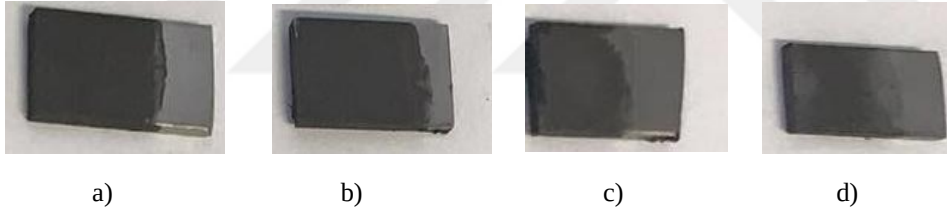


Şekil 7.23. TB-CS 5-8 ve TB-CS 10-8 kodlu kaplamaların XRD analizi (Ti:†, TiB₂:•, WC:◊)

Farklı voltajlarla kaplanan TB-CS 35 kodlu numunelerin XRD analizi sonuçları Şekil 7.24’tedir. TB-CS 35-2 kodlu numuneye düşük voltaj uygulandığından (25 V) kaplanan TiB₂ miktarı çok azdır. Uygulanan voltajın artmasıyla birlikte kaplamadaki TiB₂ miktarının arttığı görülmektedir. TB-CS 35-8 (75 V) ve TB-CS 35-11 (100 V)’deki orantılı TiB₂ artışının olmamasının sebebi, elektroforetik biriktirme işlemi sırasında süspansiyonlara daldırılan titanyum altlıkların yüzeylerine, aynı alan ve oranda voltaj uygulanmamasıdır. TB-CS 35-8 kodlu numunede daha fazla alana biriktirme yapılmıştır. Ayrıca, kaplanan yüzey görüntülerinde görüldüğü gibi (Şekil 7.25) uygulanan voltaj daha yüksek olduğunda, kaplanmış yüzey alanı artmış daha yoğun ve daha kompakt bir kaplama oluşmuştur[87]. Tablo 7.3’te verilen Rietveld analizi sonucu bu verileri desteklemektedir.



Şekil 7.24. TB-CS 35 kodlu kaplamaların XRD analizi



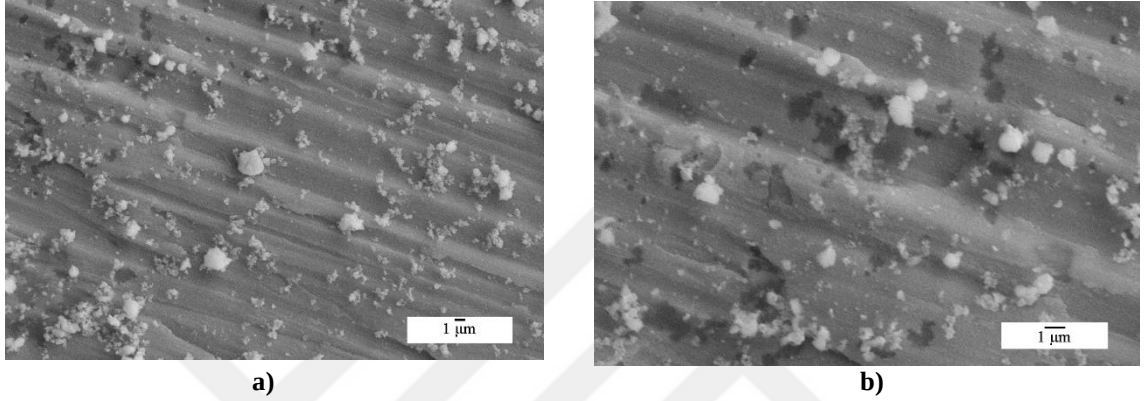
Şekil 7.25. a)TB-CS 35-11, b)TB-CS 35-8, c)TB-CS 35-5 ve d)TB-CS 35-2 kodlu numunelerin görüntüleri

Tablo 7.3. Farklı voltaj uygulanan TB-CS 35 kodlu numunelerin Rietveld analizi

Voltaj	25 V	50 V	75 V	100 V
Ti (%)	96,64	90,19	55,33	77,26
TiB ₂ (%)	3,35	9,75	44,44	22,66
WC (%)	0,01	0,06	0,23	0,15

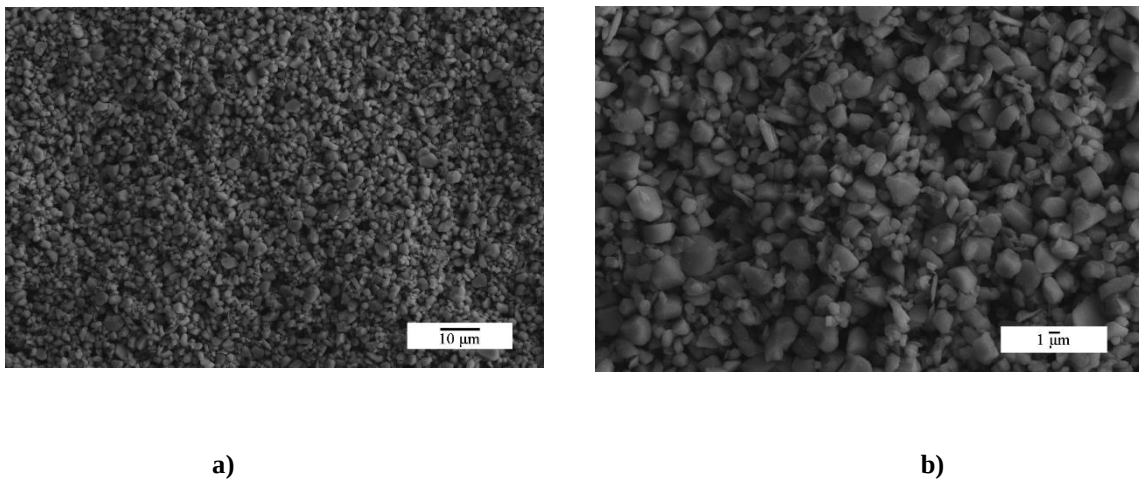
7.5.2. Kaplamaların yüzey mikroyapı analizi sonuçları

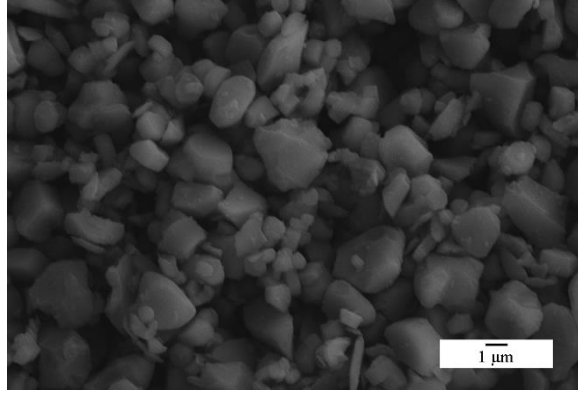
Şekil 7.26’da farklı büyütmelelerdeki TiB_2 kaplaması yüzeye tutunmasına rağmen başarısız bir kaplama olmuştur. SEM görüntülerinde kaplamanın yüzeyinde taneler arasında büyük boşluklar olduğu belirlenmiştir. Kaplamanın korozyon koruması için zararlıdır, çünkü aşındırıcı ortam bu boşluklarla birlikte kaplamanın iç kısmına nüfuz edecektir [88].



Şekil 7.26. Farklı büyütmelelerdeki TB kodlu numunenin yüzey görüntüleri: a) 5kx ve b) 10kx

Öğütülmemiş TiB_2 tozları kullanılarak kaplanan TB-CS OY-9 kodlu numunenin 2kx, 5kx ve 10 kx büyütmelelerdeki SEM görüntüleri Şekil 7.27’de verilmiştir. Benzer tane boyutlarındaki TiB_2 , titanyum altlığın yüzeyine homojen dağılım sergilemiştir. Şekil 7.2’de öğütülmemiş TiB_2 ’nin tane boyut analizi sonucuna bakıldığında, tek tepe noktası olması bu durumu desteklemektedir.

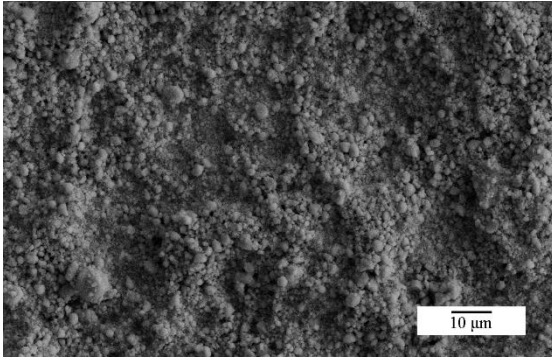




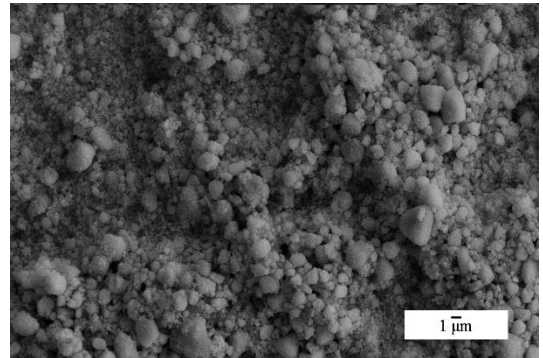
c)

Şekil 7.27. TB-CS OY 9 kodlu numunenin yüzey görüntüleri a)2kx, b)5kx, c)10kx

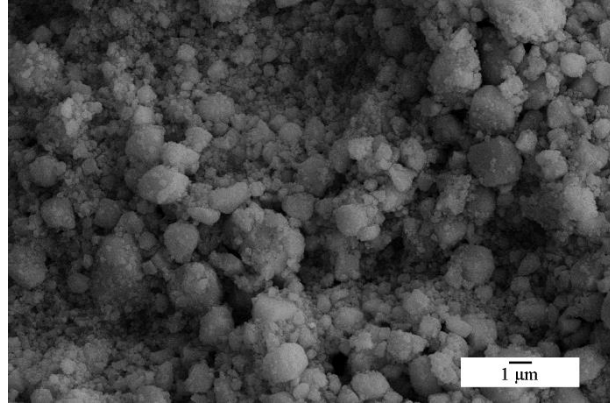
TB-CS 5-9 kodlu numunenin yüzey morfolojilerinin SEM görüntüleri Şekil 7.28'dedir. Kitosan matrisinde dağılan TiB_2 kümeleri ile kompozit kaplamaların morfolojisinin pürüzlülüğü görüntülerden anlaşılmaktadır. İkincil elektron görüntüleri, TiB_2 kitosan kompozit dağılımının yüzeyde homojen olduğunu göstermiştir ve elektrot yüzeyini tamamen kaplamıştır. Öğütülmüş TiB_2 tozlarının kullanılmasından dolayı kaplama yüzeyinde farklı tane boyutlarında taneler olduğu belirlenmiştir. Tane boyutu analiz sonuçları da, daha ince TiB_2 ve aglomera olan partiküller arasındaki boyut farklılıklarını da doğrular.



a)



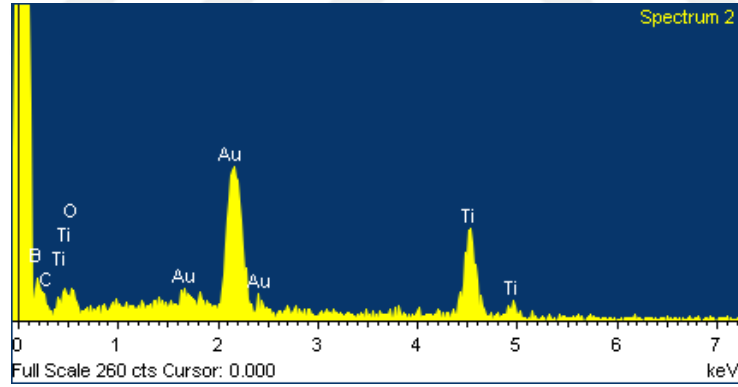
b)



c)

Şekil 7.28. TB-CS 5-9 kodlu numunenin yüzey görüntüleri a)2kx, b)5kx ve c)10 kx

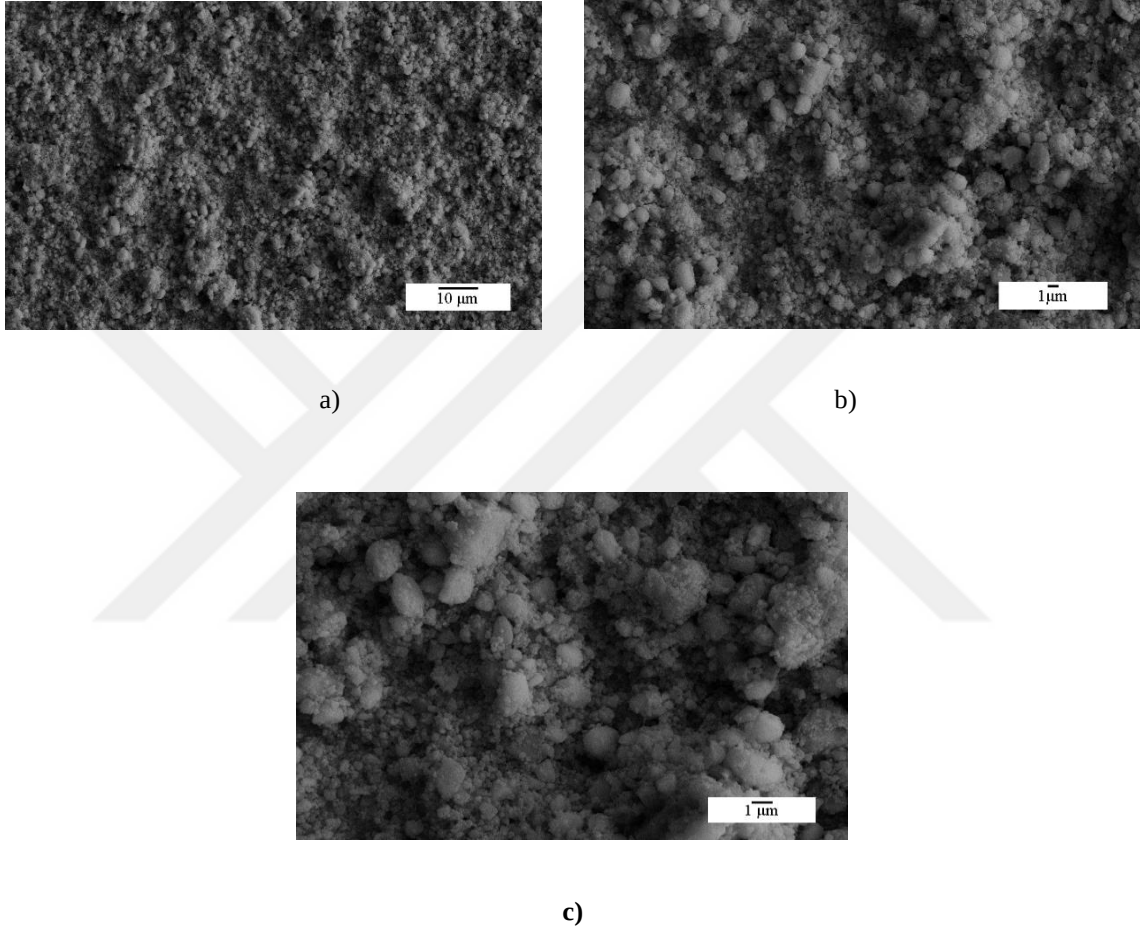
EDS analizi, kaplama yüzeyindeki elementlerin varlığını göstermiştir (Şekil 7.29). EDS spektrumları, Ti ve B elementleri ile TiB_2 'nin, C,O elementleri ile kitosanın varlığını kanıtlamaktadır.



Şekil 7.29. TB-CS 5-9 kodlu numunenin EDS analizi

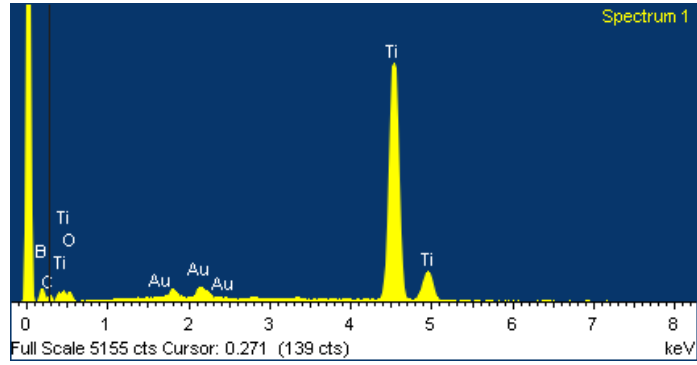
TB-CS 10-9 kodlu numunenin yüzey morfolojilerinin SEM görüntüleri Şekil 7.30'da gösterilmektedir. Kitosan kullanımı, elektrolit içindeki TiB_2 partiküllerini dağıtmaya ve böylece iyonik taşıma yoluyla negatif yüklü katoda doğru hareketlerini artırmaya yardımcı olmuştur. Ayrıca kitosan konsantrasyonunun artmasıyla daha homojen kaplamaların elde edildiği çalışmalarda belirtilmiştir [89]. Bu çalışmada öğütülmüş TiB_2 tozlarla hazırlanan kaplamalardaki kitosan miktarı ile homojen kaplama arasında bir ilişki bulunmamıştır. Her konsantrasyonda homojen bir dağılım gözlenmiştir

ve kaplamalar gözenekli bir yapıya sahiptir. İstenen uygulamaya bağlı olarak, kaplamaların bu morfolojik özellikleri avantajlı olabilir, çünkü bu gözeneklerin ve boşlukların varlığı, muhtemelen yüzey alanının artmasına bağlı olarak kaplamaların fotokatalitik performansının iyileşmesine yol açar [90]. Li iyon piller, kapasitörler veya elektrokromik cihazlar gibi diğer uygulamalar için de faydalı olabilir [91].



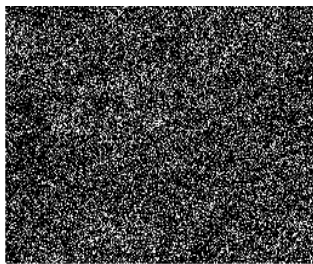
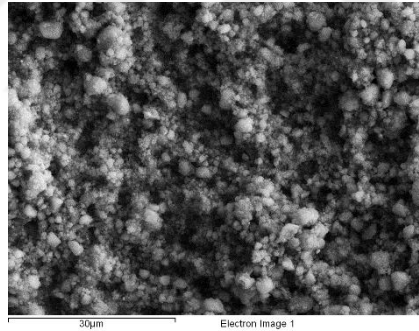
Şekil 7.30. TB-CS 10-9 kodlu numunenin yüzey görüntüleri a)2kx, b)5kx ve c)10kx

Şekil 7.31’de TB-CS 10-9 kodlu numunenin EDS analizi sonucu gösterilmiştir. Kaplamanın üzerindeki TiB_2 ve kitosanın varlığını kanıtlar.

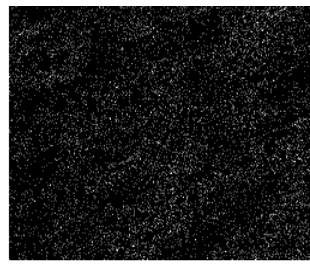


Şekil 7.31. TB-CS 10-9 kodlu numunenin EDS analizi

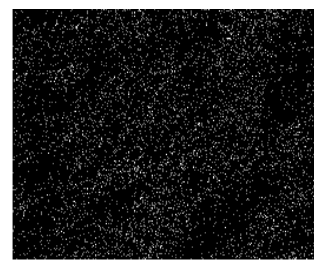
TB-CS 10-9 kodlu numunenin haritalama analizi sonucuna göre (Şekil 7.32) kaplamanın yüzeyinde TiB_2 'nin homojen dağılım sergilediği gözlemlenmektedir. Titanyum altlık kullanımından dolayı titanyumun miktarı diğer elementlere göre fazladır. Kaplama yüzeyindeki boşluklar, kaplamanın gözenekli yapısından kaynaklanmaktadır. Ayrıca haritalama analizi, kitosan matrisi ile ilişkilendiren karbon ve oksijenin varlığını da göstermektedir.



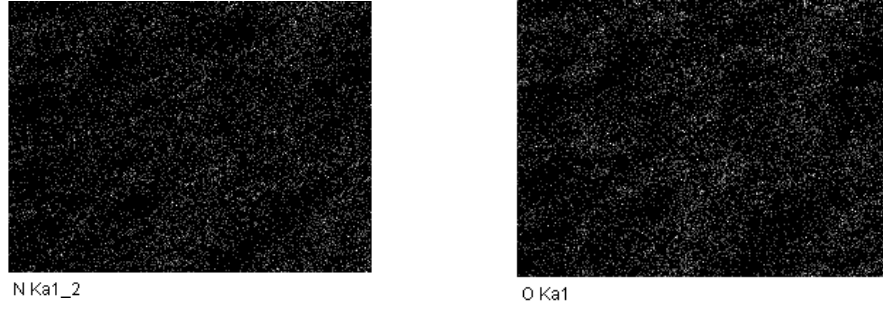
Ti Kα1



B Kα1_2

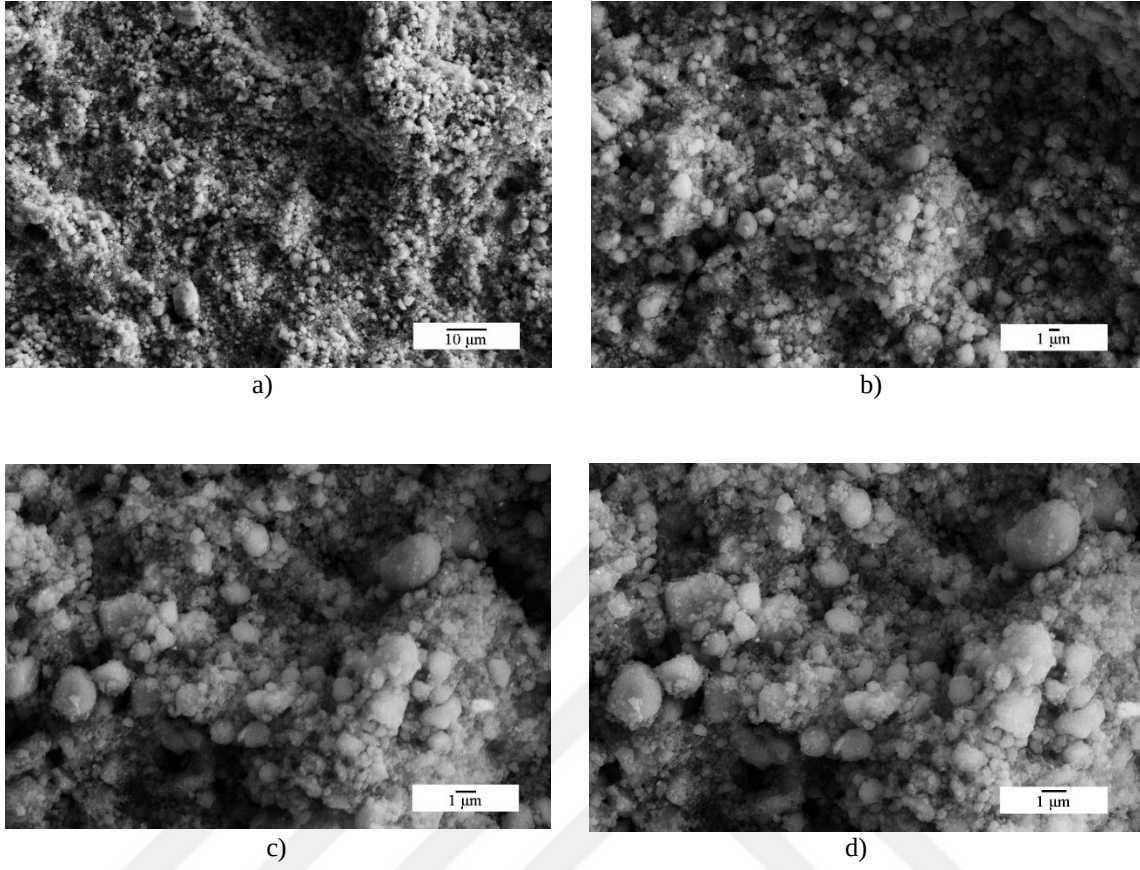


C Kα1_2



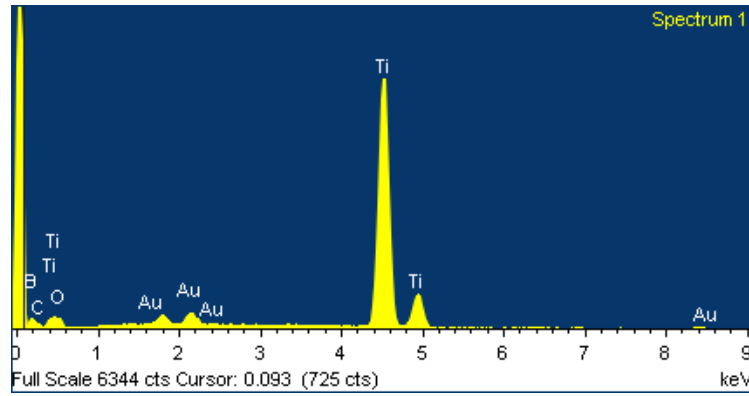
Şekil 7.32. TB-CS 10-9 kodlu numunenin haritalama analizi

Şekil 7.33'te görüldüğü gibi TB-CS 35-10 kodlu numunenin kaplaması çatlaksızdır ve homojendir. TB-CS 5-9 kodlu numuneye kıyasla daha fazla gözenekli yapıya sahiptir. Kitosan çözeltisinin miktarının artması, suyun elektrolizi nedeniyle bazı mikro gözenekler sunar [89]. ImageJ programıyla yüzey görüntüleri verilen numunelerin gözenek boyutları analiz edilmiştir. Her numune için 30 farklı yerden ölçüm yapılmış ve bu değerlerin ortalaması alınmıştır. Sırasıyla TB-CS OY-9, TB-CS 5-9, TB-CS 10-9 ve TB-CS 35-10 kodlu numunelerin gözenek boyutları $0,897\ \mu\text{m}$, $0,450\ \mu\text{m}$, $0,475\ \mu\text{m}$ ve $0,521\ \mu\text{m}$ olarak ölçülmüştür. Tane boyutunun büyük olması gözenek boyutlarını artırmış, tane boyutunun azalmasıyla, küçük taneler boşlukları doldurmaya yardımcı olmuştur. Gözeneklilik önemli ölçüde tane boyutuna bağlıdır [84]. TB-CS 35 kodlu numunede daha fazla miktarda kitosan çözeltisi kullanıldığından (%35) gözeneklerin boyutu ve sayısı artmıştır. Gözeneklilikteki artışın iki yönlü etkisi vardır; biri vücuda implantasyon üzerine gelişmiş doku büyümesi, diğeri ise kaplamaların yapışma mukavemetinin zayıflaması ve artan korozyon hızıdır. Bu nedenle, bu zıt etkiler arasında bir denge kurulmalıdır [92].



Şekil 7.33. TB-CS 35-10 kodlu numunenin yüzey görüntüleri a)2kx, b)5kx, c)10kx ve d)12kx

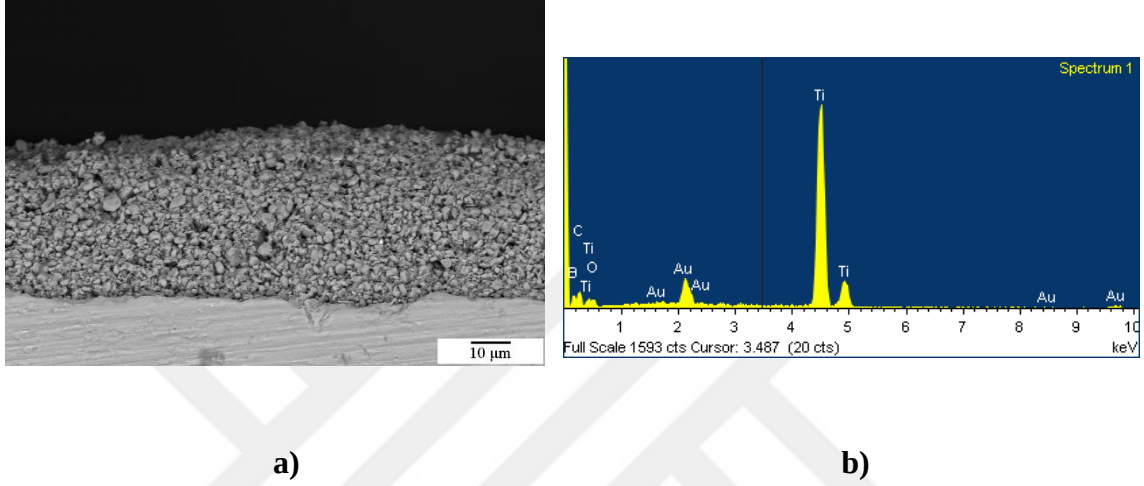
Şekil 7.34'te görüldüğü gibi, TB-CS 35-10 kodlu numunenin EDS analizi kaplamadaki TiB_2 ve kitosan varlığını doğrular.



Şekil 7.34. TB-CS 35-10 kodlu numunenin EDS analizi

7.5.3. Kaplamaların kesit mikroyapı analizi sonuçları

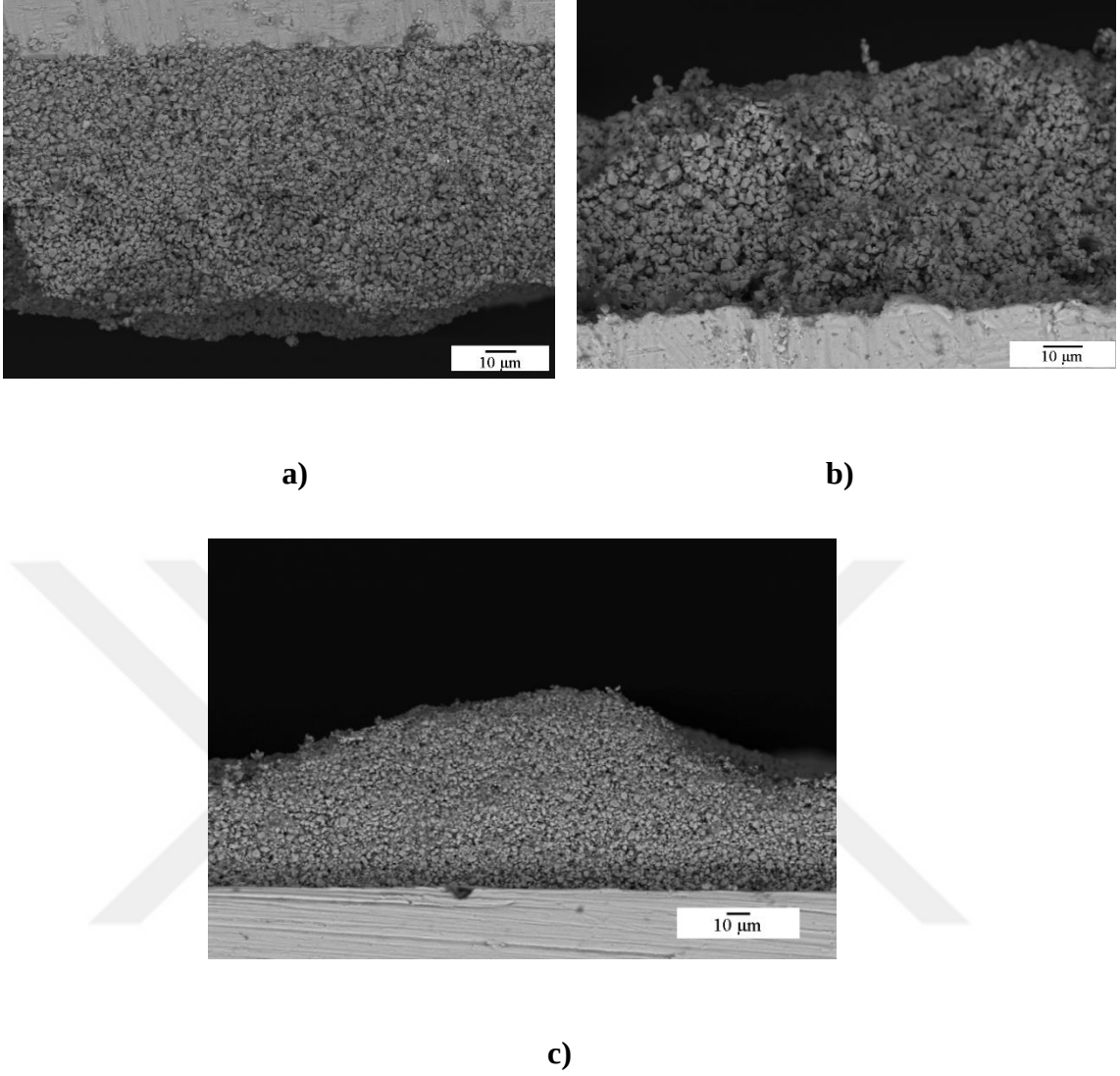
Şekil 7.35'te TB-CS OY-5 kodlu numunenin ara kesit görüntüsü ve EDS analizi görülmektedir. Kesit görüntüsü, öğütülmemiş TiB_2 tozlarının titanyum altlıkla iyi bir bağlanma oluşturabileceğini göstermiştir. Kaplama çatlaksız ve homojen olarak birikmiştir. EDS analiziyle kaplamalardaki TiB_2 ve kitosanın varlığı kanıtlanmıştır.



Şekil 7.35. TB-CS OY-5 kodlu numunenin a) ara kesit görüntüsü ve b) EDS analizi

Şekil 7.36'da farklı büyütmelelerdeki öğütülmemiş TiB_2 tozlarıyla oluşturulan kompozit kaplamaların enine kesit görüntüleri görülmektedir. Farklı voltaj ve sürelerde kaplamalar yapılmıştır. TB-CS OY-6 kodlu numune en homojen dağılıma sahiptir. TB-CS OY-8 kodlu numune daha zayıf bir bağlanmaya sahiptir ve düzensiz bir kaplama dağılımı vardır. Bu durum, numune hazırlarken, zımpara işlemiyle meydana gelen kaplama kayıplarından olabilir. TB-CS OY-9 kodlu numunede titanyum altlığa iyi bir yapışma sağlanmıştır.

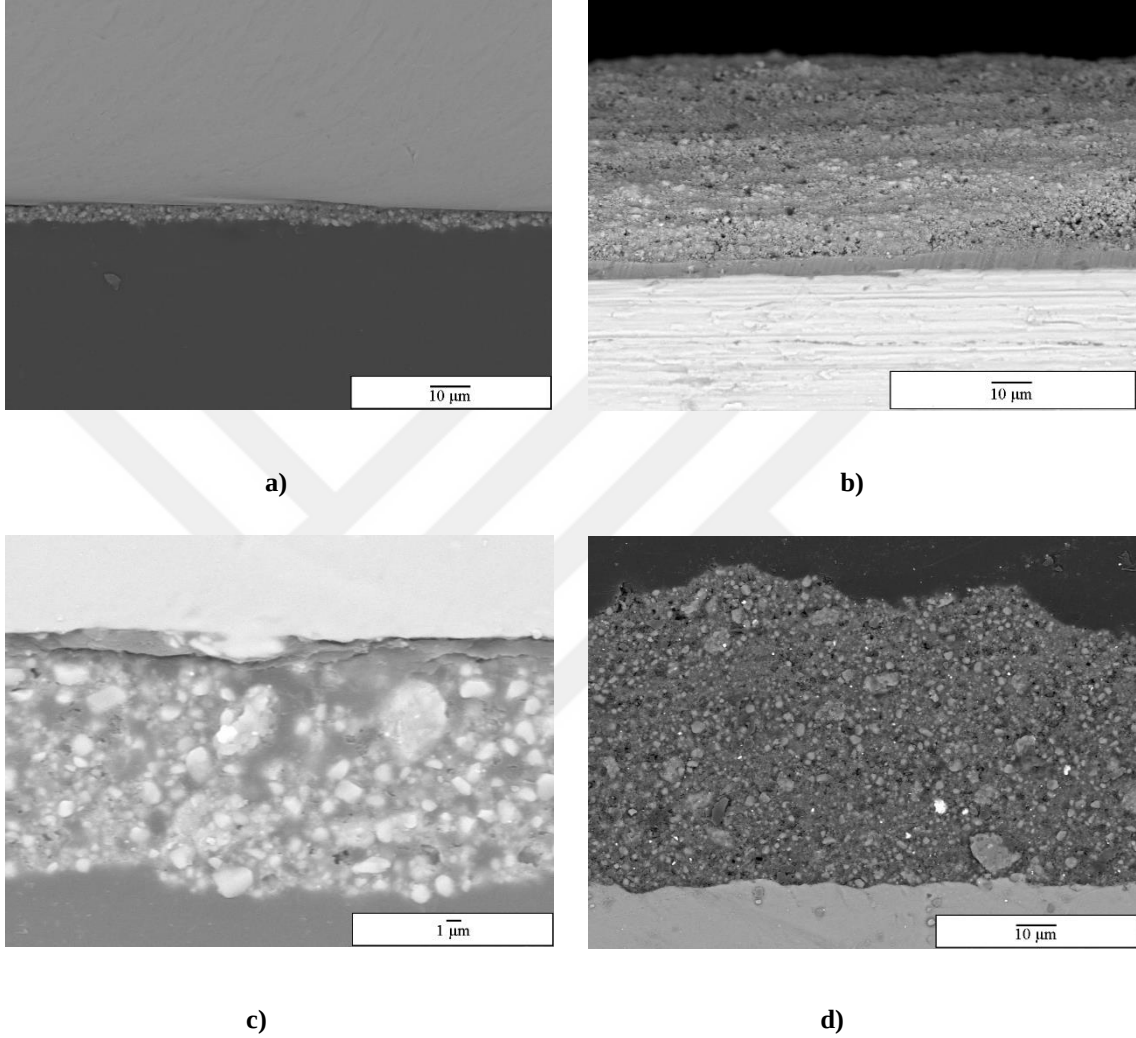
Elektrot üzerinde kaplamanın oluşumu kinetik bir olaydır, dolayısıyla parçacıkların birikim hızı kaplamadaki birikme davranışlarını etkiler. Daha yüksek elektrik alanı ile, süspansiyonda türbülanslara neden olabilir ve kaplama, çevreleyen ortamdaki akışlar tarafından bozulabilir. Ayrıca yüksek voltaj değerlerinde partiküllerin hareketi o kadar hızlı olabilir ki, beklenen kıvamda bir kaplama oluşturamayacaktır [61]. Bu nedenle voltaj ve sürenin artmasıyla kaplamaların kalitesinde azalmalar oluşabilir.



Şekil 7.36. a) TB-CS OY-6, b) TB-CS OY-8 ve c) TB-CS OY-9 kodlu numunelerin ara kesit görüntüleri

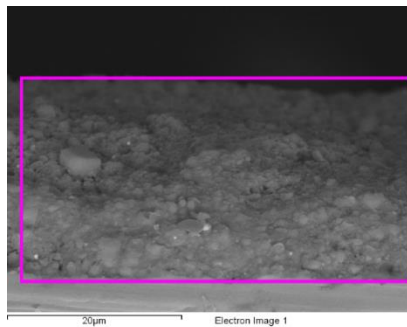
TB-CS 5 süspansiyonlarıyla farklı voltaj ve sürelerde kaplanan numune kesitlerinin SEM görüntülerini Şekil 7.37’dedir. Parlak parçacıklar TiB_2 ’yi temsil ederken gri alanlar kitosan dağılımını gösterir. Kaplamanın yapışma mekanizması, altlığa doğru artan kitosan konsantrasyonu ile açıklanabilir (Şekil 7.37c). Voltaj ve zamanın artmasıyla kaplama kalınlığının artmasının nedeni, kaplama işlemi sırasında kitosanın hareketliliği ile ilgili olabilir. Kesitsel görünüm, kitosan’ın altlık ve TiB_2 seramik partikülleri arasında bir yapıştırıcı görevi gördüğünü göstermektedir. Geri saçılan görüntüler, TiB_2 ’nin kitosan matrisine başarıyla dahil edildiğini ortaya koymaktadır. TiB_2 partiküllerinin kaplamadaki dağılımı incelendiğinde kitosan molekülleri ile birikimin başladığı ve daha sonra TiB_2 partiküllerinin kitosan molekülleri ile homojen bir şekilde biriktiği ifade edilebilir.

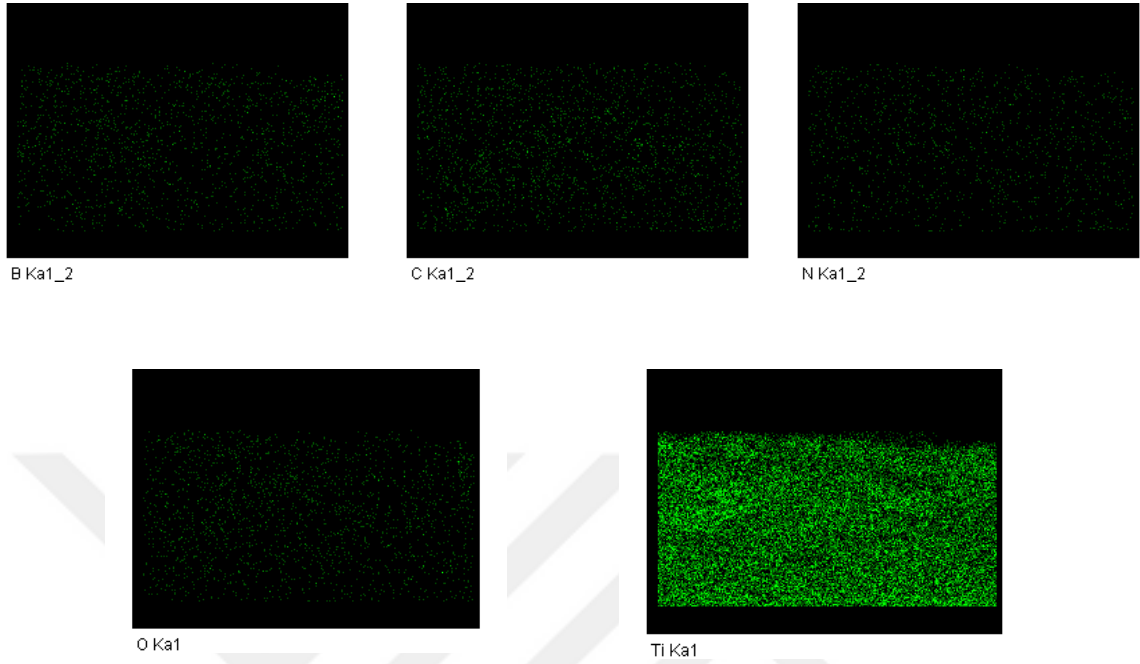
Benzer sonuçlar Grandfield ve Zhitomirsky [93] tarafından hidroksiapatit-silika-kitosan kompozit sistemi için de söylenmiştir. Kitosan açısından zengin katman, kompozit filmlerin çatlaksız yapışmasını sağlamıştır.



Şekil 7.37. a) TB-CS 5-3, b) TB-CS 5-5, c) TB-CS 5-6 ve d) TB-CS 5-12 kodlu numunelerin ara kesit görüntüleri

TB-CS 5-6 kodlu numunenin haritalama analizi, TiB_2 tozları ve kitosan çözeltisinin kaplamanın tüm yüzeyine eşit bir şekilde dağıldığını göstermektedir (Şekil 7.38).





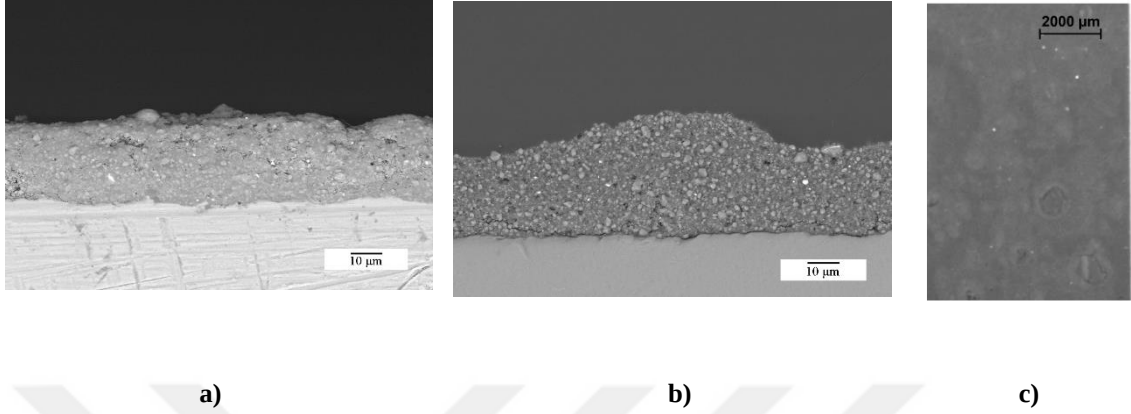
Şekil 7.38. TB-CS 5-6 kodlu numunenin haritalama analizi

TB-CS 10-8 kodlu numune altlığa iyi yapışmıştır ve az çatlaklı, homojen bir yapıya sahiptir. TB-CS 10-6 kodlu numunenin altlığa yakın yüzeylerinde çatlaklar olduğu görülmektedir. TB-CS 10 süspansiyonlara 50 V, 60 s üzeri uygulamalarında yüzeylerinde kabarcıklar oluşmuştur. Kitosan konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak kabarcıklı yapıların görünürlüğü artmıştır.

Yapılan çalışmalarda elektroforetik biriktirme yöntemiyle yapılan kaplamalarda, genel olarak 0,5 g/L kitosan konsantrasyonu seçilmiştir, çünkü daha yüksek bir kitosan konsantrasyonu kullanılırsa homojen olmayan kaplamalara neden olabileceği belirtilmektedir [89].

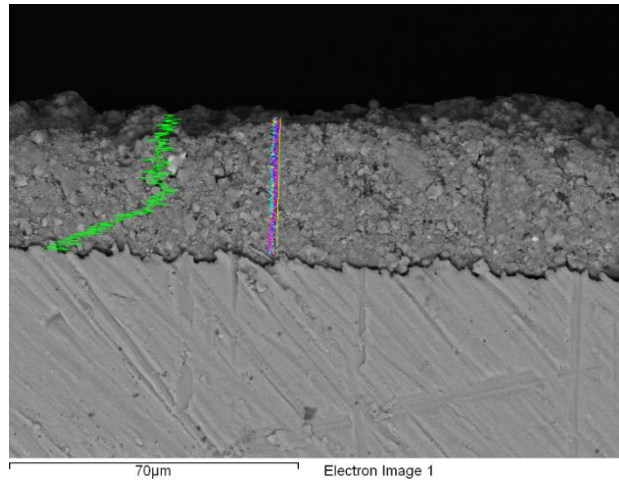
Önceki çalışmalarda[94], kitosan süspansiyonunun nispeten düşük net yüzey gerilimi nedeniyle EPD sırasında kaplama yüzeyine yapışan büyük kabarcıkların oluşabileceği gösterilmiştir. Kitosan konsantrasyonunun artması, kaplamaların yüzeyinde büyük kabarcıklara neden olabilir. Bunlar kaplamada kusurları oluşturabilir. TB-CS 10-6

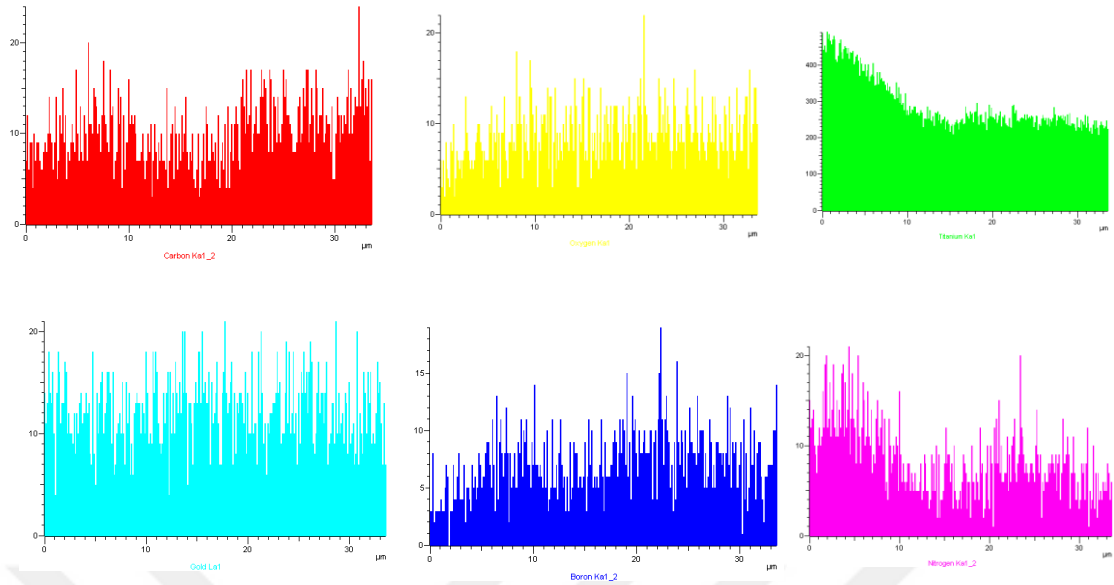
numunesinde kitosan konsatrasyonu 1g/L’ de kabarcık oluşumu gözlemlenmiştir (Şekil 7.39 c).



Şekil 7.39. a) TB-CS 10-8, b)TB-CS 10-6 kodlu numunelerin ara kesit görüntüleri ve c) TB-CS 10-6 kabarcık oluşumunun optik görüntüsü

TB-CS 10-6 kodlu numunenin arakesitine EDS çizgi analizi yapılmıştır. Şekil 7.40’ taki analiz sonucu, kaplama boyunca element konsantrasyonlarının benzer olduğu belirlenmiştir. Titanyum, bor, karbon, oksijen ve altın elementleri, yaklaşık 33µm kalınlıktadır. TB-CS 10-6 kodlu numunenin titanyum altlıktan ayrıldığı görülmektedir. Şekil 7.39’ da TB-CS 10-6 kodlu numune de ayrılma olmazken Şekil 7.40’ ta aynı şartlarda hazırlanan 2. numunede tam tersi bir durum söz konusudur. Bu yüzden düşük yapışma mukavemetine sahiptir.

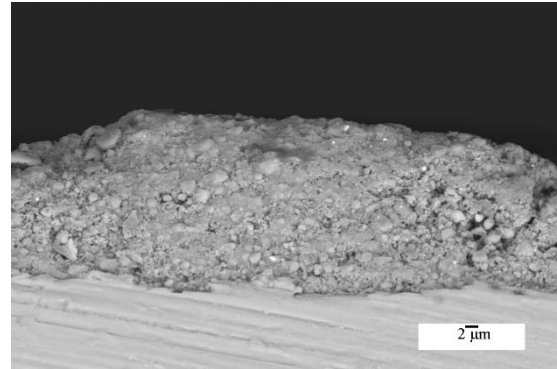
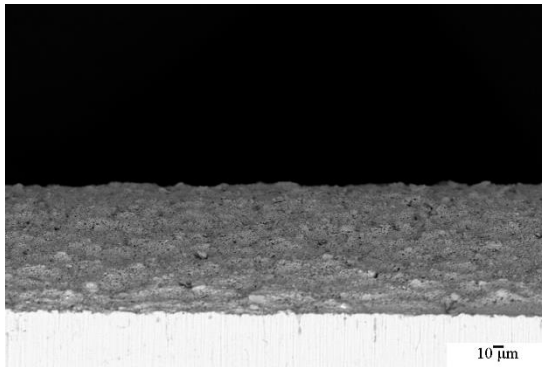




Şekil 7.40. TB-CS 10-6 kodlu numunenin ara kesit çizgi analizi

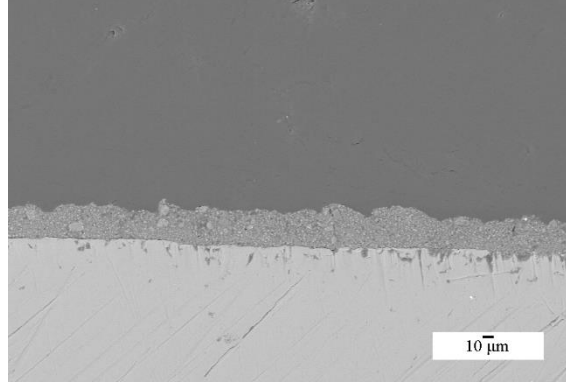
TB-CS 35-5, TB-CS 35-6 ve TB-CS 35-10 kodlu numunelerin ara kesit görüntüleri Şekil 7.41’dedir. Tüm görüntülerde kaplama homojendir. Üç ayrı kitosan konsantrasyonuyla yapılan kaplamaların kesit görüntüleri incelendiğinde, homojen ve çatlaksız kaplamalar 50 V 60 s süreç parametrelerinde oluştuğu söylenebilir.

Uzun bir EPD süresinde (120 s), kaplama yüzeylerinin homojenliği, kaplama oranlarındaki azalma ve kaplama kalınlığındaki artış nedeniyle görünüşte azalır. Aynı şekilde, kaplamaların yüksek kalınlıkları numunelerin yüzeyinde çukurlara ve dolayısıyla çatlaklara neden olabilir (Şekil 7.41c) [95,96] . Bu artış, partiküller ve altlık arasında zayıf elektriksel çekime yol açar ve partiküllerin toplanması meydana gelir, bu da mikro çatlakların oluşmasına neden olur. Mikro çatlaklar kaplamanın dayanıklılık, sertlik ve korozyon direnci gibi özelliklerini olumsuz etkiler [97].



a)

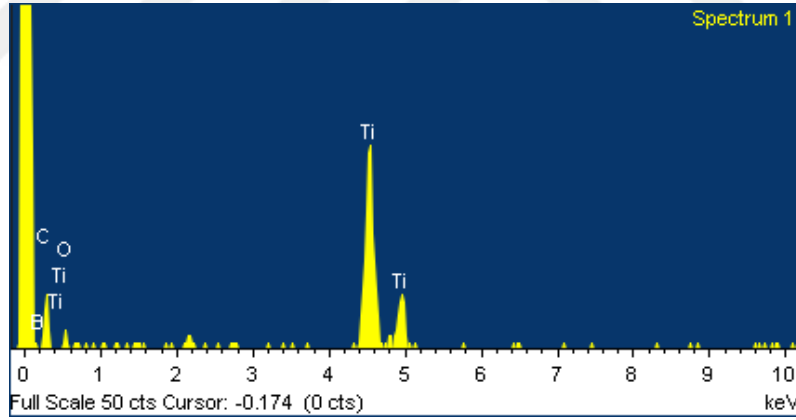
b)



c)

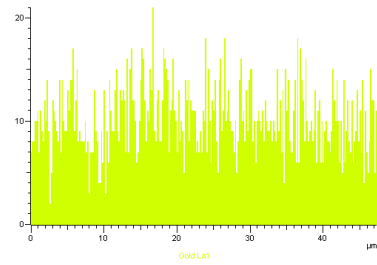
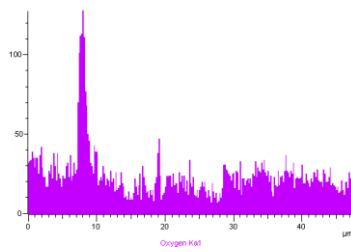
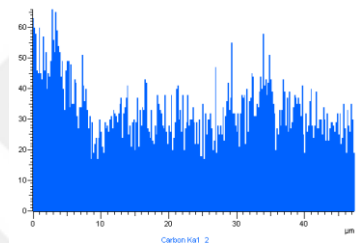
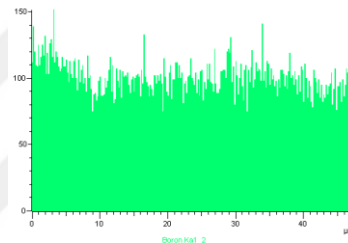
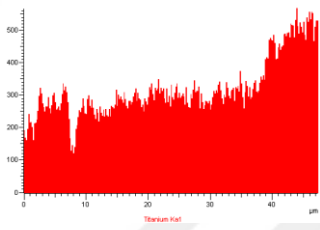
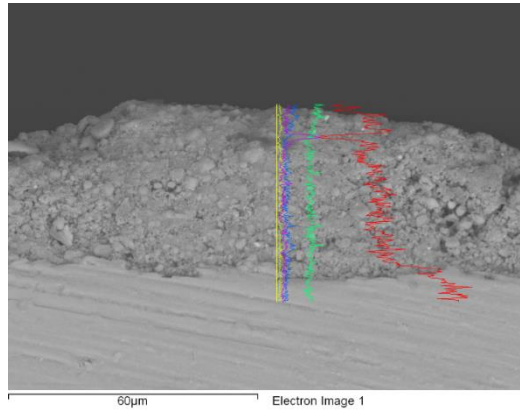
Şekil 7.41. a) TB-CS 35-5, b) TB-CS 35-6 ve c) TB-CS 35-10 kodlu numunelerin ara kesit görüntüleri

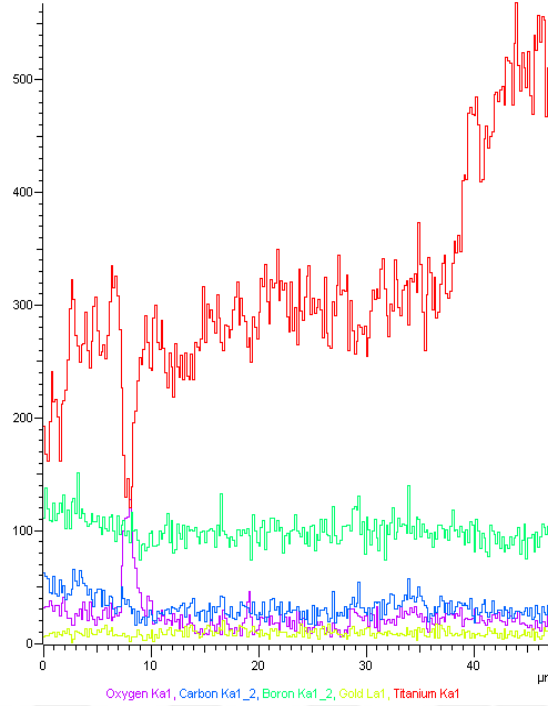
TB-CS 35-5 kodlu numunenin EDS analizi Şekil 7.42’de mevcuttur. Kaplamalarda mevcut olan tüm elementleri içermektedir.



Şekil 7.42. TB-CS 35-5 kodlu numunenin EDS analizi

TB-CS 35-6 kodlu numunenin ara kesitine çizgi boyunca EDS çizgi analizi yapılmıştır. Titanyum altlığa doğru gittikçe titanyum miktarı artmıştır. Titanyum altlık üzerinde 48 μm kalınlıkta kaplama oluşmuştur. 8 μm kalınlıkta gözenek varlığından dolayı ani bir oksijen artışıyla titanyumun azaldığı görülmektedir. Diğer tüm yüzeylerde elementler orantılı ve homojen dağılmıştır (Şekil 7.43).





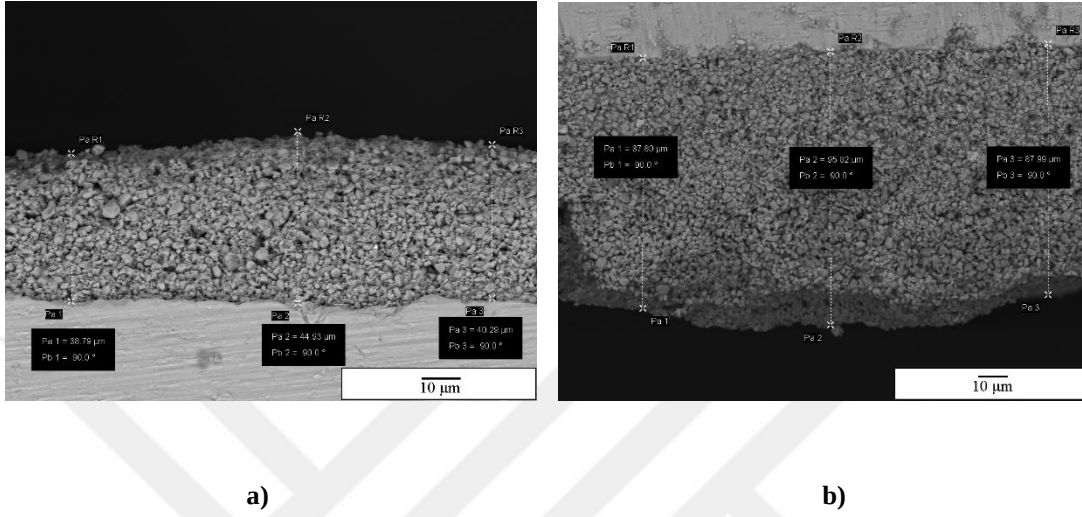
Şekil 7.43. TB-CS 35-6 kodlu numunenin ara kesit çizgi analizi

7.5.4. EPD yöntemiyle yapılan kaplamaların kalınlıkları

Hem öğütülmüş hem de öğütülmemiş kaplamalarda, titanyum diborürün altlıklara homojen bir şekilde kaplandığı tespit edilmiştir. Aynı voltaj ve sürelerde, öğütülmemiş TiB_2 tozları ile kaplama kalınlığının 41-114 μm civarında olduğu ölçülürken (Tablo 7.2), öğütülmüş TiB_2 tozları ile kaplamanın kalınlığının 34 ile 58 μm arasında değişmektedir (Şekil 7.46). Tanelerin boyutu büyüdükçe kaplamaların kalınlığı da aynı oranda artmıştır. Öğütülmüş TiB_2 ile yapılan kaplamalar, öğütülmemiş olanlar kadar eş tane boyutlarında değildir, ancak parçacıklar tüm katman boyunca hala iyi bir şekilde dağılmıştır.

Şekil 7.44’te aynı voltajda farklı sürelerde yapılan kaplamaların arakesit görüntüleri vardır. Süre iki katına çıktığında kaplama kalınlıkları da yaklaşık olarak iki katına çıkmıştır. Kaplamanın kalınlığıyla süre arasında doğrusal bir ilişki vardır (eşitlik 1). Tablo 7.2 ‘de iki farklı voltaj ve süreye bağlı olarak kaplama kalınlığı değişimi görülmektedir. İç yüzey elektrotların birbirine baktığı yöndeki kısım, diğer yüzey ise dış yüzeydir. Altlığın iki yüzeyindeki kalınlık farklılıklarının olmasının sebebi elektrotlar arası mesafedir. Elektroforetik biriktirme (EPD) için temel itici güç, parçacık üzerindeki yük ve uygulanan bir elektrik alanının etkisi altında çözücü içindeki parçacıkların

elektroforetik hareketliliğidir [64]. Uygulanan bir elektrik alanın bir sonucu olarak, parçacıklar zıt kutuplu elektrota doğru gitmeye zorlanır [98]. Partiküllerin elektrota gideceği mesafe arttığında, daha yavaş bir birikim gerçekleşecektir. Buna bağlı olarak dış yüzeylerdeki kaplama kalınlıkları iç yüzeylere göre daha azdır.



Şekil 7.44. a) TB-CS OY-5 ve b) TB-CS OY-6 kodlu numunelerin ara kesit görüntüleri

Tablo 7.4. TB-CS OY kodlu numunelerin kaplama kalınlıkları

Voltaj (V)	Süre (s)	Dış yüzey (µm)	Std Sapma ±σ (µm)	İç yüzey (µm)	Std Sapma ±σ (µm)
50	60	25,81	3,09	41,33	3,20
50	120	88,00	7,83	90,54	4,58
75	60	60,68	7,18	73,12	11,84
75	120	74,39	14,03	114,8	7,20

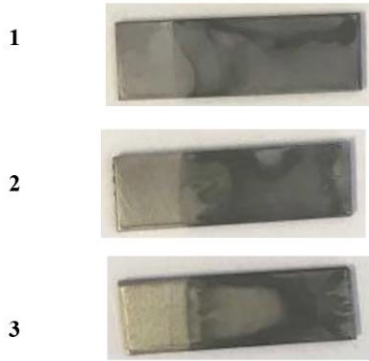
Kaplama kalınlığı ile uygulanan gerilimler arasındaki ilişki belirlenmiştir (eşitlik 1). Deneysel sonuçlar, kaplama kalınlığının uygulanan voltaj ve zamanla arttığı tespit edilmiştir. (Şekil 7.46) Bu sonuç literatürle uyumludur [99]. 25 V'ta zamana bağlı olarak kaplama kalınlığında önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Ancak diğer uygulama voltajlarında gerçekleştirilen kaplama işlemlerinde sürenin artmasıyla birlikte kaplama kalınlığında lineer bir değişim gözlenmiştir. Bunun nedeni 25 voltta rijit kaplama yapılamamasıdır. Bazı alanlar Şekil 44a'da gösterildiği gibi kaplanmamıştır. Kaplamanın

kısmen bu voltajda gerçekleşmesi, bize yüzeyde hangi parçacıkların biriktiği hakkında bir fikir verir (Şekil 7.45b). Şekilde '1', '2' ve '3' olarak gösterilen alan sırasıyla altlık, kaplama ve epoksi bölgesini göstermektedir. TiB_2 partikülleri parlak bir görüntü olarak görünür ve partikül boyutu yaklaşık 2 mikron olacak şekilde homojen olarak dağılmıştır.

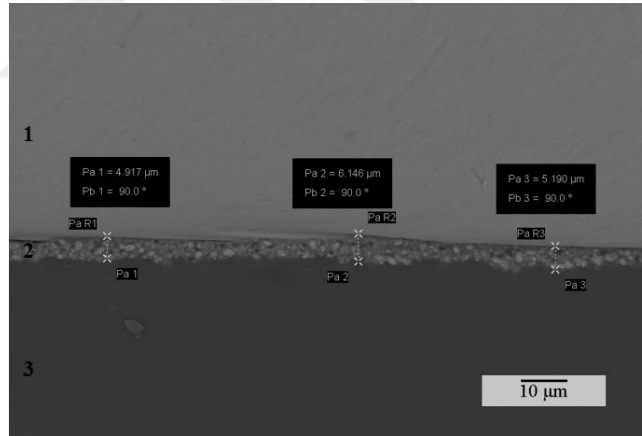
Kitosanın hareketliliği voltajla arttığından, altlığa yöneliminin daha fazla olduğu düşünülmektedir. Zhitomirsky et al. [65], eşitlik 1'in altında olduğu gibi, kaplama kalınlığının prosesin süresi ve voltajı gibi farklı parametrelere bağlı olduğunu göstermiştir:

$$\rho Ax = \frac{C\mu Ut}{d} \quad (1)$$

burada ρ görünen yoğunluk, A elektrotun yüzey alanı, x ise elektrotun kalınlığıdır. C süspansiyondaki parçacıkların konsantrasyonu, μ parçacıkların hareketliliği, U uygulanan voltaj, t işlemin zamanı ve d iki elektrot arasındaki mesafedir. Eşitlik 1'e göre parçacıklara uygulanan kuvvet voltajla arttırılmıştır. Böylece voltaj artırılarak daha yüksek bir kaplama kalınlığı elde edilebilir.

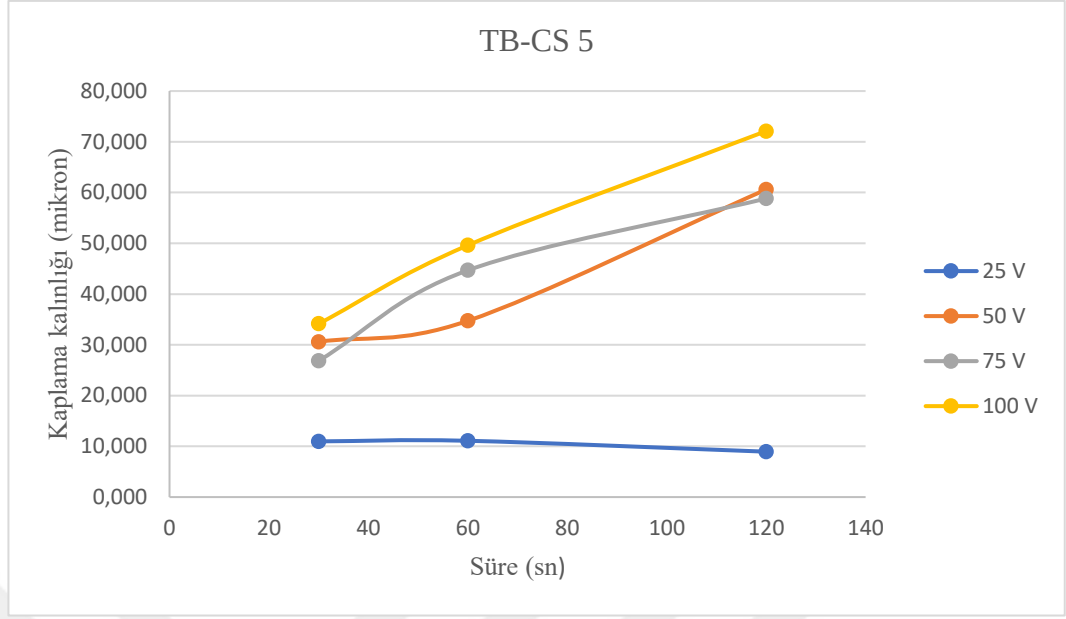


a)

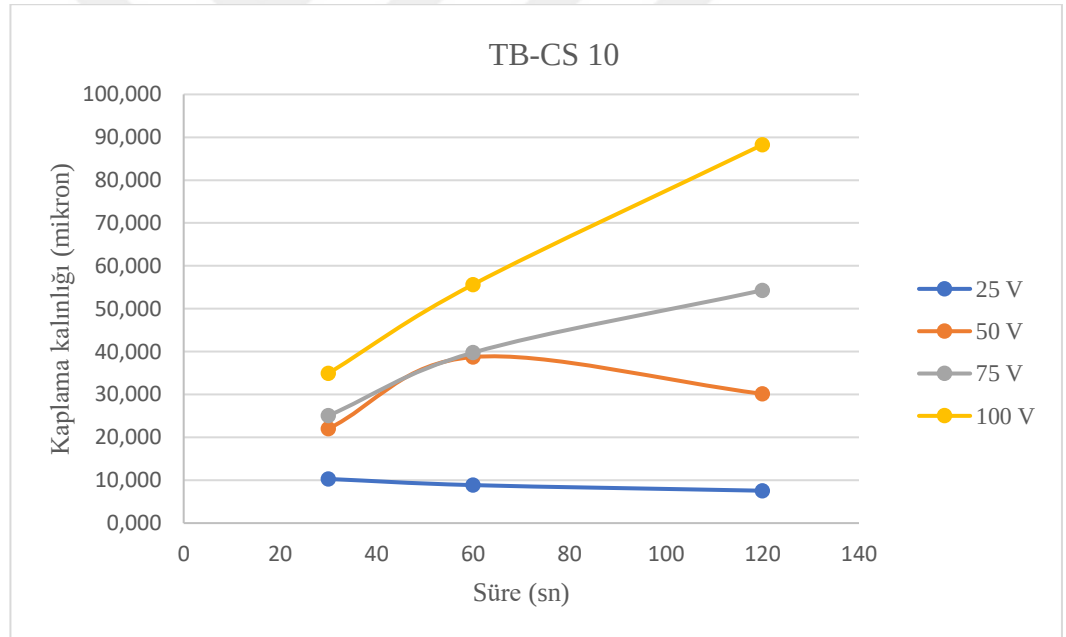


b)

Şekil 7.45. TB-CS 5 kaplama örnekleri a) 25V'de sırasıyla 30, 60 ve 120 s görüntüleri, b) TB-CS 5-3 kesitinin SEM görüntüsü



Şekil 7.46. Farklı voltajlar uygulanan TB-CS 5 kodlu numunelerinde kaplama kalınlığı süre ilişkisi



Şekil 7.47. Farklı voltajlar uygulanan TB-CS 10 kodlu numunelerinde kaplama kalınlığı süre ilişkisi

7.5.5. Kaplamaların yapışma testi sonuçları

Süspansiyondaki kitosan konsantrasyonu önemlidir. Kitosan konsantrasyonu çok düşükse yüzeyde yeterli kaplama oluşmaz, konsantrasyon çok yüksekse süspansiyonun viskozitesi artar, bu da homojen kaplamaların oluşumunu oldukça zorlaştırır [100]. Şekil 7.48 iki farklı kitosan konsantrasyonuna sahip kaplamaların homojenliği ve yapışması üzerindeki etkisini göstermektedir. TB-CS OY-10 kodlu numunede kitosan az miktarda bulunduğundan yeterli kaplama sağlanamamıştır. Bu yüzden yapışma testi

yapılamamıştır. Kitosan miktarının artmasıyla kaplamanın homojenliği ve alt tabakaya yapışması artmaktadır.



Şekil 7.48. a)TB-CS OY 10-6 ve b)TB-CS OY-6 kodlu numuneler

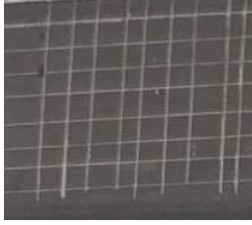
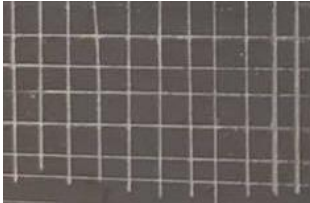
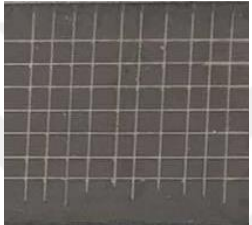
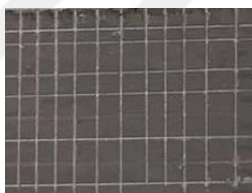
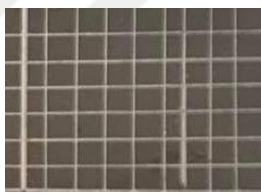
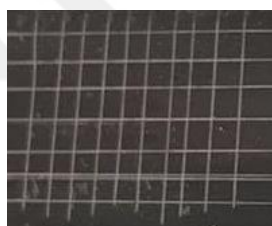
Altlık ile kaplamanın yapışma kuvveti, başarılı implantasyonu ve malzeme ile kaplanmış implantın uzun vadeli hayatta kalma kabiliyetini büyük ölçüde etkiler [101]. Kaplamaların yapışma davranışı ASTM D 3359-09-B tape testine göre incelenmiştir. Yapışma testinin sınıflandırılması, 0 ile 5 arasında bir ölçek kullanılarak değerlendirilmiştir, 0 çok zayıf ve 5 ile çok iyi yapışmaya karşılık gelir. Böylece kaplamanın sınıflandırılması, verilen standart çizelgeye göre yapılmıştır [67]. Kaplamalara yapışkan bant (3M-Scotch) uygulanmıştır, alt tabakadan geri çekilmiştir ve numunelerin kaplama hasarı optik mikroskopla incelenmiştir.

Şekil 7.49’da, bant testinden sonra yapılan kaplamaların görüntülerini göstermektedir. Düşük voltajlarda (25 V) yeterli kaplama olmadığından (resimler burada gösterilmemiştir) yapışma testleri yapılmamıştır, bu da uygulanan voltajdaki artışın, performansı önemli ölçüde iyileştirdiğinden voltajın en önemli parametre olduğunu gösterir [102].

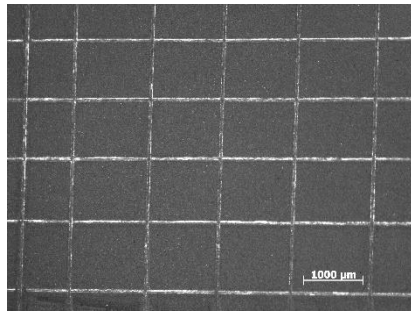
75 V 120 s ve 100 V 30 s’de yapılan kaplamalar, en iyi yapışma mukavemetini göstermiştir (5B) (Şekil 7.50). Ancak 100 V’ta sürenin artmasıyla (60 s ve 120 s’de) birlikte, kaplamalar 3B derecesinde sınıflandırılmıştır ve bant testinden sonra kaplamaların yüzeylerinde bir miktar soyulma olmuştur (Şekil 7.49). Genel olarak, artan biriktirme süresi ile biriken kaplama kalınlığı artar, ancak daha da önemlisi, mekanik özellikleri de aynı anda azalır[60]. Bu nedenle bu voltajla yapılan kaplamalarda, sürenin yapışma davranışına etkisi olduğu görülmektedir.

50 V 120 s ve 75 V 60 s’de 3B diğer kaplamaların yapışma mukavemeti, ASTM standardına göre “4B” olarak derecelendirilmiştir.

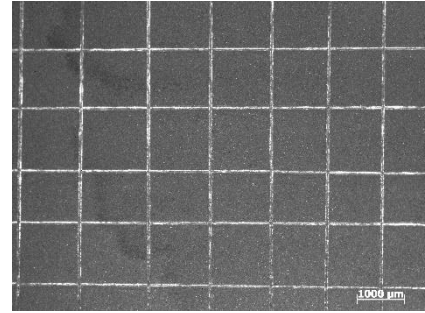
75 V 120 s ve 100 V 30 s’de öğütülmemiş TiB₂ tozlarla yapılan kompozit kaplamaların ortopedik uygulamalar için yeterli yapışma mukavemeti gösterdiği sonucuna varılabilir.

	50 V	75 V	100 V
30 sn			
60 sn			
120 sn			

Şekil 7.49. TB-CS OY kodlu numunelerin yapışma testi sonuçları



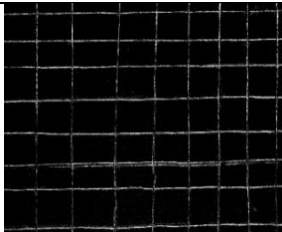
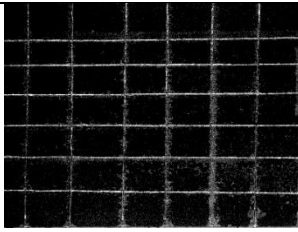
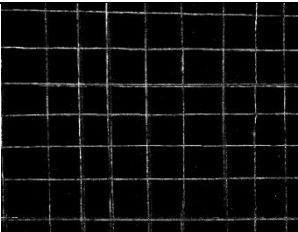
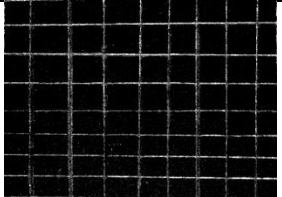
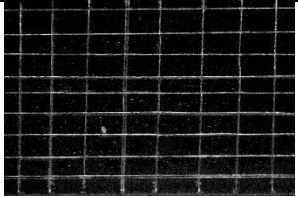
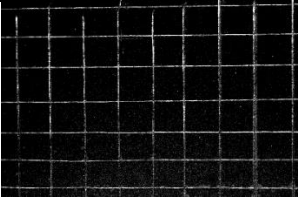
a)

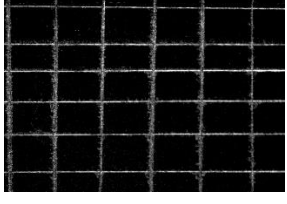
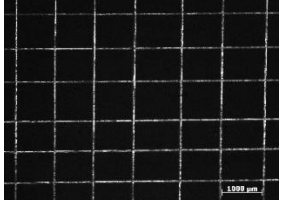
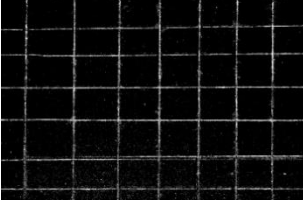


b)

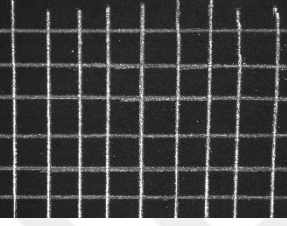
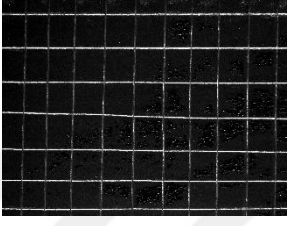
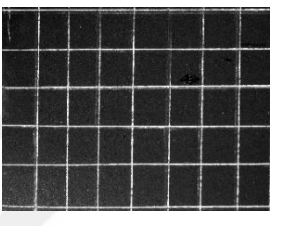
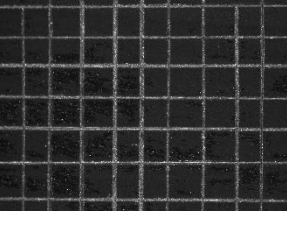
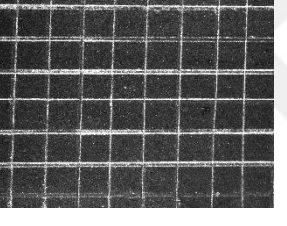
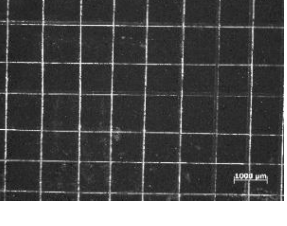
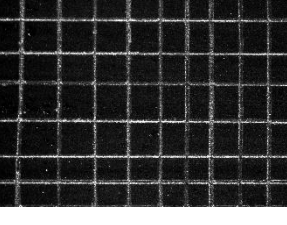
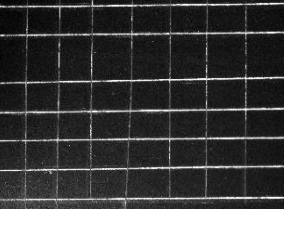
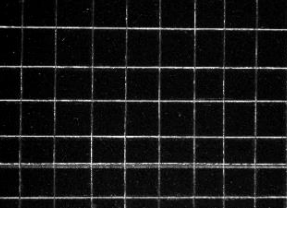
Şekil 7.50. a)TB-CS OY-9 ve b)TB-CS OY-10 kodlu numunelerin yapışma testi sonuçları

Farklı kitosan konsantrasyonlarıyla hazırlanan kaplamaların standartlara göre altı kalite derecesine göre sınıflandırılması Tablo 7.5'te gösterilmektedir. EPD yöntemi ile Ti altlık üzerine TiB_2 tozunun kaplanması sonucunda istenilen yapışma performansı elde edilememiştir. Kitosan ile kompozit yapı oluşturulduğunda kitosan miktarına ve EPD proses parametrelerine bağlı olarak yapışmanın arttığı tespit edilmiştir. Öğütülmemiş TiB_2 ve kitosan çözeltisiyle yapılan kaplamalara benzer şekilde, öğütülmüş TiB_2 içeren 25 V elektrik alan uygulanan kompozit kaplamalara, yapışma testi yapılamamıştır. Düşük konsantrasyonlu kitosan içeren kompozit kaplamanın (Şekil 7.51) yapışma özelliklerinin uygulanan voltaj ve zamana bağlı olarak değiştiği gözlemlenmiştir. 50 V uygulanarak yapılan kaplamalarda, zamana bakılmaksızın 4B olarak sınıflandırılmıştır. 75 V'de artan biriktirme süresi ile yapışma iyileşmesi gözlenmiştir. En iyi yapışma 75 V 120 sn'de elde edilmiş ve 5B olarak sınıflandırılmıştır. 100 V'de artan birikme süresine bağlı olarak kaplamalar iyi yapışma göstererek, sırasıyla 5B, 4B ve 4B olarak sınıflandırılmıştır. Şekil 7.50, 7.51, 7.52 ve 7.53'te 75 V 120s ve 100V 30s kaplama koşullarında elde edilen benzer yapışma davranışı, kaplama mukavemetinin kırılma noktasını gösterir. Ayrıca ölçülen kaplama kalınlıkları ile yapışma arasında bir ilişki bulunamamıştır. Öte yandan deneysel çalışmalar, kompozit yapıdaki kitosan miktarının, EPD işlem parametrelerinden bağımsız olarak yapışma özelliklerini etkilediğini göstermiştir (Şekil 7.52). 50 V, 30 sn'de kitosan miktarındaki artışa bağlı olarak yapışmanın 4B'den 5B'ye yükseldiği gözlemlenmiştir. Tüm TB-CS 10 kompozitlerinde iyi yapışma elde edilmiştir. 75V, 60 s'de ve 100V 60s 4B ve diğer tüm koşullar 5B sınıfındadır.

	50 V	75 V	100 V
30 sn			
60 sn			

120 sn			
--------	---	---	---

Şekil 7.51. TB-CS 5 kodlu numunelerin yapışma testi sonuçları

	50 V	75 V	100 V
30 sn			
60 sn			
120 sn			

Şekil 7.52. TB-CS 10 kodlu numunelerin yapışma testi sonuçları

Diğer kaplamalarda olduğu gibi, TB-CS 35 kodlu numunelerde de 25 V' de ve ek olarak 50 V 30 s'de yeterli kaplamalar oluşmadığından çizme testleri yapılamamıştır. 50 V 120 s'de kaplama 3B ile sınıflandırılmıştır. 50 V 60 s, 75 V 30 s ve 75 V 60 s 4B ile diğer tüm kaplamalar 5B ile derecelendirilmiştir. TB-CS 35 kodlu süspansiyonda hacimce %35 kitosan çözeltisi kullanılması, kaplamaların yüzeye daha iyi yapışmasını sağlamıştır. Kitosan ilavesiyle yapışma davranışının iyileşmesi önceki çalışmalarla benzer şekilde gözlemlenmiştir [73, 103-106].

	50 V	75 V	100 V
30 sn			
60 sn			
120 sn			

Şekil 7.53. TB-CS 35 kodlu numunelerin yapışma testi sonuçları

Tablo 7.5’te kaplamalara yapılan yapışma testi sonuçları verilmiştir. Tüm yapışma testi sonuçlarına göre ortopedik uygulamalar için en uygun kaplamaların 75 V 120 s ve 100 V 30 s’de olacağına karar verilmiştir.

Tablo 7.5. Kaplamaların yapışma testi sonuçları

Süspansiyon kodu	Numune kodu	Elektrotlar arası mesafe (mm)	Uygulanan voltaj (V)	Biriktirme süresi (sn)	Yapışma değerleri
TB	TB	10	100	60	-
TB-CS OY	TB-CS OY-1	10	25	30	-
TB-CS OY	TB-CS OY-2	10	25	60	-
TB-CS OY	TB-CS OY-3	10	25	120	-
TB-CS OY	TB-CS OY-4	10	50	30	4B
TB-CS OY	TB-CS OY-5	10	50	60	4B

TB-CS OY	TB-CS OY-6	10	50	120	3B
TB-CS OY	TB-CS OY-7	10	75	30	4B
TB-CS OY	TB-CS OY-8	10	75	60	3B
TB-CS OY	TB-CS OY-9	10	75	120	5B
TB-CS OY	TB-CS OY-10	10	100	30	5B
TB-CS OY	TB-CS OY-11	10	100	60	3B
TB-CS OY	TB-CS OY-12	10	100	120	3B
TB-CS 5	TB-CS 5-1	10	25	30	-
TB-CS 5	TB-CS 5-2	10	25	60	-
TB-CS 5	TB-CS 5-3	10	25	120	-
TB-CS 5	TB-CS 5-4	10	50	30	4B
TB-CS 5	TB-CS 5-5	10	50	60	4B
TB-CS 5	TB-CS 5-6	10	50	120	4B
TB-CS 5	TB-CS 5-7	10	75	30	3B
TB-CS 5	TB-CS 5-8	10	75	60	4B
TB-CS 5	TB-CS 5-9	10	75	120	5B
TB-CS 5	TB-CS 5-10	10	100	30	5B
TB-CS 5	TB-CS 5-11	10	100	60	4B
TB-CS 5	TB-CS 5-12	10	100	120	4B
TB-CS 10	TB-CS 10-1	10	25	30	-
TB-CS 10	TB-CS 10-2	10	25	60	-
TB-CS 10	TB-CS 10-3	10	25	120	-
TB-CS 10	TB-CS 10-4	10	50	30	5B
TB-CS 10	TB-CS 10-5	10	50	60	5B
TB-CS 10	TB-CS 10-6	10	50	120	5B
TB-CS 10	TB-CS 10-7	10	75	30	5B
TB-CS 10	TB-CS 10-8	10	75	60	4B
TB-CS 10	TB-CS 10-9	10	75	120	5B
TB-CS 10	TB-CS 10-10	10	100	30	5B
TB-CS 10	TB-CS 10-11	10	100	60	4B
TB-CS 10	TB-CS 10-12	10	100	120	5B

TB-CS 35	TB-CS 35-1	10	25	30	-
TB-CS 35	TB-CS 35-2	10	25	60	-
TB-CS 35	TB-CS 35-3	10	25	120	-
TB-CS 35	TB-CS 35-4	10	50	30	-
TB-CS 35	TB-CS 35-5	10	50	60	4B
TB-CS 35	TB-CS 35-6	10	50	120	3B
TB-CS 35	TB-CS 35-7	10	75	30	4B
TB-CS 35	TB-CS 35-8	10	75	60	4B
TB-CS 35	TB-CS 35-9	10	75	120	5B
TB-CS 35	TB-CS 35-10	10	100	30	5B
TB-CS 35	TB-CS 35-11	10	100	60	5B
TB-CS 35	TB-CS 35-12	10	100	120	5B

8. SONUÇLAR

Bu çalışmada, kitosan TiB₂ kompozit kaplamalar, ilk kez EPD yöntemi kullanılarak Ti altlık üzerine üniform ve çatlaksız olarak başarılı bir şekilde kaplanmıştır. Çalışma sonucunda;

1. TiB₂'nin stabil bir süspansiyon oluşturmadığı ve bu nedenle EPD yöntemi ile biriktirilemediği belirlenmiştir. Kitosan ilavesi süspansiyonun stabilitesini arttırmış ve EPD ile yüzeyde biriktirme sağlanmıştır.

2. Kompozitin yapısındaki kitosan miktarı, yapışma özelliklerini etkilemiştir.

3. Kaplama kalınlığının, uygulanan voltaj ve zamanla arttığı tespit edilmiştir.

4. Kesit görüntüleri, düşük kitosan konsantrasyonunun kaplamada daha az gözenek oluşumuna neden olduğunu göstermiştir. Ancak kitosan konsantrasyonu arttıkça kaplamada gözenekliliğin daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

5. Tane boyutunun kaplamaların özelliklerini önemli ölçüde etkilediği belirlenmiştir. Öğütülmemiş tozlarla yapılan kaplamaların gözenek sayıları ve boyutlarının daha fazla olduğu ve bu tozlarla yapılan kaplamaların daha homojen, çatlaksız olduğu sonucuna varılmıştır.

6. Elde edilen kaplamalar homojen ve gözenekli bir yapıya sahiptir. Bu nedenle hücre çoğalmasına uygun olması beklenir ve ortopedik uygulama potansiyeli yüksektir. Sonuç olarak, bu sonuçlar kompozit kaplamaların gelişmiş yüzey özelliklerine sahip implantlar için uygun bir aday olabileceğini göstermiştir. Ayrıca araştırmalar, biyolojik çalışmaların ve korozyon direncinin yoğun olarak anlaşılmasını belirlemeye odaklanacaktır.



KAYNAKÇA

- [1] Santos, G. (2017). The Importance of Metallic Materials as Biomaterials. *Advances in Tissue Engineering & Regenerative Medicine*, 3(1).
- [2] Molaei, A., Yari, M., & Afshar, M. R. (2015). Modification of electrophoretic deposition of chitosan–bioactive glass–hydroxyapatite nanocomposite coatings for orthopedic applications by changing voltage and deposition time. *Ceramics International*, 41(10), 14537–14544.
- [3] Wang, X., Xu, S., Zhou, S., Xu, W., Leary, M., Choong, P., Qian, M., Brandt, M., & Xie, Y. M. (2016). Topological design and additive manufacturing of porous metals for bone scaffolds and orthopaedic implants: A review. *Biomaterials*, 83, 127–141.
- [4] Vladescu, A., Surmeneva, M. A., Cotrut, C. M., Surmenev, R. A., & Antoniac, I. V. (2016). Bioceramic Coatings for Metallic Implants. In I. V. Antoniac (Ed.), *Handbook of Bioceramics and Biocomposites*, 703–733. Springer International Publishing.
- [5] Sridhar, T. M., Eliaz, N., Kamachi Mudali, U., & Raj, B. (2002). Electrophoretic Deposition of Hydroxyapatite Coatings and Corrosion Aspects of Metallic Implants. *Corrosion Reviews*, 20(4), 255–294.
- [6] Khanmohammadi, S., Ojaghi-Ilkhchi, M., & Farrokhi-Rad, M. (2020). Evaluation of bioglass and hydroxyapatite based nanocomposite coatings obtained by electrophoretic deposition. *Ceramics International*, 46(16), 26069–26077.
- [7] D’Elia, A., Deering, J., Clifford, A., Lee, B. E. J., Grandfield, K., & Zhitomirsky, I. (2020). Electrophoretic deposition of polymethylmethacrylate and composites for biomedical applications. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 188.
- [8] Van Der Biest, O., Put, S., Anné, G., & Vleugels, J. (2004). Electrophoretic deposition for coatings and free standing objects. *Journal of Materials Science*, 39(3), 779–785.
- [9] Gyawali, G., Cho, S. H., & Lee, S. W. (2013). Electrodeposition and characterization

- of Ni- TiB₂ composite coatings. *Metals and Materials International*, 19(1), 113–118.
- [10] Munro, R. G. (2000). Material Properties of Titanium Diboride. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 105(5), 709.
- [11] Vafa, E., Bazargan-Lari, R., & Bahrololoom, M. E. (2021). Electrophoretic deposition of polyvinyl alcohol/natural chitosan/bioactive glass composite coatings on 316L stainless steel for biomedical application. *Progress in Organic Coatings*, 151, 106059.
- [12] Salamon, D. (2014). Chapter 6 - Advanced Ceramics. In *Advanced Ceramics for Dentistry*, 103–122.
- [13] Makuteswara Srinivasan, William Rafaniello, Alan W. Weimer, (1996). Non-oxide materials: applications and engineering. *Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing*. Springer Netherlands.
- [14] Okada, A. (2009). Ceramic technologies for automotive industry: Current status and perspectives. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 161(1–3), 182–187.
- [15] Heimann, R. B. (2010). Classic and Advanced Ceramics: From Fundamentals to Applications.
- [16] Lundström, T. (2011). Borides: Solid-State Chemistry. *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*.
- [17] Rahman, M., Wang, C. C., Chen, W., Akbar, S. A., & Mroz, C. (1995). Electrical resistivity of titanium diboride and zirconium diboride. *Journal of the American Ceramic Society*, 78(5), 1380–1382.
- [18] Basu, B., Raju, G. B., & Suri, A. K. (2006). Processing and properties of monolithic TiB₂ based materials. *International Materials Reviews*, 51(6), 352–374.
- [19] Mestral, F., & Thevenot, F. (1991). Ceramic composites: TiB₂-TiC-SiC. *Journal of Materials Science*, 26(20), 5547–5560.
- [20] Gruber, D. P., Zalesak, J., Todt, J., Tkadletz, M., Sartory, B., Suuronen, J. P.,

- Ziegelwanger, T., Czettl, C., Mitterer, C., & Keckes, J. (2020). Surface oxidation of nanocrystalline CVD TiB₂ hard coatings revealed by cross-sectional nano-analytics and in-situ micro-cantilever testing. *Surface and Coatings Technology*, 399, 126181.
- [21] Rybakova, N., Souto, M., Martinz, H. P., Andriyko, Y., Artner, W., Godinho, J., & Nauer, G. E. (2009). Stability of electroplated titanium diboride coatings in high-temperature corrosive media. *Corrosion Science*, 51(6), 1315–1321.
- [22] He, R. Y., Jiang, J., Wang, R. F., Yue, Y., Chen, Y., & Pan, T. J. (2020). Anti-corrosion and conductivity of titanium diboride coating on metallic bipolar plates. *Corrosion Science*, 170, 108646.
- [23] Friguglietti, J., Das, S., Le, P., Fraga, D., Quintela, M., Gazze, S. A., McPhail, D., Gu, J., Sabek, O., Gaber, A. O., Francis, L. W., Zagozdzon-Wosik, W., & Merchant, F. A. (2020). Novel Silicon Titanium Diboride Micropatterned Substrates for Cellular Patterning. *Biomaterials*, 244, 119927.
- [24] Pishbin, F., Simchi, A., Ryan, M. P., & Boccaccini, A. R. (2011). Electrophoretic deposition of chitosan/45S5 Bioglass® composite coatings for orthopaedic applications. *Surface and Coatings Technology*, 205, 5260–5268.
- [25] Ibrahim, H. M., & Zairy, E. M. R. E.-. (2015). Chitosan as a Biomaterial — Structure, Properties, and Electrospun Nanofibers. In V. Bobbarala (Ed.), *Concepts, Compounds and the Alternatives of Antibacterials*. IntechOpen.
- [26] Gonil, P., & Sajomsang, W. (2012). International Journal of Biological Macromolecules Applications of magnetic resonance spectroscopy to chitin from insect cuticles. *International Journal of Biological Macromolecules*, 51(4), 514–522.
- [27] Rajasree, R., Rahate, K.P. (2013). An overview on various modifications of chitosan and it's applications, *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 4(11), 4175–4193.
- [28] Lizardi-Mendoza, J., Argüelles Monal, W. M., & Goycoolea Valencia, F. M. (2016). Chapter 1 - Chemical Characteristics and Functional Properties of Chitosan. *Chitosan in the Preservation of Agricultural Commodities*, 3-31

- [29] El Knidri, H., Laajeb, A., & Lahsini, A. (2020). Chapter 2 - Chitin and chitosan: chemistry, solubility, fiber formation, and their potential applications. *Handbook of Chitin and Chitosan*. 35–57.
- [30] Silva, A. O., Cunha, R. S., Hotza, D., Antonio, R., & Machado, F. (2021). Chitosan as a matrix of nanocomposites : A review on nanostructures , processes , properties, and applications. *Carbohydrate Polymers*, 272(May), 118472.
- [31] Pavinatto, F. J., Caseli, L., & Oliveira, O. N. (2010). Chitosan in Nanostructured Thin Films. *Biomacromolecules*, 11(8) 1897–1908.
- [32] Kim, T.-H., Jiang, H.-L., Jere, D., Park, I.-K., Cho, M.-H., Nah, J.-W., Choi, Y.-J., Akaike, T., & Cho, C.-S. (2007). Chemical modification of chitosan as a gene carrier in vitro and in vivo. *Progress in Polymer Science*, 32(7), 726–753.
- [33] Hudson, S.M. & D.W. Jenkins. (2001). Chitin and chitosan. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 1, 569-580
- [34] Madihally, S. V, & Matthew, H. W. T. (1999). Porous chitosan scaffolds for tissue engineering. *Biomaterials*, 20(12), 1133–1142.
- [35] Pang, X., Casagrande, T., & Zhitomirsky, I. (2009). Electrophoretic deposition of hydroxyapatite-CaSiO₃-chitosan composite coatings. *Journal of Colloid and Interface Science*, 330(2), 323–329.
- [36] Ma, R., & Zhitomirsky, I. (2011). Electrophoretic deposition of chitosan-albumin and alginate-albumin films. *Surface Engineering*, 27(1), 51–56.
- [37] Avcu, E., Baştan, F. E., Abdullah, H. Z., Rehman, M. A. U., Avcu, Y. Y., & Boccaccini, A. R. (2019). Electrophoretic deposition of chitosan-based composite coatings for biomedical applications: A review. *Progress in Materials Science*, 103, 69–108.
- [38] Zhitomirsky, D., Roether, J. A., Boccaccini, A. R., & Zhitomirsky, I. (2009). Electrophoretic deposition of bioactive glass/polymer composite coatings with and without HA nanoparticle inclusions for biomedical applications. *Journal of Materials Processing Technology*, 209(4), 1853–1860.
- [39] Lane, W. A. (1895). Some Remarks on the Treatment of Fractures. *British Medical*

Journal, 1(1790), 861–863.

- [40] Soman, S., & Ajitha, A. R. (2018). Life cycle assessment of metallic biomaterials. *In Fundamental Biomaterials: Metals*, 411-423.
- [41] Takao Hanawa. (2021). Metals and Medicine. *Materials Transactions*, 62(2),139-148.
- [42] Hansen, D. C. (2008). Metal corrosion in the human body: The ultimate bio-corrosion scenario. *Electrochemical Society Interface*, 17(2), 31–34.
- [43] Prasad, S., Suresh, S., Ratheesh, V., Wong, R., & Gupta, M. (2021). Biocompatibility of metal matrix composites used for biomedical applications. *In Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. 1-31.
- [44] Maier, P., Hort N. (2020). Magnesium Alloys for Biomedical Applications. *Metals*, 10(10), 1328.
- [45] Riaz, U., Shabib, I., & Haider, W. (2019). The current trends of Mg alloys in biomedical applications—A review. *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*, 107(6), 1970–1996.
- [46] Manam, N. S., Harun, W. S. W., Shri, D. N. A., Ghani, S. A. C., Kurniawan, T., Ismail, M. H., & Ibrahim, M. H. I. (2017). Study of corrosion in biocompatible metals for implants: A review. *Journal of Alloys and Compounds*, 701, 698–715.
- [47] Hermawan, H., Ramdan, D., & Djuansjah, J. R. P. (2011). Metals for Biomedical Applications. *Biomedical Engineering- From Theory to Applications*, 411-430.
- [48] Minagar, S., Berndt, C. C., Wang, J., Ivanova, E., & Wen, C. (2012). A review of the application of anodization for the fabrication of nanotubes on metal implant surfaces. *Acta Biomaterialia*, 8(8), 2875–2888.
- [49] Rikhari, B., Pugal Mani, S., & Rajendran, N. (2018). Electrochemical behavior of polypyrrole/chitosan composite coating on Ti metal for biomedical applications. *Carbohydrate Polymers*, 189, 126–137.
- [50] Stráský, J., Janeček, M., Hrcuba, P., Preisler, D., & Landa, M. (2018). Biocompatible beta-Ti alloys with enhanced strength due to increased oxygen content. *Titanium in Medical and Dental Applications*, 371–392.

- [51] Danail, G., Nikolay, F., & Stoyan, D. (2016). Classification, properties and application of titanium and its alloys. *Proceedings of University of Ruse*, 55(2), 27–32.
- [52] Love, B. (2017). Metallic Biomaterials. *Biomaterials*, 159–184.
- [53] Ouedraogo, B., Savadogo, Oumarou. (2013). Electrophoretic Deposition of Alumina and Nickel Oxide Particles. *Journal of Scientific Research and Reports*, 2(1), 190–205.
- [54] Valiev, R. Z., Sabirov, I., Zemtsova, E. G., Parfenov, E. V., Dluhoš, L., & Lowe, T. C. (2018). Nanostructured commercially pure titanium for development of miniaturized biomedical implants. In *Titanium in Medical and Dental Applications*, 393-417.
- [55] Sam Froes, F. H. (2018). Titanium for medical and dental applications-An introduction. In *Titanium in Medical and Dental Applications*, 3-21.
- [56] Harsanyi E. Coating radiant bodies such as thermionic valve cathodes. *In.*; 1933.
- [57] Amrollahi, P., Krasinski, J. S., Vaidyanathan, R., Tayebi, L., & Vashae, D. (2016). Electrophoretic Deposition (EPD): Fundamentals and Applications from Nano- to Microscale Structures. *Handbook of Nanoelectrochemistry: Electrochemical Synthesis Methods, Properties, and Characterization Techniques*, 561–591.
- [58] Zhitomirsky, I. (2002). Cathodic electrodeposition of ceramic and organoceramic materials. Fundamental aspects. *Advances in Colloid and Interface Science*, 97(1–3), 279–317.
- [59] De Riccardis, M. F., Carbone, D., & Rizzo, A. (2007). A novel method for preparing and characterizing alcoholic EPD suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 307(1), 109–115.
- [60] Ferrari, B., & Moreno, R. (1997). Electrophoretic deposition of aqueous alumina slips. *Journal of the European Ceramic Society*, 17(4), 549–556.
- [61] Laska, A. (2020). Parameters of the Electrophoretic Deposition Process and Its Influence on the Morphology of Hydroxyapatite Coatings. Review. *Materials Enginnering*, 1(1), 20–25.

- [62] Kumar, A., & Dixit, C. K. (2017). Methods for characterization of nanoparticles. *Advances in Nanomedicine for the Delivery of Therapeutic Nucleic Acids*, 44–58.
- [63] Sarkar, P., & Nicholson, P. S. (1996). Electrophoretic Deposition (EPD): Mechanisms, Kinetics, and Application to Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 79(8), 1987–2002.
- [64] Besra, L., & Liu, M. (2007). A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). *Progress in Materials Science*, 52(1), 1–61.
- [65] Vandeperre, L., Van Der Biest, O., & Clegg, W. J. (1997). Silicon carbide laminates with carbon interlayers by electrophoretic deposition. *Key Engineering Materials*, 127–131, 567–574.
- [66] Zhitomirsky, I., & Gal-Or, L. (1997). Electrophoretic deposition of hydroxyapatite. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 8(4), 213–219.
- [67] Coatings, C., Products, R. C., Applica-, E., Tape, S., Paint, T., & Materials, R. (2012). Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test 1. 1–8.
- [68] Tuffé, S., Dubois, J., Fantozzi, G., & Barbier, G. (1996). Densification, microstructure and mechanical properties of TiB₂-B₄C based composites. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 14(5–6), 305–310.
- [69] Chao, S., Goldsmith, J., & Banerjee, D. (2015). Titanium diboride composite with improved sintering characteristics. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 49(1), 314–319.
- [70] Ghogare, V. D. P. T. T., & Lokhande, A. D. G. C. D. (2019). The electrochemical performance of electrodeposited chitosan bio - nanopolymer in non - aqueous electrolyte : a new anodic material for supercapacitor. *SN Applied Sciences*, 1(9), 1–8.
- [71] Shetta, A., Kegere, J., & Mamdouh, W. (2019). International Journal of Biological Macromolecules Comparative study of encapsulated peppermint and green tea essential oils in chitosan nanoparticles : Encapsulation , thermal stability , in-vitro release , antioxidant and antibacterial activities. *International Journal of Biological Macromolecules*, 126, 731–742.

- [72] Kumar, S., & Koh, J. (2012). Physiochemical , Optical and Biological Activity of Chitosan-Chromone Derivative for Biomedical Applications. *International Journal of Molecular Sciences*, 13, 6102-6116.
- [73] Singh, S., Singh, G., & Bala, N. (2020). Analysis of in vitro corrosion behavior and hemocompatibility of electrophoretically deposited bioglass–chitosan – iron oxide coating for biomedical applications. *Journal of Materials Research*, 35, 1749–1761.
- [74] Dhanikula, A. B., & Panchagnula, R. (2004). Development and characterization of biodegradable chitosan films for local delivery of paclitaxel. *The AAPS Journal*, 6(3).
- [75] Cabanas, Polo, S., Distaso, M., Peukert, W., & Boccaccini, A. R. (2015). Electrophoretic deposition of Fe₂O₃/Chitosan nanocomposite coatings for functional and biomedical applications. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 15(12), 10149–10155.
- [76] Gregorio-Jauregui, K. M., Pineda, M. G., Rivera-Salinas, J. E., Hurtado, G., Saade, H., Martinez, J. L., Ilyina, A., & López, R. G. (2012). One-step method for preparation of magnetic nanoparticles coated with chitosan. *Journal of Nanomaterials*, 2012,1-8,
- [77] Nieto, J. M., Peniche-Covas, C., & Padro'n, G. (1991). Characterization of chitosan by pyrolysis-mass spectrometry, thermal analysis and differential scanning calorimetry. *Thermochimica Acta*, 176, 63–68.
- [78] Neto, C. G. T., Giacometti, J. A., Job, A. E., Ferreira, F. C., Fonseca, J. L. C., & Pereira, M. R. (2005). Thermal analysis of chitosan based networks. *Carbohydrate Polymers*, 62(2), 97–103.
- [79] Chandra Dey, S., Al - Amin, M., Ur Rashid, T., Zakir Sultan, M., Ashaduzzaman, M., Sarker, M., & Md Shamsuddin, S. (2016). Preparation , Characterization and Performance Evaluation of Chitosan As an Adsorbent for Remazol Red. *International Journal of Latest Research in Engineering and Technology*, 52–62.

- [80] Deng, L., Qi, H., Yao, C., Feng, M., & Dong, A. (2007). Investigation on the properties of methoxy poly(ethylene glycol)/chitosan graft co-polymers. *Journal of Biomaterials Science. Polymer Edition*, 18(12), 1575–1589.
- [81] Mers SS, Kumar ET, Ganesh V. (2015). Gold nanoparticles-immobilized , hierarchically ordered , porous TiO₂ nanotubes for biosensing of glutathione. *International Journal of Nanomedicine*, 171–182.
- [82] Zhou, C., Cheng, J., Hou, K., Zhao, A., Pi, P., Wen, X., & Xu, S. (2016). Superhydrophilic and underwater superoleophobic titania nanowires surface for oil repellency and oil / water separation. *Chemical Engineering Journal*, 301, 249–256.
- [83] Oh, J., Lee, B., Cho, S., Lee, S., Choi, G., & Lim, J. (2011). Oxygen Effects on the Mechanical Properties and Lattice Strain of Ti and Ti-6Al-4V. *Metals and Materials International*, 17, 733–736.
- [84] Farnoush, H., & Mohandesi, J. A. (2013). Effect of Particle Size on the Electrophoretic Deposition of Hydroxyapatite Coatings : A Kinetic Study Based on a Statistical Analysis. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 10(1), 87–96.
- [85] Hyam, R. S., Subhedar, K. M., & Pawar, S. H. (2008). Effect of particle size distribution and zeta potential on the electrophoretic deposition of boron films. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 315(1-3), 61–65.
- [86] Hou, P., Shi, C., Wu, L., & Hou, X. (2016). Chitosan/hydroxyapatite/Fe₃O₄ magnetic composite for metal-complex dye AY220 removal : Recyclable metal-promoted Fenton-like degradation. *Microchemical Journal*, 128, 218–225.
- [87] Hu, S., Li, W., Finklea, H., & Liu, X. (2020). A review of electrophoretic deposition of metal oxides and its application in solid oxide fuel cells. *Advances in Colloid and Interface Science*, 276, 102102.
- [88] Chen, X., Feng, Y., Ma, Y., & Peng, S. (2021). A facile cathodic electrophoretic deposition (EPD) of GO nanosheet with an orderly layered nanostructure for

- development of long-term durability anticorrosive coating. *Progress in Organic Coatings*, 151, 106034.
- [89] Rehman, M. A. U., Munawar, M. A., Schubert, D. W., & Boccaccini, A. R. (2019). Electrophoretic deposition of chitosan/gelatin/bioactive glass composite coatings on 316L stainless steel: A design of experiment study. *Surface and Coatings Technology*, 358, 976–986.
- [90] Obregón, S., Amor, G., & Vázquez, A. (2019). Electrophoretic deposition of photocatalytic materials. *Advances in Colloid and Interface Science*, 269, 236–255.
- [91] Navarro-Aguilar, A. I., Ruíz-Gómez, M. A., Rodríguez-González, V., Obregón, S., & Vázquez, A. (2020). Effect of the Ni(NO₃)₂ additive on the electrophoretic deposition of NiO nanoparticles. *Ceramics International*, 46(18, Part A), 28528–28535.
- [92] Mehdipour, M., Afshar, A., & Mohebbi, M. (2012). Electrophoretic deposition of bioactive glass coating on 316L stainless steel and electrochemical behavior study. *Applied Surface Science*, 258(24), 9832–9839.
- [93] Grandfield, K., & Zhitomirsky, I. (2008). Electrophoretic deposition of composite hydroxyapatite–silica–chitosan coatings. *Materials Characterization*, 59(1), 61–67.
- [94] Zhang, Z., Cheng, X., Yao, Y., Luo, J., Tang, Q., Wu, H., Lin, S., Han, C., Wei, Q., & Chen, L. (2016). Electrophoretic deposition of chitosan / gelatin coatings with controlled porous surface topography to enhance initial osteoblast adhesive. *Journal of Materials Chemistry B*, 8–11.
- [95] Sridhar, T. M., Mudali, U. K., & Subbaiyan, M. (2003). Preparation and characterisation of electrophoretically deposited hydroxyapatite coatings on type 316L stainless steel. *Corrosion Science*, 45(2), 237–252.
- [96] Horandghadim, N., & Khalil-allafi, J. (2018). Effect of Voltage and Time on the Electrophoretic Deposition of Hydroxyapatite and Hydroxyapatite- Tantalum Pentoxide Coatings on NiTi. *Conference: 7th International Conference on Materials Engineering and Metallurgy*.

- [97] Lee, G., Jin, M.-J., & Lee, K.-J. (2021). Structural effects of crack-free PMMA/Silane/BaSO₄-TiO₂ composite coating composed of bimodal particles via electrophoretic deposition on titanium substrate. *Surface and Coatings Technology*, 408, 126788.
- [98] Bandyopadhyay, A., Mandal, K., Ambardekar, V., & Das, D. (2021). Electrophoretic deposition of CuO particulate thick film for ethanol sensing. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(13), 17324–17335.
- [99] Chen, C.-Y., Chen, S.-Y., & Liu, D.-M. (1999). Electrophoretic deposition forming of porous alumina membranes. *Acta Materialia*, 47(9), 2717–2726.
- [100] Abdulkareem, M. H., Abdalsalam, A. H., & Bohan, A. J. (2019). Influence of chitosan on the antibacterial activity of composite coating (PEEK/HAp) fabricated by electrophoretic deposition. *Progress in Organic Coatings*, 130, 251–259.
- [101] Singh, S., Singh, G., & Bala, N. (2021). Characterization, electrochemical behavior and in vitro hemocompatibility of hydroxyapatite-bioglass-iron oxide-chitosan composite coating by electrophoretic deposition. *Surface and Coatings Technology*, 405, 126564.
- [102] Molaei, A., Lashgaroo, M., & Yousefpour, M. (2019). Effects of electrophoretic parameters on chitosan-based nanocomposite coatings. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 56, 1–10.
- [103] Zhong, Z., Qin, J., & Ma, J. (2015). Electrophoretic deposition of biomimetic zinc substituted hydroxyapatite coatings with chitosan and carbon nanotubes on titanium. *Ceramics International*, 41(7), 8878–8884.
- [104] Aqib, R., Kiani, S., Bano, S., Wadood, A., & Ur Rehman, M. A. (2021). Ag–Sr doped mesoporous bioactive glass nanoparticles loaded chitosan/gelatin coating for orthopedic implants. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 18(3), 544–562.
- [105] Saleem, O., Wahaj, M., Akhtar, M. A., & Ur Rehman, M. A. (2020). Fabrication and characterization of Ag-Sr-substituted hydroxyapatite/chitosan coatings

deposited via electrophoretic deposition: A design of experiment study. *ACS Omega*, 5(36), 22984–22992.

- [106]Raddaha, N. S., Cordero-Arias, L., Cabanas-Polo, S., Virtanen, S., Roether, J. A., & Boccaccini, A. R. (2014). Electrophoretic Deposition of Chitosan/h-BN and Chitosan/h-BN/TiO₂ Composite Coatings on Stainless Steel (316L) Substrates. 1814–1829.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Özge Varlık

EĞİTİM

- **Yüksek Lisans:** Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği A.B.D. (2019 -2021)
- **Lisans:** Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği (2012 -2019)
- **Lise:** Osmangazi Gazi Anadolu Lisesi (2008 - 2012)

MESLEKİ DENEYİM

- BORTEK Bor Teknolojileri ve Mekatronik San. Tic. A.Ş., Ar-Ge Mühendisi, Eskişehir (2019-2021)

KONGRELER

- Varlık, Ö., Göncü, Y., Ay, N. “İmplantlar için Seramik Kaplama”, 10. Uluslararası Biyomekanik Kongresi, İzmir, Türkiye, 26 - 27 Mart 2021.